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

MONO-ANSA SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN ALKOLİZ REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

CEYLAN MUTLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2014

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

MONO-ANSA SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN ALKOLİZ REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

CEYLAN MUTLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

GEBZE
2014

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 23/12/2013 tarih ve 2013/67 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 13/01/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ceylan Mutlu'nun tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE :Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

ÜYE :Prof. Dr. Adem KILIÇ

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, 10 ve 11 üyeli mono-ansa florodioksi siklotrifosfazen bileşiklerinin alkoliz reaksiyonları incelendi.

Öncelikle, başlangıç bileşiği olarak kullanılacak ansa bileşikleri sentezlendi. Bu amaçla hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ve 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1,6-hekzandiol ile etkileştirildi. 10 ve 11 üyeli mono-ansa floro-dioksi siklotrifosfazen bileşikleri (1a, 1b) elde edildi.

Mono-ansa siklotrifosfazen bileşikleri (1a, 1b) değişik mol oranlarında metanol ve fenol ile NaH varlığında kademeli olarak etkileştirildi. Elde edilen ürünlerin yapı tayinleri yapılarak nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarının hangi yolu izlediği ve mekanizmaları belirlendi.

Floro pentandiol türevi mono-ansa siklotrifosfazen bileşiğinin (1a) değişik mol oranlarında sodyum metanolat ve sodyum fenolat ile kademeli olarak etkileştirilmesi sonucu metoksi türevi (2a-7a ve 9a) bileşikleri ve fenoksi türevi (2b-8b ve 9b) bileşikleri elde edildi.

Daha sonra floro hekzandiol türevi mono-ansa siklotrifosfazen bileşiği (1b) yine değişik mol oranlarında sodyum metanolat ve sodyum fenolat ile kademeli olarak etkileştirildi. 1b bileşiğinin metanol ile olan reaksiyonu sonucu 3c, 4c, 7c ve 9c bileşikleri ve 1b bileşiğinin fenol ile olan reaksiyonları sonucu ise 3d, 4d, 7d ve 9d bileşikleri elde edildi.

Elde edilen ürünlerin yapıları, element ve kütle analizleri, ^{1}H, ^{19}F ve ^{31}P NMR spektrumları ve uygun kristalleri elde edilebilenlerin X-ışını tek kristal incelemeleri ile belirlendi. Ayrıca tamamen substitue florlu bileşiklerin (9a, 9b, 9c, 9d) diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) cihazları yardımıyla termal kararlılıkları incelendi.

Anahtar Kelimeler: Siklotrifosfazen, Ansa Yapı, Mekanizma, X-ışını Kırınımı, Termal Özellik.

SUMMARY

In this study; it was investigated alcoholysis reactions of 10- and 11-membered fluoro dioxy mono-ansa cyclotriphosphazene compounds.

Firstly, the ansa compounds used were synthesized as starting material. In this aim; hexacholorocyclotriphosphazane (timer) was reacted with 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-1,5- pentanediol and 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1,6-hexanediol. 10- and 11-membered fluoro dioxy mono-ansa cyclotriphosphazene derivates (1a, 1b) were obtained.

The obtained mono-ansa cyclophosphazene compounds (1a, 1b) were reacted with methanol and phenol in the presence of sodium hydride at different mole ratios. It was investigated the reaction pathways and mechanism of nucleophilic substitution at the PCl_2 and PCl(OR) phosphorus atoms for the obtained mono, di, tri and tetra substituted compounds.

Fluoro pentanediol derivate of mona-ansa compound (1a) was reacted with sodium methanolate at different mole ratios and 2a-7a and 9a compounds were isolated from this reaction. 1a was reacted with sodium phenolate at different mole ratios and 2b-8b and 9b compounds were isolated from this reaction.

Fluoro hexanediol derivate of mono-ansa compound (1b) was reacted with sodium methanolate at different mole ratios and 3c, 4c, 7c and 9c compounds were isolated from this reaction. 1b was reacted with sodium phenolate at different mole ratios and 3d, 4d, 7d and 9d compounds were isolated from this reaction.

The structures of synthesized compounds were identified by ^{1}H, ^{19}F , ^{31}P NMR and mass spectroscopy techniques and single crystal X-ray measurements for obtained suitable crystals. The thermal properties of the full substituted compounds (9a, 9b, 9c and 9d) were investigated with differential scanning calorimeter (DSC) and termogravimetric analysis (TGA) technics.

Keywords: **Cyclophosphazene, Ansa Structure, X-Ray Diffraction, Thermal Properties, Mechanism.**

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni her zaman destekleyen, sabrını, güler yüzünü, bilgi ve tecrübelerini esirgemeksizin bana yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Serap BEŞLİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığımız, geniş tecrübesiyle bizlere yön veren, değerli hocamız sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm GYTE Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince maddi desteğini gördüğüm TÜBİTAK'a (Proje No: 112T066) teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım süresince maddi, manevi her zaman desteklerini gördüğüm sevgili annem ve babam başta olmak üzere ailemin tüm fertlerine gösterdikleri sabır ve anlayış için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	3
2.2. Hekzaklosiklotrifosfazen(trimer)'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	3
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Stereokimyası	4
2.4. Trimerin Mono Fonksiyonlu Alkoller ile Reaksiyonları	6
2.5. Trimerin Di Fonksiyonlu Alkoller ile Reaksiyonları	9
2.6. Alkoliz Reaksiyonlarına Halka Üzerindeki Grupların Etkisi	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	15
3.1. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
3.2. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	16
3.3. Genel İşlemler	16
3.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması	17
3.3.3. Kuru THF Hazırlanması	17
3.3.4. Kuru Metanol'ün Hazırlanması	17
3.3.5. TLC için Kullanılan Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	17
3.4. Deneysel İşlemler	18
3.4.1. Trimerin 2,2,3,3,4,4-Hekzafloro-1,5-Pentandiol ile Reaksiyonu	18

3.4.2. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 19
3.4.3. Ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:2.5 Mol Oranında Reaksiyonu 20
3.4.4. Ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:6.4 Mol Oranında Reaksiyonu 21
3.4.5. Ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 22
3.4.6. Ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu 23
3.4.7. Ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:3 Mol Oranında Reaksiyonu 24
3.4.8. Trimerin 2,2,3,3,4,4,5,5-Oktafloro-1,6-Hekzandiol ile Reaksiyonu 26
3.4.9. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu 27
3.4.10. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:3 Mol Oranında Reaksiyonu 28
3.4.11. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:Aşırı Mol Oranında Raksiyonu 29
3.4.12. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu 30
3.4.13. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:2.5 Mol Oranında Reaksiyonu 31
3.4.14. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:Aşırı Mol Oranında Reaksiyonu 32
3.5. Bulgular 33
3.5.1. Bileşik 1a'nın Yapı Analizi 33
3.5.2. Bileşik 2a'nın Yapı Analizi 35
3.5.3. Bileşik 3a'nın Yapı Analizi 38
3.5.4. Bileşik 4a'nın Yapı Analizi 41
3.5.5. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi 44
3.5.6. Bileşik 6a'nın Yapı Analizi 47

3.5.7. Bileşik 7a'nın Yapı Analizi 50
3.5.8. Bileşik 9a'nın Yapı Analizi 53
3.5.9. 2b ve 3b Diastereoizomer Karışımının Yapı Analizi 56
3.5.10. 4b ve 5b İzomer Karışımının Yapı Analizi 57
3.5.11. Bileşik 6b'nin Yapı Analizi 59
3.5.12. Bileşik 7b'nin Yapı Analizi 62
3.5.13. Bileşik 8b'nin Yapı Analizi 65
3.5.14. Bileşik 9b'nin Yapı Analizi 67
3.5.15. Bileşik 1b'nin Yapı Analizi 70
3.5.16. Bileşik 3c'nin Yapı Analizi 72
3.5.17. Bileşik 4c'nin Yapı Analizi 75
3.5.18. Bileşik 7c'nin Yapı Analizi 78
3.5.19. Bileşik 9c'nin Yapı Analizi 81
3.5.20. Bileşik 3d'nin Yapı Analizi 84
3.5.21. Bileşik 4d'nin Yapı Analizi 86
3.5.22. Bileşik 7d'nin Yapı Analizi 88
3.5.23. Bileşik 9d'nin Yapı Analizi 91
3.5.24. Tamamen Sübstitüe Florlu Bileşiklerin (9a, 9b, 9c, 9d) Termal Kararlılıklarının İncelenmesi 94
3.5.25. Sentezlenen Bileşiklerin ^{19}F NMR Analiz Sonuçları 99
3.5.26. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları 100
3.5.27. Sentezlenen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları 101
4. SONUÇLAR ve YORUMLAR 111
4.1. Floro-dioksi Ansa Yapılarının Reaksiyon Yollarının İncelenmesi 111
4.2. Floro-dioksi Ansa Yapılarının Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi 112

KAYNAKLAR 113
ÖZGEÇMİŞ 117

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
Å	:	Ångström
^{19}F	:	Flor atomunun 19 kütle numaralı izotopu
^{1}H	:	Hidrojen atomunun 1 kütle numaralı izotopu
^{31}P	:	Fosfor atomunun 31 kütle numaralı izotopu
$CDCl_3$	:	Dötörokloroform
$CFCl_3$	:	Florokloroform
DCM	:	Diklorometan
DSC	:	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
ESI-MS	:	Electrosprey İyonlaşma Kütle Spektrometresi
H_3PO_4	:	Fosforik Asit
MALDI_TOF	:	Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
NaH	:	Sodyum Hidrür
NMR	:	Nükleer Magnetik Rezonans
TGA	:	Termogravimetrik Analiz
THF	:	Tetrahidrofuran
TLC	:	İnce Tabaka Kromotografisi
TMS	:	Tetrametilsilan

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	Fosfazen bileşiklerinin sınıflandırılması.	1
1.2:	Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları.	2
2.1:	Trimer'in tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.	4
2.2:	Hekzaklorosiklotrifosfazen'in stereokimyası.	5
2.3:	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'de geminal yer değiştirme.	5
2.4:	Hekzaklorosiklotrifosfazen'de nongeminal yer değiştirme.	6
2.5:	Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan grubun saldırması.	7
2.6:	Trigonal bipiramidal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.	8
2.7:	OR^- grubunun aksiyel bağlanması.	8
2.8:	Fosforda beş-üyeli halkalı ariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyeli halkanın aksiyel ve ekvatoryel pozisyonları.	9
2.9:	Trimerin difonksiyonlu guruplarla oluşturduğu bileşik tipleri.	9
2.10:	2,2,3,3-tetrafloro-1,4-bütandiol ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ile hekzaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonları.	10
2.11:	Hekzaklorosiklotrifosfazen ile di-fonksiyonlu bir alkol olan 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1,6-hekzandiol'ün reaksiyonu.	11
2.12:	Cis-ansa tetraflorobütandiol türevlerinin reaksiyonu.	12
2.13:	Onaltı üyeli cis-ansa tetraetilenglikol türevlerinin reaksiyonları.	12
2.14:	Trimer'in NaH varlığında bisnaftol ile olan reaksiyonu.	13
2.15:	Trimer ile tetraetikenglikol'un reaksiyonunda Na^+ katyon etkisi.	14
3.1:	Trimer'in 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ile reaksiyonu.	18
3.2:	Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile metanol'ün 1:1 mol oranında reaksiyonu.	19
3.3:	Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile metanol'ün 1:2.5 mol oranında reaksiyonu.	20
3.4:	Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile metanol'ün 1:6.4 mol oranında reaksiyonu.	21
3.5:	Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile fenol'ün 1:1 mol oranında reaksiyonu.	22

Şekil No: **Sayfa**

3.6: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile fenol'ün 1:2 mol oranında reaksiyonu. 23

3.7: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile fenol'ün 1:3 mol oranında reaksiyonu. 24

3.8: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1,6-hekzandiol'ün reaksiyonu. 26

3.9: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile metanol'ün 1:2 mol oranında reaksiyonu. 27

3.10: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile metanol'ün 1:3 mol oranında reaksiyonu. 28

3.11: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile metanol'ün 1:aşırı mol oranında reaksiyonu. 29

3.12: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile fenol'ün 1:1 mol oranında reaksiyonu. 30

3.13: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile fenol'ün 1:2.5 mol oranında reaksiyonu. 31

3.14: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile fenol'ün 1:aşırı mol oranında reaksiyonu. 32

3.15: (1a) Bileşiğinin yapısı. 33

3.16: (1a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 33

3.17: (1a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 34

3.18: (1a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 34

3.19: (2a) Bileşiğinin yapısı. 35

3.20: (2a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 35

3.21: (2a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu 36

3.22: (2a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 37

3.23: (2a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 37

3.24: (3a) Bileşiğinin yapısı. 38

3.25: (3a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 38

3.26: (3a) Bileşğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 39

3.27: (3a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 40

3.28: (3a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 41

Şekil No: **Sayfa**

3.29: (4a) Bileşiğinin yapısı. 41
3.30: (4a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 42
3.31: (4a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 42
3.32: (4a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 43
3.33: (4a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 44
3.34: (5a) Bileşiğinin yapısı. 44
3.35: (5a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 45
3.36: (5a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 45
3.37: (5a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 46
3.38: (5a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 47
3.39: (6a) Bileşiğinin yapısı. 47
3.40: (6a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 48
3.41: (6a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 48
3.42: (6a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 49
3.43: (6a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 50
3.44: (7a) Bileşiğinin yapısı. 50
3.45: (7a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 51
3.46: (7a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 51
3.47: (7a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 52
3.48: (7a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 52
3.49: (9a) Bileşiğinin yapısı. 53
3.50: (9a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 53
3.51: (9a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 54
3.52: (9a) Bileşiğinin kütle spektrumu. 55
3.53: (9a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 55
3.54: (2b-3b) Diastereoizomer karışımı bileşikleri. 56
3.55: (2b-3b) Diastereoizomer karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 56
3.56: (2b-3b) diastereoizomer karışımının kütle spektrumu. 57
3.57: (4b-5b) İzomer karışımı bileşikleri. 57
3.58: (4b-5b) izomer karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 58

Şekil No: **Sayfa**

3.59: (4b-5b) izomer karışımının kütle spektrumu. 59
3.60: (6b) Bileşiğinin yapısı. 59
3.61: (6b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 60
3.62: (6b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 61
3.63: (6b) Bileşiğinin kütle spektrumu. 61
3.64: (6b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 62
3.65: (7b) Bileşiğinin yapısı. 62
3.66: (7b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 63
3.67: (7b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 64
3.68: (7b) Bileşiğinin kütle spektrumu. 64
3.69: (8b) Bileşiğinin yapısı. 65
3.70: (8b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 65
3.71: (8b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 66
3.72: (8b) Bileşiğinin kütle spektrumu. 66
3.73: (8b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 67
3.74: (9b) Bileşiğinin yapısı. 67
3.75: (9b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 68
3.76: (9b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 68
3.77: (9b) Bileşiğinin kütle spektrumu. 69
3.78: (9b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 69
3.79: (1b) Bileşiğinin yapısı. 70
3.80: (1b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 70
3.81: (1b) Bileşiğinin kütle spektrumu. 71
3.82: (1b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 71
3.83: (3c) Bileşiğinin yapısı. 72
3.84: (3c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 72
3.85: (3c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 73
3.86: (3c) Bileşiğinin kütle spektrumu. 74
3.87: (3c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 75
3.88: (4c) Bileşiğinin yapısı. 75
3.89: (4c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 76
3.90: (4c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 76

Şekil No: **Sayfa**

3.91: (4c) Bileşiğinin kütle spektrumu. 77
3.92: (4c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 78
3.93: (7c) Bileşiğinin yapısı. 78
3.94: (7c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 79
3.95: (7c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 79
3.96: (7c) Bileşiğinin kütle spektrumu. 80
3.97: (7c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 81
3.98: (9c) Bileşiğinin yapısı. 81
3.99: (9c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 82
3.100: (9c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 82
3.101: (9c) Bileşiğinin kütle spektrumu. 83
3.102: (9c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 84
3.103: (3d) Bileşiğinin yapısı. 84
3.104: (3d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 85
3.105: (3d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 85
3.106: (3d) Bileşiğinin kütle spektrumu. 86
3.107: (4d) Bileşiğinin yapısı. 86
3.108: (4d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 87
3.109: (4d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 87
3.110: (4d) Bileşiğinin kütle spektrumu. 88
3.111: (7d) Bileşiğinin yapısı. 88
3.112: (7d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 89
3.113: (7d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 89
3.114: (7d) Bileşiğinin kütle spektrumu. 90
3.115: (7d) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 91
3.116: (9d) Bileşiğinin yapısı. 91
3.117: (9d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 92
3.118: (9d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu. 92
3.119: (9d) Bileşiğinin kütle spektrumu. 93
3.120: (9d) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı. 93
3.121: Bileşik 9a'nın DSC termogramı. 94
3.122: Bileşik 9a'nın TGA termogramı. 95

Şekil No:		**Sayfa**
3.123:	Bileşik 9b'nin DSC termogramı.	95
3.124:	Bileşik 9b'nın TGA termogramı.	96
3.125:	Bileşik 9c'nin DSC termogramı.	96
3.126:	Bileşik 9c'nin TGA termogramı.	97
3.127:	Bileşik 9d'nin DSC termogramı.	97
3.128:	Bileşik 9d'nin TGA termogramı.	98
4.1:	Na^+ katyonunun cis yönlendirme etkisi.	112

TABLOLAR DİZİNİ

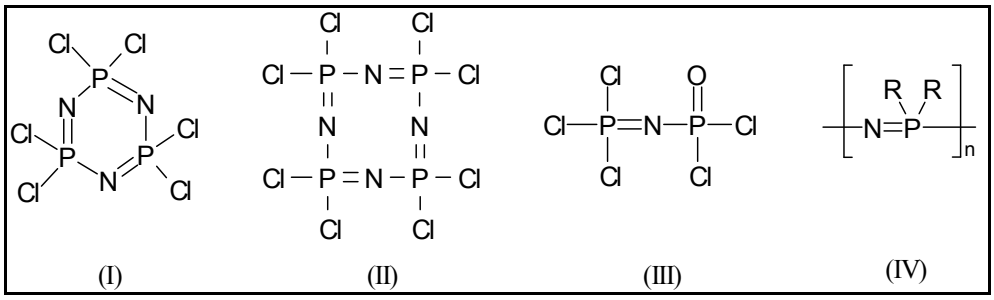
Tablo No:		Sayfa
3.1:	Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	15
3.2:	Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.	16
3.3:	9a, 9b, 9c ve 9d bileşiklerinin termal kararlılıklarının incelenmesi.	98
3.4:	Sentezlenen bileşiklere ait ^{19}F NMR analiz sonuçları.	99
3.5:	Sentezlenen bileşiklere ait element analiz verileri.	100
3.6:	2a, 3a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	101
3.7:	4a, 5a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	102
3.8:	6a, 7a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	103
3.9:	9a, 3c Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	104
3.10:	4c, 7c Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	105
3.11:	9c, 6b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	106
3.12:	8b, 9b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	107
3.13:	7d Bileşiğine ait kristalografik veriler.	108
3.14:	1a-4a Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.	109
3.15:	5a-7a ve 9a Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.	109
3.16:	3c, 4c, 7c ve 9c Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.	110
3.17:	6b, 8b, 9b ve 7d Bileşiklerinin X-Işınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.	110

1. GİRİŞ

Genel olarak, -N=PX_2- grubu içeren ve bu grubun tekrar edilmesi ile meydana gelen halkalı veya zincirli yapıdaki bileşiklere *fosfazenler* adı verilir.

Fosfazenler –N=PX_2– grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşiği içine alan, inorganik makro moleküllerin en büyük sınıfını oluştururlar.

Fosfazen bileşiklerine halkalı trimer (I), halkalı tetramer (II), p-trikloro-n-dikloro-fosforil mono fosfazen (III) ve yüksek polimerler (IV) örnek olarak verilebilir.

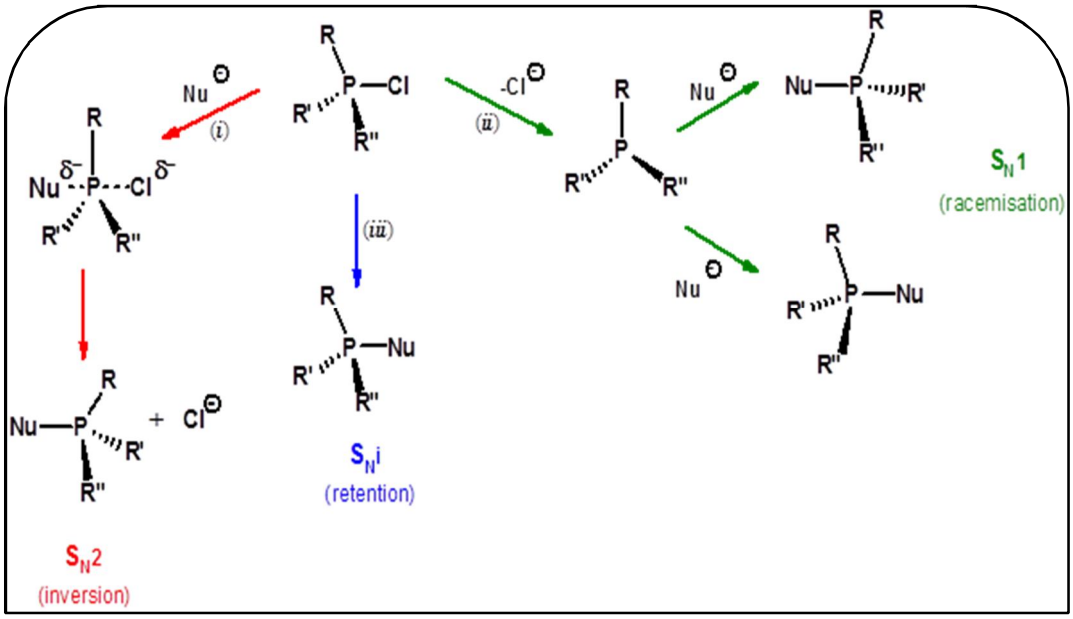


Şekil 1.1: Fosfazen bileşiklerinin sınıflandırılması.

Siklofosfazenler; üç sebepten dolayı inorganik halkalı sistemlerin önemli bir ailesini oluştururlar. Birinci nedeni; fosfazenler fosfor atomu üzerinde bulunan klor atomları sayesinde çok çeşitli gruplarla nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu vererek değişik fosfazen bileşikleri oluşturmaktadır ve bağlanan inorganik, organik ya da organometalik gruba göre de oluşan bileşikler farklı özellikler taşımaktadır [Allen, 1991], [Allcock, 1972]. Bu bileşiklerin ilginç olmasının ikinci nedeni; bilinen inorganik polimerlerin en geniş sınıfı olan yüksek molekül ağırlıklı polifosfazenlerin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılmalarıdır. Son yıllarda ortaya çıkan üçüncü özellik de geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturmalarıdır [Chandrasekhar, 2001]. Siklofosfazen bileşiklerinin sentezinde, reaksiyonların hangi mekanizma üzerinden ilerlediğinin bilinmesi, oluşacak ürünlerin önceden tahmin edilmesinde ve izlenecek yolun belirlenmesinde oldukça önemlidir.

Fosfor bileşiklerinin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları, karbon bileşiklerinde olduğu gibi çoğunlukla S_N1 (rasemizasyon) ve S_N2 (inversiyon)

mekanizmaları üzerinden yürür. S_Ni (konfigürasyonda duraklama) mekanizması nadiren görülen bir mekanizma çeşididir.



Şekil 1.2: Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları.

Bu tez çalışmasında 10 ve 11 üyeli mono-ansa florodioksi siklotrifosfazen bileşiklerinin alkoliz reaksiyonları incelendi. Reaksiyonlar sonucu elde edilen bileşiklerin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile belirlenmiş yapıları incelendiğinde; (bis non-geminal ve tris-geminal yapılar) başlangıçta cis konumunda olan ansa halkasının, POCl merkezinde sübstitüsyon gerçekleştikten sonra da cis konumda olduğu, dolayısıyla reaksiyonların nadir gözlenen S_Ni (konfigürasyonda duraklama) mekanizması üzerinden yürüdüğü saptanmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapısı element ve kütle analizi, ^{1}H, ^{19}F ve ^{31}P NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Tek kristal incelemesine uygun yapıda olan bileşiklerin yapıları da tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Hekzaklorosiklotrifosfazen ilk olarak 1834 yılında Liebig tarafından, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün reaksiyonundan sentezlenmiş bir bileşiktir (Leibig, 1834).

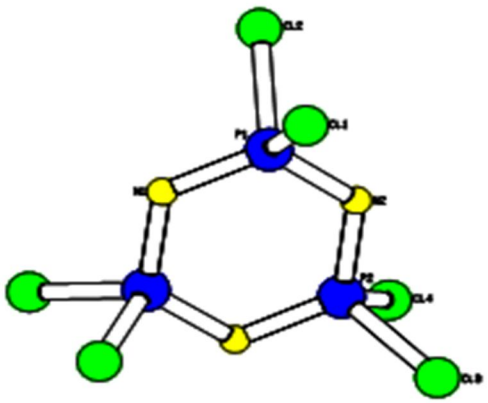
1850 yılında en basit formülü $NPCl_2$ olarak belirlenen bileşiğin halkalı ($N_3P_3Cl_6$) yapısı 19. Yüzyılın sonlarına doğru ilk defa H. N. Stokes tarafından önerilmiştir.

Siklofosfazen homologlarının $(NPCl_2)_n$ (n=3-7) yapılarının aydınlatılmasıyla bilimdeki yerini "*Fosfazen Kimyası*" olarak almıştır (Stokes, 1895). Fosfazenlerin yapısı X-ışınlarıyla Meyer, Lotmar ve Pankowe grubu tarafından aydınlatılmıştır (Meyer et al., 1936). Schenck ve Römer, 1924 yılında $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$'ü yüksek verimle elde ederek bu bileşiklerin ticari üretim metodunun temelini oluşturmuşlardır. 1950' li yıllarda enstrümantal tekniklerin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960'lı yıllara kadar yapılan çalışmalar fosfazen bileşiklerine yenilerini katmak ve yapılarını incelemek yönünde olmuştur.

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Trimer beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir. Erime noktası 114,6 °C, kaynama noktası 256 °C, 55 °C de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir, yoğunluğu 1,98 g/cm^3 olup kristal yapısı rombiktir. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz.

Tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre fosfazen halkası, fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Trimerde fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ve 1,581 Å dur. N-P-N bağ açısı ortalama 118,8º ve P-N-P bağ açısı 120,9º, dış bağ açısı Cl-P-Cl 101,8º dir.

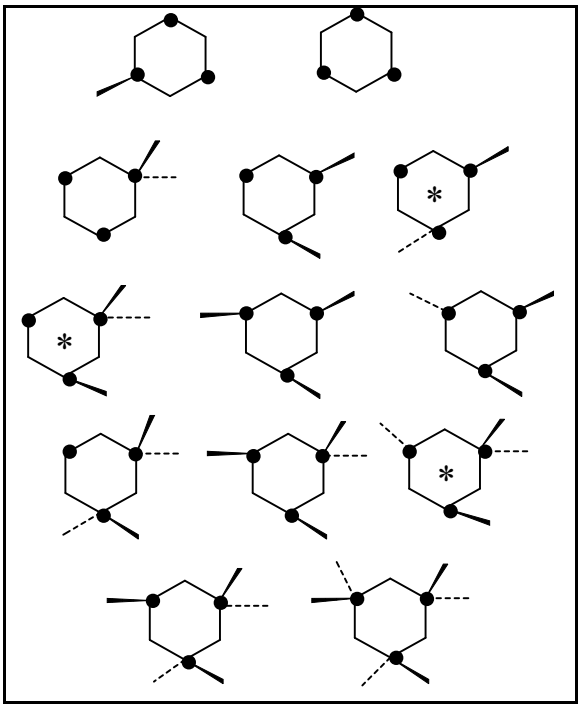


Şekil 2.1: Trimer'in tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.

Trimer D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır (Breza, 2000).

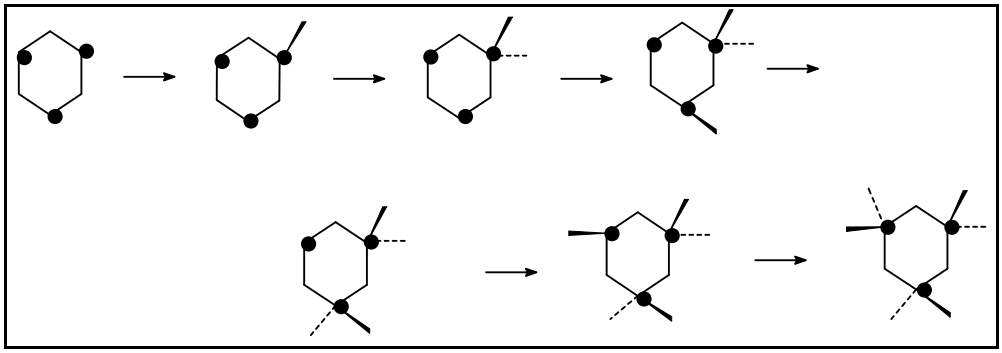
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Stereokimyası

Klor atomlarının sübstitüentler ile yer değiştirdiğinde trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri Şekil 2.2'de görülmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hekzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip sübstitüentlerin pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti simetri elemanlarının olmadığını ve optik izomerliğin mümkün olabildiğini gösterir. *Cis-trans* izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilir [Toy et al., 1960].

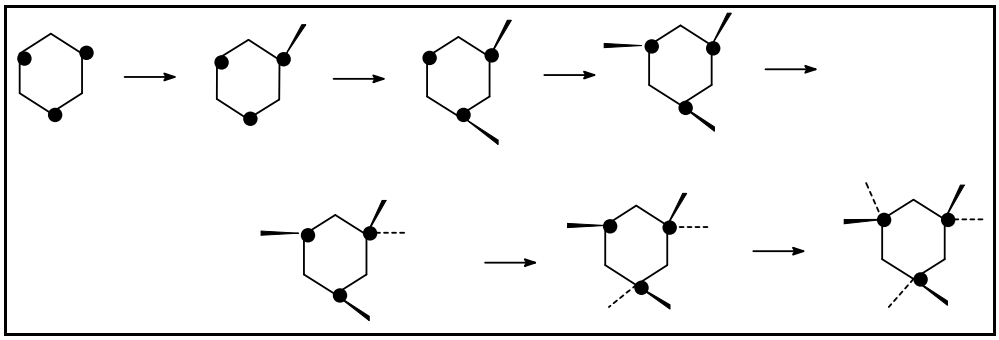


Şekil 2.2: Hekzaklorosiklotrifosfazen'in stereokimyası.

Trimerde klor atomlarının yer değişimi iki farklı yol üzerinden gerçekleşir. Başka bir deyişle, birinci sübstitüsyon gerçekleştikten sonra ikinci sübstitüsyon için iki olasılık vardır. İkinci gelen grup bir klor atomu içeren fosfor atomuna bağlanabilir ki; geminal yer değiştirme (Şekil 2.3) veya iki klor atomu içeren fosfora yönlenebilir ki; geminal olmayan yer değiştirme (non-geminal) gerçekleşir (Şekil 2.4) [Shaw, 1962].



Şekil 2.3: Hekzaklorosiklotrifosfazen'de geminal yer değiştirme.



Şekil 2.4: Hekzaklorosiklotrifosfazen'de non-geminal yer değiştirme.

2.4. Trimerin Mono Fonksiyonlu Alkoller ile Reaksiyonları

Fosfazenlerin alkoller ile olan reaksiyonlarının şeması aşağıdaki gibidir (2.1).

$$2n\ ROH + \left[NPX_2\right]_n \longrightarrow \left[NP(OR)_2\right]_n + 2n\ HX \qquad (2.1)$$

ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol veya diol'ü ifade edebilir. Reaksiyonlarda çoğu zaman serbest alkol ya da fenoller yerine, sodyum alkolat ve sodyum fenolatlar kullanılır. Bu tür reaksiyonlarda (2.2)' de gösterildiği gibi yan ürün olarak sodyum halojenür oluşur.

$$2n\ RONa + \left[NPX_2\right]_n \longrightarrow \left[NP(OR)_2\right]_n + 2n\ NaX \qquad (2.2)$$

• Reaksiyon Mekanizması

Alkoliz veya fenoliz reaksiyonlarının mekanizmaları hidroliz, aminoliz ve bozunma reaksiyon mekanizmaları ile benzerlik gösterir. Bu mekanizmalar ile ilgili bazı deneysel bulgular aşağıda verilmiştir.

Bir halofosfazen ile bir alkol veya fenol arasında bir bazın bulunmadığı direkt reaksiyon, yavaş bir reaksiyondur ve sübstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri oluşur. Alkol veya fenol ile birlikte kuvvetli bir bazın bulunduğu reaksiyonlar ise hızlıdır. Bu durum reaksiyon sırasında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksitlerin olduğunu gösterir. Reaktif ürünün EtONa değil, EtO^- olduğu, $N_3P_3Cl_6$

ve $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$'in sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında tespit edilmiştir [Allcock, 1972], [Allen, 1991]. Etoksit iyonuna iyonlaşma polar çözücülerde daha hızlı olmakta ve bu da sübstitüsyon hızını arttırmaktadır.

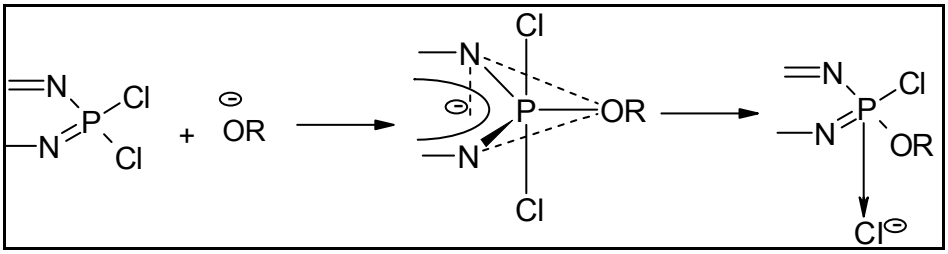
Sübstitüsyonun derecesi ve mekanizması, nükleofilin sterik karakterine de bağlıdır ve dallanmış türlerin sübstitüsyonu zor gerçekleşir.

Fenoksit ve bazı alkoksitlerde fosfora elektron verilmesi ile Cl-P-OR biriminin aktifliğinin, Cl-P-Cl biriminin aktifliğinin altına düşmesi sonucu non-geminal değişim mekanizmasının gözlenmesi mümkündür. Polarografik deneylerin sonuçlarından bu etkinin fenil gruplarının rezonans etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir [Allcock and Birdsall, 1971]. Bununla beraber oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların fosfora doğru verilmesi de mümkündür.

Di fonksiyonlu gruplar ile spiro siklofosfazenlerin oluşumunda geminal halkalaşma, fosforda beş, altı veya yedi üyeli halkalar olduğu zaman kolayca olur. Bu durum geminal sübstitüsyonda sterik etkiler hariç, elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir.

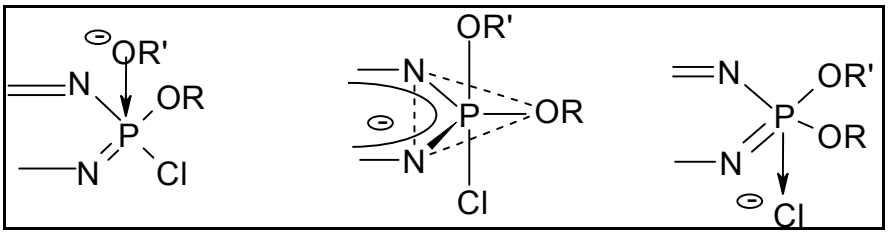
Hekzaklorosiklotrifosfazen'de klorlar butoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde, reaksiyon hızı $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Cl_5(OBu) > N_3P_3Cl_4(OBu)_2 > N_3P_3Cl_3(OBu)_3$ sırasında azalırken, aktivasyon enerjileri sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde artar. Hızdaki bu azalma, bütoksit gruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, S_N1 tipi mekanizma olanaksızlaşır. Çünkü elektron sunulması P-Cl bağının iyonlaşmasını zorlaştırır ve bunun sonucu hız azalır [Allcock, 1972], [Allen, 1991].

Eğer reaksiyon S_N2 tipi bir mekanizma üzerinden yürürse geçiş haline ulaşmak için iki yol vardır. Birinci yol Şekil 2.5'de görüldüğü gibi halka düzlemindeki fosfor atomu üzerine nükleofilin saldırısını içerir. Söz konusu konfigürasyonun çevrilmesi ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Butoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması mekanizmanın bu tip olduğuna kanıt olarak gösterilir [Allcock, 1972].



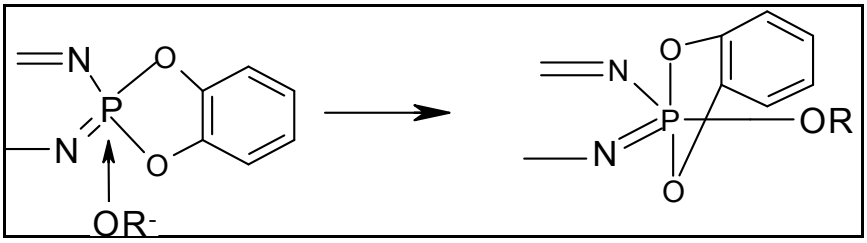
Şekil 2.5: Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan grubun saldırması.

İkinci ve daha mantıklı diğer yol ise, trigonal bipramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyonun gerçekleşmesidir (Şekil 2.6).



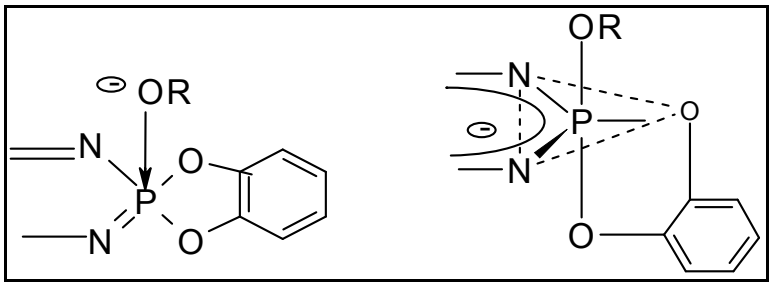
Şekil 2.6: Trigonal bipiramidal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.

Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak; OH^- ya da MeO^- gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir. RO^- tarafından fosfor atomuna yapılan saldırı sonucu, iki P-O-Ph birimi aksiyal pozisyonlara geçer ve böylece yan saldırı mekanizması engellenir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: OR^- grubunun aksiyel bağlanması.

HO^- ve RO^- tarafından beş üyeli halkalı spiro ariloksifosfazenler üzerine yapılan nükleofilik saldırı, yedi üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstitüent içeren moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum beş üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonlarda bulunabilmesinin kolaylığını gösterir (Şekil 2.8). Böylece O-P-O bağı yaklaşık 90-95° olur. Bundan dolayı geçiş halinin enerjisi, fosforu da içeren beş üyeli halkanın varlığı ile düşer ve reaksiyon hızı artar. RO^- tarafından yapılan saldırının, OH^- tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür. Yani bir S_N2 mekanizmasıdır. ^-OH ve ^-OR arasındaki farklar R grubunun yüksek polarizlenebilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar [Allcock, 1972], [Allen, 1991].



Şekil 2.8: Fosforda beş-üyeli halkalı spiro ariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyeli halkanın aksiyel ve ekvatoryel pozisyonları.

2.5. Trimerin Di Fonksiyonlu Alkoller ile Reaksiyonları

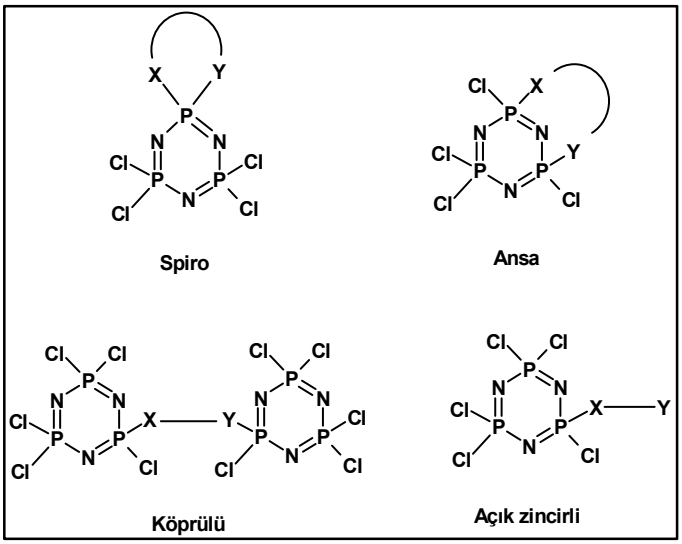
Trimerin difonksiyolu reaktiflerle reaksiyonları sonucunda dört farklı yapıda ürün oluşumu söz konusudur (Şekil 2.9).

Spiro: Reaktifin iki ucu aynı fosfazen halkasında aynı fosfor atomuna bağlıdır.

Ansa: Reaktifin iki ucu aynı fosfazen halkasında farklı fosfor atomuna bağlıdır.

Açık zincirli: Reaktifin sadece bir ucu fosfora bağlıdır.

Köprülü: Reaktifin iki ucu farklı fosfazen halkalarına bağlanarak köprü oluşturur.

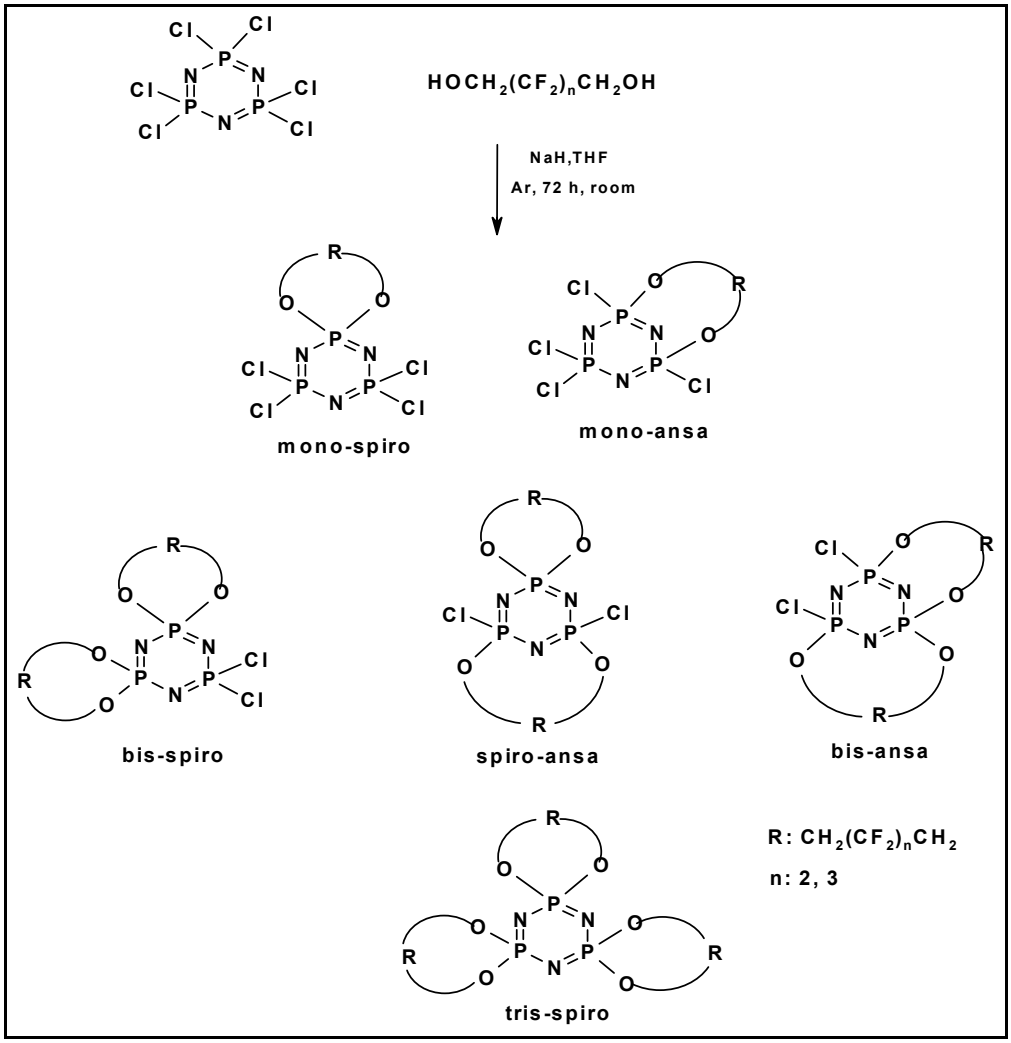


Şekil 2.9: Trimer'in difonksiyonlu gruplarla oluşturduğu bileşik tipleri.

Diamin veya diolün fonksiyonel bir ucu P atomuna bağlandıktan sonra (açık zincir durumu) diğer fonksiyonel uç, aynı siklofosfazen halkasındaki aynı veya farklı fosfor atomuna bağlanırsa (molekül içi düzenlenmeler) sırasıyla spiro ve ansa

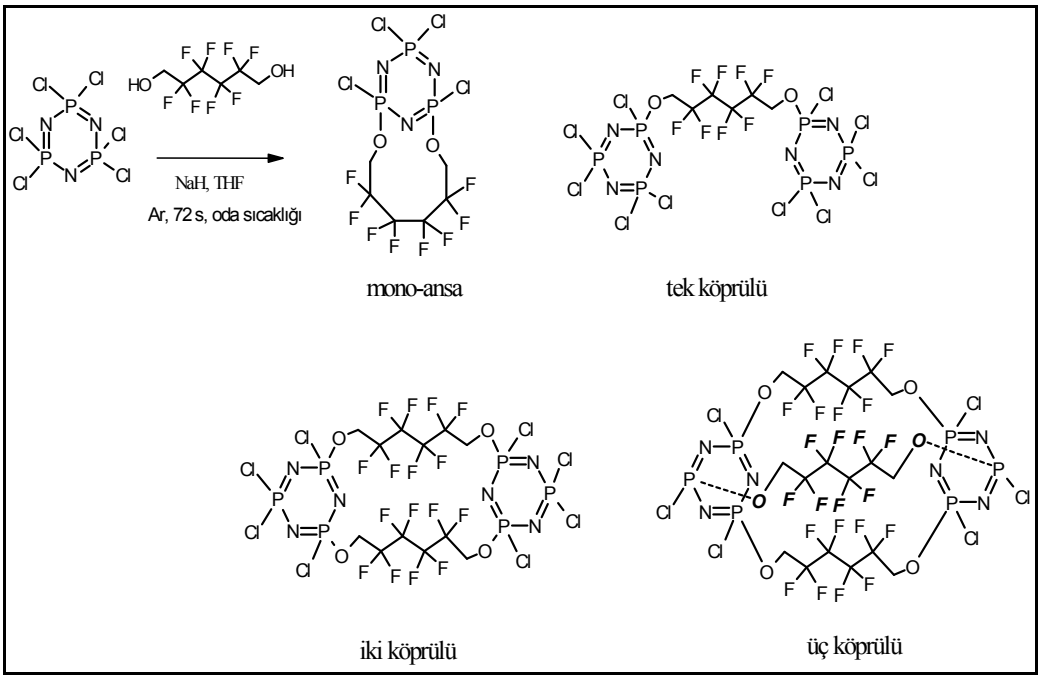
türevler, farklı siklofosfazen halkasındaki P atomuna bağlanırsa (moleküller arası etkileşimler) köprülü türevler oluşmaktadır [Shaw, 1989].

Sodyum hidrür varlığında, 2,2,3,3-tetrafloro-1,4-butandiol ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ile hekzaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonları yapılmıştır. Bu reaksiyonlar sonucunda mono-spiro $N_3P_3Cl_4[O(CH_2CF_2)_nO]$ (n=2, 3) ve onun ansa izomeri, bis-spiro $N_3P_3Cl_2[(OCH_2CF_2)_nO]_2$ (n=2, 3) ve onun spiro-ansa ve ansa-ansa izomerleri ve tris-spiro $N_3P_3[(OCH_2CF_2)_nO]_3$ (n=2, 3) bileşikleri elde edilmiştir [Beşli vd., 2006], [Beşli vd., 2007].



Şekil 2.10: 2,2,3,3-tetrafloro-1,4-butandiol ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5- pentandiol ile hekzaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonları.

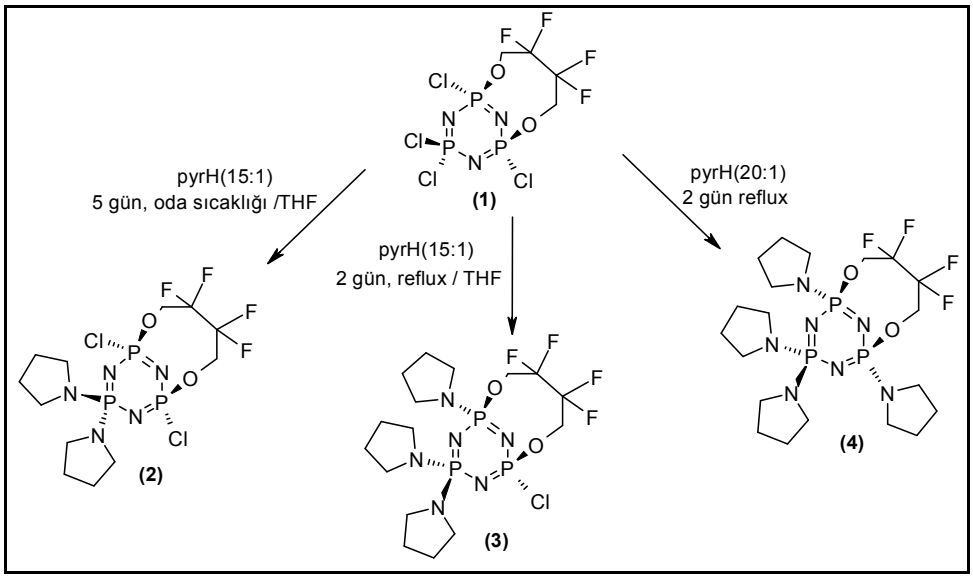
Diğer bir çalışmada; hekzaklorosiklotrifosfazen di-fonksiyonlu bir alkol olan 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1,6-hekzandiol ile etkileştirilmiş ve bu defa daha ziyade köprülü siklofosfazen bileşikleri izole edilmiştir [Beşli vd., 2009].



Şekil 2.11: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile di-fonksiyonlu bir alkol olan 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1,6-hekzandiol'ün reaksiyonu.

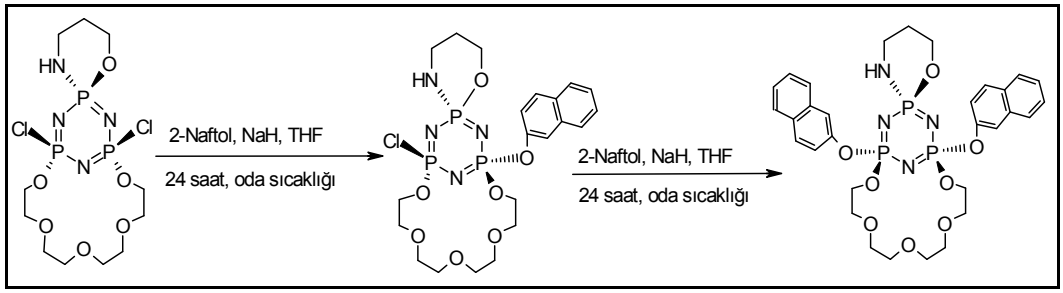
2.6. Alkoliz Reaksiyonlarına Halka Üzerindeki Grupların Etkisi

2,4-(2,2,3,3-tetrafloro-1,4-butandiol)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin farklı şartlarda pirolidinle reaksiyonları incelenmiş ve bileşiklerin X-ışını yapılarının aydınlatılmasıyla dokuz üyeli cis-ansa tetrafloro butandiol türevlerinde reaksiyon sırasında konfigurasyonda duraklama olduğu belirlenmiştir [Beşli vd., 2004].



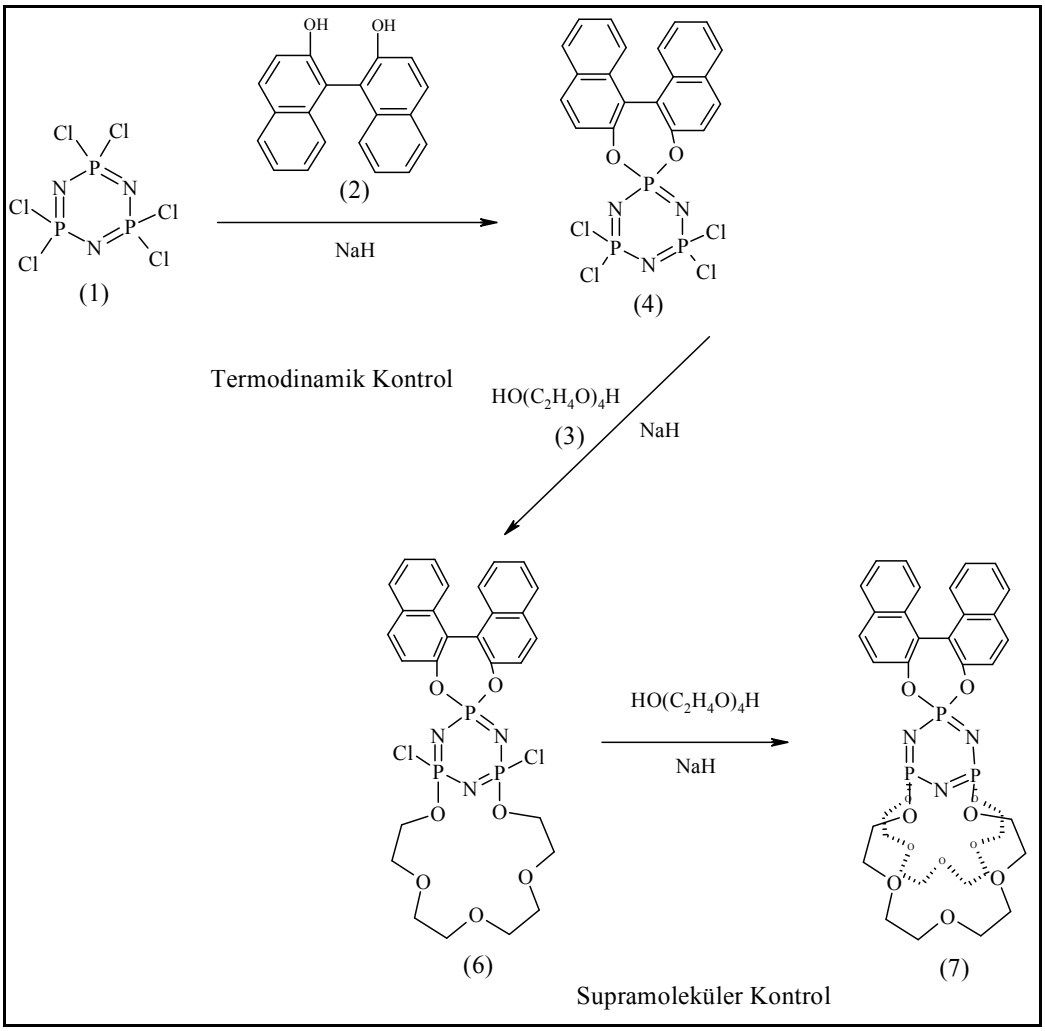
Şekil 2.12: *Cis*-ansa tetraflorobutandiol türevlerinin reaksiyonu.

Onaltı üyeli *cis*-ansa tetraetilenglikol türevleri söz konusu olduğunda reaksiyon sırasında konfigurasyonda çevrilme olduğu yine bileşiklerin X-ışını yapılarının aydınlatılmasıyla kanıtlanmıştır [Beşli vd., 2005].



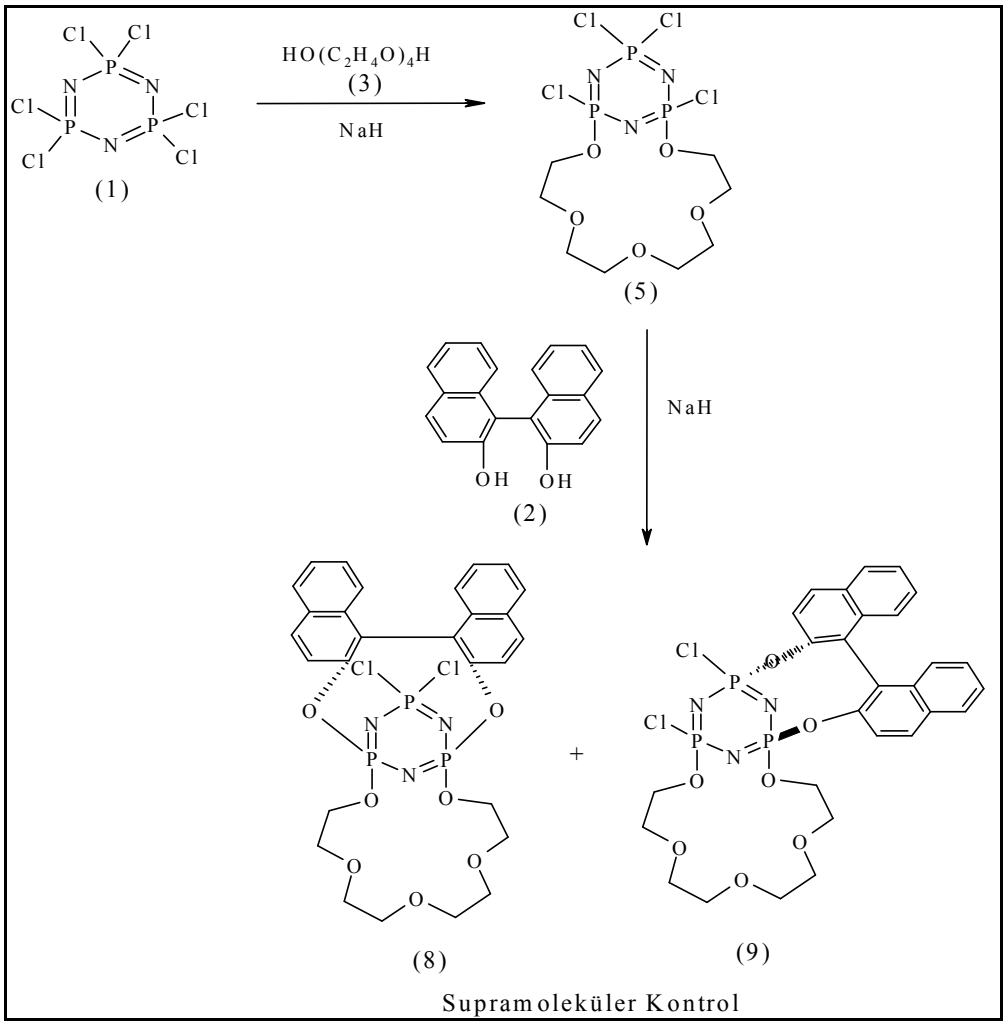
Şekil 2.13: Onaltı üyeli *cis*-ansa tetraetilenglikol türevlerinin reaksiyonları.

Trimerin NaH varlığında bisnaftol ile olan reaksiyonu sonucunda spiro ürün elde edilmiştir (termodinamik kontrol). Spiro ürünün tetraetilenglikol ile reaksiyonu sonucu makrosiklik halkanın ansa konumunda yapıya bağlandığı belirlenmiştir (supramoleküler kontrol).



Şekil 2.14: Trimerin NaH varlığında bisnaftol ile olan reaksiyonu.

Trimer ile teraetilenglikolun reaksiyonu sonunda makrosiklik halka yapıya yine ansa konumunda bağlanmış ardından bisnaftol ile reaksiyonu gerçekleştirildiğinde; bisnaftol bileşiğinin bu sefer Na^+ katyon etkisi sebebiyle makrosiklik halkaya komsu deaktive olan Cl atomlarıyla yer değiştirdiği belirlenmiş, dolayısıyla bisnaftol bileşiğinin yapıya ansa konumunda bağlandığı görülmüştür [K. Brant, 1997].



Şekil 2.15: Trimer ile teraetilenglikol'un reaksiyonunda Na^+ katyon etkisi.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1.Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

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

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)	Aldrich	23,028-6	> 99.0 %
2,2,3,3,4,4,-Hekzafloropentandiol	Alfa Easer	B21917	> 98.0 %
2,2,3,3,4,4,5,5-Oktaflorohekzandiol	Alfa Easer	L16560	> 97.0 %
Metanol	VWR	11Z1393	Ekstra saf, > 99.0 %
Fenol	Fluka	77612	> 99.0 %
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf,> 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck	108114	Sentez için,> 99.0 %
Dötoro kloroform ($CDCl_3$)	Merck	113420	NMR analizi için, 99.0%
n-Hekzan	Merck	104368	Ekstra saf,> 95.0 %
Silikajel	Merck	107734	0.063-0.200 mm
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, 60.0 %
Sodyum Sülfat	Merck	106648	99.0 %

3.2. Laboratuar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

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

Tablo 3.2: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GYTE
NMR Spektrometresi	Bruker Biospin 300 MHz	ODTÜ/Merkez Araştırma Lab.
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI MS	GYTE
	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	
TGA-SDTA-851e	Mettler Toledo	GYTE
DSC	Mettler Toledo DSC 821	GYTE
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GYTE

3.3. Genel İşlemler

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

Bileşiklerin ^{31}P NMR ölçümlerinde dış standart olarak %85 H_3PO_4, ^{1}H NMR ölçümlerinde iç standart olarak TMS, ^{19}F NMR ölçümlerinde $CFCl_3$ kullanıldı. NMR ölçümleri için bileşikler $CDCl_3$'de çözüldü.

3.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen, hekzan'da fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

3.3.2. Kuru THF'in Hazırlanması

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

3.3.3. Kuru Metanol'un Hazırlanması

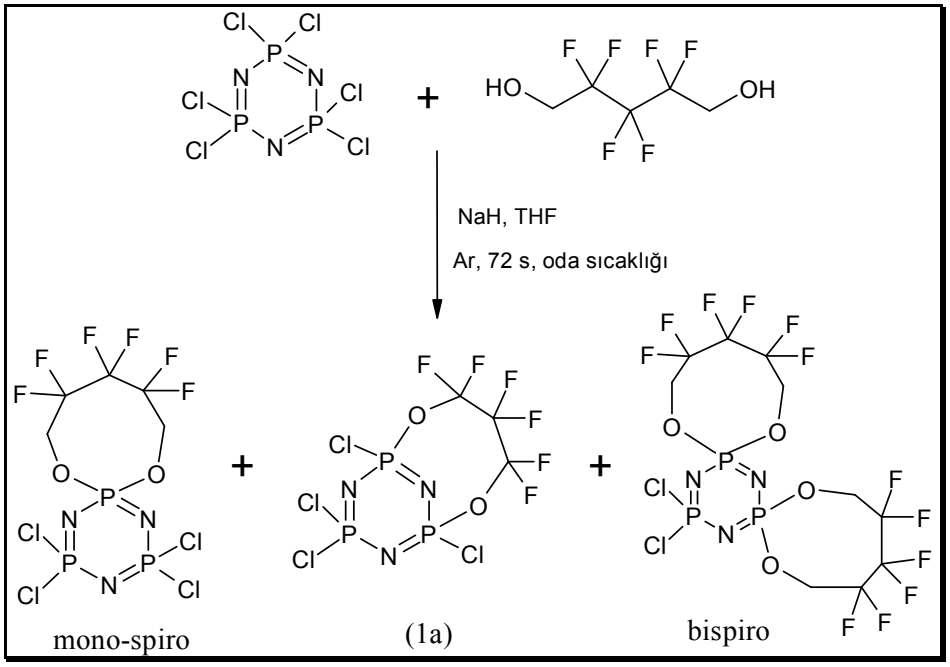
Kül fırında yaklaşık 500°C sıcaklıkta bir kroze içerisinde 45 dakika bekletilen moleküler elekler (4Å) oda sıcaklığına kadar soğuması için desikatöre alındı. Daha sonra üzerine metanol ilave edilerek 18 saat bekletildi.

3.3.4. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması

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

3.4. Deneysel İşlemler

3.4.1. Trimerin 2,2,3,3,4,4-Hekzafloro-1,5-Pentandiol ile Reaksiyonu

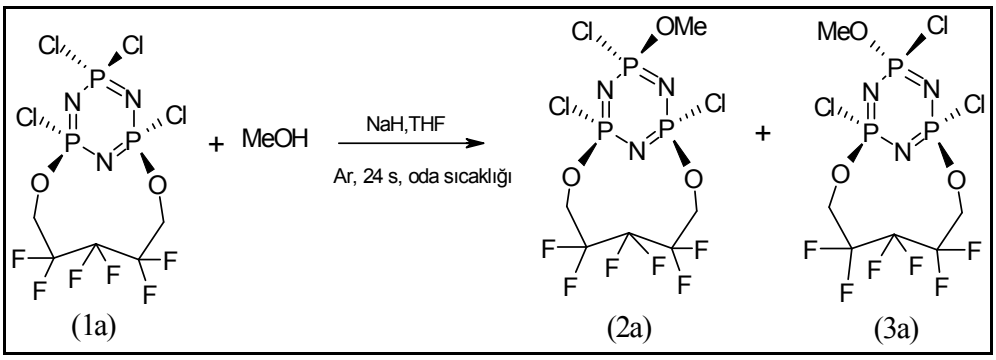


Şekil 3.1: Trimerin 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol ile reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik balonda, argon atmosferinde, hekzaklorosiklotrifosfazen (3.48 g; 10 mmol) ve 2,2,3,3,4,4-hekzafloro-1,5-pentandiol (2.54 g; 12 mmol), 150 ml kuru tetrahidrofuran da (THF) çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.96 g; 24 mmol) üzerine 30 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında üç günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl'ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyon karışımının çözücüsü, kısmen vakum uygu-lanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (4:1) çözücü sis-temi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında, reaksiyon karışımında Rf değeri farklı dört madde görüldü. Rf değeri en büyük olan maddenin trimer olduğu, standart trimer ile reaksiyon karışımının TLC'de yan yana yürütülmesiyle anlaşıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm, 300g) ile doldurulmuş kolondan (2.5 cm, 110 cm) hekzan-

diklorometan (4:1) çözücü sistemi ile önce trimer, daha sonra sırasıyla mono-spiro, mono-ansa (1a) ve bispiro bileşikleri alındı [Besli vd., 2007]. [Rf değerleri: 0.46 mono-spiro bileşiği; 0.30 mono-ansa (1a) bileşiği; 0.24 bispiro bileşiği]. Ürünler hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Mono-spiro bileşiğinin erime noktası 73°C olup %4 verimle; mono-ansa (1a) bileşiğinin erime noktası 138°C olup %17 verimle ve bispiro bileşiğinin erime noktası 87 °C olup %3 verimle elde edildi.

3.4.2. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu

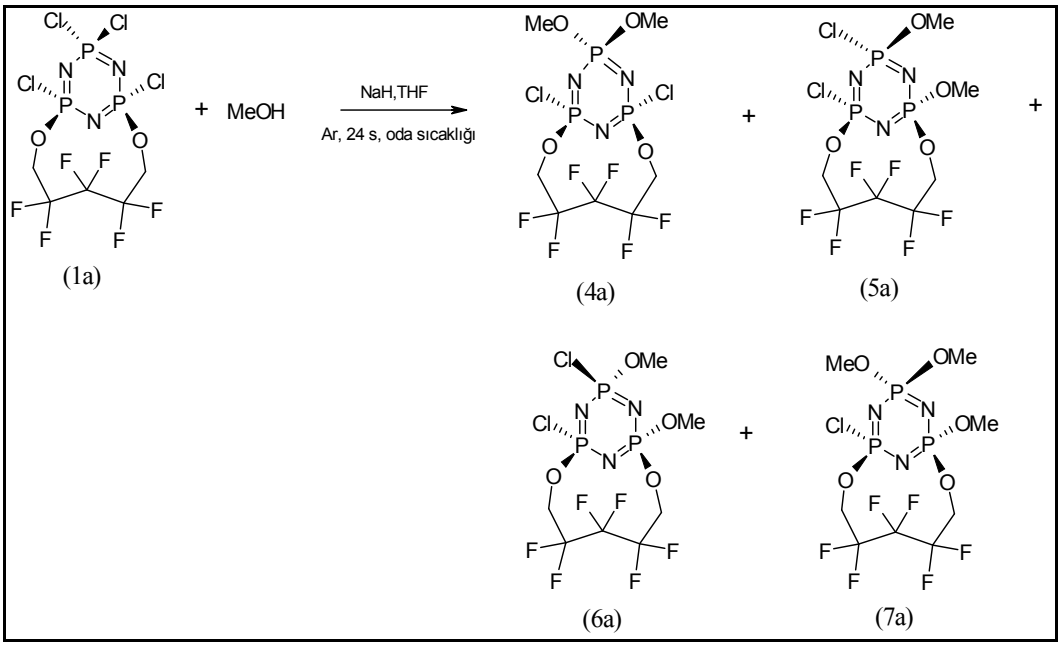


Şekil 3.2: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile metanol'ün 1:1 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 50 ml'lik balonda, argon atmosferinde, ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O)]$ (1a) (0.365 g; 0.75 mmol) ve metanol (0.024 g; 0.75 mmol), 15 ml kuru THF'de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.029 g; 0.75 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında Rf değeri farklı üç leke görüldü. Rf değeri büyük olan maddenin başlangıç maddesi olduğu (1a), standart mono-ansa ile reaksiyon karışımının TLC' de yan yana yürütülmesiyle anlaşıldı. Silikajel (0.063-0.200mm, 130 g) ile

doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile sırasıyla 2a (0.09 g, %25 e.n. 174°C) ve 3a (0.07g, %19 e.n. 178°C) ürünleri alındı. Ürünler hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

3.4.3. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:2.5 Mol Oranında Reaksiyonu

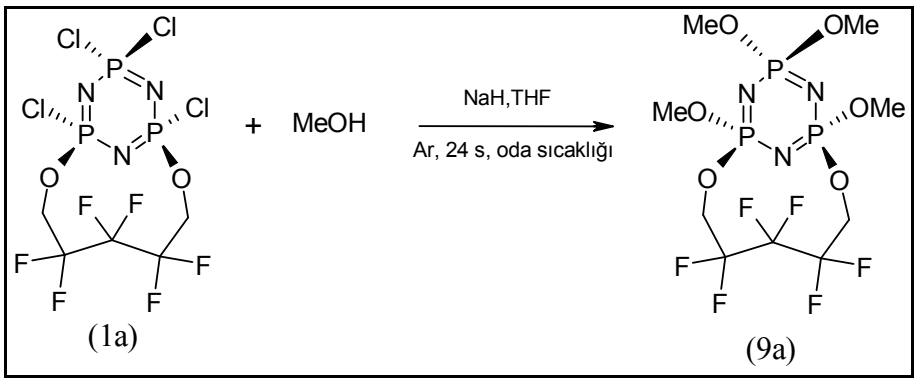


Şekil 3.3: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile metanol'ün 1:2.5 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, 1a bileşiği (0.487 g; 1 mmol) ve metanol (0.080 g; 2.5 mmol), 20 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.14 g; 2.5 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyon karışımının çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (2:3) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında Rf değeri farklı dört leke görüldü. Silikajel (0.063-0.200mm, 150g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 120 cm) hekzan-diklorometan (2:3) çözücü sistemi ile sırasıyla bis-geminal metoksi (4a)

(0.14 g, %30, e.n.129ºC), bis-nongeminal trans-metoksi (5a) (0.03 g, %6 e.n. 95°C) bis-nongeminal cis-metoksi (6a) (0.11 g, %22, e.n.141°C) ve tris-geminal metoksi (7a) (0.08g, %17, e.n.102°C) bileşikleri alındı. Ürünler hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

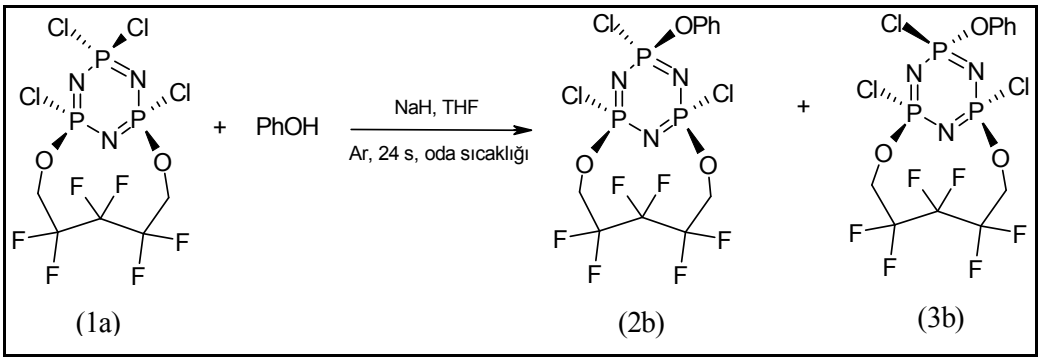
3.4.4. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:6.4 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.4: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile metanol'ün 1:6.4 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 50 ml' lik balonda, argon atmosferinde, ansa-$[N_3P_3Cl_4(OCH_2(CF_2)_3CH_2O)]$ (0.12 g; 0.25 mmol) ve metanol (0.05 g; 1.6 mmol), 15 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.06 g; 1.6 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl'ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyon karışımının çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:3) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesinde tek madde gözlendi. Silikajel (0.063-0.200 mm, 130 g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:3) çözücü sistemi ile tamamen sübstitüe olmuş 9a (0.08 g, %70, e.n. 124°C) bileşiği izole edildi. Ürün hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

3.4.5. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu

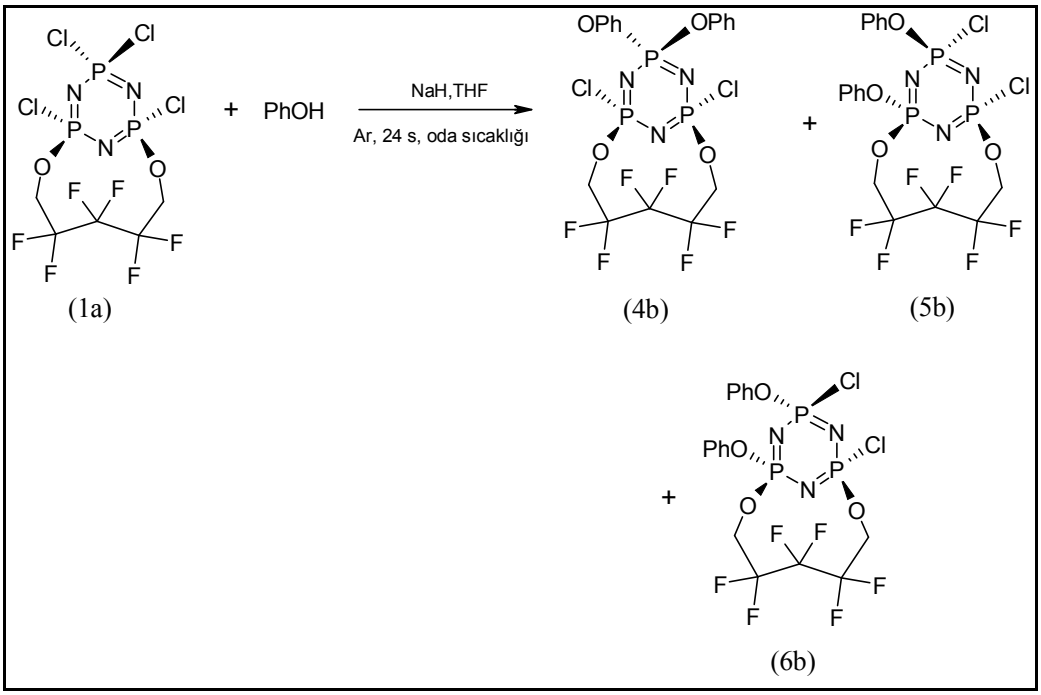


Şekil 3.5: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile fenol'ün 1:1 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 50 ml' lik balonda, argon atmosferinde, ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O)]$ (0,341 g; 0.7 mmol) ve fenol (0,066 g; 0.7 mmol.), 15 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.030 g; 0.7 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl'ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyon karışımının çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesinde maddenin başlangıç maddesiyle çok yakın yürüdüğü gözlendi. Silikajel (0,063-0,200mm, 130g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile önce reaksiyona girmeden kalan başlangıç bileşiği (1a) ve ardından 2b ve 3b (0.28 g, %73, yağsı) bileşikleri diastereoizomer karışımı olarak birlikte alındı. Birçok çözücü sistemi denenmesine rağmen TLC tekniği ile ürünler farklandırılamadı ve dolayısıyla ayrı ayrı izole edilemedi. Ancak analitik verilerden elde edilen bilgiler, NMR spektrumlarının değerlendirilmesi ve daha önce yaptığımız çalışmalardan elde ettiğimiz veriler birleştirildiğinde; 1 mol fenoksi grubunun PCl_2 grubundaki Cl atomlarından biri ile yer değiştirdiği ve ansa halkasına *cis* olarak yönlenen bir bileşik (2b) ve *trans* pozisyonda olan bir bileşik

(3b) olduğu saptandı. İki bileşiğin birbirine göre oluşma oranı sırasıyla 2:1 olarak hesaplandı.

3.4.6. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu

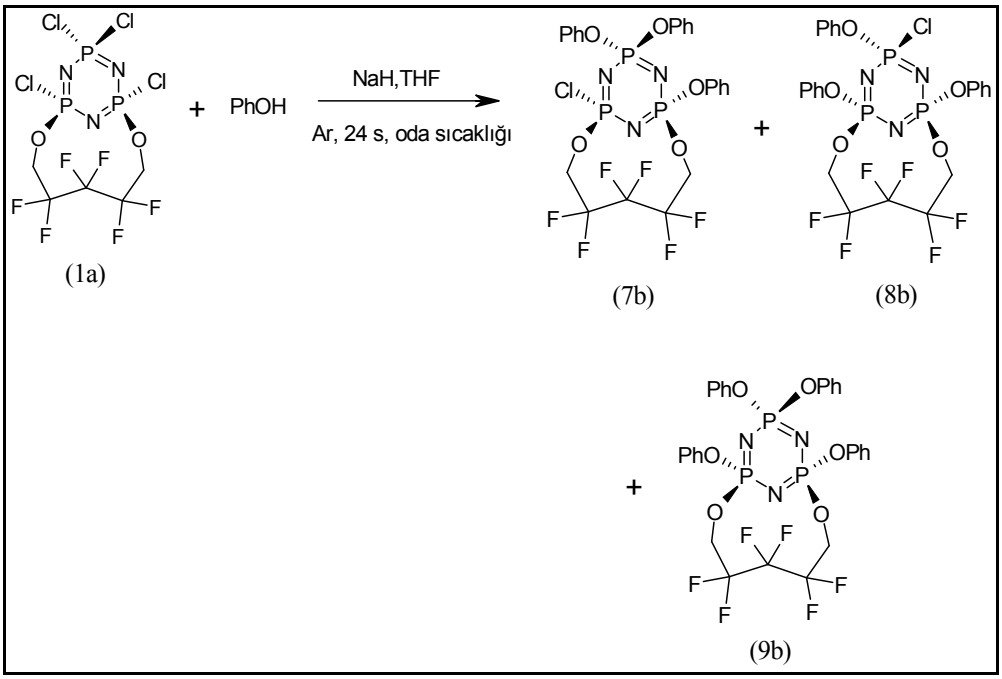


Şekil 3.6: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile fenol'ün 1:2 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, ansa-$N_3P_3Cl_4(OCH_2(CF_2)_3CH_2O)$ (0.487 g; 1 mmol) ve fenol (0.188 g; 2 mmol), 30 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.08 g; 2 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-THF (7:1) çözücü sistemi ile reaksiyon karışımına TLC tekniği ile inceleme yapıldığında Rf değerleri farklı iki ürün görüldü. Silikajel (0.063-0.200mm, 150g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 110 cm) hekzan-THF

(7:1) çözücü sistemi ile iki üründe de ayrı ayrı alındı. Ancak daha sonra yapılan ^{31}P NMR incelemesi ile ilk alınan maddenin 2 farklı ürün içerdiği bulundu. Analitik veriler ve NMR incelemeleri değerlendirilerek, başlangıç bileşiğimize (1a) 2 mol fenoksi grubunun bağlandığı ve ürünlerden birinin bis-geminal fenoksi (4b) diğerinin bis-nongeminal *trans*-fenoksi (5b) veya bis-nongeminal *cis*-fenoksi (6b) bileşiği olabileceği tespit edildi. Kolondan ikinci sırada alınan ürünün bis-nongeminal *cis*-fenoksi (6b) (0.17 g, %28, e.n. 126°C) yapısında olduğu X-ışını kırınımı ile belirlendikten sonra karışımdaki diğer maddenin bis-nongeminal *trans*-fenoksi ürün olduğu anlaşıldı. 4b ve 5b bileşikleri toplam %31 verimle elde edildi.

3.4.7. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:3 Mol Oranında Reaksiyonu



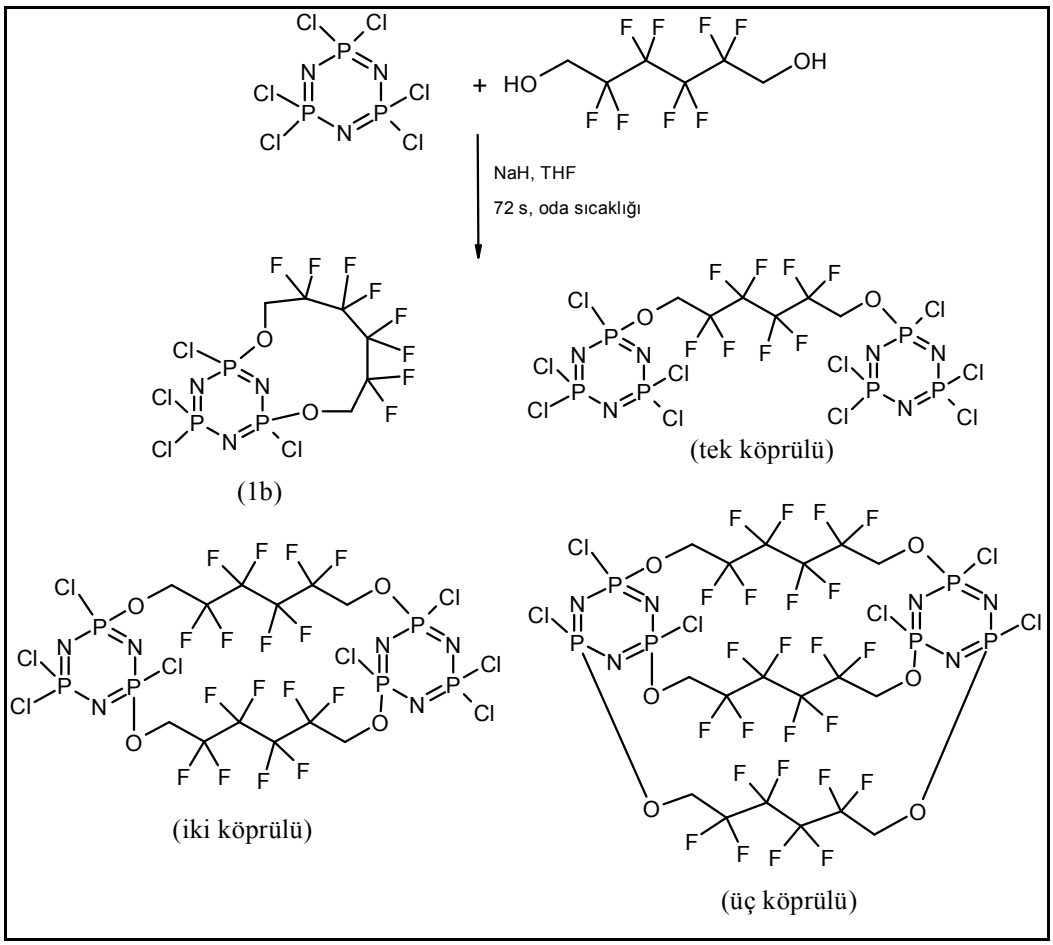
Şekil 3.7: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_3CH_2O]$ ile fenol'ün 1:3 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_3CH_2O)]$ (0.487 g; 1 mmol) ve fenol (0.282 g; 3 mmol), 30 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (0.12 g; 3 mmol), soğuk reaksiyon karışımına hızlıca ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 günde

tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyon karışımının çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC tekniği ile yapılan incelemede reaksiyon karışımında Rf değeri farklı 3 ürün gözlendi. Silikajel (0.063-0.200mm, 130g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm.) aynı çözücü sistemi kullanılarak sırasıyla tris-geminal fenoksi (7b) (0.28 g, %43, yağsı), tris-nongeminal *cis*-fenoksi (8b) (0.10 g, %15, e.n. 142°C) ve tamamen sübstitüe olmuş tetrakis-fenoksi bileşiği (9b) (0.08 g, %11, e.n. 106°C) izole edildi. 8b ve 9b hekzan-dikolorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

7b bileşiğinin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı olmamasına rağmen, analitik veriler, NMR spektrumları ve oluşabilecek yapılar birlikte değerlendirildiğinde yapının tris-geminal fenoksi bileşiği olduğu tespit edildi.

3.4.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2,3,3,4,4,5,5-Oktafloro-1,6 Hekzandiol'ün Reaksiyonu

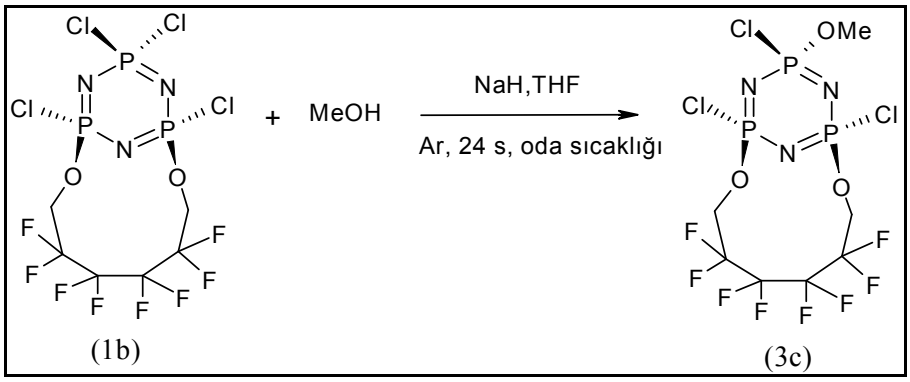


Şekil 3.8: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1,6-hekzandiol'ün reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml' lik balonda, argon atmosferinde, hekzaklorosiklotrifosfazen (3.48 g; 10 mmol) ve 2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloro-1,6-hekzandiol (3.14 g; 12 mmol) 150 mL kuru THF'de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.96 g; 24 mmol) üzerine 30 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyon oda sıcaklığında üç gün devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan-diklorometan (4:1) kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve dört ürün görüldü. Reaksiyon karışımı oluşan NaCl uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm, 300g) ile doldurulmuş

kolondan (2.5 cm, 110 cm) hekzan-diklorometan (4:1) çözücü sistemi ile sırasıyla mono-ansa (1b) (1.10 g, %20, en 124°C), bir, iki ve üç köprülü ürünler alındı.

