

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

BAZI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN
4-İZOPROPİLANİLİN İLE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Şükriye EFENDİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2013

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

BAZI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN
4-İZOPROPİLANİLİN İLE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Şükriye EFENDİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Aylin USLU

GEBZE

2013



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/01/2013 tarih ve 2013/03 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/02/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Şükriye EFENDİ'nin tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF.DR.AYLİN USLU

ÜYE

: PROF.DR.ADEM KILIÇ

ÜYE

: DOÇ.DR.MEHMET KOBYA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: BAZI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN 4-İZOPROPİLANİLİN İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ
YAZARIN ADI: Şükriye EFENDİ

Hekzaklorosiklofosfazen ($N_3P_3Cl_6$) ve gem-disubstitüe siklofosfazen türevlerinin $N_3P_3Cl_4X_2$ ($X= Ph, PhS, PhNH$) 4-izopropilanilin ile reaksiyonları sonucu **4a–7a**, **4b–7b** bileşikleri ve tetrakis-(4-izopropilanilino)siklotrifosfazen **4b** bileşiği ile fenolün reaksiyonu sonucu **8** bileşiği elde edilmiştir. Bileşikler kolon kromatografisi yöntemi uygulanarak reaksiyon karışımlarından izole edilmiş ve saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşikler (**4a–7a**, **4b–7b**, **8**) elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bileşik **5a** ve **6b**'nin uygun kristal yapıya sahip olmaları sebebiyle X-ışını kristallografi metodu ile de yapıları aydınlatılmıştır. Elde edilen ve yapıları aydınlatılan bütün bileşiklerin (**4a–7a**, **4b–7b**, **8**) floresans özellikleri incelenmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: THE INVESTIGATION OF REACTIONS OF SOME PHOSPHAZENE DERIVATIVES WITH 4-ISOPROPYLANILINE

AUTHOR: Şükriye EFENDİ

Hexachlorocyclotriphosphazene $N_3P_3Cl_6$ and gem-disubstituted cyclotriphosphazene derivatives $N_3P_3Cl_4X_2$ ($X = Ph, PhS, PhNH$) were reacted with 4-isopropylaniline to give compounds (**4a–7a, 4b–7b**) and it was obtained compound **8** from the reaction of tetrakis-(4-isopropylanilino)cyclotriphosphazene **4b** with phenol. The compounds (**4a–7a, 4b–7b, 8**) were separated by column chromatography on silica gel and analysed by elemental analysis, mass spectrometry, and ^{31}P and ^1H NMR spectroscopies, and also crystal structures of **5a, 6b** have been determined by the X-ray crystallography. The fluorescence properties of all isolated compounds (**4a–7a, 4b–7b, 8**) have been investigated in tetrahydrofuran (thf).

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, kıymetli fikirleri ile bana yol gösteren, yardımları ile beni her zaman destekleyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Aylin USLU'ya saygı, sevgi ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Arş. Grv. Dr. Şule ŞAHİN ÜN'e, çalışma arkadaşım Elif ÖZCAN'a, G.Y.T.E Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin floresans özelliklerinin incelenmesinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ'a, X-ışını kırınımı çalışmalarını yapan Doç. Dr. Fatma YÜKSEL ve Yrd. Doç. Dr. Ferda HACİVELİOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, 2011-A-16 No'lu Bilimsel Araştırma Projesine sağladığı maddi destek için GYTE Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Hayatımın her döneminde maddi, manevi desteklerini gördüğüm sevgili aileme gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XI
SPEKTRUMLAR DİZİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenler	3
2.2. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	4
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	5
2.4. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı	6
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	9
3.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	9
3.1.1. Reaksiyon Mekanizması	10
3.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Anilinin Reaksiyonları	12
4. DENEYSEL KISIM	16
4.1. Genel İşlemler	16
4.1.1. Kuru THF Hazırlanması	16
4.1.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması	16
4.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması	16
4.2. Kullanılan Cihazlar ve Maddeler	17
4.2.1. Kullanılan Cihazlar	17
4.2.2. Kullanılan Maddeler	18
4.3. Deneyler	19
4.3.1. Trimer'in Friedel-Crafts Reaksiyonu ile Fenillenmesi	19
4.3.2. Trimer ile Tiyofenolün Reaksiyonu	20

	<u>Sayfa</u>
4.3.3. Trimer ile Anilinin Reaksiyonu	21
4.4.4. Trimer ile 4-izopropilanilinin Reaksiyonu	22
4.4.5. Bileşik 1 ile 4-izopropilanilinin Reaksiyonu	22
4.4.6. Bileşik 2 ile 4-izopropilanilinin Reaksiyonu	23
4.4.7. Bileşik 3 ile 4-izopropilanilinin Reaksiyonu	24
4.4.8. Bileşik 4b ile Fenolün Reaksiyonu	25
5. TARTIŞMA	26
5.1. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	26
5.1.1. Bileşik 4a'nın Yapı Analizi	26
5.1.2. Bileşik 4b'nin Yapı Analizi	28
5.1.3. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi	31
5.1.4. Bileşik 5b'nin Yapı Analizi	34
5.1.5. Bileşik 6a'nın Yapı Analizi	37
5.1.6. Bileşik 6b'nin Yapı Analizi	39
5.1.7. Bileşik 7a'nın Yapı Analizi	43
5.1.8. Bileşik 7b'nin Yapı Analizi	45
5.1.9. Bileşik 8'in Yapı Analizi	48
5.2. Sentezi Gerçekleştirilen Bileşiklerin Floresans Özellikleri	50
6. SONUÇLAR	56
KAYNAKLAR	59
ÖZGEÇMİŞ	61
EKLER	62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
ESI	Electrospray Ionization
THF	Tetrahidrofuran
DCM	Diklorometan
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı Önemli Fosfazen Bileşikleri	3
2.2. Trimer'in Tek Kristal X-ışını Kırınımı Yöntemi İle Aydınlatılmış Yapısı	6
2.3. Monofosfazen ve Siklotrifosfazenlerdeki P-N Bağlanmaları	7
2.4. Benzen Halkasındaki p_{π} - p_{π} Örtüşmesi	7
2.5. Fosfazen Halkasındaki d_{π} - p_{π} Örtüşmesi	8
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon Mekanizması	10
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon Mekanizması	11
3.3. (a) 2,2,4,4,6,6-hekzakis(2-kloranilin)siklotrifosfazen (b)2,2,4,4,6,6-hekzakis(2-bromanilino)siklotrifosfazen (c)2,2,4,4,6,6-hekzakis(2-floranilino)siklotrifosfazen	14
3.4. Reaksiyonlar Sonucu Oluşan Ürünler	15
5.1. Bileşik 4a 'nın Molekül Yapısı	26
5.2. Bileşik 4b 'nin Molekül Yapısı	28
5.3. Bileşik 5a 'nın Molekül Yapısı	31
5.4. Bileşik 5a 'nın Tek Kristal X-ışını Kırınımı Tekniği İle Belirlenmiş Yapısı	34
5.5. Bileşik 5b 'nin Molekül Yapısı	34
5.6. Bileşik 6a 'nın Molekül Yapısı	37
5.7. Bileşik 6b 'nin Molekül Yapısı	39
5.8. Bileşik 6b 'nin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Tekniği İle Belirlenmiş Yapısı	42
5.9. Bileşik 7a 'nın Molekül Yapısı	43
5.10. Bileşik 7b 'nin Molekül Yapısı	45
5.11. Bileşik 8 'in Molekül Yapısı	48

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Trimer ve Tetramerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri (g/100 g)	5
2.2. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	5
3.1. Anilinosiklotrifosfazatrienlerin Hazırlanışı	12
3.2. Anilinosiklotrifosfazatrienler	13
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	17
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
5.1. Bileşik 4a'nın Elementel Analiz Değerleri	27
5.2. Bileşik 4b'nin Elementel Analiz Değerleri	29
5.3. Bileşik 5a'nın Elementel Analiz Değerleri	32
5.4. Bileşik 5b'nin Elementel Analiz Değerleri	35
5.5. Bileşik 6a'nın Elementel Analiz Değerleri	38
5.6. Bileşik 6b'nin Elementel Analiz Değerleri	40
5.7. Bileşik 7a'nın Elementel Analiz Değerleri	44
5.8. Bileşik 7b'nin Elementel Analiz Değerleri	46
5.9. Bileşik 8'in Elementel Analiz Değerleri	49
6.1. Sentezlenen Bileşiklerin ³¹ P, ¹ H NMR Kimyasal Kaymaları ve Kütle Analiz Sonuçları	56
6.2. Bu çalışmada Sentezlenerek Yapısı Aydınlatılan Bileşikler	57

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Bileşik 4a 'nın Kütle Spektrumu	26
5.2. Bileşik 4a 'nın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	27
5.3. Bileşik 4a 'nın ¹ H NMR Spektrumu	28
5.4. Bileşik 4b 'nin Kütle Spektrumu	29
5.5. Bileşik 4b 'nin Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	30
5.6. Bileşik 4b 'nin ¹ H NMR Spektrumu	30
5.7. Bileşik 5a 'nın Kütle Spektrumu	31
5.8. Bileşik 5a 'nın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	32
5.9. Bileşik 5a 'nın ¹ H NMR Spektrumu	33
5.10. Bileşik 5b 'nin Kütle Spektrumu	35
5.11. Bileşik 5b 'nin Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	36
5.12. Bileşik 5b 'nin ¹ H NMR spektrumu	36
5.13. Bileşik 6a 'nın Kütle Spektrumu	37
5.14. Bileşik 6a 'nın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	38
5.15. Bileşik 6a 'nın ¹ H NMR Spektrumu	39
5.16. Bileşik 6b 'nin Kütle Spektrumu	40
5.17. Bileşik 6b 'nin ve Reaksiyon Karışımının Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	41
5.18. Bileşik 6b 'nin ¹ H NMR Spektrumu	42
5.19. Bileşik 7a 'nın Kütle Spektrumu	43
5.20. Bileşik 7a 'nın Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	44
5.21. Bileşik 7a 'nın ¹ H NMR Spektrumu	45
5.22. Bileşik 7b 'nin Kütle Spektrumu	46
5.23. Bileşik 7b 'nin Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	47
5.24. Bileşik 7b 'nin ¹ H NMR Spektrumu	47
5.25. Bileşik 8 'in Kütle Spektrumu	48
5.26. Bileşik 8 'in Proton İle Eşleşmemiş ³¹ P NMR Spektrumu	49
5.27. Bileşik 8 'in ¹ H NMR Spektrumu	50
5.28. Bileşik 4a 'nın THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	51
5.29. Bileşik 4b 'nin THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	51

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.30. Bileşik 5a'nın THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	52
5.31. Bileşik 5b'nin THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	52
5.32. Bileşik 6a'nın THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	53
5.33. Bileşik 6b'nin THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	53
5.34. Bileşik 7a'nın THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	54
5.35. Bileşik 7b'nin THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	54
5.36. Bileşik 8'in THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	55
5.37. 4-izopropilanilin Bileşiğinin THF İçerisinde Alınmış Floresans Emisyon Spektrumu	55

1. GİRİŞ

Fosfazenler, en az bir çift bağ ile bağlı sıralı olarak fosfor ve azot atomlarından oluşan ve ayrıca her bir fosfor atomuna iki sübstitüentin de bağlı olduğu, halka veya zincir şeklindeki bileşiklerdir [Singler, 2005], [Chandrasekhar, 2001]. Fosfora bağlı sübstitüentler, anorganik, organik veya organometalik gibi çeşitli gruplar olabilir. Fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin; bu yan gruplara bağlı olarak değişebilmesi bu bileşiklere farklı uygulama alanları için kullanım olanağı sağlamaktadır [Çoşut, 2012]. Fosfazenler; üzerlerine bağlı grupların değişmesiyle, alev geciktirici [Bai, 2012], lityum-iyon piller [Sazhin, 2011], biyolojik aktif maddeler [Elmas, 2012], sıvı kristaller [Jia, 2012], membran hidrojeliler [Ilia, 2009], ilaç taşıyıcılar [Luten, 2008], organik ışık yayan diyotlar (OLED) [Schrögel, 2011] v.b. gibi farklı birçok özelliklere sahip olabilmelerinden dolayı son yıllarda çalışılan ilgi çekici konulardan biri olmuştur.

Halkalı yapıdaki fosfazen bileşikleri (siklofosfazenler) ile ilgili daha çok $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiklerinin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Siklofosfazenlerin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarının içinde en çok çalışılan konulardan biri de siklofosfazenler ile çeşitli primer, sekonder alkil veya aril aminlerin aminoliz reaksiyonları ve bu reaksiyonlar sonucu çeşitli aminosiklofosfazenlerin elde edilmesidir [Allen, 1991].

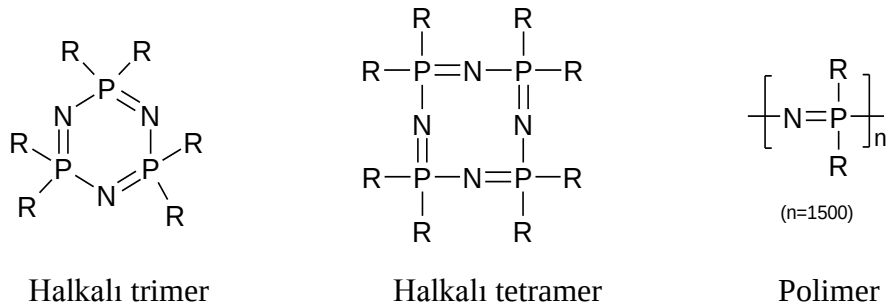
Bu tez çalışmasında amaç, geminal-disübstitüe Ph, SPh, OPh, NHPH grupları içeren siklofosfazen bileşiklerinin iki ve dört sübstitüe 4-izopropilanilin türevlerini elde etmek ve elde edilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır. Bu amaçla, heksaklorosiklotrifosfazen ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) ve gem-disubstitüe siklofosfazen türevlerinin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Ph}, \text{PhS}, \text{PhNH}$) 4-izopropilanilin ile reaksiyonları sonucu ve ayrıca tetrakis-(4-izopropilanilino)siklotrifosfazen bileşiği ile fenolün reaksiyonu sonucu elde edilen dört bağlı 4-izopropilanilino fosfazen türevleri, elementel analiz, kütle ve ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopi yöntemleri ile karakterize edildi. İki bileşiğin (**5a**, **6b**) uygun kristal yapıya sahip olmaları sebebiyle X-ışını kristallografi metodu ile de

yapıları aydınlatıldı. Elde edilen ve yapıları aydınlatılan bütün bileşiklerin floresans özellikleri incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

Fosfazenler, fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Halkalı trimer, halkalı tetramer, ve polimerler en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Bazı önemli fosfazen bileşikleri

Halkalı trimer, halkalı tetramer ve birçok fosfazen bileşiği beyaz, kristal katıdır ve organik çözücülerde çözünürler. Polifosfazenler ise elastomerik veya termoplastik yapıdadır. Bu türevlerin çoğu atmosferik oksijene ve neme karşı karardır [Allcock, 1972].

Fosfora bağlı R grupları çeşitli organik gruplar veya halojenler olabilir. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Buna bağlı olarak da fosfazen bileşiklerinin yeni polimerlerin hazırlanması, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikarsinojen maddelerin hazırlanması, biyomedikal madde olarak kullanılabilme gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur [Gleria, 2004].

2.2. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Fosfazenler, genel formülleri $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$ olan fosfonitrilik klorürlerdir. Fosfonitrilik klorürler ilk olarak 1834 yılında J. Von Liebig tarafından, fosforpentaklorürün amonyak ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir [Liebig, 1834], [Rose, 1834]. Kristallendirdikleri bu bileşiğin yapısını açıklayamamışlardır [Liebig, 1834]. Gerhardt ve Laurent 1844 yılında yaptığı çalışmalar sonucunda yapının empirik formülünün PCl_2 olduğunu göstermiştir. Trimer için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Stokes, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$ bileşiklerinden $n=4, 5, 6, 7$ yapısına sahip olanları izole edip, bu bileşiklerin ısıtıldıklarında halkalı yapının açılıp uzun zincirli polimerler oluşturduğunu bulmuştur [Stokes, 1895]. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Halkalı trimerin yapısı, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$, Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir [Brockway and Bright, 1943].

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



Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler; $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ (%40), $(\text{N}(\text{PCl}_2)_4$ (%20), $(\text{N}(\text{PCl}_2)_5$ (%20), $(\text{N}(\text{PCl}_2)_6$ (%15) ve $(\text{N}(\text{PCl}_2)_6$ (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerde çözünmezler. Bundan dolayı halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

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

Trimer; beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir [Leibig, 1834]. Erime noktası 114,6°C, kaynama noktası 256°C 'dir. Kristal yapısı rombiktir. 55°C de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir. Yoğunluğu 1,98 g/cm³ tür. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz [Demirer, 2009].

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

Tablo 2.1. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

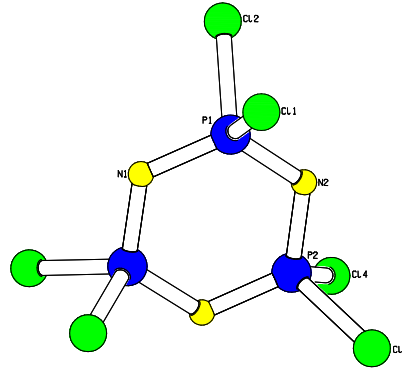
	Eter	Dioksan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl ₄	CS ₂
Trimer	46.37	29.55	55.01	47.3	38.85	27.9	38.88	52.05
Tetramer	12.4	8.23	21.42	17.8	13.85	8.39	16.55	22

Tablo 2.2. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri

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

Trimerin yapısı, x-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Yapıda fosfor ve azot atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.2) [Şahin, 2008].

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

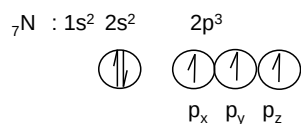
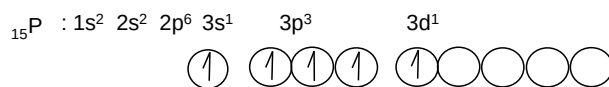


Şekil 2.2. Trimer'in tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış yapısı [Demirer, 2009]

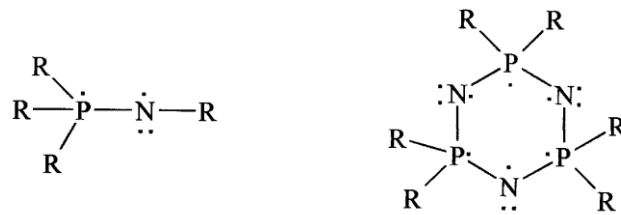
Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ve 1.581 Å dur. N-P-N bağ açısı 118,4° ve P-N-P bağ açısı 121,4°, dış bağ açısı Cl-P-Cl, 101,4° dir. Trimer D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır [Breza, 2000].

Fosforlara bağlanan süstitüentlerin elektronegatiflikleri arttıkça bu bağ uzunlukları azalır. Fosforlar üzerinde farklı atomlar ya da gruplar varsa halkada farklı uzunlukta P-N bağlarına ve düzlemsellikten sapmış halka yapısına rastlamak mümkündür [Allen,1991].

2.4. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı

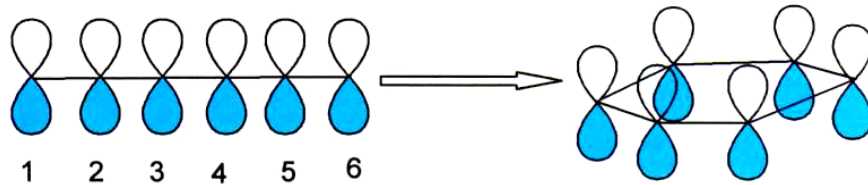


Düz zincirli ve halkalı yapıdaki fosfazenler, fosfor ile azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan σ ve π bağları bulunduran iskelet yapısına sahiptirler. Her bir fosfor atomu, sp^3 hibritleşmesi yapar. Bu hibrit orbitalleri elektronlardan dördünü diğer atomlar ile σ bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitallerinde bulunur. Azot atomları sp^2 hibritleşmesi yapar, bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ bağı oluşturmak için kullanır, diğer sp^2 hibrit orbitali üzerinde bir ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur ve diğer bağ yapmamış tek elektronunu da p_z atomik orbitali üzerinde bulundurur. Fosforun 3d orbitallerindeki bir elektron ile azot atomlarının p_z atomik orbitalleri üzerindeki elektronlar π bağlarını oluşturur (Şekil 2.4). π Bağlarının varlığı X-ışınları kırınımı çalışmalarında fosfor-azot bağ uzunluklarının, (1.58 Å), tek bağ uzunluğundan (1.77 Å) daha kısa bulunması ile de desteklenmiştir [Corbridge, 1974].



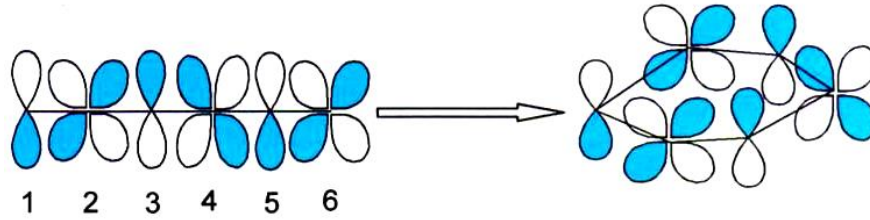
Şekil 2.3. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği altı üyeli, halkalı yapıdadır ve altı tane π elektronu vardır. Hückel kuralına uyar. Aromatik olması beklenir, fakat benzendeki gibi bir aromatiklik yoktur. Benzende $p_\pi-p_\pi$ etkileşimi vardır ve atomik orbitaller uygun simetride örtüşmesi ile elektron delokalizasyonu sağlanır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Benzen halkasındaki $p_\pi-p_\pi$ örtüşmesi [Demirer, 2009]

Fosfazenlerde ise, d_{π} - p_{π} etkileşimi vardır ve altı üyeli trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için elektron delokalizasyonu yeterince sağlanamaz (Şekil 2.5).

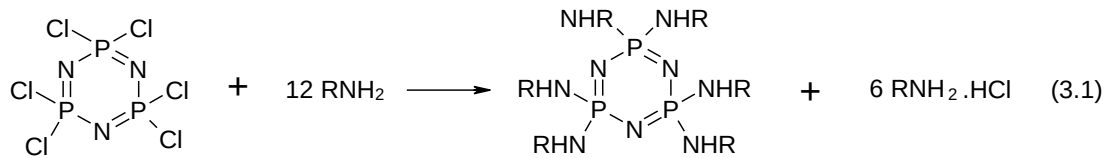


Şekil 2.5. Fosfazen halkasındaki d_{π} - p_{π} örtüşmesi [Demirer, 2009]

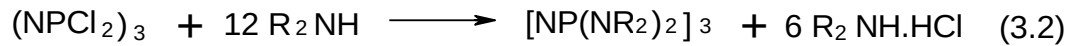
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1 Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

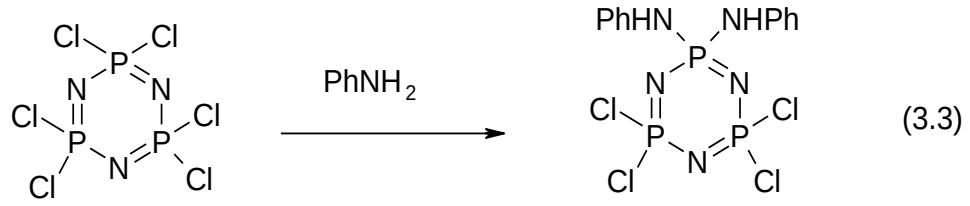
Halofosfazenler, primer ve sekonder aminler ile sübtitüe fosfazenler oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu esnada hidrojen halojenür ayrılır. Amonyak veya primer aminlerin heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (3.1)



Aminin fazlası genellikle hidrohalojenür tutucusu olarak davranır. Benzer şekilde, dimetil amin veya piperidin gibi sekonder aminler, amino fosfazenler oluşturmak üzere halosiklofosfazenlerdeki halojen atomlarının yerine geçerler (3.2).



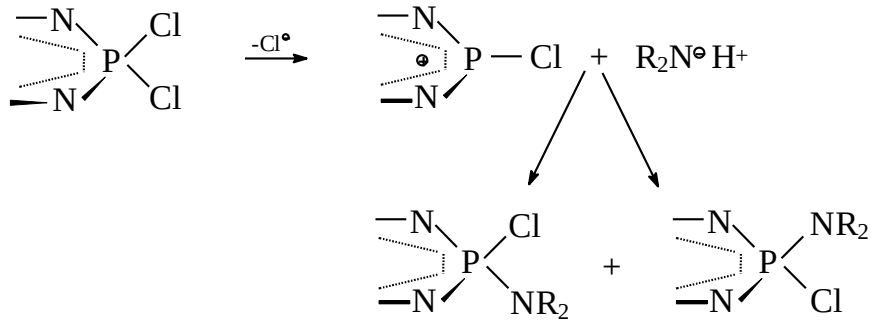
Siklotrifosfazenlerin rapor edilmiş en eski reaksiyonlarından biri, trimerin hekza(fenil-amino)siklotrifosfazen $[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_3$ oluşturmak üzere, aşırı anilin ile etkileşmesidir [Bode, 1948]. *p*-toluidin, *p*-kloroanilin, *p*-metoksianilin ve *m*-triflorometilanilin gibi bir dizi sübtitüe anilin ile trimerin reaksiyona sokulduğunda bütün klor atomları yer değiştirir. Bununla birlikte, tetrakis(fenilamino)diklorosiklotrifosfazen, trimerin, anilinin benzendeki çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilir (3.3). Benzer şekilde, geminal bis(fenilamino)tetrakloro türevi de 1:2 mol oranında trimer ile anilinin toluendeki çözeltisinin 80°C'de etkileşmesi ile elde edilir. Hidrohalojenür tutucu olarak bu reaksiyonda trietilamin kullanılmıştır.



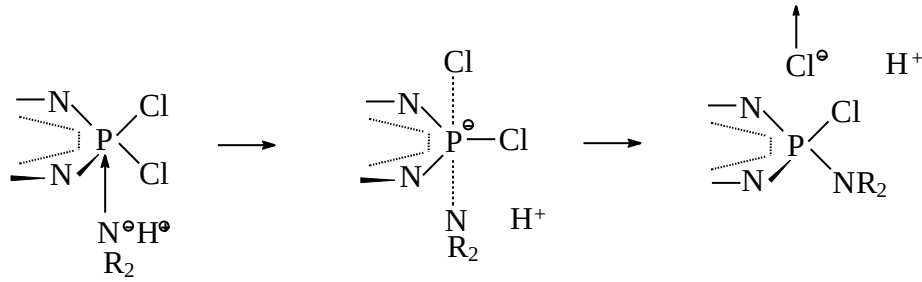
Anilin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in etkileştiği reaksiyonlarda, genellikle geminal süstitüsyon ürünleri oluşmaktadır. *m*-kloroanilin de geminal olarak süstitüe olur [Ottmann, 1966].

3.1.1.Reaksiyon Mekanizması

Süstitüsyon reaksiyonu iki farklı mekanizmayla da gerçekleşebilir. Bunlar; reaksiyonun bimoleküler tipi S_N^2 ya da aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 3.1). Mekanizma trigonal bipiramidal geçiş durumunun oluşması ile karakterize edilir ki, bu durum klor iyonunun fosfordan ayrılması ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir (Şekil 3.2).



Şekil 3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması



Şekil 3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

Hacimli amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yaklaşmasını yavaşlatır. Geminal olmayan süstitüsyon yolu, çoğu aminler ve özellikle kuvvetli elektron veren ya da hacimli amin grupları için gözlenmektedir. Zayıf aminlerin ise geminal süstitüe ürünler oluşturması beklenir. Eğer, S_N^1 tipi mekanizma meydana gelirse, fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici süstitüent'in varlığı durumunda daha kolaylaşır. Çoğu durumda daha çok geminal süstitüsyon ürünleri oluşmaktadır ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız olabilmektedirler.

Aminoliz reaksiyonları için elde edilen deneysel sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Geminal süstitüsyon mekanizması $(NCl_2)_3$ ile anilin, tert-bütülin ve amonyak reaksiyonlarından elde edilen veriler ile belirlenir.
- Geminal olmayan mekanizmalar dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, N-metil anilin ile klorofosfazen reaksiyonlarında baskındır ve dietilamin ile klorofosfazenlerin reaksiyonlarında da görülebilmektedir.
- Metilamin ve izopropilamin geminal ve geminal olmayan ürünlerin her ikisini de vermektedir.
- Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, geminal olmayan trans süstitüsyonu, cis'e göre çok daha fazla oluşur.

3.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Anilinin Reaksiyonları

Shaw ve arkadaşları 1970 yılında yaptıkları bir çalışmada heksaklorosiklotrifosfazen ile aromatik primer amin olan anilinin reaksiyonunu incelemişlerdir. Bu reaksiyonda çözücü olarak benzen kullanılmıştır. Mono-; 2,2-bis-; 2,4-bis-; 2,2,4-tris-; 2,2,4,4-tetrakis- ve heksakis- anilin türevleri, $N_3P_3Cl_{6-n}(NHPh)_n$ ($n=1, 2, 3, 4$ ve 6), olmak üzere altı farklı ürün elde edilmiştir. Oluşan ürünlere bakıldığında bu reaksiyonda anilinin nükleofilik yer değiştirmesinde geminal değişim yolunun baskın olduğu görülmüştür. Yine aynı çalışmada, reaktiflerin değişik mol oranlarında kullanılmasıyla reaksiyon tekrar edilerek ürün verimliliği ve çeşitliliği incelenmiştir. Değiştirilen şartlara göre reaksiyon verimlerinin de değiştiği anlaşılmıştır [Shaw, 1970] (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Anilinosiklotrifosfazatrienlerin Hazırlanışı [Shaw, 1970]

$N_3P_3Cl_6$ (g,mmol)	H_2NPh (g,mmol)	Çözücü	Sıcaklık	Süre (gün)	Ürünler (% verim)
10g, 29mmol	5.3g, 57mmol	Benzen	Kaynama noktasında	15	1 (%28), 2 (% 4), 3 (% 1)
20g, 57mmol	21.4g, 230mmol	Benzen	Kaynama noktasında	10	1 (%28), 2 (% 8), 3 (% 2), 4 (% 5), 5 (%15), 6 (% 9)
1.5g, 4.3mmol	Aşırı	$CHCl_3$	Kaynama noktasında	30	6 (%42)

1= $N_3P_3Cl_5(NHPh)$; 2= gem- $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$; 3= nongem- $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$;
4= $N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$; 5= $N_3P_3Cl_2(NHPh)_4$; 6= $N_3P_3(NHPh)_6$

Tablo 3.2. Anilinosiklotrifosfazatrienler [Shaw, 1970]

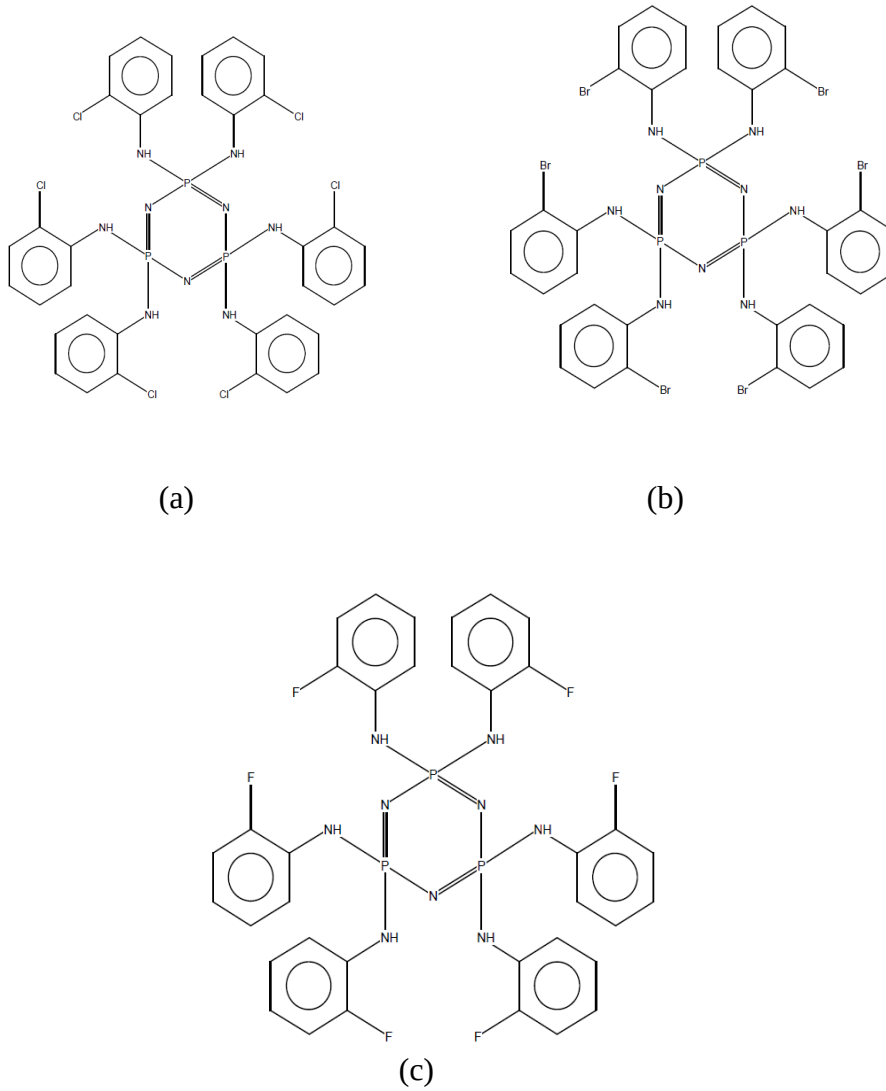
Bileşik	E.n (°C)	Yapı
$N_3P_3Cl_5(NHPh)$	98	
$N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	212	geminal
$N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	165	geminal olmayan
$N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$	172	geminal
$N_3P_3Cl_2(NHPh)_4$	198	
$N_3P_3(NHPh)_6$	268	

Farklı çözücülerin heksaklorosiklotrifosfazen ile anilin reaksiyonu üzerindeki etkileri Krishnamurthy ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir. Asetonitril, dietileter ve tetrahidrofuran (triethylamin varlığında) çözücülerini kullanılarak (1:2) ve (1:4) mol oranlarındaki reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, $N_3P_3Cl_5(NHPh)$, gem- $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$, nongem-*cis*- $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$, nongem-*trans*- $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$ türevleri ile gem- $N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$, nongem-*cis*- $N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$, nongem-*trans*- $N_3P_3Cl_3(NHPh)_3$ türevleri elde edilmiştir. Asetonitril çözücüsü kullanılarak yapılan reaksiyonların sonucunda geminal olmayan bis- türevlerinin baskın olarak oluştuğu hatta dietileter içinde bile geminal olmayan bis- ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir [Krishnamurthy, 1978].

Visalakshi ve arkadaşları 1982 yılında yaptıkları bir çalışmada heksaklorosiklotrifosfazen ile 2-4-6-trimetilanilinin reaksiyonlarını inceleyerek, elektronik ve sterik faktörlerin yer değiştirme hızı üzerine etkilerini ortaya koymuşlardır. Bu çalışmada çözücü olarak benzen, baz olarak da triethylamin kullanmışlardır. Değişik mol oranlarındaki reaksiyonlar sonucunda sadece mono ve geminal disüstitüe türevlerin oluştuğu tespit edilmiştir [Visalakshi, 1982].

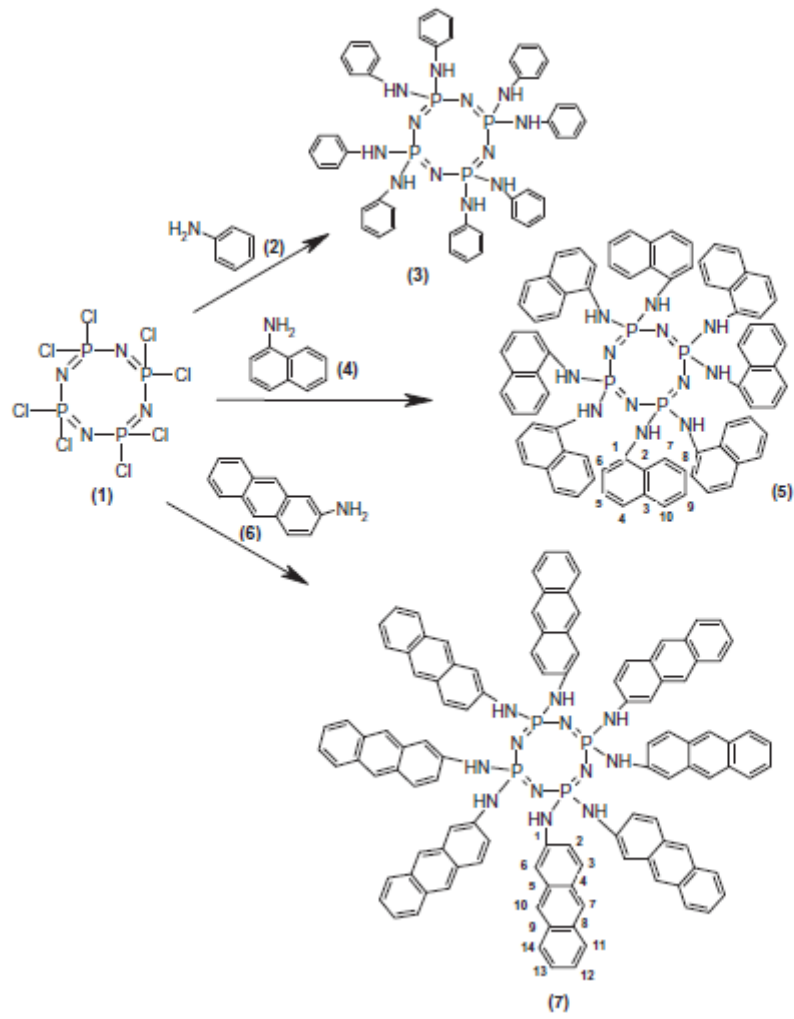
Rivals ve Steiner, (2-halo-anilino)siklotrifosfazenler $(2-X-C_6H_4NH)_6P_3N_3$ (X: F, Cl, Br) (Şekil 3.3) oluşturmak üzere heksaklorosiklotrifosfazen ile 2-halo-anilini triethylamin varlığında, toluen içerisinde etkileştirmişlerdir. Oluşan kristaller x-ışınları

kırınımı yöntemi ile incelenmiştir. Daha sonra, elde edilen ürünlerin tetrahidrofuran içerisinde n-bütillityum ile kompleksleri oluşturulmuştur [Rivals, 2003].



Şekil 3.3. (a) 2,2,4,4,6,6-hekzakis(2-kloranilin)siklotrifosfazen
 (b) 2,2,4,4,6,6-hekzakis(2-bromanilino)siklotrifosfazen
 (c) 2,2,4,4,6,6-hekzakis(2-floranilino)siklotrifosfazen

Beşli ve arkadaşları, oktaklorosiklotetrafosfazettraen'in anilin, 1-naftilamin ve 2-aminoantrasen bileşikleriyle reaksiyonlarını gerçekleştirmiş ve bu reaksiyonlar sonucu oluşan oktakis(arilamino)siklotetrafosfazenlerin floresans özelliklerini incelemiştir (Şekil 3.4.). En yüksek floresans özellik gösteren bileşiğin 2-aminoantrasen süstitüe siklotetrafosfazen olduğu bulunmuştur [Beşli, 2010].



Şekil 3.4. Reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler [Beşli, 2010]

4.DENEYSEL KISIM

4.1. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon sırasında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmasına özen gösterildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler, ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

4.1.1. Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF), % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek ağız sıkıca kapatıldı. Argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

4.1.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması

Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190ml) ve asetik asitten (10 ml) oluşan çözücü karışımı, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

4.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), hekzanda çözüldü ve yeniden kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

4.2. Kullanılan Cihazlar ve Maddeler

4.2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 4.1. de özetlemiştir.

Tablo 4.1. Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI MS	GYTE
	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	
X ışını Tek Kristal Kırınım Cihazı	Bruker APEX II QUAZAR diffractometer	GYTE
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2101 UV spektrofotometer	GYTE
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse Spektrofluoremeter	GYTE

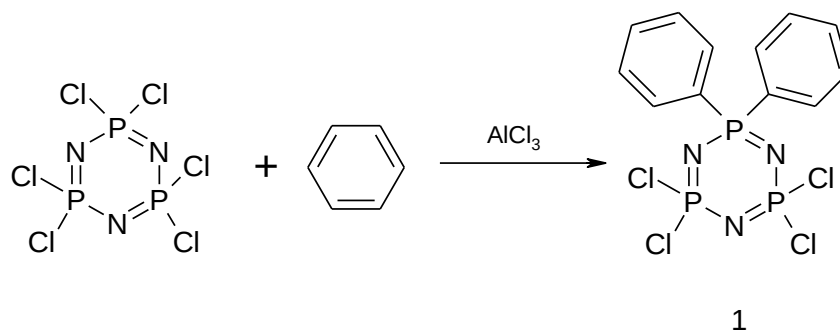
4.2.2. Kullanılan Maddeler

Tablo 4.2. Laboratuvar işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Anilin	Merck	822256	> 99 %
Benzen	Merck	101782	> 99,5 %
Dietileter	J. T. Baker	8254	> 99,5 %
Diklormetan	Merck	1.06049	≥ 99.0%
Dötorokloroform	Merck	1.3420.0500	NMR analizi için, 99.8%
Fenol	Fluka	77612	Ekstra saf , >99.0%
<i>n</i> -Hekzan	Merck	1.04368	≥ 95,0 %
4-izopropil anilin	Alfa Aesar	10164901	> 99 %
Ninhidrin	Merck	1.06762	Analiz için
Tetrahidrofuran	Merck	1.08114	≥ 99,7 %
Tiyofenol	Merck	808159	> 98 %
Toluen	Sigma-Aldrich	32249	> 99 %
Trietilamin	Merck	8.08352	≥ 99 %
Trimer	Fluka	79562	≥ 98 %
Silikajel	Merck	1.07734	0.063-0200 mm
Silikajel	Merck	1.09385	0.063-0400 mm
Sodyum sülfat anhidrit	Merck	1.06643	≥ 99 %

4.3. Deneyler

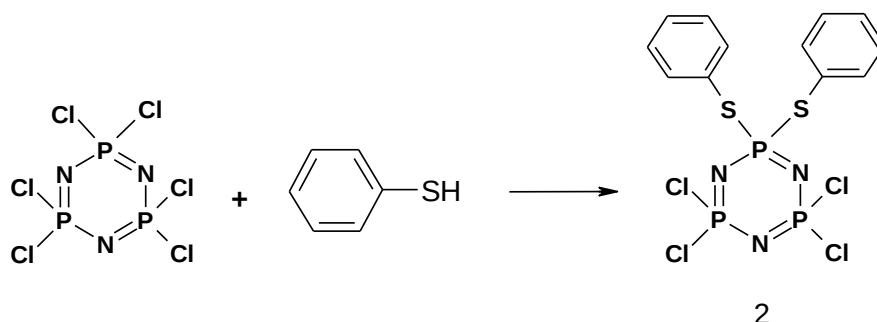
4.3.1. Trimer'in Friedel-Crafts Reaksiyonu ile Fenillenmesi



Araştırma sırasında kullanılan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Acock ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Acock, 1964].

