

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

**SPIRO KÖPRÜLÜ BİS SİKLOTRİFOSFAZEN**  
**BİLEŞİĞİ İLE DİOLLERİN REAKSİYONLARI**

**SEMİH DOĞAN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2015**

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

**SPIRO KÖPRÜLÜ BİS SİKLOTRİFOSFAZEN**  
**BİLEŞİĞİ İLE DİOLLERİN REAKSİYONLARI**

**SEMİH DOĞAN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. SERAP BEŞLİ**

**GEBZE**  
**2015**

**T.R.**  
**GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY**  
**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**THE REACTIONS OF SPIRO BRIDGED  
BIS CYCLOTRIPHOSHAZENE  
COMPOUND WITH DIOLS**

**SEMİH DOĞAN**  
**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR  
PROF. DR. SERAP BEŞLİ

**GEBZE**  
**2015**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24/06/2015 tarih ve 2015/39 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 21/07/2015 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Semih DOĞAN'ın tez çalışması KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

**JÜRİ**

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Serap BEŞLİ

*E. Beşli*

ÜYE

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Yasemin SÜZEN

*Y. Süzen*

**ONAY**

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

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Yeni tip siklofosfazen bileşiği olarak literatüre henüz kazandırılmış, kararlı ve rijit bir yapıya sahip *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiğinin (3) nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri ilk kez bu tez çalışması kapsamında incelendi.

Öncelikle, başlangıç bileşiği olarak kullanılacak *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiği (3) sentezlendi. Bu amaçla heksaklorosiklotrifosfazen (1), heksilamin ile etkileştirildi ve 2-heksilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen (2) bileşiği elde edildi. Bileşik 2'nin NaH varlığındaki de-protonasyon reaksiyonu bileşik 3'ü verdi.

THF içerisinde ve NaH varlığında bileşik 3'ün 1,2-etandiol ile farklı mol oranlarındaki (1:0.7, 1:2 ve 1:3.5) reaksiyonlarından beş farklı ürün [mono-spiro (5a), *trans* ve *cis* di-spiro (7a), (9a), *ipsilateral* di-spiro (8a) ve tetra-spiro (10a)] elde edilirken, 1,3-propandiol ile olan reaksiyonlarından (1:0.7, 1:2 ve 1:4) dört farklı ürün [açık zincir (4b), mono-spiro (5b), ansa köprülü (6b) ve tetra-spiro (10b)] izole edildi. *Trans* ve *cis* di-spiro 1,3-propandioksi türevi bileşikler (7b), (9b) ise öncelikle mono-spiro siklotrifosfazenin bileşiğinin sentezlenmesi, yapıya bir mol heksil amin bağlanması ve ardından deprotonasyon işleminin gerçekleştirilmesi suretiyle elde edildi. Ürünlerin yapıları element analizi, kütle spektrometresi, <sup>1</sup>H ve <sup>31</sup>P NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı çalışmalarından elde edilen veriler ile belirlendi.

Yapılan çalışmalar, bileşik 3'ün siklofosfazenlerin temel bileşiği olan heksaklorosiklotrifosfazen (1) gibi birçok bileşiğin sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanılabileceğini gösterdi. Ayrıca, elde edilecek benzer bileşiklerin yapı aydınlatma çalışmalarına rehber olacak ilginç NMR spektrumları elde edildi.

**Anahtar Kelimeler: Siklotrifosfazen, Kristal Yapı, Spiro, Köprülü, 1,2-etandiol, 1,3-propandiol.**

## SUMMARY

The nucleophilic substitution reactions of *N,N*-spiro bridged octachlorobiscyclotriphosphazene compound (3) that have just been gained on literature as new type cyclophosphazenes were investigated for the first time in this thesis.

Firstly, *N,N*-spiro bridged octachlorobiscyclotriphosphazene compound (3), which will be used as starting material, was synthesized. In this aim, hexachlorocyclotriphosphazene (1) was reacted with hexylamine and 2-Hexylamino-2,4,4,6,6-pentachlorocyclotriphosphazene compound (2) was obtained. The deprotonation reaction in presence of NaH of compound 2 gave compound 3.

Whereas the reactions of the compound 3 with the 1,2-ethanediol in THF solution in three stoichiometries (1:0.7, 1:2 and 1:3.5) produced five products [mono-spiro (5a), *trans* and *cis* di-spiro (7a), (9a), *ipsilateral* di-spiro (8a) and tetra-spiro (10a)], four different product [open dangler (4b), mono-spiro (5b), ansa bridged (6b) and tetra-spiro (10b)] were isolated from the reactions of 1,3-propanediol (1:0.7, 1:2 and 1:4). *Trans* and *cis* di-spiro 1,3-propanedioxy derivatives (7b), (9b) were obtained by the firstly synthesising of the mono-spiro cyclotriphosphazene compound, connecting one mole hexylamine on structure and then performing the process of deprotonation. The structures of products have been determined by elemental analysis, mass spectrometry,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and by X-ray crystallography.

In these studies proved that compound 3 can be used as starting compound in the synthesis of the new compounds similarly hexachlorocyclotriphosphazene (1) that is fundamental compound of cyclophosphazenes. In addition some interesting NMR spectra that can be helped to determine similar compound's structures are obtained.

**Key Words: Cyclotriphosphazene, Crystal structure, Spiro, Bridged, 1,2-ethanediol, 1,3-propanediol.**

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusu olarak bu konuyu öneren, akademik yaşama yönelmemde bana öncülük eden, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Serap BEŞLİ'ye saygı ve Őukranlarımı sunarak kendisine teşekkürü borç bilirim.

Manevi desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim Anorganik Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma ve değerli çalışma arkadaşlarıma, yoğun çalışmalarım sırasında bana her türlü manevi desteği veren, büyük anlayış ve sabır gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeşime Őukranlarımı sunarım.

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen 113Z304 numaralı TÜBİTAK Projesine teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Deprotonasyon Reaksiyonları	3
2.1.1. Organik Bileşiklerde Deprotonasyon Reaksiyonları	3
2.1.2. Siklofosfazenlerin Deprotonasyon Reaksiyonları	5
2.2. <i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in	16
Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	
3. MATERYAL ve YÖNTEM	18
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	18
3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	19
3.3. Genel İşlemler	20
3.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması	20
3.3.2. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	20
3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması	20
3.4. Deneysel Çalışmalar	21
3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) (1) ile Hekzilamin'in	21
Reaksiyonu	
3.4.2. 2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen'in (2)	22
NaH ile 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu	
3.4.3. <i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3)	23
1,2-etandiol ile 1:0.7 Mol Oranında Reaksiyonu	



3.4.4. <i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu	24
3.4.5. <i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:3.5 Mol Oranında Reaksiyonu	25
3.4.6. <i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandiol ile 1:0.7 Mol Oranında Reaksiyonu	26
3.4.7. <i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandiol ile 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu	27
3.4.8. <i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandiol ile 1:4 Mol Oranında Reaksiyonu	28
3.4.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in (1) 1,3-Propandiol ile Reaksiyonu	29
3.4.10. $N_3P_3Cl_4$ -spiro-[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O] (4) Bileşiğinin Hekzilamin ile Reaksiyonu	30
3.4.11. $N_3P_3Cl_3$ -spiro-[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O][NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ] (5) Bileşiğinin NaH ile Reaksiyonu	31
3.5. Bulgular	32
3.5.1. Bileşik 2'nin Yapı Analizi	32
3.5.2. Bileşik 3'ün Yapı Analizi	35
3.5.3. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi	38
3.5.4. Bileşik 7a'nın Yapı Analizi	41
3.5.5. Bileşik 8a'nın Yapı Analizi	45
3.5.6. Bileşik 9a'nın Yapı Analizi	49
3.5.7. Bileşik 10a'nın Yapı Analizi	53
3.5.8. Bileşik 4b'nin Yapı Analizi	56
3.5.9. Bileşik 5b'nin Yapı Analizi	60
3.5.10. Bileşik 6b'nin Yapı Analizi	64
3.5.11. Bileşik 1c'nin Olası Yapı Analizi	68
3.5.12. Bileşik 2c'nin Olası Yapı Analizi	72
3.5.13. Bileşik 10b'nin Yapı Analizi	75
3.5.14. Bileşik 4'ün Yapı Analizi	78
3.5.15. Bileşik 5'in Yapı Analizi	79
3.5.16. Bileşik 7b'nin Yapı Analizi	83

3.5.17. Bileşik 9b'nin Yapı Analizi	86
3.5.18. Tez Çalışmasında Sentezlenen Bileşikler	90
3.5.19. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları	92
3.5.20. Sentezlenen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları	93
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	101
KAYNAKLAR	104
ÖZGEÇMİŞ	106
EKLER	107

# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
Å	: Ångström
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	: Kimyasal Kayma
α	: Fonksiyonel Grubun Bağlı Olduğu İlk Atom
<sup>1</sup> H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
<sup>31</sup> P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
Bu <sup>n</sup> Li	: n-bütil lityum
Cy	: Siklohekzil
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero Kloroform
DCM	: Diklorometan
D <sub>2</sub> O	: Dötero Su
E.N	: Erime Noktası
ESI-MS	: Elektronsprey İyonlaşma Kütle Spektrometresi
Hz	: Hertz
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	: Fosforik Asit
j	: Eşleşme Sabiti
KH	: Potasyum Hidrür
K	: Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spektrometresi
M <sub>w</sub>	: Molekül Ağırlığı
M <sup>+</sup>	: Moleküler İyon
mmol	: Milimol
NaH	: Sodyum Hidrür
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TMS	: Tetrametilsilan
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>	
1.1:	Fosfazen bileşiklerinin sınıflandırılması.	1
2.1:	1 Radikalinde C-C bağının kırılması, 2 radikalinde C-H bağının kırılması.	4
2.2:	3 ve 4 radikalinde C-H deprotonasyonu.	4
2.3:	Enantioseçici deprotonasyon reaksiyonu.	5
2.4:	Bu <sup>n</sup> Li varlığında (CyNH) <sub>6</sub> P <sub>3</sub> N <sub>3</sub> bileşiğinin deprotonlanması.	6
2.5:	[(Me)(Ph)PN] <sub>3</sub> 'ün <i>trans</i> ve <i>cis</i> izomerleri.	6
2.6:	<i>trans</i> -Et <sub>3</sub> Ph <sub>3</sub> P <sub>3</sub> N <sub>3</sub> 'ün deprotonasyon-sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilişi.	7
2.7:	<i>cis</i> -Et <sub>3</sub> Ph <sub>3</sub> P <sub>3</sub> N <sub>3</sub> 'ün deprotonasyon-sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilişi.	7
2.8:	XII bileşiğinin PCl <sub>3</sub> ile reaksiyonu.	8
2.9:	XIII numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapısı.	8
2.10:	XIV numaralı bileşiğinin elde edilişi.	9
2.11:	Amfiprotik özellik gösteren hekzaaminosiklofosfazenin lityum klorür kompleksi.	10
2.12:	XV bileşiğinin 2 mol Bu <sup>n</sup> Li ve THF ile etkileştirilmesi.	11
2.13:	XVIII numaralı asimetrik köprülü siklotrifosfazen bileşiğinin elde edilişi.	12
2.14:	XIX bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.	12
2.15:	XXII bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.	13
2.16:	Proton koparılması-klor ayrılması mekanizması.	13
2.17:	<i>t</i> -bütilaminosiklotrifosfazenin NaH ile deprotonasyon reaksiyonu.	14
2.18:	Tetramer bileşiğine çeşitli amin gruplarının bağlanması.	15
2.19:	Mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin deprotonasyon reaksiyonları.	15
2.20:	<i>t</i> -bütilaminoheptaklorosiklotetrafosfazen bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.	16
2.21:	<i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazenin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	16

2.22:	Bileşik 3'ün tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.	17
3.1:	Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) (1) ile heksilaminin reaksiyonu.	21
3.2:	2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen'in (2) NaH ile 1:1 mol oranında reaksiyonu.	22
3.3:	<i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3) 1,2-etandiol ile 1:0.7 mol oranında reaksiyonu.	23
3.4:	<i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3) 1,2-etandiol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu.	24
3.5:	<i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3) 1,2-etandiol ile 1:3.5 mol oranında reaksiyonu.	25
3.6:	<i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3) 1,3-propandiol ile 1:0.7 mol oranında reaksiyonu.	26
3.7:	<i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3) 1,3-propandiol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu.	27
3.8:	<i>N,N</i> -Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'nin (3) 1,3-propandiol ile 1:4 Mol Oranında Reaksiyonu.	28
3.9:	Hekzaklorosiklotrifosfazen'in (1) 1,3-propandiol ile reaksiyonu.	29
3.10:	$N_3P_3Cl_4$ -spiro-[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O] (4) bileşiğinin heksilamin ile reaksiyonu.	30
3.11:	$N_3P_3Cl_3$ -spiro-[O(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O][NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> ] (5) bileşiğinin NaH ile reaksiyonu.	31
3.12:	2 Bileşiğinin yapısı.	32
3.13:	2 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	32
3.14:	2 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	33
3.15:	2 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	34
3.16:	2 Bileşiğinin kütle spektrumu.	34
3.17:	3 Bileşiğinin yapısı.	35
3.18:	3 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	35
3.19:	3 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu	36
3.20:	3 Bileşiğinin kütle spektrumu.	37
3.21:	3 Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	37
3.22:	5a Bileşiğinin yapısı.	38

3.23:	5a Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	38
3.24:	5a Bileşığının proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	39
3.25:	5a Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	40
3.26:	5a Bileşığının kütle spektrumu.	40
3.27:	5a Bileşığının X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	41
3.28:	7a Bileşığının yapısı.	41
3.29:	7a Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	42
3.30:	7a Bileşığının proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	43
3.31:	7a Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	44
3.32:	7a Bileşığının kütle spektrumu.	44
3.33:	7a Bileşığının X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	45
3.34:	8a Bileşığının yapısı.	45
3.35:	8a Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	46
3.36:	8a Bileşığının proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	47
3.37:	8a Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	48
3.38:	8a Bileşığının kütle spektrumu.	48
3.39:	8a Bileşığının X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	49
3.40:	9a Bileşığının yapısı.	49
3.41:	9a Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	50
3.42:	9a Bileşığının proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	51
3.43:	9a Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	52
3.44:	9a Bileşığının kütle spektrumu.	52
3.45:	9a Bileşığının X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	53
3.46:	10a Bileşığının yapısı.	53
3.47:	10a Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	54
3.48:	10a Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	55
3.49:	10a Bileşığının kütle spektrumu.	55
3.50:	10a Bileşığının X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	56
3.51:	4b Bileşığının yapısı.	56
3.52:	4b Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	57
3.53:	4b Bileşığının proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	58
3.54:	4b Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	59
3.55:	4b Bileşığının kütle spektrumu.	60

3.56:	5b Bileşiminin yapısı.	60
3.57:	5b Bileşiminin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	61
3.58:	5b Bileşiminin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	62
3.59:	5b Bileşiminin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	63
3.60:	5b Bileşiminin kütle spektrumu.	63
3.61:	5b Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	64
3.62:	6b Bileşiminin yapısı.	64
3.63:	6b Bileşiminin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	65
3.64:	6b Bileşiminin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	66
3.65:	6b Bileşiminin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	67
3.66:	6b Bileşiminin kütle spektrumu.	67
3.67:	6b Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	68
3.68:	1c Bileşiminin olası yapısı.	68
3.69:	1c Bileşiminin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	69
3.70:	1c Bileşiminin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	70
3.71:	1c Bileşiminin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	71
3.72:	1c Bileşiminin kütle spektrumu.	71
3.73:	2c Bileşiminin olası yapıları.	72
3.74:	2c Bileşiminin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	72
3.75:	2c Bileşiminin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	73
3.76:	2c Bileşiminin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	74
3.77:	2c Bileşiminin kütle spektrumu.	74
3.78:	10b Bileşiminin yapısı.	75
3.79:	10b Bileşiminin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	75
3.80:	10b Bileşiminin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	76
3.81:	10b Bileşiminin kütle spektrumu.	77
3.82:	10b Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	77
3.83:	4 Bileşiminin yapısı.	78
3.84:	4 Bileşiminin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	78
3.85:	4 Bileşiminin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	79
3.86:	5 Bileşiminin yapısı.	79
3.87:	5 Bileşiminin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	80
3.88:	5 Bileşiminin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	81

3.89:	5 Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	82
3.90:	5 Bileşığının kütle spektrumu.	82
3.91:	7b Bileşığının yapısı.	83
3.92:	7b Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	83
3.93:	7b Bileşığının proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	84
3.94:	7b Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	85
3.95:	7b Bileşığının kütle spektrumu.	85
3.96:	7b Bileşığının X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	86
3.97:	9b Bileşığının yapısı.	86
3.98:	9b Bileşığının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	87
3.99:	9b Bileşığının proton ile eşleşmiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	88
3.100:	9b Bileşığının fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup> H NMR spektrumu.	89
3.101:	9b Bileşığının kütle spektrumu.	89
4.1:	Bileşik 3'ün 1,2-etandiol ile 1:2 oranındaki reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup> P NMR spektrumu.	102



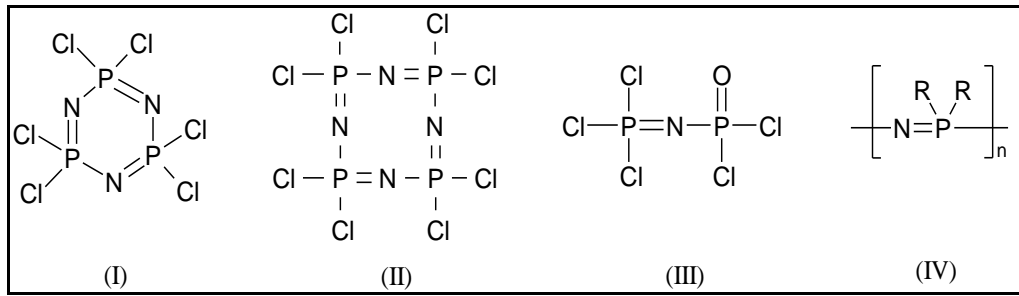
# TABLolar DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	18
3.2: Laboratuvar işlemlerinde ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	19
3.3: Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.	90
3.4: Sentezlenen bileşiklere ait element analiz verileri.	92
3.5: 3, 5a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	93
3.6: 7a, 8a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	94
3.7: 9a, 10a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	95
3.8: 5b, 6b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	96
3.9: 10b, 7b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.	97
3.10: 3-8a Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.	98
3.11: 9a, 10a ve 5b Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.	99
3.12: 6b, 10b ve 7b Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.	100

# 1. GİRİŞ

–N=PX<sub>2</sub>– birimi içeren ve bu birimin molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşiği içine alan fosfazenler, 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.

Ancak halkalı fosfazenler, fosfazen bileşikleri içerisinde ayrı bir yere ve öneme sahiptirler. Çünkü,

- i) Aktif fosfor-halojen bağları sayesinde çeşitli gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vererek farklı fosfazen bileşikleri oluşturmakta ve bağlanan inorganik, organik ya da organometalik gruba göre de farklı özelliklere sahip olabilmektedirler [Allen, 1991], [Allcock, 1972].
- ii) Bilinen inorganik polimerlerin en geniş sınıfı olan yüksek molekül ağırlıklı polifosfazenlerin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadırlar.
- iii) Geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır [Chandrasekhar, 2001].

Dolayısıyla fosfazen bileşikleri, son yıllarda hem bilimsel çalışmalarda hem de teknolojinin ihtiyaç duyduğu ileri teknoloji malzemelerinin hazırlanmasında önemli yer tutmaktadır.

P-NHR yan grubuna sahip halkalı fosfazenlerin deprotonasyon reaksiyonları ile yeni tip siklofosfazen bileşiklerinin hazırlanması yöntemi literatüre yeni kazandırılmıştır. Bu yöntemle elde edilen bileşiklerden biri olan *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiği kararlı ve rijit bir yapıya sahiptir ve sekiz tane aktif P-Cl bağı içerir. Daha büyük moleküllerin sentezinde başlangıç bileşiği olarak kullanılma potansiyeline sahip bu bileşiğin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarının incelenmesi siklofosfazen kimyası için yeni bir alandır.

Tez kapsamında *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiğinin 1,2-etandiol ve 1,3-propandiol ile farklı mol oranlarında reaksiyonları incelendi. Oluşan ürünler uygun ayırma ve saflaştırma yöntemleri kullanılarak izole edildi ve yapıları aydınlatıldı.

*N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazenin (3) 1,2-etandiol ile 1:0.7, 1:2 ve 1:3.5 mol oranlarındaki NaH ile reaksiyonlarından mono-spiro (5a), *trans*, *ipsilateral*, *cis* di-spiro (7a), (8a), (9a) ve tetra-spiro (10a) türevi ürünler elde edilirken, *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazenin (3) 1,3-propandiol ile 1:0.7, 1:2, 1:4 mol oranlarındaki NaH ile reaksiyonlarından açık zincir (4b), mono-spiro (5b), ansa köprülü (6b) ve tetra-spiro (10b) türevi bileşikler elde edildi. 1,3-propandiol türevi *cis* ve *trans* di-spiro türevi ürünlerin eldesinde ise farklı bir yol izlendi. Bu yöntemde siklotrifosfazen bileşiği önce 1,3-propandiol ile etkileştirildi ve mono-spiro ürün (4) elde edildi. Mono-spiro ürün hegzilamin ile reaksiyona sokularak mono-spiro propandioksi mono hegzilaminotriklorosiklotrifosfazen bileşiği (5) sentezlendi. Bileşiğin deprotonasyon reaksiyonu sonucu *trans* ve *cis* di-spiro (7b), (9b) türevler izole edildi.

Tez kapsamında elde etmiş olduğumuz yeni tip fosfazen bileşiklerinin sentezi, ayırma ve saflaştırma işlemleri, yapı belirleme çalışmaları Gebze Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları'nda yapıldı. GTÜ Laboratuvarları'nda tez kapsamında kullanılan cihazlar şunlardır: <sup>1</sup>H ve <sup>31</sup>P NMR Spektroskopisi, Kütle Spektrometresi, Polarize Mikroskop, Tek Kristal X-Işını Cihazı, Erime Noktası Tayin Cihazı ve diğer laboratuvar araç ve gereçleridir.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1. Deprotonasyon Reaksiyonları

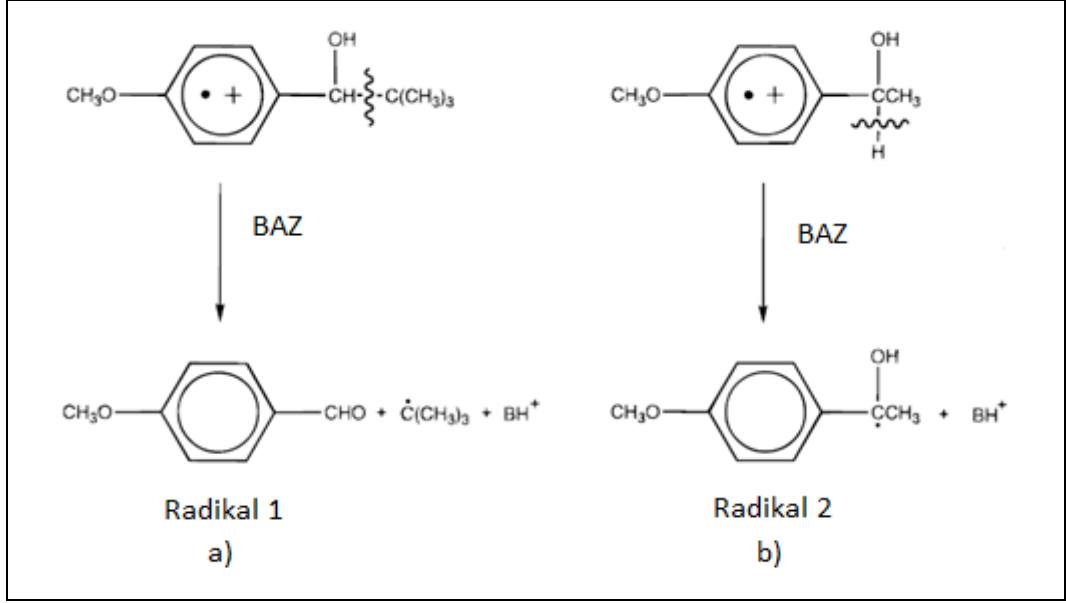
Herhangi bir molekülden baz varlığında proton ( $H^+$ ) çıkarılması olayı deprotonasyon olarak tanımlanır. Proton ayrılması ile molekül üzerindeki pozitif yük azalır, negatif yük artar. Deprotonasyon reaksiyonu, proton içeren bir bazın molekülden elektronlarını alması veya molekülün elektronlarını vermesiyle meydana gelir. Hidrürler güçlü deprotonlama reaktifleridir ve yaygın olarak NaH ve KH kullanılır.

#### 2.1.1. Organik Bileşiklerde Deprotonasyon Reaksiyonları

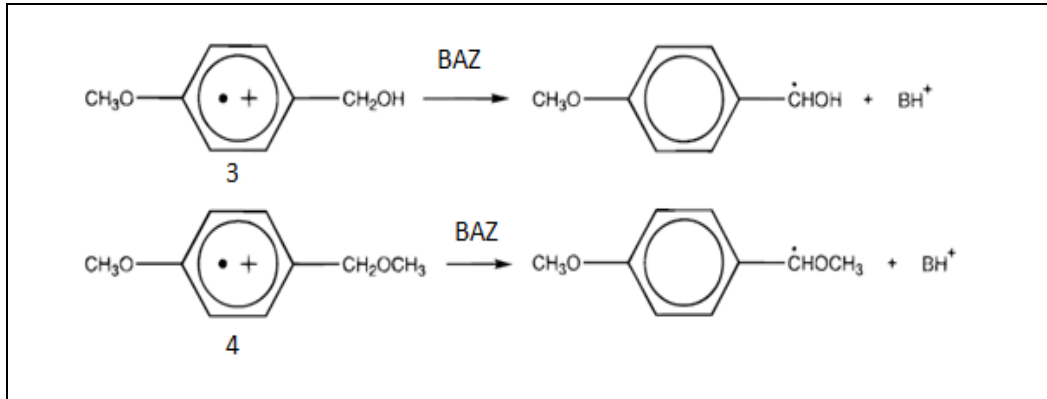
Deprotonasyon reaksiyonları organik kimyada iyi bilinir ve pek çok organik bileşik bu yolla sentezlenir.

Katyonik karbon radikallerinin deprotonasyon reaksiyonları kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal ve enzimatik yolla olabilir.

Katyonik karbon radikallerinin baz varlığında deprotonasyon reaksiyonları oldukça ilgi çekicidir. Şekil 2.1 ve Şekil 2.2'de verilmiştir. Sulu çözelti içinde hidroksil iyonunun,  $\alpha$ -OH grubunun alkil-aromatik radikal katyondaki C-C bağı ve C-H bağının kırılmasına yani deprotonlanmasına yardımcı olduğu saptanmıştır.



Şekil 2.1: a) 1 Radikalinde C-C bağının kırılması, b) 2 Radikalinde C-H bağının kırılması.

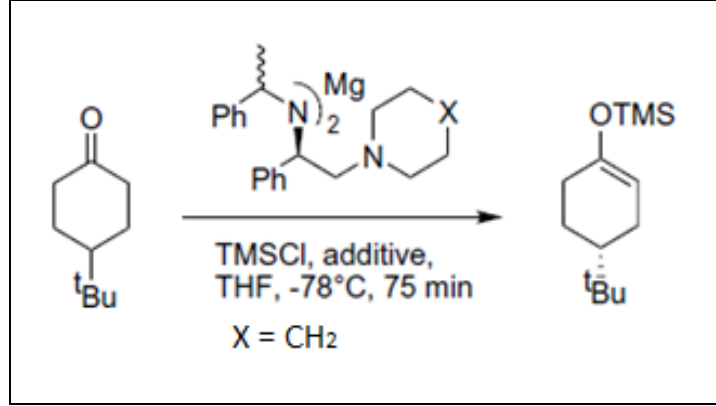


Şekil 2.2: 3 ve 4 radikalinde C-H deprotonasyonu.

Deprotonasyon reaksiyonunun ilk basamağında OH grubu deprotonlanır ve radikal zwitter iyonun oluşmasına yol açar. İkinci basamakta radikal zwitter iyon benziloksi radikaline dönüşerek yapıda molekül içi elektron transferi gerçekleşir (Şekil 2.1). Yapılan bu çalışmada, radikalik 4-metoksibenzil alkol ve 4-metoksibenzilmetileter katyonlarının da hidroksil iyonu varlığında C-H deprotonasyonu Şekil 2.2’de gösterilmiştir [Bacocchi et al., 1997].

Enrico Bacocchi’nin bu konu üzerine yaptığı diğer çalışmasında 2,3,4-metoksibenzil alkol radikal katyonları ile  $\alpha$ -metil türevleri kullanılarak asidik ve bazik reaksiyon koşullarındaki deprotonasyon reaksiyonları karşılaştırılmıştır [Bacocchi et al., 2003].

Başka bir çalışmada da Mg-bisamit kullanılarak 4-ter-bütil sikloheksanonun enantio seçici deprotonasyon reaksiyonu incelenmiştir ve yüksek seçicilik gösterdiği sonucuna varılmıştır [Bassindale et al., 2004].



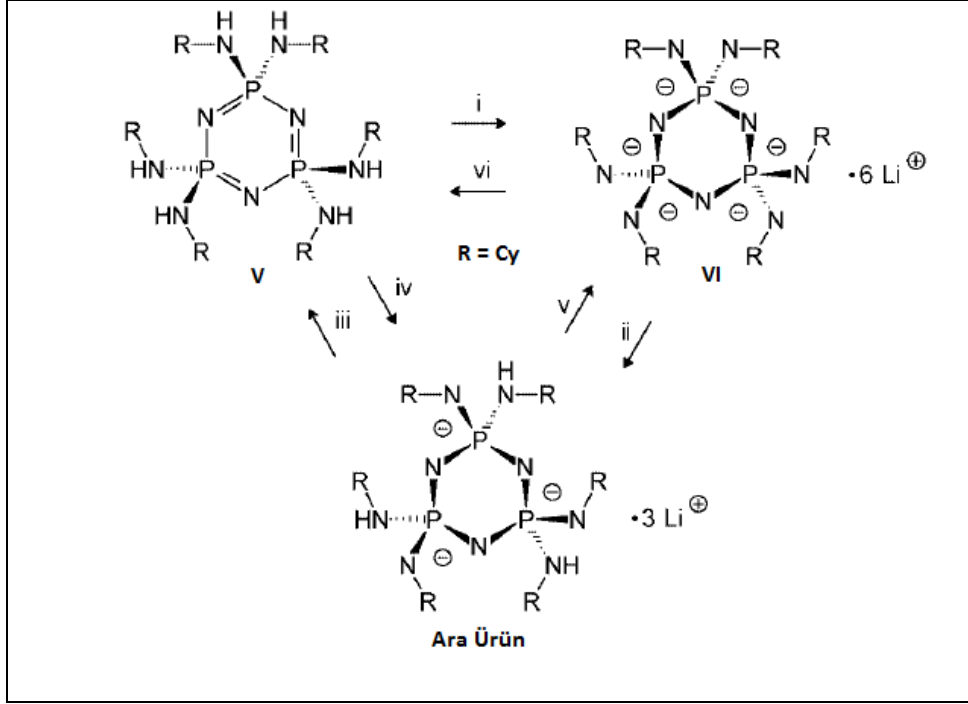
Şekil 2.3: Enantioseçici deprotonasyon reaksiyonu.

Literatürde tersiyer amin katyon radikallerinin deprotonasyon reaksiyonları ile ilgili çalışmalar da mevcuttur [Neubecker et al., 1979].

### 2.1.2. Siklofosfazenlerin Deprotonasyon Reaksiyonları

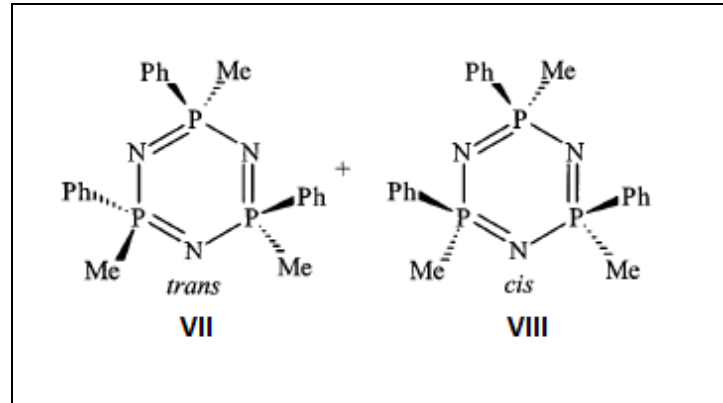
Alkan ve amin grubunun deprotonasyon reaksiyonları organik ve organometalik kimyada önemli bir tutmaktadır. Fakat heterosiklik inorganik halka sistemlerinin önemli bir sınıfı olan siklofosfazen kimyasında, deprotonasyon reaksiyonları ile ilgili çalışmalar 2000’li yılların başında başlanmıştır.

2000 yılında Alexander Steiner’in yapmış olduğu bir çalışmada, heksaprotik siklotrifosfazen bileşiği (CyNH)<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub> (V) polar olmayan aprotik bir çözücünde *n*-bütil lityum (Bu<sup>n</sup>Li) ile etkileştirilmiş ve hekzaanyonik lityum siklotrifosfazenat [(CyN)<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>]<sup>6-</sup> (VI) lityum tuzları elde edilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: Bu<sup>n</sup>Li varlığında (CyNH)<sub>6</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub> bileşiğinin deprotonlanması.

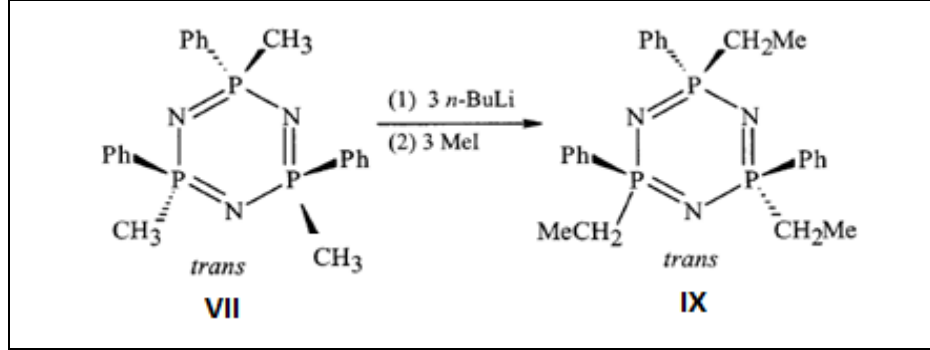
Hekzaprotik siklotrifosfazenler ve hekzaanyonik siklotrifosfazenatlar arasındaki protonasyon-deprotonasyon reaksiyonlarının trianyonik ara ürünler üzerinden yürüdüğü, yapılan X ışını kırınımı analizi ve <sup>31</sup>P NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir [Steiner et al., 2000].



Şekil 2.5: [(Me)(Ph)PN]<sub>3</sub>'ün *trans* ve *cis* izomerleri.

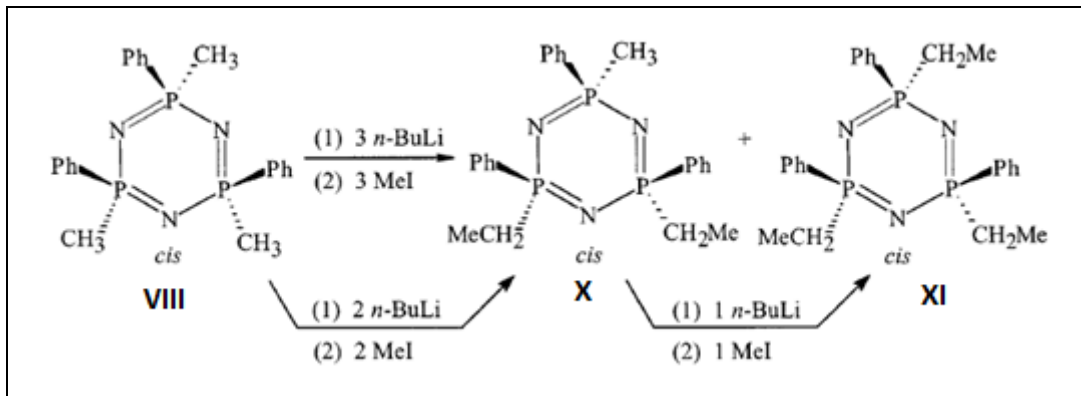
Nongeminal *trans* (VII) ve *cis* (VIII) trimetiltrifenilsiklotrifosfazen [(Me)(Ph)P=N]<sub>3</sub> bileşiklerinin deprotonasyon-sübstitüsyon reaksiyonları THF içerisinde *n*-BuLi bazıyla -78 °C'de gerçekleştirilmiştir.

*Trans* izomer öncelikle 1:3 oranında *n*-BuLi ile etkileştirilmiş ve akabinde küçük elektrofil olan MeI reaksiyona sokulmuştur. Yapıya üç metil grubunun da bağlandığı <sup>31</sup>P NMR çalışmaları ile gösterilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: *trans*-Et<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>'ün deprotonasyon-sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilişi.

*Cis* izomerin, *trans* izomere benzer şekilde 1:3 oranında *n*-BuLi ve MeI ile reaksiyonları incelenmiş ancak daha karmaşık ürün çeşitliliği ile karşılaşmıştır. Hem disübstitüe (X) hem de trisübstitüe (XI) siklofosfazen bileşikleri yaklaşık olarak 50:50 oranında oluşmuştur. Daha sonra *cis* izomer 1:3.5 oranında *n*-BuLi ve MeI ile etkileştirilmiş, bu defa disübstitüe/trisübstitüe oranı 20:80 olarak belirlenmiştir [Neilson et al., 2002].

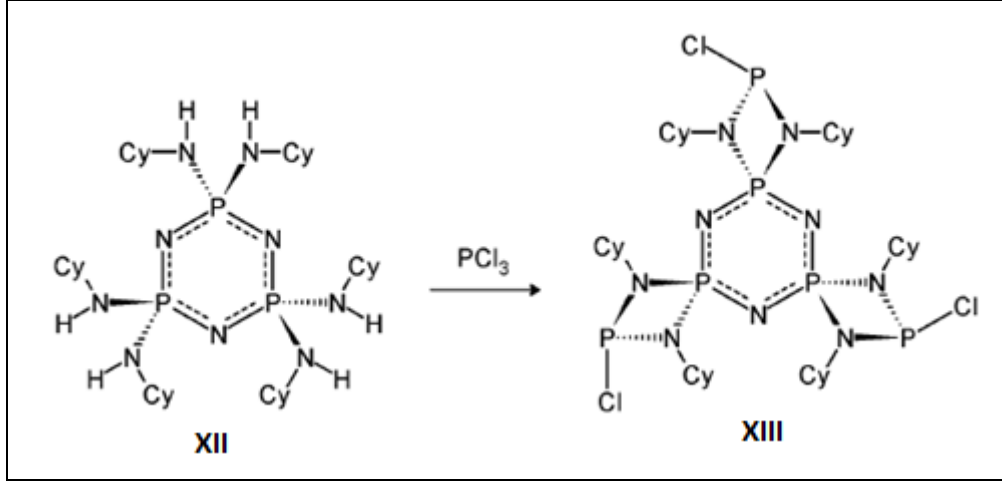


Şekil 2.7: *cis*-Et<sub>3</sub>Ph<sub>3</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>'ün deprotonasyon-sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilişi.

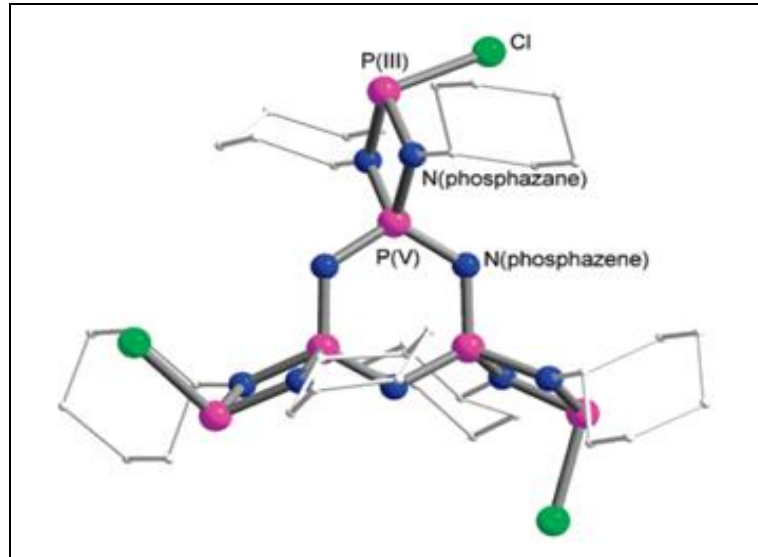


A.Steiner'in hem fosfazan hem de fosfazen halkası içeren spiro siklik sistemlerin oluşturulmasına dair çalışmaları vardır.

Hekzakis(sikloheksilamino) siklotrifosfazenin  $[\text{NP}(\text{CyNH})_2]_3$  (XII)  $\text{PCl}_3$  ile etkileştirilmesi sonucu üç tane 4-üyelü fosfazan halkası ve merkezinde 6-üyelü bir fosfazen halkası içeren  $[\text{NP}(\text{CyN})_2\text{PCl}]_3$  (XIII) bileşiği elde edilmiştir. Bileşik hem fosfazan hem de fosfazen halkası içermesi sebebiyle ilginçtir.

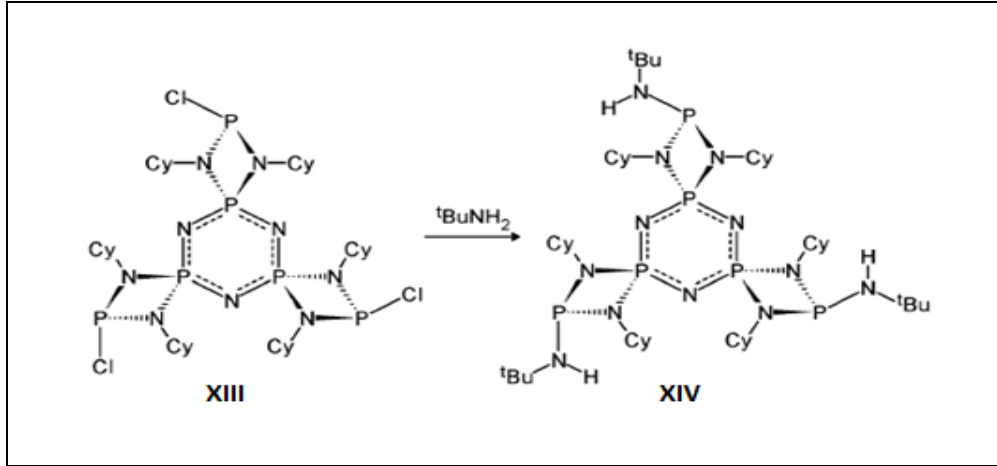


Şekil 2.8: XII bileşiğinin  $\text{PCl}_3$  ile reaksiyonu.



