

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

ADAMANTAN TÜREVİ SİKLOFOSFAZEN
BİLEŞİKLERİNİN SÜBSTİTÜSYON VE “CLICK”
REAKSİYONLARI İLE SENTEZİ

İlker ÜN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2012

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

ADAMANTAN TÜREVİ SİKLOFOSFAZEN
BİLEŞİKLERİNİN SÜBSTİTÜSYON VE “CLICK”
REAKSİYONLARI İLE SENTEZİ

İlker ÜN
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

GEBZE
2012



DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 09.07.2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İlker Ün'ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr.Hanife İBİŞOĞLU

ÜYE

: Prof Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Prof.Dr. Cavit UYANIK

ÜYE

: Prof Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE

: Doç.Dr. Aylin USLU

ONAY

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

İMZA/MÜHÜR

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
TERMOGRAMLAR DİZİNİ	XVII
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1.Fosfazenler	3
2.1.1 Fosfazenlerin Sentezi	3
2.1.2. Fosfazenlerin Uygulama Alanları	5
2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	5
2.1.3.1.Trimer'in Elektronik Yapısı	7
2.1.4. Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen	8
2.2. Adamantan Türevleri ve Özellikleri	9
2.3. “Click” Kimyası	10
2.4. Adamantan Türevi Fosfazenler	12
2.5. Fosfazenlerde “Click” Kimyası Uygulamaları	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1.Cihazlar	30
3.2.Kimyasallar	30
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması	32
4. DENEYSEL BÖLÜM	33
4.1.Deneyler	33
4.1.1. Trimer ile 1-adamantintiyolün 1:2 mol oranında reaksiyonu	33
4.1.2. Trimer ile 1-adamantintiyolün 1:6 mol oranında reaksiyonu	34
4.1.3. Trimer ile 1-adamantinaminin 1:2 mol oranında reaksiyonu	35

	<u>Sayfa</u>
4.1.4. Tetramer ile 1-adamantinaminin 1:2 mol oranında reaksiyonu	36
4.1.5. Tetramer ile 1-adamantinaminin 1:16 mol oranında reaksiyonu	37
4.1.6. 2-Bromo etanolün sodyum azid ile reaksiyonu	38
4.1.7. Trimer ile 2-azido-1-etanol reaksiyonu	38
4.1.8. Tetramer ile 2-azido-1-etanolün reaksiyonu	39
4.1.9. Adamantan 1-karbonil klorür ile propargil alkolün reaksiyonu	40
4.1.10. (14) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	41
4.1.11. (15) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	42
4.1.12. 1-Adamantan metanol ile propargil bromürün reaksiyonu	43
4.1.13. (17) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	44
4.1.14. (18) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	45
4.1.15. 1-Adamantanol ile 2,6-dimetoksifenolün reaksiyonu	46
4.1.16. 1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)adamantan ile propargil bromürün reaksiyonu	47
4.1.17. (21) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	48
4.1.18. (22) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	49
4.1.19. 1-Bromoadamantan ile fenol’ün reaksiyonu	50
4.1.20. 4-(1-Adamantil)fenol ile propargil bromürün reaksiyonu	51
4.1.21. (25) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	52
4.1.22. (26) bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi	53
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	54
5.1.Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	54
5.1.1. (2) Bileşiğinin Yapı Analizi	54
5.1.2. (3) Bileşiğinin Yapı Analizi	56
5.1.3. (4) Bileşiğinin Yapı Analizi	57
5.1.4. (6) Bileşiğinin Yapı Analizi	59
5.1.5. (7) ve (8) Bileşiklerinin Yapı Analizi	62
5.1.6. (9) Bileşiğinin Yapı Analizi	64
5.1.7. (10) Bileşiğinin Yapı Analizi	65

	<u>Sayfa</u>
5.1.8. (11) Bileşiminin Yapı Analizi	66
5.1.9. (12) Bileşiminin Yapı Analizi	69
5.1.10. (13) Bileşiminin Yapı Analizi	69
5.1.11. (14) Bileşiminin Yapı Analizi	71
5.1.12. (15) Bileşiminin Yapı Analizi	75
5.1.13. (16) Bileşiminin Yapı Analizi	78
5.1.14. (17) Bileşiminin Yapı Analizi	80
5.1.15. (18) Bileşiminin Yapı Analizi	84
5.1.16. (19) Bileşiminin Yapı Analizi	86
5.1.17. (20) Bileşiminin Yapı Analizi	89
5.1.18. (21) Bileşiminin Yapı Analizi	91
5.1.19. (22) Bileşiminin Yapı Analizi	94
5.1.20. (23) Bileşiminin Yapı Analizi	97
5.1.21. (24) Bileşiminin Yapı Analizi	98
5.1.22. (25) Bileşiminin Yapı Analizi	100
5.1.23. (26) Bileşiminin Yapı Analizi	103
5.2. Termal Ve Fotofiziksel Özelliklerin Değerlendirilmesi	107
5.3. SONUÇLAR	120
KAYNAKLAR DİZİNİ	129
EKLER	135
ÖZGEÇMİŞ	151

SİMGELER VE KISALTMALAR

UV/Vis.	Ultraviyole/Visible
FT-IR	Fourier Transform Infrared
Φ_F	Floresans Kuantum Verimi
τ_F	Floresans Ömrü (lifetime)
MALDI	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofur
TLC	Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
Trimer	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
Tetramer	Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen
Ad-SH	1-adamantintiyol
DCM	Diklormetan
CH ₂ Cl ₂	Diklormetan
CDCl ₃	Dötorokloroform
Ad-NH ₂	1-adamantinamin (amantadin)
NEt ₃	Trietilamin
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyldiethylenetriamine
CuBr	Bakır (I) bromür
TFA	Trifloroasetik asit
DMF	N,N-dimetilformamit
K ₂ CO ₃	Potastum karbonat
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
NaH	Sodyum hidrür
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
TMS	Tetrametilsilan
DHB	2,5-dihidroksibenzoik asit
MALDI	Matrix-assisted laser desorption/ionization
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
NaASc	Sodyum askorbat

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Halkalı Trimer	3
2.2. Halkalı Tetramer	3
2.3. Polimer	3
2.4. Halka oluşma mekanizması	4
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tek kristal X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı	6
2.6. a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu	8
2.7. Adamantanın moleküler yapısı	9
2.8. “Click” reaksiyon mekanizmasının basit gösterimi	11
2.9. Trimer ve tetramerin adamantanamin ile reaksiyonu	13
2.10. Trimerin adamantanamin ile reaksiyonu oluşan ürünler	14
2.11. Poli(diklorofosfazen) ile adamantanamin ve trifloroetoksit reaksiyonu	14
2.12. Adamantan türevi poli fosfazenlerin reaksiyon şeması	15
2.13. Adamantan türevi poli fosfazenlerin farklı mol oranlarındaki reaksiyon şeması	16
2.14. Adamantan türevi polifosfazenlerin camsı geçiş sıcaklıklar	16
2.15. PTFEP ve PAdATFEP Polimerleri	17
2.16. PTFEP ve PAdATFEP Polimer karışımlarının ayırma faktörleri	17
2.17. Adamantan mol oranının artmasıyla gaz geçirgenliğindeki değişim grafikleri	18
2.18. Trimer ile amantadin ve memantinin reaksiyon şeması	19
2.19. Trimer ile α -D-mannopyranoside’in sonogashira reaksiyonu	20
2.20. Azit uç gruplu α -D-mannopyranoside’in fosfazen bileşiği ile “click” reaksiyonu	21
2.21. (4-asetilfenil)-siklotrifosfazen ile 11 bileşiğinin sonogashira reaksiyonu	21
2.22. 16 bileşiğinin propargil mannoside’in “click” reaksiyonu	22
2.23. Glikon uç gruplu köprülü dendirimerik fosfazen bileşiğinin sonogashira reaksiyonu ile eldesi	23
2.24. İkinci derece dendirimerik fosfazen bileşiğinin “click” reaksiyonu ile eldesi	24
2.25. Üçüncü derece dendirimerik fosfazen bileşiğinin “click” reaksiyonu ile eldesi	24
2.26. Yıldız tip fosfazen polimerinin “click” reaksiyonu ile sentezi	25
2.27. Yıldız tip fosfazen polimerlerinin termal özellikleri	26

	<u>Sayfa</u>
2.28. Etinilferrosen türevi florofosfazenlerin “ <i>click</i> ” reaksiyonu ile sentezi	26
2.29. Etinilferrosen türevi klorofosfazenlerin “ <i>click</i> ” reaksiyonu ile sentezi	27
2.30. Poli[di(propargilamin)fosfazen] polimerinin azit uç grubu içeren glikoz ile “ <i>click</i> ” reaksiyonu	27
2.31. Piren uç gruplarına sahip dendirimerik fosfazen bileşiğinin “ <i>click</i> ” reaksiyonu ile sentezi	28
2.32. Piren uç gruplarına sahip fosfazen polimerinin “ <i>click</i> ” reaksiyonu ile sentezi	28
2.33. TFE-b-PDMAEMA diblok kopolimerinin “ <i>click</i> ” reaksiyonunda kullanılarak eldesi	29
5.1. (2) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	55
5.2. (4) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	59
5.3. (6) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	61
5.4. (7) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı	63
5.5. 25 ve 26 nın diklorometan içerisinde 1×10^{-5} mol.dm ⁻³ konsantrasyonundaki absorpsiyon spektrumu.	116
5.6. 25 ve 26 ’nın diklorometan içerisinde 1×10^{-5} mol.dm ⁻³ konsantrasyonundaki floresans emisyon spektrumu.	
5.7. 25 ’in CH ₃ CN içerisinde seçilen metal iyonları ile floresans şiddetindeki değişim.	118
5.8. (25) bileşiğinin CH ₃ CN içerisinde Cu ²⁺ iyonu varlığında floresans spektrumu ($\lambda_{exc}=260$ nm).	119
5.9. Geminal sübsititüsyon oluşum mekanizması	120
5.10. Non-geminal ürünlerin [N ₄ P ₄ Cl ₆ (NHR) ₂] regio-izomerleri	121
5.11. N ₄ P ₄ Cl ₆ (NHR) ₂ ’nin izomerleri	122

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri	6
2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)	6
3.1. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	30
3.2. Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler	31
5.1. Sentezlenen yeni siklofosfazen bileşiklerinin termal özellikleri	114
5.2. Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşikler	124

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. (2) Bileşiğinin kütle spektrumu	54
5.2.(2) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	55
5.3. (3) Bileşiğinin kütle spektrumu	56
5.4. (3) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	57
5.5. (4) Bileşiğinin kütle spektrumu	57
5.6. (4) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	58
5.7. (4) Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	58
5.8. (5) Bileşiğinin kütle spektrumu	60
5.9. (6) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	60
5.10. (6) Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	61
5.11. (7) ve (8) Bileşiklerinin kütle spektrumu	62
5.12. (7) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	62
5.13. (7) Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	63
5.14. (8) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	64
5.15. (9) Bileşiğinin kütle spektrumu	64
5.16. (9) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	65
5.17. (10) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu	65
5.18. (10) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	66
5.19. (11) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	66
5.20. (11) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	67
5.21. (11) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu	68
5.22. (11) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	68
5.23. (12) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	69
5.24. (13) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	70
5.25. (13) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu	70
5.26. (13) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu	71
5.27. (14) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	72

	<u>Sayfa</u>
5.28. (14) Bileşiminin kütle spektrumu	72
5.29. (14) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	73
5.30. (14) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	74
5.31. (14) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	75
5.32. (15) bileşiminin kütle spektrumu	76
5.33. (15) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	76
5.34. (15) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	77
5.35. (15) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	78
5.36. (16) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	78
5.37. (16) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	79
5.38. (16) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	79
5.39. (17) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	80
5.40. (17) Bileşiminin kütle spektrumu	81
5.41. (17) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	81
5.42. (17) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	82
5.43. (17) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	83
5.44. (17) Bileşiminin ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu	83
5.45. (18) Bileşiminin kütle spektrumu	84
5.46. (18) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	85
5.47. (18) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	85
5.48. (18) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	86
5.49. (19) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	87
5.50. (19) Bileşiminin kütle spektrumu	87
5.51. (19) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	88
5.52. (19) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	88
5.53. (20) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	89
5.54. (20) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	90
5.55. (20) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	90
5.56. (21) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	91

	<u>Sayfa</u>
5.57. (21) Bileşiminin kütle spektrumu	92
5.58. (21) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	92
5.59. (21) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	93
5.60. (21) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	94
5.61. (22) Bileşiminin kütle spektrumu	95
5.62. (22) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	95
5.63. (22) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	96
5.64. (22) Bileşiminin ^{13}C NMR Spektrumu	97
5.65. (23) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	97
5.66. (23) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	98
5.67. (24) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	99
5.68. (24) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	99
5.69. (24) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	100
5.70. (25) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu	101
5.71. (25) Bileşiminin kütle spektrumu	101
5.72. (25) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	102
5.73. (25) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	102
5.74. (25) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	103
5.75. (26) Bileşiminin kütle spektrumu	104
5.76. (26) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu	104
5.77. (26) Bileşiminin ^1H NMR spektrumu	105
5.78. (26) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu	106
5.79. (26) Bileşiminin ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu	106

TERMOGRAMLAR DİZİNİ

<u>Termogram</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. (2) Bileşiğinin TGA termogramı	107
5.2. (3) Bileşiğinin TGA termogramı	108
5.3. (1 – 3) bileşiklerinin TGA termogramları	108
5.4. (4) Bileşiğinin TGA termogramı	109
5.5. (6) Bileşiğinin DSC termogramı	110
5.6. (6) Bileşiğinin TGA termogramı	110
5.7. (7) Bileşiğinin TGA termogramı	111
5.8. (5 – 7) bileşiklerinin TGA termogramları	112
5.9. (14) Bileşiğinin TGA termogramı	113
5.10. (15) Bileşiğinin TGA termogramı	114
5.11. $N_3P_3Cl_6$, $N_4P_4Cl_8$, bileşik 25 ve 26 nın 700 °C ye kadar 10 °C/dk sıcaklık artışı ve 50 mL N_2 gazı verilerek elde edilen TGA eğrileri	115

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: ADAMANTAN TÜREVİ SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SÜBSTİTÜSYON VE “CLICK” REAKSİYONLARI İLE SENTEZİ

YAZAR ADI: İLKER ÜN

Bu çalışmada sübstitüsyon ve “click” reaksiyonları kullanılarak adamantan türevi sübstitute siklofosfazen bileşikleri sentezlendi. Bu tezin ilk bölümünde 1-adamantanamin ve 1-adamantantiyol’ün sırasıyla siklofosfazenler ile sübstitüsyon reaksiyonlarından (**2-4**, **6-9**) bileşikleri elde edildi. Elde edilen bu bileşikler elementel analiz, kütle, ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopi teknikleri ile karakterize edildi. Bu bileşiklerin reaksiyon mekanizmaları ^{31}P NMR spektroskopisi ile açıklandı. Bileşik **2** ve **3**, SN^2 ve SN^1 reaksiyon mekanizmalarının her ikisi ile meydana gelirken, bileşik **4**, **6-7**, SN^2 mekanizması ile oluştuğu gözlemlendi. Bu mekanizmalar bileşik **2**, **4**, **6** ve **7**’nin tek kristal X-ışını kırınımı ölçümlerinden elde edilen veriler ile de desteklendi. Bileşik **2** ve **3** ilk kez bu çalışmada adamantantiyo türevi siklofosfazenlere örnek olarak elde edildi.

Tezin ikinci bölümünde, sübstitüsyon reaksiyonlarının düşük verimleri ve ürünlerin ayırma işlemlerindeki zorluklar nedeniyle, bu dezavantajları gidermek için “click” reaksiyonlarından faydalanıldı. Bunun için “click” reaksiyonlarında kullanılmak üzere adamantan türevleri (**13**, **16**, **20** ve **24**) hazırlandı. Sonra **13**, **16**, **20** ve **24** bileşiklerinin sırasıyla 2,2,4,4,6,6-hekzakis-(2’-azido-1’-etoksi)-siklotrifosfazatrien (**11**) ve 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis-(2’-azido-1’-etoksi)-siklotetrafosfazatetraen (**12**) ile Cu(I) katalizli “click” reaksiyonlarından **14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25** ve **26** bileşikleri ilk defa bu tez kapsamındaki çalışmalarla elde edildi. Bileşiklerin (**14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25** ve **26**) yapıları FT-IR(ATR), kütle, ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C HSQC (**26** için) ve ^{31}P NMR spektroskopi tekniklerinden elde edilen verilerle karakterize edildi. **14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25** ve **26** bileşiklerinin termal kararlılıkları ve **25**, **26** bileşiklerinin floresans özellikleri incelendi. 25 °C de CH_3CN ’de metal iyonlarının eklenmesiyle bileşik **25**’in floresans duyarlılığındaki değişim incelendi. Bu bileşiğin yüksek seçicilik gösterdiği ve Cu^{2+} ’ye duyarlı olduğu görüldü.

SUMMARY

TITLE OF THESIS: THE SYNTHESIS OF ADAMANTANE DERIVATIVE CYCLOPHOSPHAZENE COMPOUNDS WITH SUBSTITUTION AND “CLICK” REACTION

AUTHOR: İLKER ÜN

In this study, adamantane derivatives substituted cyclophosphazene compounds were synthesized using substitution and “click” reactions. In the first part of this thesis compounds (2-4, 6-9) were obtained from the substitution reaction of 1-adamantylamine and 1-adamantanethiol with cyclophosphazenes respectively. These compounds were fully characterised by elemental analysis, mass (MS), ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy techniques. The reaction mechanisms of these compounds were explained by ^{31}P NMR spectroscopy. It was observed that, compounds **2** and **3** were constituted both SN^2 and SN^1 reaction mechanisms, while compounds **4**, **6-7** formed SN^2 mechanism. These mechanisms were supported by the results of single crystal X-ray analysis of compounds **2**, **4**, **6** and **7**. Compounds **2** and **3** are reported as the first examples for adamantylthio derivatives of cyclophosphazene in this work.

In the second part of the thesis because of the low yield of substitution reactions and difficulty in separation of the products we took advantage of “click” reactions to eliminate these disadvantages in this study. For this adamantane derivatives (**13**, **16**, **20** and **24**) were prepared for using “click” chemistry. Then compounds **14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25** and **26** were obtained for the first time from the Cu(I) catalyzed “click” reactions of compounds **13**, **16**, **20** and **24** with 2,2,4,4,6,6-hexakis-(2'-azido-1'-ethoxy)-cyclotriphosphazatriene (**11**) and 2,2,4,4,6,6,8,8-octakis-(2'-azido-1'-ethoxy)-cyclotetraphosphazetetraene (**12**), respectively. The structures of (**14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25** and **26**) were characterized by the results of FT-IR(ATR), mass, ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C HSQC (for **26**) and ^{31}P NMR spectroscopies. The thermal stabilities of compounds **14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25** and **26** and fluorescence properties of compounds **25**, **26** were investigated. Fluorescence intensities changes with **25** were investigated by addition of common metal ions at 25 °C in CH_3CN . It exhibited high selectivity and sensitivity for Cu^{2+} .

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları, bilgi ve tecrübesiyle doktora tez çalışmalarımnda her zaman yanımda olan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU'na saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Prof. Dr. Adem KILIÇ, Prof. Dr. Cavit UYANIK, Dr. Şule ŞAHİN ÜN ve tez çalışmalarım sırasında her an yanımda olan GYTE Kimya bölümü öğretim üyeleri, araştırma görevlileri ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin fotofiziksel ölçümlerindeki katkılarından dolayı Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a, kütle ve termal analizlerdeki katkıları için Uzm. Ayşen ORHAN ERKOVAN ve Dr. Serpil HARBECK'e, tek kristal X-Işını kırınımı ölçümleri için Dr. Yunus ZORLU ve Doç. Dr. Fatma YÜKSEL'e, her zaman yakın ilgi ve desteğini gördüğüm çok değerli çalışma arkadaşım ve çok sevdiğim ablam Uzm. Nuray DEMİRCAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam için finansal desteği sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna teşekkürlerimi sunarım (Proje Numarası 209T131).

Ayrıca çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm anneme, babama, kardeşlerime, sevgili eşime ve dünyamızı bir güneş gibi aydınlatan sevgili oğlum Semih'e gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Organosiklofosfazenler (NPR_2)_n (n = 3, 4, . . .), dönüşümlü olarak bağlanmış fosfor ve azot atomları içeren bileşiklerdir. P=N bağlarından dolayı inorganik ve organik çözücülerde çözündükleri içinde organik kimya sınıfına giren bileşiklerdir ve inorganik halka sistemlerinin önemli bir sınıfını oluştururlar [1]. Siklofosfazen kimyası ile ilgili çalışmalar üç başlık altında toplanabilir; (i) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ve $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ gibi halkalı sistemlerdeki fosfor atomlarının nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları (ii) siklofosfazenlerin halka açılma polimerizasyonu ile lineer diklorofosfazene $[\text{-N=PCl}_2\text{-}]_n$ dönüşümü ve reaktif P-Cl bağının nükleofilik süstitüsyonu (iii) siklofosfazenlerin koordinasyon ve organometalik kimyada muhtemel ligandlar olarak kullanılabilmeleri [2]. Süstitüente bağlı olarak fosfazen türevleri farklı özellikler sergileyebilmekte; örneğin organik ışık yayan diotlar (OLED) [3], alev geciktirici materyal [4], biomedikal [5], antikanser ajanlar [6], doku mühendisliği [7] gibi çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilir.

Adamantan [tricyclo(3.3.1.1^{3,7})decane] oldukça simetrik bir yapıda olup gergin olmayan sandalye konformasyonunda üç sikloheksan halkasının kararlı bir şekilde birleşmesinden oluşmuştur. Bu maddenin bu benzersiz yapısı ona yüksek termal ve oksidatif kararlılık, düşük yüzey enerjisi ve yüksek hidrofobiklik gibi özellikler sağlamaktadır [8].

“Click” kimyası 2001 yılında K. Barry Sharpless tarafından tanımlanan bir kimyasal felsefedir. Küçük birimlerin bir araya gelmesiyle hızlı ve güvenilir şekilde maddeler elde etmek için tasarlanan kimyayı tanımlar. “click” kimyası basit reaksiyon koşulları, yüksek reaksiyon verimi, yüksek seçicilik, kolay ürün izolasyonu ve geniş bir alanda uygulanabilmesinden dolayı günümüzde yaygın ve etkin olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada süstitüsyon ve “click” reaksiyonları kullanılarak termal olarak kararlı olacağı düşünülen adamantan türevi süstitüe siklofosfazen bileşikleri sentezlendi. Tezin ilk bölümünde 1-adamantilamin ve 1-adamantantiyol’ün sırasıyla siklofosfazenler ile süstitüsyon reaksiyonları incelendi ve **2-4**, **6-9** bileşikler elde

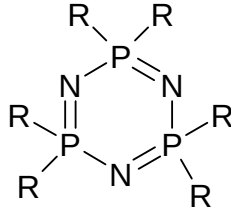
edildi. Elde edilen bileşikler kütle, ^1H ve ^{31}P NMR spektroskopi tekniklerinin kullanılmasıyla elde edilen veriler ile karakterize edildi. ^{31}P NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerden yararlanılarak reaksiyon mekanizmaları önerildi. Termal analiz yöntemleri ile adamantan türevi siklofosfazenlerin termal kararlılıkları da incelendi.

Tezin ikinci bölümünde, süstitüsyon reaksiyonlarının düşük verimleri ve oluşan ürünlerin ayırma ve saflaştırma işlemlerindeki zorluklar nedeniyle “click” reaksiyonlarından faydalanmaya karar verildi. Bunun için önce “click” reaksiyonlarında kullanılmak üzere adamantan türevleri (**13**, **16**, **20** ve **24**) hazırlandı. Hazırlanan **13**, **16**, **20** ve **24** bileşikleri Cu (I) katalizörlüğünde sırasıyla 2,2,4,4,6,6-hekzakis-(2'-azido-1'-etoksi)-siklotrifosfazatrien (**11**) ve 2,2,4,4,6,6,8,8-oktakis-(2'-azido-1'-etoksi)-siklotetrafosfazatetraen (**12**) ile etkileştirildi ve “click” reaksiyonlarından **14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25** ve **26** bileşikleri ilk kez bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarla sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR(ATR), kütle, ^1H , ^{13}C , ^1H - ^{13}C HSQC ve ^{31}P NMR spektroskopi tekniklerinden elde edilen verilerin kullanılmasıyla aydınlatıldı ve termal kararlılıkları incelendi. Ayrıca **25**, **26** bileşiklerinin floresans özellikleri araştırıldı.

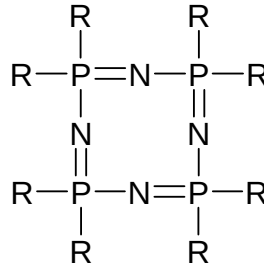
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

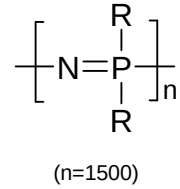
Fosfazenler fosfor ve azot atomları arasında P=N çifte bağı bulunduran bileşiklerdir. Fosfor atomları üzerinde iki substitüent bulunurken, azot atomları üzerinde substitüent bulunmamaktadır. Organik çözücülerde çözüldükleri için organik, P=N çifte bağından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Halkalı trimer (Şekil 2.1), halkalı tetramer (Şekil 2.2), ve yüksek polimerler (Şekil 2.3), en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir (R= halojen, alkil, ariloksi vb.).



Şekil 2.1. Halkalı trimer



Şekil 2.2. Halkalı tetramer



Şekil 2.3. Polimer

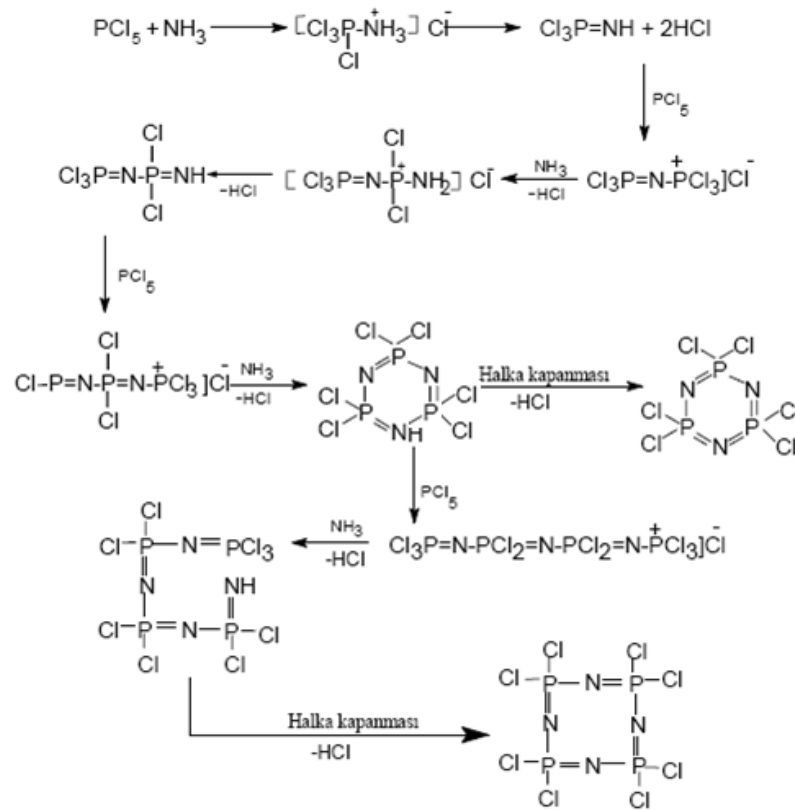
Trimer, tetramer ve birçok fosfazen bileşiği beyaz, kristal katıdır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler, elastomerik veya termoplastiktir [9].

Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Buna bağlı olarak da fosfazen bileşiklerinin yeni polimerlerin hazırlanması, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretimi, antikarsinojen maddelerin hazırlanması, biyomedikal madde olarak kullanılabilme gibi çeşitli kullanım alanları mevcuttur.

2.1.1 Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenler, PX_3 , PX_5 gibi fosfor halojenürler ile amonyum halojenürlerin kaynama noktası yüksek organik çözücülerdeki (simetrik tetrakloroetan, klorbenzen)

reaksiyonuyla sentezlenir [10]. Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı elde edilir. Halkalı bileşikler; $(\text{PNCl}_2)_3$ (%40), $(\text{PNCl}_2)_4$ (%20), $(\text{PNCl}_2)_5$ (%20), $(\text{PNCl}_2)_6$ (%15) ve $(\text{PNCl}_2)_7$ (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler, eter gibi organik çözücülerde çözünmemelerinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilir. Halkalı fosfazenler düz zincirli fosfazenlere kıyasla daha karardır. Halkalı bileşiklerin veya istenilen türün oranını artırmak amacı ile birçok çalışma yapılmıştır. Bu reaksiyona göre elde edilen halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Halka oluşma mekanizması

Aynı reaksiyon şartları kullanılmasına rağmen farklı deneylerde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde bu bileşiklerin sentezi ile ilgili ayrıntılı çalışmalar vardır ve bunların büyük bir kısmı patentlidir. Genel olarak reaksiyon ürünlerinin verimi reaktiflere, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizörlere bağlı olarak değişmektedir [10].

2.1.2. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

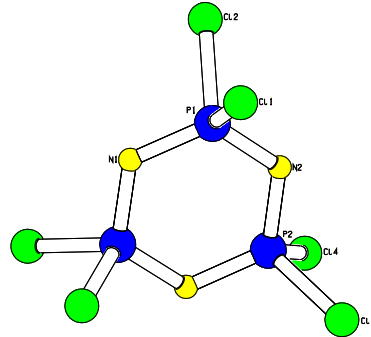
Halkalı ve polimerik fosfazenlerin her ikisi de temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir [11]. Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Fosfazen türevleri süstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizör, yanmaya dayanıklı malzeme gibi uygulama alanları araştırılmıştır. Bunların dışında fosfazenler, yüksek mol kütleli polimerlerin sentezinde, siklolineer ve/veya siklomatriks bileşiklerde, kemoterapik tedavide antikanser ajanı, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, supramoleküler bileşikler oluşturabilecek potansiyel bir kaynak olarak da görülmektedirler.

Sentezlenen fosfazen polimer ve kopolimerlerin ısıya karşı dayanıklı makromoleküller, biyomateriyaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), membranlar, sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid malzemeler, katalizörler, yüksek performanslı elastomerler, lityum iyon- ve proton- ileten membranlar (bataryalar ve yakıt hücreleri), elektronik malzemelerde biyosensör ve organometalik kimyada reaktif olarak kullanım alanları vardır. Ayrıca bu fosfazen türevleri kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır [12,13].

2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazen, $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi ile 1834'de Liebig tarafından hazırlanmıştır [14]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir [15]. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer ve araştırma grubu tarafından yapılmıştır [16]. Trimerin yapısı 1943'de Brockway ve Bright tarafından tekrar incelenmiştir [17]. Bu çalışma sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka

düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tek kristal X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

Andrieth, Steinmann ve Troy’a göre, halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1 ve Tablo 2.2) [18, 19].

Tablo 2.1. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri

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

Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

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

2.1.3.1. Trimer'in Elektronik Yapısı

Fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan trimer halkasındaki P-N bağı, önceleri fosforun 4s veya 4p modeli, zwitterionik modeli ve $d\pi-p\pi$ modeli kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır [20]. Halkadaki her bir fosfor atomunun, valens elektronlarından dördünü bağ yapmakta kullandığı, bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu, her bir azot atomunun ise, iki valens elektronunu bağ yapmakta kullandığı, geri kalan elektronlarının ikisini orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak, bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulundurduğu kabul edilmekteydi. Fosfor ve azottaki bağ yapmamış elektronların etkileşerek, halkalı yapıda π -bağı meydana getirdiği düşünülmekteydi. Halkadaki fosfor atomuna ait d orbitallerinin P-N bağının oluşumunda önemli rol oynadığı, d ve p orbitallerinin uygun simetride örtüşmemesinden dolayı elektron delokalizasyonunun yeterince sağlanamadığı ve bundan dolayı trimer halkasının aromatik özellik gösteremeyeceği düşünülmekteydi. Trimer'in elektronik yapısını açıklamak üzere önerilen $d\pi-p\pi$ modeli uzun yıllar kabul görmüştür.

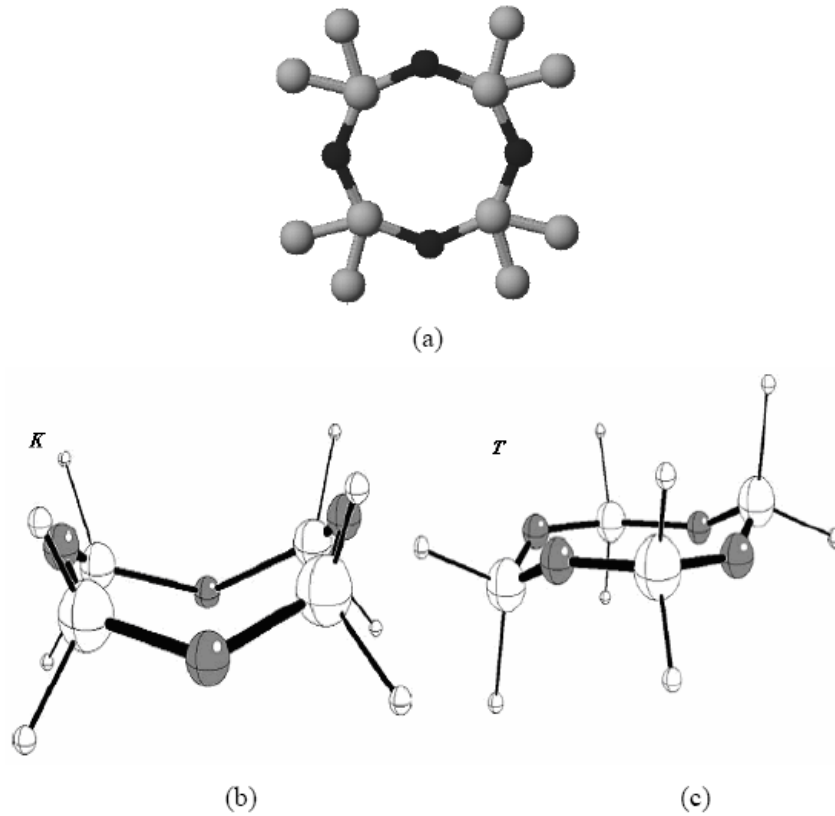
Chaplin ve araştırma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, fosfazen halkasındaki P-N bağı yeniden incelenmiş ve d orbitallerinin bağa katkısının düşünüldüğünden daha az olduğu belirtilmiştir [21].

Bu çalışmada, bazı siklofosfazen bileşiklerinin ve fosfor atomu içeren bileşiklerin bağ uzunlukları ve delokalizasyon göstergeleri değişik programlar kullanılarak sistematik bir şekilde incelenmiş ve yapılan hesaplamalar sonucu bu moleküllerin en düşük enerjili geometrik yapıları gösterilmiştir. Siklofosfazen bileşiklerinin elektronik yapılarını açıklamak için önerilen zwitterionik modeline göre, fosfor atomundan azot atomuna bir elektron transferinin söz konusu olduğu bilinmektedir. Bu çalışma kapsamında yapılan hesaplamalar sonucunda da, fosfor atomundan azot atomuna doğru bir yük transferinin olduğu, P-N bağının çoğunlukla iyonik karakter gösterdiği, P-X (X=Cl, F, OC_6H_4) bağının ise kovalent karakter gösterdiği belirtilmiştir. Doğal bağ orbitalleri ve elektron yoğunluğu analizleri kullanılarak yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonucu, P-N bağı oluşumuna negatif hiper konjugasyonun katkısının önemli olduğu, bunun yanında baskın bağ özelliği olarak iyonik bağ karakterinin gözlendiği söylenmiştir.

Benzen halkasındaki elektron delokalizasyonu çekirdek bağımsız kimyasal kayma parametreleri kullanılarak hesaplanabilmektedir. Benzer yaklaşımla, fosfazen halkasına sadece -F, -Cl, -OC₆H₄ gibi elektron çekici gruplar bağlı olduğunda yapılan NICS ölçümleri sonucu, halkada zayıfta olsa bir delokalizasyonun varlığından söz edilmiş ve siklofosfazen halkasının potansiyel anorganik benzen halkası olabileceği önerilmiştir [21].

2.1.4. Oktaklorosiklotetrafosfazetetraen

Tetramer bileşikler fosfor atomları üzerindeki süstitüentlere bağlı olarak yapılarına göre yapısal farklılıklar gösterirler. Tetramerin konformasyonlarının iki tanesi aşağıdadır. Bunlar, sandalye konformasyonu (T formu) ve kayık konformasyonlarıdır (K formu) (Şekil 2.6) [22].



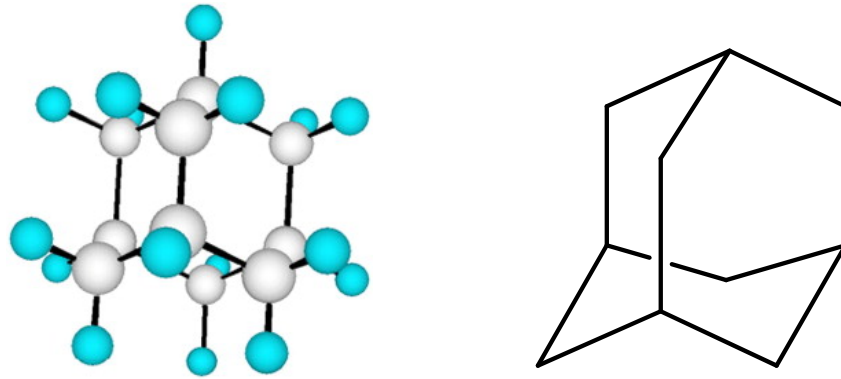
Şekil 2.6. a) Tetramerin açık yapısı b) K konformasyonu ve c) T konformasyonu

Sekiz üyeli oktaklorosiklotetrafosfazen halkasında atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğü halde benzendeki gibi bir aromatiklik söz konusu değildir.

Fosfazenlerin elektronik yapılarını açıklamak için π bağı oluşumunda fosforun hangi d orbitalini ya da orbitallerini kullandığı konusunda birçok teorik çalışma yapılmıştır. Craig ve Paddock, fosforların d_{xz} orbitalleri ile azot atomlarının p_z orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüşüklerini ve bu örtüşme sonucu $d\pi-p\pi$ sistemi oluşarak halkanın kararlılık kazandığını belirtmişlerdir. Dewar tarafından önerilen diğer bir teoriye göre ise [23], önce fosforun d_{xz} ve d_{yz} atomik orbitallerinin lineer örtüşdüğü, daha sonra bu hibrit orbitallerin azotun p_z orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluştururlar.

2.2. Adamantan Türevleri ve Özellikleri

Adamantan 1933 yılında petrol ürünleri üzerinde yapılan bir çalışmadan keşfedildi. Adamantan (trisiklo[3.3.1.1]dekan) ($C_{10}H_{16}$), serbest gerilme konformasyonunda rijit üç sikloheksan halkasından oluşan oldukça simetrik bir moleküldür (Şekil 2.7). Bu maddenin benzersiz yapısı, termal ve oksidasyon kararlılıkları, düşük yüzey enerjili ve yüksek hidrofobluğu gibi alışılmadık fiziksel ve kimyasal özellikler olarak ortaya çıkmaktadır. Adamantan molekülünde karbon atomları arasındaki düzenlenme elmas kristal örgüsünün birim hücresindeki düzenlenmeye benzemektedir ve termodinamik olarak çok kararlıdır [24].



Şekil 2.7. Adamantanın moleküler yapısı

Diamondoidler tamamen sp^3 hibritleşmesi yapmış hidrokarbonların etkin bir sınıfıdır ve hidrojen-sınırlı nanoboyutlu elmas parçaları olarak görüntülenebilirler. Diamondoidler göze çarpan termal kararlılıkları, hafiflik ve rigidlikleri ile bilinirler. En küçük diamondoid adamantandır. Adamantaki C–C bağ uzunluğu ($1.53\text{\AA}$)

elmasdaki C–C bağ uzunluğuna (1.54Å°) çok yakındır. Erime noktası 269 °C’dir [25].

Adamantan ve türevleri çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. İnfluenza A virüsüne karşı anti-viral aktivitesi [26] yanında anti-bakteriyel ve iltihap önleyici aktiviteleri [27], anti-mikrobiyal ve anti-oksidatif ajan [28] olarak etkinlikleri tespit edilmiştir. Ayrıca; restless leg sendromu [29], hepatit C [30], parkinson semptomu [31] gibi hastalıklarda da etkinliği araştırılmış ve rapor edilmiştir.

Yapılan diğer çalışmalar kısaca aşağıda özetlenmiştir. Adamantan poliamid ve poliimid [24c], asetilenik adamantan polimerler [32a], poli(eter eter keton) ve poli(etersulfonlar) [32b] içeren polimer omurgalarına bağlanmış adamantanın yapıya kattığı özellikler incelenmiştir. Mingguang Yao ve çalışma arkadaşları adamantanı (C₁₀H₁₆) tek- ve çok duvarlı karbon nano tüplerin içeriğine ilave etmişlerdir [25]. Tetrahedral süstitüe adamantan türevleri, dendrimerler [33,34], star polimerler [35], polimerler [36] floresans moleküller [37,38] hazırlamak ve epoksi reçine sentezlerinde [24a] kullanılmışlardır. Ayrıca adamantan türevleri ile makrosiklik bileşiklerde hazırlanmıştır [39].

Adamantan, termal kararlılığı ve camsı geçiş sıcaklıklarını artırmak için poliamid, poliimid, poliüretan ve poliakrilat gibi polimerlere katılabilen polisiklik kafesli bir hidrokarbondur [24c, 32a]. Bu özelliklerinden dolayı bu tez kapsamında termal kararlılığa sahip siklofosfazen bileşikler elde edebilmek için adamantan türevi reaktifler kullanılmıştır.

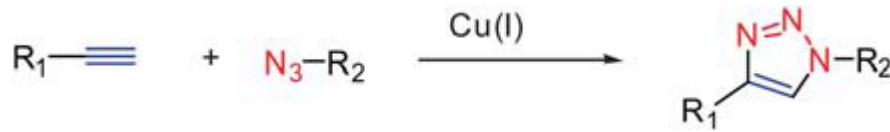
2.3. "Click" Kimyası

“Click” kimyası K. B. Sharpless tarafından 2001 yılında bilim dünyasına tanıtılan bir terimdir [40]. Bu bağlamda sürecin faydalı olabilmesi için “click” kimyası bir dizi kesin kriterler ile tanımlanmıştır [40,41];

- Modüler olmalı
- Geniş kapsamlı olmalı
- Yüksek verim sağlamalı

- Nonkromatografik metotlarla uzaklaştırılabilen yan ürünler oluşmalı
- Stereospesifik olmalı
- Basit reaksiyon şartları olmalı ve reaksiyon hızlı olmalı
- Kolay erişilebilir başlangıç maddeleri olmalı
- Çözücü kullanılmamalı ya da tehlikesiz çözücü olmalı
- Ürünler kolay izole edilebilmeli
- Kantitatif olmalı

Çeşitli “click” reaksiyonları ortaya çıkmıştır fakat bunların arasında önem teşkil eden “click” reaksiyonu, Sharpless grubu ve Meldal grubu tarafından bağımsız olarak tanımlanan, 1,2,3-triazole halkasının oluştuğu bir alkin ve bir azit arasındaki bakır (I) katalizli Huisgen (3+2) dipolar siklo katılma reaksiyonudur [41-43] (Şekil 2.8). “Click” reaksiyonlarının en az 20 kcal/mol termodinamik entalpi kazancı olmalıdır [40].



Şekil 2.8. “Click” reaksiyon mekanizmasının basit gösterimi

Son yıllarda, bakır-katalizli azit-alkin “click” reaksiyonlarının tüm faydalı özelliklerini sağlayan fakat hiç metal kataliz gerektirmeyen “click” kimyasına önemli bir ilgi vardır. Yeni bir bulgu olarak, Lutz, metalsiz azit-alkin siklo katılmalarına mükemmel bir bakış açısı sağlamıştır. Ancak, “click” kimyası siklo katılmalarla sınırlı değildir ve nükleofilik substitüsyon, radikal katılma, Michael katılması ve Diels-Alder gibi diğer etkili reaksiyonlara genişletilebilir [44].

“Click” reaksiyonları genel olarak aşağıdaki ortak özelliklere sahiptir [45]:

- 1) “Click” reaksiyonlarında kullanılan bileşenlerin çoğu alkenler ve alkinlerden türetilmektedir. Karbon-karbon çoklu bağları “click” bağlanmaları için gerekli reaktif yapıları sağlar.

- 2) Çoğu “*click*” reaksiyonu karbon-hetero atom (N, O ve S) bağlarının oluşumunu içerir. Bu durum karbon-karbon bağ oluşumunu vurgulayan modern organik kimyaya zıttır.
- 3) “*Click*” reaksiyonları kuvvetli ekzotermiktir.
- 4) “*Click*” reaksiyonları genellikle füzyon (hiçbir yan ürün bırakmayan) veya yoğunlaşma (yan ürün olarak su oluşan) prosesleridir.
- 5) Birçok “*click*” reaksiyonu su varlığında da çalışır ve yüksek reaksiyon hızlarına sahip olabilir.

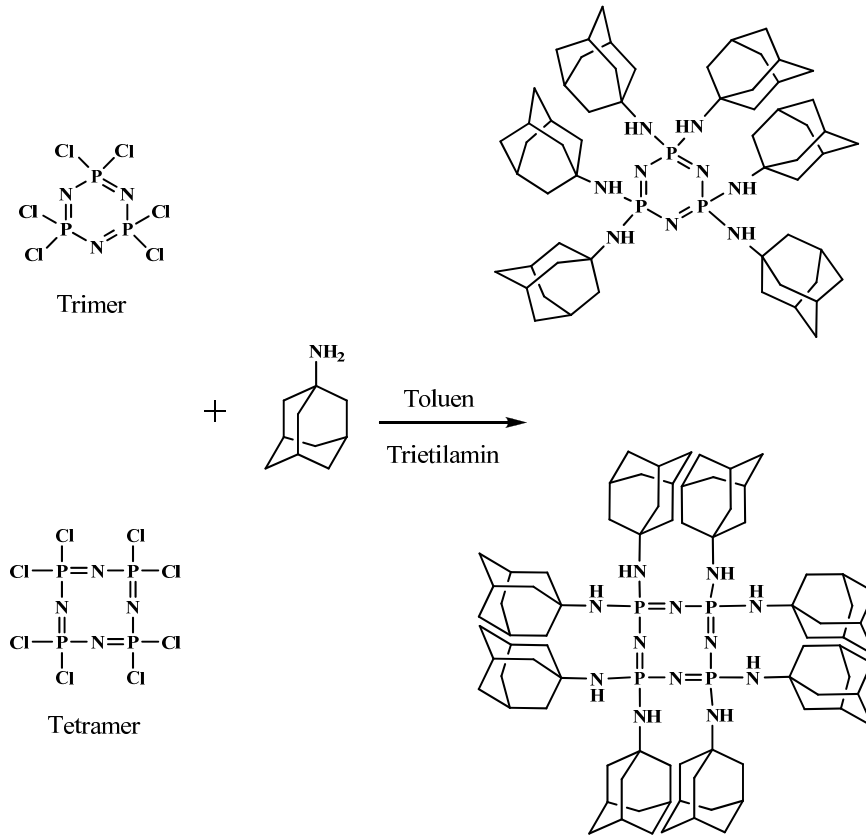
Yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı “*click*” kimyası tanımlandığı on yıldan bu yana araştırmacıların ilgisini çekmiş ve birçok alanda etkin olarak kullanılmıştır. Bu alanlara polimer bilimi [46-50], dendrimerler [50-52], malzeme bilimi [46, 53], ilaç araştırmaları [54], kimyasal biyoloji [55, 56] ve nano kimya [57-59] örnek olarak verilebilir. Ayrıca “*click*” reaksiyonu esnasında oluşan triazol halkası, bazı metal iyonları için iyi bir reseptör olarak davranabilir ve kimyasal sensör olarak kullanılabilirliğinin rapor edildiği birçok çalışma mevcuttur [60].

Bu tez kapsamında kolay bir şekilde adamantan türevi substitüe siklofosfazen bileşikleri elde edebilmek için “*click*” reaksiyonlarından yararlanılmıştır. Oluşan bileşiklerden bazıları kimyasal sensör özelliği de göstermiştir.

2.4. Adamantan Türevi Fosfazenler

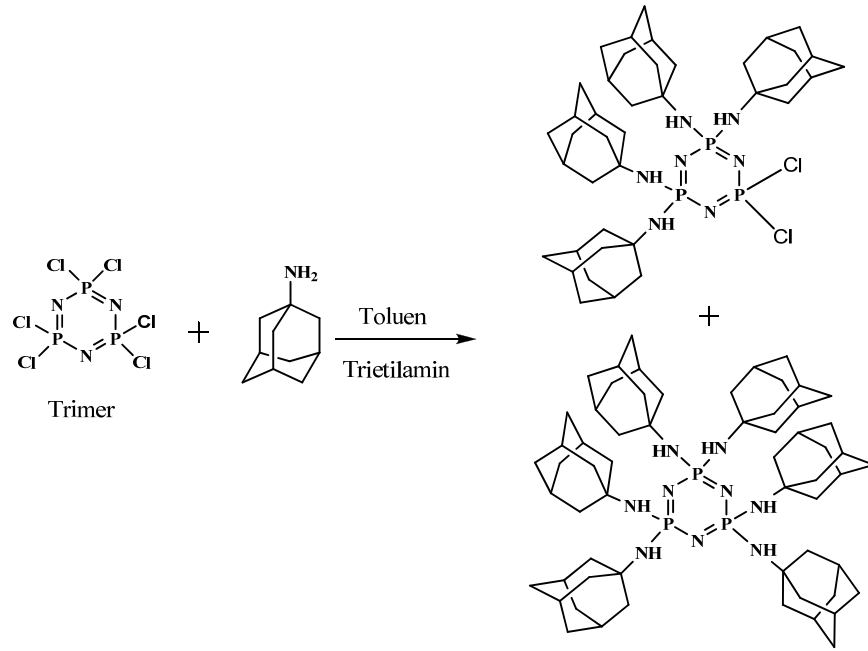
Adamantan türevi poli ve halkalı fosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalar literatür de çok az yer almaktadır. Aşağıda bu çalışmalar hakkında bilgiler verilmektedir.

İlk çalışma 1996 yılında Allcock ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır [61]. Trimer ve tetramerin her bir klor atomuna karşı 2 mol adamantanamin reaktifi kullanılarak toluen içerisinde trietilamin varlığında geri soğutucu altında ısıtılması ile gerçekleştirilen reaksiyon ile heksakis(adamantanamino)siklotrifosfazen ve oktakis(adamantanamino)siklotetrafosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.9).



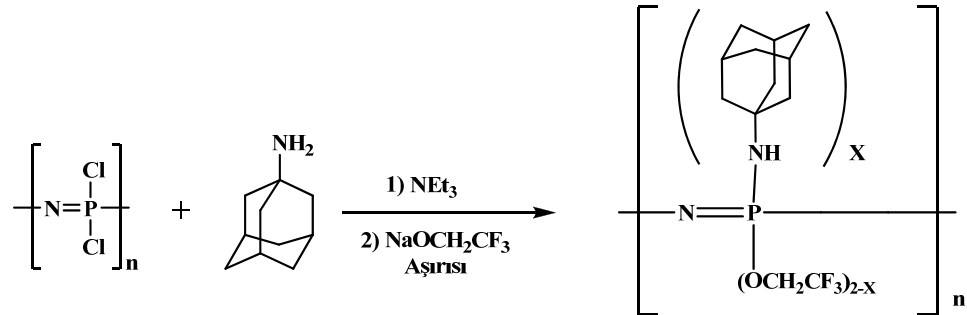
Şekil 2.9. Trimer ve tetramerin adamantanamin ile reaksiyonu

Tetramer ile adamantanamin reaksiyonunda tek bir ürün oluşurken, trimerin adamantanamin ile reaksiyonundan tetra-sübstitüe (gem-tetrakis(adamantanamino)diklorosiklotrifosfazen) ve tam sübstitüe ürün karışımı elde edilmiştir (Şekil 2.10). Bu karışım soklet aparatında aseton ile ekstrakte edilerek ayrılmıştır. Tam sübstitüe adamantanamin türevi trimer bileşiği sadece %5 verimle elde edilmiştir.



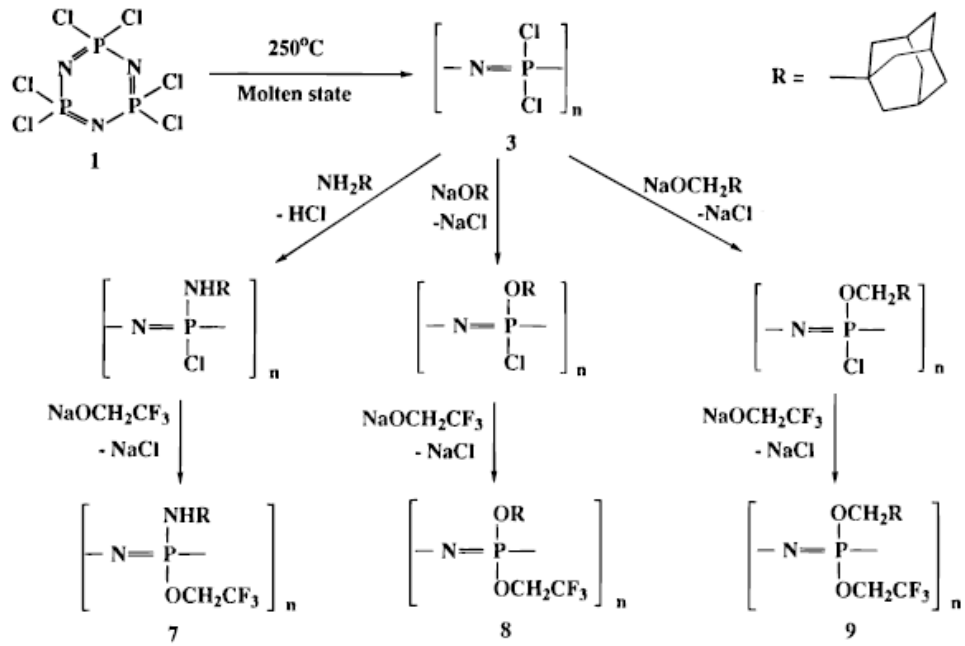
Şekil 2.10. Trimerin adamantanamin ile reaksiyonu oluşan ürünler

Bu çalışmada poli(diklorofosfazen) ile adamantanaminin aşırısı, THF içerisinde etkileştirilmiş ve %50 oranında adamantanamin içeren fosfazen polimeri elde edilmiştir. Reaksiyona girmeden kalan klor atomları da sodyum trifloroetoksit reaktifinin aşırısı ile reaksiyona sokularak yan gruplarında 1:4 ve 1:1 oranında adamantanamin ve trifloroetoksit bulunan polimerler sentezlenmiştir (Şekil 2.11).



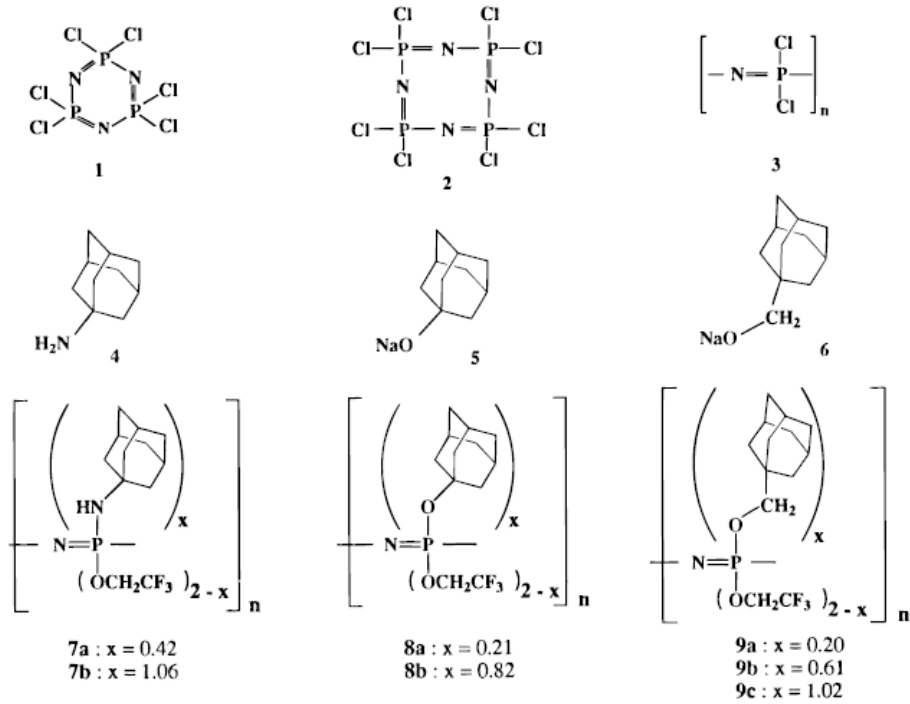
Şekil 2.11. Poli(diklorofosfazen) ile adamantanamin ve trifloroetoksit reaksiyonu

Allcock ve çalışma arkadaşının 1997 yılında yaptıkları çalışmada [62] adamantanamin, sodyum adamantan oksit, sodyum adamantan metoksit ve trifloroetoksit reaktifleri kullanılarak değişik oranlarda adamantil ve trifloroetoksi grupları içeren poli[bis(adamantilamino-co-trifloroetoksi)fosfazen], poli[bis(adamantiloksi-co-trifloroetoksi)fosfazen] ve poli[bis(adamantilmetoksi-co-trifloroetoksi)fosfazen] polimerleri sentezlenmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Adamantan türevi poli fosfazenlerin reaksiyon şeması

Sentezlenen ko-polimerlerin adamantan ve trifloroetoksit oranları ^1H NMR spektrumlarının integral değerlerinden faydalanılarak hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada aynı zamanda trimer ve tetramerin belirtilen reaktiflerle sentezlenen model bileşikleri ile polifosfazenler kıyaslanmıştır. Yapılan incelemede adamantan reaktiflerinin klor yer değiştirme oranını yükseltebilmek için zorlayıcı reaksiyon şartlarının (ısıtma ve uzun reaksiyon süresi vb.) kullanılması gerektiği, THF çözücüsünün toluen ve dioksan gibi diğer kaynama noktası yüksek çözücülere göre daha çok tercih edilebileceği ve kontrollü polimerizasyon için bu üç adamantan türevi içinde en uygun olanının adamantanamin olduğu sonucuna varılmıştır (Şekil 2.13).



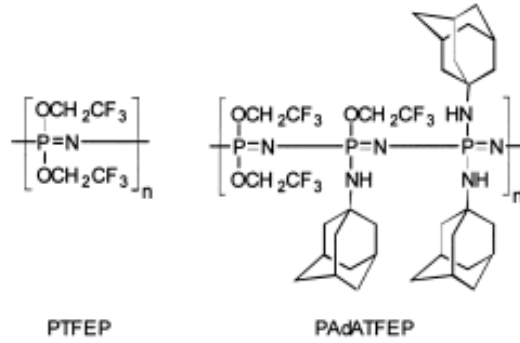
Şekil 2.13. Adamantan türevi poli fosfazenlerin farklı mol oranlarındaki reaksiyon şeması

Adamantil yan grupların artması ile sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklığının dikkat çekici biçimde yükseldiği gözlenmiştir. En yüksek camsı geçiş sıcaklığı (+180 °C), adamantanamin yan grubunun en yüksek yüzde seviyesinde (%53) bulunduğu ko-polimer bileşiğinde görülmüştür. Çalışmanın yayınlandığı tarih itibari ile rapor edilen en yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip fosfazen polimeri (7b) olmuştur (Şekil 2.14).

TMA Data and Film Characteristics			
	thermal trans, °C	film thickness, mm	film characteristics
7a (21%) ^a	$T_g = 40$ $T_i = 82$	0.29	transparent, rigid
7b (53%) ^a	$T_g = 180$ $T_i = 200$	0.22	opaque, rigid
8a (10%) ^a	$T_g = 44^b$	0.32	transparent, flexible
8b (41%) ^a	$T_g = 46$ $T_i = 75$	0.43	opalescent, rigid
9a (10%) ^a	$T_g = -44$ $T_i = 52$	0.32	opalescent, flexible
9b (30%) ^a	$T_g = 25$ $T_i = 59$	0.41	opalescent, leathery
9c (51%) ^a	$T_g = 61$ $T_i = 91$	0.68	opaque, rigid
[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₂ ^c (0%) ^a	$T_g = -66$ $T_i = 40$ $T_m = 210$	0.40	opalescent, flexible

Şekil 2.14. Adamantan türevi polifosfazenlerin camsı geçiş sıcaklıkları

Allcock ve çalışma arkadaşının 2000 yılında yaptıkları diğer bir çalışmada [63] poli(bis-trifloroetoksifosfazen) [PTFEP] ve poli(adamantan amino/trifloroetoksi (50/50) fosfazen) [PAdATFEP] polimer karışımlarında (Şekil 2.15), adamantan içeriğinin değişmesi neticesinde gaz geçirgenliğinde meydana gelen değişimler araştırılmıştır.



Şekil 2.15. PTFEP ve PAdATFEP Polimerleri

Işık için, içeriye nüfus boyutu arttıkça süperkritik gazların (H_2 , O_2 , N_2 gibi) gaz geçirgenliği azalmaktadır. Bu geçirgenliğin gaz difüzyonuna sıkı bir şekilde bağlı olduğu düşünülmüştür. Adamantan ilavesinin gaz seçiciliğinde mütevazı bir artış sağladığı gözlenmiştir (Şekil 2.16).

Table 3
Separation factors of PTFEP and PAdATFEP/PTFEP blends

Gas pairs	Robeson's parameters ^a		0 mol% ^b		13.8 mol% ^b		18.8 mol% ^b	
	<i>k</i>	<i>n</i>	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
H_2/N_2	52,918	-1.5275	3.7	51	5.0	78	6.0	76
H_2/O_2	35,760	-2.2770	1.7	12	2.0	16	2.1	15
H_2/CH_4	18,500	-1.2112	3.2	59	3.9	100	4.9	98
O_2/N_2	389,224	-5.8000	2.2	4.4	2.6	5.0	2.8	5.0
CO_2/CH_4	1,073,700	-2.6264	12	19	11	26	12	27

^a Data from ref. [32].

^b Adamantane content in PTFEP/PAdATFEP blends.

Şekil 2.16. PTFEP ve PAdATFEP Polimer karışımlarının ayırma faktörleri

PTFEP/PAdATFEP faz karışımları ayrılmış, %18.8 mol adamantan yapısının PTFEP polimerine eklenmesiyle gaz geçirgenliğinin %45-70 oranında azaldığı gözlenmiştir (Şekil 2.17)

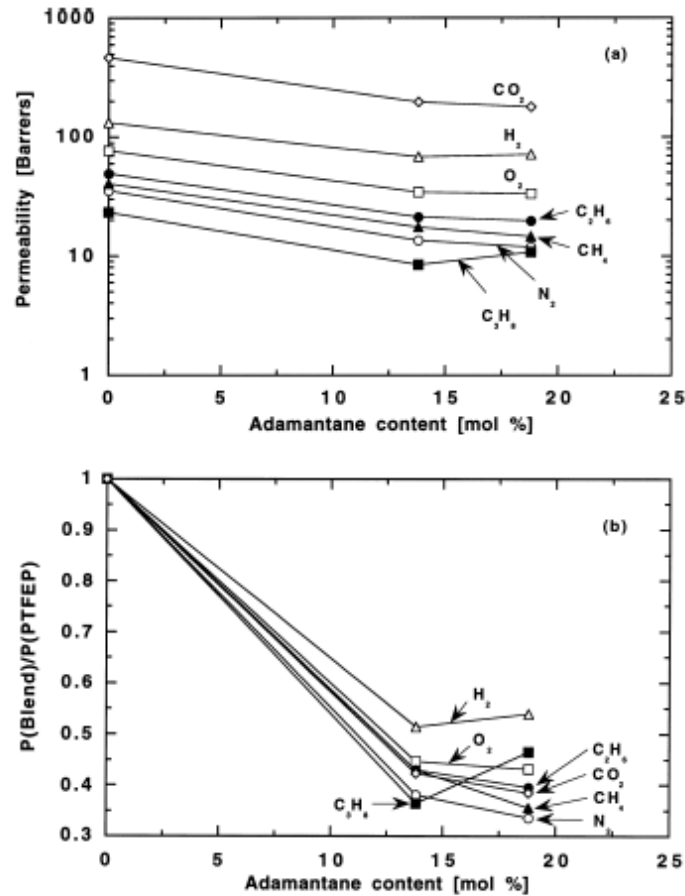
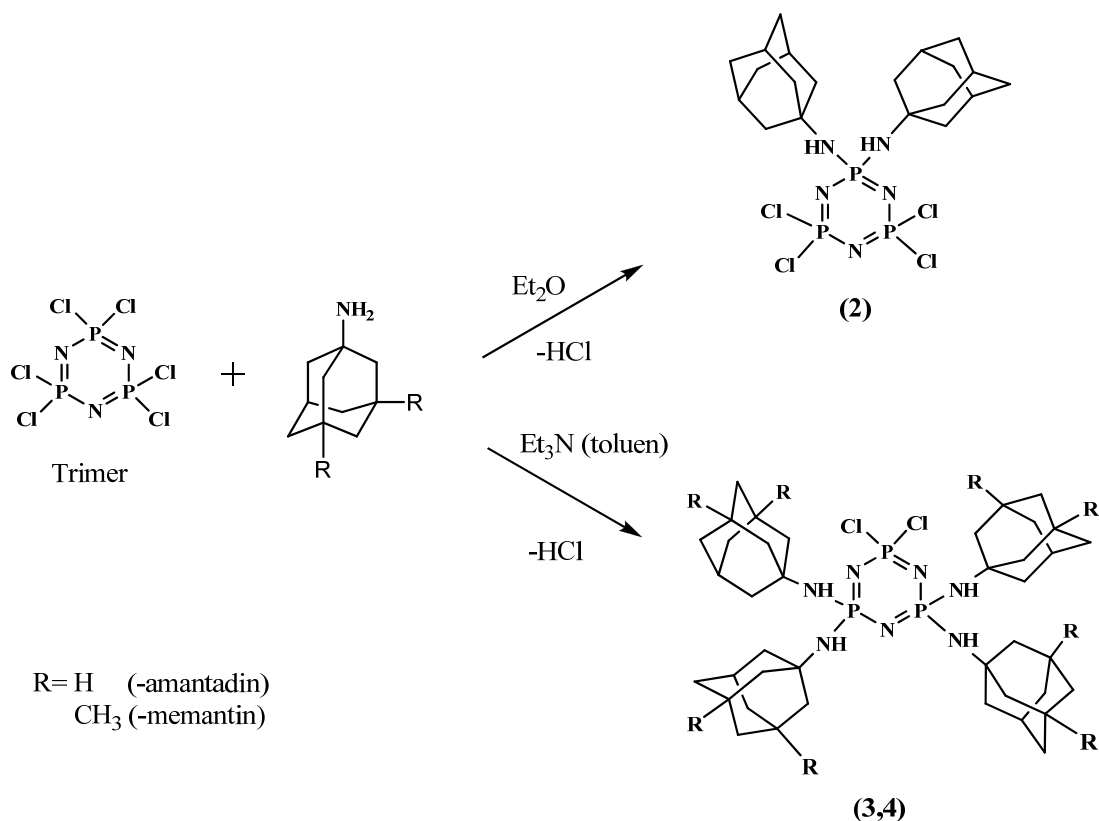


Fig. 3. (a) Gas permeabilities and (b) gas permeability ratios of PTFEP and blends at 35°C as a function of adamantane content in the blend. Gas permeability ratio is defined as $P(\text{Blend})/P(\text{PTFEP})$. 1 Barrer = $10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cm}/(\text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$.

Şekil 2.17. Adamantan mol oranının artmasıyla gaz geçirgenliğindeki değişim grafikleri

2008 yılında Jiri Prihoda ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları çalışmada [64], trimer ile 1-aminoadamantan (amantadin, Ad-NH₂) ve 1-amino-3,5-dimetiladamantan (memantin, Mem) reaktiflerinin reaksiyonları yapılmış ve geminal P₃N₃Cl₄(NH-Ad)₂ (**2**), P₃N₃Cl₂(NH-Ad)₄ (**3**) and P₃N₃Cl₂(Mem)₄ (**4**), bileşikleri elde edilmiştir (Şeki 2.18).

Bu bileşikler dikloromentanda kristallendirilmiş, moleküler ve kristal yapıları tek kristal X ışını kırınım tekniği ile belirlenmiş ve rapor edilmiştir. Bileşikler triklinikdir ve P1 uzay grubuna sahiptir.



Şekil 2.18. Trimer ile amantadin ve memantinin reaksiyon şeması

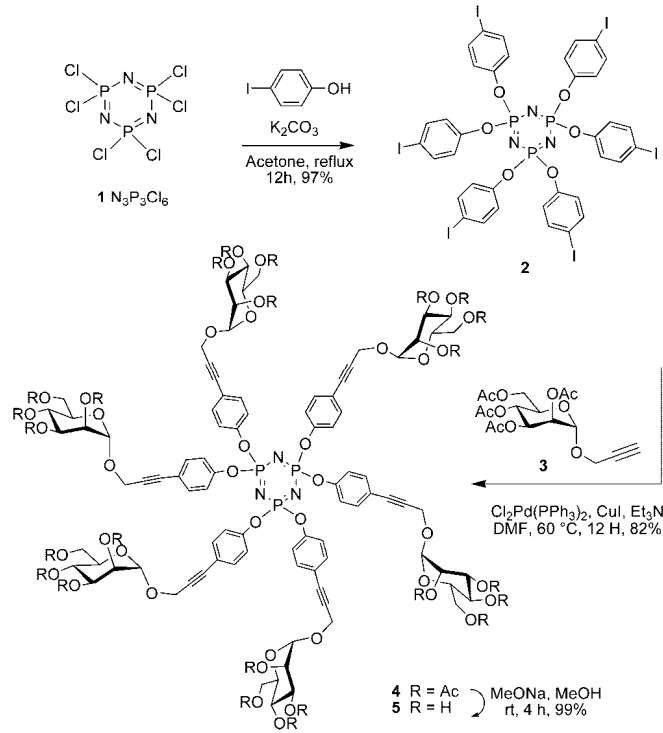
2.5. Fosfazenlerde “Click” Kimyası Uygulamaları

“Click” kimyası son yıllarda oldukça popüler olmuş bir sentez metodudur. Yumuşak reaksiyon şartlarında yüksek verimle ürünler elde edilebilmesi “click” kimyası uygulamalarının fosfazenlerde de güncel uygulama alanları bulmasına neden olmuştur. Bu konuda 2008 yılından itibaren rapor edilmiş az sayıdaki çalışma aşağıda verilmiştir.

Mohamed Touaibia ve Rene Roy tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada trimerin çekirdek olarak kullanıldığı “Majoral tip” çok değerlikli gliko dendirimer bileşikler tek adımlı sonogashira ve “click” reaksiyonları ile elde edilmiştir [65].

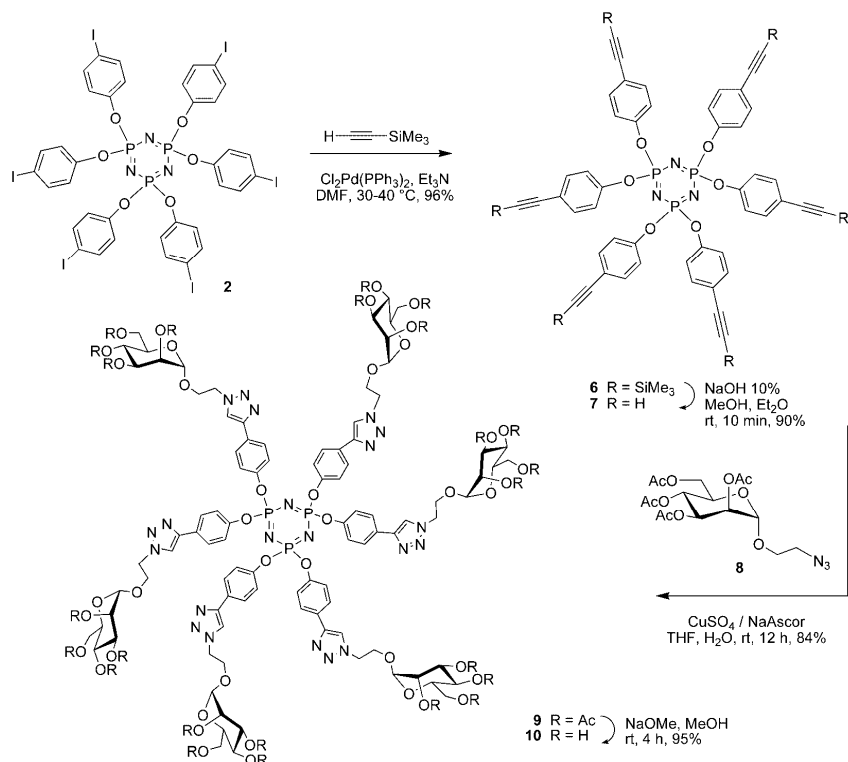
Trimerin (1) temel reaksiyon şartlarında (K₂CO₃, Aseton, %97) iyodofenol bileşiği ile reaksiyonu sonucu altı reaktif iyodo aril grubu bulunan N₃P₃(O-C₆H₄-p-I)₆ bileşiği (6) ana başlangıç maddesi olarak sentezlenmiştir. Daha sonra (3) bileşiği ile sonogashira reaksiyonu neticesinde yüksek verimle (4) bileşiği elde edilmiştir.

Zemple'n şartları altında (NaOMe, MeOH) deasetilasyon ile korumasız hekzamer (**5**) bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.19)



Şekil 2.19. Trimer ile α -D-mannopyranoside'in sonogashira reaksiyonu

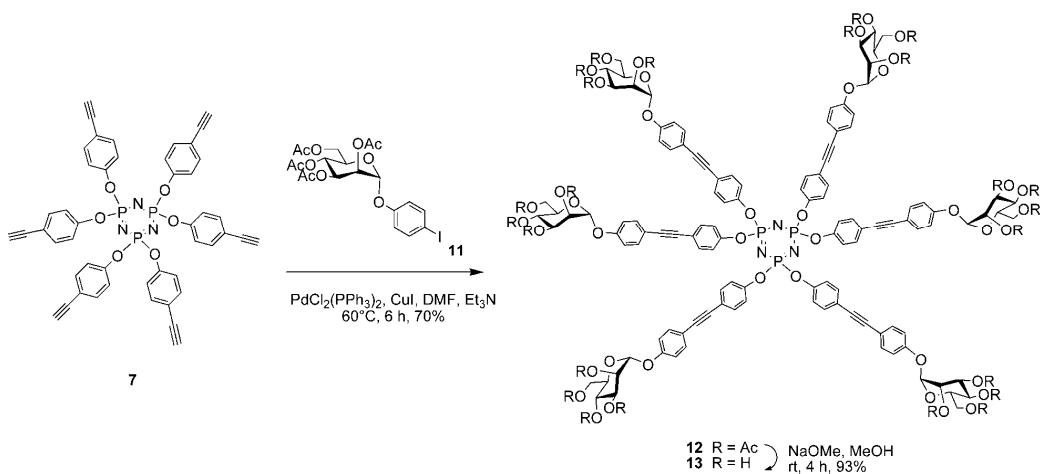
(2) bileşiği Sonogashira reaksiyonu ile 4-trimetilsililetilfenil süstitüe trimer çekirdekli (6) bileşiği %96 verimle elde edilmiştir. Asetilen grupları metanol/eter içerisindeki sulu potasyum hidroksit karışımı ile kaldırılmış ve %90 verimle (7) bileşiği elde edilmiştir. (8) bileşiğinin $CuSO_4$ katalizli “click” reaksiyonu ile (9) bileşiği ve ardından asetil gruplarının kaldırılması ile (10) bileşiği yüksek verimlerle elde edilmiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20. Azit uç gruplu α -D-mannopyranoside’ın fosfazen bileşiği ile “click” reaksiyonu

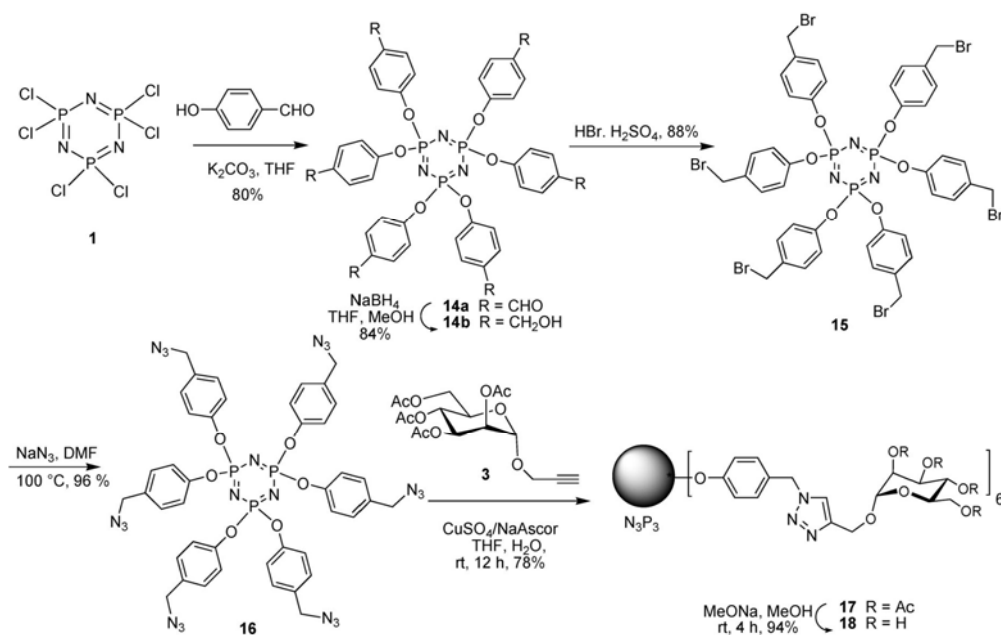
(4-asetilfenil)-siklotrifosfazen (7) bileşiği ile (11) bileşiğinin Sonogashira sentez metodu ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve aromatik glikon gruplar içeren (12) bileşiği elde edilmiştir. Bu tam süstitüe fosfazen bileşiğinin deasetilasyonu (NaOMe , MeOH) ile yine çok yüksek verimle (13) bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.21).

SCHEME 3



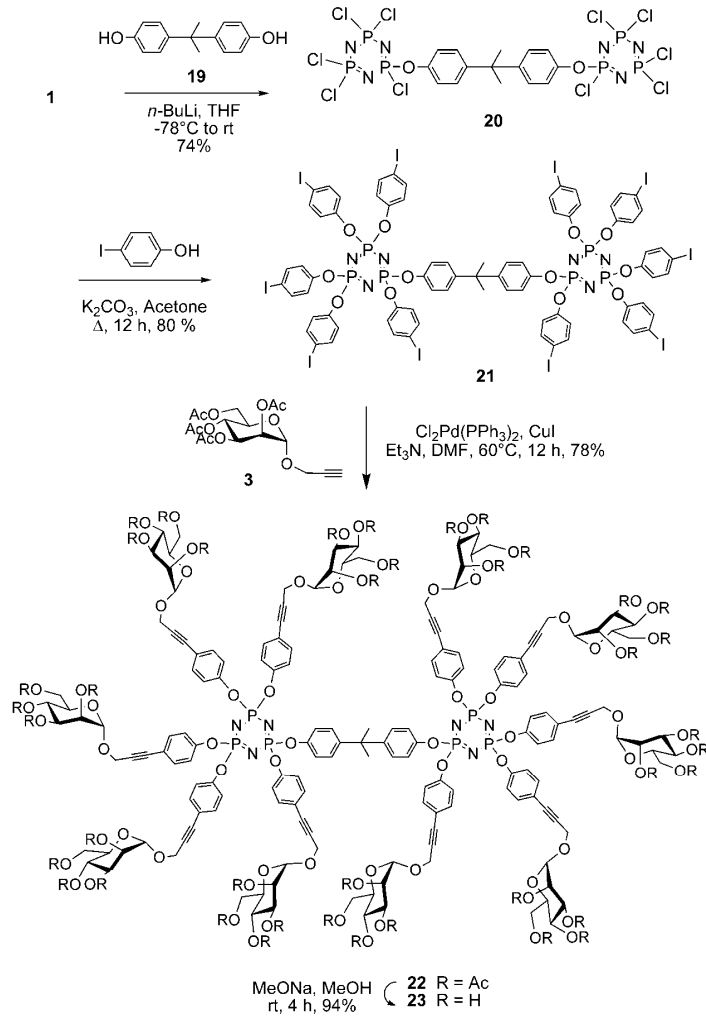
Şekil 2.21. (4-asetilfenil)-siklotrifosfazen ile (11) bileşiğinin sonogashira reaksiyonu

Yapılan çalışmada başka bir yaklaşım düşünülmüş ve trimer ile 4-formilfenoksi reaktifinin nükleofilik süstitüsü neticesinde (**14a**) ve THF, MeOH karışımında NaBH_4 ile reaksiyonu sonucunda (**14b**) bileşikler elde edilmiştir. Bromlama reaksiyonu sonucu hekza süstitüe (**15**) bileşiği ve bu bileşiğin azitlenmesi ile (**16**) bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşik ile propargil mannoside (**3**) “click” reaksiyonu kullanılarak (**17**) ve koruma gruplarının kaldırılması ile (**18**) bileşikler elde edilmiştir. Dikkat çeken nokta ise tüm bu reaksiyon adımlarının çok yüksek verimle ve seçici olarak elde ediliyor olmasıdır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. (**16**) bileşiğinin propargil mannoside’ın “click” reaksiyonu

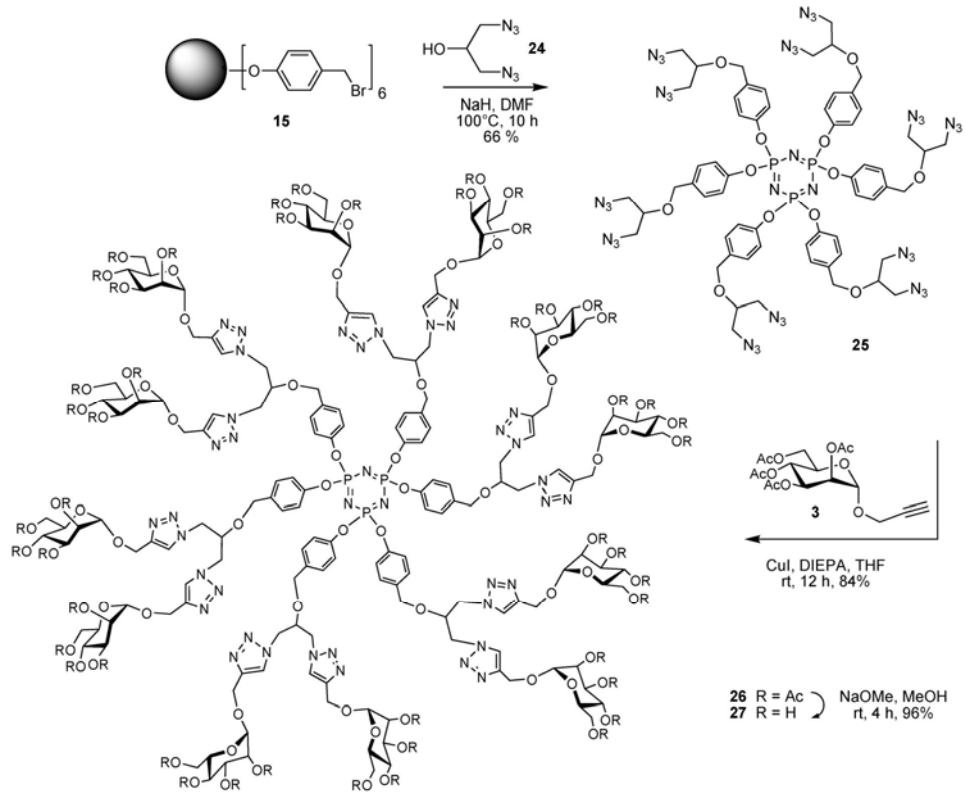
Bu çalışmada, yukarıda bahsedilen yaklaşımlara ek olarak köprülü fosfazen bileşiği (**20**) de sentezlenmiş ve sonogashira metodu ile glikon uç grupları içeren köprülü dendirimerik fosfazen bileşikler yine oldukça yüksek verimle elde edilmiştir (Şekil 2.23).



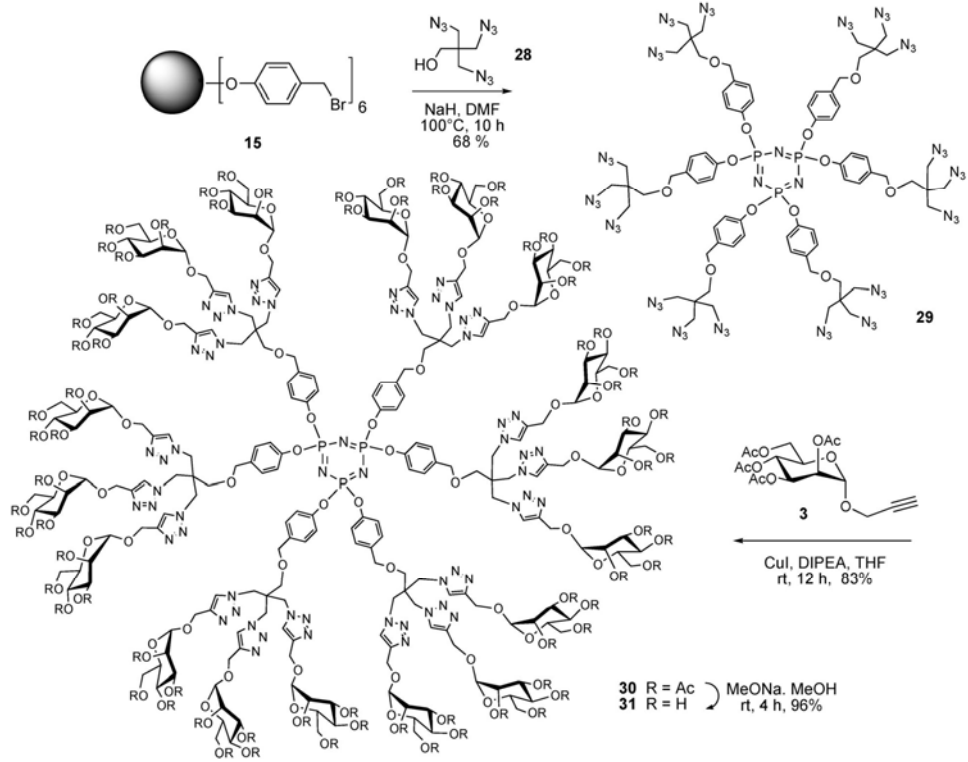
Şekil 2.23. Glikon uç gruplu köprülü dendirimerik fosfazen bileşiğinin sonogashira reaksiyonu ile eldesi

Bu çalışmada ayrıca iki ve üç azit uç grubu içeren reaktifler ile hazırlanan (15) bileşiğinin reaksiyonu sonucu (12) (Şekil 2.24) ve (18) (Şekil 2.25) glikon grubu içeren daha büyük yapıli dendirimerik fosfazen bileşikleri elde edilebilmiştir.

Sentezlenen bu dendirimerik bileşiklerin karbonhidrat bağlayıcı proteinler için prob olarak kullanılabileceği yapılan çalışmada rapor edilmiştir.



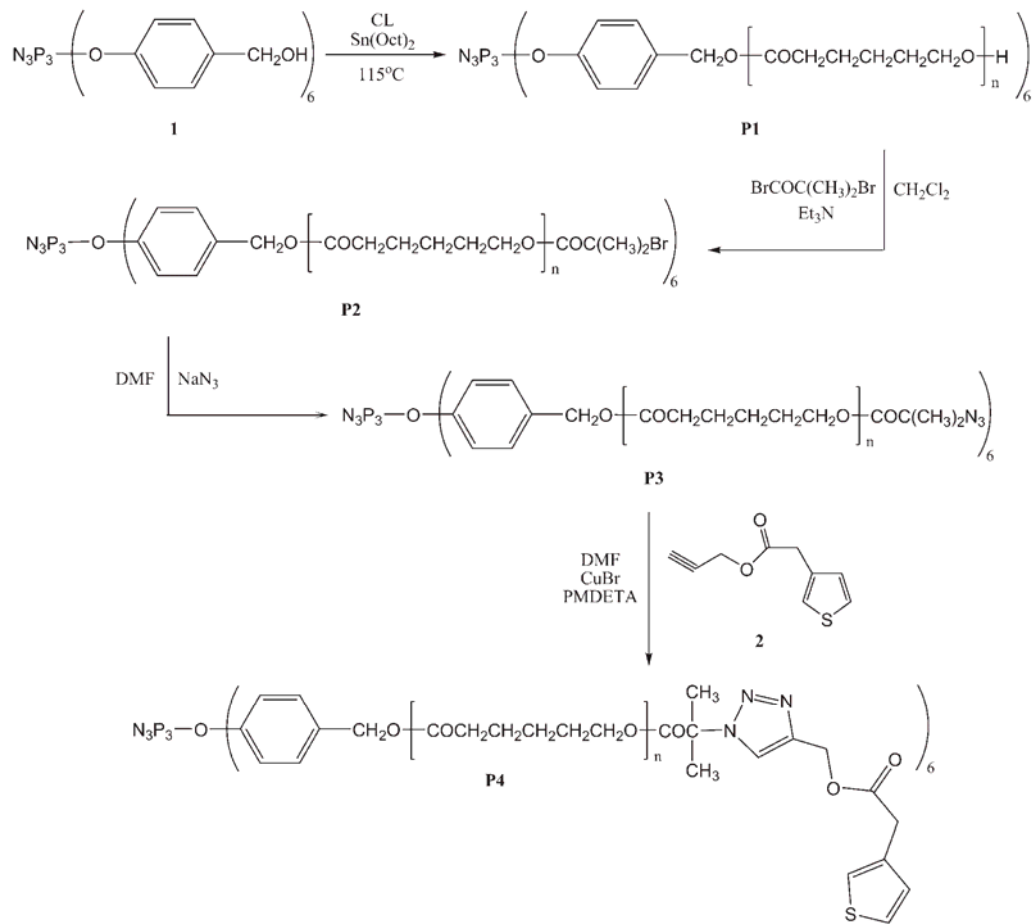
Şekil 2.24. İkinci derece dendirimerik fosfazen bileşiğinin “click” reaksiyonu ile eldesi



Şekil 2.25. Üçüncü derece dendirimerik fosfazen bileşiğinin “click” reaksiyonu ile eldesi

2010 yılında Yılmaz ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [66] siklotrifosfazen çekirdekli yıldız tip polimerler sentezlenmiş, sentezlenen bu polimerlerin elektrokromik özellikleri ve elektrokromik aygıt uygulamaları araştırılmış ve rapor edilmiştir.

Sentezlenen fosfazen polimerlerinde son aşamada bakır(I) bromür katalizli “click” sentez metodu kullanılmıştır (Şekil 2.26).



Şekil 2.26. Yıldız tip fosfazen polimerinin “click” reaksiyonu ile sentezi

Çalışmada ayrıca sentezlenen bu yıldız tip polimerlerin termal özellikleri incelenmiştir. Rapor edilen bu bilgilere göre; bu tez kapsamında sentezlenen adamantan içerikli fosfazen bileşiklerinin termal olarak daha dayanıklı oldukları analiz edilmiştir (Şekil 2.27).

TABLE 2 Thermal Properties of the Star Polymers

Polymers	$T_{m,onset}$ (°C) ^a	ΔH_{m1} (J/g) ^b	X_c (%) ^c	T_{onset} (°C) ^d	T_{max} (°C) ^e	Char Yield (%) ^f
LPCL ^g	56.83	103.53	74.16	326.11	364.14	2.47
N_3P_3 -(PCL-OH) ₆	52.07	99.03	70.94	371.87	380.43	8.52
N_3P_3 -(PCL-Br) ₆	46.28	73.15	52.40	365.57	376.14	7.76
N_3P_3 -(PCL- N_3) ₆	47.46	77.05	55.19	388.24	395.32	11.94
N_3P_3 -(PCL-Th) ₆	43.61	64.49	46.20	404.72	413.67	12.54

^a $T_{m,onset}$ denotes the onset melting point of the polymers in the first heating run.

^b The fusion enthalpy of the polymers in the first heating run.

^c $X_c = \Delta H_{m1}/\Delta H_m^0$, ΔH_m^0 is the enthalpy of fusion for perfectly crystalline PCL. $\Delta H_m^0 = 139.6 \text{ J g}^{-1}$.^{4b}

^d T_{onset} is the onset decomposition temperature.

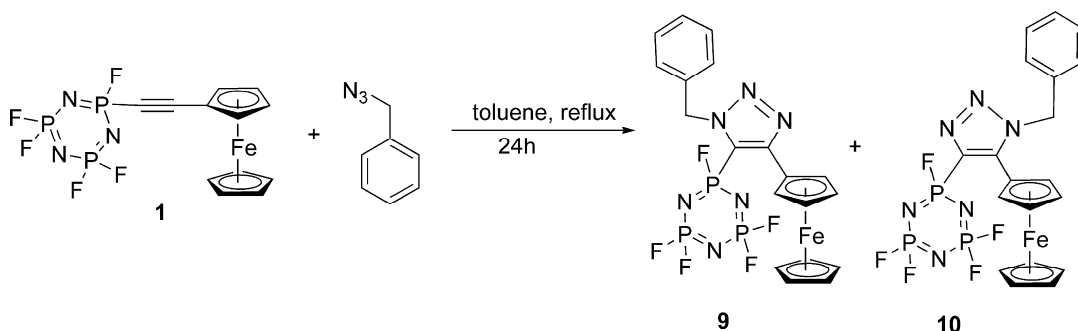
^e T_{max} is the temperature corresponding to the maximum rate of weight loss.

^f The percent of char yield at 700 °C.

^g LPCL was synthesized by using ethanol as an initiator ($M_{n,NMR} = 8200$; $M_w/M_n = 1.28$).

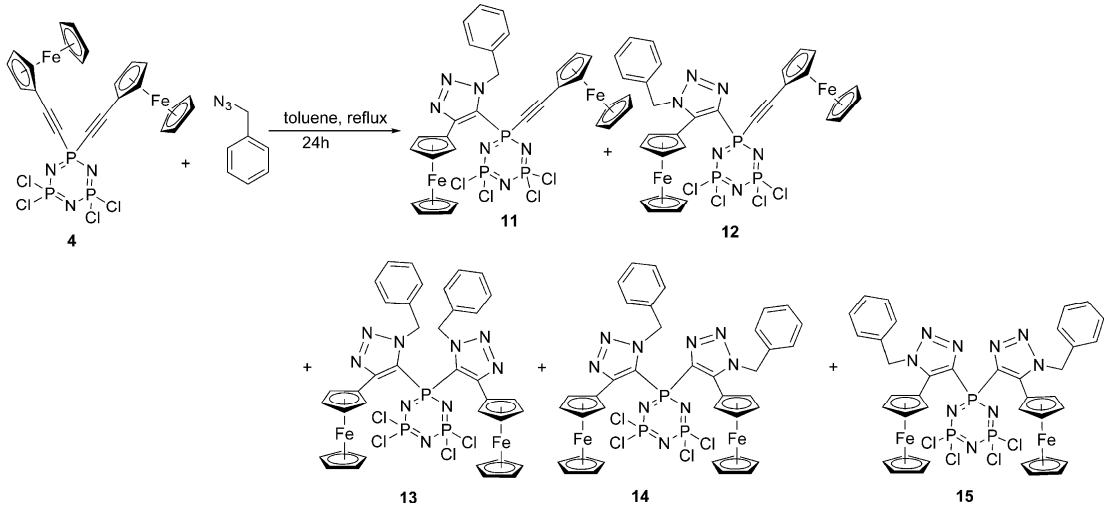
Şekil 2.27. Yıldız tip fosfazen polimerlerinin termal özellikleri

2010 yılında yapılan diğer bir çalışmada [67] Anil J. Elias ve çalışma arkadaşları etinilferrosen türevi fluoro- (1) ve klorosiklotrifosfazen (Şekil 2.28) bileşiklerinin toluen içerisinde benzil azit ile “click” reaksiyonlarını gerçekleştirmiş ve elde edilen ürünlerin yapılarını tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatmışlardır.



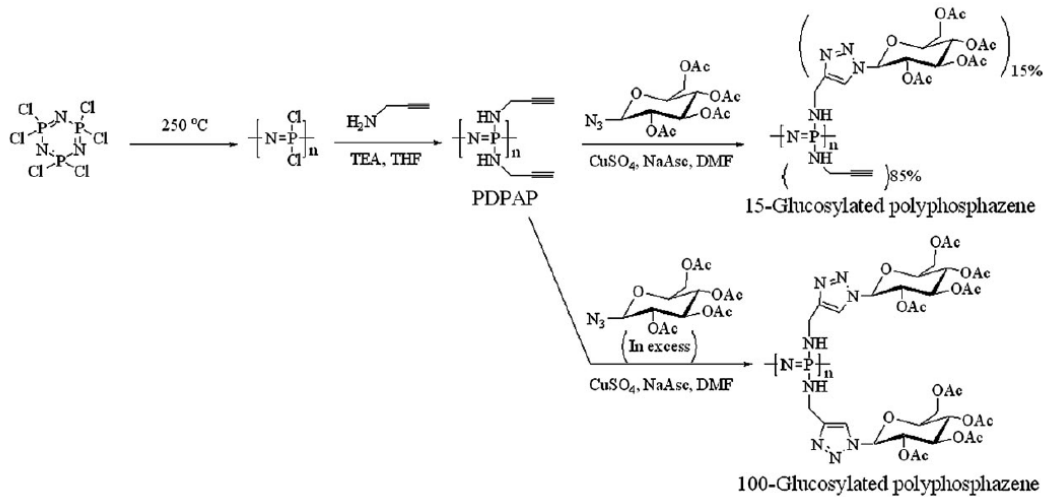
Şekil 2.28. Etinilferrosen türevi florofosfazenlerin “click” reaksiyonu ile sentezi

Mono süstitüe etinilferrosen türevi florosiklotrifosfazen bileşiğinin benzil azit ile reaksiyonu sonucu iki tane konformasyonel ürün oluşurken, di süstitüe etinilferrosen türevi klorosiklotrifosfazen bileşiğinin benzil azit ile reaksiyonu sonucu toplam 5 adet ürün oluşmuştur (Şekil 2.29). Oluşan ürünlerden (11) ve (12) tek triazol halkası içeren konformasyonel izomerlerdir. (13) - (15) bileşikleri ise iki triazol halkası içeren, birbirinin konformasyonel izomeridir. (13) bileşiği simetrik olarak benzil ve ferrosenil grupları içermektedir bunlar 1 ve 4 bağlanma pozisyonuna sahiptir. Aynı şekilde (15) bileşiğinde de 1 ve 5 pozisyonunda simetrik bağlanma görülmüştür.



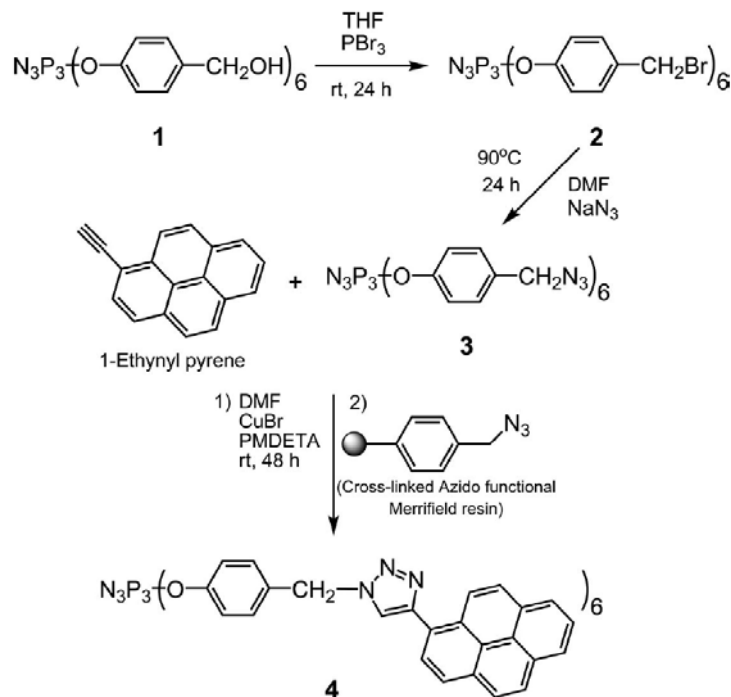
Şekil 2.29. Etinilferrosen türevi klorofosfazelerin “click” reaksiyonu ile sentezi

Xiao-Jun Huang ve çalışma arkadaşları tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada [68] polifosfazen glikopolimerlerin sentezleri “click” kimyası kullanılarak yapılmıştır. Trimerin halka açılma reaksiyonu ile elde edilen poli(diklorofosfazen) polimeri ile propargil aminin süstitüsü neticesinde poli[di(propargilamin)fosfazen] polimeri elde edilmiştir. Uç gruplarında etinil grubu bulunan bu polimer ile azit fonksiyonel grubu içeren şeker (glikoz) bileşiğinin “click” reaksiyonu CuSO_4 , NaAsc kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.30).

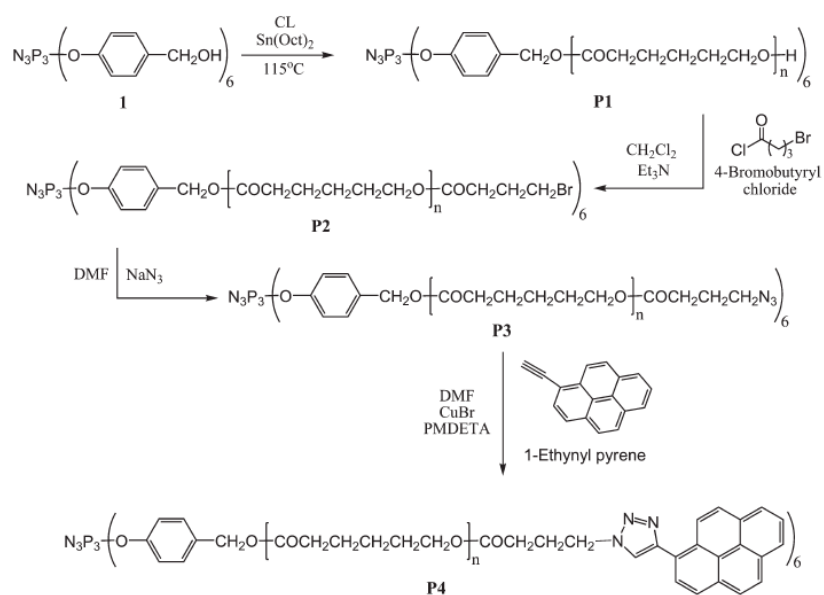


Şekil 2.30. Poli[di(propargilamin)fosfazen] polimerinin azit uç grubu içeren glikoz ile “click” reaksiyonu

Yine 2011 yılında yapılan diğer bir çalışmada [69] Yılmaz ve çalışma arkadaşları piren uç grupları bulunan dendirimerik (Şekil 2.31) ve yıldız tip fosfazen polimerlerini bakır katalizli “click” reaksiyonları ile sentezlemişlerdir (Şekil 2.32).

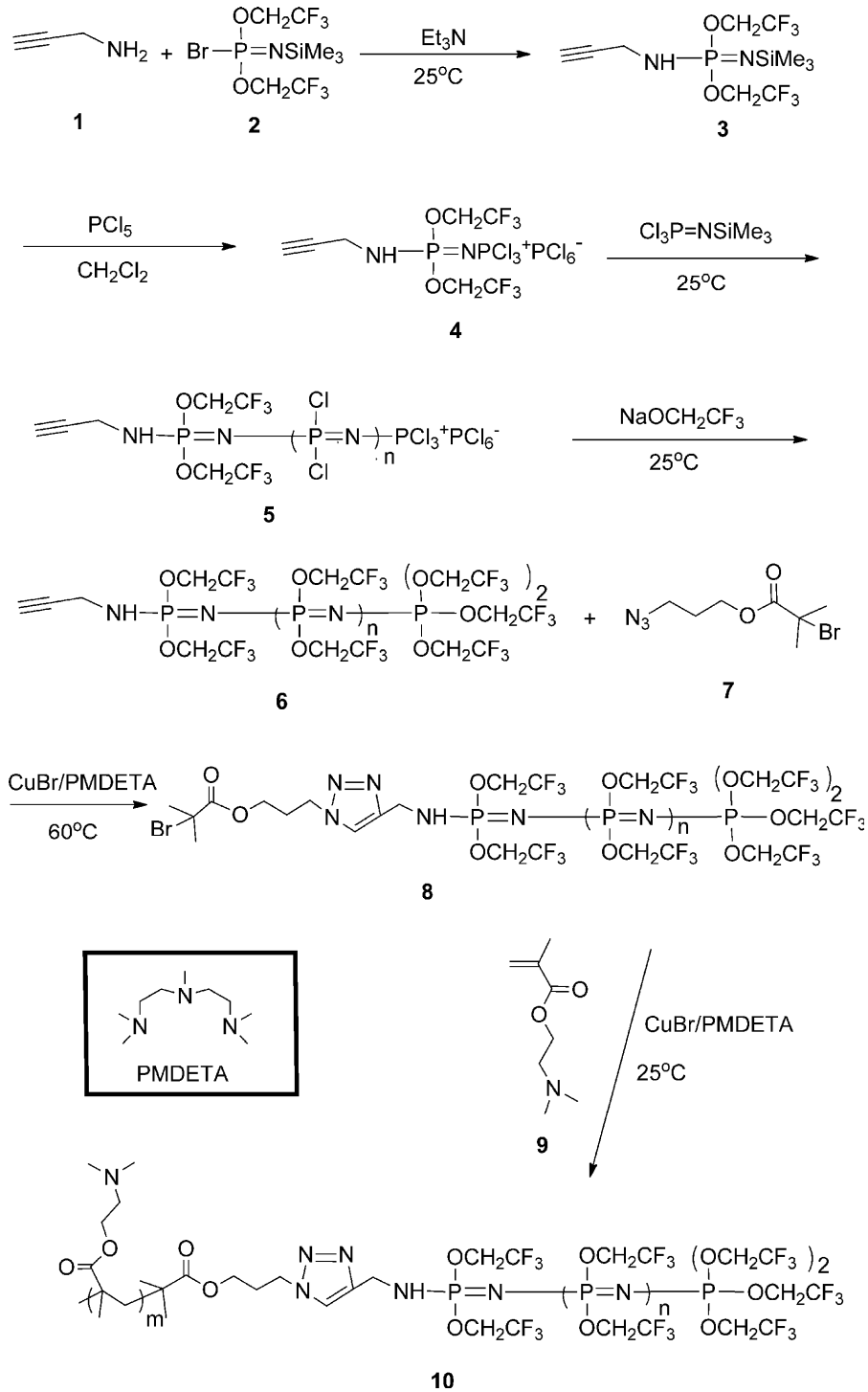


Şekil 2.31. Piren uç gruplarına sahip dendirimerik fosfazen bileşiğinin “click” reaksiyonu ile sentezi



Şekil 2.32. Piren uç gruplarına sahip fosfazen polimerinin “click” reaksiyonu ile sentezi

2012 yılında Allcock ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanan çalışmada [70] bir seri amfifilik TFE-b-PDMAEMA diblok kopolimeri, kontrollü katyonik polimerizasyon, azit-alkin “click” kimyası ve atom transfer radikal polimerizasyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 2.33).



Şekil 2.33. TFE-b-PDMAEMA diblok kopolimerinin “click” reaksiyonuda kullanılarak eldesi

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cihazlar

Bu tez çalışması kapsamında sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.1. de özetlendi.

Tablo 3.1.Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	GYTE
	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu 2001 UVPc	GYTE
Floresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse	GYTE
TGA Cihazı	Mettler Toledo TGA/SDTA 851	GYTE
DSC Cihazı	Mettler Toledo Dsc822	GYTE
FT-IR Cihazı	Perkin Elmer Spectrum 100	GYTE
Tek Kristal X-ışını kırınımı Cihazı	Bruker Apex II Quazar	GYTE

3.2.Kimyasallar

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.2. de özetlendi.

Tablo 3.2. Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Üretici Firma (Ltd.)	Katalog No
Fosfonitrilik klorür(trimer)	Fluka	79562
Tetramer	Aldrich	S233935
Tetrahidrofuran	Merck	822306
Diklorometan	Merck	106049
Dietileter	Meck	822270
Kloroform-d ₁	Merck	103420
<i>n</i> -Hekzan	Merck	104368
2-propanol	Merck	1.00995
Sodyum hidrür	Merck	814552
Silikajel	Merck	107734
Ninhidrin	Merck	106762
Asetik asit	Merck	100056
Trietilamin	Merck	808352
Sodyum sülfat	Merck	822286
Adamantintiyol	Aldrich	659452
Adamantinamin	Aldrich	138576
1-Adamantol	Aldrich	130346
2-Bromoetanol	A.Aesar	A10275
Sodyum azid	Aldrich	132330
Adamantan-1-karboniklorür	A.Aesar	L02352
Propargil alkol	A.Aesar	A10295
Propargil bromür	A.Aesar	A16580
Bakır (I) bromür	A.Aesar	11605
PMDETA	Aldrich	369497
1-adamantan metanol	Merck	841598
1,2-dikloroetan	Merck	100955
Trifloro asetik asit	Merck	808260
Triflorometansülfonik asit	Merck	821166
2,6-dimetoksifenol	A.Aesar	B24253
Fenol	Merck	822296
1-bromoadamantan	Aldrich	109223
Sodyum hidroksit	Merck	102375
Potasyum karbonat	Merck	104928
Dimetilformamid	Merck	822275
<i>p</i> -kloronitrobenzen	Aldrich	59122

Etanol	Merck	818760
Metanol	Merck	822283
Pd/C (%10)	Merck	807104
Hidrazin monohidrat	A.Aesar	A14005
Asetonitril	Merck	115500
Sülfirik Asit %98	Merck	112080
Dimetil sülfoksit	Merck	1029311
Fenol	Merck	822296
Sodyumbikarbonat	Merck	106329
Sodyumkarbonat	Merck	106393

3.3.Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması

Bu çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra, içinden argon gazı geçirilerek soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ile kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar, uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

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

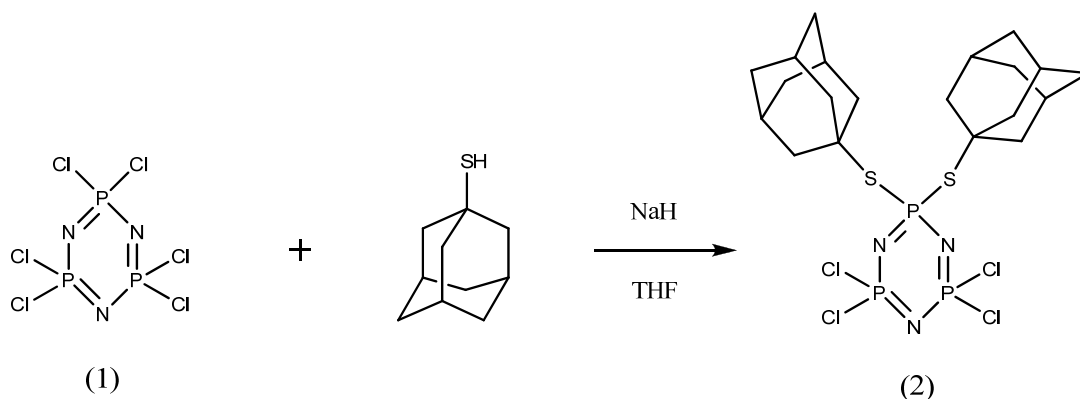
Ninhidrin: 0.3 g ninhidrin 100 ml 2-propanol ve 5 ml asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

Trimer ve tetramer: Trimer ve tetramer n-hekzanda yeniden kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

4.DENEYSEL BÖLÜM

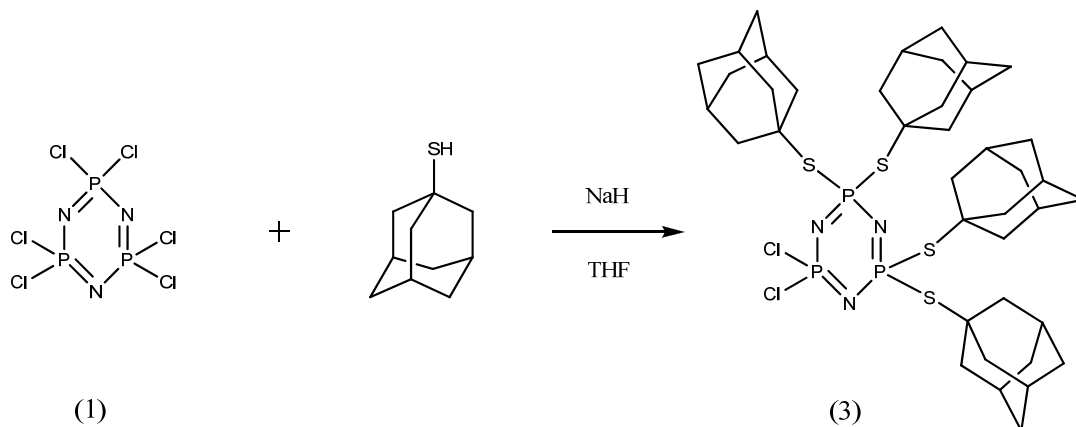
4.1. Deneyler

4.1.1. Trimer ile 1-adamantintiyolün 1:2 mol oranında reaksiyonu:



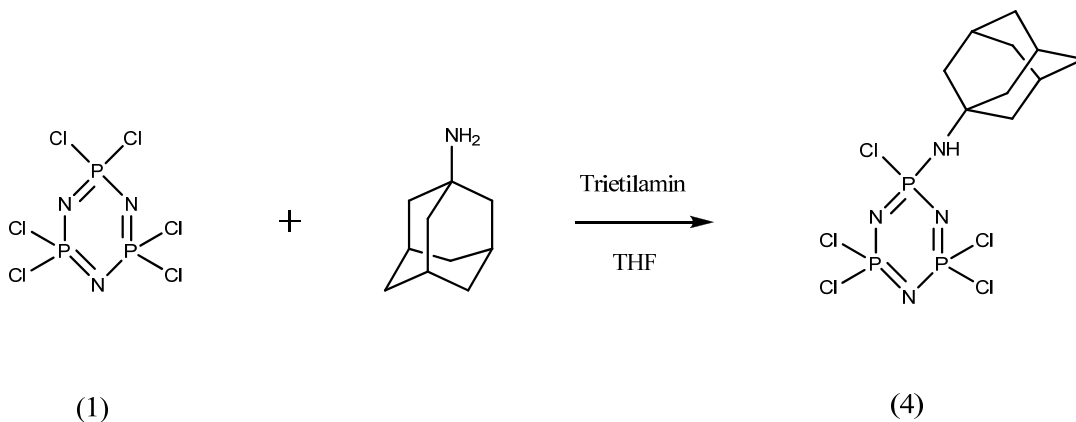
Argon atmosferinde, üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL’lik bir reaksiyon balonunda trimer (0.5 g, 1.44 mmol) 20 mL kuru THF’de çözüldü. Çözelti tuz-buz karışımında soğutuldu. Soğutulan ortama 20 mL THF içindeki NaH (0.11g, 2.88 mmol) argon atmosferinde hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma 20 mL THF’de çözülen Ad-SH (0.51g, 2.88 mmol) damlatma hunisiyle damlatılarak eklendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 5 gün oda sıcaklığında, magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımından sodyum klorür sinterli filtreden (G4) süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham karışım, DCM-*n*-hekzan (1:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh, 80 g) kolona yüklenerek (2 cm, 90 cm) bileşik **2** izole edildi. Bileşik **2** (e.n.:187 °C, 0.7 g, 1.12 mmol, % 75), asetonitril-DCM (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.

4.1.2. Trimer ile 1-adamantintiyolün 1:6 mol oranında reaksiyonu:



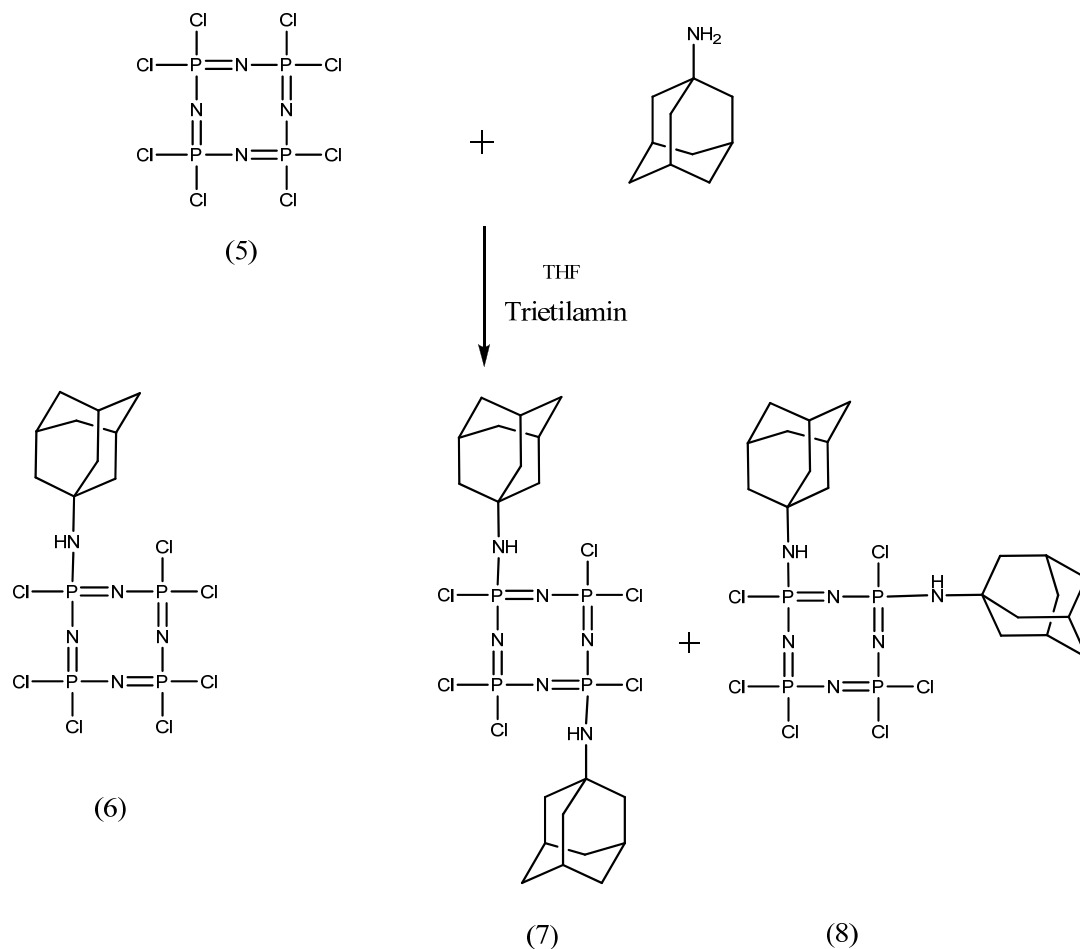
Argon atmosferinde üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL’lik bir reaksiyon balonunda trimer (0.5 g, 1.44 mmol) 20 mL kuru THF’de çözüldü. Çözelti tuz-buz karışımında soğutuldu. Soğutulan ortama 20 mL THF içindeki NaH (0.6 g, 15.70 mmol) argon atmosferi altında hızlıca ilave edildi. Daha sonra bu karışıma 20 mL THF’de çözülen Ad-SH (1.5 g, 8.64 mmol) damlatma hunisiyle damlatılarak eklendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 7 gün oda sıcaklığında, magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımından sodyum klorür tuzları sinterli filtreden (G4) süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Ham üründen, DCM-*n*-hekzan (1:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu (70–230 mesh, 80 g) kolondan (2 cm, 90 cm) **3** nolu bileşik izole edildi. Bileşik **3** (e.n.>250 °C, 0.8 g, 0.91 mmol) % 63 verimle elde edilmiştir.

4.1.3. Trimer ile 1-adamantinaminin 1:2 mol oranında reaksiyonu:



Argon atmosferinde, üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda trimer (0.1 g, 0.288 mmol) ve trietilamin (0.06 g, 0.576 mmol) 50 mL kuru THF'de çözülerek konuldu. Daha sonra karışıma, 20 mL THF'de çözülen Ad-NH₂ (0.08 g 0.576 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek, 18 saat geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak çözücünün kaynama noktasında ısıtıldı. Reaksiyon karışımından trietilamin hidroklorür tuzları sinterli filitreden (G4) süzülerek ayrıldı. Kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımı ile süzüntüden THF uzaklaştırıldı. DCM-*n*-hekzan (2:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh, 80 g) kolondan (2 cm, 90 cm) 4 nolu bileşik izole edildi. Bileşik 4 (en.>250 °C , 0.09 g, 0.19 mmol, % 69) asetonitril-DCM (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.

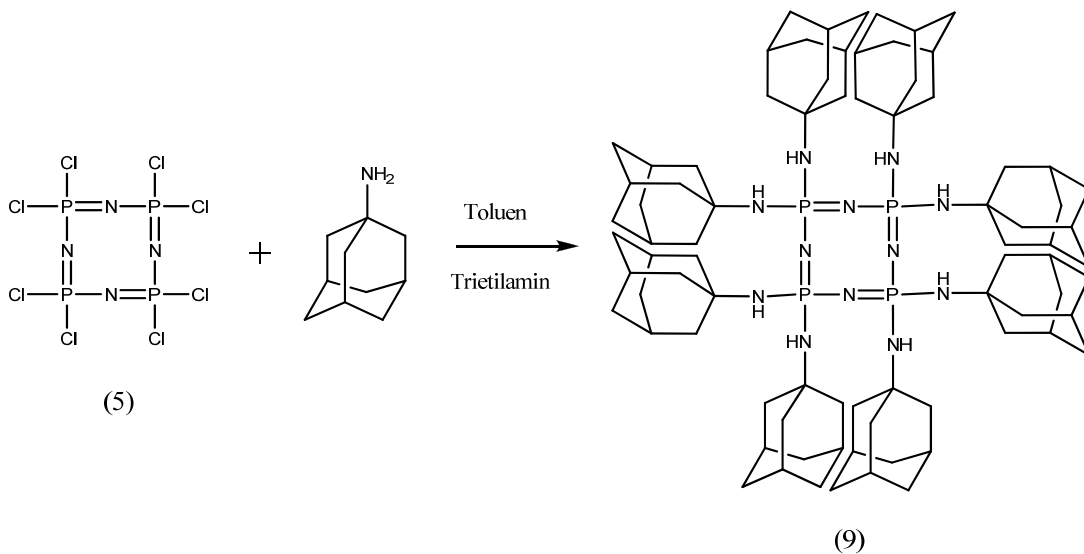
4.1.4. Tetramer ile 1-adamantinaminin 1:2 mol oranında reaksiyonu:



Argon atmosferinde, üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda tetramer (2 g, 4.30 mmol) ve trietilamin (0.88 g, 8.60 mmol) 40 mL kuru THF'de çözüldü. Daha sonra 20 mL THF'de çözülen Ad-NH₂ (1.30 g 8.60 mmol) karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edilerek sonlandırıldı. Reaksiyon karışımından trietilamin hidroklorür tuzları sinterli filitreden (G4) süzülerek ayrıldı. Kısmen vakum uygulayarak döner buharlaştırıcı yardımı ile süzüntüden THF uzaklaştırıldı. DCM-*n*-hekzan (1:4) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgu (70-230 mesh, 80 g) kolondan (2 cm, 90 cm) önce bileşik 6 elde edildi (e.n.:229.10 °C, 0.3 g, 0.52 mmol, %12) asetonitril-DCM (1:1) ve çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. Kolondan ikinci olarak bis-süstitüe ürünler (7 ve 8 birlikte) alındı. Aynı R_f değerine sahip 7 ve 8

bileşikleri, diklorometandaki çözünürlüklerinin farklı olmasından faydalanılarak ayrı ayrı elde edildi. **7** bileşiği (1g, 1.45 mmol, % 34) DCM-asetonitril sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı. **8** bileşiği (0.3 g, 0.43 mmol, %10) ise yağimsı olarak elde edildi.

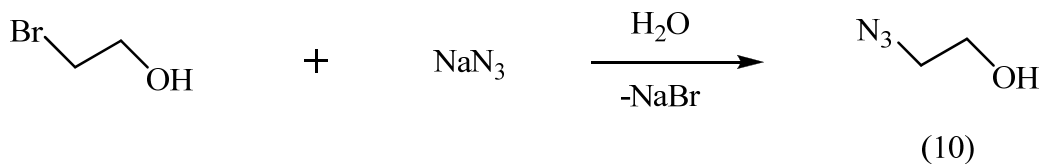
4.1.5. Tetramer ile 1-adamantinaminin 1:16 mol oranında reaksiyonu:



Araştırma sırasında kullanılan **9** bileşiği Krause ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [61].

Argon atmosferinde, üç boyunlu, yuvarlak dipli, 100 mL'lik bir reaksiyon balonunda tetramer (0.5 g, 1.08 mmol) ve trietilamin (1.74 g, 17.2 mmol) 40 mL toluende çözöldü. Daha sonra reaksiyon ortamına 20 mL toluende çözülen Ad-NH₂ (2.60 g, 17.2 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 5 gün geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak, çözücünün kaynama noktasında ısıtıldı. Trietilamin hidroklorür tuzları sinterli filitreden (G4) süzölerek, reaksiyon karışımından ayrıldı. Kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımı ile süzöntüden toluen uzaklaştırıldı. THF-*n*-hekzan (1:10) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı silikajel dolgulu (70-230 mesh, 80 g) kolonda (2 cm, 90 cm) yağimsı ürün **9** (0.4 g, 0.29 mmol, %27) ayrıldı.

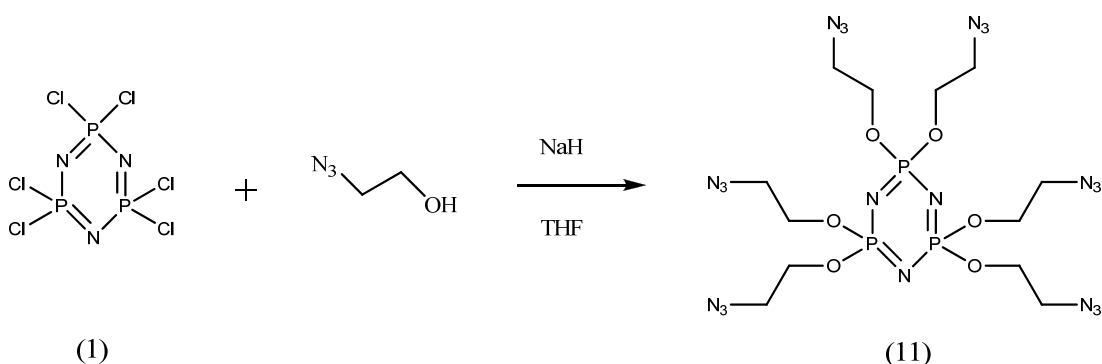
4.1.6. 2-Bromo etanolün sodyum azid ile reaksiyonu:



Araştırma sırasında kullanılan **10** bileşiği Hooper ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [71].

2-bromoetanol (10 g, 80.0 mmol), içerisinde 60 mL saf su bulunan 100 mL lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine konuldu. Reaksiyon balonuna sodyum azid (15.6 g, 240.0 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı, 80 °C de bir gün geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı dietil eter ile 3 kere ekstrakte edildi. Dietileter fazları birleştirilip Na₂SO₄'la kurutuldu. Dietil eter, döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Elde edilen saf ürün (**10**), 2-azido-1-etanol (5.5 g, 63.2 mmol, %79), bir gün vakum etüvünde 105 °C'de tutularak kurutuldu.

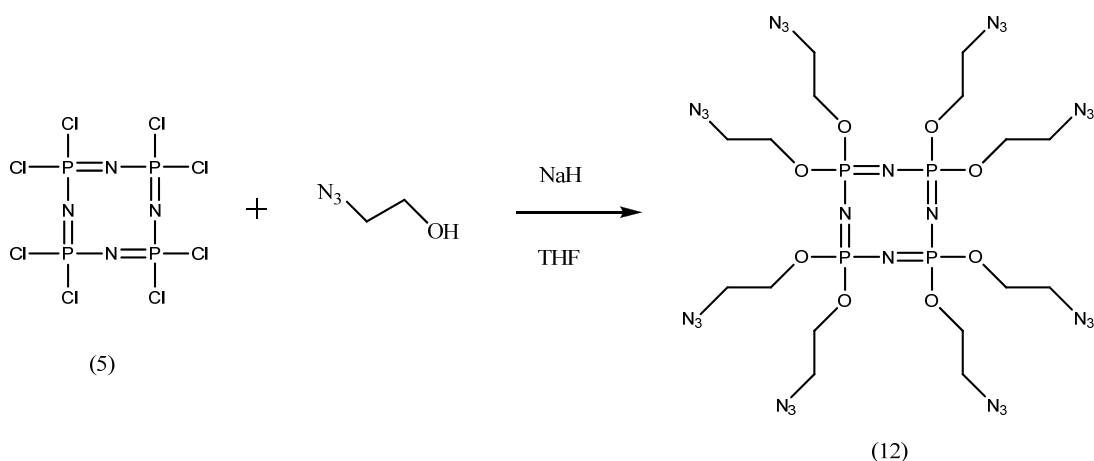
4.1.7. Trimer ile 2-azido-1-etanol reaksiyonu:



Argon atmosferinde, buz banyosunda soğutulan 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda trimer (1 g, 2.87 mmol) 30 mL kuru THF' de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla 10 mL THF' de çözülmüş NaH (1.15 g, 28.70 mmol) ve 5 mL THF' de çözülmüş 2-azido-1-etanol (2 g, 23 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4)

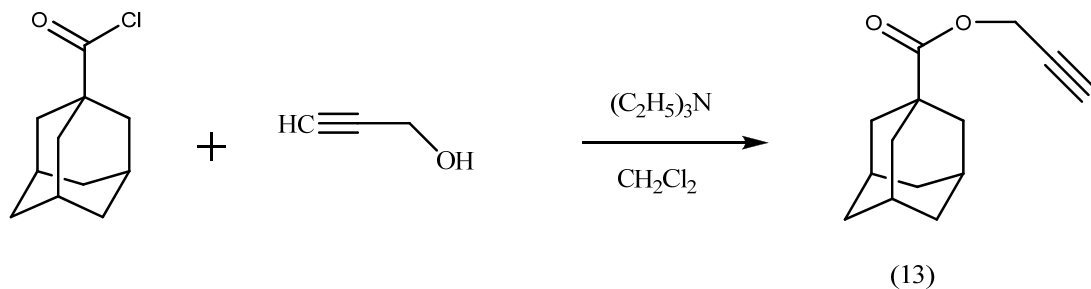
süzülerek sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzütünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g.) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek; yağimsı ürün **(11)** (1.4 g, 2.15 mmol, %75) izole edildi.

4.1.8. Tetramer ile 2-azido-1-etanolün reaksiyonu:



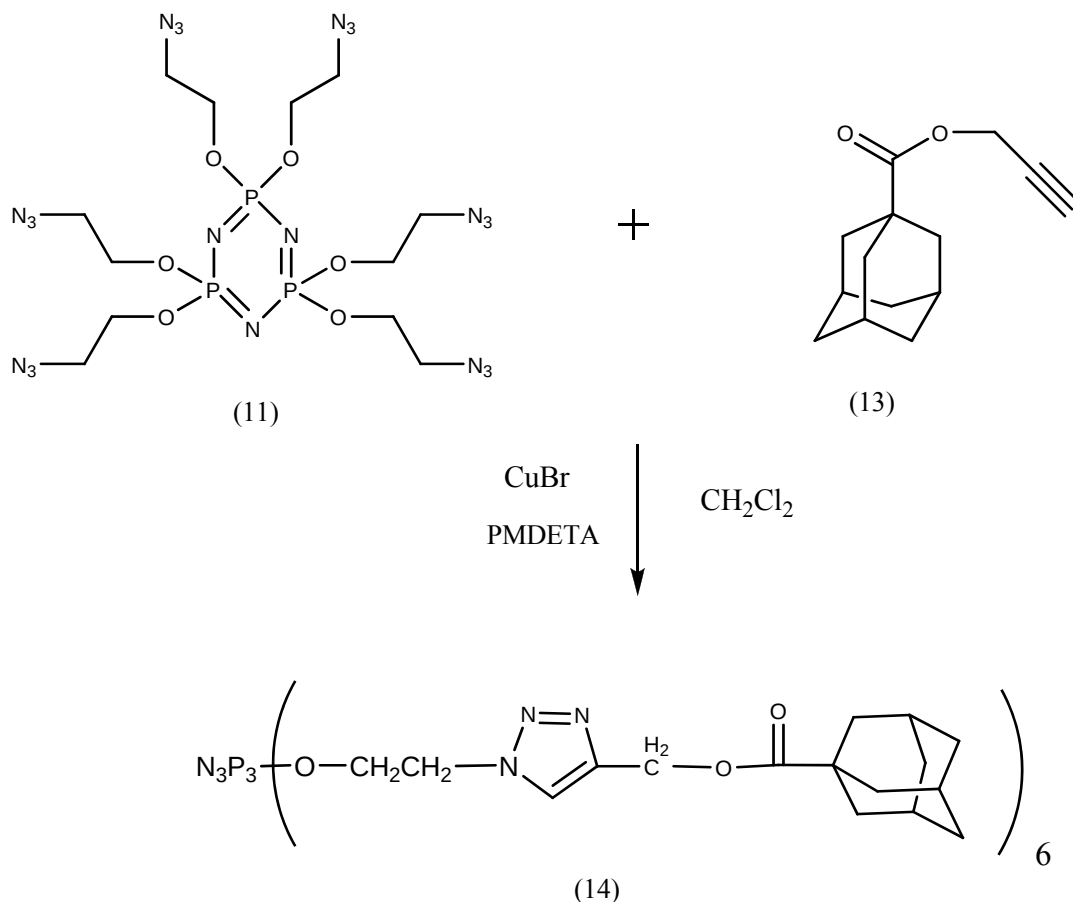
Argon atmosferinde, buz banyosunda soğutulan 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda tetramer (1 g, 2.15 mmol), 30 mL kuru THF' de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla 10 mL THF' de çözülmüş NaH (0.78 g, 19.35 mmol) ve 5 mL THF' de çözülmüş 2-azido-1-etanol (1.69 g, 19.35 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 16 saat oda sıcaklığında, magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzütünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g.) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek; yağimsı ürün **(12)** (1.3 g, 1.50 mmol, %70) izole edildi.

4.1.9. Adamantan 1-karbonil klorür ile propargil alkolün reaksiyonu:



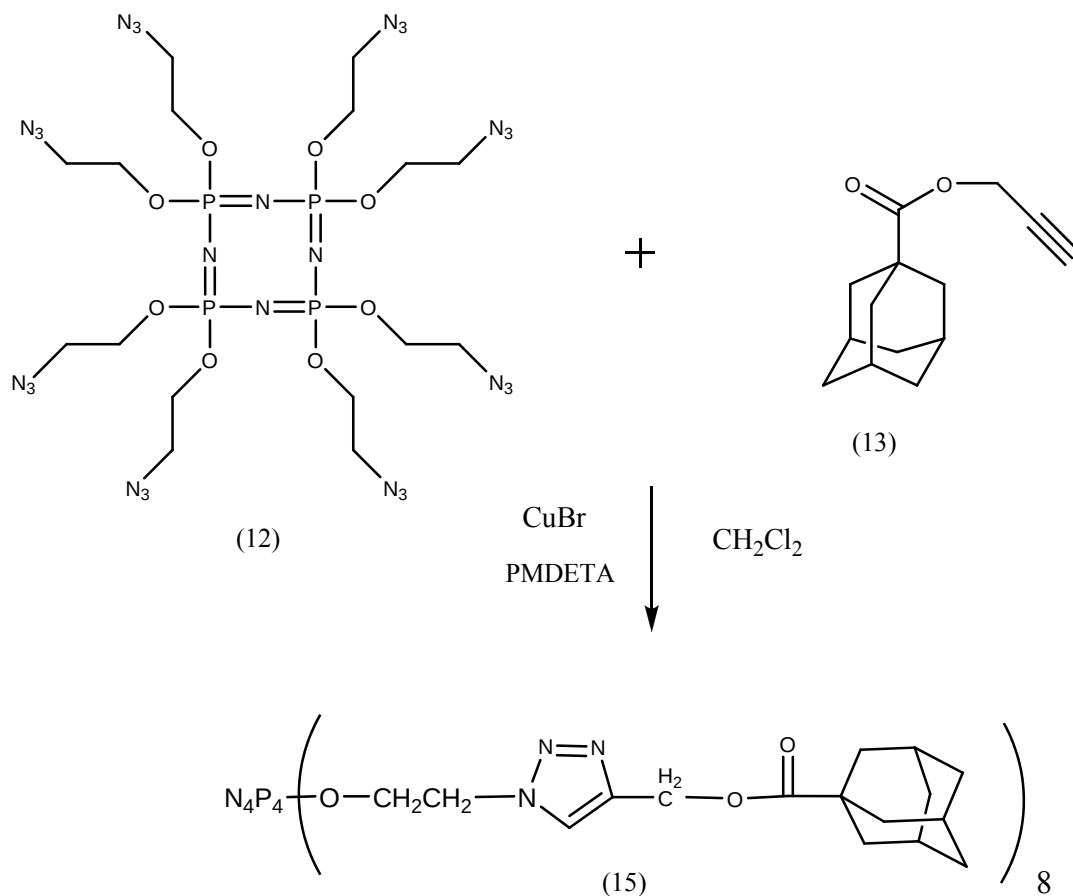
Argon atmosferinde, tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye soğutulan 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda adamantan-1-karbonilklorür (4.4 g, 21.5 mmol) 30 mL CH_2Cl_2 ' de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla 10 mL DCM' de çözülmüş propargil alkol (0.8 g, 14.3 mmol) ve trietilamin (4.34 g, 42.9 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında, magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Doymuş sodyum karbonat çözeltisi ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: THF (20:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g.) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, yağimsı ürün **(13)** (2 g, 9.2 mmol, % 43) izole edildi.

4.1.10. (14) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



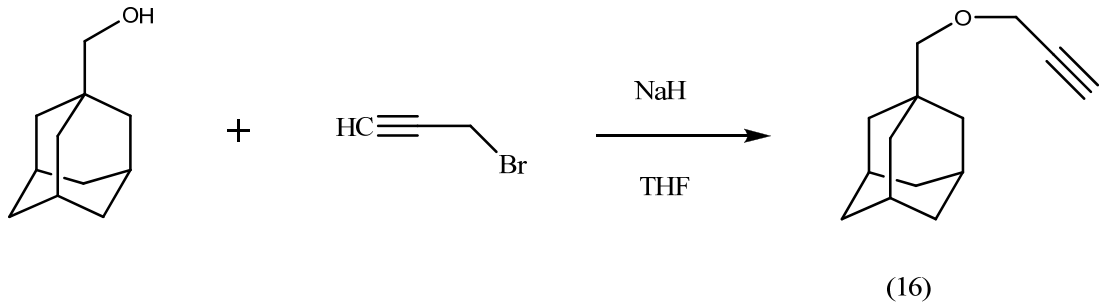
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **11** (0.2 g, 0.31 mmol) ve **13** (0.47 g, 2.17 mmol) bileşikleri 20 mL CH_2Cl_2 ’de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.53 g, 3.07 mmol) ve bakır (I) bromür (0.44 g, 3.07 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf su içerisine döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulı kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, yağimsı ürün **(14)** (0,7 g, 0.35 mmol, % 77) izole edildi.

4.1.11. (15) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



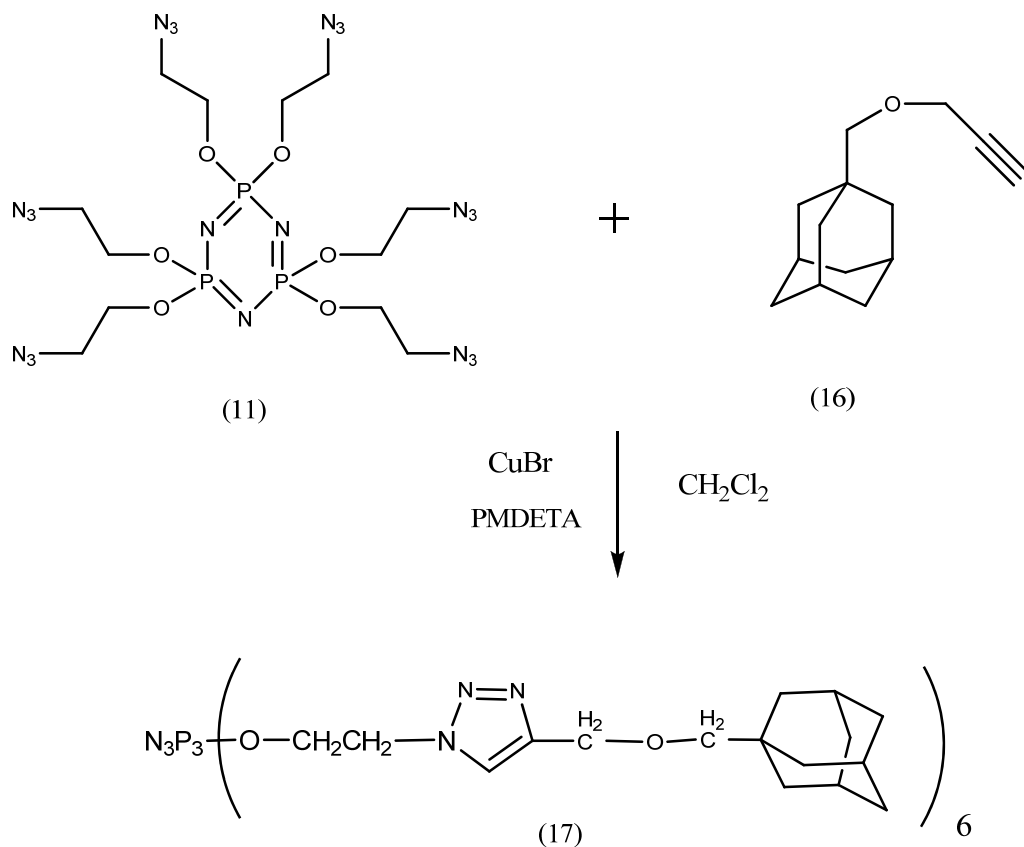
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **12** (0.2 g, 0.23 mmol) ve **13** (0.45 g, 2.07 mmol) bileşikleri 20 mL CH_2Cl_2 ’de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.48 g, 2.76 mmol) ve bakır (I) bromür (0.40 g, 2.76 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf su içerisine döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulı kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, yağimsı ürün **(15)** (0,45 g, 0.23 mmol, % 75) izole edildi.

4.1.12. 1-Adamantan metanol ile propargil bromürün reaksiyonu:



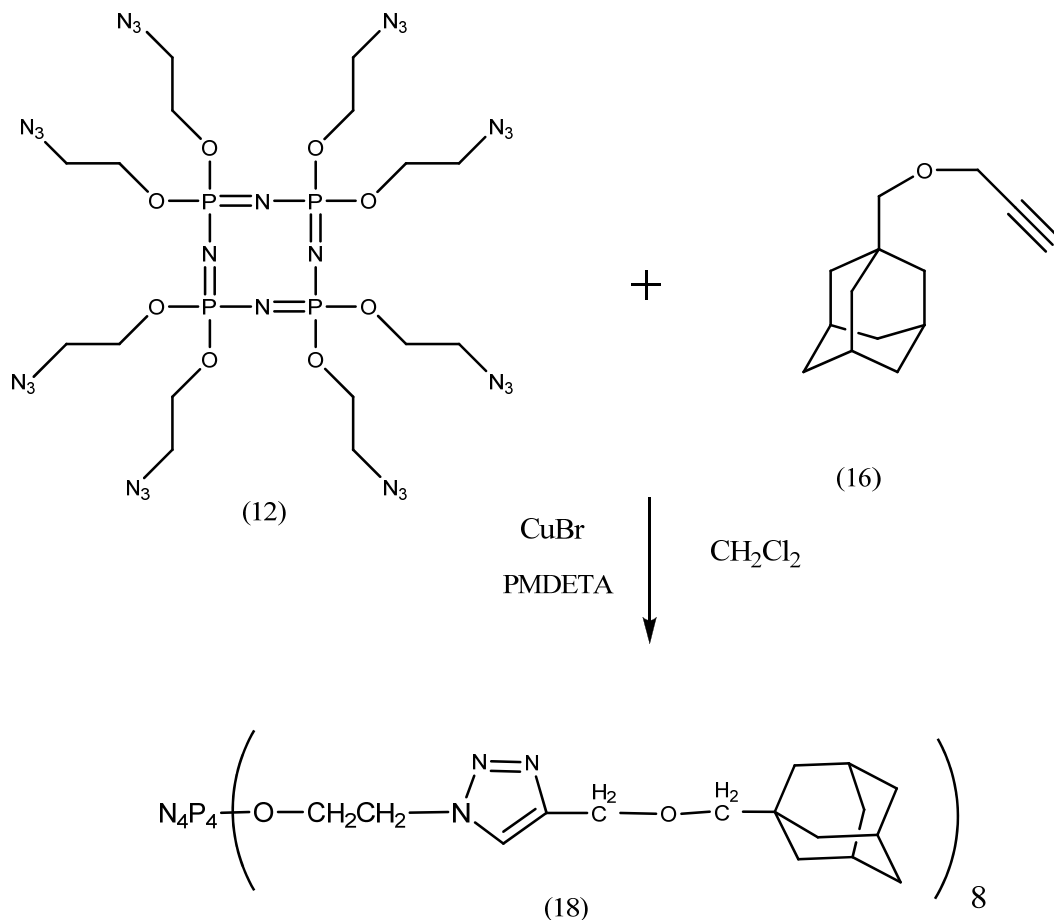
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 1-adamantan metanol (5 g, 30 mmol), 40 mL kuru THF’ de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla 10 mL THF’ de çözülmüş NaH (3.6 g, 90 mmol) ve propargil bromür (5.8 g, 39 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 16 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek sodyum bromür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: THF (2:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g.) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek; yağimsı ürün **(16)** (3.5 g, 17.1 mmol, %57) izole edildi.

4.1.13. (17) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



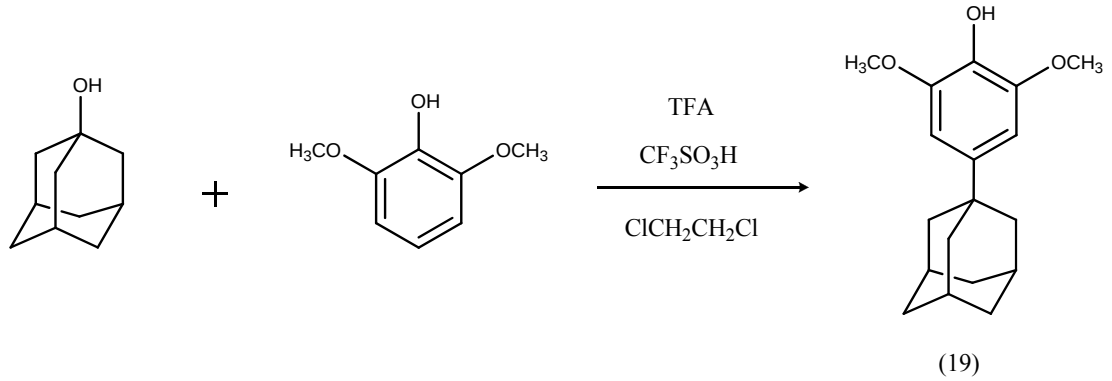
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **11** (0.20 g, 0.31 mmol) ve **16** (0.44 g, 2.46 mmol) bileşikleri 20 mL CH_2Cl_2 ’de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.53 g, 3.07 mmol) ve bakır (I) bromür (0.44 g, 3.07 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf su içerisine döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, yağimsı ürün **(17)** (0.48 g, 0.26 mmol, % 83.2) izole edildi.

4.1.14. (18) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



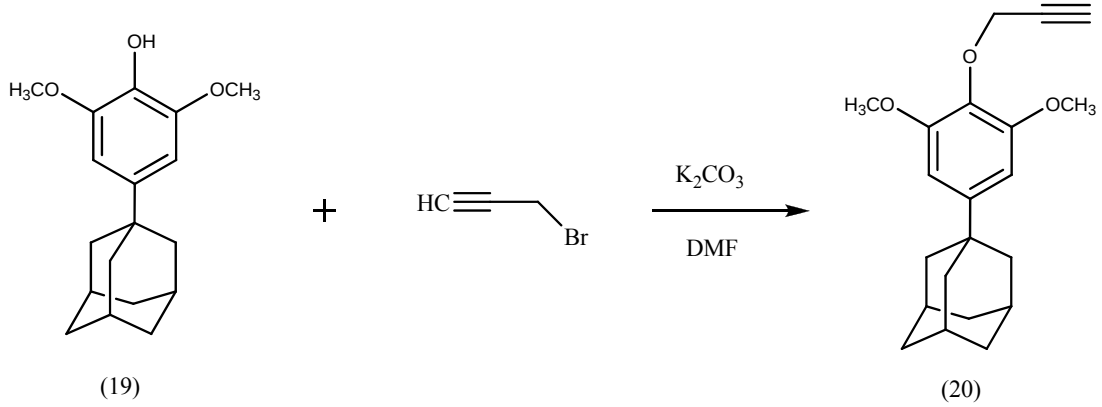
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **12** (0.20 g, 0.23 mmol) ve **16** (0.42 g, 2.07 mmol) bileşikler 20 mL CH_2Cl_2 ’de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.48g, 2.76 mmol) ve bakır (I) bromür (0.40 g, 2.76 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf su içerisine döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat ile kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgululu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, yağimsı ürün **(18)** (0.45 g, 0.18 mmol, % 78) izole edildi.

4.1.15. 1-Adamantanol ile 2,6-dimetoksifenolün reaksiyonu:



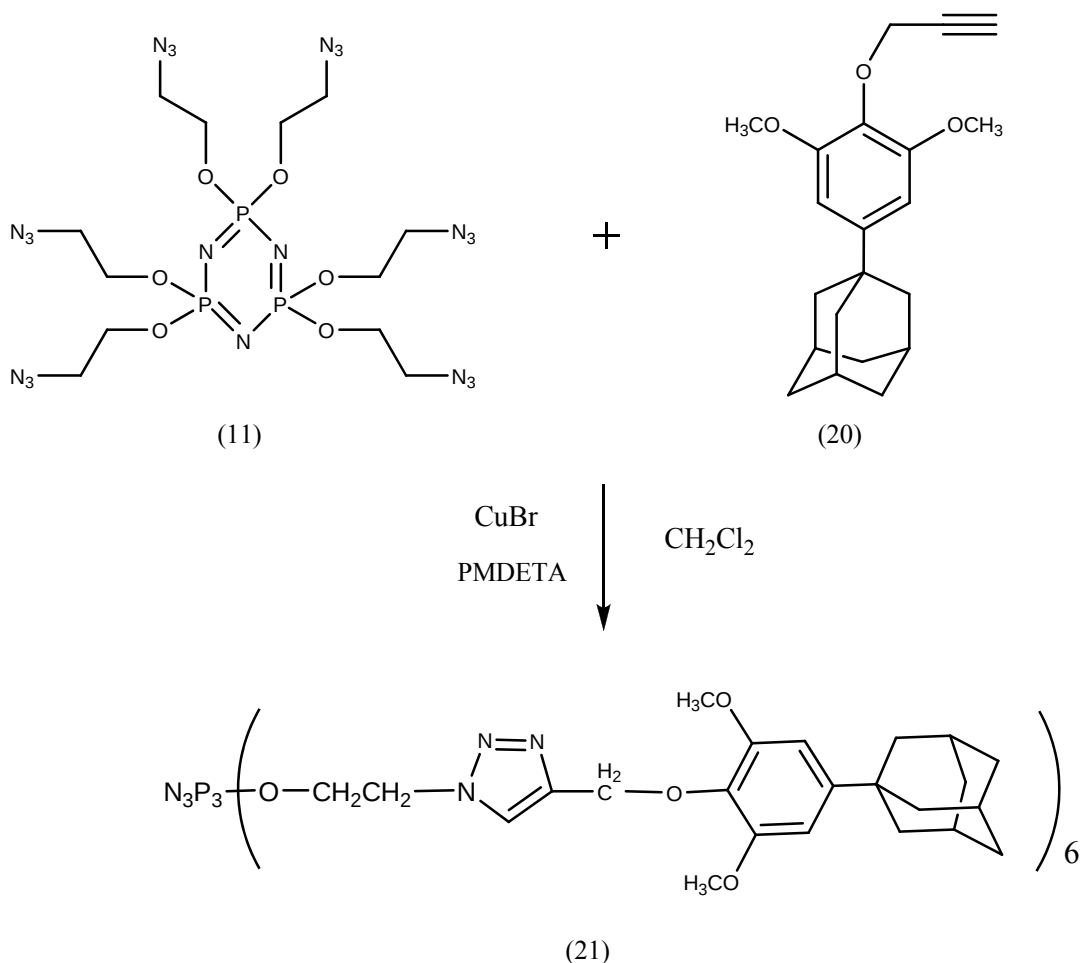
Argon atmosferinde, 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 1-adamantanol (7.7 g, 50.6 mmol) ve 2,6-dimetoksifenol (6.0 g, 38.9 mmol), 50 mL 1,2-dikloroetan ve 50 mL TFA karıştırıldı. Reaksiyon ortamına katalitik miktarda triflorometansülfonik asit eklendi. Reaksiyon karışımı; *n*-hekzan:THF (3:1) çözücü sisteminde TLC ile kontrol edilerek, 85°C de 12 saat geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon esnasında çıkan gazı tutmak amacıyla sodyumbikarbonat çözeltisi içeren tuzak sistemi kuruldu. 1,2-dikloroetan, kısmen vakum uygulayarak döner buharlaştırıcı yardımıyla ortamdan uzaklaştırıldı. Kalan karışım üzerine doymuş sodyumbikarbonat çözeltisi ilave edilerek kalan asitin nötralleşmesi sağlandı. Karışım sinterli filtreden (G4) süzüldü ve filtrede kalan katı bol su ile yıkandı. Elde edilen katı madde diklorometanda çözüldükten sonra Na_2SO_4 ile kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, 1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)adamantan (19) (en.: 116-117 °C, 4 g, 13.9 mmol, % 27) izole edildi.

4.1.16. 1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)adamantan ile propargil bromürün reaksiyonu:



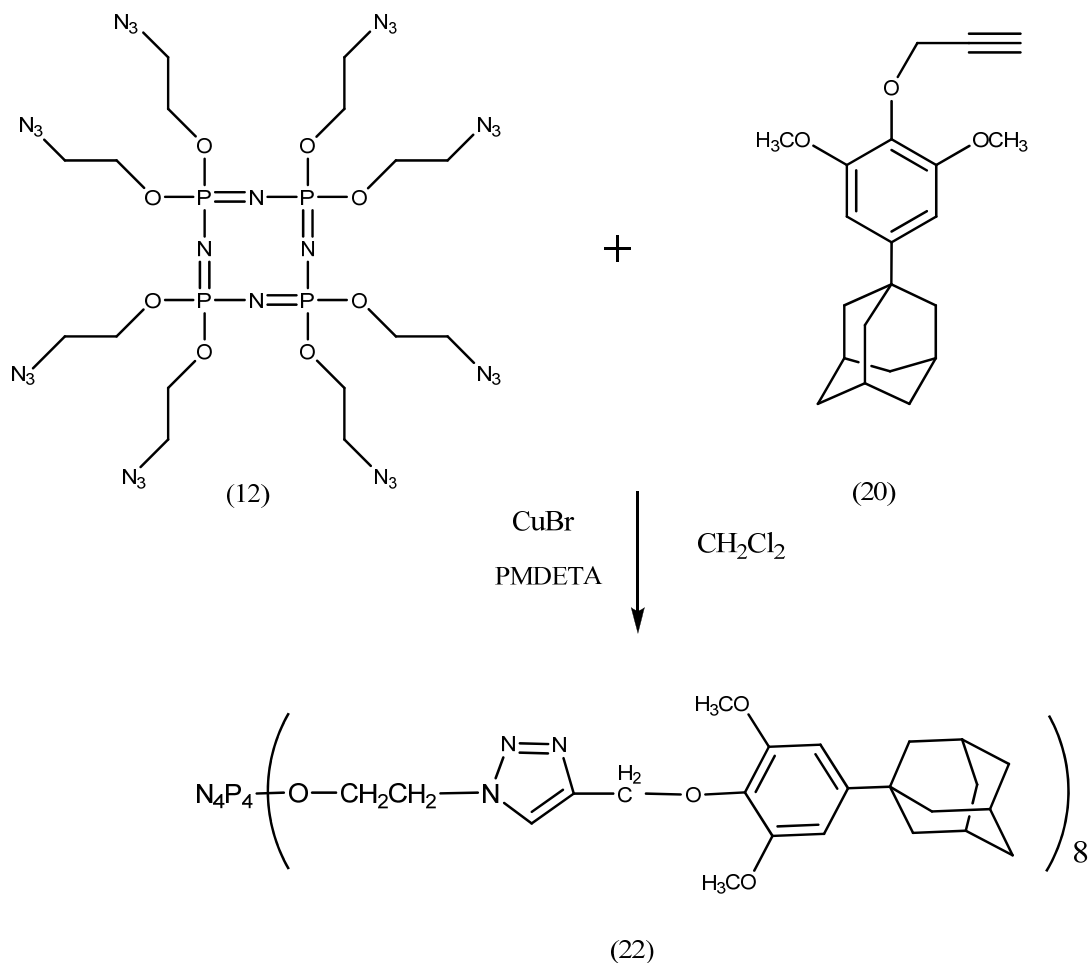
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 1-(4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil)adamantan (3 g, 10.4 mmol) 60 mL kuru DMF’ de çözüldü. Daha sonra ortama K_2CO_3 (4.31 g, 31.2 mmol) ve propargil bromür (1.86 g, 15.6 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 12 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf suya döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, katı ürün **(20)** (en.:69-71 °C, 2.3 g, 7.0 mmol, %68) izole edildi.

4.1.17. (21) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



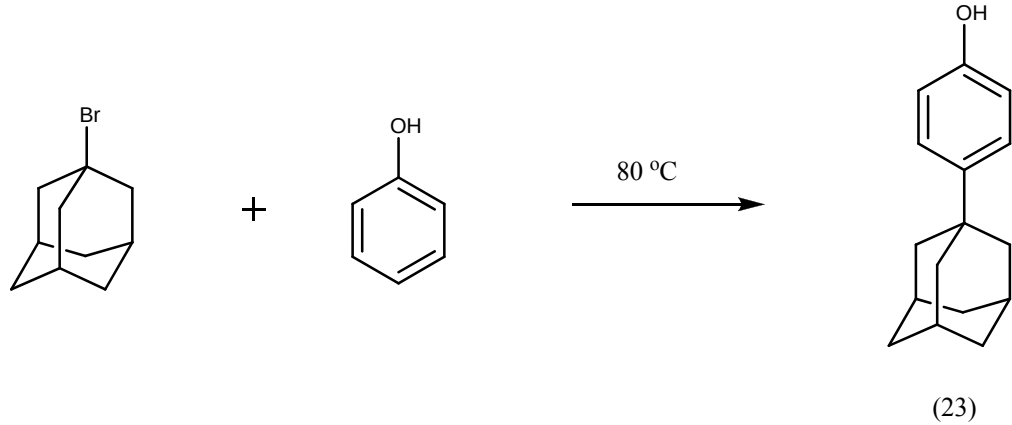
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **11** (0.20 g, 0.31 mmol) ve **20** (0.7 g, 2.17 mmol) bileşikler 20 mL CH_2Cl_2 ’de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.53g, 3.07 mmol) ve bakır (I) bromür (0.44 g, 3.07mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf suya döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. DCM döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, katı ürün (**21**) (en.:106.5 °C, 0.57 g, 0.22 mmol, % 72.6) izole edildi.

4.1.18. (22) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **12** (0.20 g, 0.23 mmol) ve **20** (0.68 g, 2.07 mmol) bileşikler 20 mL CH_2Cl_2 ’de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.48 g, 2.76 mmol) ve bakır (I) bromür (0.40 g, 2.76 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf suya döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, katı ürün (**22**) (en.:107 °C), 0.58 g, 0.16 mmol, % 73.6) izole edildi.

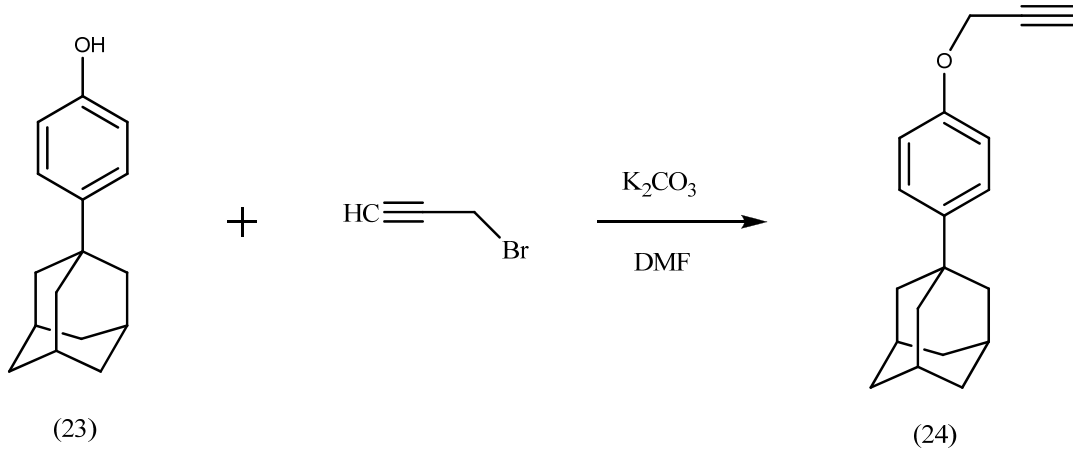
4.1.19. 1-Bromoadamantan ile fenol'ün reaksiyonu:



Araştırma sırasında kullanılan **23** bileşiği Hsiao ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [8c].

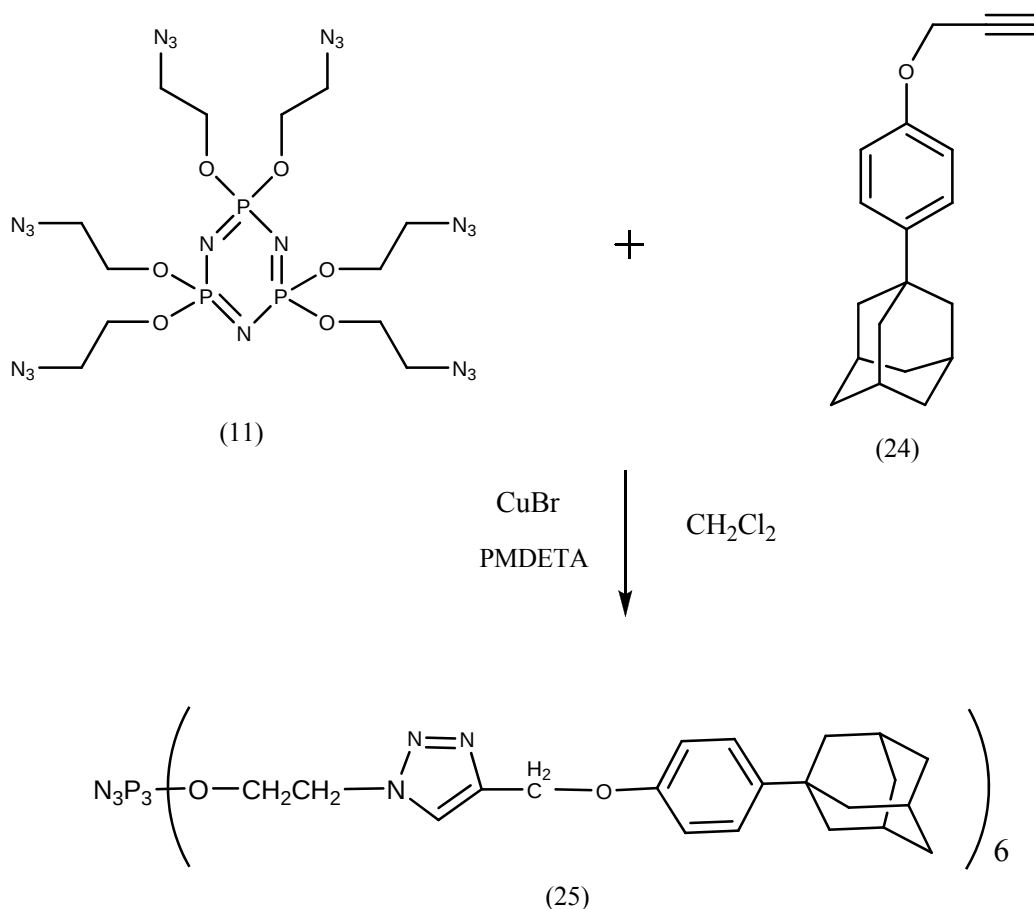
500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonuna 1-bromoadamantan (32.3 g, 0.15 mol) ve fenol (141.2 g, 1.5 mol) konuldu. Reaksiyon karışımı 80°C'de 10 saat geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak ısıtıldı. Reaksiyon esnasında çıkan HBr gazını tutmak amacıyla geri soğutucunun çıkışına doymuş NaOH çözeltisi içeren tuzak kuruldu. Reaksiyon karışımı fenol'ün fazlasını uzaklaştırmak amacıyla 500 mL'lik sıcak su ile üç defa yıkanarak, sinterli filtreden (G4) süzüldü. 4-(1-adamantil)fenol (**23**) (en.:177-178 °C 30g, 0.13 mol, % 88) 2 gün vakum etüvünde bekletilerek kurutuldu.

4.1.20. 4-(1-adamantil)fenol ile propargil bromürün reaksiyonu:



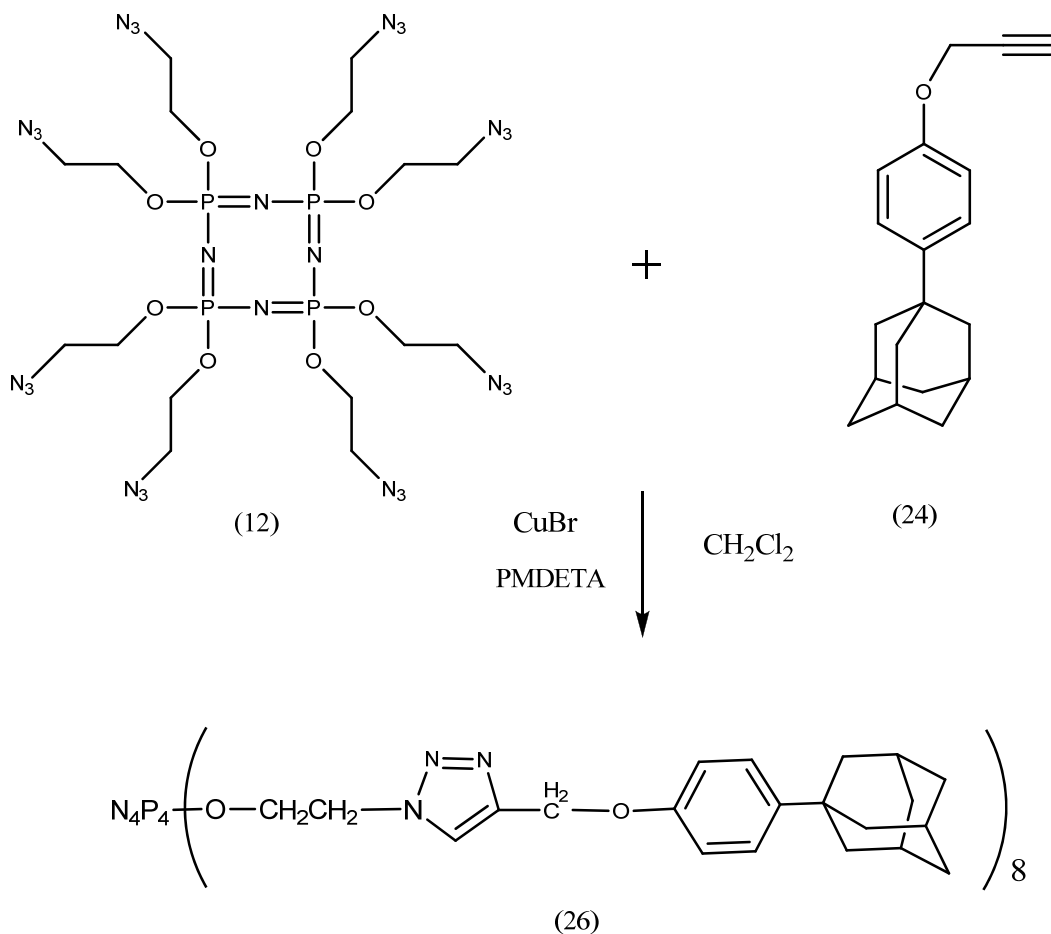
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda 4-(1-adamantil)fenol (5 g, 22 mmol) 40 mL kuru DMF’ de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla K_2CO_3 (9.12 g, 66 mmol) ve propargil bromür (3.93 g, 33 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 15 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf suya döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (4:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, katı ürün **(24)** (en.:61-63 °C, 4.2 g, 15.8 mmol, %72) izole edildi.

4.1.21. (25) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **11** (0.20 g, 0.31 mmol) ve **24** (0.49 g, 2.17 mmol) bileşikleri 20 mL CH₂Cl₂’ de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.53 g, 3.07 mmol) ve bakır (I) bromür (0.44 g, 3.07 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf suya döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, katı ürün (**25**) (en.:112 °C, 0.6 g, 0.26 mmol, %86) izole edildi.

4.1.22. (26) Bileşiğinin “Click” reaksiyonu ile sentezi:



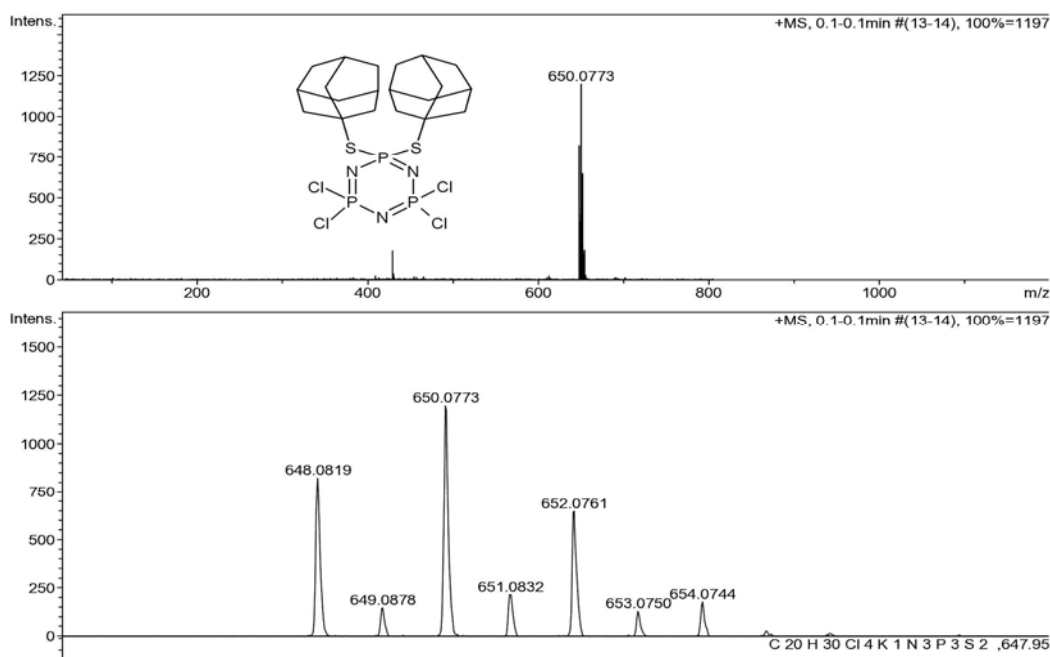
Argon atmosferinde, 100 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir reaksiyon balonunda **12** (0.20 g, 0.23 mmol) ve **24** (0.55 g, 2.07 mmol) bileşikler 20 mL CH_2Cl_2 ’de çözüldü. Daha sonra ortama sırasıyla PMDETA (0.48 g, 2.76 mmol) ve bakır (I) bromür (0.44 g, 2.76 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 200 mL saf suya döküldükten sonra, 100 mL diklormetan ile iki defa ekstrakte edildi. Diklormetan fazları birleştirilip sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. DCM, döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Ham ürün, *n*-hekzan: THF (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 180 g) dolgulu kolona (3.5, 90 cm) yüklenerek, katı ürün **(26)** (en.:114.5 °C, 0.46 g, 0.13 mmol, % 53.68) izole edildi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. DENEYSEL VERİLEN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1.1. (2) Bileşiğinin Yapı Analizi

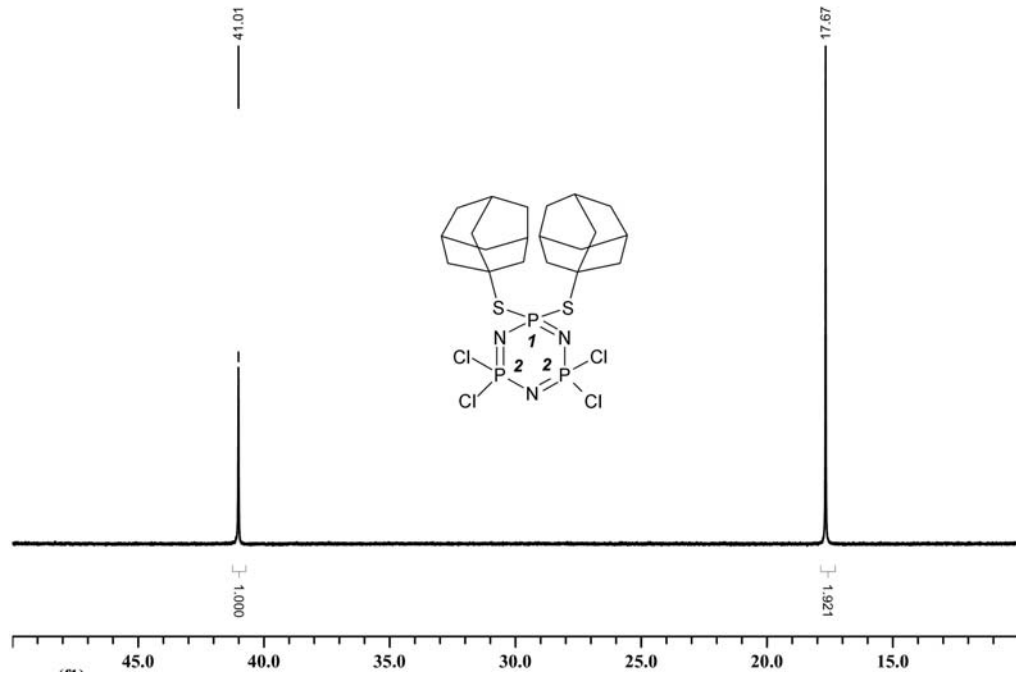
Bileşiğin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki bir potasyum atomu fazlasıyla 650,7 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 611 + 39 = 650) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop piklerinin görüntüsü de yapıda dört klor atomu olduğunu doğrulamaktadır (Spektrum 5.1).



Spektrum 5.1. (2) Bileşiğinin kütle spektrumu

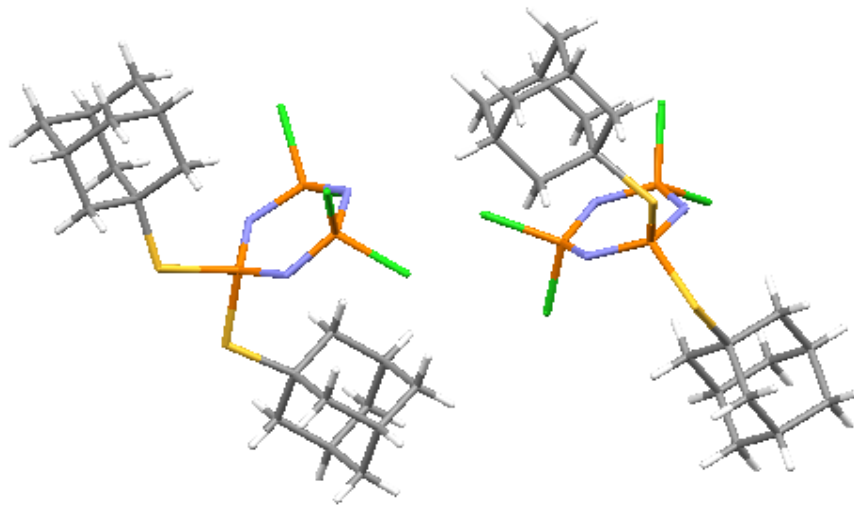
Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298 K ve CDCl_3 'de alınan 2 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda AX_2 spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=17.67$ ppm'de 2 nolu fosfor atomlarına ait tekli pik görülmektedir. $\delta=41.01$ ppm deki tek pik 1 nolu fosfor atomuna aittir. Normalde bu pikin 2 nolu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmaları beklenir. Ancak substitüe olan reaktif tiyol olduğunda fosfor atomlarının birbirleri ile eşleşmediği gözlenmektedir [72]. İntegral

değerleri 1.921: 1.000 olup sırasıyla 2:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 5.2).



Spektrum 5.2. (2) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

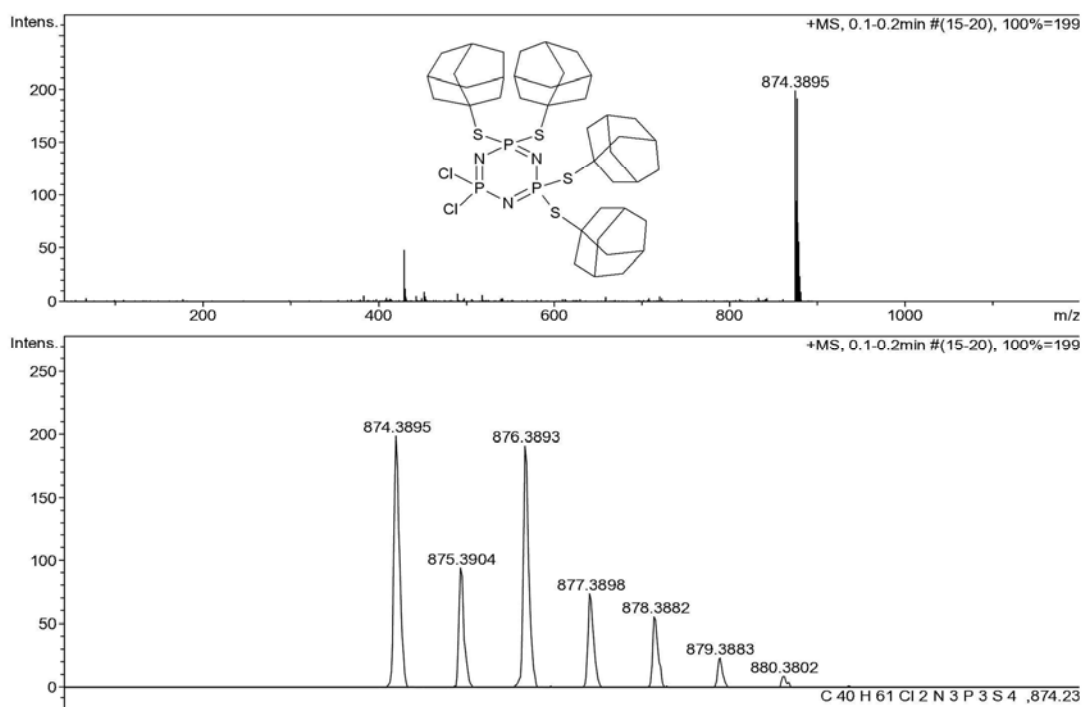
2 Bileşiğinin tek kristal x-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak yapısı çözülmüş ve 1-adamantintiyolün trimer halkasına geminal olarak bağlandığı gözlenmiştir (Şekil 5.1). Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu elde edilen veriler Ek 1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. (2) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

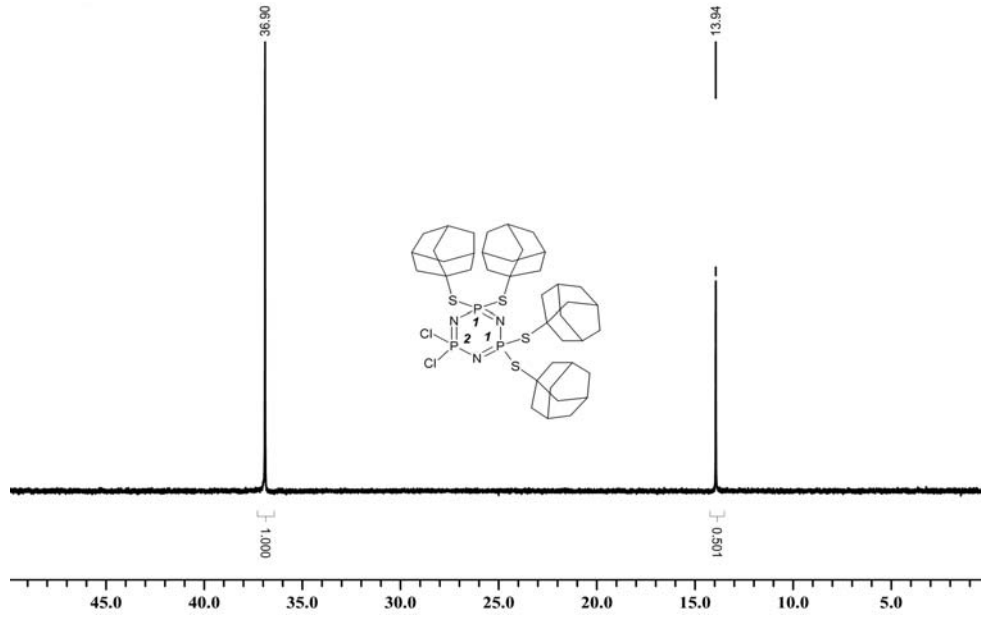
5.1.2. (3) Bileşiğinin Yapı Analizi

3 Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, molekül iyon piki 874.39 m/z olarak gözlenmektedir (Spektrum 5.3). Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü iki klor atomunun varlığını doğrulamaktadır.



Spektrum 5.3. (3) Bileşiğinin kütle spektrumu

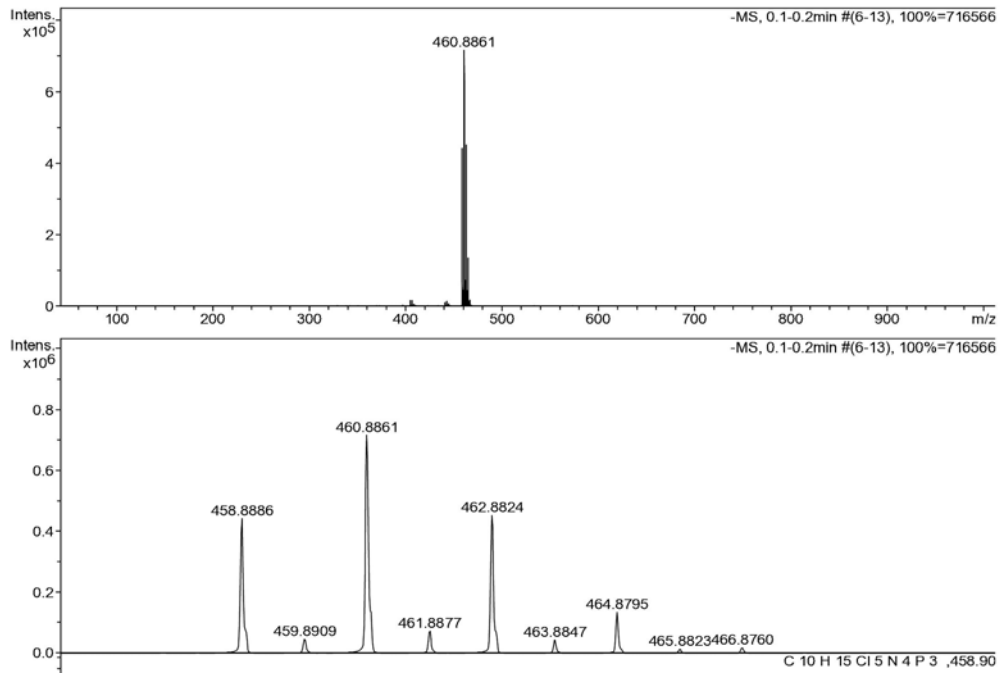
Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298 K'de CDCl_3 'de alınan **3** bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu, A_2X spin sistemindedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=13.94$ ppm'de $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomuna (P_2) ait tekli pik görülmektedir. $\delta=36.90$ ppm'deki tek pik $[\text{PS-Ad}]$ gruplarındaki fosfor atomlarına (P_1) aittir. İntegral değerleri 0.501: 1.000 olup sırasıyla 1:2 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 5.4).



Spektrum 5.4. (3) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

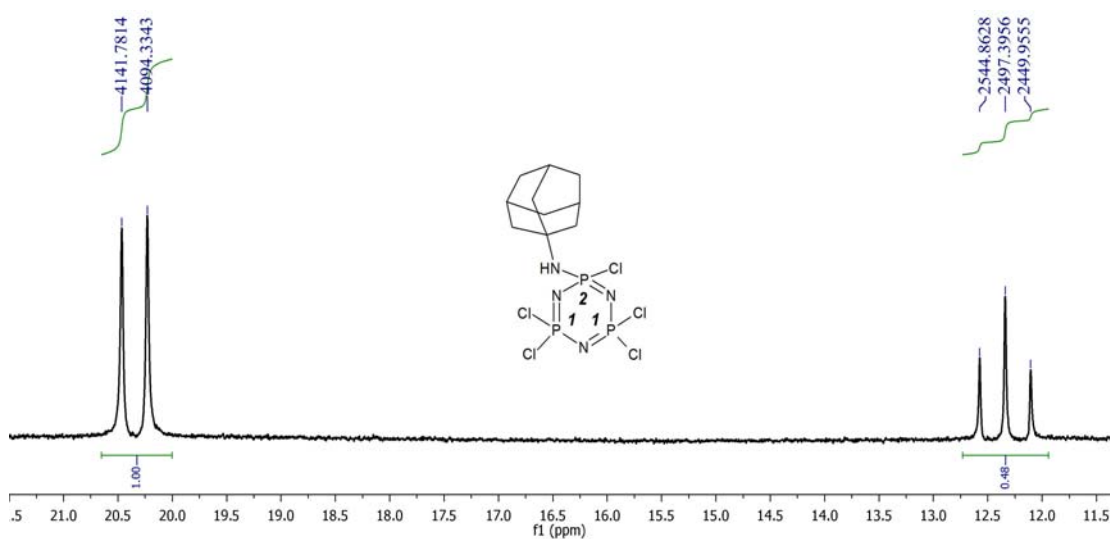
5.1.3. (4) Bileşiğinin Yapı Analizi

4 Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, molekül iyon piki 460.88 m/z olarak gözlenmektedir (Spektrum 5.5). Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü iki klor atomunun varlığını doğrulamaktadır.



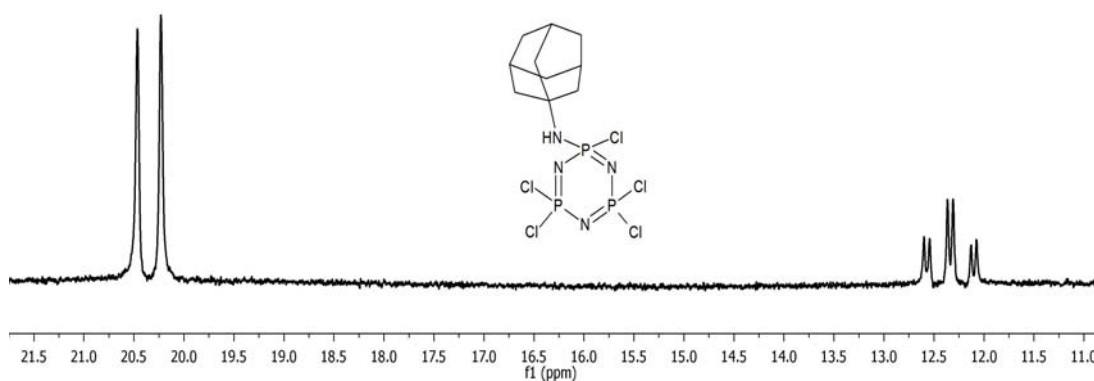
Spektrum 5.5. (4) Bileşiğinin kütle spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298 K ve CDCl_3 'de alınan **4** bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda A_2X spin sistemi görülmektedir (Spektrum 5.6). Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=12.34$ ppm'de $[\text{PNH-Ad}]$ grubundaki fosfor atomuna (P_2) ait üçlü pik görülmektedir. $\delta=20.35$ ppm'deki ikili pik 1 nolu fosfor atomlarına aittir. $[\text{PNH-Ad}]$ fosfor atomu $[\text{PCl}_2]$ fosfor atomları ile eşleşerek üçe ($^2J_{\text{P-P}} = 47.2$ Hz), P_1 fosfor atomu ise P_2 'den dolayı ikiye ($^2J_{\text{P-P}} = 47.2$ Hz) yarılmıştır.



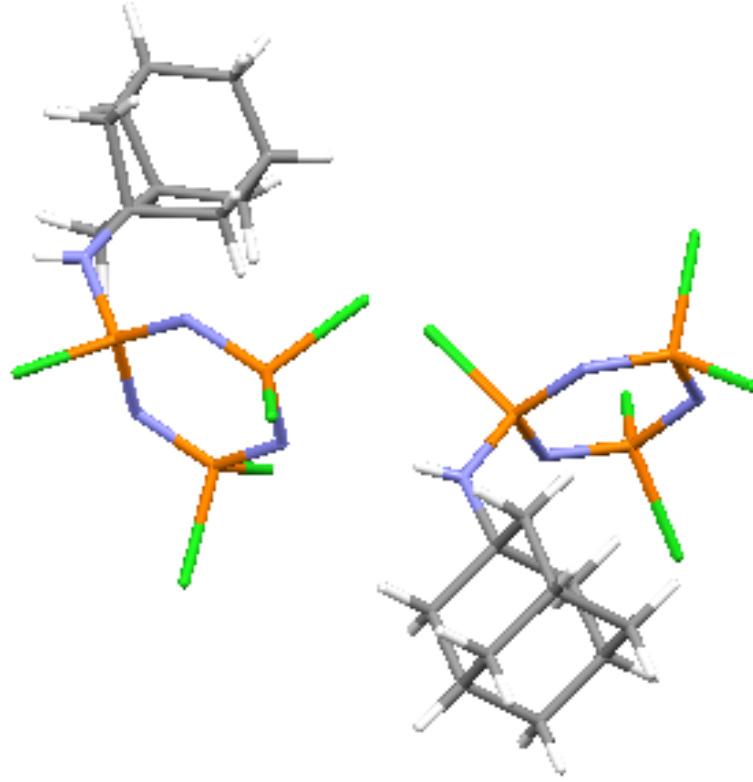
Spektrum 5.6. (4) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

4 Bileşiğinin (dış referans %85'lik H_3PO_4 , CDCl_3 , 298 K) protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $[\text{PNH-Ad}]$ grubundaki fosfor atomu $[\text{PCl}_2]$ fosfor atomu ile eşleşerek üçe yarıldıktan sonra $-\text{NH}$ protonundan dolayı da ikiye yarılmıştır. $[\text{PCl}_2]$ fosfor atomu ise üzerinde eşleşebileceği proton atomu olmaması sebebiyle değişmeden kalmıştır (Spektrum 5.7).



Spektrum 5.7. (4) Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

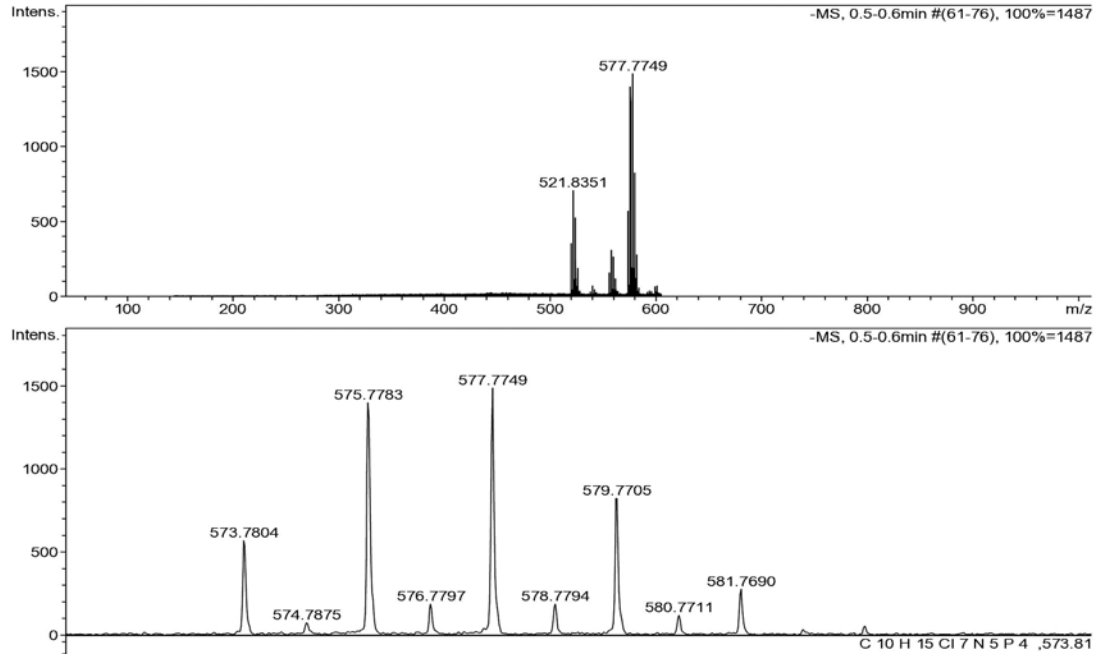
4 Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülmüş yapısı Şekil 5.2’de görülmektedir. Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu elde edilen veriler Ek 2’de verilmiştir.



Şekil 5.2. (4) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

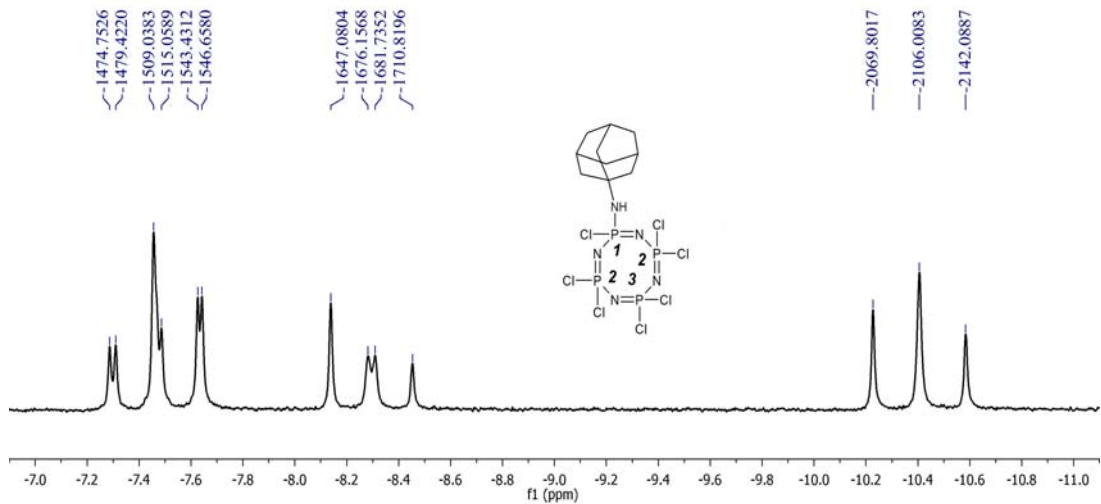
5.1.4. (6) Bileşiğinin Yapı Analizi

6 Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, molekül iyon piki 577.77 m/z olarak gözlenmektedir (Spektrum 5.8). Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü yedi klor atomunun varlığını doğrulamaktadır.



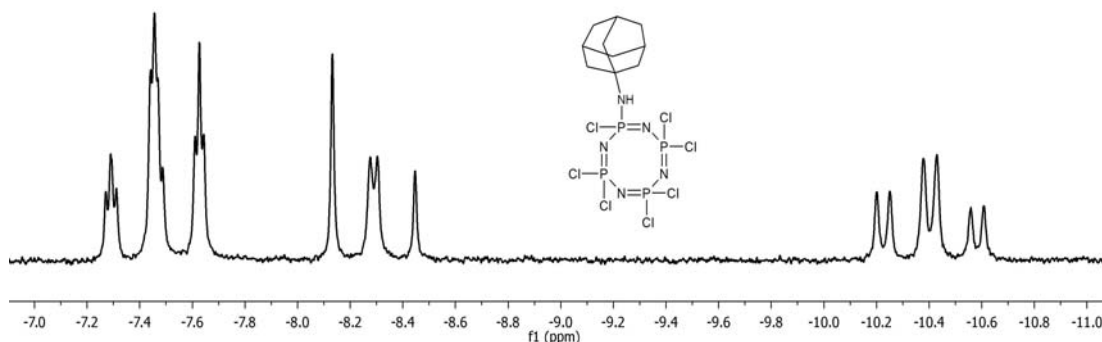
Spektrum 5.8. (5) Bileşiminin kütle spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298 K'de CDCl_3 'de alınan **6** bileşiminin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda A_2BC spin sisteminde olup (Spektrum 5.9). $\delta = -10.41$ ppm'de ki üçlü pik 1 nolu fosfor atomuna (P_C) ($^2J_{\text{PC-P}_A} = 36.1$ Hz), $\delta = -8.30$ ppm'deki dörtlü pik 3 nolu fosfor atomuna (P_B) ($^2J_{\text{PB-PC}} = 34.7$ Hz, $^2J_{\text{PB-P}_A} = 29.1$ Hz) ve $\delta = -7.47$ ppm'deki tripletin tripleti şeklindeki pik grubu 2 nolu fosfor atomlarına (P_A) aittir.



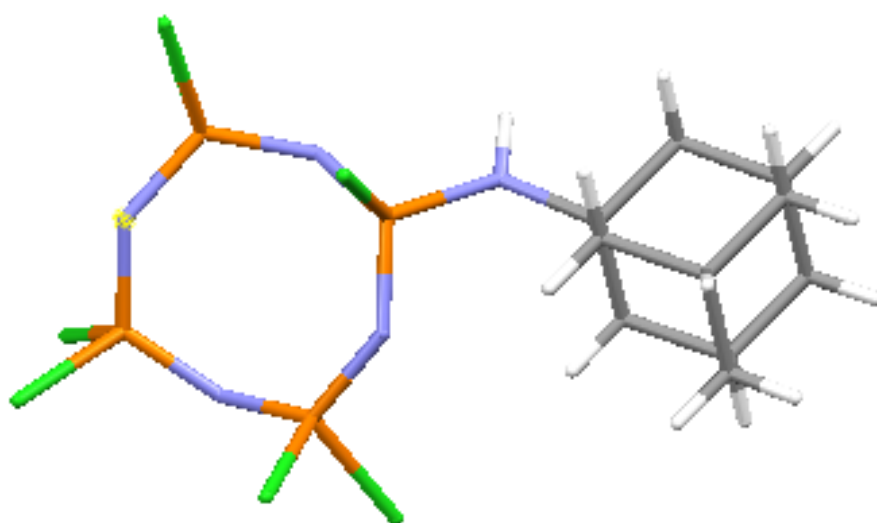
Spektrum 5.9. (6) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

6 Bileşiğinin (dış referans %85'lik H_3PO_4 , CDCl_3 , 298 K) proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $[\text{PNH-Ad}]$ grubundaki fosfor atomu ($\delta = -10.41$ ppm), $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomu ile eşleşerek üçe yarıldıktan sonra $-\text{NH}$ protonundan dolayı da ikiye yarılmıştır. 2 nolu $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomları üzerlerinde proton atomları olmamasına rağmen komşu fosfor atomu üzerinde bulunan $-\text{NH}$ protonu ile eşleşerek yarılmıştır. 3 nolu $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomları ise üzerinde eşleşebileceği proton atomu olmaması sebebiyle değişmeden kalmışlardır (Spektrum 5.10) .



Spektrum 5.10. (**6**) Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

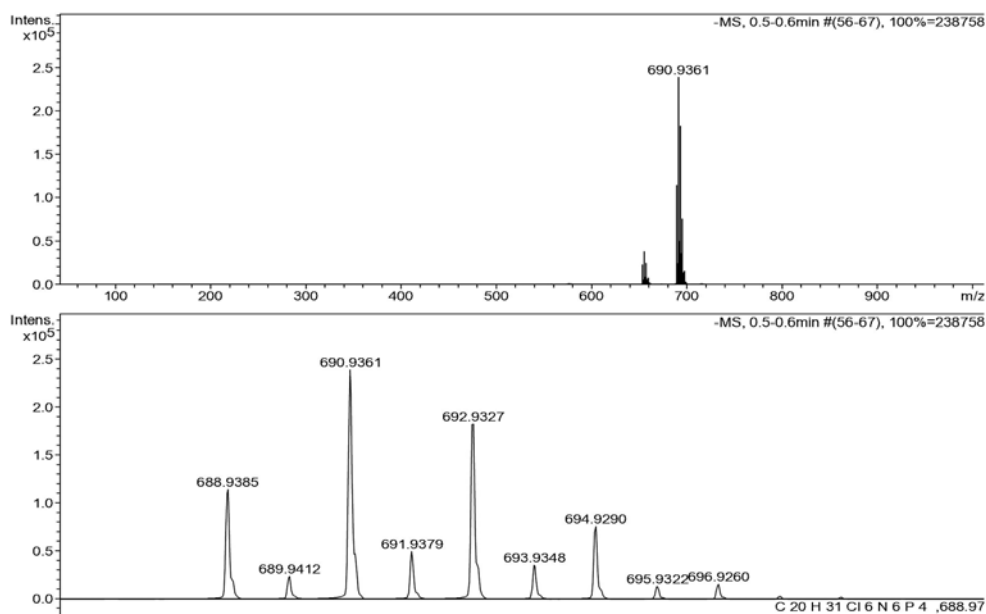
6 Bileşiğinin tek kristal x-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülmüş yapısı Şekil 5.3'de görülmektedir. Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu elde edilen veriler Ek 3'de verilmiştir.



Şekil 5.3. (**6**) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

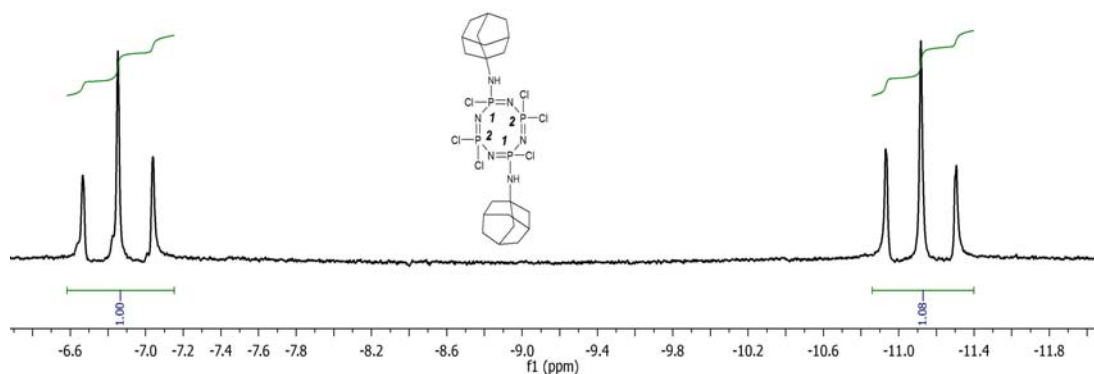
5.1.5. (7) ve (8) Bileşiklerinin Yapı Analizi

7 ve 8 Bileşikleri birbirlerinin geometrik izomerleri olduğundan kütle spektrumları aynıdır. ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, molekül iyon piki 690.94 m/z olarak gözlenmektedir (Spektrum 5.11) ve molekülün beklenen mol kütlesi ile uyumludur.



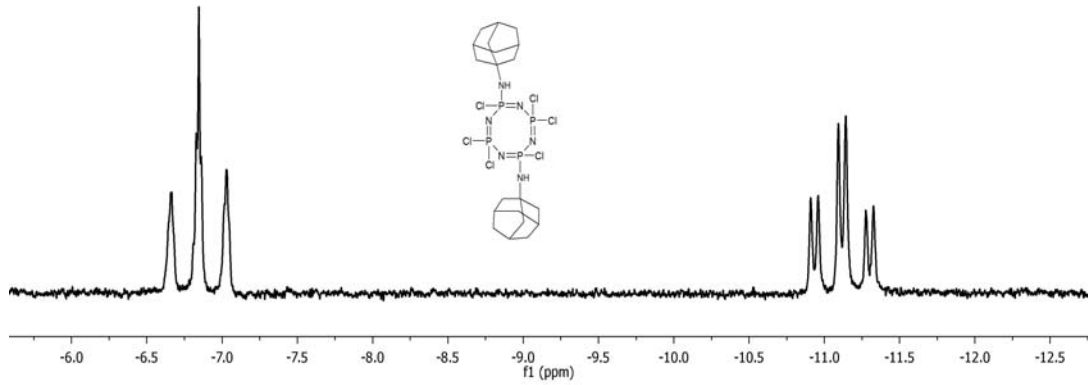
Spektrum 5.11. (7) ve (8) Bileşiklerinin kütle spektrumu

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298 K'de CDCl_3 'de alınan 7 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda A_2X_2 spin sisteminde olup (Spektrum 5.12). $\delta = -11.12$ ppm'de 1 nolu fosfor atomlarına (P_X) ait üçlü pik, $\delta = -6.85$ ppm de 2 nolu fosfor atomlarına (P_A) ait üçlü pik görülmektedir. İntegral değerleri sırasıyla 1.08: 1 olup 2: 2 fosfor atomlarına karşılık gelmektedir ($^2J_{\text{PA-PX}} = 37.4\text{Hz}$).



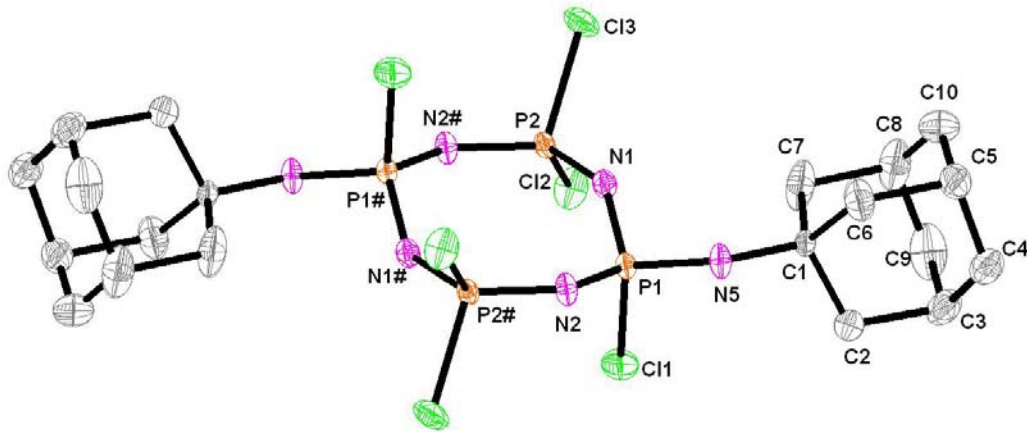
Spektrum 5.12. (7) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

7 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda [PNH-Ad] grubundaki fosfor atomu ($\delta=-10.41$ ppm), $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomu ile eşleşerek üçe yarıldıktan sonra $-\text{NH}$ protonundan dolayı da ikiye yarılmıştır. $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomları ise komşu fosfor atomları üzerindeki $-\text{NH}$ protonlarından eşleşerek yayvan biçimde yarılmıştır (Spektrum 5.13).



Spektrum 5.13. (7) Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

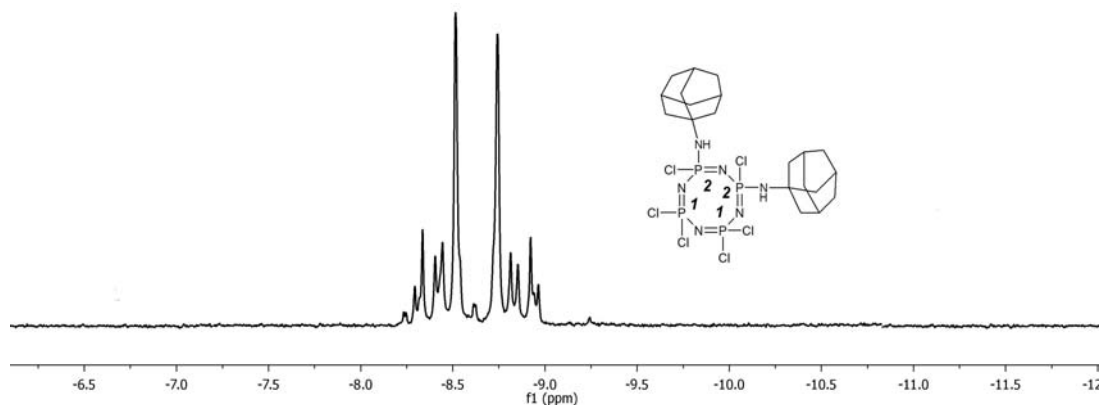
7 Bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle çözüldü ve Ad- NH_2 'nin fosfazen halkasına 2-*trans*-6 pozisyonunda bağlandığı gözlemlendi (Şekil 5.4). Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu elde edilen veriler Ek 4'de verilmiştir.



Şekil 5.4. (7) Bileşiğinin tek- kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı

Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298 K'de CDCl_3 'de alınan 8 bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AA'BB' spin sisteminde olup, $\delta=-8.37$ ppm deki pikler 1 nolu fosfor atomlarına, $\delta=-8.86$ ppm'de ki pikler 2

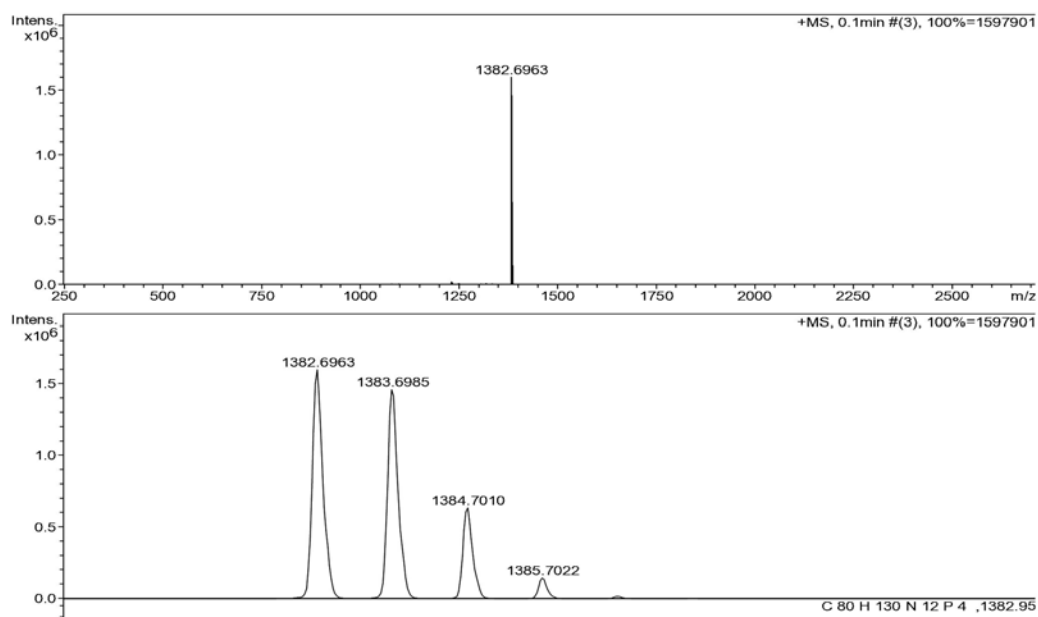
nolu fosfor atomlarına aittir ($^2J_{PA-PB} = 45.9$ Hz, $^2J_{PA-PA'} = 23.0$ Hz, $^2J_{PB-PB'} = 22.8$ Hz) (Spektrum 5.14).



Spektrum 5.14. (8) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

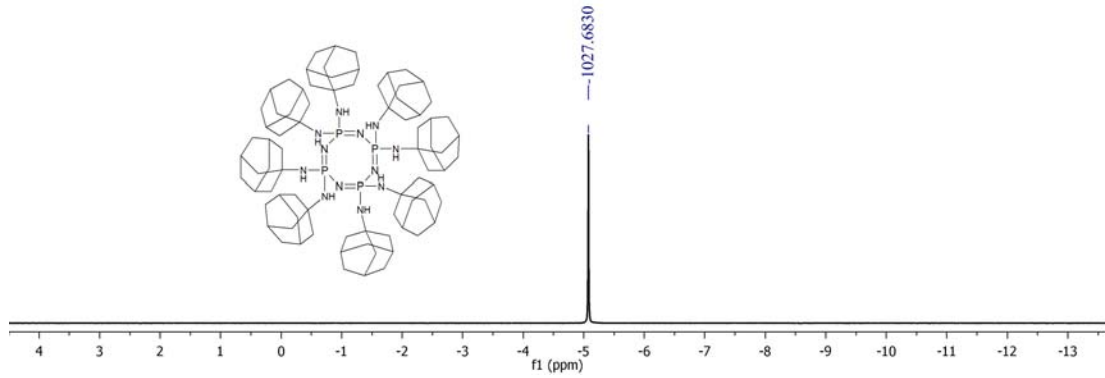
5.1.6. (9) Bileşiğinin Yapı Analizi

9 Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, molekül iyon piki 1382.69 m/z olarak gözlenmektedir (Spektrum 5.15).



Spektrum 5.15. (9) Bileşiğinin kütle spektrumu

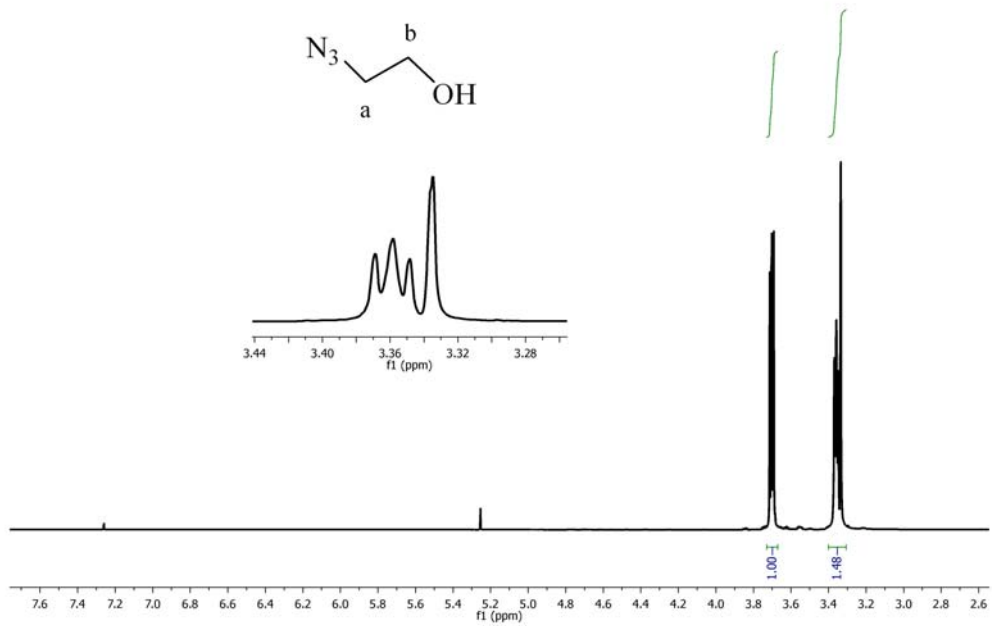
Dış referans olarak % 85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298 K ve CDCl_3 'de alınan **9** bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_4 spin sistemindedir. $\delta = -5.08$ ppm'de eşdeğer fosfor atomlarına ait tek pik görülmektedir (Spektrum 5.16).



Spektrum 5.16. (9) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

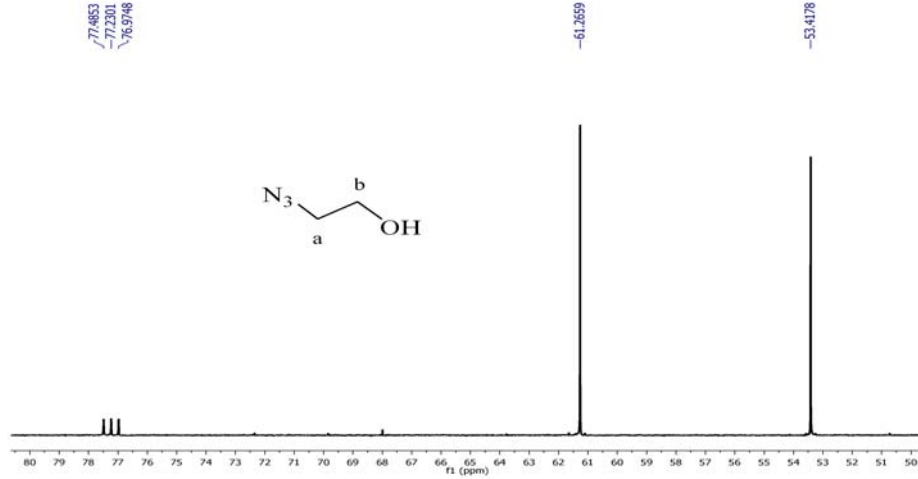
5.1.7. (10) Bileşiğinin Yapı Analizi

10 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve iç referans TMS), $\delta=3.36$ ppm' de a karbonunun $-\text{CH}_2$ protonları rezonansa gelmiştir ve komşu CH_2 protonlarından dolayı üçe yarılmıştır. $\delta=3.72$ ppm' de b karbonuna ait CH_2 protonu görülmektedir ve çoklu yarılmıştır. $\delta=3.33$ ppm' de $-\text{OH}$ protonuna ait pik görülmektedir. İntegral değerleri proton sayıları ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.17) .



Spektrum 5.17. (10) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

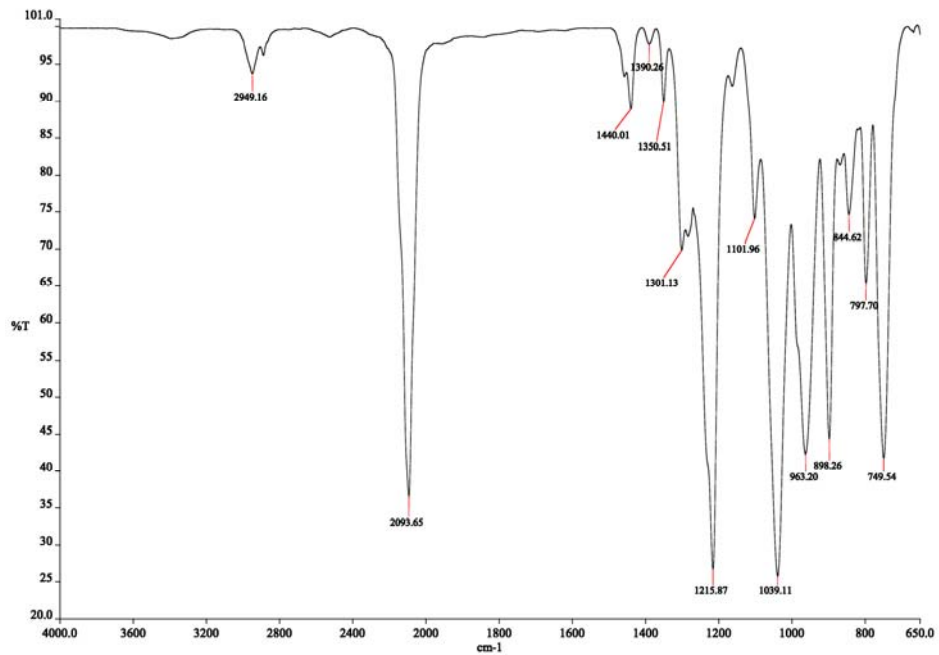
10 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve iç referans TMS), $\delta=53.4$ ppm' de a karbonu rezonansa gelmiştir. $\delta=61.3$ ppm' de b karbonu ait pik görülmektedir (Spektrum 5.18).



Spektrum 5.18. (10) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

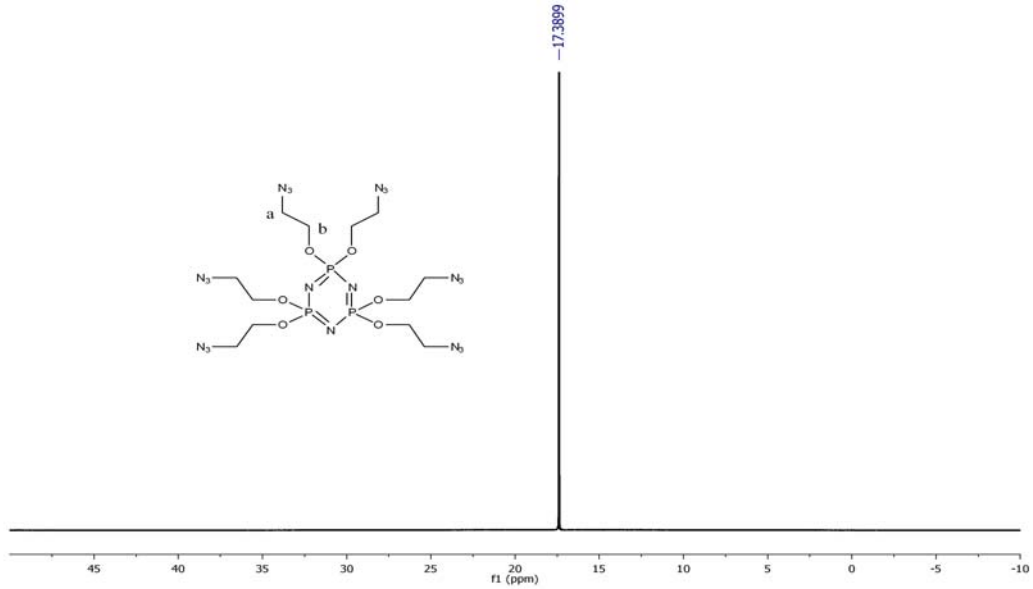
5.1.8. (11) Bileşiğinin Yapı Analizi

11 Bileşiğinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 2949 cm^{-1} 'de -CH, 2093 cm^{-1} 'de $-\text{N}_3$, 1215 cm^{-1} 'de $-\text{P}=\text{N}$, 1039 cm^{-1} 'de ise P-O-C gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.19).



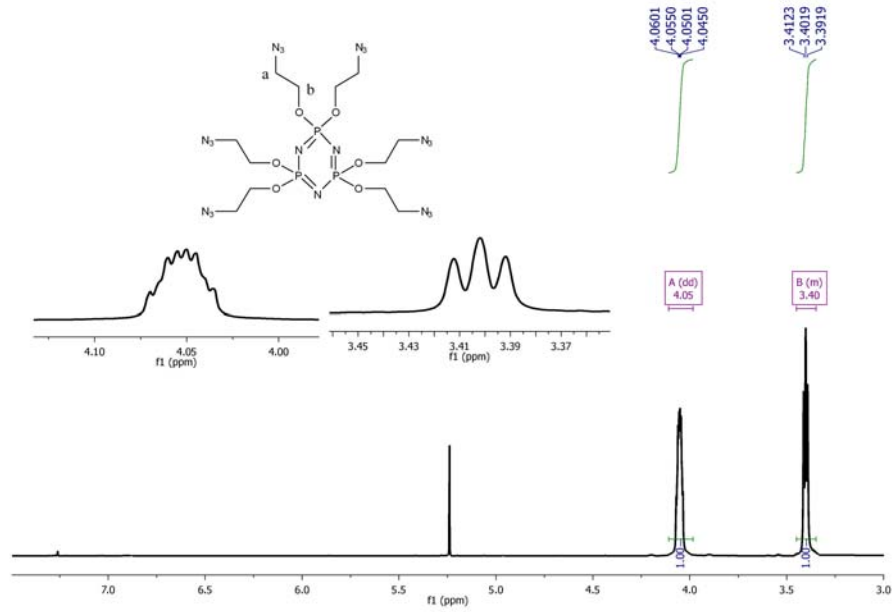
Spektrum 5.19. (11) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans % 85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_3 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = 17.39$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.20).



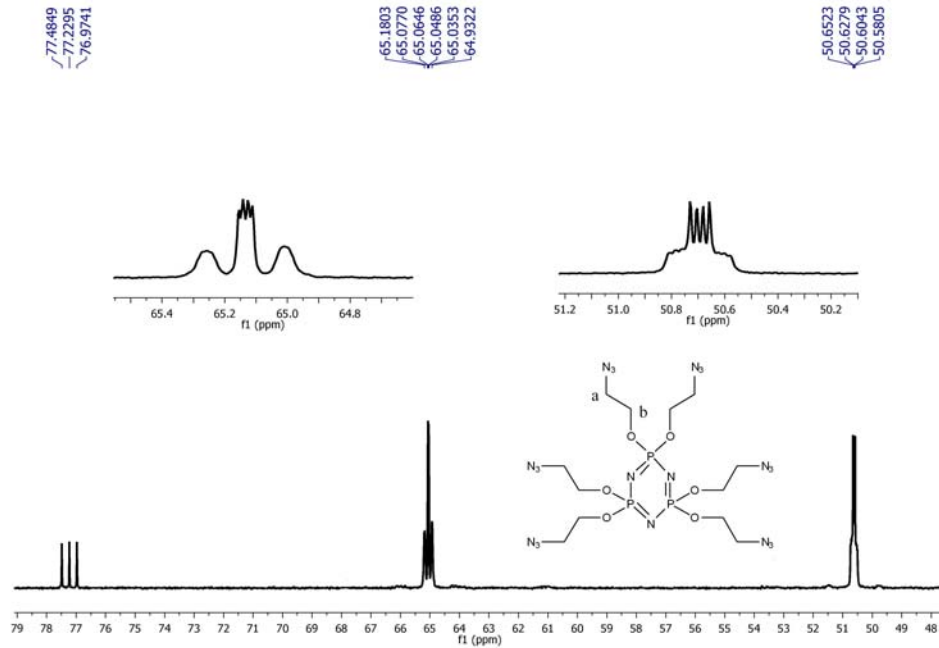
Spektrum 5.20. (11) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

11 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve iç referans TMS), $\delta = 3.40$ ppm' de a karbonunun $-\text{CH}_2$ protonları rezonansa gelmiştir ve komşu CH_2 protonlarından dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 4.05$ ppm' de b karbonuna ait CH_2 protonu görülmektedir ve komşu CH_2 ve fosfor atomundan dolayı çoklu yarılmıştır. İntegral değerleri proton sayıları ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.21) .



Spektrum 5. 21. (11) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

11 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve iç referans TMS), $\delta=50.62$ ppm de a karbonu rezonansa gelmiştir. $\delta=65.05$ ppm' de b karbonu ait pik görülmektedir. (Spektrum 5.22).

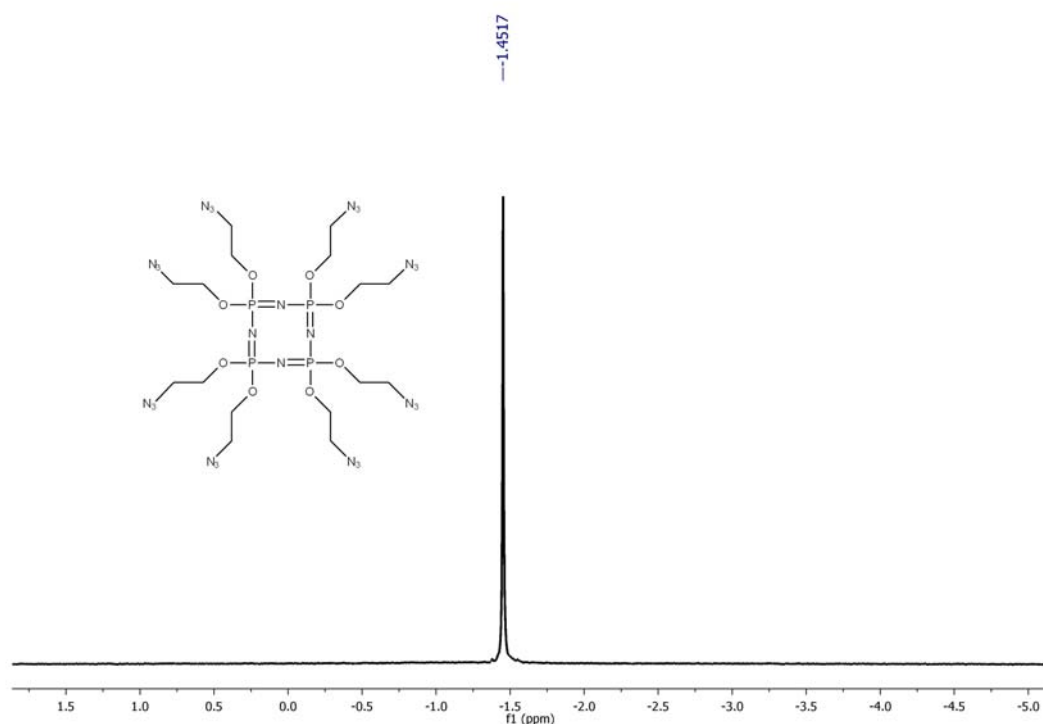


Spektrum 5.22. (11) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

5.1.9. (12) Bileşiğinin Yapı Analizi

12 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans % 85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_4 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = -1.45$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve beklenen yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.23).

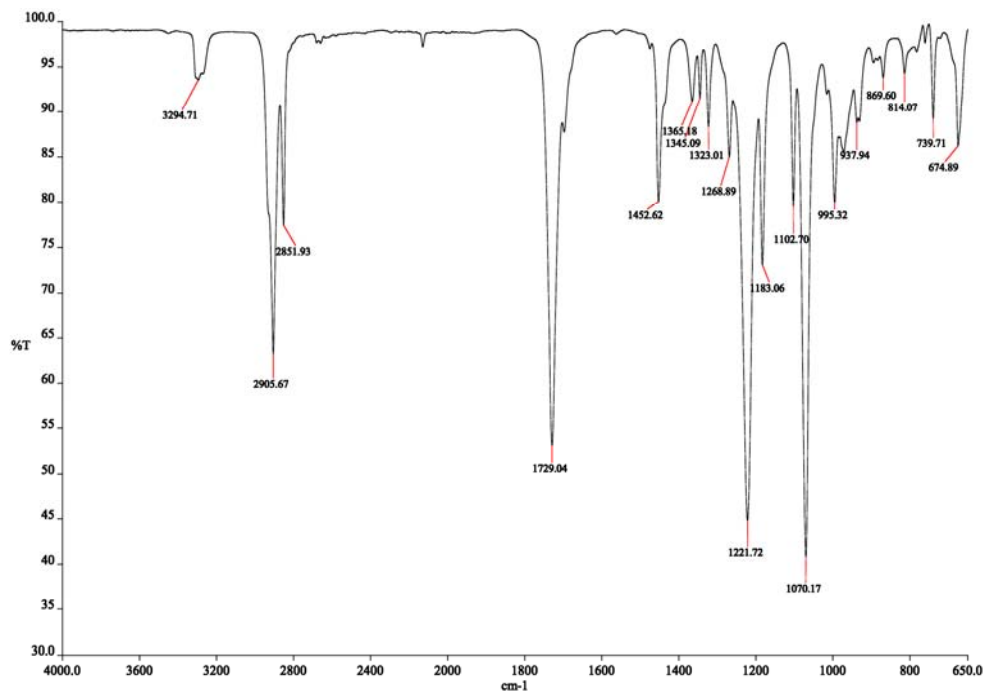
Bileşiğin FT-IR, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu **11** bileşiğinin spektrumları ile benzer olduğundan burada tekrar verilmedi.



Spektrum 5.23. (12) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

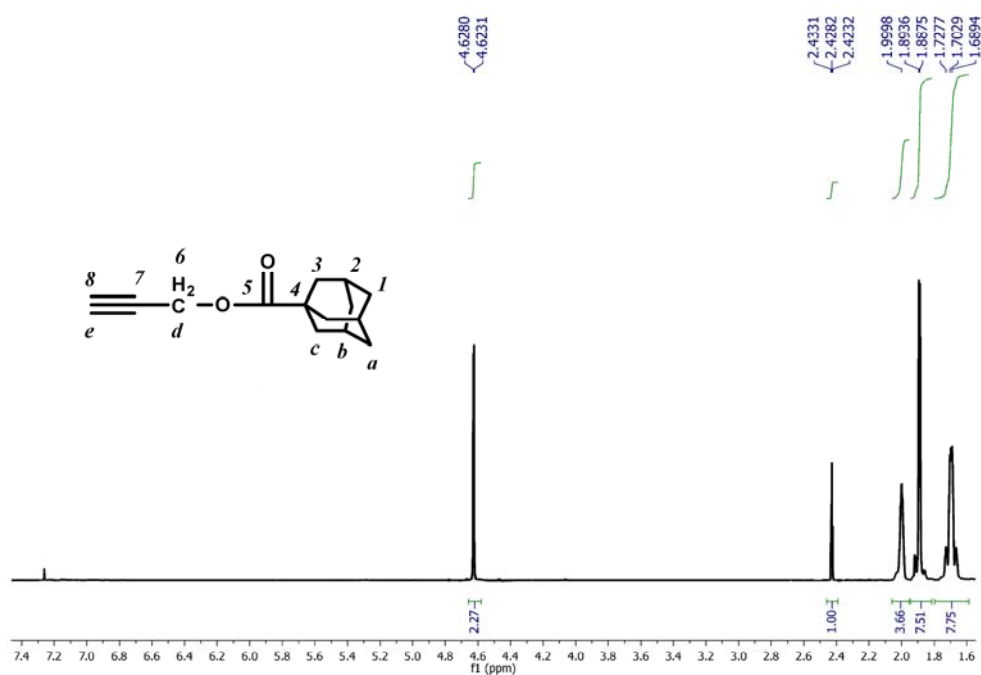
5.1.10. (13) Bileşiğinin Yapı Analizi

13 Bileşiğinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3294 cm^{-1} 'de $\text{C}\equiv\text{CH}$, 2905 , 2851 cm^{-1} 'de -CH , 1729 cm^{-1} 'de ise -C=O gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.24).



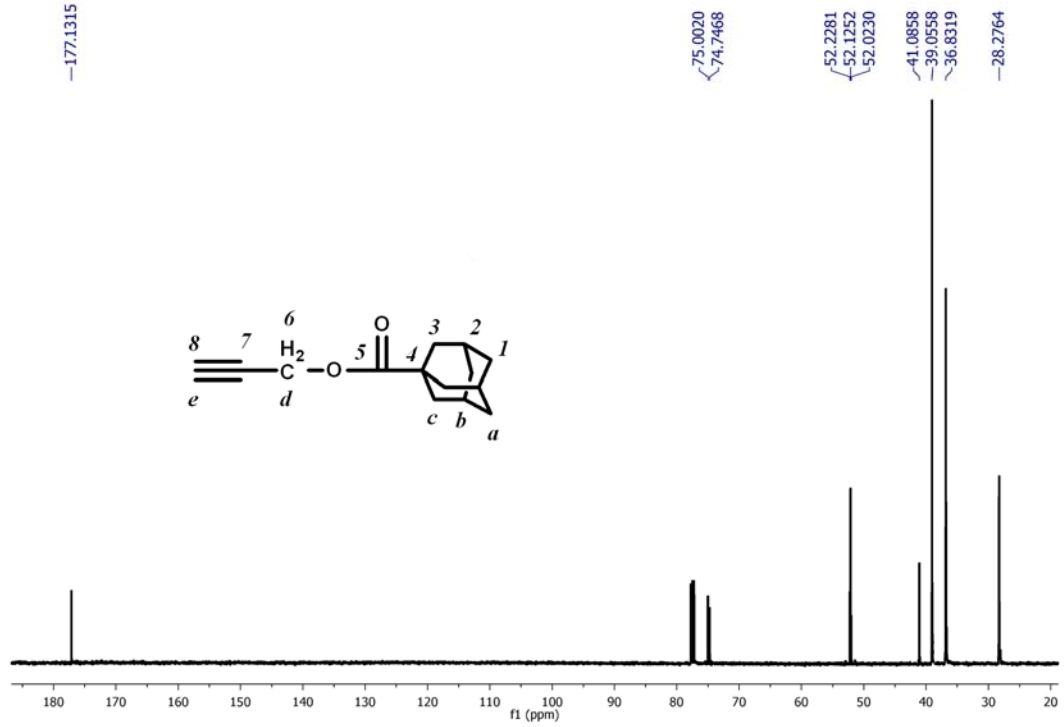
Spektrum 5.24. (13) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

13 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 4.63 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, H_d), 2.43 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H, H_e), 2.00 (s, 3H, H_b), 1.89 (d, $J = 3.0$ Hz, 6H, H_c), 1.70 (q, $J = 12.2$ Hz, 6H, H_a) protonları rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri proton sayıları ile uyumludur (Spektrum 5.25) .



Spektrum 5.25. (13) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

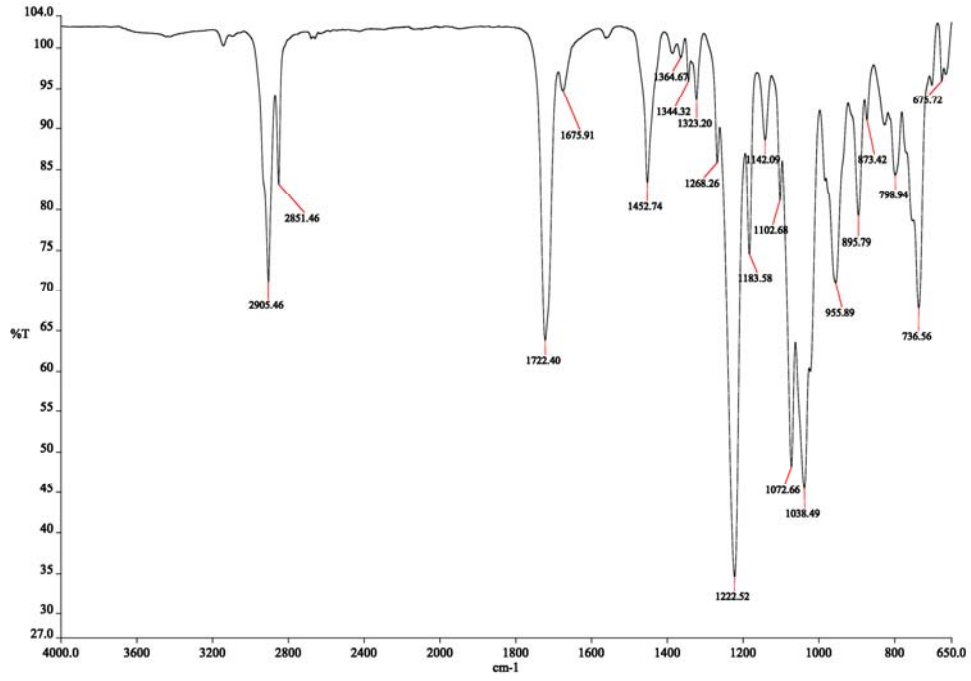
13 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 177.13 (s, C^5), 75.00 (s, C^7), 74.75 (s, C^8), 52.13 (t, $J = 12.9$ Hz, C^6), 41.09 (s, C^4), 39.06 (s, C^3), 36.83 (s, C^1), 28.28 (s, C^2) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.26).



Spektrum 5.26. (13) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

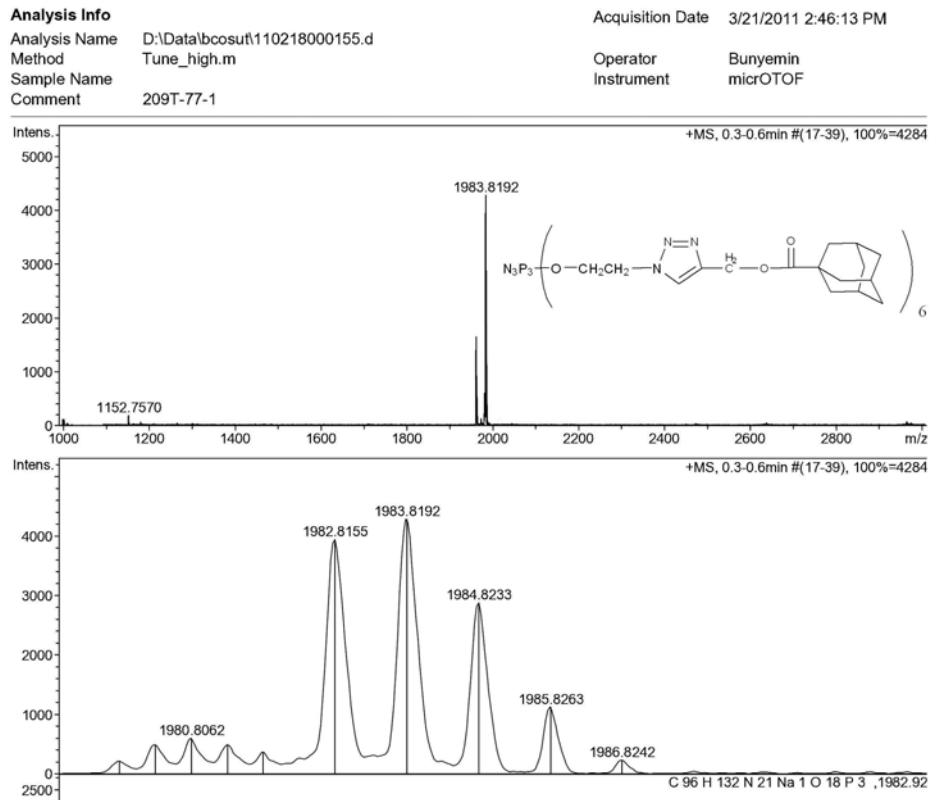
5.1.11. (14) Bileşiğinin Yapı Analizi

14 Bileşiğinin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 2905, 2851 cm^{-1} 'de $-\text{CH}$, 1722 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{O}$, 1452 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{C}$, 1222, 1183 cm^{-1} 'de $-\text{P}=\text{N}$, 1072 cm^{-1} 'de $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$, 1038, 955 cm^{-1} 'de ise $-\text{P}-\text{O}-\text{C}$ gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.27).



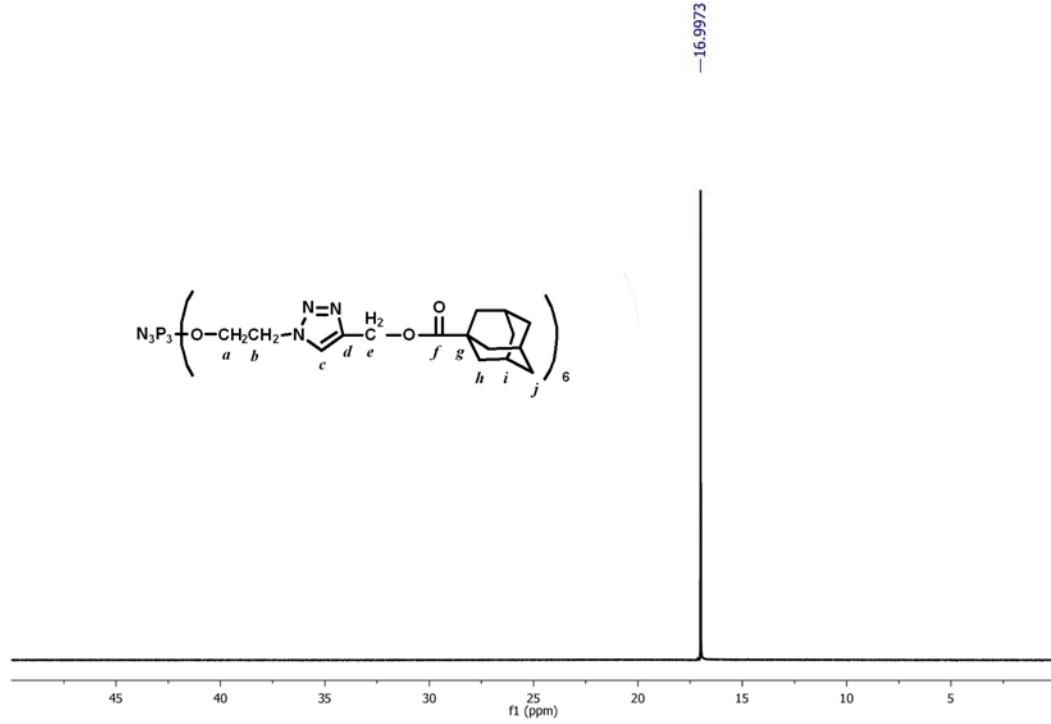
Spektrum 5.27. (14) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

14 Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyon piki ($M+Na$) (Hesaplanan: 1961.1) 1983.81 m/z 'de gözlenmektedir (Spektrum 5.28).



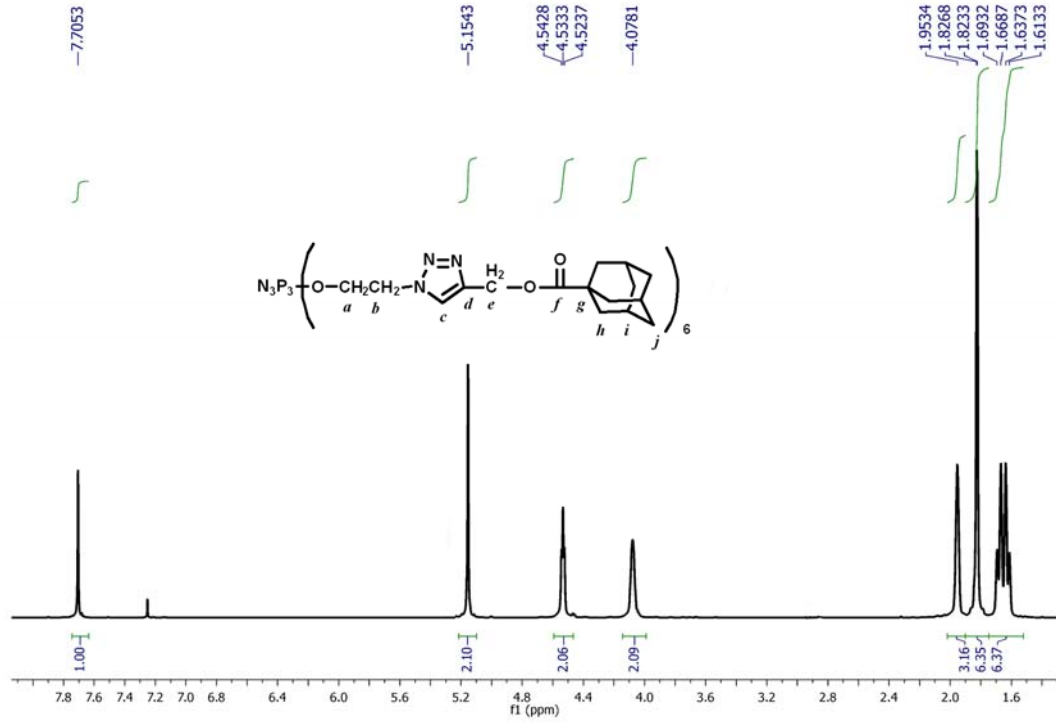
Spektrum 5.28. (14) Bileşiğinin kütle spektrumu

14 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_3 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = 16.99$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.29).



Spektrum 5.29. (14) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

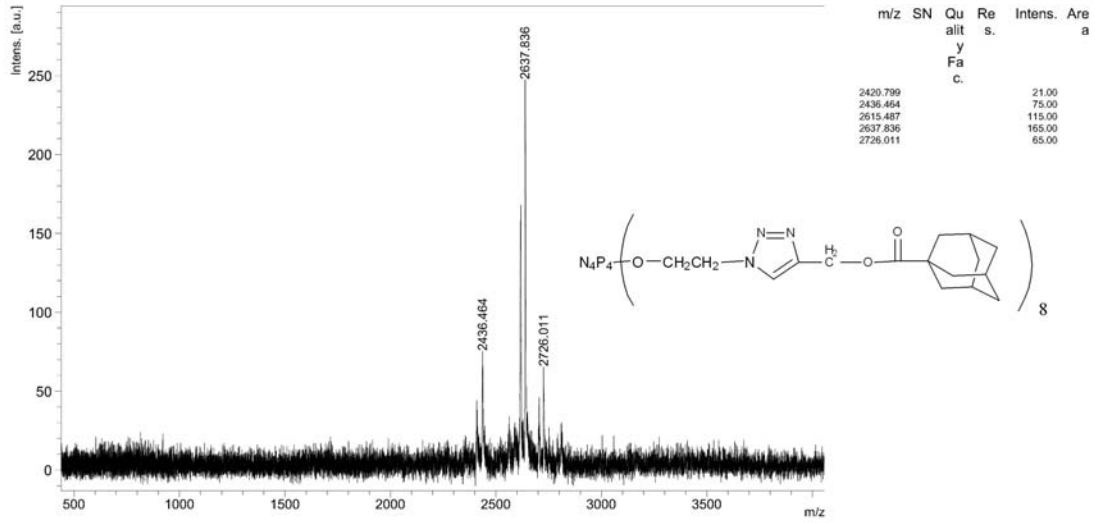
14 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 7.71 (s, 1H, H_c), 5.15 (s, 2H, H_e), 4.53 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_a), 4.08 (br, m, 2H, H_b), 1.95 (br, s, 3H, H_i), 1.83 (d, $J = 1.7$ Hz, 6H, H_h), 1.65 (dd, $J = 27.8, 12.1$ Hz, 6H, H_j) protonları rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri proton sayıları ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.30) .