Argon atmosferinde trimer (7.5g, 21.6mmol), 65ml kuru benzen içinde çözüldü ve aseton-sıvı azot karışımında $\approx -80^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu. Çözeltinin üzerine susuz toz alüminyumklorür (5.8g, 86.4mmol) ilave edildi. Üç gün geri soğutucu altında ısıtılarak devam ettirilen reaksiyon sonlandırıldı ve karışım oda sıcaklığına geldiğinde buzlu 2N 200ml HCl çözeltisine (40ml HCl, 160ml su) ilave edildi. Karışım, benzen ile 3-4 defa ekstrakte edildi. Benzen fazları birleştirilerek susuz sodyumsülfat üzerinden kurutuldu. Çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımı, silikajel dolgulu kolonda n-hekzan-diklorometan (4:1) çözücü karışımı yürütücü faz olarak kullanılarak 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien izole edildi. İzole edilen ürün, n-hekzan-diklorometan (4:1) çözücü karışımında kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (3.5g, %38, e.n= 93°C , lit e.n= $93-95^{\circ}\text{C}$) elde edildi.

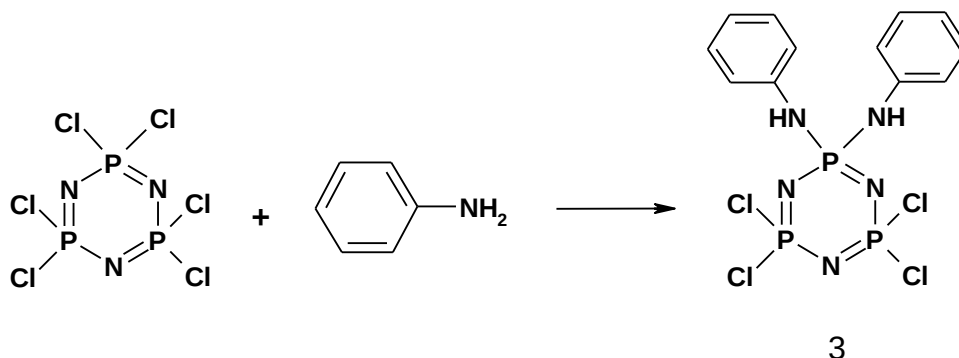
4.3.2. Trimer ile Tiyofenolün Reaksiyonu



Araştırma sırasında kullanılan 2,2-ditiyofenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Shaw ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle göre hazırlandı [Shaw, 1966].

Argon atmosferinde 15 ml kuru THF içine NaH (0.69g, 17.2mmol) ilave edildi. Reaksiyon balonu buz banyosu ile soğutuldu ve üzerine 10ml kuru THF içindeki tiyofenol (1.90g, 17.2mmol) damla damla ilave edildi. Daha sonra trimerin (1.5g, 4.31mmol) 25ml kuru THF içindeki çözeltisi, reaksiyon karışımına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. İki saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve karışım sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Karışımın çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımına n-hekzan-tetrahidrofuran (5:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatoğrafisi tekniği uygulanarak, 2,2-ditiyofenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği izole edildi. İzole edilen ürün n-hekzan-tetrahidrofuran (5:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (1.1g, %50, e.n=107°C) elde edildi.

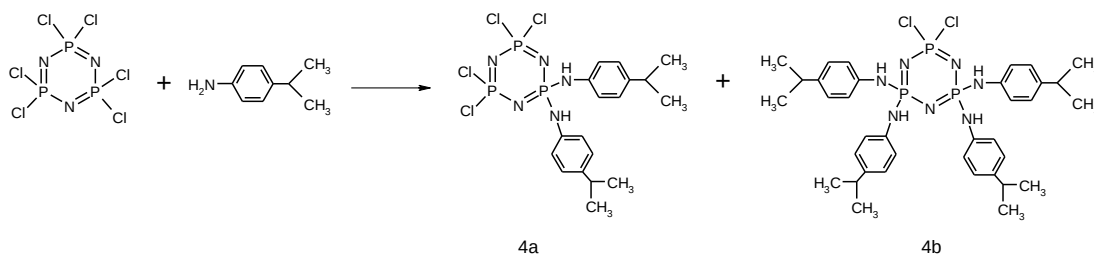
4.3.3. Trimer ile Anilinin Reaksiyonu



Araştırma sırasında kullanılan 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Shaw ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle göre hazırlandı [Shaw, 1970].

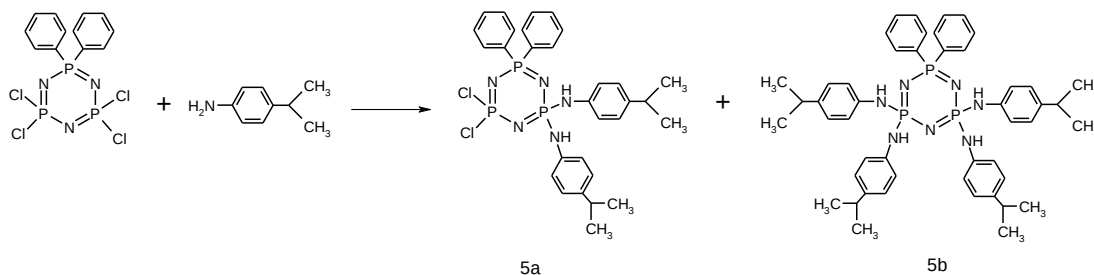
Trimer (2.63g, 7.5mmol), 50ml kuru THF içinde, argon atmosferinde çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz- buz banyosu ile soğutuldu. Reaksiyon balonuna trietilamin (2.17ml, 15mmol) eklendi. 5ml kuru THF içindeki anilin (1.38ml, 15mmol) reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon dört gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Dört gün sonra reaksiyon sonlandırıldı ve reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. Karışımın çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Elde edilen reaksiyon karışımına diklorometan:*n*-hekzan (3:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak ürün izole edildi. Beyaz renkli katı olarak izole edilen 2,2-dianilino-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği diklorometan:*n*-hekzan (4:1) çözücü sisteminde kristallendirildi (1.87g, %54, e.n=211°C).

4.4.4. Trimer ile 4-izopropilanilinin Reaksiyonu



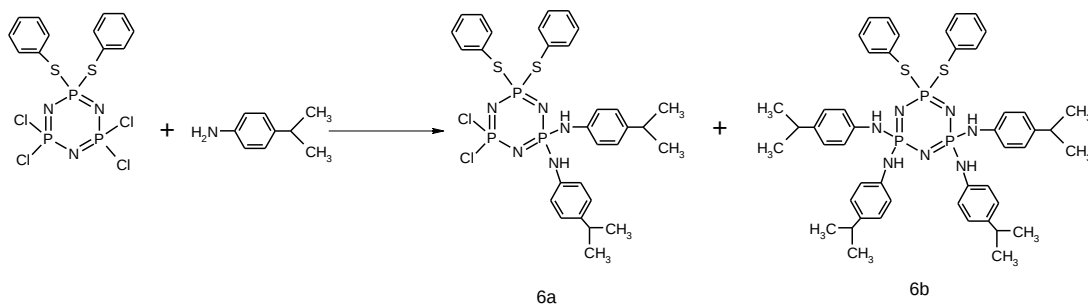
Trimer (1g, 2.88mmol) oda sıcaklığında argon atmosferinde 20ml kuru THF’de çözüldü. Karışıma 20ml kuru THF’de çözülmüş trietilamin (1.60ml, 11.52mmol) ve 4-izopropilanilin (1.58ml, 11.52mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, THF’in kaynama sıcaklığında sekiz gün ısıtıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi (tlc) ile kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin kalmadığı gözlemlendiğinde ısıtma işlemine son verildi ve reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına, *n*-hekzan:etilasetat (3:1) çözücü sisteminde silikajel dolgu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak bileşik **4a** (0.86g, %54.9, e.n=161°C) ve **4b** (0.08g, %3.7, e.n=212°C) izole edildi. Bileşiklerin yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ¹H NMR, ³¹P NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.4.5. Bileşik 1 ile 4-izopropilanilinin Reaksiyonu



$N_3P_3Cl_4Ph_2$ (0.5g, 1.16mmol) oda sıcaklığında argon atmosferinde 10ml kuru toluende çözüldü. Karışıma 10ml kuru toluen ile çözülmüş trietilamin (0.81ml, 5.80mmol) ve 4-izopropilanilin (0.79ml, 5.80mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, toluenin kaynama sıcaklığında beş gün ısıtıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatoğrafisi (tlc) ile kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin kalmadığı gözlemlenince ısıtma işlemine son verildi ve reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzütünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına *n*-hekzan:etilasetat (8:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatoğrafisi tekniği uygulanarak bileşik **5a** (0.23g, %31.6, $e.n=155^{\circ}C$) ve **5b** (0.46g, %48.1, $e.n=212^{\circ}C$) izole edildi. Bileşik **5a** *n*-hekzan:diklormetan (1:4) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bileşiklerinin yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H NMR, ^{31}P NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Bileşik **5a**'nın yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de belirlendi.

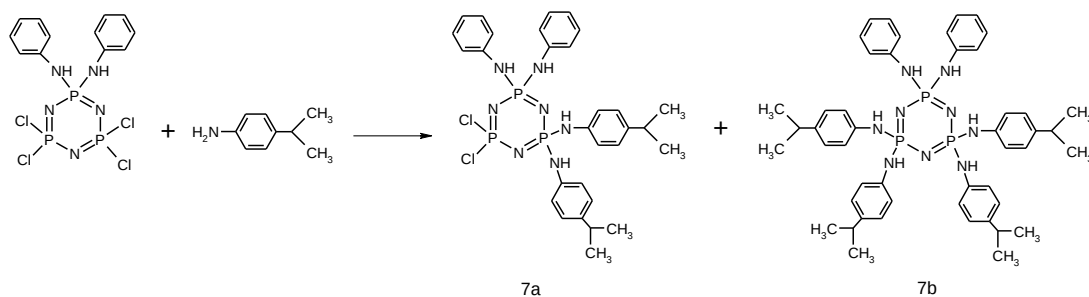
4.4.6. Bileşik 2 ile 4-izopropilanilin Reaksiyonu



$N_3P_3Cl_4(SPh)_2$ (0.5g, 1.01mmol) oda sıcaklığında argon atmosferinde 10ml kuru THF'de çözüldü. Karışıma 10ml kuru THF'de çözülmüş trietilamin (0.70ml, 5.05mmol) ve 4-izopropilanilin (0.68ml, 5.05mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, THF'in kaynama sıcaklığında on gün geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatoğrafisi (tlc) ile kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin kalmadığı gözlemlendiğinde ısıtma işlemine son verildi ve

reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına, *n*-hekzan:THF (8:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatoğrafisi tekniği uygulanarak bileşik **6a** (0.25g, %35.8, yağimsı) ve **6b** (0.07g, %7.8, e.n=207°C) izole edildi. Bileşik **6b** *n*-hekzan:diklormetan (1:2) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bileşiklerin yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ¹H NMR ve ³¹P NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Bileşik **6b**'nin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle de belirlendi.

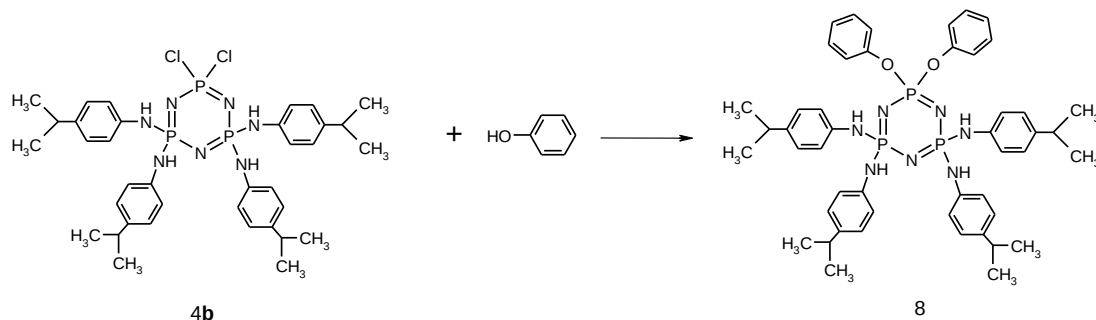
4.4.7. Bileşik 3 ile 4-izopropilanilin Reaksiyonu



N₃P₃Cl₄(NHPh)₂ (0.5g, 1.09mmol) oda sıcaklığında argon atmosferinde 10ml kuru toluende çözüldü. Karışıma 10ml kuru toluende çözülmüş trietilamin (0.76ml, 5.43mmol) ve 4-izopropilanilin (0.74ml, 5.43mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, toluenin kaynama sıcaklığında beş gün geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatoğrafisi (tlc) ile kontrol edildi. Başlangıç maddelerinin kalmadığı gözlemlendiğinde ısıtma işlemine son verildi ve reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına, *n*-hekzan:etilasetat (3:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatoğrafisi tekniği uygulanarak bileşik **7a** (0.24g, %15.3, e.n=209°C) ve

7b (0.36g, %16.8, e.n=129°C) izole edildi. Bileşiklerin yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H NMR, ^{31}P NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

4.4.8. Bileşik 4b ile Fenolün Reaksiyonu

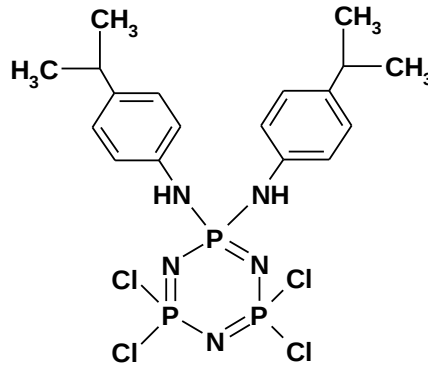


Bileşik **4b** (0.15g, 0.20mmol), argon atmosferinde ve tuz-buz banyosunda 5ml kuru THF’de çözüldü. Karışıma 5ml kuru THF’de çözülmüş fenol (0.038g, 0.40mmol) ve ayrıca %60’lık NaH (0.016g, 0.40mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı iki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisi (tlc) ile kontrol edildi. Başlangıç maddesinin kalmadığı gözlemlenince karıştırma işlemine son verildi ve reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımına, *n*-hekzan:etilasetat (6:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu kolon kromatografisi tekniği uygulanarak bileşik **8** (0.08g, %46.7, yağimsı) izole edildi. Bileşik **8**’in yapısı; elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H NMR, ^{31}P NMR yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

5. TARTIŞMA

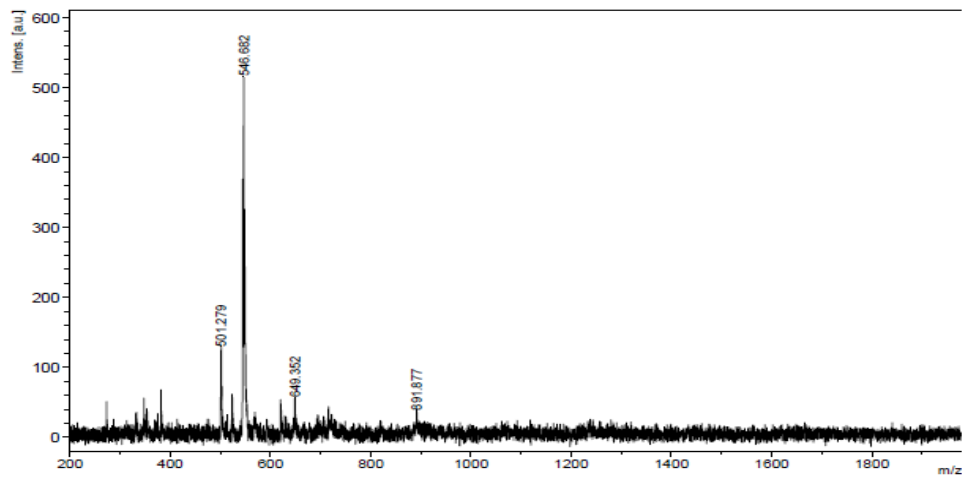
5.1.Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

5.1.1. Bileşik 4a'nın Yapı Analizi



Şekil 5.1: Bileşik 4a'nın molekül yapısı

Bileşik 4a'nın MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 546.7 m/z ve beklenen değerle (543) uyum göstermektedir (Spektrum 5.1).



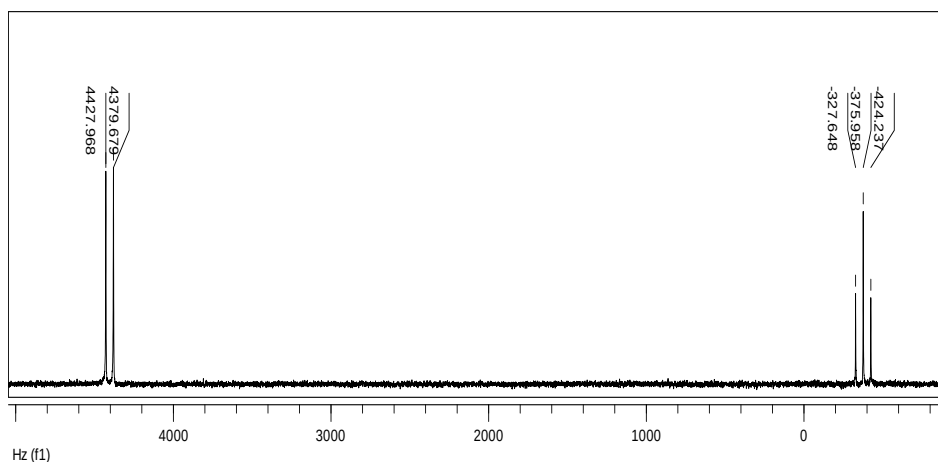
Spektrum 5.1 Bileşik 4a'nın kütle spektrumu

Bileşik **4a**'nın elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.1'dedir. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.1: Bileşik **4a**'nın elementel analiz değerleri

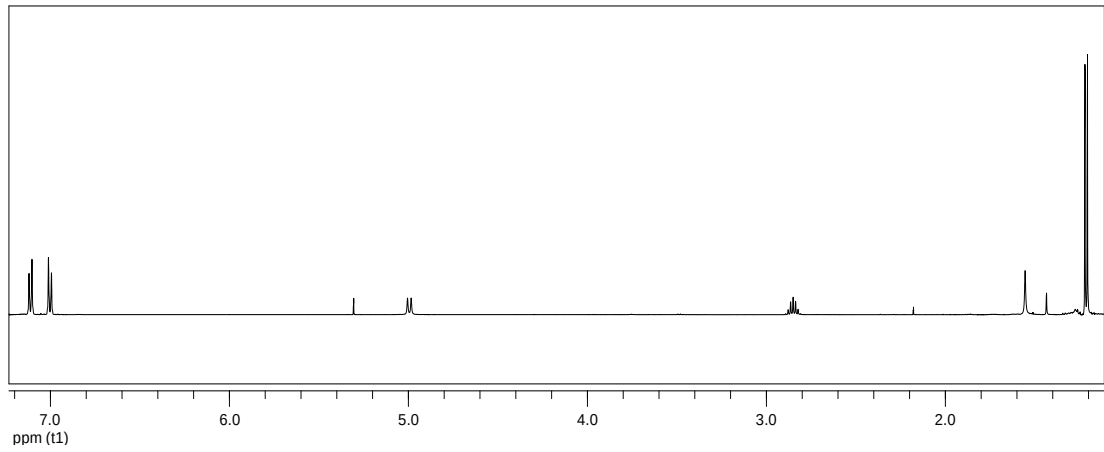
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	39.66	12.85	4.44
Bulunan	39.48	12.58	4.23

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K 'de alınan bileşik **4a**'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi mevcuttur. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 21.76$ ppm'de görülen ikili pik $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomlarına ait olup $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ (R=izopropilanilino) grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 48.30$ Hz). $\delta = -1.86$ ppm'de ise $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubunun fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir ($^2J_{\text{PNP}} = 48.30$ Hz). Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır (Spektrum 5.2).



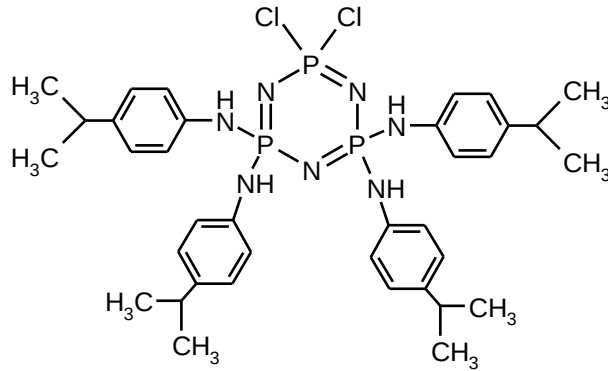
Spektrum 5.2: Bileşik **4a**'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan bileşik **4a**'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde δ=7.00, δ=7.11 ppm'de rezonansa gelmiş olan ikili pikler 4-izopropilanilin'in aromatik halkası üzerinde bulunan -CH protonlarına aittir. δ=4.99 ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, fosfor atomuna bağlı -NH protonlarına aittir. δ=2.85 ppm'de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, -CH(CH₃)₂ protonlarına ait piktir. Komşu protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. δ=1.21 ppm'de rezonansa gelen ikili pik ise -CH₃ karbon atomlarındaki protonlara aittir. Bağlı bulundukları komşu protondan dolayı ikili pik olarak mevcuttur (Spektrum 5.3).