Şekil 2.9: XIII numaralı bileşiğin X-ışını kırınımı ile belirlenmiş yapısı.

XIII bileşiği, üç tane aktif P-Cl bağına sahiptir ve uygun bir nükleofil ile yer değiştirme tepkimesi verebilir. Çalışmada trietilamin varlığında 1:3 mol oranında *t*-bütilamin ile yerdeğiştirme reaksiyonu incelenmiş ve bileşik XIV [NP(CyN)<sub>2</sub>PN(H)<sup>t</sup>Bu]<sub>3</sub> elde edilmiştir [Steiner et al., 2005].

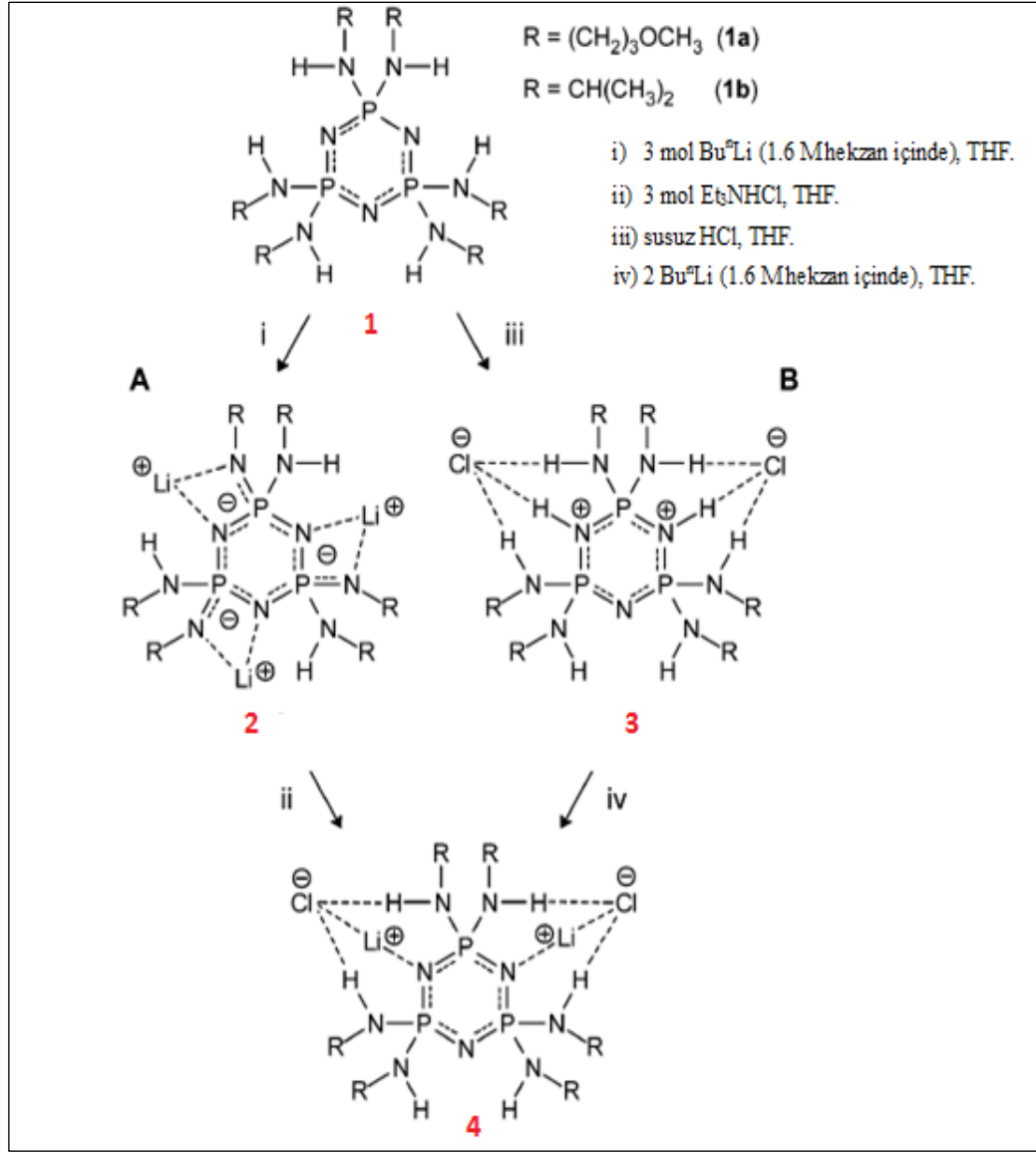


Şekil 2.10: XIV numaralı bileşiğinin elde edilişi.

Reaksiyona girdiği maddeye göre asit veya baz olarak davranabilen maddelere amfiprotik maddeler denir.

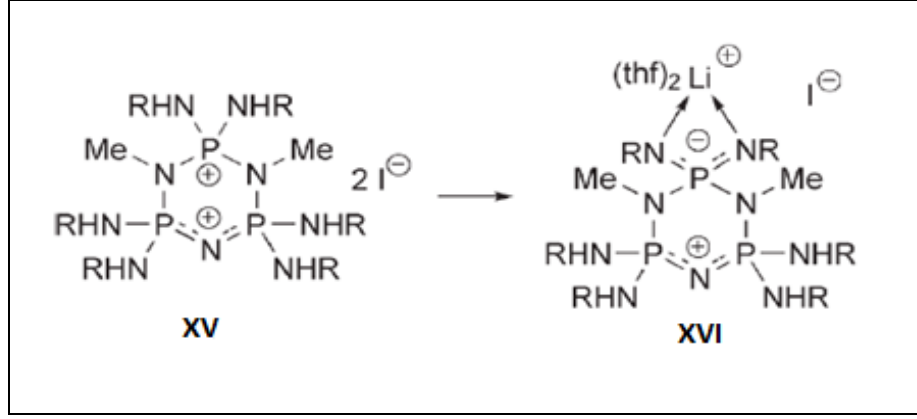
Amfiprotik özellik gösteren hekzaaminosiklofosfazenler lityum klorür ile kompleks oluşturma eğilimi gösterirler. Amfiprotik siklofosfazenlerin HCl ile protonasyon reaksiyonu verirken,  $\text{Bu}^n\text{Li}$  ile deprotonasyon reaksiyonu verdiği gözlenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda, yüksek iyonik iletkenliğe sahip katı polimer elektrot içeren lityum iyon koordinasyon polimeri oluşmuştur. Her bir fosfazen molekülünde iki tane lityum iyonu halkadaki N merkezine bağlanmaktadır [Steiner et al., 2003].

Amfiprotik özellik gösteren hekzaaminosiklofosfazen lityum klorür kompleksi Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11: Amfiprotik özellik gösteren hekzaaminosiklofosfazenin lityum klorür kompleksi.

Zwitter iyonik ligandlar,  $[(\text{RNH})_6\text{P}_3\text{N}_3]$  yapısına sahip siklotrifosfazen bileşiğindeki halka N atomunun alkalizasyonu ve ekzosiklik NH grubunun deprotonasyonu ile hazırlanır. Deprotonasyon, fosfor atomuna geminal bağlanmış amino gruplarında meydana gelir. Deprotonlanmış N-P-N birimleri bidentat biçimde lityum iyonu ile şelat oluşturur. İki tane THF molekülü tetrahedral lityum iyonunun koordinasyon küresini tamamlar. Şekil 2.12’de verilmiştir.



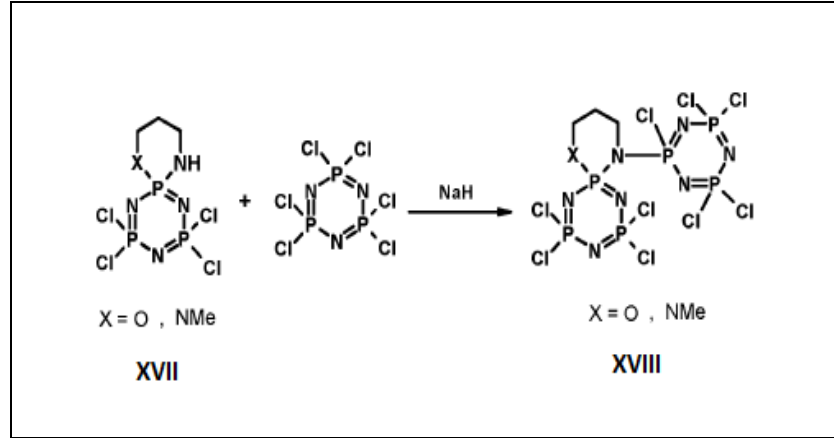
Şekil 2.12: XV bileşiğinin 2 mol  $\text{Bu}^n\text{Li}$  ve THF ile etkileştirilmesi.  $[-2 \text{ Bu}^n\text{H}, -\text{LiI}; \text{R}=\text{sikloheksil (Cy)}]$ .

Zwitter iyonik ligandlar, güçlü bağlanma kapasiteleri ve metal iyonları için elektronca zengin şelat oluşturmaları sebebiyle homojen kataliz ve koordinasyon polimerlerinin eldesi gibi pek çok alanda dikkat çekmiştir. Zwitter iyonik fosfazyum fosfazenat ligandları amino grubu bağlanmış siklofosfazenlerden deprotonasyon yoluyla kolayca elde edilebilir [Steiner et al., 2007].

Siklofosfazenlerin nükleofilik ve elektrofilik yer değiştirme reaksiyonları ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen de-protonasyon reaksiyonları yukarıda bahsedilen 5-6 literatür ile sınırlıdır. 2008 yılında grubumuz tarafından yapılmış bir çalışmada, ekzo NHR yan grubuna sahip siklofosfazen bileşiklerinin NaH varlığında deprotonasyon reaksiyonları incelenmiş ve yeni tip köprülü siklofosfazen bileşikleri elde edilmiştir [Beşli vd., 2008].

2011 yılında yapılan çalışmada farklı R grubu taşıyan amino siklotrifosfazenler kullanılarak deprotonasyon reaksiyonları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deprotonasyon reaksiyonları sırasında P-O-P köprülü bileşiklerin oluştuğu tespit edilen çalışmada, deprotonasyon reaksiyonu üzerine çözücü içerisinde var olabilecek eser miktardaki suyun etkisi araştırılmıştır [Beşli vd., 2011].

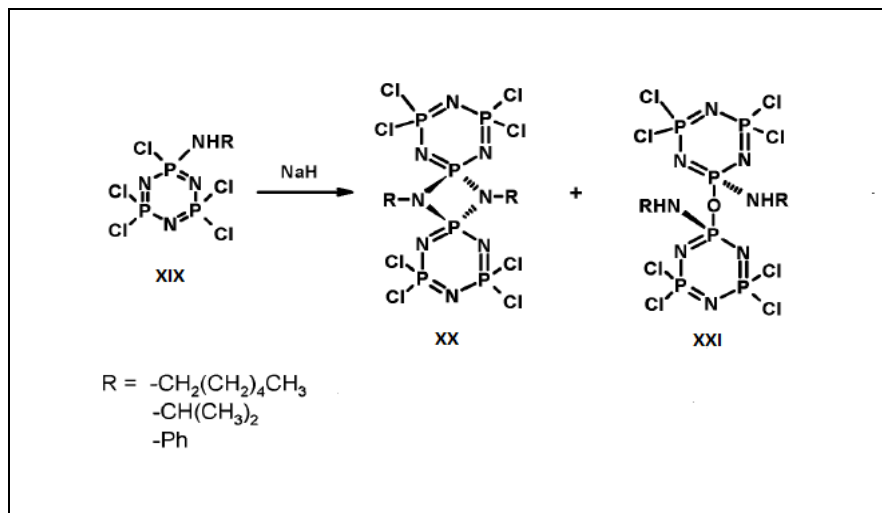
1:1 mol oranında heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve P-NHR yan grubuna sahip mono-spiro siklotrifosfazen türevleri içeren karışımın deprotonasyon reaksiyonunda elde edilen XVIII numaralı bileşikte mono-spiro bileşik üzerinde yer alan NH grubundan H ayrılarak ekzo-N atomu trimer halkasına bağlanmıştır. Şekil 2.13'de gösterilmiştir.



Şekil 2.13: XVIII numaralı asimetrik köprülü siklotrifosfazen bileşiğinin elde edilişi.

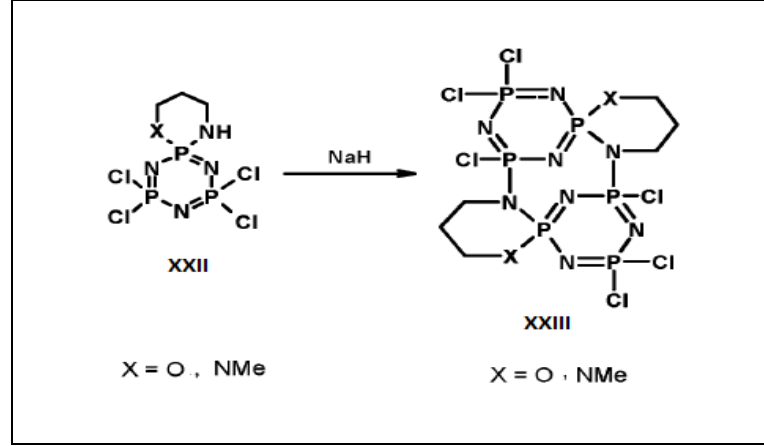
Mono-aminopentaklorosiklotrifosfazen bileşiklerinin oda sıcaklığında THF içerisinde NaH varlığında gerçekleştirilen deprotonasyon reaksiyonları sonucu iki siklotrifosfazen halkasının karşılıklı olarak birbirine kenetlendiği spiro köprülü (ortada fosfazan halkası içeren) bis siklotrifosfazenler (XX) elde edilmiştir. Şekil 2.14’de gösterilmiştir.

Yan zincirinde *i*-Pr ve Ph gibi hacimli amino grupları bulunan monoaminosiklotrifosfazen bileşiklerinin deprotonasyon reaksiyonları sonucu ise spiro köprülü bileşiklerin (XX) yanında, beklenmedik şekilde P-O-P köprülü bileşiklerin de (XXI) oluştuğu gözlenmiştir.



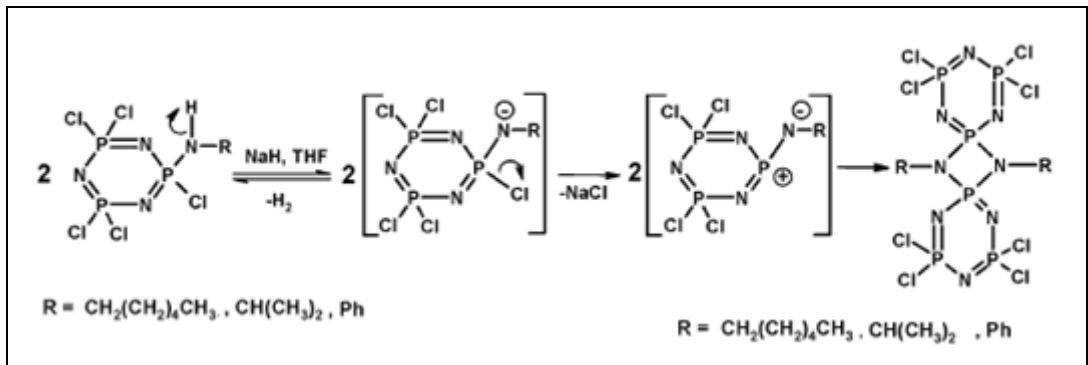
Şekil 2.14: XIX bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.

Şekil 2.15’de, P-NHR yan grubuna sahip mono-spiro siklotrifosfazen türevlerinin (XXII) NaH ile reaksiyonu sonucu ortada 8-üyelik siklofosfazen halkası ve yanlarda iki tane siklotrifosfazen halkasından meydana gelen yeni tip siklofosfazen bileşikleri (XXIII) elde edilmiştir.



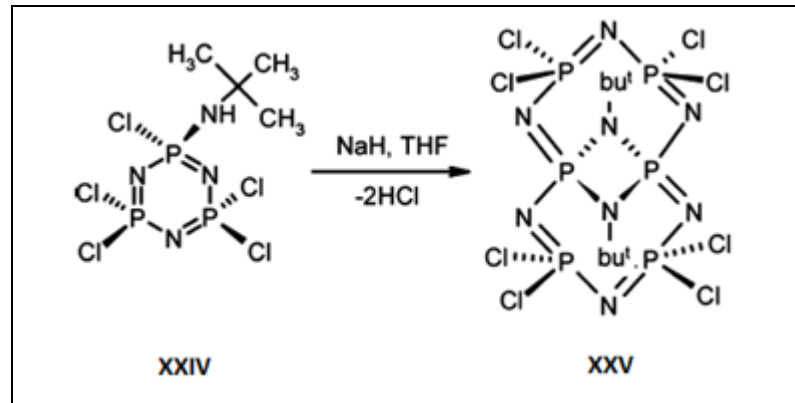
Şekil 2.15: XXII bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.

PNP-köprülü bu bileşiklerin proton koparılması-klor ayrılması mekanizması ile oluştuğu düşünülmektedir. Reaksiyon esnasında NaH bazı siklotrifosfazen bileşiğine bağlı P-NH grubundan protonu koparır ve bunu klor iyonunun ayrılması takip eder. Koordinasyon sayısı olarak doymamış durumdaki kararsız geçiş hali hızlı bir şekilde kenetlenme reaksiyonu verir ve *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşikleri oluşur (Şekil 2.16).



Şekil 2.16: Proton koparılması-klor ayrılması mekanizması.

Deprotonasyon reaksiyonu ile *N,N*-spiro köprülü bileşiklerin oluşumunda, ekzo NHR grubunda yer alan R grubunun sterik rolünü incelemek üzere bir seri (*n*-bütil, *i*-bütil, *sec*-bütil ve *t*-bütil) bütilaminosiklofosfazen türevi bileşikler sentezlenmiştir. *n*-bütil, *i*-bütil, *sec*-bütil aminosiklofosfazen türevi bileşikler NaH ile farklı verimlerde beklenen *N,N*-spiro köprülü bileşikleri verirken, *t*-bütilaminosiklotrifosfazenin NaH ile deprotonasyon reaksiyonu, halka genişlemesi ile sonuçlanmış ve sikloheksazofosfazen türevi (XXV) bileşik elde edilmiştir (Şekil 2.17).



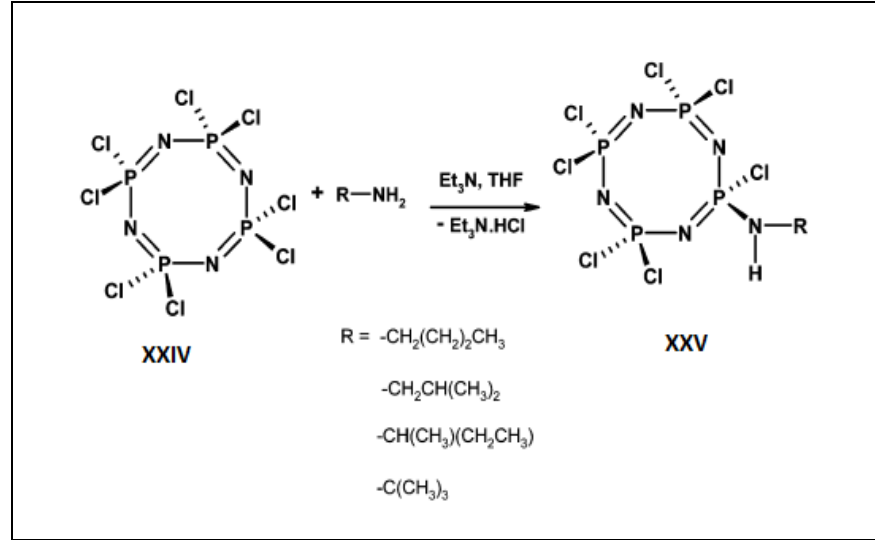
Şekil 2.17: *t*-bütilaminosiklotrifosfazenin NaH ile deprotonasyon reaksiyonu.

Spiro köprülü bileşiklerin verimi  $\alpha$ -karbon atomunun yapısına bağlı olarak değişiklik göstermiştir.  $\alpha$ -karbon atomu, primer karbon atomu ise spiro köprülü bileşikler yüksek verim ile (72%, R=*n*-bütil; 69%, R=*i*-bütil), sekonder karbon atomu ise daha düşük verim ile elde edilmişlerdir (40%, R=*sec*-bütil).  $\alpha$ -karbon atomu tersiyer karbon atomu olduğunda ise halka genişlemesi meydana gelmiş ve 12-üyelik sikloheksazofosfazen bileşiği elde edilmiştir [Bešli vd., 2012].

Siklofosfazenlerin deprotonasyon reaksiyonları üzerine yapılan çalışmaların çoğunu siklotrifosfazen bileşikleri oluşturmaktadır. Kuramsal bilgiler kısmında bahsedilen ve grubumuz dışında yapılan deprotonasyon reaksiyonlarında da siklotrifosfazen bileşikleri kullanılmıştır. Siklotetrafosfazen (tetramer) bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonları ile ilgili ilk çalışma grubumuz tarafından 2015 yılında yapılmıştır [Bešli vd., 2015].

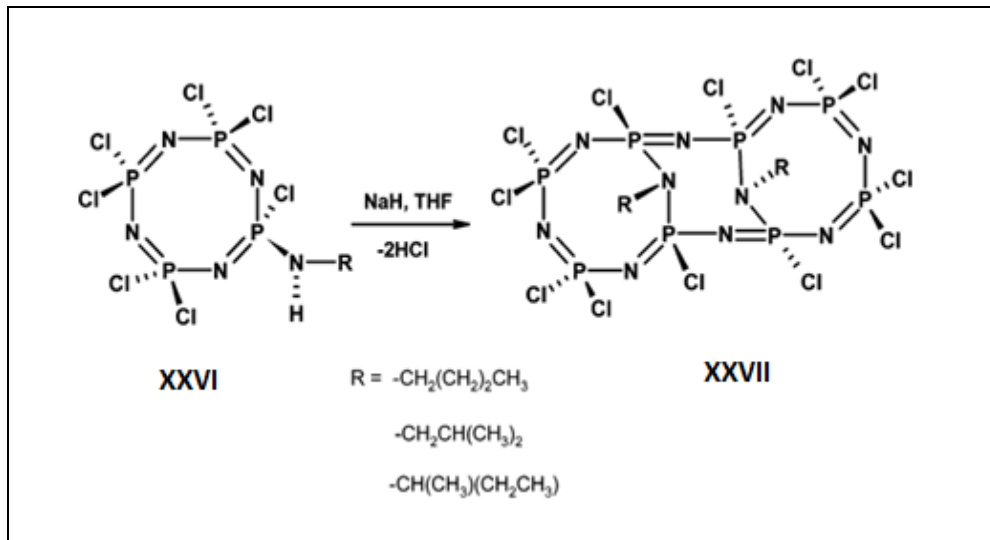
Bu çalışmada tetramer bileşiğine *n*-bütil, *i*-bütil, *sec*-bütil ve *t*-bütil amin bağlanarak mono amino siklotetrafosfazen türevleri elde edilmiş Şekil 2.18, ve NaH varlığında bu bileşiklerin deprotonasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

*n*-bütil, *i*-bütil ve *sec*-bütil amin bağılı mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin deprotonasyon reaksiyonları sonucu oluşan 16-üyelik siklooktafosfazen türevleri elde edilirken Şekil 2.19, *t*-bütil amino yan grubuna sahip siklotetrafosfazen bileşiği P-O-P köprülü XXIX bileşiğini vermiştir (Şekil 2.20).



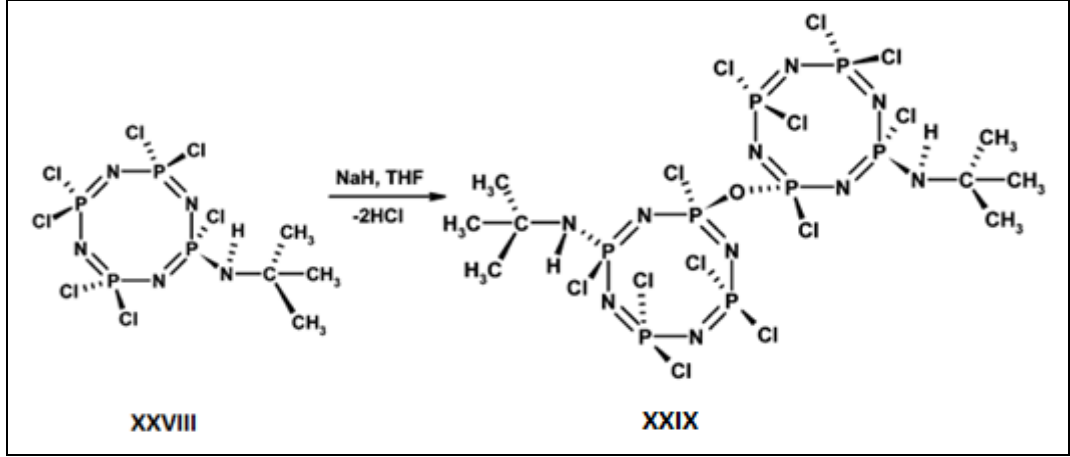
Şekil 2.18: Tetramer bileşiğine çeşitli amin gruplarının bağlanması.

Bileşik XXVII, 12 tane aktif P-Cl bağına sahiptir ve bu özelliği ile çeşitli mono ve di fonksiyonlu ligantlar ile reaksiyona girerek makromoleküler ve supramoleküler sistemlerin oluşturulmasında öncü olarak kullanılabilir.



Şekil 2.19: Mono amino siklotetrafosfazen türevlerinin deprotonasyon reaksiyonları.



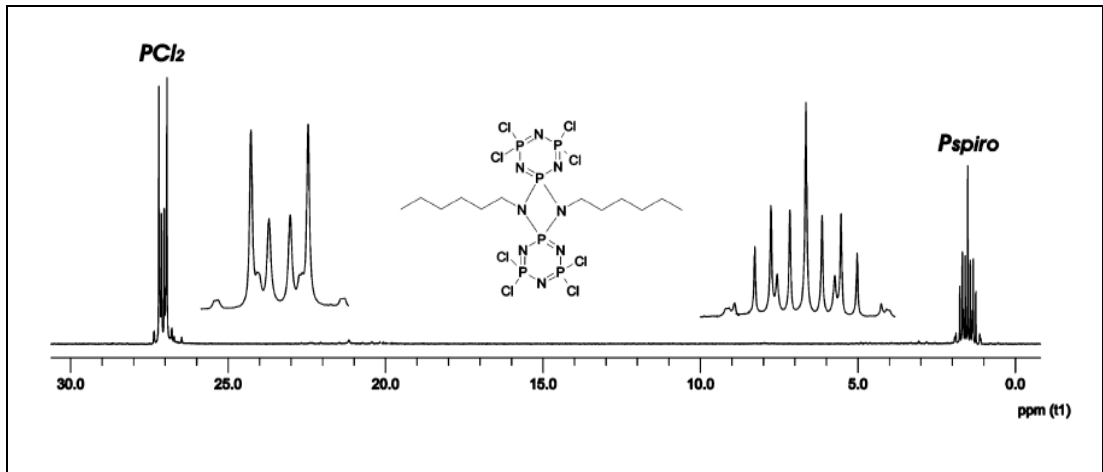


Şekil 2.20: *t*-bütilaminoheptaklorosiklotetrafosfazen bileşiğinin deprotonasyon reaksiyonu.

## 2.2. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in Yapısı, Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

NHR- ekzo yan grubuna sahip siklotrifosfazenlerin deprotonasyon reaksiyonları spiro köprülü bissiklotrifosfazen bileşiklerinin oluşumuna sebep olur. Şekil 2.14'dedir. Bu çalışmada kullanılan *N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiği köprü N atomları üzerinde heksil amino grupları bulundurmaktadır. Şekil 2.22'de yapı gösterilmiştir.

Bu bileşiğin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu  $\text{AA}'\text{B}_2\text{B}'_2$  spin sisteminde ikinci dereceden bir spektrumdur.



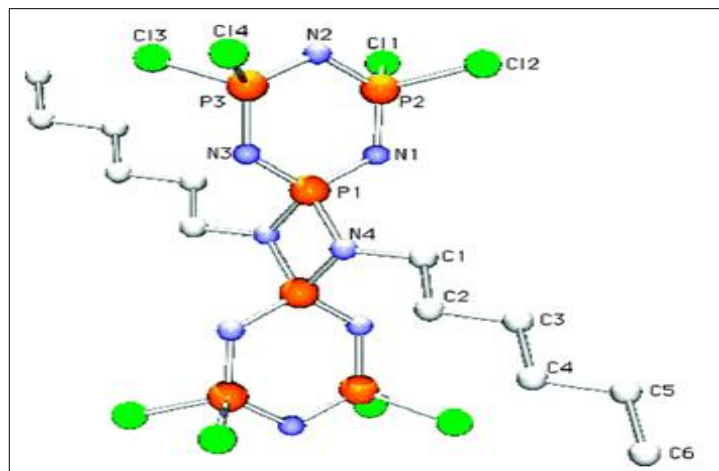
Şekil 2.21: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazenin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

[P(NN)-spiro] grupları 1.5 ppm'de, [PCl<sub>2</sub>] grupları 27.1 ppm'de rezonansa gelmiştir. Aynı halkada yer alan fosfor atomlarının birbiri ile etkileşimine ek olarak köprü başı fosfor atomları da birbirine ile etkileşmektedir.

X-ray yapı analizi iki siklofosfazen halkasının P-N-P köprüleri ile birbirine bağlandığını ispatlamıştır. İki siklotrifosfazen halkası düzlemsel olup aynı düzlemde yer almaktadır, yine düzlemsel ve bunlara dik 4-üyel fosfazan halkası ile birbirine bağlanmaktadır. Bileşik 3 simetri merkezine (*i*) sahip olduğu için akiraldir. Siklotrifosfazen halkalarındaki ortalama P-N bağ uzunluğu 1.582 Å ve ortalama P-Cl bağ uzunluğu 1.998 Å dur. Bağ açıları N-P-N; 117.4° ve P-N-P; 122.3°dir ve literatürdeki pek çok fosfazen bileşiği ile benzerdir. Halka içindeki köprü azot atomu yaklaşık olarak trigonal düzlemdir. N4 çevresindeki bağ açılarının toplamı 346.8°dir. Fosfazan halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu 1.664 Å dır. Bileşik 3'ün 4-üyel siklofosfazan halkasının moleküler parametreleri literatürdeki ile benzerdir.

*N,N*-spiro köprülü oktaklorobissiklotrifosfazen bileşiğinin (3) kapalı formülü C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>8</sub>N<sub>8</sub>P<sub>6</sub>'dır (M<sub>w</sub>=751.83 g/mol). Diklorometan-petrol eteri çözücü sisteminde kristallendirilen bileşik, beyaz monoklinik kristal yapıdadır ve erime noktası 143°C'dir.

Bileşik hem siklofosfazen hem de siklofosfazan yapılarını bir arada bulundurması sebebiyle ilginçtir. Rijit yapılı ve son derece kararlı olan bu bileşik siklofosfazenlerin temel taşı olan trimer ve tetramer gibi yapısında aktif P-Cl bağları içermesi nedeniyle yeni reaksiyonlarda çıkış bileşiği olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir.



Şekil 2.22: Bileşik 3'ün tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1.Laboratuvar 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 %
<i>n</i> -hekzil amin	Merck	219703	99%
Trietil amin	Aldrich	121448	≥99.0%
1,2-etandiol	Merck	100949	> 99.0 %
1,3-propandiol	Merck	807481	> 99.0 %
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf,> 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck	108114	Sentez için,> 99.0 %
Dötero kloroform (CDCl <sub>3</sub> )	Merck	113420	NMR analizi için, 99.0%
Dötero su (D <sub>2</sub> O)	Merck	815017	NMR analizi için, 99.95%
<i>n</i> -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 %
Ninhidrin	Aldrich	151173	TLC analizi için ≥98.0%
2-propanol	Merck	1.00995	TLC analizi için

### 3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Laboratuvar çalışmalarında ve elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.2’de özetlemiştir.

Tablo 3.2: Laboratuvar işlemlerinde ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standart	GTÜ
Elektrikli Ocak	Kumtel KH-7000	GTÜ
Etüv	Memmert UNB 500	GTÜ
Polarize Mikroskop	Leica Wild MPS52	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	GTÜ
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker MicroTOF ESI MS	GTÜ
	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ
Elementel Analiz	Elementar Vario MICRO Cube	Kırıkkale Üniversitesi

### 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 kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldı ve uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$  NMR ölçümlerinde dış standart olarak %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $^1\text{H}$  NMR ölçümlerinde iç standart olarak TMS kullanıldı. NMR ölçümleri için bileşikler  $\text{CDCl}_3$ 'de çözüldü.

#### 3.3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen, heksanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

#### 3.3.2. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması

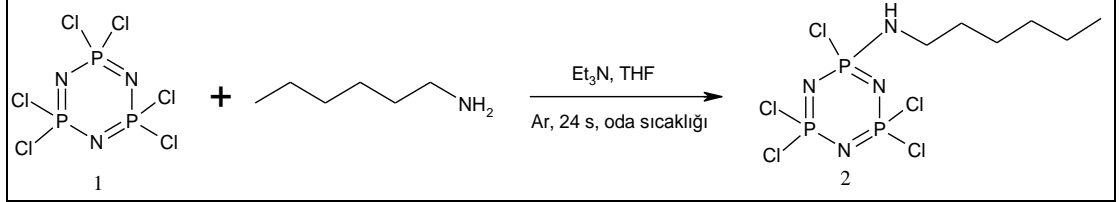
Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 ml) ve asetik asitten (10 ml) oluşan bir çözücü karışımında, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılarak çözüldü. Elde edilen ninhidrin çözeltisi TLC analizlerinde belirteç olarak kullanıldı.

#### 3.3.3. 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 taze olarak kullanıldı.

### 3.4. Deneysel Çalışmalar

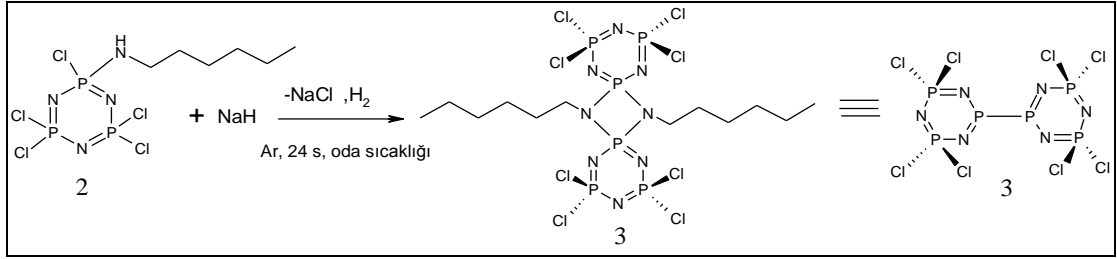
#### 3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) (1) ile Hekzilamin'in Reaksiyonu



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

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (1) (6.96 g, 20 mmol), 130 mL kuru THF'de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu balonda çözüldü. Reaksiyon ortamına Et<sub>3</sub>N bazı (2.77 ml, 20 mmol) ilave edildi. Son olarak heksilaminin (2.65 ml, 20 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilaminhidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan:diklorometan (3:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh, 450 g) dolgulu kolona (4.5 cm, 150 cm) yüklenerek, reaksiyona girmeden kalan trimer ve bileşik 2 (7.0 g, %85, yağimsı ürün, R<sub>f</sub>=0.35) izole edildi.

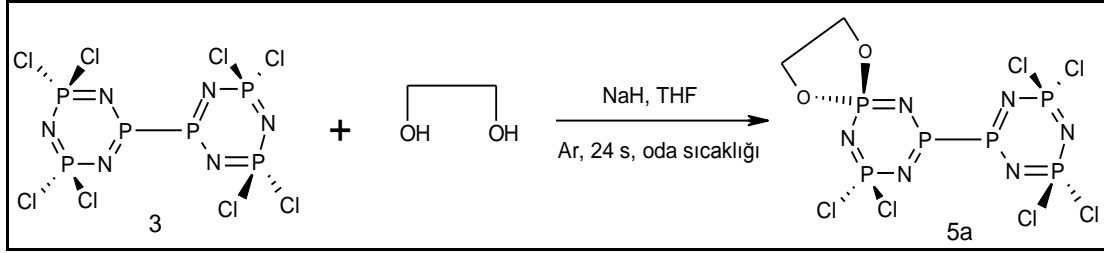
### 3.4.2. 2-Hekzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazen'in (2) NaH ile 1:1 Mol Oranında Reaksiyonu



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

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

### 3.4.3. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:0.7 Mol Oranında Reaksiyonu

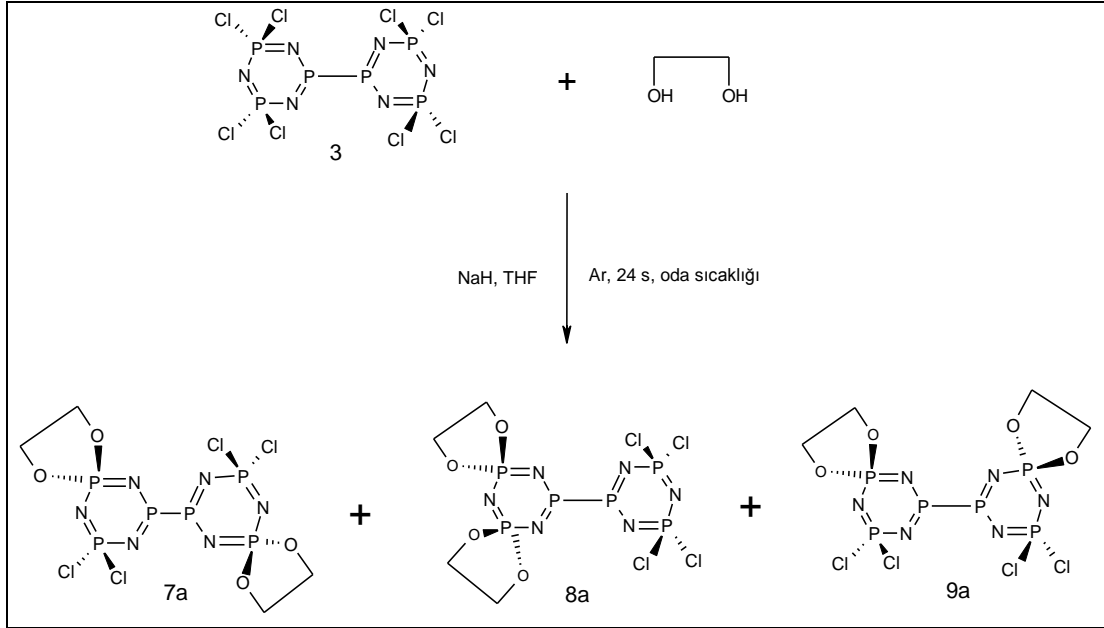


Şekil 3.3: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:0.7 mol oranında reaksiyonu.

50 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli balonda, argon atmosferinde, başlangıç maddesi 3 (0.38 g, 0.5 mmol) ve 1,2-etandiol (0.02 g, 0.35 mmol) 20 mL kuru THF'de çözüldü. *n*-hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.03 g, 0.7 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan-THF (2:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve başlangıç maddesinin dışında iki ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı, oluşan NaCl'den uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm, 100 g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 110 cm) *n*-hekzan:THF (2:1) çözücü sistemi ile bir adet 1,2-etandioksi grubunun başlangıç maddesine spiro bağlandığı bileşik 5a (0.12 g, % 32, e.n. 132°C, R<sub>f</sub>=0.51) izole edildi ve *n*-hekzan:diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Eser miktarda olan diğer ürün izole edilemedi.



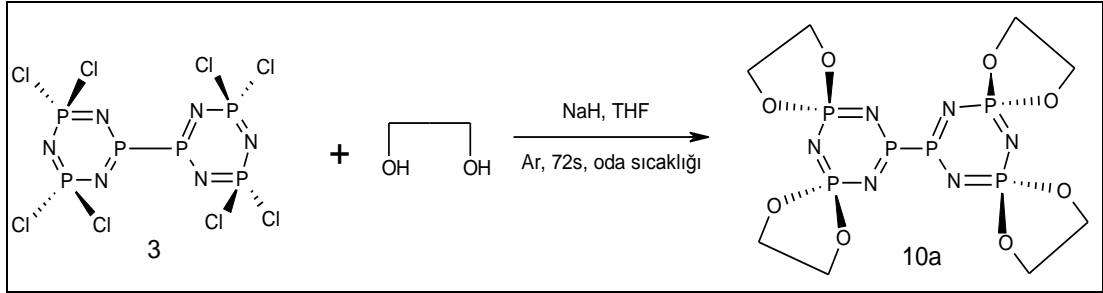
### 3.4.4. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.4: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu.

100 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli balonda, argon atmosferinde, başlangıç maddesi 3 (0.75 g, 1.0 mmol) ve 1,2-etandiol (0.12 g, 2.0 mmol) 30 mL kuru THF'de çözüldü. *n*-hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.16 g, 4.0 mmol) üzerine 10 mL THF konularak hızlıca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan:THF (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve üç ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı oluşan NaCl'ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm, 180 g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 120 cm) hekzan:THF (1:1) çözücü sistemi ile iki adet 1,2-etandioksi grubunun spiro olarak bağlandığı; *trans*-di-spiro (7a) bileşiği (0.20 g, %27, e.n. 293°C, Rf=0.43), *ipsilateral*-di-spiro (8a) bileşiği (0.17 g, %23, e.n. 195°C, Rf=0.32) ve *cis*-di-spiro (9a) bileşiği (0.10 g, %14, e.n. 177°C, Rf=0.19) izole edildi. Ürünler *n*-hekzan-diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

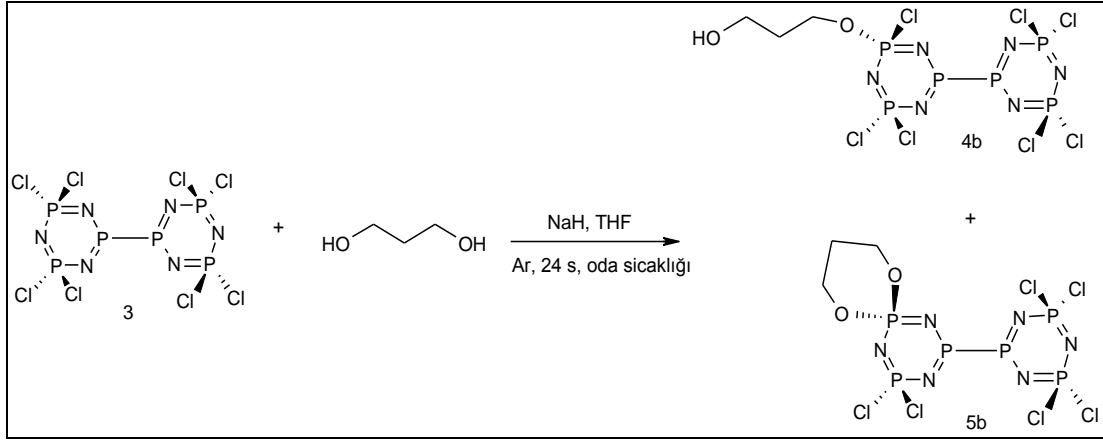
### 3.4.5. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:3.5 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.5: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,2-etandiol ile 1:3.5 mol oranında reaksiyonu.

