

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI YENİ DİBENZO-DİAZA-CROWN ETİRLER İLE KRİPTA FOSFAZEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE TERMAL
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

GÜLBERK ULKAR

Temmuz 2018

Kimya Anabilim Dalında Gülberk ULKAR tarafından hazırlanan BAZI YENİ DİBENZO-DİAZA-CROWN ETİRLER İLE KRİPTA FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE TERMAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr.Zeki Öktem
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mustafa TOMBUL
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Doç. Dr. Özcan YALÇINKAYA

Üye (Danışman) : Prof. Dr. Mustafa TOMBUL

Üye : