**T.C.**

**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# *N,N*-SPİRO KÖPRÜLÜ BİS-SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİĞİNİN FENOL İLE REAKSİYONLARI

**HAKAN CANTÜRK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2016**

**T.C.**
**GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# *N,N*-SPİRO KÖPRÜLÜ BİS-SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİĞİNİN FENOL İLE REAKSİYONLARI

**HAKAN CANTÜRK**
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMANI
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

**GEBZE**
**2016**

**T.R.**

**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**

**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

# THE REACTIONS OF *N,N*-SPIRO BRIDGED BIS-CYCLOTRIPHOSPHAZENE COMPOUND WITH PHENOL

**HAKAN CANTÜRK**

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. SERAP BEŞLİ

**GEBZE**

**2016**

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

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Hakan CANTÜRK'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

| | |
|---|---|
| ÜYE (TEZ DANIŞMANI) | : Prof. Dr. Serap BEŞLİ |
| ÜYE | : Prof. Dr. Aylin USLU |
| ÜYE | : Prof. Dr. Hakan DAL |

**ONAY**

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

# ÖZET

Bu çalışma kapsamında *N,N*-spiro bissiklotrifosfazen bileşiğinin (3) nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilerek, elde edilen ürünlerin stereojenik özellikleri incelendi.

İlk olarak siklotrifosfazen bileşiğinin (1) hekzil amin ile 1:1 oranında reaksiyonu gerçekleştirildi ve mono-aminosiklotrifosfazen (2) bileşiği elde edildi. 2 Bileşiğinin NaH ile kuru THF içerisinde deprotonasyon reaksiyonu sonucu *N,N*-spiro bissiklotrifosfazen bileşiği (3) sentezlendi.

Hazırlanan başlangıç bileşiği (3) mono fonksiyonlu bir alkol olan fenol ile farklı mol oranlarında (1:1, 1:1.7, 1:2, 1:2.1) oranlarında ve farklı reaksiyon şartlarında etkileştirildi. Reaksiyonlar sonunda, iki ve ya dört eşdeğer kiral merkeze sahip 4-10 bileşikleri elde edildi. Ayrıca 3 bileşiğinin difonksiyonlu bir ligand olan 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kuru THF içerisinde, NaH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonları ile mono-spiro (11), *trans* di-spiro (12), tri-spiro (13), tetraspiro (14) ve ansa köprülü bileşik (15) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, kütle spektrometresi, $^{1}H$ ve $^{31}P$ NMR spektroskopisi, HPLC teknikleri kullanılarak belirlendi. Ayrıca uygun kristali elde edilen 7 ve 15 bileşiklerinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniğiyle belirlendi.

**Anahtar Kelimeler: Siklotrifosfazen, Kristal Yapı, Spiro, Köprülü, fenol, 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol.**

# SUMMARY

In this study, the nucleophilic substitution reactions of *N,N*-spiro bridged octachlorobiscyclotriphosphazene compound (3) were done and stereogenic properties of obtained products were investigated.

Firstly, hexachlorocyclotriphosphazane (trimer) (1) was reacted with hexylamine and 2-hexylamino-2,4,4,6,6 pentachlorocyclotriphosphazene compound (2) was obtained. The de-protonation reaction in presence of NaH of compound 2 was gave compound 3.

Compound 3 was reacted with phenol which is a mono functional alcohol in different mole ( 1:1, 1:1,7, 1:2,1) and different reaction conditions. These reactions lead to formation of compounds 4-10 which are having two or four sterogenic centers. In addition, the reactions of the compound 3 in two stoichiometries (1:1 and 1:2) with the sodium derivative of the 2,2,3,3,4,4-1,5-pentandiol in THF solution produced five products, the mono-spiro derivative (11), *trans* di-spiro derivative (12), tri-spiro derivative (13), tetra-spiro derivative (14) and ansa bridge derivative (15). The structures of these products were determined by elemental analysis, mass spectrometry, high performance liquid chromotography (HPLC), $^{1}H$, $^{31}P$ NMR spectroscopies. The molecular crystall structures of compounds 7 and 15 were also determined X-ray crystallography.

**Key Words: Cyclotriphosphazene, Crystal structure, Spiro, Bridged, phenol, 2,2,3,3,4,4-hexafluoropentandiol.**

# TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yapabilmem için her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren, sabrını, güler yüzünü hiç esirgemeyen, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Serap BEŞLİ' ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans ve lisans dönemim de yol arkadaşım olan eden, iyi kötü her dönemimde yanımda olan arkadaşım Rüştü GÜR'e ve çalışmalarda hiç bıkmadan usanmadan yardımlarını esirgemeyen özellikle tez dönemimde bilhassa yardımcı olan Ar. Gör. Ceylan MUTLU'ya, bilgi ve tecrübelerini paylaşan, yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Semih DOĞAN, Gül TEKE, Ar. Gör. Ezel ÖZTÜRK, Gürkan SAYAN ve Hasan ÜNLÜ'ye teşekkür ederim.

Manevi desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim Anorganik Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma ve diğer laboratuvarlarda çalışan değerli arkadaşlarım teşekkür ederim. Yoğun çalışmalarım sırasında bana her türlü maddi, manevi desteği veren, büyük anlayış ve sabır gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen başta annem olmak üzere ailemin tüm fertlerine en içten şükranlarımı sunarım. Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen 113Z304 numaralı TÜBİTAK Projesine teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER


| | Sayfa |
|---|---|
| ÖZET | v |
| SUMMARY | vi |
| TEŞEKKÜR | vii |
| İÇİNDEKİLER | viii |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | xi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xii |
| TABLOLAR DİZİNİ | xvii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL BİLGİLER | 3 |
| 2.1. Siklofosfazenlerin Deprotonasyon Reaksiyonları | 3 |
| 2.2. Fosfazenlerde Kiralite | 9 |
| 2.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)' in Stereokimyası | 9 |
| 2.2.2. Halkalı fosfazenlerin kiral özelliklerinin incelenmesi | 10 |
| 2.2.3. Halkalı fosfazenlerde CSA veya CSR (kiral kaydırıcı reaktifler) ilave edilmiş $^{31}$P NMR spektroskopisi | 11 |
| 2.2.4. Halkalı fosfazenlerde HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) uygulaması | 12 |
| 2.2.5. *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen (3) Yapısı ve Özellikleri | 15 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM | 18 |
| 3.1. Kullanılan Materyaller | 18 |
| 3.2. Çalışma Süresince Kullanılan Cihazlar | 19 |
| 3.3. Genel İşlemler | 20 |
| 3.3.1. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması | 20 |
| 3.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması | 20 |
| 3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması | 20 |
| 3.4. Deneysel İşlemler | 21 |
| 3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) (1) ile Hekzilamin'in Reaksiyonu | 21 |

3.4.2. 2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen'in (2) NaH ile 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 22
3.4.3. *N*,*N*-spiro köprülü bis siklotrifosfazatrien ile Fenol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 23
3.4.4. *N*,*N*-spiro köprülü bis siklotrifosfazatrien ile Fenol'ün 1:1.7 Mol Oranında Reaksiyonu 24
3.4.5. *N*,*N*-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile Fenol'ün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda) 25
3.4.6. *N*,*N*-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile Fenol'ün 1:4 Mol Oranında Reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda) 26
3.4.7. N,N-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile 2,2,3,3,4,4 - hexafloropentandiol 1:1 mol oranında reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda) 27
3.4.8. *N*,*N*-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile 2,2,3,3,4,4 - hexafloropentandiol 1:2 mol oranında reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda) 28
3.5. Bulgular 29
3.5.1. 2 Bileşiğinin Yapı Analizi 29
3.5.2. 3 Bileşiğinin Yapı Analizi 32
3.5.3. 4 Bileşiğinin Yapı Analizi 35
3.5.4. 5 ve 6 İzomer Karışımının Yapı Analizi 39
3.5.5. 7 Bileşiğinin Yapı Analizi 42
3.5.6. 8 Bileşiğinin Yapı Analizi 48
3.5.7. 9 Bileşiğinin olası Yapı Analizi 52
3.5.8. 10 Bileşiğinin olası Yapı Analizi 57
3.5.9. 11 Bileşiğinin Yapı Analizi 60
3.5.10. 12 Bileşiğinin Olası Yapı Analizi 64
3.5.11. 13 Bileşiğinin Yapı Analizi 67
3.5.12. 14 Bileşiğinin Yapı Analizi 70
3.5.13. 15 Bileşiğinin Yapı Analizi 73
3.5.14. Tez Kapsamında Elde Edilen Bileşikler 78
3.5.15. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları 80
3.5.16. Elde edilen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları 81

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR 83
4.1. İki Eşdeğer Kiral Merkez İçeren Yapıların Belirlenmesi 83
4.2. Dört Eşdeğer Kiral Merkez Elde Etmek Amacıyla Gerçekleştirilen Reaksiyonlar, Elde Edilen Ürünlerin Yapı Karakterizasyonu 86

KAYNAKLAR 91
ÖZGEÇMİŞ 93
EKLER 94

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| **Simgeler ve Kısaltmalar** | | **Açıklamalar** |
|---|---|---|
| Å | : | Ångström |
| °C | : | Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi |
| δ | : | Kimyasal Kayma |
| α | : | Fonksiyonel Grubun Bağlı Olduğu İlk Atom |
| $^{1}H$ | : | Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu |
| $^{31}P$ | : | Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu |
| $Bu^{n}Li$ | : | n-bütil lityum |
| Cy | : | Siklohekzil |
| $CDCl_3$ | : | Dötero Kloroform |
| DCM | : | Diklorometan |
| $D_2O$ | : | Dötero Su |
| E.N | : | Erime Noktası |
| Hz | : | Hertz |
| $H_3PO_4$ | : | Fosforik Asit |
| J | : | Eşleşme Sabiti |
| K | : | Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi |
| $M_w$ | : | Molekül Ağırlığı |
| $M^+$ | : | Moleküler İyon |
| mmol | : | Milimol |
| NaH | : | Sodyum Hidrür |
| NMR | : | Nükleer Magnetik Rezonans |
| MALDI-TOF | : | Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi |
| THF | : | Tetrahidrofuran |
| TLC | : | İnce Tabaka Kromotografisi |
| TMS | : | Tetrametilsilan |
| GTÜ | : | Gebze Teknik Üniversitesi |

# ŞEKİLLER DİZİNİ


| **Şekil No:** | | **Sayfa** |
|---|---|---|
| 1.1: | Çeşitli fosfazen bileşikleri. | 1 |
| 2.1: | $Bu^nLi$ varlığında $(CyNH)_6P_3N_3$ bileşiğinin deprotonlanması. | 3 |
| 2.2: | $[(Me)(Ph)PN]_3$'nın trans ve cis izomerleri. | 4 |
| 2.3: | *Tran*s-$Et_3Ph_3P_3N_3$'ün (III) deprotonasyon-sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilişi. | 4 |
| 2.4: | IV bileşiğinin $PCl_3$ ile reaksiyonu. | 5 |
| 2.5 : | VI bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu. | 5 |
| 2.6: | IX bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu. | 6 |
| 2.7: | Proton koparılması-klor ayrılmasına ait reaksiyon mekanizması. | 6 |
| 2.8: | *t*-Bütilaminosiklotrifosfazenin NaH ile deprotonasyon reaksiyonu. | 7 |
| 2.9: | Tetramer bileşiğine çeşitli amin gruplarının bağlanması. | 7 |
| 2.10: | Mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin deprotonasyon reaksiyonları. | 8 |
| 2.11: | *t*-Bütilaminoheptaklorosiklotetrafosfazen bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu. | 8 |
| 2.12: | Hekzaklorosiklotrifosfazen(trimer)'in stereokimyası. | 9 |
| 2.13: | *Cis* ve *trans* 1,3-disubstitüe siklotrifosfazenin kiralitesi. | 10 |
| 2.14: | CSA ve CSR bileşiklerinin açık yapısı. | 11 |
| 2.15: | CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumları. | 12 |
| 2.16: | a) Piperazin-köprülü siklotrifosfazen bileşiğine ait HPLC kromotogramı b) Piperazin-köprülü siklotrifosfazen bileşiğine ait CD spektrumu. | 13 |
| 2.17: | Siklotrifosfazenin *trans* ve *cis* formundaki ürünlerin yapısı. | 14 |
| 2.18: | a) *Trans* (3a) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu b) Spektrumun genişletilmiş hali c) *Trans* (3a) kiral çözücü ajan (CSA) ilave edilmiş $^{31}P$ NMR spektrumu. | 14 |
| 2.19: | a) *Trans* (5a) bileşiğine ait kiral HPLC kromotogramı b) *Cis* (5b) bileşiğine ait kiral HPLC kromotogramı. | 15 |
| 2.20: | *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazene ait proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. | 16 |
| 2.21: | Bileşik 3'ün X-ray yöntemi ile belirlenmiş yapısı. | 17 |

3.1: Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) (1) ile hekzilaminin reaksiyonu. 21
3.2: 2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen'in (2) NaH ile 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu. 22
3.3: *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3) fenol ile 1:1 mol oranında reaksiyonu. 23
3.4: *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin fenol ile 1:1.7 mol oranında reaksiyonu. 24
3.5: *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin fenol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu. 25
3.6: *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin fenol ile 1:4 mol oranında reaksiyonu. 26
3.7: *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ile 1:1 mol oranında reaksiyonu. 27
3.8: *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin 2,2,3,3,4,4- hekzafloro-1,5-pentandiol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu. 28
3.9: Bileşik 2'nin yapısı. 29
3.10: 2 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 30
3.11: 2 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumu. 31
3.12: 2 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 31
3.13: 2 Bileşiğinin kütle spektrumu. 32
3.14: 3 Bileşiğinin yapısı. 32
3.15: 3 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 33
3.16: 3 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 33
3.17: 3 Bileşiğinin kütle spektrumu. 34
3.18: 3 Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 34
3.19: 4 bileşiğinin yapısı. 35
3.20: 4 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 36
3.21: 4 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 37
3.22: 4 Bileşiğine ait kütle spektrumu. 37
3.23: 4 Bileşiğine ait akiral kolon kullanılarak elde edilen HPLC kromotogramı. 38
3.24: 4 Bileşiğine ait kiral kolon kullanılarak elde edilen HPLC kromotogramı. 39
3.25: 5 ve 6 İzomer karışımının olası yapıları. 39

3.26: 5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımının proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 40
3.27: 5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımının proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 40
3.28: 5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımının kütle spektrumu. 41
3.29: 5 ve 6 nolu izomer karışımının kiral kolon kullanılarak elde edilen HPLC kromotogramı. 41
3.30: 7 bileşiğinin yapısı. 42
3.31: 7 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 43
3.32: 7 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 44
3.33: 7 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}H$ NMR spektrumu. 45
3.34: 7 Bileşiğine ait kütle spektrumu. 45
3.35: a) 7 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu, b) 7 Bileşiğinin 1:10 mol oranında CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 46
3.36: 7 bileşiğine ait *kiral*-HPLC kromotogramı. 47
3.37: Bileşik 7'nin X-ray yöntemi ile belirlenmiş yapısı. 47
3.38: 8 bileşiğinin olası yapısı. 48
3.39: 8 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 49
3.40: 8 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 49
3.41: 8 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}H$ NMR spektrumu. 50
3.42: 8 bileşiğine ait kütle spektrumu. 51
3.43: a) 8 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu, b) 8 Bileşiğinin 1:5 mol oranında CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 51
3.44: 8 Bileşiğine ait kiral-HPLC kromotogramı. 52
3.45: 9 bileşiğinin olası yapısı. 52
3.46: 9 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 53
3.47: 9 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 54
3.48: 9 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}H$ NMR spektrumu. 55
3.49: 9 bileşiğine ait kütle spektrumu. 55
3.50: a) 9 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu, b) 9 Bileşiğinin 1:5 mol oranında CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu. 56

3.51: 9 bileşiğine ait *kiral*-HPLC kromotogramı. 56
3.52: 10 bileşiğinin olası yapısı. 57
3.53: a) 10 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumu. 58
b) 10 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.
3.54: 10 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 59
3.55: Bileşik 10'nun kütle spektrumu. 59
3.56: 10 Bileşiğine ait *kiral*-HPLC kromotogramı. 60
3.57: 11 bileşiğinin yapısı. 60
3.58: 11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 61
3.59: 11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 62
3.60: 11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 63
3.61: 11 Bileşiğine ait kütle spektrumu. 63
3.62: 12 bileşiğinin olası yapısı. 64
3.63: 12 nolu bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 64
3.64: 12 nolu bileşiğinin proton ile eşlemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 65
3.65: 12 nolu bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 66
3.66: 12 nolu bileşiğinin kütle spektrumu. 66
3.67: 13 Bileşiğinin yapısı. 67
3.68: 13 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 68
3.69: 13 Bileşiğinin proton ile eşlemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 68
3.70: 13 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 69
3.71: 13 Bileşiğinin kütle spektrumu. 70
3.72: 14 Bileşiğinin yapısı. 70
3.73: 14 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}$PNMR spektrumu. 71
3.74: 14 Bileşiğine ait proton ile eşleşmiş $^{31}$PNMR spektrumu. 71
3.75: 14 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 72
3.76: 14 Bileşiğine ait kütle spektrumu. 73
3.77: 15 Bileşiğinin yapısı. 73
3.78: 15 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu. 74
3.79: 15 Bileşiğine ait proton ile eşleşmiş $^{31}$PNMR spektrumu. 75
3.80: 15 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu. 76
3.81: 15 Bileşiğine ait kütle spektrumu. 76
3.82: Bileşik 15'in X-ray yöntemi ile belirlenmiş yapısı. 77
4.1: Başlangıç bileşiği (3) ve fenolün iki eşdeğer kiral merkez elde etmek 84

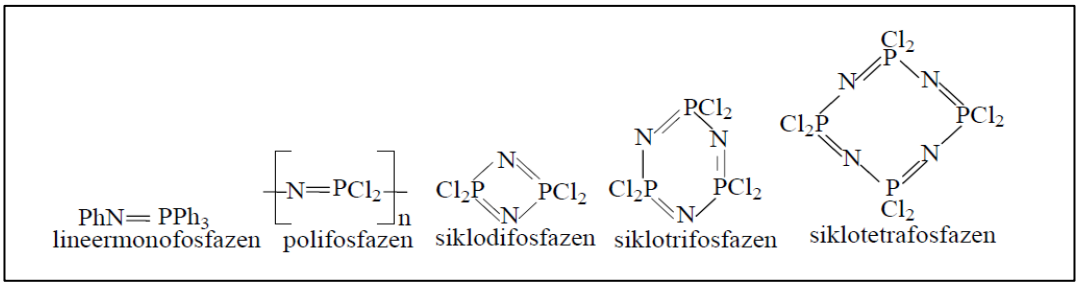
amacı ile farklı reaksiyon şartlarında oluşan ürünler.
4.2: 7 Bileşiğindeki [$PCl_2$] gruplarının farklı bölgeleri görmesi. 85
4.3: Başlangıç bileşiğindeki (3) spiro köprünün ansa köprüye dönüştüğü ve yapıya dört fenoksi grubunun bağlandığı muhtemel yapılar. 87
4.4: Başlangıç bileşiğinin (3) 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile 1:1 oranında oluşan ürünleri. 89
4.5: Başlangıç bileşiğinin (3) 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile 1:2 oranında oluşan ürünleri. 89
4.6: 15 Bileşiğindeki [$PCl_2$] gruplarının farklılaşması. 90

# TABLOLAR DİZİNİ


| **Tablo No:** | | **Şekil:** |
|---|---|---|
| 2.1: | *N*,*N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiğine ait bağ uzunlukları ve açı değerleri. | 16 |
| 3.1: | Kullanılan kimyasal maddeler. | 18 |
| 3.2: | Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar. | 19 |
| 3.3: | Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler. | 78 |
| 3.3: | Devam. | 79 |
| 3.5: | Elde edilen bileşiklerin elemental analiz sonuçları. | 80 |
| 3.6: | 7, 15 Bileşiklerine ait kristalografik veriler. | 81 |
| 3.7: | 7 ve 15 Bileşiklerine ait X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler. | 82 |

# 1. GİRİŞ

Fosfazenler -N=P- birimlerinin tekrarlanması ile oluşan, düşük molekül kütleli bileşiklerden yüksek molekül kütleli oligomerlere kadar bir çok bileşiği kapsayan düz zincirli ve halkalı inorganik bileşiklerdir (Şekil 1.1). Fosfazen bileşikleri organik çözücülerde çözündüğünden dolayı organik, içerdikleri P ve N atomlarından dolayı anorganik karakter taşırlar.




Şekil 1.1: Çeşitli fosfazen bileşikleri.

Günümüzde üzerinde en çok çalışılan fosfazen türevleri halkalı fosfazen ve polisfosfazen bileşikleridir. Bu bileşikler arasında en yaygın olarak bilinenler siklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$,trimer) ve siklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$,tetramer) dir.

Halkalı fosfazenler üzerine yapılan çalışmalar daha çok trimer ($N_3P_3Cl_6$) ve tetramer ($N_4P_4Cl_8$) bileşiklerinin yerdeğiştirme reaksiyonlarının incelenmesi ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması noktasında yoğunlaşılmıştır. Halkalı fosfazenlerin en önemli özelliği içerdikleri aktif P-halojen bağları nedeniyle bir çok farklı grupla substitüsyon reaksiyonu vermesi ve bağlanan gruba göre de bileşiklerin farklı özellikler kazanmasıdır [Allen, 1991], [Allcock, 1972]. Bunların devamında polifosfazenlerin elde edilmesinde başlangıç bileşiği olarak kullanılmaları onlara önem kazandırmaktadır. Diğer bir özellikleri ise geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri vermeleridir [Chandrasekhar, 2001].

Başlangıç bileşiği olarak kullanılan *N,N*-spiro köprülü bis-siklotrifosfazen bileşiği, deprotonasyon reaksiyonu ile elde edilmiş literatüre yeni kazandırılmış bir siklofosfazen üyesidir [Beşli vd. 2008]. Literatüre yeni girmiş olması ve reaksiyonlarının ilk defa inceleniyor olması, hem oluşacak ürün çeşitliliği hem de yapılarının aydınlatılması açısından oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında *N,N*-spiro köprülü bis-siklotrifosfazen bileşiğinin fenol ile reaksiyonları gerçekleştirilerek elde edilen bileşiklerin yapıları aydınlatıldıktan sonra stereojenik özellikleri incelendi. *N,N*-spiro köprülü bis-siklotrifosfazen bileşiğinin mono fonksiyonlu bir alkol ile reaksiyonlarının incelenmesinin ardından di fonksiyonlu bir alkol olan 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile reaksiyonları gerçekleştirildi.

*N,N*-spiro köprülü bis-siklotrifosfazen (3)'in fenol ile 1:1.7 ve 1:2.1 mol oranlarında $Et_3N$ veya NaH varlığında gerçekleştirilen reaksiyonlarından iki fenol grubunun aynı siklotrifosfazen halkasına non-geminal trans konumunda bağlandığı bileşik (4) ve iki fenol grubunun farklı siklotrifosfazen halkalarına cis-trans, trans-trans konumunda bağlandığı izomer karışımı (5, 6) elde edildi. 3 Bileşiği fenol ile 1:2 ve 1:4 mol oranlarında NaH bazı varlığında aseton-sıvı azot (-78°C) banyosu içerisinde etkileştirildi. Bu reaksiyonlar sonucunda beklenmedik bir şekilde başlangıç maddesindeki spiro köprünün açılarak ansa köprüye dönüştüğü ve yapıya iki ve dört fenoksi grubunun bağlı olduğu bileşikler (7, 8, 9, 10) elde edildi. *N,N*-spiro köprülü bissiklotrifosfazen bileşiğinin difonksiyonlu bir alkol olan 2,2,3,3,4,4-hexafloropentandiol ile 1:1 ve 1:2 mol oranlarında NaH varlığında aseton-sıvı azot banyosu (-78°C) içerisinde reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlar sonucunda sırası ile mono-spiro (11), *trans* di-spiro (12), tri-spiro (13), tetra-spiro (14) bileşikleri, aynı zamanda bir önceki çalışmada olduğu gibi spiro köprünün ansa köprüye dönüştüğü ve 2,2,3,3,4,4-hexafloropentandioksi grubunun mono-ansa (15) olarak bağlandığı bileşik sentezlendi.

Tez çalışması kapsamında elde edilen tüm bileşiklerin sentezi, ayırma ve saflaşırma işlemleri, yapı belirleme çalışmaları Gebze Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında yapıldı. Elde edilen bileşiklerin yapısı element ve kütle analizi, $^{1}H$ ve $^{31}P$ NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Tek kristal incelemesine uygun yapıda olan bileşiklerin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlendi. Yapı aydınlatma işlemleri sonuçlanan fenol substitue bileşiklerin stereojenik özelliklerinin belirlenmesi amacı ile farklı mol oranlarında kiral çözücü ajan (CSA) ilave edilmiş $^{31}P$ NMR ölçümleri yapıldı. Ayrıca bu bileşiklerin stereojenik özelliklerini belirlemede yüksek performanslı sıvı kromotografi (*kiral*-HPLC)'den yararlanıldı.

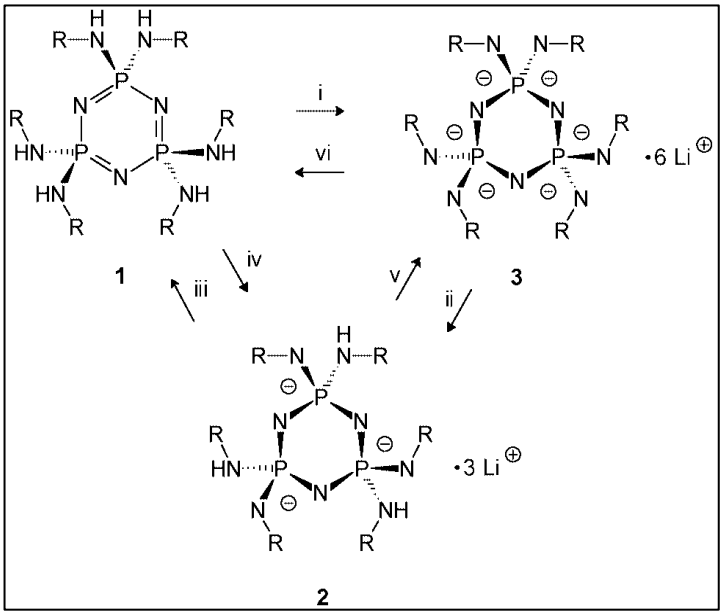
# 2. KURAMSAL BİLGİLER

## 2.1. Siklofosfazenlerin Deprotonasyon Reaksiyonları

Deprotonasyon reaksiyonu, herhangi bir molekülden proton ($H^+$) çıkarılması olayına denir. Organik kimyada sentez reaksiyonları genelde bu yöntemle gerçekleşir. Molekülde bir proton eksildiğinde kısmi negatif ve kısmi pozitif yükler oluşur. Ardından molekül içi elektron alışverişi ile kısmi yükler nötr hale gelir. Bu tip reaksiyonlarda baz olarak NaH, KH gibi toprak alkali grubu hidrürleri kullanılır.

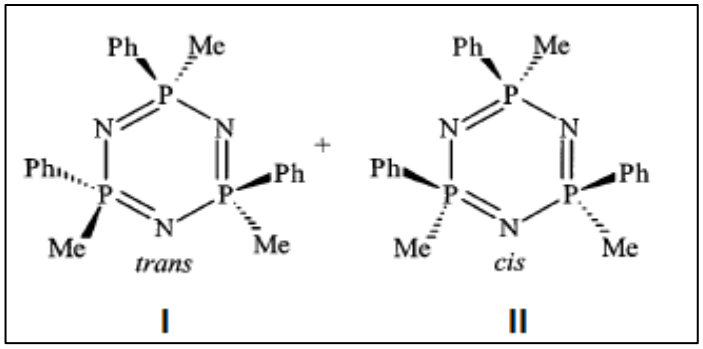
Organik ve organometalik kimyada önemli bir yer tutan deprotonasyon reaksiyonları halkalı fosfazen bileşiklerinde son dönemlerdeki çalışmalar ile gündeme gelmiştir.

Alexander Steiner'in 2000 yılında yapmış olduğu çalışmada, hekzaprotik siklotrifosfazen bileşiği $[P_3N_3(CyNH)_6]$ apolar aprotik bir çözücüde güçlü bir baz olan *n*-butil lityum ($Bu^nLi$) ile etkileştirilmiş ve protonlanarak hekzaanyonik lityum siklofosfazenat $[(CyN)_6P_3N_3]^{6-}$ lityum tuzları oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.1) [Steiner et al., 2000].



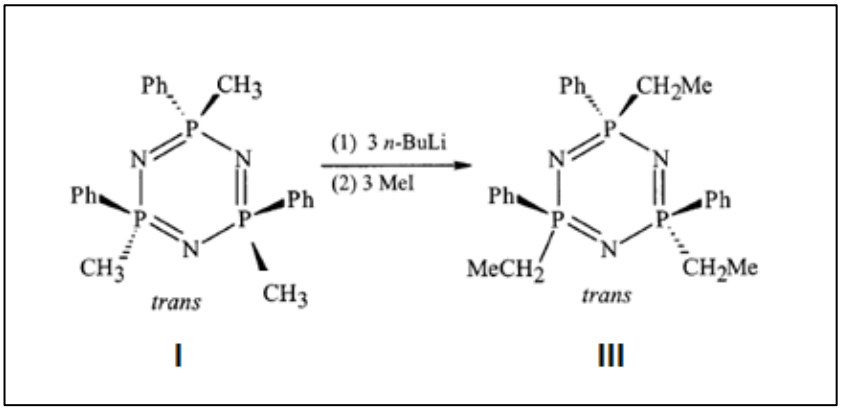

Şekil 2.1: $Bu^nLi$ varlığında $(CyNH)_6P_3N_3$ bileşiğinin deprotonlanması.

Patty Wisian-Neilson tarafından 2002 yılında yapılan bir çalışmada, *cis* (II) ve *trans* (I) $[(Me)(Ph)P{=}N]_3$ bileşiklerinin -78°C'de *n*-BuLi bazı varlığında deprotonasyon –subsititüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2).



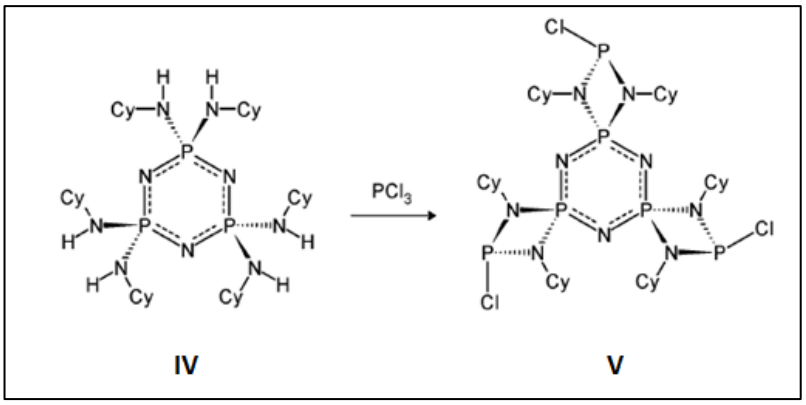

Şekil 2.2: $[(Me)(Ph)PN]_3$'nın *trans* ve *cis* izomerleri.

Nongeminal *trans* (I) izomerin 1:3 oranında *n*-BuLi bazı varlığında MeI ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Yapıya üç metil grubunun bağlandığı (III) bileşiğinin oluştuğu $^{31}P$ NMR çalışmaları ile gösterilmiştir (Şekil 2.3) [Neilson et al., 2002].




Şekil 2.3: *Trans*-$Et_3Ph_3P_3N_3$'ün (III) deprotonasyon-sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilişi.

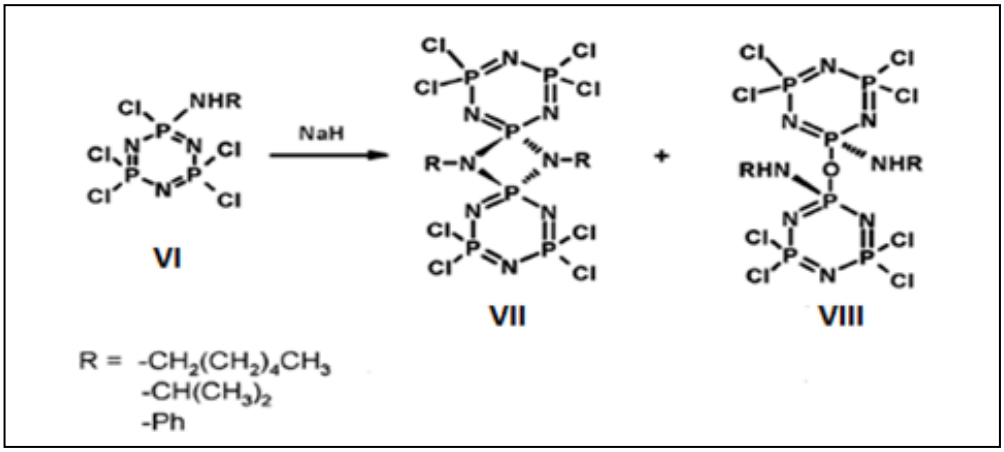
Alexander Steiner'ın 2005'de yaptığı bir çalışmada hekzakis(siklohekzilamino) siklotrifosfazen $[NP(CyNH)_2]_3$ (IV), $PCl_3$ ile etkileştirildiğinde merkezinde 6 üyeli fosfazen halkası ve üç tane 4 üyeli fosfazan halkalarını içeren $[NP(CyN)_2PCl]_3$ (V) bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.4). Bileşik hem fosfazen hem de fosfazan halkalarını içermesinden dolayı ilgi çekicidir [Steiner et al., 2005].




Şekil 2.4: IV bileşiğinin $PCl_3$ ile reaksiyonu.

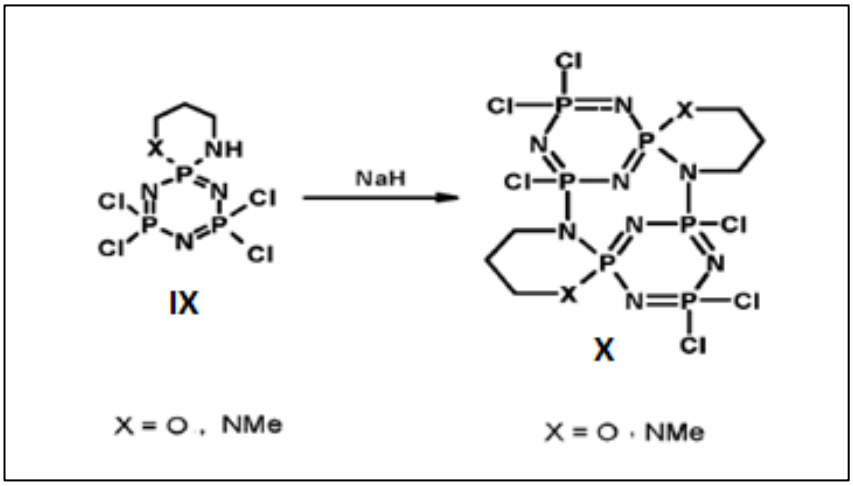
Siklofosfazenlerde deprotonasyon reaksiyonları yukarıda bahsedilen birkaç çalışma ile sınırlı olup, nükleofilik süsbstitüsyon reaksiyonlarına kıyasla bir hayli azdır.

Beşli ve arkadaşları tarafından 2008 yılında başlayan siklofosfazenlerin deprotonasyon reaksiyonları ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Öncelikle mono-aminopentaklorosiklotrifosfazen (VI) bileşiğinin oda sıcaklığında kuru THF içerisinde NaH ile deprotonasyon reaksiyonu incelenmiş ve siklotrifosfazene-siklotrifosfazan (4 üyeli siklofosfazen halkası)-siklotrifosfazene (VII) halkalarını içeren yeni tip halkalı bir fosfazen bileşiği elde edilmiştir. Ayrıca beklenmedik bir ürün olan P-O-P köprülü (VIII) bileşik de yan ürün olarak oluşmuştur (Şekil 2.5) [Beşli vd., 2008].



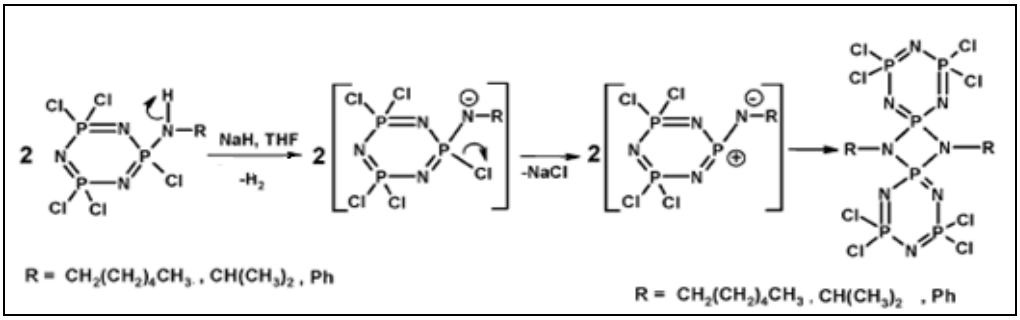

Şekil 2.5 : VI bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.

Yine aynı çalışmada P-NHR yan grubuna sahip mono-spiro siklotrifosfazen (IX) bileşiği kuru THF içerisinde NaH ile etkileştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda ortada 8 üyeli siklofosfazen halkası ve yan gruplarında iki tane siklotrifosfazen halkasından meydana gelen yeni tip bir fosfazen bileşiği (X) elde edilmiştir (Şekil 2.6) [Beşli vd., 2011].



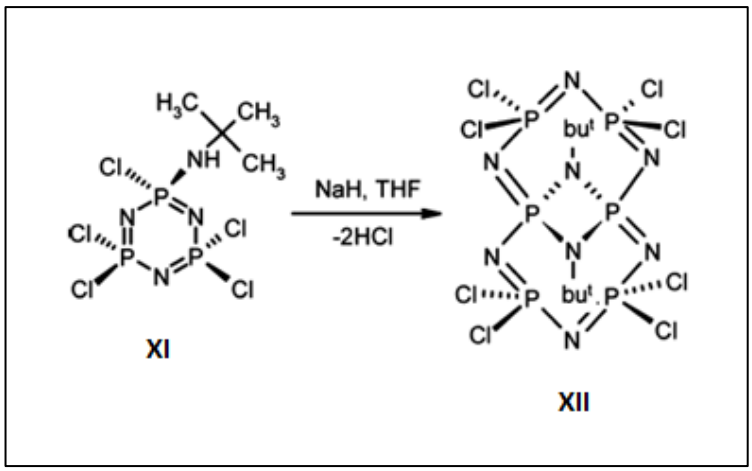

Şekil 2.6: IX bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.

PNP-köprülü bu bileşiklerin proton koparılması-klor ayrılması mekanizması ile oluştuğu düşünülmektedir. Reaksiyon anında ilk olarak NaH bazı siklotrifosfazen bileşiğine bağlı P-NHR grubuna ait protonu koparır ve ardından geminal konumda olan klor iyonu ayrılır. Koordinasyon sayısı olarak doymamış fosfor ve azot gruplarının kararsız durumu hızlı bir şekilde kenetlenme reaksiyonu verir ve *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşikleri oluşur (Şekil 2.7) [Beşli vd., 2011].



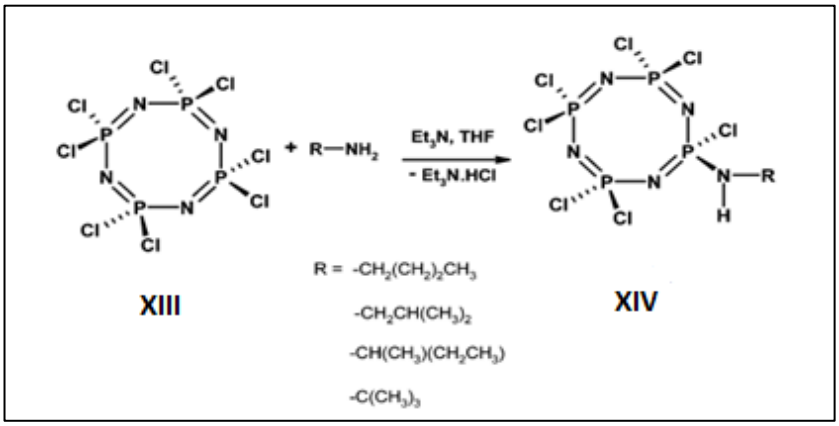

Şekil 2.7: Proton koparılması-klor ayrılmasına ait reaksiyon mekanizması.

Bir diğer çalışmada, deprotonasyon reaksiyonu ile *N,N*-spiro köprülü bileşiklerin oluşumunda, ekzo NHR grubunda yer alan R grubunun sterik rolünü incelemek üzere bir seri (*n*-bütil, *i*-bütil, *sec*-bütil ve *t*-bütil) bütilaminosiklofosfazen türevi bileşikler sentezlenmiştir. *n*-bütil, *i*-bütil, *sec*-bütil aminosiklofosfazen türevi bileşikler NaH ile farklı verimlerde beklenen *N,N*-spiro köprülü bileşikleri verirken, *t*-bütilaminosiklotrifosfazenin (XI) NaH ile deprotonasyon reaksiyonu, halka genişlemesi ile sonuçlanmış ve siklohekzafosfazen türevi (XII) bileşik elde edilmiştir (Şekil 2.8) [Beşli vd., 2012].



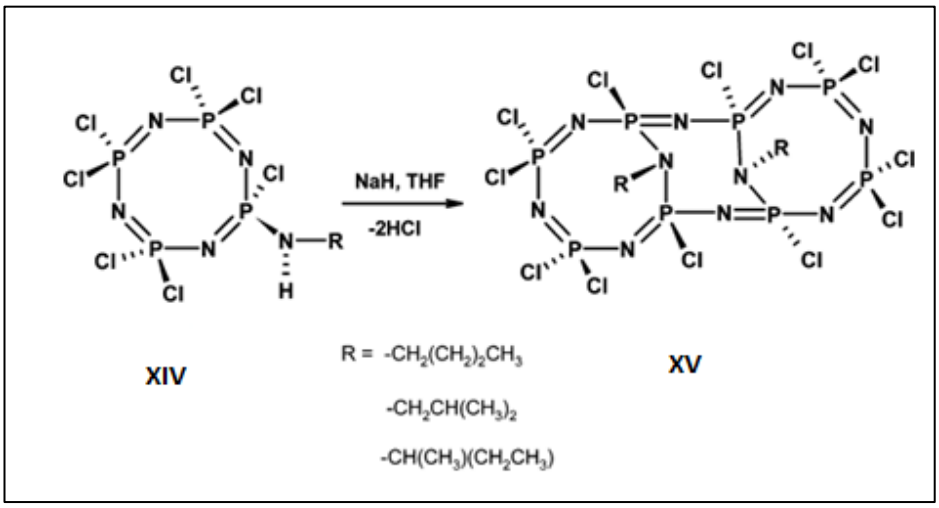

Şekil 2.8: *t*-bütilaminosiklotrifosfazenin NaH ile deprotonasyon reaksiyonu.

Beşli ve arkadaşları tarafından ilk kez monoaminosiklotetrafosfazen bileşiklerinin NaH varlığında deprotonasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Önce tetramer bileşiğine *n*-bütil, *i*-bütil, *sec*-bütil ve *t*-bütil bağlanarak mono-amino siklotetrafosfazen türevleri elde edilmiştir. (Şekil 2.9) [Beşli vd., 2015].




Şekil 2.9: Tetramer bileşiğine çeşitli amin gruplarının bağlanması.

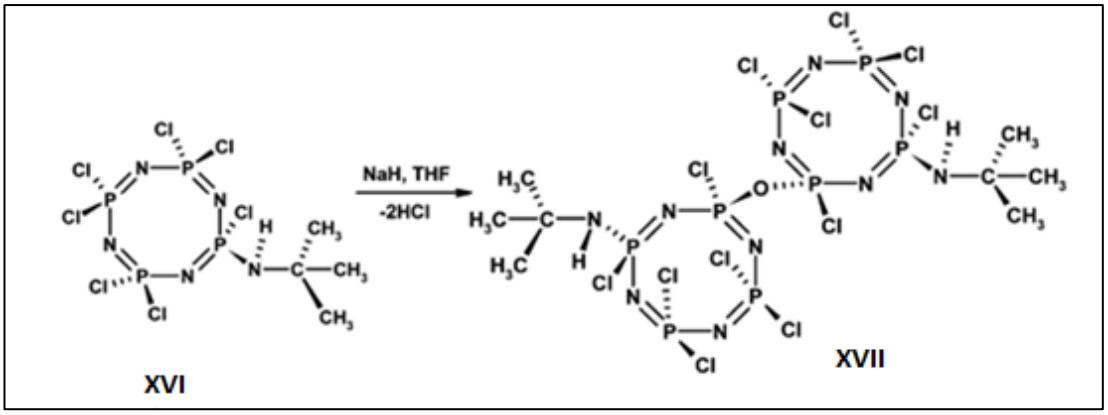
Daha sonra *n*-butil−, *i*-butil− and *sec*-butilaminosiklotetrafosfazen (XIV) bileşikleri NaH ile etkileştirilmiş ve deprotonasyon reaksiyonları sonunda 16 üyeli yeni tip halkalı fosfazen (XV) bileşikleri oluşmuştur (Şekil 2.10). Söz konusu bu bileşikler 12 tane aktif P-CI bağı içermektedir. Bu nedenle makromoleküler ve supramoleküler bileşiklerin oluşumunda başlangıç bileşiği olarak kullanılma potansiyeline sahiptir [Beşli vd., 2015].




Şekil 2.10: Mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin deprotonasyon reaksiyonları.

.

*Ter*-bütilaminosiklotetrafosfazen (XVI) bileşiğinin deporotonasyon reaksiyonu ise P-O-P köprülü XVII bileşiğini vermiştir (Şekil 2.11) [Beşli vd., 2015].



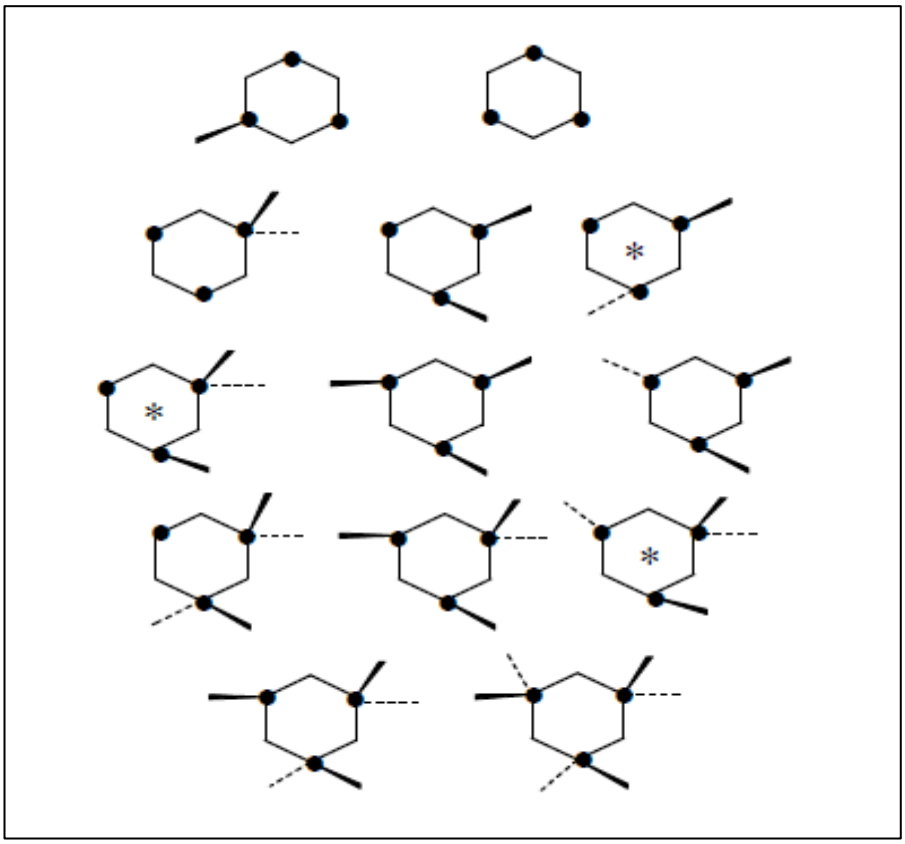

Şekil 2.11: *t*-bütilaminoheptaklorosiklotetrafosfazen bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.

## 2.2. Fosfazenlerde Kiralite

Fosfazen bileşikleri içerdikleri fosfor atomlarının dört koordinasyonlu beş değerlikli olması sebebiyle potansiyel kiral bileşiklerdir. Fosfazenlerin optikçe aktif özellik gösterebileceği ilk olarak 1962'de yayınlanan bir çalışmada tartışılmıştır.

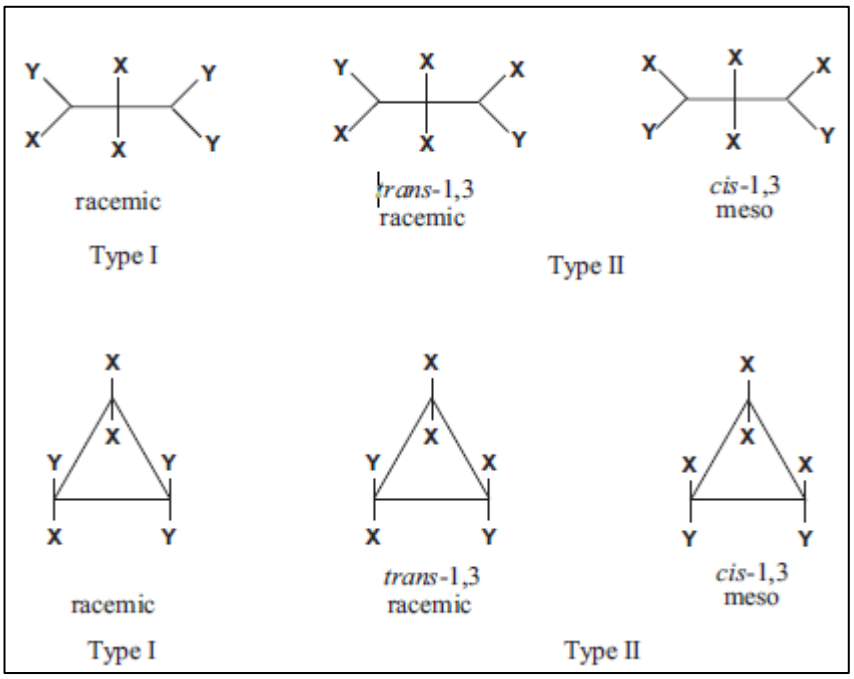
### 2.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)' in Stereokimyası

Siklotrifosfazen (trimer) halkasındaki klor atomlarının bir sübstitüent ile yer değiştirdiğinde oluşabilecek izomer çeşitliliği Şekil 2.12'de görülmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hekzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmemekte ve substitüentin pozisyonları ise düzlemin önünde veya arkasında olmasına göre düz çizgi ya da kesikli olarak gösterilmektedir. Yıldız işareti içeren yapılar simetri elemanlarının olmadığı optik izomerleri işaret etmektedir [Shaw., 1962].



Şekil 2.12: Hekzaklorosiklotrifosfazen(trimer)'in stereokimyası.

1968 yılında C.W.Allen tarafından yapılan çalışmada, trisübstiüe ve 1,3-disübstitüe (*cis* ve *trans*) siklotrifosfazen bileşiklerinin kiral özellikleri incelenmiştir. Type II'de *trans*-1,3-disübstitüe siklotrifosfazen bileşiği iki kiral merkez içerir ve molekül rasemat formda olup kiraldir. *Cis*-1,3-disubstitüe bileşiği iki kiral merkez içerir ancak molekülden simetri düzlemi geçtiği için molekülün kiral olmadığı ve meso formda olduğu belirtilmiştir. Type I tri-sübstitüe siklotrifosfazen bileşiği tek bir kiral merkez içerir ve molekül simetri merkezi içermediğinden rasemattır (Şekil 2.13) [Allen C.W., 1968].




Şekil 2.13: *Cis* ve *trans* 1,3-disubstitüe siklotrifosfazenin kiralitesi.

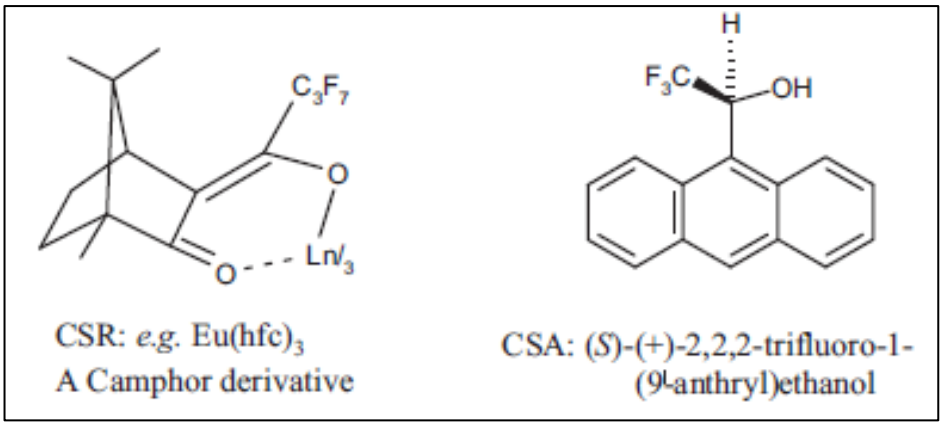
### 2.2.2. Halkalı fosfazenlerin kiral özelliklerinin incelenmesi

Halkalı fosfazen bileşiklerine ait enantiyomer çiftleri (konfigürasyonel izomer) X-Ray, HPLC, kiral kaydırma reaktifleri CSA ve CSR ilave edilmiş $^{31}$P NMR ve CD spekroskopi teknikleri ile analiz edilir.

Bu bileşiklerin stereokimyasını belirlemede en güvenilir yöntem X-ışını kırınımı tekniği olduğu belirtilir. Ancak sentezlenen her bileşik kristallenmediği için kiral HPLC ve NMR kaydırma reaktifleri (CSA ve CSR) ilave edilmiş $^{31}$P NMR teknikleri siklofosfazenlerin kiral özelliklerini belirlemede rutin bir teknik olmuştur. [Yesilot., 2005]

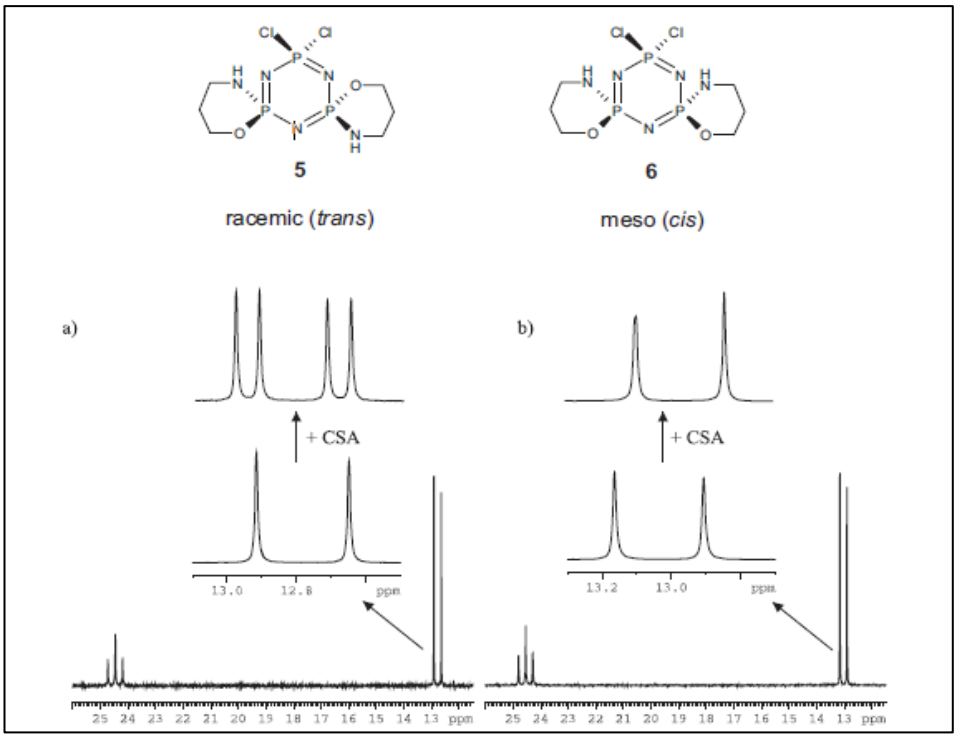
### 2.2.3. Halkalıfosfazenlerde CSA veya CSR (kiral kaydırıcı reaktifler) ilave edilmiş $^{31}$P NMR spektroskopisi

CSR (chiral shift reagent); kiral kaydırıcı reaktif ve CSA (chiral solvating agent); kiral çözme ajanı NMR spektroskopisinde molekülün kiral özelliklerini karakterize etmek için kullanılan reaktifleridir (Şekil 2.14). NMR kaydırma reaktifleri CSA veya CSR ilave edilmiş $^{31}$P NMR sinyallerine bakıldığında, rasemik formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye yarıldığı, mezo formun ise etkilenmediği veya kimyasal kaymalarında küçük değişikliklere sebep olduğu görülmektedir. Bu bilgiler temel alınarak, izomer bileşiklerin stereojenik özellikleri belirlenir.




Şekil 2.14: CSA ve CSR bileşiklerinin açık yapısı.

2004 yılında yapılmış bir çalışmada, 1,3-disubstitüe 3-amino-1-propanol bileşiklerinin *cis*(meso) ve *trans*(rasemik) izomerlerinin stereojenik özellikleri incelenmiştir. Her iki bileşiğin CSA ilave edilmeden önceki spektrumlarında bir fark gözlenmezken, *trans*-$N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ bileşiğe CSA eklendikten sonra NMR sinyallerinde yarılma gözlenmiştir. *Cis*-$N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ bileşiğe ait NMR spektrumunda ise piklerde herhangi bir farklanma görülmemiştir (Şekil 2.15) [Yesilot vd., 2004].




Şekil 2.15: CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumları.

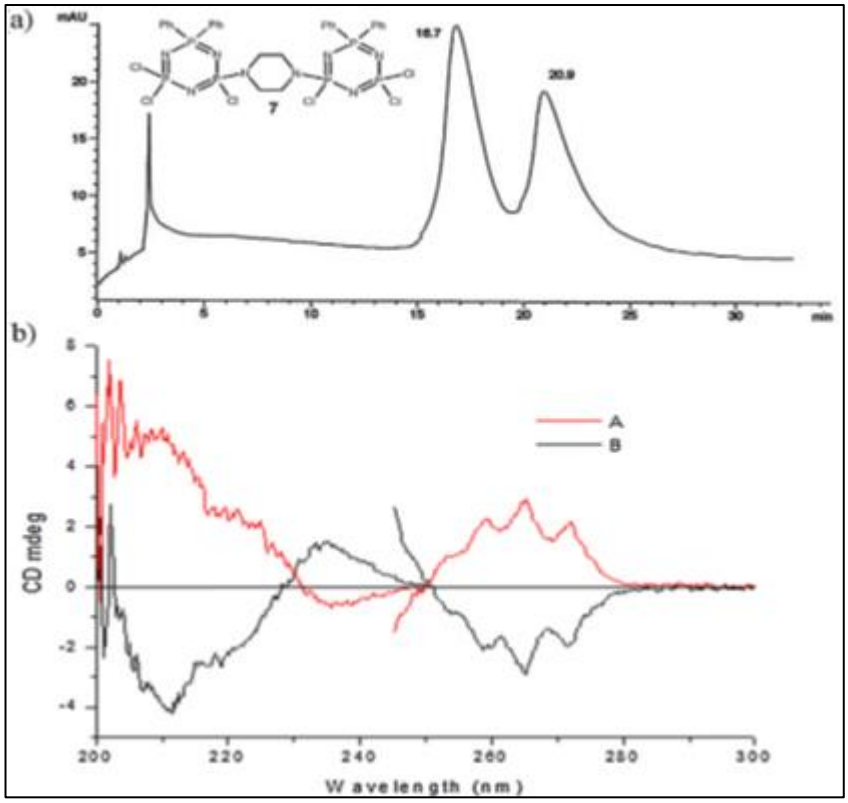
### 2.2.4. Halkalı fosfazenlerde HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) uygulaması

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, biri sabit diğeri hareketli faz olmak üzere birbirleriyle karışmayan iki fazlı bir sistemde ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir. Sabit faz ile hareketli faz arasında karışımdaki maddelerden her biri için denge kurulur. Söz konusu denge, hareketli fazın sürekli olarak yenilenmesi ile pek çok kere tekrarlanır. Bu sebeple, belirli bir süre sonra karışımdaki maddelerin her biri sabit faz üzerinde ayrı ayrı bölgelerde toplanır [Ganapathy., 2001].

Sıvı kromatografisi için özel bir yöntem olan HPLC'de sabit faz olarak kullanılan maddenin parçacık boyutları önemli ölçüde küçültülmüş ve kolonun etkinliği arttırılmıştır. Yüksek performans (High Performance) terimi buradan gelmektedir. Bu yöntem günümüzde, kimya, biyokimya, farmokoloji, biyoteknoloji, tarım ve kimya mühendisliği, bitki kimyasını içeren alanlarda saflaştırma ve analiz için vazgeçilmez bir teknik olarak uygulanmaktadır.

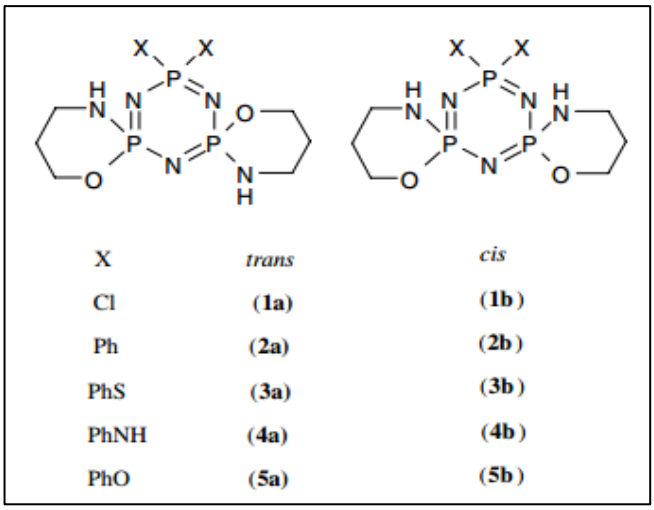
Kiral HPLC metodu, stereoizomerlerin tamamen ayırımını sağlayan bir metotdur. Siklofosfazenlerde yapılmış ilk çalışma piperazin-köprülü siklotrifosfazen

bileşiğine ait rasemik formun kiral HPLC tekniği ile ayrılmasıdır (Şekil 2.16). Ayrıca bileşiğin enantiomer çifti CD spektroskopi tekniği ile karakterize edilmiştir [Yesilot., vd 2005].



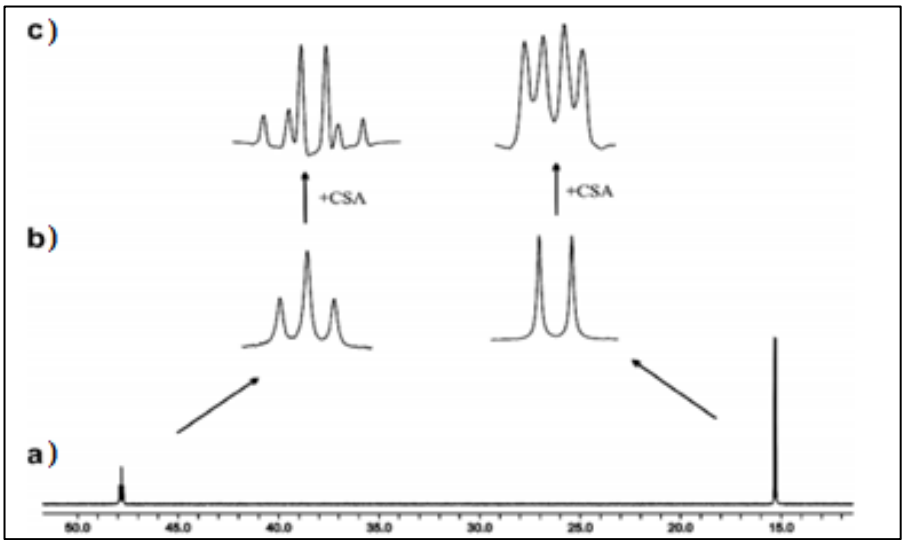

Şekil 2.16: a) Piperazin-köprülü siklotrifosfazen bileşiğine ait HPLC kromotogramı, b) Piperazin-köprülü siklotrifosfazen bileşiğine ait CD spektrumu.

2007 yılında yapılmış çalışmada, geminal disübstitüe grupların (X = Ph, PhS, PhNH, PhO) bağlı olduğu [$N_3P_3Cl_4X_2$] yapısındaki bileşikler 3-amino-1-propanol ile etkileştirilmiş ve *trans* (rasemik, 2a-5a) ve *cis* (meso, 2b-5b) bileşikler sentezlenmiştir (Şekil 2.17). Elde edilen bütün bileşiklerin stereojenik özellikleri hem CSA ilave edilmiş $^{31}P$ NMR tekniği, hem de kiral HPLC tekniği uygulanarak incelenmiştir [Yesilot., vd 2007] [Yesilot., vd 2015].




Şekil 2.17: Siklotrifosfazenin *trans* ve *cis* formundaki ürünlerin yapısı.

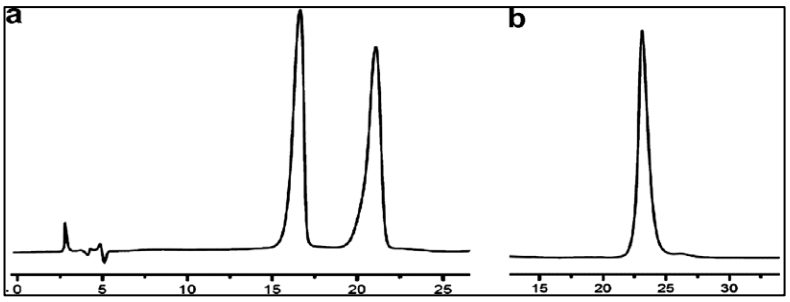
*Cis* (2b-5b) izomerlere kiral çözücü ajan CSA ilave edilerek $^{31}$P NMR ölçümleri yapılmış ve bunun sonucunda piklerde herhangi bir yarılma gözlenmemiştir. Halbuki *trans* (2a-5a) formdaki bileşiklere aynı işlem uygulandığında NMR spektrumunda piklerin ikiye yarıldığı görülmüştür. Örnek olarak Şekil 2.18'de *trans* 3a bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu ($AX_2$ spin sistem) görülmektedir. $^{31}$P NMR/CSA tekniği uygulandığında 3a bileşiğine ait her iki pik grubundaki pikleri çiftlendiği gözlenmiştir [Yesilot., vd 2007] ]




Şekil 2.18: a) *Trans* (3a) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu, b) Spektrumun genişletilmiş hali, c) *Trans* (3a) kiral çözücü ajan (CSA) ilave edilmiş $^{31}$P NMR spektrumunun genişletilmiş hali.

Ancak *trans* 5a bileşiğine CSA ilave edilerek $^{31}P$ NMR spektrumu alındığında sinyallerin hiç birinde yarılma görülmemiştir. HPLC çalışmaları sonucunda *trans*-izomerler (1a-5a) için iki pik, *cis*-izomerler (1b-5b) için ise tek pik gözlenmiştir [Yesilot., vd 2007].

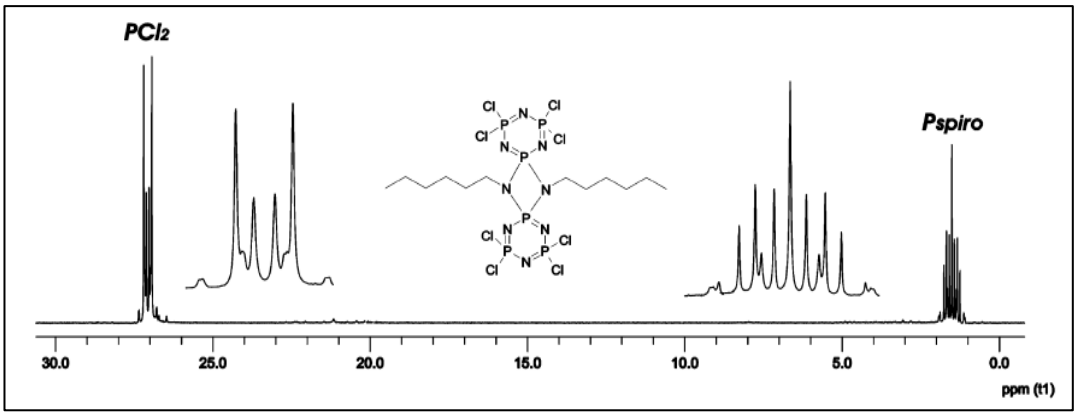
Örnek olarak şekil 2.19'da *trans* (5a) ve *cis* (5b) izomerlere ait HPLC kromotogramları verilmiştir. *Cis*-izomer (5b) kolondan 23.17'nci dakikada gelirken, *trans*-izomere (5a) ait enantiyomerler sırası ile 16.85 ve 21.30'ncu dakikada gelmiştir. ] [Yesilot., vd 2015].




Şekil 2.19: a) *Trans* (5a) bileşiğine ait kiral HPLC kromotogramı, b) *Cis* (5b) bileşiğine ait kiral HPLC kromotogramı.

### 2.2.5. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen (3) Yapısı ve Özellikleri

Siklotrifosfazenlerde ekzo-NHR yan grubuna sahip bileşiklerin deprotonasyon reaksiyonları ile yeni tip spiro köprülü bissiklotrifosfazen yapıları oluşur (Şekil 2.9). Bu tez kapsamında kullanılan *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiğinin yapısı ve bileşiğe ait proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu Şekil 2.20'de verilmiştir [Beşli vd. 2008].




Şekil 2.20: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazene ait proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

.

Bu bileşiğin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $AA'B_2B'_2$ spin sisteminde yüksek derecede bir spektrumdur. δ=1.5 ppm'de [P(*NN*)-spiro] grubu δ=27.1 ppm'de [$PCl_2$] grupları rezonansa gelmiştir. Aynı halkada bulunan fosforlar birbirleri ile etkileşirken köprü başı fosfor atomları da birbirleri ile etkileşir.

X-ray yapı analizi iki siklofosfazen halkasının P-N-P köprüleri ile birbirine bağlandığını ispatlamıştır. İki siklotrifosfazen halkası düzlemsel olup aynı düzlemde yer almaktadır, yine düzlemsel ve bunlara dik 4-üyeli fosfazan halkası ile birbirlerine bağlanmaktadırlar [Beşli vd. 2008].

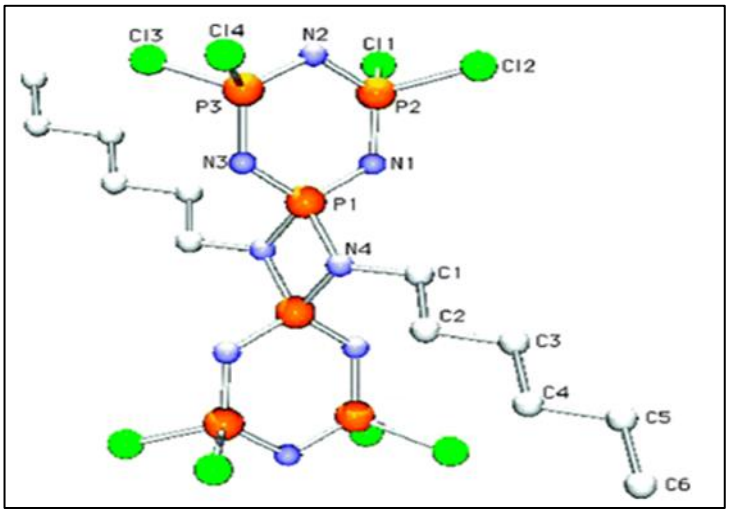
Tablo 2.1: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiğine ait bağ uzunlukları ve açı değerleri.

| Siklofosfazen halkası | Bağ uzunluğu | Siklofosfazen halkası | Bağ açısı |
|---|---|---|---|
| P-CI | 1.998 Å | P-N-P | 122.3° |
| P-N | 1.582 Å | N-P-N | 117.4° |

Siklotrifosfazen halkalarına ait bağ ortalama uzunluk ve açı değerleri Tablo 2.1'de verilmiştir. Bu değerler, literatürdeki fosfazen bileşiklerine ait parametreler ile uyumludur. Siklofosfazen halkalarını birbirine bağlayan fosfazan (4 üyeli fosfazan üyesi) halkasına ait ortalama P-N bağ uzunluğu 1.664 Å 4-üyeli siklofosfazan halkasının moleküler parametreleri yine literatürdekiler ile benzerdir.

Bileşik siklofosfazen-siklofosfazan-siklofosfazen yapıda birbirine kenetlenmiş 3 halkadan oluşur. Son derece kararlı bir olan bileşik beyaz kristal yapıdadır ve erime

noktası 143°C'dir [Beşli vd. 2008]. 8 adet P-CI bağları sayesinde trimer ve tetramer gibi başlangıç bileşiği olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.




Şekil 2.21: Bileşik 3'ün X-ray yöntemi ile belirlenmiş yapısı.

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1. Kullanılan Materyaller

Tez süresince kullanılan maddeler ve cihazlar Tablo 2 ve Tablo 3'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasal maddeler.

| **Adı** | **Üretici firma** | **Katalog no** | **Özelliği ve kullanım amacı** |
|---|---|---|---|
| Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) | Aldrich | 23,028-6 | >99.0 % |
| 2,2,3,3,4,4-Hekzafloropentandiol | Merck | | 98.0 % |
| Tetrahidrofuran | Merck | 108114 | Sentez/99.0 % |
| Dötero kloroform ($CDCl_3$) | Merck | 113420 | NMR analizi/99.0 % |
| Sodyum hidrür | Merck | 814552 | Sentez 60.0 % |
| Ninhidrin | Aldrich | 151173 | TLC analizi için,≥98.0% |
| Fenol | Fluka | 77612 | > 99.0 % |
| Trietilamin | Aldrich | 121448 | 99.0 % |
| Diklorometan | Merck | 106049 | 99.0 % |
| *n*-Hekzan | Merck | 104368 | 95.0 % |
| Sodyumsülfat | Merck | 106648 | 99.0 % |
| Silikajel | Merck | 107734 | 0.063-0.200 mm |
| *n*-Hekzilamin | Merck | 219703 | Sentez için, 99% |
| Tetrahidrofuran | Merck | 1.08101 | HPLC için |
| 2-Propanol | Merck | 1.01040 | HPLC için |
| (*S*)-2,2,2-trifloro-1-(9-anthryl)etanol (CSA) | Aldrich | 211354 | Analiz için |

## 3.2. Çalışma Süresince Kullanılan Cihazlar

Tablo 3.2: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar.

| Adı | Modeli | Bulunduğu yer |
|---|---|---|
| NMR Spektrometresi | Varian Inova 500 MHz | GTÜ |
| X-Işını Diffraktometresi | Bruker Smart Apex II Quazar | GTÜ |
| Kütle Spektrometresi | Bruker MicrOTOF LC-MS | GTÜ |
| Etüv | Memmert UNB 500 | GTÜ |
| Döner Buharlaştırıcı | Heidolph | GTÜ |
| Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı | Heidolph MR Hei-Standart | GTÜ |
| Erime Noktası Tayin Cihazı | Stuart SMP 3 | GTÜ |
| Elementel Analiz | Elementar Vario MICRO Cube | KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ |
| HPLC | Agilent 1100 series HPLC system(Chemstation software) | GTÜ |
| Elektrikli Ocak | Kumtel KH-7000 | GTÜ |

## 3.3. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmasına özen gösterildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak izole edildi.

### 3.3.1. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması:

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

### 3.3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması

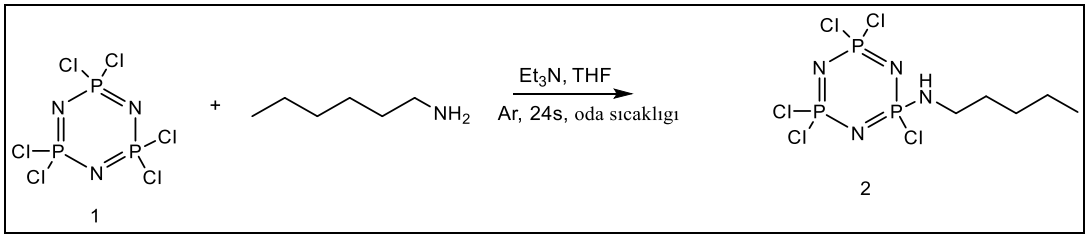
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), hekzanda çözüldü ve fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

### 3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması

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

## 3.4. Deneysel İşlemler

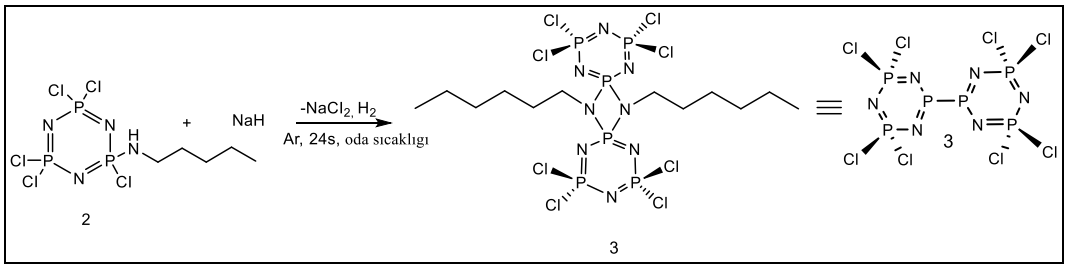
### 3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) (1) ile Hekzilamin'in Reaksiyonu




Şekil 3.1: Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) (1) ile hekzilaminin reaksiyonu.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (1) (6.96 g, 20 mmol), 140 mL kuru THF'de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda çözüldü. Reaksiyon ortamına $Et_3N$ bazı (2.77 ml, 20 mmol) ilave edildi. Son olarak hekzilaminin (2.65 ml, 20 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülürek trietilaminhidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan:diklorometan (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh, 450 g) dolgulu kolona (4.5 cm, 150 cm) yüklenerek, reaksiyona girmeden kalan trimer (1) ve bileşik 2 (7.0 g, %85, yağımsı ürün, Rf=0.35) izole edildi [Beşli vd. 2008].

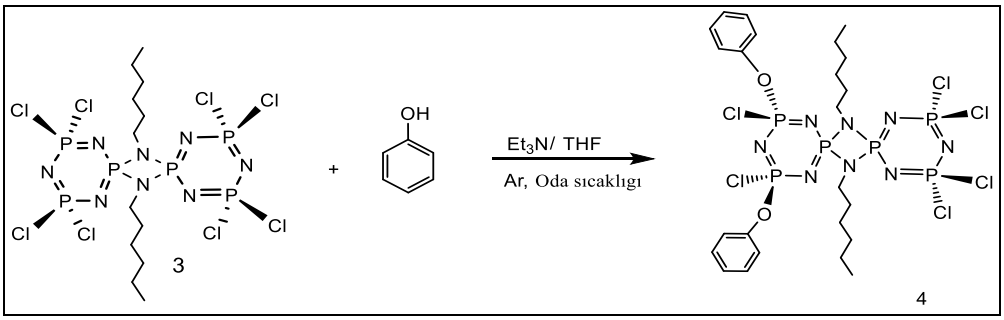
### 3.4.2. 2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen'in (2) NaH ile 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu




Şekil 3.2: 2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen'in (2) NaH ile 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu.

2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen (2) (1.00 g, 2.42 mmol) argon atmosferinde 50 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli balona alındı. 3-5 ml THF içeren NaH (0.10 g, 2.42 mmol, % 60) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülürek oluşan NaCl'ler ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan:diklorometan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh, 90 g) dolgulu kolona (1.5 cm, 90 cm) yüklenerek ilk olarak bileşik 3 (0.8 g, %79, e.n. 142°C, Rf=0.76), ikinci olarak reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesi ayrıldı. İzole edilen bileşik 3, *n*-hekzan:diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi [Beşli vd. 2008].

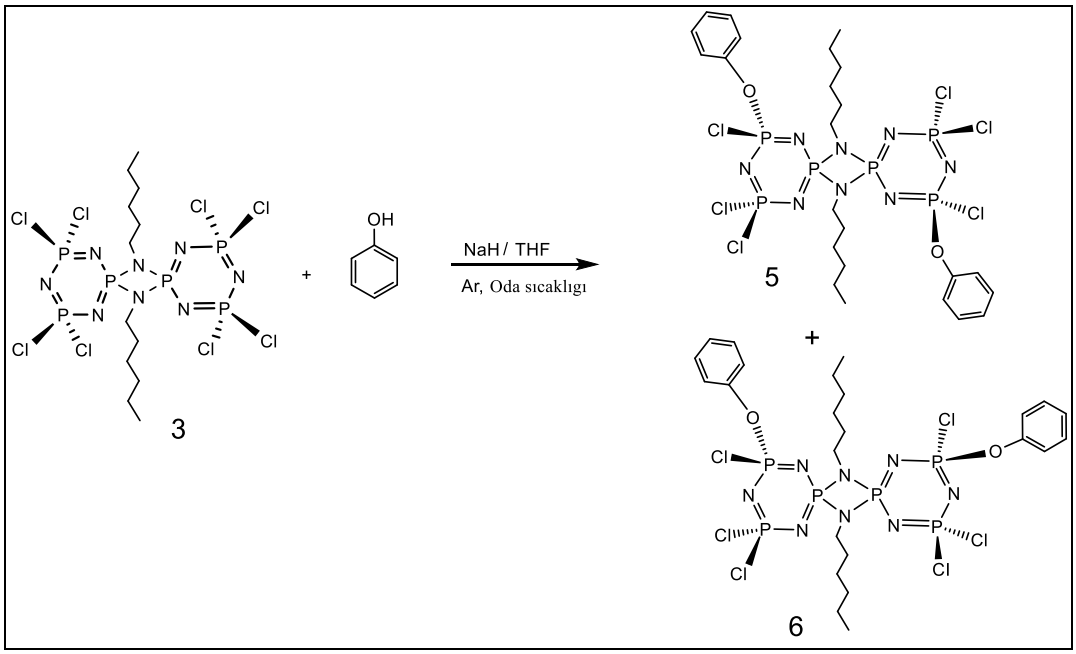
### 3.4.3. *N,N*-spiro köprülü bis siklotrifosfazatrien(3) ile Fenol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu




Şekil 3.3: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin fenol ile 1:1 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 50 ml' lik balonda, argon atmosferinde, 3 bileşiği (0.38 g; 0.50 mmol) 10 mL kuru THF'de çözüldü. Ardından baz olarak reaksiyon ortamına $Et_3N$ (0.07 ml; 0.50 mmol) ilave edildi. Son olarak fenol (0.05 g; 0.5 mmol) 10 mL THF içerisinde çözülerek reaksiyon karışımına eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan-diklorometan (5:2) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi, reaksiyona girmeyen başlangıç maddesinin dışında bir ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı sinterli (G4) filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-diklorometan (5:2) öüzücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 Mesh, 200g) dolgulu kolona (1.5 cm, 90 cm) yüklenerek 4 nolu bileşik [Rf değeri: 0.48] (0.26 g, % 60, yağsı), elde edildi.

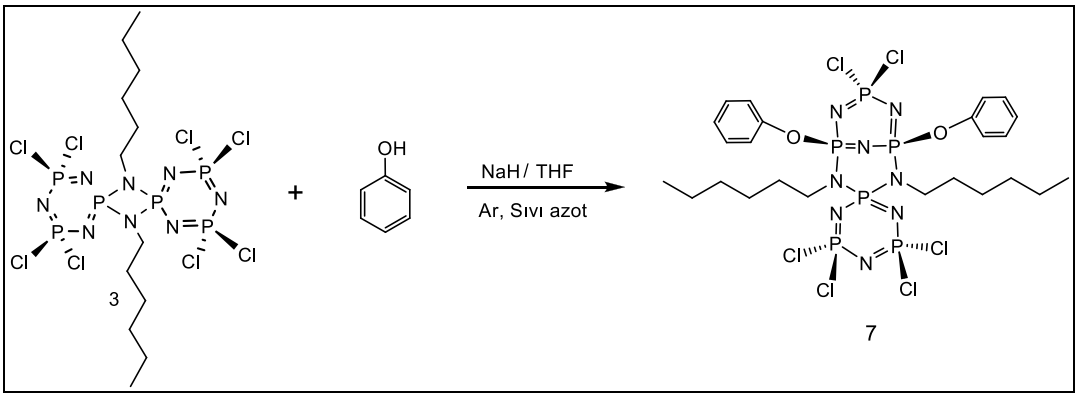
### 3.4.4. *N,N*-spiro köprülü bis siklotrifosfazatrien ile Fenol'ün 1:1.7 Mol Oranında Reaksiyonu




Şekil 3.4: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin fenol ile 1:1.7 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, başlangıç maddesi (3) (0.56 g; 0.74 mmol) ve fenol (0.12 g; 1.3 mmol ) 20 mL kuru THF' de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.06 g; 1.5 mmol) 10 mL THF ile hızlıca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam etti. Reaksiyon karışımın *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve üç ürünün oluştuğu belirlendi. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı silikajel (70-230 Mesh) dolgulu kolona (1.5 cm, 110 cm) yüklenerek fazla olan sadece ilk ürün diastreoizomer karışımı olan 5 ve 6 elde edildi.

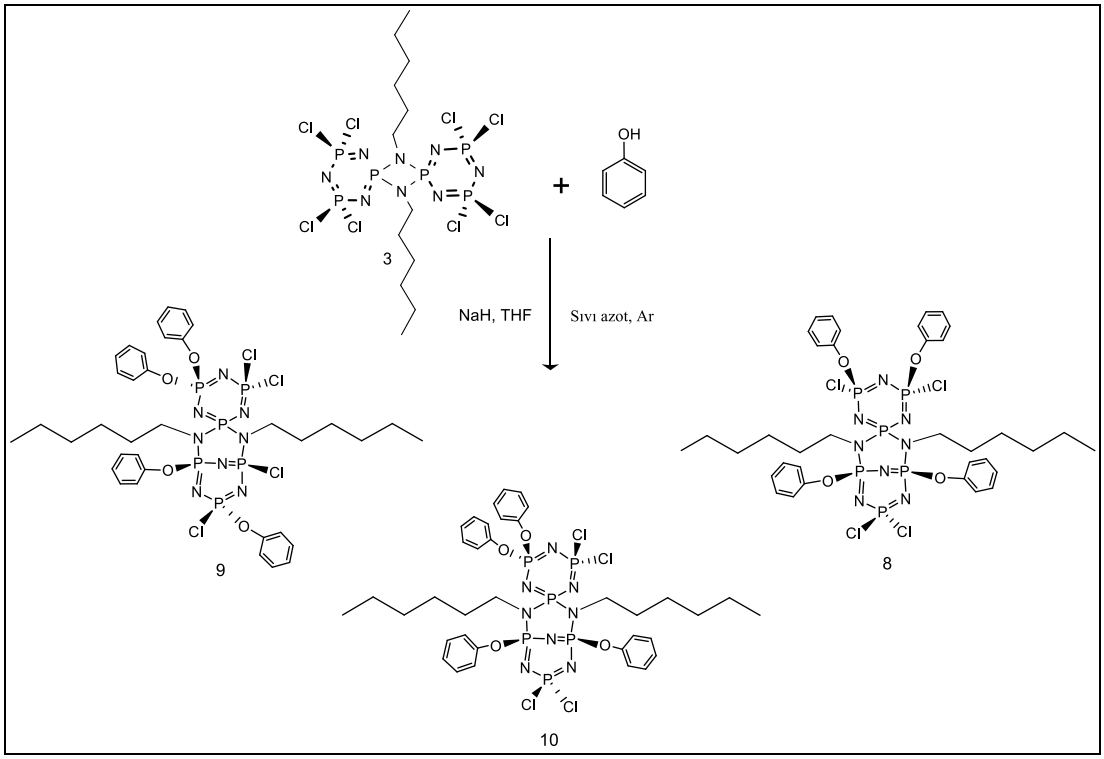
### 3.4.5. *N,N*-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile Fenol'ün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda)




Şekil 3.5: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin fenol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 mL'lik balonda, argon atmosferinde , başlangıç maddesi (3) (1.5 g ; 2 mmol) ve fenol (0.38 g ; 4 mmol) yaklaşık 60 mL kuru THF'de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (%60 oil suspension, 16g;4 mmol) 10 ml THF ile aseton-sıvı azot banyosunda soğutulmuş reaksiyon karışımına yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra aseton-sıvı azot banyosu alınarak reaksiyonun oda sıcaklığına gelmesi sağlandı ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 gün devam etti. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan-tetrahidrofuran (50:3) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve iki ürünün oluştuğu belirlendi. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCI uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (70-230 Mesh) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 90 cm) *n*-hekzan-tetrahidrofuran (50:3) çözücü sistemi ile madde miktarının fazla olduğu sadece ilk ürün, spiro köprünün ansa köprüye dönüştüğü ve iki fenoksi grubunun yapıya bağlandığı bileşik (7) izole edilirken miktarı az olan diğer ürün izole edilemedi.

### 3.4.6. *N,N*-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile Fenol'ün 1:4 Mol Oranında Reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda)

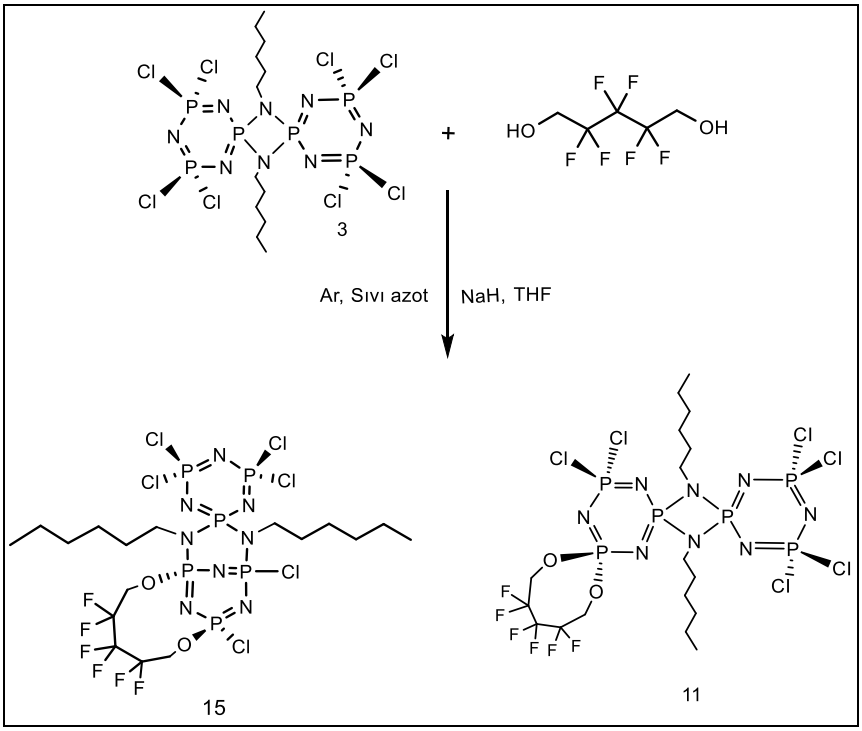



Şekil 3.6: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin fenol ile 1:4 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 mL reaksiyon balonunda, argon atmosferinde, başlangıç maddesi (1.5 g ; 2 mmol) ve fenol (0.75 g ; 8 mmol) yaklaşık 70 mL kuru THF'de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.32g; 8mmol) 10 ml THF ile aseton-sıvı azot banyosunda soğutulmuş reaksiyon karışımına yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra aseton-sıvı azot banyosu alınarak reaksiyonun oda sıcaklığında gelmesi sağlandı ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 gün devam etti. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan-THF (40:3) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve dört ürünün oluştuğu belirlendi. Reaksiyon karışımı oluşan NaCI'u uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (70-230 Mesh) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 120 cm) *n*-hekzan-THF (40:3) çözücü sistemi ile TLC' de gözlenen dört madde fraksiyonlar halinde toplandı. Daha sonra her bir fraksiyona *n*-hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile yeniden TLC çalışması

yapıldığında 1.ve 2. fraksiyonun ikişer madde içerdiği, 3.ve 4. fraksiyonların benzer üçer ürünü içerdiği belirlendi. Ürünlerin fenoksi grupları içermesinden dolayı UV ışık altında görünmesi avantajı ile her bir fraksiyon *n*-hekzan-diklorometan (1:1) sisteminde cam plaklara yüklendi ve bileşik 8 (0.25g, %13, vizkos sıvı, Rf= 0.76), bileşik 9 (0.41g, %21, vizkos sıvı, Rf= 0.72), bileşik 10 (0.17g, %9, vizkos sıvı, Rf= 0.66) elde edildi.

### 3.4.7. N,N-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile 2,2,3,3,4,4 – hexafloropentandiol 1:1 mol oranında reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda)

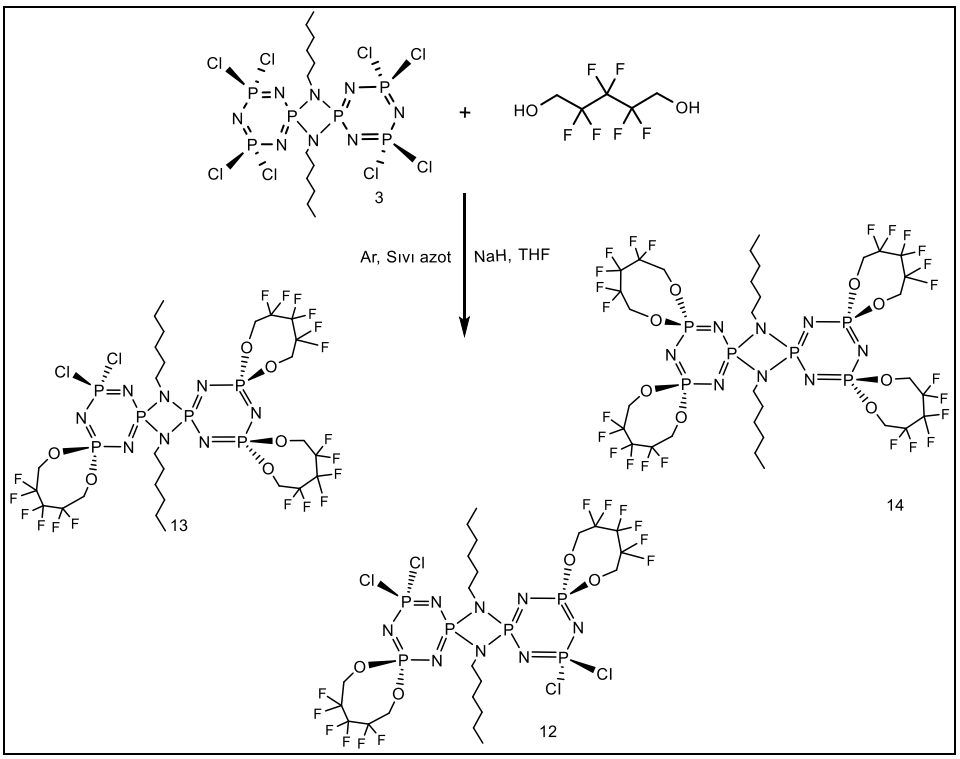



Şekil 3.7: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ile 1:1 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 mL reaksiyon balonunda, argon atmosferinde altında, başlangıç maddesi (3) (0.75 g ; 1 mmol) ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol (0.21 g ; 1 mmol) yaklaşık 80 mL kuru THF'de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.047 g; 2 mmol) 15 mL THF ile aseton –sıvı azot banyosunda soğutulmuş reaksiyon karışımına yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra aseton-sıvı azot banyosu alınarak reaksiyonun oda sıcaklığına

gelmesi sağlandı ve reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam etti. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan-diklorometan (3:2) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve dört ürün oluştuğu belirlendi. Reaksiyon karışımı oluşan NaCI'u uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (70-230 Mesh) ile doldurulmuş kolondan (2 cm, 90 cm) *n*-hekzan-diklorometan (3:2) çözücü sisteminde bileşik 11 (0.27g, %13, katı, Rf= 0.75 E.N: 104°C), bileşik 15 (0.43g, %21, katı, Rf= 0.63 E.N: 114°C) elde edildi. Diğer ürünler elde edilemedi.

### 3.4.8. *N,N*-spiro köprülü bis siklotrifosfaztrien ile 2,2,3,3,4,4 – hexafloropentandiol 1:2 mol oranında reaksiyonu (Aseton-Sıvı Azot Banyosunda)



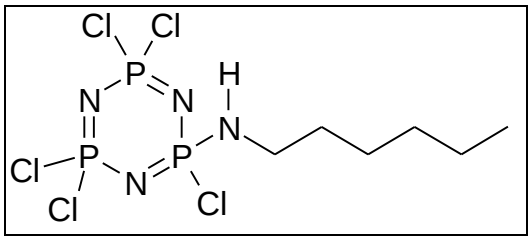

Şekil 3.8: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 mL reaksiyon balonunda, argon atmosferinde, başlangıç maddesi (3) (1.5 g ; 2 mmol) ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol (0.846g ; 4 mmol) yaklaşık 80 mL kuru THF'de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.2 g; 8 mmol) 15 ml THF dile aseton–sıvı azot

banyosunda soğutulmuş reaksiyon karışımına yavaş yavaş ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra aseton-sıvı azot banyosu alınarak reaksiyonun oda sıcaklığında gelmesi sağlandı ve reaksiyon oda sıcaklığında 24 saat devam etti. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan-diklorometan (3:2) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve 5 ürün oluştuğu belirlendi. Reaksiyon karışımı oluşan NaCI'u uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (70-230 Mesh) ile doldurulmuş kolondan (2 cm, 120 cm) *n*-hekzan-diklorometan (3:2) çözücü sisteminde bileşik 12 (0.35g, %33, katı, Rf= 0.72 E.N: 187.4°C), bileşik 13 (0.43g, %39, Vizkos sıvı, Rf= 0.67), bileşik 14 (0.29g, %28, katı, Rf= 0.72 E.N: 235°C) izole edildi.

## 3.5. Bulgular

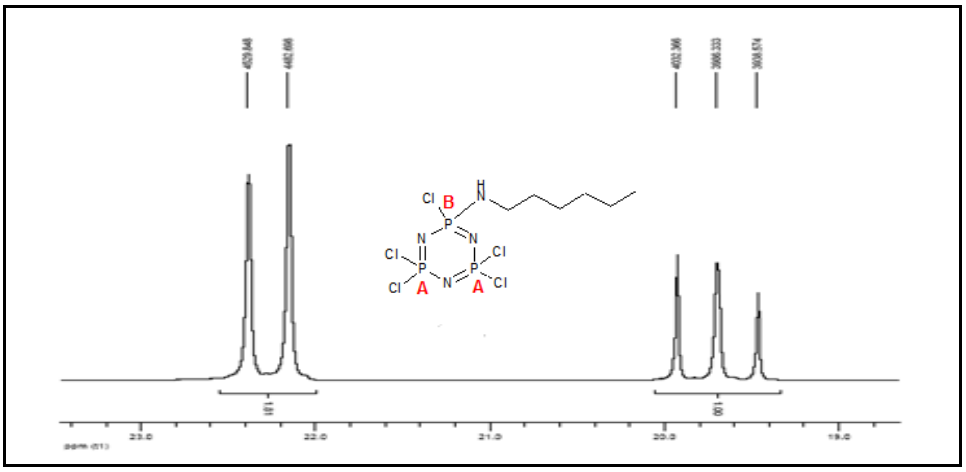
### 3.5.1. Bileşik 2'nin yapı analizi




Şekil 3.9: Bileşik 2'nin yapısı.

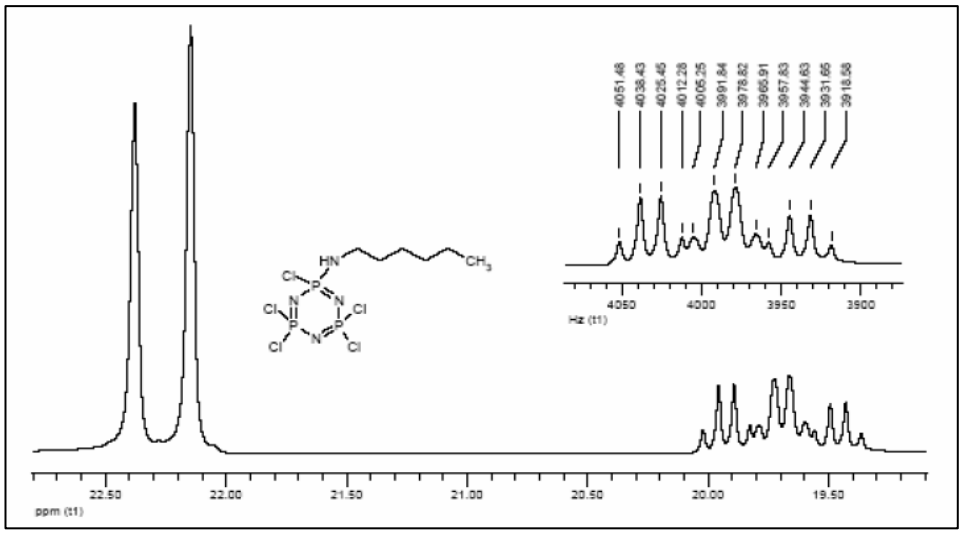
Bileşik 2'nin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $A_2B$ spin sistemindedir (Şekil 3.10). δ=19.7 ppm'de rezonansa gelmiş fosfor atomu $P[NH(CH_2)_5CH_3]Cl$ grubuna aittir ve $[PCl_2]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarından etkilenip üçe yarılmıştır.

[$PCl_2$] grubunun fosfor atomları ise δ=22.4 ppm'de rezonansa gelmiş ve P[NH($CH_2$)$_5$$CH_3$]Cl gruplarının fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. Bu spektrumun integral değerleri 1.81 ve 1.00 olup fosfor sayısı ile uyuşmaktadır ($^2J_{PB-PA}$=47.2 Hz).



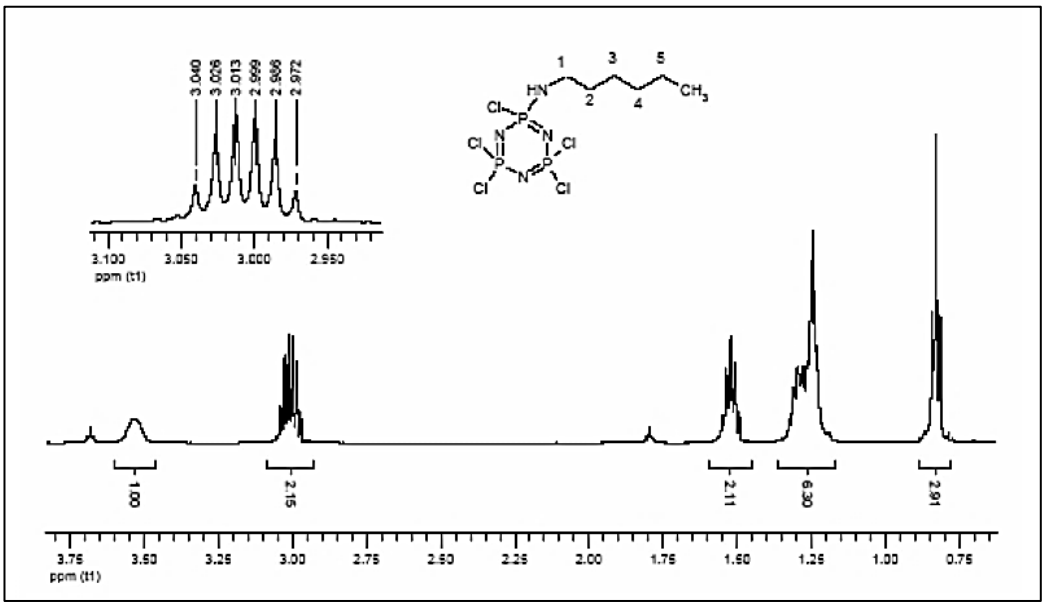

Şekil 3.10: 2 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

2 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu inncelendiğinde olup (Şekil 3.11) ve 19.7 ppm'de bulunan pik grubunun P[NH($CH_2$)$_5$$CH_3$]Cl grubundaki fosfor atomuna ait olduğu ve [$PCl_2$] grubundaki fosfor atomları ile eşleşerek üçe, daha sonra komşu azot atomu üzerinde bulunan protondan ve $CH_2$ gruplarındaki protonlardan dolayı dörde yarılmıştır. [$PCl_2$] gruplarındaki fosfor atomları P[NH($CH_2$)$_5$$CH_3$]Cl grubundaki fosfor atomlarından ikiye yarılırken, üzerinde eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



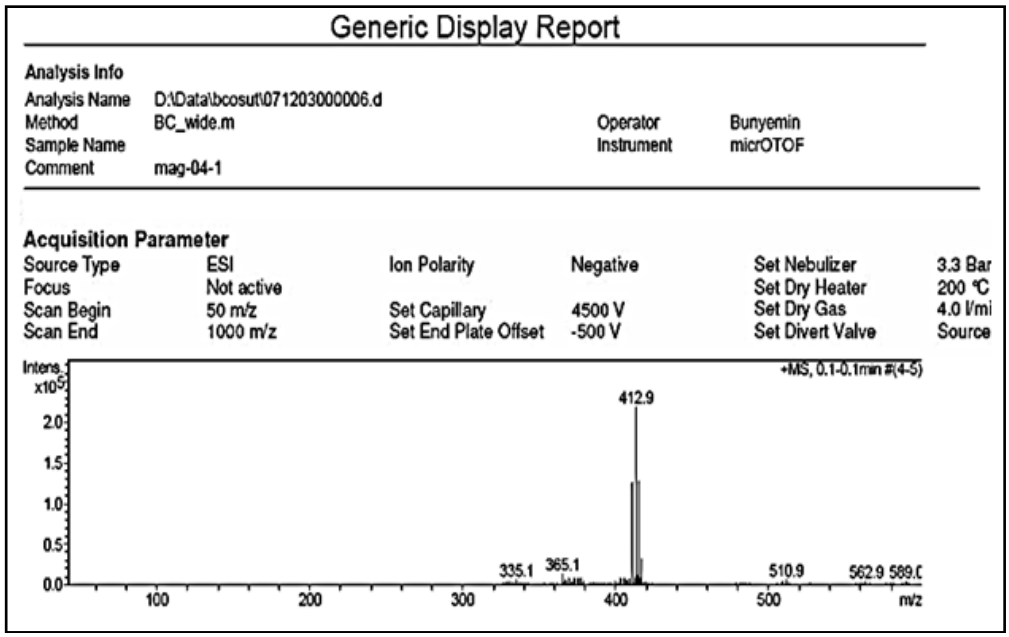

Şekil 3.11: 2 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

2 bileşiğinin $^{1}H$ NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde δ=0.83 ppm'de $CH_3$ protonları üçe, δ=1.21-1.32 ppm aralığında 3, 4 ve 5 nolu karbonlara ait protonlar ise çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.12). 2 nolu karbon atomu δ=1.52 ppm'de rezonansa gelmiş olup, komşu -$CH_2$ protonlarından beşe yarılmıştır. 1 numaralı karbon atomuna ait protonlar ise δ=3.00 ppm'de rezonansa gelmiş ve bu karbona ait protonlar NH protonundan önce ikiye sonra -$CH_2$- den üçe yarılmıştır. δ=3.6 ppm'de ise –NH- protonu gözlenmektedir.



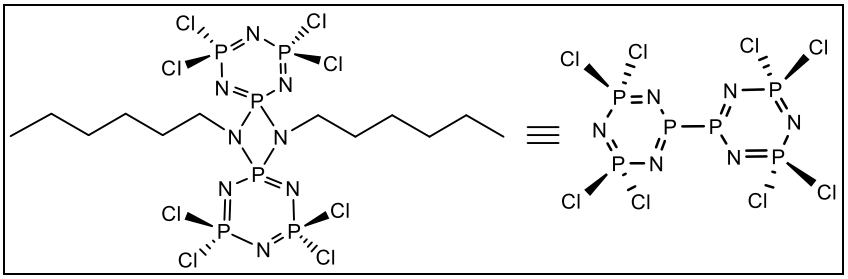

Şekil 3.12: 2 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}H$ NMR spektrumu.

2 Bileşiğinin ESI (Electron Spray Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ($M^+$) 412.9 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ($M_w$= 412.39) ile uyum göstermektedir (Şekil 3.13).



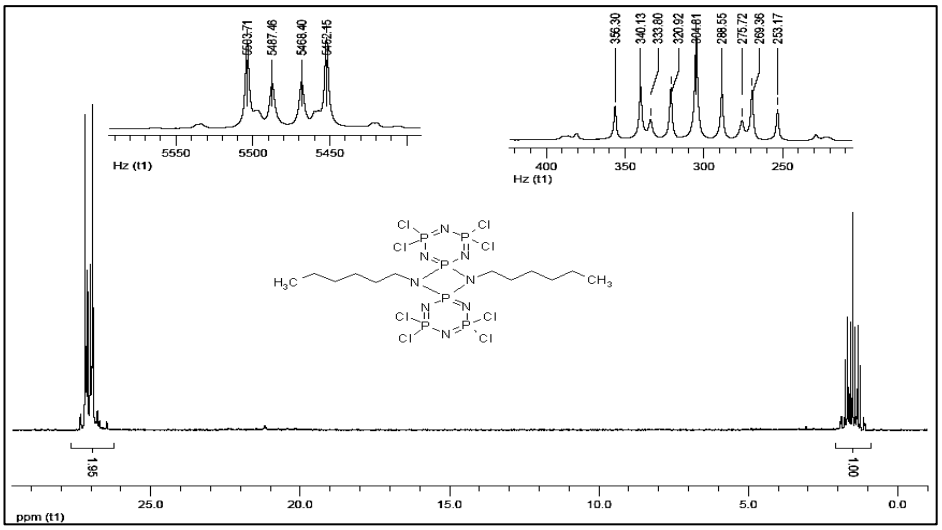

Şekil 3.13: 2 Bileşiğinin kütle spektrumu.

## 3.5.2. 3 Bileşiğinin Yapı Analizi



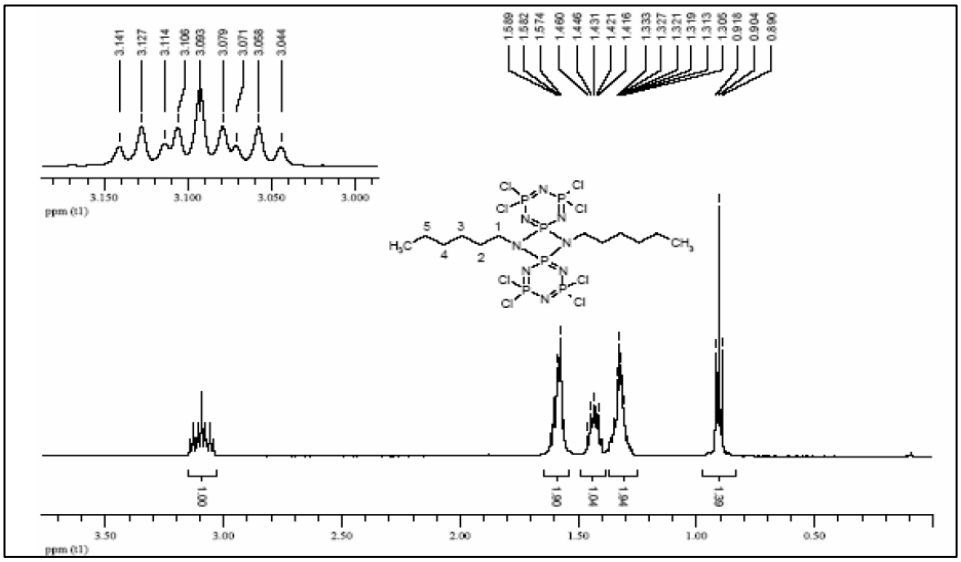
Şekil 3.14: 3 Bileşiğinin yapısı.

Bileşik 3'ün (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $A_2A_2'XX'$ spin sistemindedir (Şekil 3.15). δ=1.55 ppm'de rezonansa gelmiş fosfor atomu [P(NN)-spiro] grubuna aittir. [$PCl_2$] grubu fosfor atomları ise δ=22.4 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu spektruma ait integral değerleri 1.95:1.00 olup toplamda altı (4:2) fosfora denk gelmektedir.



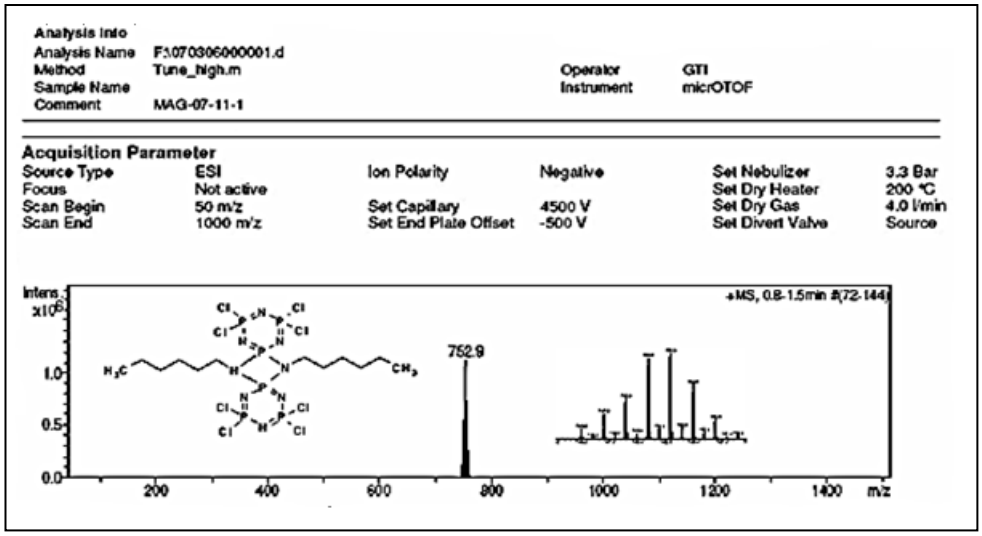

Şekil 3.15: 3 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

3 bileşiğinin $^{1}H$ NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde δ=0.90 ppm'de $CH_3$ protonları üçe, δ=1.30 ppm'de 3, 4 nolu karbonlara ait protonlar ise çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.16). 5 nolu karbon atomu δ=1.40 ppm'de rezonansa geldiği gözlenirken, 2 numaralı karbon atomuna ait protonlar komşu -$CH_2$ protonlarından beşe yarılmıştır ve δ=1.60 ppm'de rezonansa gelmiştir. 1 numaralı karbon atomuna ait protonlar ise δ=3.10 ppm'de rezonansa gelmiş ve komşu -$CH_2$ ve fosfor atomlarından dolayı çoklu pik halinde yarılmıştır. İntegral değerleri de sırasıyla; 1.00:1.90:1.04:1.94:1.30 olup; 4, 4, 4, 8, 6 protona karşılık gelmektedir.

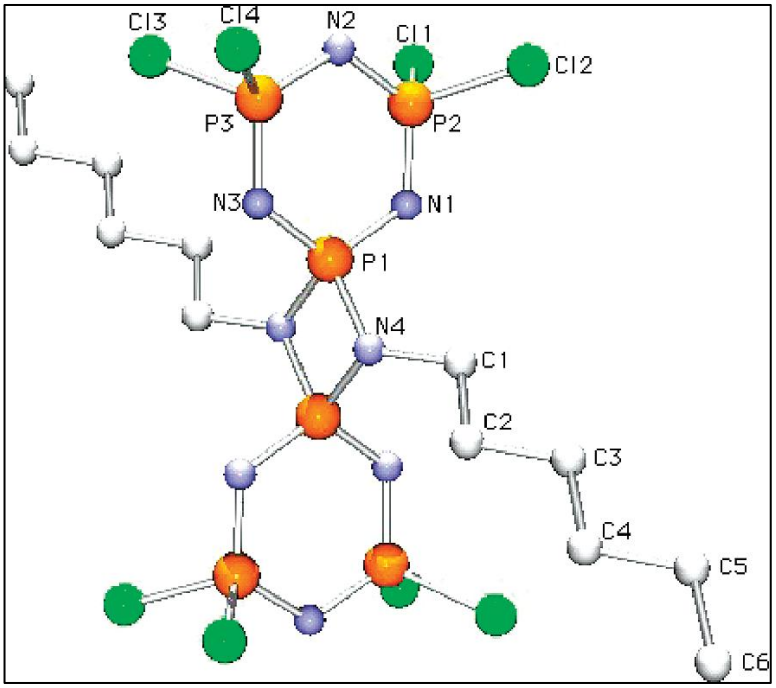



Şekil 3.16: 3 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}H$ NMR spektrumu.

3 Bileşiğinin ESI (Electron Spray Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ($M^+$) 752.9 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ($M_w$= 751.86) uyum göstermektedir (Şekil 3.17).



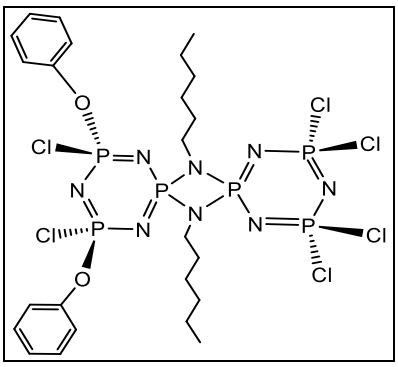

Şekil 3.17: 3 Bileşiğinin kütle spektrumu.




Şekil 3.18: 3 Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

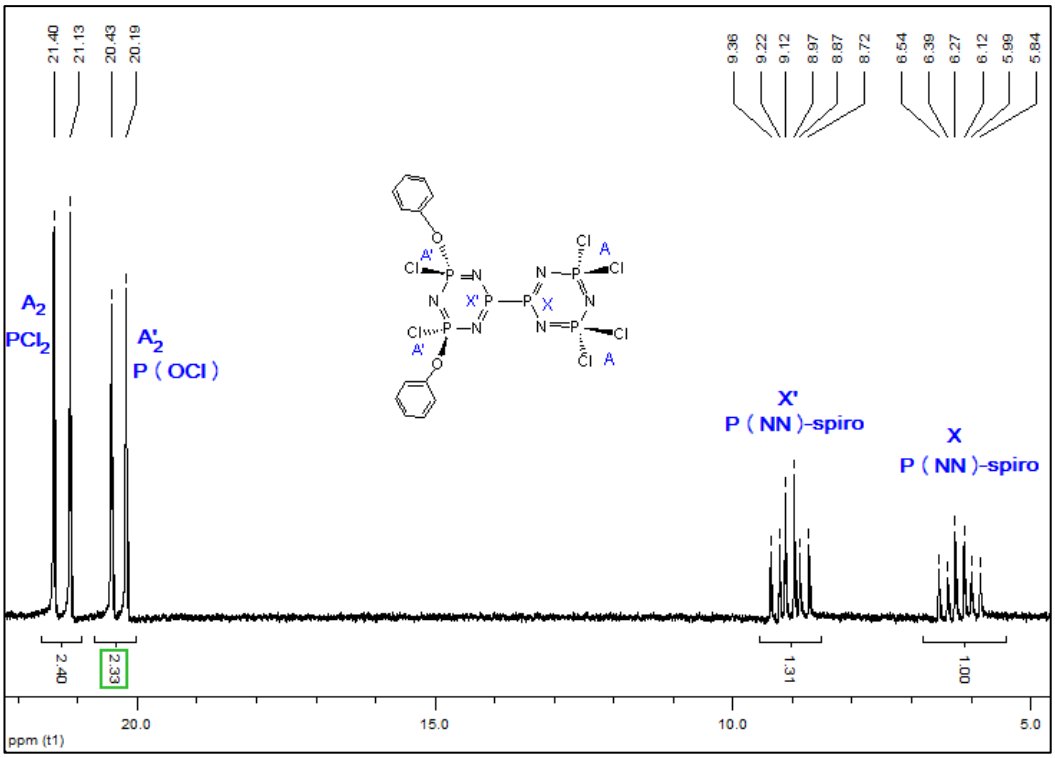
3 bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında, köprü başı azot atomlarının fosfor atomuna spiro konumda bağlandığı şekil 3.18'de görülmektedir [Beşli vd. 2008].

### 3.5.3. 4 Bileşiğinin Yapı Analizi



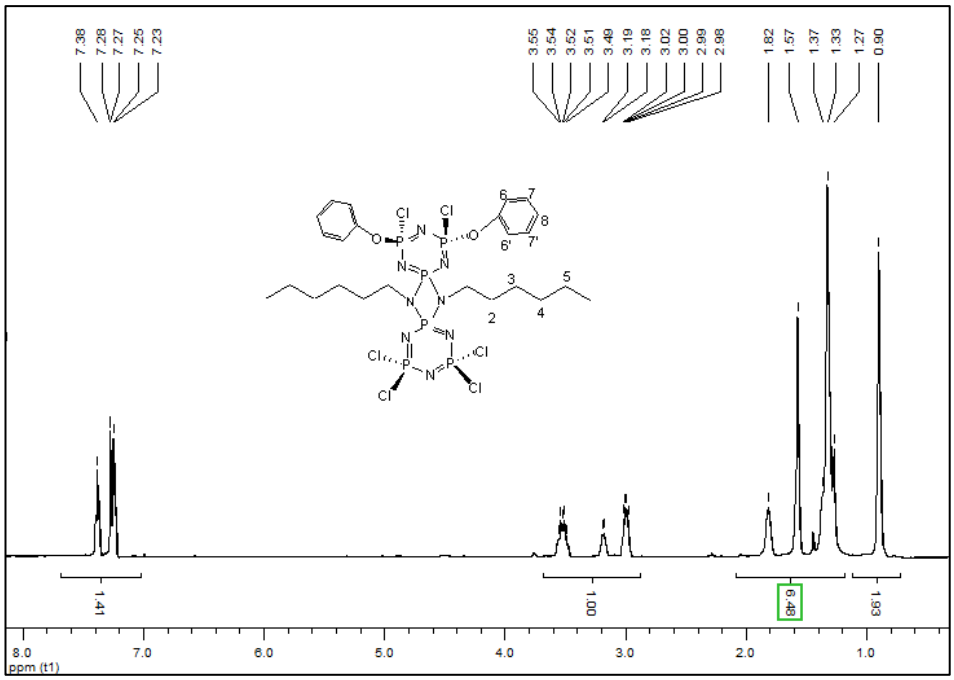

Şekil 3.19: 4 bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.20' deki 4 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $A_2X$ ve $A'_2X'$ spin sistemlerine sahiptir. $\delta_X$=6.19 ve $\delta_{X'}$=9.04 ppm'de rezonansa gelen [P-(NN) spiro] grubu fosfor atomları hem birbirleri ile hem de ait oldukları siklotrifosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. Sübstitüe olmamış fosfazen halkası üzerinde yer alan [$PCl_2$] grubu fosfor atomları $\delta_A$=21.27 ppm'de, [PCl(OPh)] gruplarının fosfor atomları ise $\delta_{A'}$=20.31 ppm'de rezonansa gelmiştir. (Şekil 3.20).



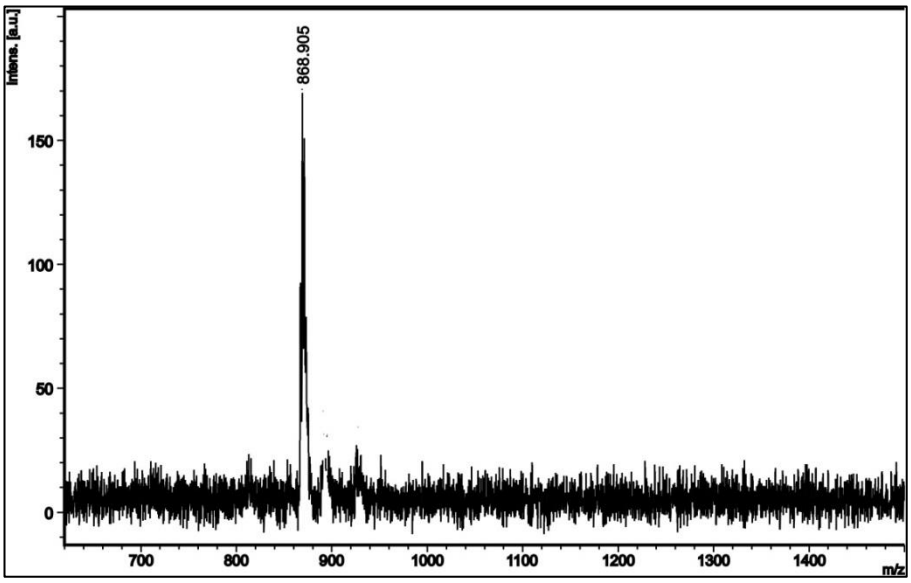

Şekil 3.20: 4 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.21'deki 4 Bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde δ=0.90 ppm'de -C$H_3$ protonları görülmektedir. δ=1.27-1.82 ppm aralığında 2-5 numaralı -C$H_2$- karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. 1 nolu karbon atomuna ait protonlar farklı çevreleri görmelerinden dolayı farklanmış δ=2.88-3.55 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. Fenol grubu protonları δ= 7.23-7.38 ppm arasında görülmektedir.



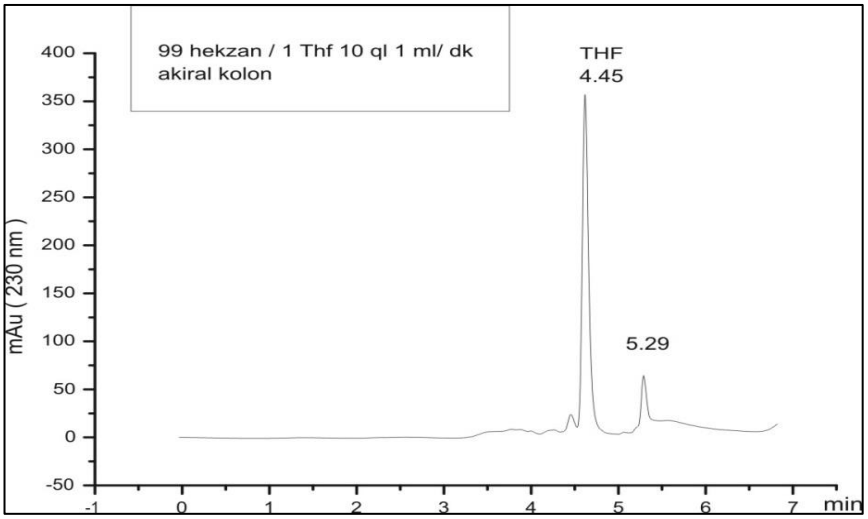

Şekil 3.21: 4 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu.

4 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 868.91 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 867.17) uyum göstermektedir (Şekil 3.22).

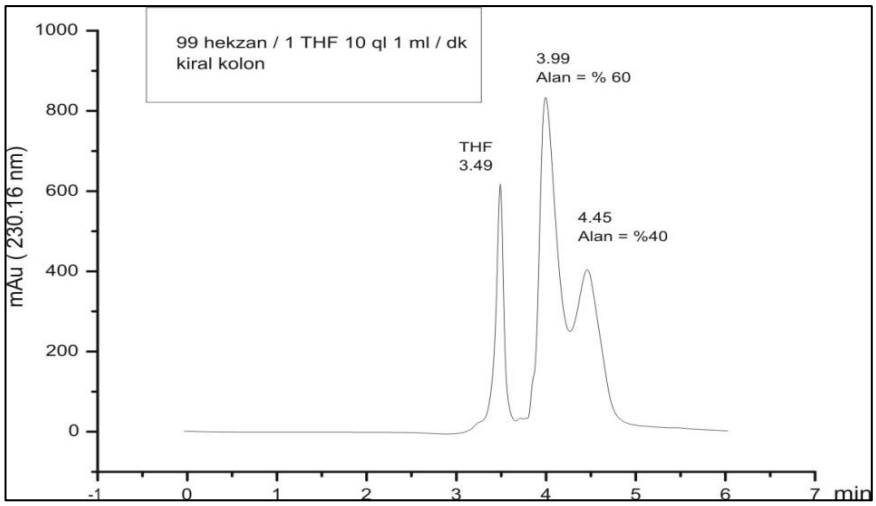



Şekil 3.22: 4 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

Yukarıda da görüldüğü üzere 4 bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $A_2A'_2XX'$ sisteminden oluşmaktadır. Bu durumu açıklayabilecek yapı; iki fenol grubunun aynı siklofosfazen halkasına non-geminal olarak bağlandığı yapıdır ki bu durumda iki izomer söz konusudur. Fenol grupları birbirine göre *cis* ve/veya *trans* konumda yönlenebilir. Fenol grupları *cis* konumunda olduğu durumda, bileşik simetri düzlemi içereceğinden mezo/akiral olurken, *trans* konumunda bağlandığında bileşik rasemik karışım halinde olacaktır. Bunu belirlemek amacıyla, elde edilen 4 nolu bileşiğe akiral (Şekil 3.23) ve kiral (Şekil 3.24) kolon kullanılarak HPLC çalışmaları yapıldı. 4 bileşiği akiral kolonda tek pik görünürken, kiral kolonda enantiyomerlere ait iki pik tespit edildi. Kiral HPLC çalışmaları sonucunda 4 nolu bileşiğin rasemik karışım olduğu dolayısıyla fenol gruplarının aynı siklofosfazen halkasına non-geminal ve *trans* konumda bağlandığı belirlendi.

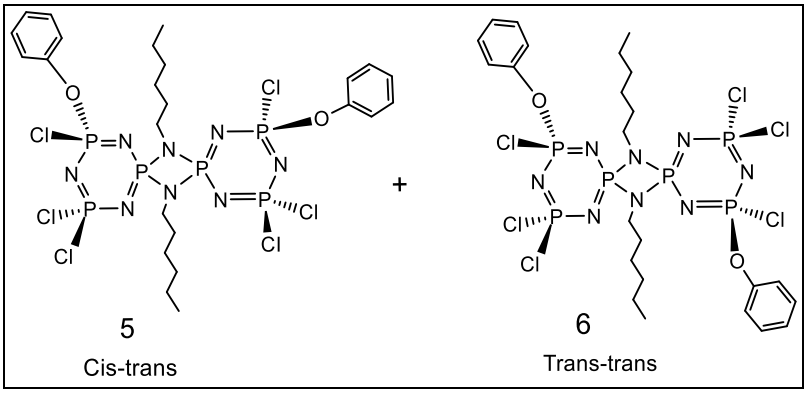



Şekil 3.23: 4 Bileşiğine ait akiral kolon kullanılarak elde edilen HPLC kromotogramı.



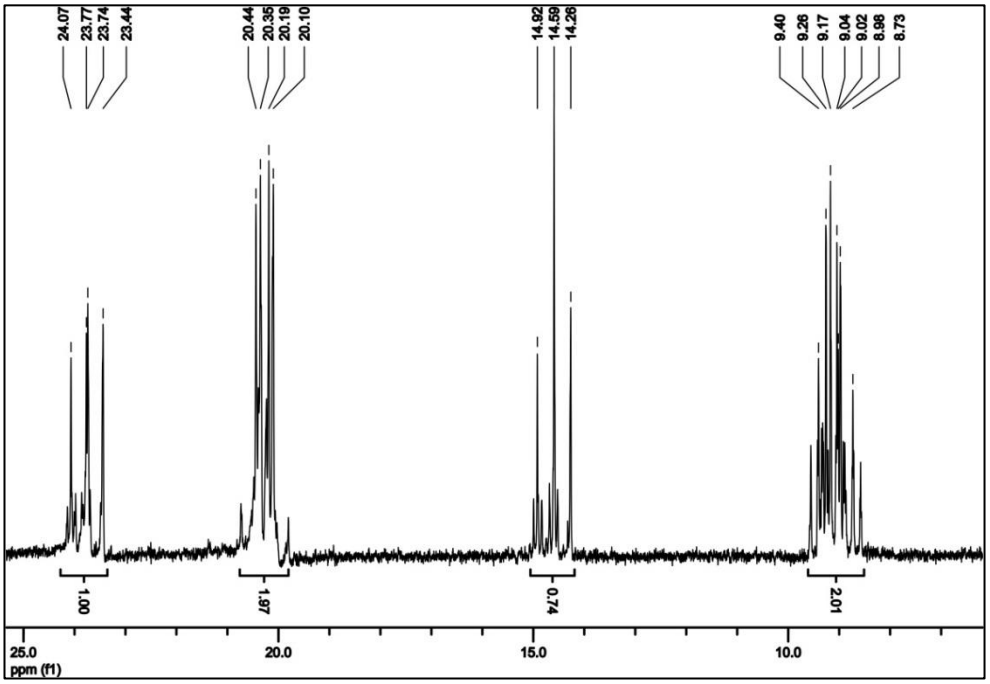

Şekil 3.24: 4 Bileşiğine ait kiral kolon kullanılarak elde edilen HPLC kromotogramı.

### 3.5.4. 5 ve 6 İzomer Karışımının Yapı Analizi

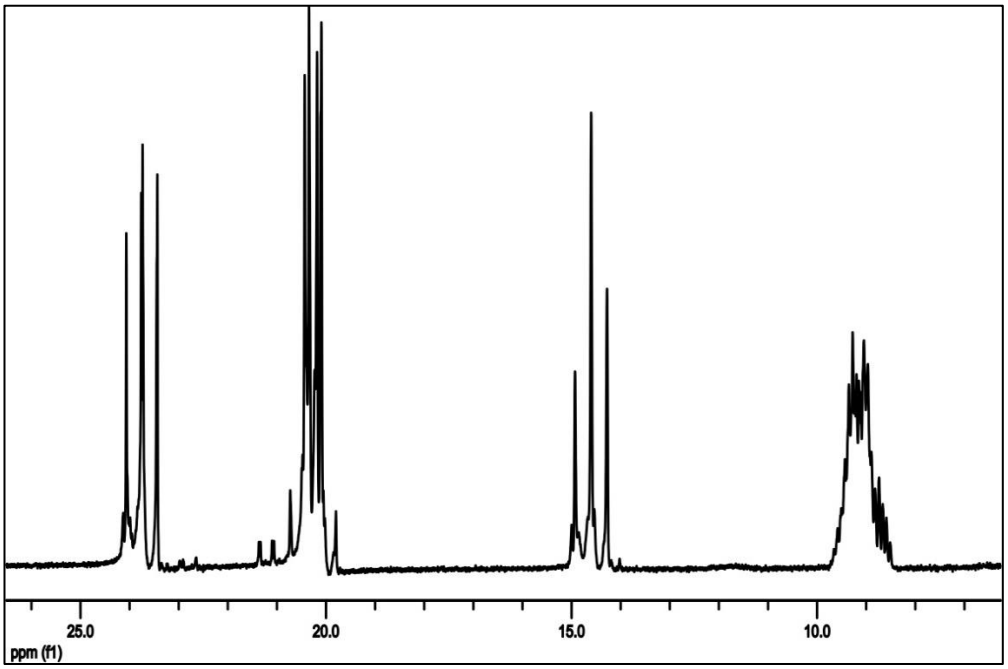



Şekil 3.25: 5 ve 6 İzomer karışımının olası yapıları

Şekil 3.26'de 5 ve 6 izomer karışımına ait (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu AA'MM'XX' (5) ve AA'BB'XX' (6) spin sistemlerine sahiptir.Her iki izomerin [P-(NN) spiro] grubu fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri birbirine çok yakın olup δ=8.58-9.55 ppm arasında bir arada görünmektedirler. 5 bileşiğinin [$PCl_2$] gruplarına ait fosfor atomları δ=23.76 ppm de, [PCl(OPh)] gruplarına ait fosfor atomları ise δ=14.59 ppm'de rezonansa gelmiştir. 6 bileşiğinin [$PCl_2$] gruplarının fosfor atomları ve [PCl(OPh)] gruplarının fosfor atomları birbirine çok yakın olarak δ=19.79-20.72 ppm aralığında rezonansa gelmiştir (Şekil 3.26). Yorumlar yapılırken integral değerleri ve proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu da (Şekil 3.27) değerlendirmeye alınmıştır.

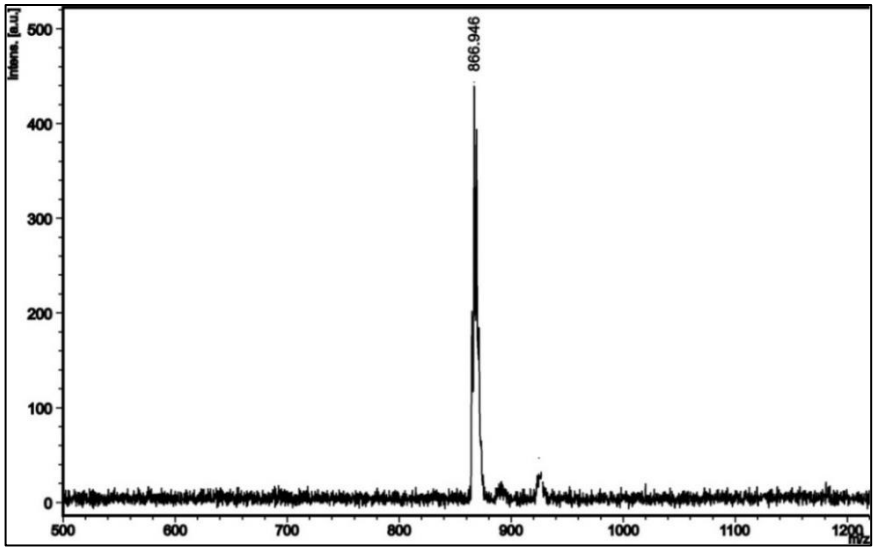



Şekil 3.26: 5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımının proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.



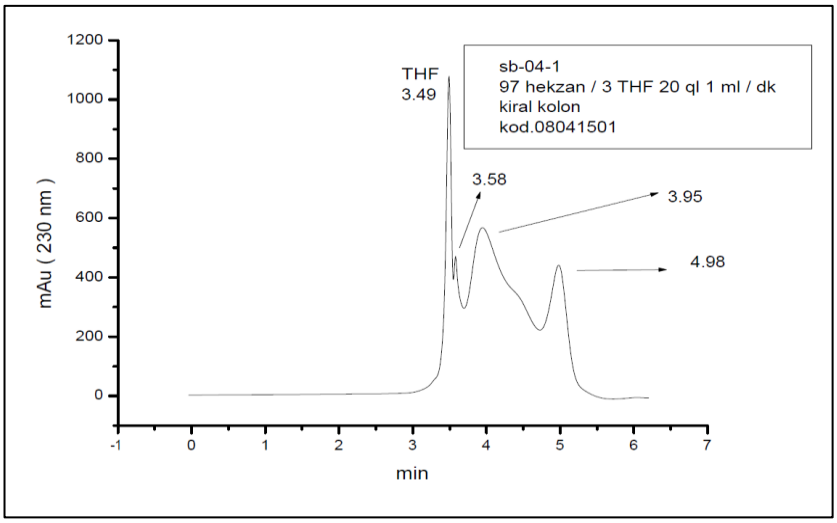

Şekil 3.27: 5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımının proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımın MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 866.95 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 867.17) uyum göstermektedir (Şekil 3.28).



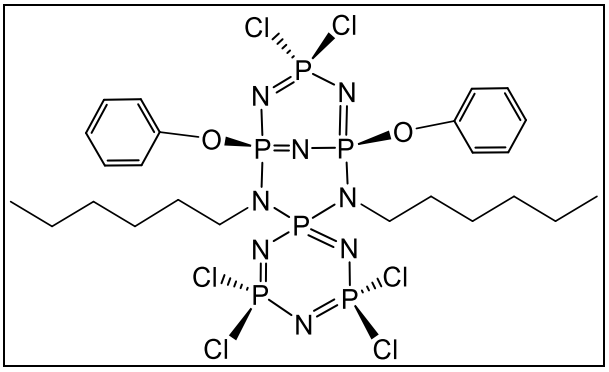

Şekil 3.28: 5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımının kütle spektrumu.

5 ve 6 bileşiklerini içeren izomer karışımına kiral kolon kullanılarak yapılan HPLC çalışmaları sonucu elde edilen spektrum incelendiğinde THF piki dışında 3.95 ve 4.98 dakikada gelen pikler görünmektedir (Şekil 3.29). 3.95 dakikada gelen pik omuz verdiği için rasemik olan 5 bileşiğine, 4.98 dakikada gelenin de 6 bileşiğine ait olduğu düşünülmektedir.



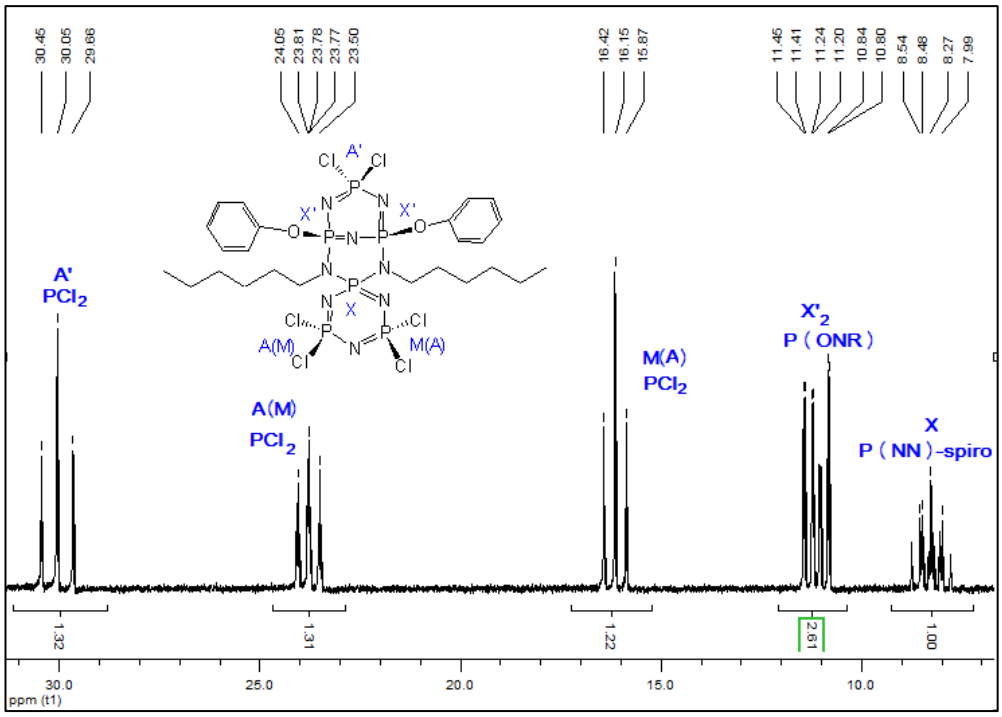

Şekil 3.29: 5 ve 6 nolu izomer karışımının kiral kolon kullanılarak elde edilen HPLC kromotogramı.

### 3.5.5. 7 Bileşiğinin Yapı Analizi



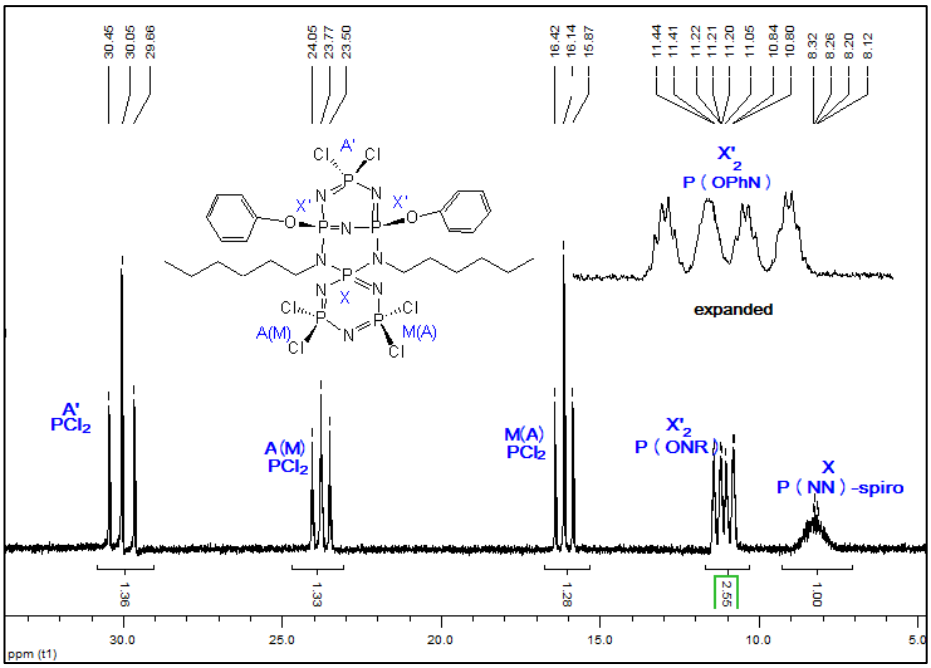

Şekil 3.30: 7 bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.31' deki 7 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $A'X'_2$ (fenoksi gruplarının substitüe olduğu kısım) ve AMX spin sistemlerinden oluşmaktadır. $\delta_X$=8.27 ppm'de rezonansa gelen [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomu iki bağ üzerinden hem sübstitüe olmuş siklofosfazen halkasında yer alan [PN(OPh)] grupları ile hem de ait oldukları siklotrifosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. Substitüe olmamış fosfazen halkası üzerinde yer alan iki tane [$PCl_2$] grubunun farklandığı, magnetik anizotropik etkisinde kalan [$PCl_2$] grubunun fosfor atomları $\delta_A$= 16,15ppm'de rezonansa geldiği ve üç bağ üzerinden hem [PN(OPh)] grupları ile hem de ait oldukları siklotrisfosfazen halkasındaki eşdeğer fosfor atomları ile eşleşerek üçün üçlüsü şeklinde piklerin yarıldığı belirlenmiştir. Substitüe olmamış siklotrifosfazen halkasındaki diğer [$PCl_2$] grubunun ise $\delta_M$=23.78 ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir. Substitüe olmuş fosfazen halkası üzerinde yer alan [PN(OPh)] gruplarına ait fosfor atomları $\delta_{X'}$=11.14 ppm'de rezonansa gelirken aynı halkadaki [$PCl_2$] grubuna ait fosfor atomu $\delta_{A'}$=30.05 ppm'de rezonansa gelmiştir.



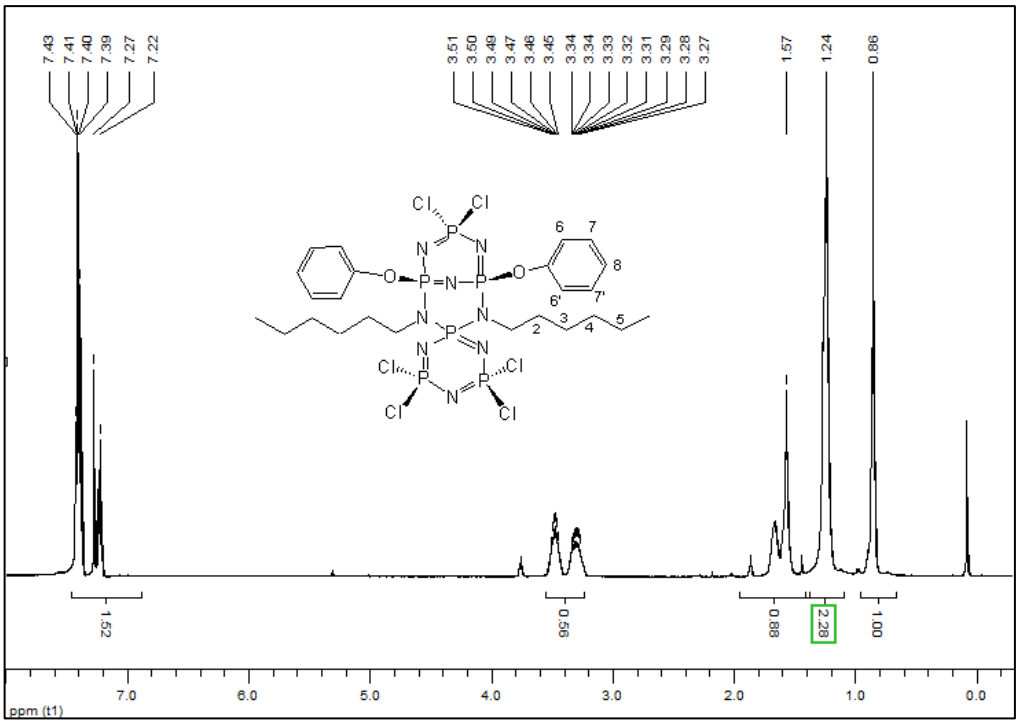

Şekil 3.31:7 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

Şekil 3.32' deki 7 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] grubunun çoklu olarak yarıldığı gözlenmiştir. [PN(OPh)] gruplarının fosfor atomları ise azot atomuna komşu karbon atomlarından az da olsa etkilenmiştir. [$PCl_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



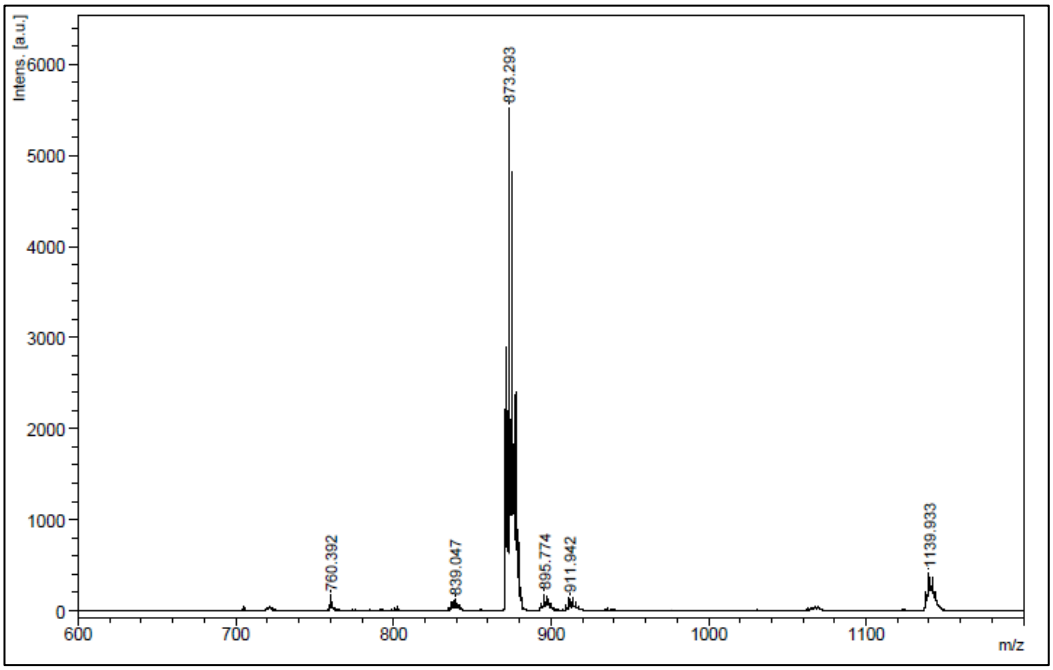

Şekil 3.32: 7 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.33'deki 7 Bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde δ=0.86 ppm'de -C$H_3$ protonları görülmektedir. δ=1.24-1.68 ppm aralığında 2-5 numaralı -C$H_2$- karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. 1 nolu karbon atomuna ait protonlar farklı çevreleri görmelerinden dolayı farklanmış δ=3.27-3.49 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. Fenol grubu protonları δ= 7.23-7.38 ppm arasında görülmektedir.



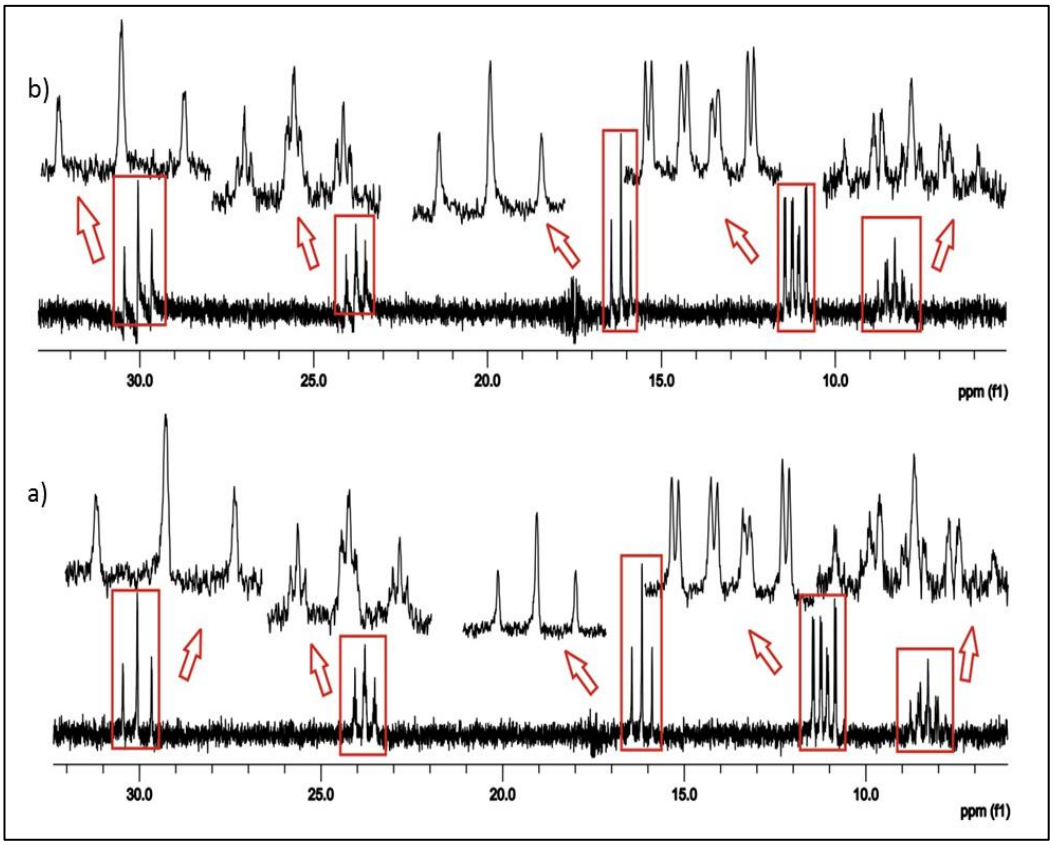

Şekil 3.33: 7 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu.

7 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 873.293 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 867.17) uyum göstermektedir (Şekil 3.34).



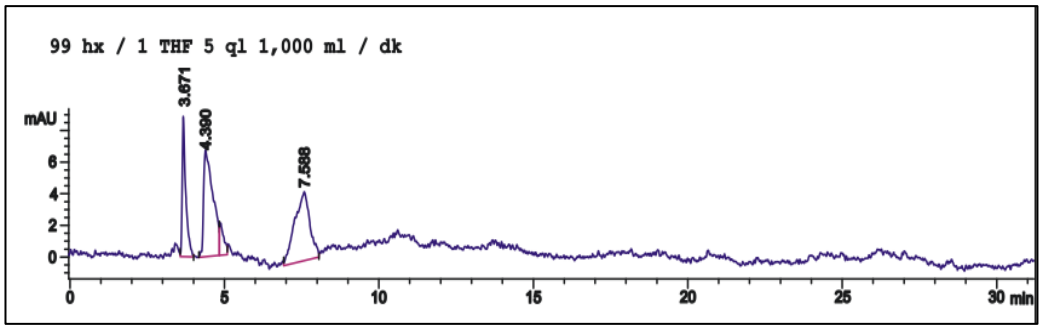

Şekil 3.34: 7 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

7 bileşiğinin mezo ya da rasemik formda olduğunu anlamak için bileşiğe kiral HPLC ve CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR analizleri uygulandı. Şekil 3.34'de görüldüğü gibi 7 bileşiğine 1:10 mol oranında kiral çözünme ajanı (CSA) ilave edilmesi sonucu piklerde belirgin bir değişiklik olmadı. Bileşiğimiz mezo yapılı olduğu için bu da beklenen bir durumdur (Şekil 3.35).



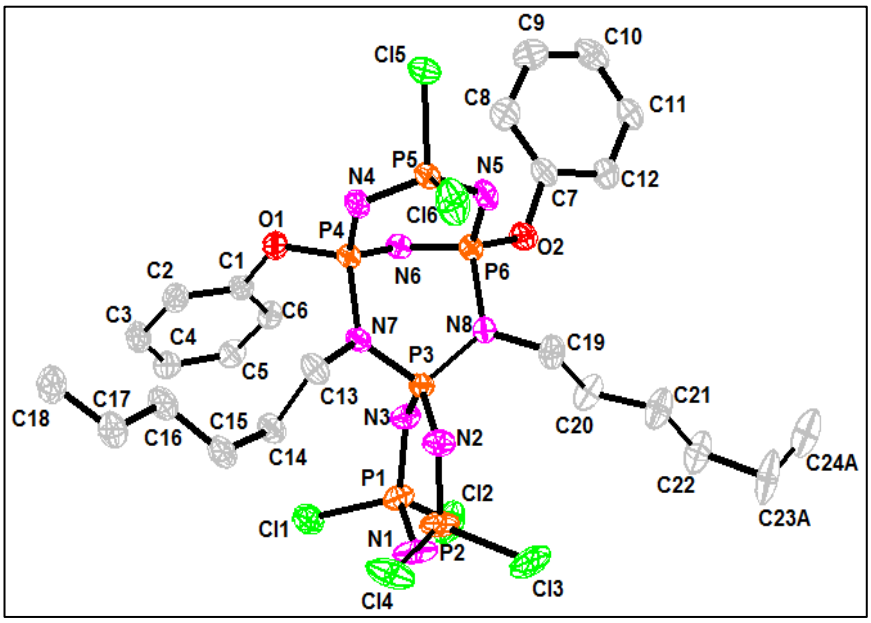

Şekil 3.35: a) 7 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu b) 7 Bileşiğinin 1:10 mol oranında CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

7 bileşiğine ait kiral-HPLC çalışmaları sonucunda elde edilen kromotogram 7.58. dakikada gelen pikin bileşiğin mezo formda olduğunu kanıtlar niteliktedir. 3.67 ve 4.4. dakikalarda gelen pikler ise THF (çözücü) ve kirlilik pikidir (Şekil 3.36).



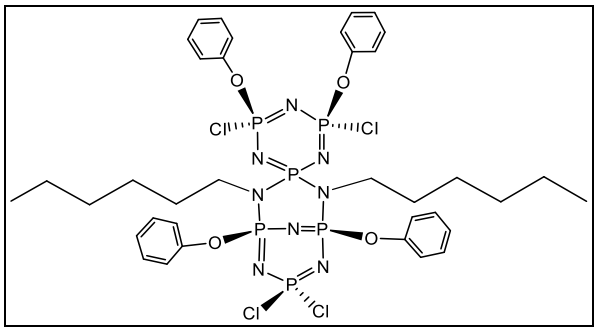

Şekil 3.36: 7 bileşiğine ait kiral-HPLC kromotogramı.

7 Bileşiğin, X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında [P(NN)-spiro] halkasının bir tarafından açılarak, 6 üyeli fosfazen halkasına dönüştüğü ve 2 mol fenoksi grubunun ansa köprünün yanlarına bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.37)



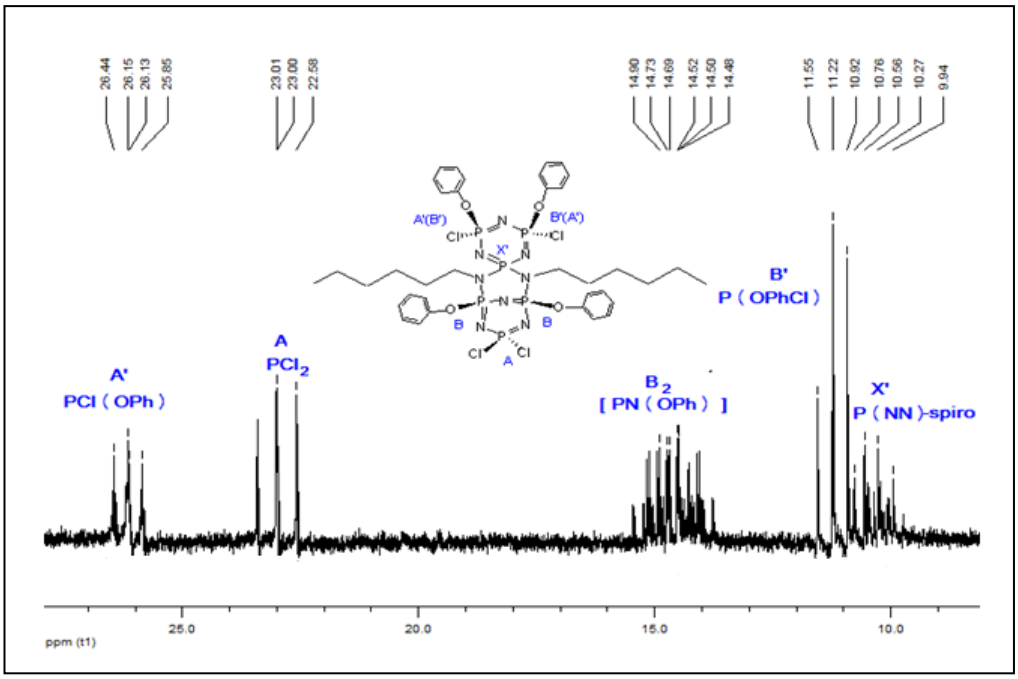

Şekil 3.37: Bileşik 7'nin X-ray yöntemi ile belirlenmiş yapısı.

## 3.5.6. 8 Bileşiğinin Yapı Analizi



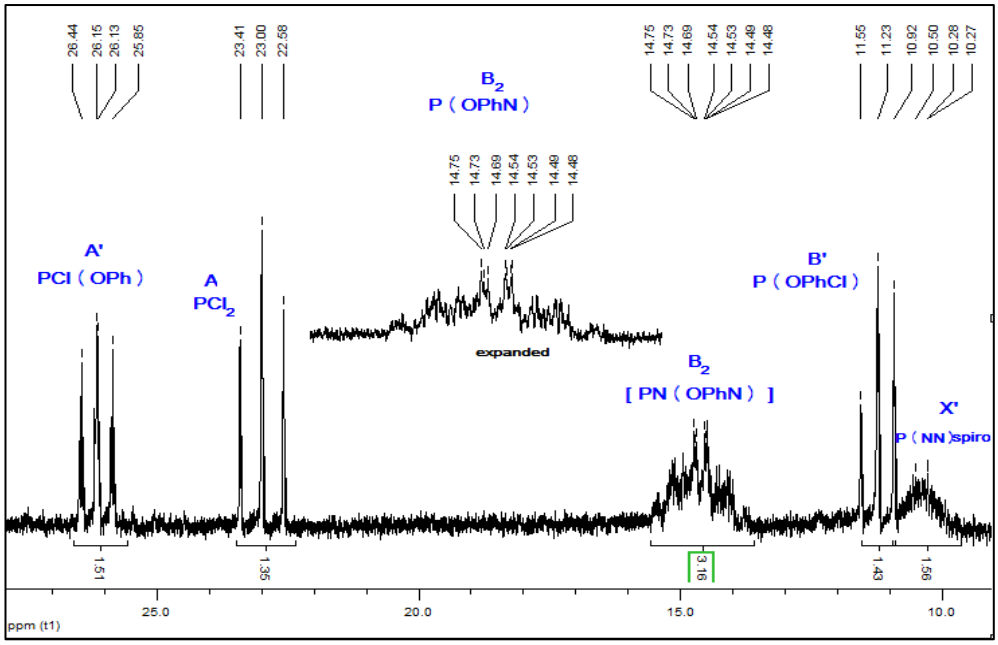
Şekil 3.38: 8 bileşiğinin olası yapısı.

Şekil 3.39' deki 8 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $AB_2$ (fenoksi gruplarının ansa köprüye dönüşmüş kısmına sübstitüe olduğu bölüm) ve A'B'X' (fenoksi gruplarının spiro köprünün korunduğu trimer halkasına sübstitüe olduğu kısım) spin sistemlerinden oluşmaktadır. $\delta_{X'}$=10.26 ppm'de rezonansa gelen [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomu 2 bağ üzerinden ($^2J_{PP}$) hem [PN(OPh)] grupları ile hem de ait oldukları siklotrifosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. Yapıda bulunan iki tane [PCl(OPh)] gruplarının duruş itibariyle farklı atomları görmesinden dolayı farklandığı belirlenmiştir. [PCl(OPh)] gruplarından biri $\delta_{B'}$=11.25 ppm'de rezonansa gelirken diğer [PCl(OPh)] grubu ise $\delta_{A'}$=26.15 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spiro halkanın açılarak ansa halkaya dönüştüğü $AB_2$ spin sisteminde olan trimer halkasında ki [PN(OPh)] grupları $\delta_B$=14.60 ppm'de rezonansa gelirken [$PCl_2$] grubu $\delta_A$=23 ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri ve bileşiğin proton ile eşleşmiş fosfor NMR spektrumu bu yapıyı desteklemektedir (Şekil 3.40).



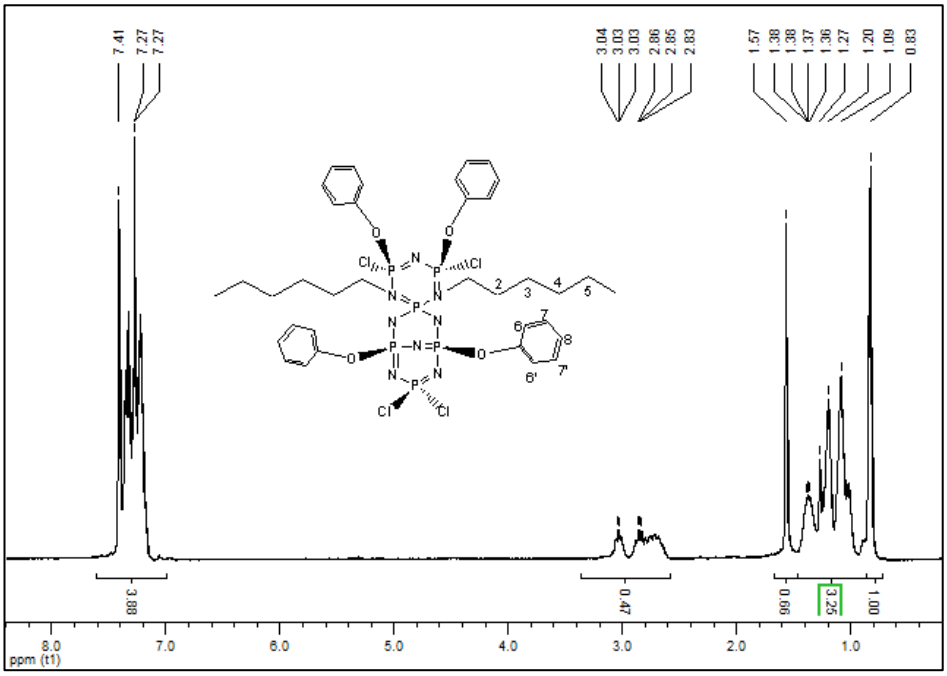

Şekil 3.39: 8 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

Şekil 3.40' daki 8 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumun incelendiğinde [P(NN)-spiro] ve [PN(OPh)] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlar ile etkileşmiş ve çoklu olarak yarılmıştır. [$PCl_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



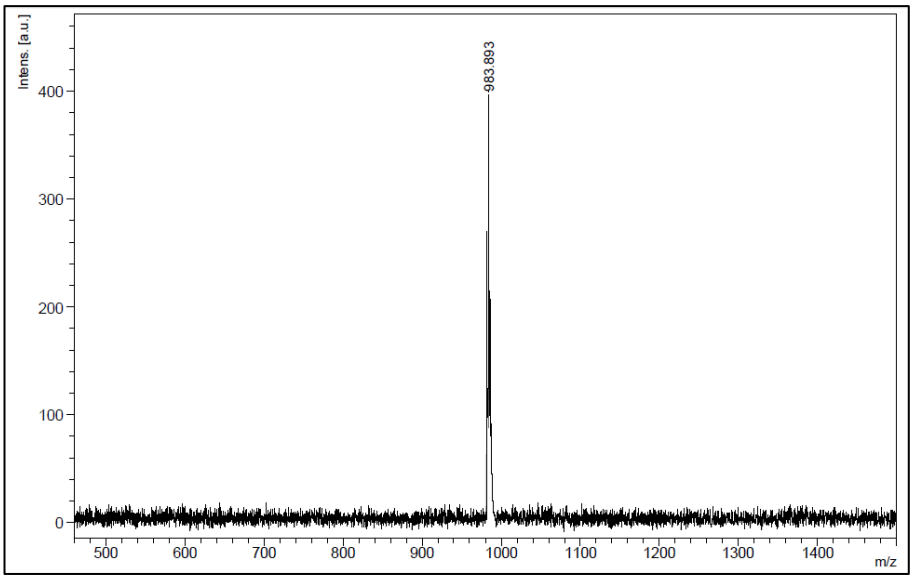

Şekil 3.40: 8 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

Şekil 3.41'deki 8 Bileşiğinin $^{1}H$ NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde δ=0.83 ppm'de -C$H_3$ protonları görülmektedir. δ=1.09-1.57 ppm aralığında 2-5 numaralı -C$H_2$- karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. N atomu bağlı karbon atomuna ait protonlar farklı çevreleri görmelerinden dolayı δ=2.83-3.04 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. Fenol grubu protonları δ= 7.27-7.41 ppm arasında görülmektedir.



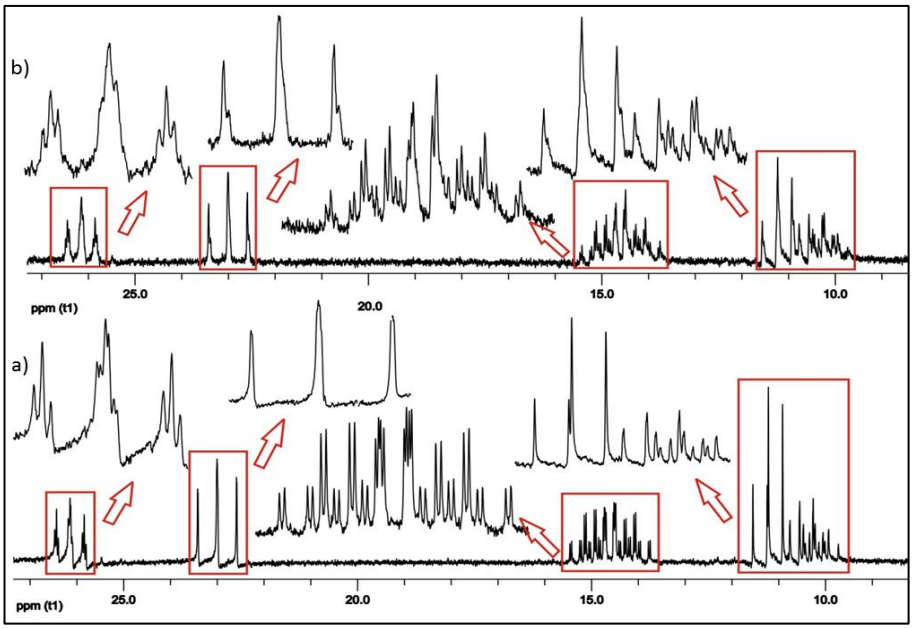

Şekil 3.41: 8 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}H$ NMR spektrumu.

8 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 983.89 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 982.47) uyum göstermektedir (Şekil 3.42).



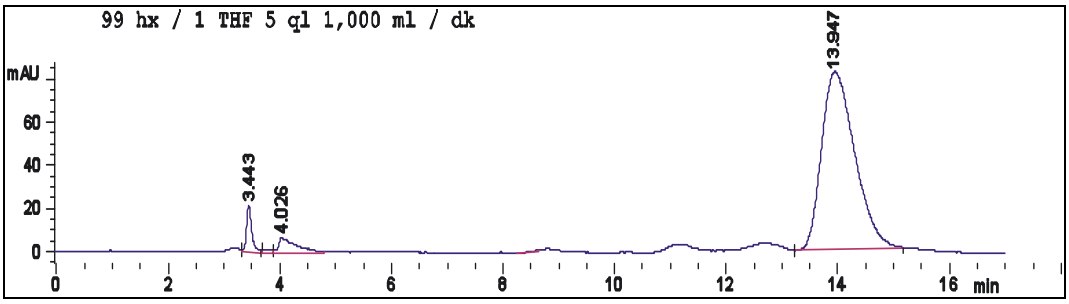

Şekil 3.42: 8 bileşiğine ait kütle spektrumu.

Şekil 3.43'de görüldüğü gibi bileşiğe 1:5 mol oranında kiral çözünme ajanı (CSA) ilave edilmesi sonucu çok belirgin olmamakla birlikte piklerde genişleme ve/veya yarılmalar görüldü. Bu durum bize bileşiğimizin stereojenik özelliğinin incelemesinde CSA ilave edilmiş $^{31}$P NMR analizinin ayırt edici bir yöntem olmadığını gösterdi.



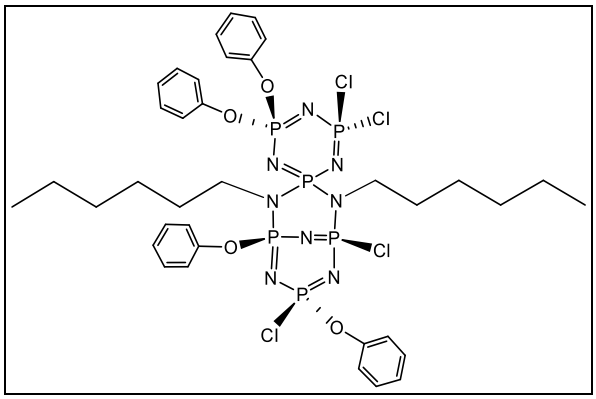

Şekil 3.43: a) 8 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu b) 8 Bileşiğinin 1:5 mol oranında CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Kiral HPLC çalışmaları bileşiklerin stereojenik özelliklerinin incelenmesinde CSA ilave edilmiş $^{31}P$ NMR analizine göre daha güvenilir bir teknik olduğu bu çalışma sonucunda bir kez daha kanıtlandı. 8 bileşiğinin kiral kolon kullanılarak yapılan HPLC çalışmaları sonucu elde edilen kromotogram incelendiğinde 3.44. dakikada gelen THF piki dışında yarılmadan kalan tek bir pik gözlenmiştir (Şekil 3.44). Bu durum, 8 bileşiğinin stereojenik merkezler içerdiği halde simetri elemanına sahip olduğu için mezo yapıda olduğunu kanıtlamaktadır




Şekil 3.44: 8 Bileşiğine ait kiral-HPLC kromotogramı.

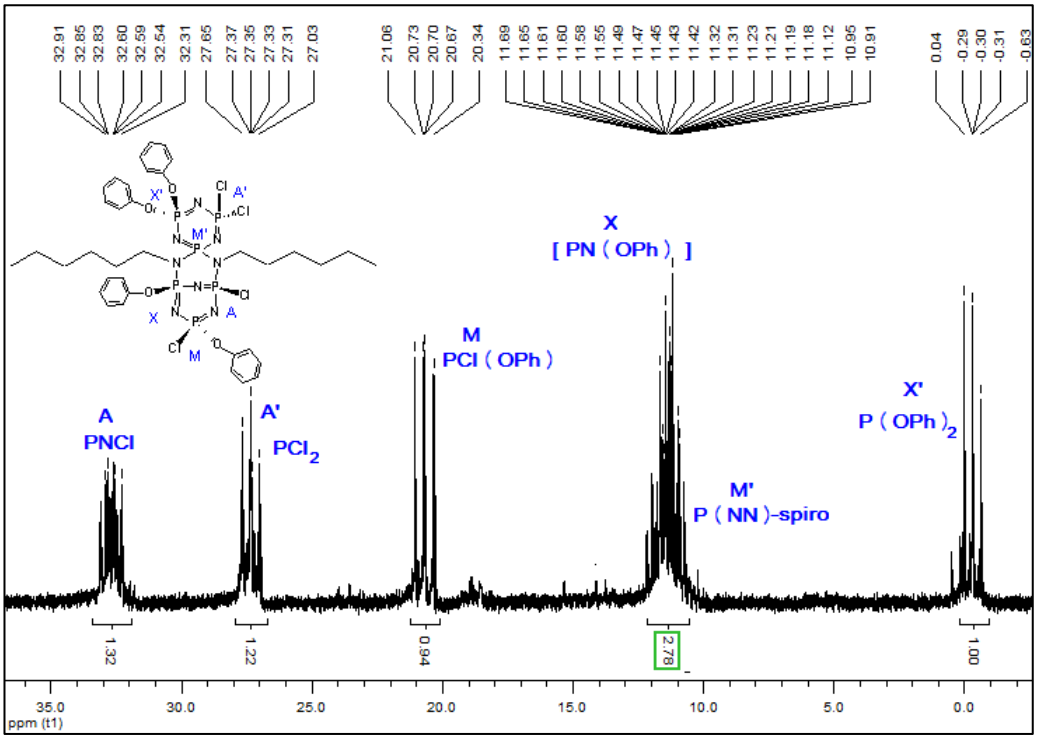
## 3.5.7. 9 Bileşiğinin olası Yapı Analizi



Şekil 3.45: 9 bileşiğinin olası yapısı.

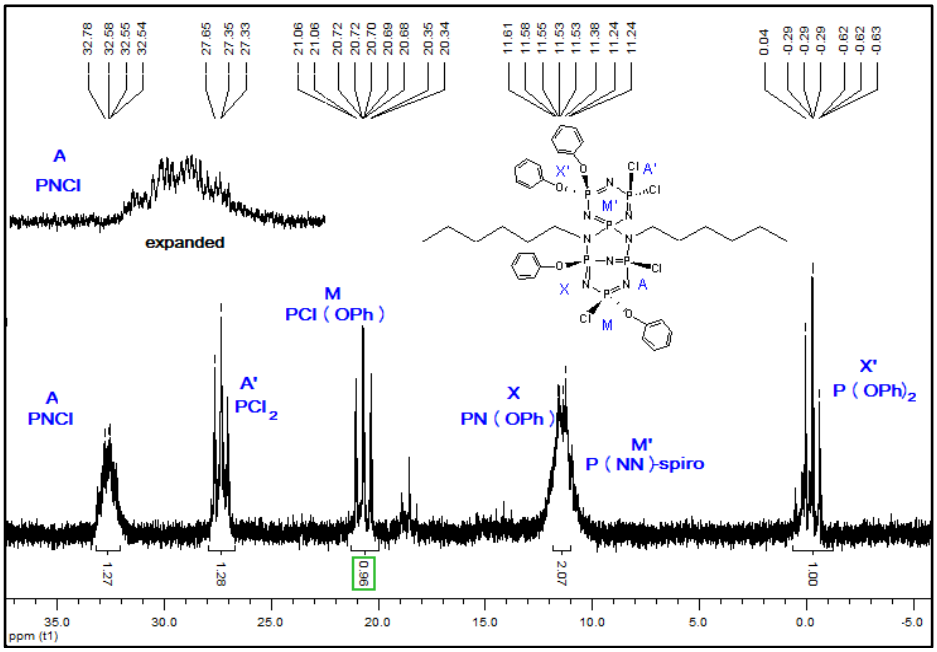
Şekil 3.46'de 9 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu AMX ve A'M'X' spin sistemlerinden oluşmaktadır. $\delta_{M'}$=11.36 ppm'de rezonansa gelen [P(NN)-spiro] ve [PN(OPh)] grupları fosfor atomları 2 bağ üzerinden ($^2J_{PP}$) hem birbirleriyle hem de ait oldukları siklotrifosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. Yapıda bulunan [$P(OPh)_2$] grubunun $\delta_{X'}$=-0.30 ppm'de rezonansa gelirken [$PCl_2$] grubu ise

$\delta_{A'}$=27.34 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spiro halkanın açılarak ansa halkaya dönüştüğü AMX spin sisteminde olan trimer halkasında ki [PNCl] grubu $\delta_A$=32.71 ppm'de, [PCl(OPh)] grubu ise $\delta_M$=20.70 ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri ve bileşiğin proton ile eşleşmiş fosfor NMR spektrumu bu yapıyı desteklemektedir.



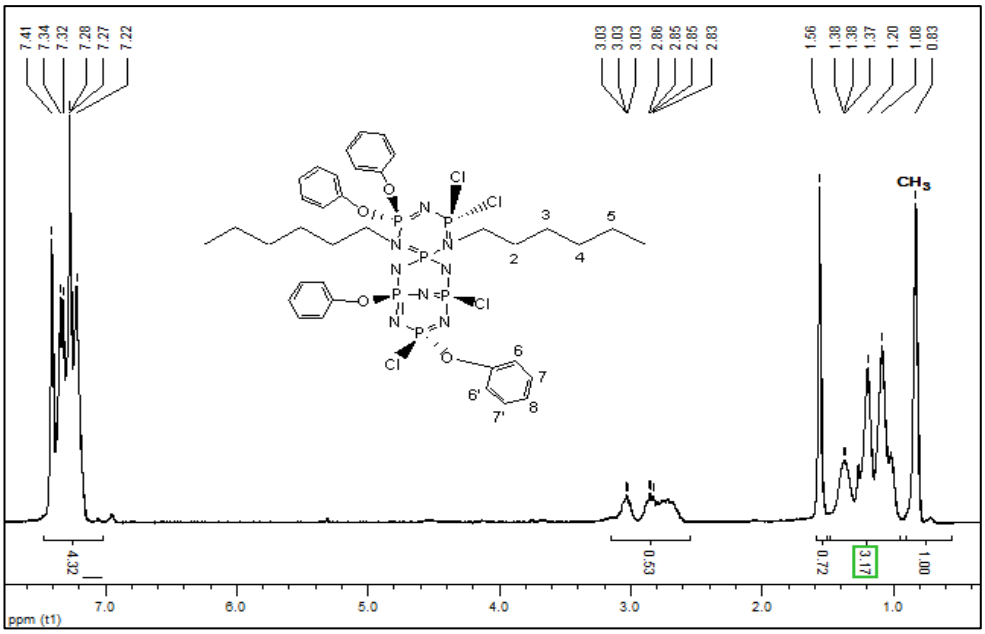

Şekil 3.46: 9 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.47' deki 9 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [PN(OPh)] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlar etkileşmiş ve çoklu olarak yarılmıştır. [$P(OPh)_2$] grubuna ait fosfor atomları komşu karbon atomlarının protonlarına dört bağ öteden bağlı olduklarından etkilenmezler. [$PCl_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle de değişmeden kalmıştır.



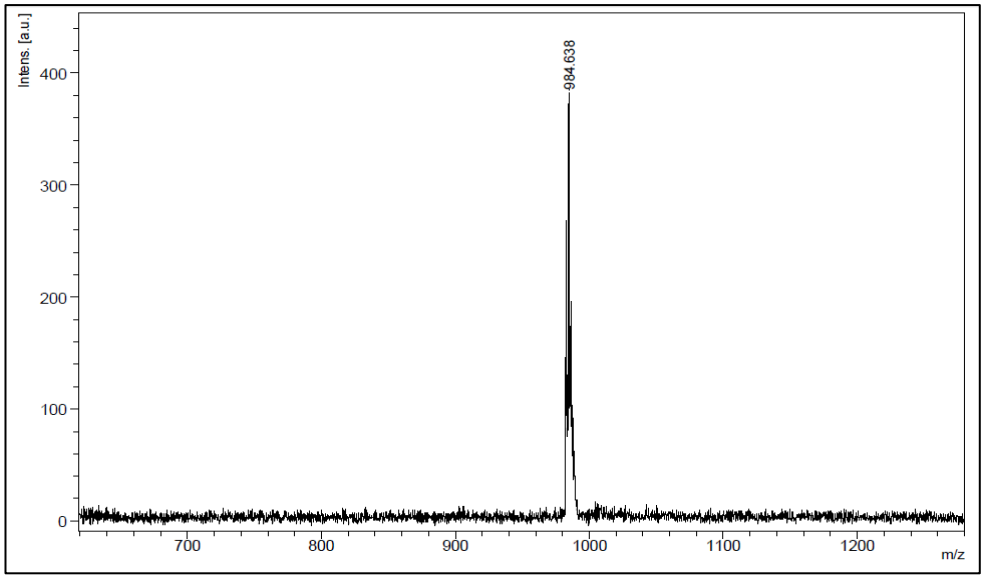

Şekil 3.47: 9 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.48'deki 9 Bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde δ=0.83 ppm'de -C*H*$_3$ protonları görülmektedir. δ=1.08-1.56 ppm aralığında 2-5 numaralı -C*H*$_2$- karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. N atomu bağlı karbon atomuna ait protonlar farklı çevreleri görmelerinden dolayı δ=2.83-3.03 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. Fenol grubu protonları δ=7.22-7.41 ppm arasında görülmektedir.




Şekil 3.48: 9 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu.

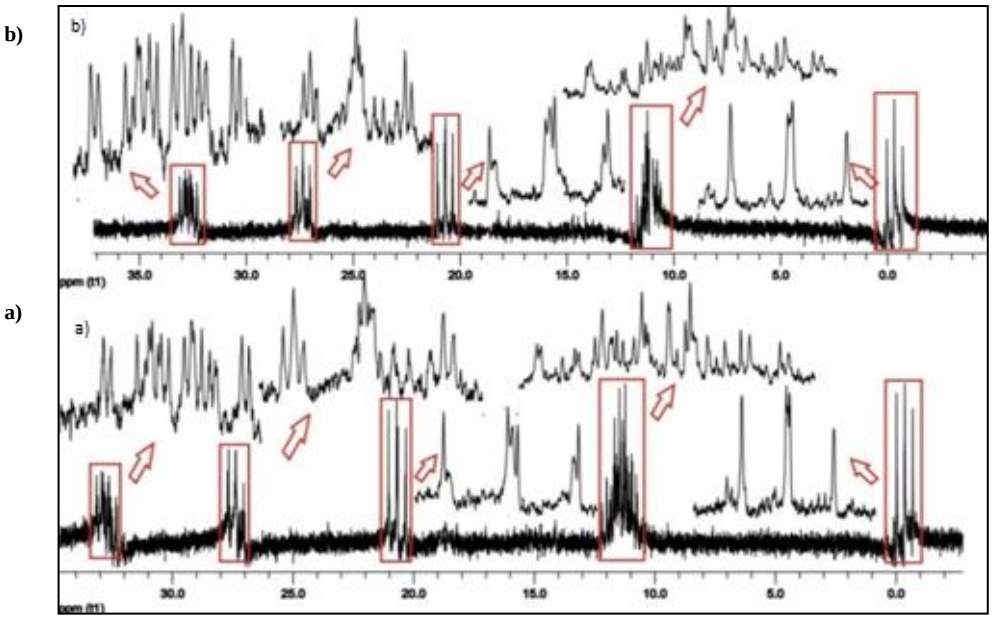
9 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 984.64 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 982.47) uyum göstermektedir (Şekil 3.49).




Şekil 3.49: 9 bileşiğine ait kütle spektrumu.