50 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli balonda, argon atmosferinde, bileşik 3 (0.38 g, 0.50 mmol) ve 1,2-etandiol (0.11 g, 1.75 mmol) 15 mL kuru THF'de çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosunda soğutuldu. *n*-hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.14 g, 3.5 mmol) üzerine 5 mL THF konularak hızlıca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı bir saat sonra buz banyosundan alınarak oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 72 saat devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan-THF (1:3) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve iki ürünün oluştuğu görüldü. Reaksiyon karışımı oluşan NaCl'ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm) ile doldurulmuş kolondan hekzan-THF (2:3) çözücü sistemi ile dört tane 1,2-etandioksi grubunun yapıya spiro bağlandığı bileşik 10a (0.05 g, % 15, e.n. 254°C, R<sub>f</sub>=0.21) elde edildi ve siklohekzan:diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Miktarı az olan diğer ürün izole edilemedi.

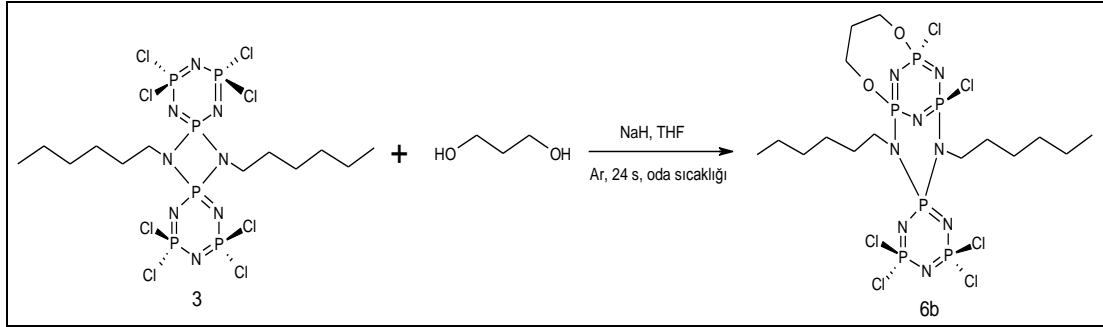
### 3.4.6. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandioli ile 1:0.7 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.6: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandioli ile 1:0.7 mol oranında reaksiyonu.

50 ml'lik üç boyunlu yuvarlak dipli balonda, argon atmosferinde, bileşik 3 (0.38 g, 0.50 mmol) ve 1,3-propandioli (0.03 g, 0.35 mmol) 20 mL kuru THF'de çözüldü. *n*-hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.03 g, 0.70 mmol) üzerine 15 mL THF konularak hızlıca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan-THF (3:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesinin dışında iki ürünün oluştuğu görüldü. Oluşan NaCl tuzlarını reaksiyon karışımından uzaklaştırmak için G4 filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm) ile doldurulmuş kolondan hekzan-THF (3:1) çözücü sistemi ile 1,3-propandioksi grubunun bir OH grubunun bağlandığı açık zincir yapısı olan bileşik 4b (0.04 g, % 8, yağimsı ürün, Rf=0.80) ve bir tane 1,3-propandioksi grubunun yapıya spiro olarak bağlandığı bileşik 5b (0.22 g, %59, e.n. 90°C, Rf=0.60) izole edildi ve *n*-hekzan:diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

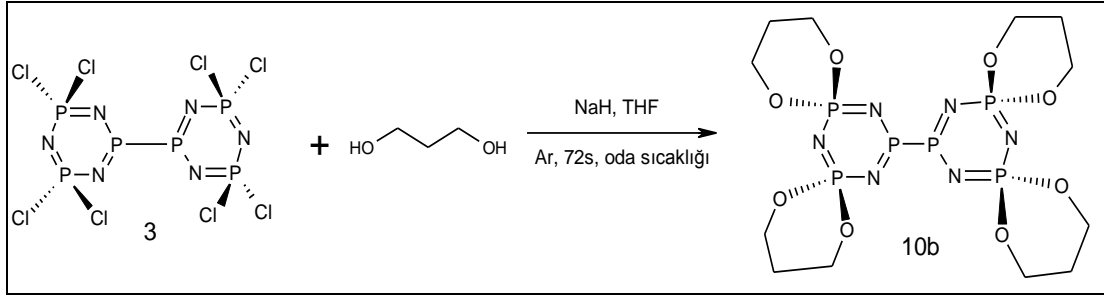
### 3.4.7. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandiol ile 1:2 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.7: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandiol ile 1:2 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik balonda, argon atmosferinde, başlangıç maddesi 3 (1.50 g, 2 mmol) ve 1,3-propandiol (0.31 g, 4 mmol) 40 mL kuru THF'de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.32 g, 4 mmol) üzerine 10 mL THF konularak hızlıca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan-THF (3:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve üç ürün görüldü. Reaksiyon karışımı oluşan NaCl'ü uzaklaştırmak için G4 filtreden süzülde ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm, 150 g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 120 cm), hekzan-THF (3:1) çözücü sistemi ile üç bileşik izole edildi. Elde edilen ürünlerden sadece kolondan ilk gelen 6b bileşiğinin (0.3 g, %20, e.n. 125°C, Rf=0.47) yapısı tek kristal X ışını kırınımı yöntemi ile kesin olarak aydınlatılabildi. Kütle spektrumları ve fosfor NMR spektrumları di-süstitüe ürünler olduğunu göstermekle birlikte, bileşiklerin kristal yapılarının elde edilememesi sebebiyle diğer iki ürün için olası yapılar önerildi.

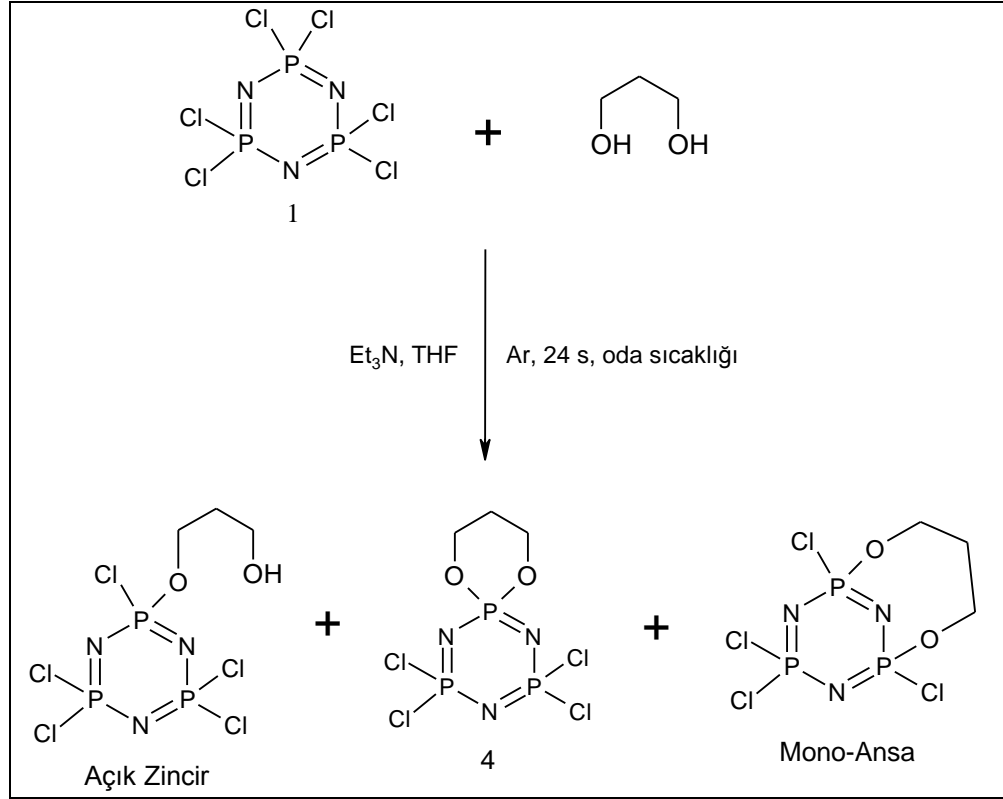
### 3.4.8. *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandiol ile 1:4 Mol Oranında Reaksiyonu



Şekil 3.8: *N,N*-Spiro Köprülü Oktaklorobissiklotrifosfazen'in (3) 1,3-propandiol ile 1:4 mol oranında reaksiyonu.

Üç boyunlu yuvarlak dipli 100 ml'lik balonda, argon atmosferinde, başlangıç maddesi 3 (0.75 g, 1 mmol) ve 1,3-propandiol (0.30 g, 4 mmol) 50 mL kuru THF'de çözüldü. Hekzan ile temizlenmiş NaH (60% oil suspension, 0.32 g; 8 mmol) üzerine 10 mL THF konularak hızlıca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında bir gün devam etti. Reaksiyon karışımı hekzan-THF (2:3) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile kontrol edildi ve dört ürün görüldü. Reaksiyon karışımında oluşan NaCl tuzlarını uzaklaştırmak için G4 filtreden süzülme ve süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Silikajel (0.063-0.200 mm, 150 g) ile doldurulmuş kolondan (1.5 cm, 110 cm) hekzan-THF (3:1) çözücü sistemi ile dört ürün de izole edildi. Ancak sadece reaksiyonda ana ürün olarak oluşan bileşik 10b'nin yapısı kesin olarak aydınlatılabildi. 10b bileşiği (0.08 g, %10, e.n. 291°C, R<sub>f</sub>=0.47) dört tane 1,3-propandioksi grubunun yapıya spiro bağlandığı üründür. Diğer üç ürünün miktarlarının çok az olması, NMR spektrumlarının yetersiz kalması ve X-ışını kırınımı için uygun kristallerin elde edilememesi sebebiyle 1,3-propandioksi gruplarının yapıya nasıl bağlandığı tam olarak belirlenemedi.

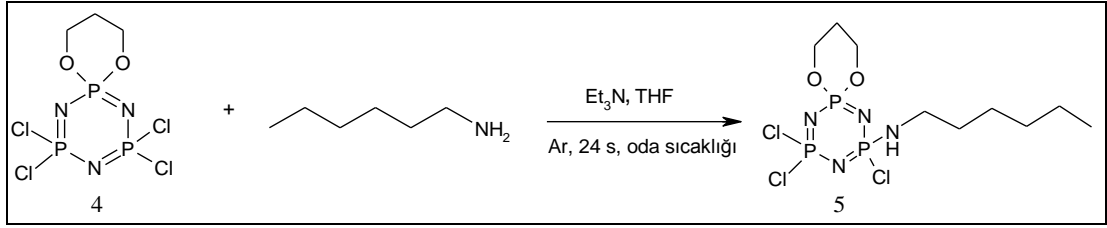
### 3.4.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in (1) 1,3-Propandiol ile Reaksiyonu



Şekil 3.9: Hekzaklorosiklotrifosfazen'in (1) 1,3-propandiol ile reaksiyonu.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (1) (3.48 g, 10 mmol), 70 mL kuru THF'de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamına  $\text{Et}_3\text{N}$  bazı (2.25 ml, 16 mmol) ilave edildi. Son olarak 1,3-propandiol (0.61 g, 8 mmol) 80 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamonyumhidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, n-hekzan:diklorometan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh, 450 g) dolgulı kolona (2 cm, 100 cm) yüklenerek, reaksiyona girmeden kalan trimer, açık zincir, mono-spiro (4) (0.65 g, %23, e.n. 160°C,  $R_f = 0.45$ ) ve mono-ansa ürünleri izole edildi.

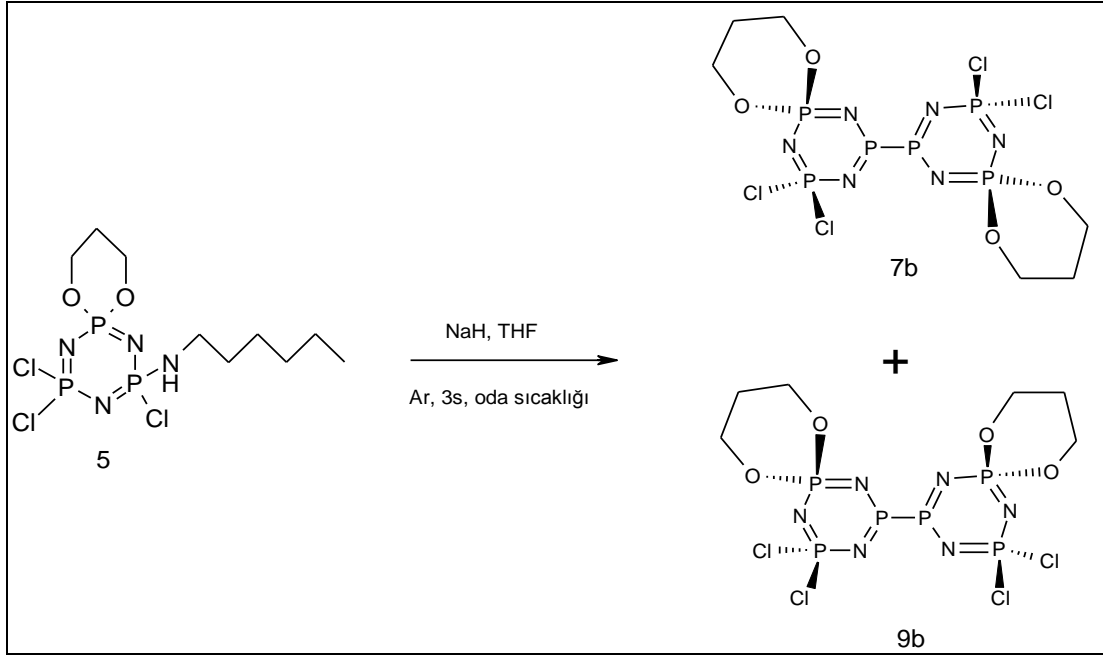
### 3.4.10. N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>-spiro-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O] (4) Bileşiğinin Hekzilamin ile Reaksiyonu



Şekil 3.10: N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>-spiro-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O] (4) bileşiğinin hekzilamin ile reaksiyonu.

N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>-spiro-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O] (4) (0.85 g, 24 mmol), 35 mL kuru THF’de argon atmosferinde 100 mL’lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon ortamına Et<sub>3</sub>N bazı (0.35 ml, 24 mmol) ilave edildi. Son olarak hekzilaminin (0.32 ml, 24 mmol) 40 mL THF’deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek trietilamonyumhidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan:diklorometan (1:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh, 450 g) dolgululu kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek reaksiyona girmeden kalan bileşik 4 ve bileşik 5 (0.57 g, %57, yağimsı ürün, R<sub>f</sub>=0.45) izole edildi.

### 3.4.11. N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>-spiro-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O][NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] (5) Bileşiğinin NaH ile Reaksiyonu



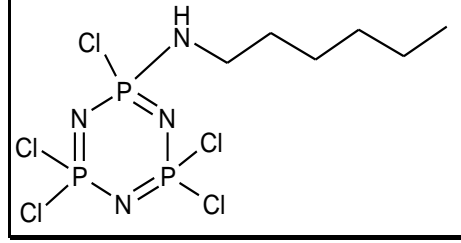
Şekil 3.11: N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>-spiro-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O][NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] (5) bileşiğinin NaH ile reaksiyonu.

N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>-spiro-[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O][NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>] (5) (0.57 g, 1.3 mmol) argon atmosferinde 50 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu balona alındı. 5 ml THF içeren NaH (0.052 g, 1.3 mmol, % 60) çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 3 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-THF (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230-400 mesh, 90 g) dolgulu kolona (1.5 cm, 70 cm) yüklenerek ilk olarak *trans* ürün (7b) (0.19 g, %33, e.n. 215°C, R<sub>f</sub> =0.60), ikinci ürün olarak *cis* ürün (9b) (0.11 g, % 19, yağmsı ürün, R<sub>f</sub>=0.40) ayrıldı. İzole edilen *trans* ürün (7b) *n*-hekzan:diklorometan (3:1) çözücü sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.



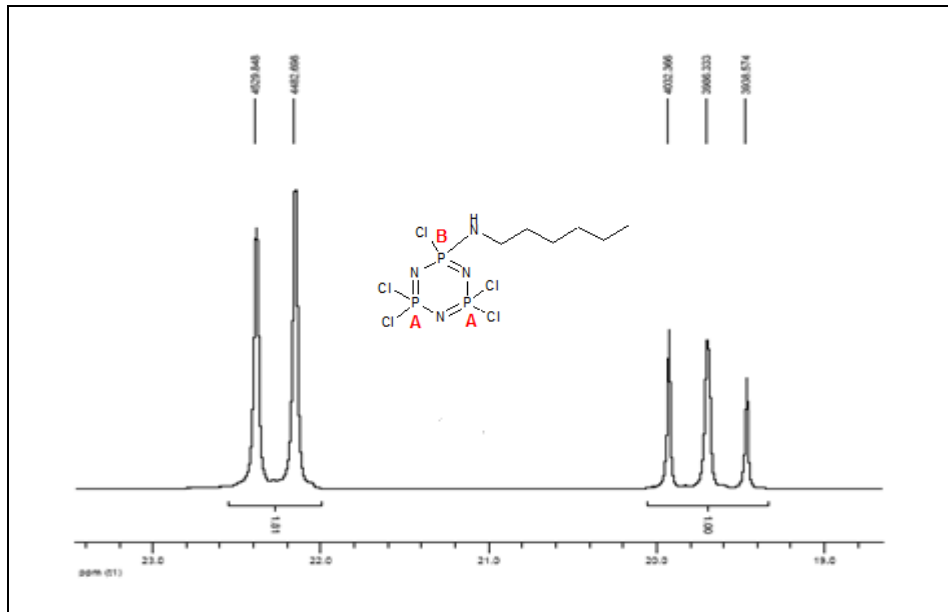
## 3.5. Bulgular

### 3.5.1. Bileşik 2'nin Yapı Analizi



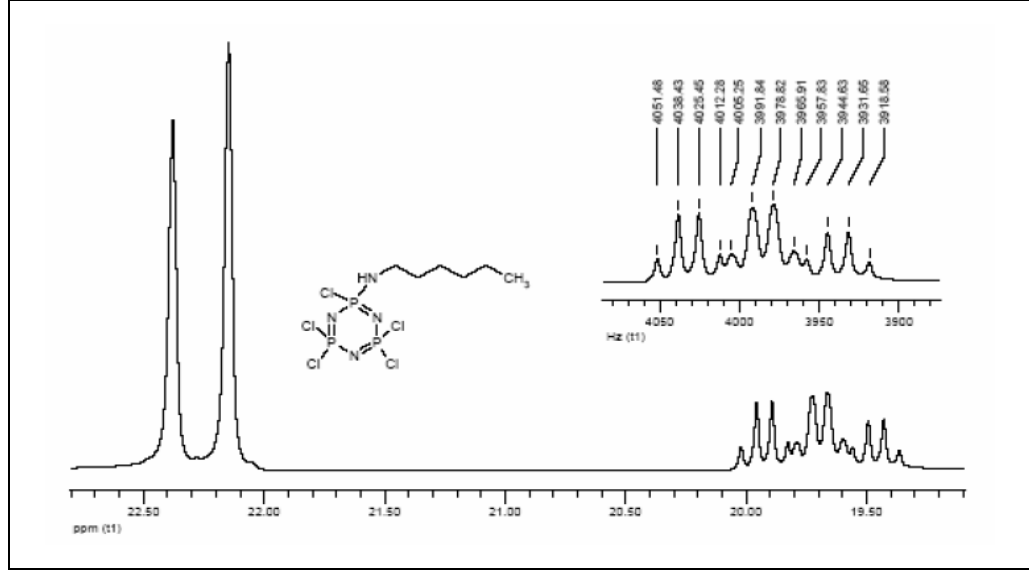
Şekil 3.12: 2 Bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.13'deki 2 Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ , 298 °K) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu  $A_2B$  spin sistemindedir.  $\delta_B=19.7$  ppm'de rezonansa gelen üçlü pik  $P[NH(CH_2)_5CH_3]Cl$  grubundaki fosfor atomuna aittir ve  $[PCl_2]$  gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ( $^2J_{PB-PA}=47.2$  Hz).  $\delta_A=22.3$  ppm'de rezonansa gelmiş olan ikili pik ise  $[PCl_2]$  grubundaki fosfor atomuna ait olup  $P[NH(CH_2)_5CH_3]Cl$  grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ( $^2J_{PA-PB}=47.15$  Hz). Bu spektruma ait integral değerleri 1.81 ve 1.00 olup sırasıyla 2 ve 1 fosfora karşılık gelmektedir.



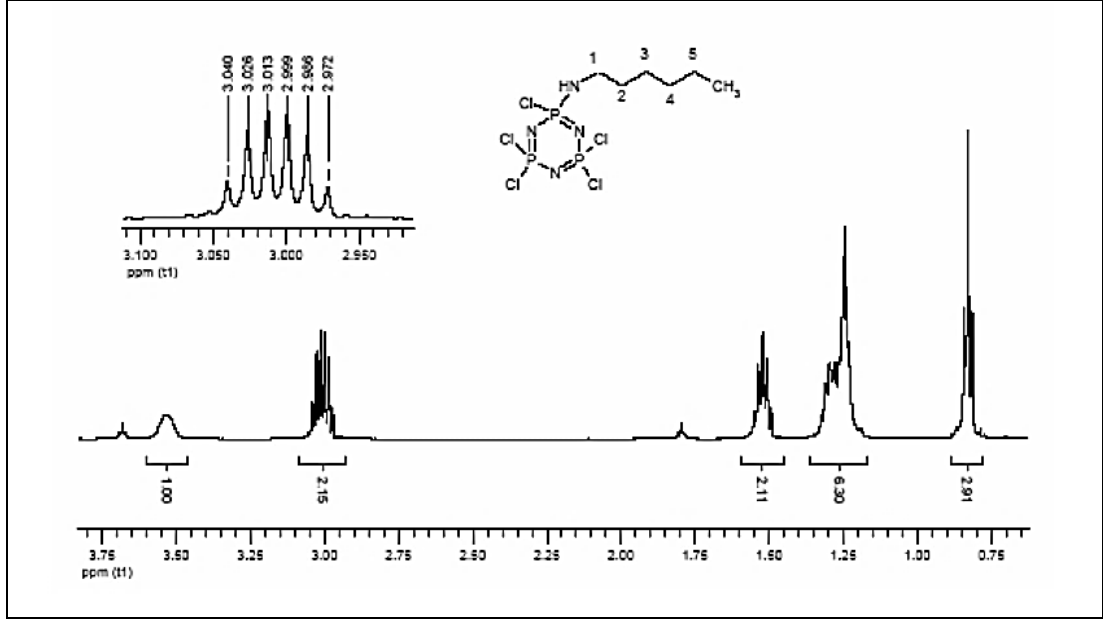
Şekil 3.13: 2 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.14'deki 2 Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ , 298 °K) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda, 19.7 ppm'de bulunan pikler  $P[NH(CH_2)_5CH_3]Cl$  grubundaki fosfor atomuna ait olup  $[PCl_2]$  grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe, daha sonra komşu azot atomu üzerinde bulunan protondan ve  $CH_2$  gruplarındaki protonlardan dolayı dörde yarılmıştır.  $[PCl_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



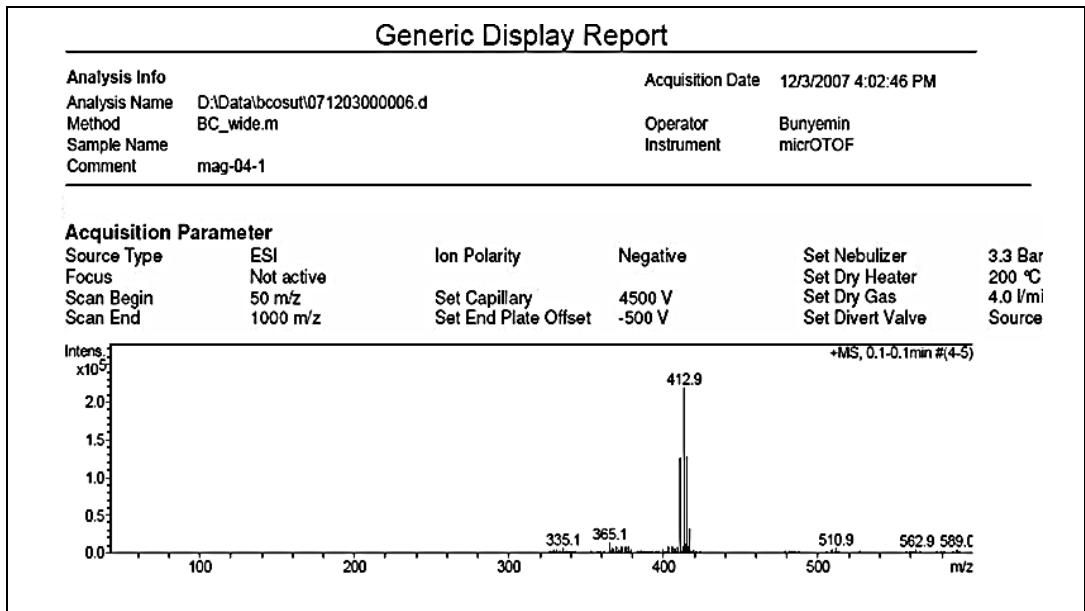
Şekil 3.14: 2 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.15'deki 2 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1H$  NMR spektrumunda,  $\delta=0.83$  ppm'de  $CH_3$  protonları rezonansa gelmiştir ve komşu  $-CH_2-$  protonlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=1.21-1.32$  ppm arasında 3, 4 ve 5 numaralı karbon atomlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=1.52$  ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait protonlar (komşu  $-CH_2$  protonlarından beşe yarılmıştır) ve  $\delta=3.00$  ppm'de 1 numaralı karbon atomuna ait protonlar ( $NH$ -protonundan önce ikiye sonra komşu  $-CH_2-$  den üçe yarılmıştır) rezonansa gelmiştir.  $\delta=3.6$  ppm'de ise  $-NH-$  protonu görülmektedir.



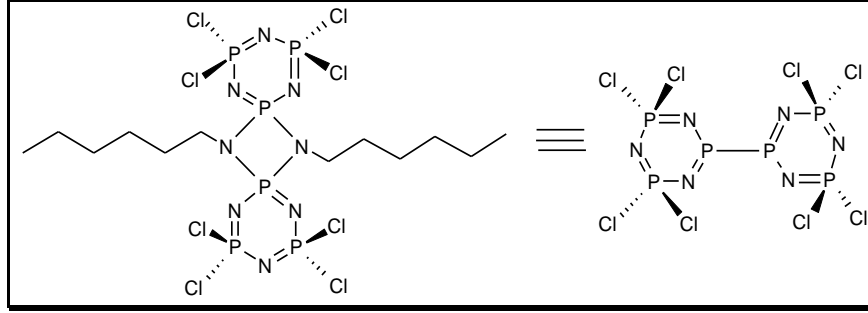
Şekil 3.15: 2 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

2 Bileşiğinin ESI (Electron Spray Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $M^+$ ) 412.9 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ( $M_w = 412.39$ ) ile uyum göstermektedir (Şekil 3.16).



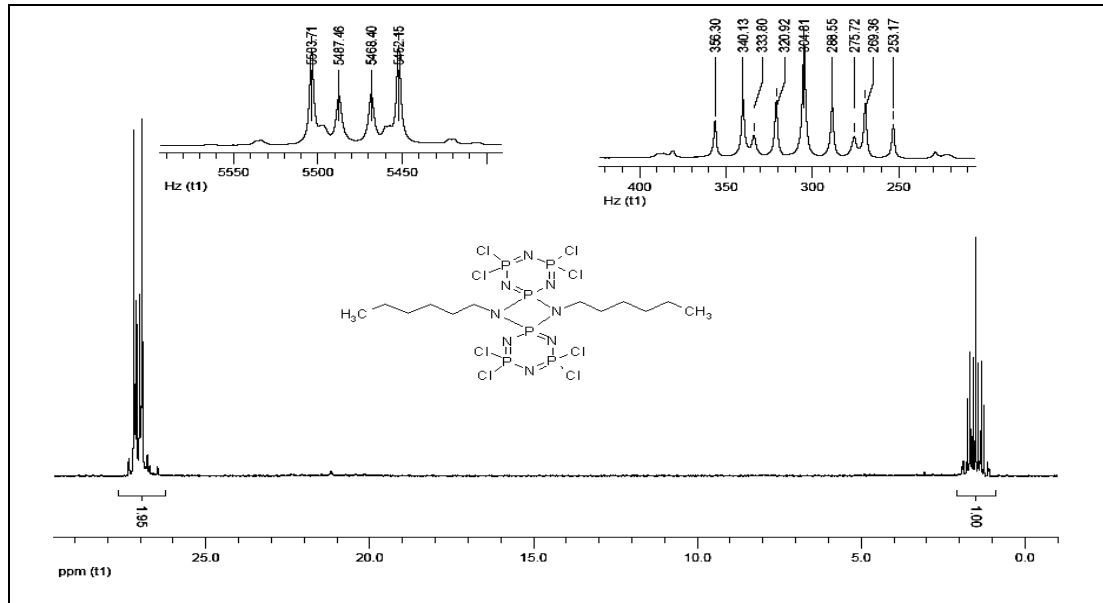
Şekil 3.16: 2 Bileşiğinin kütle spektrumu.

### 3.5.2. Bileşik 3'ün Yapı Analizi



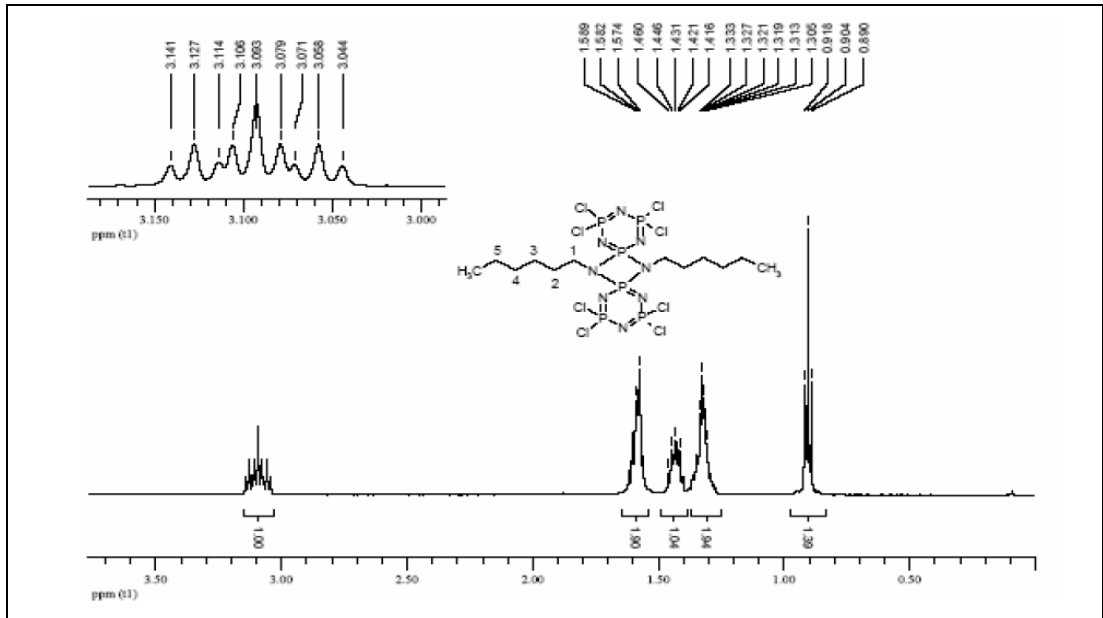
Şekil 3.17: 3 Bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.18'deki 3 Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ , 298 °K) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu  $AA'X_2X'_2$  spin sistemindedir.  $\delta_A=1.55$  ppm ve  $\delta_X=27.01$  ppm'de sırasıyla  $[P(NN)\text{-spiro}]$  ve  $[PCl_2]$  gruplarındaki fosfor atomları rezonansa gelmiştir. Bu spektruma ait integral değerleri ise 1.95:1.00 olup, sırasıyla 4:2 fosfora karşılık gelmektedir. İki fosfor bağı arası eşleşme sabiti  $^2J_{PA-PX} = 46.0$  Hz olarak bulunmuştur.



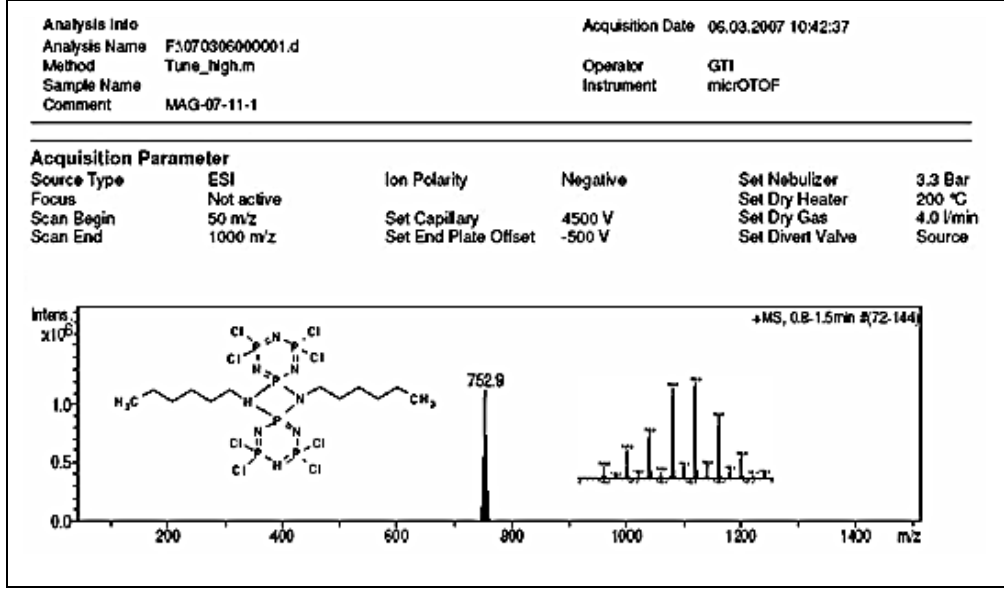
Şekil 3.18: 3 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.19'daki 3 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda,  $\delta=0.90$  ppm'de  $-\text{CH}_3$  protonları rezonansa gelmiştir ve komşu  $-\text{CH}_2$  protonlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=1.30$  ppm'de 3 ve 4 numaralı karbon atomuna ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=1.40$  ppm'de 5 numaralı karbon atomuna ait protonlar görülmektedir.  $\delta=1.60$  ppm'de 2 numaralı karbon atomuna ait protonlar (komşu  $-\text{CH}_2-$  protonlarından beşe yarılmıştır) ve  $\delta=3.10$  ppm'de 1 numaralı karbon atomuna ait protonlar komşu  $-\text{CH}_2-$  grubu üzerinde bulunan protonlardan ve fosfor atomlarından dolayı çoklu pik halinde yarılmıştır. İntegral değerleri de sırasıyla; 1.00:1.90:1.04:1.94:1.30 olup; 4, 4, 4, 8, 6 protona karşılık gelmektedir.



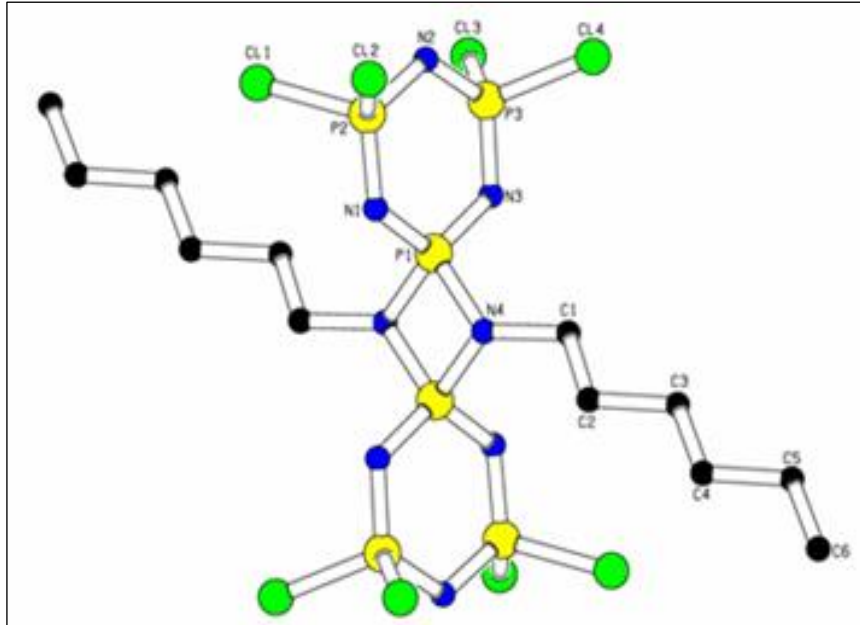
Şekil 3.19: 3 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

3 Bileşiğinin ESI (Electron Spray Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 752.9 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=751.86$ ) uyum göstermektedir (Şekil 3.20).



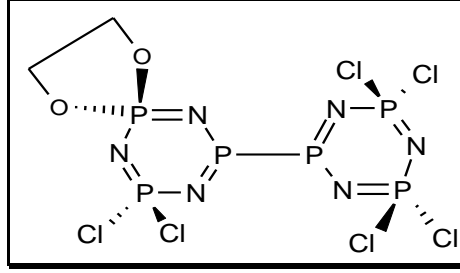
Şekil 3.20: 3 Bileşiğinin kütle spektrumu.

3 Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında, köprü başı azot atomlarının fosfor atomuna spiro bağlandığı Şekil 3.21’de görülmektedir.



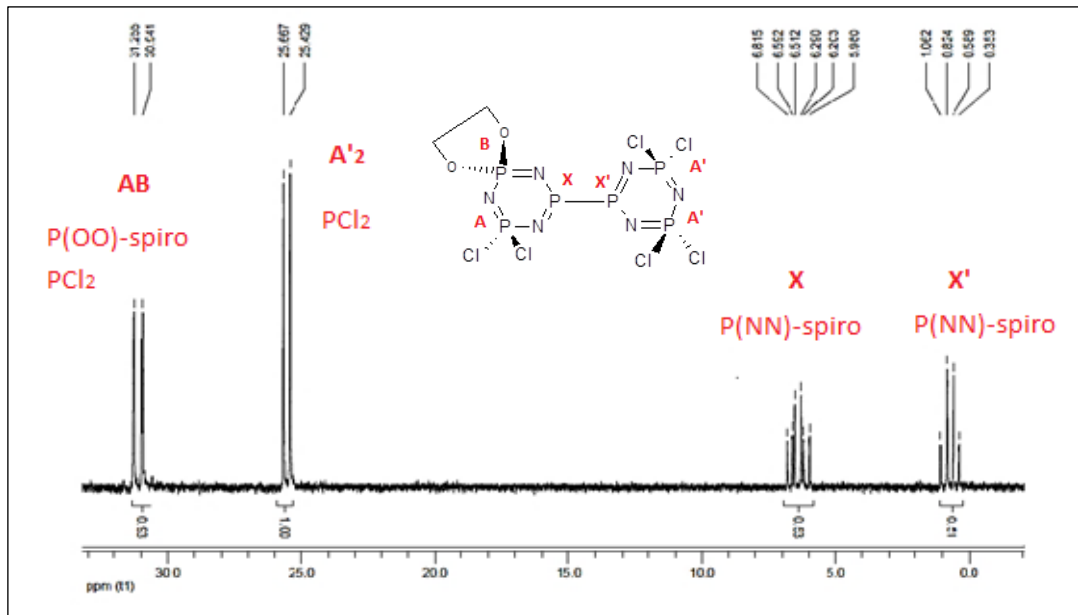
Şekil 3.21: 3 Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

### 3.5.3. Bileşik 5a'nın Yapı Analizi



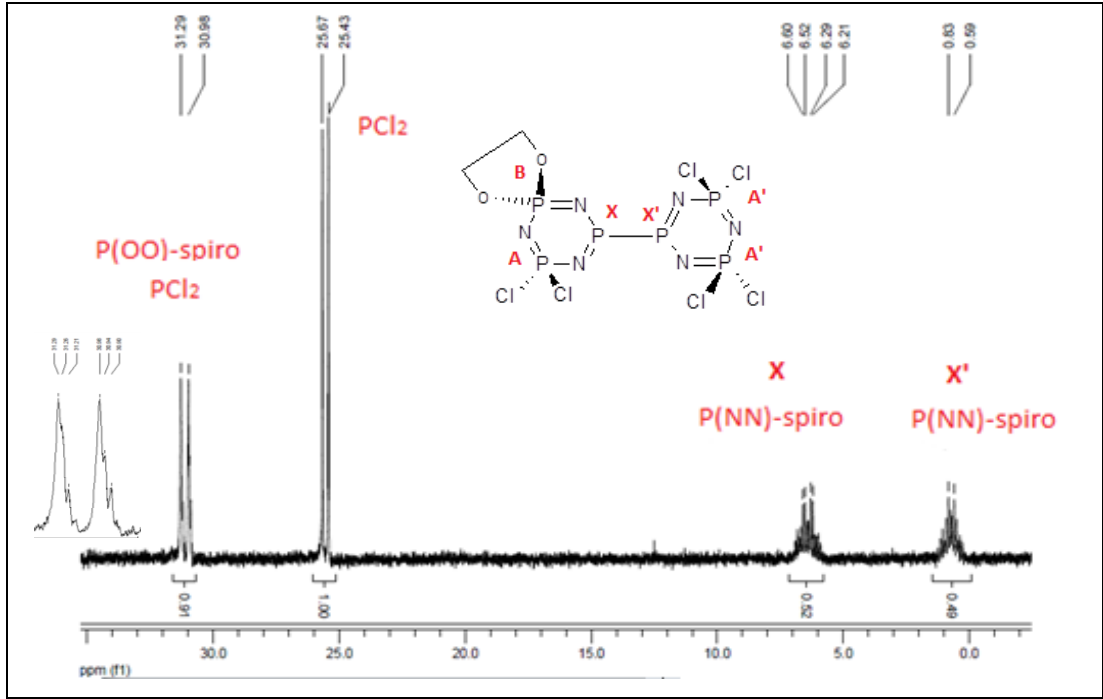
Şekil 3.22: 5a Bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.23'deki 5a Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu ABX ve  $A'_2X'$  spin sistemlerine sahiptir. [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomları  $\delta_X=0.85$  ppm ve  $\delta_{X'}=6.60$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Süstitüe olmamış siklofosfazen halkası üzerinde yer alan  $[PCl_2]$  grubu fosfor atomları  $\delta_A=25.66$  ppm'de rezonansa gelirken, süstitüe olmuş siklofosfazen halkası üzerindeki  $[PCl_2]$  grubu ise  $\delta_{A'}=31.09$  ppm'de rezonansa gelmiştir. [P(OO)-spiro] grubunun fosfor atomu  $\delta_B=31.13$  ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir. Eşleşme sabitleri  $^2J_{PX-PX'}=45.0$  Hz ve  $^2J_{PX'-PA'}=48.1$  Hz olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.23: 5a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

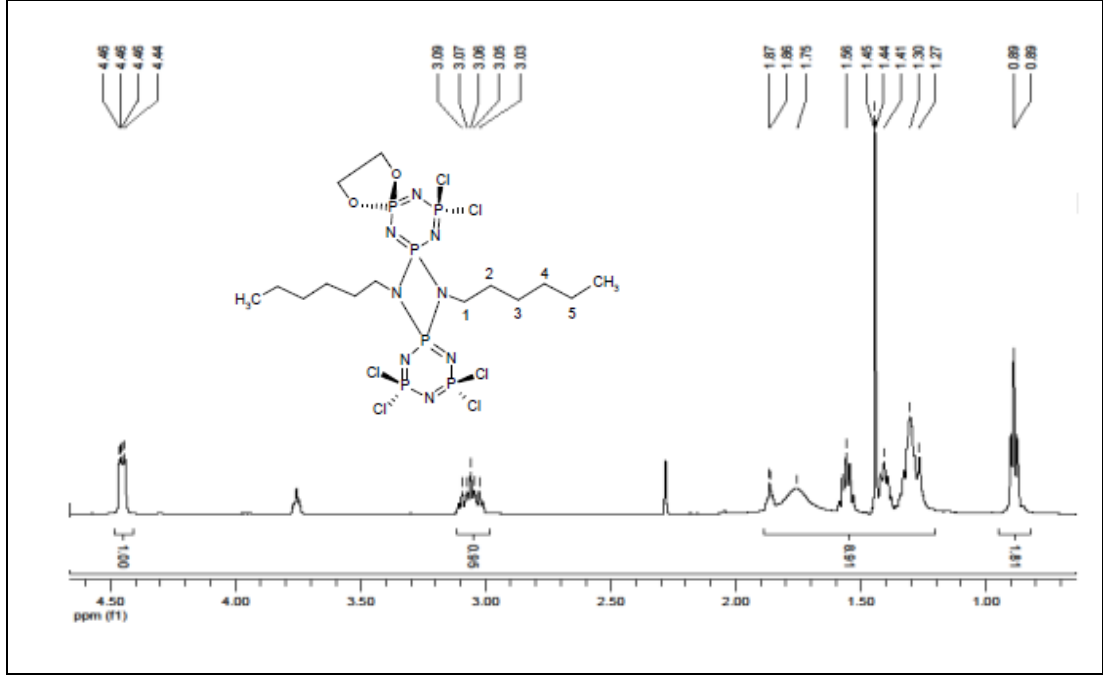
Şekil 3.24'deki 5a Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomlarının komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarıldığı görülmektedir. [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomu komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı yine çoklu olarak yarılmıştır.  $[PCl_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait çoklu pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



Şekil 3.24: 5a Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

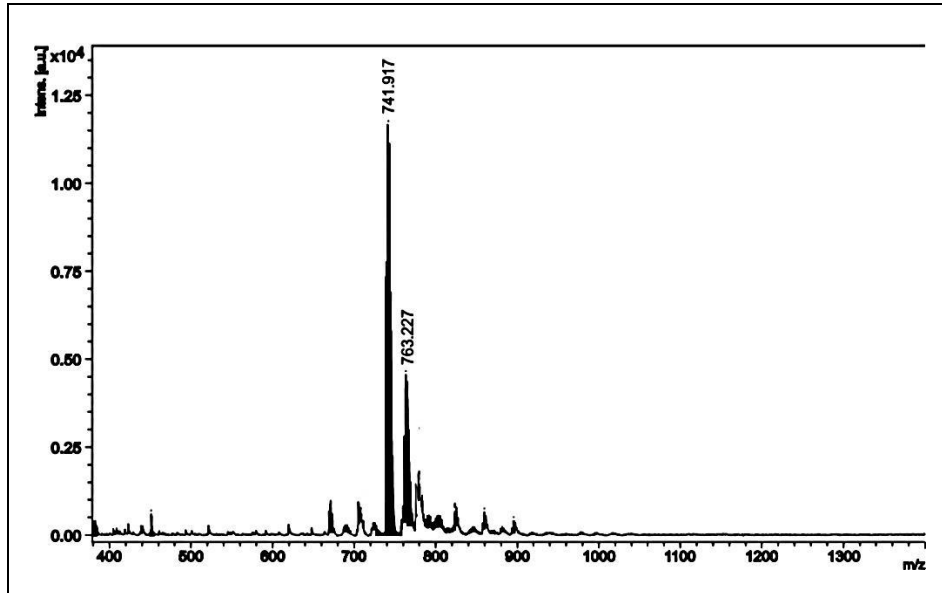
Şekil 3.25'deki 5a Bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) incelendiğinde  $\delta=0.89$  ppm'de  $-CH_3$  protonları komşu  $-CH_2-$  protonlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=1.27$  ppm ile  $\delta=1.87$  ppm aralığında 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-CH_2-$  karbon atomlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=3.08$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarına ait protonlar yarılmıştır. 1,2-etandiol halkasında yer alan  $-OCH_2CH_2O-$  grubundaki protonların  $\delta=4.46$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir.





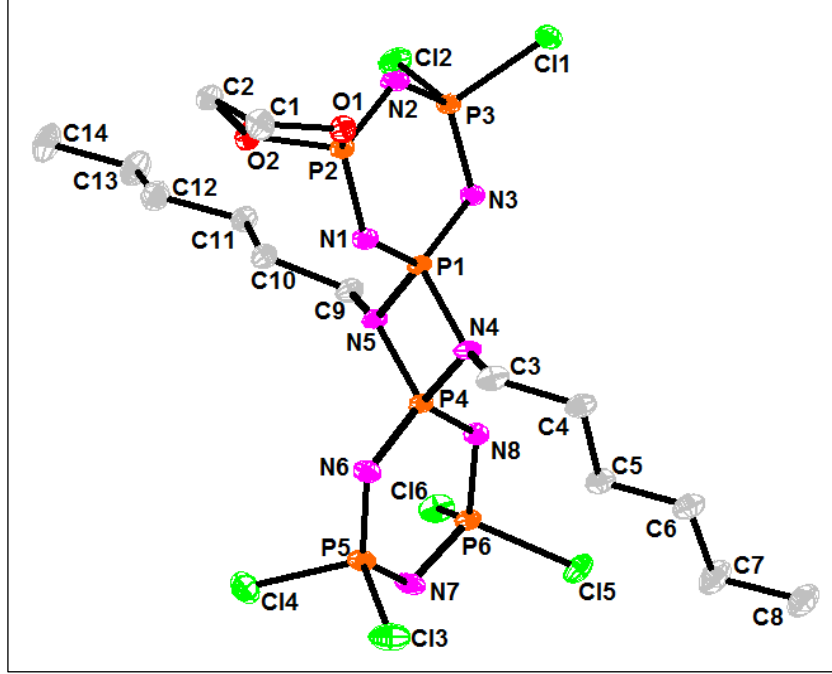
Şekil 3.25: 5a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

5a Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 741.92 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=741.01$ ) uyum içindedir (Şekil 3.26).



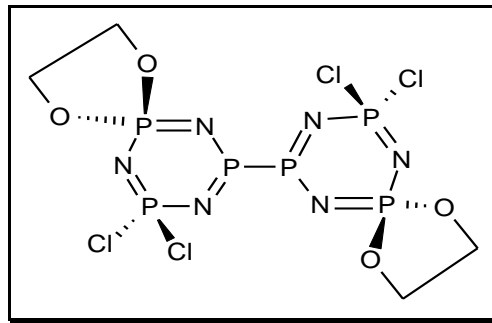
Şekil 3.26: 5a Bileşiğinin kütle spektrumu.

5a Bileşiminin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında bir adet 1,2-etandioksi molekülünün spiro bağlandığı Şekil 3.27’de görülmektedir.



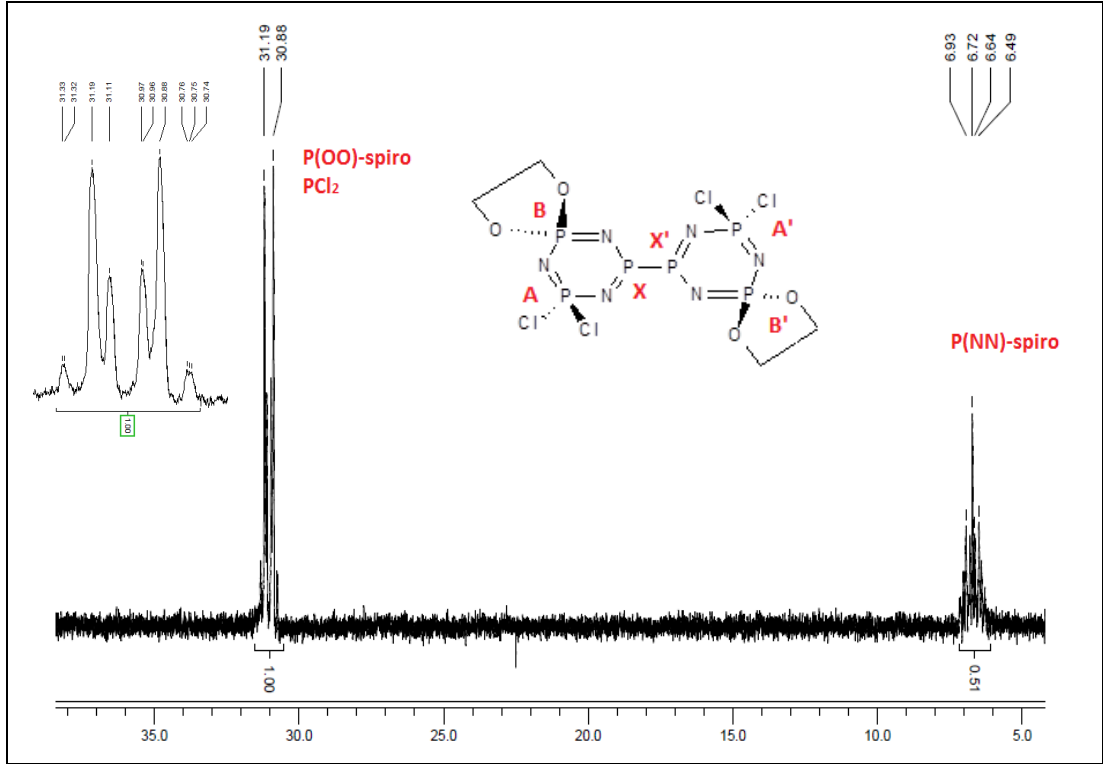
Şekil 3.27: 5a Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

### 3.5.4. Bileşik 7a’nın Yapı Analizi



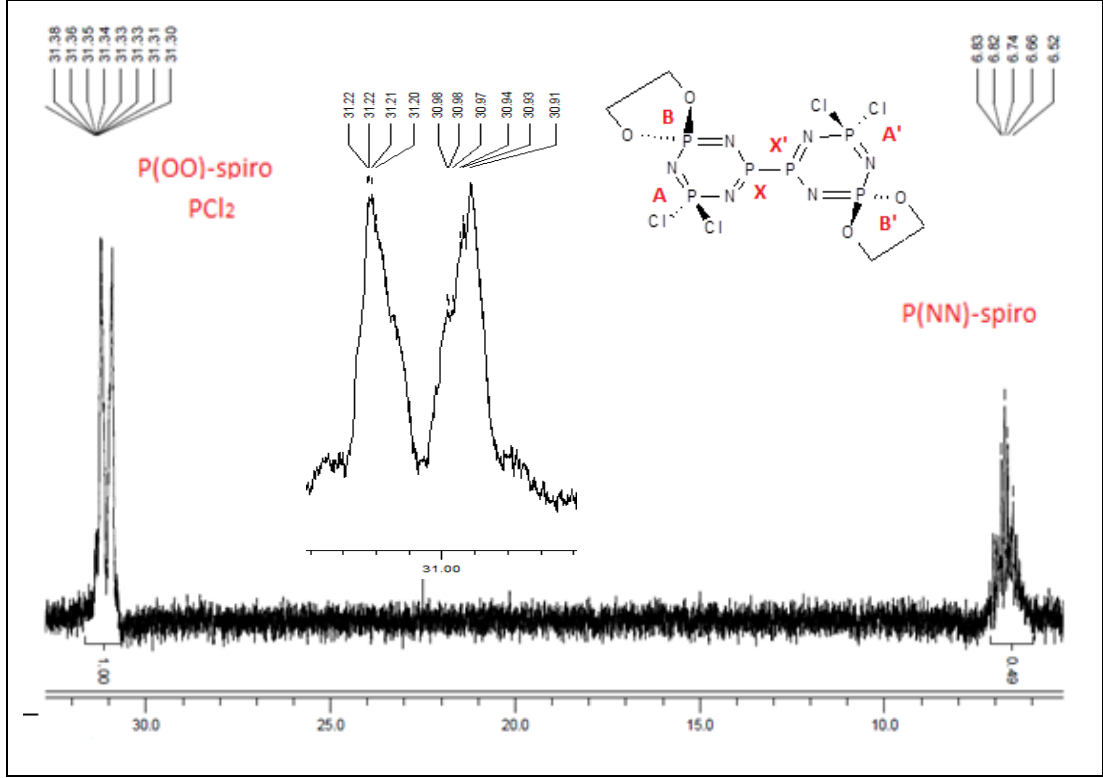
Şekil 3.28: 7a Bileşiminin yapısı.

Şekil 3.29'daki 7a Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu AA'BB'XX' spin sistemindedir.  $\delta_X=6.71$  ppm'de rezonansa gelen pik grubu [P(NN)-spiro] gruplarındaki fosfor atomlarına aittir.  $\delta=31.04$  ppm'de  $[PCl_2]$  grupları ile [P(OO)-spiro] gruplarına ait fosfor atomlarının aynı yerde rezonansa geldiği spektrumdaki integral değerlerinin ve proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunun birlikte değerlendirilmesi ile belirlenmiştir.



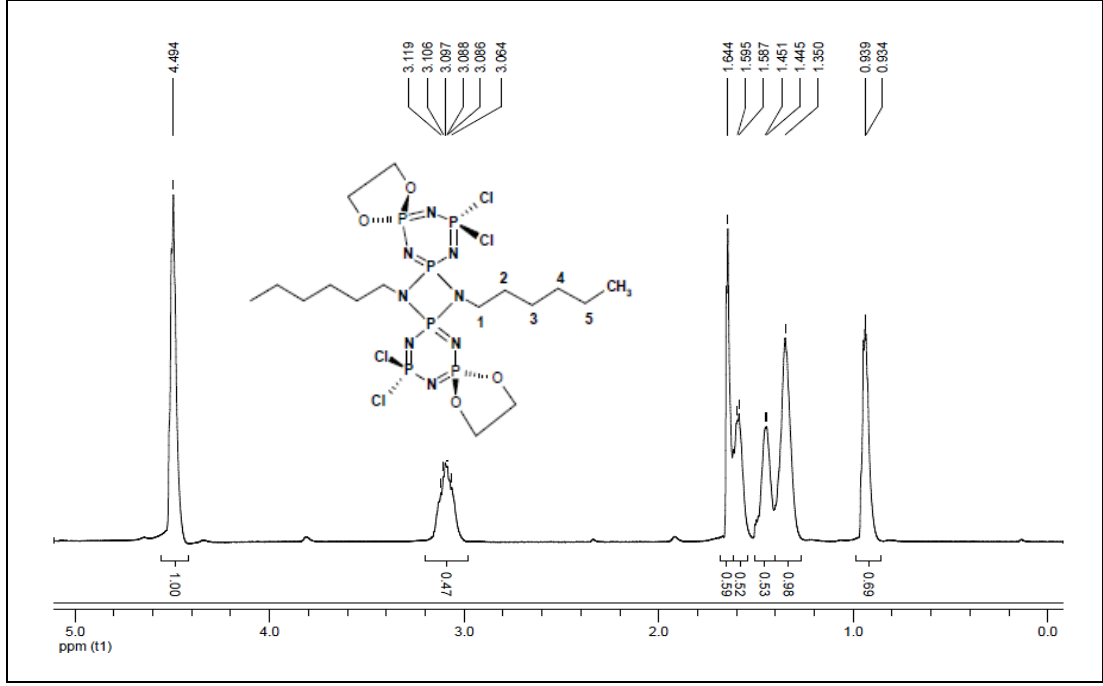
Şekil 3.29: 7a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.30'daki 7a Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda hem 6.71 ppm'de hem de 31.04 ppm'de rezonansa gelen pikler proton eşleşmeleri sebebiyle daha fazla yarılmaya uğramışlardır. Dolayısıyla 31.04 ppm'deki [P(OO)-spiro] ve  $[PCl_2]$  gruplarına ait fosfor atomlarının birlikte rezonansa geldiğini kanıtlamaktadır.



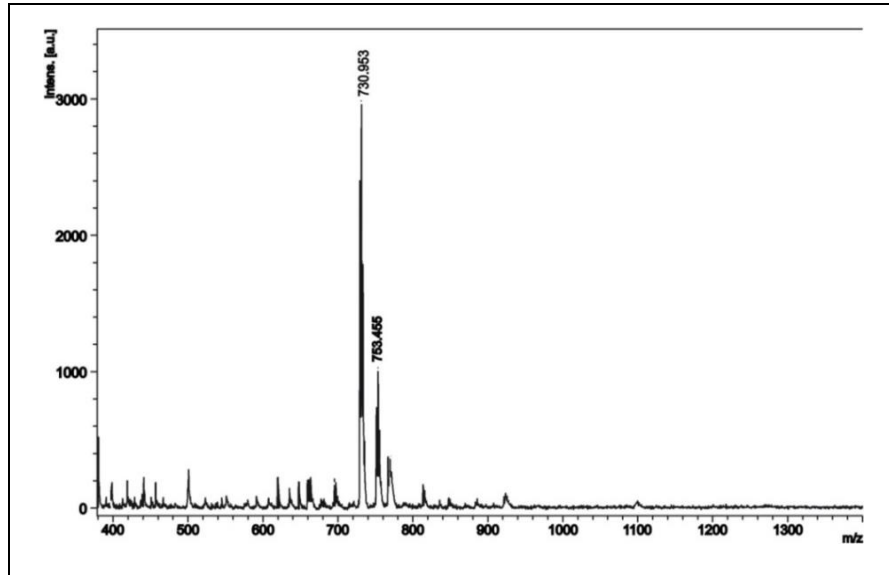
Şekil 3.30: 7a Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.31'deki 7a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) incelendiğinde  $\delta=0.94$  ppm'de  $-\text{CH}_3$  protonları komşu  $-\text{CH}_2-$  protonlarından dolayı yarılmıştır.  $\delta=1.35$  ppm ile  $\delta=1.65$  ppm aralığında 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-\text{CH}_2-$  karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=3.10$  ppm'de, N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarına ait protonlar yer almaktadır. 1,2-etandiol halkasında yer alan  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubundaki protonların ise  $\delta=4.49$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir.



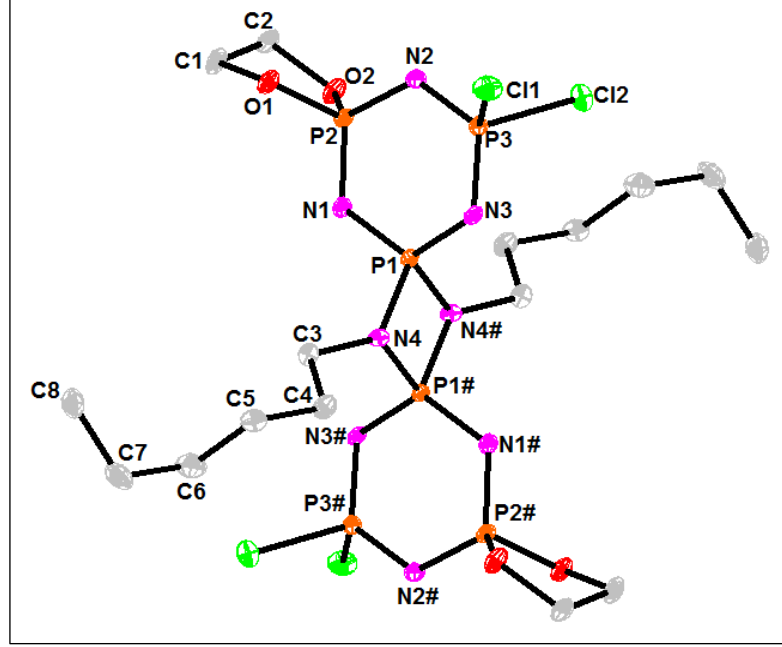
Şekil 3.31: 7a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

7a Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 730.95 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=730.16$ ) uyum içindedir (Şekil 3.32).



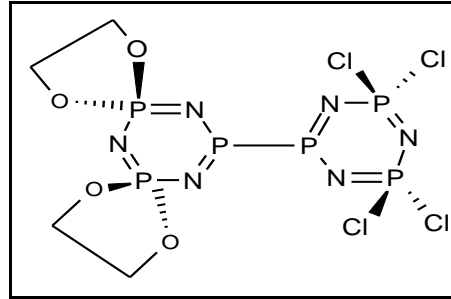
Şekil 3.32: 7a Bileşiğinin kütle spektrumu.

7a Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında iki adet 1,2-etandioksi molekülünün başlangıç maddesine trans konumunda spiro olarak bağlandığı Şekil 3.33’de görülmektedir.



Şekil 3.33: 7a Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

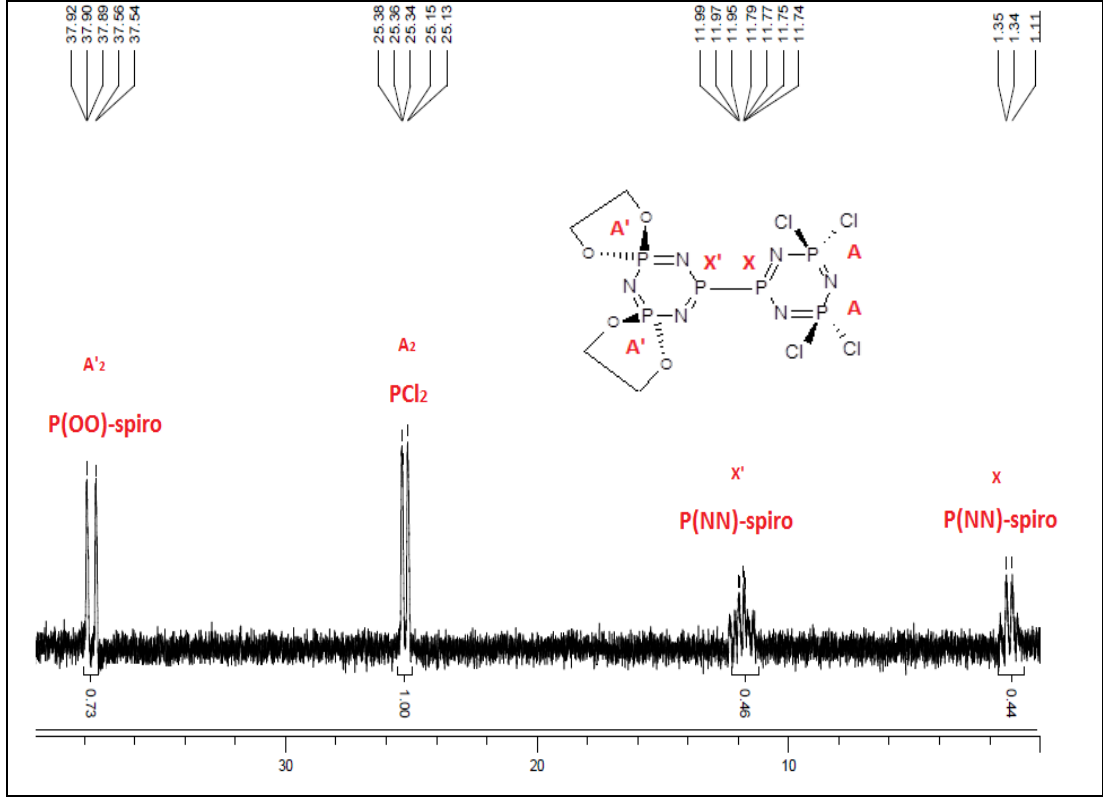
### 3.5.5. Bileşik 8a’nın Yapı Analizi



Şekil 3.34: 8a Bileşiğinin yapısı.

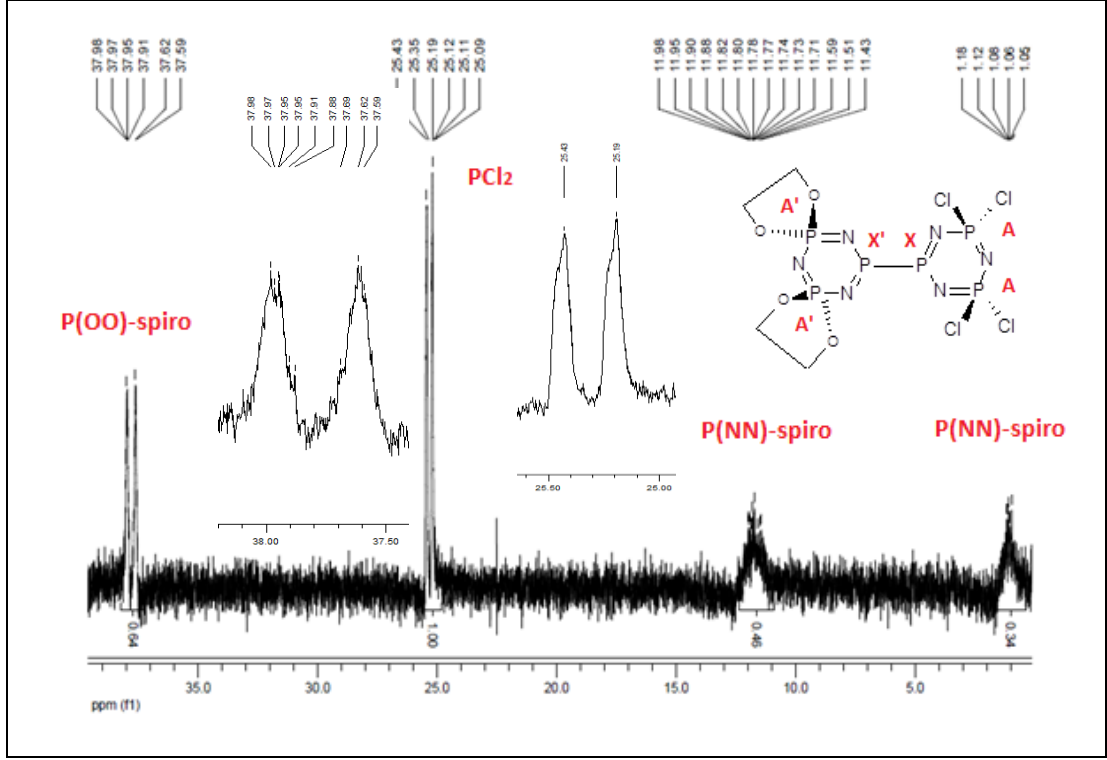
Şekil 3.35’deki 8a Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu  $A_2X$  ve  $A'_2X'$  spin sistemlerinden oluşmaktadır.  $\delta_X=1.34$  ppm ve  $\delta_{X'}=11.78$  ppm’de  $[P(NN)\text{-spiro}]$  gruplarına ait fosfor atomları rezonansa gelmiştir.

[PCl<sub>2</sub>] grubu fosfor atomları  $\delta_A=25.27$  ppm'de rezonansa gelirken, [P(OO)-spiro] grubu fosfor atomlarının ise  $\delta_{A'}=37.80$  ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir ( $^2J_{P_X-P_A}=47.4$  Hz,  $^2J_{P_{X'}-P_{A'}}=71.7$  Hz).



Şekil 3.35: 8a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup>P NMR spektrumu.

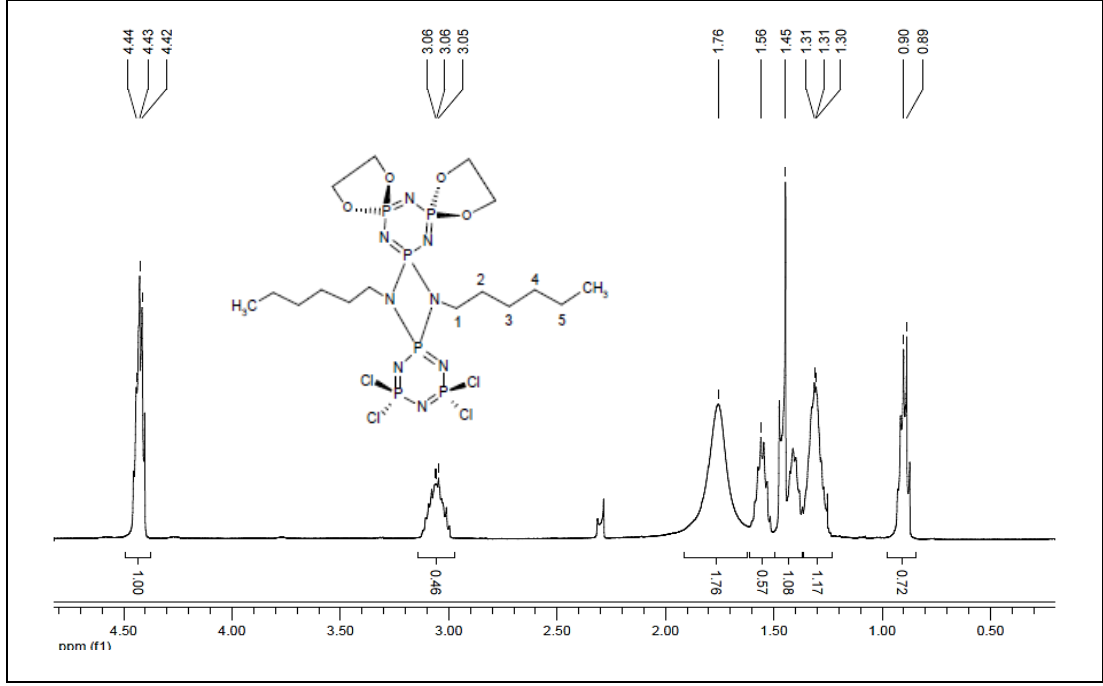
Şekil 3.36'daki 8a Bileşiğinin (dış referans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 298°K) proton ile eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [P(OO)-spiro] grubu fosfor atomlarının komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarıldığı gözlenmiştir. [PCl<sub>2</sub>] gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



Şekil 3.36: 8a Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

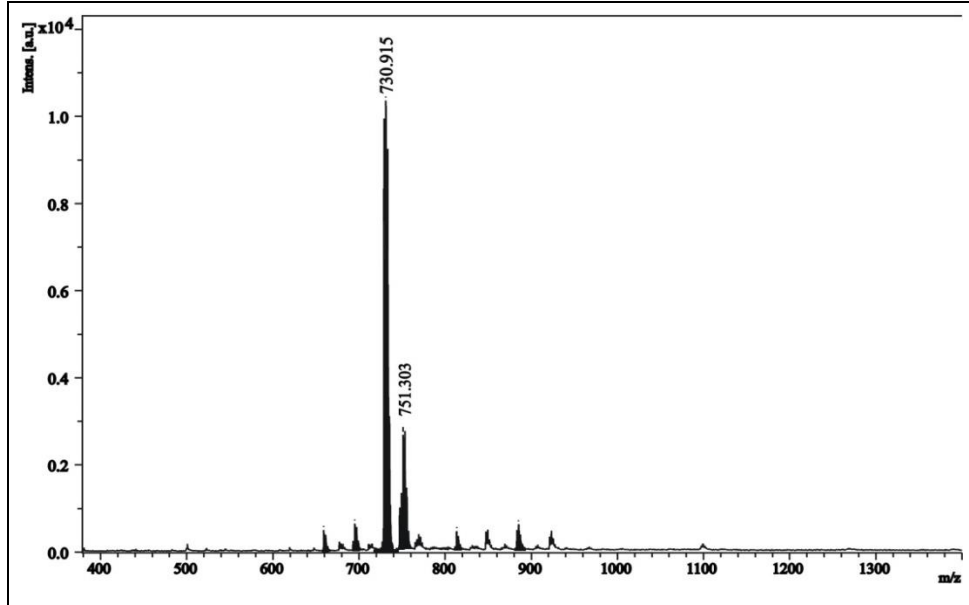
Şekil 3.37'deki 8a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) incelendiğinde  $\delta=0.90$  ppm'de  $-\text{CH}_3$  komşu  $-\text{CH}_2-$  protonlarından dolayı üçe ayrılmıştır.  $\delta=1.30$  ppm ile  $\delta=1.76$  ppm aralığında 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-\text{CH}_2-$  karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak ayrılmışlardır.  $\delta=3.06$  ppm'de, N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarına ait protonlar ayrılmıştır. 1,2-etandiol halkasında yer alan  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubundaki protonlar  $\delta=4.43$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir.





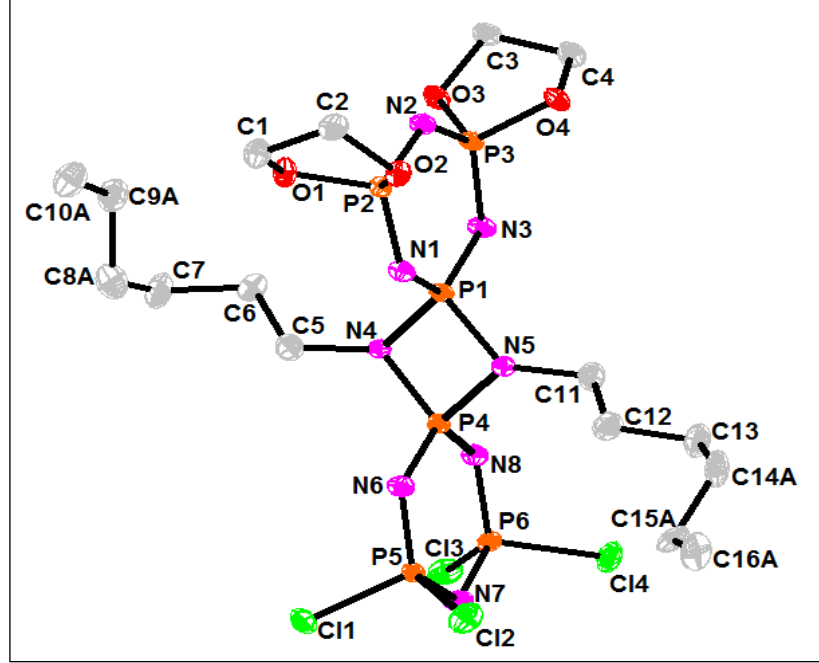
Şekil 3.37: 8a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

8a Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 730.92 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=730.16$ ) uyum içindedir (Şekil 3.38).



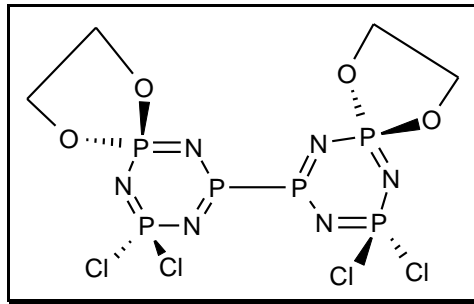
Şekil 3.38: 8a Bileşiğinin kütle spektrumu.

8a Bileşiminin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında iki adet 1,2-etandioksi molekülünün aynı siklofosfazen halkasına spiro olarak bağlandığı Şekil 3.39’da görülmektedir.



Şekil 3.39: 8a Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

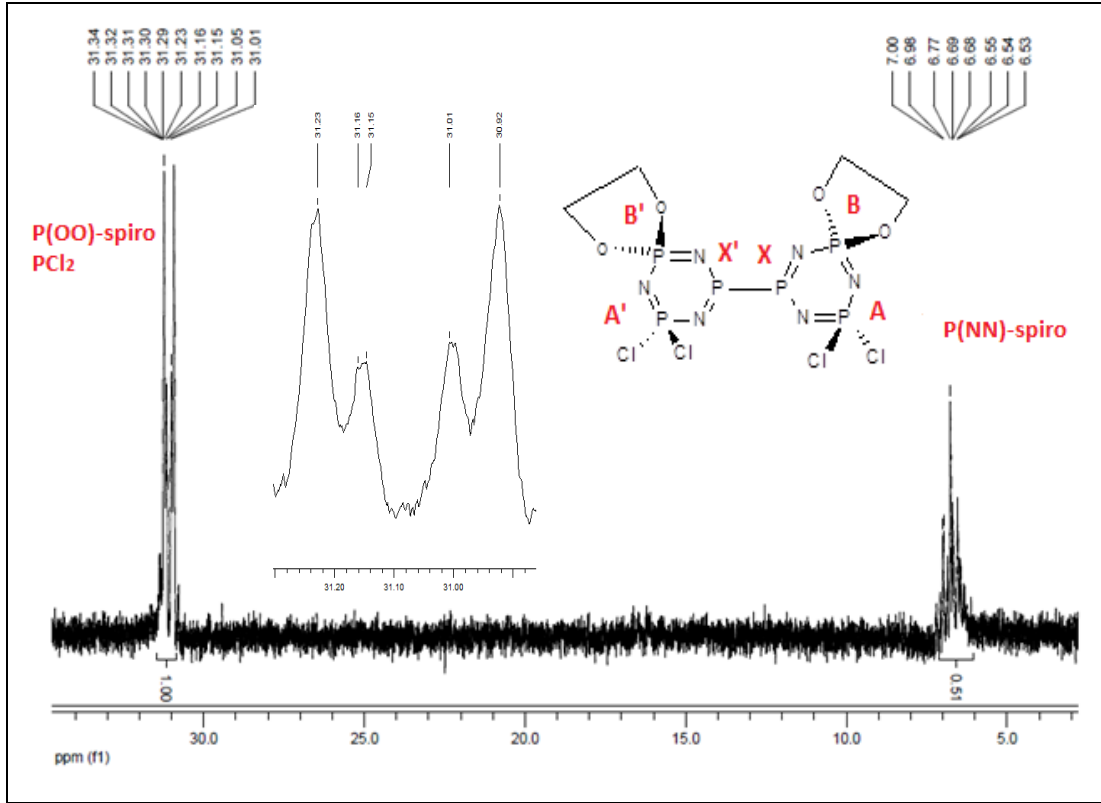
### 3.5.6. Bileşik 9a’nın Yapı Analizi



Şekil 3.40: 9a Bileşiminin yapısı.

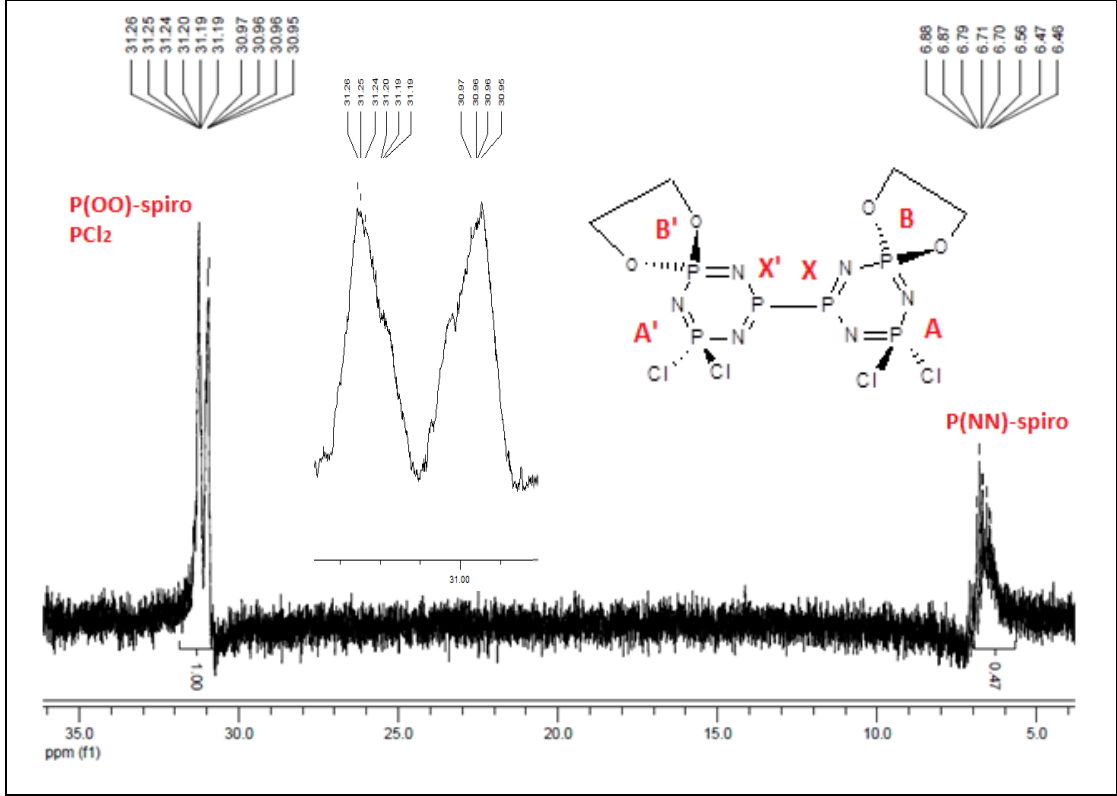
Şekil 3.41’deki 9a Bileşiminin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ , 298°K) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu AA’BB’XX’ spin sistemindedir.  $\delta_x=6.77$  ppm’de rezonansa gelen pik grubu [P(NN)-spiro] gruplarındaki fosfor atomlarına aittir.

$\delta=31.18$  ppm'de  $[PCl_2]$  grupları ile  $[P(OO)\text{-spiro}]$  gruplarına ait fosfor atomlarının aynı yerde rezonansa geldiği spektrumdaki integral değerlerinin ve proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunun birlikte değerlendirilmesi ile belirlenmiştir.



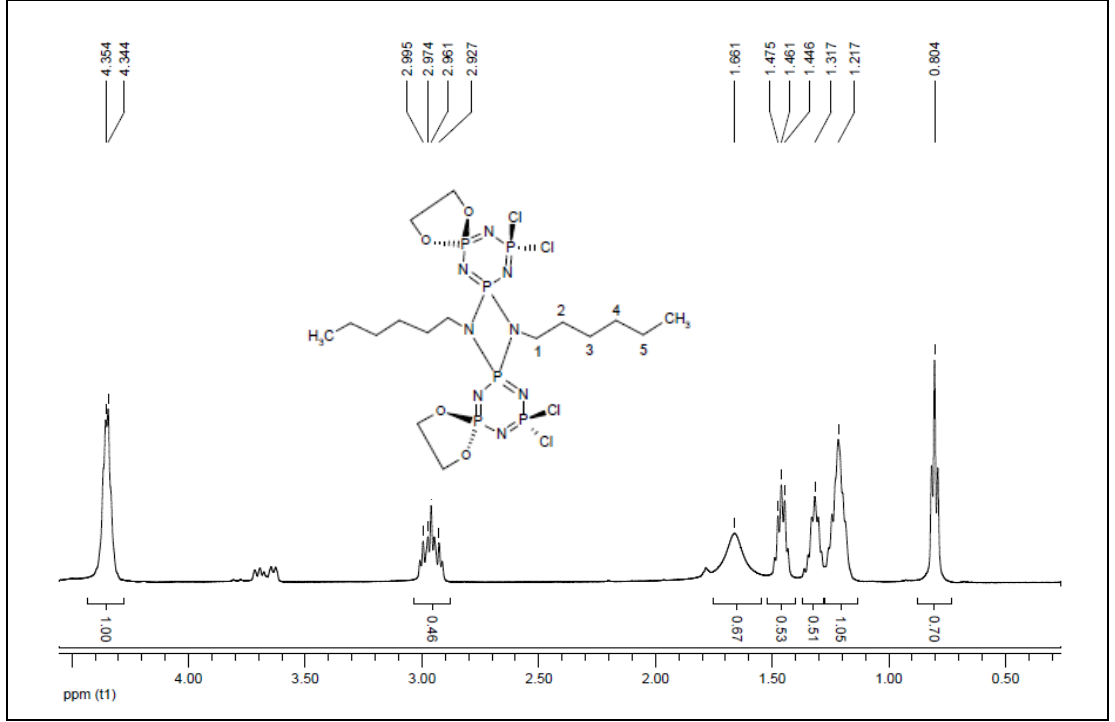
Şekil 3.41: 9a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.42'deki 9a Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda hem  $6.77$  ppm'de hem de  $31.18$  ppm'de rezonansa gelen pikler proton eşleşmeleri sebebiyle daha fazla yarılmaya uğramışlardır. Dolayısıyla  $31.18$  ppm'deki  $[P(OO)\text{-spiro}]$  ve  $[PCl_2]$  gruplarına ait fosfor atomlarının birlikte rezonansa geldiğini kanıtlamaktadır.



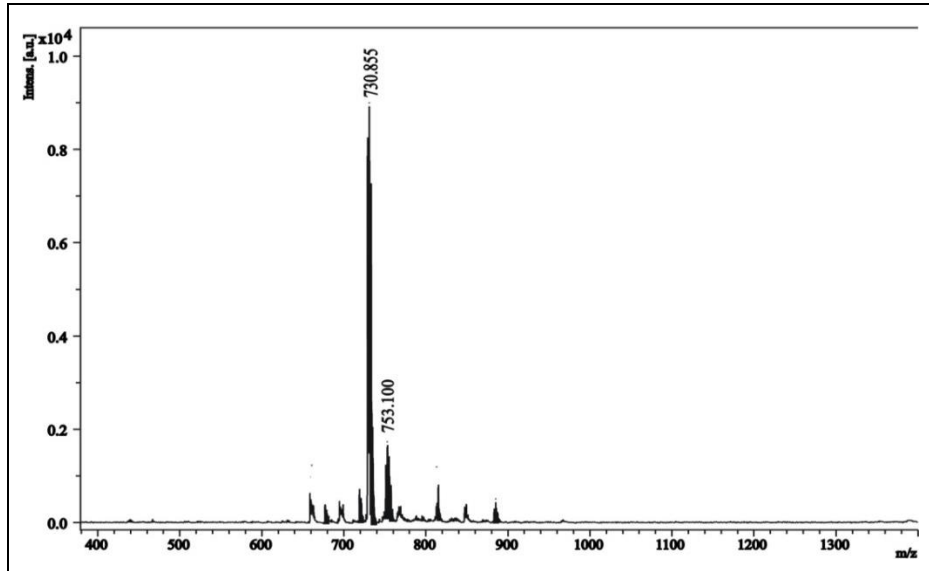
Şekil 3.42: 9a Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.43'deki 9a Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) incelendiğinde  $\delta=0.80$  ppm'de  $-\text{CH}_3$  protonları komşu  $-\text{CH}_2-$  protonlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=1.22$  ppm ile  $\delta=1.66$  ppm aralığında 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-\text{CH}_2-$  karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=2.97$  ppm'de, N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarına ait protonlar yarılmıştır. 1,2-etandiol halkasında yer alan  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubundaki protonlar  $\delta=4.35$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir.



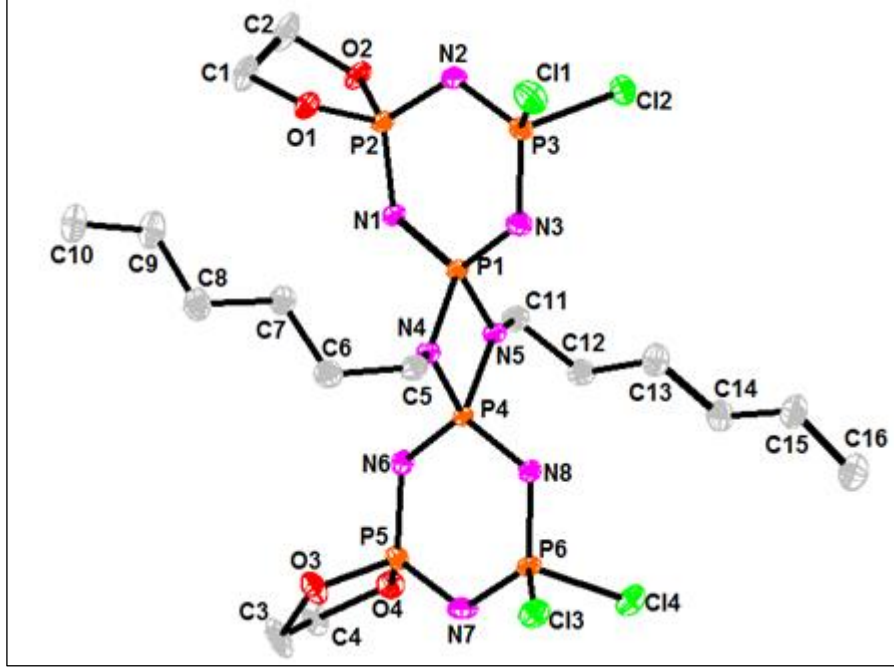
Şekil 3.43: 9a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

9a Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 730.86 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=730.16$ ) uyum içindedir (Şekil 3.44).



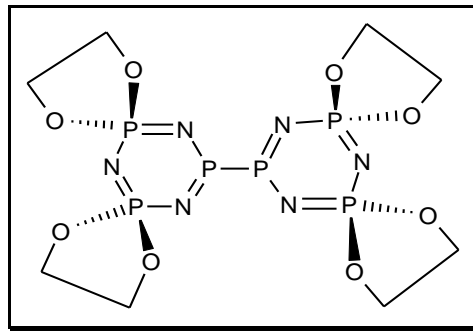
Şekil 3.44: 9a Bileşiğinin kütle spektrumu.

9a Bileşiminin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında iki adet 1,2-etandioksi molekülünün *cis* konumunda spiro olarak bağlandığı Şekil 3.45’de görülmektedir.



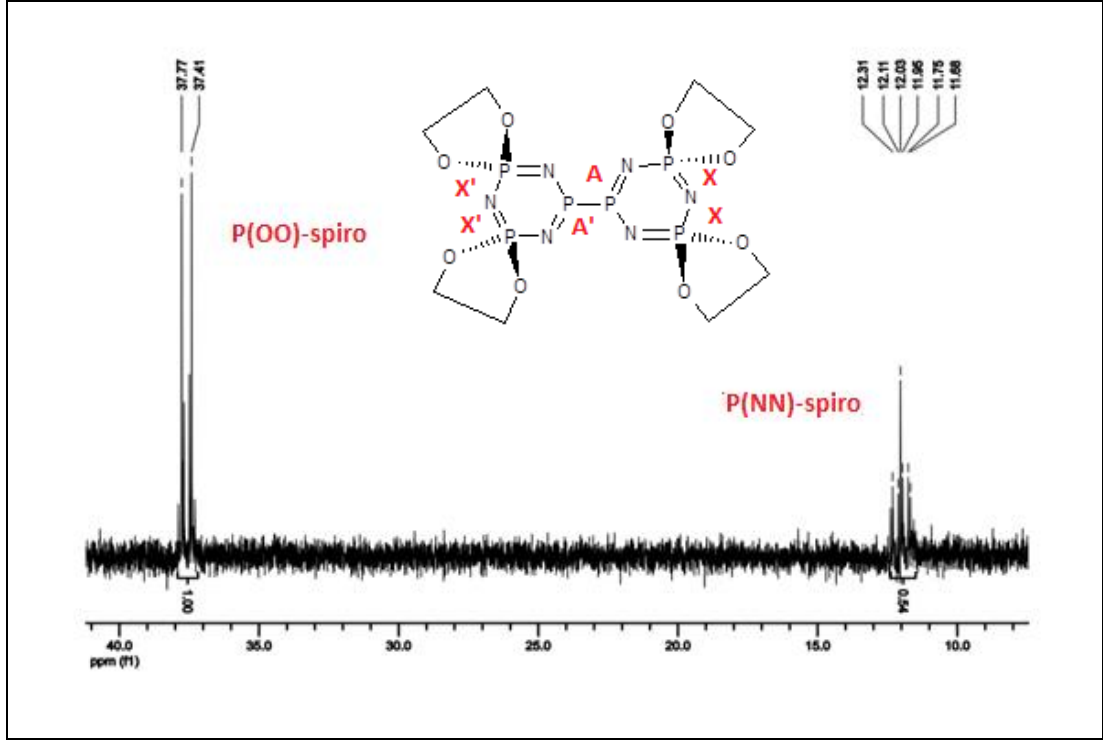
Şekil 3.45: 9a Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

### 3.5.7. Bileşik 10a'nın Yapı Analizi



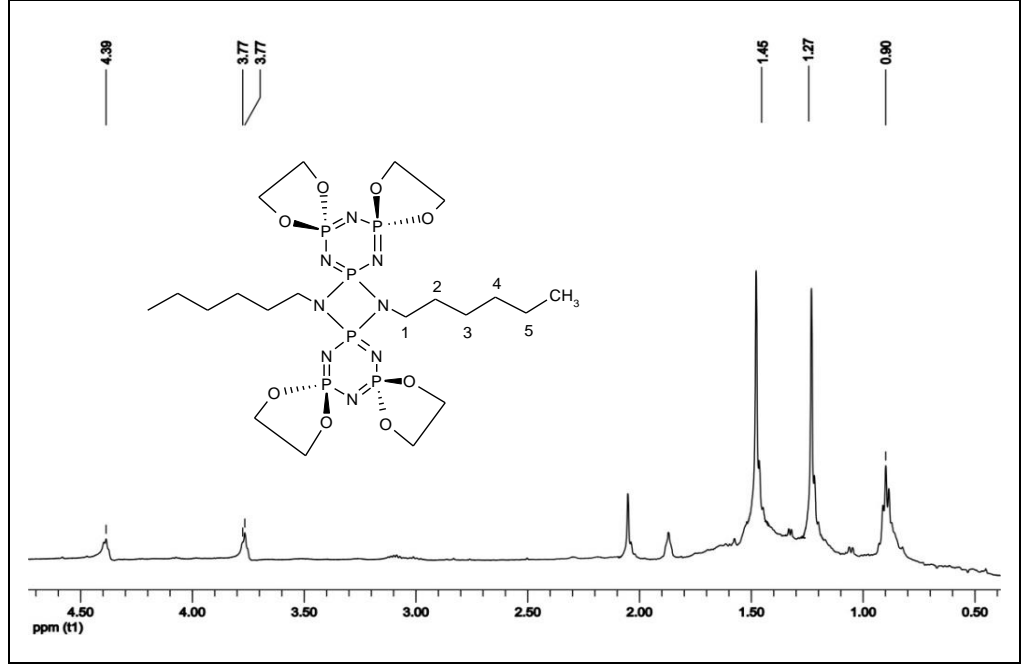
Şekil 3.46: 10a Bileşiminin yapısı.

Şekil 3.47'deki 10a Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu  $AA'X_2X_2'$  spin sistemindedir.  $\delta_A=12.03$  ppm'de rezonansa gelen pik grubu [P(NN)-spiro] fosfor atomlarına aittir. [P(OO)-spiro] gruplarının ise  $\delta_X=37.59$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri ise 1.00:0.54 olup, sırasıyla 4:2 fosfora karşılık gelmektedir.



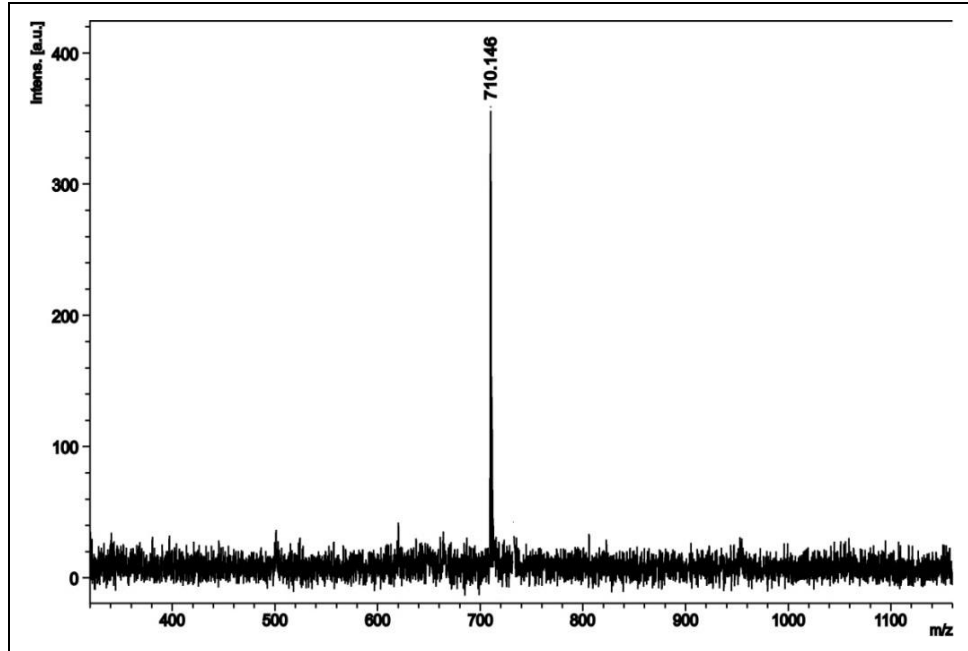
Şekil 3.47: 10a Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.48'deki 10a Bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) incelendiğinde  $\delta=0.90$  ppm'de  $-CH_3$  protonları komşu  $-CH_2-$  protonlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=1.27$  ppm ile  $\delta=1.45$  ppm aralığında 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-CH_2-$  karbonlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=3.77$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarına ait protonlar yarılmıştır. 1,2-etandiol halkasında yer alan  $-OCH_2CH_2O-$  grubundaki protonlar  $\delta=4.39$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir.



Şekil 3.48: 10a Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

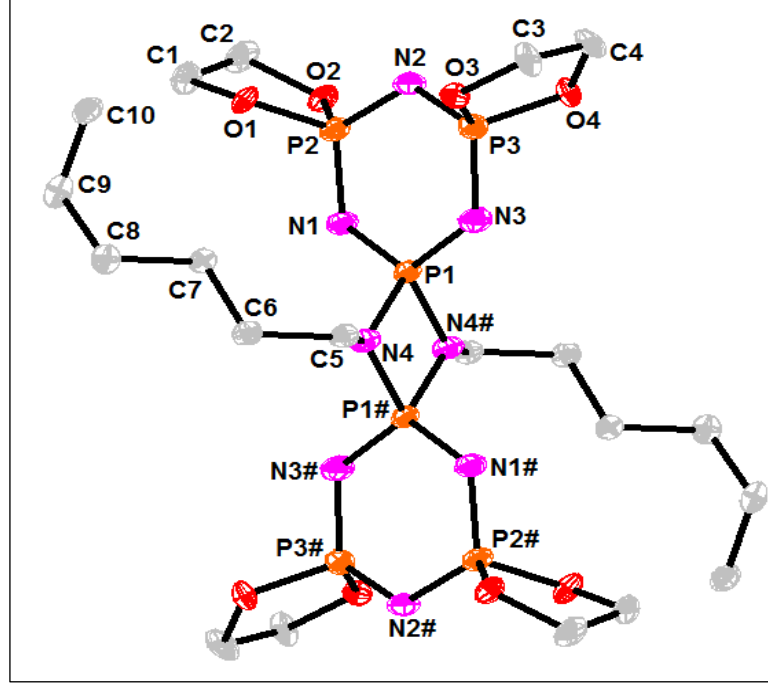
10a Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $M^+$ ) 710.15 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $M_w=708.45$ ) uyum içindedir (Şekil 3.49).



Şekil 3.49: 10a Bileşiğinin kütle spektrumu.

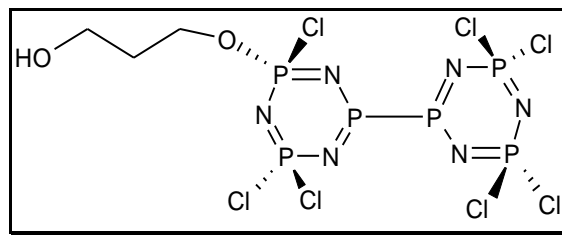


10a Bileşiminin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında dört tane 1,2-etandioksi molekülünün spiro olarak bağlandığı Şekil 3.50’de görülmektedir.



Şekil 3.50: 10a Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

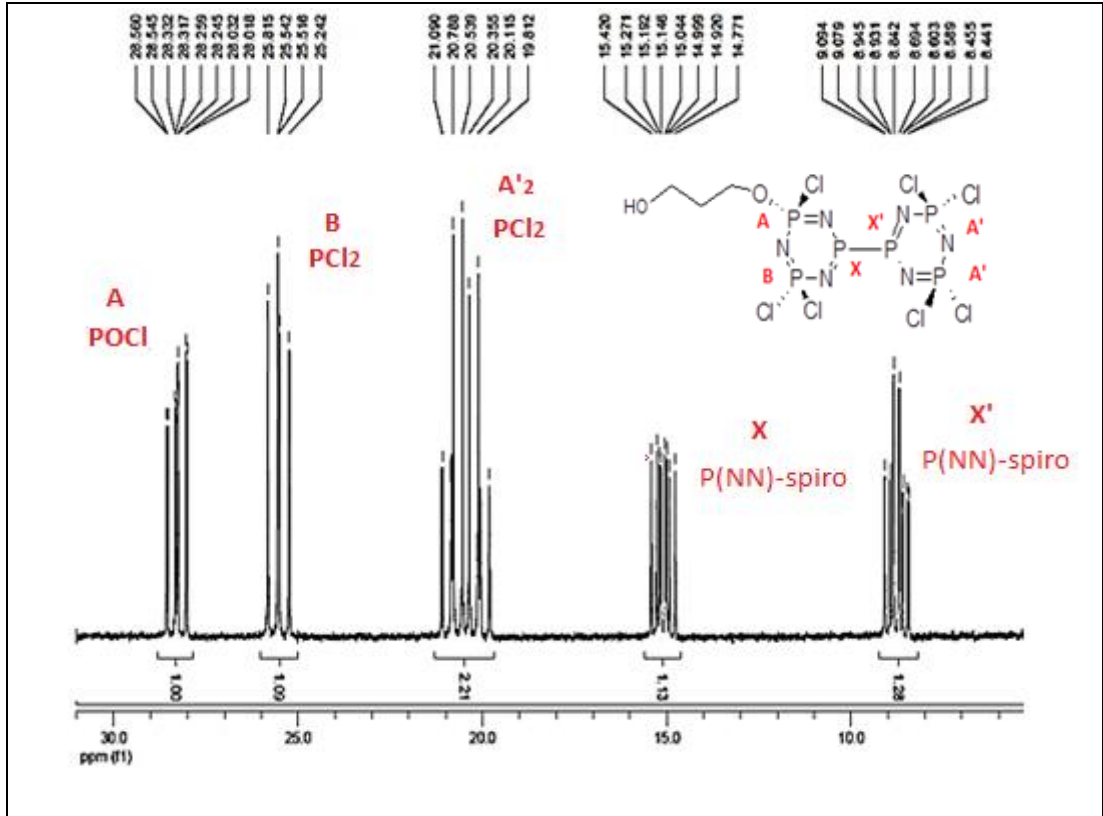
### 3.5.8. Bileşik 4b’nin Yapı Analizi



Şekil 3.51: 4b Bileşiminin yapısı.

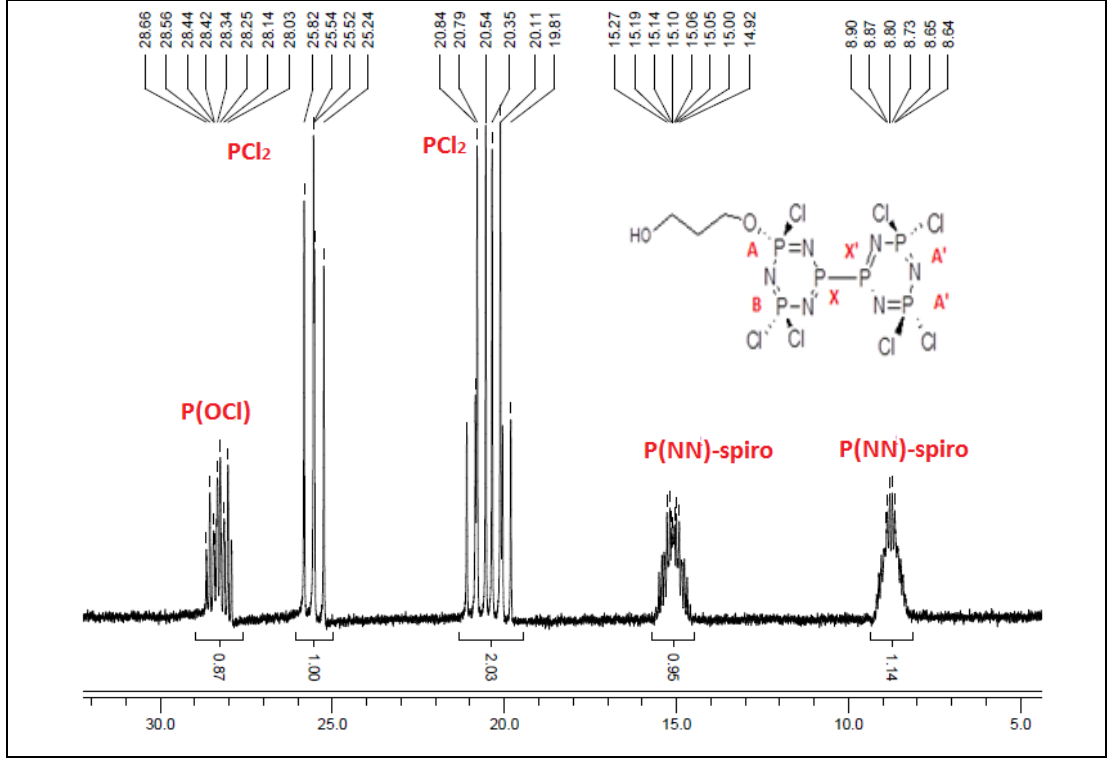
Şekil 3.52’deki 4b Bileşiminin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu ABX ve  $A'_2X'$  spin sistemlerini içermektedir.  $\delta_X=8.85$  ppm ve  $\delta_X=15.09$  ppm’de [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomları rezonansa gelmiştir.

Süstitüe olmamış siklofosfazen halkası üzerinde yer alan [PCl<sub>2</sub>] gruplarına ait fosfor atomları  $\delta_A=20.42$  ppm'de rezonansa gelirken, süstitüe olmuş siklofosfazen halkası üzerinde bulunan [PCl<sub>2</sub>] grubu fosfor atomları  $\delta_A=25.53$  ppm'de, [P(OCl)] grubu fosfor atomları ise  $\delta_B=28.29$  ppm'de rezonansa gelmiştir ( $^2J_{PA-PX}=55.26$  Hz,  $^2J_{PB-PX}=46.01$  Hz,  $^2J_{PB-PA}=60.58$  Hz olarak hesaplanmıştır).



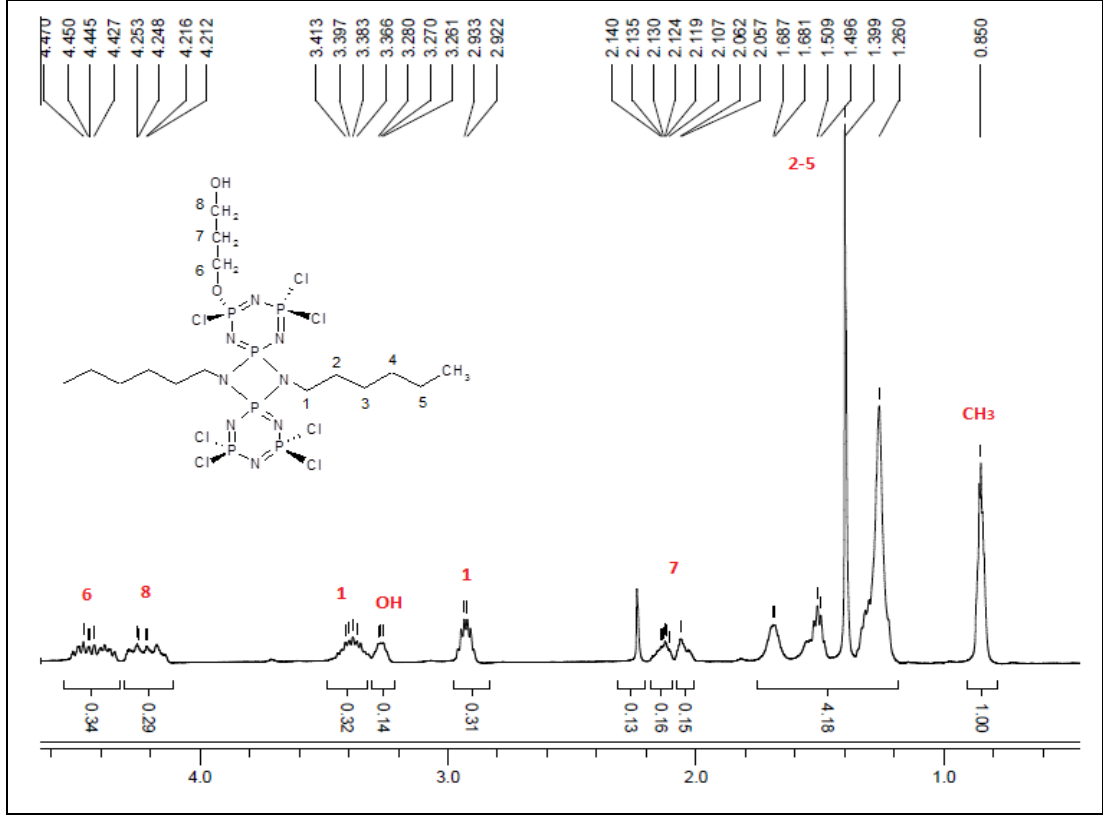
Şekil 3.52: 4b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup>P NMR spektrumu.

Şekil 3.53'deki 4b Bileşiğinin (dış referans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CDCl<sub>3</sub>, 298°K) proton ile eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] ve [P(OCl)] grubu fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. Süstitüe olmamış siklofosfazen halkası üzerindeki [PCl<sub>2</sub>] gruplarına ait fosfor atomları ile süstitüe olmuş siklofosfazen halkası üzerinde bulunan [PCl<sub>2</sub>] grubuna ait fosfor atomu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



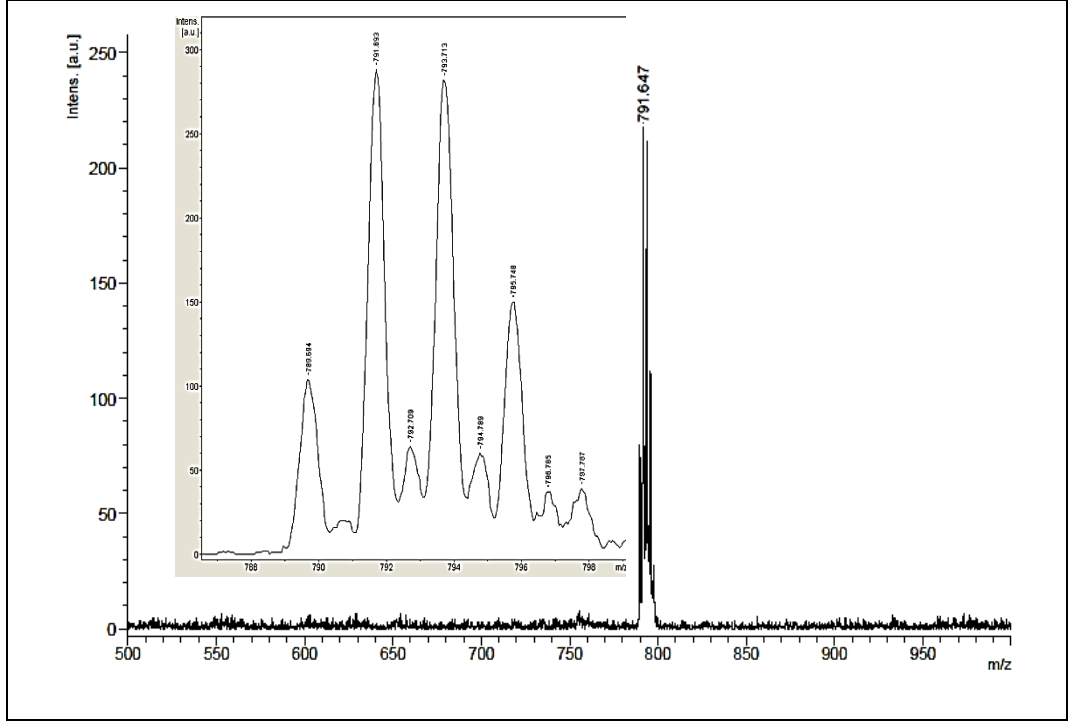
Şekil 3.53: 4b Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.54'deki 4b Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) incelendiğinde  $\delta=0.85$  ppm'de  $\text{CH}_3$  protonları komşu  $-\text{CH}_2-$  protonlarından dolayı yarılmıştır.  $\delta=1.26-1.68$  ppm aralığında ise 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-\text{CH}_2-$  gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=2.93$  ppm ve  $\delta=3.38$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbonlara ait protonlar yarılmıştır.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubundaki 7 numaralı karbon atomuna ait protonlar  $\delta=2.12$  ppm'de, oksijen atomuna komşu ( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) 6 ve 8 numaralı karbon atomuna ait protonlar kimyasal çevrelerinden dolayı farklı olarak  $\delta=4.21$  ppm ve  $\delta=4.47$  ppm'de,  $-\text{OH}$  grubuna ait singlet pik  $\delta=3.27$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Molekülde yer alan  $-\text{OH}$  grubunun yerini tam olarak belirleyebilmek için  $\text{D}_2\text{O}$  ile değiştirme işlemi uygulandı ve  $\delta=3.27$  ppm'deki pikin  $-\text{OH}$  grubuna ait olduğu saptandı.



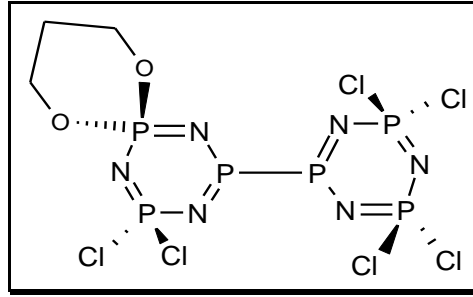
Şekil 3.54: 4b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

4b Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $M^+$ ) 791.65 m/z olarak görülmektedir ve bileşiğin molekül kütlesi ( $M_w=791.50$ ) ile uyum içindedir. Ayrıca Cl izotop piklerinin görüntüsü de bileşikte yedi tane Cl atomunun yer aldığını doğrulamaktadır (Şekil 3.55).



Şekil 3.55: 4b Bileşiğinin kütle spektrumu.

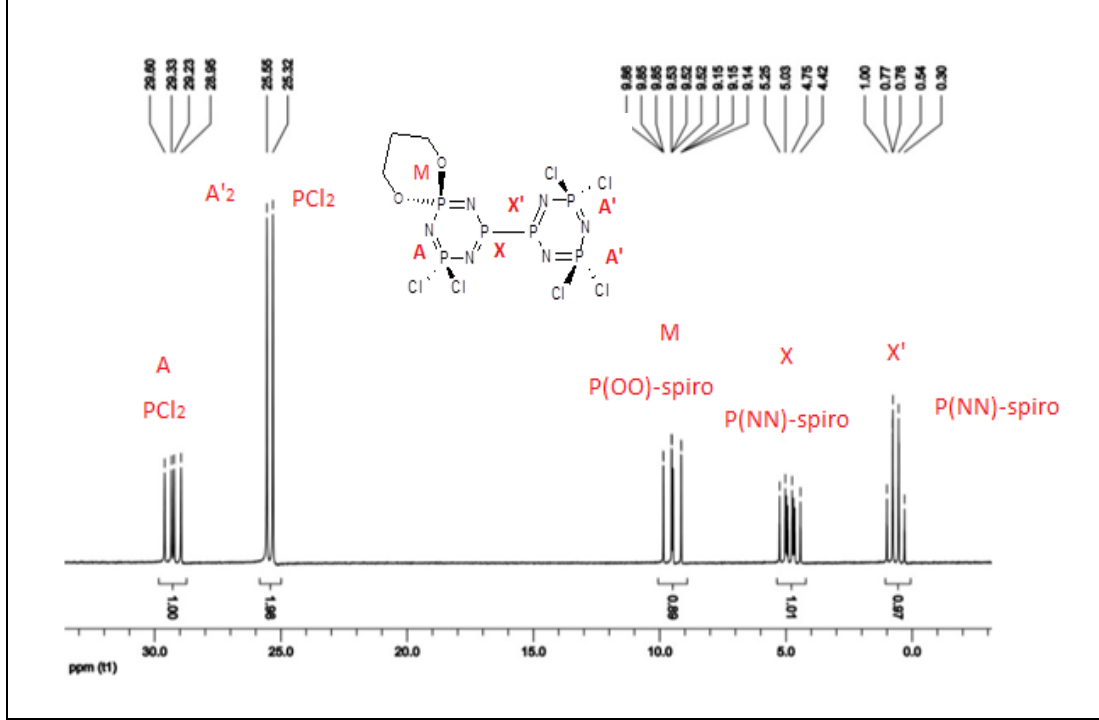
### 3.5.9. Bileşik 5b'nin Yapı Analizi



Şekil 3.56: 5b Bileşiğinin yapısı.

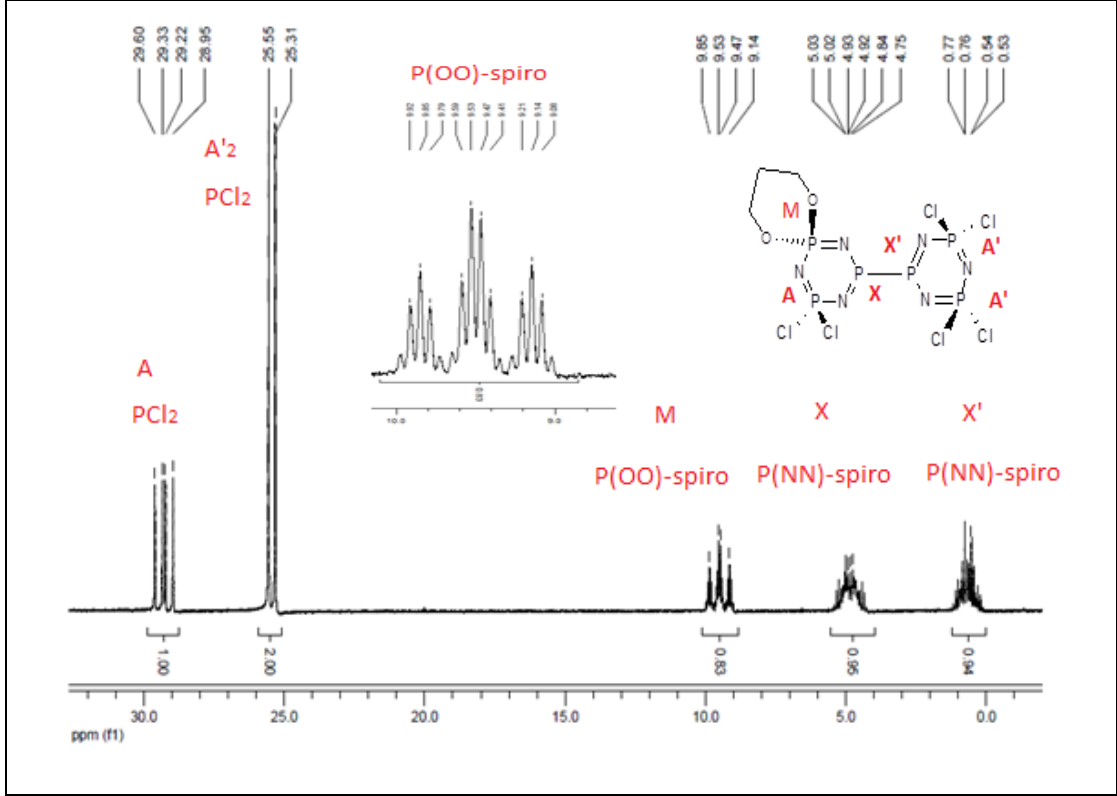
Şekil 3.57'deki 5b Bileşiğinin (dış referans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu AMX ve  $\text{A}'_2\text{X}'$  spin sistemlerine sahiptir. [P(NN)-spiro] gruplarının fosfor atomları  $\delta_{\text{X}}=0.65$  ppm ve  $\delta_{\text{X}}=4.84$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Süstitüe olmamış siklofosfazen halkası üzerinde yer alan  $[\text{PCl}_2]$  gruplarına ait fosfor atomları  $\delta_{\text{A}}=25.44$  ppm'de rezonansa gelirken, süstitüe olmuş siklofosfazen halkası üzerinde yer alan bir tane  $[\text{PCl}_2]$  grubunun fosfor atomu  $\delta_{\text{A}}=29.28$  ppm'de rezonansa gelmiştir.

[P(OO)-spiro] grubunun fosfor atomu ise  $\delta_M=9.51$  ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir. Eşleşme sabitleri  ${}^2J_{PX-PX'}=45.47$  Hz,  ${}^2J_{PM-PX}=76.96$  Hz ve  ${}^2J_{PX'-PA'}=47.81$  Hz olarak hesaplanmıştır.



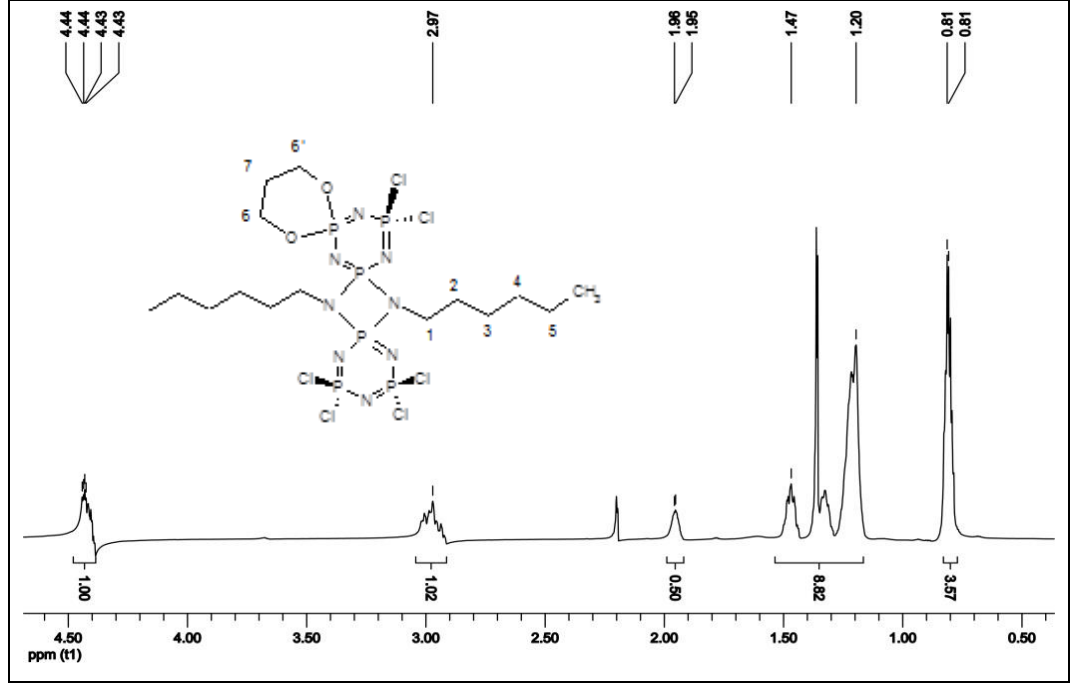
Şekil 3.57: 5b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  ${}^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.58'deki 5b Bileşiğinin (dış referans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) proton ile eşleşmiş  ${}^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] gruplarının fosfor atomları ve [P(OO)-spiro] grubu fosfor atomu komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır.  $[\text{PCl}_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait pikler eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



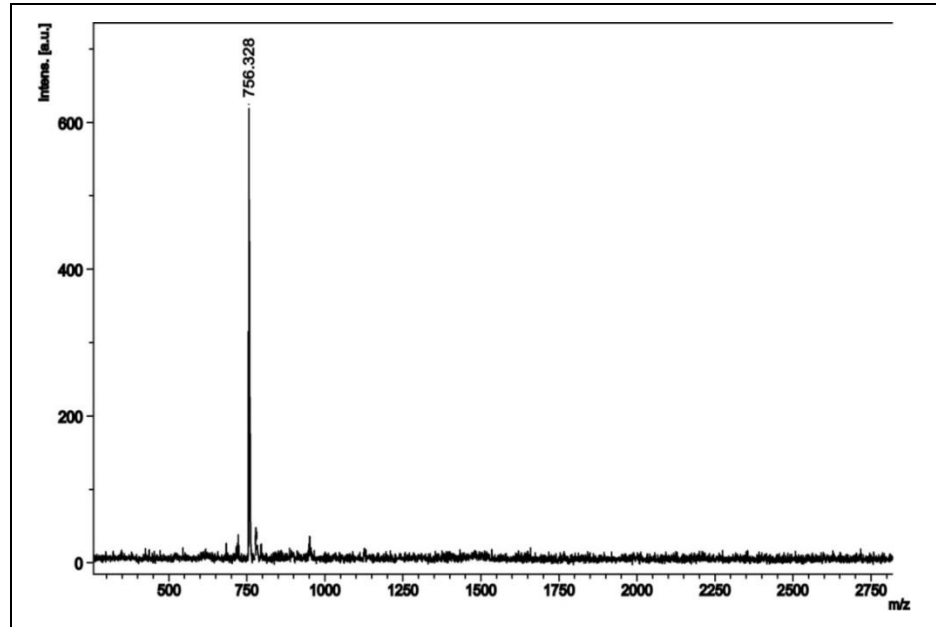
Şekil 3.58: 5b Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.59'daki 5b Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) incelendiğinde  $\delta=0.81$  ppm'de  $\text{CH}_3$  protonları görülmektedir.  $\delta=1.20-1.47$  ppm aralığında ise 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-\text{CH}_2-$  gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=2.97$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbonlara ait protonlar yarılmıştır.  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubundaki 7 numaralı karbon atomuna ait protonların  $\delta=1.96$  ppm'de, oksijen atomuna komşu ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) 6 ve 6' numaralı karbon atomlarının protonlarının  $\delta=4.44$  ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir.