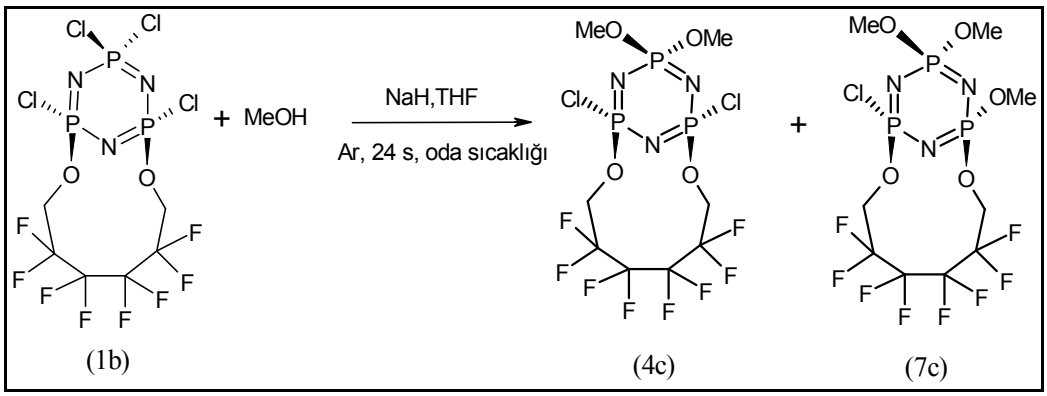
3.4.9. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.9: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile metanol'ün 1:2 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 50 ml' lik balonda, argon atmosferinde, ansa-$N_3P_3Cl_4[(OCH_2(CF_2)_4CH_2O)]$ (1b) (0.403 g; 0.75 mmol) ve metanol (0.048 g; 1.5 mmol), 20 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.06 g; 1.5 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında Rf değeri farklı iki leke görüldü. Rf değeri büyük olan maddenin başlangıç maddesi olduğu (1b), standart mono-ansa ile reaksiyon karışımının TLC' de yan yana yürütülmesiyle anlaşıldı. Silikajel (0.063-0.200mm, 130 g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile 3c bileşiği (0.2 g, %50 e.n. 105°C) izole edildi. Ürün hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

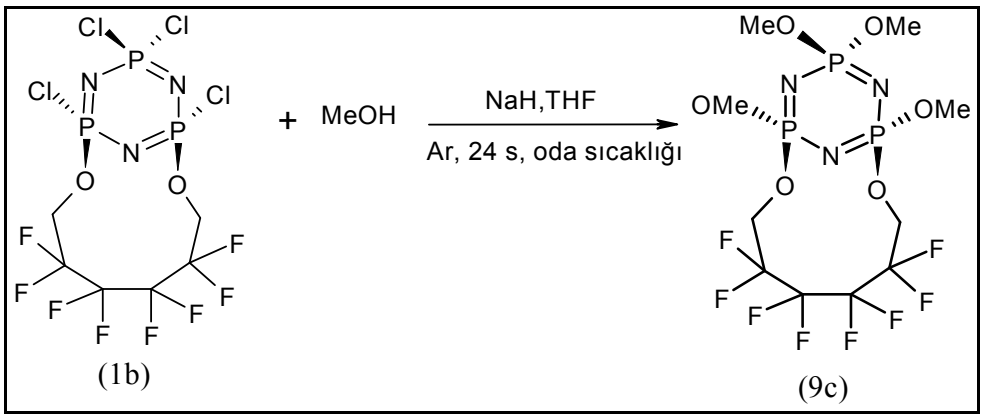
3.4.10. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:3 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.10: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile metanol'ün 1:3 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, 1b bileşiği (0.215 g; 0.4 mmol) ve metanol (0.04 g; 1.2 mmol), 10 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.05 g; 1.2 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında Rf değeri farklı iki leke görüldü. Silikajel (0.063-0.200mm, 130g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile sırasıyla bis-geminal metoksi (4c) (0.14 g, %68, e.n.119°C) ve tris-geminal metoksi (7c) (0.05g, %24, e.n.79°C) bileşikleri alındı. Ürünler hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

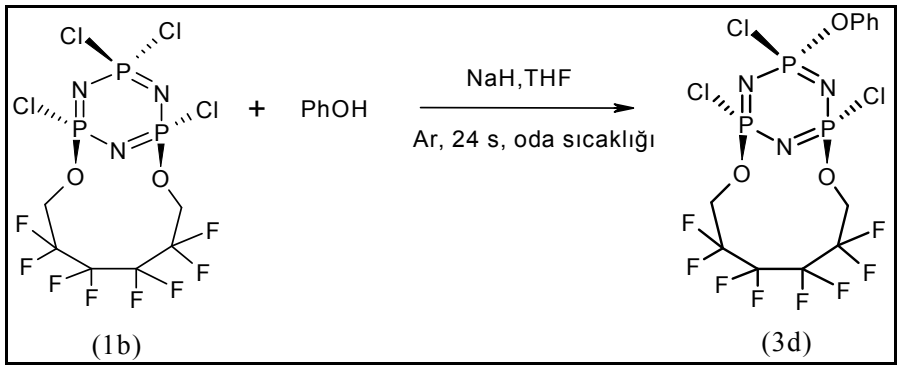
3.4.11. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Metanol'ün 1:Aşırı Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.11: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile metanol'ün 1:aşırı mol oranında reaksiyonu.

Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.49 g; 12.30 mmol), üzerine 5 mL THF eklenerek argon atmosferi altında üç boyunlu yuvarlak dipli 50 ml'lik balona aktarıldı. Metanol (0.5 ml; 12.30 mmol) damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon balonuna eklenerek metanol'ün tuzu hazırlandı. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. 1b (0.22g; 0.41 mmol) 3 ml THF'de çözülerek damlatma hunisiyle reaksiyon karışımına argon atmosferi altında eklendi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl'ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:3) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesinde tek madde gözlendi. Silikajel (0.063-0.200 mm, 130 g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:3) çözücü sistemi ile tamamen sübstitüe olmuş 9c bileşiği (0.10 g, %47, e.n. 84°C) izole edildi. Ürün hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

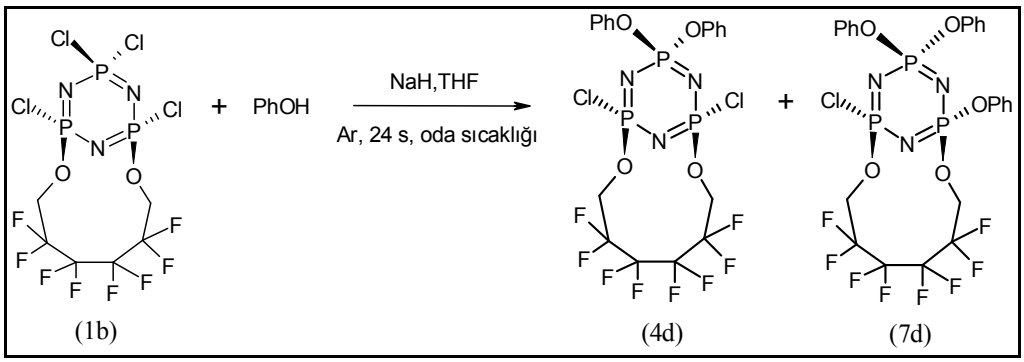
3.4.12. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.12: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile fenol'ün 1:1 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, 1b bileşiği (0.200 g; 0.37 mmol) ve fenol (0.035 g; 0.37 mmol), 5 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.015 g; 0.37 mmol) üzerine 3 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında reaksiyona girmemiş fenol ile birlikte Rf değeri farklı iki leke görüldü. Silikajel (0.063-0.200mm, 130g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile 3d bileşiği (0.14 g, %63 e.n. 73°C) izole edildi.

3.4.13. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:2.5 Mol Oranında Reaksiyonu

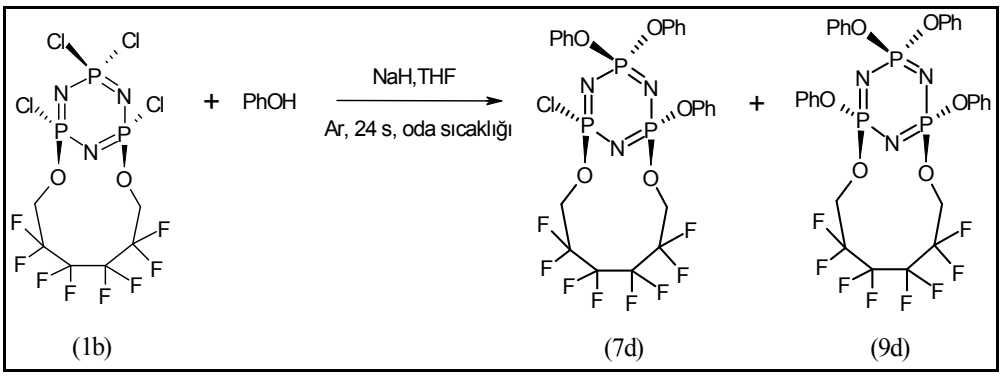


Şekil 3.13: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile fenol'ün 1:2.5 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, 1b bileşiği (0.200 g; 0.37 mmol) ve fenol (0.087 g; 0.93 mmol), 10 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.037 g; 0.93 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 1 günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında reaksiyona girmemiş fenol dışında Rf değeri farklı iki leke görüldü. Silikajel (0.063-0.200mm, 130g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 80 cm) hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile sırasıyla bis-geminal fenoksi (4d) (0.11 g, % 43, yağsı) ve tris-geminal fenoksi (7d) (0.10 g, % 38, e.n. 88°C) bileşikleri alındı. 7d ürünü hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sistemi-nde kristallendirildi.

4d bileşiğinin; analitik veriler, NMR spektrumları ve oluşabilecek yapılar birlikte değerlendirildiğinde yapının bis-geminal fenoksi bileşiği olduğu tespit edildi.

3.4.14. Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile Fenol'ün 1:Aşırı Mol Oranında Reaksiyonu

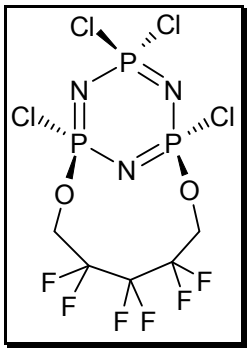


Şekil 3.14: Ansa-$N_3P_3Cl_4[OCH_2(CF_2)_4CH_2O]$ ile fenol'ün 1:aşırı mol oranında reaksiyonu

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml' lik balonda, argon atmosferinde, 1b bileşiği (0.200 g; 0.37 mmol) ve fenol (0.700 g g; 7.45 mmol), 5 ml kuru THF' de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.300 g; 7.45 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca soğuk reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1 saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyonun yürüyüşü TLC ile kontrol edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında bir günde tamamlandı. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl' ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü. Reaksiyonun çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC incelemesi yapıldığında reaksiyona girmemiş fenol ile birlikte Rf değeri farklı iki leke görüldü. Preparatif ince tabaka kromotografisi (PLC) (Silikajel 60 F_{254},0.5 mm) yapılarak hekzan-diklorometan (1:1) çözücü sistemi ile tris-geminal fenoksi (7d) ve tamamen sübstitüe olmuş 10d bileşiği (0.03 g, % 12 e.n. 94°C) izole edildi. Ürünler hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

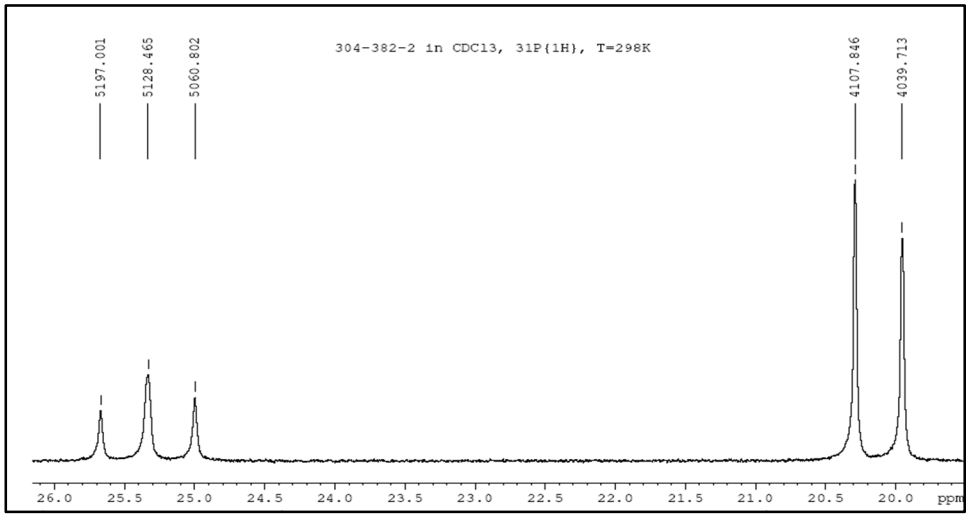
3.5. Bulgular

3.5.1. Bileşik 1a'nın Yapı Analizi



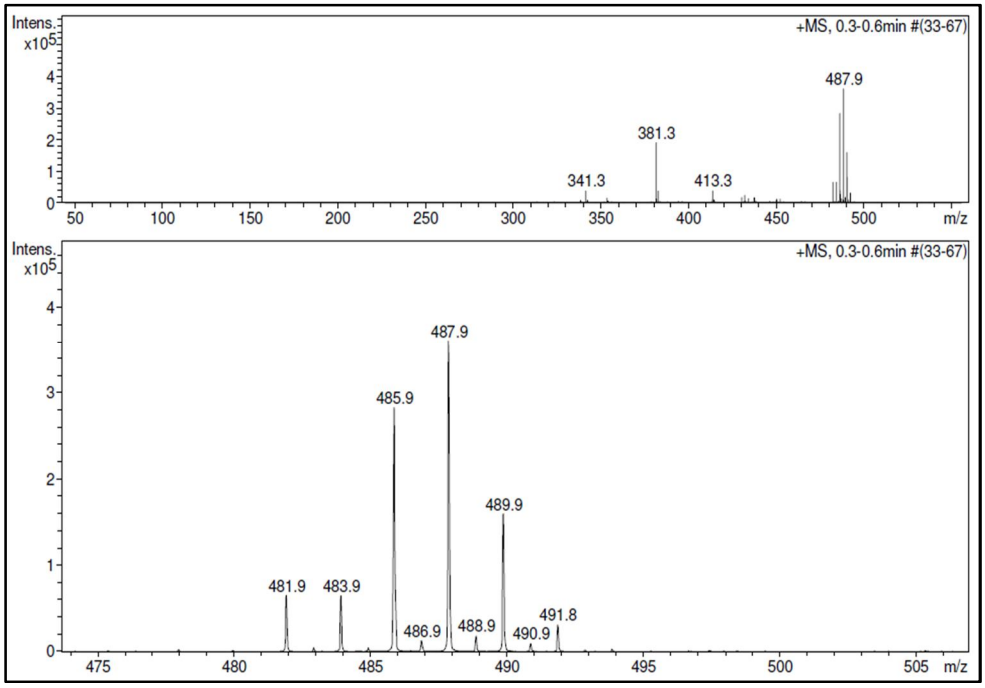
Şekil 3.15: (1a) Bileşiğinin yapısı.

(1a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 °K) δ= 25.30 ppm' de görülen üçlü pik [PCl_2] grubunun fosfor atomuna, δ= 20.10 ppm' de gözlenen ikili pik ise [POCl] gruplarının fosfor atomlarına aittir. [PCl_2] grubu fosfor atomu [POCl] grubu fosfor atomları ile eşleşerek üçe ($^2J_{P-P}$=68.1 Hz), [POCl] grubu fosfor atomları ise [PCl_2] grubu fosfor atomuyla eşleşerek ikiye ($^2J_{P-P}$=68.1 Hz) yarılmıştır (Şekil 3.16).



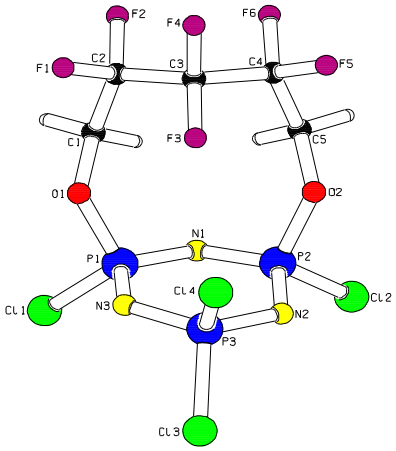
Şekil 3.16: (1a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(1a) Bileşiğin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 487.9 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 486.83) uyum göstermektedir (Şekil 3.17).



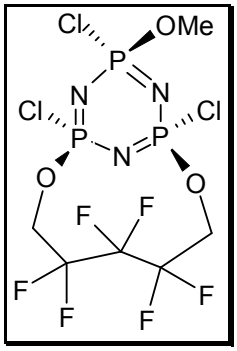
Şekil 3.17: (1a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(1a) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak yapısı çözülmüş ve floro pentandiolün ansa olarak bağlandığı belirlenmiştir (Şekil 3.18).



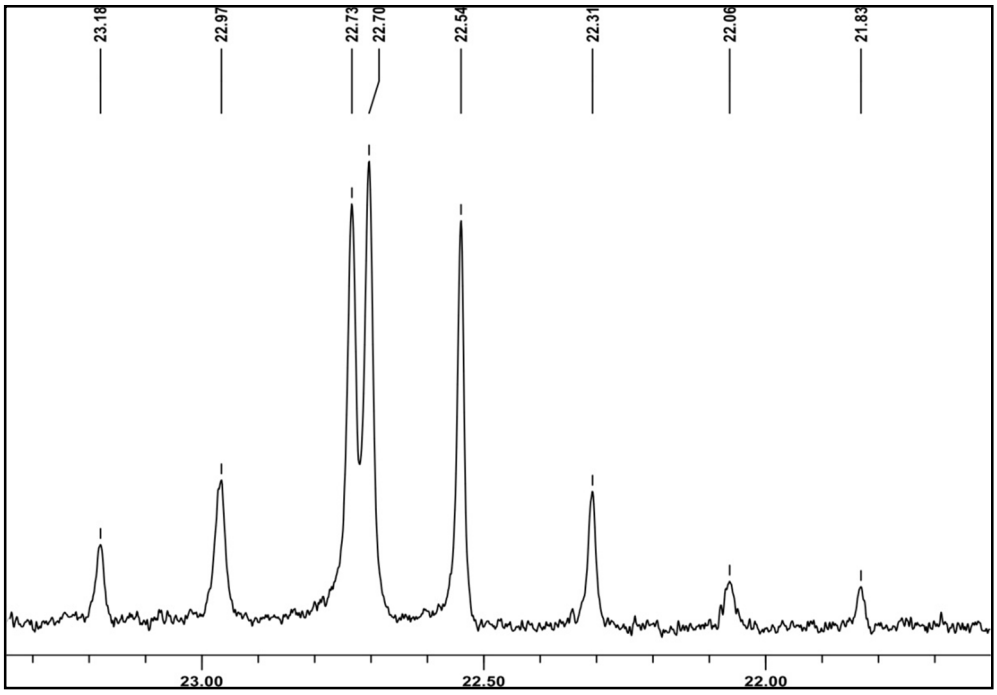
Şekil 3.18: (1a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.2. Bileşik 2a'nın Yapı Analizi



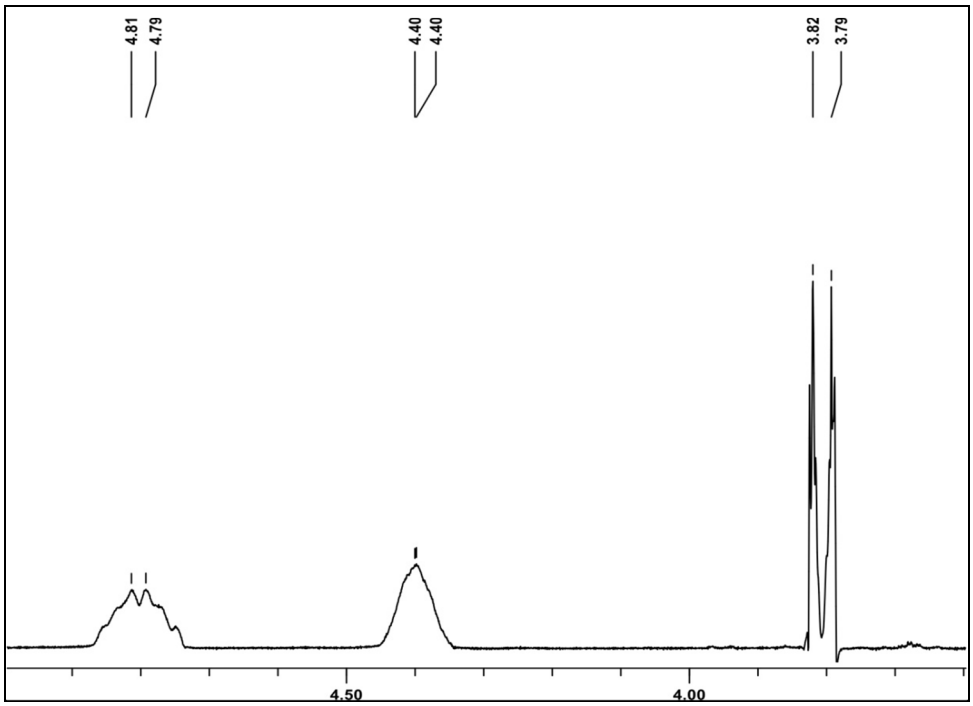
Şekil 3.19: (2a) Bileşiğinin yapısı.

(2a) Bileşiğin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde ikinci derece bir spektrumdur. [PClO] fosfor atomları δ= 22.83 ppm'de, [PCl(OMe)] fosfor atomu δ= 22.31 ppm' de rezonansa gelmiştir (Şekil 3.20). Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=77.9 Hz olarak bulunmuştur.



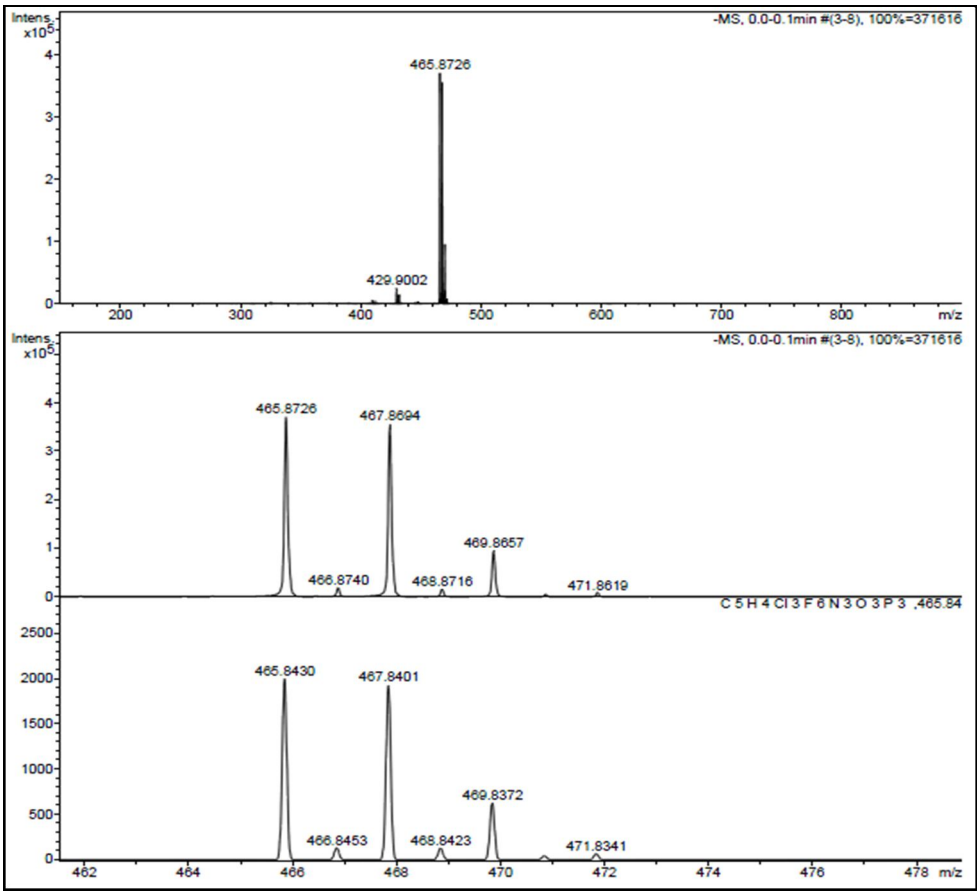
Şekil 3.20: (2a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(2a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -C*H*$_2$- grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden -CH_aH_b- şeklinde farklandığı ve δ=4.80 ppm ve δ=4.40 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. -OC*H*$_3$- grubuna ait protonlar ise δ=3.81 ppm' de ikili pik ($^3J_{P-H}$= 13.5 Hz) olarak görülmektedir (Şekil 3.21).



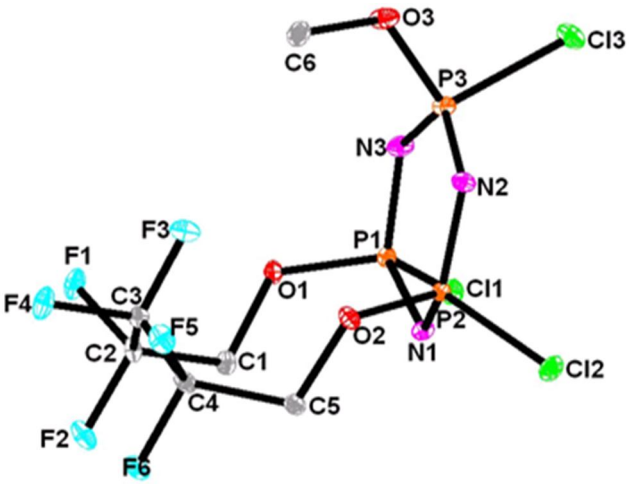
Şekil 3.21: (2a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(2a) Bileşiğin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 465.87 m/z olarak görülmektedir. Beklenen molekül piki ise 482.41' dır. 465.87 m/z piki analiz sırasında, yapıdan CH_3 grubunun kopması ile açıklanabilir (Şekil 3.22). Cl izotop piklerine ait dağılım görüntüsü yapıda 3 Cl atomunun varlığını doğrulamaktadır.



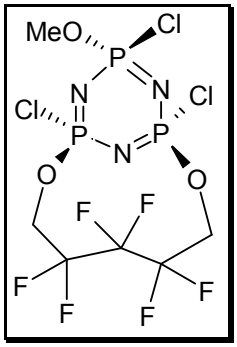
Şekil 3.22: (2a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(2a) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında metoksi grubunun ansa halkasına *cis*- konumunda bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.23).



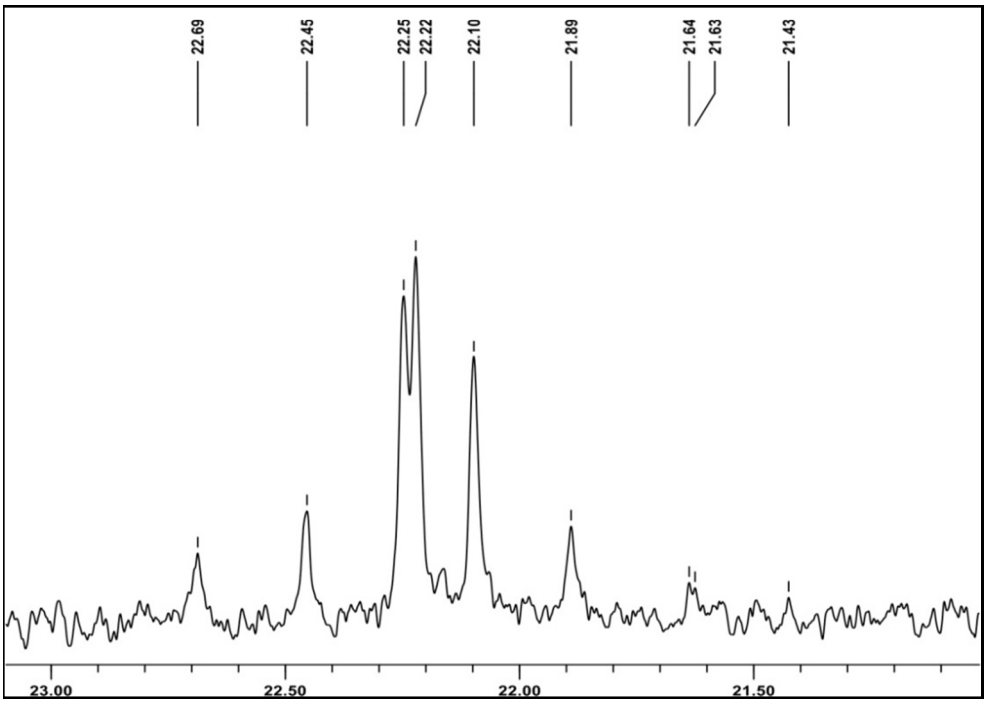
Şekil 3.23: (2a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.3. Bileşik 3a'nın Yapı Analizi



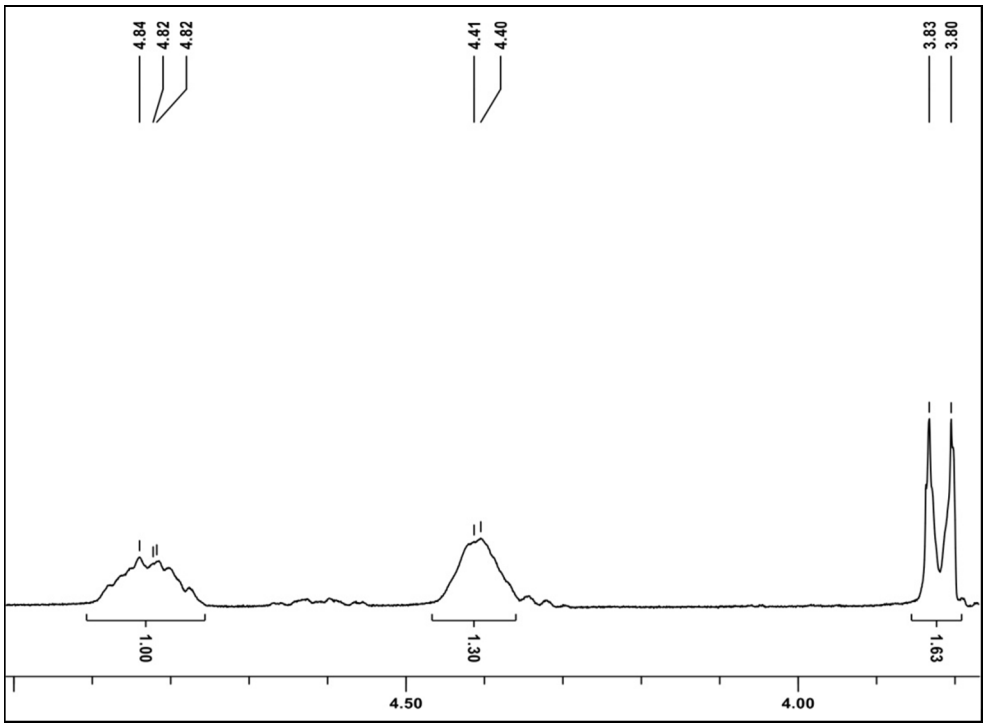
Şekil 3.24: (3a) Bileşiğinin yapısı.

(3a) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu diğer izomerde (2a) olduğu gibi A_2B spin sisteminde ikinci dereceden bir spektrumdur. [PClO] fosfor atomları δ=22.34 ppm' de [PCl(OMe)] fosfor atomu δ= 21.89 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{p\text{-}p}$=74.9 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.25).



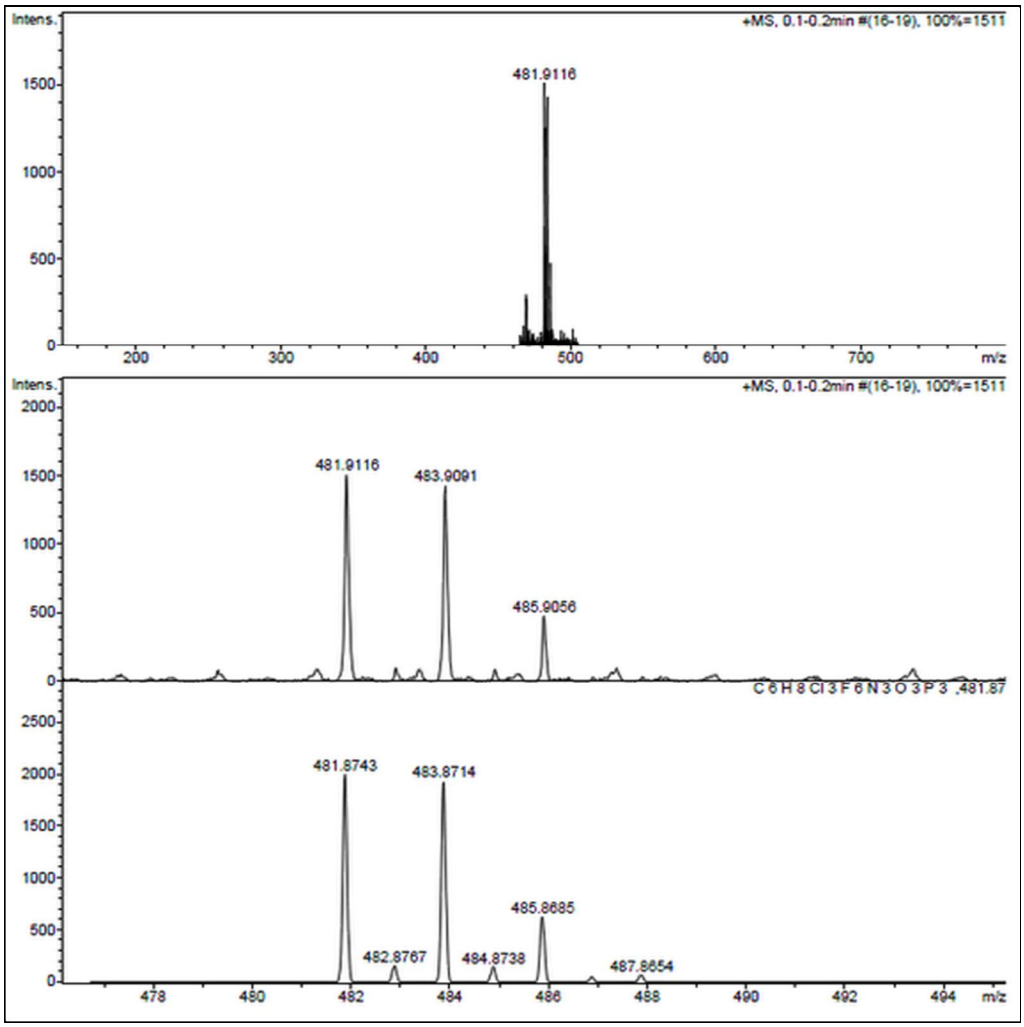
Şekil 3.25: (3a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(3a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 °K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -C*H*$_2$- grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden -CH_aH_b- şeklinde farklandığı ve δ=4.83 ppm ve δ=4.41 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. -OCH_3- grubuna ait protonlar ise δ=3.82 ppm' de ikili pik ($^3J_{P-H}$= 14.0 Hz) olarak görülmektedir (Şekil 3.26).



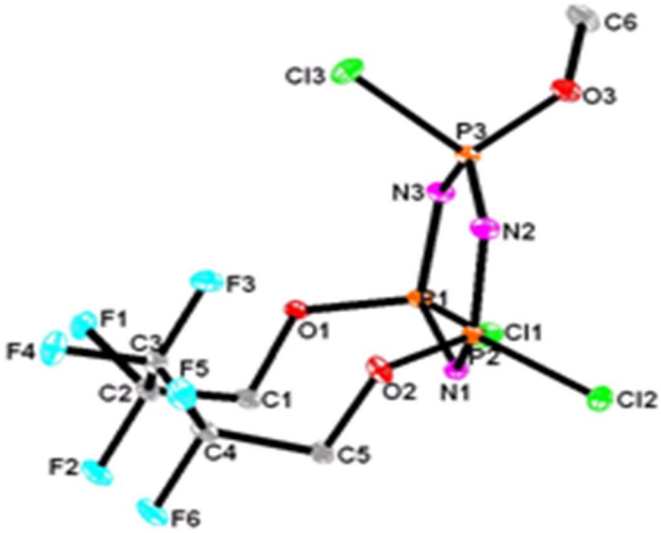
Şekil 3.26: (3a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(3a) Bileşiğinin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 481.91 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 482.41) uyum içerisindedir (Şekil 3.27). Ayrıca Cl izotop piklerinin görüntüsü de bileşikte 3 Cl atomunun yer aldığını doğrulamaktadır.



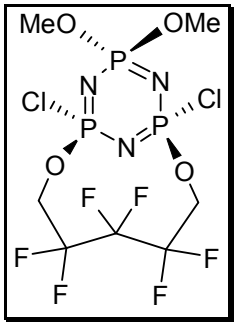
Şekil 3.27: (3a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(3a) Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında metoksi grubunun ansa halkasına *trans*- konumunda bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.28). Dolayısıyla 3a bileşiği 2a bileşiğinin diastreoizomeridir.



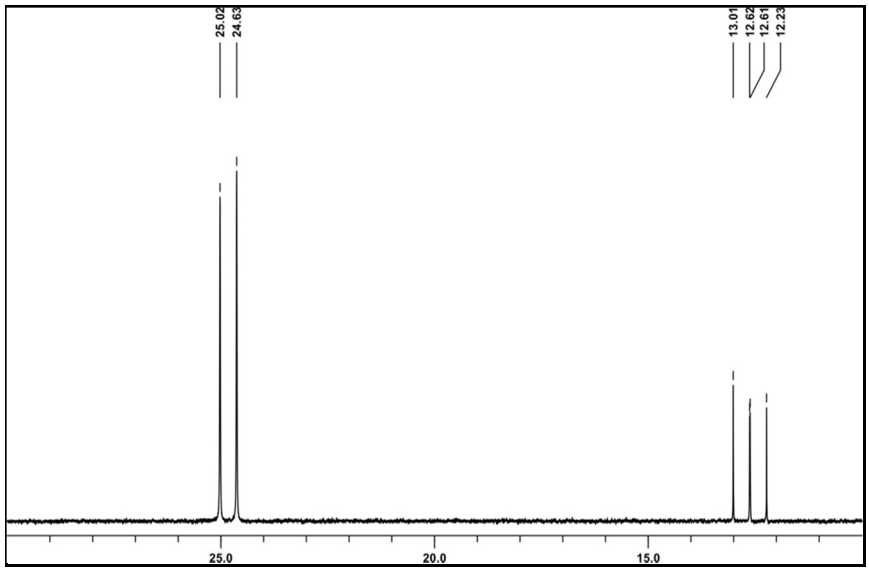
Şekil 3.28: (3a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.4. Bileşik 4a'nın Yapı Analizi



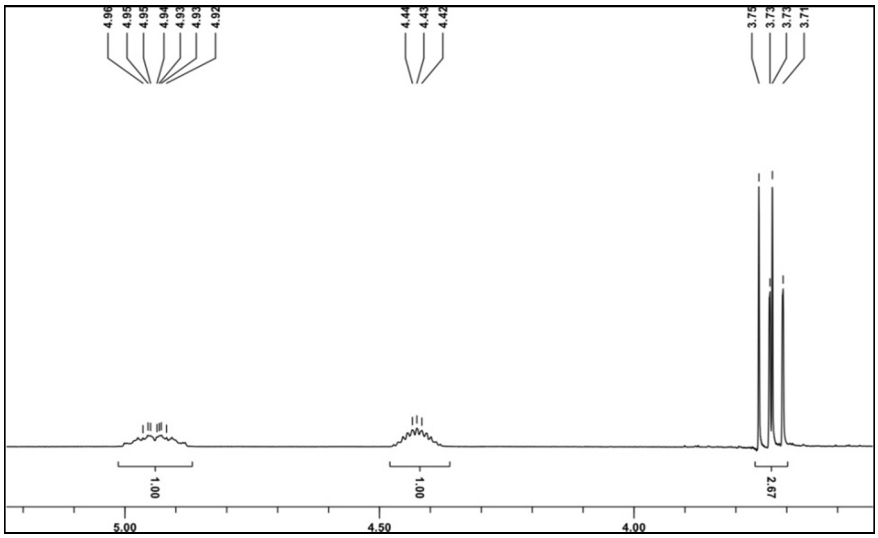
Şekil 3.29: (4a) Bileşiğinin yapısı.

(4a) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sistemindedir. [PClO] fosfor atomları δ= 24.82 ppm'de, [$P(OMe)_2$] fosfor atomu δ= 12.62 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=79.2 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.30).



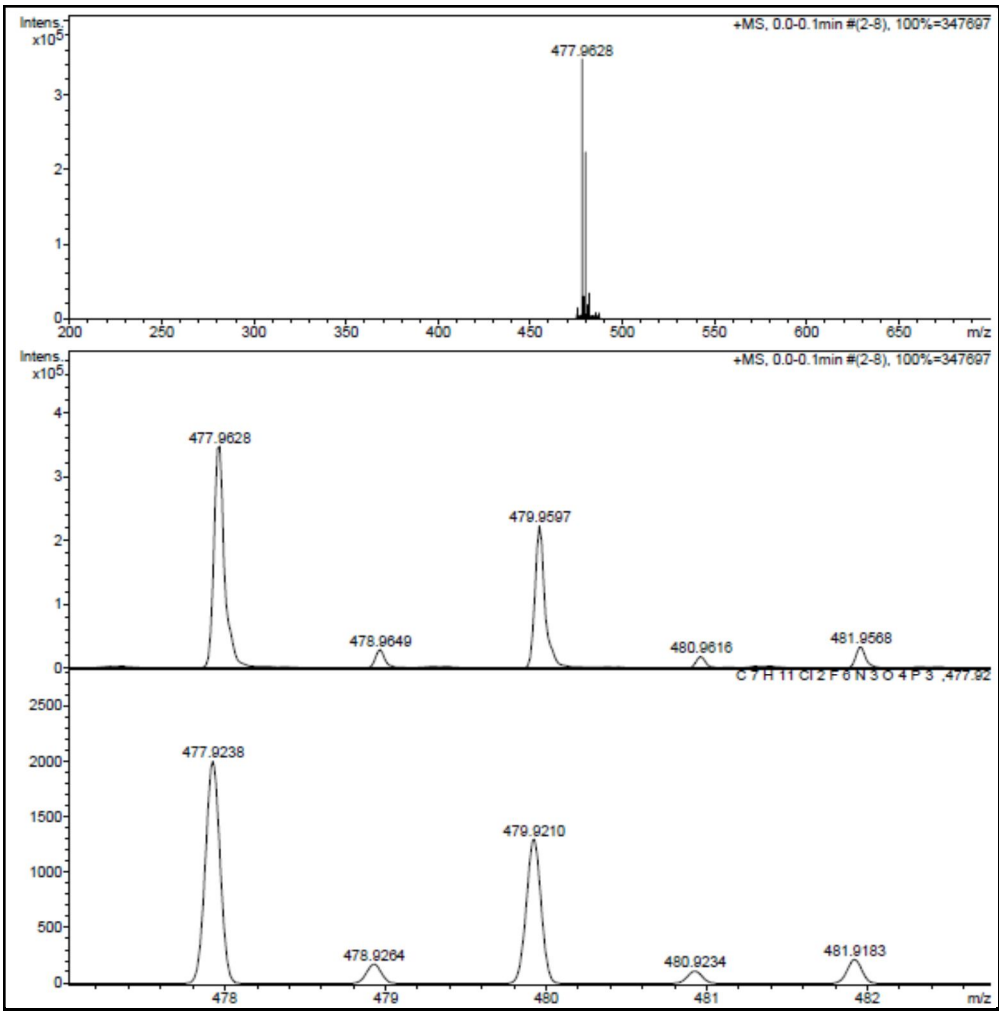
Şekil 3.30: (4a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(4a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -C*H*$_2$- grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden -CH_aH_b- şeklinde farklandığı ve δ=4.94 ppm ve δ=4.43 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Geminal olarak bağlanmış -OC*H*$_3$- gruplarından biri duruşu sebebiyle ansa halkasını diğeri Cl atomlarını görmektedir. Dolayısıyla -OC*H*$_3$- grubu protonları da farklılaşmıştır ve δ=3.74 ppm ($^{3}J_{P\text{-}H}$= 13.3 Hz) ve δ=3.72 ppm'de ($^{3}J_{P\text{-}H}$= 12.9 Hz) rezonansa gelmiştir. Fosfor ile eşleşmeleri sebebiyle pikler ikiye yarılmıştır (Şekil 3.31).



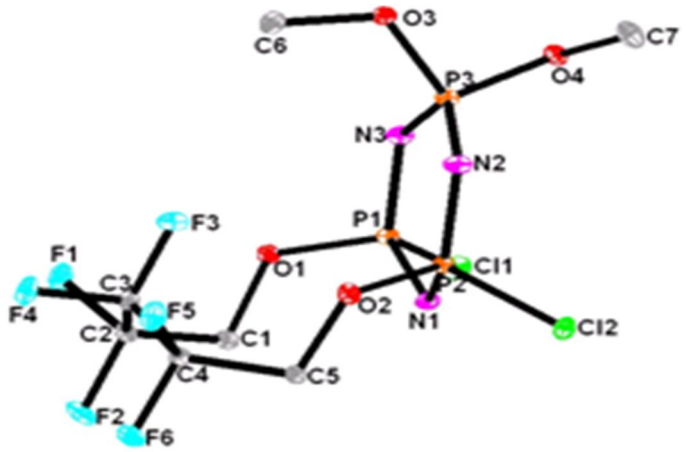
Şekil 3.31: (4a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(4a) Bileşiğinin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 477.96 m/z olarak görülmektedir ve bu değer beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 477.99) ile uyum içindedir (Şekil 3.32). Cl izotop piklerinin görüntüsü de yapıda 2 Cl atomunun varlığını doğrulamaktadır.



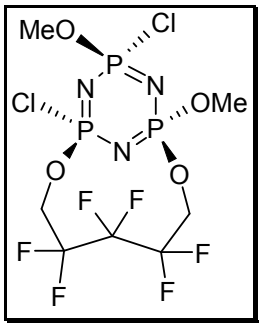
Şekil 3.32: (4a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(4a) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında iki metoksi grubunun geminal olarak bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.33).



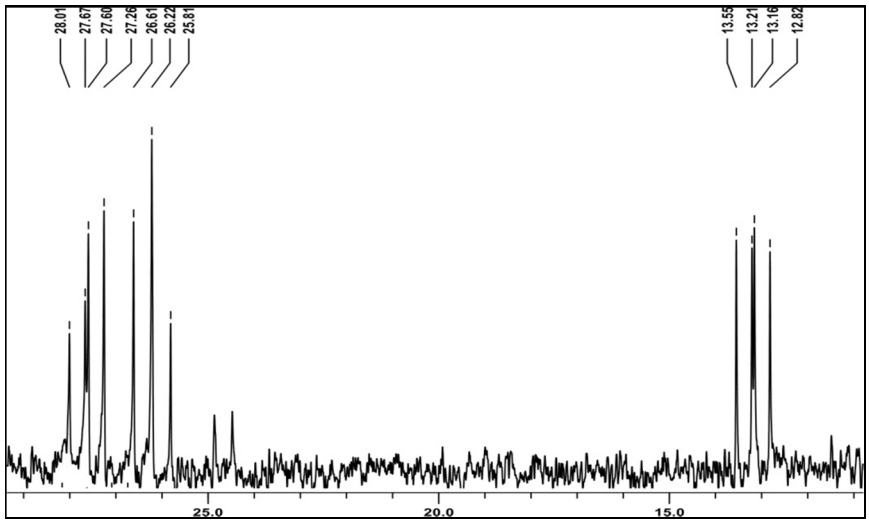
Şekil 3.33: (4a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.5. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi



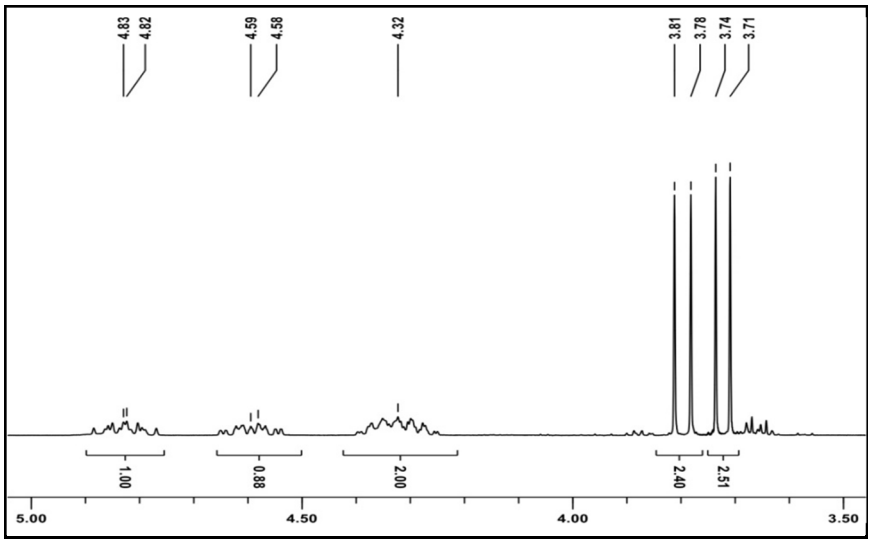
Şekil 3.34: (5a) Bileşiğinin yapısı.

(5a) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. δ_A= 27.60 ppm' de görülen pik grubu [POCl] fosfor atomuna, δ_B= 26.24 ppm'de gözlenen pik grubu [PCl(OMe)] fosfor atomuna, δ_X= 13.19 ppm'de görülen pik grubu ise [PO(OMe)] fosfor atomuna aittir. Her bir fosfor atomu diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır.Eşleşme sabitleri, $^2J_{PA-PB}$= 82.8 Hz, $^2J_{PA-PX}$= 68.8 Hz ve $^2J_{PB-PX}$= 79.4 Hz olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.35).



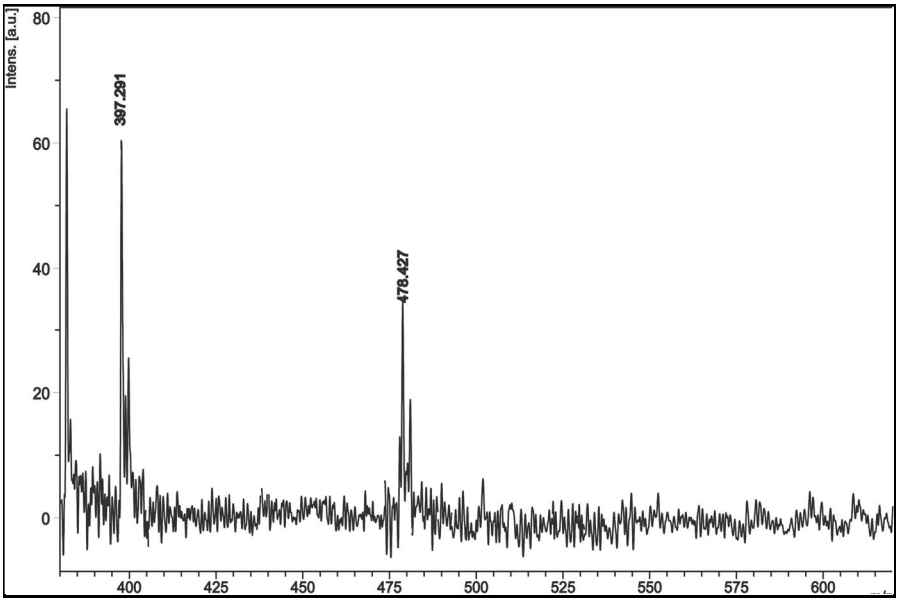
Şekil 3.35: (5a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(5a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 °K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden -CH_aH_b- ve -CH_cH_b- şeklinde farklandığı H_a ve H_c protonlarının δ=4.83 ppm ve δ=4.59 ppm'de H_b protonlarının δ=4.32 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Söz konusu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Cl atomuna komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar δ=3.80 ppm' de ikili pik ($^{3}J_{P-H}$ =15.1), ansa halkasına komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar ise δ=3.73 ppm' de ikili pik ($^{3}J_{P-H}$ =13.4) olarak görülmektedir (Şekil 3.36).



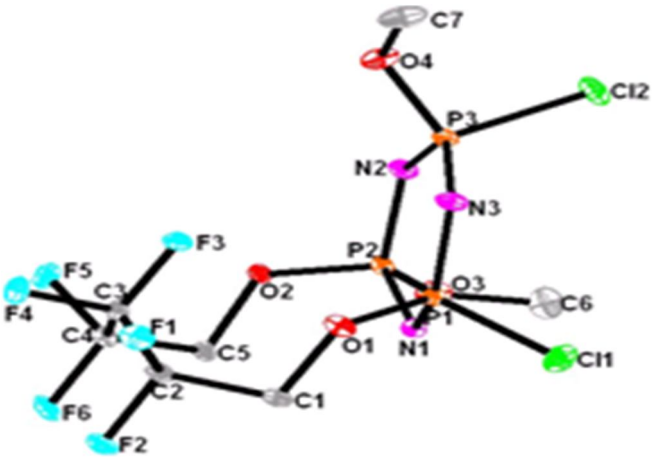
Şekil 3.36: (5a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(5a) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 478.43 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerler ile (molekülün mol kütlesi 477.99) uyum içindedir (Şekil 3.37).



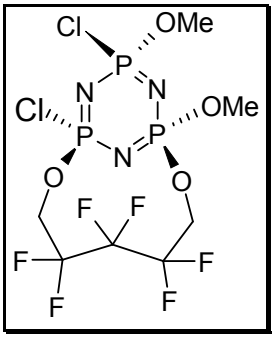
Şekil 3.37: (5a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(5a) Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında; metoksi gruplarından birinin ansa halkasının yanına bağlandığı, diğerinin PCl_2 grubundaki klor atomlarından biriyle yer değiştirdiği ve iki metoksi grubunun birbiri ile *trans*- konumda olduğu görülmektedir (Şekil 3.38). Ayrıca ansa halkasının hala *cis* pozisyonda olduğu, yani metoksi grubunun ansa halkasının yanında yer alan Cl atomu ile yer değiştirmesi sırasında ansa halkasında çevrilme (ansa halkasının *cis* konumdan *trans* konuma geçmesi) olmadığı ve reaksiyonunun *konfigürasyonda duraklama* ile meydana geldiği belirlenmiştir.



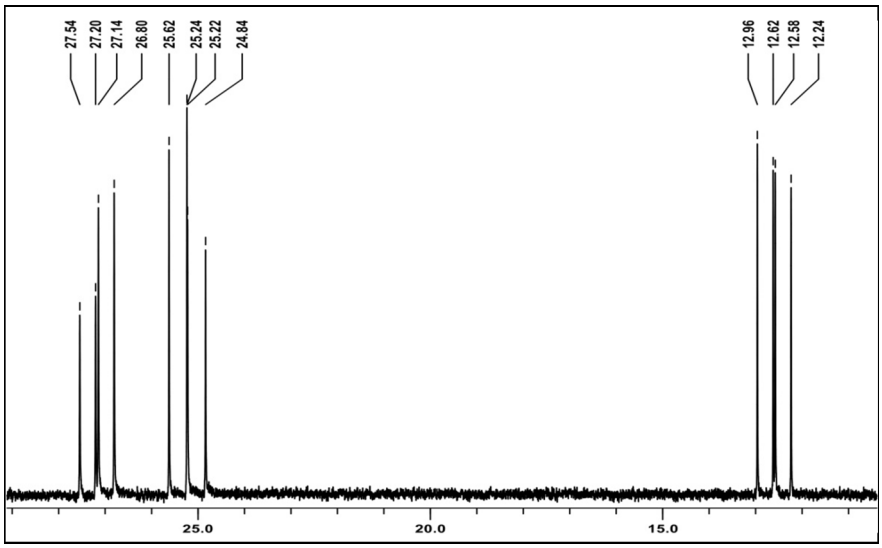
Şekil 3.38: (5a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.6. Bileşik 6a'nın Yapı Analizi



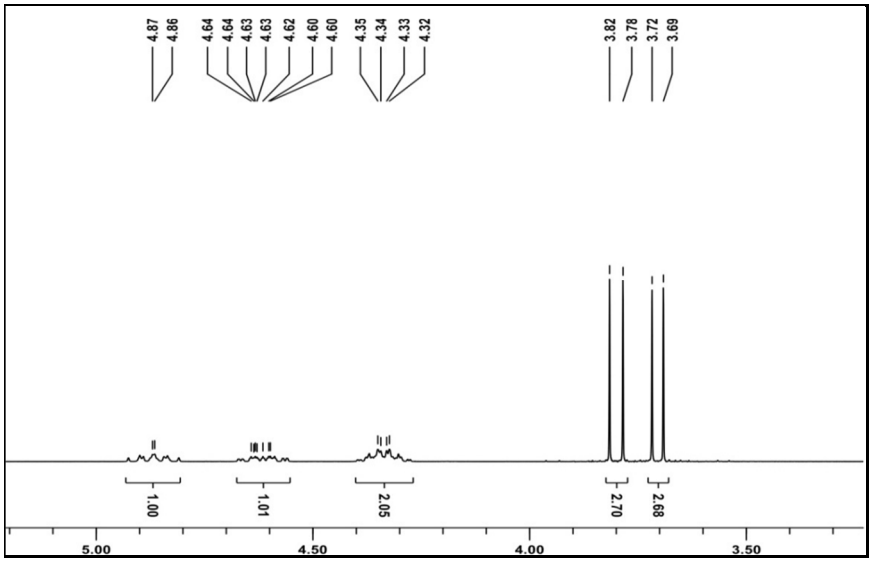
Şekil 3.39: (6a) Bileşiğinin yapısı.

(6a) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu diğer izomerin de (5a) olduğu gibi ABX spin sistemindedir. δ_A= 27.15 ppm' de görülen pik grubu [POCl] fosfor atomuna, δ_B= 25.25 ppm' de gözlenen pik grubu [PCl(OMe)] fosfor atomuna, δ_X= 12.60 ppm'de görülen pik grubu ise [PO(OMe)] fosfor atomuna aittir. Her bir fosfor atomu diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Eşleşme sabitleri, $^2J_{PA-PB}$= 80.9 Hz, $^2J_{PA-PX}$= 68.9 Hz ve $^2J_{PB-PX}$= 78.0 Hz olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.40).



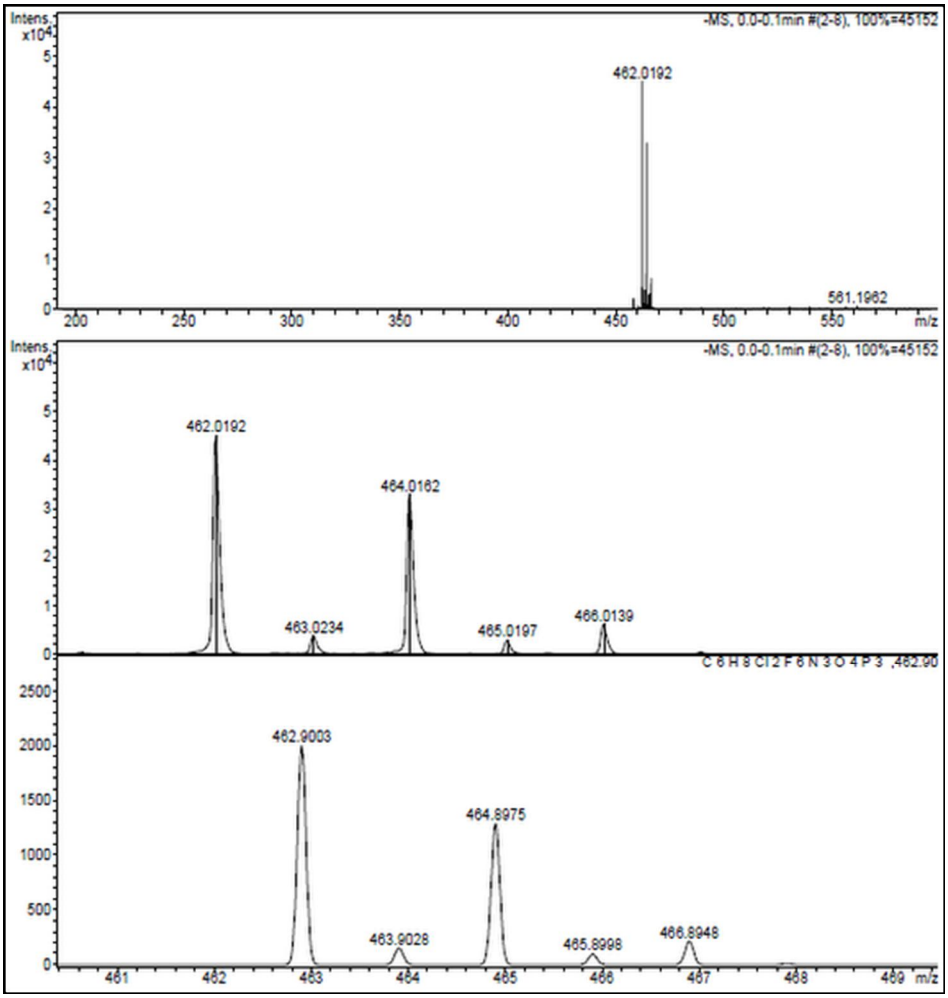
Şekil 3.40: (6a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(6a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 °K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden -CH_aH_b- ve -CH_cH_b- şeklinde farklandığı H_a ve H_c protonlarının δ=4.87 ppm ve δ=4.62 ppm'de H_b protonlarının δ=4.34 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Söz konusu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Cl atomuna komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar δ=3.80 ppm' de ikili pik ($^{3}J_{P\text{-}H}$ =15.4), ansa halkasına komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar ise δ=3.71 ppm' de ikili pik ($^{3}J_{P\text{-}H}$ =13.1) olarak görülmektedir (Şekil 3.41).



Şekil 3.41: (6a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

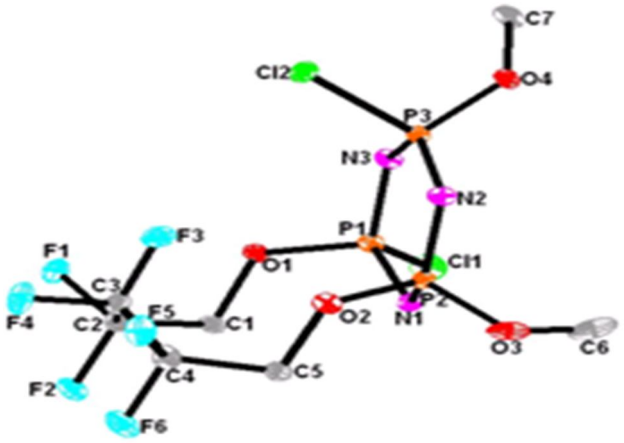
(6a) Bileşiğinin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 462.02 m/z olarak görülmektedir Beklenen molekül piki ise 477.99' dır. 462.02 m/z piki analiz sırasında, yapıdan CH_3 grubunun kopması ile açıklanabilir (Şekil 3.42). Cl izotop piklerinin görüntüsü yapıda 2 Cl atomunun varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 3.42: (6a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

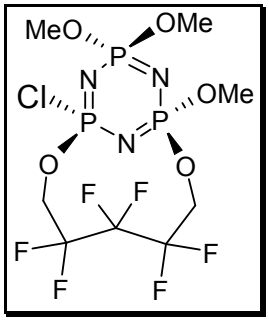
(6a) Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında; metoksi gruplarından birinin ansa halkasının yanına bağlandığı, diğerinin PCl_2 grubundaki klor atomlarından biriyle yer değiştirdiği ve iki metoksi grubunun birbirine *cis*- konumda olduğu görülmektedir (Şekil 3.43). Ayrıca ansa halkasının hala *cis* pozisyonda olduğu, yani metoksi grubunun ansa halkasının yanında yer alan Cl atomu ile yer değiştirmesi sırasında ansa halkasında çevrilme olmadığı (*cis*

konumdan *trans* konuma geçme) ve reaksiyonunun *konfigurasyonda duraklama* ile meydana geldiği belirlenmiştir.



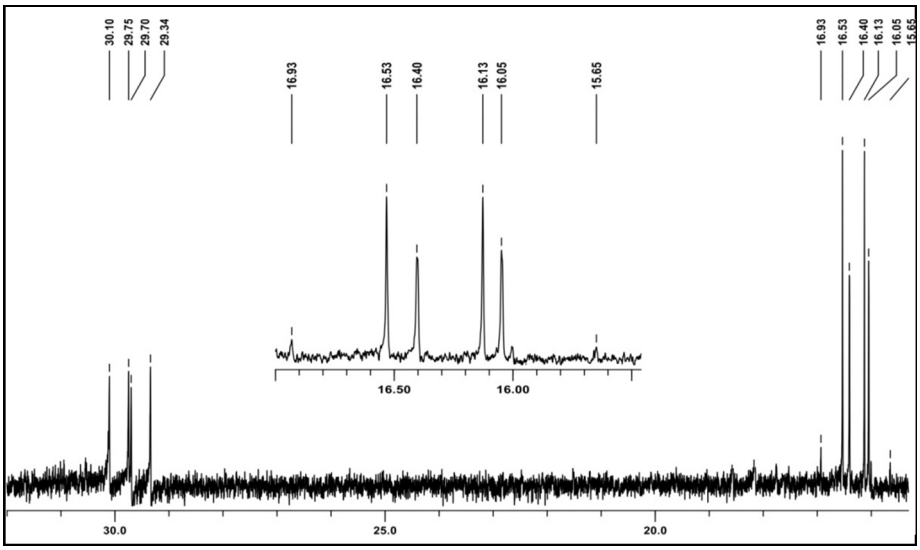
Şekil 3.43: (6a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı

3.5.7. Bileşik 7a'nın Yapı Analizi



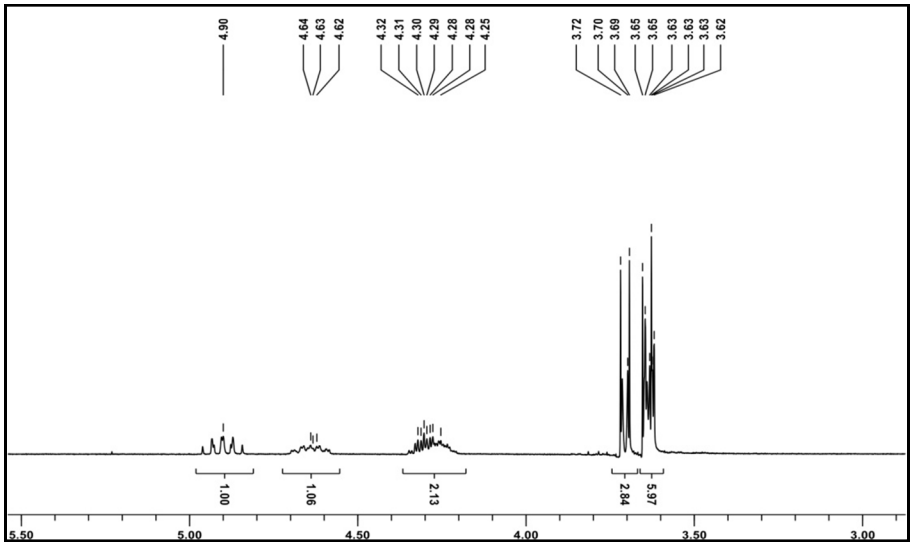
Şekil 3.44: (7a) Bileşiğinin yapısı.

(7a) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 °K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AXX' spin sistemindedir. δ_A= 29.72 ppm' de görülen pik grubu [POCl] fosfor atomuna, δ_X= 16.43 ppm ve $\delta_{X'}$= 16.13 ppm de gözlenen pik grupları [$P(OMe)_2$] ve [PO(OMe)] fosfor atomlarına aittir. [POCl] fosfor atomu diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Ancak [$P(OMe)_2$] ve [PO(OMe)] gruplarına ait fosfor pikleri, fosfor atomlarının kimyasal çevrelerinin birbirine çok benzer olması sebebiyle iç içedir ve spektrumun bu bölgesi ikinci derecedendir. Eşleşme sabitleri, $^2J_{PA-PX}$= 83.6 Hz, $^2J_{PA-PX'}$= 80.8 Hz ve $^2J_{PX-PX'}$=70.4 Hz olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.45).



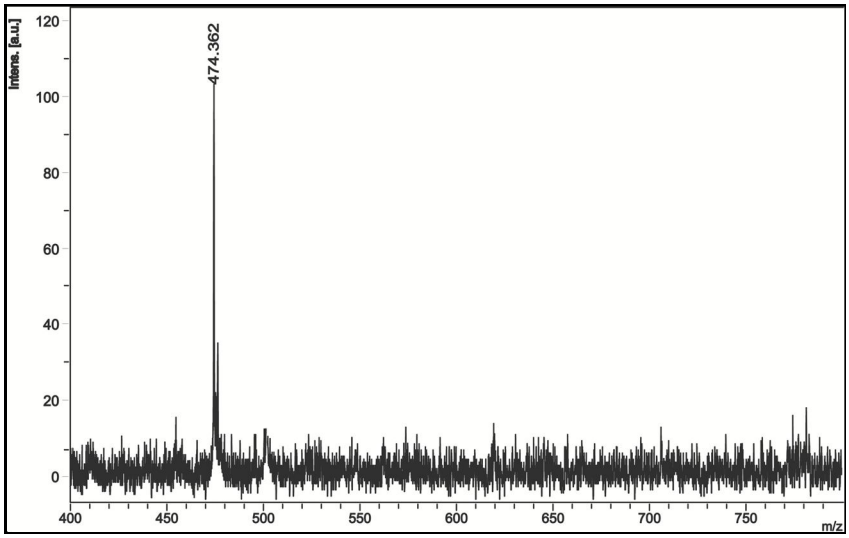
Şekil 3.45: (7a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(7a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298 °K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden -CH_aH_b- ve -CH_cH_b- şeklinde farklandığı H_a ve H_c protonlarının δ=4.90 ppm ve δ=4.64 ppm'de, H_b protonlarının δ=4.29 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Söz konusu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Ansa halkasına komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar δ=3.71 ppm' de ($^{3}J_{P-H}$=13.1), geminal bağlı -OCH_3- gruplarına ait protonlar δ=3.64 ppm'de ($^{2}J_{P-H}$=13.1) ve δ=3.63 ppm'de ($^{3}J_{P-H}$=13.4) fosfor atomlar ile eşleşerek ikili pik olarak görülmektedirler (Şekil 3.46).



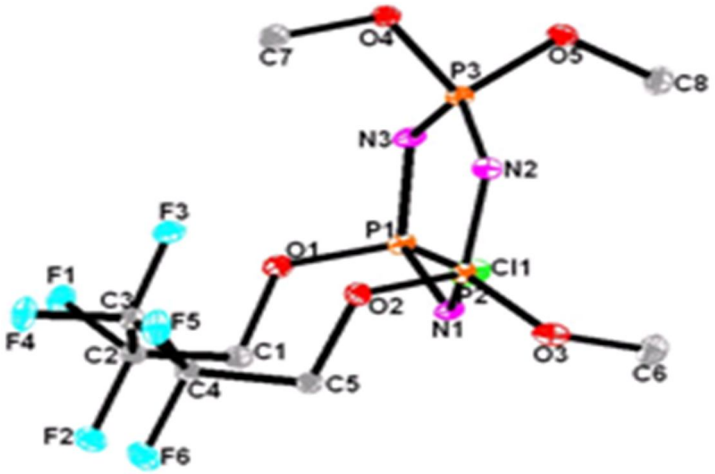
Şekil 3.46: (7a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(7a) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 474.36 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 473.57) uyum göstermektedir (Şekil 3.47).



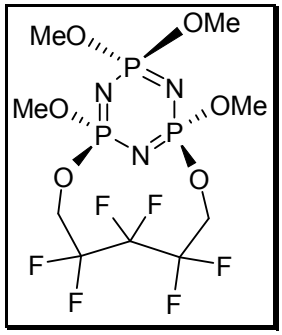
Şekil 3.47: (7a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(7a) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında 3 mol metoksi grubundan ikisinin geminal olarak bağlandığı, diğerinin ise ansa halkasına komşu klor atomlarından biri ile yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 3.48). Ayrıca ansa halkasının hala *cis* pozisyonda olduğu, yani metoksi grubunun ansa halkasının yanında yer alan Cl atomu ile yer değiştirmesi sırasında ansa halkasında çevrilme olmadığı ve reaksiyonunun *konfigürasyonda duraklama* ile meydana geldiği belirlenmiştir.



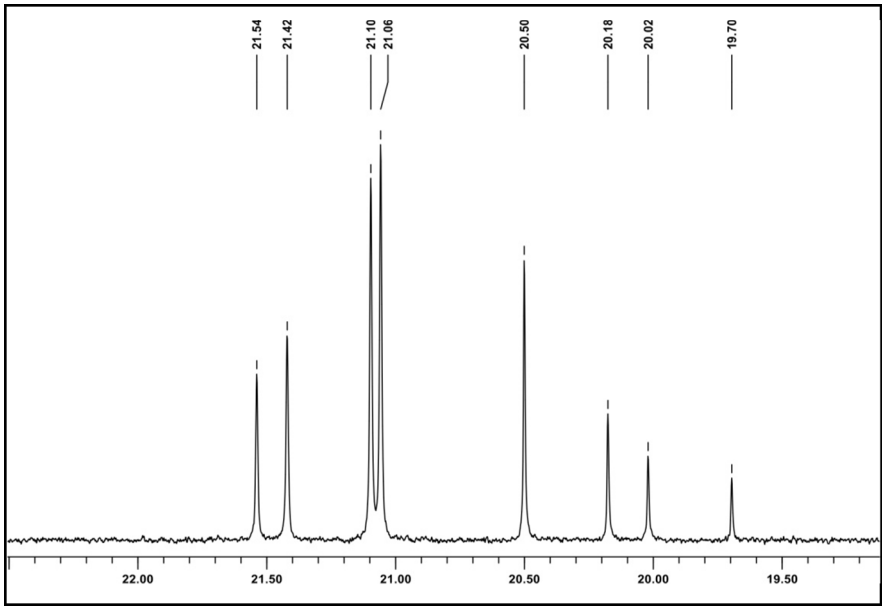
Şekil 3.48: (7a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.8. Bileşik 9a'nın Yapı Analizi



Şekil 3.49: (9a) Bileşiğinin yapısı.

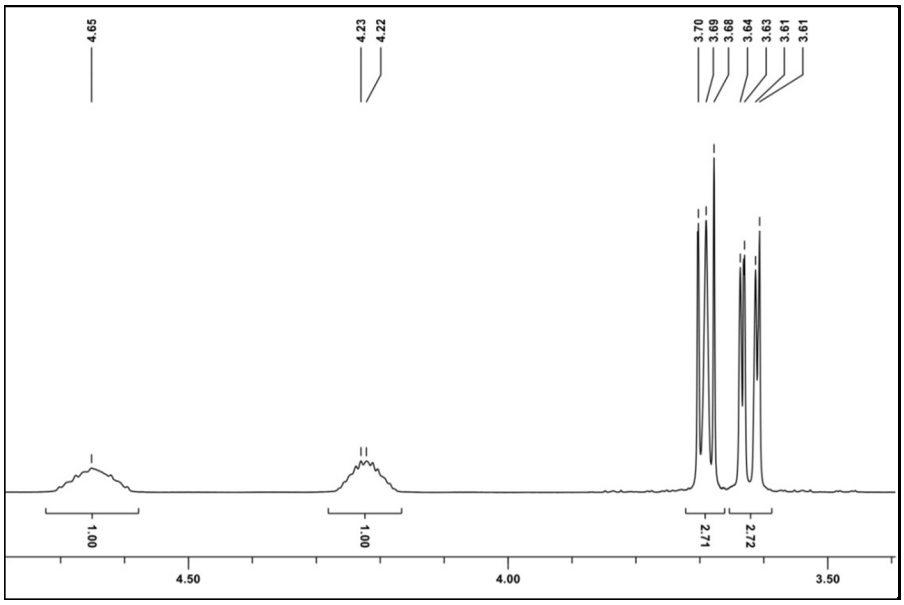
(9a) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde ikinci derece bir spektrumdur. [PO(OMe)] fosfor atomları δ= 21.24 ppm'de, [$P(OMe)_2$] fosfor atomu δ= 20.17 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=84.2 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.50).



Şekil 3.50: (9a) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

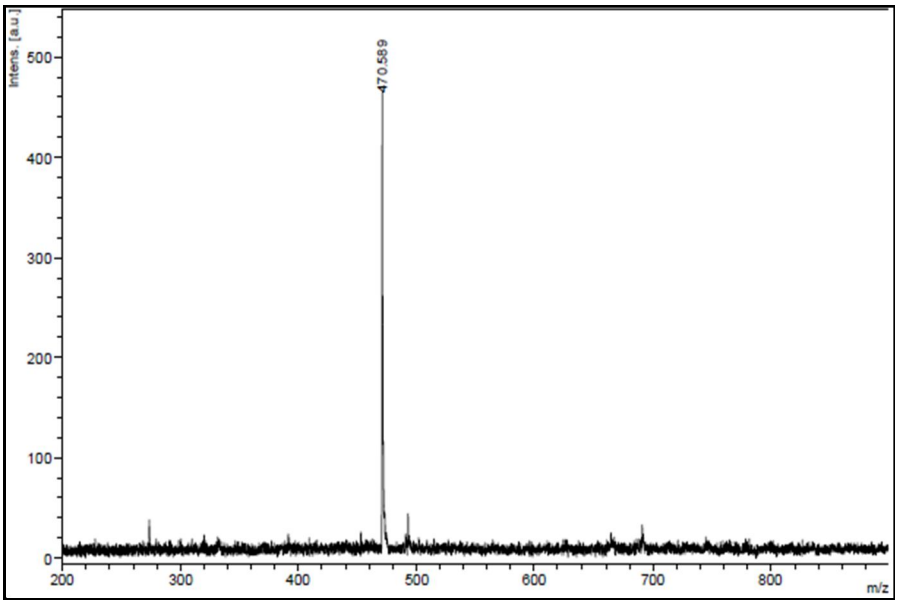
(9a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -C*H*$_2$- grubu protonlarının, ansa halkasının duruşu sebebiyle farklı çevreleri görmesinden -CH_aH_b- şeklinde

farklandığı ve δ=4.65 ppm ve δ=4.23 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Ansa halkasına komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar δ=3.69 ppm' de ($^3J_{P-H}$=12.3), geminal bağlı -OCH_3- gruplarına ait protonlar δ=3.62 ppm'de ($^3J_{P-H}$=11.8), fosfor atomlar ile eşleşerek ikili pikler olarak görülmektedirler (Şekil 3.51).



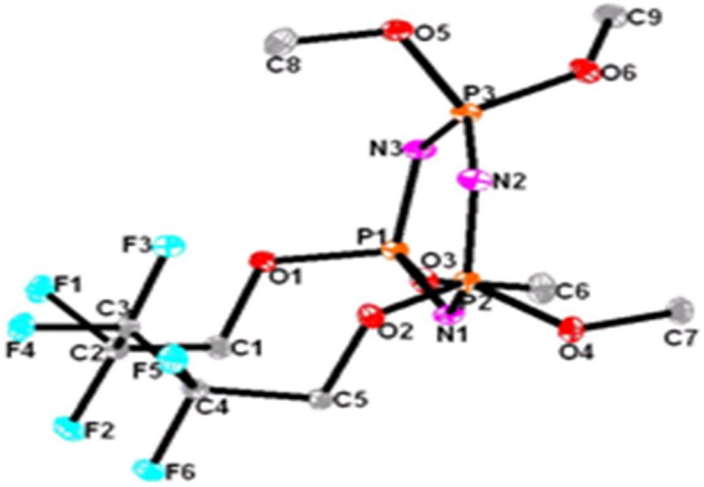
Şekil 3.51: (9a) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(9a) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 470.58 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 469.16) uyum göstermektedir (Şekil 3.52).



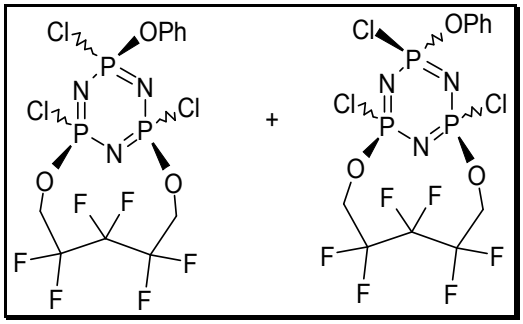
Şekil 3.52: (9a) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(9a) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülmüş yapısı da dört metoksi grubunun bağlandığını göstermektedir (Şekil 3.53).



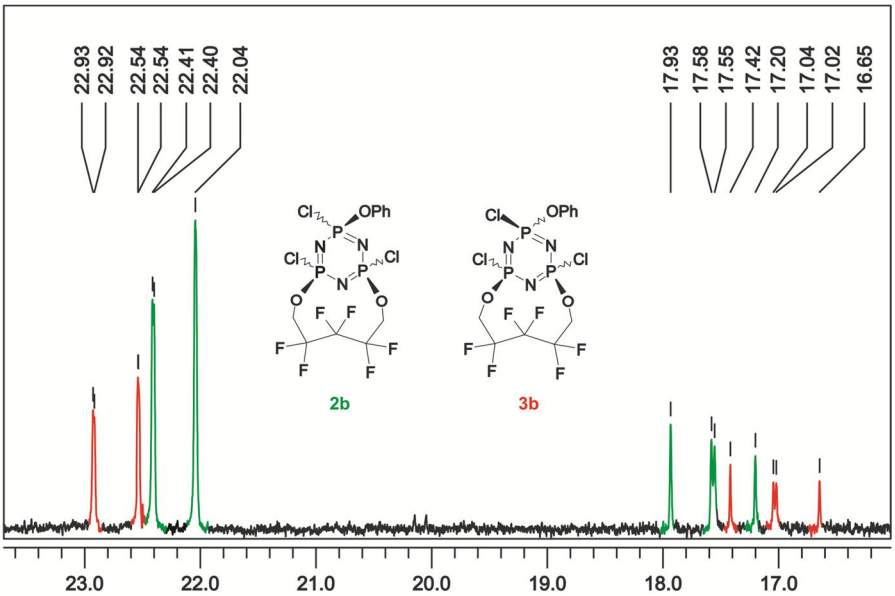
Şekil 3.53: (9a) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.9. 2b-3b Diastereoizomer Karışımının Yapı Analizi



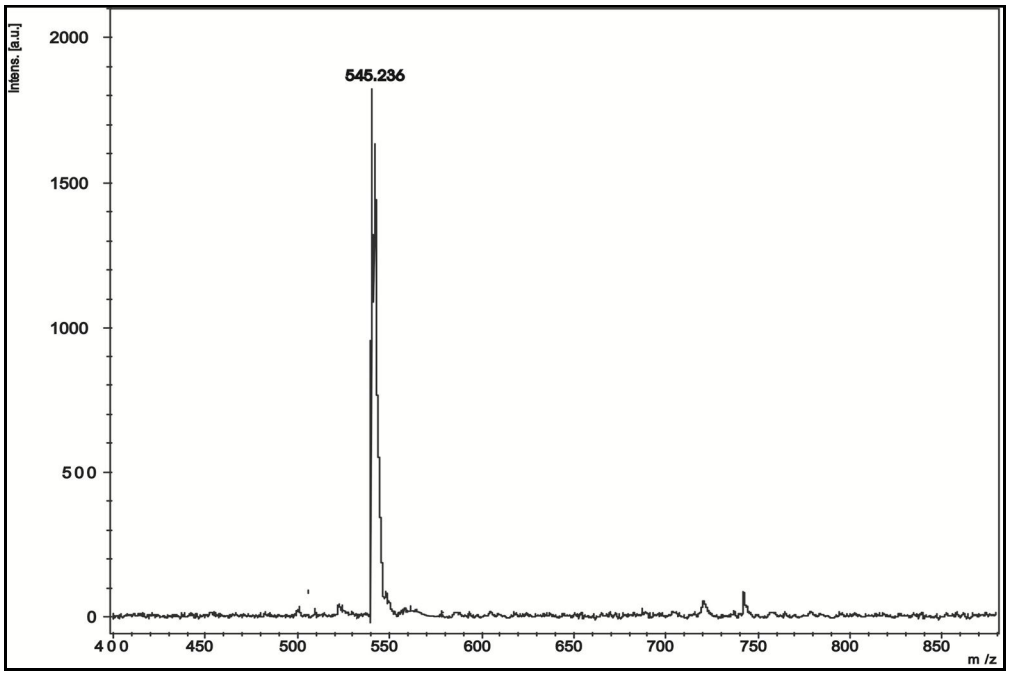
Şekil 3.54: (2b-3b) Diastereoizomer karışımı bileşikleri.

(2b-3b) Diastereizomer karışımı olan bileşiklerin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu iki tane A_2B spin sisteminden oluşmaktadır. Fenolün ansa halkasına *cis* konumda bağlanmış 2b bileşiğinde, δ= 22.22 ppm' de görülen pik grubu [POCl] fosfor atomlarına, δ= 17.58 ppm' de gözlenen pik grubu [PCl(OPh)] fosfor atomuna aittir. Fosfor atomları $^2J_{P\text{-}P}$=74.2 Hz ile eşleşmişlerdir. Fenolün ansa halkasına *trans* konumda bağlanmış 3b bileşiğinde δ= 22.73 ppm'de görülen pik grubu [POCl] fosfor atomlarına, δ= 17.04 ppm' de gözlenen pik grubu [PCl(OPh)] fosfor atomuna aittir. Fosfor atomları $^2J_{P\text{-}P}$=78.1 Hz ile eşleşmişlerdir (Şekil 3.55).



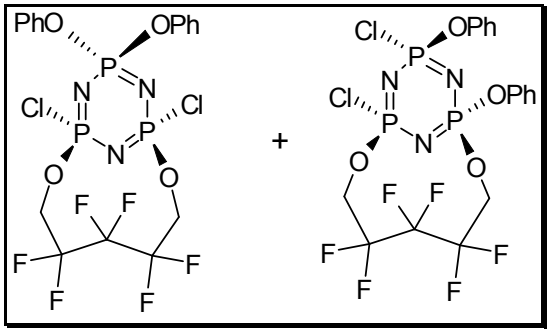
Şekil 3.55: (2b-3b) Diastereoizomer karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(2b-3b) Diastereoizomer karışımı bileşiklerinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 545.24 m/z olarak görülmektedir ve izomer karışımının beklenen mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 544.48) ile uyum içindedir (Şekil.3.56).