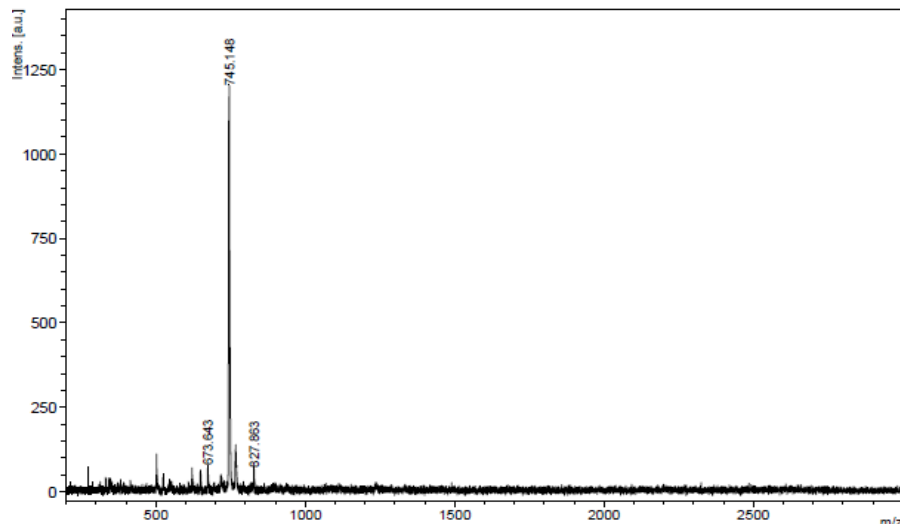
Spektrum 5.3: Bileşik **4a**'nın ¹H NMR spektrumu

5.1.2. Bileşik 4b'nin Yapı Analizi



Şekil 5.2: Bileşik **4b**'nin molekül yapısı

Bileşik **4b**'nin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 745.15 m/z ve beklenen değerle (741) uyum göstermektedir (Spektrum 5.4).



Spektrum 5.4: Bileşik **4b**'nin kütle spektrumu

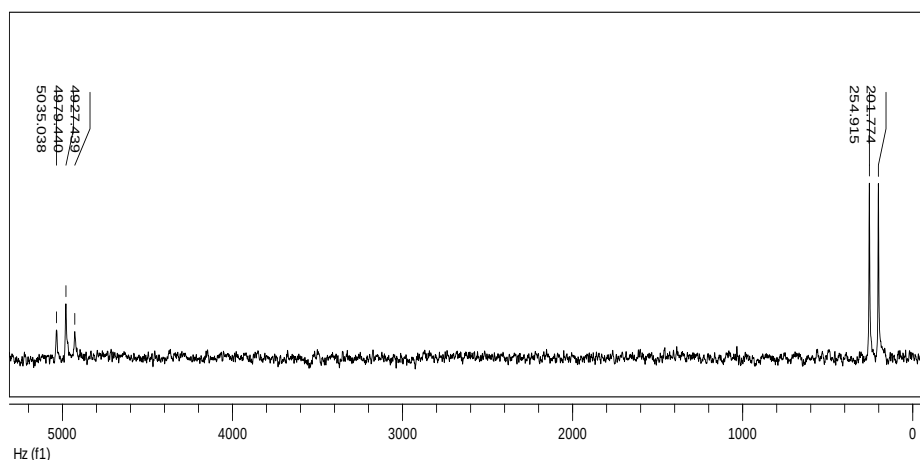
Bileşik **4b**'nin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.2'dedir. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.2: Bileşik **4b**'nin elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	58.22	13.20	6.51
Bulunan	57.98	12.96	6.28

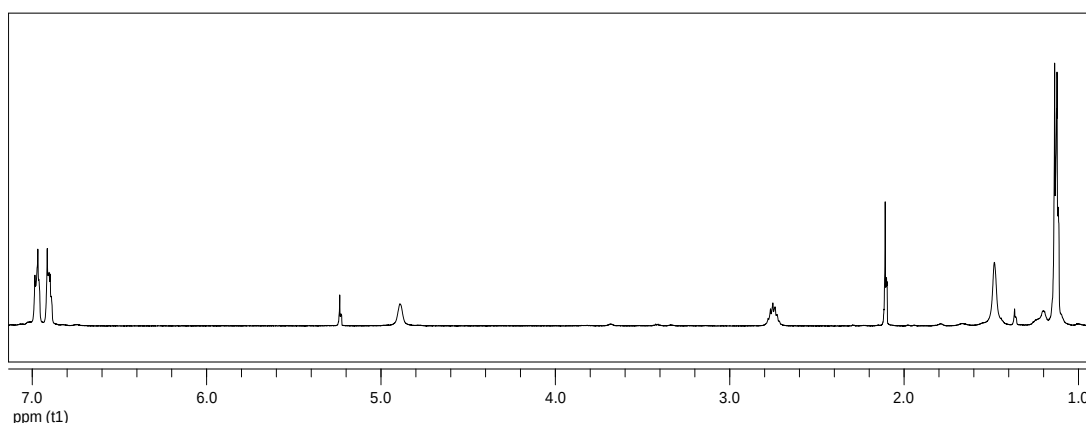
Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K'de alınan bileşik **4b**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; AX_2 spin sistemi mevcuttur. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=24.35$ ppm'de görülen üçlü pik $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=53.10$ Hz). $\delta= 0.98$ ppm'de ise $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubunun fosfor atomlarına ait ikili pik

görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PP}=53.10$ Hz) (Spektrum 5.5).



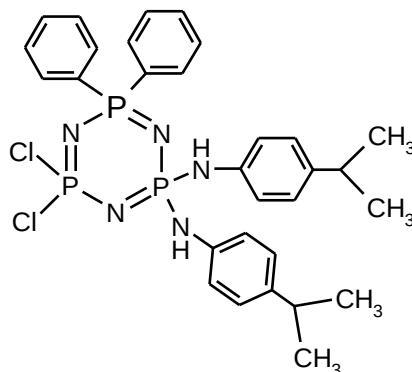
Spektrum 5.5: Bileşik **4b**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı $298^\circ K$ 'de $CDCl_3$ 'de alınan bileşik **4b**'nin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta=6.91$, $\delta=6.96$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler aromatik halka üzerinde bulunan $-CH$ protonlarına aittir. $\delta=4.89$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, fosfor atomuna bağlı $-NH$ protonlarına aittir. $\delta=2.75$ ppm'de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, $-CH(CH_3)_2$ protonlarına ait piktir. $\delta=1.13$ ppm'de rezonansa gelen pik ise $-CH_3$ karbon atomlarındaki protonlara aittir (Spektrum 5.3).



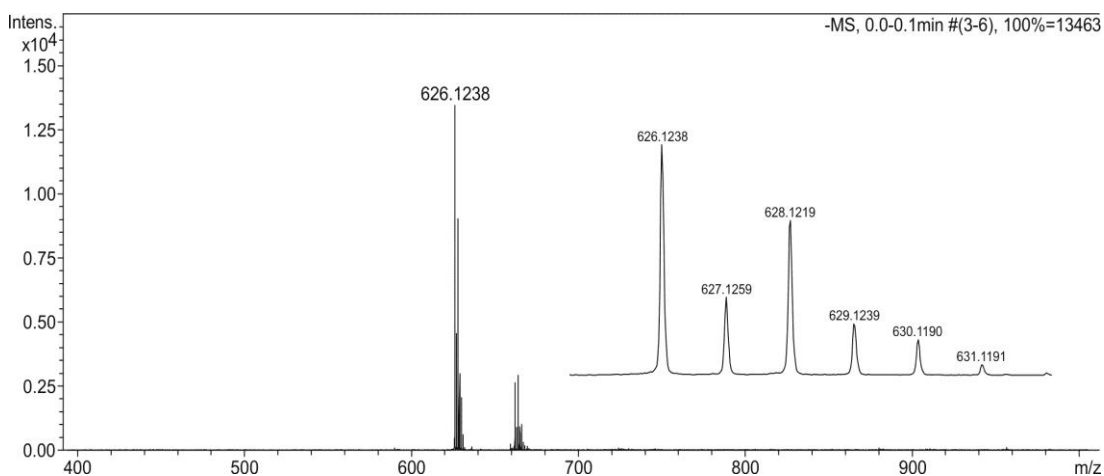
Spektrum 5.6: Bileşik **4b**'nin ^1H NMR spektrumu

5.1.3. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi



Şekil 5.3: Bileşik 5a'nın molekül yapısı

Bileşik **5a**'nın ESI/MS tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 626.12 m/z ve beklenen değerle (627) uyum göstermektedir (Spektrum 5.7).



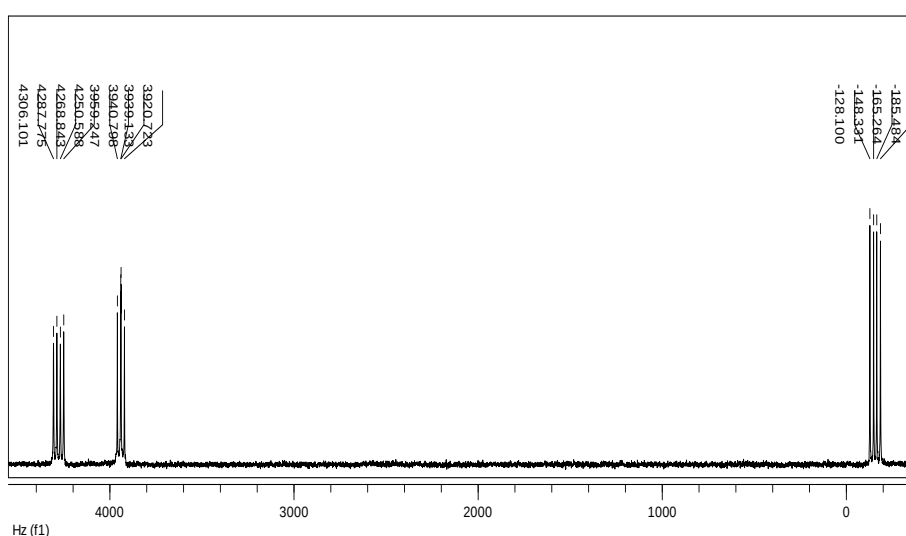
Spektrum 5.7: Bileşik 5a'nın kütle spektrumu

Bileşik **5a**'nın elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.3'dedir. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

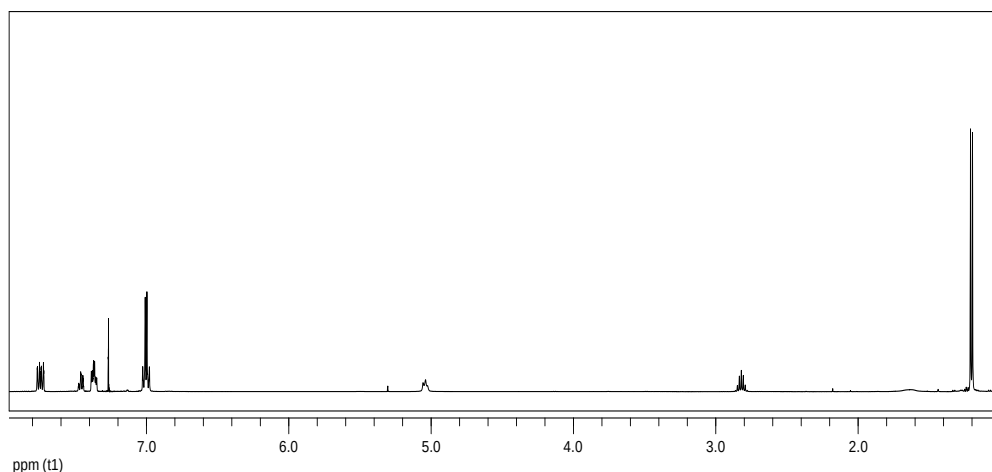
Tablo 5.3: Bileşik 5a'nın elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	57.34	11.14	5.45
Bulunan	57.28	11.08	5.38

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K 'de alınan bileşik 5a'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde; spektrumun AMX spin sisteminde olduğu görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=21.14$ ppm'de $[\text{PCl}_2]$ grubunun bağlandığı fosfor atomuna ait dörtlü pik mevcuttur. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik $[\text{P}(\text{Ph})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PP}}=18.40$ Hz), sonra $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=37.30$ Hz). $\delta=19.47$ ppm'deki dörtlü pik $[\text{P}(\text{Ph})_2]$ grubundaki fosfor atomuna aittir. $[\text{P}(\text{Ph})_2]$ grubundaki fosfor atomunun piki, $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PP}}=18.40$ Hz) ve $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=20.20$ Hz). $\delta=-0.77$ ppm'deki dörtlü pik ise $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PP}}=37.30$ Hz), $[\text{P}(\text{Ph})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=20.20$ Hz) (Spektrum 5.8).

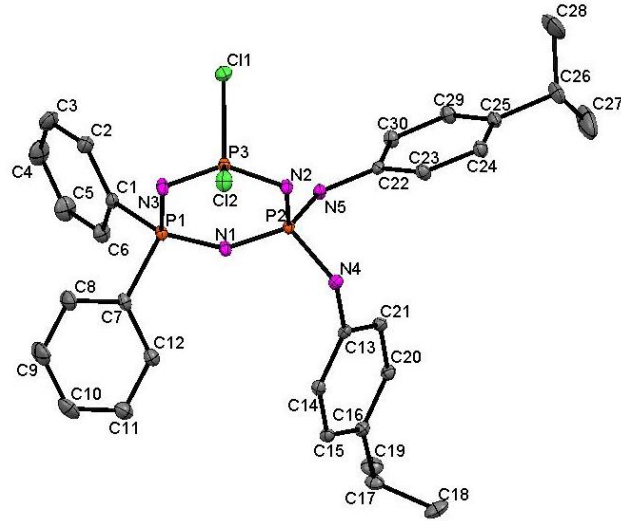
**Spektrum 5.8:** Bileşik 5a'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan bileşik **5a**'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, fenil halkasında bulunan -CH protonlarına ait pik çoklukları δ=7.74, δ=7.46 ve δ=7.37 ppm'de gözlenmektedir. δ=7.02, δ=6.99 ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler, 4-izopropilanilin'in aromatik halkası üzerinde bulunan -CH protonlarına aittir. δ=5.03 ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, fosfor atomuna bağlı -NH protonlarına aittir. δ=2.82 ppm'de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, -CH(CH₃)₂ protonlarına aittir. δ= 1.20 ppm'de rezonansa gelen pik ise -CH₃ karbon atomlarındaki protonlara aittir. Bağlı bulundukları komşu protondan dolayı ikili pik olarak çıkmıştır (Spektrum 5.9).



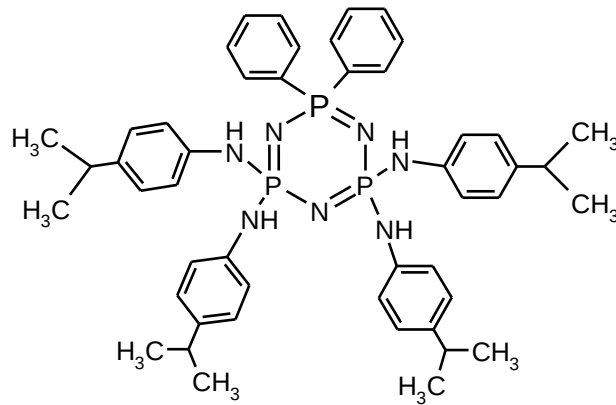
Spektrum 5.9: Bileşik **5a**'nın ¹H NMR spektrumu

Bileşik **5a**'nın yapısı (Şekil 5.4) X-ışını kırınımı yöntemi ile de incelendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:1'de verildi.



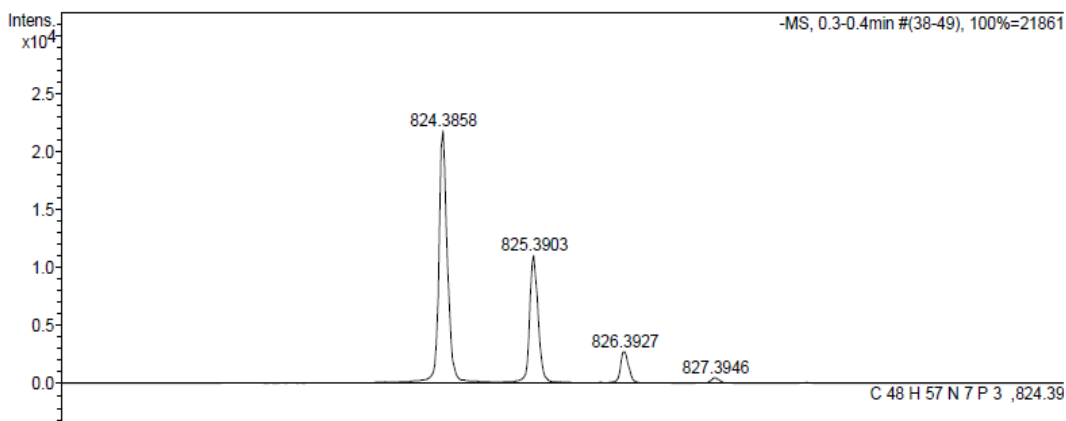
Şekil 5.4: Bileşik **5a**'nın tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı.

5.1.4. Bileşik **5b**'nin Yapı Analizi



Şekil 5.5: Bileşik **5b**'nin molekül yapısı

Bileşik **5b**'nin ESI/MS tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 824.39 m/z ve beklenen değerle (825) uyum göstermektedir (Spektrum 5.10).



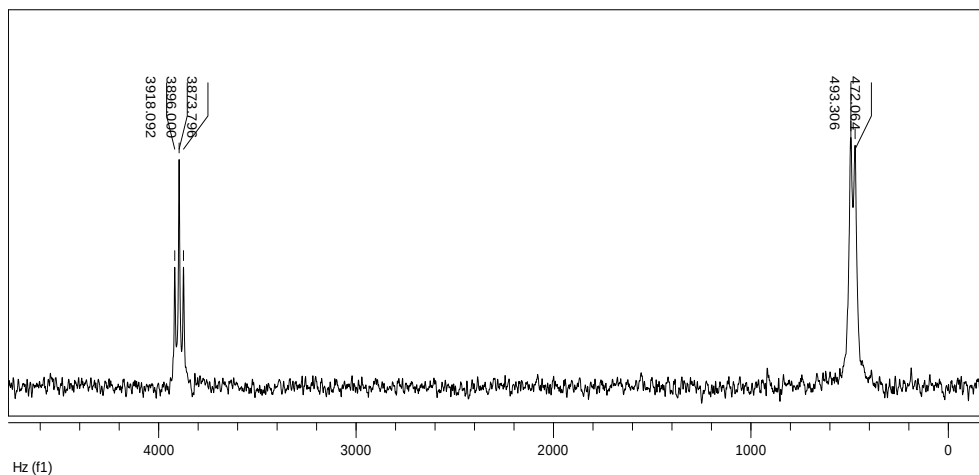
Spektrum 5.10: Bileşik 5b'nin kütle spektrumu

Bileşik 5b'nin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.4'dedir. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.4: Bileşik 5b'nin elementel analiz değerleri

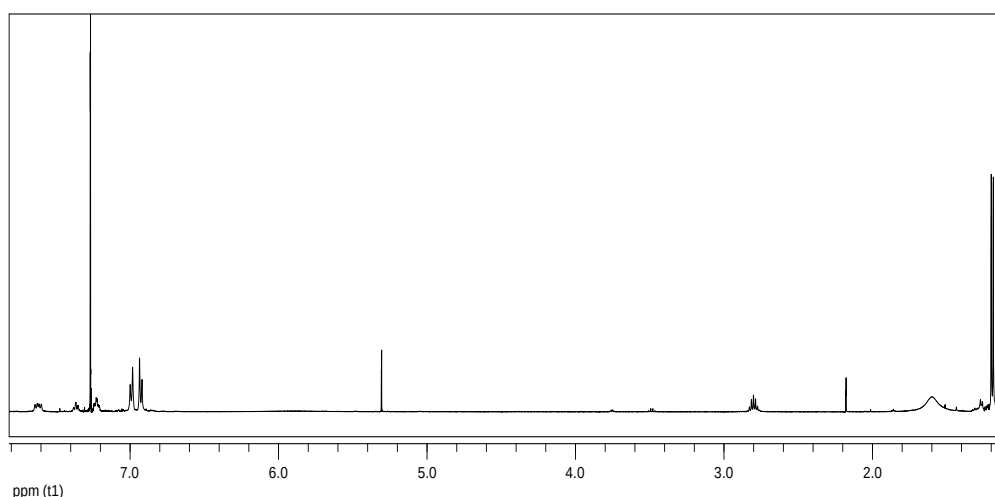
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	69.80	11.87	7.08
Bulunan	69.75	11.79	7.05

Dış referans olarak %85'lik H₃PO₄'ün kullanıldığı, CDCl₃'de 298°K'de alınan bileşik 5b'nin proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; spektrumun AX₂ spin sistemine uygun olduğu görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. δ=19.25 ppm'de görülen üçlü pik [P(Ph)₂] grubundaki fosfor atomuna ait olup [P(NHR)₂] grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır (²J_{PP}=22.40 Hz). δ=2.39 ppm'de [P(NHR)₂] grubunun fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik [P(Ph)₂] grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır (²J_{PP}=22.40 Hz) (Spektrum 5.11).