Spektrum 5.30. (14) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu

14 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ¹³C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ, ppm) 177.65 (s, C^f), 143.62 (s, C^d), 124.84 (s, C^c), 64.43 (s, C^a), 57.56 (s, C^e), 50.16 (s, C^b), 40.84 (s, C^g), 38.89 (s, C^h), 36.56 (s, C^j), 28.01 (s, Cⁱ) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.31).

209T-79-1_DHB



Date of Acquisition 2011-05-09T16:00:35.000

File Name D:\Data\bcosut\209T-79-1_DHB\0_F3\1

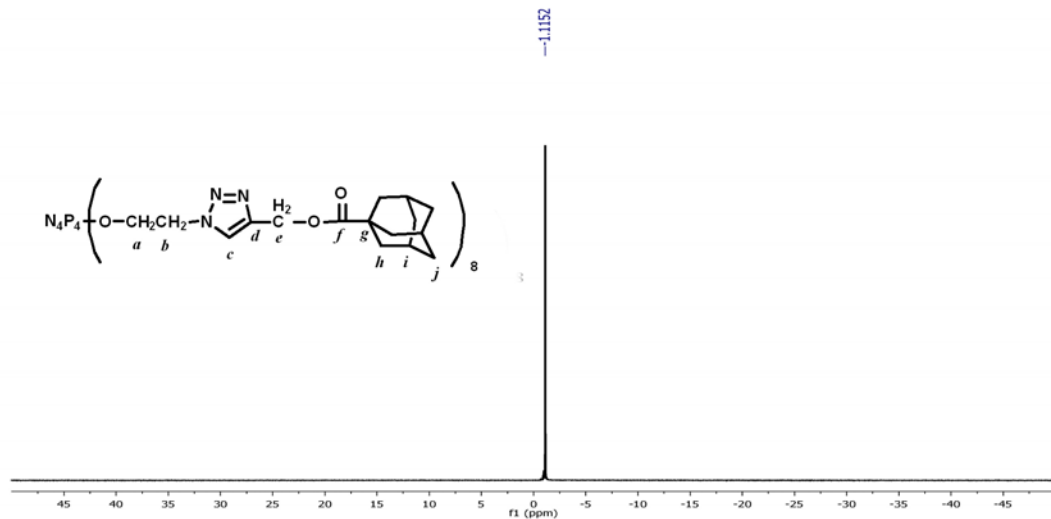
 Performed by
 Date / Sign

 Viewed by
 Date / Sign

 BRUKER
 DALTONICS®
 printed: 5/9/2011 4:02:18 PM

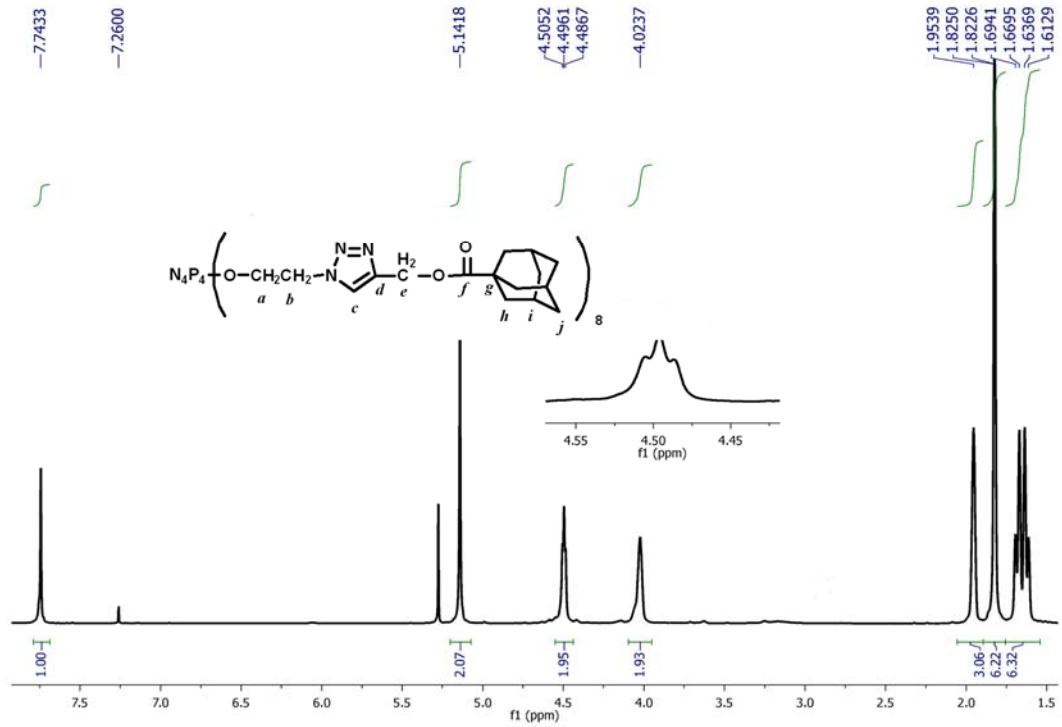
Spektrum 5.32. (15) bileşiğinin kütle spektrumu

15 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_4 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = -1.12$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.33).



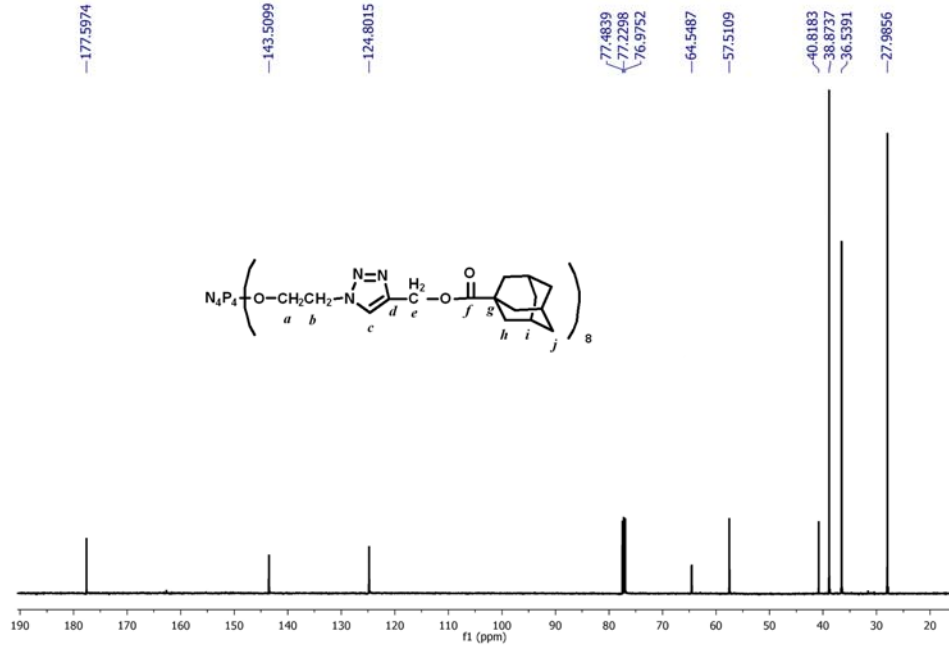
Spektrum 5.33. (15) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

15 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 7.74 (s, 1H, H_c), 5.14 (s, 2H, H_e), 4.50 (t, $J = 4.6$ Hz, 2H, H_a), 4.02 (br, m, 2H, H_b), 1.95 (br, s, 3H, H_i), 1.82 (d, $J = 1.2$ Hz, 6H, H_h), 1.65 (dd, $J = 28.5, 12.1$ Hz, 6H, H_j) protonlar rezonansa gelmiştir. İntegral değerleri proton sayıları ile uyumludur ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.34).



Spektrum 5.34. (15) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

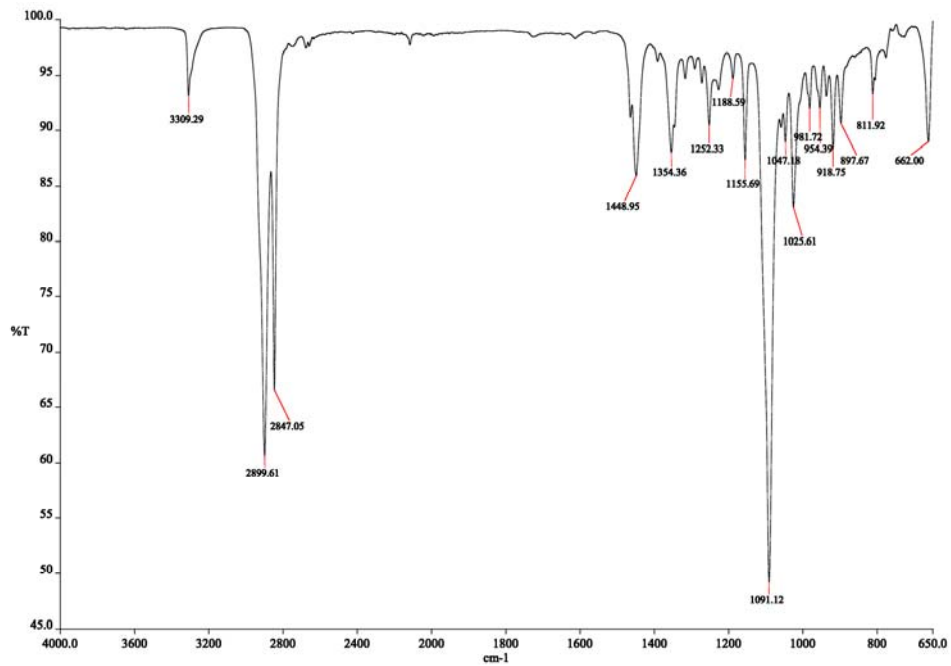
15 Bileşiğinin protonlar ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 177.60 (s, C^f), 143.51 (s, C^d), 124.80 (s, C^c), 64.55 (s, C^a), 57.51 (s, C^e), 50.28 (s, C^b), 40.82 (s, C^g), 38.87 (s, C^h), 36.54 (s, C^j), 27.99 (s, C^i) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.35).



Spektrum 5.35. (15) Bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu

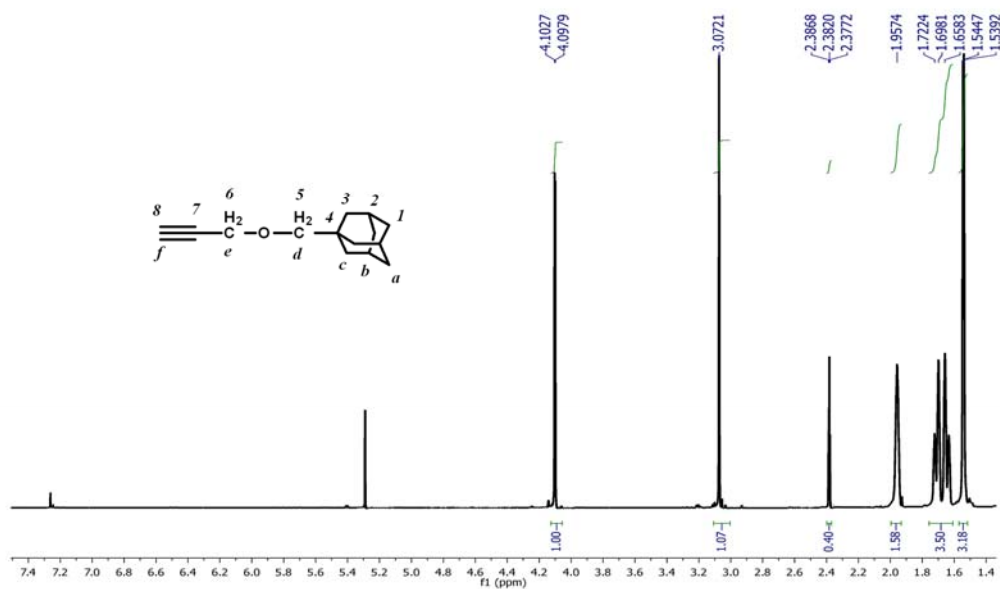
5.1.13. (16) Bileşiğinin Yapı Analizi

16 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm⁻¹) spektrumu incelendiğinde 3309 cm⁻¹'de -C≡CH, 2899, 2847 cm⁻¹'de -CH, 1155 cm⁻¹'de ise -C-O gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.36).



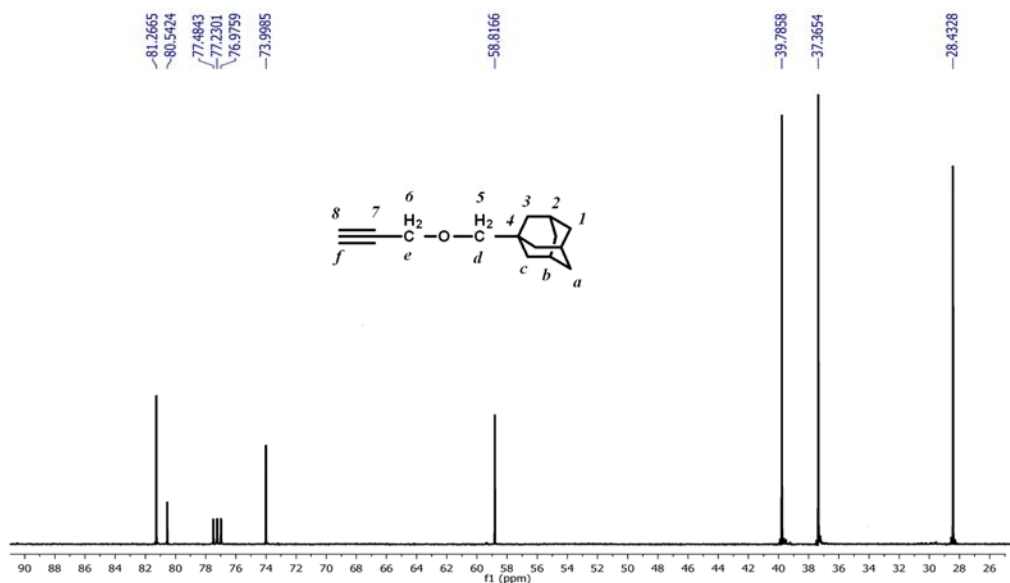
Spektrum 5.36. (16) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

16 Bileşiğinin ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 4.10 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, H_e), 3.07 (s, 2H, H_d), 2.38 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, H_f), 1.96 (s, 3H, H_b), 1.68 (dd, $J = 32.1, 12.1$ Hz, 6H, H_a), 1.54 (d, $J = 2.8$ Hz, 6H, H_c) protonlar rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.37).



Spektrum 5.37. (16) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

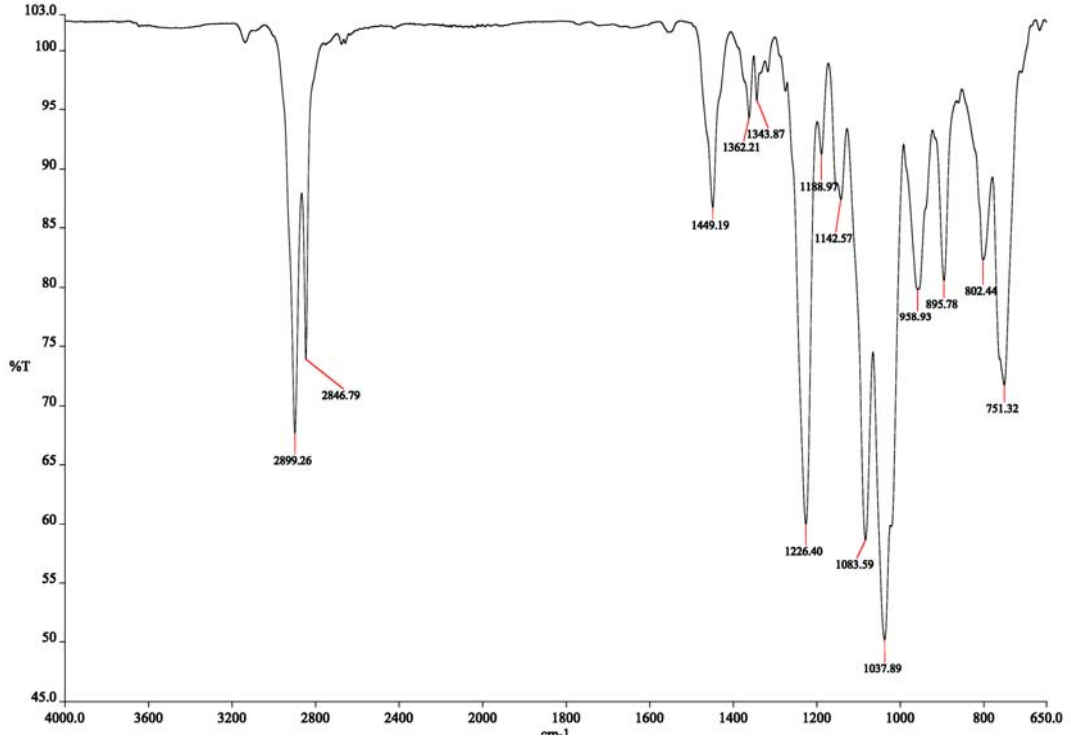
16 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 81.27 (s, C^5), 80.54 (s, C^7), 74.00 (s, C^8), 58.82 (s, C^6), 39.79 (s, C^3), 37.37 (s, C^1), 34.00 (s, C^4), 28.43 (s, C^2) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.38).



Spektrum 5.38. (16) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

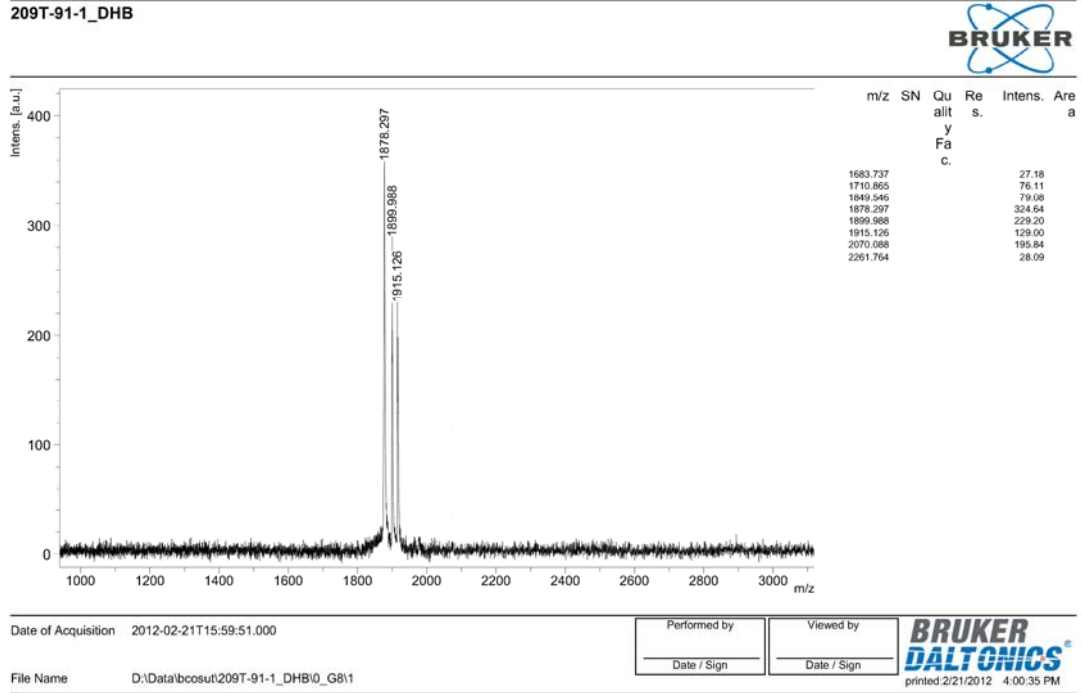
5.1.14. (17) Bileşiğinin Yapı Analizi

17 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 2899, 2846 cm^{-1} 'de -CH, 1449 cm^{-1} 'de -C=C, 1362, 1226 ve 1142 cm^{-1} 'de -P=N, 1083 cm^{-1} 'de -C-O-C, 1037, 958 cm^{-1} 'de ise -P-O-C gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.39).



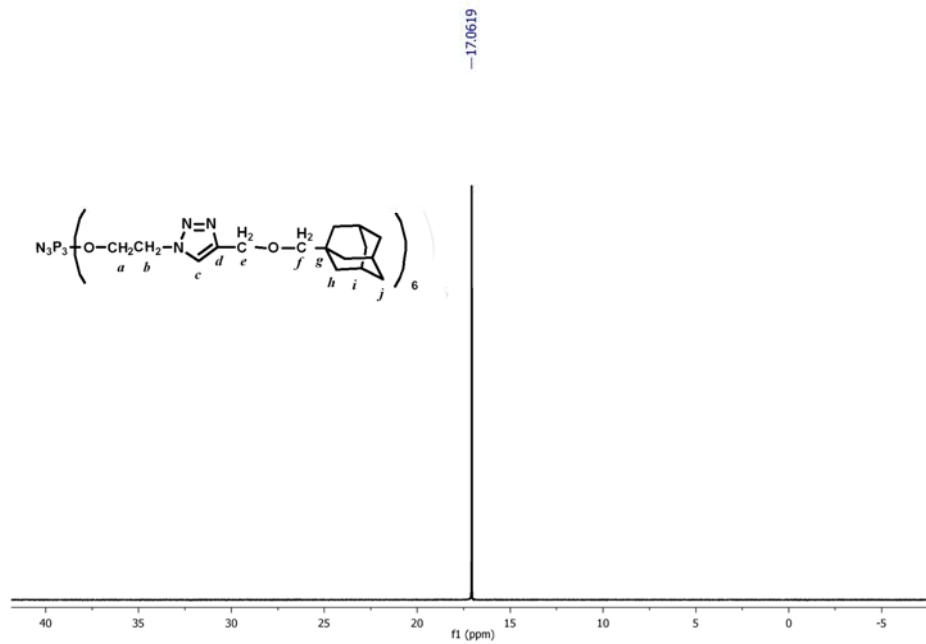
Spektrum 5.39. (17) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Bileşik 17'e ait MALDI yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.40) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 1878.29$ m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ($[M]^+ = 1877.23$ m/z) uyumluluk göstermektedir.



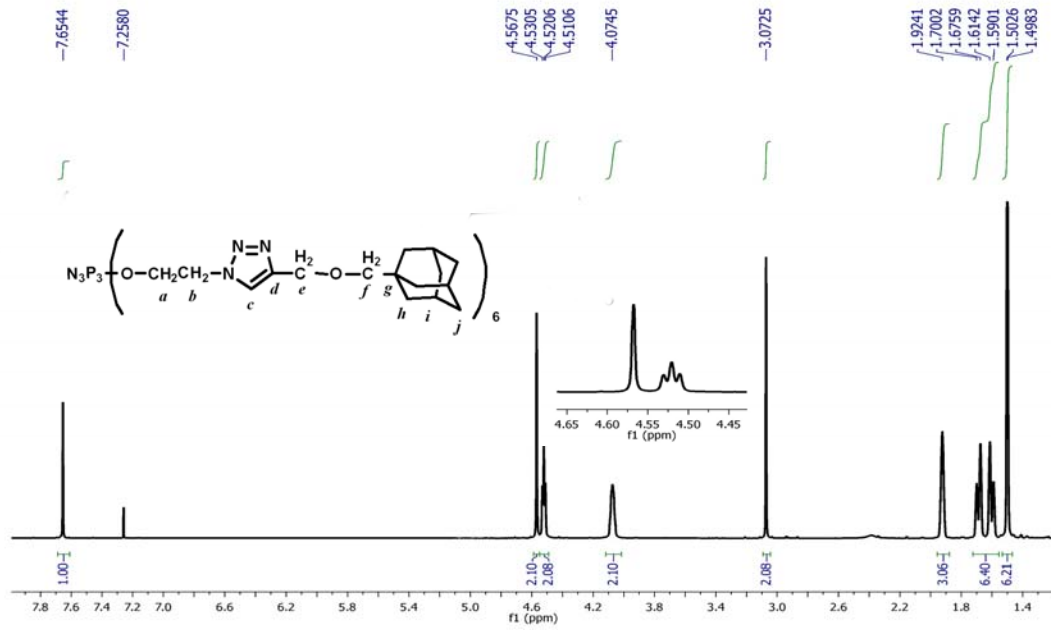
Spektrum 5.40. (17) Bileşiğinin kütle spektrumu

17 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_3 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = 17.06$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.41).



Spektrum 5.41. (17) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

17 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 7.65 (s, 1H, H_c), 4.57 (s, 2H, H_e), 4.52 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H, H_a), 4.07 (br, m, 2H, H_b), 3.07 (s, 2H, H_f), 1.92 (br, s, 3H, H_i), 1.65 (dd, $J = 42.9, 12.1$ Hz, 6H, H_j), 1.50 (d, $J = 2.2$ Hz, 6H, H_h) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.42).



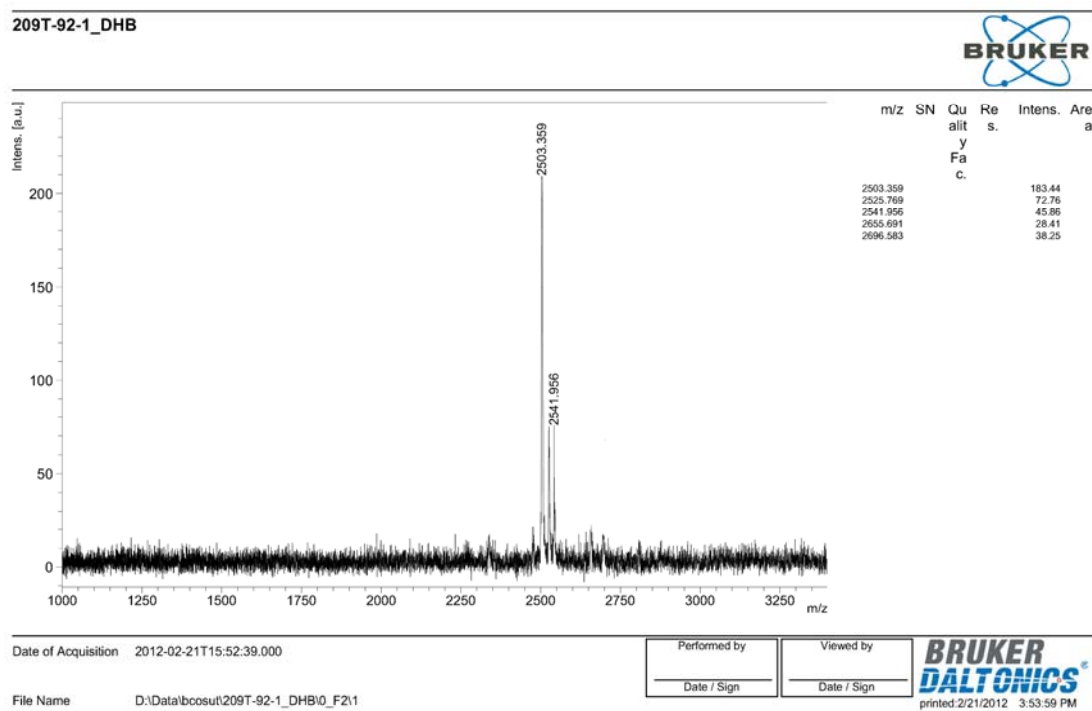
Spektrum 5.42. (**17**) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

17 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 146.02 (s, C^d), 123.71 (s, C^c), 82.03 (s, C^f), 65.28 (s, C^e), 64.47 (s, C^b), 50.14 (s, C^a), 39.84 (s, C^h), 37.34 (s, C^j), 37.26 (s, C^g), 28.39 (s, C^i) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.43).

5.1.15. (18) Bileşiğinin Yapı Analizi

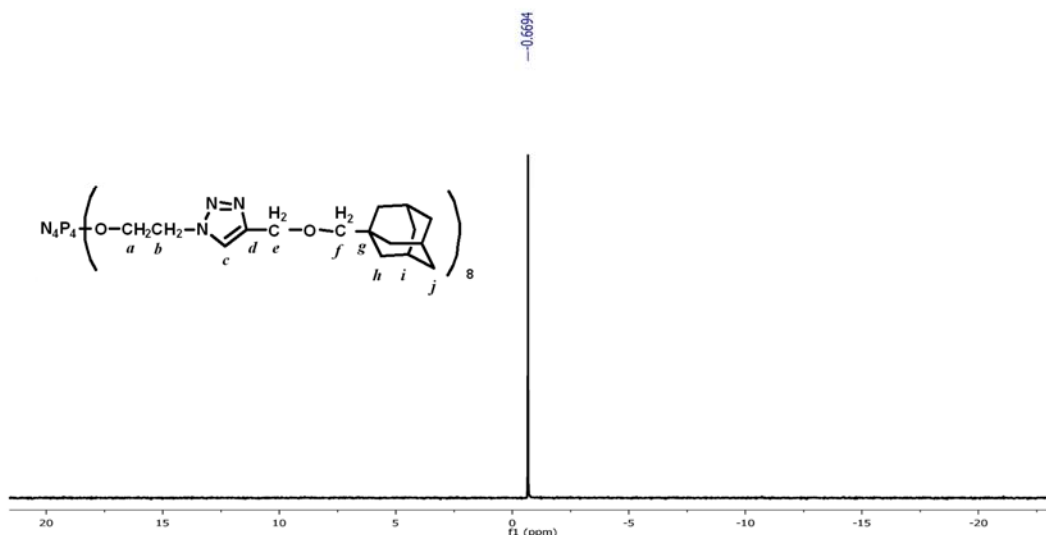
18 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 2898, 2846 cm^{-1} 'de -CH, 1449 cm^{-1} 'de -C=C, 1316, 1224 ve 1142 cm^{-1} 'de -P=N, 1084, 1040 cm^{-1} 'de -C-O-C, 952 cm^{-1} 'de ise -P-O-C gerilmelerine ait pikler görülmektedir.

Bileşik **18**'e ait MALDI yöntemi ile DHB matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.45) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M+H]=2503.36$ m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ($[M]^+=2502.9$ m/z) uyumluluk göstermektedir.



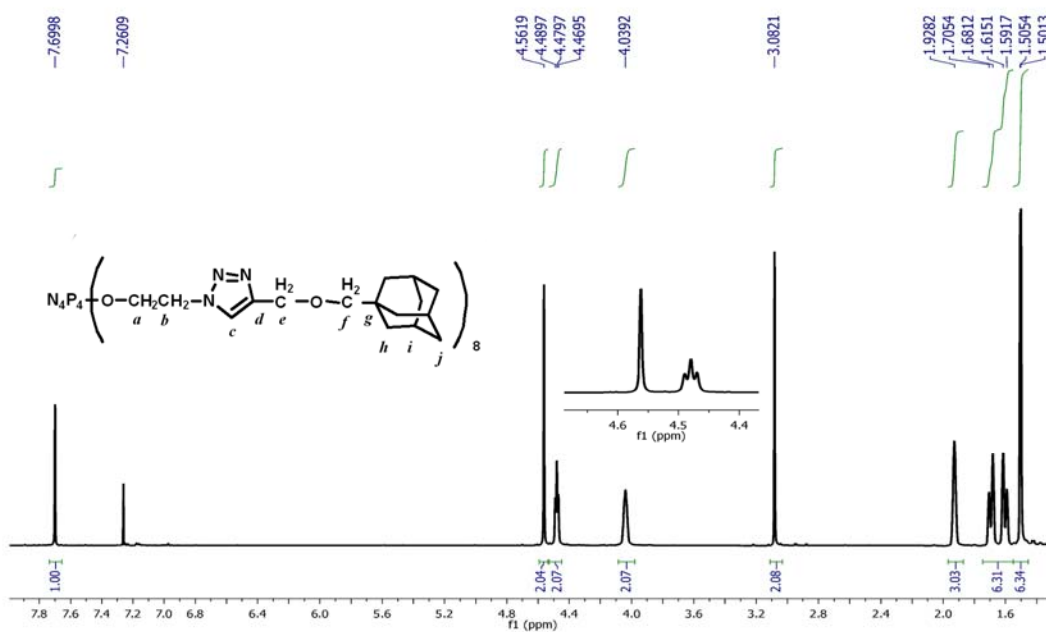
Spektrum 5.45. (18) Bileşiğinin kütle spektrumu

18 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_4 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = -0.67$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.46).



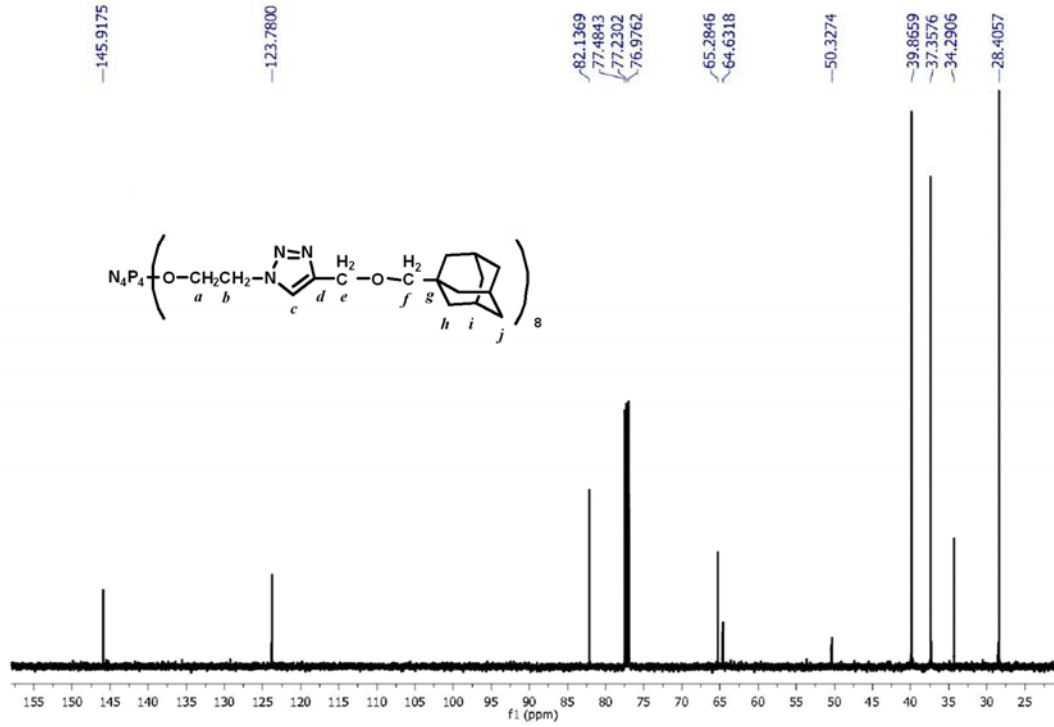
Spektrum 5.46. (18) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

18 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 7.70 (s, 1H, H_c), 4.56 (s, 2H, H_e), 4.48 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H, H_a), 4.04 (br, m, 2H, H_b), 3.08 (s, 2H, H_f), 1.93 (br, s, 3H, H_i), 1.65 (dd, $J = 44.9, 11.9$ Hz, 6H, H_j), 1.50 (d, $J = 2.1$ Hz, 6H, H_h) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.47).



Spektrum 5.47. (18) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

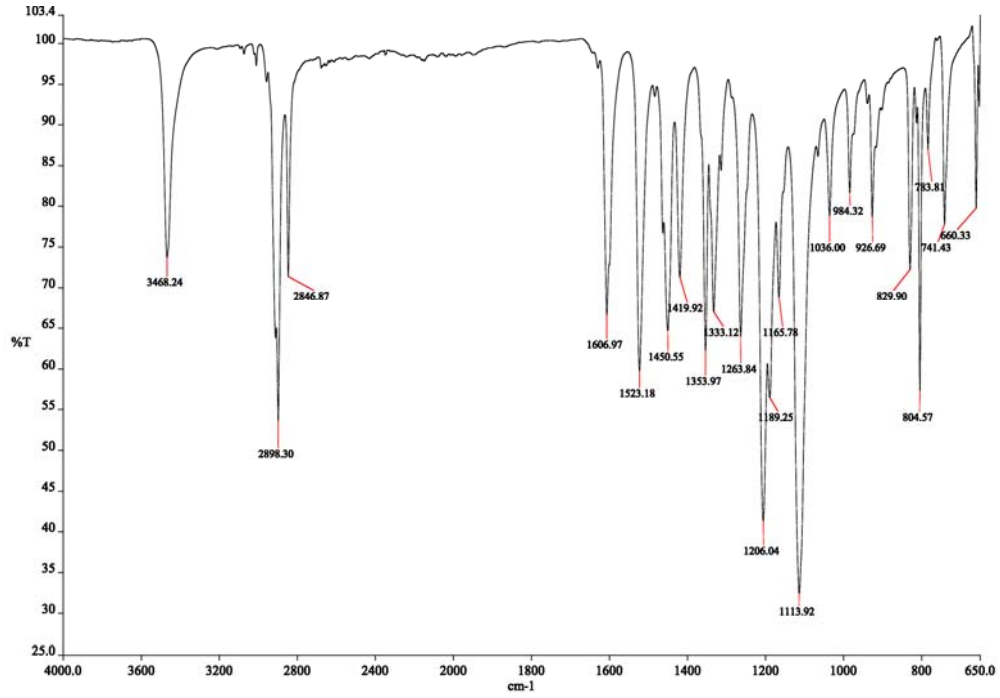
18 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 145.92 (s, C^{d}), 123.78 (s, C^{c}), 82.14 (s, C^{f}), 65.28 (s, C^{e}), 64.63 (s, C^{b}), 50.33 (s, C^{a}), 39.87 (s, C^{h}), 37.36 (s, C^{j}), 34.29 (s, C^{g}), 28.41 (s, C^{i}) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.48).



Spektrum 5.48. (18) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

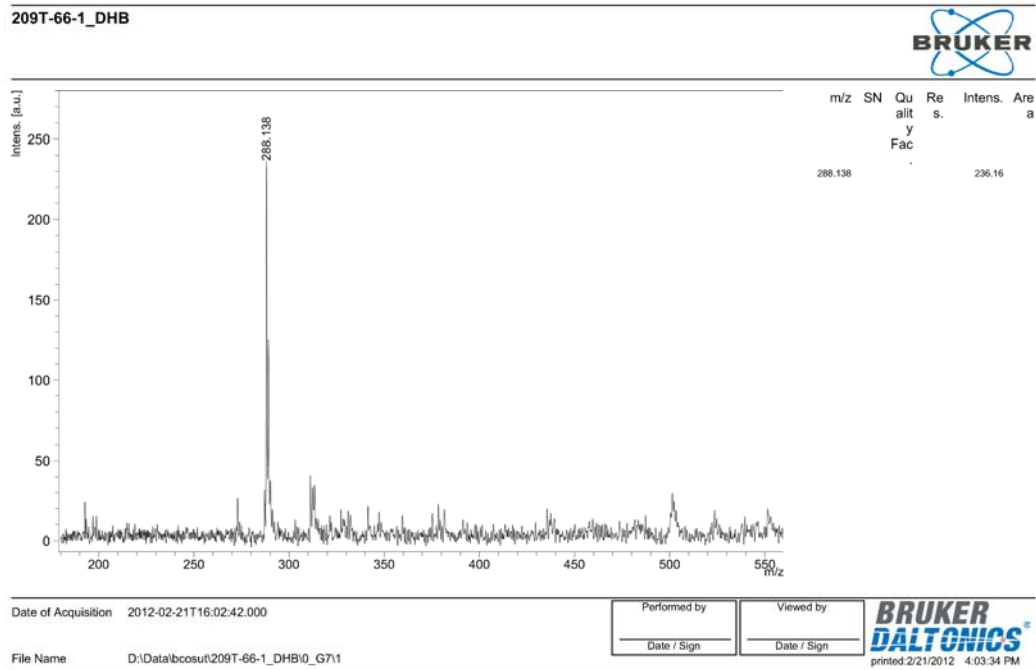
5.1.16. (19) Bileşiğinin Yapı Analizi

19 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3468 cm^{-1} 'de -OH, 3010 cm^{-1} 'de Ar-CH, 2898, 2846 cm^{-1} 'de -CH, 1606 cm^{-1} 'de Ar-C=C, 1113 cm^{-1} 'de ise -O-CH₃ gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.49).



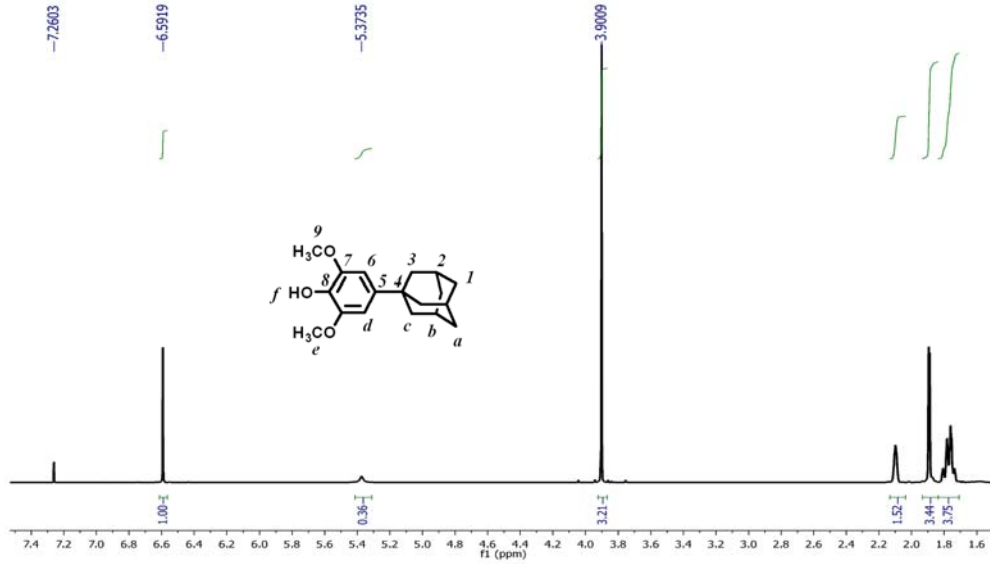
Spektrum 5.49. (19) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Bileşik **19**'e ait MALDI yöntemi ile DHB matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.50) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M]^+ = 288.14$ m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ($[M]^+ = 288.38$ m/z) uyumluluk göstermektedir.



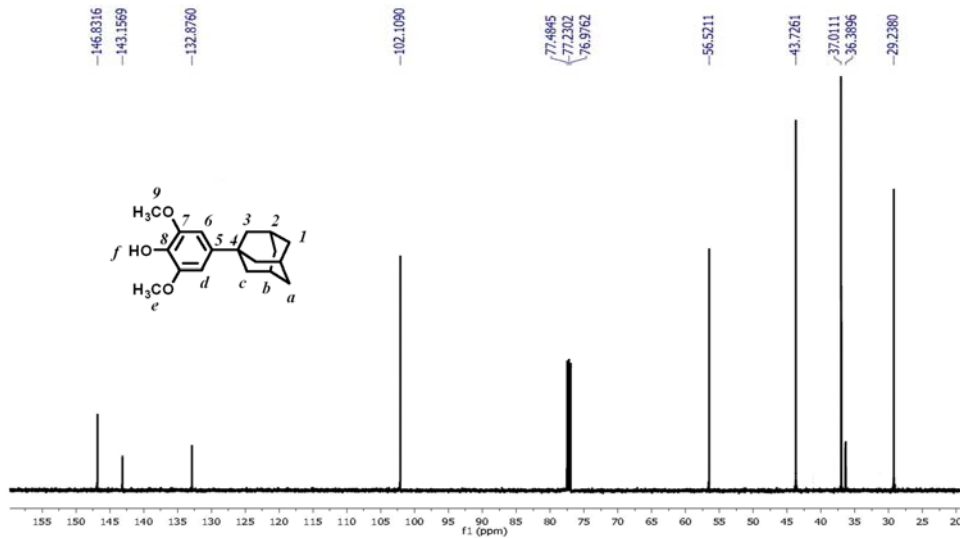
Spektrum 5.50. (19) Bileşiğinin kütle spektrumu

19 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 6.59 (s, 2H, H_d), 5.37 (s, 1H, H_f), 3.90 (s, 6H, H_e), 2.10 (s, 3H, H_b), 1.89 (t, $J = 5.0$ Hz, 6H, H_c), 1.77 (q, $J = 11.9$ Hz, 6H, H_a) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.51).



Spektrum 5.51. (19) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

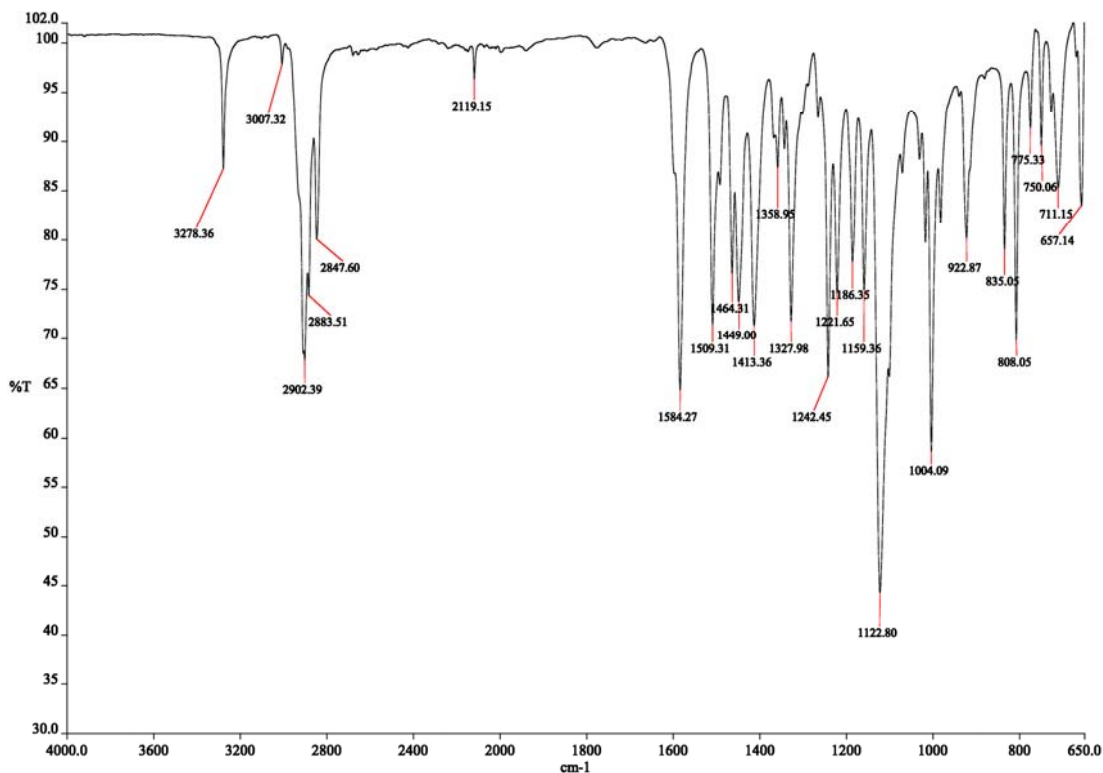
19 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 146.83 (s, C^7), 143.16 (s, C^5), 132.88 (s, C^8), 102.11 (s, C^6), 56.52 (s, C^9), 43.73 (s, C^3), 37.01 (s, C^1), 36.39 (s, C^4), 29.24 (s, C^2) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.52).



Spektrum 5.52. (19) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

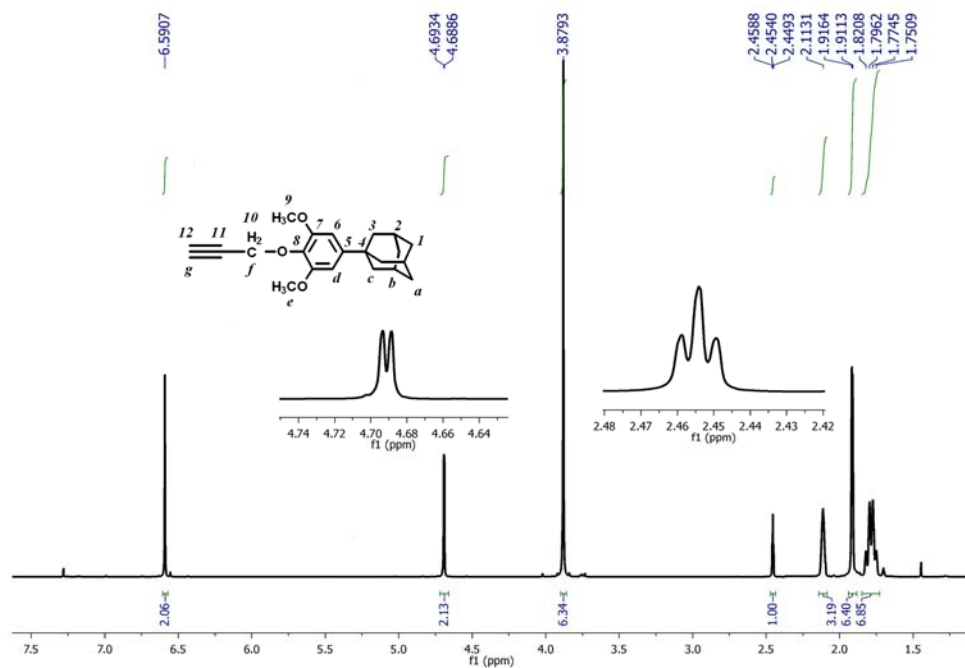
5.1.17. (20) Bileşiğinin Yapı Analizi

20 numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3278 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{CH}$, 3007 cm^{-1} 'de $\text{Ar}-\text{CH}$, 2902 , 2847 cm^{-1} 'de $-\text{CH}$, 1122 cm^{-1} 'de ise $-\text{O}-\text{CH}_3$ gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.53).



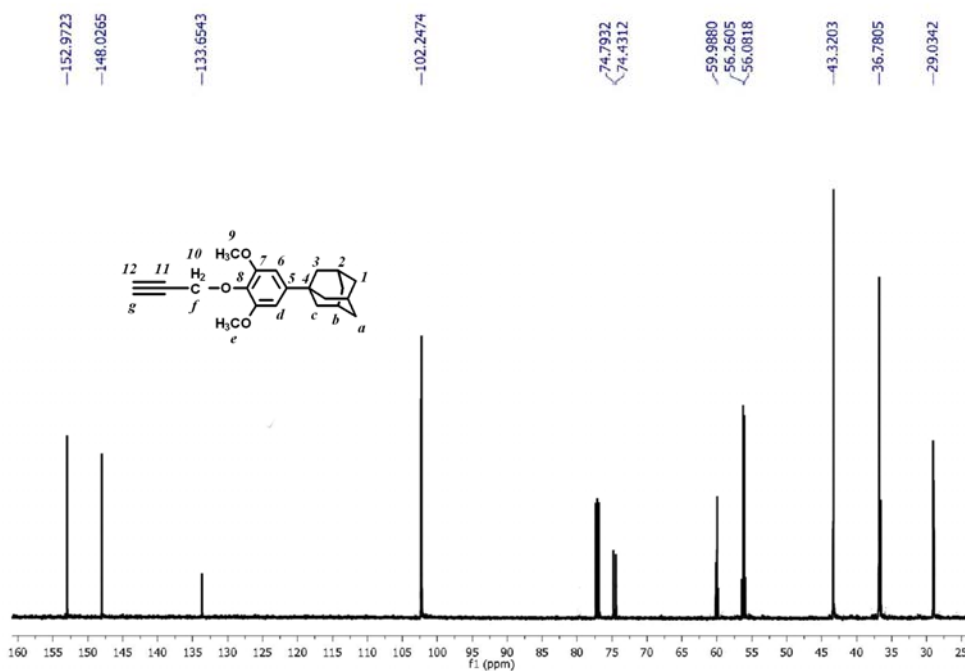
Spektrum 5.53. (20) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

20 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (500 MHz , CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 6.59 (s, 2H , H_d), 4.69 (d, $J = 2.4\text{ Hz}$, 2H , H_f), 3.88 (s, 6H , H_e), 2.45 (t, $J = 2.4\text{ Hz}$, 1H , H_g), 2.11 (s, 3H , H_b), 1.91 (d, $J = 2.6\text{ Hz}$, 6H , H_c), 1.79 (q, $J = 12.0\text{ Hz}$, 6H , H_a) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.54).



Spektrum 5.54. (20) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

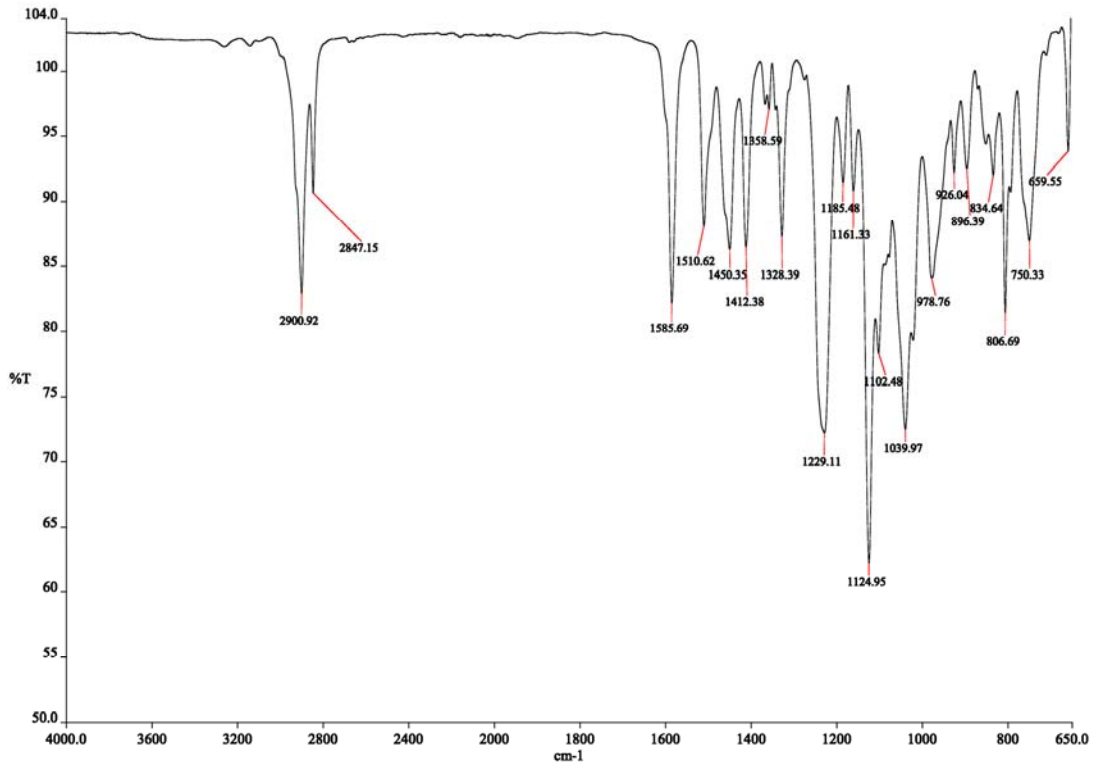
20 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl₃, 25 °C, δ , ppm) 152.97 (s, C⁷), 148.03 (s, C⁵), 133.65 (s, C⁸), 102.25 (s, C⁶), 79.75 (d, $J = 9.1$ Hz, C¹¹), 74.61 (d, $J = 45.5$ Hz, C¹²), 59.99 (t, $J = 21.2$ Hz, C¹⁰), 56.17 (m, C⁹), 43.32 (s, C³), 36.78 (s, C¹), 36.50 (s, C⁴), 29.03 (s, C²) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.55).



Spektrum 5.55. (20) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

5.1.18. (21) Bileşiğinin Yapı Analizi

21 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3146 cm^{-1} 'de Ar C-H, 2900 , 2847 cm^{-1} 'de -CH, 1585 , 1510 cm^{-1} 'de -C=C, 1328 , 1229 ve 1124 cm^{-1} 'de -P=N, 1039 cm^{-1} 'de -C-O-C, 978 cm^{-1} 'de ise -P-O-C gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.56).



Spektrum 5.56. (21) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

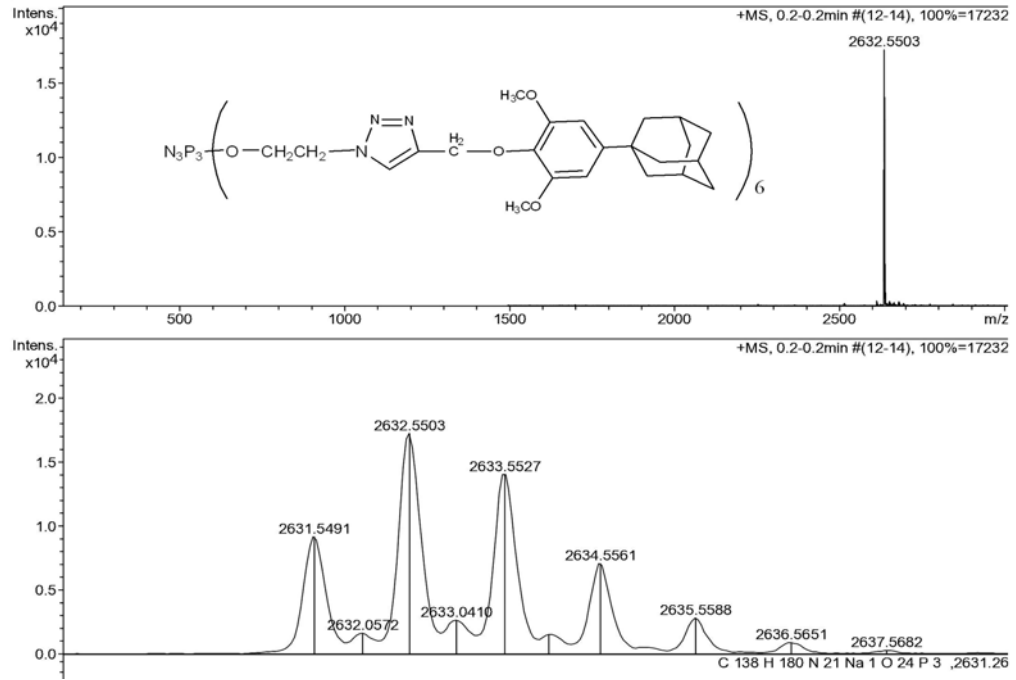
21 Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyon piki ($\text{M}+\text{Na}$) (Hesaplanan: 2609.94) 2632.55 m/z 'de, gözlenmektedir (Spektrum 5.57).

Analysis Info

Analysis Name D:\Data\bcosut\110218000005.d
 Method Tune_high.m
 Sample Name
 Comment 209_T_75-1

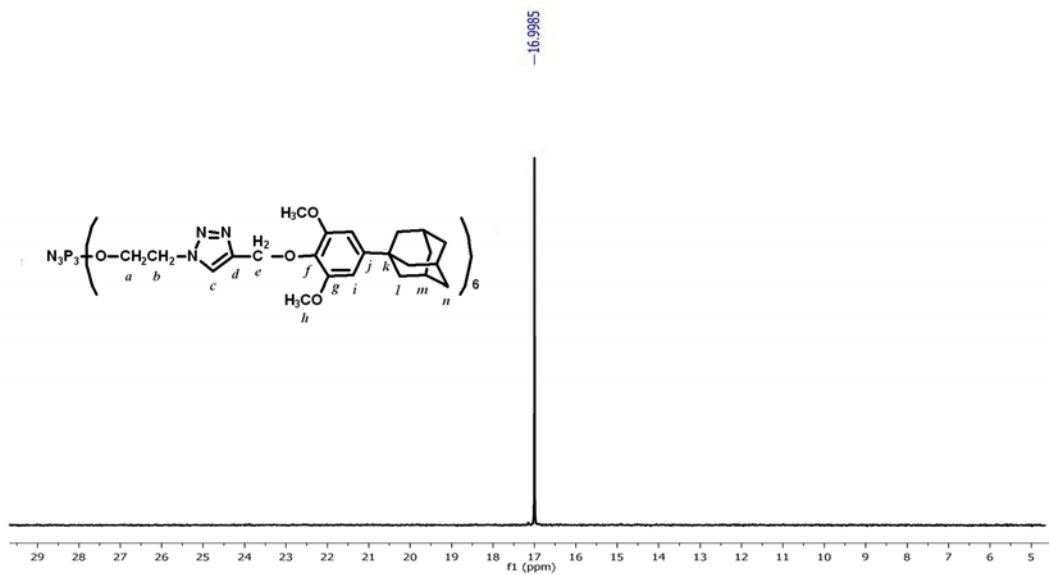
Acquisition Date 2/18/2011 2:14:21 PM

Operator Bunyemin
 Instrument micrOTOF



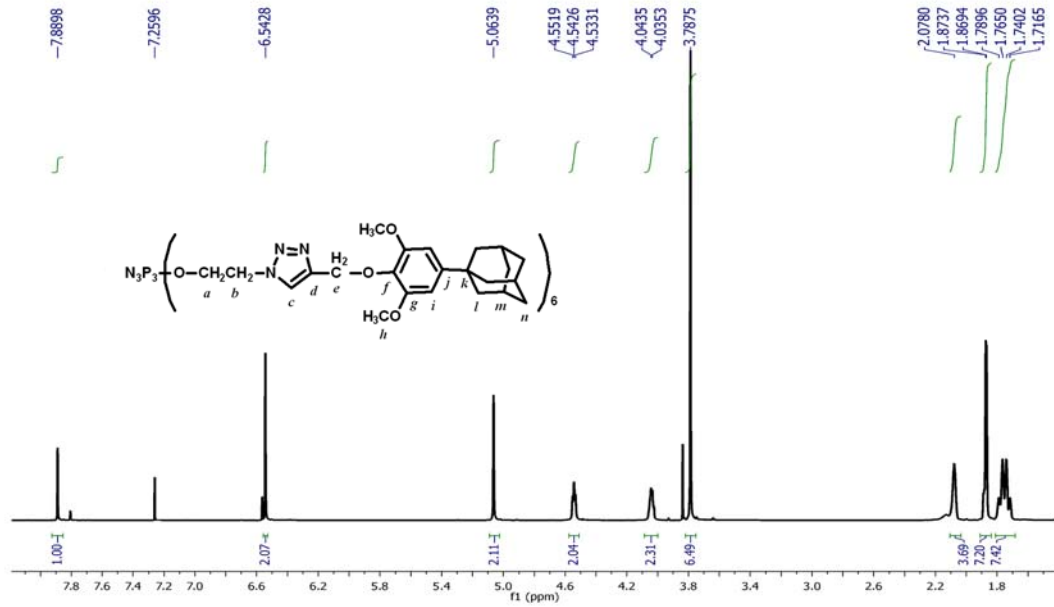
Spektrum 5.57. (21) Bileşiminin kütle spektrumu

21 Bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_3 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = 16.99$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.58).



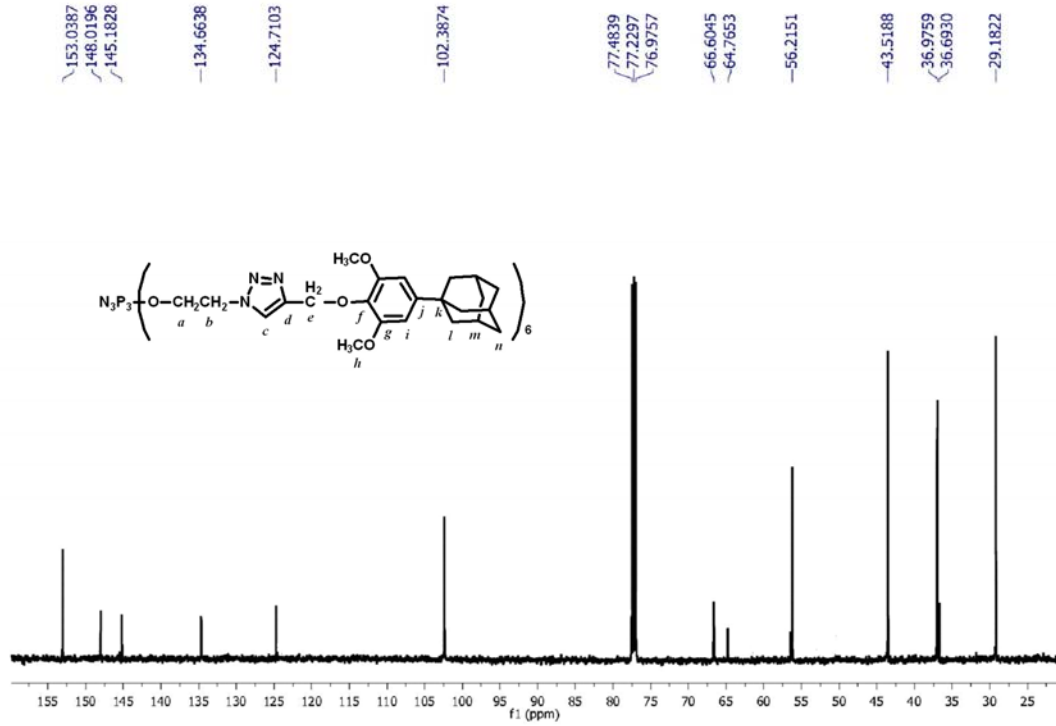
Spektrum 5.58. (21) Bileşiminin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

21 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 7.88 (s, 1H, H_c), 6.54 (s, 2H, H_i), 5.06 (s, 2H, H_e), 4.54 (t, $J = 4.7$ Hz, 2H, H_a), 4.03 (br, m, 2H, H_b), 3.78 (s, 6H, H_h), 2.07 (br, s, 3H, H_m), 1.87 (d, $J = 2.2$ Hz, 6H, H_l), 1.75 (q, $J = 12.1$ Hz, 6H, H_n) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.59).



Spektrum 5.59. (21) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

21 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 153.04 (s, C^g), 148.02 (s, C^d), 145.18 (s, C^j), 134.66 (s, C^f), 124.71 (s, C^c), 102.39 (s, C^i), 66.60 (s, C^e), 64.77 (s, C^a), 56.22 (s, C^h), 50.26 (s, C^b), 43.52 (s, C^l), 36.98 (s, C^n), 36.69 (s, C^k), 29.18 (s, C^m) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.60).



Spektrum 5.60. (21) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

5.1.19. (22) Bileşiğinin Yapı Analizi

22 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3139 cm^{-1} 'de Ar-C-H, 2901 , 2847 cm^{-1} 'de -CH, 1585 , 1510 cm^{-1} 'de -C=C, 1327 , 1243 ve 1125 cm^{-1} 'de -P=N, 1040 cm^{-1} 'de -C-O-C, 976 cm^{-1} 'de ise -P-O-C gerilmelerine ait pikler görülmektedir.

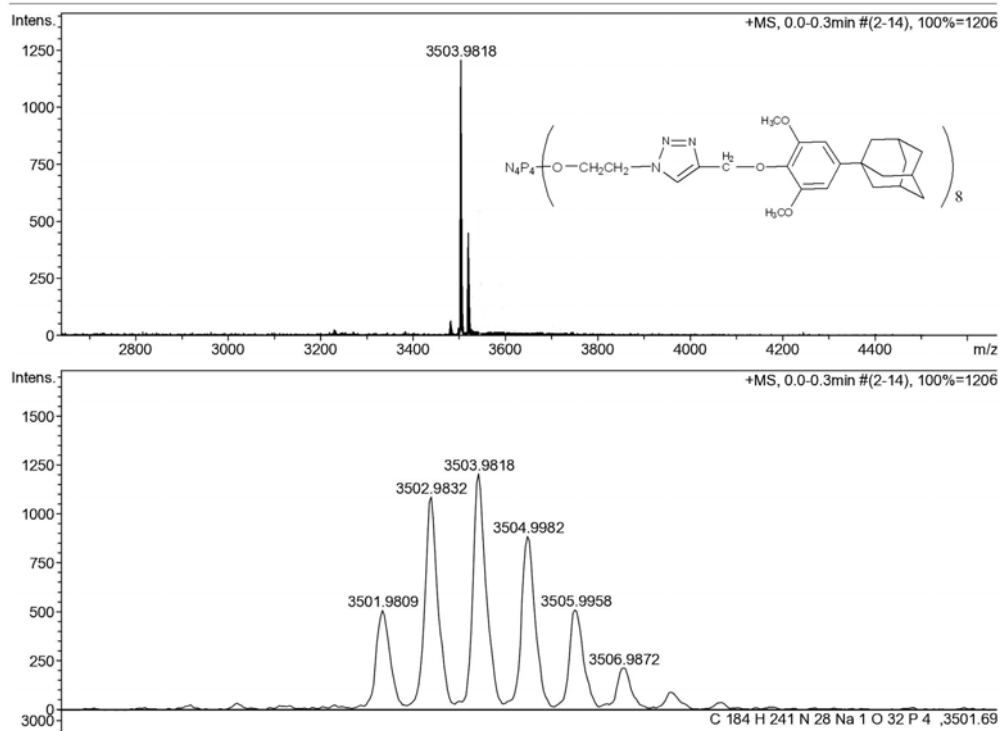
22 Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyon piki (M+Na) (Hesaplanan: 3479.2) 3503.98 m/z 'de, gözlenmektedir (Spektrum 5.61).

Analysis Info

Analysis Name D:\Data\bcosut\110218000159.d
 Method Tune_high.m
 Sample Name
 Comment 209T-78-1

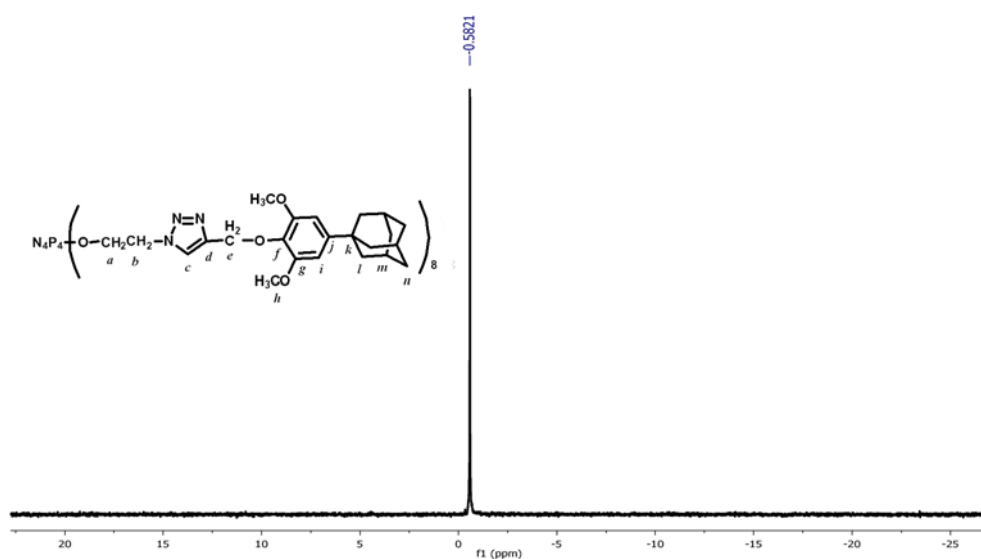
Acquisition Date 3/22/2011 9:48:44 AM

Operator Bunyemin
 Instrument micrOTOF



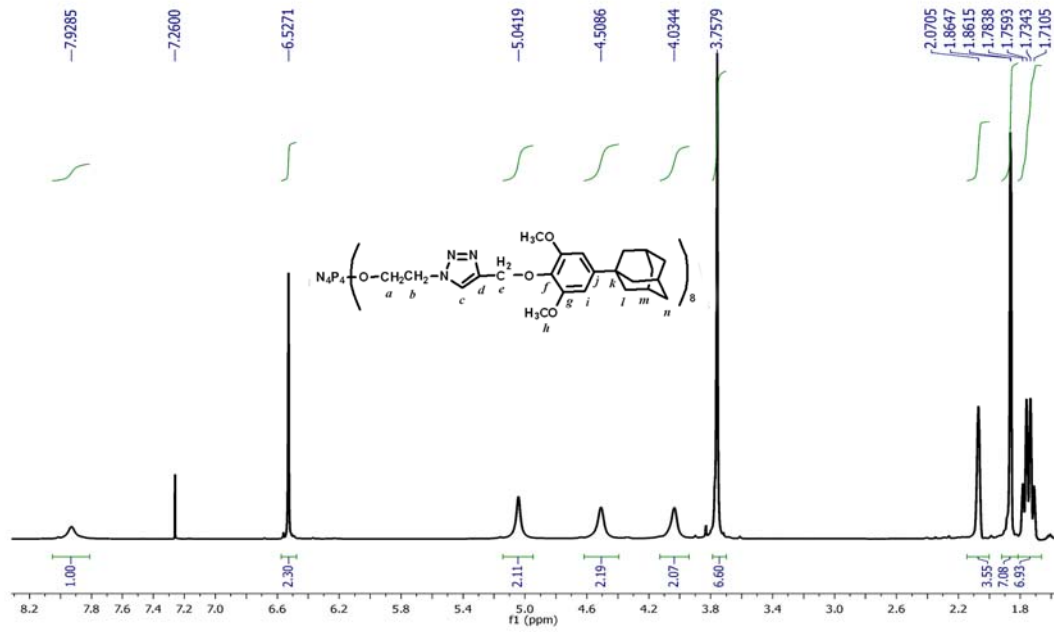
Spektrum 5.61. (22) Bileşiğinin kütle spektrumu

22 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_4 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = -0.58$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.62).



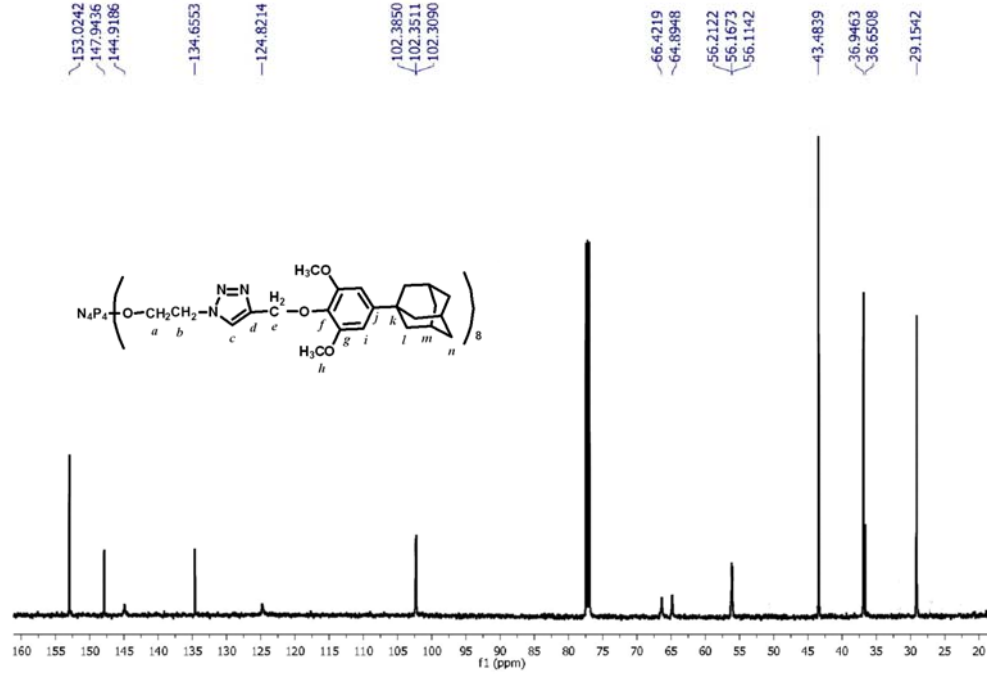
Spektrum 5.62. (22) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

22 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 7.93 (s, 1H, H_c), 6.53 (s, 2H, H_i), 5.04 (s, 2H, H_e), 4.51 (br, s, 2H, H_a), 4.03 (br, s, 2H, H_b), 3.76 (s, 6H, H_h), 2.07 (br, s, 3H, H_m), 1.86 (d, $J = 1.6$ Hz, 6H, H_l), 1.75 (q, $J = 12.1$ Hz, 6H, H_n) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.63).



Spektrum 5.63. (22) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

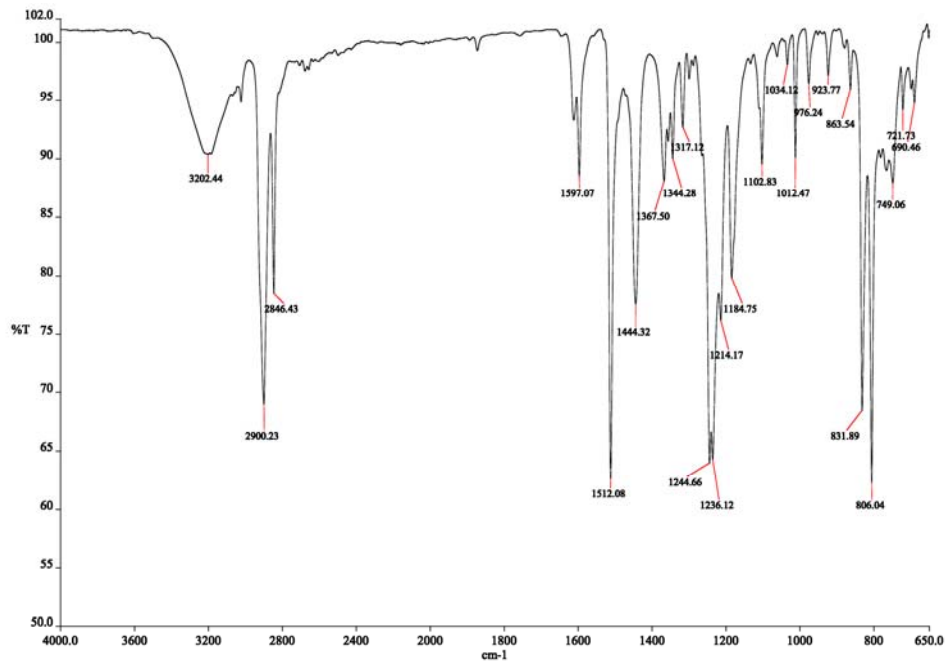
22 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 153.02 (s, C^g), 147.94 (s, C^d), 144.92 (s, C^j), 134.66 (s, C^f), 124.82 (s, C^c), 102.35 (m, C^i), 66.42 (s, C^e), 64.89 (s, C^a), 56.16 (m, C^h), 50.51 (s, C^b), 43.48 (s, C^l), 36.95 (s, C^n), 36.65 (s, C^k), 29.15 (s, C^m) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.64).



Spektrum 5.64. (22) Bileşiğinin ¹³C NMR Spektrumu

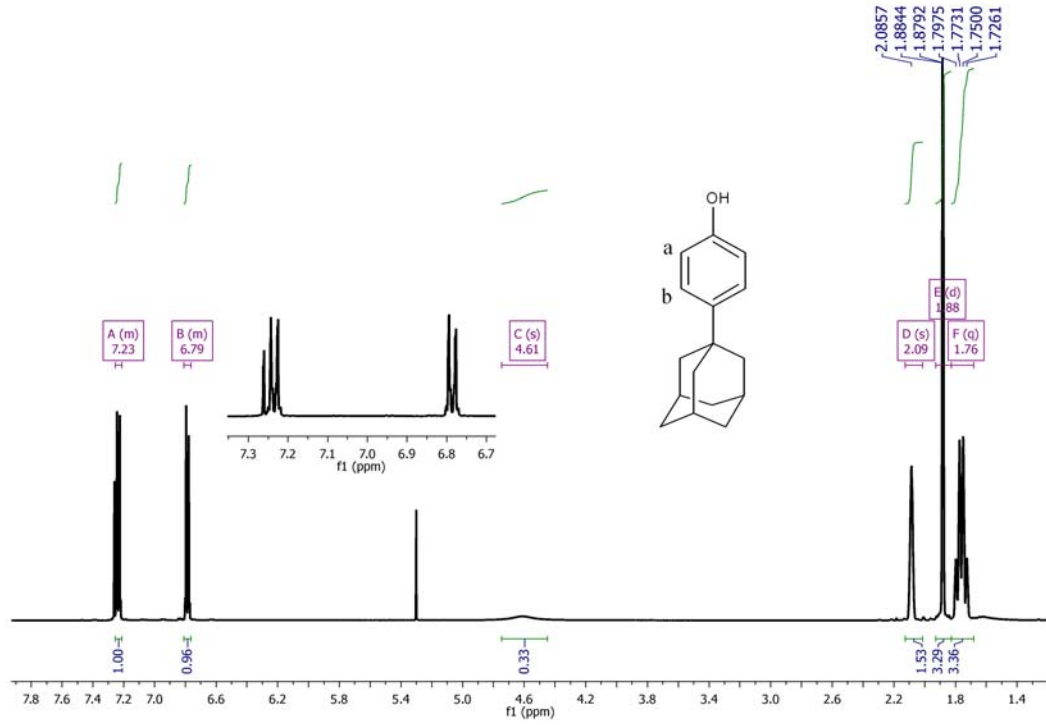
5.1.20. (23) Bileşiğinin Yapı Analizi

23 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3202 cm^{-1} 'de -OH, 3100 ile 3000 cm^{-1} arasında Ar-CH, 2900 , 2846 cm^{-1} 'de -CH, 1597 cm^{-1} 'de ise Ar-C=C gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.65).



Spektrum 5.65. (23) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

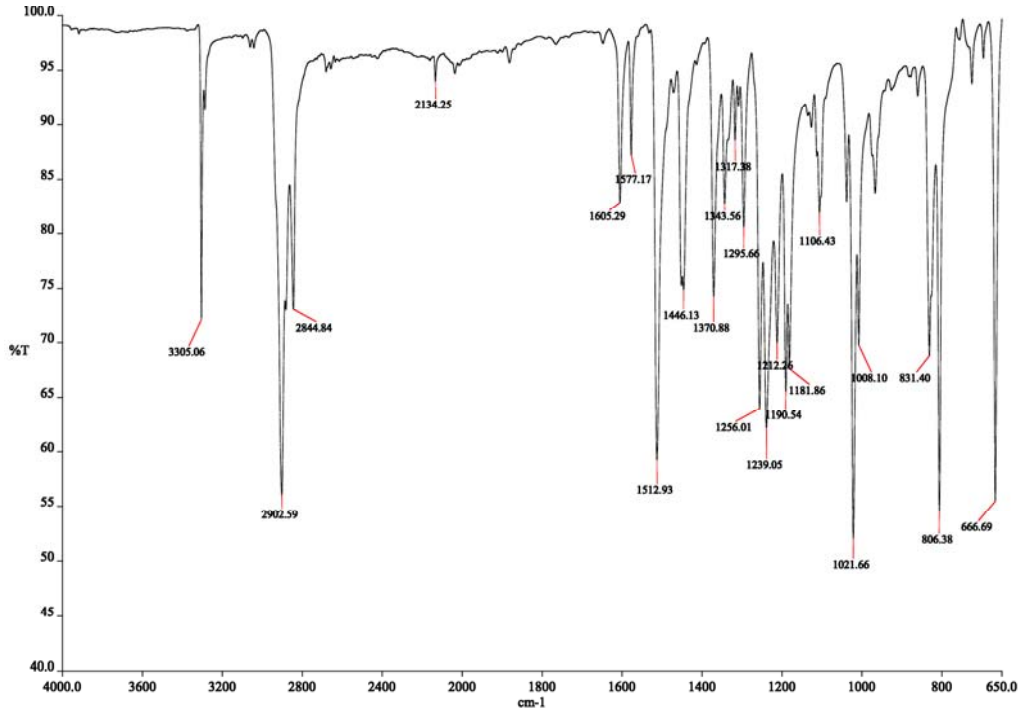
23 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve iç referans TMS), $\delta=1.7 - 2.1$ ppm arasında adamantan halkasındaki, $\delta=4.61$ ppm' de OH protonu, $\delta=6.79$ ppm' de a ve $\delta=7.23$ ppm' de b karbonlarına ait protonlar rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.66).



Spektrum 5.66. (23) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

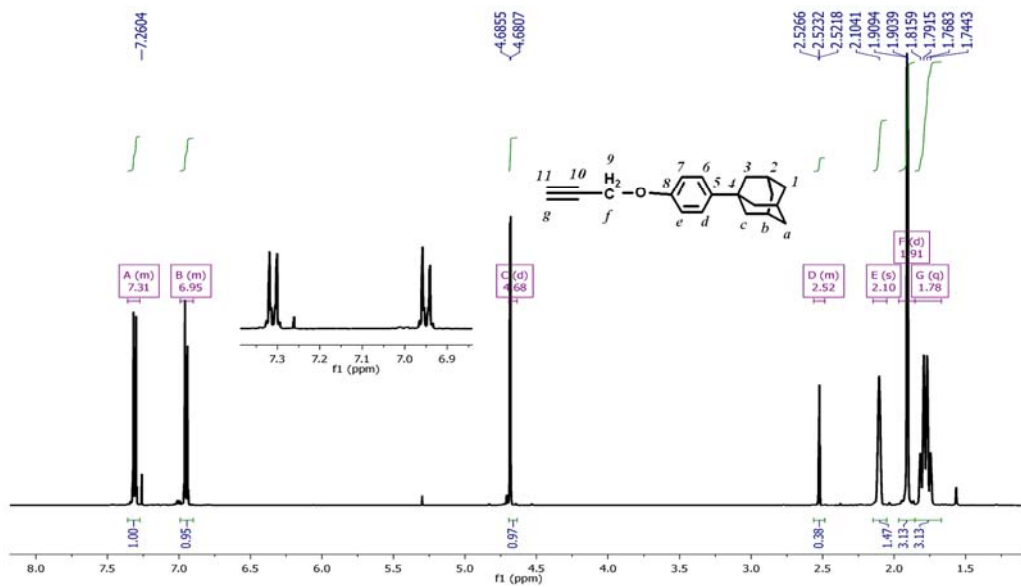
5.1.21. (24) Bileşiğinin Yapı Analizi

24 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3305 cm^{-1} 'de $-\text{C}\equiv\text{CH}$, 3100 ile 2950 cm^{-1} arasında $\text{Ar}-\text{CH}$, 2902 , 2844 cm^{-1} 'de $-\text{CH}$, 1605 cm^{-1} 'de $\text{ArC}=\text{C}$, 1239 cm^{-1} 'de ise $-\text{C}-\text{O}$ gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.67).



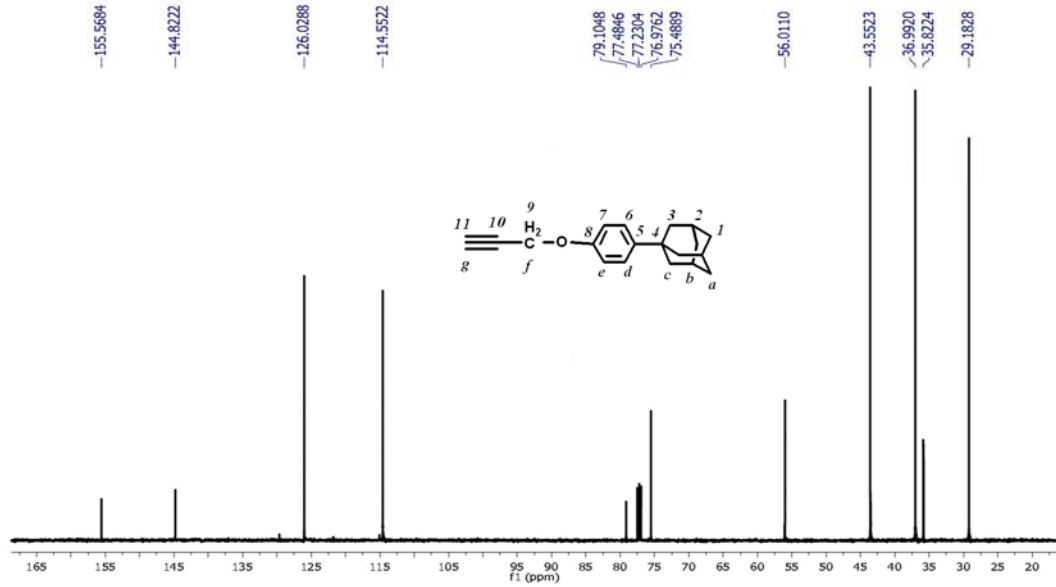
Spektrum 5.67. (24) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

24 Bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 7.31 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H_d), 6.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, H_e), 4.68 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H, H_f), 2.52 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, H_g), 2.10 (s, 3H, H_b), 1.91 (d, $J = 2.7$ Hz, 6H, H_c), 1.78 (q, $J = 12.1$ Hz, 6H, H_a) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.68).



Spektrum 5.68. (24) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

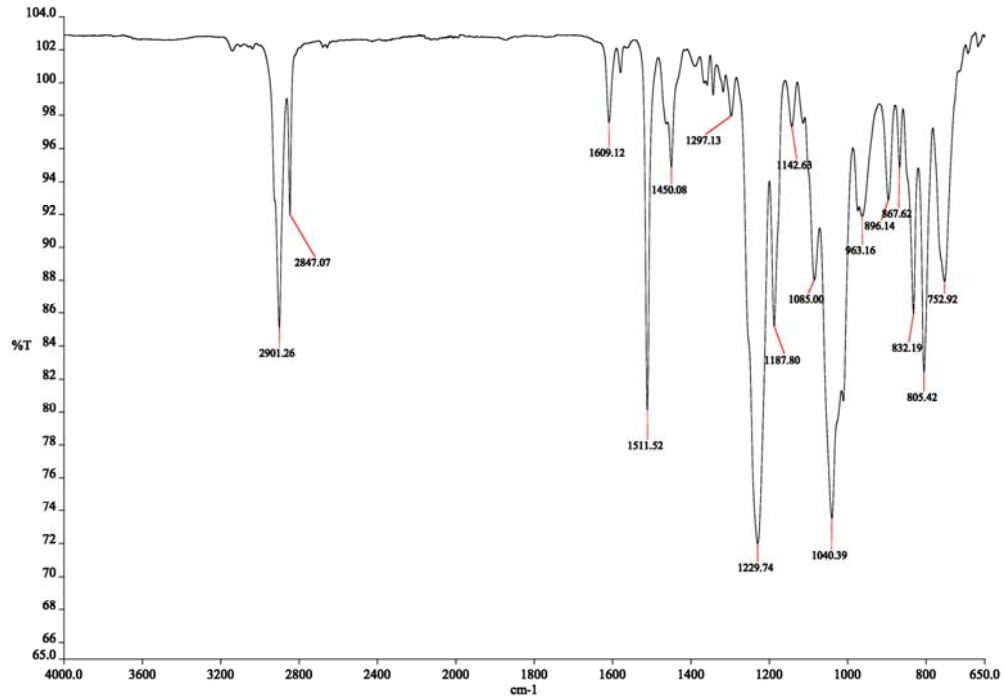
24 Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 155.57 (s, C^8), 144.82 (s, C^5), 126.03 (s, C^6), 114.55 (s, C^7), 79.10 (s, C^{10}), 75.49 (s, C^{11}), 56.01 (s, C^9), 43.55 (s, C^3), 36.99 (s, C^1), 35.82 (s, C^4), 29.18 (s, C^2) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.69).



Spektrum 5.69. (24) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

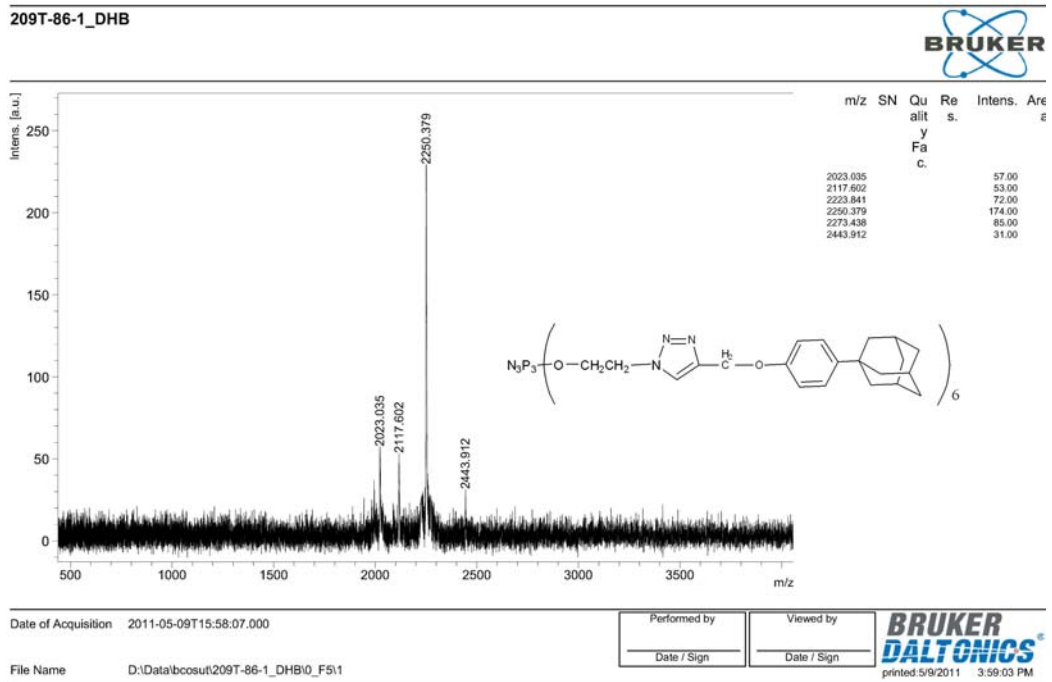
5.1.22. (25) Bileşiğinin Yapı Analizi

25 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3139 cm^{-1} 'de Ar-C-H, 2901, 2847 cm^{-1} 'de -CH, 1609 ve 1511 cm^{-1} 'de -C=C, 1450, 1229 ve 1187 cm^{-1} 'de -P=N, 1040 cm^{-1} 'de -C-O-C, 805 cm^{-1} 'de ise -P-O-C gerilmelerine ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.70).



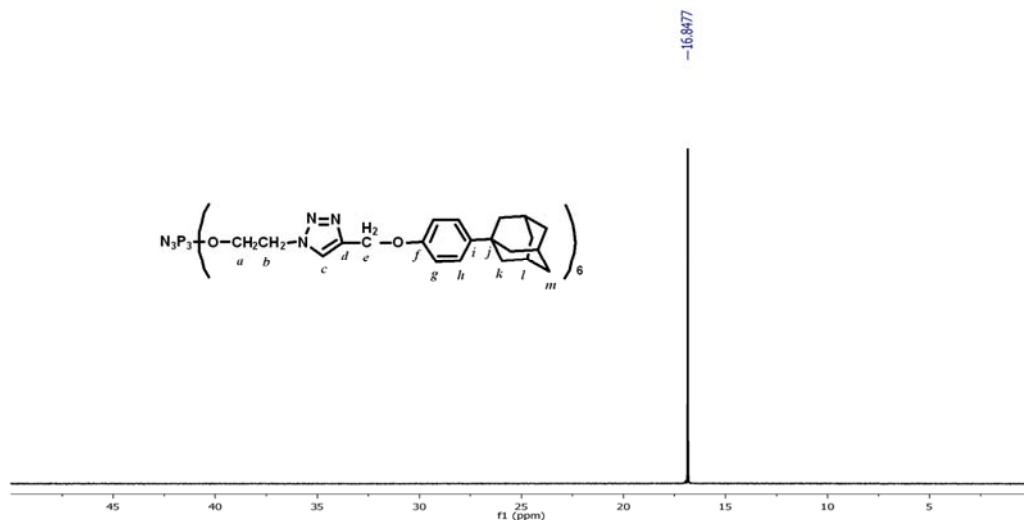
Spektrum 5.70. (25) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

Bileşik **25**'e ait MALDI yöntemi ile DHB matrisi kullanılarak pozitif iyon modunda alınmış kütle spektrumu (Spektrum 5.71) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 2250.37$ m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ($[M]^+ = 2249.64$ m/z) uyumluluk göstermektedir.



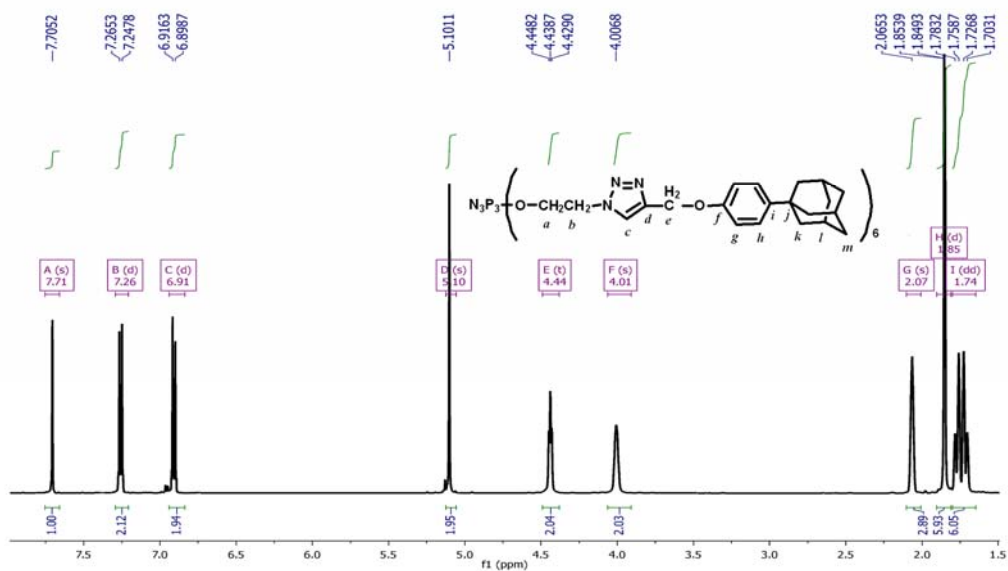
Spektrum 5.71. (25) Bileşiğinin kütle spektrumu

25 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_3 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = 16.85$ ppm'de rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.72).



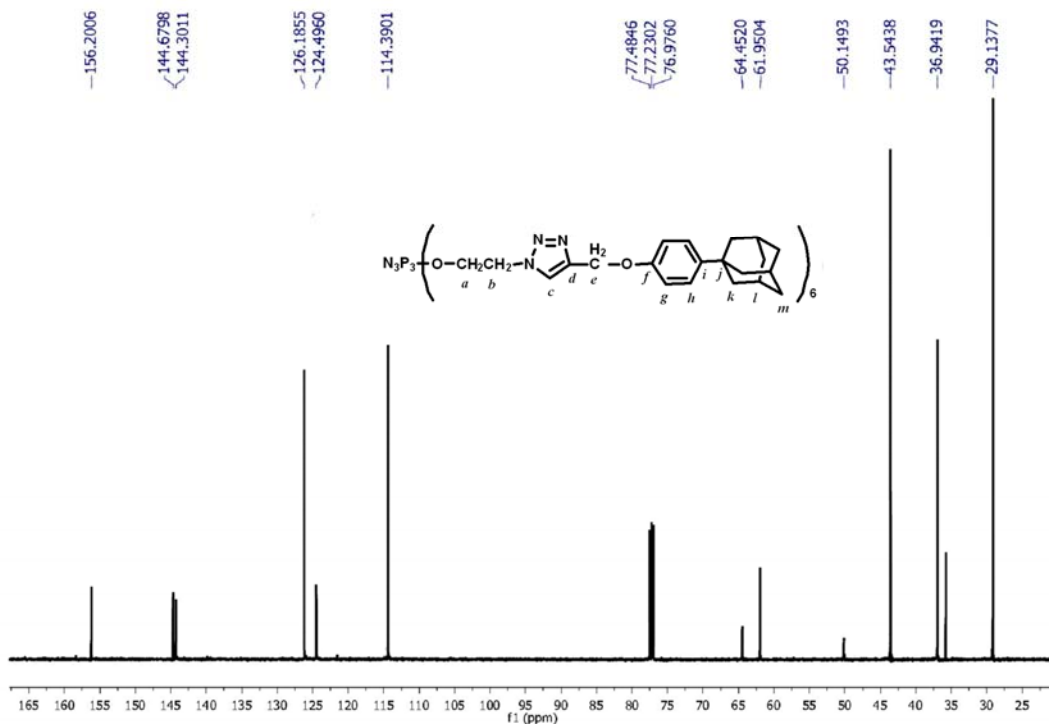
Spektrum 5.72. (25) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

25 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 7.71 (s, 1H, H_c), 7.26 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H_h), 6.91 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, H_g), 5.10 (s, 2H, H_e), 4.44 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_a), 4.01 (br, s, 2H, H_b), 2.07 (br, s, 3H, H_l), 1.85 (d, $J = 2.3$ Hz, 6H, H_k), 1.74 (dd, $J = 28.0, 12.1$ Hz, 6H, H_m) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.73).



Spektrum 5.73. (25) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

25 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C, δ , ppm) 156.20 (s, C^f), 144.68 (s, C^d), 144.30 (s, C^i), 126.19 (s, C^h), 124.50 (s, C^c), 114.39 (s, C^g), 64.45 (s, C^b), 61.95 (s, C^e), 50.15 (s, C^a), 43.54 (s, C^k), 36.94 (s, C^m), 35.79 (s, C^j), 29.14 (s, C^l) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.74).



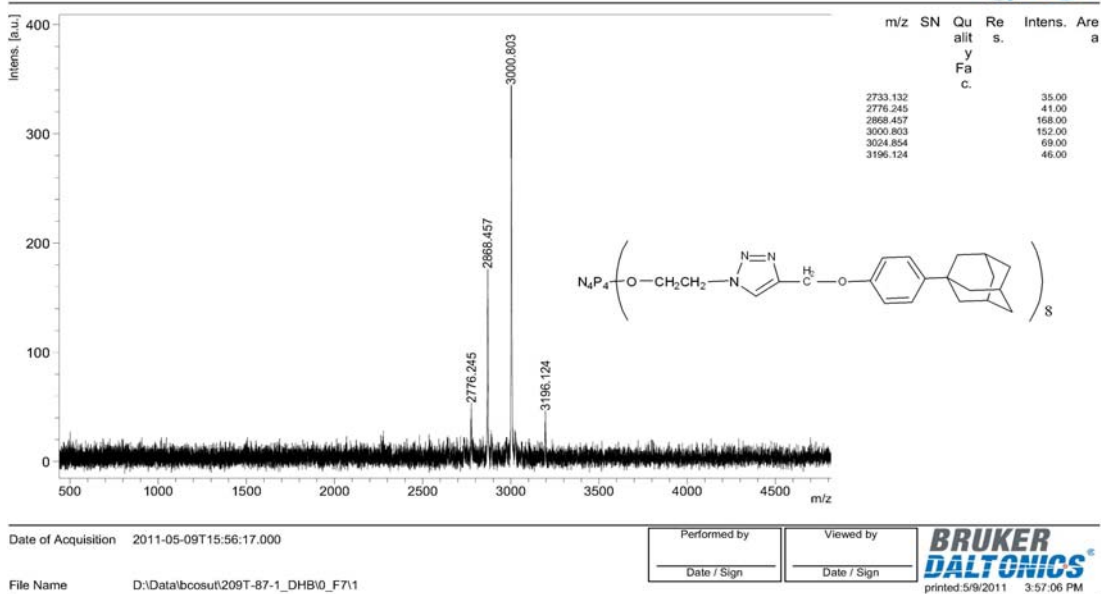
Spektrum 5.74. (25) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

5.1.23. (26) Bileşiğinin Yapı Analizi

25 Numaralı bileşiğin FT-IR (ATR, cm^{-1}) spektrumu incelendiğinde 3139 cm^{-1} 'de Ar-C-H, 2901, 2847 cm^{-1} 'de -CH, 1609 ve 1511 cm^{-1} 'de -C=C, 1450, 1317, 1241 ve 1187 cm^{-1} 'de -P=N, 1041 cm^{-1} 'de -C-O-C, 805 cm^{-1} 'de ise -P-O-C gerilmelerine ait pikler görülmektedir.

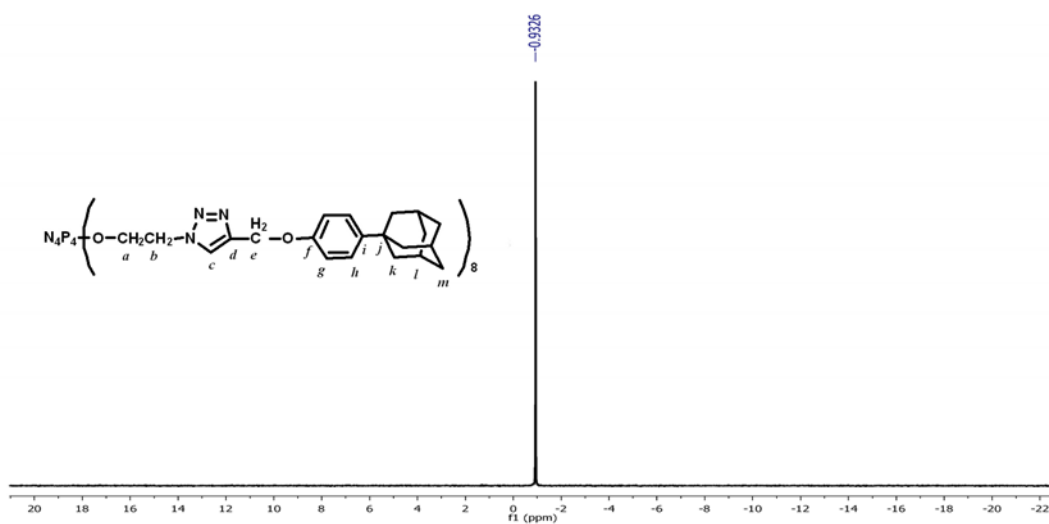
26 Bileşiğinin MALDI yöntemi ile DHB matriksi kullanılarak yapılan kütle spektrumu (Spektrum 5.75) incelendiğinde; moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 3000.80$ m/z olarak bulunmuştur ve beklenen değerle ($[\text{M}]^+ = 2999.52$ m/z) uyumluluk göstermektedir.

209T-87-1_DHB



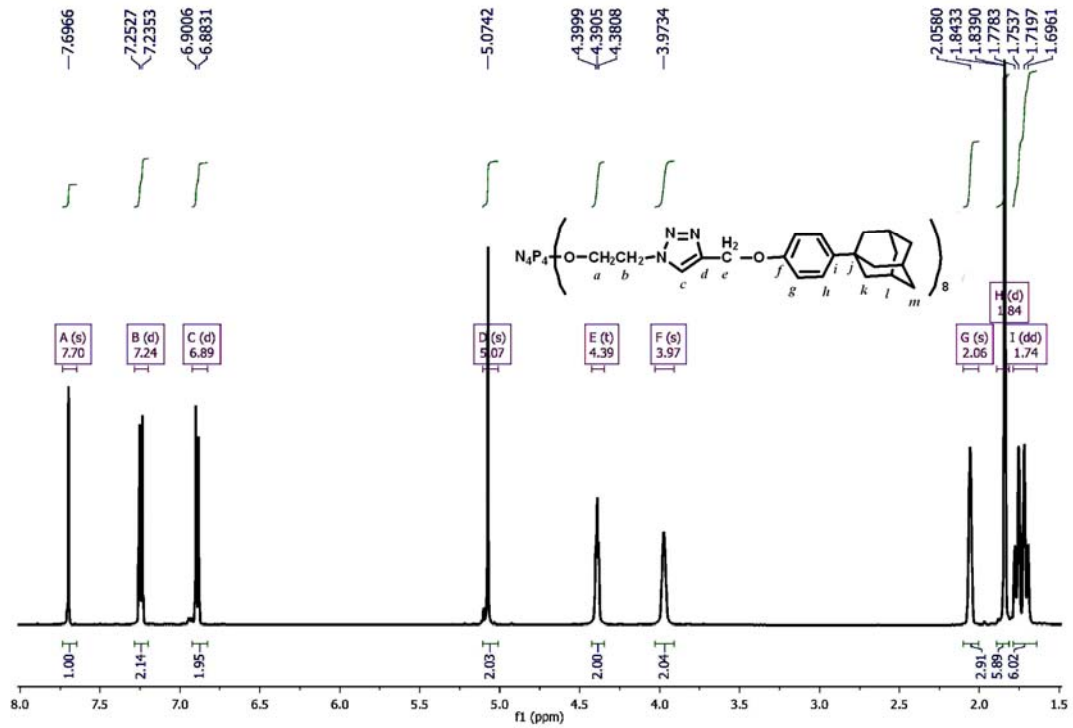
Spektrum 5.75. (26) Bileşiğinin kütle spektrumu

26 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve dış referans %85'lik H_3PO_4) tüm fosfor atomları eşdeğer olduğundan A_4 spin sistemi görülmektedir ve fosfor atomları $\delta = -0.93$ ppm'de rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.76).



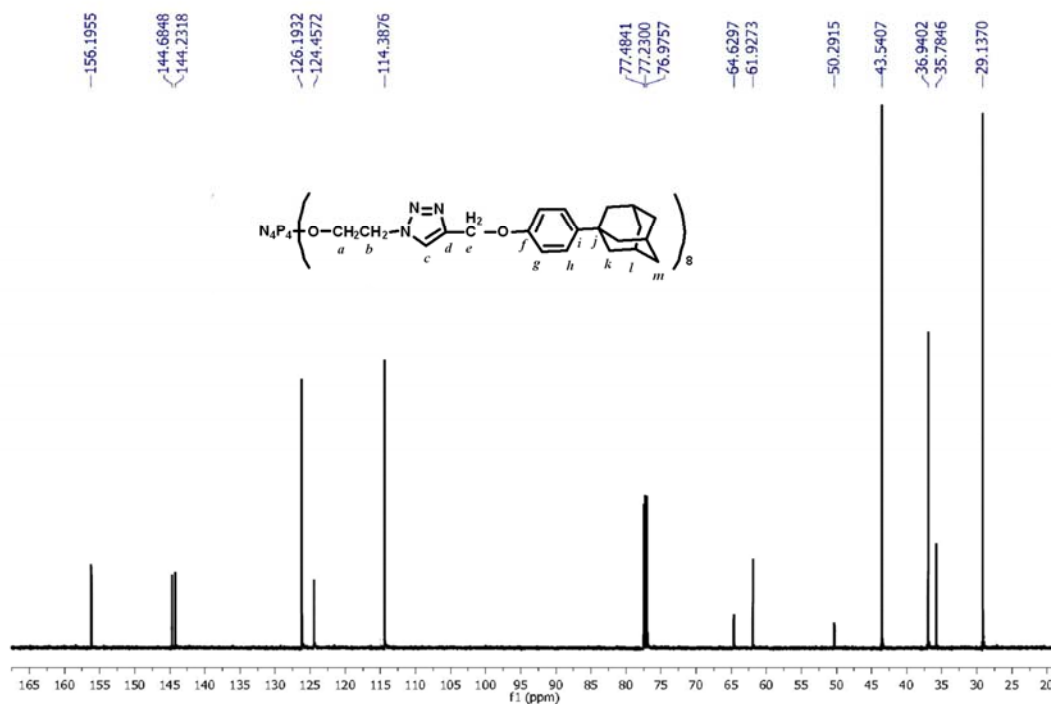
Spektrum 5.76. (26) Bileşiğinin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu

26 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (500 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) δ 7.70 (s, 1H, H_c), 7.24 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_h), 6.89 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, H_g), 5.07 (s, 2H, H_e), 4.39 (t, $J = 4.8$ Hz, 2H, H_a), 3.97 (br, s, 2H, H_b), 2.06 (br, s, 3H, H_l), 1.84 (d, $J = 2.1$ Hz, 6H, H_k), 1.74 (dd, $J = 29.0, 12.0$ Hz, 6H, H_m) protonları rezonansa gelmiştir ve yapıyı desteklemektedir (Spektrum 5.77).



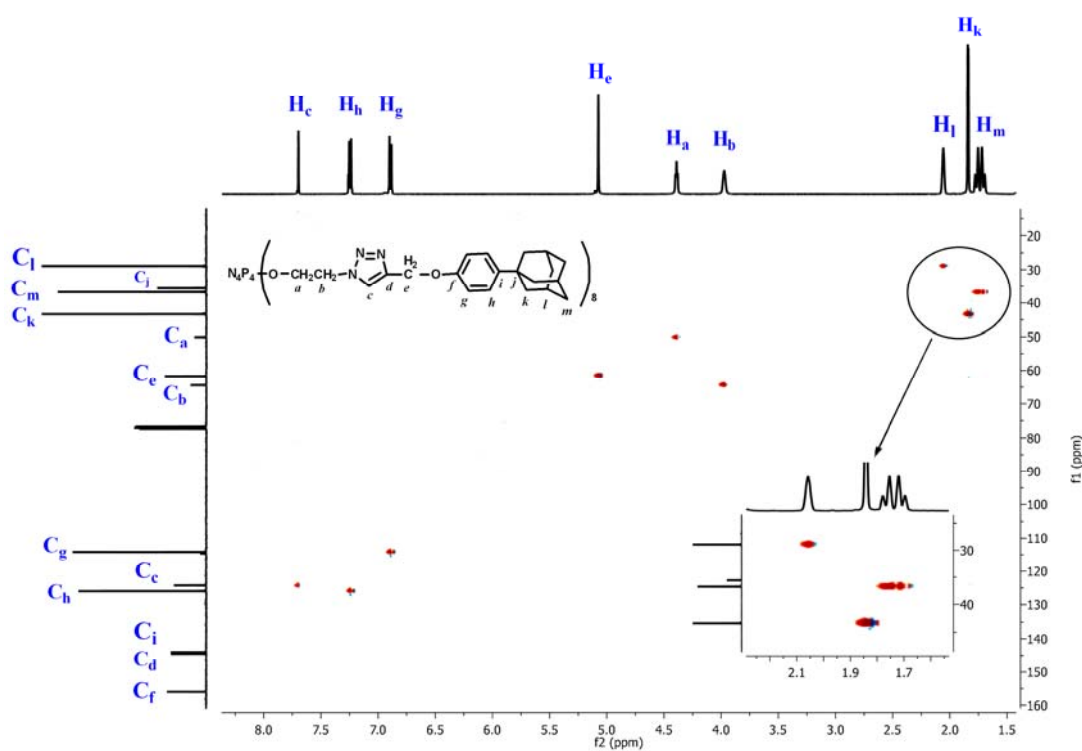
Spektrum 5.77. (26) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

26 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş, fosfor ile eşleşmiş ^{13}C NMR spektrumunda (125 MHz, CDCl_3 , 25°C , δ , ppm) 156.20 (s, C^f), 144.68 (s, C^d), 144.23 (s, C^i), 126.19 (s, C^h), 124.46 (s, C^c), 114.39 (s, C^g), 64.63 (s, C^b), 61.93 (s, C^e), 50.29 (s, C^a), 43.54 (s, C^k), 36.94 (s, C^m), 35.78 (s, C^j), 29.14 (s, C^l) karbon atomları rezonansa gelmiştir (Spektrum 5.78).



Spektrum 5.78. (26) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

26 Bileşiğinin ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumunda (298 K, CDCl_3 ve iç referans TMS) karbon ve proton eşleşmeleri yapıyı doğrulamaktadır (Spektrum 5.79).

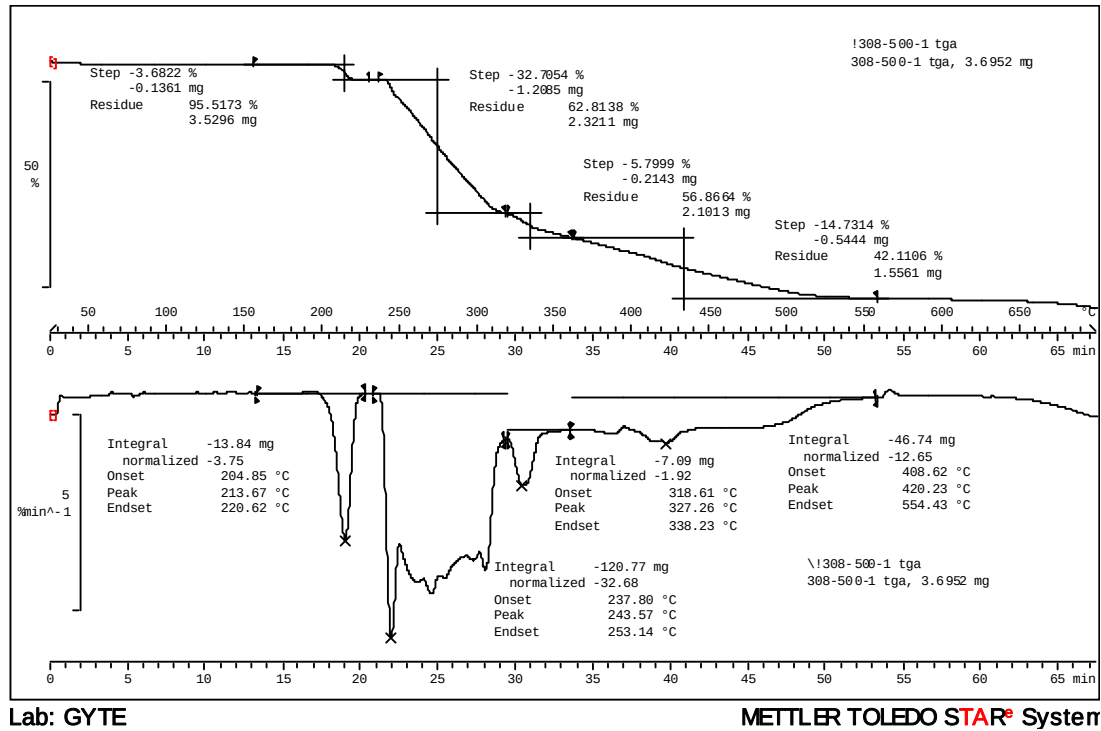


Spektrum 5.79. (26) Bileşiğinin ^1H - ^{13}C HSQC NMR spektrumu

5.2. TERMAL VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

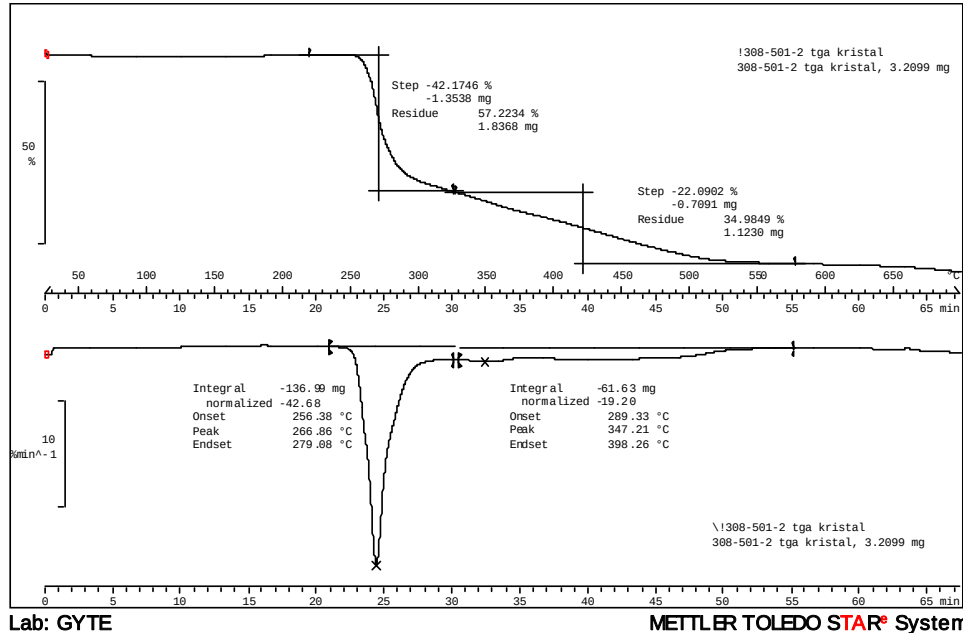
Tez kapsamında, termal kararlılığı yüksek, floresans özellik gösterebilecek adamantan türevi fosfazen bileşikleri sentezlendi. Sentez ve karakterizasyon işlemleri tamamlanan bileşiklerin termal özellikleri DSC ve TGA yöntemleriyle, fotofiziksel özellikleri ise UV-Vis ve floresans spektrofotometre ile incelendi. Bileşikler ile ilgili elde edilen veriler aşağıda tartışılmıştır.

2 bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada dört basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 205 °C'den başlayarak 220 °C'ye kadar ağırlığının % 3.7' sini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta 238 °C'den 253 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 32.7' sini kaybetmektedir. Üçüncü basamakta 319 °C'den 338 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 5.8' sini kaybetmektedir. Dördüncü basamakta 409 °C'den 554 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 14.7'sini kaybetmektedir. Bileşiğin % 42.1'i 700 °C'de bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.1) .



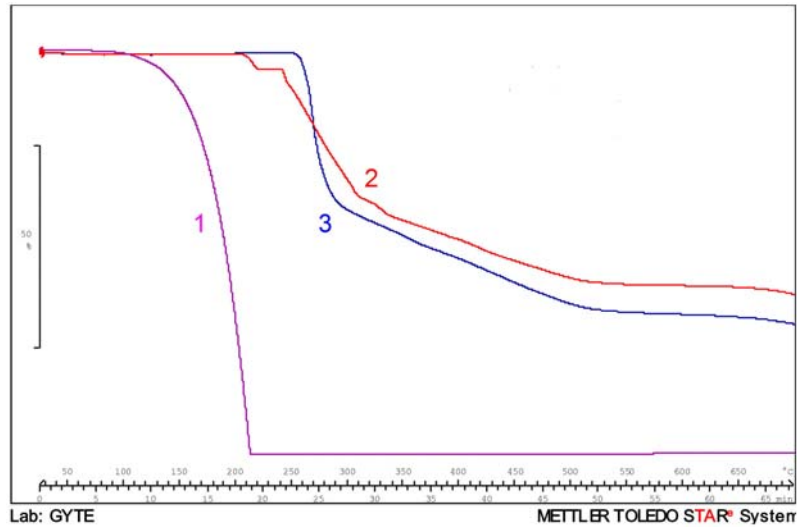
Termogram 5.1. (2) Bileşiğinin TGA termogramı

3 bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 256 °C'den başlayarak 279 °C'ye kadar ağırlığının % 42.17'sini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta 289 °C'den 398 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 22' sini kaybetmektedir. Bileşiğin % 34.98'i 700 °C'de bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.2).



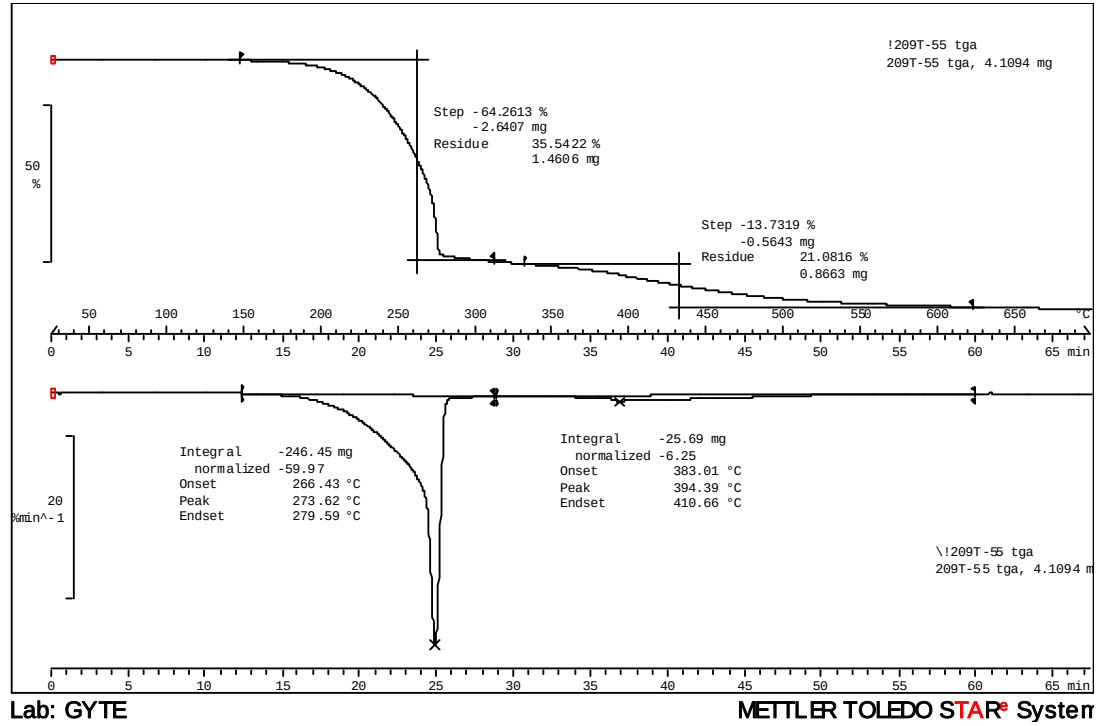
Termogram 5.2. (3) Bileşiğinin TGA termogramı

Termal incelemeler, trimere bağlanan Ad-S- sayısı arttıkça, bileşiklerin bozunma sıcaklıklarının [134 °C (1), 204 °C (2), 256 °C (3)] yükseldiği dolayısıyla termal kararlılığın arttığını göstermektedir (Termogram 5.3).