Şekil 3.56: 2b ve 3b Diastereoizomer karışımının kütle spektrumu.

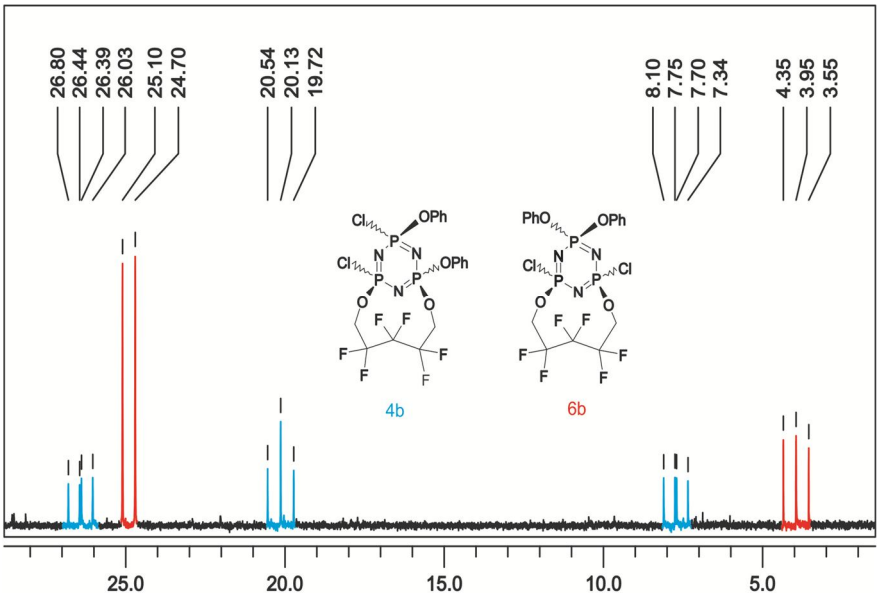
3.5.10. 4b-5b İzomer Karışımının Yapı Analizi



Şekil 3.57: (4b-5b) İzomer karışımı bileşikleri.

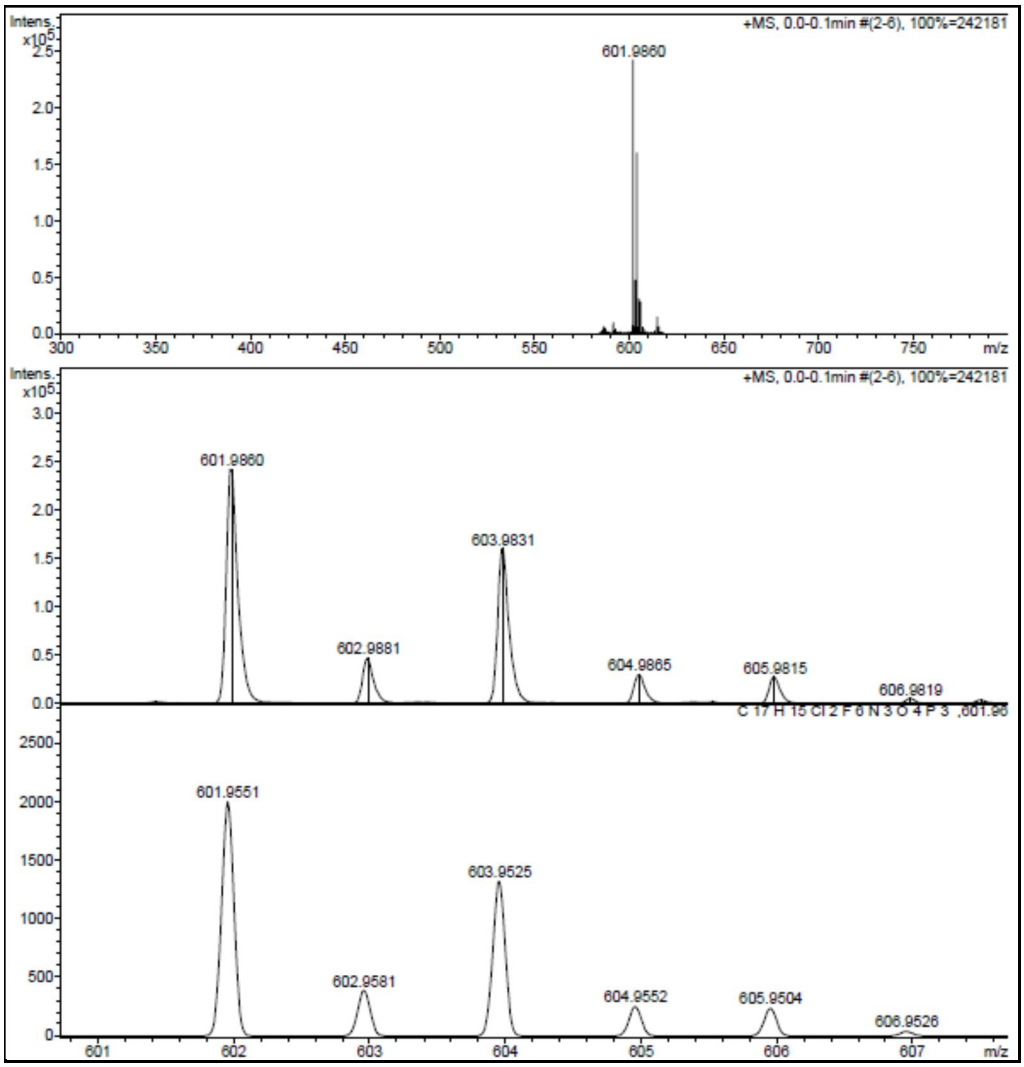
(4b-5b) İzomer karışımının (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X ve AMX spin sistemlerinden oluşmaktadır. 4b bileşiği A_2X spin sisteminde olup, δ= 24.90 ppm'de gözlenen ikili pik [POCl] grubu

fosfor atomlarına, δ=3.95 ppm'de gözlenen üçlü pik ise [P(OPh)$_2$] grubu fosfor atomuna aittir. İki fosfor grubu arasındaki eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=80.6 Hz dır. AMX spin sistemine sahip 5b bileşiğinin [POCl] grubu fosfor atomu δ_A= 26.41 ppm' de, [PCl(OPh)] grubuna ait fosfor atomu δ_M= 20.13 ppm'de ve [PO(OPh)] grubuna ait fosfor atomu δ_X= 7.23 ppm'de rezonansa gelmiştir. Her bir fosfor atomu diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Eşleşme sabitleri $^2J_{PA\text{-}PM}$=83.1 Hz, $^2J_{PA\text{-}PX}$=71.9 Hz ve $^2J_{PM\text{-}PX}$=82.3 Hz dir. (Şekil 3.58).



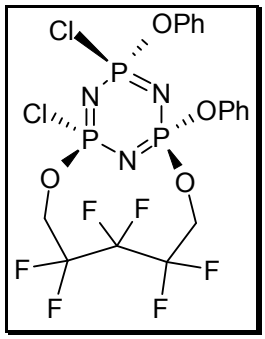
Şekil 3.58: 4b-5b İzomer karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(4b-5b) İzomer karışımının elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 601.98 m/z olarak görülmektedir ve molekülün mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 602.14) ile uyum göstermektedir (Şekil 3.59). Ayrıca Cl izotop piklerinin dağılımı yapıda 2 klor atomunun olduğunu desteklemektedir.



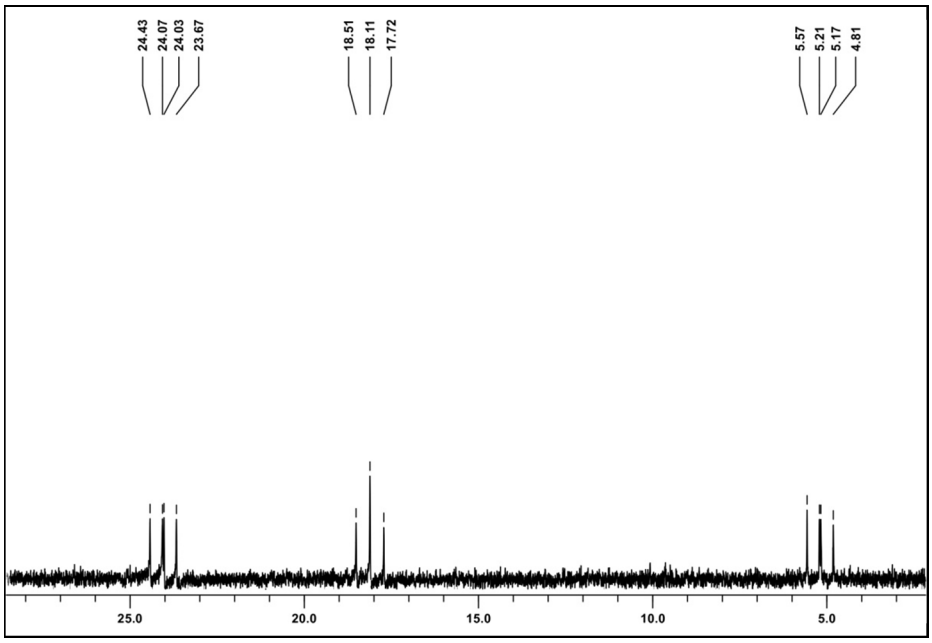
Şekil 3.59: (4b-5b) İzomer karışımının kütle spektrumu.

3.5.11. Bileşik 6b' nin Yapı Analizi



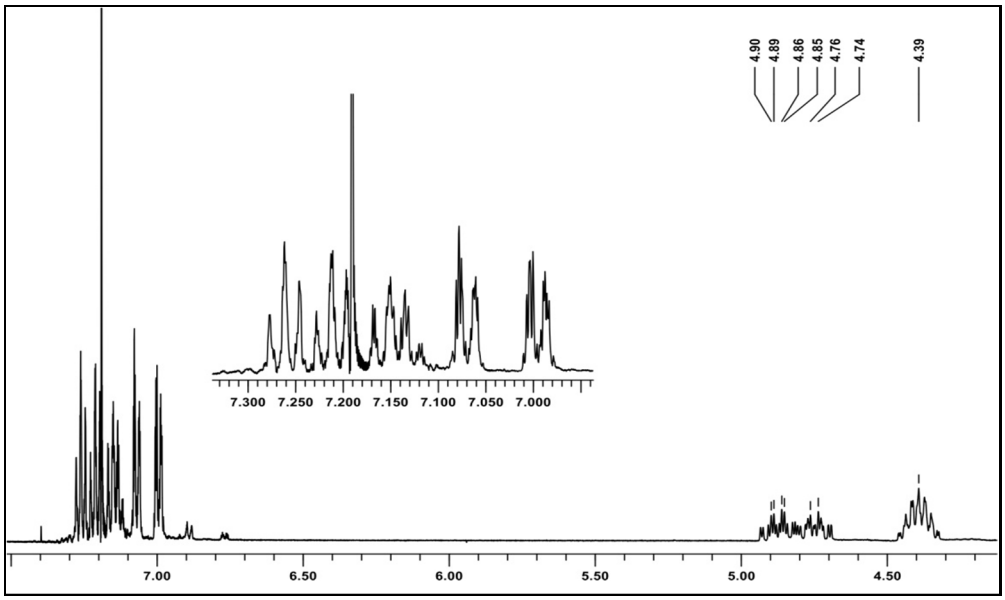
Şekil 3.60: (6b) Bileşiğinin yapısı.

(6b) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu *trans* izomerde (5b) olduğu gibi AMX spin sistemine sahiptir. δ_A= 24.04 ppm' de görülen pik grubu [POCl] fosfor atomuna, δ_M= 18.12 ppm' de gözlenen pik grubu [PCl(OPh)] fosfor atomuna, δ_X= 5.20 ppm'de görülen pik grubu ise [PO(OPh)] fosfor atomuna aittir. Her bir fosfor atomu diğer fosfor atomları ile eşleşerek ikilinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Eşleşme sabitleri $^2J_{PA-PM}$= 80.92 Hz, $^2J_{PA-PX}$=72.05 Hz ve $^2J_{PM-PX}$=80.09 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.61).



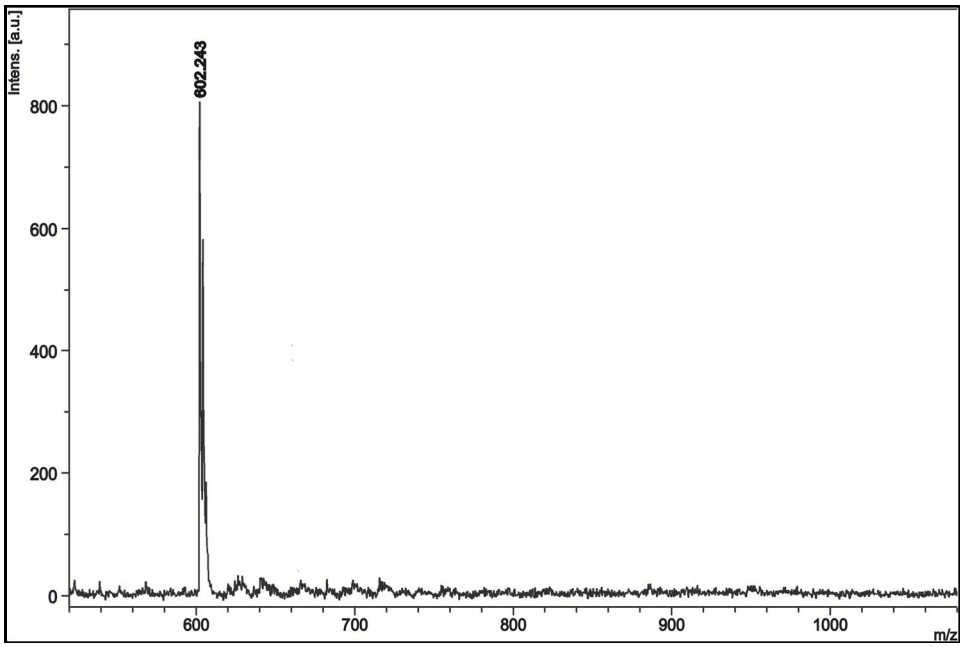
Şekil 3.61: (6b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(6b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ=6.90-7.30 ppm arasında rezonansa gelirken ansa halkasında yer alan $-CH_2-$ grubu protonlarının duruş farklılığı yüzünden farklı çevreleri görmesi sonucu CH_aH_b ve CH_cH_b şeklinde farklandığı H_a ve H_c protonlarının δ=4.89 ppm ve δ=4.75 ppm'de H_b protonlarının δ=4.39 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.62).



Şekil 3.62: (6b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

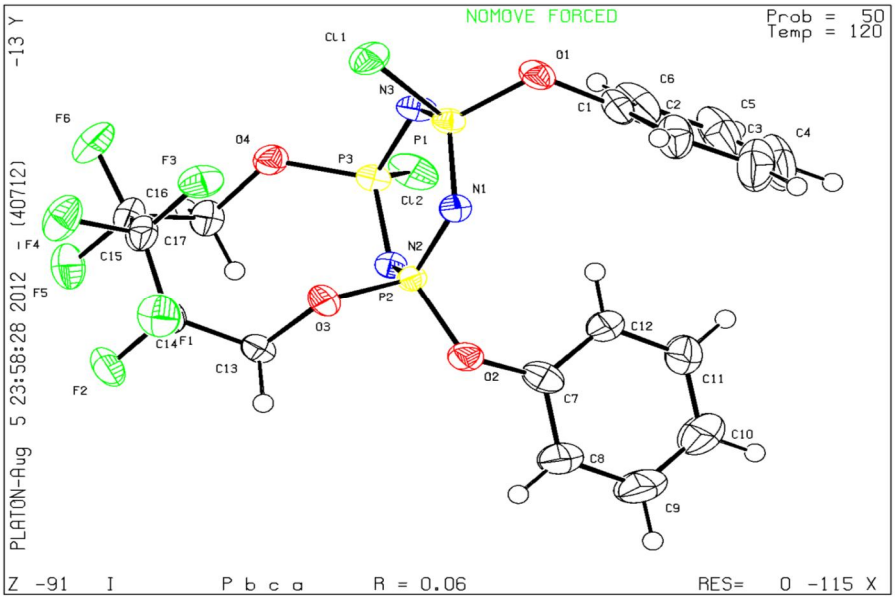
(6b) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 602.24 m/z olarak görülmektedir ve bileşiğin mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 602.14) ile uyum göstermektedir (Şekil 3.63).



Şekil 3.63: (6b) Bileşiğinin kütle spektrumu.

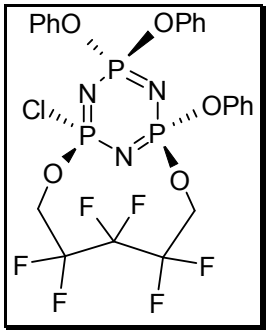
(6b) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında 2 mol fenoksi grubunun non-geminal olarak ve birbirine *cis* konumunda

bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.64). Ayrıca ansa halkasının hala *cis* pozisyonda olduğu, yani fenoksi grubunun ansa halkasının yanında yer alan Cl atomu ile yer değiştirmesi sırasında ansa halkasının trans konuma geçmediği ve reaksiyonun *konfigürasyonda duraklama* ile meydana geldiği belirlenmiştir.



Şekil 3.64: (6b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

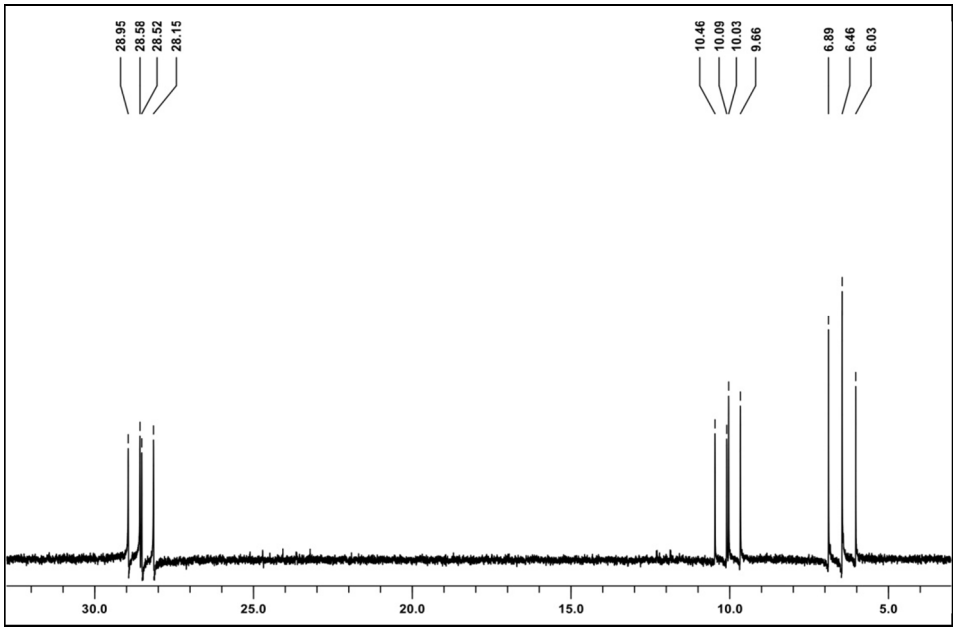
3.5.12. Bileşik 7b'nin Yapı Analizi



Şekil 3.65: (7b) Bileşiğinin yapısı.

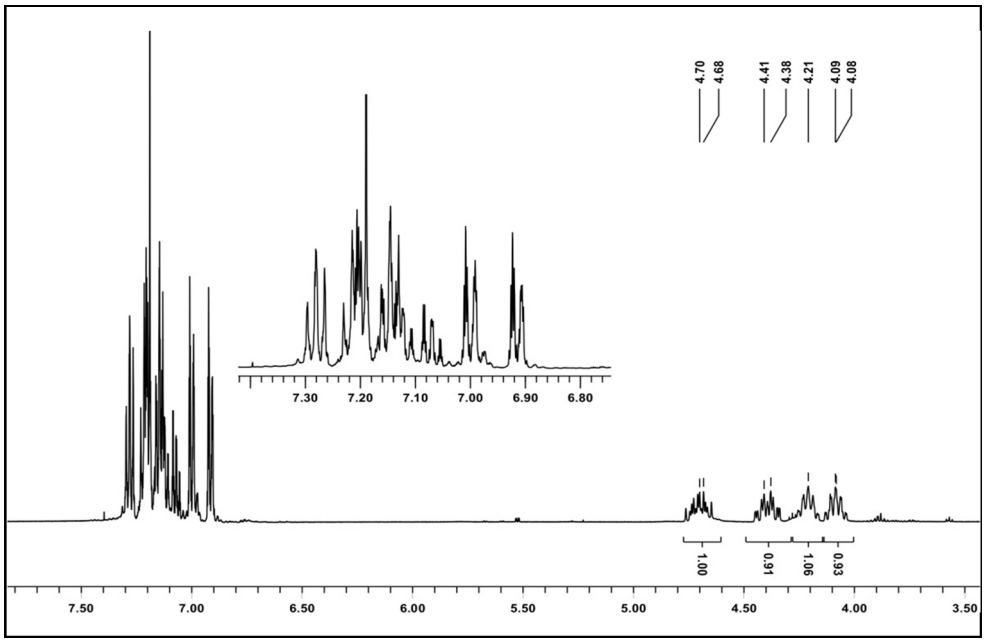
(7b) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AMX spin sistemindedir. δ_A= 28.54 ppm'de gözlenen pik grubu [POCl] fosfor atomuna, δ_M= 10.05 ppm'de gözlenen pik grubu [$P(OPh)_2$] fosfor atomuna ve δ_X= 6.47 ppm' de gözlenen pik grubu [PO(OPh)] fosfor atomuna aittir.

Her bir fosfor atomu diğer iki fosfor atomu ile eşleşerek ilkinin ikilisi şeklinde yarılmıştır. Eşleşme sabitleri $^{2}J_{PA-PM}$= 74.6 Hz, $^{2}J_{PA-PX}$=86.6 Hz ve $^{2}J_{PM-PX}$=87.1 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.66).



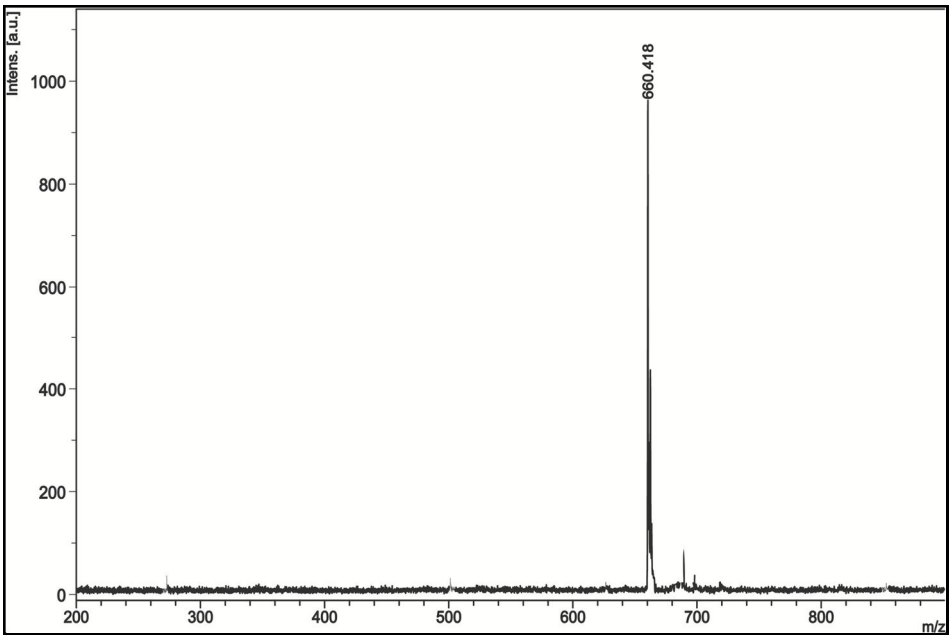
Şekil 3.66: (7b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(7b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ=6.90-7.30 ppm arasında rezonansa gelirken ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının duruş farklılığı yüzünden farklı çevreleri görmesi sonucu CH_aH_b ve CH_cH_d şeklinde farklanmıştır ve sırasıyla δ=4.69 ppm, δ=4.40 ppm, δ=4.21 ppm ve δ=4.09 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.67).



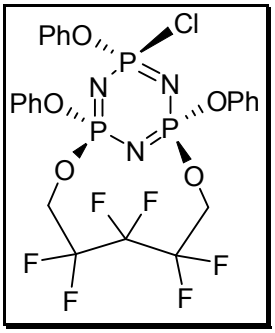
Şekil 3.67: (7b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(7b) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 660.42 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 659.79) uyum göstermektedir (Şekil 3.68).



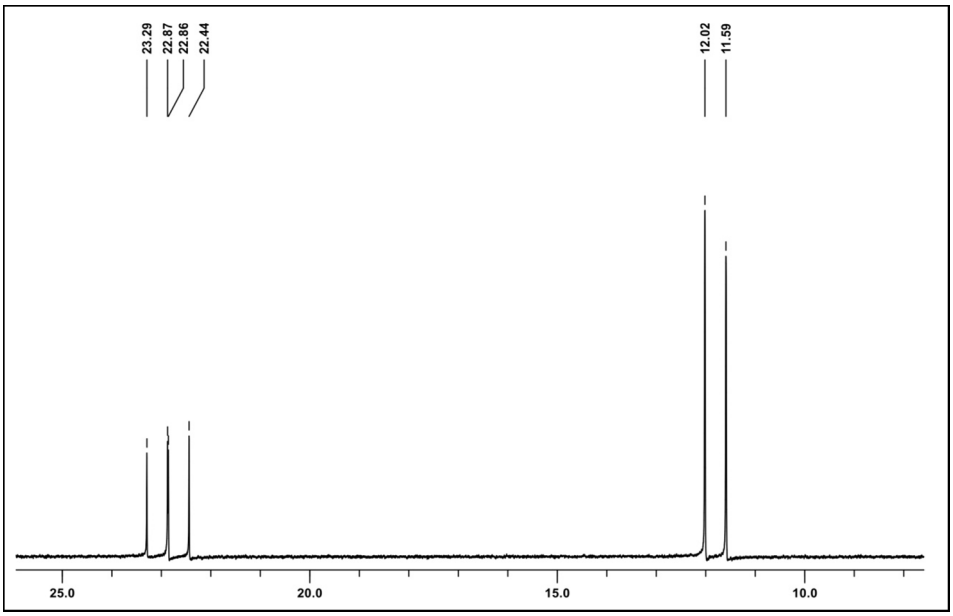
Şekil 3.68: (7b) Bileşiğinin kütle spektrumu.

3.5.13. Bileşik 8b'nin Yapı Analizi



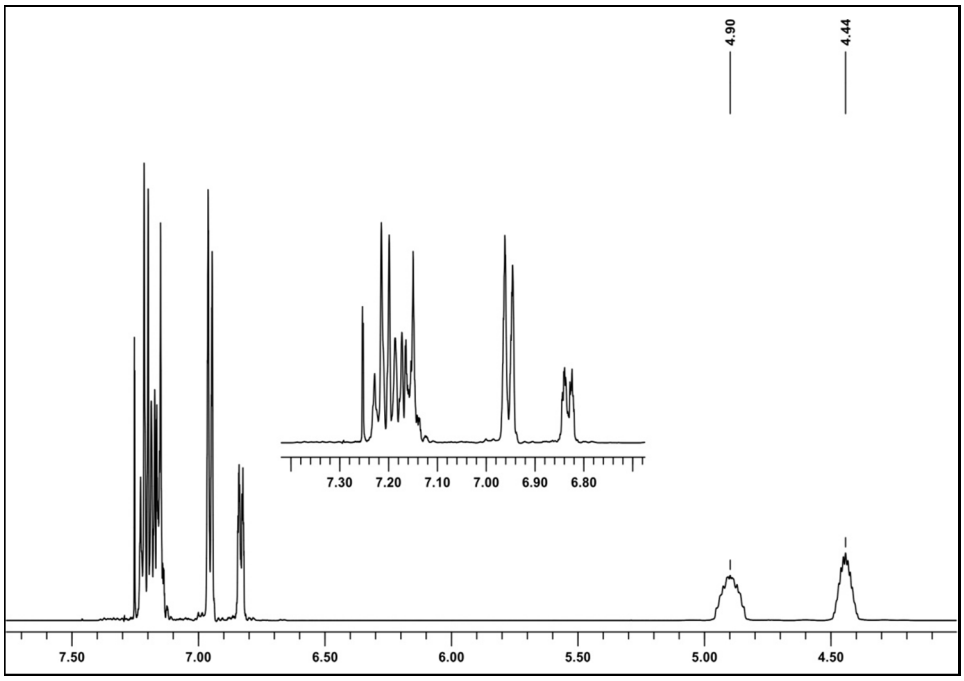
Şekil 3.69: (8b) Bileşiğinin yapısı.

Bileşiğin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. δ= 22.86 ppm' de görülen pik grubu [PCl(OPh)] fosfor atomuna, δ= 11.81 ppm' de görülen pik grubu ise [PO(OPh)] fosfor atomlarına aittir. Fosfor atomları arası eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=86.3 Hz dir (Şekil 3.70).



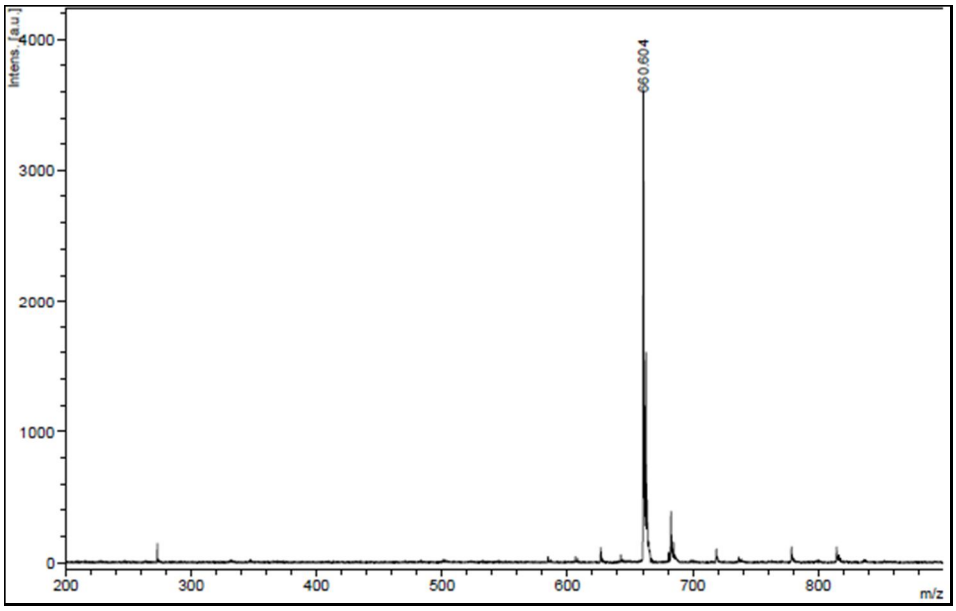
Şekil 3.70: (8b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(8b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ= 6.80-7.30 ppm arasında görülmektedir. Ansa halkasında yer alan CH_2 grubu protonları ise CH_aH_b olarak farklanmış ve δ=4.90 ppm ve δ=4.44 ppm' de rezonansa gelmiştir (Şekil 3.71).



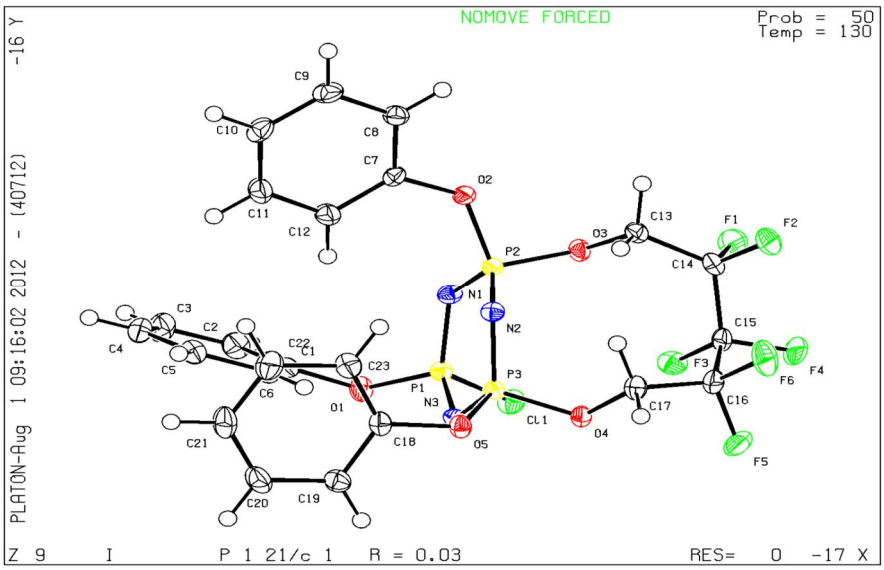
Şekil 3.71: (8b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

Bileşiğin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 660.60 m/z olarak görülmektedir ve bileşiğin mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 659.79) ile uyum göstermektedir (Şekil 3.72).



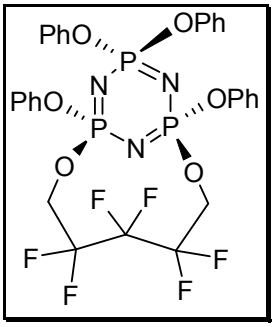
Şekil 3.72: (8b) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(8b) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında, 3 fenoksi grubunun non-geminal ve birbirine *cis* konumunda bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.73).



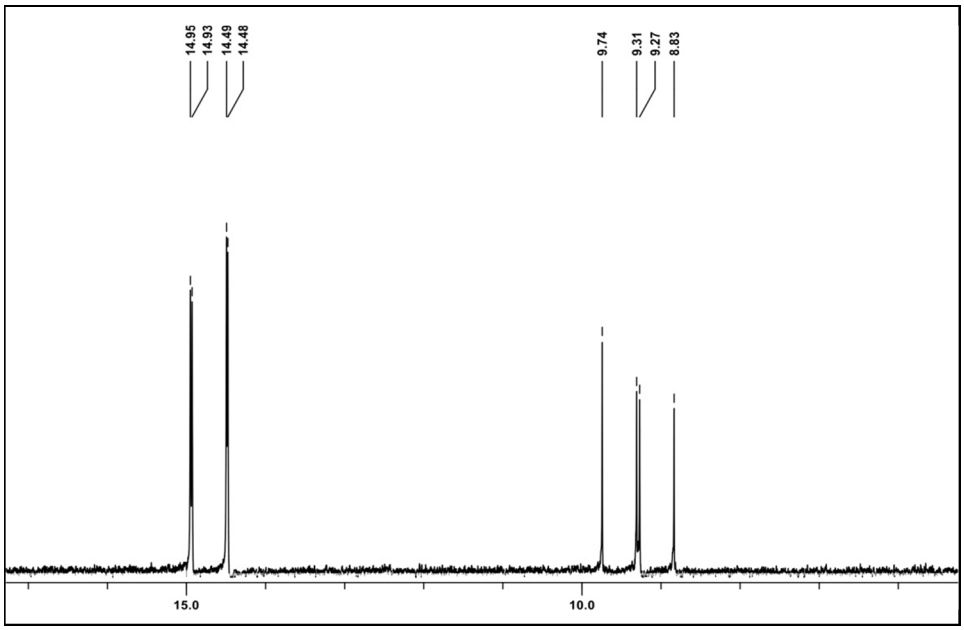
Şekil 3.73: (8b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.14. Bileşik 9b'nin Yapı Analizi



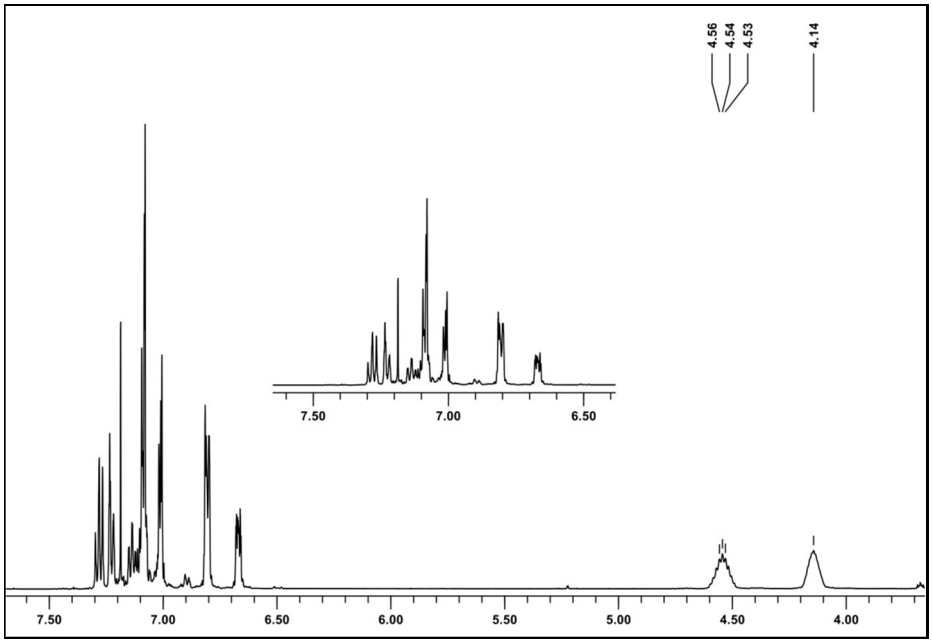
Şekil 3.74: (9b) Bileşiğinin yapısı.

(9b) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 °K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde olup, δ= 14.70 ppm' de görülen pik grubu [PO(OPh)] fosfor atomlarına, δ= 9.31 ppm' de gözlenen pik grubu ise $[P(OPh)_2]$ fosfor atomuna aittir. Fosfor atomları arası eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=92.1 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.75).



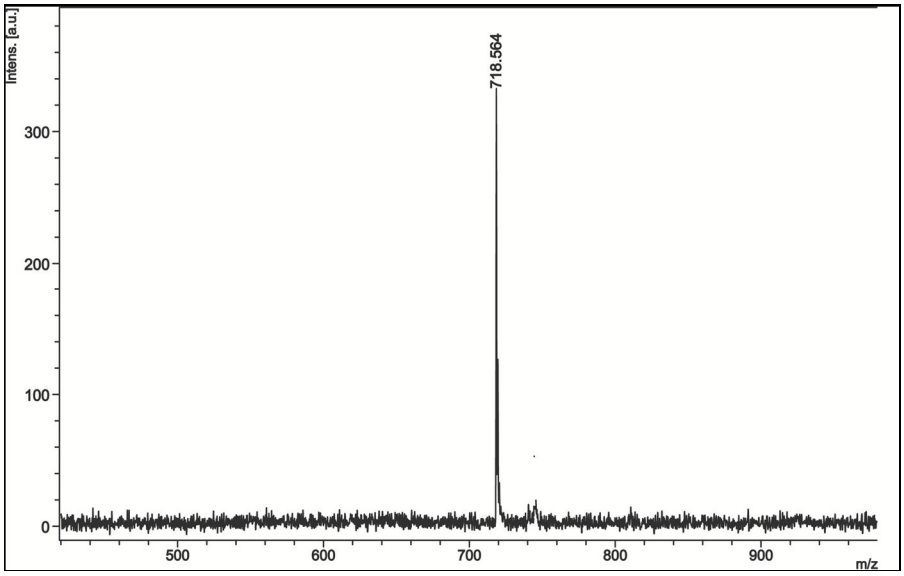
Şekil 3.75: (9b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(9b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ=6.60-7.30 ppm arasında görülmektedir. Ansa halkasında yer alan CH_2 grubu protonları ise CH_aH_b olarak farklanmış ve δ=4.54 ppm ve δ=4.14 ppm' de rezonansa gelmiştir (Şekil 3.76).



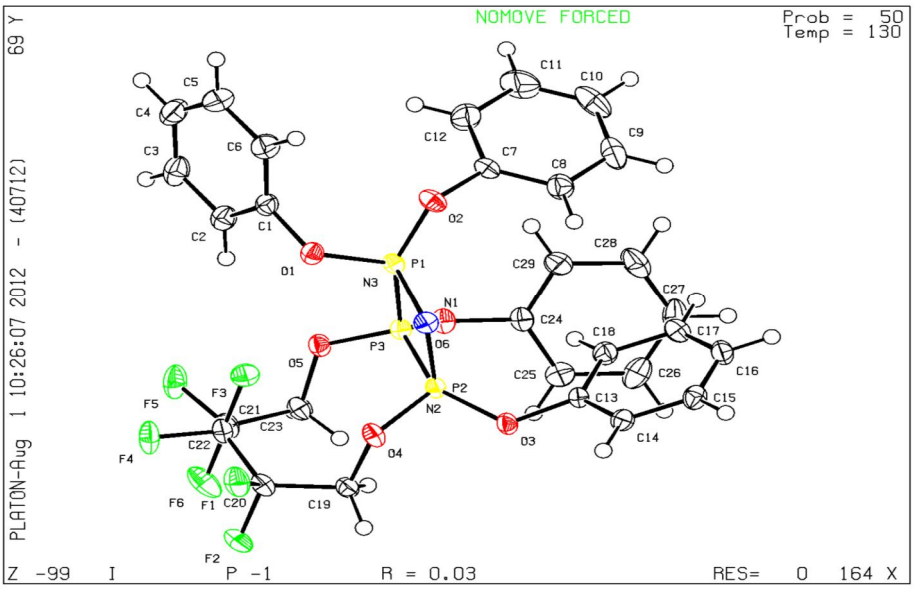
Şekil 3.76: (9b) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(9b) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 718.56 m/z olarak görülmektedir ve bileşiğin mol kütlesi (molekülün mol kütlesi 717.44) ile uyum göstermektedir (Şekil 3.77).



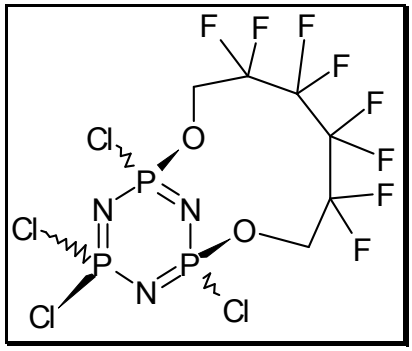
Şekil 3.77: (9b) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(9b) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak yapısı çözülmüş ve 1a bileşiğine 4 tane fenoksi grubunun bağlandığı belirlenmiştir (Şekil 3.78).