Şekil 3.59: 5b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

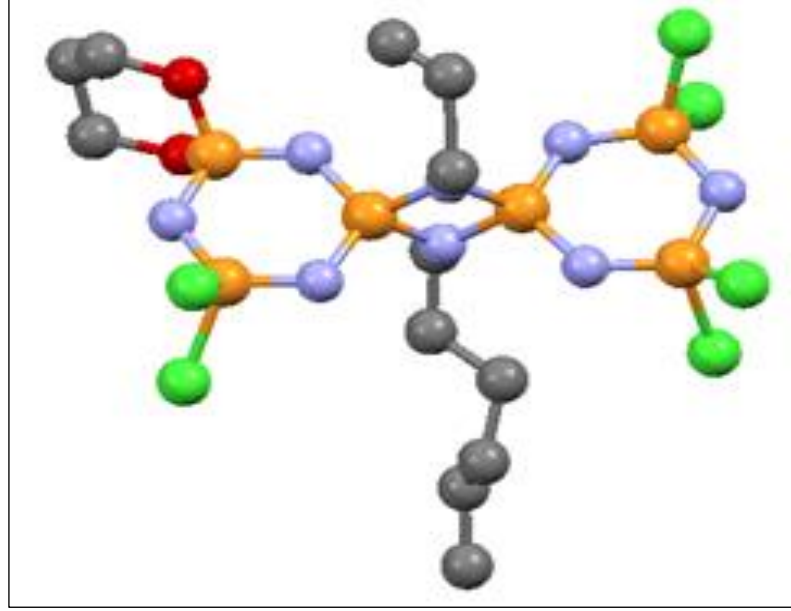
5b Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 756.33 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=755.04$ ) uyum göstermektedir (Şekil 3.60).



Şekil 3.60: 5b Bileşiğinin kütle spektrumu.

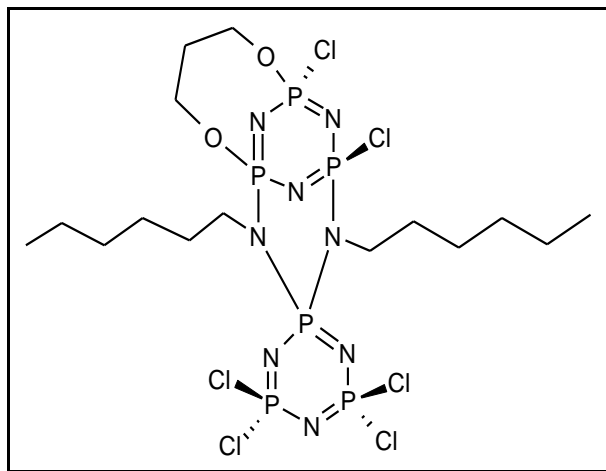


5b Bileşiminin X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında bir adet 1,3-propandioksi molekülünün spiro olarak bağlandığı Şekil 3.61’de görülmektedir. Fakat kristal yapısı çok iyi olmadığı için alkil zincirlerinin bazı kısımlarında karbon atomlarının yeri tam olarak belirlenememiştir.



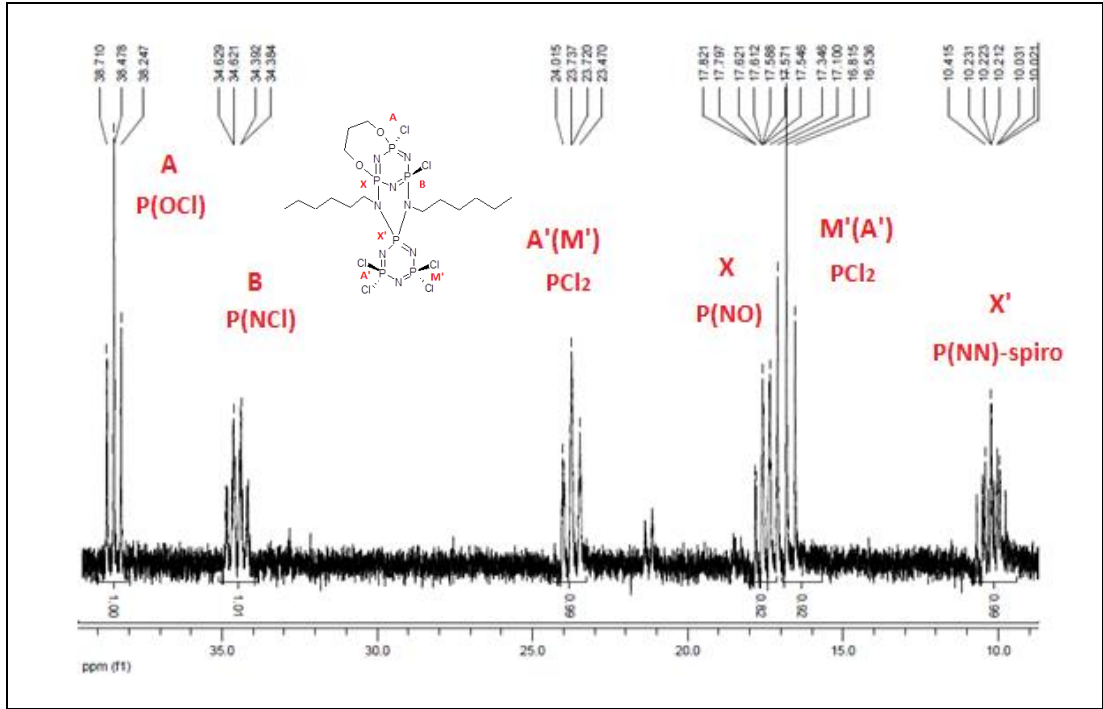
Şekil 3.61: 5b Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

### 3.5.10. Bileşik 6b’nin Yapı Analizi



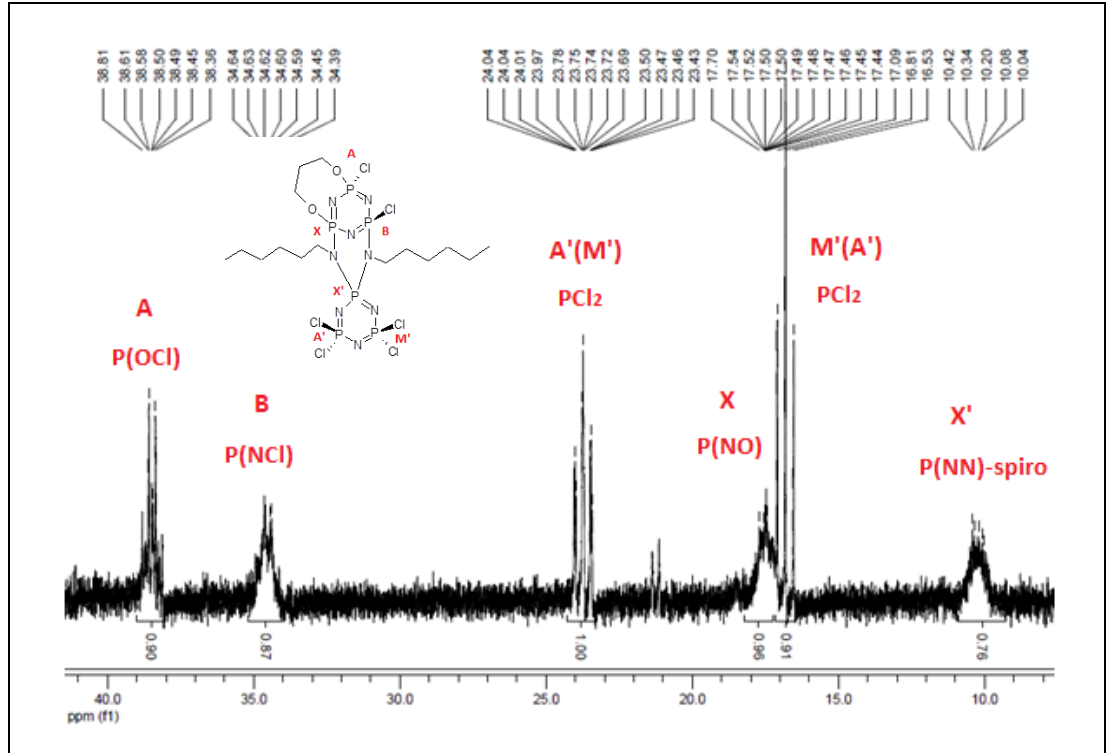
Şekil 3.62: 6b Bileşiminin yapısı.

Şekil 3.63'deki 6b Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu ABX ve A'M'X' spin sistemlerine sahiptir. Sübstitüe olmuş siklofosfazen halkasında yer alan gruplardan [P(OCl)] grubu fosfor atomu  $\delta_A=38.48$  ppm'de rezonansa gelirken, [P(NCl)] grubu fosfor atomu ile [P(NO)] grubu fosfor atomu sırasıyla  $\delta_B=34.48$  ppm'de ve  $\delta_X=17.39$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Sübstitüe olmamış siklofosfazen halkasında yer alan [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomu  $\delta_{X'}=10.22$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Bileşiğin proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumu incelendiğinde [PCl<sub>2</sub>] gruplarının farklandığı belirlenmiştir. Spektrumlardan elde edilen integral değerleri de [PCl<sub>2</sub>] gruplarının farklandığını doğrular niteliktedir. Molekülün duruşundan kaynaklı olarak farklı kimyasal çevreye sahip [PCl<sub>2</sub>] gruplarının fosfor atomları sırasıyla  $\delta_{A'}=23.73$  ppm ve  $\delta_{M'}=16.82$  ppm'de rezonansa geldiği belirlenmiştir ( $^2J_{AX}=46.79$  Hz ve  $^2J_{A'M'}=57.05$  Hz olarak hesaplanmıştır).



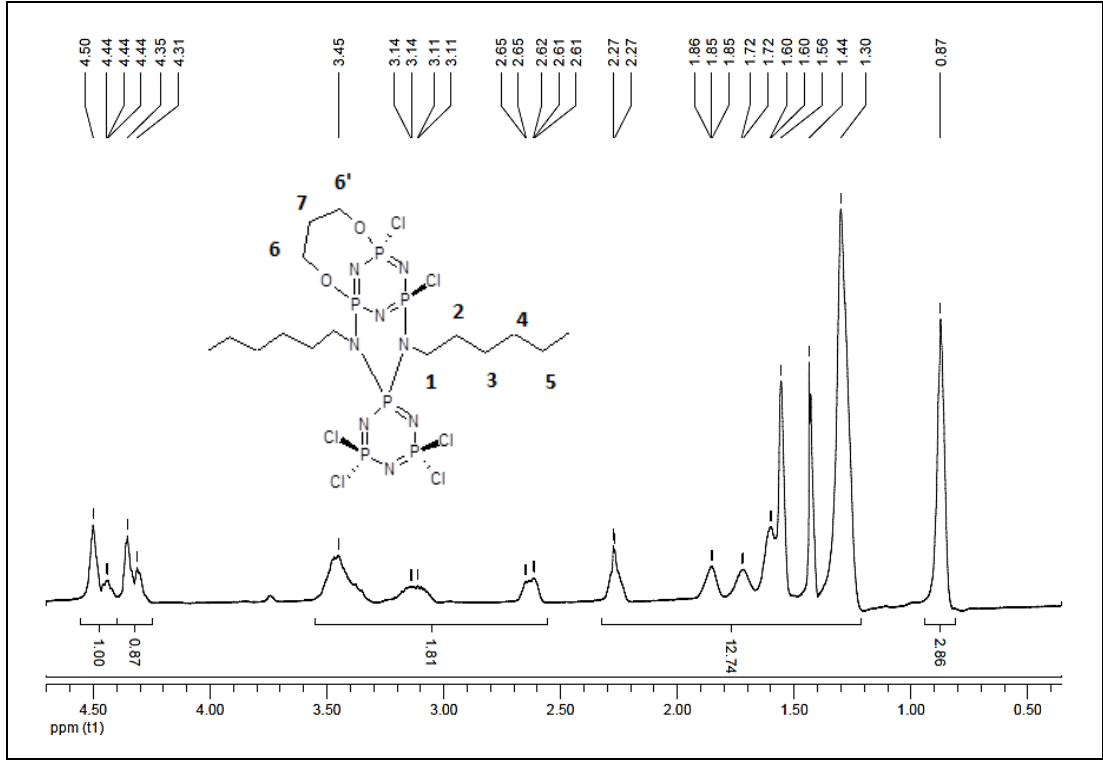
Şekil 3.63: 6b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.64'deki 6b Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda sübstitüe olmuş siklofosfazen halkasında yer alan gruplardan  $[P(OCI)]$ ,  $[P(NCl)]$  ve  $[P(NO)]$  grupları fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı daha fazla yarılmaya uğramışlardır. Sübstitüe olmamış siklofosfazen halkasında yer alan  $[P(NN)-spiro]$  grubu fosfor atomu da benzer şekilde çoklu olarak yarılmıştır.  $[PCl_2]$  gruplarındaki fosfor atomları ise eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle herhangi bir yarıma olmamıştır.



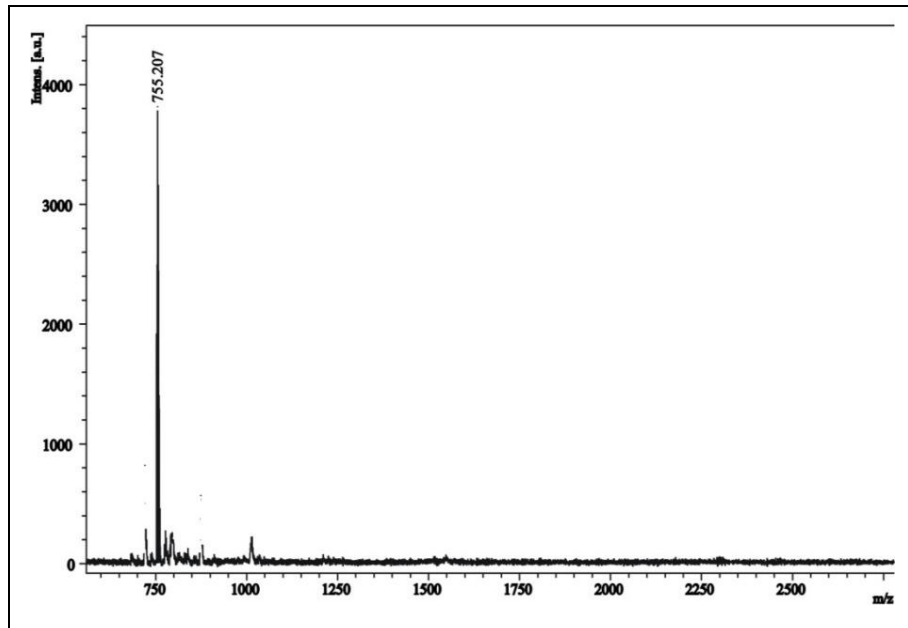
Şekil 3.64: 6b Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.65'deki 6b Bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) incelendiğinde  $\delta=0.87$  ppm'de  $-CH_3$  protonları görülmektedir.  $-N(CH_2)_5-$  grubundaki protonlar, alifatik zincirin duruşu sebebiyle farklanarak  $\delta=2.60-3.45$  ppm aralığında 1, 2, 3, 4 ve 5 numaralı karbon atomlarının protonları çoklu olarak yarılmışlardır.  $-OCH_2CH_2CH_2O-$  grubunda yer alan 7 numaralı karbon atomu protonları  $\delta=2.27$  ppm'de, oksijen atomuna komşu 6 ve 6' numaralı karbon atomlarına ( $-OCH_2CH_2CH_2O-$ ) ait protonlar ansa halkanın duruşu sebebiyle  $\delta=4.33$  ppm ve  $\delta=4.47$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



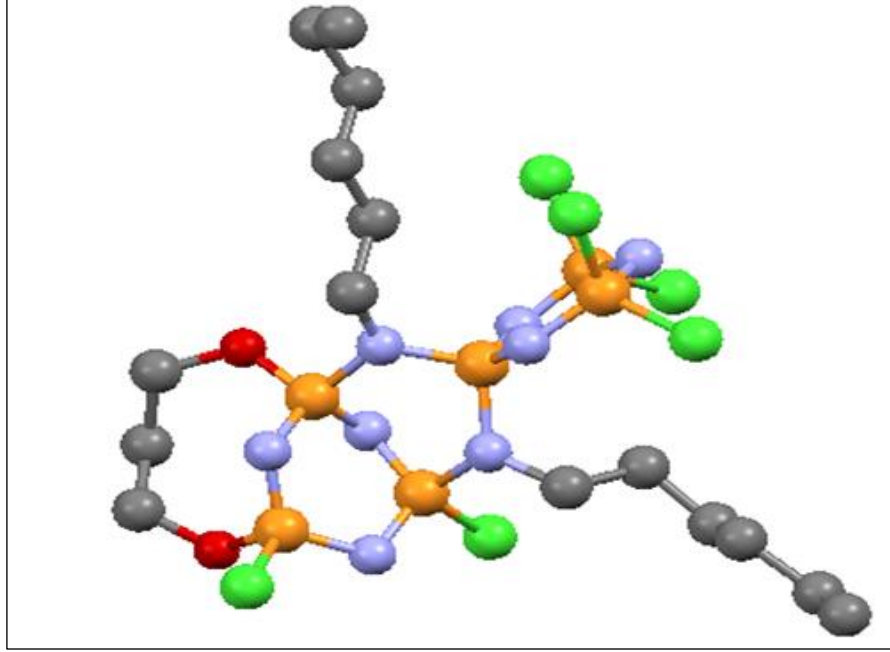
Şekil 3.65: 6b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

6b Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $M^+$ ) 755.21 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $M_w=755.04$ ) uyum göstermektedir (Şekil 3.66).



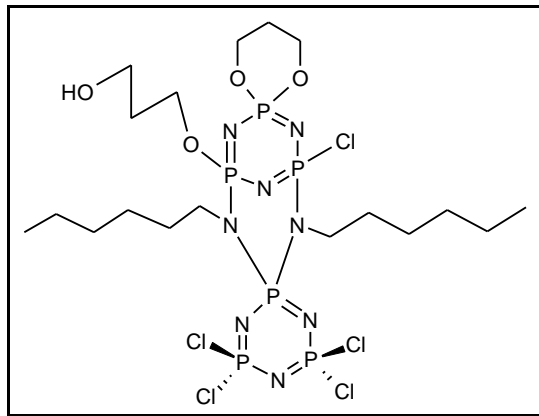
Şekil 3.66: 6b Bileşiğinin kütle spektrumu.

6b Bileşimin, X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında bir adet 1,3-propandioksi molekülünün başlangıç maddesine ansa olarak bağlandığı Şekil 3.67'dedir. [P(NN)-spiro] köprüsünün bir tarafından açılarak ansa halkasına dönüştüğü görülmektedir.



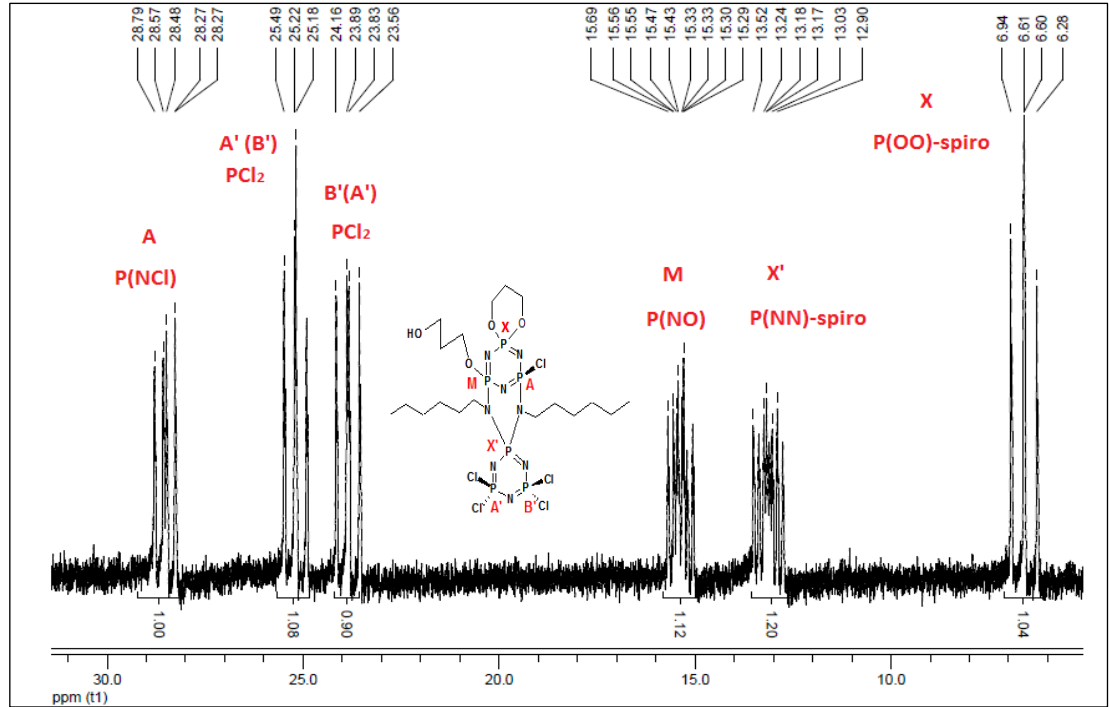
Şekil 3.67: 6b Bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

### 3.5.11. Bileşik 1c'nin Olası Yapı Analizi



Şekil 3.68: 1c Bileşiminin olası yapısı.

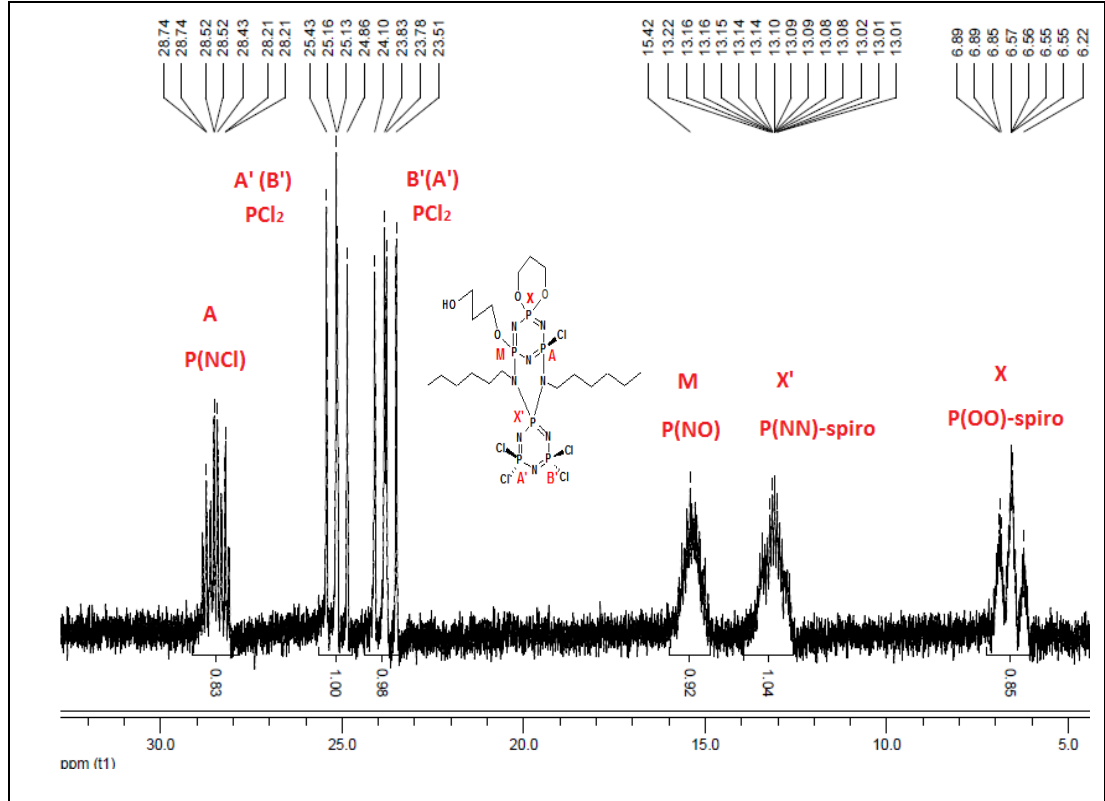
Şekil 3.69'daki 1c Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu AMX ve A'B'X' spin sistemlerine sahiptir. Sübstitüe olmuş siklofosfazen halkasında yer alan gruplardan  $[P(NR)Cl]$  grubu fosfor atomu  $\delta_A=28.34$  ppm'de rezonansa gelirken,  $[P(NR)(OR)]$  grubu fosfor atomu ile  $[P(OO)\text{-spiro}]$  grubu fosfor atomu sırasıyla  $\delta_M=15.38$  ppm'de ve  $\delta_X=6.61$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Sübstitüe olmamış siklofosfazen halkasında yer alan  $[P(NN)\text{-spiro}]$  grubu fosfor atomu ise  $\delta_{X'}=13.04$  ppm'de rezonansa gelmiştir. Bileşiğin proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumu incelendiğinde  $[PCl_2]$  gruplarının yine 6b bileşiğinde olduğu gibi farklı yerlerde rezonansa geldiği belirlenmiştir.  $[PCl_2]$  gruplarının fosfor atomları ise  $\delta_{A'}=25.20$  ppm ve  $\delta_{B'}=23.86$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



Şekil 3.69: 1c Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

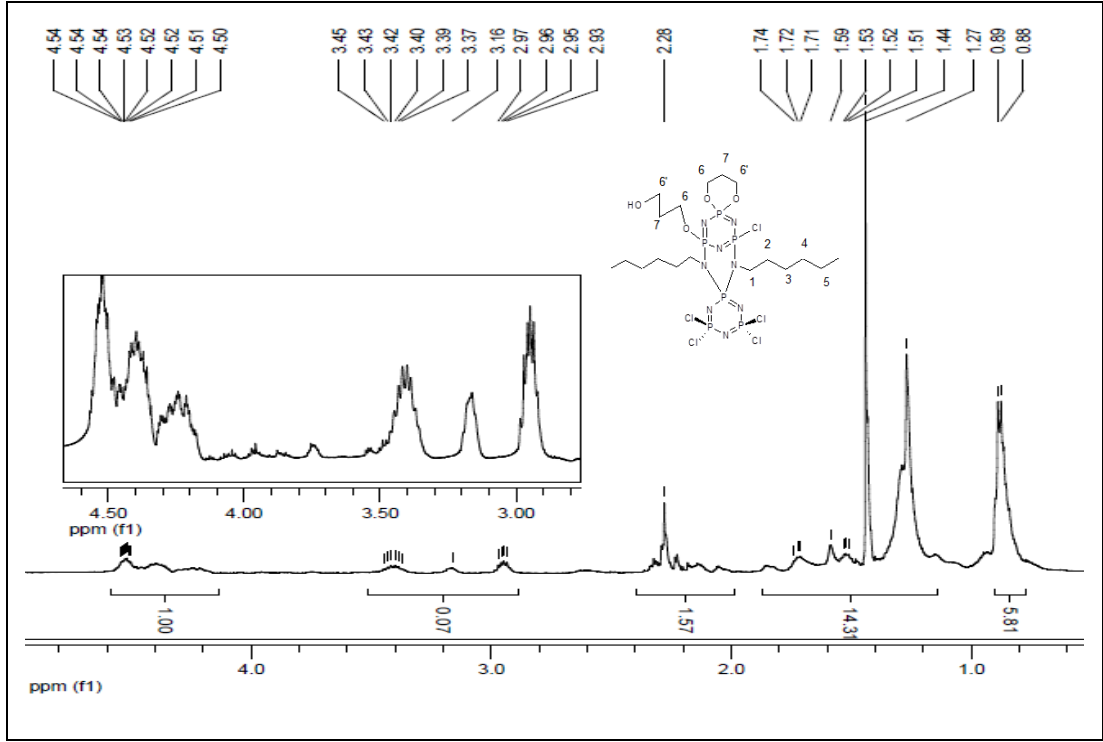
Şekil 3.70'deki 1c Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda sübstitüe olmuş siklofosfazen halkasında yer alan gruplardan  $[P(NR)Cl]$ ,  $[P(NR)(OR)]$  ve  $[P(OO)\text{-spiro}]$  gruplarına ait fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı yarılmaya uğramışlardır.

Süstitüe olmamiş siklofosfazen halkasında yer alan [P(NN)-spiro] grubu fosfor atomu da benzer şekilde çoklu olarak yarılmıştır. [PCl<sub>2</sub>] gruplarındaki fosfor atomları ise eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle olduğu gibi kalmıştır.



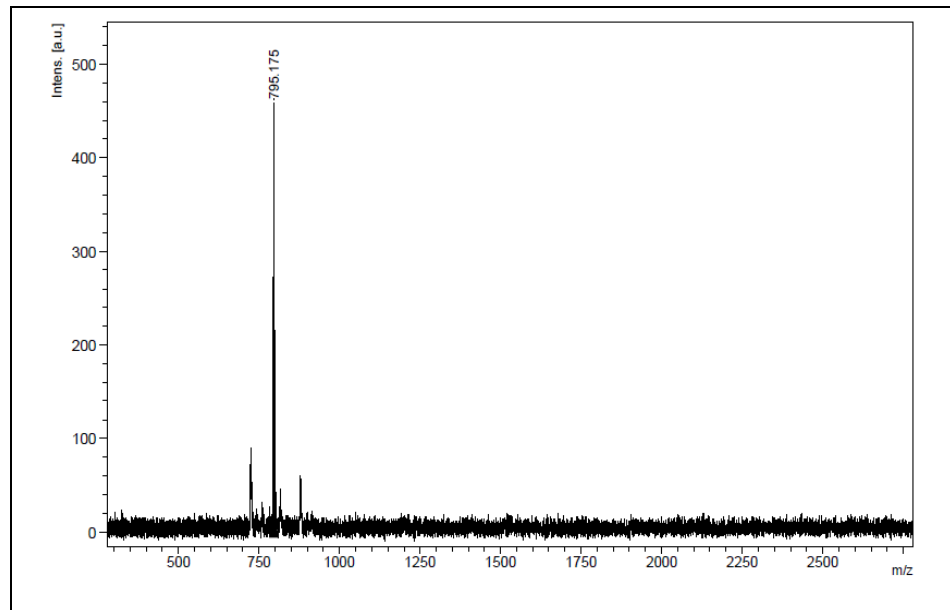
Şekil 3.70: 1c Bileşiminin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR spektrumu.

Şekil 3.71'deki 1c Bileşiminin <sup>1</sup>H NMR spektrumu (iç referans TMS, CDCl<sub>3</sub>, 298°K) incelendiğinde δ=0.89 ppm'de -CH<sub>3</sub> protonları görülmektedir. δ=1.27-1.75 ppm aralığında -N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>- grubundaki 3, 4 ve 5 numaralı karbon atomlarının protonları yer almaktadır. 1 ve 2 numaralı karbon atomlarının protonları δ=3.41 ppm ve δ=2.97 ppm'de rezonansa gelmiştir. -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- grubunda yer alan 7 numaralı karbon atomu protonları δ=2.28 ppm'de, oksijen atomuna komşu 6 ve 6' numaralı karbon atomlarına (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) ait protonlar δ=4.53 ppm'de rezonansa gelmiştir.



Şekil 3.71: 1c Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR spektrumu.

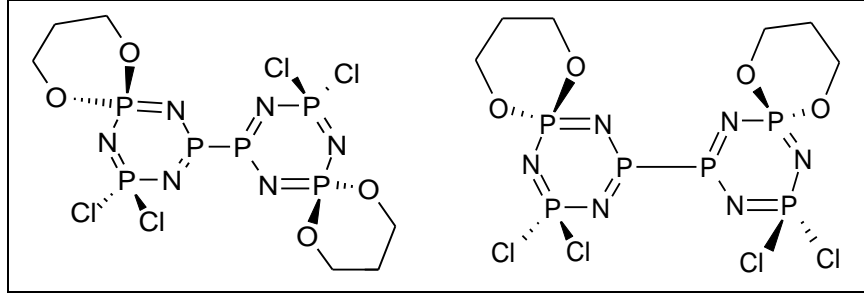
1c Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $M^+$ ) 795.18 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $M_w=794.67$ ) uyum içindedir (Şekil 3.72).



Şekil 3.72: 1c Bileşiğinin kütle spektrumu.

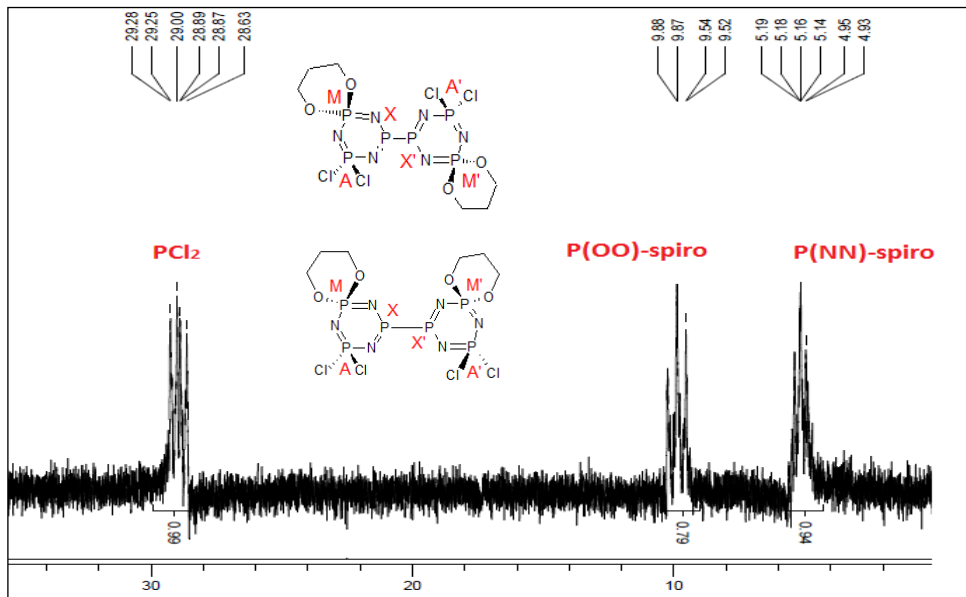


### 3.5.12. Bileşik 2c'nin Olası Yapı Analizi



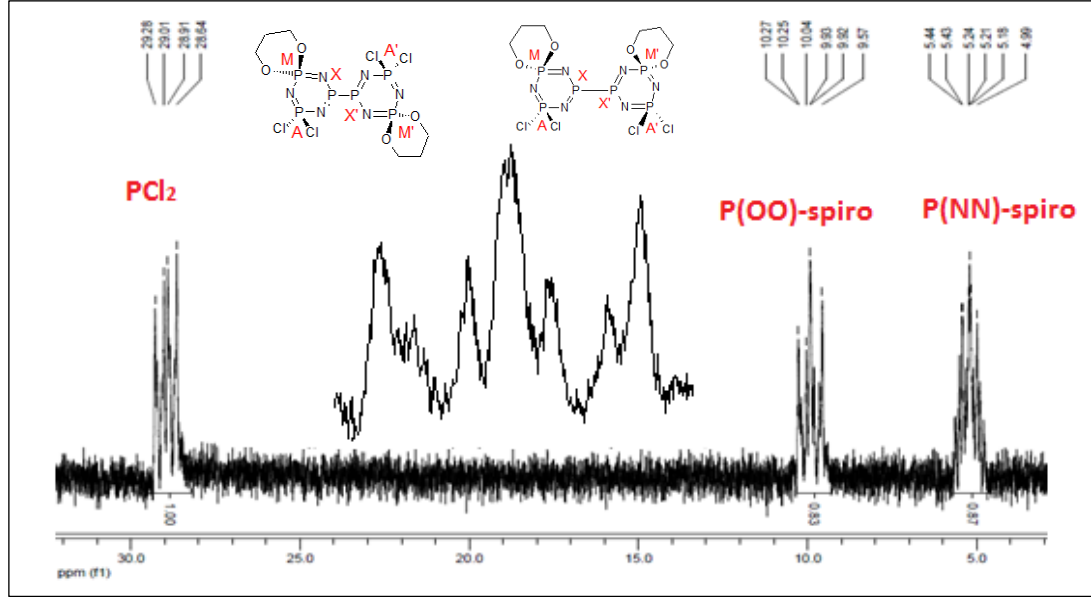
Şekil 3.73: 2c Bileşiğinin olası yapıları.

Şekil 3.74'deki 2c Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu AA'MM'XX' spin sistemindedir. [P(NN)-spiro] gruplarındaki fosfor atomları  $\delta_X=4.97$  ppm'de, [P(OO)-spiro] gruplarına ait fosfor atomları  $\delta_M=9.88$  ppm'de,  $[PCl_2]$  gruplarına ait fosfor atomları ise  $\delta_A=29.12$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



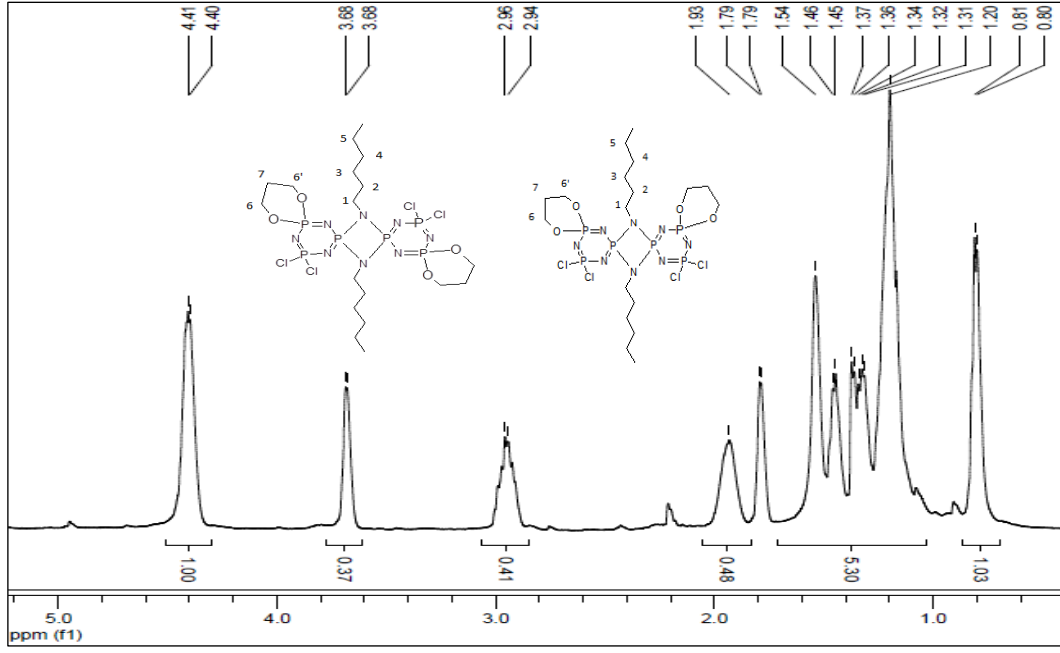
Şekil 3.74: 2c Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.75'deki 2c Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] gruplarının fosfor atomları ve [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır.  $[PCl_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



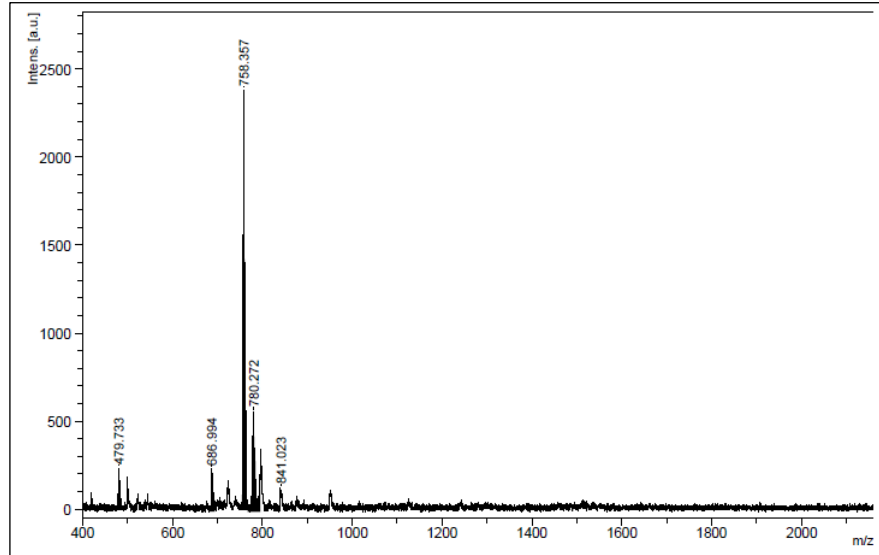
Şekil 3.75: 2c Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.76'daki 2c Bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) incelendiğinde  $\delta=0.81$  ppm'de  $CH_3$  protonları gözlenmektedir ve komşu  $-CH_2-$  protonlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=1.31-1.54$  ppm aralığında ise 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-CH_2-$  gruplarına ait protonlar görülmektedir.  $\delta=2.95$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarının protonları yer almaktadır.  $-OCH_2CH_2CH_2O-$  gruplarında yer alan 7 numaralı karbon atomlarının protonları  $\delta=1.93$  ppm'de rezonansa gelirken, oksijen atomuna komşu 6 ve 6' numaralı  $(-OCH_2CH_2CH_2O-)$  karbon atomlarının protonları ise  $\delta=4.41$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



Şekil 3.76: 2c Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

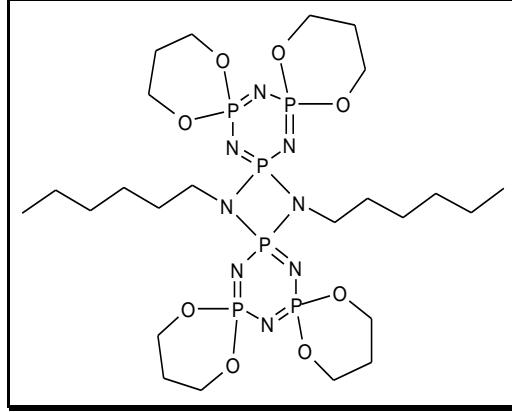
2c Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 758.36 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=758.21$ ) uyum içindedir (Şekil 3.77).