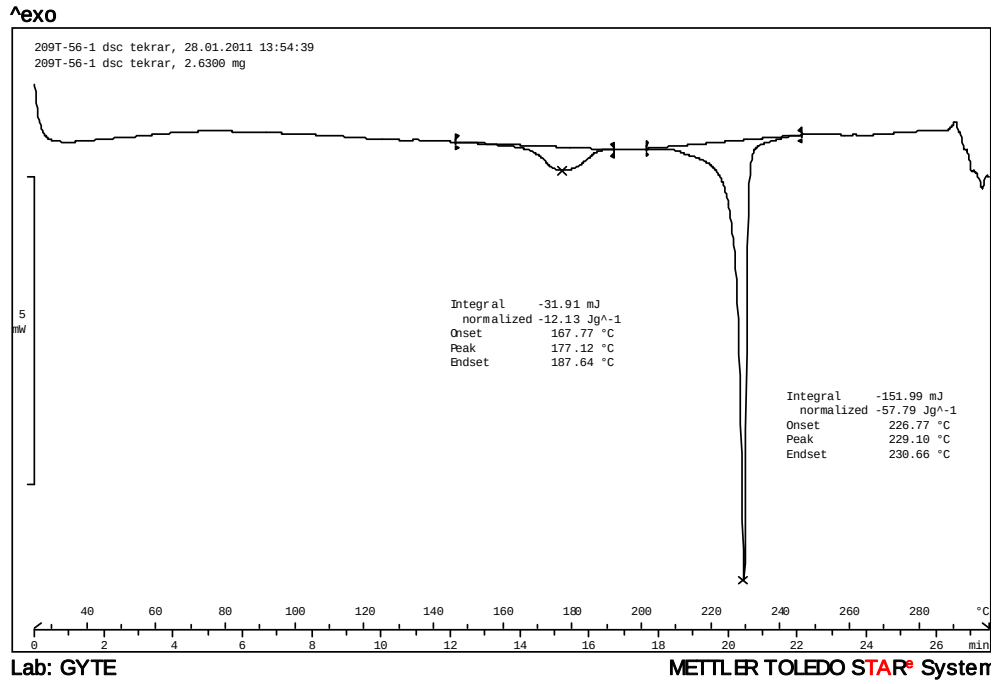
Termogram 5.3. (1 – 3) bileşiklerinin TGA termogramları

4 bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 266 °C'den başlayarak 280 °C'ye kadar ağırlığının % 64.2'sini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta 383 °C'den 410 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 13.7' sini kaybetmektedir. Bileşiğin % 21.1'i 700 °C'de bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.4) .



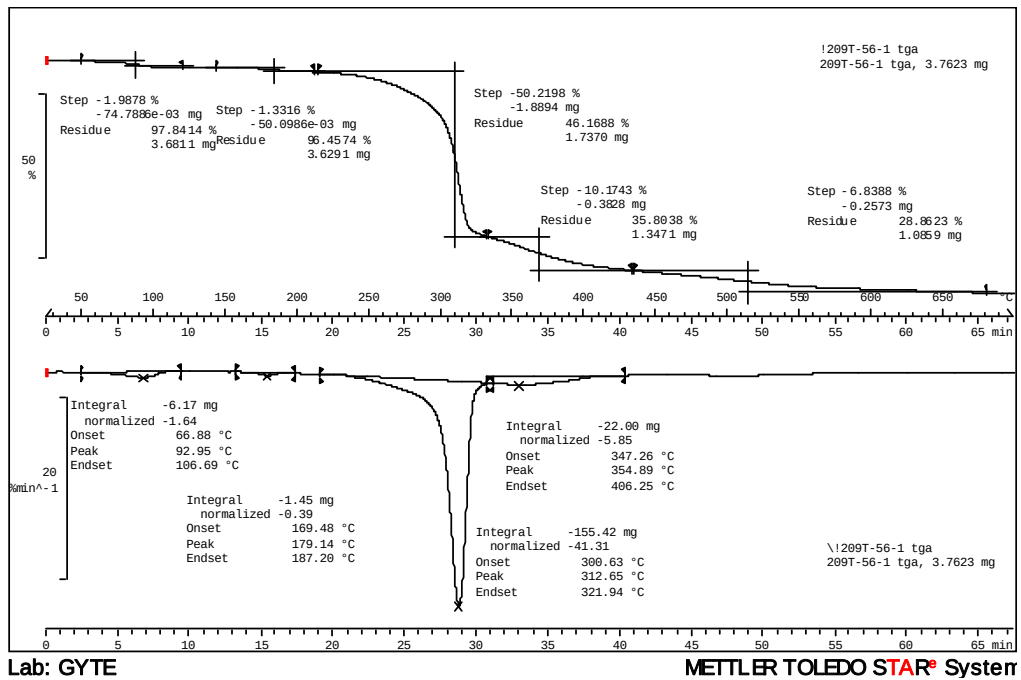
Termogram 5.4. (4) Bileşiğinin TGA termogramı

6 bileşiğinin DSC termogramında 229.10 °C'de gözlenen endotermik pik erime noktasını göstermektedir (Termogram 5.5)



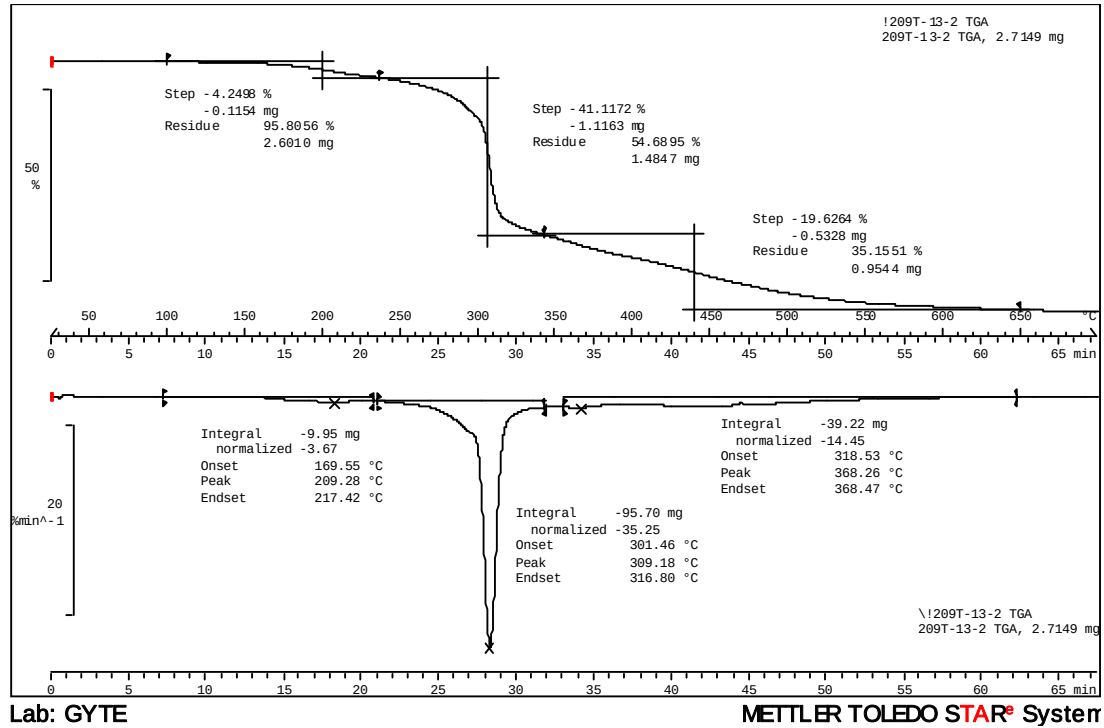
Termogram 5.5. (6) Bileşiğinin DSC termogramı

6 bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 301 °C'den başlayarak 322 °C'ye kadar ağırlığının % 50.2'sini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta 347 °C'den 406 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 10.2'sini kaybetmektedir. Bileşiğin % 29'u 700 °C'de bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.6) .



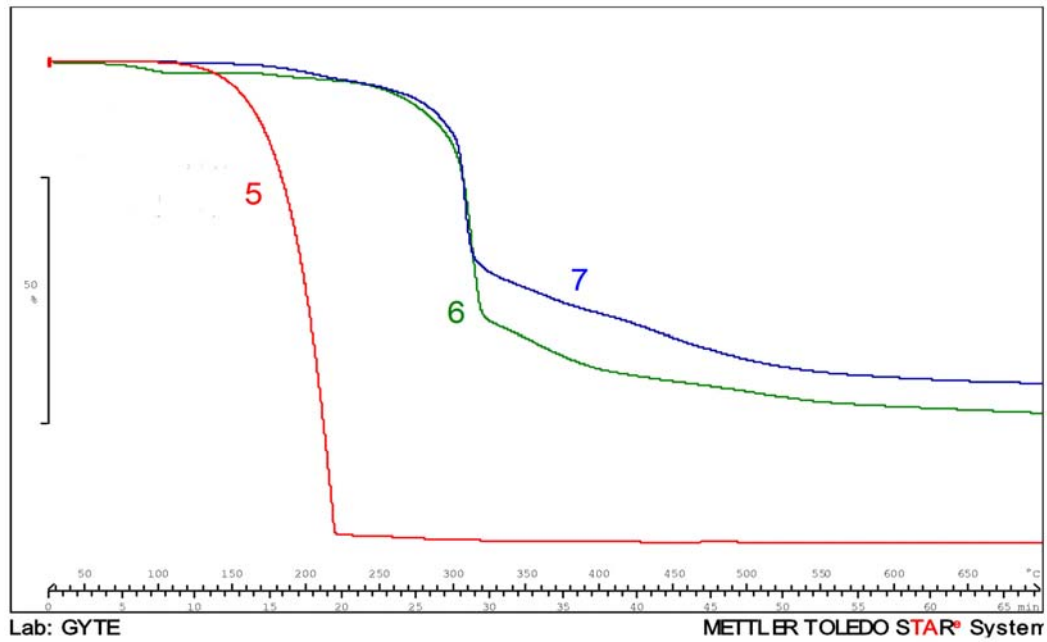
Termogram 5.6. (6) Bileşiğinin TGA termogramı

7 bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada üç basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 170 °C'den başlayarak 217 °C'ye kadar ağırlığının % 4.2'sini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta 301 °C'den 316 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 41.1' ini kaybetmektedir. Üçüncü basamakta 319 °C'den 368 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 19.6' sını kaybetmektedir. Bileşiğin % 35.2'si 700 °C'de bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.7) .



Termogram 5.7. (7) Bileşiğinin TGA termogramı

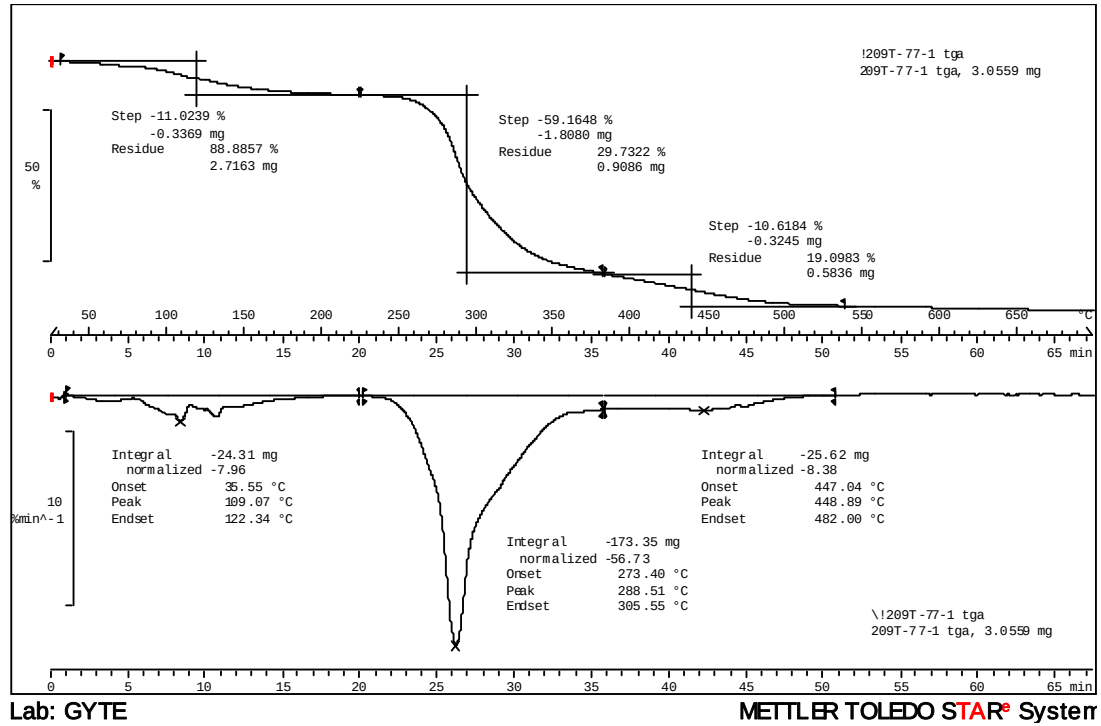
Yapılan termal incelemeleri sonucu, kül oranlarına [%3.4 (5), %29.4 (6), %35.2 (7)] bakıldığında, tetramere Ad-NH- sübstütüsyon sayısı arttıkça termal kararlılığın arttığını göstermektedir (Termogram 5.8).



Termogram 5.8. (5 – 7) bileşiklerinin TGA termogramları

Click reaksiyonları ile sentezlenen, **14, 15, 17, 18, 21, 22, 25** ve **26** numaralı bileşikler içinde TGA ve DSC çalışmaları yapılmıştır. Örnek olması amacıyla **14** ve **15** nolu bileşiklerin termogramları aşağıda açıklanmış, hesaplanan veriler ise Tablo 5.1. de tüm bileşikler için verilmiştir.

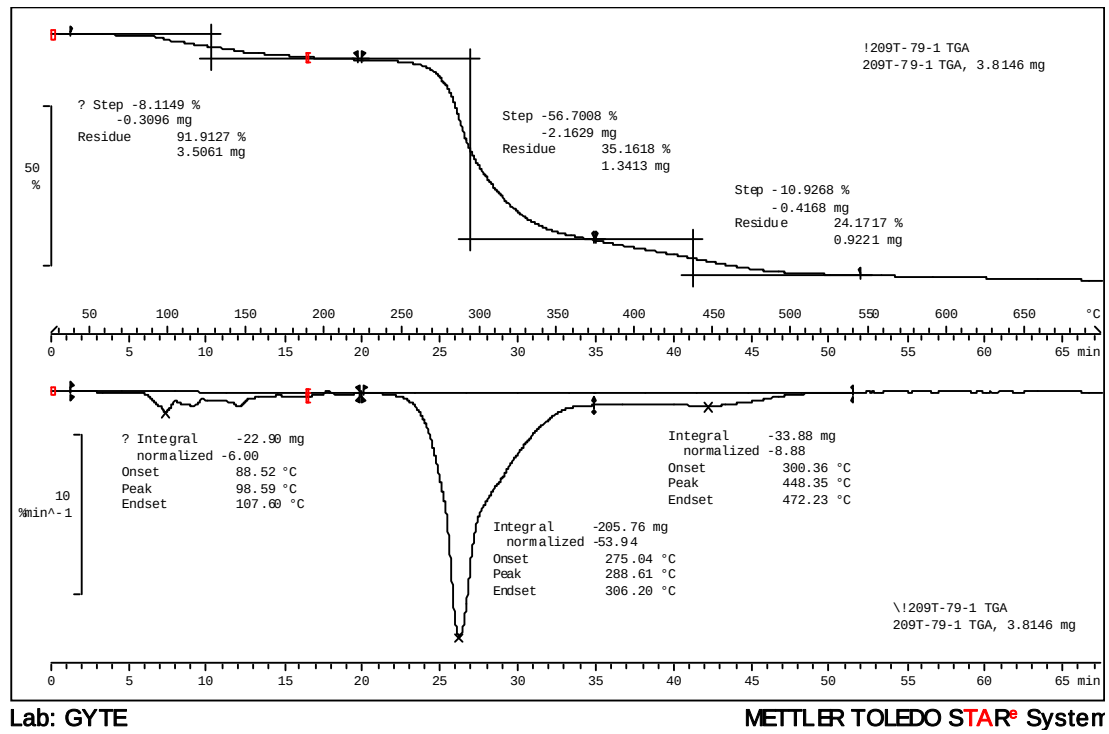
14 bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada üç basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 36 °C'den başlayarak 122 °C'ye kadar ağırlığının % 11'ini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta, 273 °C'den başlayarak 306 °C'ye kadar ağırlığının % 59.2'sini kaybettiği gözlenmektedir. Üçüncü basamakta ise 447°C'den 482 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 10.6' sını kaybetmektedir. Bileşiğin % 19'u 600 °C'de bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.9) .



Termogram 5.9. (14) Bileşiğinin TGA termogramı

15 bileşiğinin TGA termogramı incelendiğinde 700 °C'ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, 89 °C'den başlayarak 108 °C'ye kadar ağırlığının % 8.1'ini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta, 275 °C'den başlayarak 306 °C'ye kadar ağırlığının % 56.7'sini kaybettiği gözlenmektedir. Üçüncü basamakta 300 °C'den 472 °C'ye kadar maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 10.9' unu kaybetmektedir. Bileşiğin % 24'ü 600 °C'de bozunmadan kalmaktadır (Termogram 5.10) .

14 ve **15** bileşiklerinin termal analiz verileri karşılaştırıldığında, **15** bileşiğinin sekiz tane adamantan türevi içermesinden dolayı trimer türevine (**14**) göre daha kararlı olduğu gözlenmiştir (Tablo 5.1).



Termogram 5.10. 15 Bileşiminin TGA termogramı

Tablo 5.1. Sentezlenen yeni siklofosfazen bileşiklerinin termal özellikleri

Bileşik	DSC(°C)	T _d (°C) ^a	Y ^b (%)
Trimer	114.6	134	0.49
Tetramer	122.8	151	2.31
7	-	-	-
8	-	-	-
14	109.8 ^c	267	17.48
15	112.6 ^c	272	22.60
17	60.4 ^c	269	20.16
18	62.8 ^c	275	18.88
21	106.5	272	16.90
22	107.0	278	26.80
25	112.0	282	24.95
26	114.5	288	22.02

^a 5% kütle kaybının olduğu sıcaklık.

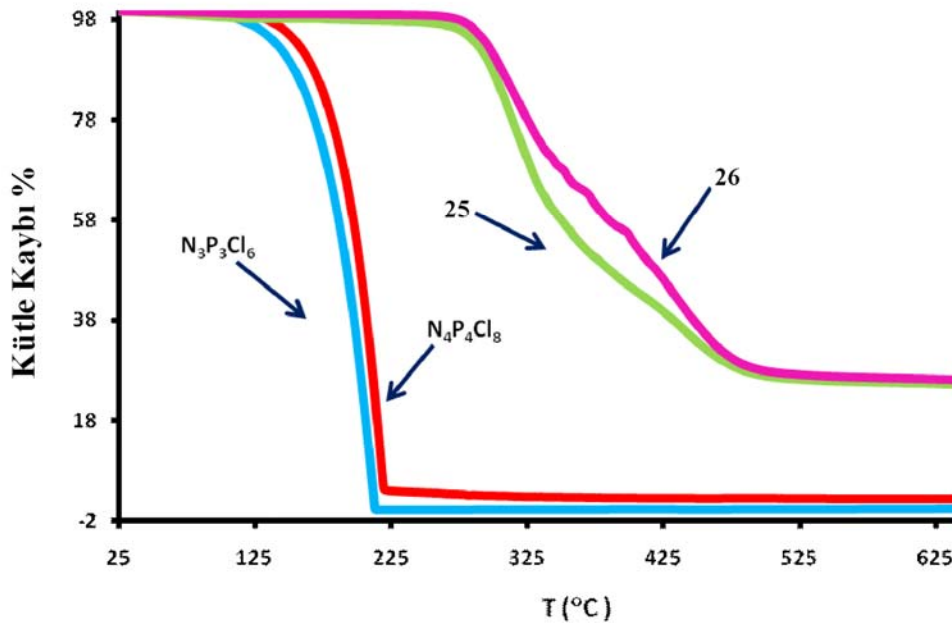
^b 700°C'de kalan kütle miktarı.

^c Camısı geçiş sıcaklığı.

25 ve **26** numaralı bileşiklerin termal kararlılıkları, trimer ve tetramer de dahil edilerek kıyaslandıklarında net bir biçimde adamantan türevi fosfazen bileşiklerinin yüksek termal kararlılığa sahip oldukları görülmektedir (Termogram 5.11). **25** ve **26** bileşikleri ağırlıklarının sadece %5 ini 282 – 288 °C sıcaklık aralığında kaybetmektedirler. Tablo 5.1. incelendiğinde bu iki bileşiğe benzer olarak click sentezi ile elde edilen diğer fosfazen bileşikleri de ağırlıklarının %5 ini 267 – 278 °C sıcaklık aralığında kaybetmektedirler.

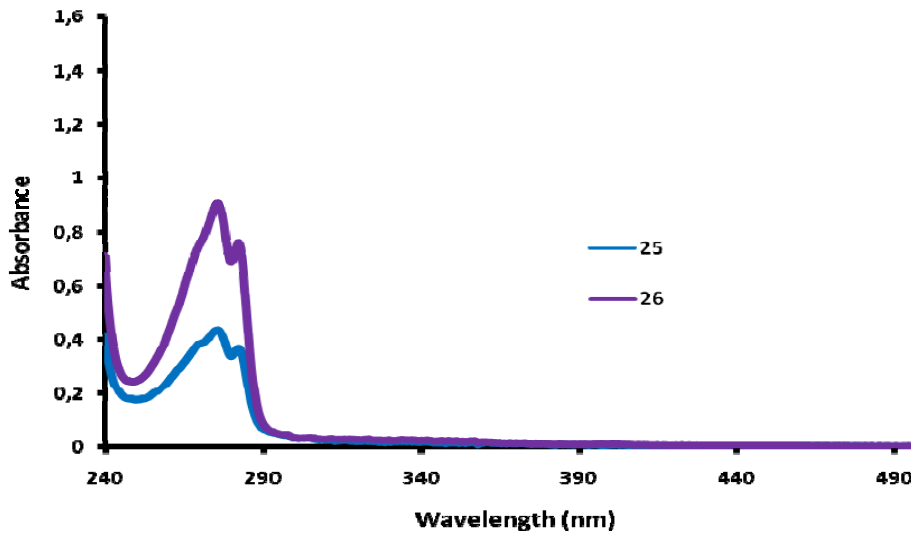
Sentezlenen bileşiklerin 700 °C de kalan kütle miktarları da incelendiğinde %17 ile %25 arasında bir miktarın bozulmadan kaldığını görmekteyiz. Bu miktar başlangıç maddeleri olan trimer ve tetramer de ise %0.5 ile %2 arasındadır.

Tüm veriler ışığında, adamantan yapısından dolayı, sentezlenen fosfazen bileşiklerinin önemli oranda termal kararlılığa sahip olduğu ve elde edilen bileşiklerin yanmaya dayanıklı teknolojik malzemelerin yapımında kullanılabileceği önerilebilir.



Termogram 5.11. N₃P₃Cl₆, N₄P₄Cl₈, bileşik **25** ve **26** nın 700 °C ye kadar 10 °C/dk sıcaklık artışı ve 50 mL N₂ gazı verilerek elde edilen TGA eğrileri

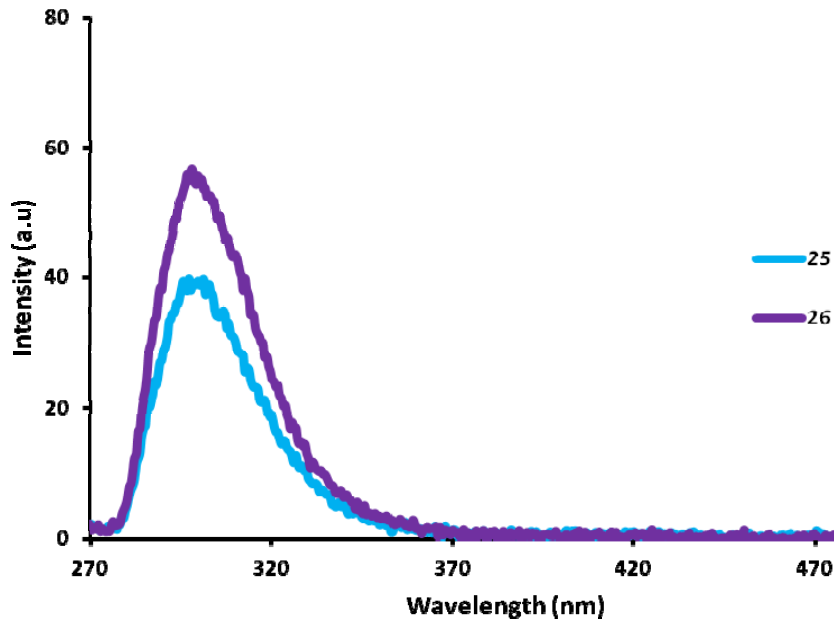
25 ve **26** bileşiklerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları, diklorometan içerisinde 1×10^{-5} mol.dm⁻³ konsantrasyonda 260 nm dalga boyu üzerinde uyarılarak ölçülmüştür. **25** ve **26** bileşikleri için absorpsiyon bandları sırasıyla 275 ve 280 nm de gözlenmiştir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. (**25**) ve (**26**) bileşiklerinin diklorometan içerisinde 1×10^{-5} mol.dm⁻³ konsantrasyonundaki absorpsiyon spektrumu.

Diklorometan içerisindeki floresans spektrumları Şekil 5.6 de gösterilmiştir. **25**, **26** bileşikleri için maksimum floresans emisyonlarının artışı, siklofosfazen çekirdeğindeki süstitüsyon derecesinin artması ile açıklanmaktadır. **25** ve **26** bileşiklerinin diklorometan içerisindeki floresans emisyon pikleri yaklaşık 300 nm de gözlenmiştir.

25 ve **26** bileşikleri için floresans kuantum verimleri (Φ_F) 0.1 M H₂SO₄ içerisinde 1×10^{-5} M 2-aminopiridin standardı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümde çözücülerin refraktif indeksleri ölçümü dikkate alınmıştır



Şekil 5.6. (25) ve (26) bileşiklerinin diklorometan içerisinde $1 \times 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ konsantrasyonundaki floresans emisyon spektrumu.

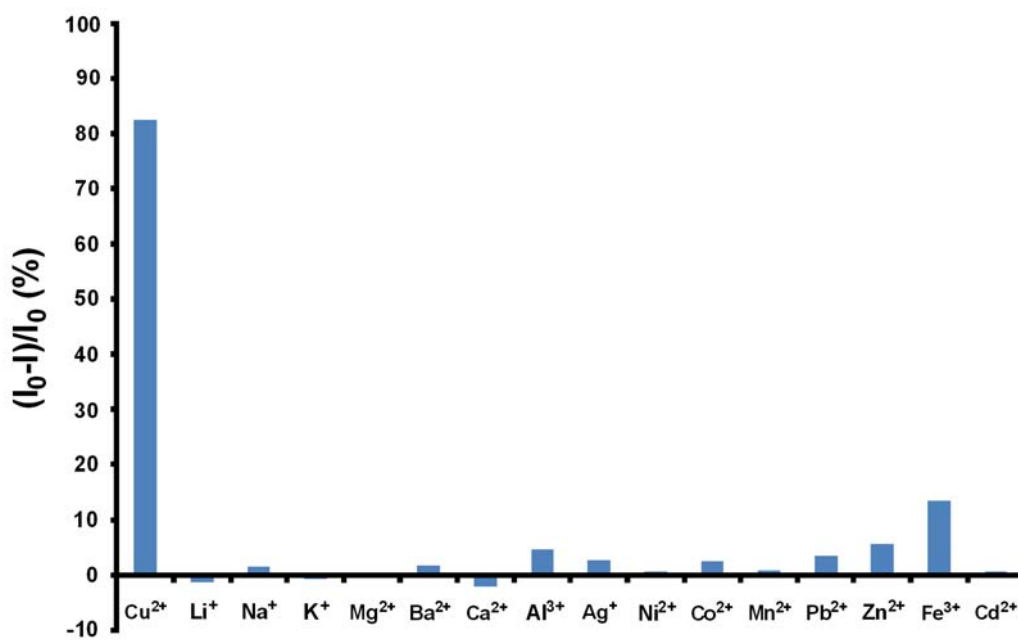
Fosfazen türevlerinin floresans kuantum verimleri (Φ_F) yan grupların artışına bağlı olarak artmaktadır ve bunların değerleri **25** bileşiği için 0.11, **26** bileşiği için 0.14 dür. Buna göre tetramer çekirdekli fosfazen bileşiğinin (**26**) kuantum verimi trimer çekirdekli fosfazen bileşiğine (**25**) göre daha yüksektir.

25 ve **26** bileşiklerinin floresans ömürleri (τ_F) Fotochem cad programı kullanılarak hesaplanmıştır. Floresans ömürleri (τ_F) diklorometan içerisinde **25** bileşiği için **0.27 ns**, **26** bileşiği için **0.28 ns** olarak hesaplanmıştır.

Bununla birlikte floresans için hız sabitleri (k_F) ve ışıma ömrü (τ_0) de aynı şekilde hesaplanmıştır. Diklorometan içerisinde floresans için hız sabiti (k_F) değerleri **25** bileşiği için 4.21×10^8 , **26** bileşiği için 5.09×10^8 ve ışıma ömrü (τ_0) değerleri **25** bileşiği için 1.74 ns, **26** bileşiği için 1.96 ns olarak hesaplanmıştır.

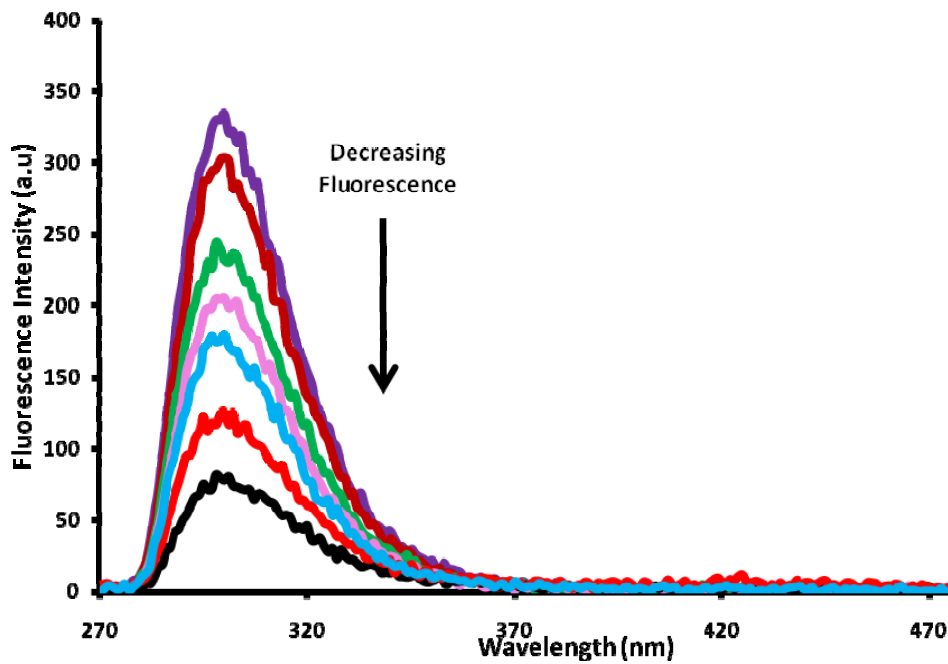
Triazol halkasına sahip bileşikler kemo sensör reseptörleri olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Bu sistem doğal koşullar altında özellikle Cu (II) metalini diğer metallerle göre daha iyi algılamaktadır. Biyolojik ve çevresel uygulamalar için Cu (II) sensör tasarımı ayrıca göz önüne alınmıştır.

Bileşik **25**'in metal iyonları ile bağlanma kabiliyeti, CH₃CN içerisinde bu metal iyonlarının ilave edilmeden önce ve ilave edildikten sonra floresans şiddetlerinin karşılaştırılmasıyla incelendi. Ölçüm için toplam 16 adet metal iyonu kullanıldı. Bunlar 10 μ M konsantrasyonda Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Fe³⁺ ve Al³⁺ dır. **25** bileşiğinin metal ilavesi ile floresans şiddetinde meydana gelen değişim Şekil 5.7'de gösterilmiştir. Bu metal katyonları içerisinde floresans şiddetindeki en yüksek değişim Cu²⁺ ilavesinde meydana gelmiştir.



Şekil 5.7. (**25**) bileşiğinin CH₃CN içerisinde seçilen metal iyonları ile floresans şiddetindeki değişim.

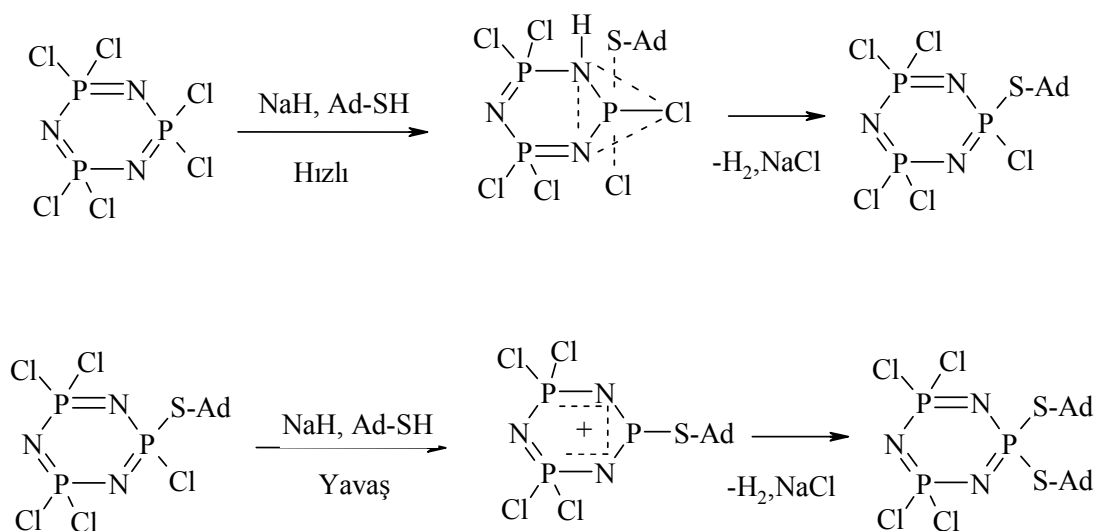
Bileşik **25** için Cu^{2+} katyonuna karşı hassasiyeti floresans titrasyon deneyleri detaylı olarak çalışıldı (Şekil 5.8). 0-10 μM of Cu^{2+} katyonunun bileşik **25**'in CH_3CN çözeltisine (5×10^{-5} mol/L) ilavesi ile 300 nm deki emisyon bant şiddeti giderek azaldı. Bu ölçüm ile **25** bileşiğinin floresans şiddeti Cu^{2+} ilavesi ile etkili biçimde sönümlendiği gözlemlendi. 10 μM Cu^{2+} ilavesi ile floresans da %82 üzeri sönümlenme olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bileşik **25**'in Cu^{2+} algısı için potansiyel kemo sensör olarak kullanışlı olabileceği söylenebilir.



Şekil 5.8. (**25**) bileşiğinin CH_3CN içerisinde Cu^{2+} iyonu varlığında floresans spektrumu ($\lambda_{\text{exc}}=260$ nm)

5.3. SONUÇLAR

Doktora tezi kapsamında, siklofosfazenler ile adamantan türevlerinin reaksiyonları sonucu fosfazen kimyasına 16 yeni bileşik (2, 3, 4, 6, 7, 8, 11, 12, 14, 15, 17, 18, 21, 22, 25, 26) kazandırıldı. Yapılan reaksiyonları iki bölüm halinde incelemek mümkündür. İlk olarak, siklofosfazenlerin adamantintiyol ve adamantinamin ile substitüsyon reaksiyonları incelendi elde edilen ürünler spektroskopik tekniklerle karakterize edildi. Trimerin Ad-SH ve tetramerin Ad-NH₂ reaksiyon mekanizmaları ³¹P NMR ve tek kristal X-ışını kırınımı verilerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Trimerin, tiyol grubu (-SH) içeren bileşikler ile S_N¹ mekanizması üzerinden geminal yapıda ürünler verdikleri daha önce yapılan çalışmalarda gözlenmiştir [72, 74, 75, 76]. Tez kapsamında trimerin, Ad-SH ile NaH varlığında THF içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlarından yeni geminal bis- (2) ve tetrakis- (3) siklofosfazen bileşikleri elde edildi. Bu ürünlerin, ³¹P NMR spektroskopisi verileri incelendiğinde, reaksiyonun daha önce yukarıdaki literatürlerde belirtildiği şekilde S_N¹ mekanizması üzerinden yürüdüğü görüldü (Şekil 5.9).



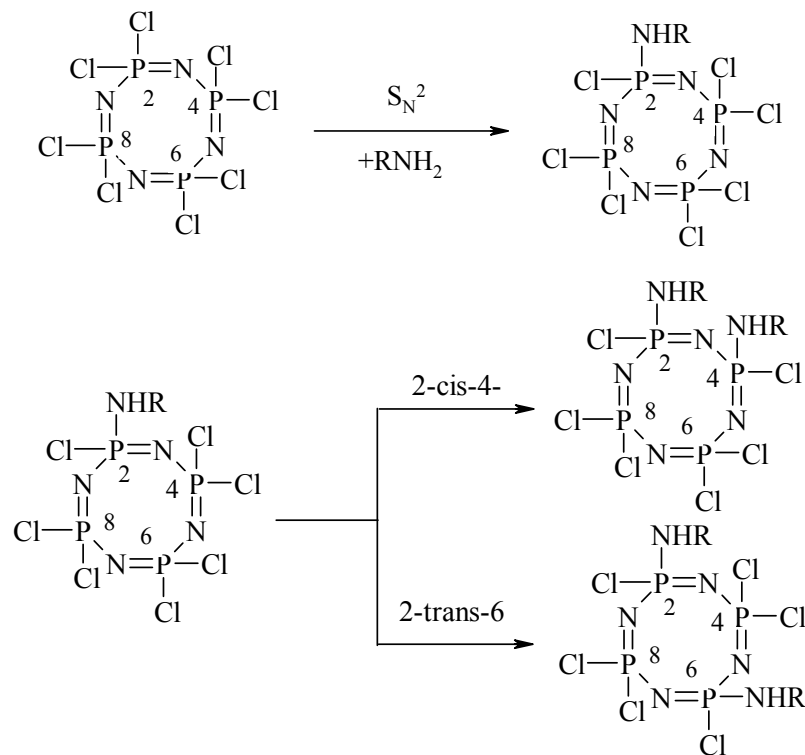
Şekil 5.9. Geminal sübsititüsyon oluşum mekanizması

Değişik reaksiyon şartlarının (çözücü: toluen, THF, asetonitril vb., baz: NEt₃, 4-dimetilaminopridin, NaH vb. sıcaklık: oda sıcaklığı, çözücünün kaynama noktasında ısıtma vb.) denenmesine rağmen, hekzakis adamantintiyol süstitüe siklofosfazen bileşiği sentezlenemedi. Bunun nedenin sterik etki olduğu düşünülmektedir.

Literatürde [61, 77], trimer ile Ad-NH₂'nin reaksiyonlarından bis-, tetrakis- ve hekzakis aminoadamantan sübsitüe siklotrifosfazatrien bileşikler elde edilmiş olmasına rağmen mono sübsitütüe siklotrifosfazatrien bileşiği sentezlenmemiştir. Bu çalışmada, trimer ile Ad-NH₂'nin trietilamin varlığında THF'de gerçekleştirilen reaksiyonundan ilk defa mono sübsitütüe siklofosfazen bileşiği (**4**) elde edildi.

Sekiz üyeli esnek halkaya sahip olması nedeniyle tetramerin, aminoliz reaksiyonları trimerinkinden daha hızlıdır [73]. Tetramer halkasında ilk klor atomunun amin bileşiği ile yer değiştirmesi S_N² mekanizması üzerinden yürürken, ikinci sübsitütüsyonun hangi fosfor atomunda olacağı ilk yer değiştiren nükleofilin elektron salma yeteneği bağlıdır (Şekil 5.10). Dimetilamin, etilamin gibi aminler tetramer ile 2-*trans*-6- yapıda ürünler verirken; tersiyerbütilamin, dibenzilamin, N-metilanilin gibi bileşikler 2-*cis*-4- ve 2-*trans*-6- yapıda ürünlerin her ikisini de oluşturur [73].

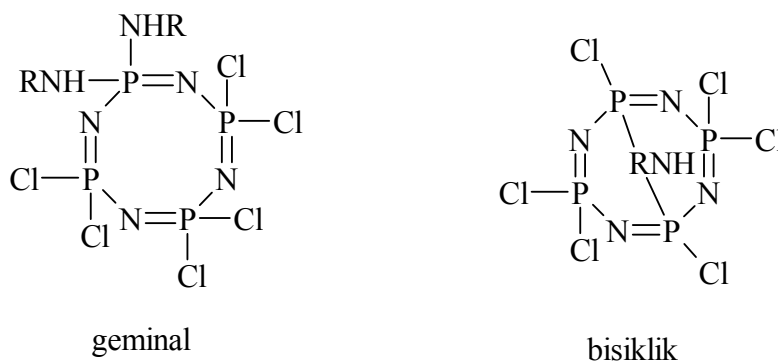
Bu çalışmada tetramer ile adamantanaminin trietilamin varlığında THF'de gerçekleştirilen reaksiyonundan yeni siklofosfazen bileşikler (**6-8**) sentez edildi. **7** bileşiğinin 2-*trans*-6- yapıda ve **8** bileşiğinin ise 2-*cis*-4 yapıda oldukları ³¹P NMR ve tek kristal X-ışını kırınımı (**7**) verilerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Şekil 5.10. Non-geminal ürünlerin [N₄P₄Cl₆(NHR)₂] regio-izomerleri

Literatürde [61], **9** bileşiği daha önce sentezlenmiş olmakla birlikte, tek kristal X- ışını ile kırınım tekniği ile çözülmüş yapısı mevcut değildir. Bu çalışmada; reaksiyon tekrarlanarak, karışımın ^{31}P NMR verileri incelendiğinde literatürde belirtildiği gibi sadece (**9**) nolu ürünün oluştuğu gözlemlendi. Saflaştırma işlemlerinden sonra yağimsı ürün (**9**), çeşitli çözücü sistemlerinde kristallendirilmeye çalışıldı. Ancak başarılı olunamadı.

Tetramer ile Ad-NH_2 değişik şartlarda (çözücü: toluen, THF, asetonitril, CHCl_3 vb., baz: NEt_3 , 4-dimetilaminopridin, NaH, aşırı Ad-NH_2 vb. sıcaklık: oda sıcaklığı, çözücünün kaynama noktasında ısıtma vb.) reaksiyonları denenmiş, reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR'larında çok sayıda ürün oluştuğu gözlenmiştir. Tetramer halkasının sekiz klor atomu içermesi çok sayıda ürün (örneğin: *bis* süstitüsyonda; 2-*cis*-4- ve 2-*trans*-6- (Şekil 5.10), *geminal* ve *bisiklik* (Şekil 5.11) yapıda üç izomer [75] oluşumuna, dolayısıyla ürünlerin verimlerinin çok düşük olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmada kısmi süstitüe ürünler (*tris*-, *tetrakis*-, *pentakis*-, *heksakis*-) izole edilemedi.



Şekil 5.11. $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHR})_2$ 'nin izomerleri

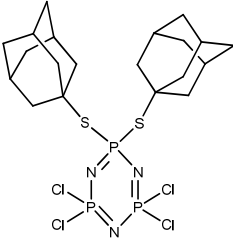
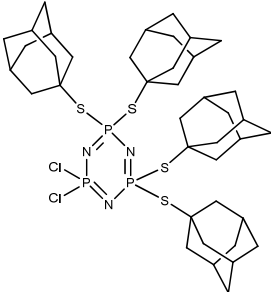
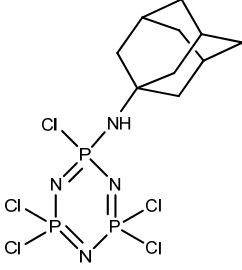
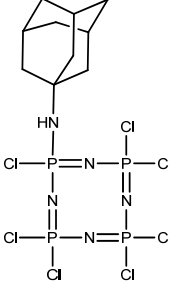
Bileşiklerin termal özelliklerinin incelenmesi sonucunda adamantan türevi süstitüe bileşiklerin termal olarak trimer ve tetramerden daha kararlı olduğu görüldü. Ayrıca tetramerik ürünlerin trimerik türevlere göre daha kararlı oldukları ve siklofosfazenlere (**1**, **5**) adamantan türevlerinin süstitüsyonu arttıkça termal kararlılığın arttığı gözlemlendi.

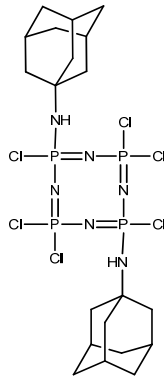
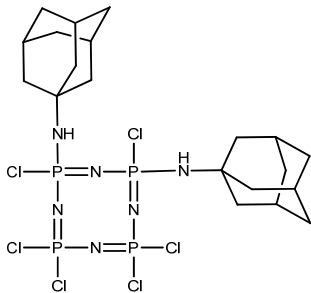
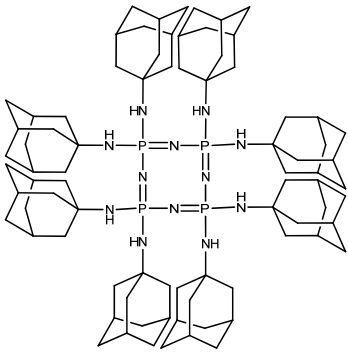
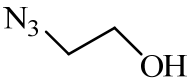
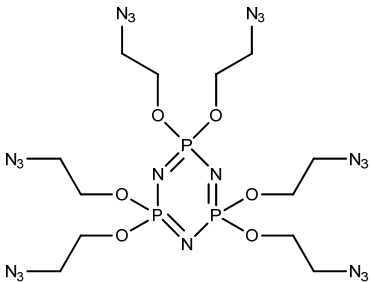
Yukarıda belirtilen verilere göre, reaksiyon verimlerinin düşük ve ürün saflaştırmalarındaki zorluklara dayanarak adamantan türevlerinin siklofosfazen bileşiklerine direkt süstitüsyonun kolay olmadığı gözlemlendi. Bu problemlerin giderilmesi için tezin ikinci bölümünde click reaksiyonlarından yararlanılarak adamantan türevleri içeren siklofosfazen bileşikleri elde edilmesi düşünüldü ve başarılı sonuçlar elde edildi. Bu amaçla, öncelikle click reaksiyonları için trimer ve tetramer ile 2-azido-1-etanolün NaH varlığında THF’de etkileştirilmesiyle yeni azid türevi **11** ve **12** bileşikleri elde edildi. Daha sonra, bu bileşiklerin (**11**, **12**) yeni sentezlenen adamantan türevi alkin uç gurubu içeren reaktifler (**13**, **16**, **20** ve **24**) ile Cu(I) katalizli click reaksiyonları sonucu literatür de olmayan yeni (**14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25**, **26**) bileşikleri sentezlenerek spektroskopik yöntemlerle yapıları aydınlatıldı. (**14**, **15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **25**, **26**) bileşiklerinin termal özellikleri incelendi ve trimer ve tetramerden daha yüksek termal kararlılığa sahip oldukları görüldü. Bundan dolayı bu bileşiklerin polimerlere alev geciktirici katkı maddesi olarak kullanılabilmesi önerilebilir.

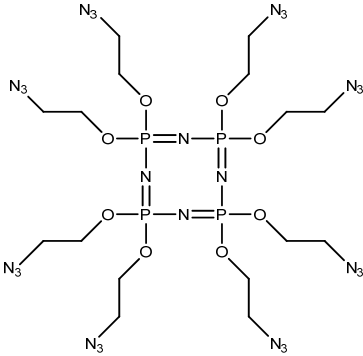
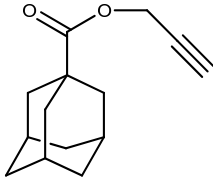
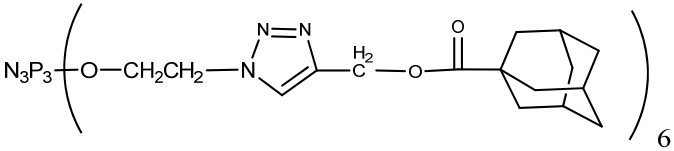
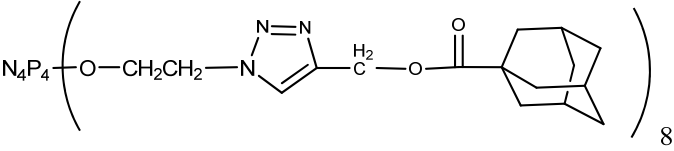
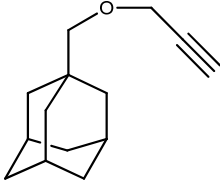
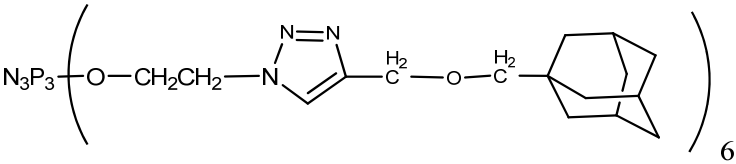
Bundan başka **25**, **26** bileşiklerinin floresans spektral özellikleri incelendi. **25** bileşiğinin Cu⁺² iyonuna kimyasal sensör olabilme potansiyelinin olduğu görüldü.

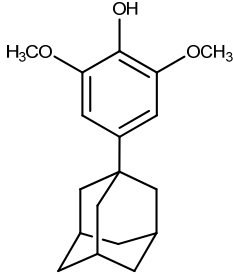
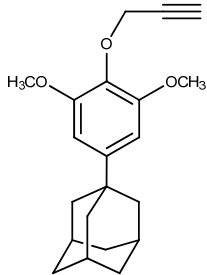
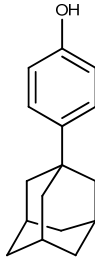
Bu çalışmaların bir kısmından elde edilen sonuçlar uluslararası hakemli saygın bir dergide yayınlanmıştır [78] (EK.5).

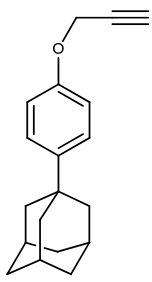
Tablo.5.2 Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşikler

No	Bileşik Kodu	Yapısı
1	(2)	
2	(3)	
3	(4)	
4	(6)	

5	(7)	
6	(8)	
7	(9)	
8	(10)	
9	(11)	

10	(12)	 A macrocyclic cage compound consisting of four phosphorus atoms arranged in a cube-like core. Each phosphorus atom is double-bonded to a nitrogen atom, and these nitrogens are also double-bonded to the other phosphorus atoms, forming a central P₄N₄ cage. Each phosphorus atom is also single-bonded to two oxygen atoms, which are further single-bonded to two azide (N₃) groups, resulting in a total of eight azide substituents.
11	(13)	 A norbornene derivative (bicyclo[2.2.1]hept-2-ene) with an ester group (-COOCH₂C≡CH) attached to one of the bridgehead carbons.
12	(14)	 Chemical structure of a polymer repeat unit: $\text{N}_3\text{P}_3 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{norbornene} \right)_6$
13	(15)	 Chemical structure of a polymer repeat unit: $\text{N}_4\text{P}_4 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{norbornene} \right)_8$
14	(16)	 A norbornene derivative (bicyclo[2.2.1]hept-2-ene) with an ether group (-OCH₂C≡CH) attached to one of the bridgehead carbons.
15	(17)	 Chemical structure of a polymer repeat unit: $\text{N}_3\text{P}_3 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \end{array} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{norbornene} \right)_6$

16	(18)	$\text{N}_4\text{P}_4 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{16} \right)_8$
17	(19)	
18	(20)	
19	(21)	$\text{N}_3\text{P}_3 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_4-\text{C}_{10}\text{H}_{16} \right)_6$
20	(22)	$\text{N}_4\text{P}_4 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} -\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_4-\text{C}_{10}\text{H}_{16} \right)_8$
21	(23)	

22	(24)	
23	(25)	$\text{N}_3\text{P}_3 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{norbornene} \right)_6$
24	(26)	$\text{N}_4\text{P}_4 \left(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{array} \text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{norbornene} \right)_8$

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Asmafiliz,N.; Kılıç, Z.; Hayvalı, Z.; Açık, L.; Hökelek, T.; Dal, H.; Öner, Y. *Spectrochimica Acta Part A*. **2012**, 86, 214– 223.
- [2] (a) Chandrasekhar, V.; Thilagar, P.; Krishnan, V.; Bickley, J. F.; Steiner, A. *Crystal Growth & Design*. **2007**, 7, 668-675. (b) Chandrasekhar, V.; Thilagar, P.; Pandian, B.M. *Coordination Chemistry Reviews*, **2007**, 251, 1045–1074.
- [3] Schrögel, P.; Hoping, M.; Kowalsky, W.; Hunze, A.; Wagenblast, G.; Lennartz, C.; Strohriegl, P. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 4947–4953.
- [4] Chen, K.; Huang, X.; Tang, X.; Zhu, L. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. **2012**, 51, 269–274.
- [5] Allcock, H.R.; Morozowich, N. L. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 578-590.
- [6] Siwy, M.; Sęk, D.; Kaczmarczyk, B.; Jaroszewicz, I.; Nasulewicz, A.; Pelczyńska, M.; Nevozhay, D.; Opolski, A. *J. Med. Chem.* **2006**, 49, 806–810.
- [7] Morozowich, N. L.; Nichol, J. L.; Mondschein, R. J.; Allcock, H. R. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 778-786.
- [8] (a) Wei, Q.; Lazzeri, A.; Cuia, F. D.; Scalari, M.; Galoppini, E. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2089–2096. (b) Shvekhgeimer M-G. A. *Russ. Chem. Rev.* **1996**, 65 (7), 555-598. (c) Hsiao, S-H.; Liou, G-S.; Kung, Y-C.; Pan, H-Y.; Kuo, C-H.; *European Polymer Journal*. **2009**, 45, 2234–2248.
- [9] Allcock, H.R.; Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, Newyork, **1972**
- [10] Emsley J. and Udy, J. *Chem. Soc. A.*, **1971**, 768-772.
- [11] Jaeger, R. and Gleria, M.. *Prog. Poly. Sci.*, **1998**, 23, 179- 276
- [12] Allcock, H.R. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2004**, 179, 661-671
- [13] Welna, D. T.; Stone, D. A.; Allcock, H. R., *Chemistry of Materials*, **2006**, 18, 4486-4492

- [14] Liebig J., *Ann.Chem.*, **1834**, 11, 139.
- [15] Stokes H.N., *Z.Anorg.Chem.*, **1899**, 19, 36.
- [16] Meyer K.H.; Lotmar W. and Pankow G.W., *Helv.Chim.Acta.*, **1936**, 19, 930.
- [17] Brockway L.O. and Bright W.M., *J.Am.Chem.Soc.*, **1943**, 65, 1551.
- [18] Audrieth F.; Schirmen F.B.; Steinman R.; *J. Amer. Chem. Soc.*; **1942**, 64, 2377.
- [19] Audrieth F.; Toy A.D.F.; Steinman R.; *Chem. Rev.*; **1943**, 32, 109.
- [20] Allcock H.R. Heteroatom Ring Systems and Polymers, *Academic Press*, **1967**
- [21] Chaplin A.B.; Harrison J.A.; Dyson P.J.; *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8407-8417.
- [22] Wagner, A.J. and Vos, A. *Acta Cryst., B*, **1968**, 24, 707-713.
- [23] Dewar, M.J.S.; Lucken E.A.C. and Whitehead M.A. *J. Am. Chem. Soc.*; **1960**, 2423-2429.
- [24] (a) Wei Q.; Lazzeri A.; Di Cuia F.; Scalfari M.; Galoppini E. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 2089–2096; (b). Shvekhgeimer M-G. *A Russ. Chem. Rev.*, **1996**, 65 (7), 555-598. (c) Hsiao S-H.; Liou G-S.; Kung Y-C.; Pan H-Y.; Kuo C-H.; *European Polymer Journal*, **2009**, 45, 2234–2248.
- [25] Yao M.; Stenmark P.; Abou-Hamad E.; Nitze F.; Qin J.; Goze-Bac C.; Wagberg T. *Carbon*, **2011**, 49, 1159–1166.
- [26] (a) Zarubaev V. V.; Golod E. L.; Anfimov P. M.; Shtro A. A.; Saraev V. V.; Gavrilov A. S.; Logvinov A. V.; Kiselev O. I, *Bioorg. Med. Chem.*, **2010**, 18, 839–848; (b) Zoidis G.; Fytas C.; Papanastasiou I.; Foscolos G. B.; Fytas G.; Padalko E.; Clercq E. De; Naesens L.; Neyts J.; Kolocouris N. *Bioorg. Med. Chem.*, **2006**, 14, 3341–3348.
- [27] Kadi A.A.; Al-Abdullah E. S.; Shehata I. A.; Habib E.E.; Ibrahim T. M.; El-Emam A. A. *Eur. J. Med. Chem.*, **2010**, 45, 5006-5011.
- [28] Prachayasittikul S.; Suksrichavalit T.; Isarankura-Na-Ayudhya C.; Ruchirawat S.; Prachayasittikul V. *EXCLI Journal*, **2008**, 7, 63-70.

- [29] Evidente V.G.H.; Adler C.H.; Caviness J.N.; Hentz, K. J.G.; Gwinn-Hardy *Movement Disorders*, **2000**, 15, 324–327.
- [30] Zeuzem S.; Teuber G.; Naumann U.; Berg T.; Raedle J.; Hartmann S.; Hopf U. *Hepatology*, **2000**, 32, 835-841.
- [31] Timberlake W.H.; Vance M.A. *Annals of Neurology*, **1978**, 3, 119–128.
- [32] (a) Archibald T. G.; Malik A. A.; Baum K.; Unroe M. R. *Macromolecules*, **1991**, 24, 5261-5265; (b) Mathias L. J.; Lewis C. M.; Wiegel K. N. *Macromolecules*, **1997**, 30, 5970-5975.
- [33] Ranganathan D.; Kurur S. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1265-1268.
- [34] Reichert V. R.; Mathias L. J. *Macromolecules*, **1994**, 27, 7015-7023.
- [35] Mathias L. J.; Jensen J. J.; Reichert V. T.; Lewis C. M.; Tullos G. L.; “Adamantane-Containing Polymers”, in: *Step-Growth Polymers for High Performance Materials: New Synthetic Methods*, Hedrick J. L.; Labadie J. W.; Eds., ACS Symposium Series No. 624, American Chemical Society, Washington, DC **1996**, chapter 11.
- [36] (a) Burnham K. S.; Roth R.; Zhou, W.Fan, E.; Brouk M. Stifanos *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2006**, 44, 6909–6925; (b) Reichert V. R.; Mathias L. J. *Macromolecules*, **1994**, 27, 1030-1034; (c) Ho Lim and Ji Young Chang, *Macromolecules*, **2010**, 43, 6943–6945; (d) Lu W.; Yuan D.; Zhao D.; Schilling C. I.; Plietzsch O.; Muller T.; Brase S.; Guenther J.; Blumel J.; Krishna R.; Li Z. and Zhou H. C. *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 5964–5972.
- [37] Martin V. V.; Alferiev I. S.; Weis A. L. *Tetrahedron Letters*, **1999**, 40, 223-226.
- [38] Joubert J.; Dyk S.; Malan S. F. *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, 16, 8952–8958.
- [39] (a) Li Q.; Jin C.; Petukhov P. A.; Rukavishnikov A. V.; Zaikova T. O.; Phadke A.; LaMunyon D. H.; Lee M. D.; Keana J. F. W. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 1010-1019; (b) Tominaga M.; Masu H.; Azumaya I. *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 8754–8760.

- [40] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.
- [41] Lodge, T. P. *Macromolecules*. **2009**, 42, 3827–3829.
- [42] Rostovtsev VV; Green LG; Fokin VV; Sharpless KB. *Angew Chem Int Ed* **2002**; 41 (14), 2596-9.
- [43] Tornøe CW; Christensen C; Meldal M. *J Org Chem* **2002**, 67(9), 3057-64.
- [44] Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4900-4908.
- [45] Finn, M. G.; Fokin, V. V. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1231–1232.
- [46] Tao, Z.; Zhaohui, Z.; Xu, C.; Xiaobin, D.; Yuxing, P. *Progress in Chemistry*. **2008**, 20, 1090-1101.
- [47] Zhang, W.;Muller, A. H. E. *Macromolecules*. **2010**, 43, 3148-3152.
- [48] Sheng, X.; Rock, D. M.; Mauldin, T. C.; Kessler, M. R. *Polymer*. **2011**, 52, 4435-4441.
- [49] Breed, D. R.; Thibault, R.; Xie, F.; Wang, Q.; Hawker, C. J.; Pine, D. J. *Langmuir*. **2009**, 25(8), 4370-4376.
- [50] Johnson, J. A.; Finn, M. G.; Koberstein, J. T.; Turro, N. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1052–1072.
- [51] Djeda, R.; Ruiz, J.; Astruc, D.; Satapathy, R.; Dash, B. P.; Hosmane, N. S. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10702–10709.
- [52] Franc, G.; Kakkar A. *Chem. Commun.* **2008**, 5267–5276.
- [53] Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 952–981.
- [54] Hein, C. D.; Liu, X.-M.; Wang, D. *Pharm. Res.* **2008**, 25(10), 2216-2230.
- [55] Jewett, J. C.; Bertozzi, C. R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1272–1279.