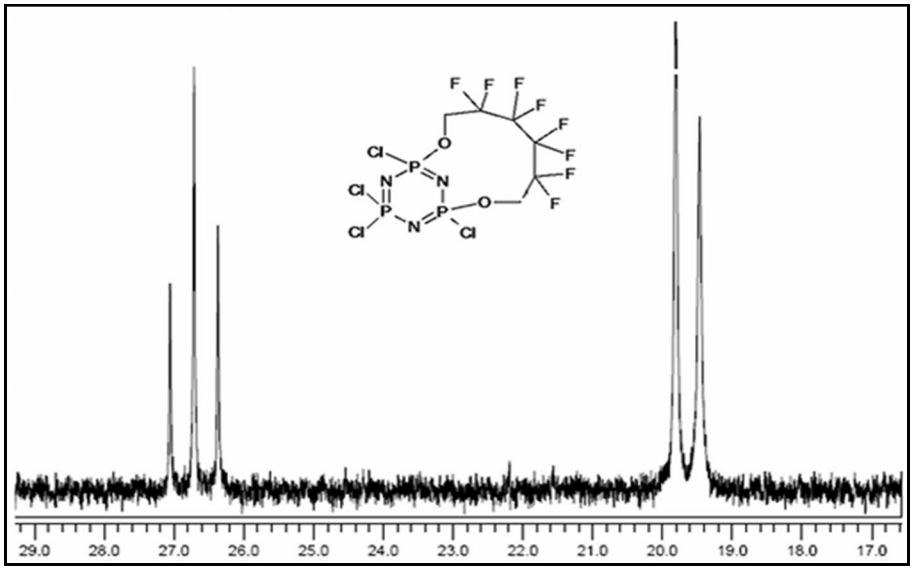
Şekil 3.78: (9b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.15. Bileşik 1b'nin Yapı Analizi



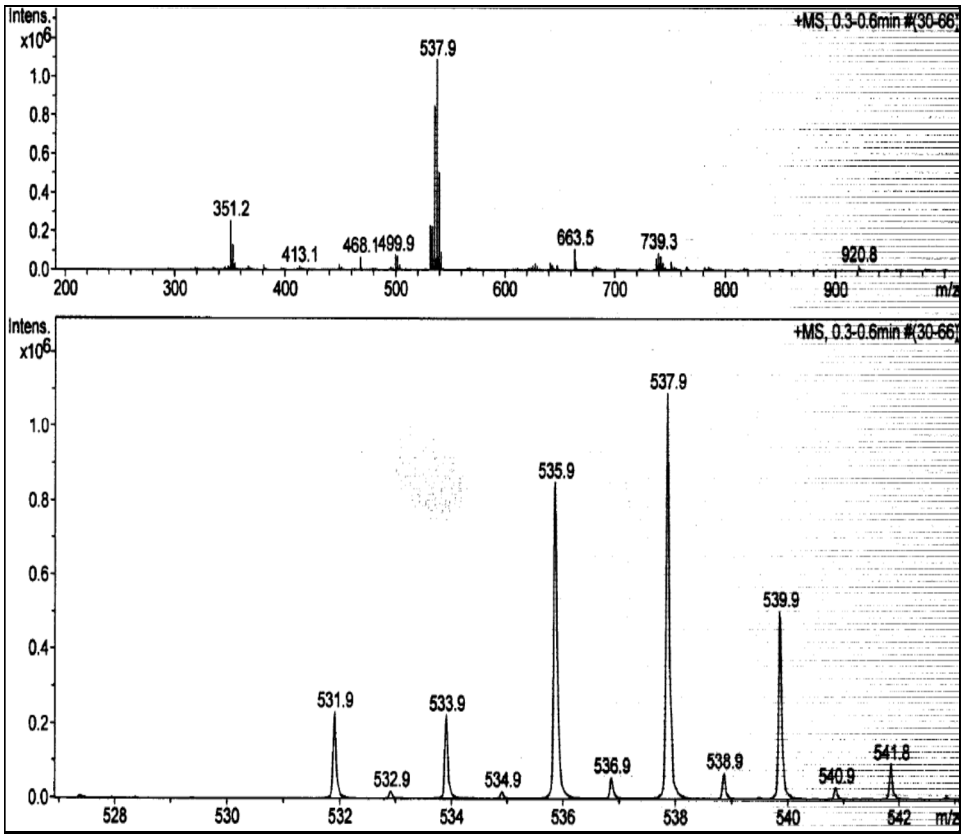
Şekil 3.79: (1b) Bileşiğinin yapısı.

(1b) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda; δ= 26.70 ppm' de görülen üçlü pik [PCl_2] fosfor atomuna, δ= 19.60 ppm' de gözlenen ikili pik ise [PClO] fosfor atomlarına aittir. [PClO] fosfor atomları [PCl_2] fosfor atomu ile eşleşerek ikiye, [PCl_2] fosfor atomu ise [PClO] fosfor atomları ile eşleşerek üçe ($^2J_{P-P}$=69.2 Hz) yarılmıştır (Şekil 3.80).



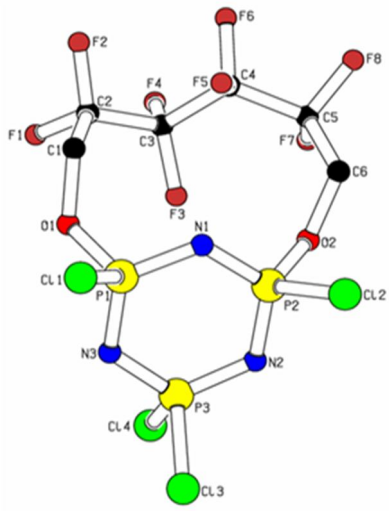
Şekil 3.80: (1b) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(1b) Bileşiğinin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 537.9 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 536.8) uyum göstermektedir. Spektrumda klor izotop piklerinin görüntüsü de yapıda 4 Cl atomu olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 3.81).



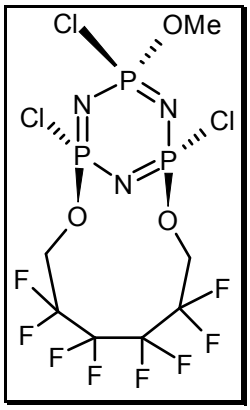
Şekil 3.81: (1b) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(1b) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak yapısı çözülmüş ve molekülün ansa yapıda olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.82).



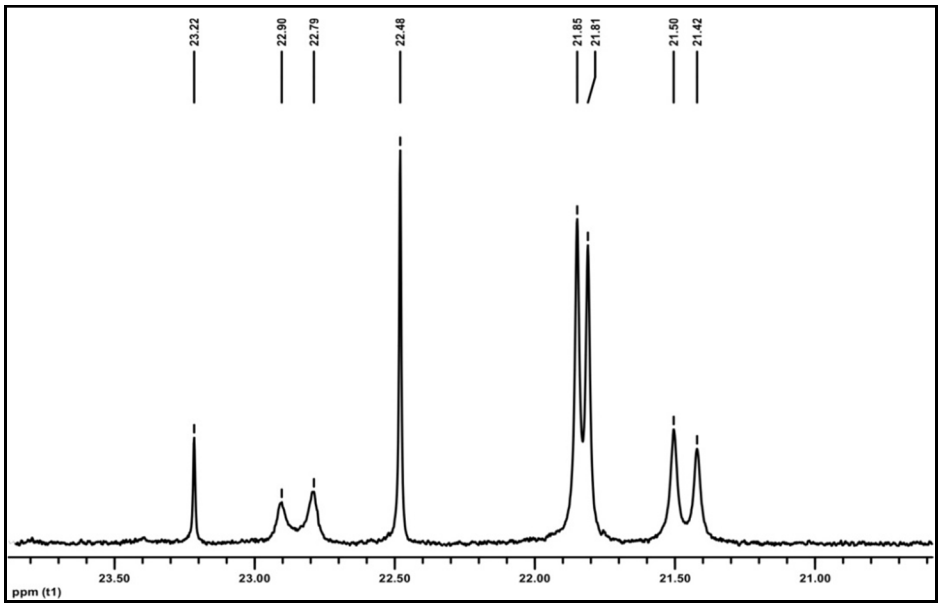
Şekil 3.82: (1b) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.16. Bileşik 3c'nin Yapı Analizi



Şekil 3.83: (3c) Bileşiğinin yapısı.

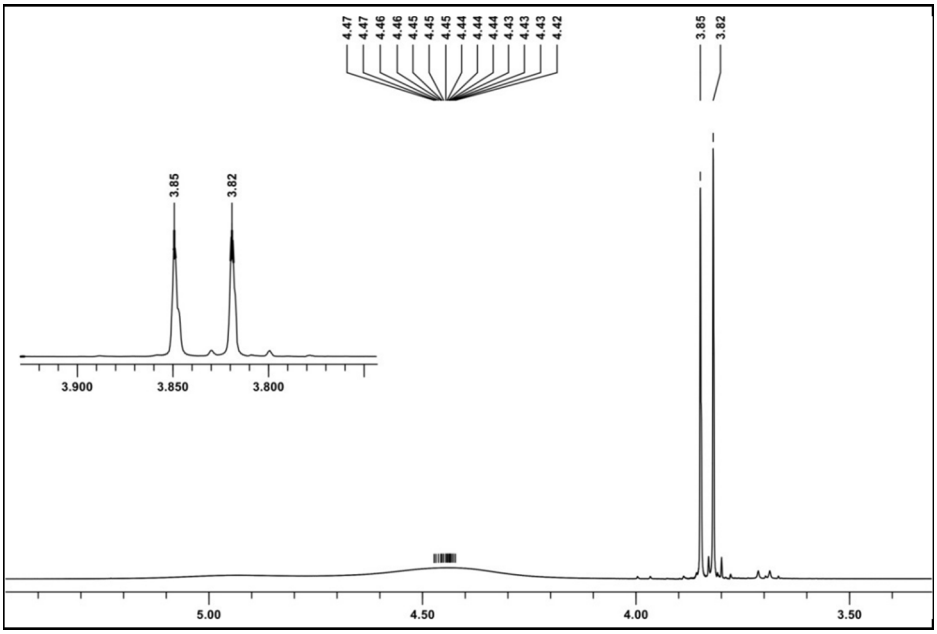
(3c) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde ikinci derece bir spektrumdur. [PClO] fosfor atomları δ= 22.73 ppm'de, [PCl(OMe)] fosfor atomu δ= 21.67 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=75.9 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.84).



Şekil 3.84: (3c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

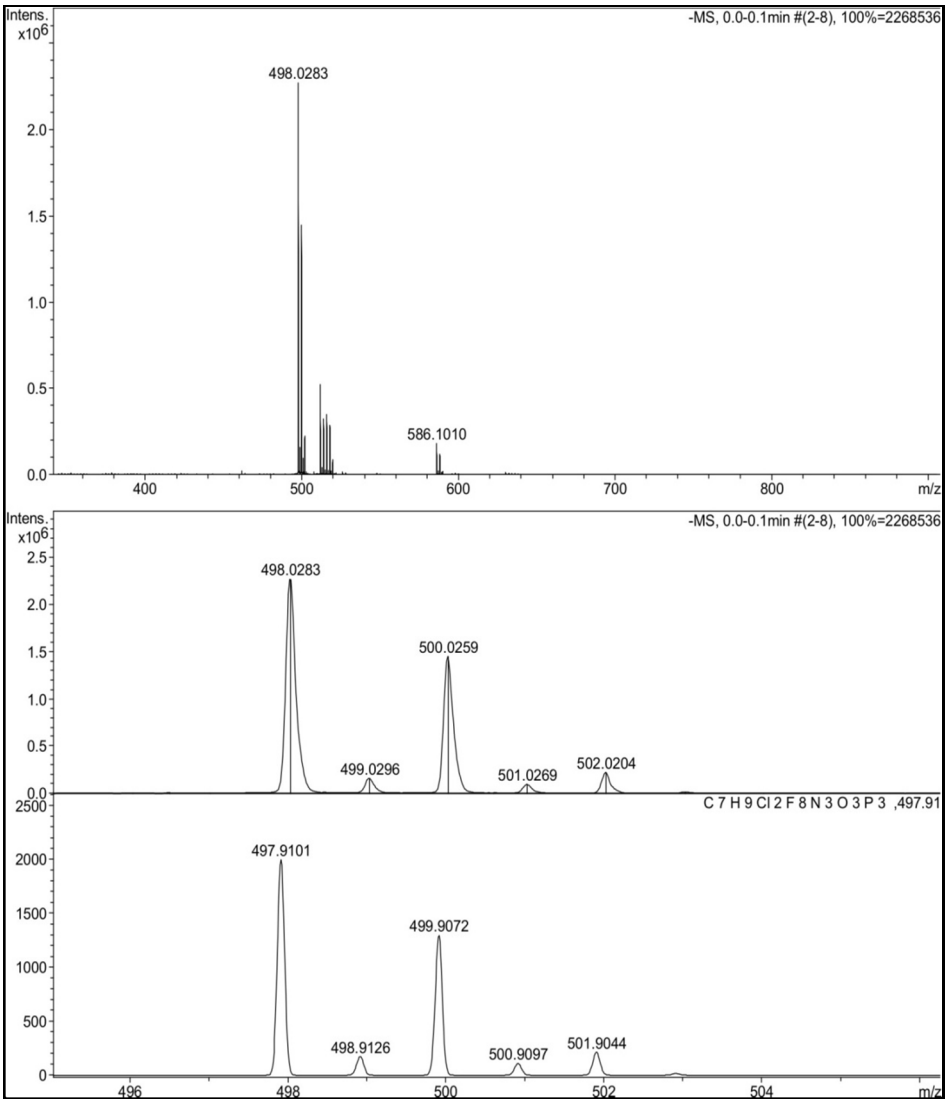
(3c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının,

δ=4.45 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. -OCH_3- grubuna ait protonlar ise δ=3.84 ppm'de ikili pik ($^3J_{P-H}$= 15.1 Hz) olarak görülmektedir (Şekil 3.85).



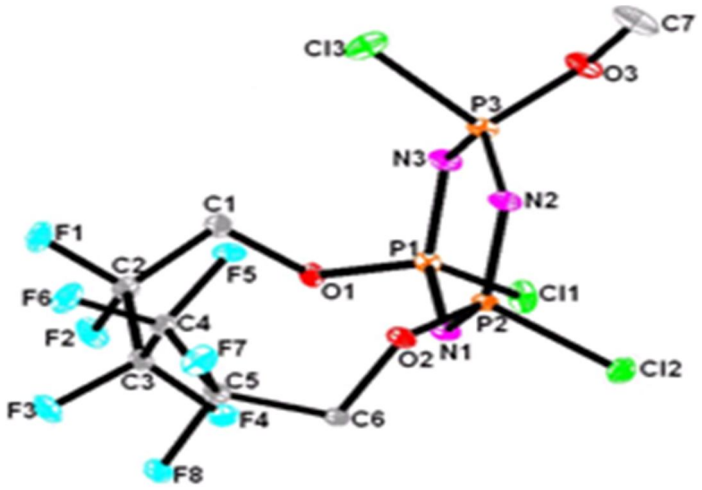
Şekil 3.85: (3c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(3c) Bileşiğinin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 498.03 m/z olarak görülmektedir ve molekülün mol kütlesi 532.42 m/z piki analiz sırasında, yapıdan Cl atomunun kopması ile açıklanabilir. Cl izotop piklerine ait dağılım görüntüsü yapıda 2 Cl atomunun varlığını doğrulamaktadır.(Şekil 3.86).



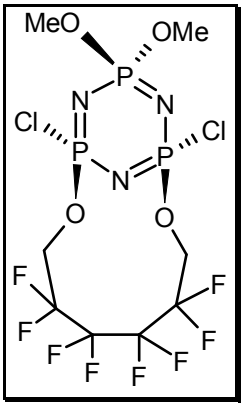
Şekil 3.86: (3c) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(3c) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında bir metoksi grubunun ansa halkasına *trans*- konumunda bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.87).



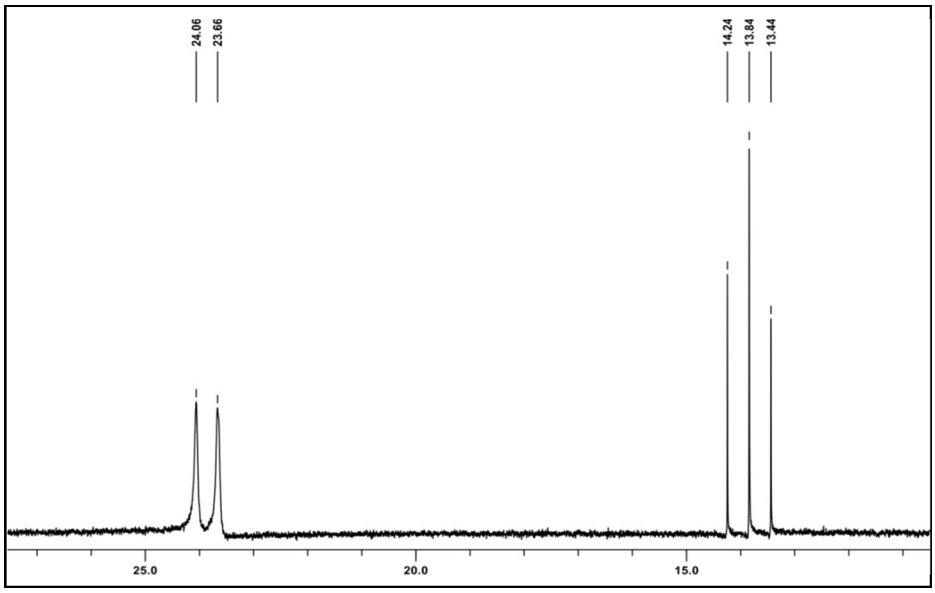
Şekil 3.87: (3c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.17. Bileşik 4c'nin Yapı Analizi



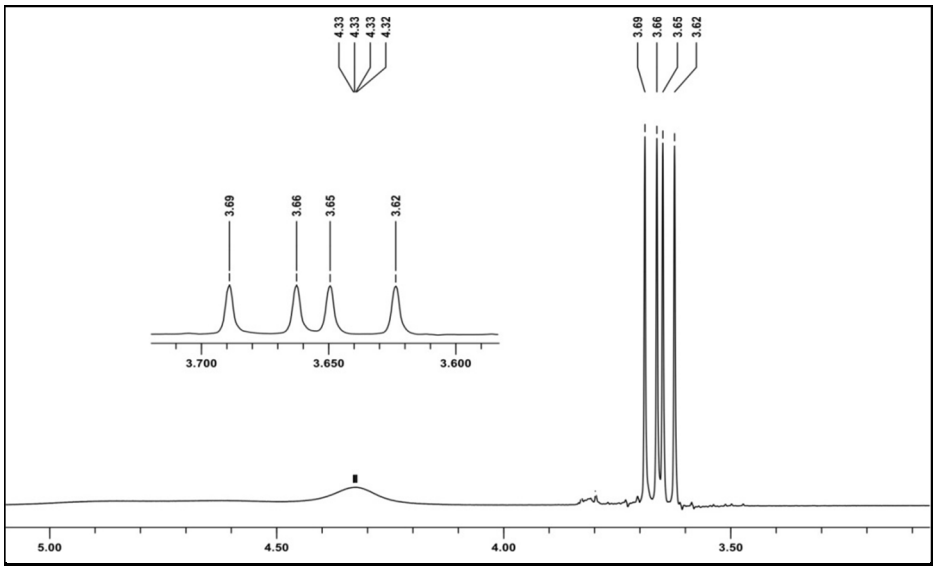
Şekil 3.88: (4c) Bileşiğinin yapısı.

(4c) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde bir spektrumdur (Şekil 3.89). [PClO] fosfor atomları δ= 23.86 ppm'de, [$P(OMe)_2$] fosfor atomu δ= 13.84 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=81.1 Hz olarak bulunmuştur.



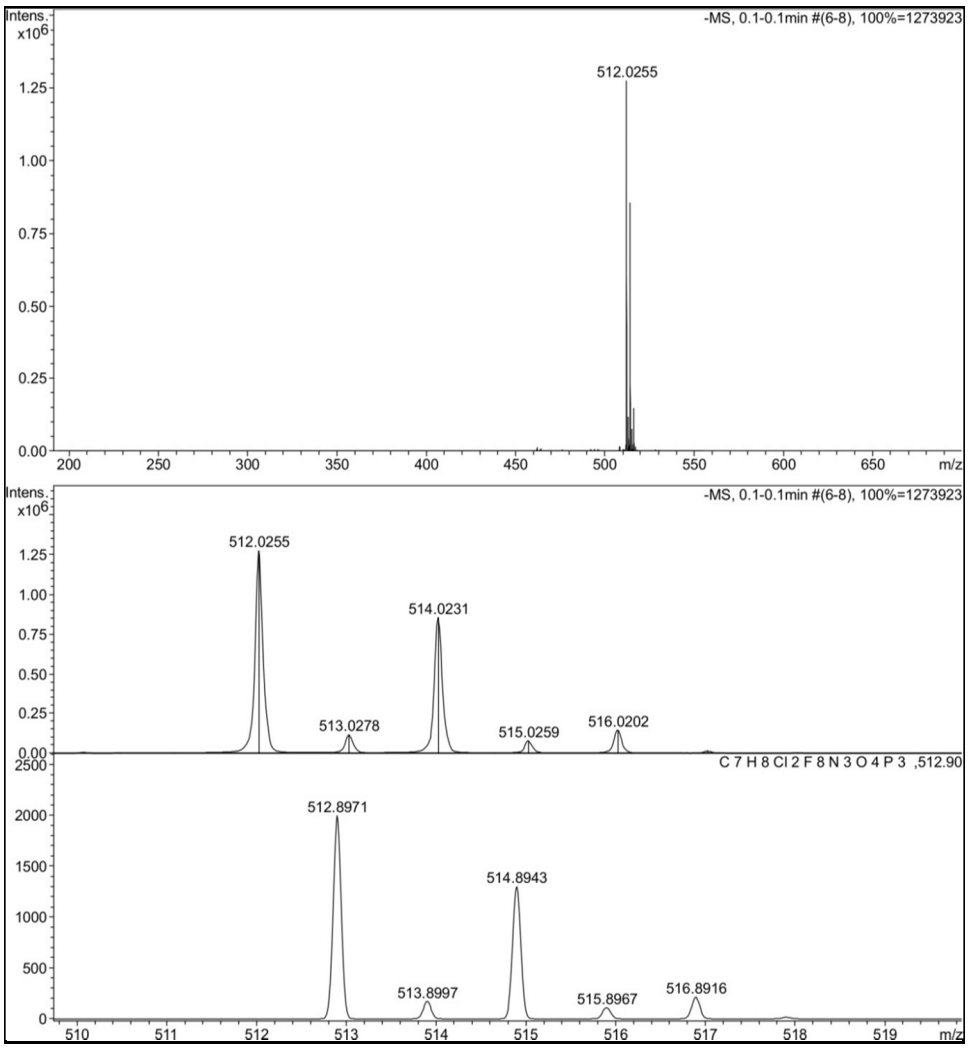
Şekil 3.89: (4c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(4c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının, δ=4.33 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Geminal olarak bağlanmış -OCH_3- gruplarından biri duruşu sebebiyle ansa halkasını, diğeri Cl atomlarını görmektedir. Dolayısıyla -OCH_3- grubu protonları da farklılaşmıştır ve δ=3.68 ppm ($^{3}J_{P\text{-}H}$= 13.2 Hz) ve δ=3.64 ppm'de ($^{3}J_{P\text{-}H}$= 12.9 Hz) rezonansa gelmiştir. Fosfor ile eşleşmeleri sebebiyle pikler ikiye yarılmıştır (Şekil 3.90).



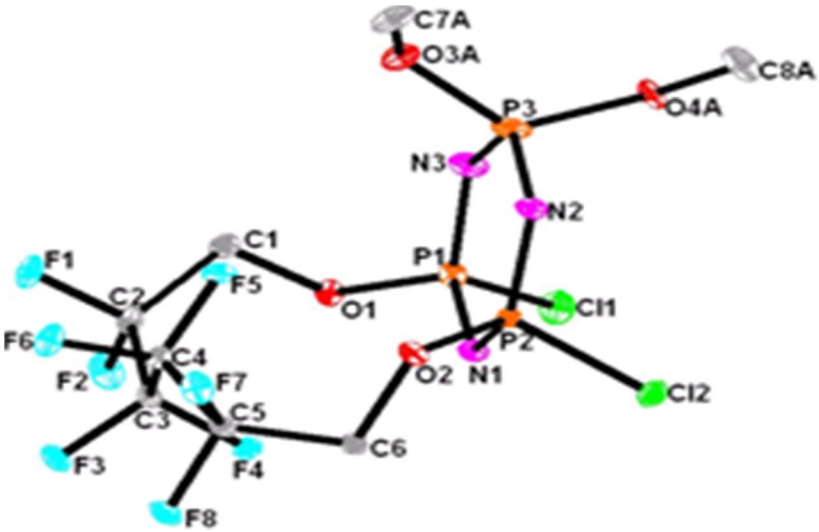
Şekil 3.90: (4c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(4c) Bileşiğin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 512.03 m/z olarak görülmektedir ve molekülün mol kütlesi 528.00 m/z piki analiz sırasında, yapıdan CH_3 grubunun kopması ile açıklanabilir. Cl izotop piklerine ait dağılım görüntüsü yapıda 2 Cl atomunun varlığını doğrulamaktadır.(Şekil 3.91).



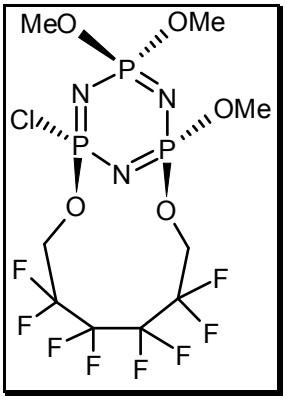
Şekil 3.91: (4c) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(4c) Bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında iki metoksi grubunun geminal olarak bağlandığı görülmektedir (Şekil 3.92).



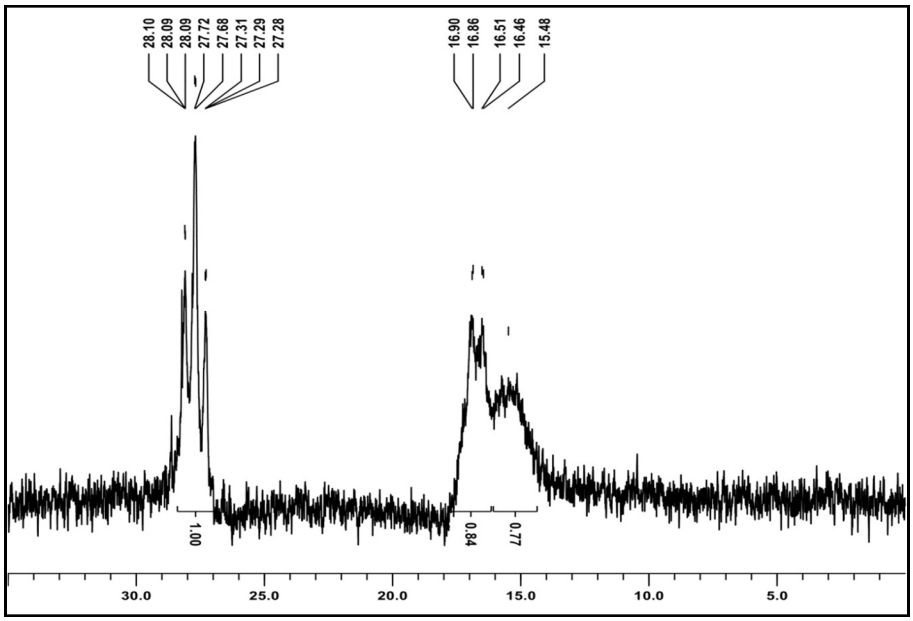
Şekil 3.92: (4c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.18. Bileşik 7c'nin Yapı Analizi



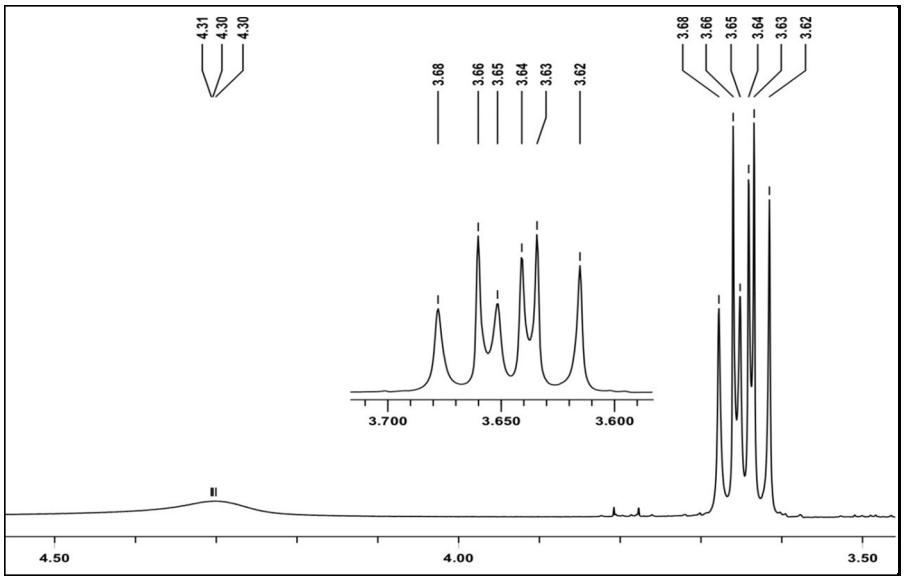
Şekil 3.93: (7c) Bileşiğinin yapısı.

(7c) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AMM´ spin sistemindedir. δ_A= 27.70 ppm'de gözlenen pik grubu [POCl] fosfor atomuna, δ_M= 16.68 ppm' de gözlenen pik grubu [PO(OMe)] ve $\delta_{M'}$= 15.48 ppm' de gözlene pik [$P(OMe)_2$] fosfor atomuna aittir. Piklerin net olarak ayırt edilememesi sebebiyle eşleşme sabitleri hesaplanamamıştır (Şekil 3.94).



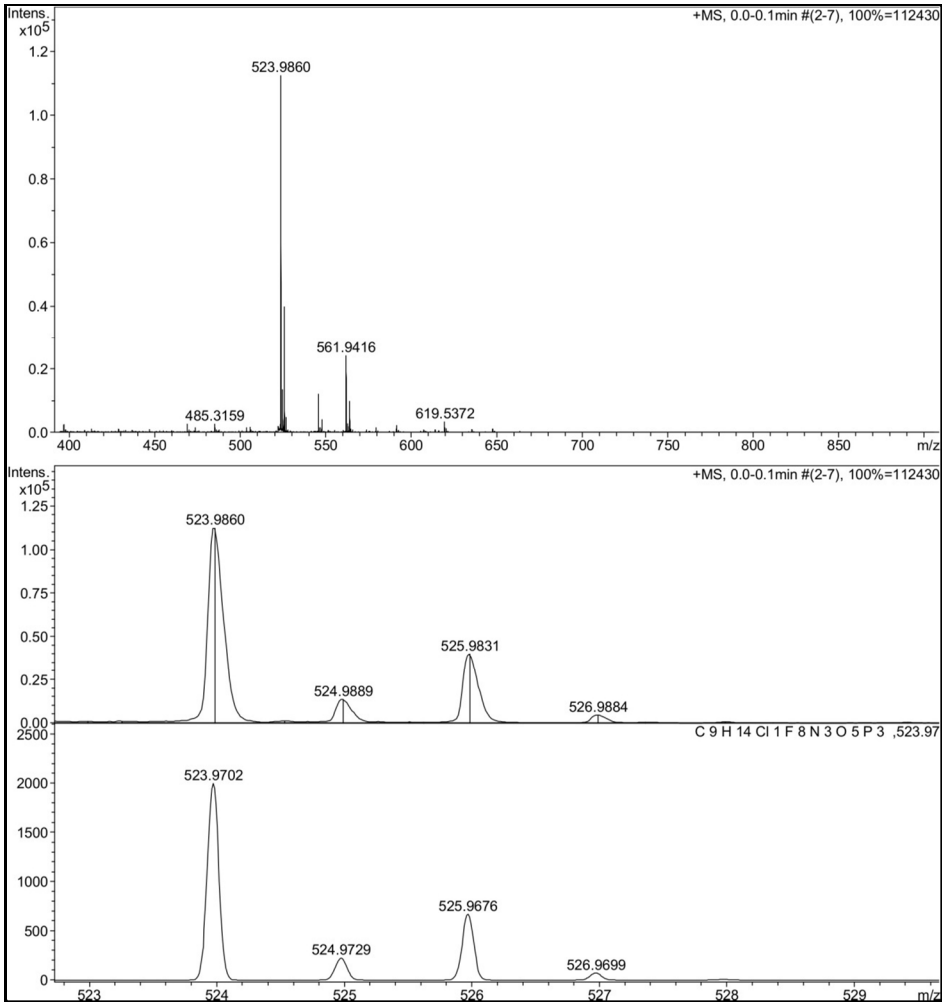
Şekil 3.94: (7c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(7c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının, δ=4.30 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Ansa halkasına komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar δ=3.66 ppm' de ($^{3}J_{P\text{-}H}$=13.1), geminal bağlı -OCH_3- gruplarına ait protonlar δ=3.65 ppm'de ($^{2}J_{P\text{-}H}$=13.0) ve δ=3.63 ppm'de ($^{3}J_{P\text{-}H}$=12.8) fosfor atomlar ile eşleşerek ikili pik olarak görülmektedirler (Şekil 3.95).



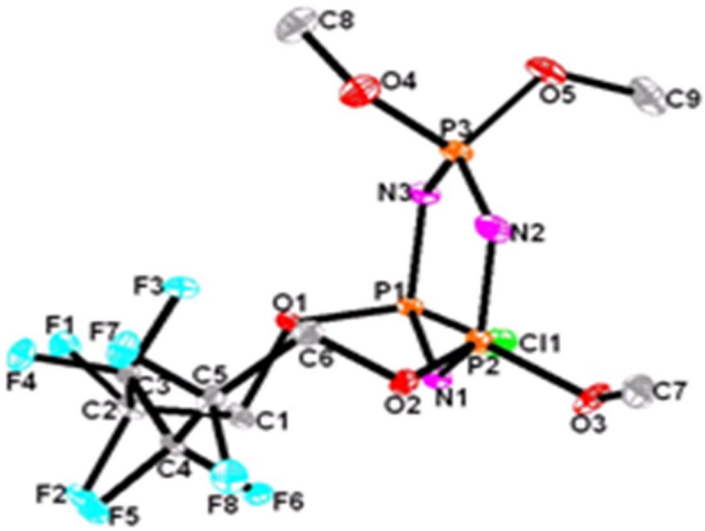
Şekil 3.95: (7c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(7c) Bileşiğinin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 523.9 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 523.6) uyum göstermektedir (Şekil 3.96).



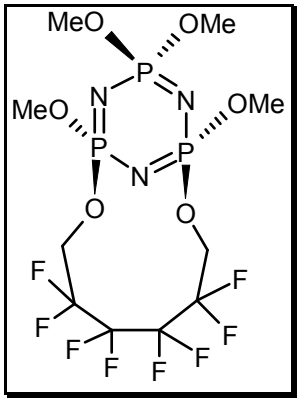
Şekil 3.96: (7c) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(7c) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında üç metoksi grubundan ikisinin geminal olarak bağlandığı, diğerinin ise ansa halkasına komşu klor atomlarından biri ile yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 3.97). Ayrıca ansa halkasının hala *cis* pozisyonda olduğu, yani metoksi grubunun ansa halkasının yanında yer alan Cl atomu ile yer değiştirmesi sırasında ansa halkasında çevrilme olmadığı ve reaksiyonunun *konfigürasyonda duraklama* ile meydana geldiği belirlenmiştir.



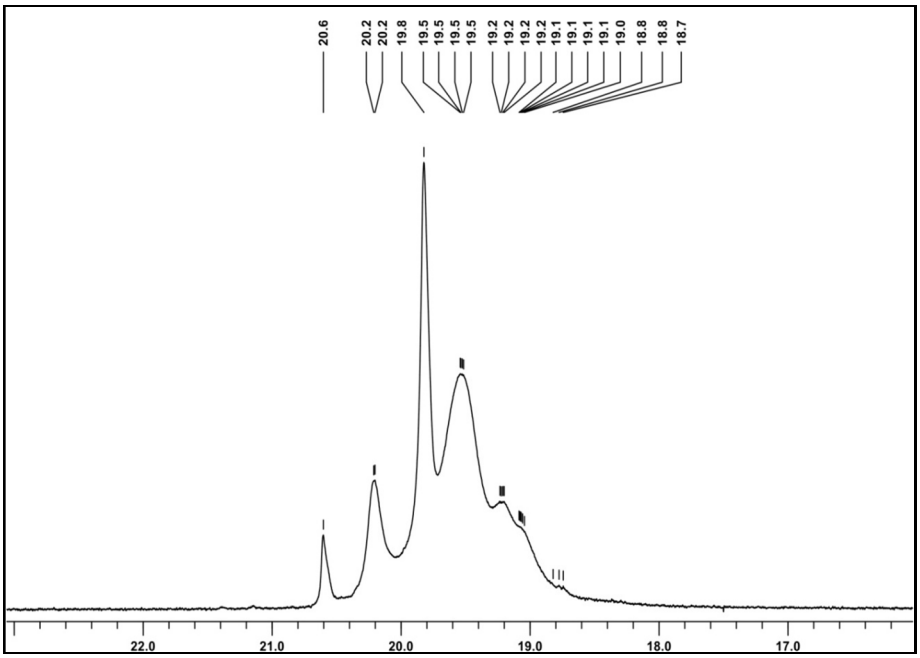
Şekil 3.97: (7c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.19. Bileşik 9c'nin Yapı Analizi



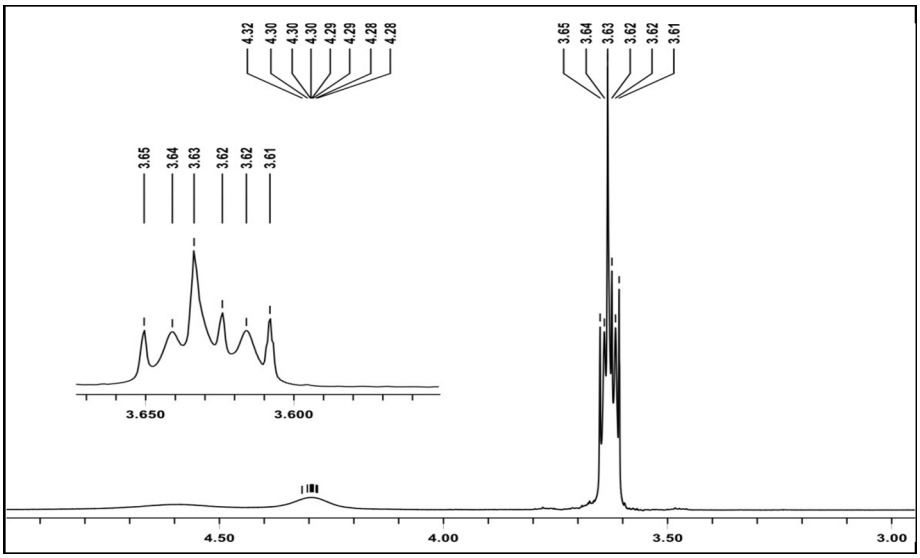
Şekil 3.98: (9c) Bileşiğinin yapısı.

(9c) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde ikinci derece bir spektrumdur. [PO(OMe)] fosfor atomları δ= 20.28 ppm'de, [$P(OMe)_2$] fosfor atomu δ= 19.73 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=80.8 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.99).



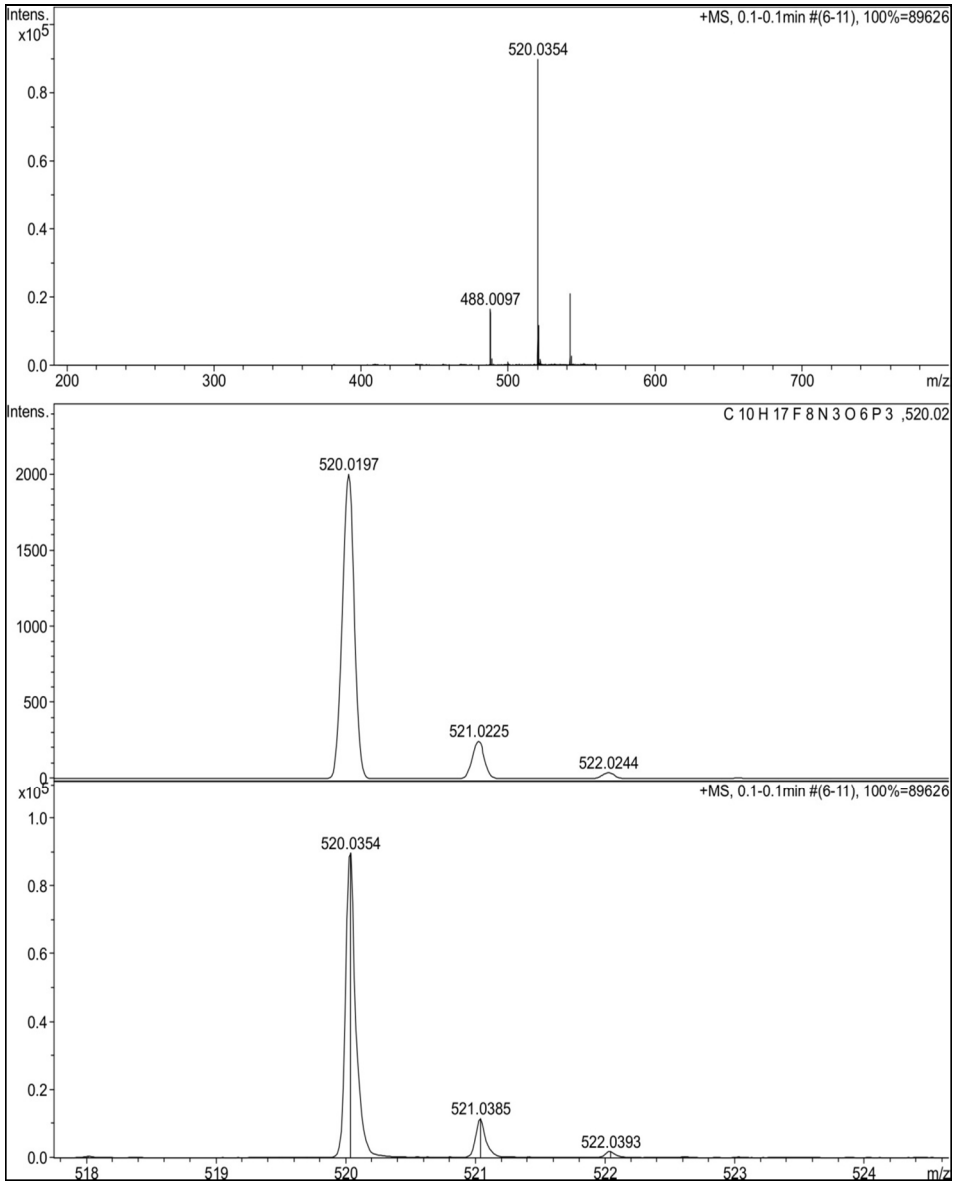
Şekil 3.99: (9c) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(9c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) incelendiğinde ansa halkasında yer alan -CH_2- grubu protonlarının, δ=4.30 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır. Ansa halkasına komşu -OCH_3- grubuna ait protonlar δ=3.64 ppm' de ($^{3}J_{P\text{-}H}$=13.2), geminal bağlı -OCH_3- gruplarına ait protonlar δ=3.63 ppm'de ($^{3}J_{P\text{-}H}$=12.5), fosfor atomları ile eşleşerek ikili pikler olarak görülmektedirler (Şekil 3.100).



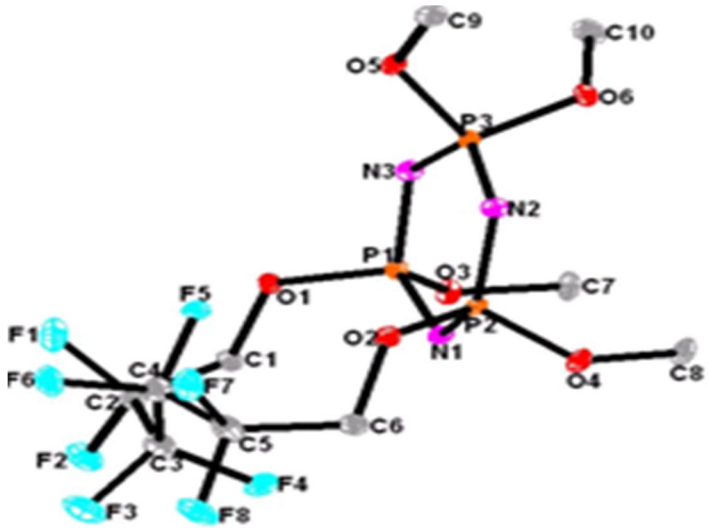
Şekil 3.100: (9c) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(9c) Bileşiğinin elektron spray (ESI) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 520.04 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 519.16) uyum göstermektedir (Şekil 3.101).