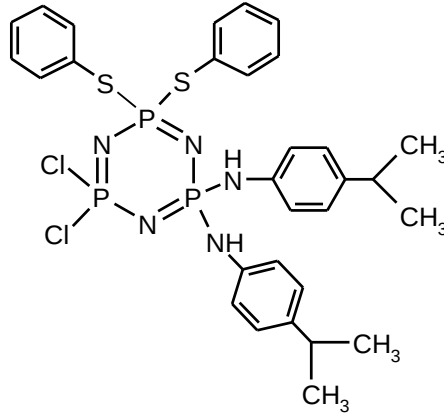
Spektrum 5.11: Bileşik **5b**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan bileşik **5b**'nin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, fenil halkasında bulunan $-\text{CH}$ protonlarına ait pik çoklukları $\delta=7.62$, $\delta=7.36$ ve $\delta=7.22$ ppm'de gözlenmektedir. $\delta=6.98$, $\delta=6.93$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler, 4-izopropilanilin'in aromatik halkası üzerinde bulunan $-\text{CH}$ protonlarına aittir. $\delta=2.80$ ppm'de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ protonlarına aittir. $\delta=1.19$ ppm'de rezonansa gelen pik ise $-\text{CH}_3$ karbon atomlarındaki protonlara aittir (Spektrum 5.12).



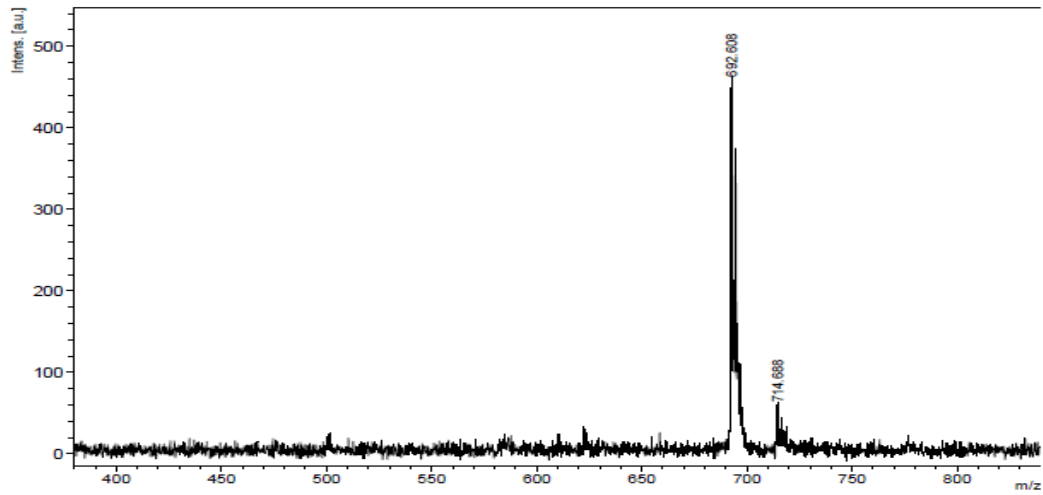
Spektrum 5.12: Bileşik **5b**'nin ^1H NMR spektrumu

5.1.5. Bileşik 6a'nın Yapı Analizi



Şekil 5.6: Bileşik 6a'nın molekül yapısı

Bileşik 6a'nın MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 692.60 m/z ve beklenen değerle (691) uyum göstermektedir (Spektrum 5.13).



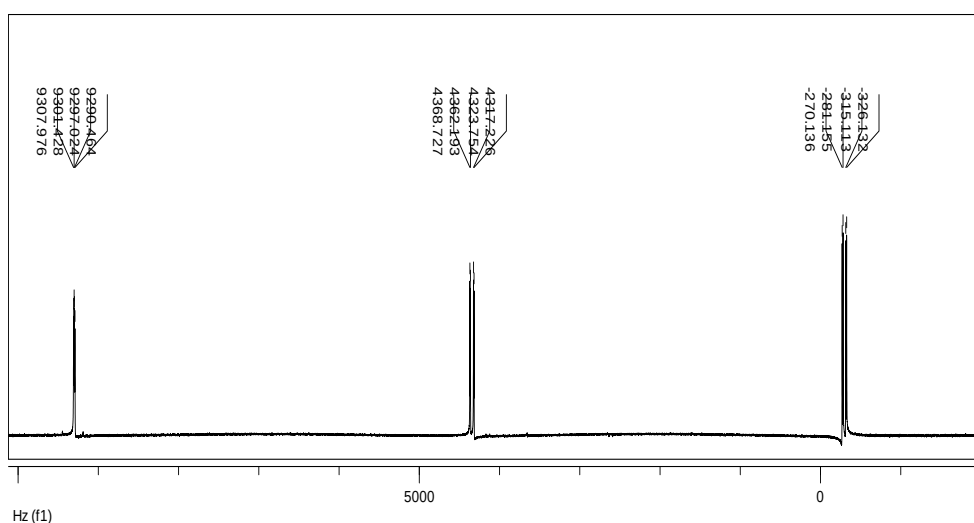
Spektrum 5.13: Bileşik 6a'nın kütle spektrumu

Bileşik 6a'nın elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.5'dedir. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

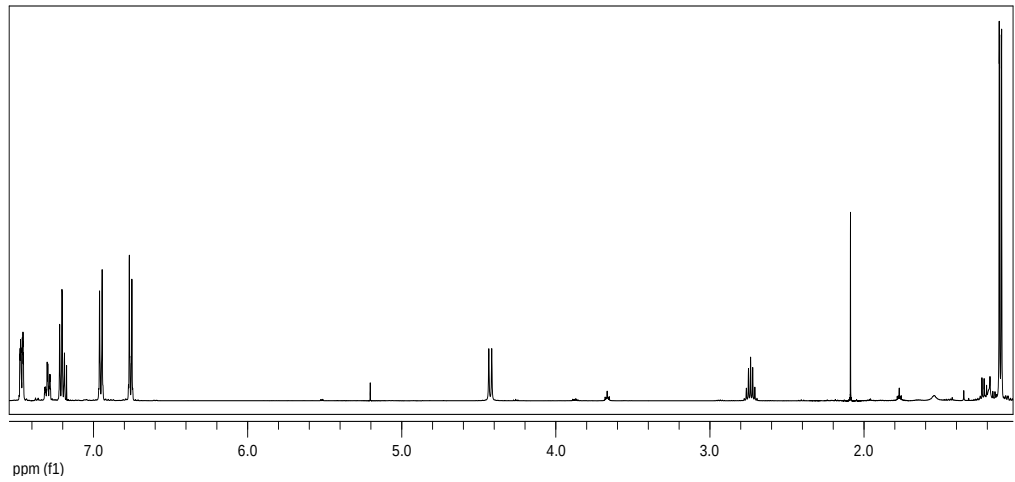
Tablo 5.5: Bileşik **6a**'nın elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	52.03	10.11	4.95
Bulunan	51.87	09.87	4.79

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K 'de alınan **6a** bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; spektrumun AMX spin sisteminde olduğu görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=45.95$ ppm'de $[\text{P}(\text{SPh})_2]$ grubunun fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PP}}=6.60$ Hz), sonra $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=11.00$ Hz). $\delta=21.46$ ppm'deki dörtlü pik $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomuna aittir. $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomunun piki, $[\text{P}(\text{SPh})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PP}}=6.60$ Hz), sonra $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=45.00$ Hz). $\delta=-1.47$ ppm'deki dörtlü pik ise $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PP}}=45.00$ Hz), $[\text{P}(\text{SPh})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=11.00$ Hz) (Spektrum 5.14).

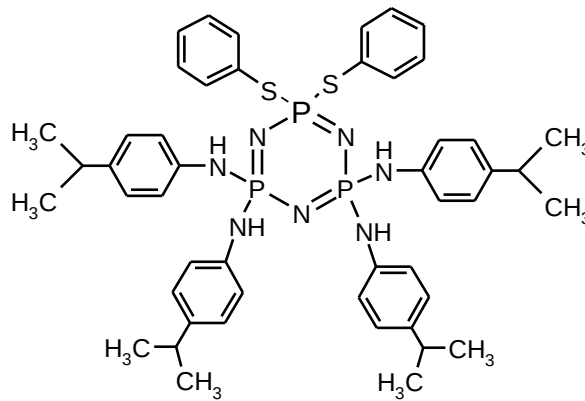
**Spektrum 5.14:** Bileşik **6a**'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı 298°K'de CDCl₃'de alınan bileşik **6a**'nın ¹H NMR spektrumu incelendiğinde, tiyofenil halkasında bulunan -CH protonlarına ait pik çoklukları δ=7.46, δ=7.29 ve δ=7.19 ppm'de gözlenmektedir. δ=6.95, δ=6.76 ppm'de rezonansa gelmiş olan ikili pikler, 4-izopropilanilin'in aromatik halkası üzerinde bulunan -CH protonlarına aittir. δ=4.42 ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, fosfor atomuna bağlı -NH protonlarına aittir. δ=2.73 ppm'de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, -CH(CH₃)₂ protonlarına ait piktir. δ= 1.11 ppm'de rezonansa gelen pik ise -CH₃ karbon atomlarındaki protonlara aittir. Bağlı bulundukları komşu protondan dolayı ikili pik olarak mevcuttur (Spektrum 5.15).



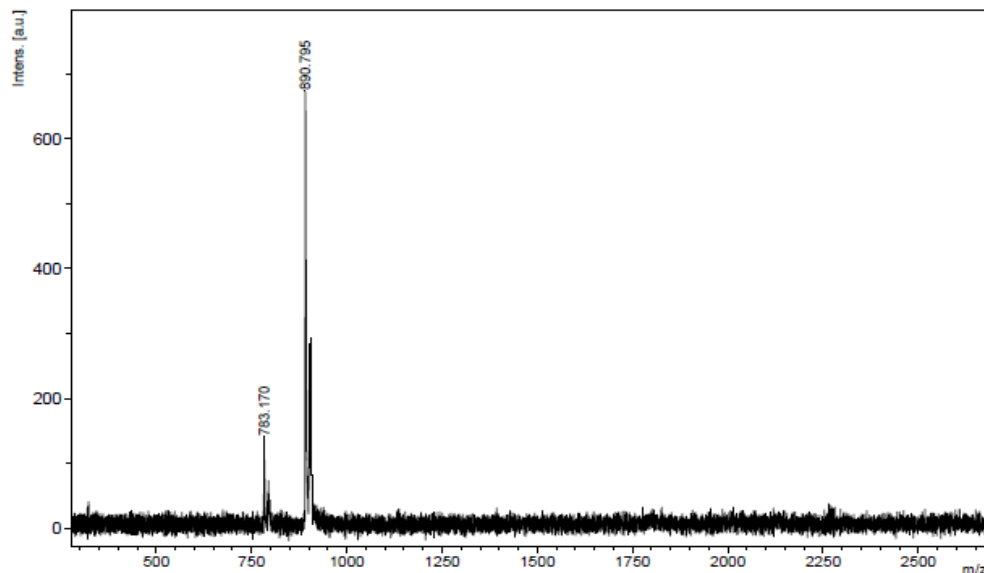
Spektrum 5.15: Bileşik **6a**'nın ¹H NMR spektrumu

5.1.6. Bileşik **6b**'nin Yapı Analizi



Şekil 5.7: Bileşik **6b**'nin molekül yapısı

Bileşik **6b**'nin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 890.79 m/z ve beklenen değerle (889) uyum göstermektedir (Spektrum 5.16).



Spektrum 5.16: Bileşik **6b**'nin kütle spektrumu

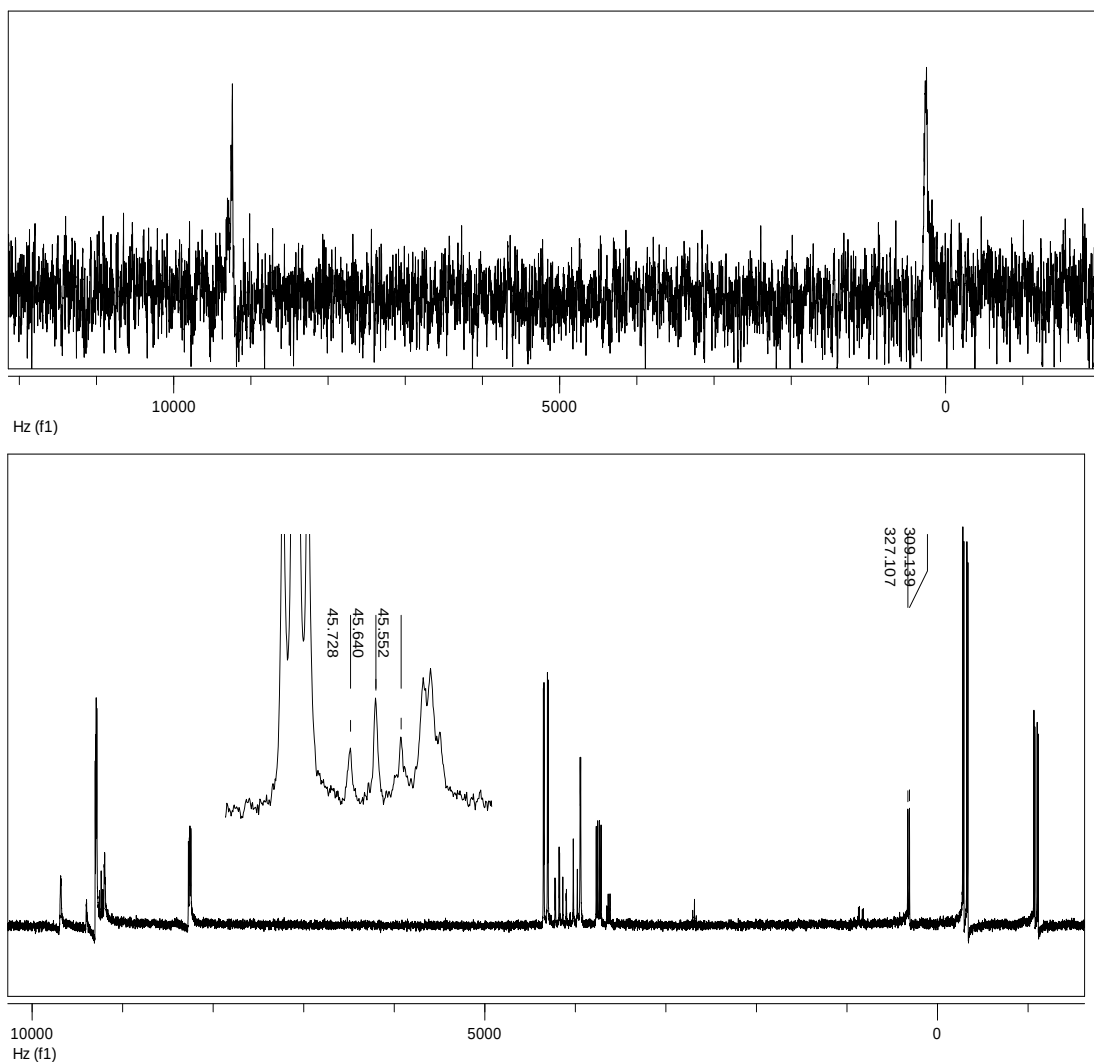
Bileşik **6b**'nin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.6'dadır. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.6: Bileşik **6b**'nin elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	64.77	11.02	6.57
Bulunan	64.58	10.89	6.43

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K'de alınan bileşik **6b**'nin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; spektrumun AX_2 spin sisteminde olduğu görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=45.64$ ppm'deki üçlü pik $[\text{P}(\text{SPh})_2]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomlarından

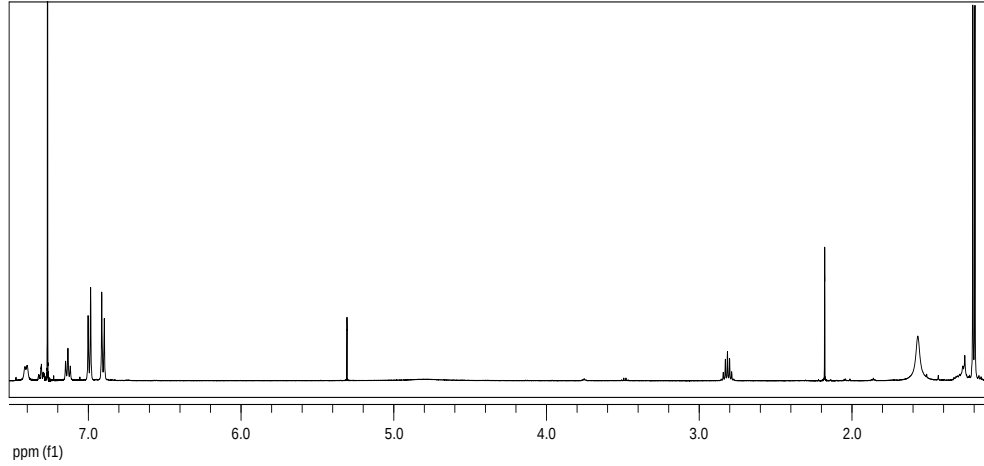
dolayı üçe yarılmıştır. ($^2J_{PP}=17.90$ Hz) $\delta=1.57$ ppm’de ise $[P(NHR)_2]$ grubunun fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik $[P(SPh)_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{PP}=17.90$ Hz) (Spektrum 5.17). Bileşik **6b**’nin spektrum verileri data hesaplamaları için uygun olmaması sebebiyle, hesaplarda reaksiyon karışımının spektrum verileri kullanıldı.



Spektrum 5.17: Bileşik **6b**’nin ve reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

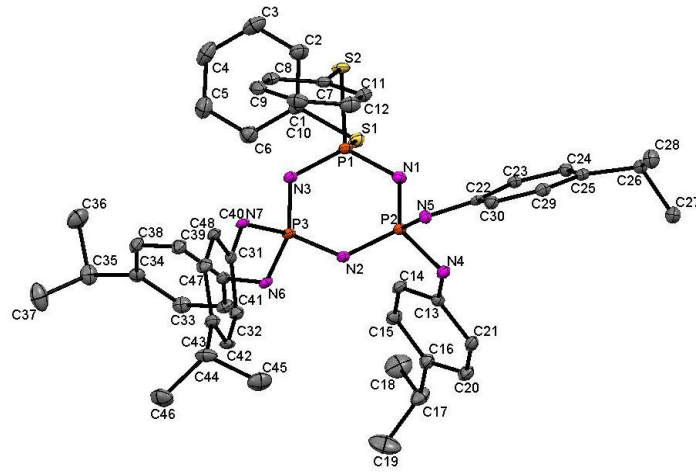
İç referans olarak TMS’in kullanıldığı $298^\circ K$ ’de $CDCl_3$ ’de alınan bileşik **6b**’nin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, tiyofenil halkasında bulunan $-CH$ protonlarına ait pik çoklukları $\delta=7.40$, $\delta=7.31$ ve $\delta=7.13$ ppm’de gözlenmektedir. $\delta=6.99$, $\delta=6.90$ ppm’de rezonansa gelmiş olan pikler, 4-izopropilanilin’in aromatik

halkası üzerinde bulunan $-\underline{CH}$ protonlarına aittir. $\delta=2.82$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $-\underline{CH}(\text{CH}_3)_2$ protonlarına ait piktir. $\delta=1.20$ ppm'de rezonansa gelen pik ise $-\underline{CH}_3$ karbon atomlarındaki protonlara aittir (Spektrum 5.18).



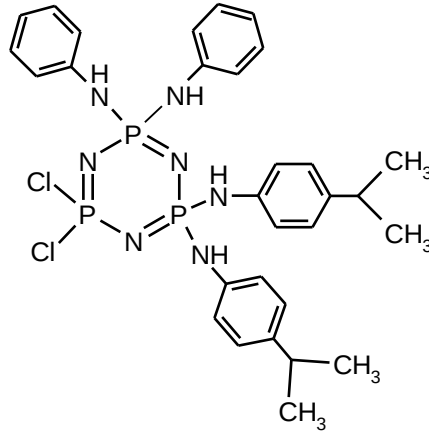
Spektrum 5.18: Bileşik **6b**'nin ^1H NMR spektrumu

Bileşik **6b**'nin yapısı (Şekil 6.2) X-ışını kırınımı yöntemi ile de incelendi. X-ışını kırınımı ölçümü sonucu hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:2'de verildi.



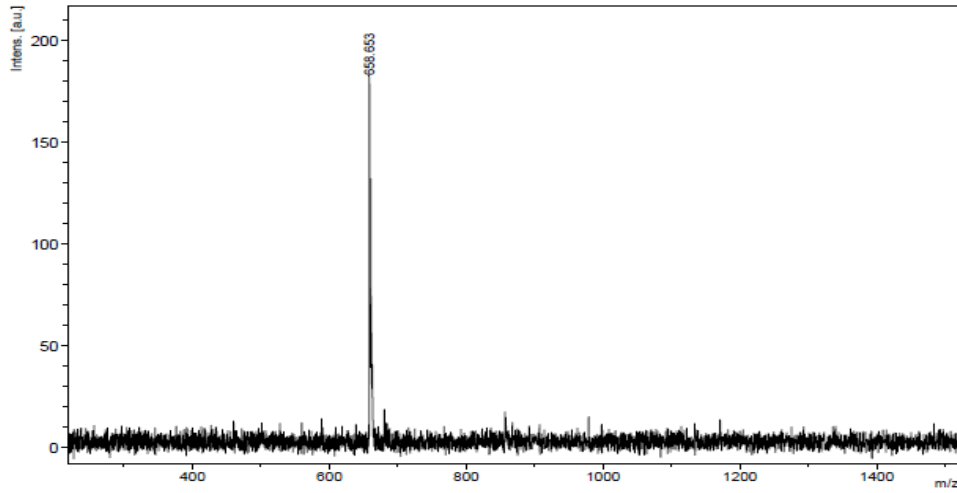
Şekil 5.8: Bileşik **6b**'nin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapısı

5.1.7. Bileşik 7a'nın Yapı Analizi



Şekil 5.9: Bileşik 7a'nın molekül yapısı

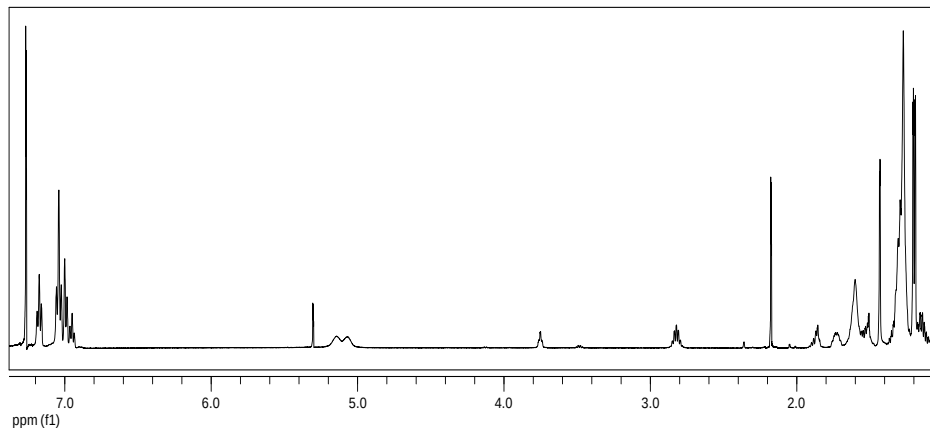
Bileşik 7a'nın MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 658.65 m/z ve beklenen değerle (657) uyum göstermektedir (Spektrum 5.19).



Spektrum 5.19: Bileşik 7a'nın kütle spektrumu

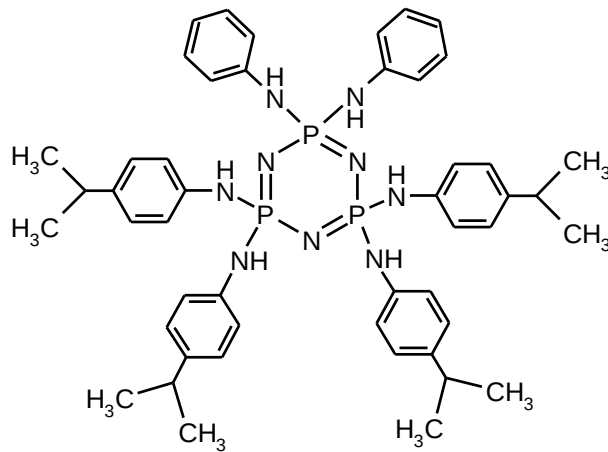
Bileşik 7a'nın elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.7'dedir. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

rezonansa gelmiş olan pikler, sırasıyla $P[(NHP\text{Ph})_2]$ ve $P[(NHR)_2]$ gruplarındaki fosfor atomuna bağlı $-NH$ protonlarına aittir. $\delta=2.82$ ppm’de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, $-CH(CH_3)_2$ protonlarına ait piktir. $\delta= 1.19$ ppm’de rezonansa gelen pik ise $-CH_3$ karbon atomlarındaki protonlara aittir. Bağlı bulundukları komşu protondan dolayı ikili pik olarak çıkmıştır (Spektrum 5.21).



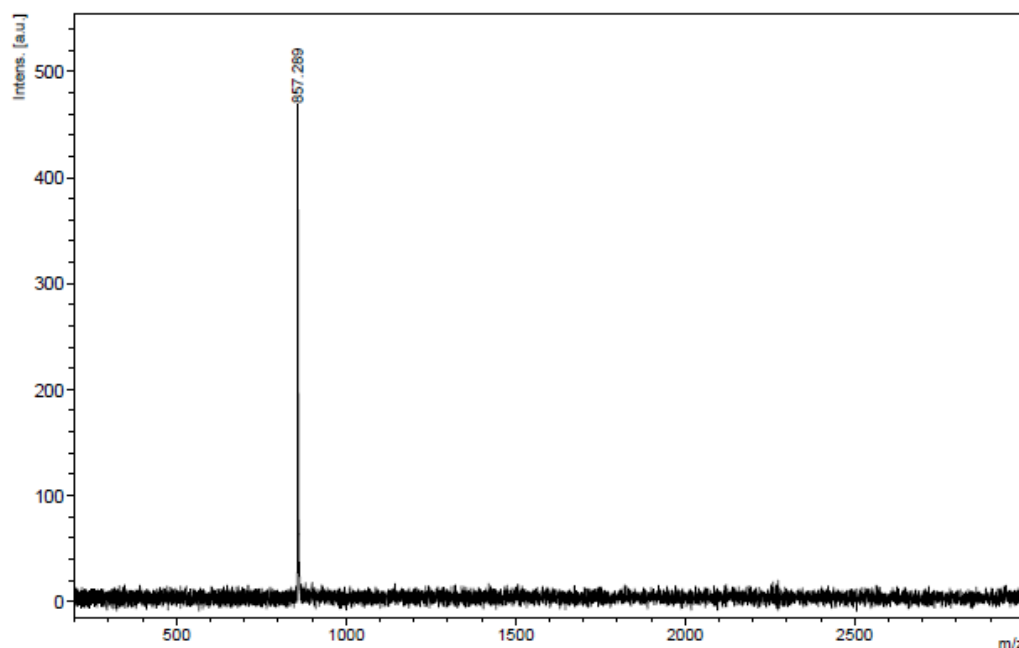
Spektrum 5.21: Bileşik 7a’nın ^1H NMR spektrumu

5.1.8. Bileşik 7b’nin Yapı Analizi



Şekil 5.10: Bileşik 7b’nin molekül yapısı

Bileşik 7b’nin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 857.29 m/z ve beklenen değerle (855) uyum göstermektedir (Spektrum 5.22).



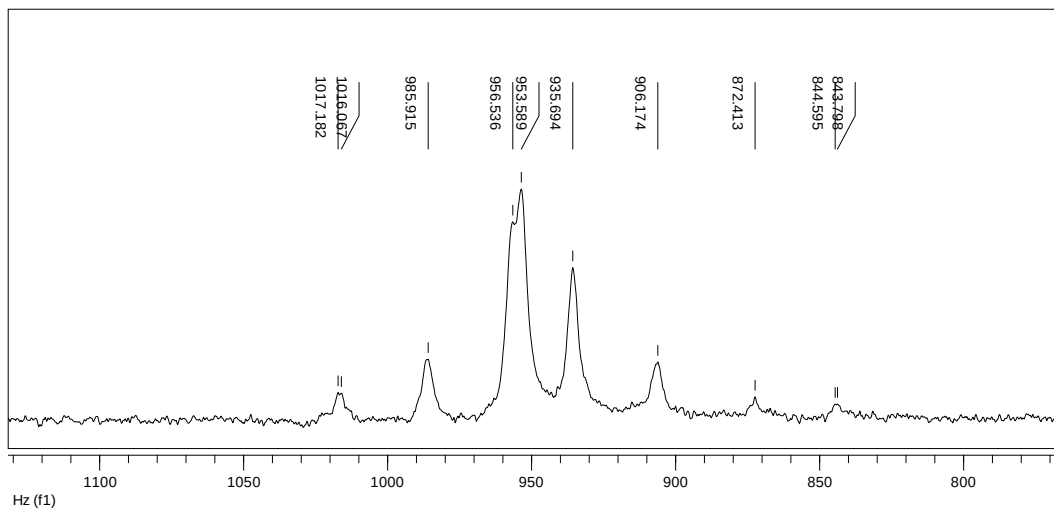
Spektrum 5.22: Bileşik **7b**'nin kütle spektrumu

Bileşik **7b**'nin elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.8'dedir. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.8: Bileşik **7b**'nin elementel analiz değerleri

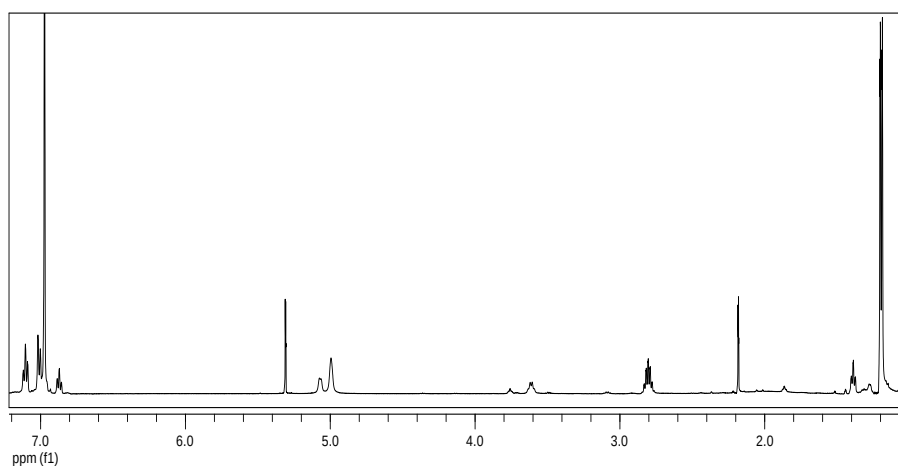
Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	67.35	14.73	7.07
Bulunan	67.33	14.62	7.05

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K 'de alınan bileşik **7b**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; spektrumun AB_2 spin sisteminde olduğu görülmektedir. Yapıda benzer kimyasal çevreye sahip iki farklı fosfor atomu bulunmaktadır. Bu nedenle ikinci dereceden bir spektrum oluşmuştur. $\delta=4.79$ ppm ve $\delta=4.48$ ppm'de sırasıyla $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ ve $[\text{P}(\text{NHPh})_2]$ gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir ($^2J_{\text{PP}}=50.41$ Hz) (Spektrum 5.23).



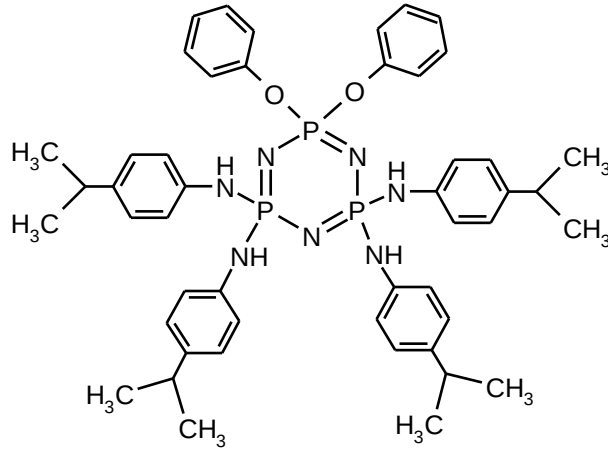
Spektrum 5.23: Bileşik **7b**'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan bileşik **7b**'nin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, anilin halkasında bulunan $-\text{CH}$ protonlarına ait pik çoklukları $\delta=7.10$, $\delta=7.00$ ve $\delta=6.87$ ppm'de gözlenmektedir. $\delta=6.97$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler, 4-izopropilanilin'in aromatik halkası üzerinde bulunan $-\text{CH}$ protonlarına aittir. $\delta=5.07$, $\delta=4.99$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler, sırasıyla $\text{P}[(\text{NHPh})_2]$ ve $\text{P}[(\text{NHR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomuna bağlı $-\text{NH}$ protonlarına aittir. $\delta=2.80$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ protonlarına ait piktir. $\delta=1.20$ ppm'de rezonansa gelen pik ise $-\text{CH}_3$ karbon atomlarındaki protonlara aittir (Spektrum 5.24).



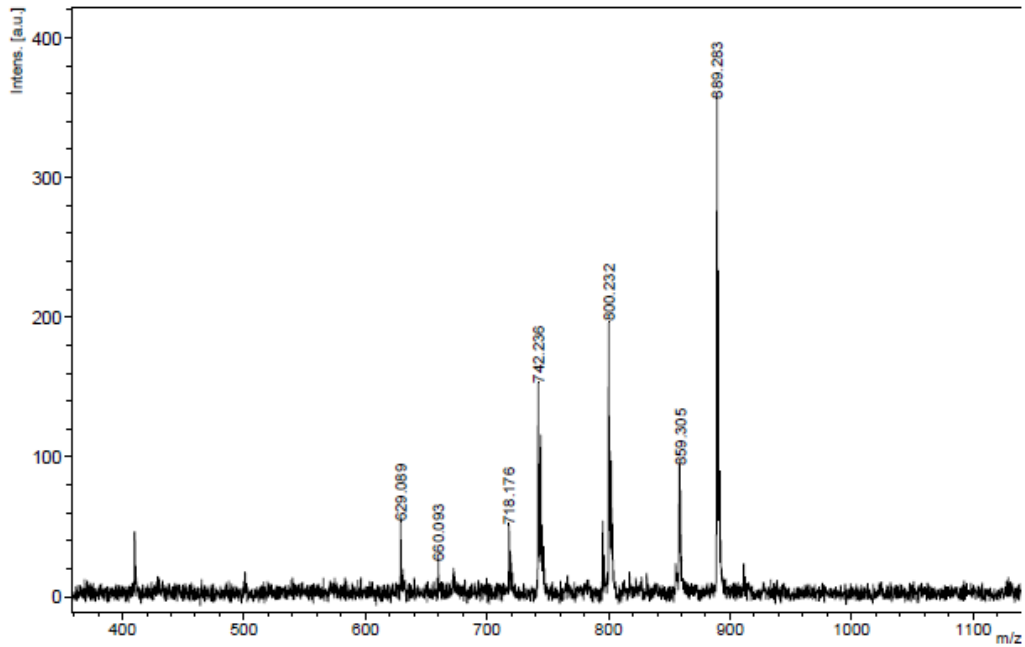
Spektrum 5.24: Bileşik **7b**'nin ^1H NMR spektrumu

5.1.9. Bileşik 8'in Yapı Analizi



Şekil 5.11: Bileşik 8'in molekül yapısı

Bileşik 8'in MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 859.31 m/z ve beklenen değerle (857) uyum göstermektedir (Spektrum 5.25).



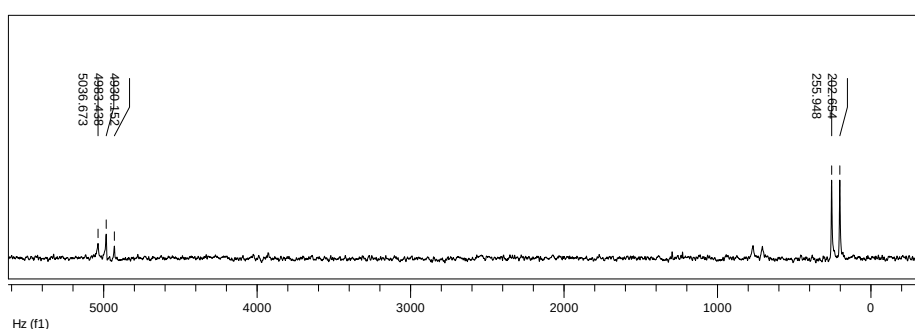
Spektrum 5.25: Bileşik 8'in kütle spektrumu

Bileşik **8**'in elementel analiz sonucu elde edilen değerler Tablo 5.9'dadır. Görüldüğü gibi hesaplanan elementel analiz değerleri bulunan değerler ile uygunluk göstermektedir.

Tablo 5.9: Bileşik **8**'in elementel analiz değerleri

Element	% C	% N	% H
Hesaplanan	67.20	11.43	6.81
Bulunan	66.89	11.27	6.68

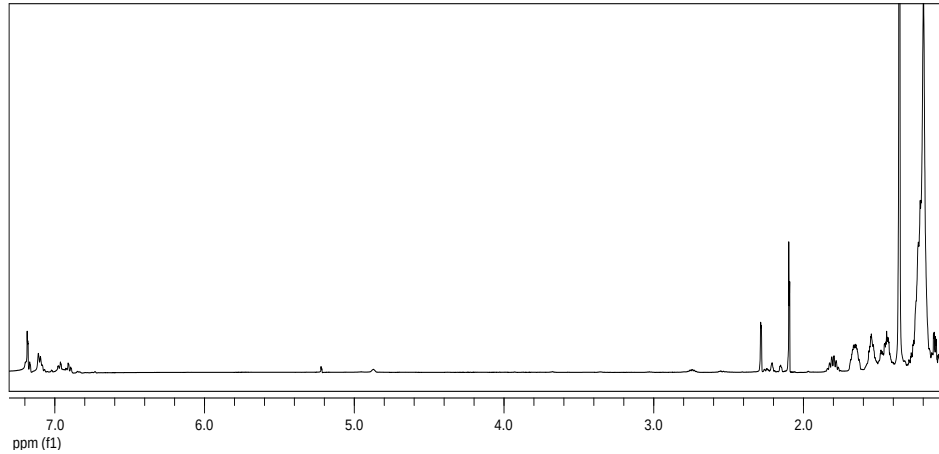
Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K 'de alınan bileşik **8**'in protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; spektrum AX_2 spin sistemindedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=24.62$ ppm'de görülen üçlü pik $[\text{P}(\text{OPh})_2]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=53.3$ Hz). $\delta= 1.13$ ppm'de $[\text{P}(\text{NHR})_2]$ grubunun fosfor atomuna ait ikili piki görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik ise $[\text{P}(\text{OPh})_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PP}}=50.41$ Hz) (Spektrum 5.26).



Spektrum 5.26: Bileşik **8**'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

İç referans olarak TMS'in kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan bileşik **8**'in ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, fenol halkasında bulunan $-\text{CH}$ protonlarına ait pik çoklukları $\delta=7.18$, $\delta=7.11$ ve $\delta=7.02$ ppm'de gözlenmektedir. $\delta=6.96$, 6.90 ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler, 4-izopropilanilin'in aromatik halkası üzerinde bulunan $-\text{CH}$ protonlarına aittir. $\delta=4.88$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, fosfor

atomuna bağılı -NH protonlarına aittir. $\delta=2.75$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{-CH(CH}_3)_2$ protonlarına ait piktir. $\delta= 1.19$ ppm'de rezonansa gelen pik ise -CH_3 karbon atomlarındaki protonlara aittir. Bağılı bulundukları komşu protondan dolayı ikili pik olarak çıkmıştır (Spektrum 5.27).

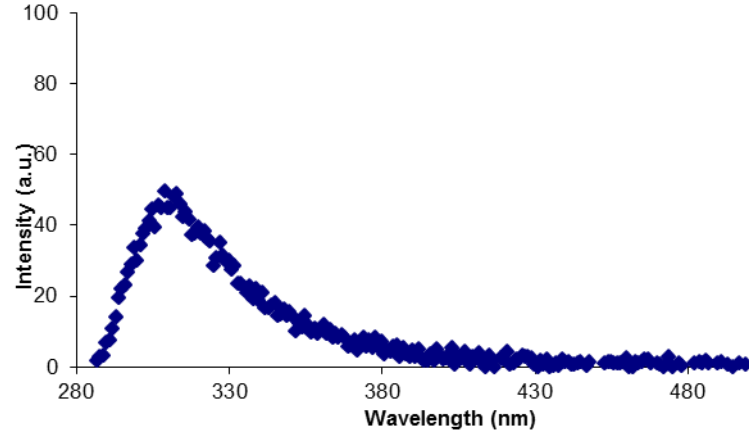


Spektrum 5.27: Bileşik **8**'in ^1H NMR spektrumu

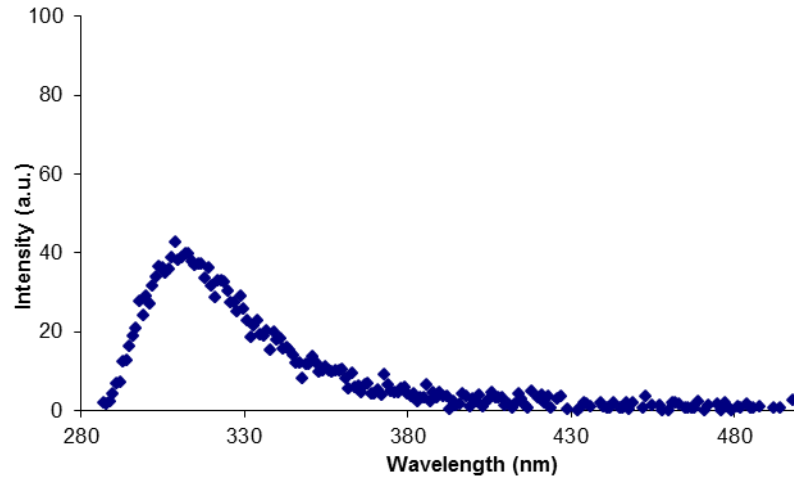
5.2. Sentezi Gerçekleştirilen Bileşiklerin Floresans Özellikleri

Sentezlenen bileşiklerin (**4a–7a**, **4b–7b**, **8**) floresans emisyon spektrumları incelenerek floresans özellikleri belirlendi. Elde edilen spektrumlar Spektrum 5.28-5.36'da verildi. Ayrıca karşılaştırma yapmak amacıyla 4-izopropilanilin maddesinin de floresans emisyon spektrumu alınmıştır (Spektrum 5.37).

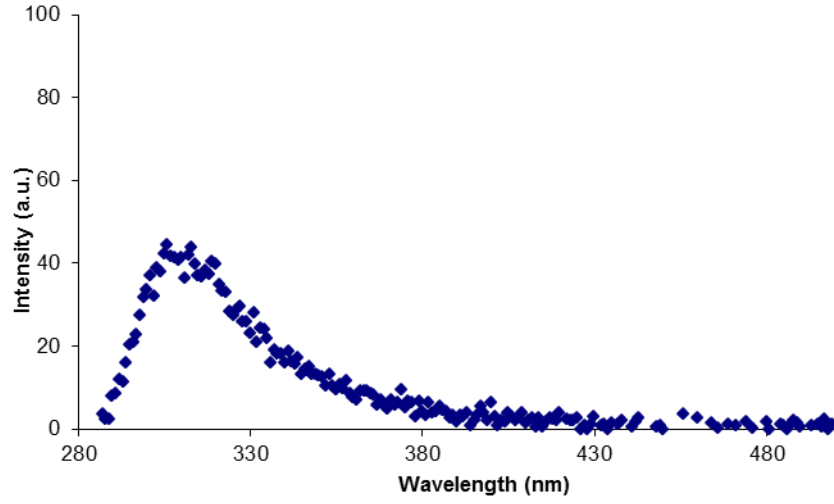
Sentezi gerçekleştirilen fosfazen bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini incelemek için UV-Vis ve floresans spektrofotometresi kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin floresans spektrumlarının elde edilmesinde en uygun çözücünün THF olduğu görüldü.



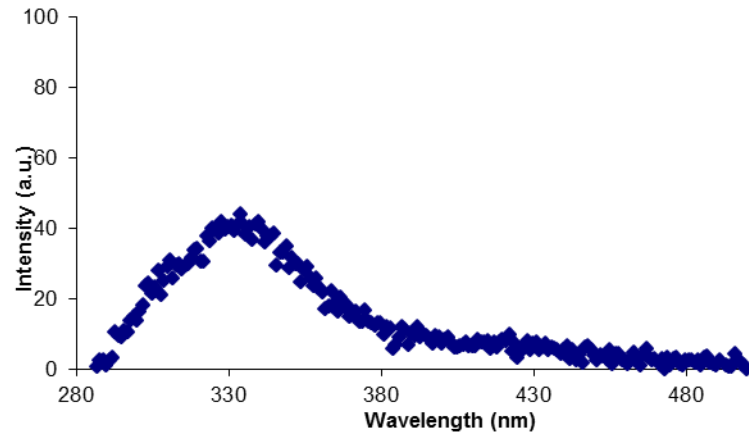
Spektrum 5.28: Bileşik **4a**'nin THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu.
($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 277$ nm).



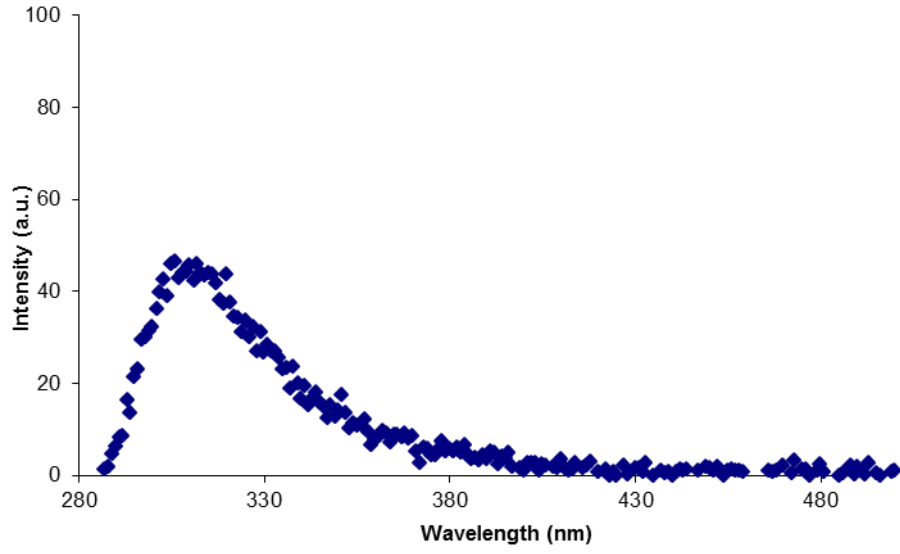
Spektrum 5.29: Bileşik **4b**'nin THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu
($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 277$ nm).



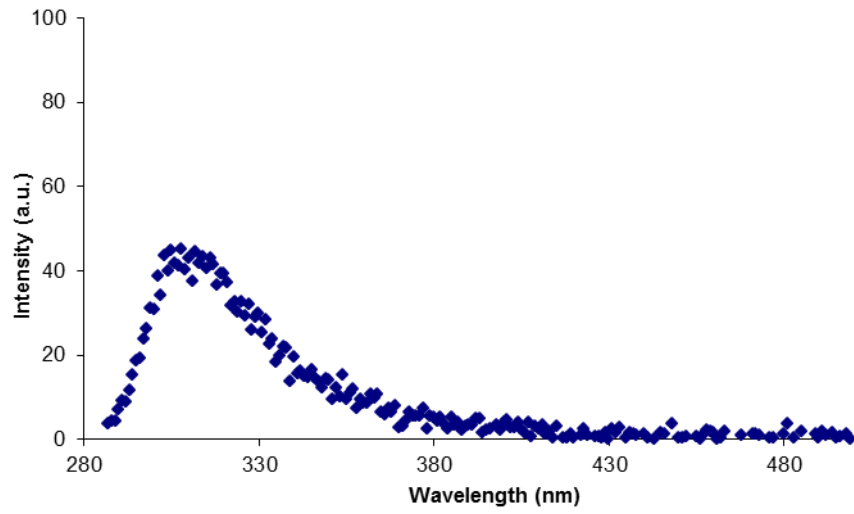
Spektrum 5.30: Bileşik **5a**'nın THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu
($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 277$ nm).



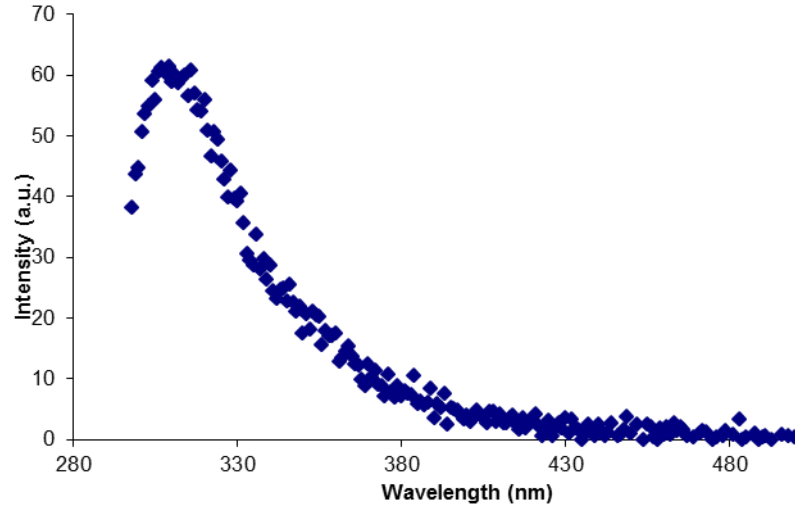
Spektrum 5.31: Bileşik **5b**'nin THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu
($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{\text{ex}} = 277$ nm).



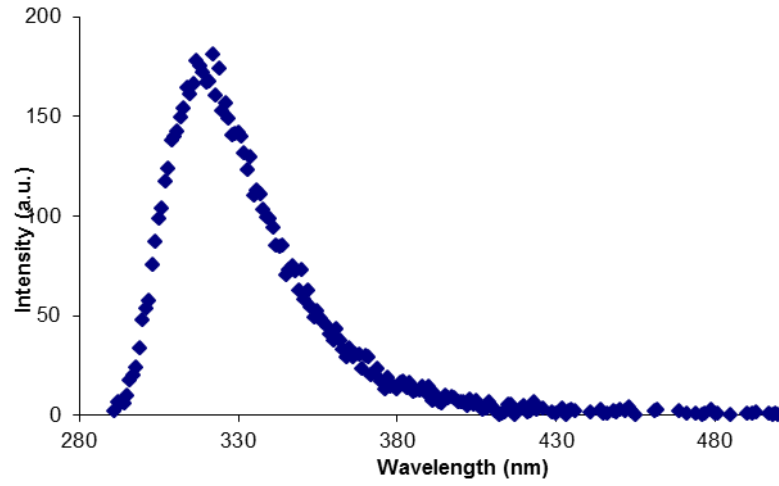
Spektrum 5.32: Bileşik **6a**'nın THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu
($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 277$ nm).



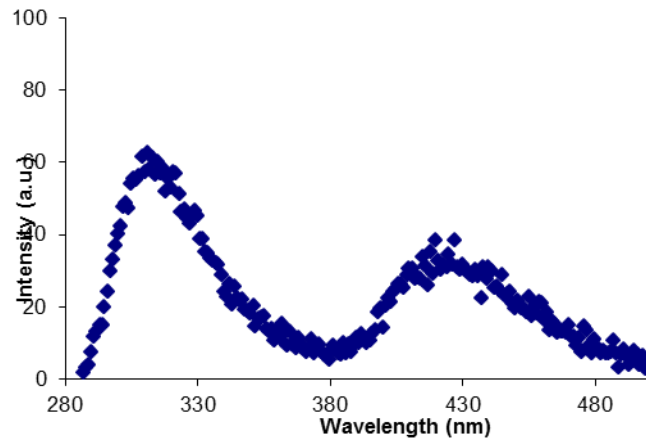
Spektrum 5.33: Bileşik **6b**'nin THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu
($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 298$ nm).



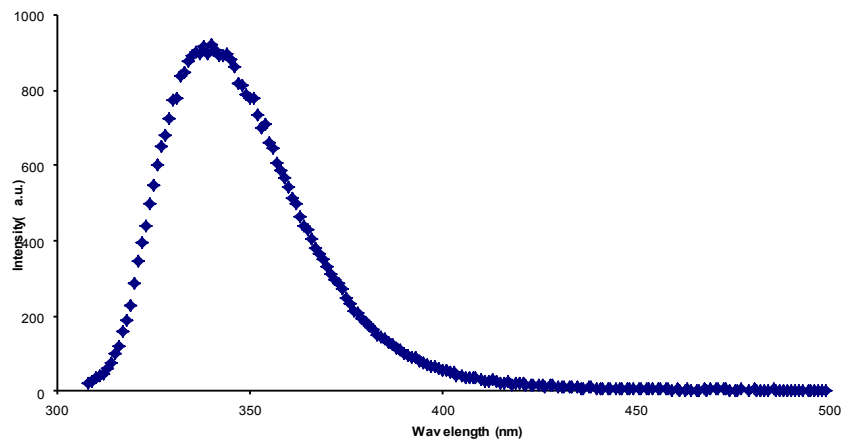
Spektrum 5.34: Bileşik 7a'nın THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu
($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 288$ nm).



Spektrum 5.35: Bileşik 7b'nin THF içerisinde alınmış floresans emisyon
spektrumu ($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 277$ nm).



Spektrum 5.36: Bileşik **8**'in THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu ($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 277$ nm).



Spektrum 5.37: 4-izopropilanilin bileşiğinin THF içerisinde alınmış floresans emisyon spektrumu ($C = 1 \times 10^{-7}$ M, $\lambda_{ex} = 298$ nm).

Bileşiklerin (**4a-7a**, **4b-7b**, **8**) THF çözücüsünde floresans emisyon spektrumları incelendiğinde (Spektrum 5.28-5.36), bu bileşiklerin floresans şiddetlerinin çok düşük olduğu görüldü. Bu spektrumların değerlendirilmesi sonucunda bu bileşiklerin floresans özellik göstermedikleri anlaşıldı. 4-izopropilanilin'in floresan emisyon spektrumunun incelenmesiyle (Spektrum 5.37) bu bileşiğin THF çözücüsü içerisinde floresans şiddetinin oldukça yüksek olduğu görülür. Sonuç olarak; 4-izopropilanilin bileşiğinin siklotrifosfazen bileşiğine bağlanması sonucunda floresans değerinde bir sönümlenme meydana geldiği sonucuna varıldı.

6. SONUÇLAR

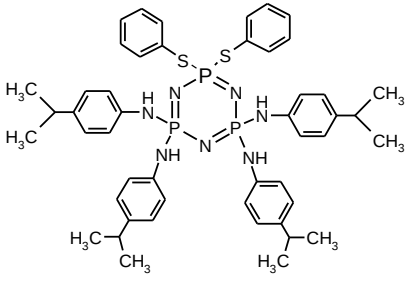
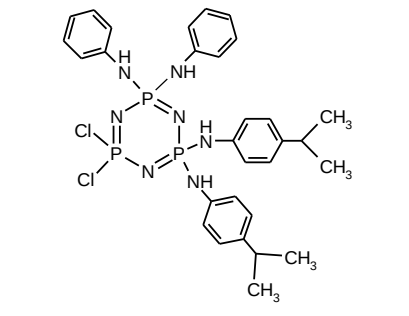
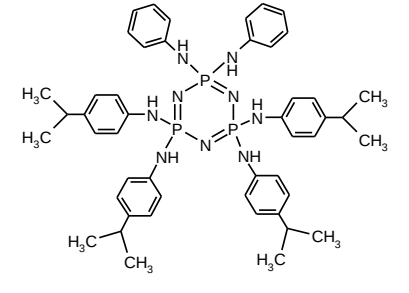
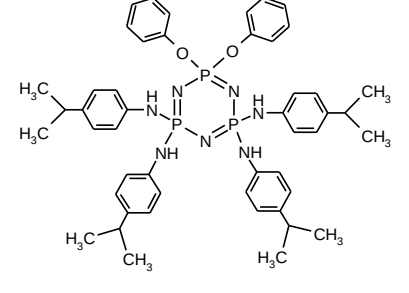
Bu tez çalışmasında ilk olarak hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer); benzen, tiyofenol ve anilin ile uygun şartlardaki reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlarda **1**, **2**, **3** bileşikler elde edildi. Elde edilen bu bileşikler ile 4-izopropilanilin'in reaksiyonları sonucunda **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **6a**, **6b**, **7a** ve **7b** bileşikler sentezlendi. Ayrıca bileşik **4b** ile fenolün reaksiyonu sonucu bileşik **8** elde edildi. Her bileşiğin yapısı elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarının incelenmesinden elde edilen veriler ile karakterize edildi. Bazı veriler Tablo 6.1'de özetlenmiştir. Ayrıca kristal yapılarının uygun olması nedeniyle **5a** ve **6b** bileşiklerinin yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile de belirlendi. Elde edilen bütün bileşikler Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P , ^1H NMR kimyasal kaymaları ve Kütle analiz sonuçları

	^{31}P NMR				^1H NMR					Kütle Sonucu	
	ppm			Spin sistemi	4-izopropilaniline ait aromatik pikler	-CH ₃	-CH	-NH	Süstitüente ait aromatik pikler	Teorik	Sonuç
	>PCl ₂	>PX ₂	>P(NHR) ₂								
4a	21.76		-1.86	A ₂ X	d; 7.11 d; 7.00	d; 1.21	d; 2.85	4.99		543	546.7
4b	24.35		0.98	AX ₂	m; 6.96 m; 6.91	m; 1.13	m; 2.75	4.89		741	745.2
5a	21.14	19.47	-0.77	AMX	d; 7.02 d; 6.99	d; 1.20	m; 2.82	5.03	m; 7.74 m; 7.46 m; 7.37	627	626.1
5b		19.25	2.39	AX ₂	m; 6.98 m; 6.93	m; 1.19	m; 2.80	-	m; 7.62 m; 7.36 m; 7.22	825	824.4
6a	21.46	45.95	-1.47	AMX	d; 6.95 d; 6.76	d; 1.11	m; 2.73	4.42	m; 7.46 m; 7.29 m; 7.19	691	692.6
6b		45.64	1.57	AX ₂	m; 6.99 m; 6.90	m; 1.20	m; 2.82	-	m; 7.40 m; 7.31 m; 7.13	889	890.8
7a	24.15	0.66	0.99	ABX	d; 6.99 d; 7.03	d; 1.19	m; 2.82	5.14 5.06	m; 7.17 m; 7.04 m; 6.93	657	658.7
7b		4.48	4.79	AB ₂	m; 6.97 m; 6.97	m; 1.20	m; 2.80	5.07 4.99	m; 7.10 m; 7.00 m; 6.87	855	857.3
8		24.62	1.13	AX ₂	m; 6.96 m; 6.90	m; 1.19	m; 2.75	4.88	m; 7.18 m; 7.11 m; 7.02	857	859.3

Tablo 6.2. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formülü	Görünüşü ve Erime Noktası	Yapısı
1	4a	$C_{18}H_{24}Cl_4N_5P_3$	Beyaz Katı 161°C	
2	4b	$C_{36}H_{48}Cl_2N_7P_3$	Beyaz Katı 212°C	
3	5a	$C_{30}H_{34}Cl_2N_5P_3$	Kristal 155°C	
4	5b	$C_{48}H_{58}N_7P_3$	Beyaz Katı 212°C	
5	6a	$C_{30}H_{34}Cl_2N_5P_3S_2$	Yağimsı	

6	6b	$C_{48}H_{58}N_7P_3S_2$	Kristal 207°C	
7	7a	$C_{30}H_{36}Cl_2N_7P_3$	Beyaz Katı 209°C	
8	7b	$C_{48}H_{60}N_9P_3$	Beyaz Katı 129°C	
9	8	$C_{48}H_{58}N_7O_2P_3$	Yağimsı	

KAYNAKLAR

1. Acock, K.G., Shaw, R.A., Wells, F.B.G., *J. Chem. Soc.*, 121-130, **1964**
2. Allcock, H.R.; *Phosphorus- Nitrogen Compounds*, Academic Press, Newyork, **1972**
3. Allen, C.W., *Chem.Rev.*, 91, 119-135, **1991**
4. Audrieth, F., Toy, A.D.F., Steinman, R.; *Chem. Rev.*, 32, 109, **1943**
5. Bai, Y., Wang, X., Wu, D.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, 15064-15074, **2012**
6. Bešli, S., Durmuş, M., İbişoğlu, H., Kılıç, A., Yüksel, F.; *Polyhedron*, 29, 2609-2618, **2010**
7. Bode, H., Bütow, K., Lienau, G.; *Chem. Ber*, 81, 547, **1948**
8. Breza, M.; *Polyhedron*, 19, 389, **2000**
9. Brockway, L.O., and Bright, W.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1551, **1943**
10. Chandrasekhar, V., Nagendran, S.; *Chem.Soc.Rev.* 30, 193-203, **2001**
11. Corbridge, D.E.C.; *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds*, (Elsevier), 333-365, **1974**
12. Çoşut, B., Yeşilot, S.; *Polyhedron* 35 , 101-107, **2012**
13. Demirer, S.; *Dimetilamin Türevi Siklofosfazen Bileşiklerinin Kiral Konfigürasyonlarının İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yük.Tek.Ens., **2009**
14. Elmas, G., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Açık, L., DaL, H., Ramazanoğlu N., Koç, L.Y.; *Inorg.Chem.*, 51, 12841-12856, **2012**
15. Gleria, M., De Jaeger, R.; *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, Nova Publishers, **2004**.
16. Ilia, G.; *Polym.Adv.Technol.*, 20, 707-722, **2009**
17. Jia, L., Liu, M., Cicco, A.D., Albouy, P.A., Brissault, B., Penelle, J., Boileau, S., Barbier, V., Li, M.H.; *Langmuir*, 28, 11215-11224, **2012**
18. Krishnamurty, S.S., Lingley, D.J.; Shaw, R.A., And Woods, M.; *Phosphorus Sulfur*, 4, 379-382, **1978**
19. Liebig, A.; *Ann. Chem.*, 11, 139, **1834**

20. Luten, J., Steenbergen, M.J., Lok, M.C., Graaff, A.M.; Nostrum, C.F.; Talsma, H.; Hennink, W.E.; *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 33, 241-251, **2008**
21. Meyer, K.H., Lotmar, W., Pankow, G.W.; *Helv. Chim. Acta.*, 19, 930, **1936**
22. Ottmann, G., Lederle, H., Kober, E.; *Ind. Eng., Prod. Res. Develop.* 5, 202, **1966**
23. Rivals, F., Steiner, A.; *Z.Anorg. Chem.*, 629, 139-146, **2003**
24. Rose, H.; *Ann. Chem.*, 11, 131, **1834**
25. Sazhin, S.V., Harrup, M.K., Gering K.L.; *Journal of Power Sources* 196, 3433-3438, **2011**
26. Schrögel, P., Hoping, M., Kowalsky, W., Hunze, A., Wagenblast, G., Lennartz, C., Strohmriegl, P.; *Chem.Mater.* 23, 4947-4953, **2011**,
27. Shaw R.A., Carroll, A.P.; *J.Chem.Soc.*, 914-921, **1966**
28. Shaw R.A., Desai V.B., Smith B. C.; *Journal of the Chemical Society. (A)*, 2023-2025, **1970**
29. Singler, R.E., Gomba, F.J., Chapter 14.Phosphazenes, *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants Chemistry and Techmology*, Edited by L.R. Rudnick, CRC Press, **2005**
30. Stokes, H.N.; *Chem. Ber.* **1895**
31. Şahin, Ş.; *Spiran Köprülü Siklofosfazen Bileşiklerinin Sentezi ve Stereokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Gebze Yük.Tek.Ens., **2008**
32. Visalakshi, R., Ranganathan, T.N., Rao, G.S., Muralidharan, K.V., *Current Science*, 51, 508-510, **1982**

ÖZGEÇMİŞ

Şükriye EFENDİ 1984 yılında Gebze’ de doğdu. İlköğrenimini Gebze’de Fevzi Çakmak İlköğretim Okulu’nda bitirdikten sonra, liseyi 2002 yılında Gebze Anibal Anadolu Lisesi’nde tamamladı.