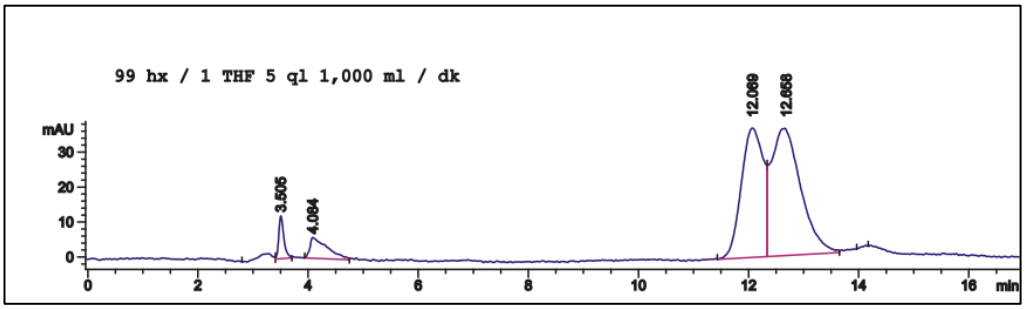
9 Bileşiğinin mezo ya da rasemat formda olduğunu anlamak için ilk olarak CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR analizi yapıldı. Şekil 3.50'de görüldüğü gibi bileşiğe 1:5 mol oranında CSA ilave edilmesi sonucu piklerde

genişleme ve yarılma şeklinde bazı değişiklikler gözlendi. Ancak CSA ilave edilmemiş spektrumun da son derece karışık olması yorum yapmayı zorlaştırdı. Bu sebeple yapıyı desteklemek amacıyla kiral-HPLC analizi yapıldı.



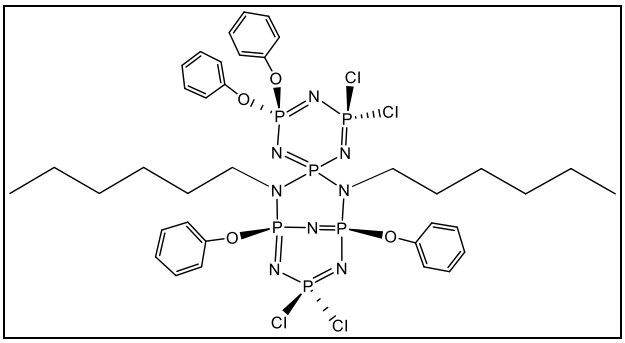

Şekil 3.50: a) 9 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu b) 9 Bileşiğinin 1:5 mol oranında CSA ilave edilmiş proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

9 Bileşiğinin kiral kolon kullanılarak yapılan HPLC çalışmaları sonucu elde edilen kromotogram incelendiğinde THF piki dışında 12.07. ve 12.66. dakikada gelen iki pik gözlenmiştir. Piklerin alanlarına bakıldığında %50-%50 oranında olduğu belirlenmiştir. Bu durum bize bileşiğin bir rasemat olduğunu göstererek elde edilen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır (Şekil 3.51).




Şekil 3.51: 9 bileşiğine ait kiral-HPLC kromotogramı.

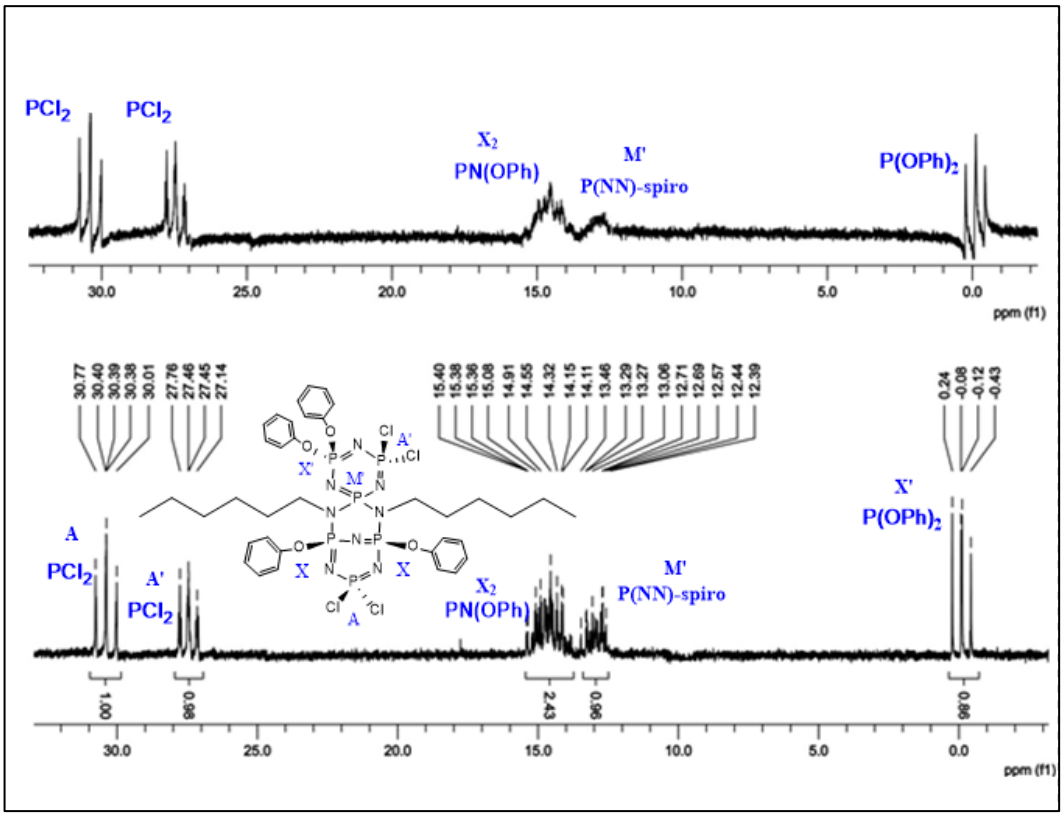
## 3.5.8. 10 Bileşiğinin olası Yapı Analizi



Şekil 3.52: 10 bileşiğinin olası yapısı.

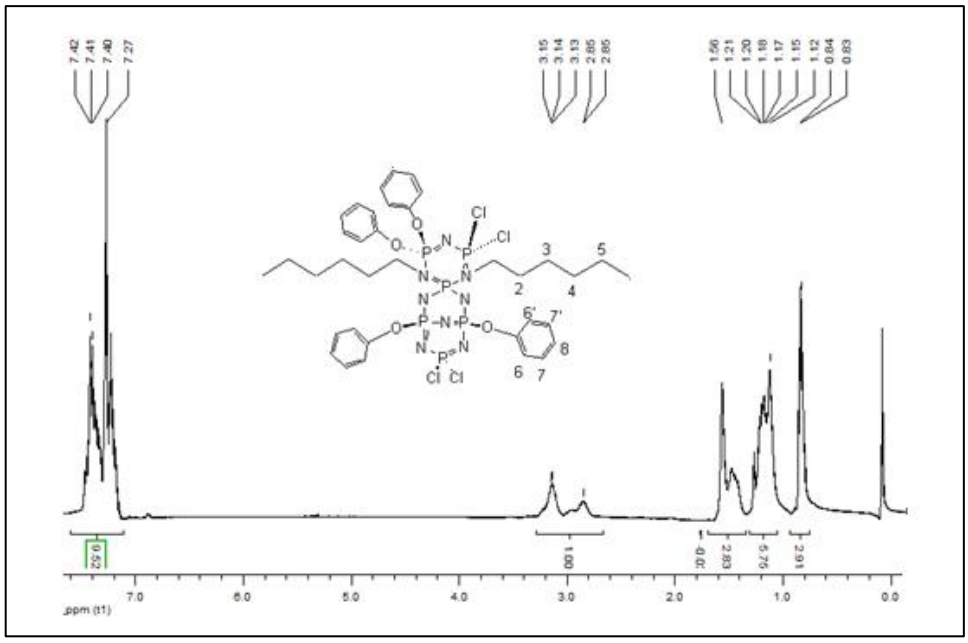
Şekil 3.53 a'da 10 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $AX_2$ ve A'M'X' spin sistemlerinden oluşmaktadır. $\delta_{M'}$=12.72 ppm'de rezonansa gelen [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomu 2 bağ üzerinden ($^2J_{PP}$) hem [PN(OPh)] grupları ile hem de ait oldukları siklotrifosfazen halkasındaki diğer fosfor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. Yapıda bulunan [$P(OPh)_2$] grubu $\delta_{X'}$=-0.10 ppm'de rezonansa gelirken diğer [$PCl_2$] grubu ise $\delta_{A'}$=27.46 ppm'de rezonansa gelmiştir. Spiro halkanın açılarak ansa halkaya dönüştüğü $AX_2$ spin sisteminde olan trimer halkasındaki [PN(OPh)] grupları $\delta_X$=14.56 ppm'de rezonansa gelirken [$PCl_2$] grubu $\delta_A$=30.39 ppm'de rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri ve bileşiğin proton ile eşleşmiş fosfor NMR spektrumu bu yapıyı desteklemektedir.

Şekil 3.53 b'de 10 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}$PNMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [PN(OPh)] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlar etkileşmiş ve çoklu olarak yarılmıştır. [$P(OPh)_2$] grubuna ait fosfor atomları komşu karbon atomlarının protonlarına dört bağ öteden bağlı olduklarından etkilenmezler. [$PCl_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle de değişmeden kalmıştır.



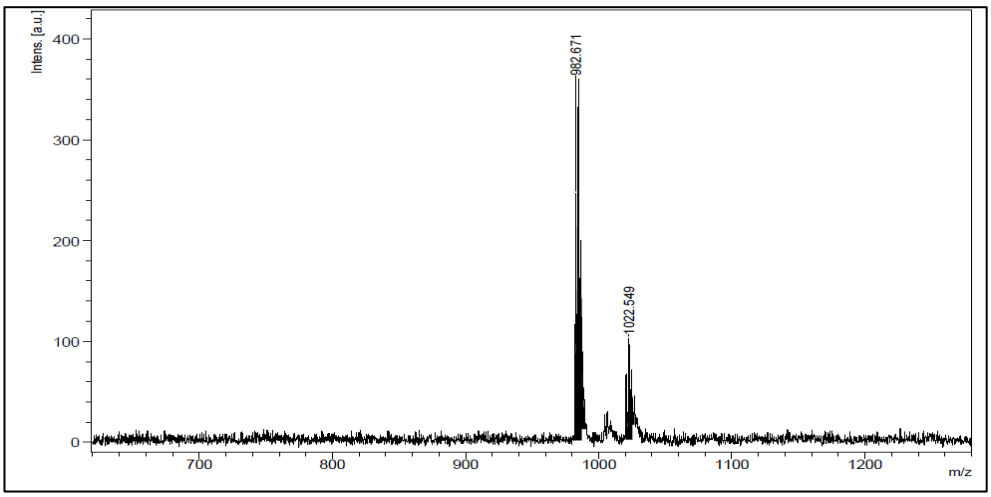

Şekil 3.53: a) 10 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumu, b) 10 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.54'deki 10 Bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde δ=0.84 ppm'de -C$H_3$ protonları görülmektedir. δ=1.12-1.56 ppm aralığında 2-5 numaralı -C$H_2$- karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. N atomu bağlı karbon atomuna ait protonlar farklı çevreleri görmelerinden dolayı δ=2.85-3.15 ppm aralığında rezonansa gelmişlerdir. Fenol grubu protonları δ=7.27-7.42 ppm arasında görülmektedir



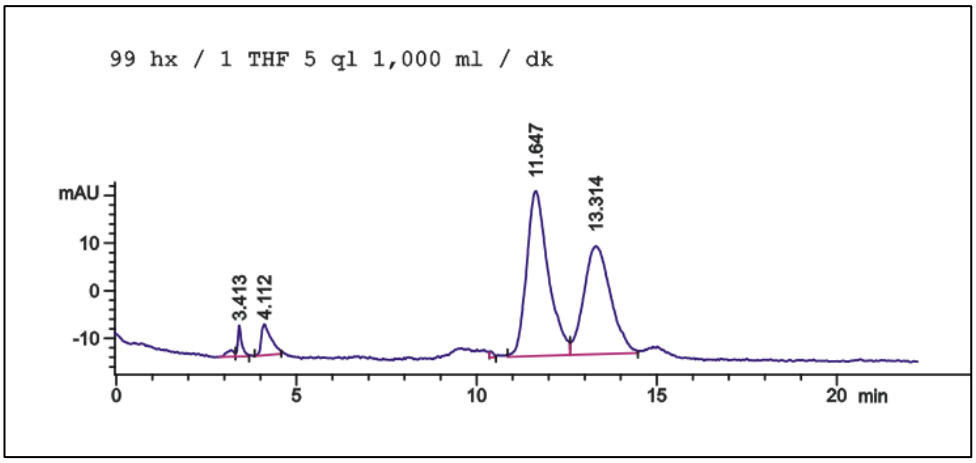
Şekil 3.54: 10 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu.

10 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 982.67 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değer (molekülün mol kütlesi 982.47) ile uyum göstermektedir (Şekil 3.55).



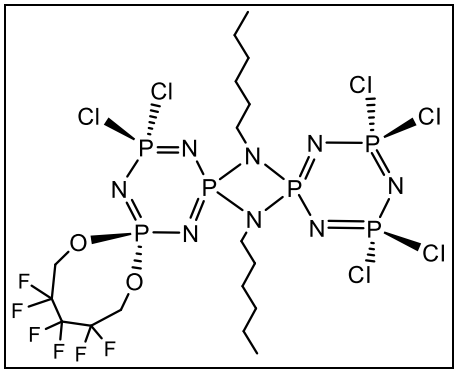

Şekil 3.55: Bileşik 10'nun kütle spektrumu.

10 Bileşiğinin kiral kolon kullanılarak yapılan HPLC çalışmaları sonucu elde edilen kromotogram incelendiğinde THF piki dışında 11.65. ve 13.31. dakikada gelen iki pik gözlenmiştir. Piklerin alanlarına bakıldığında %50-%50 oranında olduğu belirlenmiştir. Bu durum bize bileşiğin bir rasemat olduğunu göstermektedir ve önerilen yapıyı doğrulamaktadır (Şekil 3.56).



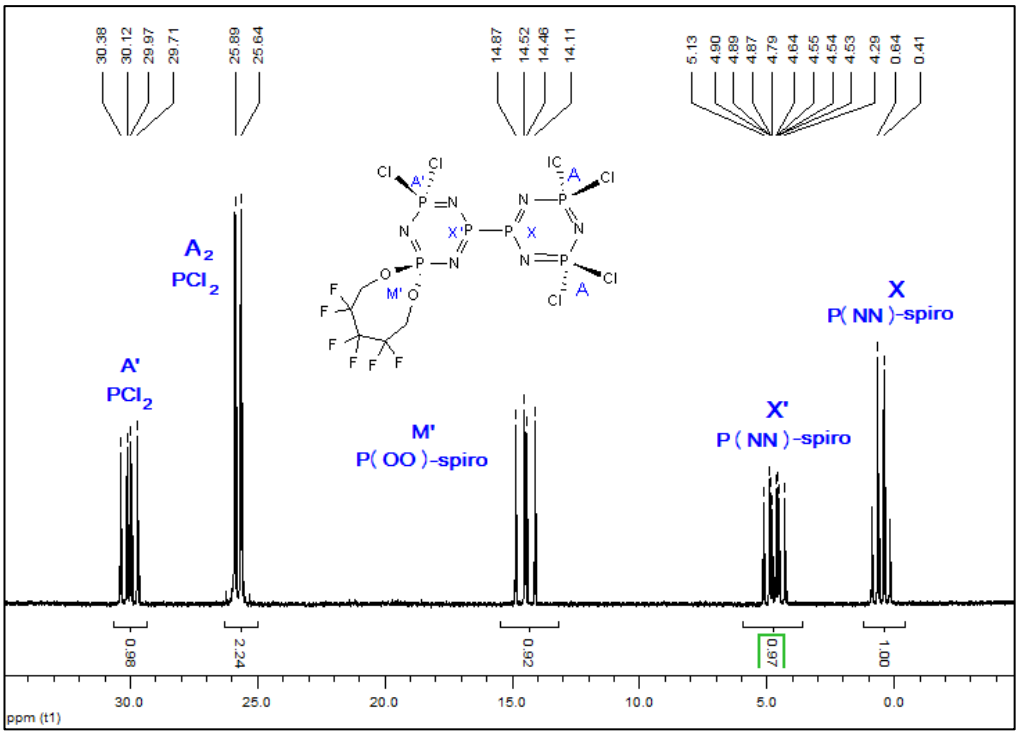

Şekil 3.56: 10 Bileşiğine ait kiral-HPLC kromotogramı.

### 3.5.9. 11 Bileşiğinin Yapı Analizi



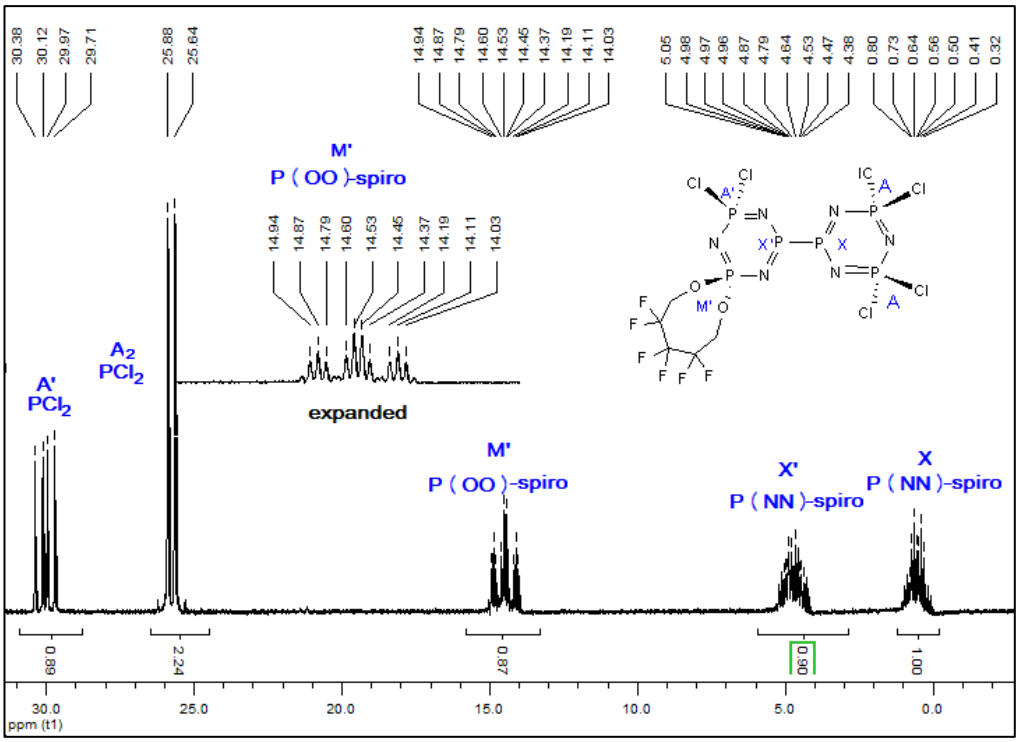
Şekil 3.57: 11 bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.58'deki 11 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu A'M'X' ve $A_2X$ spin sistemlerinden oluşmaktadır. Substitüe olmuş siklotrifosfazen halkasındaki [P(NN)-spiro] grubuna ait fosfor atomu $\delta_{X'}$=4.70 ppm'de rezonansa gelirken, [P(OO)-spiro] grubunun fosfor atomu $\delta_{M'}$=14.50 ppm'de ve [$PCl_2$] grubuna ait fosfor atomu $\delta_{A'}$=30.04 ppm'de rezonansa gelmiştir. Sübstitüe olmamış siklotrifosfazen halkasında yer alan [$PCl_2$] gruplarına ait fosfor atomları $\delta_A$=25.71 ppm'de rezonansa gelirken, aynı halkada [P(NN)-spiro] grubunun fosfor atomu $\delta_X$=0.52 ppm'de rezonansa gelmiştir.



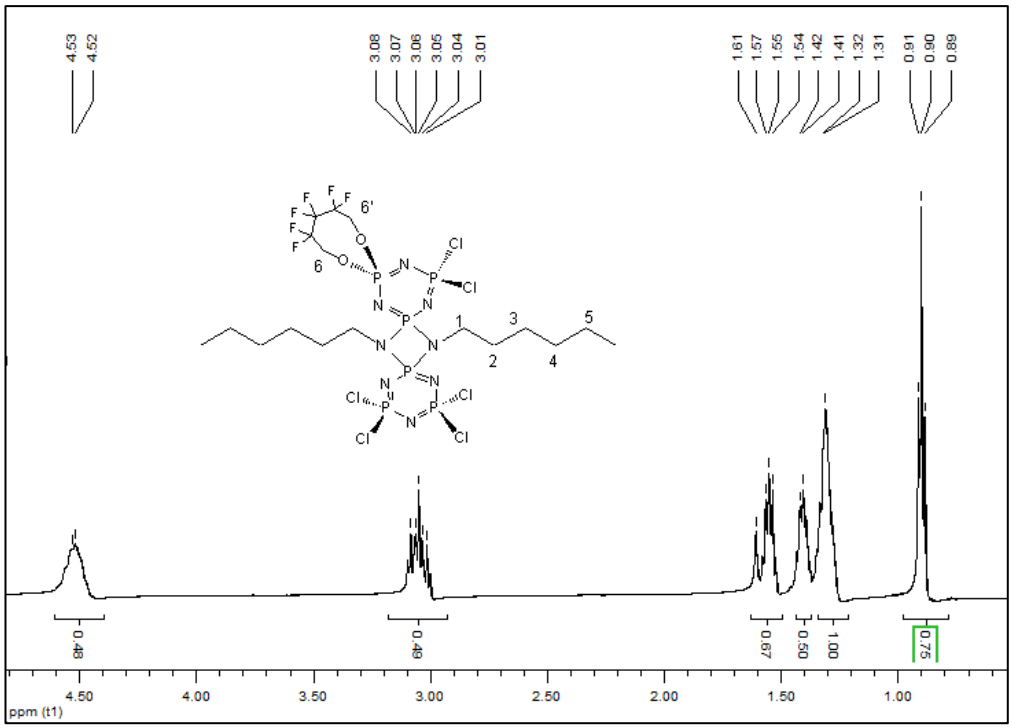

Şekil 3.58: 11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

Şekil 3.59'deki 11 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. [$PCl_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pikler eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



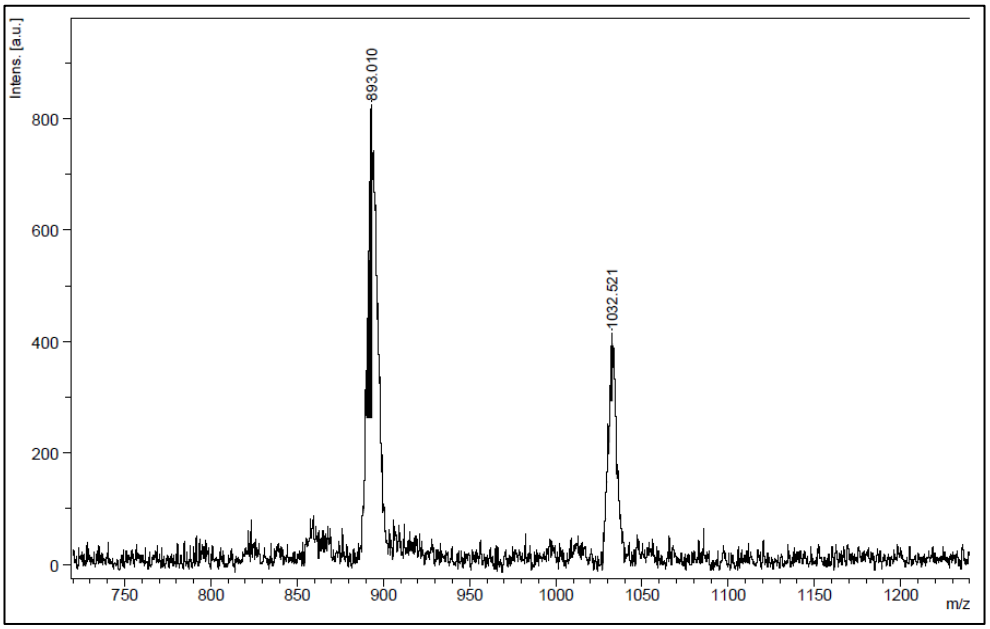

Şekil 3.59: 11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.60'daki 11 Bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde $CH_3$ protonları δ=0.90 ppm'de rezonansa gelmiş ve komşu $CH_2$ protonlarından üçe yarılmıştır . δ=1.31-1.61 ppm aralığında ise 2-5 numaralı -C*H*$_2$- gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. δ=3.01-3.08 ppm aralığında 1 numaralı karbonlara ait protonlar görülmektedir. -OC*H*$_2$CF$_2$CF$_2$CF$_2$C*H*$_2$O- grubundaki oksijen atomlarına komşu karbon atomların ait protonların δ=4.52 ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir.



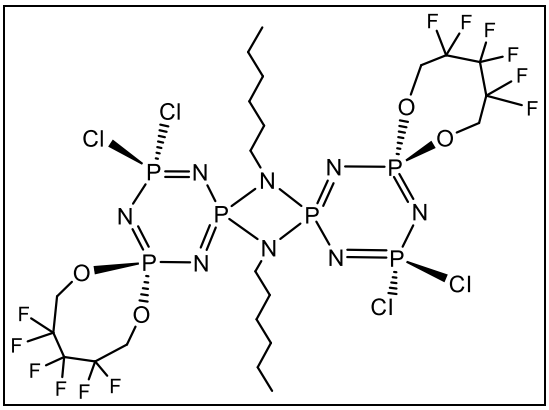

Şekil 3.60: 11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

11 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 893.01 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değer (molekülün mol kütlesi 891.03) ile uyum içerisindedir. (molekülün mol kütlesi 891.03) (Şekil 3.61).



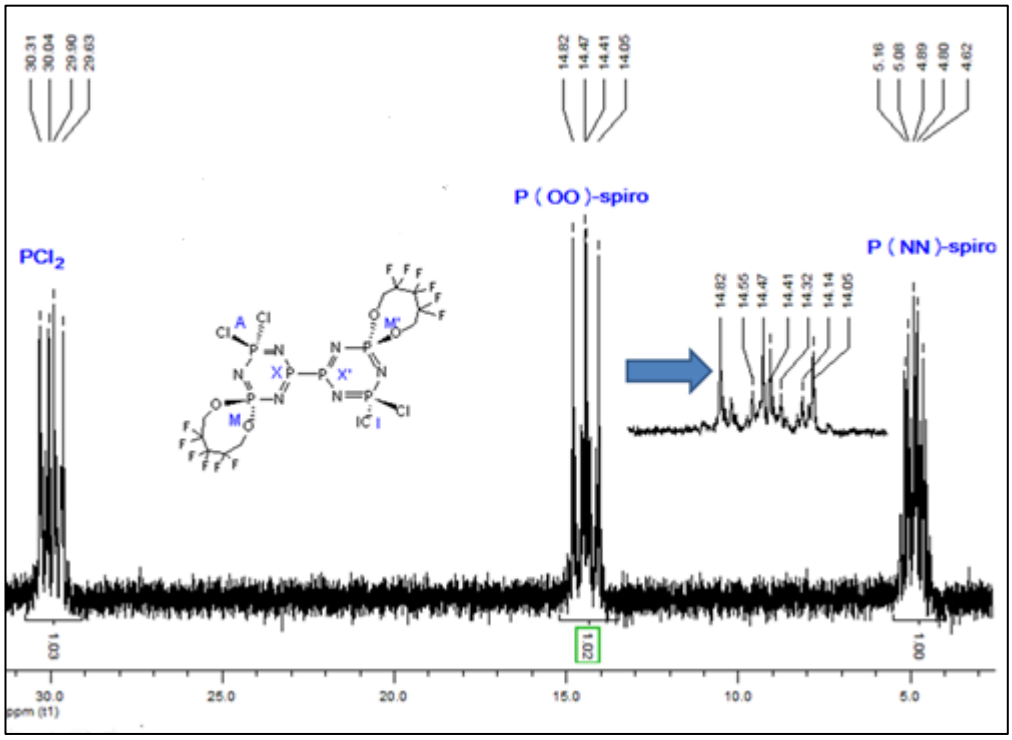

Şekil 3.61: 11 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

### 3.5.10. 12 Bileşiğinin Olası Yapı Analizi



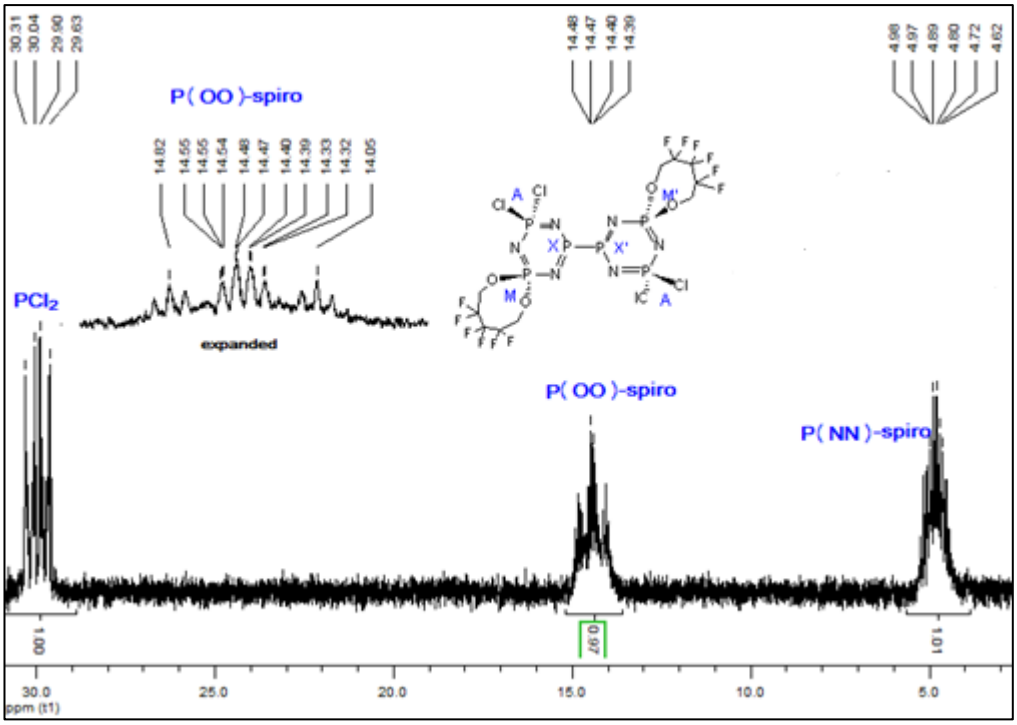
Şekil 3.62: 12 bileşiğinin olası yapısı.

Şekil 3.63'deki 12 nolu bileşiğine ait (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu AA'MM'XX' spin sistemindedir. [P(NN)-spiro] gruplarındaki fosfor atomları $\delta_X$=4.97 ppm'de, [P(OO)-spiro] gruplarına ait fosfor atomları $\delta_M$=14,48 ppm'de gelirken [$PCl_2$] gruplarına ait fosfor atomları ise $\delta_A$=29.97 ppm'de rezonansa gelmiştir.



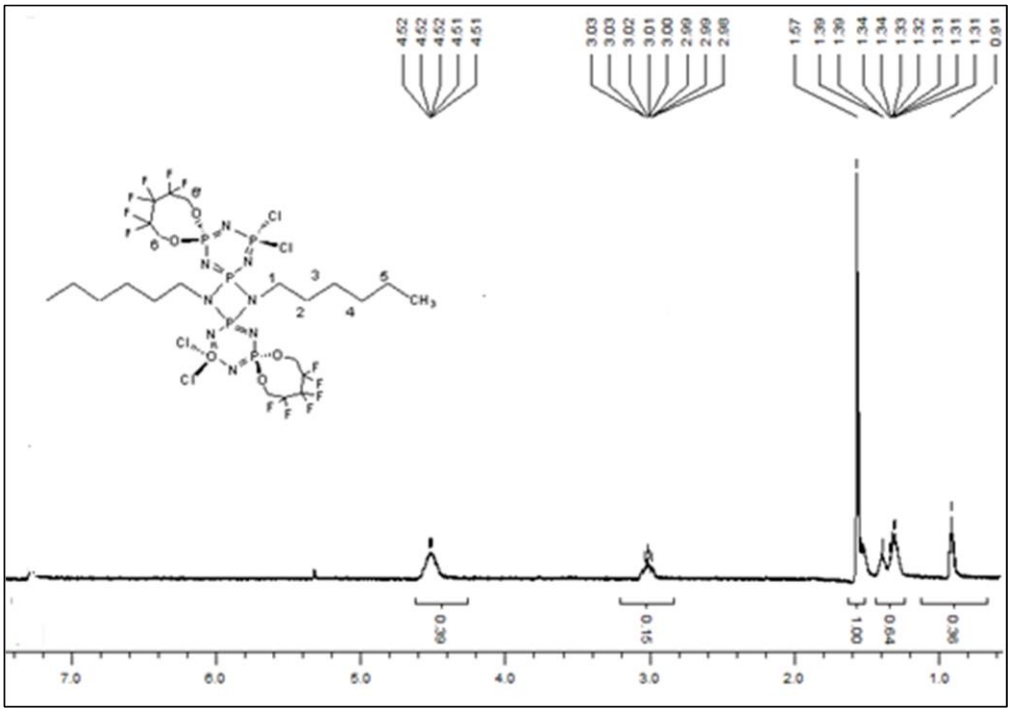

Şekil 3.63: 12 nolu bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

Şekil 3.64' deki 12 nolu bileşiğe ait (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlar etkileşmiş ve çoklu olarak yarılmıştır. [$PCl_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. Bileşiğin $^{31}P$ NMR spektrumlarına bakıldığında daha önce elde edilen buna benzer di-spiro trans bileşiklerinin spektrumlarında aynı şekilde simetrik yarılmalar gözlendi ve bu sebeple 12 nolu bileşiğin *trans* konumda olduğu kanısına varıldı.



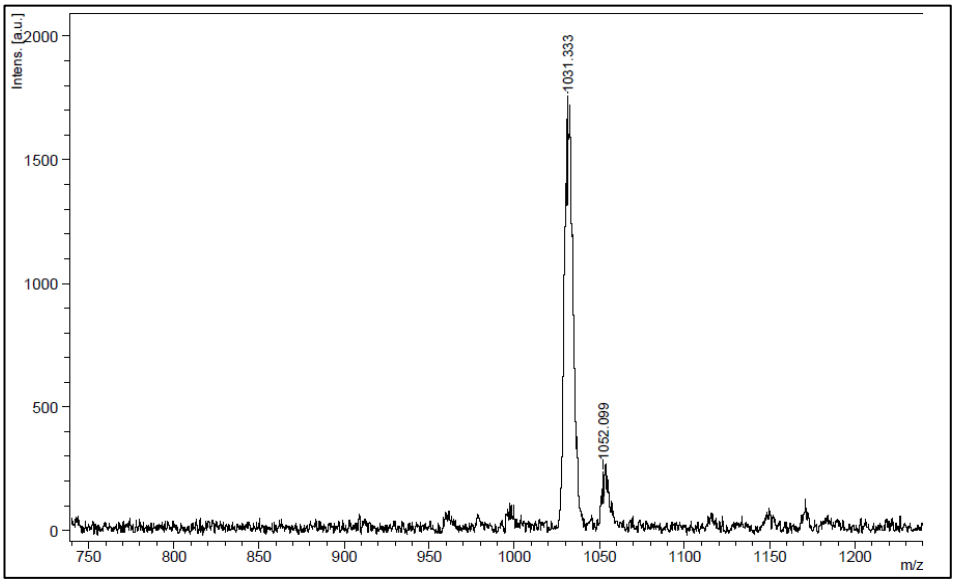

Şekil 3.64: 12 nolu bileşiğinin proton ile eşlemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

Şekil 3.65'deki 12 nolu bileşiğe ait $^{1}H$ NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde $CH_3$ protonları δ=0.91 ppm'de rezonansa gelmiş ve komşu $CH_2$ protonlarından üçe yarılmıştır . δ=1.31-1.57 ppm aralığında ise 2-5 numaralı -C*H*$_2$- gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. δ=3.00 ppm'de 1 numaralı karbonlara ait protonlar görülmektedir. -OC*H*$_2$CF$_2$CF$_2$CF$_2$C*H*$_2$O- grubundaki oksijen atomlarına komşu 6 ve 6' numaralı karbon atomlarının protonlarının δ=4.52 ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir.



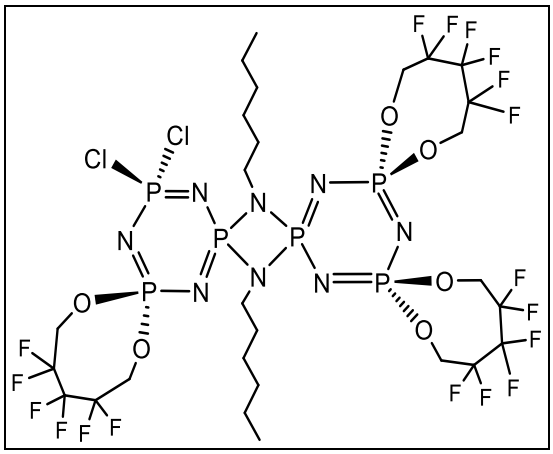
Şekil 3.65: 12 nolu bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu.

12 nolu bileşiğe ait MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 1031.33 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 1030.20) uyum göstermektedir (Şekil 3.66).



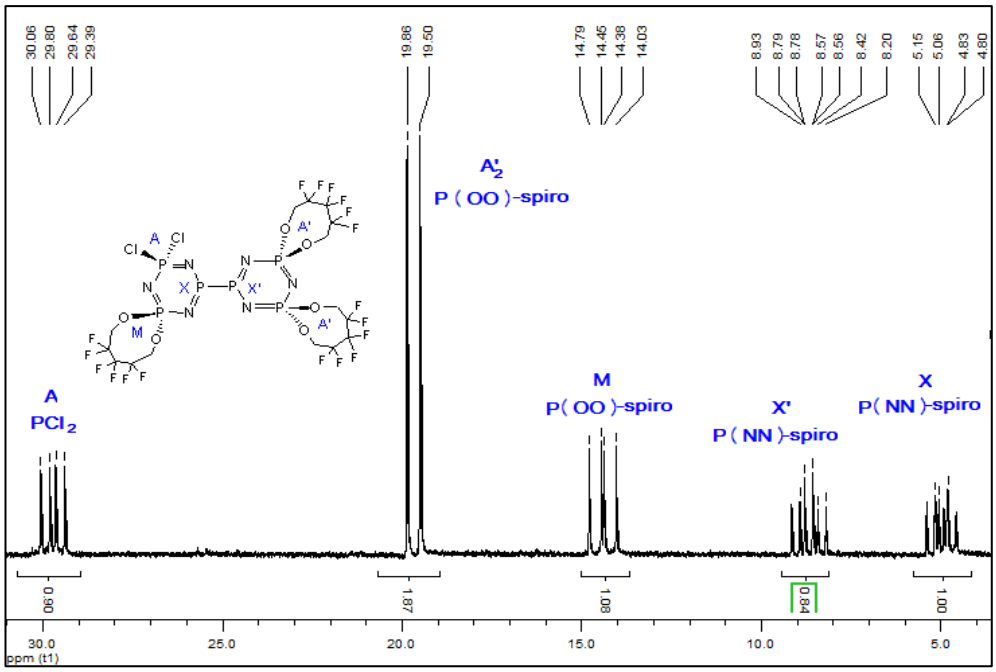

Şekil 3.66: 12 nolu bileşiğinin kütle spektrumu.

### 3.5.11. 13 Bileşiğinin Yapı Analizi



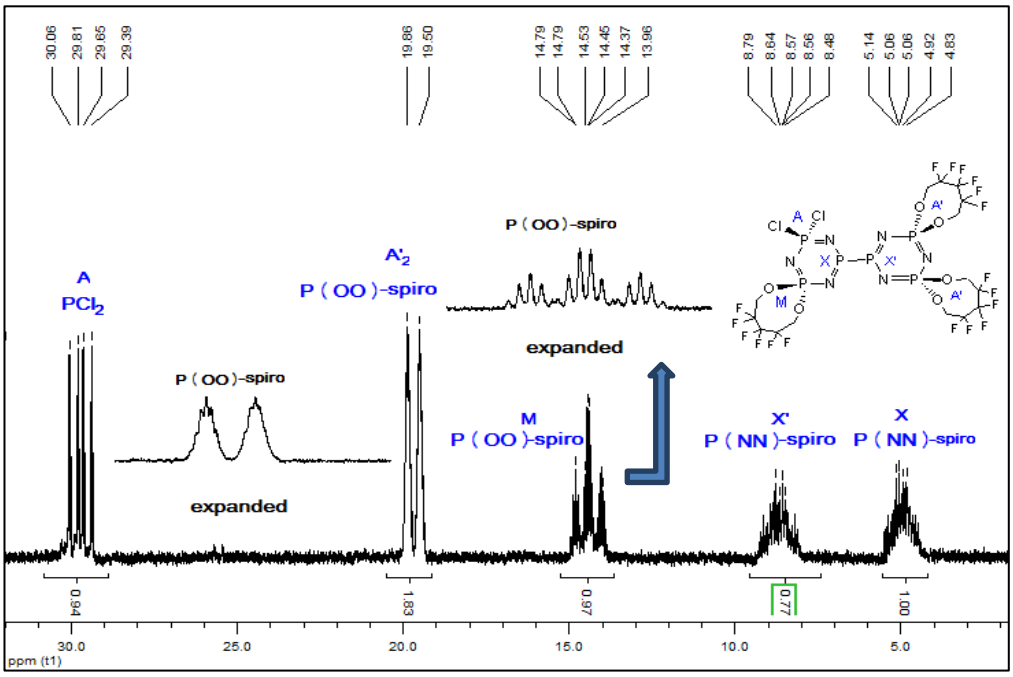
Şekil 3.67: 13 Bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.68'deki 13 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu AMX ve $A'_2X'$ spin sistemlerine sahiptir. Florodioksi grubunun mono-spiro substitüe olmuş siklotrifosfazen halkasındaki [P(NN)-spiro] grubunun fosfor atomu $\delta_X$=5.10 ppm'de, [$PCl_2$] grubunun fosfor atomu $\delta_A$=29.72 ppm'de rezonansa gelirken, aynı halkada [P(OO)-spiro] grubuna ait fosfor atomu $\delta_M$=14.41 ppm'de rezonansa gelmiştir. Florodioksi grubunun di-spiro sübstitüe olmuş fosfazen halkasındaki [P(NN)-spiro] grubunun fosfor atomu $\delta_{X'}$=8.57 ppm'de rezonansa gelirken, [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomu $\delta_{A'}$=19.68 ppm'de rezonansa gelmiştir.



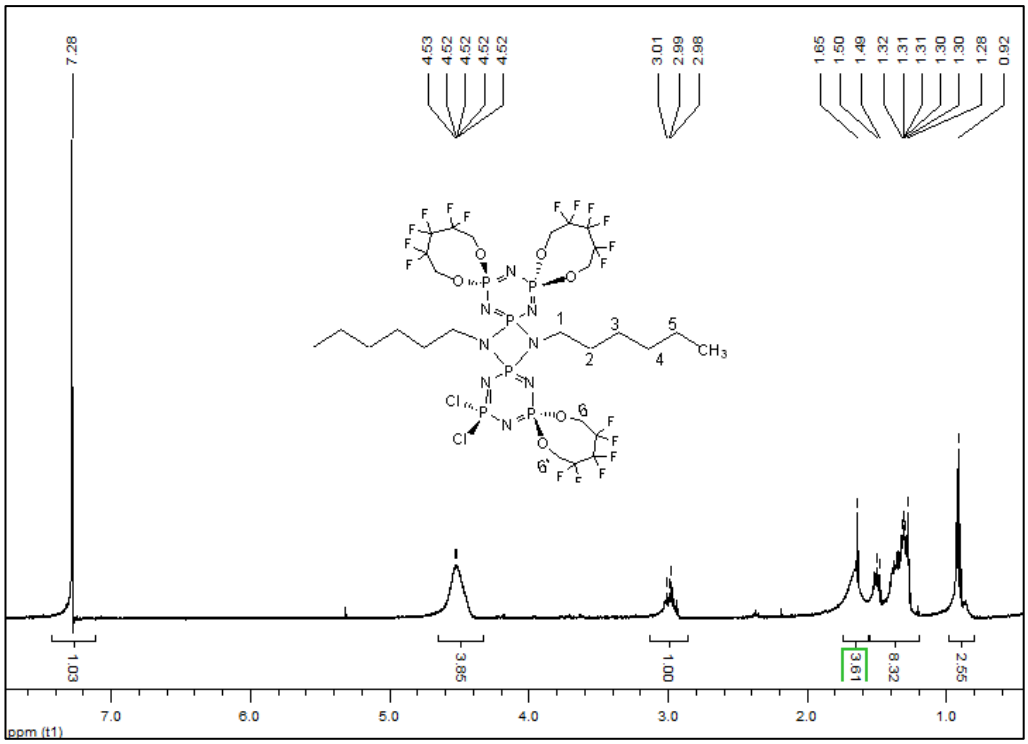

Şekil 3.68: 13 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.69'deki 13 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır.



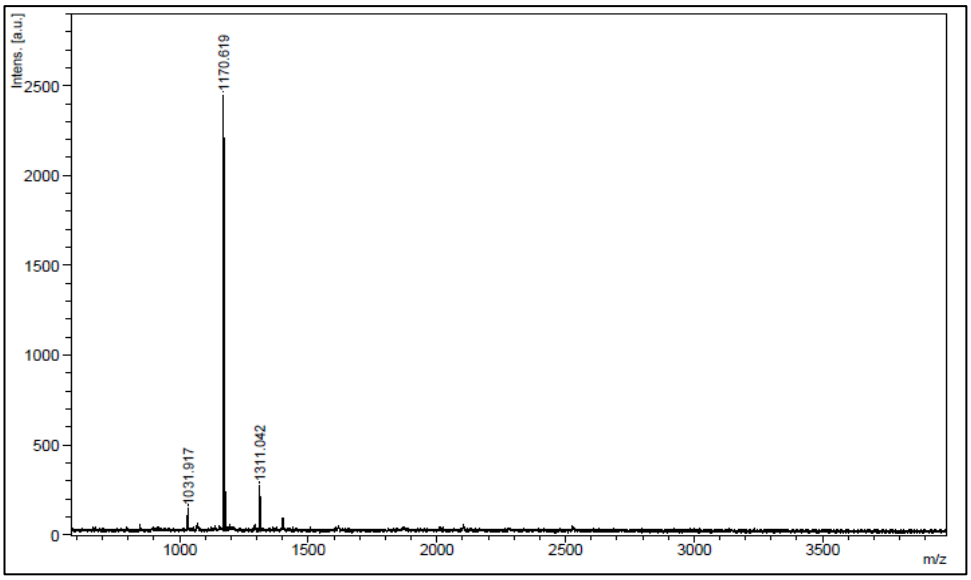

Şekil 3.69: 13 Bileşiğinin proton ile eşlemiş $^{31}$P NMR spektrumu.

Şekil 3.70'deki 13 Bileşiğinin $^1$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde $CH_3$ protonları δ=0.92 ppm'de rezonansa gelmiş ve komşu $CH_2$ protonlarından üçe yarılmıştır . δ=1.28-1.65 ppm aralığında ise 2-5 numaralı -C$H_2$- gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. δ=2.98-3.01 ppm aralığında 1 numaralı karbonlara ait protonlar rezonan gelirken, -OC$H_2$CF$_2$CF$_2$CF$_2$C$H_2$O- grubundaki oksijen atomlarına komşu 6 ve 6' numaralı karbon atomlarının protonlarının δ=4.52 ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir.



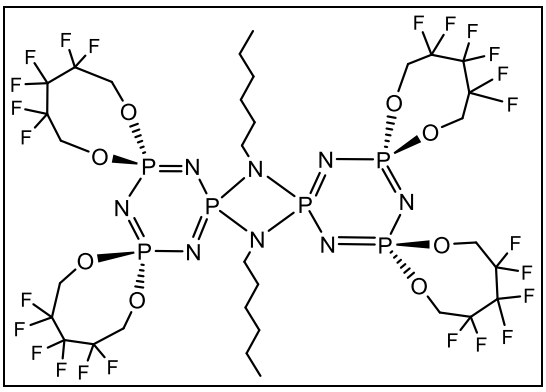

Şekil 3.70: 13 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^1$H NMR spektrumu.

13 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 1170.62 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 1169.37) uyum göstermektedir (Şekil 3.71).



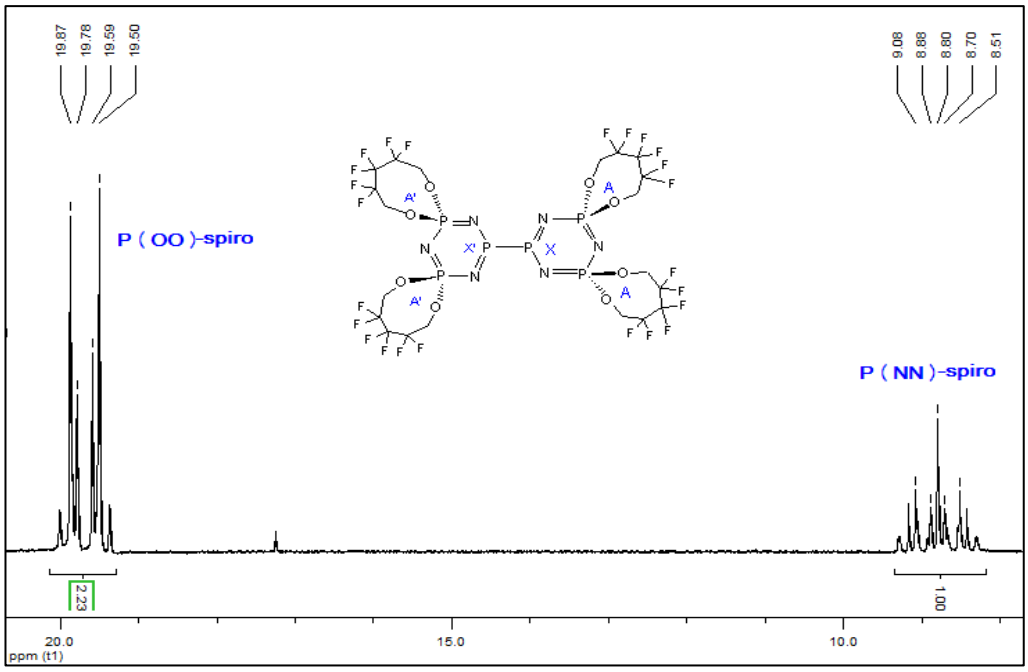

Şekil 3.71: 13 Bileşiğinin kütle spektrumu.

## 3.5.12. 14 Bileşiğinin Yapı Analizi



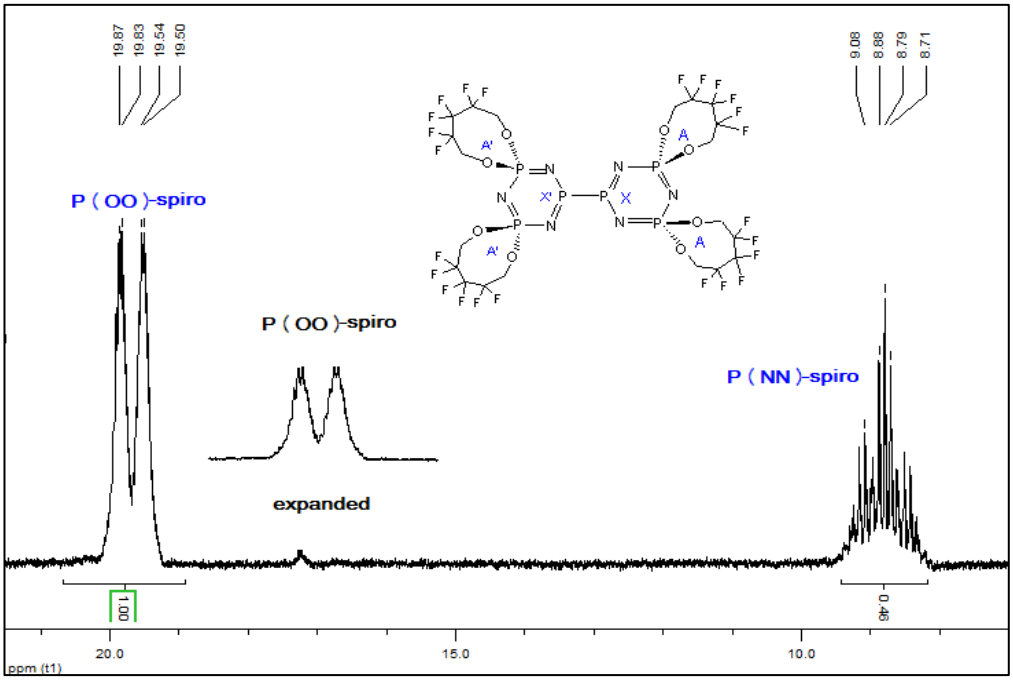
Şekil 3.72: 14 Bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.73'deki 14 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu $AA'X_2X_2'$ spin sistemindedir. [P(NN)-spiro] gruplarının fosfor atomları $\delta_A$=8.84 ppm'de rezonansa gelmiştir. [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları ise $\delta_X$=19.68 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri ise 1.00:2.23 olup, sırasıyla 2:4 fosfora karşılık gelmektedir.



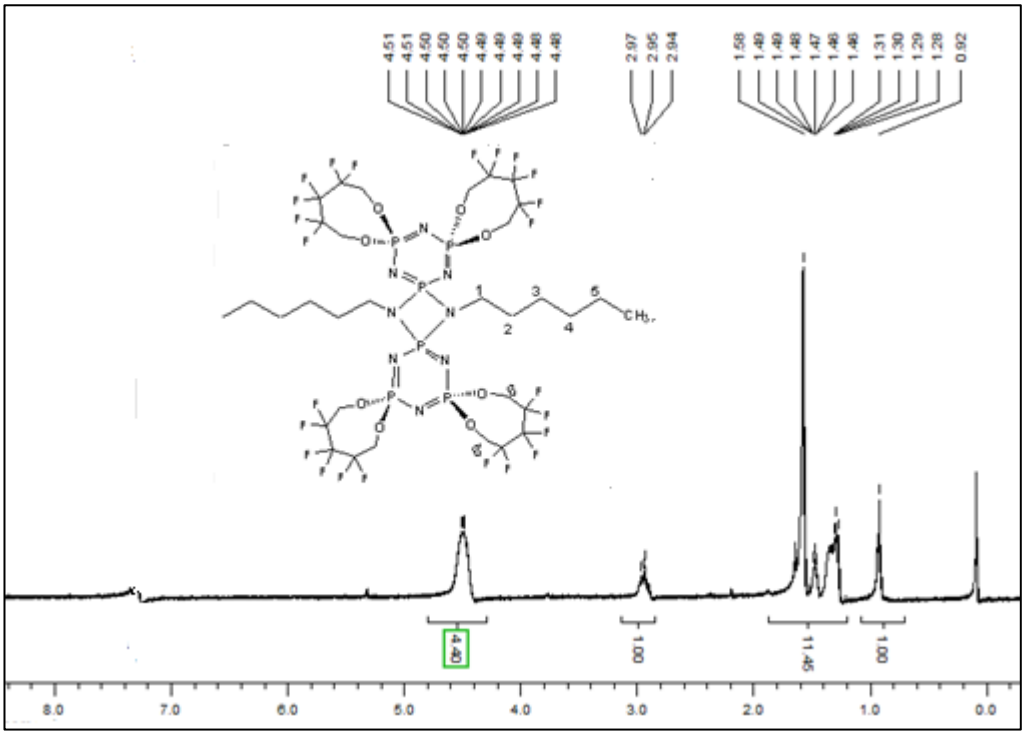

Şekil 3.73: 14 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}$PNMR spektrumu.

Şekil 3.74' deki 14 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}$P NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlar etkileşmiş ve çoklu olarak yarılmıştır.



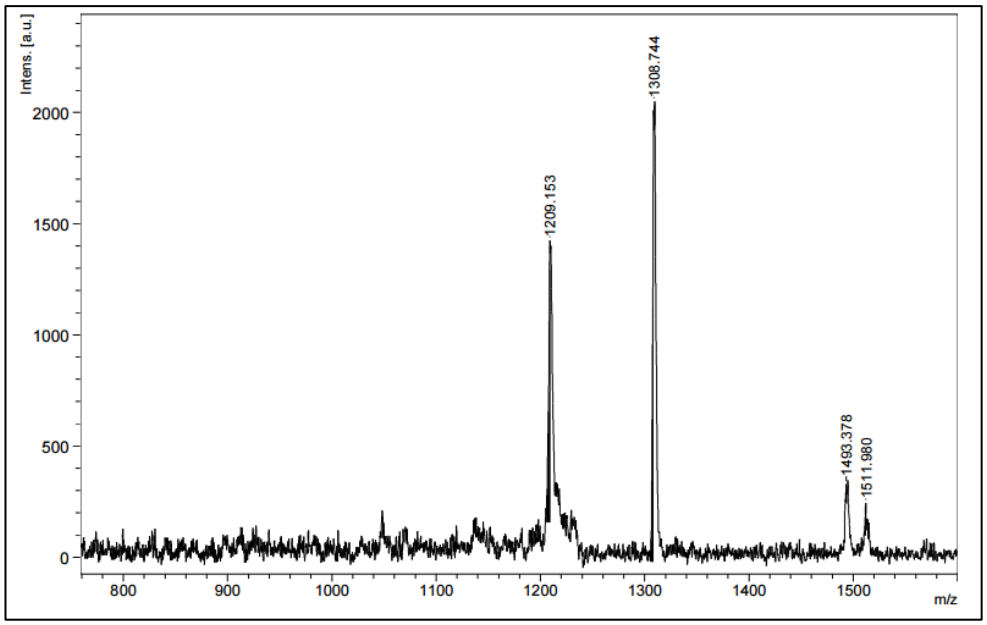

Şekil 3.74: 14 Bileşiğine ait proton ile eşleşmiş $^{31}$PNMR spektrumu.

Şekil 3.75'deki 14 Bileşiğinin $^1$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde $CH_3$ protonları δ=0.92 ppm'de rezonansa gelmiştir. δ=1.28-1.58 ppm aralığında ise 2-5 numaralı -C*H*$_2$- gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak rezonansa gelirken, δ=2.96 ppm'de 1 numaralı karbonlara ait protonlar yarılmıştır. -OC*H*$_2$CF$_2$CF$_2$CF$_2$C*H*$_2$O- grubundaki oksijen atomlarına komşu 6 ve 6' numaralı karbon atomlarının protonlarının δ=4.50 ppm'de rezonansa geldiği görüldü.



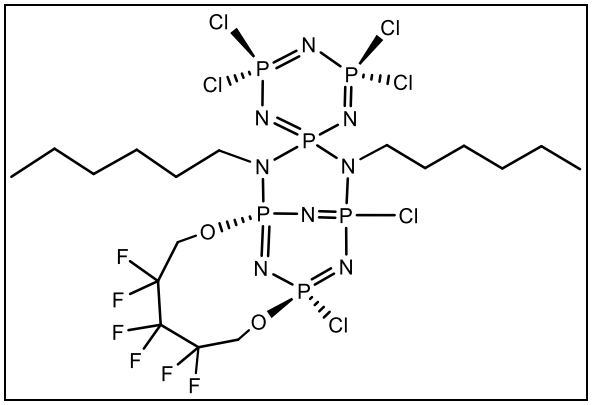

Şekil 3.75: 14 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^1$H NMR spektrumu.

14 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 1308.44 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 1308.54) uyum göstermektedir (Şekil 3.76).




Şekil 3.76: 14 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

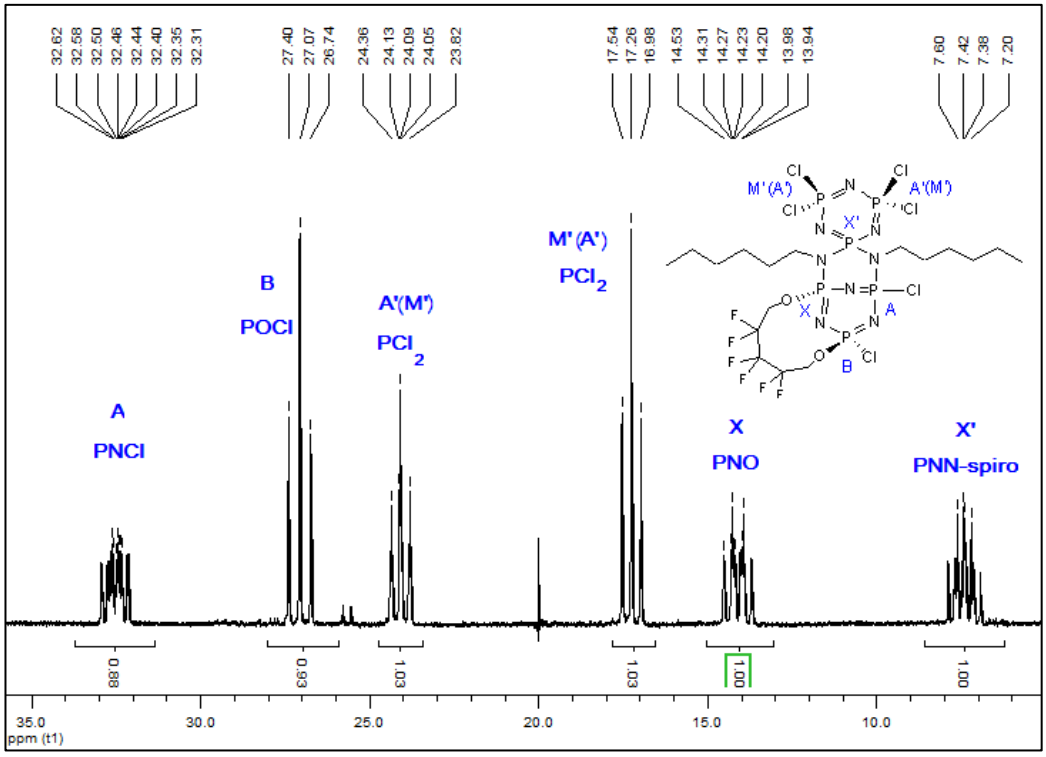
### 3.5.13. 15 Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 3.77: 15 Bileşiğinin yapısı.

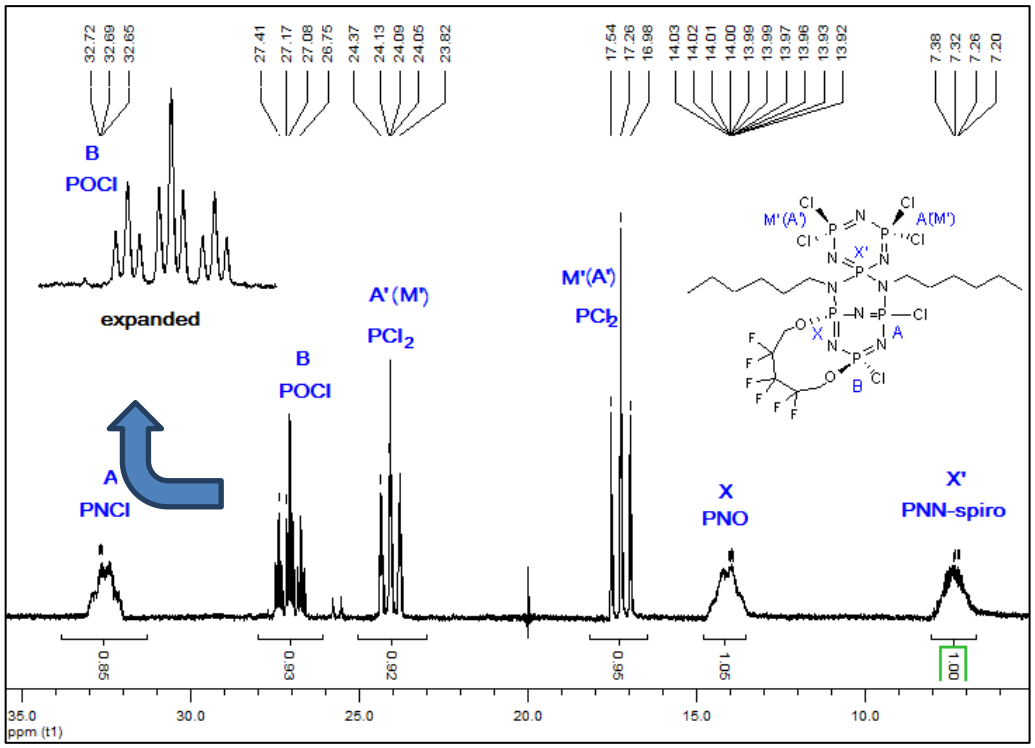
Şekil 3.78'deki 15 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu ABX ve A'M'X' spin sistemlerine sahiptir. Spiro köprünün ansa köprüye dönüştüğü siklotrifosfazen halkasında [P(NCl)] grubu fosfor atomu $\delta_A$=32.42 ppm'de rezonansa gelirken, [P(OCl)] grubu fosfor atomu ile [P(NO)] grubu fosfor atomu sırasıyla $\delta_B$=27.07 ppm'de ve $\delta_X$=13.98 ppm'de rezonansa gelmiştir. Sübstitüe olmamış siklotrifosfazen halkasında yer alan [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomu $\delta_{X'}$=7.40 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bileşiğin proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumunun integral değerlerine bakıldığında altı pik grubunun

olduğu, bu sebeple [$PCl_2$] gruplarının farklandığı belirlenmiştir. Molekülün duruşundan kaynaklı olarak [$PCl_2$] grupları farklı ppm değerlerinde rezonsa geldiği saptandı. [$PCl_2$] grubunun fosfor atomları $\delta_{M'}$=17.26 ppm ve $\delta_{A'}$=24.09 ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir.



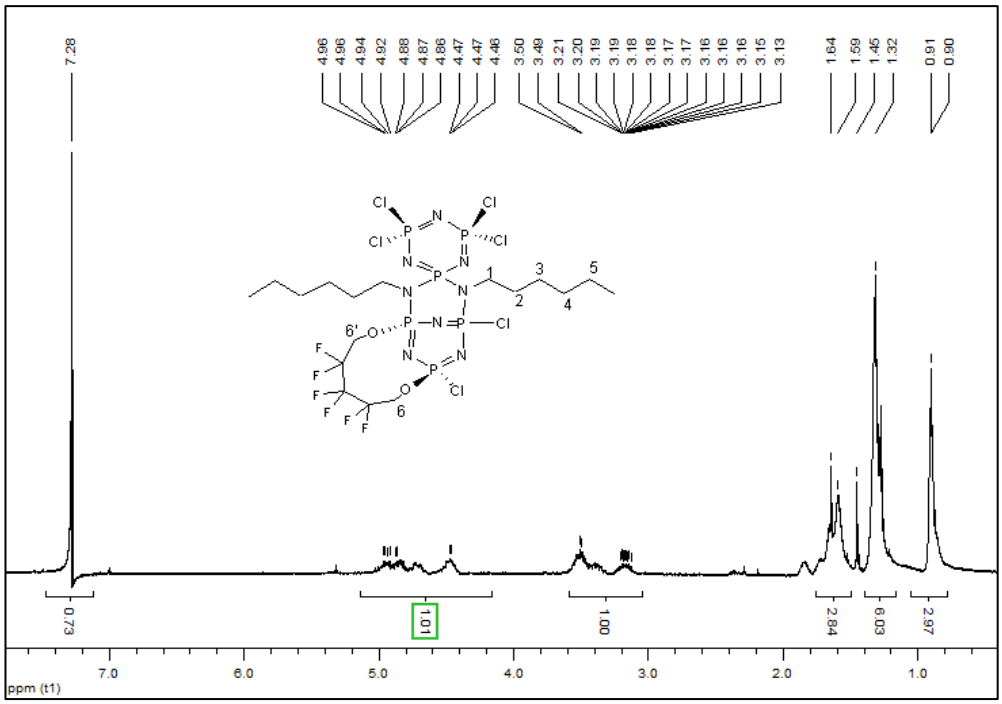

Şekil 3.78: 15 Bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu.

Şekil 3.79'daki 15 Bileşiğinin (dış referans $H_3PO_4$, $CDCl_3$, 298 K) proton ile eşleşmiş $^{31}P$ NMR spektrumu incelendiğinde spiro köprünün ansa köprüye dönüşdüğü siklofosfazen halkasında yer alan [P(OCl)] grubuna ait fosfor atomu komşu fosfor atomlarından dolayı üçe ardından komşu karbon atomlarının üzerinde bulunan iki protondan tekrar üçe yarılırken , [P(NCl)] ve [P(NO)] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerindeki protonlarından dolayı çoklu olarak yarılmışlardır. Sübstitüe olmamış siklotrifosfazen halkasında bulunan [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomu da aynı şekilde etkilenmiş ve çoklu yarılmıştır. [$PCl_2$] grupların ait fosfor atomları üzerinde herhangi bir sübstitüe grup olmadığından etkilenebileceği proton yoktur bu yüzden yarılma gözlenmemiştir.



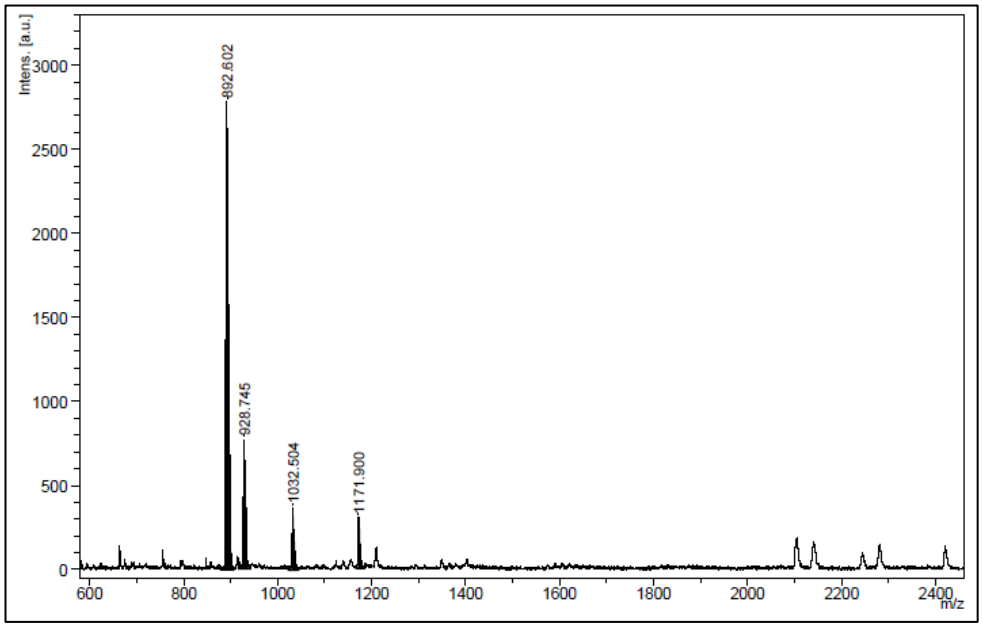

Şekil 3.79: 15 Bileşiğine ait proton ile eşleşmiş $^{31}$PNMR spektrumu.

Şekil 3.80'deki 15 Bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 K) incelendiğinde $CH_3$ protonları δ=0.90 ppm'de rezonansa gelmiştir. δ=1.32-1.64 ppm aralığında ise 2-5 numaralı -C*H*$_2$- gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. δ=3.13-3.50 ppm aralığında rezonansa gelen 1 numaralı karbona ait protonların halkanın duruşundan etkilenmiş ve farklılaşmışlardır. -OC*H*$_2$CF$_2$CF$_2$CF$_2$C*H*$_2$O- grubundaki oksijen atomlarına komşu 6 ve 6' numaralı karbon atomlarına bağlı protonlar halkanın duruşundan dolayı birbirlerinden farklılaşıp δ=4.43-4.98 ppm aralığında rezonansa geldiği görüldü.



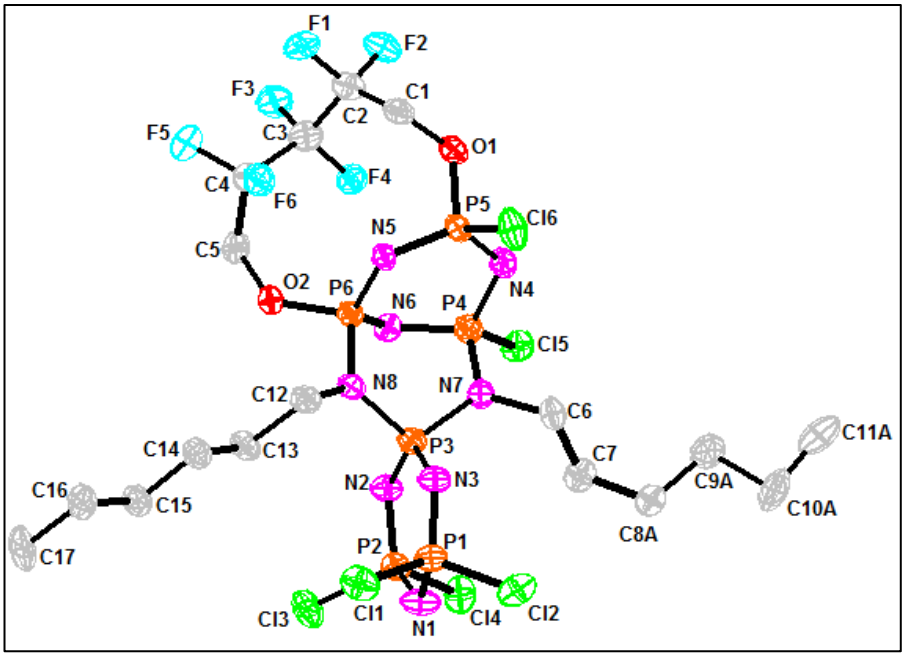

Şekil 3.80: 15 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş $^{1}$H NMR spektrumu.

15 Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 892.02 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 891.03) uyum göstermektedir (Şekil 3.81).




Şekil 3.81: 15 Bileşiğine ait kütle spektrumu.

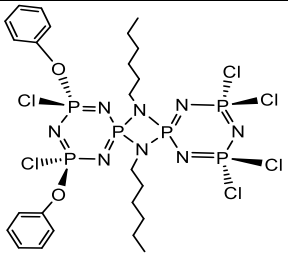
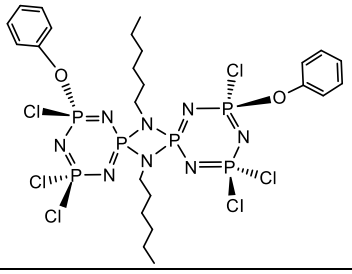
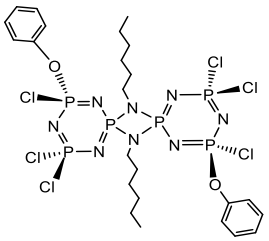
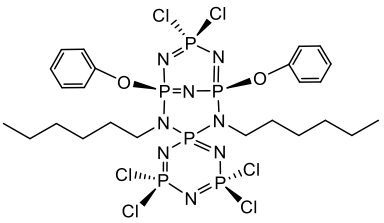
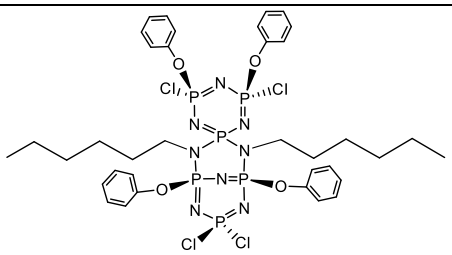
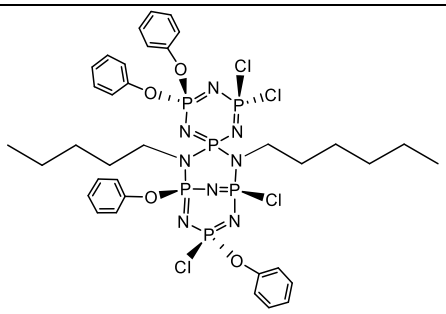
15 Bileşiğinin X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında [P(NN)-spiro] köprüsünün ansa köprüye dönüştüğü ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandioksi grubunun ansa olarak bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.82).