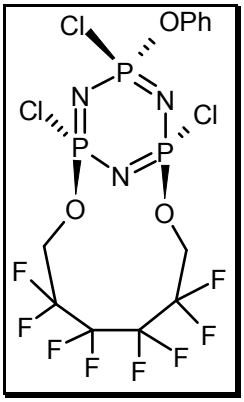
Şekil 3.101: (9c) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(9c) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak yapısı çözülmüş ve 1b bileşiğine dört tane metoksi grubunun bağlandığı belirlenmiştir (Şekil 3.102).



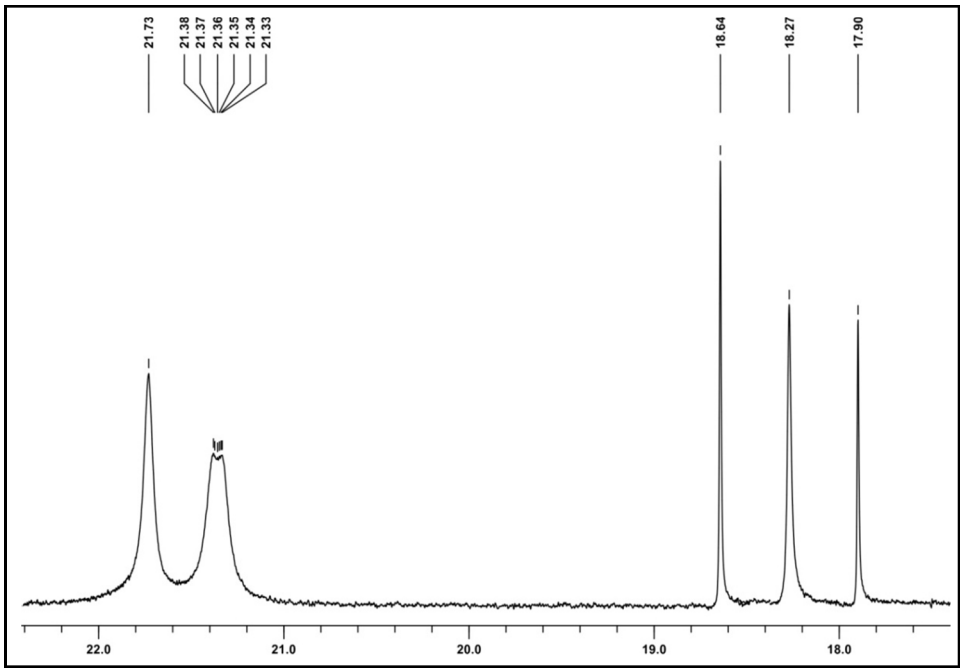
Şekil 3.102: (9c) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.20. Bileşik 3d'nin Yapı Analizi



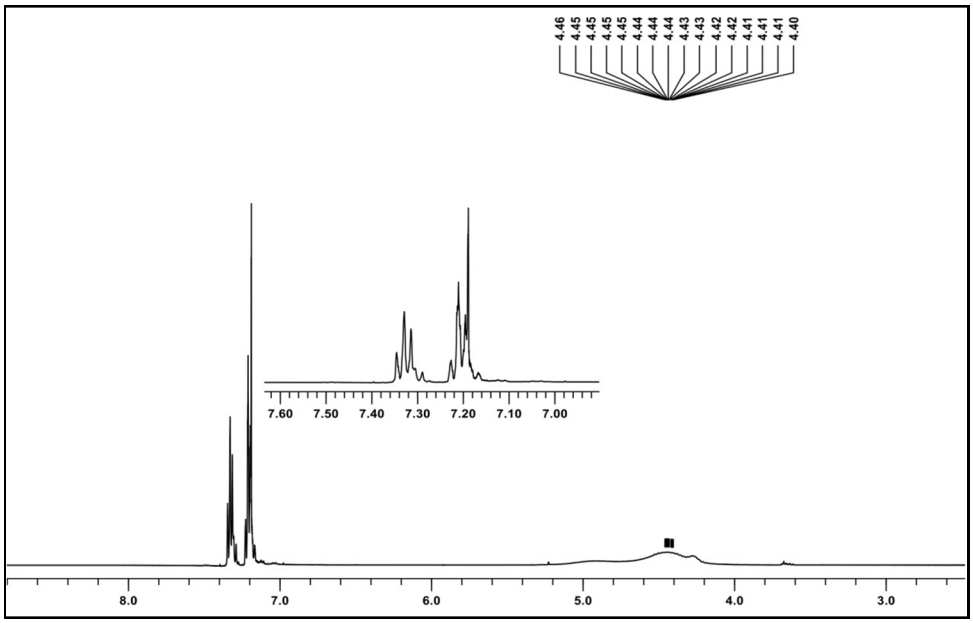
Şekil 3.103: (3d) Bileşiğinin yapısı.

(3d) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298 °K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sisteminde olup, δ= 21.56 ppm' de görülen ikili pik [POCl] fosfor atomlarına, δ= 18.27 ppm' de gözlenen üçlü pik ise [PCl(OPh)] fosfor atomuna aittir. Fosfor atomları arası eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=75.27 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.104).



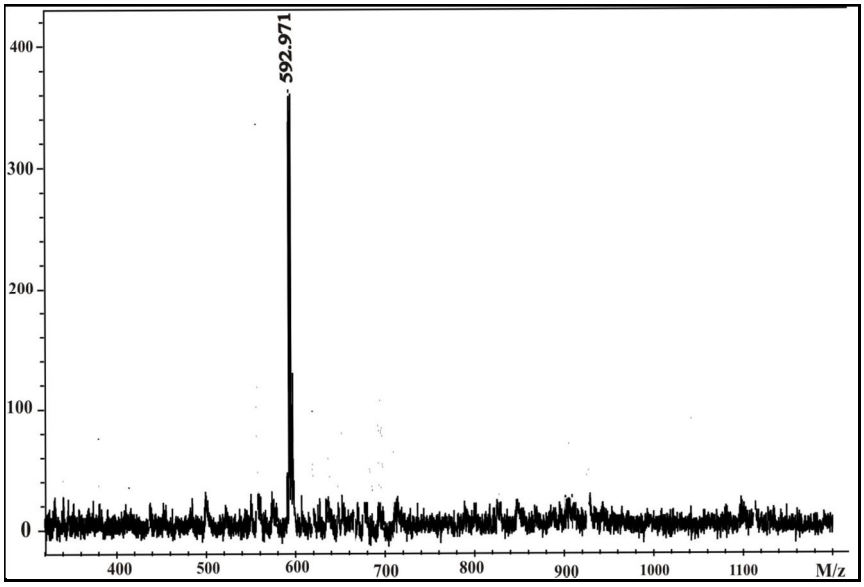
Şekil 3.104: (3d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(3d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ=7.10-7.40 ppm arasında rezonansa gelirken ansa halkasında yer alan $-CH_2-$ grupları δ= 4.44 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.105).



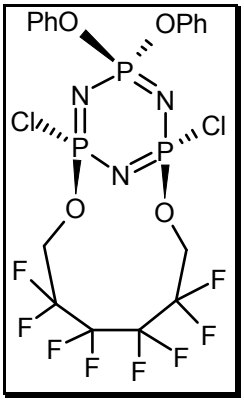
Şekil 3.105: (3d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(3d) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 592.97 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 594.49) uyum göstermektedir (Şekil 3.106).



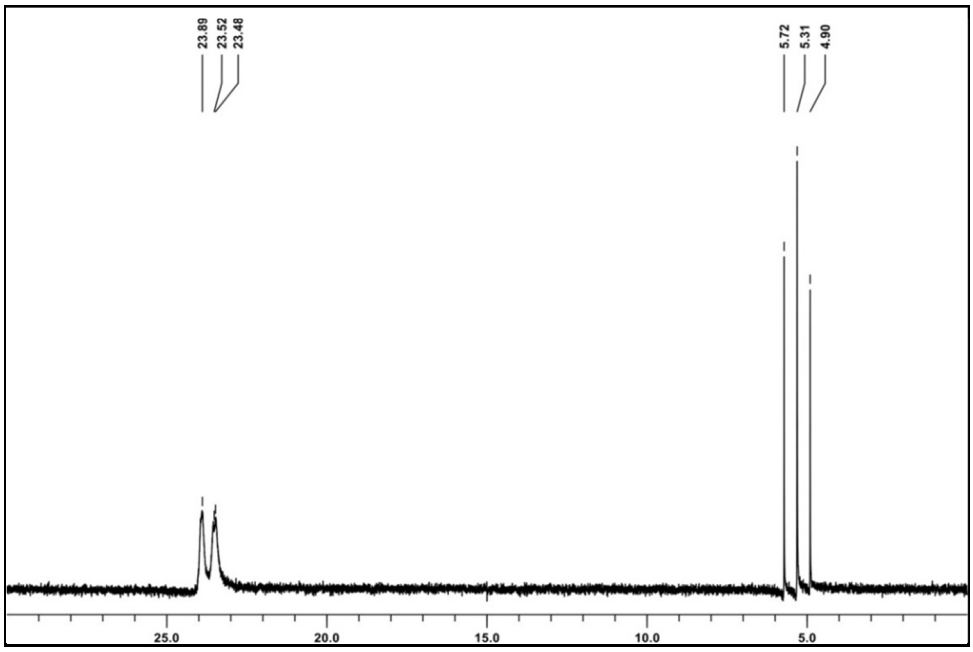
Şekil 3.106: (3d) Bileşiğinin kütle spektrumu.

3.5.21. Bileşik 4d'nin Yapı Analizi



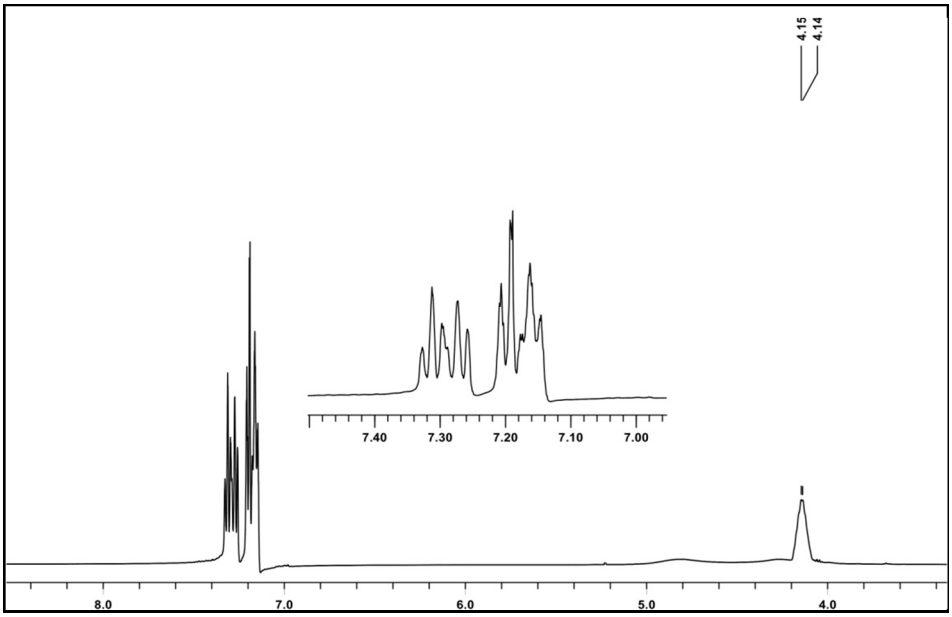
Şekil 3.107: (4d) Bileşiğinin yapısı.

(4d) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sistemindedir. [PClO] fosfor atomları δ= 23.68 ppm'de, [$P(OPh)_2$] fosfor atomu δ= 5.31 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$= 82.76 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 3.108).



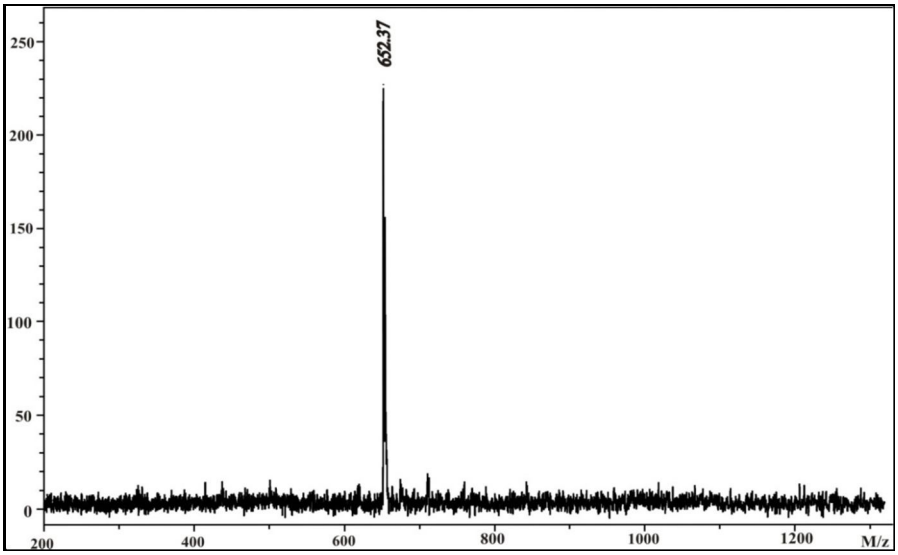
Şekil 3.108: (4d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(4d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ= 7.10-7.40 ppm arasında rezonansa gelirken ansa halkasında yer alan $-CH_2-$ grupları δ= 4.15 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.109).



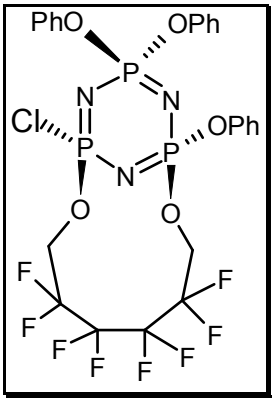
Şekil 3.109: (4d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(4d) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 652.37 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 652.14) uyum göstermektedir (Şekil 3.110).



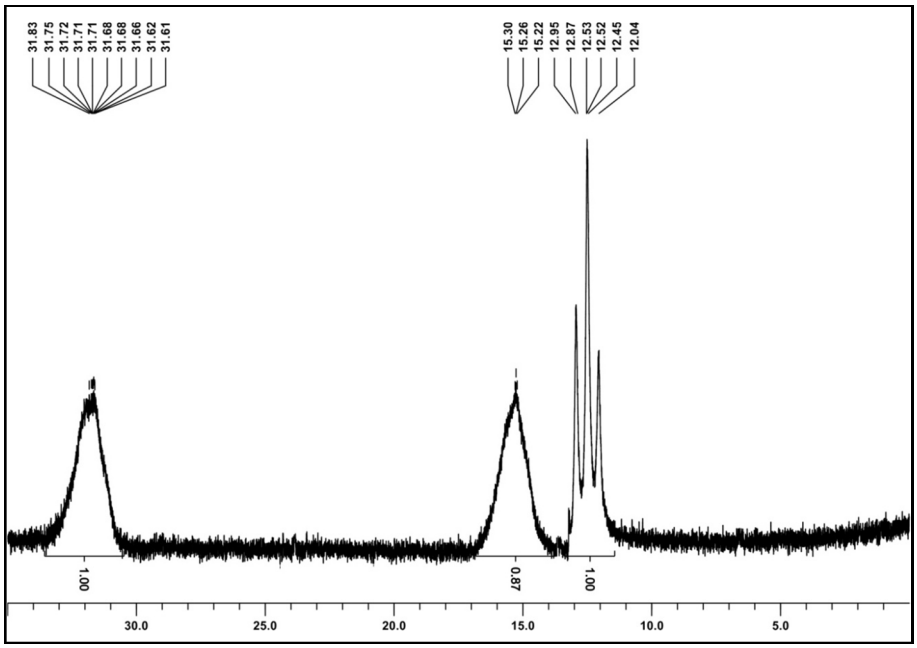
Şekil 3.110: (4d) Bileşiğinin kütle spektrumu.

3.5.22. Bileşik 7d'nin Yapı Analizi



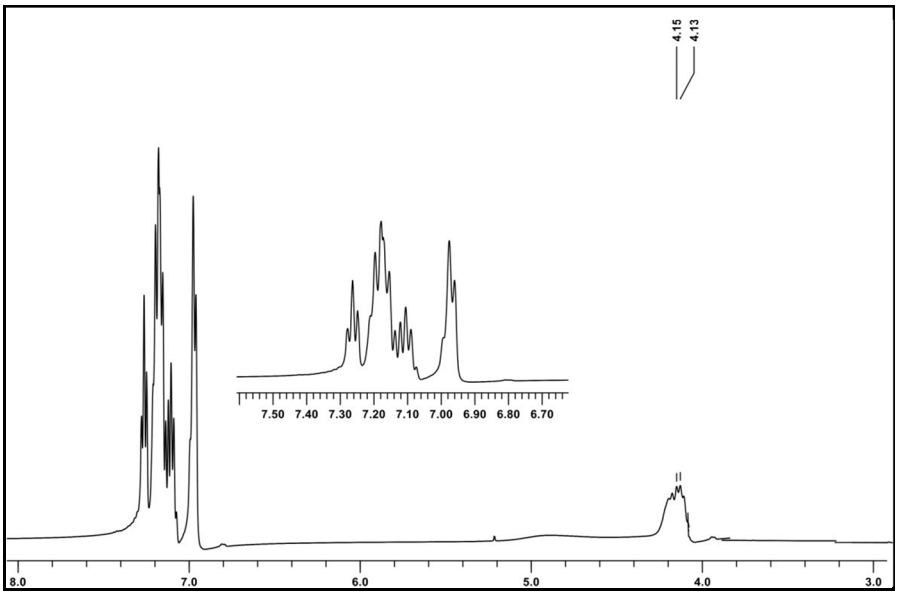
Şekil 3.111: (7d) Bileşiğinin yapısı.

(7d) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AMX spin sistemindedir. δ= 31.72 ppm'de gözlenen pik grubu [POCl] fosfor atomuna, δ= 15.26 ppm' de gözlenen pik grubu [PO(OPh)] ve δ= 12.50 ppm' de gözlenen pik grubu [$P(OPh)_2$] fosfor atomuna aittir. Pikler net görülemediğinden eşleşme sabitleri hesaplanamamıştır (Şekil 3.112).



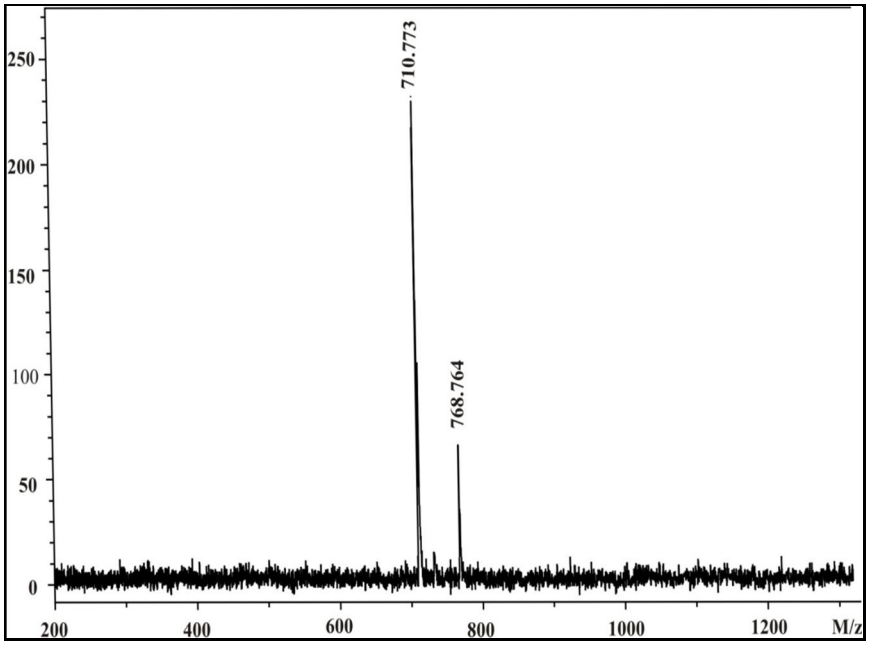
Şekil 3.112: (7d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(7d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ=6.90-7.40 ppm arasında rezonansa gelirken ansa halkasında yer alan -CH_2- grupları δ=4.14ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.113).



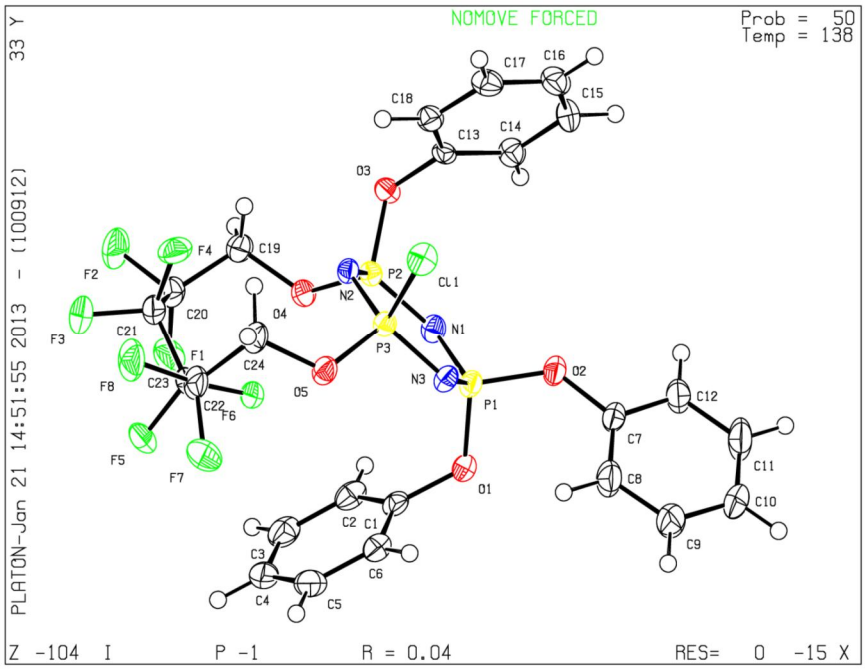
Şekil 3.113: (7d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(7d) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 710.773 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 709.80) uyum göstermektedir (Şekil 3.114).



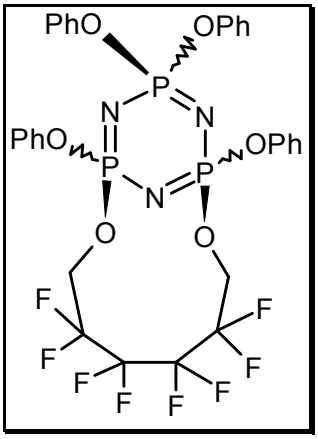
Şekil 3.114: (7d) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(7d) Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında üç fenoksi grubundan ikisinin geminal olarak bağlandığı, diğerinin ise ansa halkasına komşu klor atomlarından biri ile yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 3.115). Ayrıca ansa halkasının hala *cis* pozisyonda olduğu, yani fenoksi grubunun ansa halkasının yanında yer alan Cl atomu ile yer değiştirmesi sırasında ansa halkasında çevrilme olmadığı ve reaksiyonunun *konfigürasyonda duraklama* ile meydana geldiği belirlenmiştir.



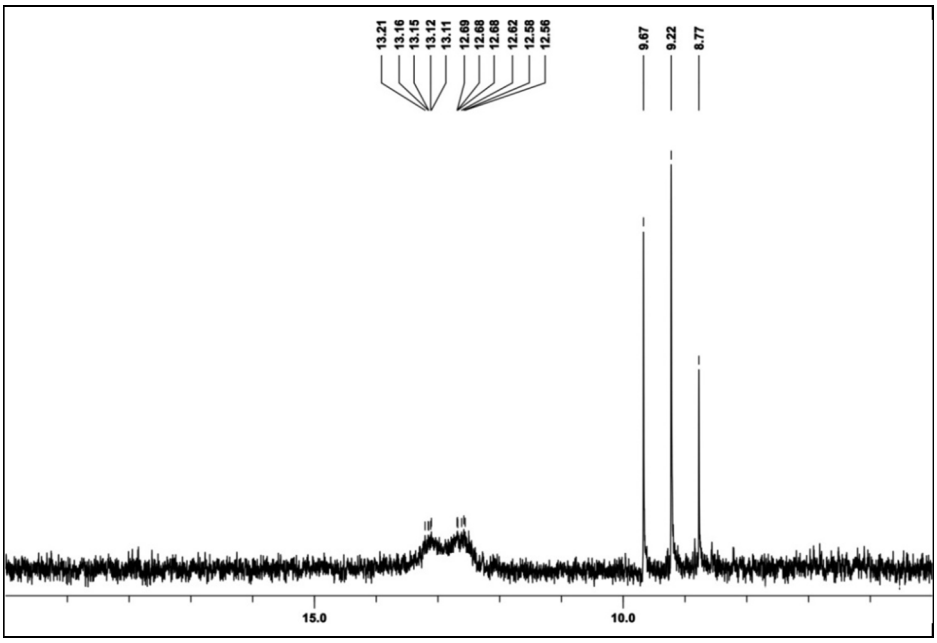
Şekil 3.115: (7d) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.23. Bileşik 9d'nin Yapı Analizi



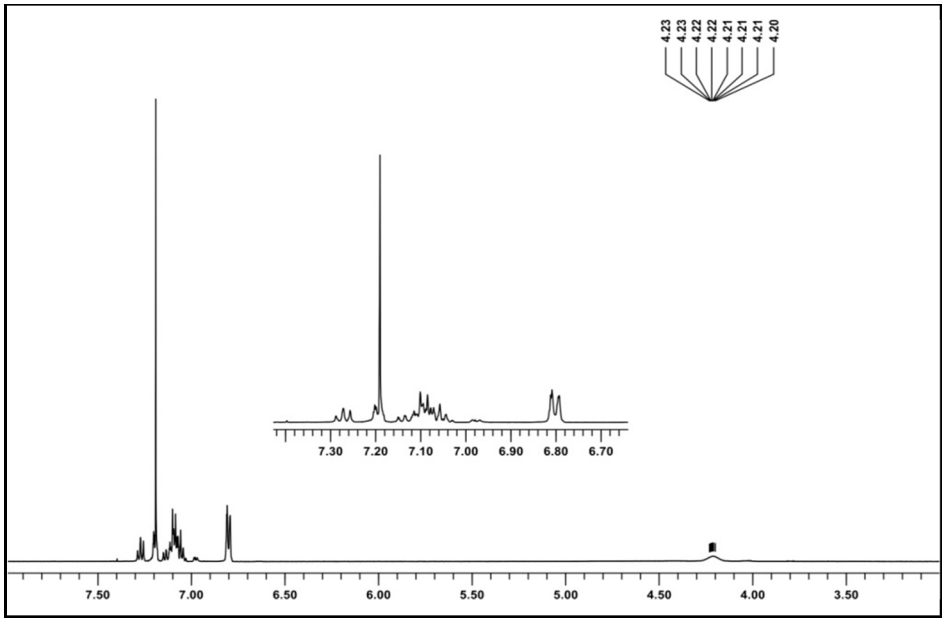
Şekil 3.116: (9d) Bileşiğinin yapısı.

(9d) Bileşiğinin (dış referans H_3PO_4, $CDCl_3$, 298°K) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2B spin sistemindedir. [PO(OPh)] fosfor atomları δ= 12.89 ppm'de, [$P(OPh)_2$] fosfor atomu δ= 9.22 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=90.85 Hz olarak bulunmuştur (Şekil.117).



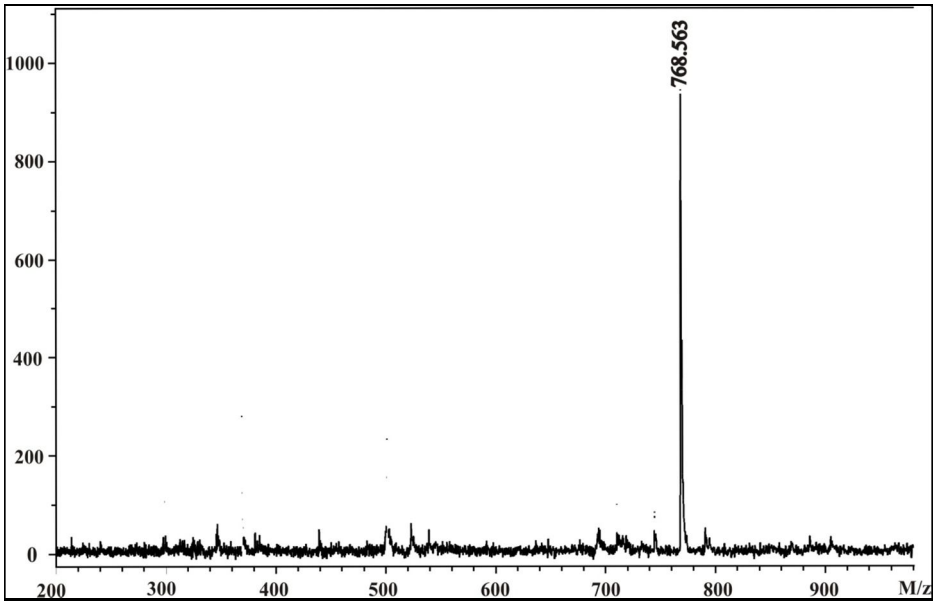
Şekil 3.117: (9d) Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

(9d) Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumunda (iç referans TMS, $CDCl_3$, 298°K) fenol grubu protonları δ= 7.00-7.30 ppm arasında rezonansa gelirken ansa halkasında yer alan $-CH_2-$ grupları δ=4.22 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bu protonlar, fosfor ve flor atomları ile eşleşerek çoklu olarak yarılmışlardır (Şekil 3.118).



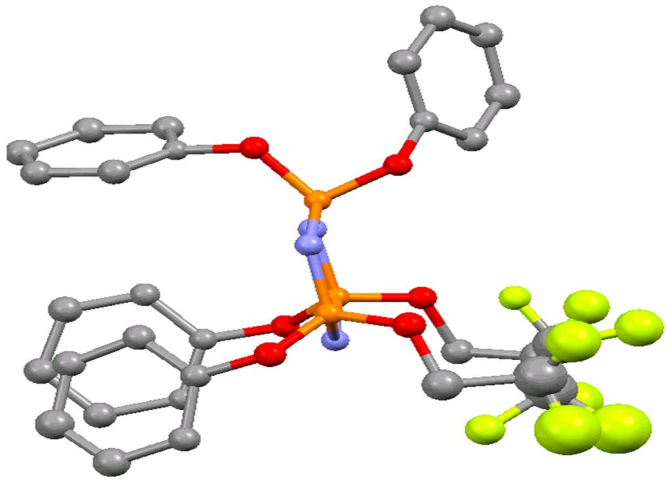
Şekil 3.118: (9d) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^{1}H NMR spektrumu.

(9d) Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki 768.56 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi 767.45) uyum göstermektedir (Şekil 3.119).



Şekil 3.119: (9d) Bileşiğinin kütle spektrumu.

(9d) Bileşiğinin X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak yapısı aydınlatılmaya çalışılmış ve 1b bileşiğine dört fenoksi grubunun bağlandığı görülmüştür. Ancak kristal yapısı çok iyi olmadığı için ansa halkasının ortasında yer alan karbon atomlarının yeri tam olarak tespit edilememiştir. (Şekil 3.120).

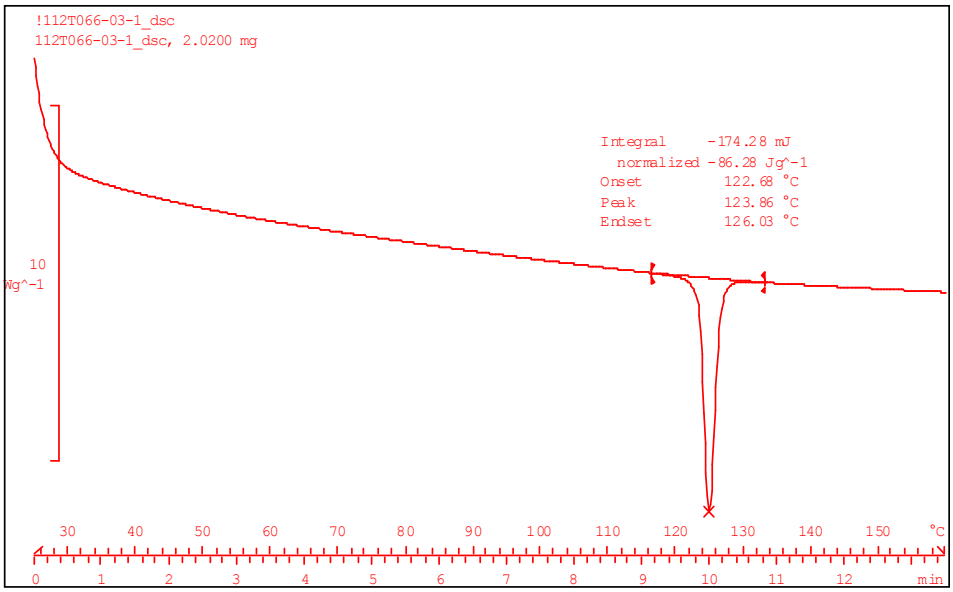


Şekil 3.120: (9d) Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

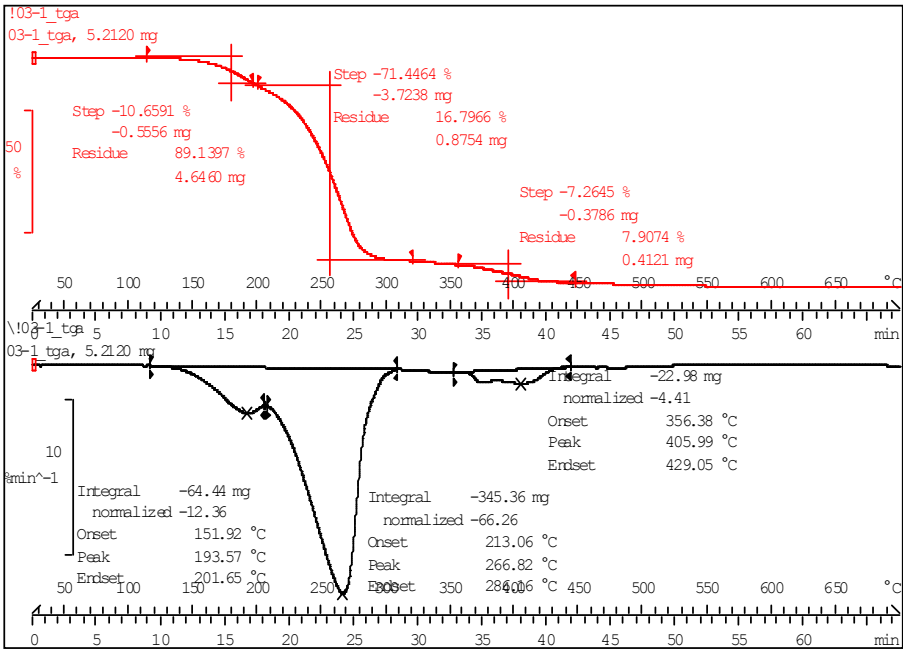
3.5.24. Tamamen Sübstitüe Florlu Bileşiklerin (9a, 9b, 9c, 9d) Termal Kararlılıklarının İncelenmesi

Florlu sübstitüent içeren siklotrifosfazen bileşiklerinden yanmaya dayanıklılık gibi yararlı özellikler de beklenir. Bu bakımdan özellikle, tamamen sübstitüe olmuş ürünler için termal incelemeler yapılmıştır.

9a Bileşiğinin DSC termogramında 124°C'de gözlenen endotermik pik erime noktasını göstermektedir (Şekil 3.121). TGA Termogramı incelendiğinde 700°C'ye kadar yapılan ısıtmada üç basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, (152°C'den başlayarak 202°C'ye kadar) ağırlığının % 11'ini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta, (213°C'den 284°C'ye kadar) maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 71' ini kaybetmektedir. Üçüncü basamakta ise (356°C'den 429°C'ye kadar) maddenin geri kalan kısmı ağırlığının % 7' ini kaybetmektedir (Şekil 3.122).

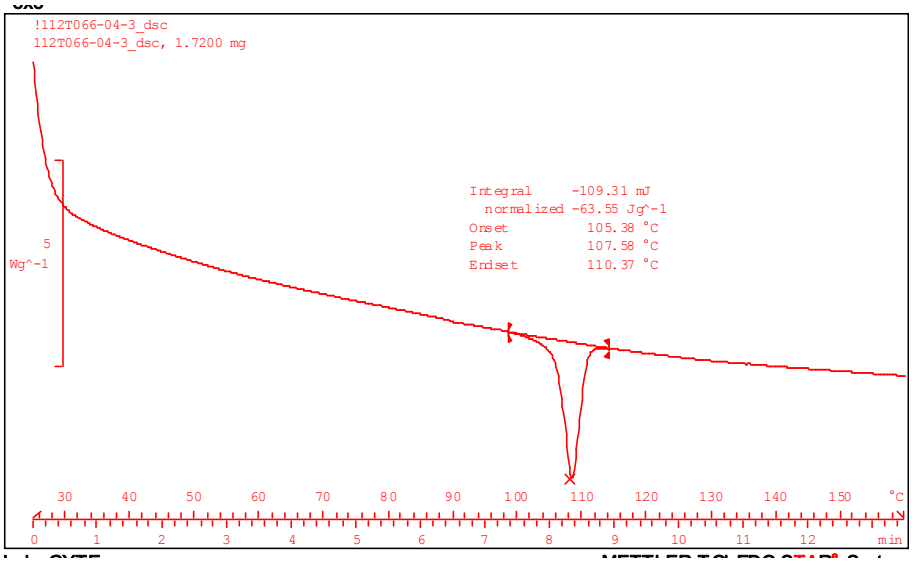


Şekil 3.121: Bileşik 9a'nın DSC termogramı.

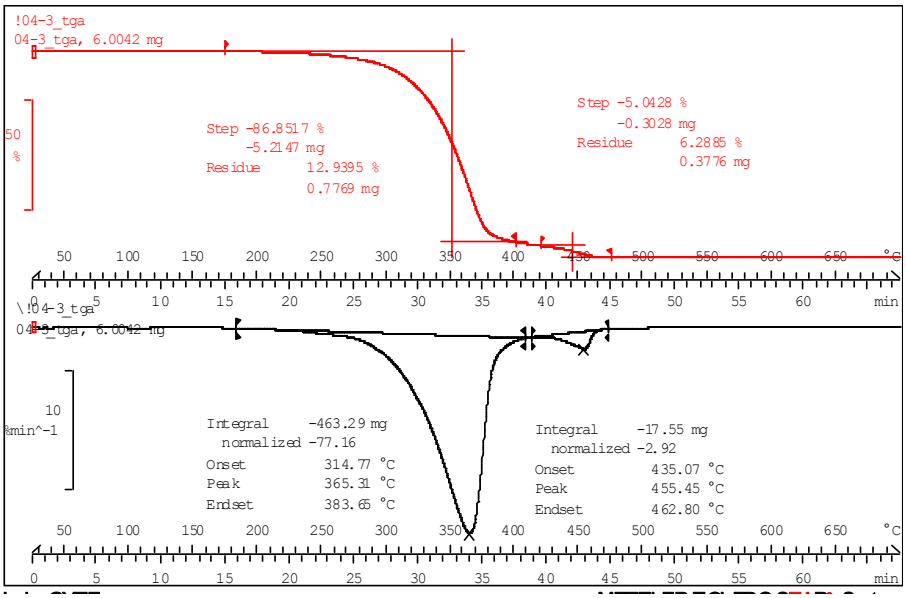


Şekil 3.122: Bileşik 9a'nın TGA termogramı.

9b Bileşiğinin DSC termogramında 108°C'de gözlenen endotermik pik erime noktasını göstermektedir (Şekil 3.123). TGA Termogramı incelendiğinde 700°C'ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, (315°C'den başlayarak 384°C'ye kadar) ağırlığının % 87'ini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta, (435°C'den 463°C'ye kadar) maddenin geri kalan kısmı ağırlığının %5' ini kaybetmektedir (Şekil 3.124).

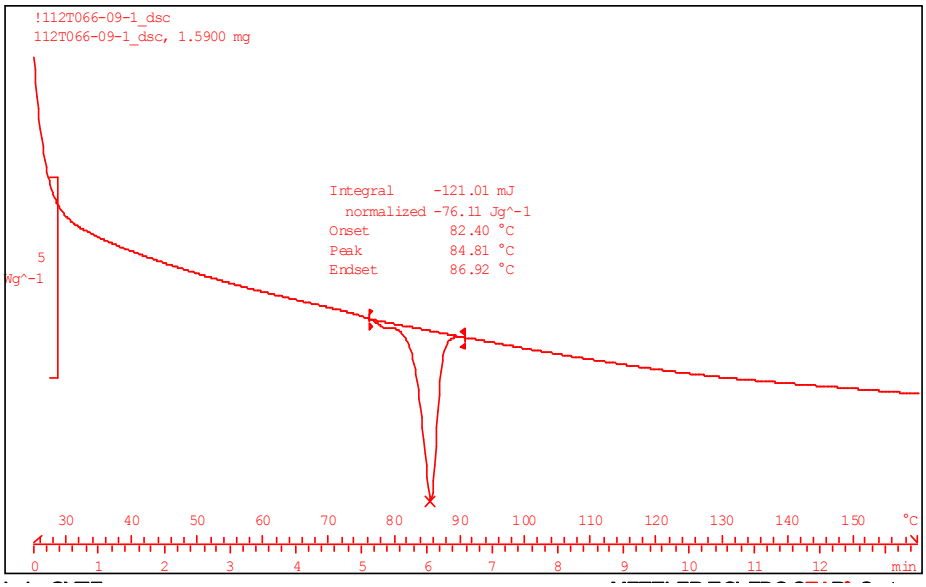


Şekil 3.123: Bileşik 9b'nin DSC termogramı.

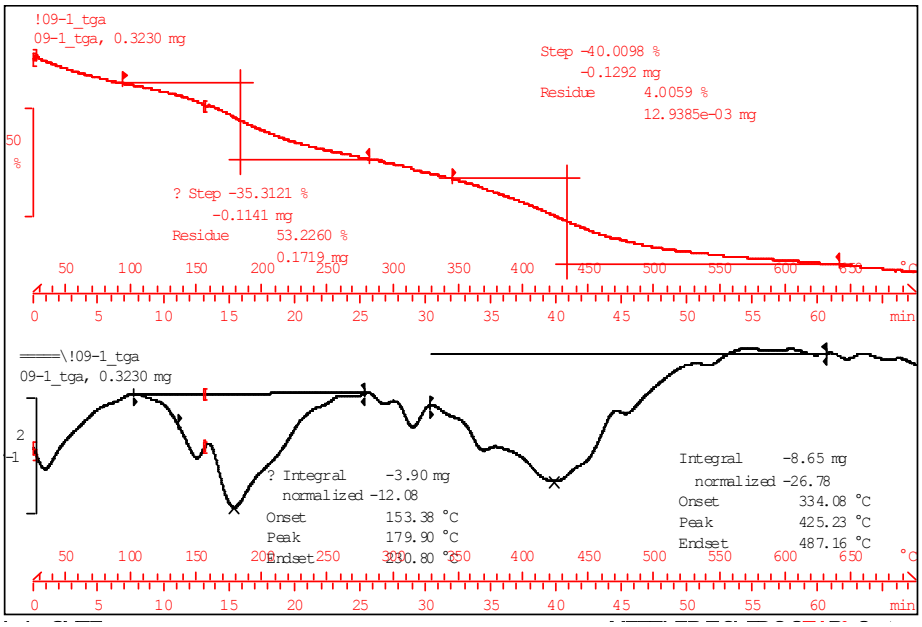


Şekil 3.124: Bileşik 9b'nin TGA termogramı.