2003 yılında Muğla Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2007 yılında lisans programından mezun oldu.

2009 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.

Ek.1. Bileşik 5a'nın Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Tablo 1. Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Molekül Formülü	C ₃₀ H ₃₄ Cl ₂ N ₅ P ₃
Molekül Ağırlığı	628.43
T(K)	120(2)
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	C2/c
a (Å)	18.9842(9)
b (Å)	29.5057(14)
c (Å)	11.6680(6)
β (°)	100.851(2)
V (Å³)	6418.9(5)
Z	8
Yoğunluk	1.301
μ (mm⁻¹)	0.380
F (000)	2624
Crystal size	0.21x0.27x0.43
θ_{max} (°)	28.31
Ref. Collected	29890
Indep. Ref.	7978
R(int)	0.0261
parameter	
R (F²>2σF²)	0.0361
wR (all data)	0.0985
Goodness-of-fit on F²	1.029
Δρ max / min (eÅ⁻³)	1.342/-0.549

Tablo 2. Bağ Uzunlukları [Å] ve Bağ Açıları [°].

P1-N1	1.5932(14)	C24-C25	1.390(2)
P1-N3	1.6218(14)	C24-H24	0.95
P1-C7	1.7990(17)	C25-C29	1.393(3)
P1-C1	1.8006(17)	C25-C26	1.521(2)
P2-N1	1.5906(14)	C26-C28	1.499(4)
P2-N2	1.6256(14)	C26-C27	1.548(4)
P2-N4	1.6501(14)	C26-H26	1.0
P2-N5	1.6512(13)	C27-H27A	0.98
P3-N3	1.5664(14)	C27-H27B	0.98
P3-N2	1.5744(13)	C27-H27C	0.98
P3-C12	2.0157(6)	C28-H28A	0.98
P3-C11	2.0315(6)	C28-H28B	0.98
N4-C13	1.436(2)	C28-H28C	0.98
N4-H1	0.864(9)	C29-C30	1.387(2)
N5-C22	1.410(2)	C29-H29	0.95
N5-H2	0.860(9)	C30-H30	0.95
C1-C2	1.387(2)	N1-P1-N3	116.34(7)
C1-C6	1.398(2)	N1-P1-C7	108.93(8)
C2-C3	1.398(3)	N3-P1-C7	109.56(8)
C2-H3	0.95	N1-P1-C1	109.86(7)
C3-C4	1.378(4)	N3-P1-C1	107.01(8)
C3-H4	0.95	C7-P1-C1	104.48(7)
C4-C5	1.379(3)	N1-P2-N2	116.21(7)
C4-H5	0.95	N1-P2-N4	115.06(7)
C5-C6	1.389(3)	N2-P2-N4	102.96(7)
C5-H6	0.95	N1-P2-N5	103.05(7)
C6-H7	0.95	N2-P2-N5	113.64(7)
C7-C12	1.391(2)	N4-P2-N5	105.80(7)
C7-C8	1.397(2)	N3-P3-N2	121.52(7)
C8-C9	1.387(3)	N3-P3-C12	108.88(6)
C8-H8	0.95	N2-P3-C12	108.12(5)
C9-C10	1.382(3)	N3-P3-C11	108.28(6)
C9-H9	0.95	N2-P3-C11	108.81(6)
C10-C11	1.384(3)	C12-P3-C11	98.87(3)
C10-H10	0.95	P2-N1-P1	124.47(9)
C11-C12	1.394(3)	P3-N2-P2	120.32(8)
C11-H11	0.95	P3-N3-P1	120.52(9)
C12-H12	0.95	C13-N4-P2	120.27(11)
C13-C14	1.392(2)	C13-N4-H1	115.7(14)
C13-C21	1.398(2)	P2-N4-H1	114.3(14)
C14-C15	1.389(2)	C22-N5-P2	131.09(11)
C14-H14	0.95	C22-N5-H2	116.8(14)
C15-C16	1.395(2)	P2-N5-H2	112.0(14)
C15-H1	0.95	C2-C1-C6	119.88(16)
C16-C20	1.398(2)	C2-C1-P1	121.96(14)
C16-C17	1.518(2)	C6-C1-P1	118.15(13)
C17-C19	1.528(3)	C1-C2-C3	119.26(19)
C17-C18	1.531(3)	C1-C2-H3	120.4
C17-H17	1.0	C3-C2-H3	120.4
C18-H18A	0.98	C4-C3-C2	120.7(2)
C18-H18B	0.98	C4-C3-H4	119.7
C18-H18C	0.98	C2-C3-H4	119.7
C19-H19A	0.98	C3-C4-C5	120.15(19)
C19-H19B	0.98	C3-C4-H5	119.9
C19-H19C	0.98	C5-C4-H5	119.9
C20-C21	1.390(2)	C4-C5-C6	120.1(2)
C20-H20	0.95	C4-C5-H6	120.0
C21-H21	0.95	C6-C5-H6	120.0
C22-C23	1.390(2)	C5-C6-C1	119.98(19)
C22-C30	1.396(2)	C5-C6-H7	120.0
C23-C24	1.393(2)	C1-C6-H7	120.0
C23-H23	0.95	C12-C7-C8	119.46(16)

C12-C7-P1	120.41(13)	C25-C26-C27	111.14(18)
C8-C7-P1	120.13(14)	C28-C26-H26	109.0
C9-C8-C7	119.9(2)	C25-C26-H26	109.0
C9-C8-H8	120.0	C27-C26-H26	109.0
C7-C8-H8	120.0	C26-C27-H27A	109.5
C10-C9-C8	120.37(19)	C26-C27-H27B	109.5
C10-C9-H9	119.8	H27A-C27-H27B	109.5
C8-C9-H9	119.8	C26-C27-H27C	109.5
C9-C10-C11	120.20(18)	H27A-C27-H27C	109.5
C9-C10-H10	119.9	H27B-C27-H27C	109.5
C11-C10-H10	119.9	C26-C28-H28A	109.5
C10-C11-C12	119.80(19)	C26-C28-H28B	109.5
C10-C11-H1	120.1	H28A-C28-H28B	109.5
C12-C11-H11	120.1	C26-C28-H28C	109.5
C7-C12-C11	120.23(17)	H28A-C28-H28C	109.5
C7-C12-H12	119.9	H28B-C28-H28C	109.5
C11-C12-H12	119.9	C30-C29-C25	121.38(16)
C14-C13-C21	119.07(15)	C30-C29-H29	119.3
C14-C13-N4	120.83(14)	C25-C29-H29	119.3
C21-C13-N4	120.10(14)	C29-C30-C22	120.54(16)
C15-C14-C13	120.31(15)	C29-C30-H30	119.7
C15-C14-H14	119.8	C22-C30-H30	119.7
C13-C14-H14	119.8		
C14-C15-C16	121.48(15)		
C14-C15-H15	119.3		
C16-C15-H15	119.3		
C15-C16-C20	117.62(15)		
C15-C16-C17	121.00(15)		
C20-C16-C17	121.26(15)		
C16-C17-C19	113.16(15)		
C16-C17-C18	109.26(15)		
C19-C17-C18	110.57(16)		
C16-C17-H17	107.9		
C19-C17-H17	107.9		
C18-C17-H17	107.9		
C17-C18-H18A	109.5		
C17-C18-H18B	109.5		
H18A-C18-H18B	109.5		
C17-C18-H18C	109.5		
H18A-C18-H18C	109.5		
H18B-C18-H18C	109.5		
C17-C19-H19A	109.5		
C17-C19-H19B	109.5		
H19A-C19-H19B	109.5		
C17-C19-H19C	109.5		
H19A-C19-H19C	109.5		
H19B-C19-H19C	109.5		
C21-C20-C16	121.56(15)		
C21-C20-H20	119.2		
C16-C20-H20	119.2		
C20-C21-C13	119.96(15)		
C20-C21-H21	120.0		
C13-C21-H21	120.0		
C23-C22-C30	118.93(15)		
C23-C22-N5	122.97(14)		
C30-C22-N5	118.10(14)		
C22-C23-C24	119.54(15)		
C22-C23-H23	120.2		
C24-C23-H23	120.2		
C25-C24-C23	122.32(16)		
C25-C24-H24	118.8		
C23-C24-H24	118.8		
C24-C25-C29	117.26(15)		
C24-C25-C26	121.42(17)		
C29-C25-C26	121.31(17)		
C28-C26-C25	111.63(19)		
C28-C26-C27	107.1(2)		

Ek.2. Bileşik 6b'nin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Tablo 1. Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Molekül Formülü	C ₄₈ H ₅₈ N ₇ P ₃ S ₂
Molekül Ağırlığı	890.04
T(K)	120(2)
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay grubu	P-1
a (Å)	12.2067(7)
b (Å)	13.4508(8)
c (Å)	16.3160(10)
α (°)	70.953(4)
β (°)	76.783(4)
γ (°)	72.268(4)
V (Å³)	2387.0(2)
Z	2
Yoğunluk	1.301
μ (mm⁻¹)	0.380
F(000)	944
Crystal size	0.21x0.27x0.43
$\theta_{\max}$ (°)	25.03
Ref. Collected	27132
Indep. Ref.	8429
R(int)	0.0660
Parameter	371
R ($F^2 > 2\sigma F^2$)	0.0501
wR (all data)	0.1265
Goodness-of-fit on F²	1.031
$\Delta\rho$ max / min (eÅ⁻³)	0.471/-0.578

Tablo 2. Bağ Uzunlukları [$\text{\AA}$] ve Bağ Aıları [$^\circ$].

P1-N3	1.585(3)	C18-H18C	0.98
P1-N1	1.594(3)	C19-H19A	0.98
P1-S2	2.0877(11)	C19-H19B	0.98
P1-S1	2.0915(12)	C19-H19C	0.98
P2-N1	1.595(2)	C20-C21	1.381(4)
P2-N2	1.600(3)	C20-H20	0.95
P2-N5	1.650(3)	C21-H21	0.95
P2-N4	1.652(3)	C22-C23	1.389(4)
P3-N3	1.590(2)	C22-C30	1.396(4)
P3-N2	1.594(3)	C23-C24	1.387(4)
P3-N7	1.658(3)	C23-H23	0.95
P3-N6	1.662(3)	C24-C25	1.394(4)
N4-C13	1.412(4)	C24-H24	0.95
N4-H1	0.861(10)	C25-C29	1.393(4)
N5-C22	1.408(4)	C25-C26	1.511(4)
N5-H2	0.868(10)	C26-C28	1.528(5)
N6-C31	1.416(4)	C26-C27	1.536(4)
N6-H3	0.865(10)	C26-H26	1.0
N7-C40	1.416(4)	C27-H27A	0.98
N7-H4	0.865(10)	C27-H27B	0.98
S1-C1	1.774(3)	C27-H27C	0.98
S2-C7	1.791(3)	C28-H28A	0.98
C1-C2	1.388(4)	C28-H28B	0.98
C1-C6	1.396(5)	C28-H28C	0.98
C2-C3	1.375(5)	C29-C30	1.388(4)
C2-H5	0.95	C29-H29	0.95
C3-C4	1.386(6)	C30-H30	1.384(4)
C3-H6	0.95	C31-C39	1.387(4)
C4-C5	1.378(5)	C32-C33	1.394(4)
C4-H7	0.95	C32-H32	0.95
C5-C6	1.379(5)	C33-C34	1.378(4)
C5-H8	0.95	C33-H33	0.95
C6-H9	0.95	C34-C38	1.392(5)
C7-C12	1.385(5)	C34-C35	1.523(5)
C7-C8	1.389(4)	C35-C37	1.524(5)
C8-C9	1.377(5)	C35-C36	1.529(5)
C8-H10	0.95	C35-H35	1.0
C9-C10	1.381(5)	C36-H36A	0.98
C9-H11	0.95	C36-H36B	0.98
C10-C11	1.381(5)	C36-H36C	0.98
C10-H12	0.95		
C11-C12	1.388(5)	C37-H37A	0.98
C11-H13	0.95	C37-H37B	0.98
C12-H14	0.95	C37-H37C	0.98
C13-C14	1.397(4)	C38-C39	1.387(4)
C13-C21	1.398(4)	C38-H38	0.95
C14-C15	1.387(4)	C39-H39	0.95
C14-H15	0.95	C40-C48	1.380(4)
C15-C16	1.391(4)	C40-C41	1.394(4)
C15-H16	0.95	C41-C42	1.386(4)
C16-C20	1.394(5)	C41-H41	0.95
C16-C17	1.518(5)	C42-C43	1.387(4)
C17-C19	1.513(6)	C42-H42	0.95
C17-C18	1.520(5)	C43-C47	1.398(4)
C17-H17	1.0	C43-C44	1.519(4)
C18-H18A	0.98	C44-C45	1.523(5)
C18-H18B	0.98	C44-C46	1.537(5)
		C44-H44	1.0
		C45-H45A	0.98

C45-H45B	0.98	C4-C5-C6	120.4(4)
C45-H45C	0.98	C4-C5-H8	119.8
C46-H46A	0.98	C6-C5-H8	119.8
C46-H46B	0.98	C5-C6-C1	119.6(3)
C46-H46C	0.98	C5-C6-H9	120.2
C47-C48	1.381(4)	C1-C6-H9	120.2
C5-C4-H7	119.9	C12-C7-C8	120.1(3)
C3-C4-H7	119.9		
C47-H47	0.95	C12-C7-S2	119.6(3)
C48-H48	0.95	C8-C7-S2	120.3(3)
N3-P1-N1	117.57(13)	C9-C8-C7	119.9(3)
N3-P1-S2	108.66(10)	C9-C8-H1	120.1
N1-P1-S2	112.86(11)	C7-C8-H10	120.1
N3-P1-S1	111.94(11)	C8-C9-C10	120.4(3)
N1-P1-S1	102.79(10)	C8-C9-H11	119.8
S2-P1-S1	101.79(5)	C10-C9-H11	119.8
N1-P2-N2	116.48(13)	C9-C10-C11	119.9(3)
N1-P2-N5	113.30(14)	C9-C10-H12	120.1
N2-P2-N5	104.77(13)	C11-C10-H12	120.1
N1-P2-N4	107.28(13)	C10-C11-C12	120.3(3)
N2-P2-N4	112.07(13)	C10-C11-H13	119.9
N5-P2-N4	102.08(13)	C12-C11-H13	119.9
N3-P3-N2	118.50(13)	C7-C12-C11	119.5(3)
N3-P3-N7	102.70(13)	C7-C12-H14	120.2
N2-P3-N7	112.39(13)	C11-C12-H14	120.2
N3-P3-N6	111.75(14)	C14-C13-C21	117.5(3)
N2-P3-N6	104.76(13)	C14-C13-N4	123.1(3)
N7-P3-N6	106.30(13)	C21-C13-N4	119.4(3)
P1-N1-P2	112.97(16)	C15-C14-C13	120.7(3)
P3-N2-P2	121.85(15)	C15-C14-H15	119.7
P1-N3-P3	121.46(16)	C13-C14-H15	119.7
C13-N4-P2	125.7(2)	C14-C15-C16	122.2(3)
C13-N4-H1	115.(2)	C14-C15-H16	118.9
P2-N4-H1	113.(2)	C16-C15-H16	118.9
C22-N5-P2	130.6(2)	C15-C16-C20	116.5(3)
C22-N5-H2	118.(2)	C15-C16-C17	122.8(3)
P2-N5-H2	111.(2)	C20-C16-C17	120.6(3)
C31-N6-P3	126.2(2)	C19-C17-C16	110.5(3)
C31-N6-H3	118.(2)	C19-C17-C18	110.5(4)
P3-N6-H3	111.(2)	C16-C17-C18	113.4(3)
C40-N7-P3	127.1(2)	C19-C17-H17	107.4
C40-N7-H4	117.(2)	C16-C17-H17	107.4
P3-N7-H4	109.(2)	C18-C17-H17	107.4
C1-S1-P1	101.96(11)	C17-C18-H18A	109.5
C7-S2-P1	96.31(10)	C17-C18-H18B	109.5
C2-C1-C6	119.6(3)	H18A-C18-H18B	109.5
C2-C1-S1	119.3(3)	C17-C18-H18C	109.5
C6-C1-S1	121.1(2)	H18A-C18-H18C	109.5
C3-C2-C1	120.5(4)	H18B-C18-H18C	109.5
C3-C2-H5	119.8(5)	C17-C19-H19A	109.5
C1-C2-H5	119.8	C17-C19-H19B	109.5
C2-C3-C4	119.7(4)	H19A-C19-H19B	109.5
C2-C3-H6	120.1	C17-C19-H19C	109.5
C4-C3-H6	120.1	H19A-C19-H19C	109.5
C5-C4-C3	120.3(4)		

H19B-C19-H19C	109.5	C35-C36-H36A	109.5
C21-C20-C16	122.2(3)	C35-C36-H36B	109.5
C21-C20-H20	118.9	H36A-C36-H36B	109.5
C16-C20-H20	118.9	C35-C36-H36C	109.5
C20-C21-C13	120.9(3)	H36A-C36-H36C	109.5
C20-C21-H21	119.5	H36B-C36-H36C	109.5
C13-C21-H21	119.5	C35-C37-H37A	109.5
C23-C22-C30	118.6(3)	C35-C37-H37B	109.5
C23-C22-N5	122.6(3)	H37A-C37-H37B	109.5
C30-C22-N5	118.8(3)	C35-C37-H37C	109.5
C24-C23-C22	119.7(3)	H37A-C37-H37C	109.5
C24-C23-H23	120.1	H37B-C37-H37C	109.5
C22-C23-H23	120.1	C39-C38-C34	121.8(3)
C23-C24-C25	122.8(3)	C39-C38-H38	119.1
C23-C24-H24	118.6	C34-C38-H38	119.1
C25-C24-H24	118.6	C38-C39-C31	119.8(3)
C29-C25-C24	116.4(3)	C38-C39-H39	120.1
C29-C25-C26	123.9(3)	C31-C39-H39	120.1
C24-C25-C26	119.6(3)	C48-C40-C41	118.8(3)
C25-C26-C28	114.6(3)	C48-C40-N7	119.5(3)
C25-C26-C27	109.3(3)	C41-C40-N7	121.6(3)
C28-C26-C27	109.8(3)	C42-C41-C40	119.5(3)
C25-C26-H26	107.6	C42-C41-H41	120.3
C28-C26-H26	107.6	C40-C41-H41	120.3
C27-C26-H26	107.6	C41-C42-C43	122.4(3)
C26-C27-H27A	109.5	C41-C42-H42	118.8
C26-C27-H27B	109.5	C43-C42-H42	118.8
H27A-C27-H27B	109.5	C42-C43-C47	116.9(3)
C26-C27-H27C	109.5	C42-C43-C44	122.0(3)
H27A-C27-H27C	109.5	C47-C43-C44	121.0(3)
H27B-C27-H27C	109.5	C43-C44-C45	110.5(3)
C26-C28-H28A	109.5	C43-C44-C46	111.5(3)
C26-C28-H28B	109.5	C45-C44-C46	111.1(3)
H28A-C28-H28B	109.5)	C43-C44-H44	107.9
C26-C28-H28C	109.5	C45-C44-H44	107.9
H28A-C28-H28C	109.5	C46-C44-H44	107.9
H28B-C28-H28C	109.5	C44-C45-H45A	109.5
C30-C29-C25	121.8(3)	C44-C45-H45B	109.5
C30-C29-H29	119.1	H45A-C45-H45B	109.5
C25-C29-H29	119.1	C44-C45-H45C	109.5
C29-C30-C22	120.5(3)	H45A-C45-H45C	109.5
C29-C30-H30	119.7	H45B-C45-H45C	109.5
C22-C30-H30	119.7	C44-C46-H46A	109.5
C32-C31-C39	119.0(3)	C44-C46-H46B	109.5
C32-C31-N6	120.2(3)	H46A-C46-H46B	109.5
C39-C31-N6	120.8(3)	C44-C46-H146C	109.5
C31-C32-C33	120.4(3)	H46A-C46-H46C	109.5
C31-C32-H32	119.8	H46B-C46-H46C	109.5
C33-C32-H32	119.8	C48-C47-H47	119.4
C34-C33-C32	121.3(3)	C43-C47-H47	119.4
C34-C33-H33	119.3	C40-C48-C47	121.1(3)
C32-C33-H33	119.3	C40-C48-H48	119.5
C33-C34-C38	117.6(3)	C47-C48-H48	119.5
C33-C34-C35	121.4(3)		
C38-C34-C35	121.0(3)		
C34-C35-C37	111.0(3)		
C34-C35-C36	111.6(3)		
C37-C35-C36	110.9(3)		
C34-C35-H35	107.7		
C37-C35-H35	107.7		
C36-C35-H35	107.7		
C48-C47-C43	121.1(3)		