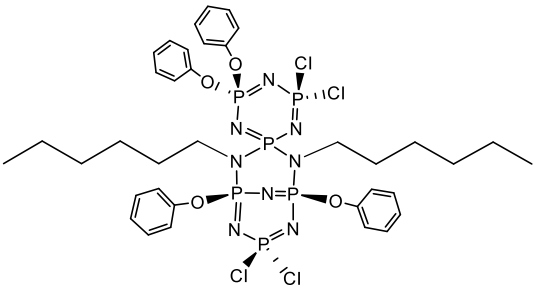
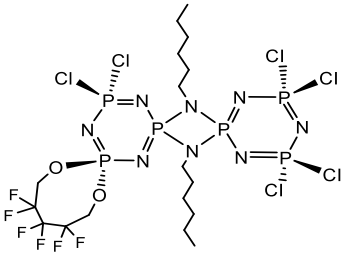
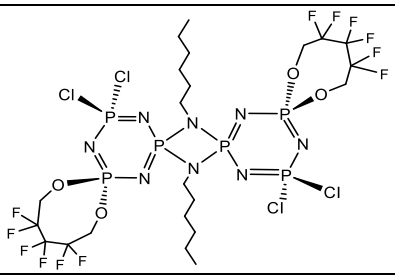
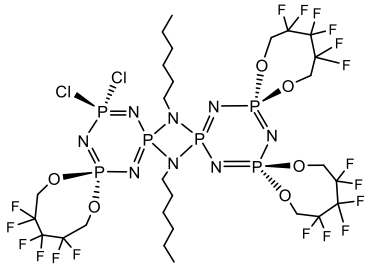
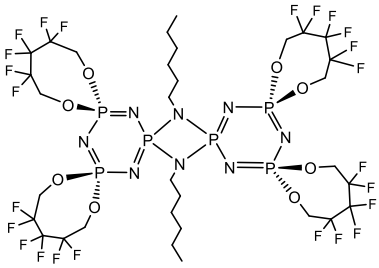
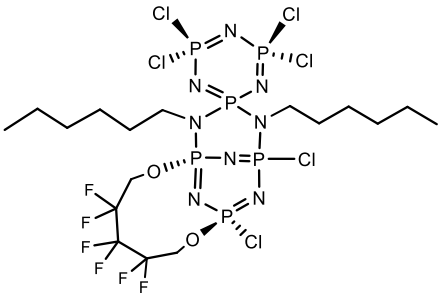

Şekil 3.82: Bileşik 15'in X-ray yöntemi ile belirlenmiş yapısı.

### 3.5.14. Tez Kapsamında Elde Edilen Bileşikler

Tablo 3.3: Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.

| Bileşik Kodu | Yapısı |
|---|---|
| 4 |  |
| 5 |  |
| 6 |  |
| 7 |  |
| 8 |  |
| 9 |  |

Tablo 3.3: Devam.

| | |
|---|---|
| 10 |  |
| 11 |  |
| 12 |  |
| 13 |  |
| 14 |  |
| 15 |  |

### 3.5.15. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 3.4: Elde edilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları.

| Bileşik No | Kapalı Formül | Elementel Analiz Verileri | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Hesaplanan (%) | | | Bulunan (%) | | |
| | | C | H | N | C | H | N |
| 2 | $C_6H_{14}Cl_5N_4P_3$ | 17.54 | 3.42 | 13.59 | 16.92 | 3.11 | 12.93 |
| 3 | $C_{12}H_{26}Cl_8N_8P_6$ | 19.17 | 3.49 | 14.90 | 18.82 | 3.02 | 14.21 |
| 4 | $C_{24}H_{36}Cl_6N_8O_2P_6$ | 33.24 | 4.18 | 12.91 | 33.05 | 4.07 | 12.72 |
| 5+6 | $C_{24}H_{36}Cl_6N_8O_2P_6$ | 33.24 | 4.18 | 12.91 | 32.88 | 3.96 | 12.78 |
| 8 | $C_{36}H_{46}Cl_4N_8O_4P_6$ | 44.01 | 4.68 | 11.41 | 43.78 | 4.21 | 11.30 |
| 9 | $C_{36}H_{46}Cl_4N_8O_4P_6$ | 44.01 | 4.68 | 11.41 | 43.82 | 4.17 | 11.23 |
| 10 | $C_{36}H_{46}Cl_4N_8O_4P_6$ | 44.01 | 4.68 | 11.41 | 43.73 | 4.23 | 11.06 |
| 11 | $C_{17}H_{30}Cl_6F_6N_8O_2P_6$ | 22.92 | 3.93 | 12.58 | 22.79 | 3.74 | 12.13 |
| 12 | $C_{22}H_{34}Cl_4F_{12}N_8O_4P_6$ | 25.65 | 3.33 | 10.88 | 25.01 | 2.96 | 10.53 |
| 13 | $C_{27}H_{38}Cl_2F_{18}N_8O_6P_6$ | 27.73 | 3.28 | 9.58 | 27.14 | 2.91 | 9.40 |
| 14 | $C_{32}H_{42}F_{24}N_8O_8P_6$ | 29.37 | 3.24 | 8.56 | 28.94 | 3.02 | 8.23 |
| 15 | $C_{17}H_{30}Cl_6F_6N_8O_2P_6$ | 22.92 | 3.93 | 12.58 | 22.75 | 3.78 | 12.41 |

### 3.5.16. Elde edilen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları

Tablo 3.5: 7, 15 Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

| Bileşik | 7 | 15 |
|---|---|---|
| Kapalı formül | $C_{24}H_{36}Cl_6N_8O_2P_6$ | $C_{17}H_{30}Cl_6F_6N_8O_2P_6$ |
| Formül ağırlığı | 867.13 g/mol | 891.03 |
| Sıcaklık(K) | 173(2) | 173(2) |
| Kristal sistemi | triklinik | ortorombik |
| Uzay grubu | P -1 | P b c n |
| a(Å) | 11.2331(4)Å | 11.5600(9) |
| b(Å) | 13.1126(5)Å | 29.075(3) |
| c (Å) | 13.3237(5)Å | 21.4073(18) |
| α (°) | 82.884(2) | 90° |
| β (°) | 78.4340(18) | 90° |
| γ (°) | 87.426(2) | 90° |
| Hücre hacmi ($Å^3$) | 1907.45(12) | 7195.1(10) |
| Z | 2 | 8 |
| Hücre yoğunluğu ($mg/cm^3$) | 1.510 | 1.645 |
| Absorpsiyon katsayısı ($mm^{-1}$) | 0.739 | 0.809 |
| F(000) | 888.0 | 3600.0 |
| Kristal boyutu ($mm^3$) | 0.27 × 0.24 × 0.12 | 0.34 × 0.26 × 0.25 |
| $\theta_{max}$ (°) | 28.360° | 28.350° |
| Alınan yansıma sayısı | 9487 | 8997 |
| Kullanılan yansıma sayısı | 6926 | 6583 |
| $R_{int}$ | 0.064 | 0.084 |
| Parametre sayısı | 425 | 437 |
| R ($F^2>2\sigma F^2$) | 0.046 | 0.059 |
| wR (bütün data) | 0.121 | 0.112 |
| Δρmax / min ($eÅ^{-3}$) | 0.58/ -0.55 | 0.48/−0.37 |

Tablo 3.6: 7 ve 15 Bileşiklerine ait X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

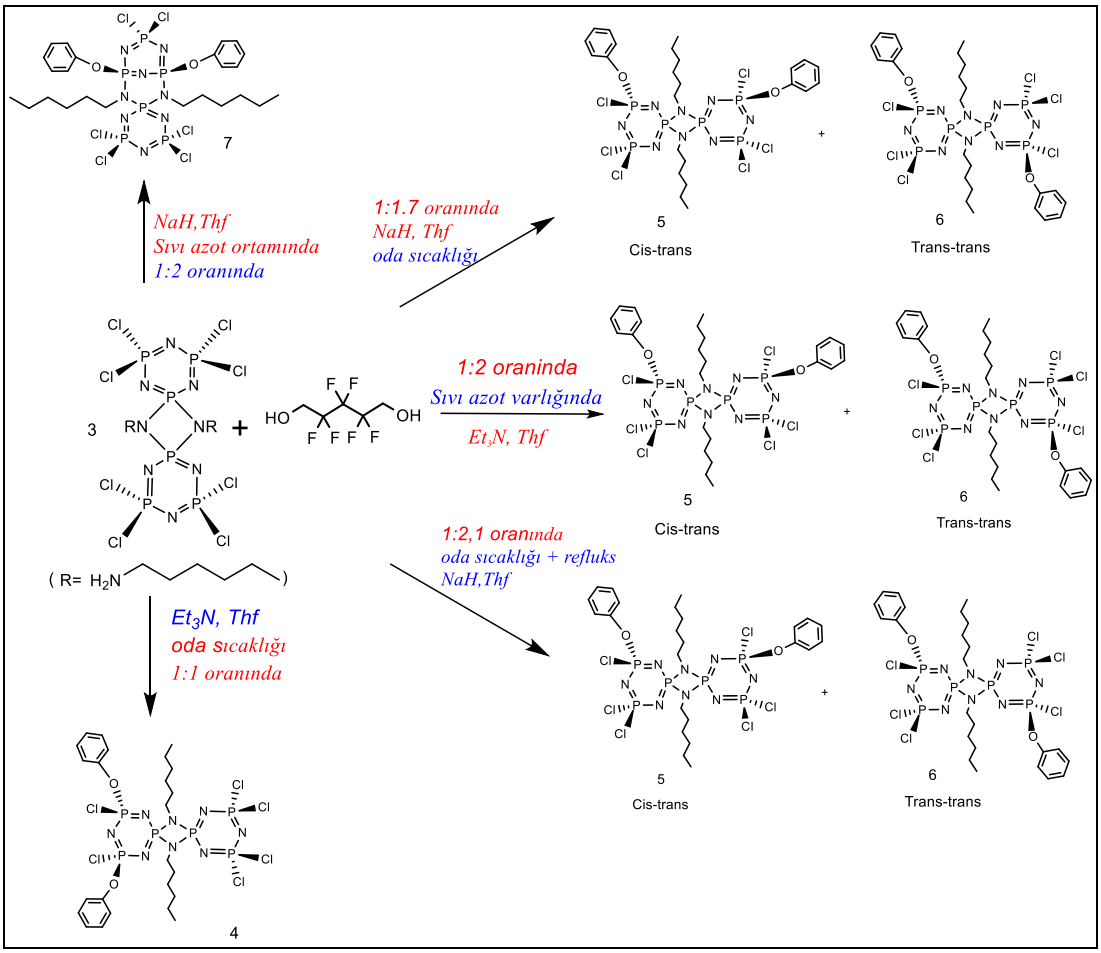
| | 7 | 15 |
|---|---|---|
| P1-N1 | 1.582(2) | 1.577(3) |
| P1-N3 | 1.561(2) | 1.569(3) |
| P2-N1 | 1.571(3) | 1.581(3) |
| P2-N2 | 1.567(2) | 1.579(3) |
| P3-N2 | 1.595(2) | 1.596(3) |
| P3-N3 | 1.599(2) | 1.597(3) |
| P3-N7 | 1.678(2) | 1.688(3) |
| P3-N8 | 1.675(2) | 1.670(3) |
| P4-N4 | 1.602(2) | 1.592(3) |
| P4-N6 | 1.587(2) | 1.586(3) |
| P5-N5 | 1.568 (2) | 1.578(3) |
| P5-N4 | 1.577(2) | 1.592(3) |
| P6-N5 | 1.601(2) | 1.590(3) |
| P6-N6 | 1.588(2) | 1.597(3) |
| P6-N8 | 1.654(2) | 1.663(3) |
| N3-P1-N1 | 119.07(12) | 119.00(16) |
| N3-P1-CI1 | 110.37(9) | 109.58(12) |
| N1-P1-CI1 | 108.11(11) | 108.57(13) |
| N2-P2-N1 | 119.42(12) | 119.11(16) |
| N2-P3-N3 | 115.55(11) | 114.86(16) |
| N2-P3-N7 | 106.88(11) | 110.99(16) |
| N6-P4-N4 | 116.10(11) | 117.20(16) |
| P5-N5-P6 | 117.65(14) | 121.54(18) |
| P4-N6-P6 | 109.98(13) | 108.72(17) |
| N4-P4-N7 | 111.80(11) | 111.69(16) |
| N6-P4-N7 | 104.14(10) | 104.31(15) |
| N6-P6-N8 | 104.98(10) | 104.56(15) |

# 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Tez kapsamında, iki ve dört eşdeğer kiral merkez içeren yapılar elde etmek amacıyla başlangıç bileşiğinin (3) mono fonksiyonlu bir aromatik alkol olan fenol ile reaksiyonları uygun mol oranlarında farklı reaksiyon şartlarında birçok kez tekrarlandı. Bu reaksiyonlar sonucunda beklenmeyen ürünler ile karşılaşılması ve yapıların aydınlatılmasında karşılaşılan zorluklar nedeniyle di-fonksiyonlu bir ligand olan 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile başlangıç bileşiğinin nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları incelenerek oluşan muhtemel ürün çeşitliliği irdelendi ve fenol sübstitüe bileşiklerin yapı aydınlatılmasına yardımcı olan bilgiler elde edildi.

## 4.1. İki Eşdeğer Kiral Merkez İçeren Yapıların Belirlenmesi

Öncelikle iki eşdeğer kiral merkez içeren yapılar elde etmek için 3 bileşiği ile fenolün yaklaşık 1:2 mol oranlarında reaksiyonları gerçekleştirildi. Mol oranlarında küçük değişiklikler yapılarak birçok farklı reaksiyon şartı (baz olarak NaH ve/veya $Et_3N$, oda sıcaklığı, oda sıcaklığı + refluks gibi) denendi. Fakat yapılan tüm reaksiyonlar sonucunda hep aynı ürünler [5,6 izomer karışımı] oluştu ve izole edildi (Şekil 4.1). Son olarak başlangıç maddesinin fenol ile 1:2 mol oranında ki reaksiyonu NaH varlığında sıvı azot-aseton banyosunda gerçekleştirildi. Bu reaksiyon sonucunda farklı bir ürün olan fenoksi grubunun [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomuna saldırması sonucunda spiro köprünün açılarak ansa köprüye dönüştüğü 7 nolu bileşik izole edildi.

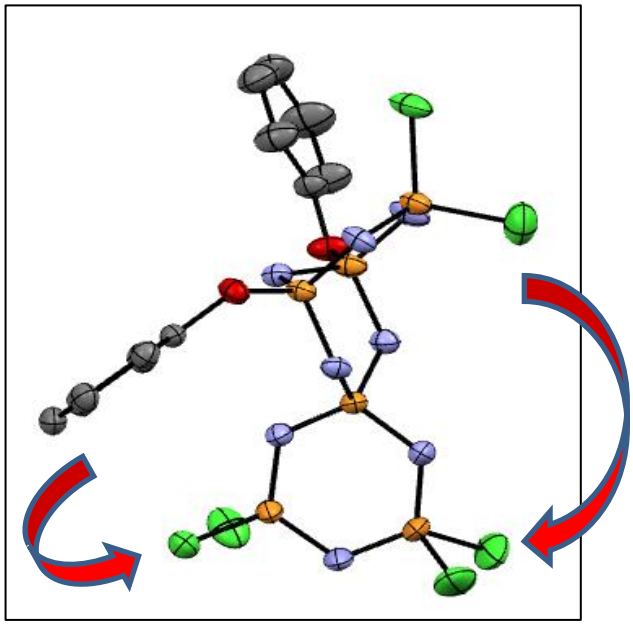



Şekil 4.1: Başlangıç bileşiği (3) ve fenolün iki eşdeğer kiral merkez elde etmek amacı ile farklı reaksiyon şartlarında oluşan ürünler.

İki eşdeğer kiral merkez elde etmek üzere sentezlenmesi hedeflenen bileşiklerde iki fenoksi grubunun yapıya bağlandığı kütle ve element analizi ile doğrulansa bile, olası izomer sayısının çok fazla olması sebebiyle kesin yapılarının belirlenmesinde NMR spektrumları (proton ile eşleşmiş ve eşleşmemiş $^{31}$P NMR, $^{1}$H NMR) yetersiz kaldı. Ne yazık ki tek kristal incelemesine uygun kristaller de elde edilemedi. Özellikle bu noktada elde edilen ürünlerin stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla kiral HPLC çalışmaları yapıldı. Kiral kolon kullanılarak (gerektiğinde akiral kolon kullanılarak elde edilen sonuçlar desteklenmiştir) yapılan HPLC çalışmasında 4 nolu bileşiğin bir rasemik karışım olduğu belirlendi. Yine kiral HPLC çalışması sonucunda 5 ve 6 nolu bileşiklerin diasteroizomer karışımı olduğu ve mezo+rasemat formunu içerdiği saptandı. Normal şartlarda diasteroizomer karışımının TLC'de farklanacağı bilinmektedir. Bu amaçla birçok çözücü sistemi

denendi ve ürünler farklandırılmaya çalışıldı. Fakat denenen tüm sistemlerde ürün tek spot halinde gözlendi.

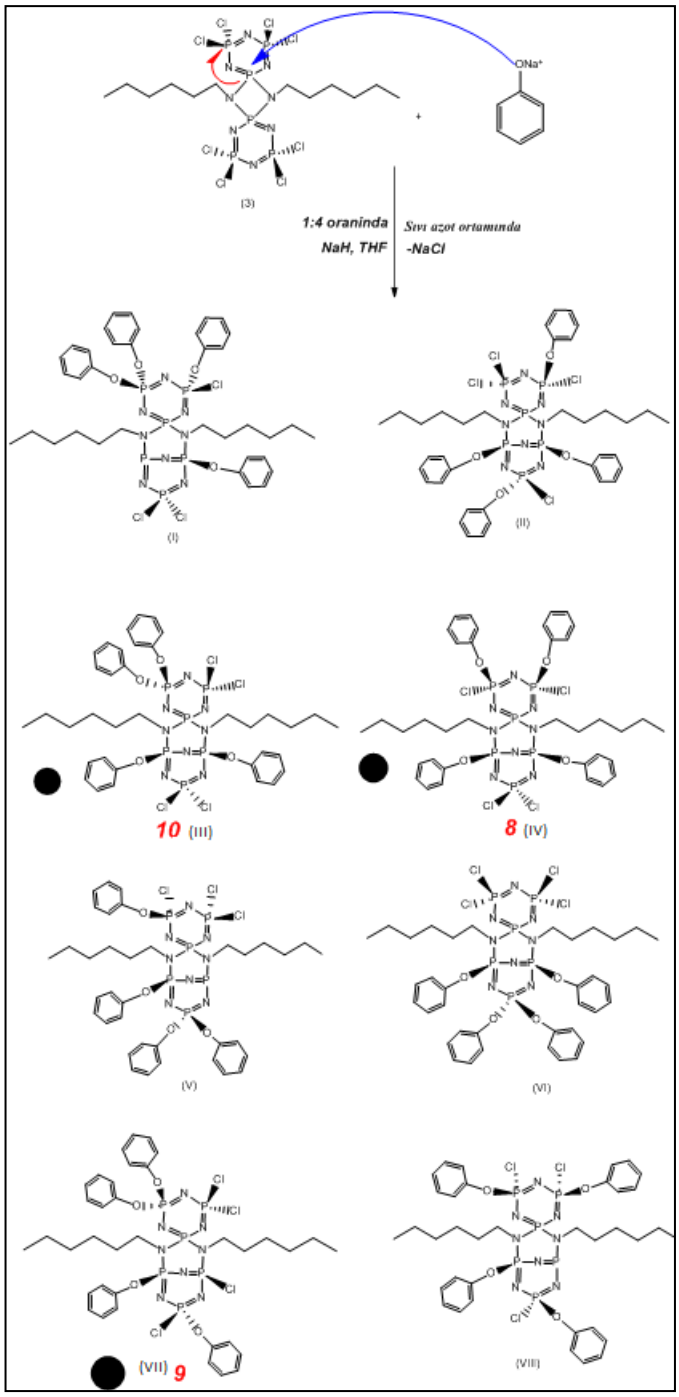
İki eşdeğer kiral merkez içeren diğer ürünleri elde etmek amacıyla reaksiyon sıvı azot varlığında da gerçekleştirildi ve bu reaksiyonun sonucunda beklenmedik bir ürün olan 7 bileşiği elde edildi. Bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı tekniği ile belirlendi. Proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumu incelendiğinde normal şartlarda dört farklı pik grubunun olması gerekirken beş farklı pik grubu gözlendi. İlginçtir ki spiro köprünün bozulmadığı trimer halkasındaki [$PCl_2$] grupları farklı yerlerde ($PCl_2$ gruplarından fenol grubunu gören $PCl_2$ grubu magnetik anizotropik etkisinde kaldığı için düşük ppm'de rezonansa geldiği görüldü) rezonansa geldi. X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenen yapısında söz konusu durum açıkça görülmektedir. 7 nolu bileşiğin ayrıca stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla kiral HPLC çalışması yapıldı ve yapının mezo olduğu belirlendi (Şekil 4.2).



Şekil 4.2: 7 Bileşiğindeki [$PCl_2$] gruplarının farklı bölgeleri görmesi.

## 4.2. Dört Eşdeğer Kiral Merkez Elde Etmek Amacıyla Gerçekleştirilen Reaksiyonlar, Elde Edilen Ürünlerin Yapı Karakterizasyonu

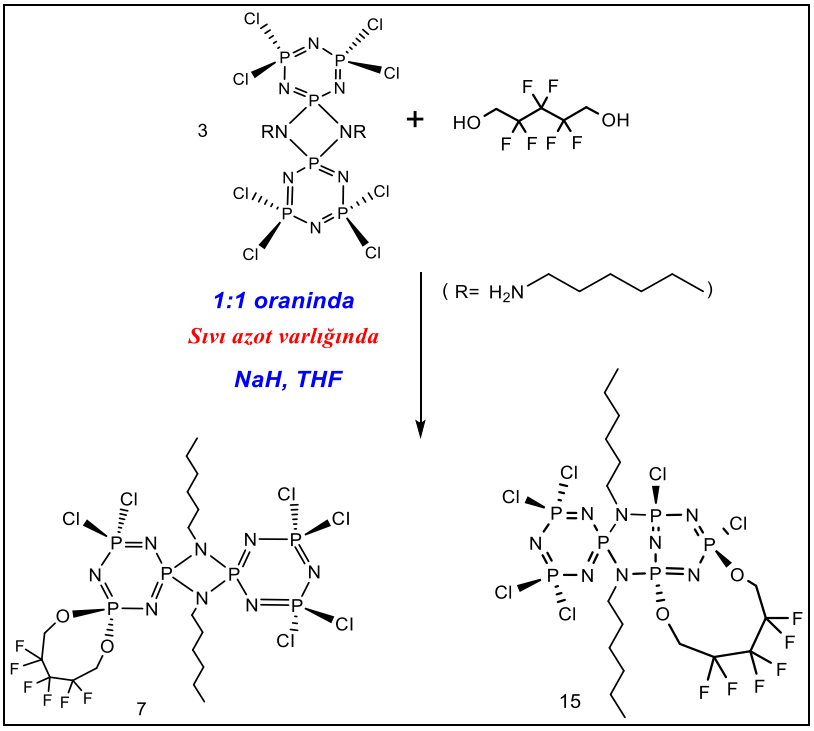
3 Bileşiğinin fenol ile 1:4 mol oranındaki reaksiyonu, reaksiyon şartları değiştirilerek (baz olarak NaH ve $Et_3N$, oda sıcaklığı, oda sıcaklığı+refluks gibi) birçok kez tekrarlandı. Son olarak 3 bileşiğinin NaH bazı varlığında THF içinde, aseton-sıvı azot banyosunda yapılan reaksiyonundan 4 fenol grubunun sübstitüe olduğu bileşikler elde edildi. Bununla birlikte izole edilen ürünler, yağsı haldedir ve bir çok sistem denenmesine rağmen, kristallendirilemedi. Ürünlerin yapıları, proton ile eşleşmemiş $^{31}P$ NMR spektrumları daha önce elde edilen ve kristal yapısı bilinen ürünlerin spektrumları ile karşılaştırılarak tayin edilmeye çalışıldı. Sonuç olarak elde edilen ürünlerin halka genişlemesine uğramış [4 üyeli fosfazan halkasının (spiro köprü), 6 üyeli fosfazen halkasına (ansa köprü) dönüşmesi] ürünler olduğu belirlendi ve bu durumda dört fenoksi grubunun yapıya hangi şekillerde bağlanabileceği üzerine ihtimaller değerlendirildi (Şekil 4.3). Halka açılması vuku bulduğuna göre en az bir fenoksi grubunun ansa köprünün yanına sübstite olması gerektiği ihtimali göz önünde bulundurularak muhtemel yapılar önerildi.




Şekil 4.3: Başlangıç bileşiğindeki (3) spiro köprünün ansa köprüye dönüştüğü ve yapıya dört fenoksi grubunun bağlandığı muhtemel yapılar.

Oluşması muhtemel izomerik yapıdaki tetra sübstitüe yapılar içerisinden üç ürün izole edildi. Çalışma kapsamında sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler (özellikle spiro köprünün ansa köprüye dönüştüğü yapıların) ile literatürde var olan fenoksi sübstitüe siklotrifosfazen bileşiklerinin $^{31}$P NMR spektrumları detaylı bir şekilde incelendi. Her bir fosfor atomuna bağlanan grupların spektrumda hangi ppm

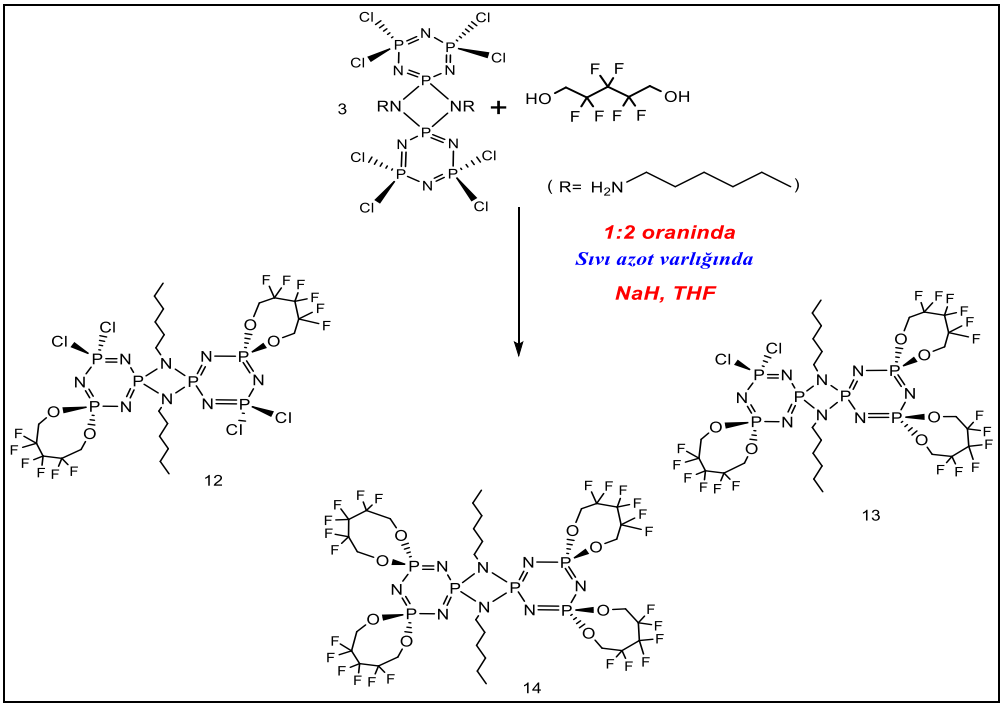
aralığında ne şekilde farklanacağı ve hangi fosfor atomlarıyla etkileşeği belirlendi. Tüm bu çalışmalar sonucunda izole edilen ürünlere ait proton ile eşleşmemiş ($^{31}$Pdec) ve proton ile eşleşmiş ($^{31}$Pcoup) $^{31}$P NMR spektrumları bir bütün halinde incelenerek elde edilen 8, 9 ve 10 nolu ürünler için en olası yapılar belirlendi. Ayrıca elde edilen yapıların stereojenik özelliklerini incelemek için HPLC ve CSA ilave edilmiş $^{31}$P NMR çalışmaları yapıldı. Söz konusu analizler sekiz olası yapıdan hangi üç bileşik olduğunu belirlemede oldukça yardımcı oldu. Bu çalışmalar sonucunda 8 bileşiğinin mezo, 9 ve 10 bileşiklerinin rasemat formda olduğu belirlendi.




Şekil 4.4: Başlangıç bileşiğinin (3) 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile 1:1 oranında oluşan ürünleri.

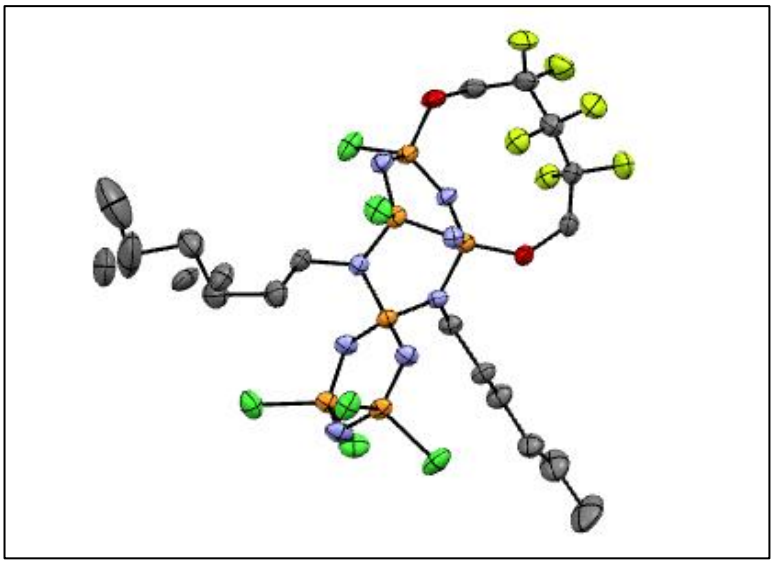
3 Bileşiğinin 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonlar sonucu mono-spiro (11), *trans* di-spiro (12), tri-spiro (13), tetra-spiro (14) ve spiro köprünün ansa halkaya dönüştüğü 15 nolu ürün elde edildi (Şekil 4.4) ve (Şekil 4.5). 15 nolu bileşiğin dışında elde edilen yapıların kristal yapıları olmadığı için yapı tayini element ve kütle analizi, proton ile eşleşmiş ve eşleşmemiş $^{31}$P NMR çalışmaları ile belirlendi.

Elde ettiğimiz bileşiklerin $^{31}P$ NMR spektrumları daha önce yapılan çalışmalardan elde edilen veriler eşliğinde değerlendirildi.




Şekil 4.5: Başlangıç bileşiğinin (3) 2,2,3,3,4,4-hekzafloropentandiol ile 1:2 oranında oluşan ürünleri.

Yapısı X ışını kırınımı tekniği ile belirlene 15 nolu ürünün $^{31}P$ NMR spektrumunda beş farklı pik grubu beklenirken altı farklı pik grubu gözlendi. Halkanın duruşundan dolayı $PCl_2$ grupları farklı kimyasal çevreleri görmeleri sebebiyle farklı ppm lerde rezonansa gelmiştir.



Şekil 4.6: 15 Bileşiğindeki [$PCl_2$] gruplarının farklılaşması.

Sonuç olarak; çalışmamızda iki ve dört eşdeğer kiral merkeze sahip yeni tip bileşikler sentezlendi ve stereojenik özellikleri incelendi.

Alkoller kullanıldığında (fenol, 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol) iki siklofosfazen halkasını birbirine bağlayan 4 üyeli fosfazan halkasının açılarak 6 üyeli siklofosfazen halkasına dönüştüğü ve böylece iç içe geçmiş üç siklofosfazen halkasından oluşan yeni tip yapılara ulaşıldı. *N(R),N(R)*-spiro köprülü oktaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin reaksiyon şartlarına ve kullanılan reaktife göre değişime uğrayabileceği görüldü.

Ayrıca tez kapsamında çalışmalar ile söz konusu spiro köprülü bileşikler için ileri ki çalışmalara rehber niteliğinde olabilecek NMR veri tabanları oluşturuldu.

# KAYNAKLAR


Allcock H. R., (1972), “Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry”, Chemical Reviews, 72 (4), 315–356.

Allen C. W., (1991), “Regio- and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes”, American Chemical Society, 91 (2), 119-135.

Beşli S., Doğan S., Mutlu C., Yüksel F., (2015), “The first substitution reactions of N,N-spiro bridged octachlorobiscyclotriphosphazene”, Polyhedron, 98, 230-237.

Benson M. A., Steiner A., (2005), “Connecting cyclophosphazenes via ring N-centres with covalent linkers”, Chemical Communications, 40, 5026–5028.

Besli S., Coles S. J., Davies D., Erkovan A. O., Hursthouse M. B., Kılıc A., (2008), “Stable P-N Bridged Cyclophosphazenes with a Spiro or Ansa Arrangement”, Inorganic Chemistry, 47 (12), 5042-5044

Besli S., Coles S. J., Davies D., Kılıc A., Shaw R.A., (2011), “Bridged cyclophosphazenes resulting from deprotonation reactions of cyclotriphophazenes bearing a P–NH group”, Dalton Trans., 40 (19), 5307–5315.

Besli S., Yuksel F., Davies D., Kılıc A., (2012), “Conversion of a Cyclotriphosphazene to a Cyclohexaphosphazene by Ring Expansion”, Inorg. Chem., 51 (12), 6434−6436.

Besli S., Mutlu C., İbişoğlu H., Yuksel F., Allen C. W., (2015), “Synthesis of a New Class of Fused Cyclotetraphosphazene Ring Systems”, Inorg. Chem., 54 (1), 334−341.

Bui T. T. T., Coles S. J., Davies D. B., Drake S. F., Eaton R. J., Hurtshouse M. B., A Kılıç A., Shaw R. A., ve Yeşilot S., “Chiral separation and CD characterisation of enantiomeric cyclotriphosphazene derivatives” Chirality, 17, 438-443 (2005).

Bui T. T. T., Coles S. J., Davies D. B., Drake S. F., Eaton R. J., Hurtshouse M. B., A Kılıç A., Shaw R. A., ve Yeşilot S., (2005), “Chiral separation and CD characterisation of enantiomeric cyclotriphosphazene derivatives” Chirality, 17, 438-443.

Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), “Phosphazenes as as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligans”, The Royal Society of Chemistry, 30, 193–203,

C.W. Allen., T.W. Moeller., (1968), “Phosphorus and nitrogen compunds” Inorg. Chem. 7, 2177–2183.

Coles S.J., Davies D.B., Hurtshouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Eaton R. J., Şahin Ş., Uslu A., ve Yeşilot S., (2004), "Stereogenic properties of 2,4-disubstituted derivatives of cyclo-triphosphazene: cis (meso) and trans (racemic) isomers" Inorganic Chemistry Communications, 7, 657-661

Doğan S. A., (2015), "Spiro köprülü bis siklotrifosfazen bileşiği ile diollerin reaksiyonları" Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi.

Jung J. H., Zhang H., Neilson W., (2002), "Deprotonation-Substitution Reactions of Cyclic Methylphenylphosphazenes: Synthesis and Structures of Nongeminal P-Ethyl, P-Phenyl Cyclotriphosphazenes", Inorganic Chemistry, 41 (25), 6720-6725

Lawson G. T., Rivals F., Tascher M., Jacob C., Bickley J. F., Steiner A., (2000), "cis-Trihydrogen cyclotriphosphazenates—acidic anions in strongly basic media", Chemical Communications, (5), 341–342.

S. Ganapathy, Chiral Separation Techniques, 2nd ed., Wiley VCH, Wein-heim, 2001

Shaw R.A., Feakıns D., Last W. A., Chem. In. 1962

Yeşilot S., Uslu A., (2015), "Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry" Coordination chemistry reviews 291, 28–67

Yeşilot S., Çoşut B., (2007), ''Comparison of HPLC and NMR characterization of the stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives containing two equivalent centres of chirality'' cis (meso) and trans (racemic) isomers" Inorganic Chemistry Communications, 10, 88-93

# ÖZGEÇMİŞ

Hakan CANTÜRK 1989 yılında İstanbul/Bakırköy'de doğdu. 2008 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. 2014 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Eğitim süresince TÜBİTAK KBAG-113Z304 Nolu Araştırma Projesi'nde burslu öğrenci olarak görev yaptı.

# EKLER

## Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Beşli S., Mutlu B. C., Cantürk H., Doğan S., Yüksel F., and Allen C. W., (2016), "Unexpected Ring Expansion of a Four-Membered Cyclophosphazane", Inorganic Chemistry, 55 (16), 7832–7834