Şekil 3.77: 2c Bileşiğinin kütle spektrumu.

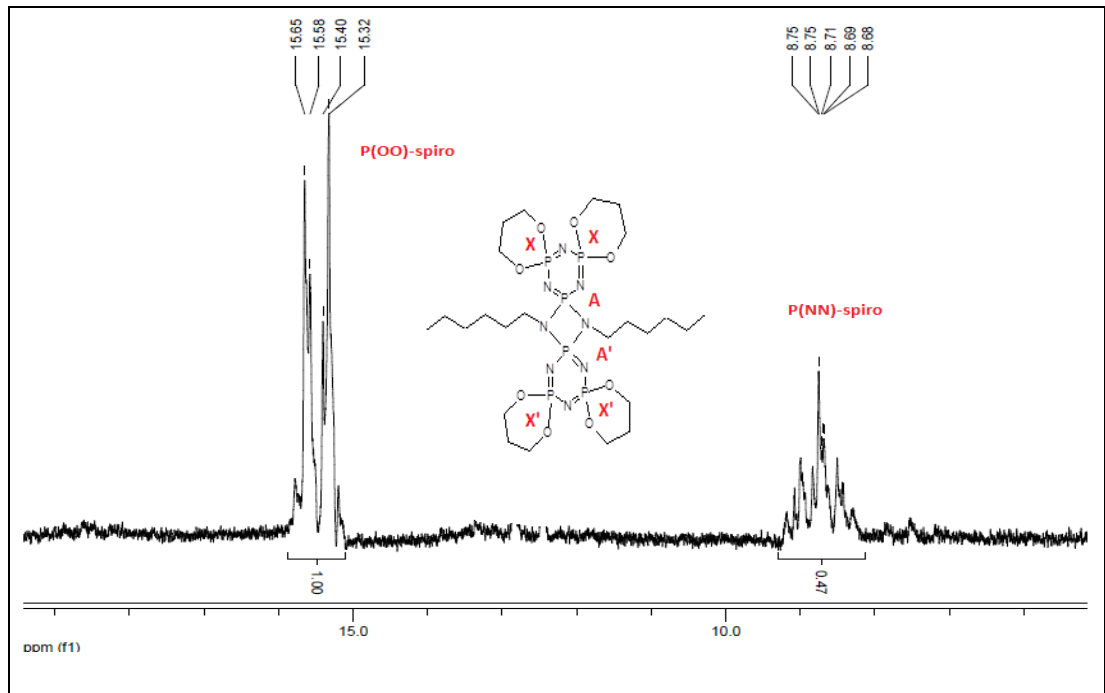
Ancak X-ışını kırınımı için uygun kristal elde edilemediğinden 2c bileşiğinin *cis* ve/veya *trans* izomerlerden hangisine ait olduğu tespit edilemedi.

### 3.5.13. Bileşik 10b'nin Yapı Analizi



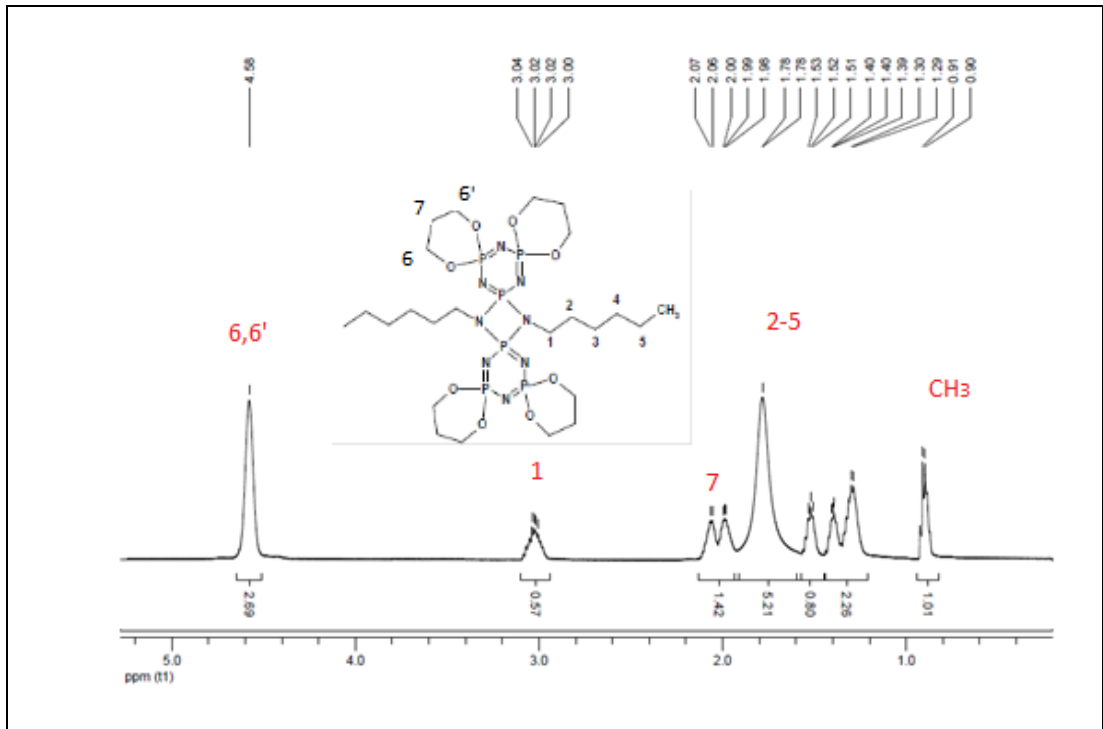
Şekil 3.78: 10b Bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.79'daki 10b Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu  $AA'X_2X_2'$  spin sistemindedir. [P(NN)-spiro] gruplarının fosfor atomları  $\delta_A=8.75$  ppm'de rezonansa gelmiştir. [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları ise  $\delta_X=15.48$  ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir. Bu spektruma ait integral değerleri ise 1.00:0.54 olup, sırasıyla 4:2 fosfora karşılık gelmektedir. Eşleşme sabiti  $^2J_{PA-PX}=57.58$  Hz olarak hesaplanmıştır.



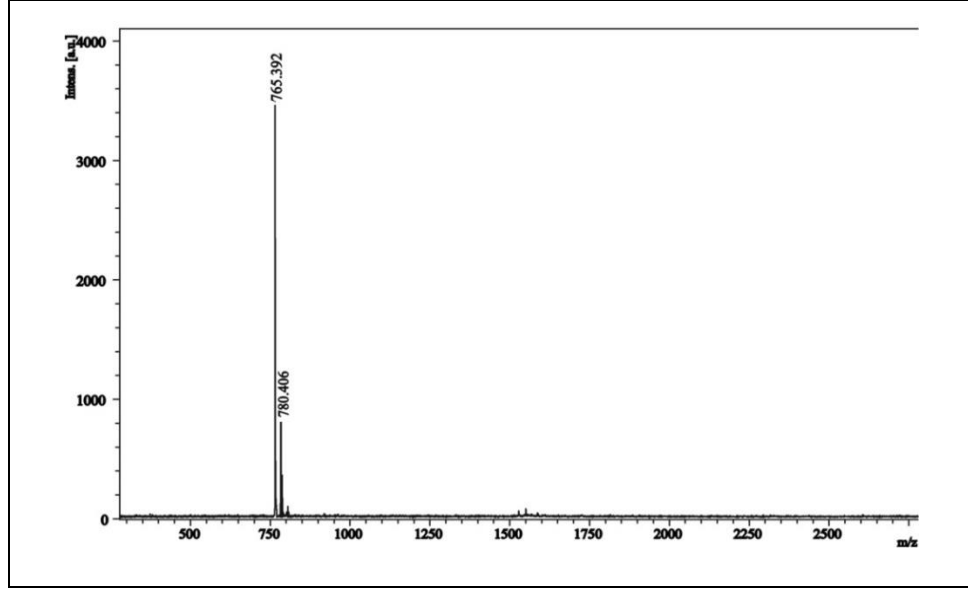
Şekil 3.79: 10b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.80'deki 10b Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) incelendiğinde  $\delta=0.91$  ppm'de  $-\text{CH}_3$  protonları komşu  $-\text{CH}_2-$  protonlarından dolayı yarılmıştır.  $\delta=1.29$  ppm ile  $\delta=1.78$  ppm aralığında 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-\text{CH}_2-$  karbon atomlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=3.02$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarına ait protonlar görülmektedir.  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  gruplarının ortasında yer alan 7 numaralı karbon atomlarına ait protonlar  $\delta=2.03$  ppm'de, oksijen atomuna komşu ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) 6 ve 6' numaralı karbon atomlarının protonları ise  $\delta=4.58$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



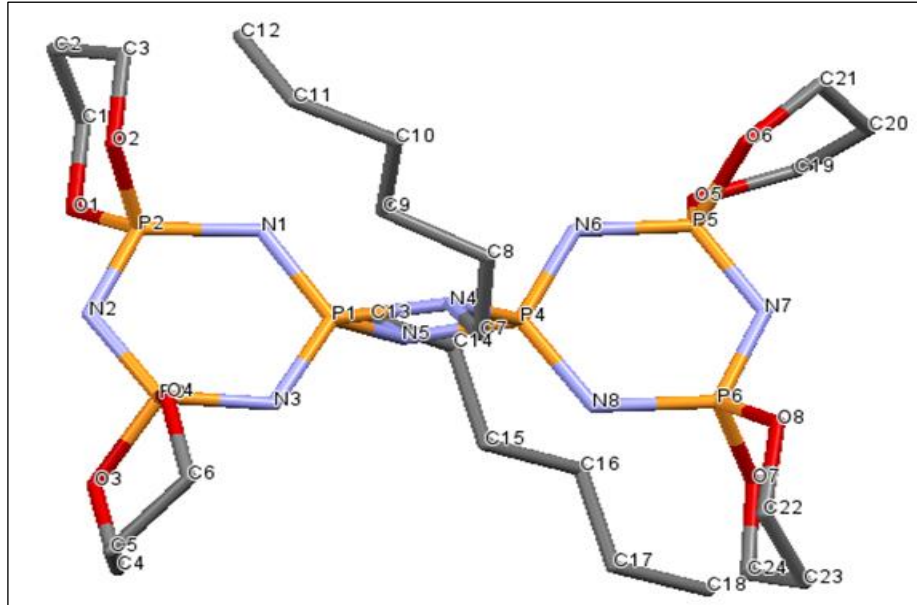
Şekil 3.80: 10b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

10b Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ )  $780.41$  m/z de (hesaplanan molekül kütlesi  $780.60$ ) küçük pik olarak gözlenmiştir.  $765.39$  m/z de görülen maksimum pik, bileşikten bir  $-\text{CH}_3$  grubunun ayrıldığı molekül ağırlığına  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$  denk gelmektedir (Şekil 3.81).



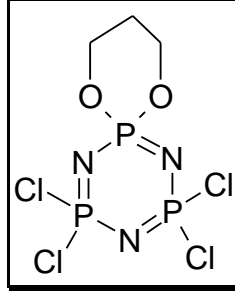
Şekil 3.81: 10b Bileşiğinin kütle spektrumu.

10b Bileşiğinin tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında dört tane 1,3-propandioksi molekülünün spiro olarak bağlandığı Şekil 3.82’de görülmektedir.



Şekil 3.82: 10b Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

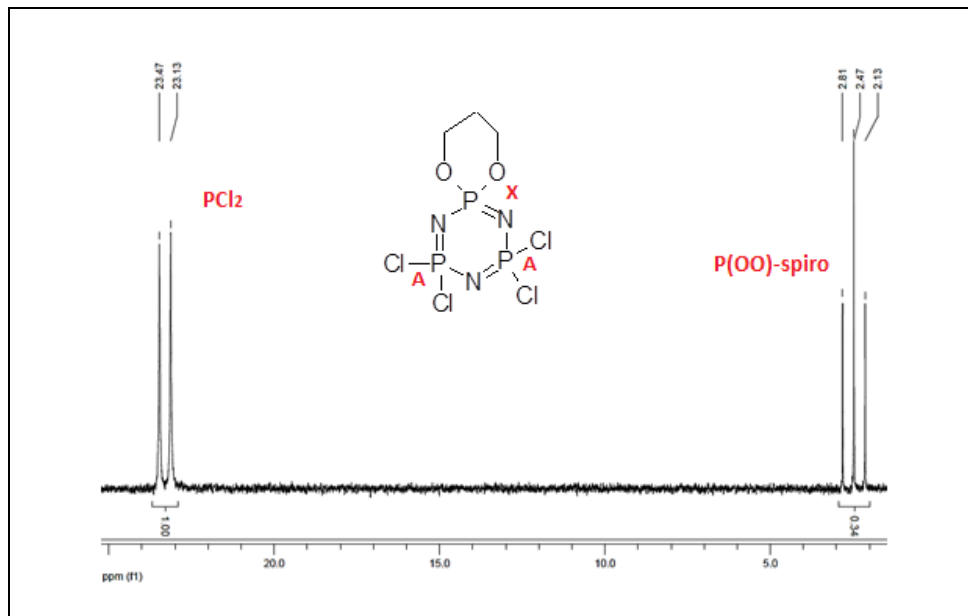
### 3.5.14. Bileşik 4'ün Yapı Analizi



Şekil 3.83: 4 Bileşiğinin yapısı.

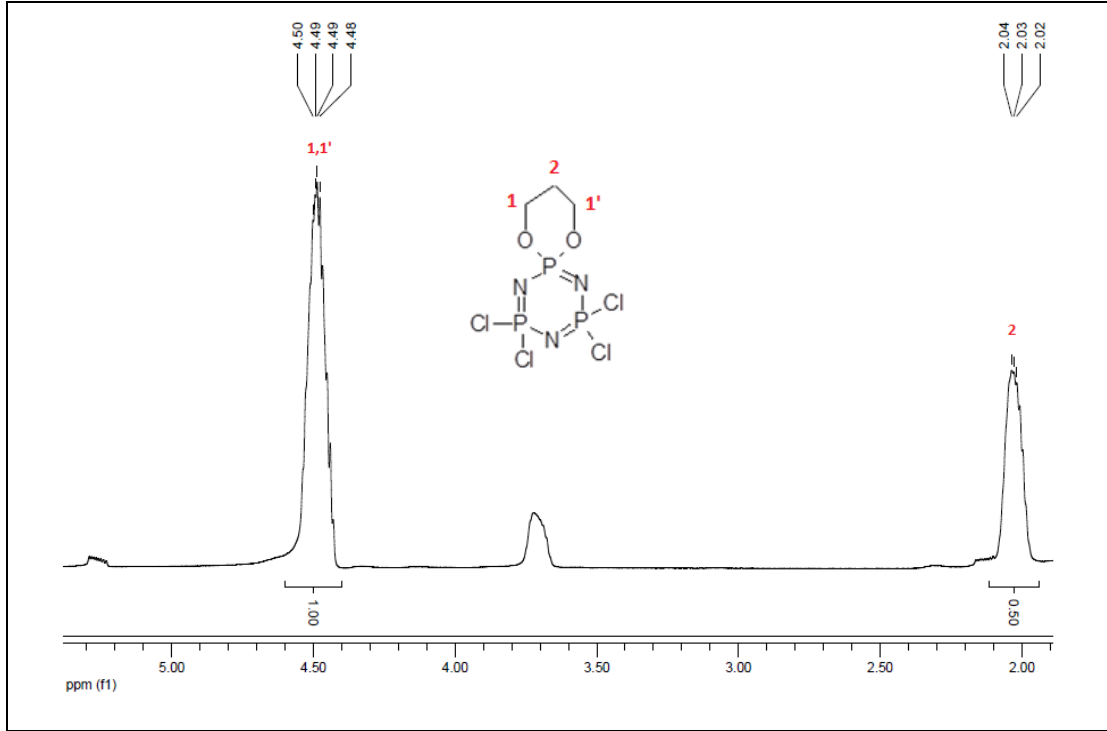
1989 yılında Derek H.R.Barton tarafından Bileşik 4'ün yapı tayini yapılmıştır [Barton et al., 1989]. Sentezlenen Bileşik 4'ün erime noktası 160°C olup literatürdeki değer ile uyum içindedir. Bu yüzden sadece bileşiğin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR ve  $^1\text{H}$  spektrumları alınmıştır.

Şekil 3.84'deki 4 Bileşiğinin (dış referans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 298°K) proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu  $\text{A}_2\text{X}$  spin sistemindedir.  $\delta_{\text{A}}=23.29$  ppm'de rezonansa gelen ikili pik  $[\text{PCl}_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup,  $[\text{P}(\text{OO})\text{-spiro}]$  grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.  $\delta_{\text{X}}=2.47$  ppm'de rezonansa gelen üçlü pik  $[\text{P}(\text{OO})\text{-spiro}]$  grubundaki fosfor atomuna ait olup,  $[\text{PCl}_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ( $^2\text{J}_{\text{PA-PX}}=69.09$  Hz).



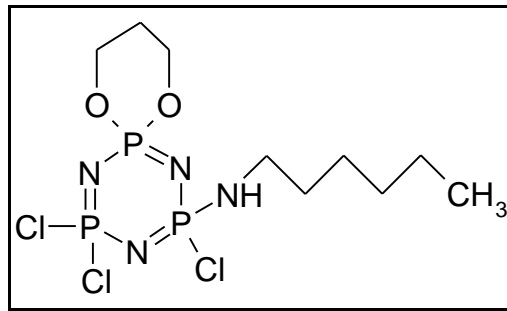
Şekil 3.84: 4 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.85'deki 4 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ , 298 °K) incelendiğinde,  $\delta=2.03$  ppm'de  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  grubundaki 2 numaralı karbon atomunun protonları komşu karbon atomlarındaki protonlar ile eşleşerek çoklu olarak yarılmıştır. 1,1' numaralı karbon atomlarına ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) ait protonlar ise  $\delta=4.49$  ppm'de çoklu pik ( $^2J_{\text{PH}}=12.5$  Hz) olarak görülmektedir.



Şekil 3.85: 4 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

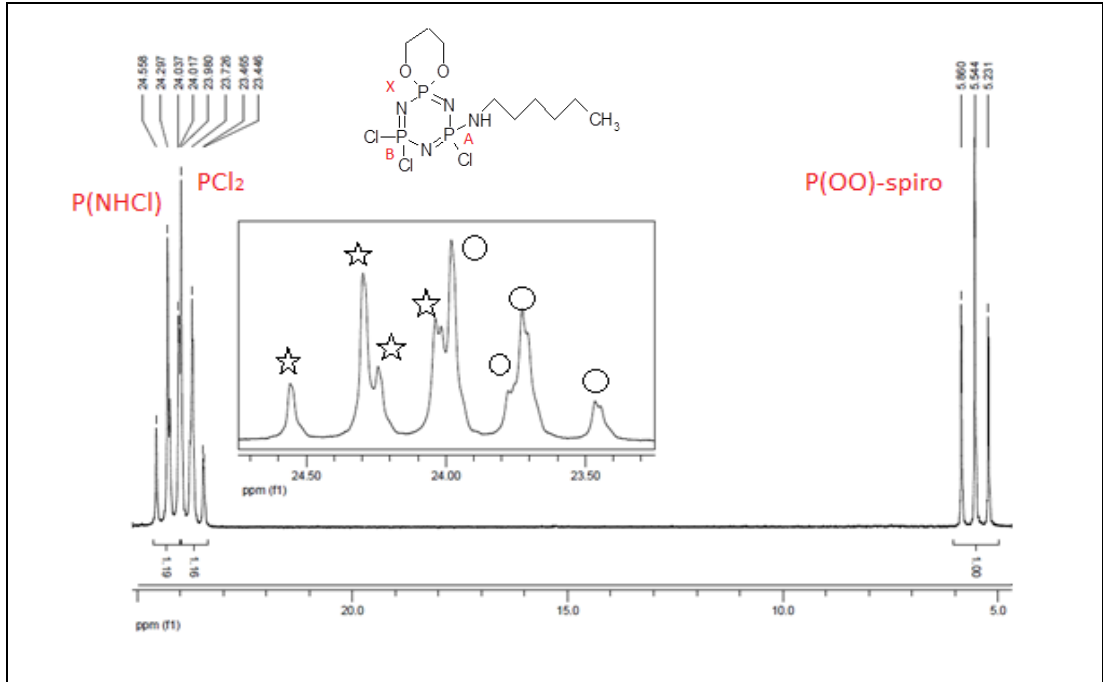
### 3.5.15. Bileşik 5'in Yapı Analizi



Şekil 3.86: 5 Bileşiğinin yapısı.



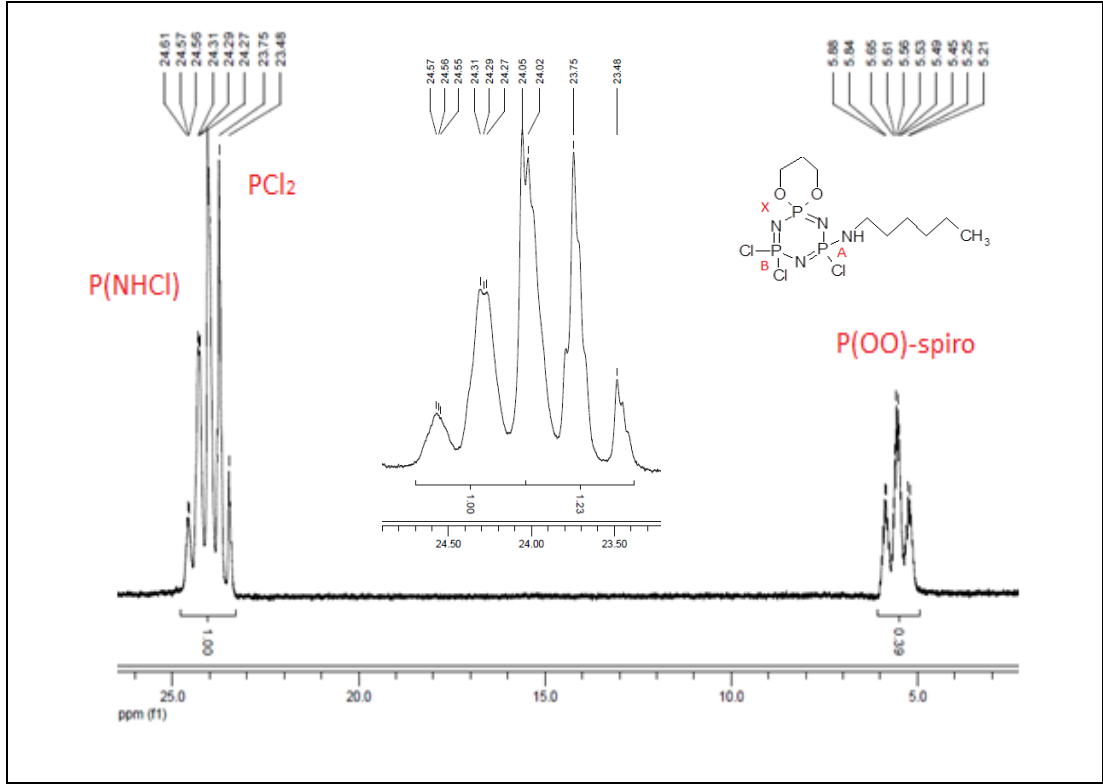
Şekil 3.87'deki 5 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu (dış referans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 298 °K) ABX spin sistemindedir.  $\delta_X=5.54$  ppm'de rezonansa gelmiş olan üçlü pik ise [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomuna ait olup P[NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]Cl ve [PCl<sub>2</sub>] grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ( $^2J_{\text{PX-PB}}=63.87$  Hz).  $\delta_A=23.71$  ppm'de rezonansa gelen P[NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]Cl grubundaki fosfor atomu [PCl<sub>2</sub>] ve [P(OO)-spiro] gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikisi şeklinde yarılmıştır.  $\delta_B=24.29$  ppm'de rezonansa gelmiş olan [PCl<sub>2</sub>] grubundaki fosfor atomu P[NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]Cl ve [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikilinin ikisi şeklinde yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1.19, 1.16 ve 1.00 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir. ( $^2J_{\text{PA-PX}}=53.65$  Hz).



Şekil 3.87: 5 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

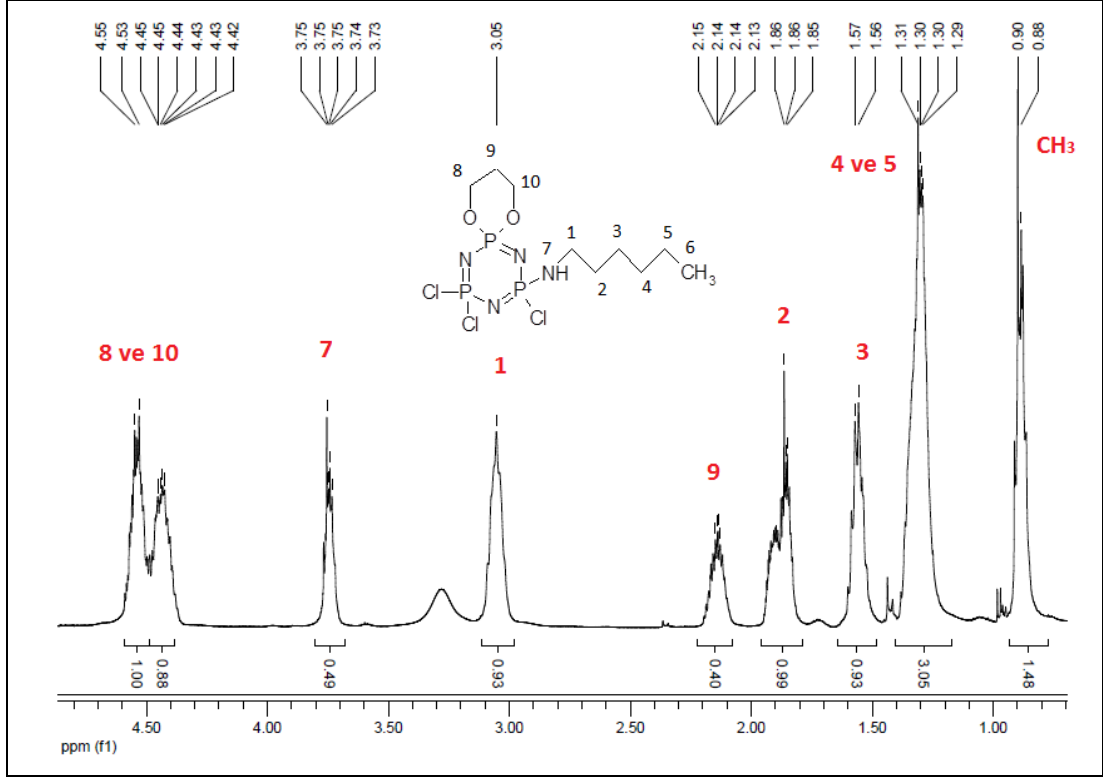
Şekil 3.88'deki 5 Bileşiğinin (dış referans  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CDCl}_3$ , 298 °K) proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda [P(OO)-spiro] grubundaki fosfor atomu komşu -CH<sub>2</sub>- gruplarındaki protonlardan dolayı çoklu pik olarak yarılmıştır. P[NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>]Cl grubundaki fosfor atomu komşu azot atomu üzerindeki -CH<sub>2</sub>- gruplarındaki protonlardan dolayı yarılmıştır.

[PCl<sub>2</sub>] grubundaki fosfor atomu eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle herhangi bir yarılmaya uğramadan kalmıştır.



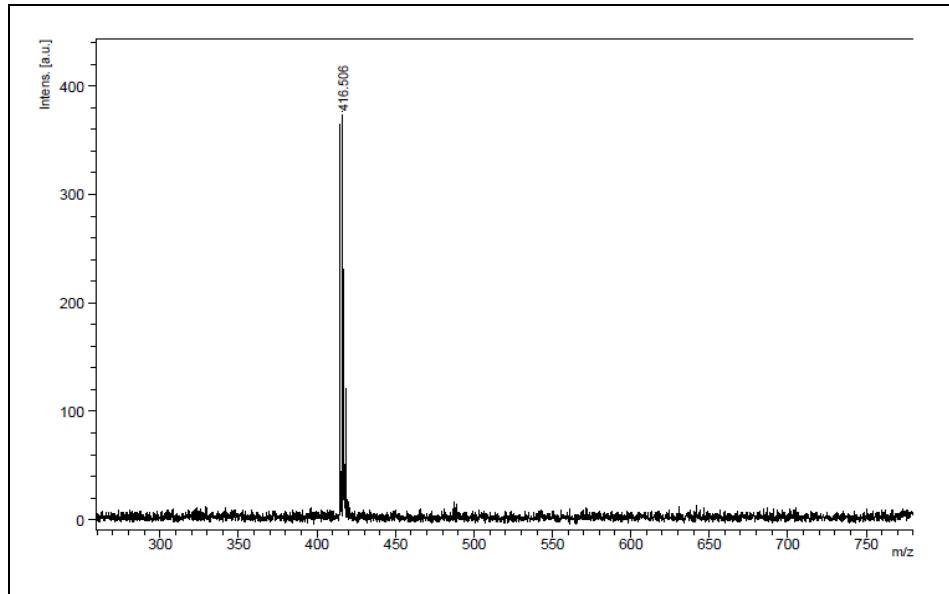
Şekil 3.88: 5 Bileşiğinin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR spektrumu.

Şekil 3.89'deki 5 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş <sup>1</sup>H NMR spektrumu (iç referans TMS, CDCl<sub>3</sub>, 298°K) incelendiğinde δ=0.90 ppm'de -CH<sub>3</sub> protonları komşu -CH<sub>2</sub>- protonlarından dolayı üçe yarılmıştır. δ=1.29-1.31 ppm arasında 4 ve 5 numaralı karbon atomlarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır. δ=1.56 ppm'de 3 numaralı karbona ait protonlar, δ=1.86 ppm'de 2 numaralı karbona ait protonlar ve δ=3.05 ppm'de ise 1 numaralı karbona ait protonların yarılmaları yer almaktadır. δ=3.75 ppm'de ise 7 numaralı -NH protonu görülmektedir. -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- grubunun 9 numaralı karbon atomu protonları δ=2.14 ppm'de, oksijen atomuna komşu 8 ve 10 numaralı karbon atomlarının (-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-) protonları ise δ=4.42 ppm ve δ=4.54 ppm'de rezonansa geldiği görülmektedir.



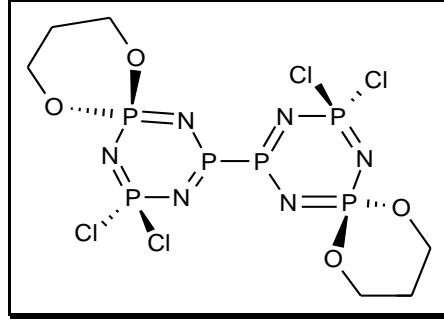
Şekil 3.89: 5 Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

5 Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 416.51 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w = 415.57$ ) uyum göstermektedir (Şekil 3.90).



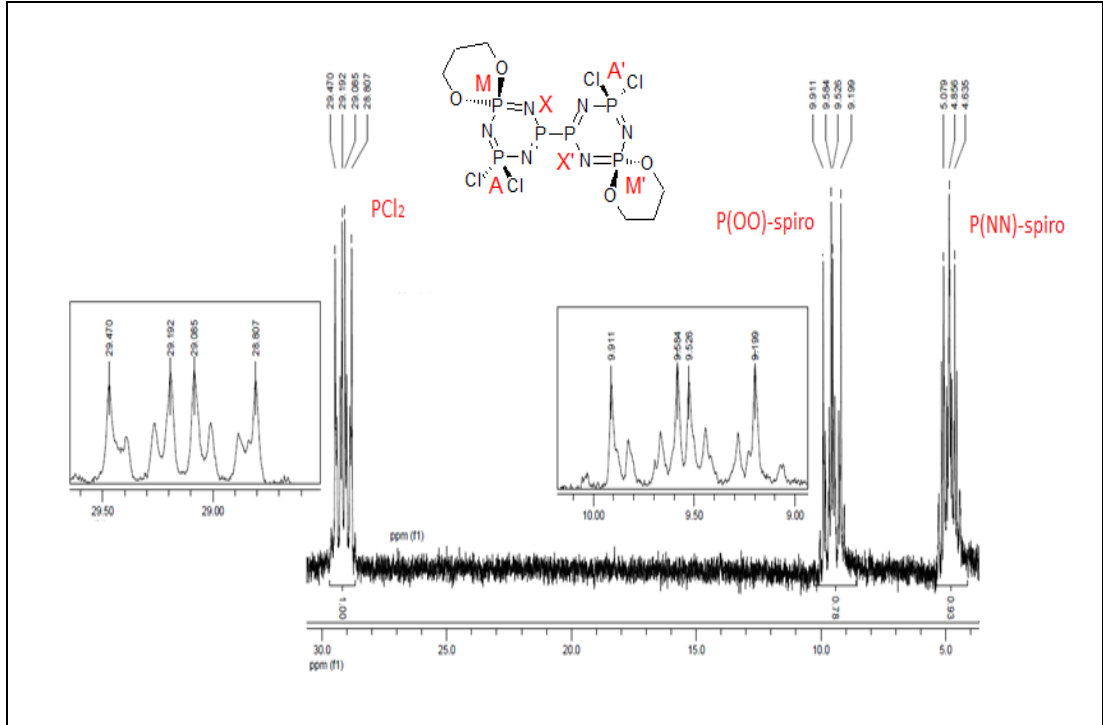
Şekil 3.90: 5 Bileşiğinin kütle spektrumu.

### 3.5.16. Bileşik 7b'nin Yapı Analizi



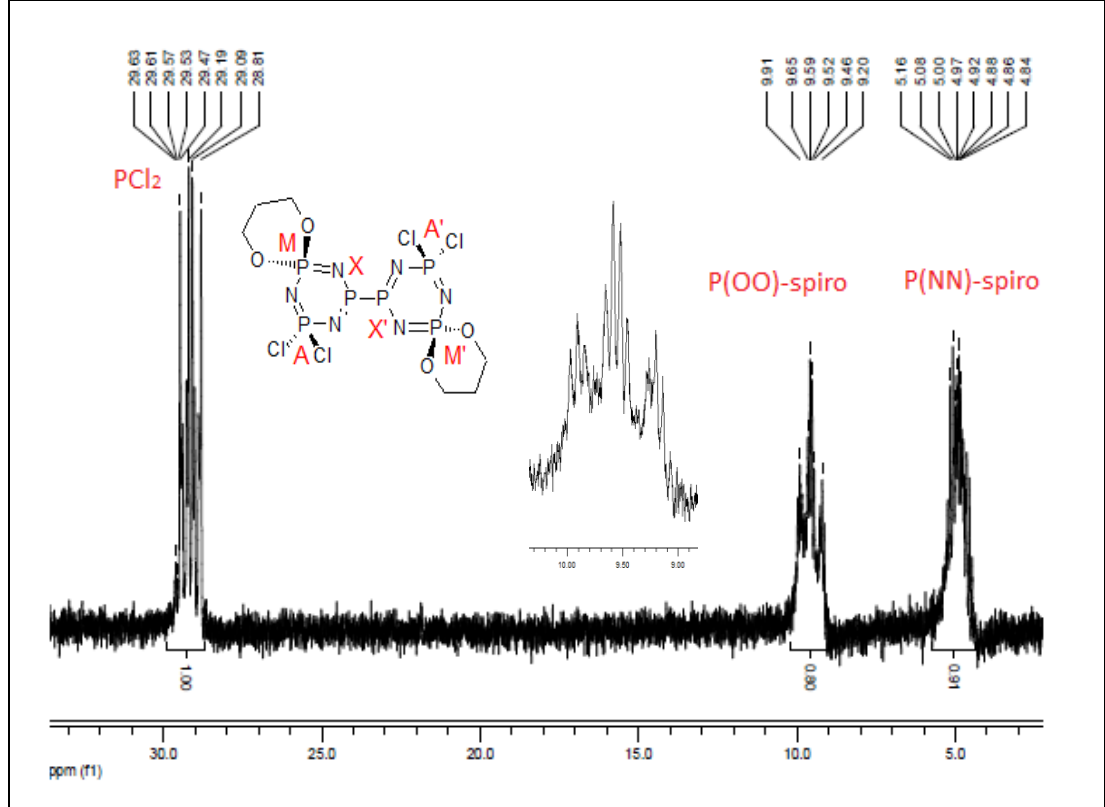
Şekil 3.91: 7b Bileşiğinin yapısı.

Şekil 3.92'deki 7b Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu AA'MM'XX' spin sistemindedir. [P(NN)-spiro] gruplarındaki fosfor atomları  $\delta_X=4.85$  ppm'de, [P(OO)-spiro] gruplarına ait fosfor atomları  $\delta_M=9.55$  ppm'de,  $[PCl_2]$  gruplarına ait fosfor atomları ise  $\delta_A=29.13$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



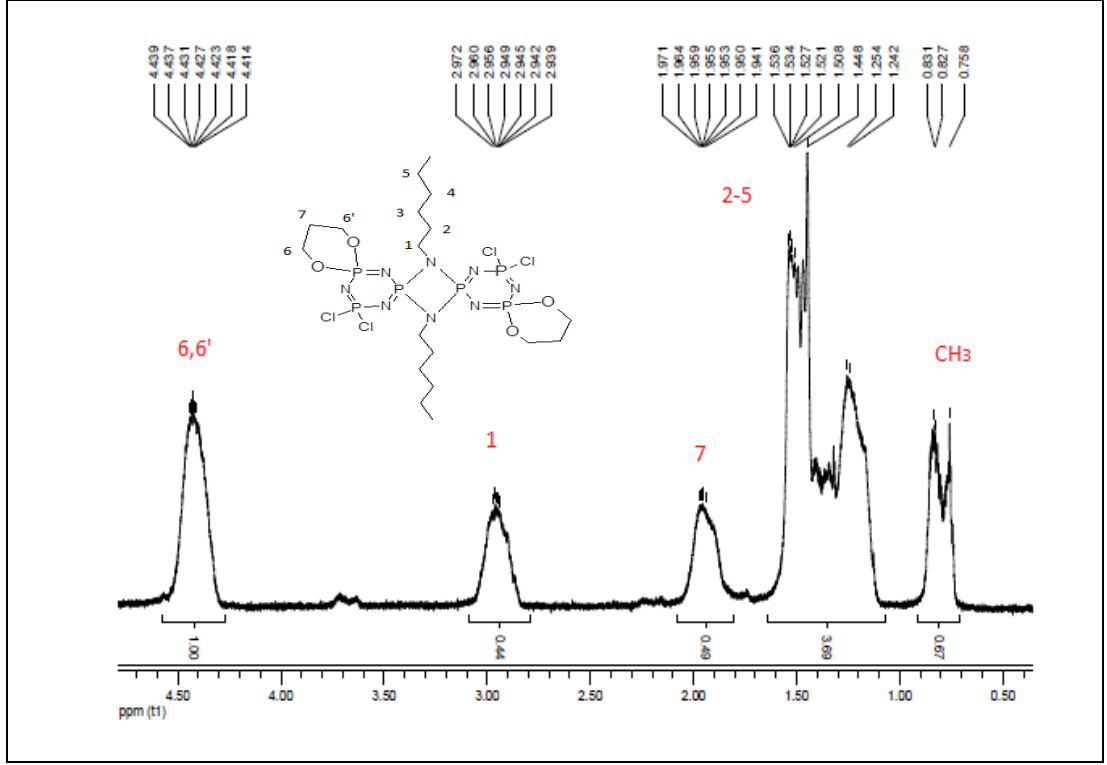
Şekil 3.92: 7b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.93'deki 7b Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] gruplarının fosfor atomları ve [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır.  $[PCl_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait pik grubu, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.



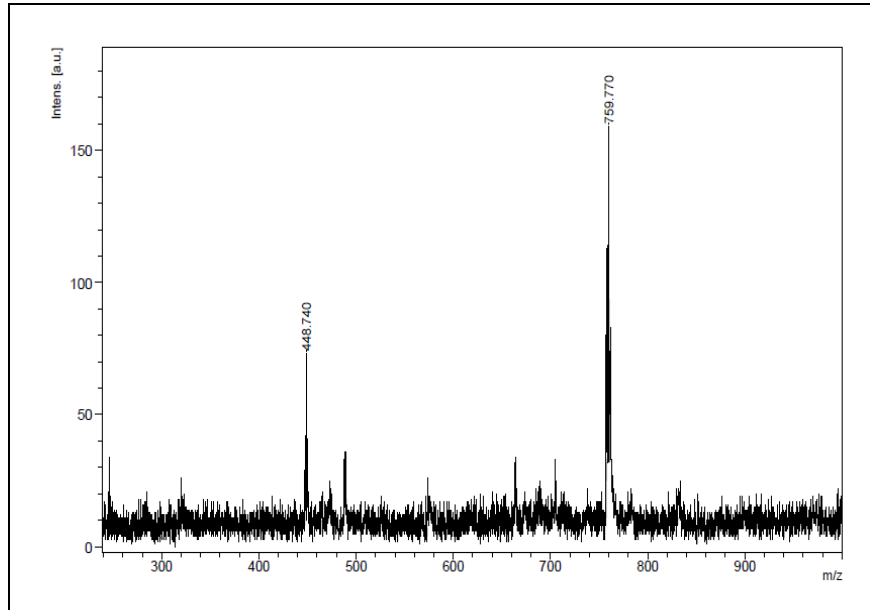
Şekil 3.93: 7b Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

Şekil 3.94'deki 7b Bileşiğinin  $^1H$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) incelendiğinde  $\delta=0.83$  ppm'de  $CH_3$  protonları komşu  $-CH_2-$  protonlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=1.24-1.54$  ppm aralığında ise 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-CH_2-$  gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=2.95$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarının protonları yer almaktadır.  $-OCH_2CH_2CH_2O-$  gruplarında yer alan 7 numaralı karbon atomlarının protonları  $\delta=1.96$  ppm'de rezonansa gelirken, oksijen atomuna komşu 6 ve 6' numaralı  $(-OCH_2CH_2CH_2O-)$  karbon atomlarının protonları  $\delta=4.42$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



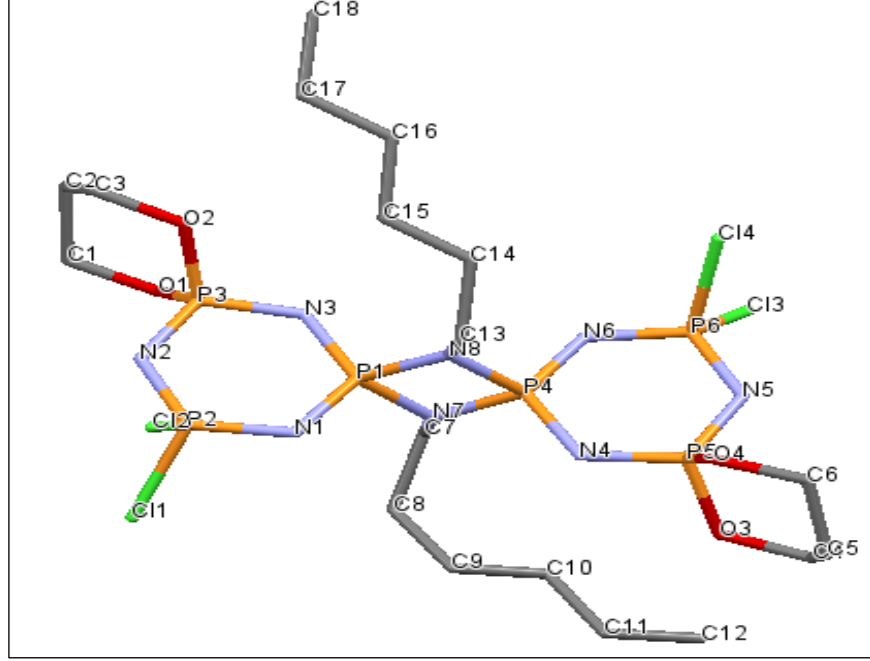
Şekil 3.94: 7b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

7b Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 759.77 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w=758.21$ ) uyum göstermektedir (Şekil 3.95).