- [56] Kele P.; Mezö G.; Achatz D.; Wolfbeis O. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 344-347.
- [57] Rana S.; Cho J. W. *Nanoscale*. **2010**, 2, 2550–2556.
- [58] Zhang Y.; He H.; Gao C.; Wu, J. *Langmuir*. **2009**, 25(10), 5814–5824.
- [59] Boisselier E.; Salmon L.; Ruiza J.; Astruc, D. *Chem. Commun.* **2008**, 5788–5790.
- [60] (a) Camponovo J.; Ruiz J.; Cloutet E.; Astruc D. *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 2990-3002. (b) Schweinfurth D.; Hardcastle K. I.; Bunz, U. H. F. *Chem. Commun.* **2008**, 2203-2205. (c) David O.; Maisonneuve S.; Xie J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6527-6530. (d) Ornelas C.; Aranzaes J. R.; Cloutet E.; Alves S.; Astruc D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 872-877. (e) Mindt T. L.; Struthers H.; Brans L.; Anguelov T.; Schweinsberg C.; Maes V.; Tourwe D.; Schibli B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15096-15097. (f) Park S. Y.; Yoon J. H.; Hong C. S.; Souane R.; Kim J. S.; Matthews S.E.; Vicens J. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 8212-8212].
- [61] Krause Wendy E.; Parvez Masood; Visscher Karyn B. and Allcock Harry R., *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6337-6338
- [62] Allcock Harry R. and Krause Wendy E. *Macromolecules*, **1997**, 30, 5683-5687
- [63] Nagai Kazukiyo; Freeman Benny D.; Cannon Angela; Allcock Harry R. *Journal of Membrane Science*, **2000**, 172, 167–176
- [64] Voznicová Radka Kocí; Taraba Jan; Příhoda Jirí; Alberti Milan *Polyhedron*, **2008**, 27, 2077–2082
- [65] Touaibia Mohamed and Roy Rene, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 9292–9302
- [66] Gorur Mesut; Yılmaz Faruk; Kılıc Adem; Demirci Ali; Ozdemir Yusuf; Kosemen Arif; San Sait Eren *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2010**, 48, 3668–3682.
- [67] Keshav Karunesh; Singh Nem and Elias Anil J., *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 5753–5765

- [68] Huang Xu Huang; Xiao-Jun; Yu An-Guo; Wang Cang; Dai Zheng-Wei; Xu Zhi-Kang *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, 272–277
- [69] Gorur Mesut; Yılmaz Faruk; Kılıç Adem; Şahin Zeynep M.; Demirci Ali *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2011**, 49, 3193–3206.
- [70] Tian Zhicheng; Liu Xiao; Chen Chen and Allcock Harry R. *Macromolecules* **2012**, 45, 2502–2508
- [71] Hooper N.; Beeching L. J.; Dyke J. M.; Morris A.; Ogden J. S.; Dias A. A.; Costa M. L.; Barros M. T.; Cabral M. H.; C. Moutinho A. M. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 9968-9975,.
- [72] İbişoğlu H.; Dal H.; Hökelek T.; Kılıç A.; Ün İ.; Vardı S. *Polyhedron*, **2009**, 28, 2863-2870.
- [73] Chandrasekhar V.; Krishnan V. *Adv.Inorg.Chem*, **2002**, 53, 159-211.
- [74] Jung O-S.; Park S.H; Lee Y-A.; Cho Y.; Kim K.M.; Lee S.; Chae H.K.; Sohn Y.S. *Inorg. Chem*, **1996**, 35, 6899-6901.
- [75] Fushimi T.; Allcock H. R. *Dalton Trans.*, **2009**, 2477–2481.
- [76] Carriedo G.A.; Garc'ía Alonso F. J.; L'opez Vizca'ino S.; Valenzuela C.D.; Yutronic N. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **2003**, 178, 1549- 1558.
- [77] Koc'ı voznıcová R.; Taraba J.; Pr'ihoda J.; Alberti M. *Polyhedron*, **2008**, 27, 2077.
- [78] Ün İlker; İbişoğlu Hanife; Kılıç Adem; Şahin Ün Şule; Yüksel Fatma *Inorganica Chimica Acta*, **2012**, 387, 226–233.

EKLER

EK 1: 2 Bileşiminin Tek Krsital X-Işını K-rınımı ölçümünden Elde Edilen Veriler

Tablo 1. Kristalografik Veriler

Bond precision: C-C = 0.0022 Å		Wavelength=0.71073	
Cell:	a=12.0921(3)	b=12.8388(3)	c=17.0242(3)
	alpha=82.692(1)	beta=86.553(1)	gamma=88.969(1)
Temperature:	120 K		
	Calculated	Reported	
Volume	2616.62(10)	2616.62(10)	
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C20 H30 Cl4 N3 P3 S2	?	
Sum formula	C20 H30 Cl4 N3 P3 S2	C20 H30 Cl4 N3 P3 S2	
Mr	611.32	611.30	
Dx,g cm-3	1.552	1.552	
Z	4	4	
Mu (mm-1)	0.812	0.812	
F000	1264.0	1264.0	
F000'	1268.81		
h,k,lmax	14,15,20	14,15,20	
Nref	9269	9229	
Tmin,Tmax	0.807,0.915	0.790,0.910	
Tmin'	0.694		
Correction method= MULTI-SCAN			
Data completeness= 0.996		Theta(max)= 25.030	
R(reflections)= 0.0236(8489)		wR2(reflections)= 0.0643(9229)	
S = 1.048		Npar= 577	

Tablo 2. Bağ Uzunlukları (Å°)

P1 N3 . 1.6128(14)	P4 N4 . 1.6119(14)
P1 N1 . 1.6155(13)	P4 N6 . 1.6122(14)
P1 S2 . 2.0615(5)	P4 S4 . 2.0662(6)
P1 S1 . 2.0676(6)	P4 S3 . 2.0665(6)
P2 N1 . 1.5675(14)	P5 N4 . 1.5677(14)
P2 N2 . 1.5839(15)	P5 N5 . 1.5830(15)
P2 Cl1 . 2.0012(5)	P5 Cl6 . 2.0006(6)
P2 Cl2 . 2.0082(6)	P5 Cl5 . 2.0052(6)
P3 N3 . 1.5645(14)	P6 N6 . 1.5704(14)
P3 N2 . 1.5845(14)	P6 N5 . 1.5874(16)
P3 Cl4 . 1.9974(6)	P6 Cl8 . 1.9967(6)
P3 Cl3 . 2.0044(6)	P6 Cl7 . 2.0169(7)

Tablo 3. Bağ Açıları (°)

N3 P1 N1 . . 113.80(7)	N1 P1 S2 . . 111.77(5)	N4 P5 N5 . . 119.49(8)
N3 P1 S2 . . 112.62(5)	N3 P1 S1 . . 110.88(5)	N4 P5 Cl6 . . 108.19(6)
N1 P2 Cl2 . . 110.50(6)	N1 P1 S1 . . 113.45(6)	N5 P5 Cl6 . . 108.51(7)
N2 P2 Cl2 . . 107.30(6)	S2 P1 S1 . . 92.54(2)	N4 P5 Cl5 . . 110.50(6)
Cl1 P2 Cl2 . . 100.52(2)	N3 P3 Cl3 . . 109.94(6)	N5 P5 Cl5 . . 108.34(6)
N3 P3 N2 . . 119.54(8)	N2 P3 Cl3 . . 108.44(6)	Cl6 P5 Cl5 . . 100.04(3)
N3 P3 Cl4 . . 108.96(5)	Cl4 P3 Cl3 . . 100.66(3)	N6 P6 N5 . . 119.55(8)
N2 P3 Cl4 . . 107.63(6)	N4 P4 N6 . . 113.97(7)	N6 P6 Cl8 . . 108.94(6)
N5 P6 Cl8 . . 108.02(6)	N4 P4 S4 . . 111.96(6)	P5 N5 P6 . . 119.00(9)
N6 P6 Cl7 . . 109.78(6)	N6 P4 S4 . . 112.25(6)	P6 N6 P4 . . 122.91(9)
N5 P6 Cl7 . . 108.34(7)	N4 P4 S3 . . 111.53(5)	C1 S1 P1 . . 108.74(5)
Cl8 P6 Cl7 . . 100.52(3)	N6 P4 S3 . . 112.70(5)	C31 S4 P4 . . 110.28(6)
P2 N1 P1 . . 123.00(8)	S4 P4 S3 . . 92.61(2)	
P2 N2 P3 . . 118.74(9)	C11 S2 P1 . . 111.76(5)	
P3 N3 P1 . . 123.31(8)	C21 S3 P4 . . 110.01(5)	
P5 N4 P4 . . 123.26(9)	N1 P2 N2 . . 120.05(7)	
N1 P2 Cl1 . . 108.26(5)	N2 P2 Cl1 . . 108.44(6)	

EK 2: 4 Bileşiminin Tek Krsital X-Işını K-rınımı ölçümünden Elde Edilen Veriler**Tablo 1.** Kristalografik Veriler

Bond precision:	C-C = 0.0074 Å	Wavelength=0.71073	
Cell:	a=13.6156(18)	b=12.1918(16)	c=21.902(3)
	alpha=90	beta=90.027(4)	gamma=90
Temperature:	100 K		
	Calculated	Reported	
Volume	3635.7(8)	3635.7(8)	
Space group	P 21/c	P 1 21/c 1	
Hall group	-P 2ybc	-P 2ybc	
Moiety formula	C10 H16 Cl5 N4 P3	?	
Sum formula	C10 H16 Cl5 N4 P3	C10 H16 Cl5 N4 P3	
Mr	462.43	462.43	
Dx,g cm-3	1.690	1.690	
Z	8	8	
Mu (mm-1)	1.061	1.061	
F000	1872.0	1872.0	
F000'	1880.63		
h,k,lmax	18,16,29	18,16,29	
Nref	9188	9143	
Tmin,Tmax	0.847,0.880	0.800,0.880	
Tmin'	0.683		
Correction method= MULTI-SCAN			
Data completeness=	0.995	Theta(max)= 28.450	
R(reflections)=	0.0438(7989)	wR2(reflections)= 0.1213(9143)	
S =	1.062	Npar= 404	

Tablo 2. Bağ Uzunlukları (Å°)

P1 N1 . 1.590(4)	P4 N8 . 1.612(4)
P1 N3 . 1.594(4)	P4 Cl6 . 2.0125(19)
P1 N7 . 1.603(5)	P5 N4 . 1.556(3)
P1 Cl1 . 2.0124(19)	P5 N5 . 1.588(3)
P2 N1 . 1.557(4)	P5 Cl8 . 1.9845(14)
P2 N2 . 1.589(4)	P5 Cl7 . 1.9910(16)
P2 Cl3 . 1.9813(15)	P6 N6 . 1.562(3)
P2 Cl2 . 1.9894(16)	P6 N5 . 1.582(3)
P3 N3 . 1.563(4)	P6 Cl10 . 1.9938(14)
P3 N2 . 1.581(4)	P6 Cl9 . 1.9978(15)
P3 Cl4 . 1.9830(16)	P4 N6 . 1.596(3)
P3 Cl5 . 1.9884(16)	P4 N4 . 1.604(3)

Tablo 3. Bağ Açılımları (°)

N1 P1 N3 . . 114.5(2)	N6 P6 Cl10 . . 109.73(15)
N1 P1 N7 . . 111.3(2)	N5 P6 Cl10 . . 109.05(19)
N3 P1 N7 . . 114.4(2)	N6 P6 Cl9 . . 109.20(14)
N1 P1 Cl1 . . 106.76(16)	N5 P6 Cl9 . . 107.35(18)
N3 P1 Cl1 . . 106.78(15)	Cl10 P6 Cl9 . . 100.69(7)
N7 P1 Cl1 . . 101.81(19)	P2 N1 P1 . . 123.7(2)
N1 P2 N2 . . 119.2(2)	P3 N2 P2 . . 119.3(3)
N1 P2 Cl3 . . 110.32(16)	P3 N3 P1 . . 123.7(2)
N2 P2 Cl3 . . 107.29(17)	P5 N4 P4 . . 123.4(2)
N1 P2 Cl2 . . 108.98(17)	P6 N5 P5 . . 119.6(2)
N2 P2 Cl2 . . 109.0(2)	P6 N6 P4 . . 123.4(2)
Cl3 P2 Cl2 . . 100.39(8)	N4 P5 Cl8 . . 110.11(15)
N3 P3 N2 . . 119.2(2)	N5 P5 Cl8 . . 109.53(19)
N3 P3 Cl4 . . 109.81(16)	N4 P5 Cl7 . . 107.93(14)
N2 P3 Cl4 . . 109.0(2)	N5 P5 Cl7 . . 108.03(18)
N3 P3 Cl5 . . 109.32(16)	Cl8 P5 Cl7 . . 100.65(7)
N2 P3 Cl5 . . 107.44(18)	N6 P6 N5 . . 119.20(19)
Cl4 P3 Cl5 . . 100.46(8)	N4 P4 N8 . . 112.75(19)
N6 P4 N4 . . 114.5(2)	N6 P4 Cl6 . . 106.97(15)
N6 P4 N8 . . 111.67(19)	N4 P4 Cl6 . . 107.35(15)
N4 P5 N5 . . 118.98(19)	N8 P4 Cl6 . . 102.59(15)

EK 3: 6 Bileşiminin Tek Krsital X-Işını K-rınımı ölçümünden Elde Edilen Veriler**Tablo 1.** Kristalografik Veriler

Bond precision:	C-C = 0.0051 Å	Wavelength=0.71073	
Cell:	a=23.636(3)	b=37.429(6)	c=10.1842(15)
	alpha=90	beta=90	gamma=90
Temperature:	120 K		
	Calculated	Reported	
Volume	9010(2)	9010(2)	
Space group	F d d 2	F d d 2	
Hall group	F 2 -2d	F 2 -2d	
Moiety formula	C10 H16 Cl7 N5 P4	?	
Sum formula	C10 H16 Cl7 N5 P4	C10 H16 Cl7 N5 P4	
Mr	578.31	578.31	
Dx,g cm-3	1.705	1.705	
Z	16	16	
Mu (mm-1)	1.174	1.174	
F000	4640.0	4640.0	
F000'	4663.69		
h,k,lmax	28,44,12	28,44,12	
Nref	2108[3969]	3962	
Tmin,Tmax	0.741,0.782	0.640,0.790	
Tmin'	0.672		
Correction method= MULTI-SCAN			
Data completeness=	1.88/1.00	Theta(max)= 25.030	
R(reflections)=	0.0258(3854)	wR2(reflections)= 0.0650(3962)	
S = 1.073	Npar= 238		

Tablo 2. Bağ Uzunlukları (Å°)

P1 N4 . 1.561(3)	P3 Cl4 . 1.9980(12)
P1 N1 . 1.597(2)	P3 Cl5 . 2.0002(10)
P1 N5 . 1.608(2)	P4 N4 . 1.540(3)
P1 Cl1 . 2.0356(11)	P4 N3 . 1.565(3)
P2 N1 . 1.561(2)	P4 Cl7 . 1.9844(11)
P2 N2 . 1.576(2)	P4 Cl6 . 1.9844(12)
P2 Cl3 . 2.0001(11)	P2 Cl2 . 2.0005(10)
P3 N3 . 1.556(3)	P3 N2 . 1.561(3)

Tablo 3. Bağ Açıları (°)

N4 P1 N1 . . 120.11(13)	N4 P4 Cl6 . . 107.29(14)
N4 P1 N5 . . 109.85(15)	N3 P4 Cl6 . . 105.12(11)
N1 P1 N5 . . 105.05(11)	Cl7 P4 Cl6 . . 102.17(6)
N4 P1 Cl1 . . 104.16(13)	P2 N1 P1 . . 131.82(14)
N1 P1 Cl1 . . 106.99(9)	P3 N2 P2 . . 130.82(16)
N5 P1 Cl1 . . 110.57(10)	P3 N3 P4 . . 135.83(18)
N1 P2 N2 . . 120.66(13)	P4 N4 P1 . . 138.37(19)
N2 P2 Cl2 . . 110.31(10)	N1 P2 Cl3 . . 111.85(9)
Cl3 P2 Cl2 . . 101.08(5)	N2 P2 Cl3 . . 105.77(10)
N3 P3 N2 . . 122.26(13)	N1 P2 Cl2 . . 105.48(9)
N4 P4 N3 . . 121.41(15)	N3 P3 Cl4 . . 104.40(11)
N4 P4 Cl7 . . 108.92(13)	N2 P3 Cl4 . . 110.02(10)
N3 P4 Cl7 . . 110.12(10)	N3 P3 Cl5 . . 110.55(10)
Cl4 P3 Cl5 . . 102.98(5)	N2 P3 Cl5 . . 105.09(10)

EK 4: 7 Bileşiminin Tek Krsital X-Işını K-rınımı ölçümünden Elde Edilen Veriler**Tablo 1.** Kristalografik Veriler

Bond precision: C-C = 0.0043 Å		Wavelength=0.71073	
Cell:	a=9.9083 (2)	b=12.1994 (3)	c=12.9396 (3)
	alpha=85.818 (1)	beta=83.906 (1)	gamma=67.446 (1)
Temperature:	120 K		
	Calculated	Reported	
Volume	1435.41 (6)	1435.41 (6)	
Space group	P -1	P -1	
Hall group	-P 1	-P 1	
Moiety formula	C20 H32 Cl6 N6 P4	?	
Sum formula	C20 H32 Cl6 N6 P4	C20 H32 Cl6 N6 P4	
Mr	693.10	693.10	
Dx, g cm-3	1.604	1.604	
Z	2	2	
Mu (mm-1)	0.847	0.847	
F000	712.0	712.0	
F000'	714.71		
h,k,lmax	11,14,15	11,14,15	
Nref	5082	5072	
Tmin,Tmax	0.800,0.866	0.770,0.870	
Tmin'	0.638		
Correction method= MULTI-SCAN			
Data completeness= 0.998		Theta(max)= 25.030	
R(reflections)= 0.0386 (4926)		wR2(reflections)= 0.0901 (5072)	
S = 1.032		Npar= 325	

Tablo 2. Bağ Uzunlukları (Å°)

P1 N1 . 1.569(2)	P3 Cl4 . 2.0404(9)
P1 N2 2_765 1.573(3)	P4 N3 . 1.546(2)
P1 N5 . 1.623(2)	P4 N4 . 1.561(2)
P1 Cl1 . 2.0367(11)	P4 Cl6 . 2.0119(9)
P2 N2 . 1.539(3)	P4 Cl5 . 2.0124(9)
P2 N1 . 1.547(2)	N2 P1 2_765 1.573(3)
P2 Cl3 . 1.9957(10)	N4 P3 2_766 1.593(2)
P2 Cl2 . 2.0139(11)	N5 C1 . 1.489(3)
P3 N3 . 1.568(2)	N5 H5 . 0.88
P3 N4 2_766 1.593(2)	N6 C11 . 1.482(3)
P3 N6 . 1.610(2)	N6 H6 . 0.88

Tablo 3. Bağ Açıları (°)

N1 P1 N2 . 2_765 118.92(14)	N3 P4 Cl6 . . 111.95(9)
N1 P1 N5 . . 104.86(12)	N4 P4 Cl6 . . 105.60(9)
N2 P1 N5 2_765 . 108.82(13)	N3 P4 Cl5 . . 105.42(9)
N1 P1 Cl1 . . 107.88(10) ?	N4 P4 Cl5 . . 108.09(10)
N2 P1 Cl1 2_765 . 107.32(13)	Cl6 P4 Cl5 . . 100.96(4)
N5 P1 Cl1 . . 108.73(9)	P2 N1 P1 . . 141.76(17)
N2 P2 N1 . . 123.59(14)	P2 N2 P1 . 2_765 137.93(19)
N2 P2 Cl3 . . 109.58(12)	P4 N3 P3 . . 143.97(16)
N1 P2 Cl3 . . 106.08(10)	P4 N4 P3 . 2_766 130.35(14)
N2 P2 Cl2 . . 104.83(12)	C1 N5 P1 . . 131.26(17)
N1 P2 Cl2 . . 109.85(10)	C1 N5 H5 . . 114.4
Cl3 P2 Cl2 . . 100.57(5)	P1 N5 H5 . . 114.4
N3 P3 N4 . 2_766 118.17(12)	C11 N6 P3 . . 132.92(18)
N3 P3 N6 . . 111.58(12) ?	C11 N6 H6 . . 113.5
N4 P3 N6 2_766 . 104.14(11)	P3 N6 H6 . . 113.5
N3 P3 Cl4 . . 106.24(9)	N5 C1 C4 . . 113.4(2)
N4 P3 Cl4 2_766 . 107.41(9)	N5 C1 C3 . . 109.2(2)
N6 P3 Cl4 . . 109.04(9)	C4 C1 C3 . . 109.7(2)
N3 P4 N4 . . 122.68(12)	N5 C1 C2 . . 107.0(2)

EK.5. Tez kapsamında yayınlanan çalışma

Inorganica Chimica Acta 387 (2012) 226–233



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Inorganica Chimica Acta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ica

Nucleophilic substitution reactions of adamantane derivatives with cyclophosphazenes

İlker Ün, Hanife İbişoğlu*, Adem Kılıç, Şule Şahin Ün, Fatma Yüksel

Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, P.K:141, 41400 Gebze/Kocaeli, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 December 2011

Received in revised form 10 January 2012

Accepted 12 January 2012

Available online 21 January 2012

Keywords:

Cyclophosphazene

1-Adamantylamine

1-Adamantanethiol

Cyclotetraphosphazene

³¹P NMR

ABSTRACT

In the present work, the reactions of cyclophosphazenes with adamantane derivatives have been investigated. The geminal-bis- (3) and geminal-tetrakis- (4) compounds have been synthesized from the reaction of hexachloro-cyclotriphosphazatriene with 1-adamantanethiol. 2-(1'-Adamantylamino)-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriphosphazatriene (5) has been obtained from the reaction of hexachloro-cyclotriphosphazatriene with 1-adamantylamine. Furthermore, mono- (6) and non-geminal bis-substituted 1-adamantylamino cyclotetraphosphazene compounds 7 (2-trans-6) and 8 (2-cis-4) have been isolated from the reaction of octachlorocyclotetraphosphazetetrane with 1-adamantylamine. All compounds have been fully characterized by elemental analysis, mass, ¹H and ³¹P NMR spectroscopies. Molecular and crystal structures of 3 and 5–7 have been determined by X-ray crystallography. Compounds 3 and 4 are reported as the first examples for adamantylthio derivatives of cyclophosphazene in the literature. Compounds 5–8 have been also reported for the first time.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cyclophosphazenes are inorganic heterocyclic rings containing a [N = PX₂] repeat unit. Among this family of compounds, the chlorocyclophosphazenes N₃P₃Cl₆ (1) and N₄P₄Cl₈ (2) have received maximum attention [1]. The prospect of variety in substitution reactions on the reactive P–X bonds make cyclophosphazenes attractive for the preparation of a wide range of derivatives having diverse applications [2]. For example, it is possible to design materials with special properties such as flame retardants [3], antimicrobial agents [4], lithium-ion batteries [5], liquid crystals [6], and organic light emitting diodes [7].

Adamantane (tricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decane) is a highly symmetric, thermodynamically stable cage compound with the same structure as a diamond lattice [8]. Adamantane and its derivatives have found applications that range from lubricants to pharmaceuticals [9]. It is known that 1-aminoadamantane (1-adamantylamine, amantadine, Ad-NH₂) is used as anti-viral drugs [10] in Restless Legs Syndrome [11], Hepatitis C diseases [12] and Parkinsonic symptoms [13]. Furthermore, 1-adamantylthio derivatives are used as antimicrobial and antioxidative agents [14].

There are limited studies about the reactions of adamantane derivatives with phosphazenes in the literature [8,9,15]. The *gem*-P₃N₃Cl₄(Ad-NH)₂, *gem*-P₃N₃Cl₂(Ad-NH)₄, P₃N₃(Ad-NH)₆ and P₄N₄(Ad-NH)₈ were prepared from the reaction of hexachloro-

cyclotriphosphazatriene (1), trimer, and octachlorocyclotetraphosphazetetrane (2), tetramer, with Ad-NH₂ respectively in the previous works [8,15]. In another study, some polyphosphazene derivatives with adamantyl side groups were reported by Allcock and Krause [9]. According to best of our knowledge, there is no report so far about (i) 2-(1'-adamantylamino)-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriphosphazatriene [P₃N₃Cl₅(Ad-NH)] (ii) partial substituted cyclotetraphosphazenes containing 1-adamantylamine and (iii) the reactions of 1-adamantanethiol (Ad-SH) with cyclophosphazenes in the literature.

In the present work, we report new cyclophosphazenes (3–8) (Fig. 1) were synthesized from the reactions of cyclophosphazenes with adamantane derivatives, and their fully spectroscopic characterizations were carried out. The crystal structures of compounds 3 and 5–7 were determined by the single X-ray crystallography.

2. Experimental

2.1. General remarks

Hexachlorocyclotriphosphazene (1) and octachlorocyclotetraphosphazetetrane obtained from Otsuka Chemical Co. Ltd. were purified by fractional crystallization from *n*-hexane. The following chemicals were obtained from Merck; triethylamine (>99%), *n*-hexane (>96%), tetrahydrofuran (THF) (>99.0%), dichloromethane (>99.0%), acetonitrile (>99.0%), Na₂SO₄ (>99.0%), 1-adamantanethiol (>95%) and 1-aminoadamantane (>97%) were obtained from Aldrich and used as received. All solvents used in this

* Corresponding author. Tel.: +90 262 6053087; fax: +90 262 6053101.
E-mail address: ibisoglu@gyte.edu.tr (H. İbişoğlu).

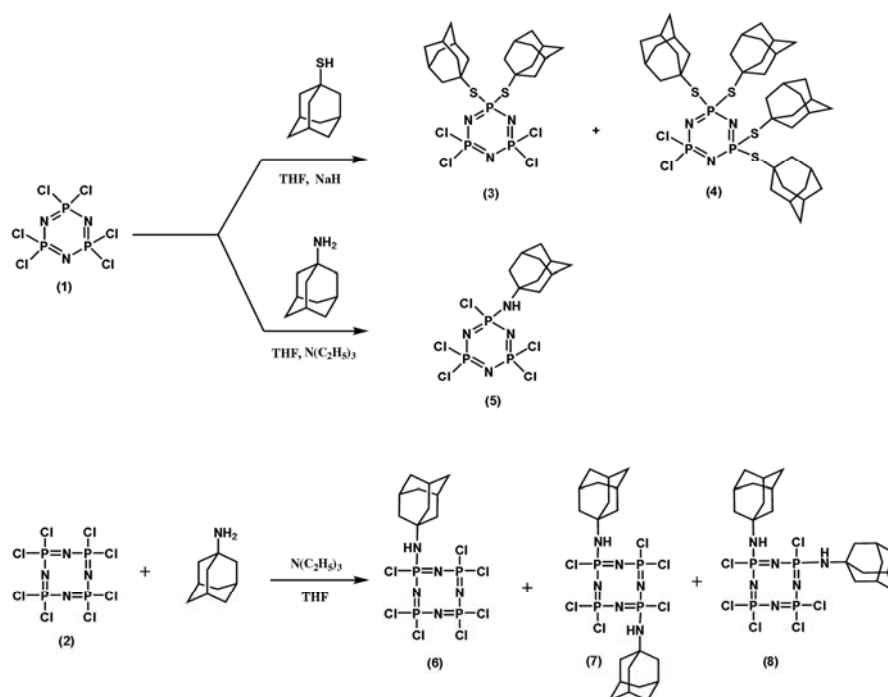


Fig. 1. The synthesis scheme of compounds 3–8.

work were purified by conventional methods. THF was distilled over a sodium–potassium alloy under argon atmosphere. NaH (Merck, 60% dispersion in mineral oil) was removed by washing with dry *n*-heptane followed by decantation. $CDCl_3$ (Merck) used for NMR spectroscopy.

Thin layer chromatography (TLC) was performed on Merck Silica gel plates (Merck 60, 0.25 mm thickness) with F_{254} indicator. Column chromatography was performed on silica gel (Merck 60, 0.063–0.200 mm; for 3 g crude mixture, 150 g silica gel was used in a column of 2 cm in diameter and 120 cm in length). Elemental analyses were obtained using a Carlo Erba 1106 Instrument. The mass analyzer was a Bruker Daltonics MicroTOF mass spectrometer equipped with orthogonal electrospray ionization (ESI) source. The instrument was operated in positive or negative ion mode using a range of m/z 50–3000. Analytical ^1H and ^{31}P NMR spectra were recorded in $CDCl_3$ solutions on a Varian INOVA 500 MHz spectrometer using TMS as an internal reference for ^1H NMR and 85% H_3PO_4 as an external reference for ^{31}P NMR.

2.2. X-ray crystallography

Crystallographic data was collected on a Bruker Smart APEX II diffractometer using Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at $T = 120(2)$ and $100(2)$ K. Absorption correction by multi-scan was applied [16] and structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least squares against F^2 using all data [17]. All non-H atoms were refined anisotropically, while H atoms were generally fixed in idealized positions (with exception of N–H protons, whose positions were determined from a difference map) with their displacement parameters riding on the values of their parent atoms. The general-purpose crystallographic tool PLATON [18], and DIAMOND

(Version 3.1) [19] were used for the structure analyses and figure presentations of the results.

2.3. Syntheses

2.3.1. Synthesis of $N_3P_3Cl_6(Ad-SH)_2$ (3)

$N_3P_3Cl_6$ (0.5 g, 1.44 mmol) was dissolved in 20 mL dry THF under argon atmosphere in a 100 mL three-necked round-bottomed flask. The solution cooled at 0 °C with ice–salt mixture. Then NaH (0.11 g, 2.88 mmol) dissolved in 20 mL dry THF was added to this solution under argon atmosphere. Ad-SH (0.51 g, 2.88 mmol) dissolved in 20 mL dry THF was added drop wise to reaction mixture. The reaction mixture was stirred for 5 days at room temperature and the reaction followed on TLC silica gel plates using *n*-hexane–dichloromethane (2:1) as the mobile phase, one product was observed except for starting compound. The reaction mixture was filtered to remove the sodium chloride formed and any other insoluble material. The solvent removed under reduced pressure and the resulting colorless oil was isolated by column chromatography using *n*-hexane–dichloromethane (2:1) solvent system to give compound **3** (0.7 g, 75%, mp = 187 °C) and the product (**3**) was crystallized acetone–dichloromethane (1:1) solvent system. *Anal.* Calc. for $C_{20}H_{30}N_3P_3S_2Cl_4$: C, 39.29; H, 4.95; N, 6.87; M, 611.34. Found: C, 39.23; H, 4.94; N, 6.84%; $[M+K]^+$, 650.08. ^1H NMR, $CDCl_3$, 298 K; δ 1.72 ppm (broad, 6H, S-CH₂), δ 2.10 ppm (broad, 3H, –CH), 2.24 ppm (broad, 6H, –CH₂).

2.3.2. Synthesis of $N_3P_3Cl_6(Ad-SH)_4$ (4)

$N_3P_3Cl_6$ (0.5 g, 1.44 mmol) was dissolved in 20 mL dry THF under argon atmosphere in a 100 mL three-necked round-bottomed flask. The solution cooled at 0 °C with ice–salt mixture. Then NaH

Table 1
³¹P NMR parameters for cyclophosphazenes (1–8).

Compound	Spin system	δ (³¹ P NMR) (ppm)						² J (PP) (Hz)					
		A	A'	B	B'	C	X	AB	AC	AA'	BB'	AX	AX
1 ^a	A ₃	20	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2 ^{a,b}	A ₄	–5.4	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3 ^{a,b,c}	AX ₂	41.0	–	–	–	–	17.7	–	–	–	–	–	–
4 ^{a,b,c}	A ₂ X	36.9	–	–	–	–	13.9	–	–	–	–	–	–
5 ^a	A ₂ X	20.3	–	–	–	–	12.3	–	–	–	–	–	47.2
6 ^a	A ₂ BC	–7.5	–	–8.3	–	–10.4	–	29.1	36.1	–	–	–	–
7 ^a	A ₂ X ₂	–6.9	–	–	–	–	–11.1	–	–	–	–	–	37.4
8 ^a	AA'BB'	–8.4	–8.4	–8.9	–8.9	–	–	45.9	–	23.0	22.8	–	–

^a 202.38 MHz ³¹P NMR chemical shifts (ppm) in CDCl₃.

^b Ref. [25].

^c There is no coupling between phosphorous atoms as in the previous works [20,21].

(0.6 g, 15.70 mmol) dissolved in 20 mL dry THF was added to this solution under argon atmosphere. Ad-SH (1.5 g, 8.64 mmol) dissolved in 20 mL dry THF was added drop wise to reaction mixture. The reaction mixture was stirred for 7 days at room temperature and the reaction followed on TLC silica gel plates using *n*-hexane–dichloromethane (2:1) as the mobile phase, which indicated one product and no starting material remaining. The reaction mixture was filtered to remove the sodium chloride formed and any other insoluble material. The solvent removed under reduced pressure and the resulting colorless oil was isolated by column chromatography using dichloromethane–*n*-hexane (1:2) solvent system to give compound **4** (0.8 g, 63%, mp > 250 °C). *Anal.* Calc. for C₄₀H₆₀N₃P₃S₄Cl₂: C, 54.91; H, 6.91; N, 4.80; M, 874.01. Found: C, 54.90; H, 6.88; N, 4.77%; [M]⁺, 874.38. ¹H NMR, CDCl₃, 298 K; δ 1.72 ppm (broad, 6H, S-CH₂), δ 2.08 ppm (broad, 3H, –CH), δ 2.26 ppm (broad, 6H, –CH₂).

2.3.3. Synthesis of N₃P₃Cl₅(Ad-NH) (**5**)

N₃P₃Cl₆ (0.1 g, 0.288 mmol) and N(C₂H₅)₃ (0.06 g, 0.576 mmol) were dissolved in 20 mL dry THF under argon atmosphere in a 100 mL three-necked round-bottomed flask. Then Ad-NH₂ (0.08 g, 0.576 mmol) dissolved in 20 mL dry THF was added to stirred

solution under argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed for 18 h and the reaction followed on TLC silica gel plates using *n*-hexane–dichloromethane (3:2) as the mobile phase which indicated one product and no starting material remaining. The reaction mixture was filtered to remove the triethylamine hydrochloride formed and any other insoluble material. The solvent removed under reduced pressure and the resulting colorless oil was isolated by column chromatography using *n*-hexane–dichloromethane (3:2) as the mobile phase to give compound **5** (0.09 g, 69%, mp > 250 °C) and 2-(1'-adamantylamino)-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriphosphazatriene (**5**) was crystallized aceto-nitrile–dichloromethane (1:1) solvent system. *Anal.* Calc. for C₁₀H₁₆N₄P₃Cl₅: C, 25.97; H, 3.49; N, 12.12; M, 459.90. Found: C, 25.96; H, 3.46; N, 12.10%; [M]⁺, 460.88. ¹H NMR, CDCl₃, 298 K; δ 3.18 ppm (d, 1H, NH), δ 1.66 ppm (broad, 6H, NH–CH₂), δ 1.98 ppm (broad, 6H, –CH₂), 2.12 ppm (broad, 3H, –CH).

2.3.4. Synthesis of N₄P₄Cl₇(Ad-NH) (**6**), trans-N₄P₄Cl₆(Ad-NH)₂ (**7**) and cis-N₄P₄Cl₆(Ad-NH)₂ (**8**)

N₄P₄Cl₈ (2 g, 4.30 mmol) and N(C₂H₅)₃ (0.88 g, 8.60 mmol) were dissolved in 40 mL dry THF under argon atmosphere in a 100 mL three-necked round-bottomed flask. Then, Ad-NH₂ (1.30 g

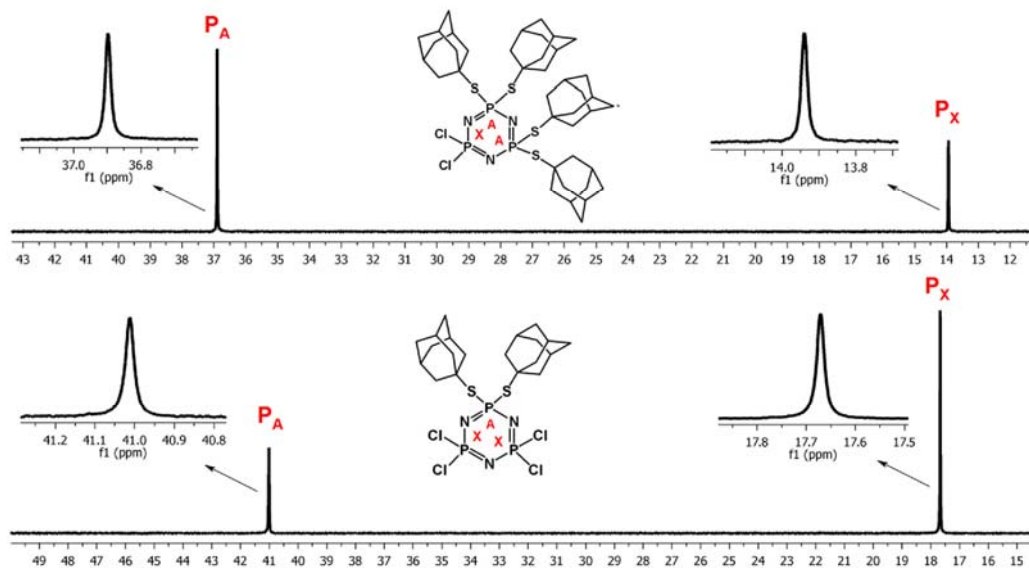


Fig. 2. Proton decoupled ³¹P NMR spectra of compounds **3** and **4**.

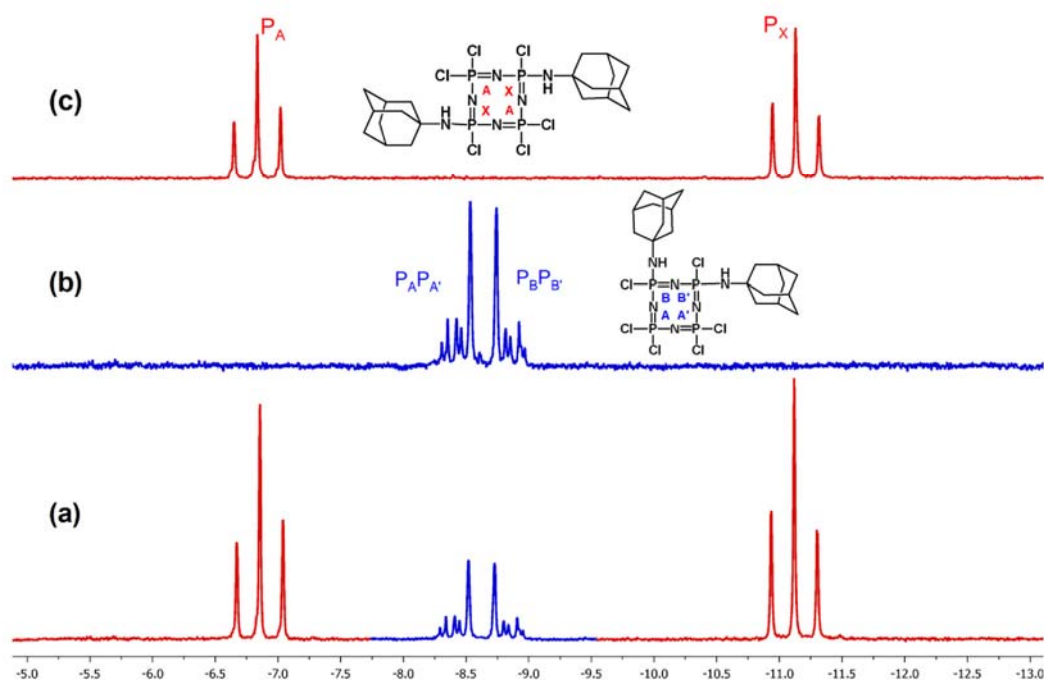


Fig. 3. Proton decoupled ^{31}P NMR spectra of (a) mixture of geometrical isomers (7 and 8) (b) 2-cis-4 isomer (8) and (c) 2-trans-6 isomer (7).

Table 2
Crystallographic data of compounds 3 and 5–7.

	3	5	6	7
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{P}_3\text{S}_2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{P}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_7\text{N}_3\text{P}_4$	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{P}_4$
Fw	611.30	462.43	578.31	693.10
T (K)	120(2)	100(2)	120(2)	120(2)
Crystal system	triclinic	monoclinic	orthorhombic	triclinic
Space group	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>F</i> dd2	<i>P</i> 1
Unit cell dimensions				
<i>a</i> (Å)	12.0921(3)	13.6156(18)	23.636(3)	9.8917(5)
<i>b</i> (Å)	12.8388(3)	12.1918(16)	37.429(6)	12.1971(7)
<i>c</i> (Å)	17.0242(3)	21.902(3)	10.1842(15)	12.9324(8)
α (°)	82.6920(10)			85.787(3)
β (°)	86.5530(10)	90.027(4)		84.019(2)
γ (°)	88.9690(10)			67.494(2)
<i>V</i> (Å ³)	2616.62(10)	3635.7(8)	9010.0(20)	1432.66(14)
<i>Z</i>	4	8	16	2
μ (mm ^{−1}) (MoK α)	0.812	1.061	1.174	0.848
Reflection collected	37906	64749	19685	17118
Independent reflection	9229	9143	3962	5003
Data/restraints/parameters	9229/0/577	9143/0/404	3962/2/238	5003/2/331
<i>R</i> _{int} (merging <i>R</i> value)	0.0329	0.0325	0.0524	0.0229
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	56.52	56.79	56.30	56.48
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.7093/0.9131	0.6993/0.8797	0.6988/0.7898	0.7030/0.8153
Goodness-of-fit (GOF) on <i>F</i> ²	1.048	1.062	1.073	1.070
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0.0236	0.0438	0.0258	0.0353
<i>wR</i> [all reflections]	0.0623	0.1213	0.0650	0.0889

8.60 mmol) dissolved in 20 mL dry THF was added to this reaction mixture under argon atmosphere. The reaction mixture was refluxed for 2 h and the reaction followed on TLC silica gel plates using dichloromethane–*n*-hexane (1:4) as the mobile phase, two products were observed and no starting material remaining. The reaction mixture was filtered to remove the triethylamine hydrochloride formed and any other insoluble material. The solvent

removed under reduced pressure and the resulting colorless oil was isolated by column chromatography using dichloromethane–*n*-hexane (1:4) as the mobile phase to give 6 and a mixture of compounds 7 and 8. $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_7(\text{Ad-NH})$ (6) (0.3 g, 12%, mp = 229 °C) which crystallized acetonitrile–dichloromethane (1:1) solvent system. It is known that there are two possible geometric isomers for bis-compound, which have *cis*- and *trans*-arrangements. The

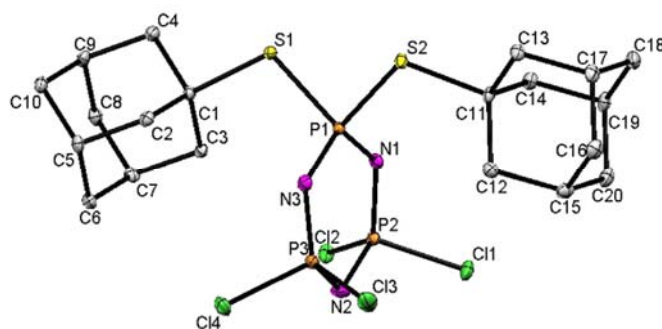


Fig. 4. View of the molecular structure of compound **3-A** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The hydrogen atoms have been omitted for clarity.

cis-trans-mixture (**7** and **8**) was washed thoroughly with dichloromethane to remove the soluble materials in this solvent and the residual solid was dissolved in THF. 2-*Trans*-6- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{Ad-NH})_2$ (**7**) (1 g, 34%, mp > 250 °C) which crystallized acetonitrile-dichloromethane (1:1) solvent system. 2-*Cis*-4- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{Ad-NH})_2$ (**8**) (0.3 g, 10%, oil) was obtained from washing dichloromethane phase. *Anal.* Calc. for **6**: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{P}_4\text{Cl}_7$: C, 20.77; H, 2.79; N, 12.11; M, 477.00, for **7** and **8**: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{P}_4\text{Cl}_6$: C, 34.66; H, 4.65; N, 12.12; M, 689.98. Found for (**6**): C, 20.74; H, 2.77; N, 12.09%; $[\text{M}]^+$, 477.77, for **7** and **8**: C, 34.64; H, 4.64; N, 12.09%; $[\text{M}]^+$, 690.93, for (**8**): C, 34.65; H, 4.63; N, 12.09%; $[\text{M}]^+$, 690.93. ^1H NMR, CDCl_3 , 298 K; for (**6**): δ 3.14 ppm (d, 1H, NH), δ 1.67 ppm (broad, 6H, NH-CH₂), δ 1.99 ppm (broad, 6H, -CH₂), δ 2.12 ppm (broad, 3H, -CH), for (**7**): δ 3.10 ppm (d, 1H, NH), δ 1.66 ppm (broad, 6H, NH-CH₂), δ 2.00 ppm (broad, 6H, -CH₂), δ 2.10 ppm (broad, 3H, -CH), for (**8**): δ 3.10 ppm (d, 1H, NH), δ 1.67 ppm (broad, 6H, -CH₂), δ 2.00 ppm (6H), δ 2.10 ppm (broad, 3H, -CH).

3. Results and discussion

3.1. Syntheses and characterizations of cyclophosphazenes (**3–8**)

The synthesis scheme of compounds (**3–8**) was given in Fig. 1. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ reacted with Ad-SH and Ad-NH₂ to form compounds

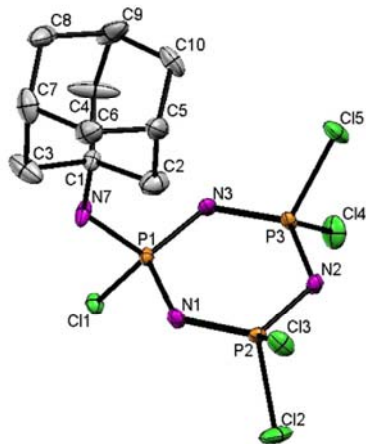


Fig. 5. View of the molecular structure of compound **5-A** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The hydrogen atoms have been omitted for clarity.

(**3–5**) and $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ reacted with Ad-NH₂ to give compounds (**6–8**), respectively (Fig. 1). Each of compounds (**3–8**) was characterized by ^1H and ^{31}P NMR, mass (MS) and elemental analysis. The elemental analyses, MS, ^1H NMR results for each new compound were provided as part of the analytical data in the synthesis section. The structures of compounds (**3** and **5–7**) were determined by X-ray crystallography.

The characterization of compounds was done by ^{31}P NMR results which confirmed the structures of compounds. ^{31}P NMR results were summarized in Table 1. In order to assign the signals of compounds both proton-coupled and proton-decoupled ^{31}P NMR spectra were recorded.

The ^{31}P (^1H) NMR spectra (Fig. 2) of **3** and **4** showed that the two different phosphorus nuclei were non-equivalent (analyzed as AX_2 or A_2X , as appropriate) with characteristic chemical shifts for $>\text{PCl}_2$ of 13.9–17.7 ppm and $>\text{P}(\text{S-Ad})_2$ of 36.9–41.0 ppm moieties in these compounds (Table 1). There was no coupling between phosphorus atoms (PCl_2 – PSR_2) in $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SR})_2$ or $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SR})_4$ as in the previous works [20,21] and the coupling constant was very small ($J_{\text{PP}} \approx 6$ Hz) as in the compound $\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_2\text{Cl}_2(\text{SR})_2$ [22,23].

The MS and element analysis results of compound **5** indicated that Ad-NH- replaced one chlorine atom in compound **1**. The ^{31}P (^1H) NMR spectrum (A_2X spin system, not shown) of compound **5** consisted of one doublet of $>\text{PCl}_2$ at ca. 20.3 ppm and one triplet of $>\text{P}(\text{NHAd})(\text{Cl})$ at ca. 12.3 ppm.

The tetrameric compounds **6–8** were obtained in low yields after purification using a silica gel column. The reason for the low yield was attributed to the reactivity of the P–Cl bonds. After substitution of one of the chlorine atoms, the remaining P–Cl bonds became very reactive and give multiple substituted products. Also, due to the structural flexibility of $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$, the eight membered rings were significantly more reactive than the planar six-membered trimer ring [24–26].

Although several minor multiple substituted products detected by ^{31}P NMR reaction mixture from the reaction $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ with excess of Ad-NH₂ were different from the main products (**6–8**) and separation of these minor products could not be achieved by column chromatography.

The proton decoupled ^{31}P NMR spectrum (not shown) of **6** exhibited an A_2BC type spectrum due to three different phosphorus environments within the molecule as expected [25,26].

Compounds **6** and **7** were obtained as white solid while **8** was obtained as viscous oil. The proton decoupled ^{31}P NMR spectra of bis-derivatives (**7** and **8**), two unique spin systems, corresponding to the different geometrical isomers were observed (Fig. 3a) and unambiguously assigned by comparison to the spectra of pure 2-*trans*-6 (**7**) which was obtained by crystallization and structurally characterized by X-ray and 2-*cis*-4-isomer (**8**). The resonances for

Table 3
Selected bond lengths (Å), and bond angles (°) and conformational parameters for compounds **3** and **5**.

	3-A	3-B	5-A	5-B
P1–N1 (P4–N4)	1.6155(13)	1.6119(14)	1.590(4)	1.604(3)
P1–N3 (P4–N6)	1.6128(14)	1.6122(14)	1.594(4)	1.596(3)
P2–N1 (P5–N4)	1.5675(14)	1.5677(14)	1.557(4)	1.556(3)
P2–N2 (P5–N5)	1.5839(15)	1.5830(15)	1.589(4)	1.588(3)
P3–N2 (P6–N5)	1.5845(14)	1.5874(16)	1.581(4)	1.582(3)
P3–N3 (P6–N6)	1.5645(14)	1.5704(14)	1.563(4)	1.562(3)
P–Cl (average)	2.0012(5)	2.0006(6)	1.9894(16)	1.9910(16)
N1–P1–N3 (N4–P4–N6)	113.80(7)	113.97(7)	114.5(2)	114.5(2)
N1–P2–N2 (N4–P5–N5)	120.05(7)	119.49(8)	119.2(2)	118.98(19)
N2–P3–N3 (N5–P6–N6)	119.54(8)	119.55(8)	119.2(2)	119.20(19)
P1–N1–P2 (P4–N4–P5)	123.00(8)	123.26(9)	123.7(2)	123.4(2)
P2–N2–P3 (P5–N5–P6)	118.74(9)	119.00(9)	119.3(3)	119.6(2)
P3–N3–P1 (P6–N6–P1)	123.31(8)	122.91(9)	123.7(2)	123.4(2)
Maximum deviation	0.0846(6) P3	0.0883(6) P6	0.0273(16) P2	0.041(4) N4
Q _T (Å)	0.1354(11)	0.1501(11)	0.052(2)	0.075

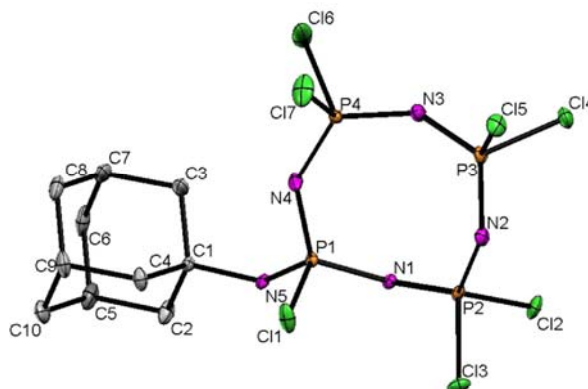


Fig. 6. View of the molecular structure of compound **6** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The hydrogen atoms have been omitted for clarity.

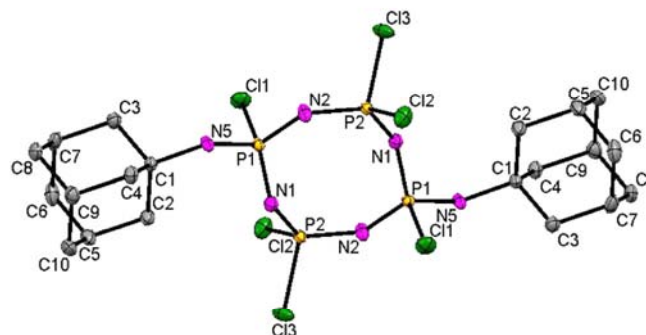


Fig. 7. View of the molecular structure of compound **7-A** with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. The hydrogen atoms have been omitted for clarity.

7 were observed as two triplets at -6.9 and -11.1 ppm matching an A_2X_2 spin system (Fig. 3c), whereas the compound **8** showed two multiplets as $AA'BB'$ spin system (Fig. 3b).

The proton coupled ^{31}P NMR spectra (not shown) of the compounds (**5–7**) were essentially identical. The proton coupled signals as doublets of triplet of $>\text{P}[(\text{NHAd})(\text{Cl})]$ group were seen and

this signals were emerged from coupling by other phosphorus atoms and proton of NH group. The signals of the PCl_2 groups remained unchanged.

3.2. Crystal structure determination

The molecular structures of compounds **3** and **5–7** were determined by X-ray crystallography. The data collection and refinement parameters were presented in Table 2. The asymmetric units of compounds **3**, **5**, and **7** contained two crystallographically independent molecules which had been denoted as A and B. Two independent molecules of compound **7** located on an inversion center. Furthermore, the molecular structure of compound **4** was confirmed by X-ray but the crystal structure was never resulted because of the crystallographic problems which probably were caused by poor crystal quality.

Compounds **3** and **5** contained six-membered rings $(\text{PN})_3$ shown in Figs. 4 and 5 were substituted with two geminal-thia adamantyl (-SAd) moieties in **3** and one-amino adamantyl (-NHAd) moiety in **5**. The bond lengths and angles and selected conformational parameters of phosphazene rings were given in the Table 3. The bond lengths and angles were close to those reported for similar phosphazene structures [8,15,22,27]. The substituted phosphorus atom of P_3N_3 ring had the longest P–N bonds (P1–N1 and P1–N3) of ring. The larger difference on P–N bond lengths was observed in **3** compared to **5**. Similarly, the N–P1–N bond angles were found smaller than others (Table 3). Furthermore, the phosphazene rings having a flattened-boat conformation in **3** whilst, nearly planar in **5**. The deviation from planarity of phosphazene ring was larger in compound **3** than that of compound **5**.

The molecular structures of compounds **6** and **7** were shown in Figs. 6 and 7, respectively. They had eight-membered ring $(\text{PN})_4$ substituted with one or two-amino adamantyl (NHAd) moieties. The bond lengths and angles, and selected conformational parameters of phosphazene rings were given in the Table 4. The P–N bond lengths of the N_4P_4 moieties of both compounds were observed in the range of 1.54–1.59 Å. These values were close to $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ [28,29] and reported for similar structures [26a,30]. In both compounds, the phosphazene ring was not planar: it had slightly flattened boat conformation (similar to K form of $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$) in **6**; and chair-shaped (similar to T form of $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$) conformation in **7**.

Table 4

Selected bond lengths (Å), bond angles (°) and conformational parameters for compounds **6** and **7**.

	6	7-A	7-B
P1–N1	1.597(2)	1.567(2)	
P1–N4 (N2#)	1.561(3)	1.591(2)	
P2–N1	1.561(2)	1.544(2)	
P2–N2	1.576(2)	1.561(2)	
P3–N2 (N4#)	1.561(3)		1.570(2)
P3–N3	1.556(3)		1.568(2)
P4–N3	1.565(3)		1.548(2)
P4–N4	1.540(3)		1.542(2)
N1–P1–N4 (N2#)	120.11(13)	118.12(11)	
N1–P2–N2	120.66(13)	122.60(11)	
N2 (N4#)–P3–N3	122.26(13)		119.03(13)
N3–P4–N4	121.41(15)		123.62(13)
P1–N1–P2	131.82(14)	144.14(14)	
P2–N2–P3 (P1#)	130.82(16)	130.37(14)	
P3–N3–P1 (P3)	135.83(18)		141.94(16)
P4–N4–P1 (P3#)	138.37(19)		137.81(17)
Maximum deviation	0.498(2)	0.2499(8) P1	0.2318(9) P3
Q_T (Å)	0.893(2)	0.5209 (16)	0.4644(19)
Symmetry (#)		–x + 1, –y + 1, –z	–x + 1, –y + 1, –z + 1

The total puckering amplitudes and maximum deviations of N_4P_4 rings were given in Table 4.

4. Conclusions

We reported the synthesis of cyclophosphazenes containing adamantane derivatives (**3–8**). All compounds were characterized by standard spectroscopic techniques. Compounds **3** and **4** were geminal products, whereas compounds **7** (2-*trans*-6) and **8** (2-*cis*-4) were non-geminal in our work according to ^{31}P NMR, X-ray (for **3** and **7**) results and references [20,21,31,24,26]. In addition, the structures of compounds **5** and **6** were determined by X-ray for the first time in this work.

Adamantane derivatives have high thermal stability and are used biological materials. Therefore, it can be said that these compounds appear to be promising candidates for some industrial applications such as flame retardant additives. Furthermore, these compounds could be useful as precursors for preparing other models of mixed substituent phosphazenes since chiral systems and biological materials show chemotherapeutic or antimicrobial agent behaviors. Work is currently in progress on adamantylthio derivatives of cyclotetraphosphazenes.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Scientific and Technical Research Council of Turkey for financial support (Grant 209T131).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2012.01.021.

References

- [1] V. Chandrasekhar, P. Thilagar, B.M. Pandian, *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007) 1045.
- [2] (a) D. Kumar, N. Singh, K. Keshav, A.J. Elias, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 250; (b) R. De Jaeger, M. Gleria, *Phosphazenes: A Worldwide Insight*, Nova Science Publisher, Inc., New York, 2004; (c) H.R. Allcock, *Chemistry and Applications of Polyphosphazenes*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2003.
- [3] K. Tao, J. Li, L. Xu, X. Zhao, L. Xue, X. Fan, Q. Yan, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1248.
- [4] P. Dallas, V.K. Sharma, R. Zbori, *Adv. Colloid Interface Sci.* 166 (2011) 119.
- [5] S.V. Sazhin, M.K. Harrup, K.L. Gering, *J. Power Sources* 196 (2011) 3433.
- [6] J. Jimenez, A. Laguna, A.M. Molter, J.L. Serrano, J. Barbera, L. Oriol, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 1029.
- [7] M.S. Soh, S.A.G. Santamaria, E.L. Williams, M. Pérez-Morales, H.J. Bolink, A. Sellinger, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 49 (2011) 531.
- [8] W.E. Krause, M. Parvez, K.B. Visscher, H.R. Allcock, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6337.
- [9] H.R. Allcock, W.E. Krause, *Macromolecules* 30 (1997) 5683.
- [10] J.M. Gottwein, T.K.H. Scheel, T.B. Jensen, J.B. Lademann, J.C. Prentoe, M.L. Knudsen, A.M. Hoegh, J. Bukh, *Hepatology* 49 (2009) 364.
- [11] V.G.H. Evidente, C.H. Adler, J.N. Caviness, J.G. Hentz, K. Gwinn-Hardy, *Mov. Disord.* 15 (2000) 324.
- [12] S. Zeuzem, G. Teuber, U. Naumann, T. Berg, J. Raedle, S. Hartmann, U. Hopf, *Hepatology* 32 (2000) 835.
- [13] W.H. Timberlake, M.A. Vance, *Ann. Neurol.* 3 (1978) 119.
- [14] S. Prachayasittikul, T. Suksrichavalit, C. Isarakura-Na-Ayudhya, S. Ruchirawat, V. Prachayasittikul, *EXCLI J.* 7 (2008) 63.
- [15] R.K. Voznicova, J. Taraba, J. Prihoda, M. Alberici, *Polyhedron* 27 (2008) 2077.
- [16] Bruker, SADAS, Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2005.
- [17] G.M. Sheldrick, *SHELXS 97* and *SHELXL 97*, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [18] A.L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 7.
- [19] K. Brandenburg, *DIAMOND 3.1* for Windows, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2006.
- [20] H. İbisoğlu, H. Dal, T. Hökelek, A. Kılıç, İ. Ün, S. Vardi, *Polyhedron* 28 (2009) 2863.
- [21] S. Begeç, S. Alata, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* 181 (2006) 2387.
- [22] S.S. Ün, A. Uslu, S. Yesilot, İ. Ün, B. Cosut, F. Yuksek, A. Kılıç, *Polyhedron* 30 (2011) 1587.
- [23] S. Yesilot, B. Cosut, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 88.
- [24] V. Chandrasekhar, V. Krishnan, *Adv. Inorg. Chem.* 53 (2002) 159.

- [25] H. İbişoğlu, G.Y. Çiftçi, A. Kılıç, E. Tanrıverdi, İ. Ün, H. Dal, T. Hökelek, J. Chem. Sci. 121 (2009) 125.
- [26] (a) S. Beşli, H. İbişoğlu, A. Kılıç, İ. Ün, F. Yüksel, Polyhedron 29 (2010) 3220; (b) A.H. Alkubaisi, R.A. Shaw, Phosphorus, Sulfur, Silicon 45 (1989) 7; (c) R.A. Shaw, Phosphorus, Sulfur, Silicon 45 (1989) 103; (d) S.S. Krishnamurthy, A.C. Sau, A.R.V. Murthy, R. Keat, R.A. Shaw, M. Woods, J. I.C.S. Dalton (1977) 1980–1985.
- [27] G. Yenilmez Çiftçi, E. Şenkuytu, E. Tanrıverdi Eçik, A. Kılıç, F. Yüksel, Polyhedron 30 (2011) 2227.
- [28] R. Hazekamp, T. Mighelsen, A. Vos, Acta Crystallogr. 15 (1962) 539.
- [29] A.J. Wagner, A. Vos, Acta Crystallogr. B 24 (1968) 707.
- [30] S. Beşli, M. Durmus, H. İbişoğlu, A. Kılıç, F. Yüksel, Polyhedron 29 (2010) 2609.
- [31] (a) O.-S. Jung, S.H. Park, Y.-A. Lee, Y. Cho, K.M. Kim, S. Lee, H.K. Chae, Y.S. Sohn, Inorg. Chem. 35 (1996) 6899; (b) T. Fushimi, H.R. Allcock, Dalton Trans. 14 (2009) 2477; (c) C.W. Allen, Chem. Rev. 91 (1991) 119; (d) A.P. Carroll, R.A. Shaw, J. Chem. Soc. (A) (1966) 914–921.

ÖZGEÇMİŞ

İlker ÜN 1979 yılında Gebze’ de doğdu. Lise öğrenimini 1997 yılında Pendik Lisesi’nde tamamladı. 1998 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans öğrenimine başladı. 2002 yılında lisans programından mezun oldu. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU’nun danışmanlığında yüksek lisansını bitirdi. 2008 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU’nun danışmanlığında doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi süresince GYTE ve Tübitak tarafından desteklenen bilimsel araştırma projelerinde görev yaptı. 2005 - 2008 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde NMR laboratuvarında Araştırma görevlisi olarak görev yaptı, 2008 yılından itibaren aynı birimde Uzman olarak görevini sürdürmektedir. İngilizce bilen Ün, evli ve bir çocuk babasıdır.