9c Bileşiğinin DSC termogramında 85°C'de gözlenen endotermik pik erime noktasını göstermektedir (Şekil 3.125). TGA Termogramı incelendiğinde 700°C'ye kadar yapılan ısıtmada iki basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin ilk basamakta, (153°C'den başlayarak 330°C'ye kadar) ağırlığının % 35'ini kaybettiği gözlenmektedir. İkinci basamakta, (334°C'den 487°C'ye kadar) maddenin geri kalan kısmı ağırlığının %40' ını kaybetmektedir (Şekil 3.126).

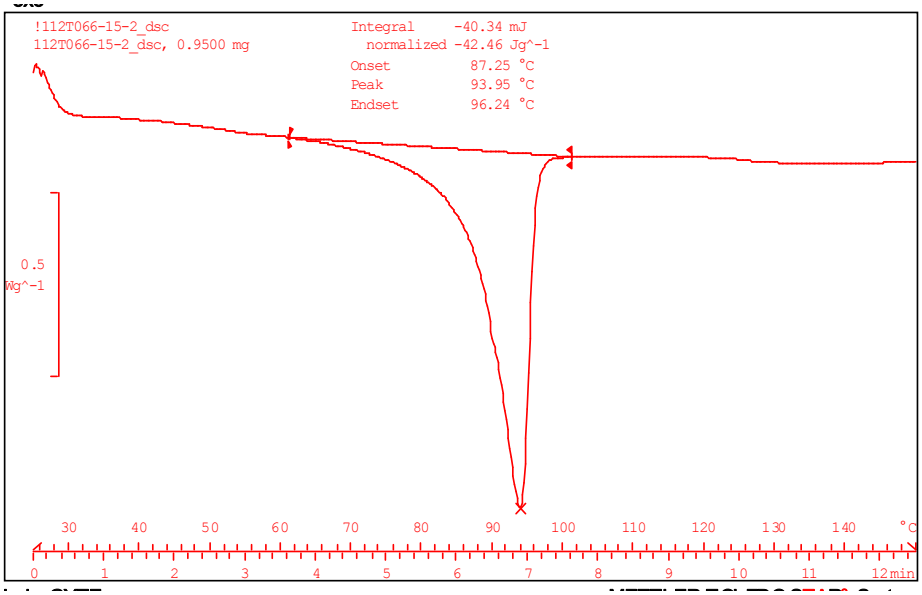


Şekil 3.125: Bileşik 9c'nin DSC termogramı.

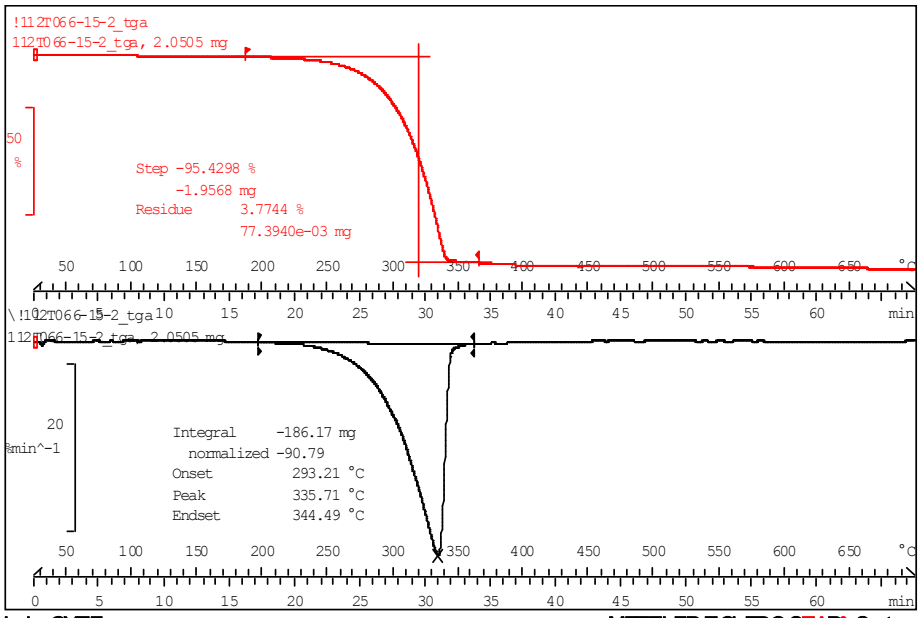


Şekil 3.126: Bileşik 9c'nin TGA termogramı

9d Bileşiğinin DSC termogramında 94 ºC'de gözlenen endotermik pik erime noktasını göstermektedir (Şekil 3.127). TGA Termogramı incelendiğinde 700°C'ye kadar yapılan ısıtmada tek basamakta ağırlık kaybı gözlenmektedir. Bileşiğin 293 ºC'den başlayarak 344°C'ye kadar ağırlığının % 95'ini kaybettiği gözlenmektedir (Şekil 3.128).



Şekil 3.127: Bileşik 9d'nin DSC termogramı.



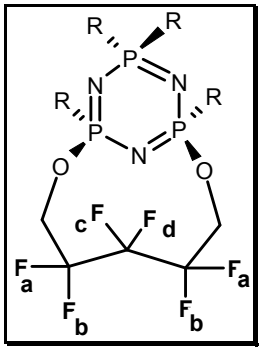
Şekil 3.128: Bileşik 9d'nin TGA termogramı.

Tablo 3.3: 9a, 9b, 9c ve 9d bileşiklerinin termal kararlılıklarının incelenmesi.

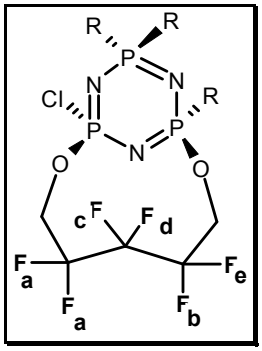
Bileşik No	Erime Noktası (°C)	Kütle kaybının başladığı sıcaklık (°C)	Bozunmadan kalan miktar (%)
9a	124	152	7.91
9b	108	315	6.29
9c	85	153	4.01
9d	94	293	3.78

Bileşiklerin DSC termogramlarında erime noktalarına ait endotermik pikler oldukça keskindir ve bileşiklerin yüksek saflıkta elde edildiğinin bir göstergesidir. Elde edilen tamamen sübstitüe bileşikler beklenildiği gibi yüksek erime noktalarına sahip değildir, bununla birlikte TGA termogramları da incelenmiştir. Fenoksi türevi ansa bileşiklerin kütle kaybı yaklaşık 300°C'de başlarken, metoksi türevi ansa bileşiklerin kütle kaybı yaklaşık 150°C'de başlamaktadır. Kalan ürün yüzdelerine bakıldığında; 1a bileşiğinin metoksi ve fenoksi türevlerinin, 1b bileşiğinin metoksi ve fenoksi türevlerine göre daha yüksek oranda bozunmadan kaldığı belirlenmiştir.

3.5.25. Sentezlenen Bileşiklerin ^{19}F NMR Analiz Sonuçları



(a)



(b)

Tablo 3.4: Sentezlenen bileşiklerin ^{19}F NMR analiz sonuçları.

	^{19}F kimyasal kayma (ppm)					Eşleşme Sabiti (Hz)	
Bileşik No	F_a	F_c	F_d	F_b F_e		$^2J_{Fa-Fb}$ $^2J_{Fe-Fb}$	$^2J_{Fc-Fd}$
2a	-112.22	-119.53	-122.24	-114.32		295.2	295.8
3a	-112.12	-119.22	-122.30	-114.22		297.9	296.6
4a*	-114.01	-120.57	-122.57	-112.63	-114.88	296.3	298.7
5a*	-113.99	-119.94	-122.63	-112.04	-114.89	290.9	295.1
6a	-113.04	-119.89	-122.92	-114.63		297.9	297.3
7a*	-114.58	-120.62	-123.33	-113.38	-115.26	298.7	295.5
9a	-115.26	-121.33	-123.67	-115.26			294.6
6b	-111.86	-122.58	-119.61	-114.53		297.9	296.5
7b*	-113.74	-120.26	-121.92	-112.64	-115.09	300.8	292.3
8b	-120.52	-113.53	-115.07	-123.27		297.9	295.1
9b	-114.63	-120.95	-122.24	-114.63			290.9
3c	-114.73	-118.85	-120.21	-117.87		**	300.8
4c	-113.96	-118.47	-120.29	-117.99		**	**
7c	-115.49	-118.88	-120.20	-118.05		**	**
9c	-115.57	-119.03	-120.37	-115.57		**	298.9
4d	-114.86	-119.16	-120.37	-118.06		**	296.5
7d	-116.06	-119.10	-120.62	-117.69		276.8	257.0
9d	-119.92						

* Yapıdaki F atomları (b) deki gibi farklandı.

** Sinyaller yayvan olduğu için eşleşme sabitleri verilmedi.

3.5.26. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 3.5: Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları.

Bileşik No	Kapalı Formül	Elementel Analiz Verileri					
		Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
		C	H	N	C	H	N
1a	$C_5H_4Cl_4F_6N_3O_2P_3$	12.34	0.83	8.63	12.21	0.82	8.58
2a	$C_6H_7Cl_3F_6N_3O_3P_3$	14.94	1.46	8.71	14.87	1.41	8.65
3a	$C_6H_7Cl_3F_6N_3O_3P_3$	14.94	1.46	8.71	14.90	1.42	8.68
4a	$C_7H_{10}Cl_2F_6N_3O_4P_3$	17.59	2.11	8.79	17.57	2.10	8.76
5a	$C_7H_{10}Cl_2F_6N_3O_4P_3$	17.59	2.11	8.79	17.52	2.10	8.73
6a	$C_7H_{10}Cl_2F_6N_3O_4P_3$	17.59	2.11	8.79	17.57	2.10	8.76
7a	$C_8H_{13}ClF_6N_3O_5P_3$	20.29	2.77	8.87	20.26	2.76	8.85
9a	$C_9H_{16}F_6N_3O_6P_3$	23.04	3.44	8.96	22.97	3.43	8.93
2b/3b	$C_{11}H_9Cl_3F_6N_3O_3P_3$	24.27	1.67	7.72	24.25	1.63	7.69
4b/5b	$C_{17}H_{14}Cl_2F_6N_3O_4P_3$	33.91	2.34	6.98	33.87	2.32	6.96
6b	$C_{17}H_{14}Cl_2F_6N_3O_4P_3$	33.91	2.34	6.98	33.90	2.34	6.96
7b	$C_{23}H_{19}ClF_6N_3O_5P_3$	41.87	2.90	6.37	41.83	2.90	6.35
8b	$C_{23}H_{19}ClF_6N_3O_5P_3$	41.87	2.90	6.37	41.82	2.90	6.34
9b	$C_{29}H_{24}F_6N_3O_6P_3$	48.55	3.37	5.86	48.47	3.37	5.84
1b	$C_6H_4Cl_4F_8N_3O_2P_3$	13.42	0.75	7.83	13.40	0.74	7.81
3c	$C_7H_7Cl_3F_8N_3O_3P_3$	15.79	1.33	7.89	15.78	1.32	7.85
4c	$C_8H_{10}Cl_2F_8N_3O_4P_3$	18.20	1.91	7.96	18.16	1.90	7.93
7c	$C_9H_{13}ClF_8N_3O_5P_3$	20.65	2.50	8.03	20.63	2.48	8.02
9c	$C_{10}H_{16}F_8N_3O_6P_3$	23.14	3.11	8.09	23.09	3.08	8.08
3d	$C_{12}H_9Cl_3F_8N_3O_3P_3$	24.24	1.53	7.07	24.22	1.52	7.03
4d	$C_{18}H_{14}Cl_2F_8N_3O_4P_3$	33.15	2.16	6.44	33.14	2.15	6.42
7d	$C_{24}H_{19}ClF_8N_3O_5P_3$	40.61	2.70	5.92	40.60	2.67	5.90
9d	$C_{30}H_{24}F_8N_3O_6P_3$	46.95	3.15	5.48	46.88	3.12	5.47

3.5.27. Sentezlenen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları

Tablo 3.6: 2a, 3a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	2a	3a
Kapalı formül	$C_6H_7Cl_3F_6N_3O_3P_3$	$C_6H_7Cl_3F_6N_3O_3P_3$
Formül ağırlığı	482.41	482.41
Sıcaklık(K)	120(2)	120(2)
Kristal sistemi	monoclinic	monoclinic
Uzay grubu	P 1 21 1	C 1 c 1
a(Å)	7.76460(10)	8.6100(4)
b(Å)	12.8687(2)	14.0284(4)
c (Å)	8.54690(10)	13.3930(7)
α (°)	90	90
β (°)	116.2410(10)	94.079
γ (°)	90	90
Hücre hacmi ($Å^3$)	765.997(18)	1613.57(12)
Z	2	4
Hücre yoğunluğu (mg/cm^3)	2.092	1.986
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.993	0.943
F(000)	476	952
Kristal boyutu (mm^3)	0.04 x 0.05 x 0.27	0.07 x 0.08 x 0.16
θ_{max} (°)	28.290	28.270
Alınan yansıma sayısı	13812	15864
Kullanılan yansıma sayısı	3819	3980
R_{int}	0.0313	0.0252
Parametre sayısı	218	218
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0214	0.0221
wR (bütün data)	0.0547	0.0565
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.351/-0.227	0.398/-0.235

Tablo 3.7: 4a, 5a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	4a	5a
Kapalı formül	$C_7H_{10}Cl_2F_6N_3O_4P_3$	$C_7H_{10}Cl_2F_6N_3O_4P_3$
Formül ağırlığı	477.99	477.99
Sıcaklık (K)	130(2)	130(2)
Kristal sistemi	monoclinic	monoclinic
Uzay grubu	P 1 21 1	P 1 21 1
a(Å)	7.8562(11)	7.8562(11)
b(Å)	12.7286(18)	12.7286(18)
c (Å)	8.6574(12)	8.6574(12)
α (°)	90	90
β (°)	111.409	111.409
γ (°)	90	90
Hücre hacmi ($Å^3$)	806.0(2)	806.0(2)
Z	2	2
Hücre yoğunluğu (mg/m^3)	1.970	1.970
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.787	0.787
F(000)	476	476
Kristal boyutu (mm^3)	0.12 x 0.17 x 0.20	0.12 x 0.17 x 0.20
θ_{max} (°)	28.360	28.360
Alınan yansıma sayısı	14404	14404
Kullanılan yansıma sayısı	4018	4018
R_{int}	0.0322	0.0322
Parametre sayısı	228	228
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0203	0.0203
wR (bütün data)	0.0539	0.0539
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.341/-0.295	0.341/-0.295

Tablo 3.8: 6a, 7a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	6a	7a
Kapalı formül	$C_7H_{10}Cl_2F_6N_3O_4P_3$	$C_8H_{13}ClF_6N_3O_5P_3$
Formül ağırlığı	477.99	473.57
Sıcaklık (K)	130(2) K	120(2)
Kristal sistemi	orthorhombic	monoclinic
Uzay grubu	P b c a	P 1 21/n 1
a(Å)	14.6768(14)	7.9206(7)
b(Å)	13.2608(14)	12.5912(12)
c (Å)	17.1259(18)	17.2780(16)
α (°)	90	90
β (°)	90	92.146(5)
γ (°)	90	90
Hücre hacmi ($Å^3$)	3333.1(6)	1721.9(3)
Z	8	4
Hücre yoğunluğu (Mg/m^3)	1.905	1.827
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.761	0.590
F(000)	1904	952
Kristal boyutu (mm^3)	0.14 x 0.22 x 0.36	0.05 x 0.11 x 0.19
θ_{max} (°)	28.390	28.260
Alınan yansıma sayısı	44234	29500
Kullanılan yansıma sayısı	4159	4258
R_{int}	0.0728	0.0345
Parametre sayısı	228	238
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0484	0.0382
wR (bütün data)	0.1383	0.1013
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.890/-1.273	1.302/-0.635

Tablo 3.9: 9a, 3c Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	9a	3c
Kapalı formül	$C_9H_{16}F_6N_3O_6P_3$	$C_7H_7Cl_3F_8N_3O_3P_3$
Formül ağırlığı	469.16	532.42
Sıcaklık (K)	130(2)	120(2)
Kristal sistemi	monoclinic	monoclinic
Uzay grubu	P 1 21 1	P 1 21/n 1
a(Å)	8.1912(8)	8.9174(8)
b(Å)	12.8636(12)	8.0071(7)
c (Å)	9.3727(9)	25.359(2)
α (°)	90	90°
β (°)	114.478(4)	96.467(4)°
γ (°)	90	90°
Hücre hacmi ($Å^3$)	898.82(15)	1799.2(3)
Z	2	4
Hücre yoğunluğu (mg/m^3)	1.734	1.966
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.424	0.871
F(000)	476	1048
Kristal boyutu (mm^3)	0.28 x 0.34 x 0.43	0.12 x 0.12 x 0.25
θ_{max} (°)	28.390	28.350
Alınan yansıma sayısı	15740	31095
Kullanılan yansıma sayısı	4477	4477
R_{int}	0.0330	0.0322
Parametre sayısı	248	245
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0221	0.0344
wR (bütün data)	0.0603	0.0884
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.365/-0.249	0.953/-0.327

Tablo 3.10: 4c, 7c Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	4c	7c
Kapalı formül	$C_8H_{10}Cl_2F_8N_3O_4P_3$	$C_9H_{13}ClF_8N_3O_5P_3$
Formül ağırlığı	528.00	523.58
Sıcaklık (K)	120(2)	120(2)
Kristal sistemi	triclinic	triclinic
Uzay grubu	P -1	P -1
a(Å)	9.354(2)	9.2665(16)
b(Å)	10.499(2)	10.899(2)
c (Å)	10.863(3)	10.973(2)
α (°)	103.714(9)°	103.989(9)°
β (°)	109.372(8)°	108.557(9)°
γ (°)	105.644(9)°	107.445(9)°
Hücre hacmi ($Å^3$)	904.4(4)	930.0(3)
Z	2	2
Hücre yoğunluğu (mg/m^3)	1.939	1.870
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.726	0.570
F(000)	524	524
Kristal boyutu (mm^3)	0.19 x 0.20 x 0.20	0.07 x 0.09 x 0.16
θ_{max} (°)	28.360	25.020
Alınan yansıma sayısı	31131	13327
Kullanılan yansıma sayısı	4511	3268
R_{int}	0.0382	0.0353
Parametre sayısı	295	265
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0272	0.0466
wR (bütün data)	0.0721	0.1130
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.449/-0.540	0.877 / -0.884

Tablo 3.11: 9c, 6b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	9c	6b
Kapalı formül	$C_{10}H_{16}F_8N_3O_6P_3$	$C_{17}H_{14}Cl_2F_6N_3O_4P_3$
Formül ağırlığı	519.17	602.12
Sıcaklık (K)	130(2)	120(2)
Kristal sistemi	monoclinic	orthorhombic
Uzay grubu	P 1 21/n 1	P b c a
a(Å)	14.8998(7)	14.6615(10)
b(Å)	6.4328(3)	13.2186(10)
c (Å)	20.6068(10)	24.3020(18)
α (°)	90°	90
β (°)	107.967(2)°	90
γ (°)	90°	90
Hücre hacmi ($Å^3$)	1878.79(15)	4709.8(6)
Z	4	8
Hücre yoğunluğu (mg/m^3)	1.835	1.698
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.430	0.558
F(000)	1048	2416
Kristal boyutu (mm^3)	0.14 x 0.16 x 0.19	0.12 x 0.13 x 0.14
θ_{max} (°)	27.100	28.290
Alınan yansıma sayısı	16140	42939
Kullanılan yansıma sayısı	4140	5841
R_{int}	0.0315	0.0530
Parametre sayısı	275	316
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0582	0.0551
wR (bütün data)	0.1556	0.1386
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	2.018/-0.691	0.806/-0.646

Tablo 3.12: 8b, 9b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	8b	9b
Kapalı formül	$C_{23}H_{19}ClF_6N_3O_5P_3$	$C_{29}H_{24}F_6N_3O_6P_3$
Formül ağırlığı	659.77	717.42
Sıcaklık (K)	130	130
Kristal sistemi	monoclinic	Triclinic
Uzay grubu	P 1 21/c 1	P -1
a(Å)	12.4349(13)	7.7232(12)
b(Å)	15.7774(18)	12.9285(18)
c (Å)	13.2892(15)	16.358(2)
α (°)	90	74.481(5)
β (°)	93.887(4)	84.199(6)
γ (°)	90	76.157(6)
Hücre hacmi ($Å^3$)	2601.2(5)	1526.9(4)
Z	4	2
Hücre yoğunluğu (mg/m^3)	1.685	1.560
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.417	0.280
F(000)	1336.0	732.0
Kristal boyutu (mm^3)	0.37 × 0.34 × 0.30	0.31 × 0.26 × 0.19
θ_{max} (°)	28.350	28.410
Alınan yansıma sayısı	44401	24420
Kullanılan yansıma sayısı	6494	7597
R_{int}	0.034	0.033
Parametre sayısı	370	424
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0266	0.0323
wR (bütün data)	0.0724	0.0866
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.42/-0.38	0.37/-0.44

Tablo 3.13: 7d Bileşiğine ait kristalografik veriler.

Bileşik	7d
Kapalı formül	$C_{24}H_{19}ClF_8N_3O_5P_3$
Formül ağırlığı	709.78
Sıcaklık (K)	138
Kristal sistemi	triclinic
Uzay grubu	P -1
a(Å)	8.8075(10)
b(Å)	12.7584(16)
c (Å)	13.7474(16)
α (°)	114.409(7)
β (°)	92.077(7)
γ (°)	96.838(7)
Hücre hacmi ($Å^3$)	1390.5(3)
Z	2
Hücre yoğunluğu (mg/m^3)	1.695
Absorpsiyon katsayısı (mm^{-1})	0.407
F(000)	716.0
Kristal boyutu (mm^3)	0.13 × 0.12 × 0.07
θ_{max} (°)	25.030
Alınan yansıma sayısı	20235
Kullanılan yansıma sayısı	4915
R_{int}	0.044
Parametre sayısı	397
R ($F^2>2\sigma F^2$)	0.0372
wR (bütün data)	0.0928
Δρmax / min ($eÅ^{-3}$)	0.60/−0.37

Tablo 3.14: 1a-4a Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	1a	2a	3a	4a
P1-N1	1.57	1.5888(17)	1.5879(16)	1.5851(14)
P1-N3	1.59	1.5753(17)	1.5726(17)	1.5697(15)
P2-N1	1.58	1.5855(17)	1.5825(17)	1.5819(14)
P2-N2	1.59	1.5764(16)	1.5700(18)	1.5726(15)
P3-N2	1.57	1.5927(16)	1.5812(18)	1.5922(15)
P3-N3	1.58	1.5777(17)	1.5887(16)	1.5899(15)
N1-P1-N3	119.7	118.71(9)	118.87(9)	119.20(7)
N1-P2-N2	118.4	119.11(8)	118.86(9)	119.28(7)
N2-P3-N3	118.8	117.19(9)	118.61(9)	116.92(8)
P1-N1-P2	119.0	118.06(10)	118.89(10)	118.02(9)
P2-N2-P3	119.9	120.86(10)	121.29(11)	120.89(8)
P1-N3-P3	120.6	122.28(10)	120.00(10)	121.16(9)

Tablo 3.15: 5a-7a ve 9a Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	5a	6a	7a	9a
P1-N1	1.5755(16)	1.576(2)	1.5796(19)	1.5878(12)
P1-N3	1.5756(17)	1.572(2)	1.574(2)	1.5807(13)
P2-N1	1.5865(16)	1.595(2)	1.5966(19)	1.5877(13)
P2-N2	1.5823(17)	1.577(2)	1.577(2)	1.5781(13)
P3-N2	1.5706(17)	1.575(2)	1.592(2)	1.5857(12)
P3-N3	1.5828(17)	1.589(2)	1.598(2)	1.5907(13)
N1-P1-N3	118.77(9)	119.21(12)	119.09(10)	117.23(7)
N1-P2-N2	117.14(9)	116.68(13)	116.91(10)	117.37(6)
N2-P3-N3	119.21(9)	118.83(12)	122.23(12)	117.33(7)
P1-N1-P2	120.95(10)	118.64(14)	117.57(12)	118.60(8)
P2-N2-P3	121.31(10)	121.43(14)	122.23(12)	121.57(8)
P1-N3-P3	119.98(10)	119.36(15)	121.86(12)	120.41(7)

Tablo 3.16: 1b, 3c, 4c, 7c ve 10c Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	1b	3c	4c	7c	10c
P1-N1	1.576	1.5820(17)	1.5827(13)	1.584(3)	1.583(3)
P1-N3	1.575	1.5787(18)	1.5702(15)	1.571(3)	1.581(3)
P2-N1	1.588	1.5763(17)	1.5864(13)	1.570(3)	1.586(3)
P2-N2	1.570	1.5729(17)	1.5687(13)	1.576(3)	1.582(3)
P3-N2	1.584	1.5832(17)	1.5890(13)	1.586(3)	1.586(3)
P3-N3	1.584	1.5759(17)	1.5767(14)	1.585(3)	1.582(3)
N1-P1-N3	119.1	116.74(9)	117.67(7)	118.75(15)	116.61(15)
N1-P2-N2	118.5	119.06(9)	118.88(7)	117.19(15)	117.50(15)
N2-P3-N3	118.2	118.90(9)	117.24(7)	116.83(15)	118.67(15)
P1-N1-P2	121.0	122.41(11)	121.21(8)	121.98(17)	122.53(18)
P2-N2-P3	121.8	120.31(10)	121.63(8)	122.98(18)	120.66(17)
P1-N3-P3	121.3	122.46(11)	123.15(9)	121.41(17)	121.81(18)

Tablo 3.17: 6b, 8b, 9b ve 7d bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	6b	8b	9b	7d
P1-N1	1.579(3)	1.5795(11)	1.5874(12)	1.576(2)
P1-N3	1.583(3)	1.5844(11)	1.5840(12)	1.595(2)
P2-N1	1.581(3)	1.5849(10)	1.5771(12)	1.568(2)
P2-N2	1.587(3)	1.5853(10)	1.5828(11)	1.588(2)
P3-N2	1.581(3)	1.5880(11)	1.5850(11)	1.572(2)
P3-N3	1.577(3)	1.5862(10)	1.5750(11)	1.566(2)
N1-P1-N3	117.31(14)	118.38(5)	117.11(6)	117.06(11)
N1-P2-N2	117.52(13)	116.96(6)	118.52(6)	117.21(11)
N2-P3-N3	118.51(14)	116.89(5)	117.57(6)	120.05(11)
P1-N1-P2	121.27(16)	119.75(6)	120.42(7)	123.70(14)
P2-N2-P3	117.89(15)	118.47(6)	119.63(7)	121.01(13)
P1-N3-P3	120.53(16)	120.66(7)	120.71(7)	120.86(13)

4. SONUÇLAR ve YORUMLAR

4.1. Floro-dioksi Ansa Yapılarının Reaksiyon Yollarının İncelenmesi

Sentez çalışmalarında her zaman tamamen substitüe ürünlerin oluşması istenmez. Amaca göre kısmi substitüe ürünlerin de elde edilmesi gerekebilir. Dolayısıyla siklofosfazenler gibi bir çok aktif P-halojen bağı içeren sistemlerde halojen atomlarının yer değiştirmede hangi sırayı izleyeceğinin önceden bilinmesi kimyasal, emek ve zaman kaybını önleyecektir ki bu da daha önce yapılmış mekanizma çalışmaları ile mümkün olacaktır.

Başlangıç maddesi olarak seçtiğimiz floro-dioksi ansa yapıları gelen nükleofiller ile yer değiştirebilecek dört tane aktif P-Cl bağına sahiptir. Dolayısıyla gelen grubun hem geminal hem de nongeminal pozisyonda yapıya bağlanma ihtimali vardır.

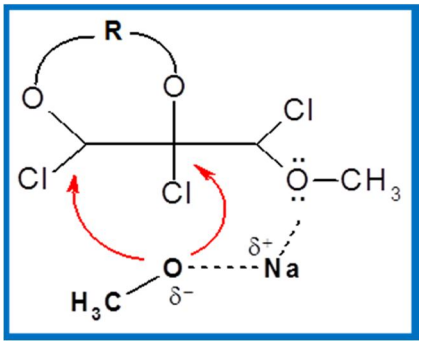
Bu tez çalışmasında;

İlk sübstitüsyon basamağında; gelen nükleofilin (MeO^- veya PhO^-) her defasında PCl_2 grubundaki klor atomlarından biri ile yer değiştirdiği belirlendi. Dolayısıyla PCl_2 grubundaki Cl atomlarının POCl gruplarındaki klor atomlarından daha aktif olduğu, başka bir deyişle de ansa halkası üzerinde bulunan flor atomlarının elektron çekiciliği sebebiyle ansa halkasına komşu Cl atomlarının yapıya daha kuvvetli tutunduğu anlaşıldı.

İkinci sübstitüsyon basamağında ise, fosfazen halkası üzerinde bağlı bulunan her iki grubun da (floro-dioksi ve metoksi / fenoksi grupları) gelen nükleofile etkisi söz konusudur. Bir taraftan, ansa halkasına komsu P-Cl bağlarının deaktive olması sebebiyle, gelen nükleofil yine aynı P atomuna [PCl(OR)] saldıracak ve geminal ürün oluşacaktır. Diğer yandan Na^+ katyon etkisi sebebiyle yapıda bağlı olan oksi grubunun, gelen ikinci nükleofili kendi tarafına yönlendirerek non-geminal *cis*- ürün oluşturma isteği vardır.

Ayrıca çalışmamızda, 1a ve 1b bileşiklerinin ikinci sübstitüsyon basamağındaki ürünleri incelendiğinde, 1a bileşiğinin MeOH ve PhOH ile olan reaksiyonlarından bis-geminal (4a, 4b), bis-nongeminal *cis* (6a, 6b), bis-nongeminal *trans*(5a, 5b) ürünleri oluşurken 1b bileşiğinin MeOH ve PhOH ile olan reaksiyonlarında

sadece bis-geminal (4c, 4d) ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir. Bu durum, ansa halkasına bağlı flor atomlarının sayısının artması ile ansa halkasına komşu P-Cl bağlarının daha kuvvetli hale gelmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.1: Na+ katyonunun cis yönlendirme etkisi.

Ayrıca reaksiyon karışımlarının ^{31}P NMR incelemeleri de ikinci sübstitüsyon basamağında geminal ve non-geminal *cis* ürünlerin oluşma yüzdelerinin fazla ve birbirine yakın olduğunu, non-geminal *trans* ürünün ise daha az oluştuğunu gösterdi.

4.2. Ansa Yapıları için Reaksiyon Mekanizmasının Belirlenmesi

Ansa halkasına komşu Cl atomlarından birinin MeO- ve PhO- grubu ile yer değiştirmesi sonucu elde edilen 5a, 6a, 7a, 7c, 6b, 8b ve 7d bileşiklerinin tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile yapıları incelendiğinde, bağlanan nükleofilin ansa halkasının konumunda bir değişikliğe neden olmadığı, ansa halkasının başlangıçta olduğu gibi hala cis konumunda olduğu belirlendi

Dolayısıyla 10 ve 11 üyeli florodioksi cis-ansa halkasına sahip siklotrifofazenlerin (1a ve 1b) nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sırasında [P(O-ansa)(Cl)] fosfor atomlarının konfigürasyonlarında duraklama olduğu ve reaksiyonun nadir görülen bir mekanizma çeşidi olan S_Ni mekanizması üzerinden yürüdüğü belirlendi.

KAYNAKLAR

Ainscough E. W., Brodie A. M., Davidson R. J., Moubaraki B., Murray K. S., Otter C. A., Waterland M. R., (2008), "Metal−Metal Communication in Copper(II) Complexes of Cyclotetraphosphazene Ligands", Inorganic Chemistry, 47 (20), 9182-9192.

Ainscough E. W., Brodie A. M., Derwahl, A., Kirk S., Otter C. A., (2007), "Conformationally Rigid Chelate Rings in Metal Complexes of Pyridyloxy-Substituted 2,2'-Dioxybiphenyl-Cyclotetra- and Cyclotriphosphazene Platforms", Inorganic Chemistry, 46 (23), 9841-9852.

Allen C. W., Brown D. E., Worley S. D., (2000), "Synthesis and spectroscopy of $N_3P_3X_5OCH{=}CH_2$ (X=Cl, F, OCH_3, OCH_2CF_3, $N(CH_3)_2$) and $N_3P_3X_4(OCH{=}CH_2)_2$ (X=Cl, $N(CH3)_2$). Correlations of ultraviolet photoelectron spectroscopy and nuclear magnetic resonance data to electronic and geometrical structure", Inorganic Chemistry, 39 (4), 810-814.

Asmafiliz N., Kılıç Z., Ozturk A., Hokelek T., Koc L. Y., Acik L., Kisa O., Albay A., Ustundag Z., Solak A. O., (2009), "Phosphorus−Nitrogen Compounds. 18. Syntheses, Stereogenic Properties, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Spirocyclic Mono- and Bisferrocenylphosphazene Derivatives", Inorganic Chemistry, 48 (21), 10102-10116.

Bahadur M., Allen C. W., Geiger W. E., Bridges A., (2002), "The synthesis and electrochemistry of the dicobalt hexacarbonyl complexes of phenylethy-nylcyclophosphazenes", Canadian Journal of Chemistry, 80 (11), 1393-1397.

Benson M.A., Zacchini S., Boomishankar R., Chan Y., Steiner A., (2007), "Alkylation and Acylation of Cyclotriphosphazenes", Inorganic Chemistry, 46 (17), 7097-7108.

Besli S., Coles S. J., Davarcı D., Davies D. B., Hursthouse M. B., Kılıç A., (2007), "Formation of spiro and ansa derivatives in the reaction of 2,2,3,3,4,4-hexafluoropentane-1,5-diol with cyclotriphosphazene: Comparison with 2,2,3,3-tetrafluorobutane-1,4-diol", Polyhedron, 26 (18), 5283-5292.

Beşli S., Coles S. J., Davarcı D., Davies D. B., Yuksel F., (2011), "Effect of chain length on the formation of intramolecular and intermolecular products: Reaction of diols with cyclotriphosphazene", Polyhedron, 30 (2), 329-339.

Beşli S., Coles S. J., Davies D. B., Eaton R. J., Kılıç A., Shaw R.A., (2006), "Competitive formation of spiro and ansa derivatives in the reactions of tetrafluorobutane-1,4-diol with hexachlorocyclotriphosphazene: A comparison with butane-1,4-diol", Polyhedron, 25 (4), 963-974.

Beşli S., Coles S. J., Davies D. B., Erkovan A. O., Hursthouse M. B., Kılıç, A., (2009), "Single-, double- and triple-bridged derivatives of cyclotriphosphazenes with an octafluorohexane-1,6-diol", Polyhedron, 28 (16), 3593-3599.

Besli S., Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hurtshouse M.B., İbişoğlu H., Kılıç A., Shaw R.A., (2004), "Retention of Configuration in the Nucleophilic Substitution Reactions of Some Nine-Membered Ansa Derivatives of Cyclotriphosphazatriene", Chemistry A European Journal, 10 (19), 4915-4920.

Besli S., Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hurtshouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., (2005), "Crystallographic Proof of Double Walden Inversion in Nuc-leophilic Substitution Reactions of Macrocyclic Cyclotriphosphazene Derivatives", European Journal of Inorganic Chemistry, 5, 959-966.

Bilge S., Demiriz S., Okumus A., Kilic Z., Tercan B., Hokelek T., Buyukgungor O., (2006), "Phosphorus−Nitrogen Compounds. Part 13. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic, Stereogenic, and Anisochronic Properties of Novel Spiro-Ansa-Spiro, Spiro-Bino-Spiro- and Spiro-Crypta Phosphazene Derivatives", Inorganic Chemistry, 45 (21), 8755-8767.

Boomishankar R., Ledger J., Guilbaud J. B., Campbell N. L., Bacsa J., Bonaraw, R., Khimyak Y. Z., Steiner K., (2007), "The N-donor stabilised cyclotriphosphazene hexacation $[P_3N_3(DMAP)_6]^{6+}$", Chemical Communications, 48, 5152-5154.

Boomıshankar R., Richards P. I., Gupta A. K., Steiner A., (2010), "Magnesium and Titanium Complexes of Polyanionic Phosphazenate Ligands", Organometallics, 29 (11), 2515-2520.

Brandt K., Porwolik I., Siwy M., Kupka T., Shaw R. A., Davies D.B., Hursthouse M. B., Sykara G. D., (1997), "Host-guest complex-dependent regioselectivity in substıtutıon-reactions of chlorocyclotriphosphazene-containing PNP-crowns with alkylenediamines", Journal of the American Chemical Society, 119 (5), 1143-1144.

Brandt K., Porwolik I., Siwy M., Kupka T., Shaw R. A., Davies D.B., Hursthouse M. B., Sykara G. D., (1997), "Thermodynamic vs Supramolecular effects in the regiocontrol of the formation of new cyclotriphosphazene-containing chiral ligands with 1,1'-binaphthyl unıts-spiro vs ansa sunstıtutıon at the N_3P_3 ring", Journal of the American Chemical Society, 119 (51), 12432-12440.

Brandt K., Porwolik-Czomperlik I., Siwy M., Kupka T., Shaw R. A., Ture S., Clayton A., Davies D. B., Hursthouse M. B., Sykara G. D., (1999), "A regioselective route to new polytopic receptors by diaminolysis of chlorocyclotriphosphazatriene-containing crown ethers", Journal of Organic Chemistry, 64 (20), 7299-7304.

Calichman M., Derecskei K. A., Allen C. W., (2007), "The Origin of Endocyclic Bond Length Variations in Disubstituted Cyclotriphosphazenes", Inorganic Chemistry, 46 (6), 2011-2016.

Carriedo G. A., Alonso F. J., Elipe P. G., Brillas E., Julia L., (2001), "Incorporation of Stable Organic Radicals into Cyclotriphosphazene: Preparation and

Characterization of Mono- and Diradical Adducts", Organic Letters, 3 (11), 1625-1628.

Carter K. R., Calichman M., Allen C. W., (2009), "Stereodirective Effects in Mixed Substituent Vinyloxycyclotriphosphazenes", Inorganic Chemistry, 48, 7476-7481.

Carter K. R., Calichman M., Allen C. W., (2009), ''Stereodirective Effects in Mixed Substituent Vinyloxycyclotriphosphazenes", Inorganic Chemistry, 48 (15), 7476-7481.

Chandrasekhar V., Andavan G. T. S., Azhakar R., Pandian B. M., (2008), "Cyclophosphazene-Supported Tetranuclear Copper Assembly Containing 15 Contiguous Inorganic Rings", Inorganic Chemistry, 47 (6), 1922-1944.

Chandrasekhar V., Krishnan V., (2002), "Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes", Advances Inorganic Chemistry, 53, 159-173.

Chandrasekhar V., Krishnan V., Steiner A., Bickley J. F., (2004), "Cyclotriphosphazene Hydrazides as Efficient Multisite Coordination Ligands. η3-fac-non-geminal-N_3 Coordination of spiro-$N_3P_3[O_2C_{12}H_8][N(Me)NH_2]_4$ (L) in L_2 $CoCl_3$ and $L_2M(NO_3)_2$ (M = Ni, Zn, Cd) ", Inorganic Chemistry, 43 (1), 166-172.

Chandrasekhar V., Murugesapandian B., (2009), "Phosphorus-Supported Ligands for the Assembly of Multimetal Architectures", American Chemical Society, 42 (8), 1047-1062.

Chandrasekhar V., Pandian B. M., Azhakar R., (2006), "Di- and Trinuclear Complexes Derived from Hexakis(2-pyridyloxy)cyclotriphosphazene. Unusual P−O Bond Cleavage in the Formation of $[\{(L'CuCl)_2(Co(NO_3)\}Cl]$ ($L'=N_3P_3(OC_5H_4N)_5(O)$) ", Inorganic Chemistry, 45 (9), 3510-3518.

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

Ilter E. E., Asmafiliz N., Kilic Z., Isiklan M., Hokelek T., Caylak N., Sahin E., (2007), "Phosphorus−Nitrogen Compounds. 14. Synthesis, Stereogenism, and Structural Investigations of Novel N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives", Inorganic Chemistry, 46 (23), 9931-9944.

Keshav K., Singh N., Elias A. J., (2010), "Synthesis and Reactions of Ethynylferrocene-Derived Fluoro- and Chlorocyclotriphosphazenes", Inorganic Chemistry, 49 (12), 5753-5765.

Kumar D., Singh N., Keshav K., Elias A. J., (2011), "Ring-Closing Metathesis Reactions of Terminal Alkene-Derived Cyclic Phosphazenes", Inorganic Chemistry, 50 (1), 250-260.

Kumar M. S., Gupta R. P., Elias A. J., (2008), "Synthesis and Selectivity in the Formation of Cyclophosphazene-Derived 1,3-Cyclohexadienes from Reactions of

RCpCo(COD) [R = MeOC(O)] with Alkynes and Alkenes", Inorganic Chemistry, 47 (8), 3433-3441.

Kumar M. S., Upreti S., Elias A. J., (2006), "Synthesis and Characterization of Novel Fluorophosphazene-Derived Cobaltacyclopentadienyl Metallacycles: Reagents for Assembly of Aryl-Bridged Fluorophosphazenes", Inorganic Chemistry, 45 (19), 7835-7842.

Muralidharan K., Omotowa B. A., Twamley B., Piekarski C., Shreeve J. M., (2005), "High energy density materials from azido cyclophosphazenes", Chemical Communications, 41, 5193-5195.

Nataro C., Myer C. N., Cleaver W. M., Allen C.W., (2001), "Synthesis and characterization of ferrocenylalcohol derivatives of hexachlorocyclotri-phosphazene. X-ray crystal structure of $N_3P_3Cl_5OCH_2CH_2C_5H_4FeCp$", Journal of Organometallic Chemistry, 637, 284-290.

Omotowa B. A., Phillips B. S., Zabinski J. S., Shreeve J. M., (2004), "Phosphazene-Based Ionic Liquids: Synthesis, Temperature-Dependent Viscosity, and Effect as Additives in Water Lubrication of Silicon Nitride Ceramics", Inorganic Chemistry, 43 (17), 5466-5471.

Richards P. I., Bickley J. F., Boomishankar R., Steiner A., (2008), "In situ recrystallisation of a coordination polymer with hemilabile linkers", Chemical Communications, 14, 1656-1658.

Richards P. I., Steiner A., (2004), "Cyclophosphazenes as Nodal Ligands in Coordination Polymers", Inorganic Chemistry, 43 (9), 2810-2817.

Richards P. I., Steiner A., (2005), "A Spirocyclic System Comprising Both Phosphazane and Phosphazene Rings", Inorganic Chemistry, 44 (2), 275-281.

ÖZGEÇMİŞ

Ceylan MUTLU 1989 yılında Bulgaristan/Haskova'da doğdu. 2007 yılında başladığı Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 2011 yılında tamamlayarak, aynı yıl yüksek lisans eğitimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalında başladı.