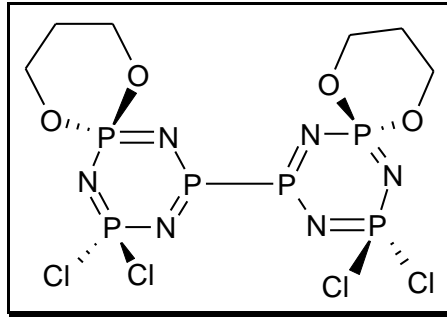
Şekil 3.95: 7b Bileşiğinin kütle spektrumu.

7b Bileşğinin X-ışınları kırınımı tekniğı kullanılarak çözülen yapısında iki adet 1,3-propandioksi molekülünün trans konumunda spiro olarak bağlandığı Şekil 3.96’da görölmektedir.



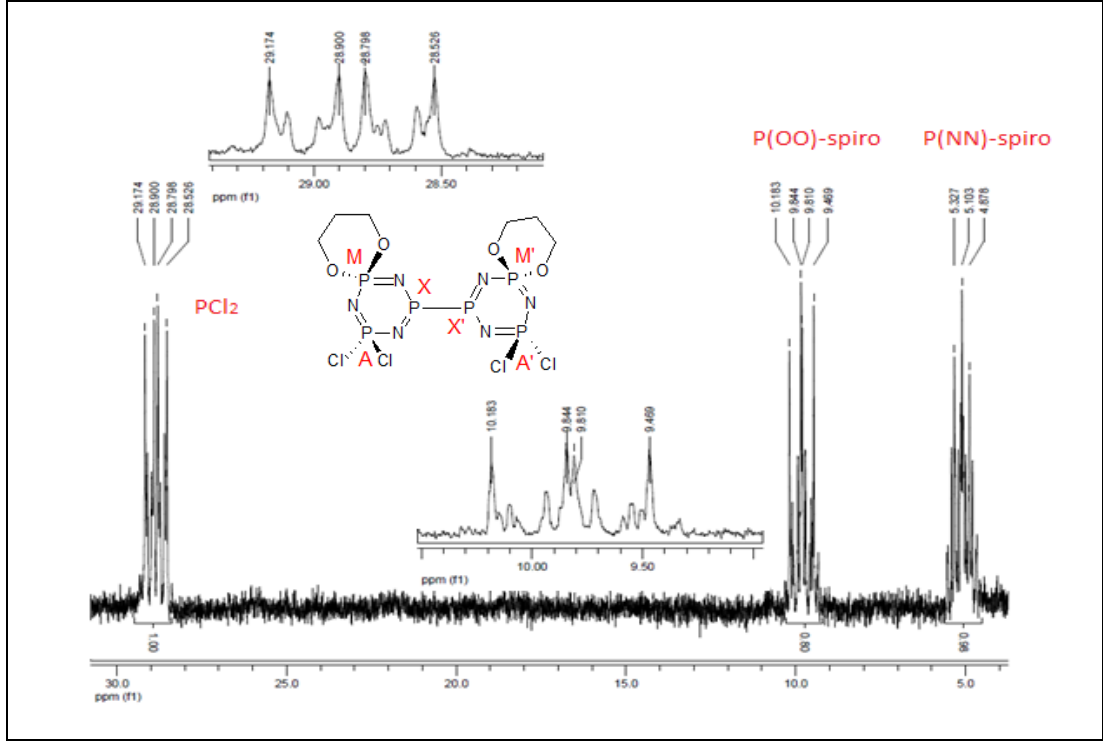
Şekil 3.96: 7b Bileşğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

### 3.5.17. Bileşik 9b’nin Yapı Analizi



Şekil 3.97: 9b Bileşğinin yapısı.

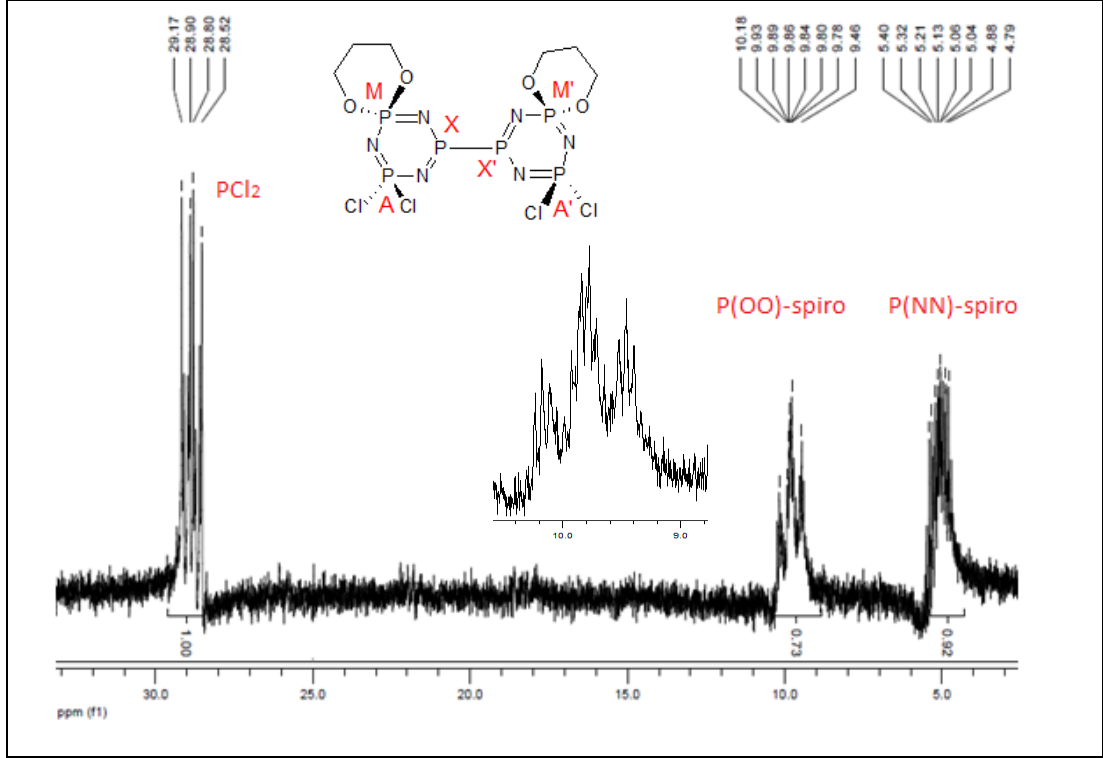
Şekil 3.98'deki 9b Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu AA'MM'XX' spin sistemindedir. [P(NN)-spiro] gruplarındaki fosfor atomları  $\delta_X=5.10$  ppm'de, [P(OO)-spiro] gruplarına ait fosfor atomları  $\delta_M=9.82$  ppm'de rezonansa gelmiştir.  $[PCl_2]$  gruplarına ait fosfor atomları ise  $\delta_A=28.85$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



Şekil 3.98: 9b Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş  $^{31}P$  NMR spektrumu.

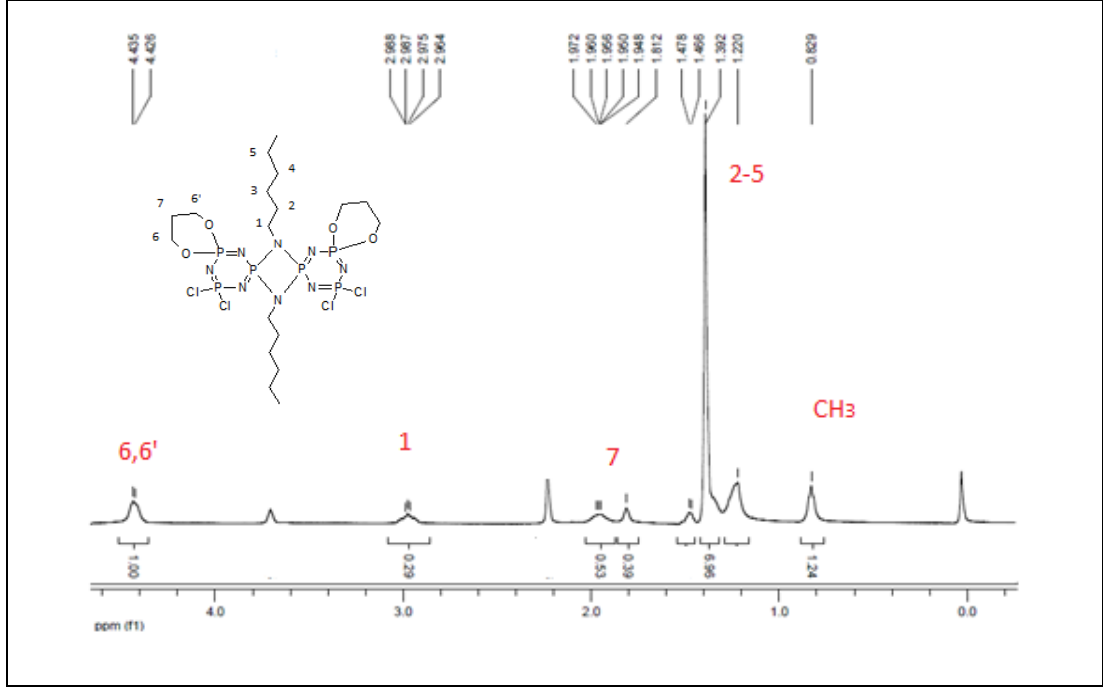
Şekil 3.99'daki 9b Bileşiğinin (dış referans  $H_3PO_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $298^\circ K$ ) proton ile eşleşmiş  $^{31}P$  NMR spektrumunda [P(NN)-spiro] gruplarının fosfor atomları ve [P(OO)-spiro] gruplarının fosfor atomları komşu karbon atomları üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır.  $[PCl_2]$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait çoklu pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.





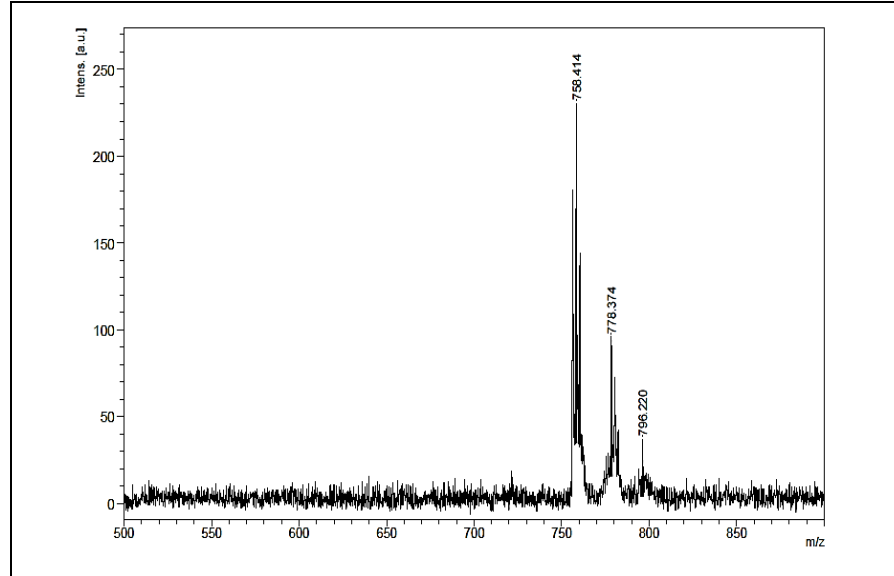
Şekil 3.99: 9b Bileşiğinin proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Şekil 3.100'deki 9b Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu (iç referans TMS,  $\text{CDCl}_3$ ,  $298^\circ\text{K}$ ) incelendiğinde  $\delta=0.83$  ppm'de  $\text{CH}_3$  protonları komşu  $-\text{CH}_2-$  protonlarından dolayı yarılmıştır.  $\delta=1.22-1.47$  ppm aralığında ise 2, 3, 4 ve 5 numaralı  $-\text{CH}_2-$  gruplarına ait protonlar görülmektedir ve çoklu olarak yarılmışlardır.  $\delta=2.97$  ppm'de N atomuna bağlı 1 numaralı karbon atomlarının protonları yarılmıştır.  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  gruplarında yer alan 7 numaralı karbon atomlarının protonları  $\delta=1.95$  ppm'de rezonansa gelirken, oksijen atomuna komşu 6 ve 6' numaralı karbon atomlarının ( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ) protonları ise  $\delta=4.43$  ppm'de rezonansa gelmiştir.



Şekil 3.100: 9b Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

9b Bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki ( $\text{M}^+$ ) 758.41 m/z olarak görülmektedir ve hesaplanan değer ile ( $\text{M}_w = 758.21$ ) uyum göstermektedir (Şekil 3.101).



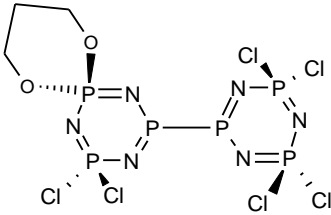
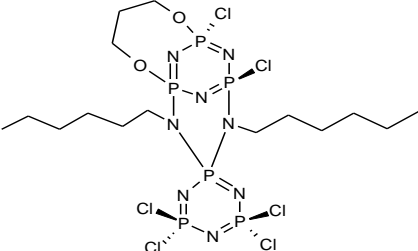
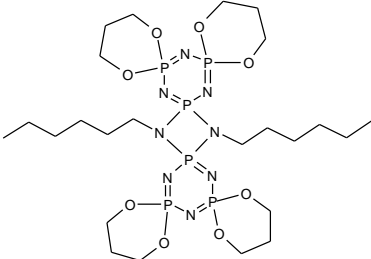
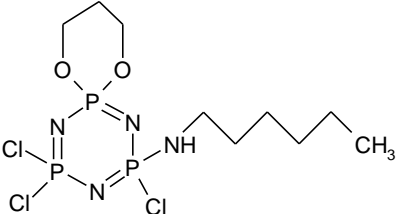
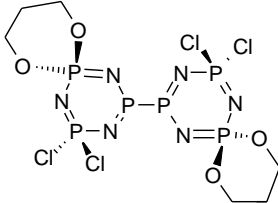
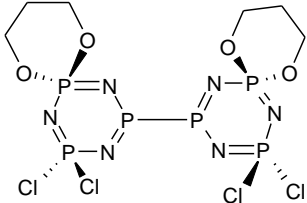
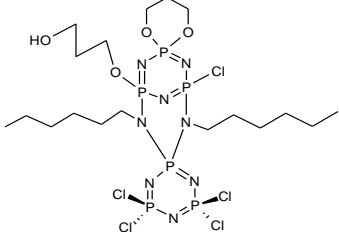
Şekil 3.101: 9b Bileşiğinin kütle spektrumu.

### 3.5.18. Tez Çalışmasında Sentezlenen Bileşikler

Tablo 3.3: Sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bileşikler.

Bileşik Kodu	Yapısı
5a	
7a	
8a	
9a	
10a	
4b	

Tablo 3.3: Devam.

5b	
6b	
10b	
5	
7b	
9b	
1c	

### 3.5.19. Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Sonuçları

Tablo 3.4: Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz sonuçları.

Bileşik No	Kapalı Formül	Elementel Analiz Verileri					
		Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
		C	H	N	C	H	N
2	$C_6H_{14}Cl_5N_4P_3$	17.48	3.42	13.59	16.92	3.11	12.93
3	$C_{12}H_{26}Cl_8N_8P_6$	19.17	3.49	14.90	18.82	3.02	14.21
5a	$C_{14}H_{30}Cl_6N_8O_2P_6$	22.69	4.08	15.12	21.82	3.75	14.86
7a	$C_{16}H_{34}Cl_4N_8O_4P_6$	26.32	4.69	15.35	25.96	4.03	14.89
8a	$C_{16}H_{34}Cl_4N_8O_4P_6$	26.32	4.69	15.35	25.95	4.06	14.91
9a	$C_{16}H_{34}Cl_4N_8O_4P_6$	26.32	4.69	15.35	25.83	3.99	14.82
10a	$C_{20}H_{42}N_8O_8P_6$	33.91	5.98	15.82	32.97	5.81	15.28
4b	$C_{15}H_{35}Cl_7N_8O_2P_6$	22.71	4.45	14.12	22.42	4.23	13.97
5b	$C_{15}H_{32}Cl_6N_8O_2P_6$	23.86	4.27	14.84	23.12	4.01	14.09
6b	$C_{15}H_{32}Cl_6N_8O_2P_6$	23.86	4.27	14.84	23.21	3.97	14.03
1c	$C_{18}H_{39}Cl_5N_8O_4P_6$	27.21	4.95	14.10	27.12	4.22	13.96
2c	$C_{18}H_{38}Cl_4N_8O_4P_6$	28.51	5.05	14.78	28.04	4.32	14.16
10b	$C_{24}H_{51}N_8O_8P_6$	37.65	6.71	14.64	36.98	6.12	14.08
4	$C_3H_6Cl_4N_3O_2P_3$	10.27	1.72	11.98	10.03	1.50	10.75
5	$C_9H_{20}Cl_3N_4O_2P_3$	26.01	4.85	13.48	25.82	2.90	13.34
7b	$C_{18}H_{38}Cl_4N_8O_4P_6$	28.51	5.05	14.78	28.07	4.37	13.94
9b	$C_{18}H_{38}Cl_4N_8O_4P_6$	28.51	5.05	14.78	28.07	4.37	14.01

### 3.5.20. Sentezlenen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları

Tablo 3.5: 3, 5a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	3	5a
Kapalı formül	$C_{12}H_{26}Cl_8N_8P_6$	$C_{14}H_{30}Cl_6N_8O_2P_6$
Formül ağırlığı	751.83 g/mol	740.98
Sıcaklık(K)	173(2)	120(2)
Kristal sistemi	monoclinic	triclinic
Uzay grubu	P 1 21/c 1	P -1
a(Å)	8.6124(15) Å	8.7406(3)
b(Å)	11.446(2) Å	13.8723(4)
c (Å)	16.071(3) Å	14.3054(4)
$\alpha$ (°)	90°	64.4080(16)°
$\beta$ (°)	102.179(11)°	83.1940(17)°
$\gamma$ (°)	90°	87.1240(17)°
Hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )	1548.6(5)	1553.36(8)
Z	2	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm <sup>3</sup> )	1.612	1.584
Absorpsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	1.058	0.892
F(000)	760	756
Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	0.110 x 0.245 x 0.281	0.11x0.18x0.35
$\theta_{max}$ (°)	28.39°	27.53°
Alınan yansıma sayısı	13819	20309
Kullanılan yansıma sayısı	3816	7133
$R_{int}$	0.0353	0.0452
Parametre sayısı	155	327
R ( $F^2 > 2\sigma F^2$ )	0.0332	0.0337
wR (bütün data)	0.0936	0.0866
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.549/ -0.416	0.510/-0.465

Tablo 3.6: 7a, 8a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	7a	8a
Kapalı formül	$C_{16}H_{34}Cl_4N_8O_4P_6$	$C_{16}H_{34}Cl_4N_8O_4P_6$
Formül ağırlığı	730.13	730.13
Sıcaklık(K)	120(2)	120(2)
Kristal sistemi	triclinic	triclinic
Uzay grubu	P -1	P -1
a(Å)	8.2010(7)	8.593(6)
b(Å)	8.3820(7)	13.208(8)
c (Å)	12.9304(11)	14.767(9)
$\alpha$ (°)	89.176(5)°	76.471(11)°
$\beta$ (°)	73.229(5)°	75.400(17)°
$\gamma$ (°)	63.830(4)°	82.312(11)°
Hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )	757.18(11)	1571.9(18)
Z	1	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm <sup>3</sup> )	1.601	1.543
Absorpsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.748	0.721
F(000)	376	752
Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	0.11x0.23x0.23	0.14x0.21x0.31
$\theta_{max}$ (°)	25.02	27.55
Alınan yansıma sayısı	8775	28016
Kullanılan yansıma sayısı	2674	7222
$R_{int}$	0.0343	0.0264
Parametre sayısı	173	367
R ( $F^2 > 2\sigma F^2$ )	0.0289	0.0335
wR (bütün data)	0.0727	0.0897
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.382/-0.368	0.883/-0.482

Tablo 3.7: 9a, 10a Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	9a	10a
Kapalı formül	$C_{16}H_{34}Cl_4N_8O_4P_6$	$C_{20}H_{42}N_8O_8P_6$
Formül ağırlığı	730.13	708.45
Sıcaklık(K)	120(2)	120(2)
Kristal sistemi	monoclinic	monoclinic
Uzay grubu	P 1 21/c 1	P 1 21/n 1
a(Å)	10.6404(4)	13.8574(13)
b(Å)	17.5007(7)	8.6209(8)
c (Å)	17.5799(7)	16.3548(15)
$\alpha$ (°)	90°	90°
$\beta$ (°)	101.7530(8)°	105.493(6)°
$\gamma$ (°)	90°	90°
Hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )	3205.0(2)	1882.8(3)
Z	4	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm <sup>3</sup> )	1.513	1.398
Absorpsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.707	0.341
F(000)	1504	840
Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	0.24x0.26x0.42	0.02x0.05x0.25
$\theta_{max}$ (°)	28.33	28.40
Alınan yansıma sayısı	29841	50938
Kullanılan yansıma sayısı	7991	4732
$R_{int}$	0.0388	0.1011
Parametre sayısı	345	218
R ( $F^2 > 2\sigma F^2$ )	0.0330	0.0477
wR (bütün data)	0.0887	0.1332
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.544/-0.355	0.414/-0.388



Tablo 3.8: 5b, 6b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	5b	6b
Kapalı formül	$C_{15}H_{32}Cl_6N_8O_2P_6$	$C_{15}H_{32}N_8O_2P_6$
Formül ağırlığı	755.04	755.04
Sıcaklık(K)	173(2)	120(2)
Kristal sistemi	monoclinic	monoclinic
Uzay grubu	P 1 21/n 1	P 1 21/c 1
a(Å)	16.8193(18)	10.1505(6)
b(Å)	9.7745(9)	26.9853(14)
c (Å)	20.305(2)	23.5896(11)
$\alpha$ (°)	90°	90°
$\beta$ (°)	103.430(4)	97.624(4)
$\gamma$ (°)	90	90°
Hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )	3246.9(6)	6404.4(6)
Z	4	8
Hücre yoğunluğu (mg/cm <sup>3</sup> )	1.479	1.380
Absorpsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.853	0.538
F(000)	1416	2704
Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	0.36x0.32x0.23	0.25x0.07x0.04
$\theta_{max}$ (°)	25.027	28.35
Alınan yansıma sayısı	5716	27115
Kullanılan yansıma sayısı	4899	13412
$R_{int}$	-	-
Parametre sayısı	320	1333
R ( $F^2 > 2\sigma F^2$ )	0.2110	0.1934
wR (bütün data)	0.2207	0.2146
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.995/-1.420	0.879/-0.977

Tablo 3.9: 10b, 7b Bileşiklerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	10b	7b
Kapalı formül	$C_{24}H_{50}N_8O_8P_6$	$C_{18}H_{38}Cl_4N_8O_4P_6$
Formül ağırlığı	764.54	758.18
Sıcaklık(K)	120(2)	173(2)
Kristal sistemi	monoclinic	monoclinic
Uzay grubu	P 1 21/c 1	P 1 21/c 1
a(Å)	8.7786(3)	17.769(2)
b(Å)	22.7872(8)	9.9066(11)
c (Å)	18.2419(7)	19.404(2)
$\alpha$ (°)	90°	90°
$\beta$ (°)	103.782(3)°	102.804(7)
$\gamma$ (°)	90°	90°
Hücre hacmi (Å <sup>3</sup> )	3544.0(2)	3330.8(6)
Z	4	4
Hücre yoğunluğu (mg/cm <sup>3</sup> )	1.433	1.512
Absorpsiyon katsayısı (mm <sup>-1</sup> )	0.359	0.683
F(000)	1616.0	1568.0
Kristal boyutu (mm <sup>3</sup> )	0.32x0.04x0.08	0.38x0.21x0.10
$\theta_{max}$ (°)	28.34	28.52
Alınan yansıma sayısı	8812	8302
Kullanılan yansıma sayısı	5477	5202
$R_{int}$	0.0388	0.1011
Parametre sayısı	417	363
R ( $F^2 > 2\sigma F^2$ )	0.0839	0.0935
wR (bütün data)	0.1426	0.1160
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ <sup>-3</sup> )	0.966/-0.891	0.840/-0.768

Tablo 3.10: 3-8a Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	3*	5a	7a*	8a
P1-N1	1.5954(15)	1.5843(16)	1.5821(19)	1.5903(18)
P1-N3	1.5976(15)	1.5947(17)	1.6042(17)	1.5810(18)
P2-N1	1.5723(15)	1.5843(18)	1.5842(18)	1.5875(18)
P2-N2	1.5814(16)	1.5926(18)	1.5919(17)	1.5846(18)
P3-N2	1.5823(16)	1.5700(17)	1.5688(19)	1.5757(18)
P3-N3	1.5721(15)	1.5773(17)	1.5805(17)	1.5892(18)
P1-N4	1.6719(14)	1.6821(17)	1.6808(19)	1.699(2)
P1-N5		1.6802(18)		1.6740(19)
P4-N4		1.6714(18)		1.6601(19)
P4-N5		1.6585(17)		1.658(2)
P4-N6		1.5965(18)		1.5994(18)
P4-N8		1.5949(16)		1.6014(18)
P5-N6		1.5730(18)		1.5659(18)
P5-N7		1.5790(18)		1.5843(18)
P6-N7		1.5831(18)		1.5854(18)
P6-N8		1.5679(18)		1.5732(18)
N1-P1-N3	115.40(7)	115.97(9)	115.63(9)	117.10(9)
N1-P2-N2	119.18(8)	115.78(9)	116.10(10)	116.29(9)
N2-P3-N3	119.57(8)	119.35(9)	119.81(9)	116.83(9)
P2-N1-P1	122.94(9)	123.67(11)	124.21(11)	121.90(10)
P3-N2-P2	119.70(9)	120.64(12)	121.70(11)	123.52(11)
P3-N3-P1	122.47(6)	119.82(10)	120.63(11)	122.56(10)
P4-N6-P5		123.16(11)		122.92(10)
P5-N7-P6		119.76(12)		119.47(11)
P4-N8-P6		123.31(11)		122.85(10)
N6-P4-N8		114.77(9)		114.61(10)
N6-P5-N7		119.29(9)		119.64(9)
N7-P6-N8		119.12(9)		119.23(9)

\*Bileşikler simetri merkezine sahiptir.

Tablo 3.11: 9a, 10a ve 5b Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	9a	10a*	5b
P1-N1	1.5829(15)	1.584(2)	1.605(13)
P1-N3	1.5987(17)	1.589(2)	1.616(15)
P2-N1	1.5827(15)	1.581(2)	1.566(12)
P2-N2	1.5924(17)	1.578(2)	1.595(14)
P3-N2	1.5681(17)	1.575(2)	1.566(14)
P3-N3	1.5798(16)	1.578(2)	1.549(13)
P1-N4	1.6710(15)	1.671(2)	
P1-N5	1.6668(16)		
P4-N4	1.6754(16)		1.608(14)
P4-N5	1.6665(15)		
P4-N6	1.5855(16)		1.613(14)
P4-N8	1.5973(15)		1.675(13)
P5-N6	1.5830(16)		
P5-N7	1.5840(17)		
P6-N7	1.5672(17)		
P6-N8	1.5762(15)		
N1-P1-N3	115.64(8)	115.73(11)	114.1(6)
N1-P2-N2	115.71(8)	116.21(11)	119.4(7)
N2-P3-N3	119.71(9)	117.09(11)	120.1(7)
P2-N1-P1	124.19(10)	123.68(13)	122.6(9)
P3-N2-P2	120.95(10)	122.24(13)	118.8(9)
P3-N3-P1	121.18(10)	122.96(13)	122.9(8)
P4-N6-P5	124.85(10)		
P5-N7-P6	121.47(10)		
P4-N8-P6	121.20(10)		
N6-P4-N8	115.60(8)		
N6-P5-N7	116.22(8)		
N7-P6-N8	120.27(8)		

Tablo 3.12: 6b, 10b ve 7b Bileşiklerinin X-ışınları kırınımı ölçümünden elde edilen veriler.

	6b	10b	7b
P1-N1	1.585(15)	1.594(4)	1.596(2)
P1-N3	1.576(15)	1.589(4)	1.588(2)
P2-N1	1.581(17)	1.586(4)	1.568(2)
P2-N2	1.613(17)	1.571(4)	1.566(2)
P3-N2	1.567(16)	1.571(5)	1.596(2)
P3-N3	1.575(14)	1.584(4)	1.571(2)
P1-N4	1.645(16)	1.677(4)	
P1-N5	1.690(14)	1.688(4)	
P4-N4	1.695(17)	1.680(4)	1.588(2)
P4-N5		1.676(4)	
P4-N6	2.668(7)	1.593(4)	1.595(2)
P4-N8	1.605(14)	1.577(4)	1.672(2)
P5-N6	1.587(15)	1.579(4)	
P5-N7	1.594(17)	1.582(5)	
P6-N7	1.600(17)	1.568(5)	
P6-N8	1.543(14)	1.600(4)	
N1-P1-N3	115.3(8)	115.9(2)	115.55(12)
N1-P2-N2	118.9(9)	118.1(2)	119.88(13)
N2-P3-N3	118.6(9)	117.4(2)	117.18(13)
P2-N1-P1		122.4(3)	122.14(15)
P3-N2-P2		121.3(3)	120.78(15)
P3-N3-P1		121.9(3)	124.17(15)
P4-N6-P5	35.4(5)		
P5-N7-P6	34.4(6)		
P4-N8-P6	31.4(5)		
N6-P4-N8	114.5(7)	116.4(2)	115.36(13)
N6-P5-N7	117.0(8)	117.2(2)	
N7-P6-N8	117.3(8)	117.6(2)	

## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Çalışmada, mono amino siklotrifosfazen türevlerinin deprotonasyon reaksiyonları ile hazırlanan yeni tip heterosiklik *N,N*-spiro köprülü bissiklofosfazen bileşiği (3) başlangıç bileşiği olarak seçilmiş ve dioller ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları incelenmiştir. Bu tip bileşiklerin nükleofilik ve/veya elektrofilik yer değiştirme reaksiyonlarının incelenmesi fosfazen kimyası için yeni bir alandır.

Başlangıç bileşiğinin (3), yapısında sekiz klor atomunun bulunması ürün çeşitliliğini arttırmaktadır. Ayrıca literatüre yeni kazandırılmış bir bileşik grubu ile çalışıldığından bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında bir takım güçlükler yaşanabileceği düşünülerek, daha az ürün çeşitliliğine sebep olacak ve kristal yapılara daha kolay ulaşabileceğimiz ürünler elde edebilmek için, mono fonksiyonlu reaktifler yerine difonksiyonlu ve kısa zincirli alifatik dioller (1,2-etandiol ve 1,3-propandiol) uygun reaktifler olarak seçildi.

Difonksiyonlu reaktiflerin siklofosfazenler ile açık zincir, spiro, ansa ve köprülü ürün çeşitlerini verdiği bilinmektedir. Başlangıç bileşiğimiz de kısa zincirli 1,2-etandiol ve 1,3-propandiol ile açık zincir, spiro ve ansa türevi ürünler vermiştir.

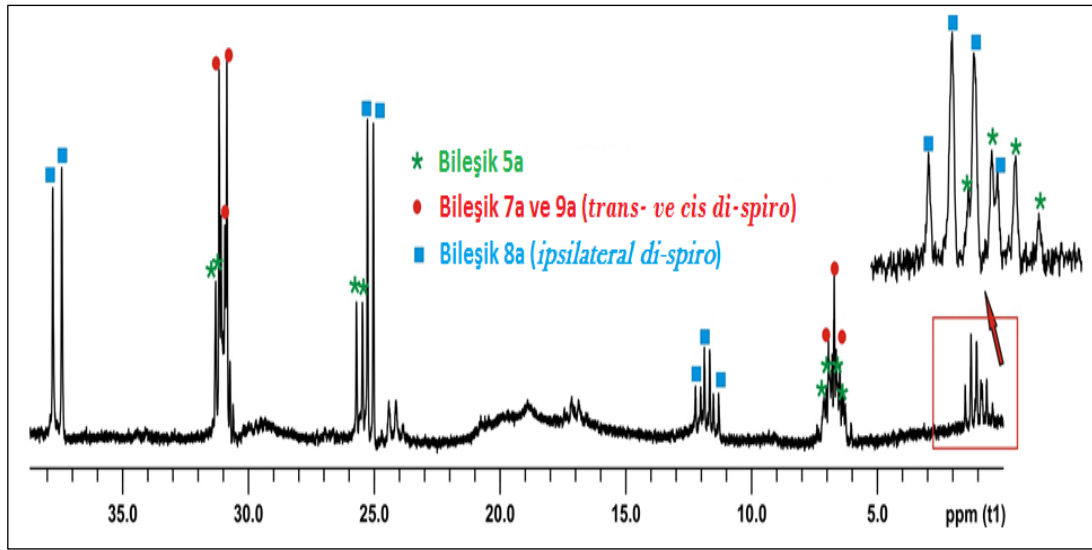
3 Bileşiğinin 1,2-etandiol ve 1,3-propandiol ile reaksiyonları kademeli olarak incelenmiş, ancak tri-spiro türevi ürüne rastlanmamıştır. Bu durum bileşiklerin simetrik ve daha kararlı yapıları tercih etmesi ile açıklanabilir.

Başlangıç bileşiği 3, 1,2-etandiol ile olan reaksiyonlarda molekül yapısını korumakla birlikte, 1,3-propandiol ile yapılan çalışmada, [P(NN)-spiro] köprünün bir tarafının açılarak ansa köprüye dönüştüğü ve 1,3-propandioksi grubunun da ansa olarak yapıya bağlandığı 6b bileşiği elde edildi. Bu yapı muhtemelen 1,3-propandiolün bir ucunun [PCl<sub>2</sub>] gruplarından birine bağlandıktan sonra diğer kalan ucun [P(NN)-spiro] fosfor atomuna saldırması ve fosfazan halkasının açılarak kopan NR grubunun kalan [PCl<sub>2</sub>] fosfor atomuna bağlanmasıyla oluşmaktadır.

3 Bileşiğinin 1,3-propandiol ile olan 1:2 mol ve 1:4 mol oranındaki reaksiyon karışımlarının, proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup>P NMR spektrumlarının değerlendirilmesi ve TLC ile yapılan incelemeler, ürün çeşitliliğinin çok fazla olduğunu gösterdi. Ürün çeşitliliğinin fazla olması ürün verimlerinin düşmesine sebep oldu. Saf olarak izole edilebilen ürünlerden tek kristal yapısını elde edebildiğimiz bileşiklerin yapısı tam

olarak aydınlatılırken, diğer ürünler için analiz sonuçları değerlendirildi ve olası yapılar önerildi.

Bu çalışmaya başlanırken belirlenmek istenen bir husus da, ikinci gelen nükleofilin süstitüsyonda hangi halkayı tercih edeceği konusuydu. Şekil 4.1'de bileşik 3'ün 1,2-etandiol ile 1:2 oranındaki reaksiyonuna ait reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu görülmektedir. Bu reaksiyon sonucu oluşması muhtemel tüm di-spiro izomerler oluşmuştur. İzomerlerin birbirine göre bağıl oranlarına bakıldığında; *ipsilateral* izomerin yani her iki spiro halkanın bir siklotrifosfazen halkasını tercih ettiği yapı %30 verimle oluşurken, spiro halkaların farklı siklotrifosfazen halkalarını tercih ettiği *cis* ve *trans* izomerler toplam %37 verimle oluşmuştur. Ancak *trans* di-spiro izomerin *cis* di-spiro izomere göre verimi oldukça yüksektir. Dolayısıyla gelen ikinci nükleofilin aynı halka veya diğer halka üzerine bağlanma olasılığı eşittir.



Şekil 4.1: Bileşik 3'ün 1,2-etandiol ile 1:2 oranındaki reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu.

Ayrıca çalışmada dioller kullanarak spiro köprülü bileşikler için  $^{31}\text{P}$  NMR veri tabanı oluşturmaya çalışıldı ve ilginç NMR spektrumları elde edildi. *Trans* ve *cis* di-spiro etandioksi türevi 7a ve 9a izomerleri üç farklı kimyasal çevreye sahip oldukları halde,  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumları incelendiğinde sadece iki farklı pik grubu ile karşılaşıldı. Pik gruplarının integral değerlerinin ve bileşiklerin proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi sonucunda, [P(OO)-spiro] ve [PCl<sub>2</sub>] gruplarının aynı yerde rezonansa geldiği anlaşıldı. Halbuki 1,3-propandioksi

türevi *trans* ve *cis* di-spiro izomerler (7b), (9b) söz konusu olduğunda beklendiği gibi üç farklı pik grubu [P(OO)-spiro, P(NN)-spiro ve PCl<sub>2</sub> grupları] ile karşılaşıldı.

Yine, ansa köprülü 6b bileşiği için beş farklı pik grubu beklenirken proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup>P NMR spektrumunda altı pik grubu gözlemlendi. Pik gruplarının integral değerlerinin ve bileşiğin proton ile eşleşmiş <sup>31</sup>P NMR spektrumunun birlikte değerlendirilmesi sonucunda [PCl<sub>2</sub>] gruplarının molekülün duruşundan dolayı farklı olduğu tespit edildi.

1,2-etandiol ile yapılan reaksiyonlarda başlangıç bileşiğinin molekül yapısında herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Zincir uzunluğunun artması sonucu, 1,3-propandiol ile yapılan reaksiyonlarda başlangıç bileşiğinin molekül yapısının değişime uğradığı ansa köprülü bileşikler elde edilmiştir.

Bu tez kapsamında elde ettiğimiz veriler ışığında, bundan sonra yapılabilecek çalışmalarda uygun reaktifler seçilmesi halinde spiro köprülü siklofosfazen bileşikler sentezlenerek, stereojenik özelliklerinin incelenmesi fosfazen kimyası için yeni bir alan olabilir. Aynı zamanda süstitüe edilmiş siklotrifosfazenlerin deprotonasyon reaksiyonları ile yeni tip siklofosfazen bileşikler elde edilerek özellikleri incelenebilir ve uygulama alanları araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

Allcock H. R., (1972), "Recent advances in phosphazene (phosponitrilic) chemistry", *Chemical Reviews*, 72 (4), 315–356.

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

Baclocchi E., Bietti M., Steenken S., (1997) "Base-Catalyzed C-H Deprotonation of 4-Methoxybenzyl Alcohol Radical Cations in Water: Evidence for a Carbon-to-Oxygen 1,2-H-Shift Mechanism", *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (17), 4078-4079.

Baclocchi E., Bietti M., Ercolanib G., Steenken S., (2003), "2OH-Induced shift from carbon to oxygen acidity in the side-chain deprotonation of 2-, 3- and 4-methoxybenzyl alcohol radical cations in aqueous solution: results from pulse radiolysis and DFT calculations", *Tetrahedron*, 59 (5), 613–618.

Bassindale M. J., Crawford J. J., Kenneth W., Henderson K.W., Kerr W. J., (2004), "Application of polydentate chiral amines within magnesiummediated asymmetric deprotonation reactions", *Tetrahedron Letters*, 45 (21), 4175–4179.

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

Benson M. A., Ledger J., Steiner A., (2007), "Zwitterionic phosphazenium phosphazenate ligands", *Chemical Communications*, 37, 3823–3825.

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

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

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

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

Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), "Phosphazenes as Scaffolds for the Construction of Multi-site Coordination Ligands", *Chemical Reviews*, 30 (1), 193-203.

Derek H. R. B., (1989), "The reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with ethane-, 1,3-propane- and 1,4-butane-diols", *Heterocycles*, 28 (1), 347-358.

Dinnocenzo J. P., Banach T. E., (1989), "Deprotonation of Tertiary Amine Cation Radicals. A Direct Experimental Approach", *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (23), 8646-8653.

Eames J., (2002), "Recent Developments in Enantioselective Deprotonation Mediated by Sub-Stoichiometric Quantities of Chiral Bases", *Eur. J. Org. Chem.*, 2002 (3), 393-401.

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

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

Lawson G. T., Jacob C., Steiner A., (1999), "Organometallic Complexes of Multianionic Phosphazenes", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999 (11), 1881-1887.

Moss J., Thomas J., Cowley A.R., O'Hare D., (2007), "The synthesis of  $[(\eta^6\text{-Flu}^*\text{H})\text{Mn}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ , and its deprotonation to yield a novel coordination mode of fluorene", *Journal of Organometallic Chemistry*, 692 (1), 2071–2075.

Neubecker T., Kirksey S., Chellappa K. L., Margerum W., (1979), "Amine Deprotonation in Copper(III)-Peptide Complexes", *Inorganic Chemistry*, 18 (2), 444-448.

Orhan E. A., (2008), "Mono-süstitüe NH-grubu İçeren Siklotrifosfazenerden Siklofosfazener Dimerlerinin Eldesi", *Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi*.

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

Richards P. I., Benson M. A., Steiner A., (2003) "In situ complexation of lithium chloride by amphiprotic cyclophosphazenes", *Chemical Communications*, 12, 1392–1393.

Steiner A., Zacchini S., Richards P. I., (2002), "From neutral iminophosphoranes to multianionic phosphazenes. The coordination chemistry of imino/aza-P(V) ligands", *Coordination Chemistry Reviews*, 227 (2), 193-216.

Shibahara T., Kurimoto N., Kiyoda S., Kobayashi Y., Sakane G., (2000), "Deprotonated Amines Formed Through Coordination to Sulfur Oxygen-Bridged Incomplete Cubane-Type Molybdenum Clusters", *Journal of Cluster Science*, 11 (2), 333-341.

## ÖZGEÇMİŞ

Semih DOĞAN 1991 yılında İstanbul/Bakırköy’de doğdu. 2009 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nü 2013 yılında derece ile tamamlayarak, aynı yıl yüksek lisans eğitimine yeni adıyla Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başladı. 2014 yılından bu yana TÜBİTAK KBAG Araştırma Projesi’nde proje asistanı olarak çalışmaktadır.

## **EKLER**

### **Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar**

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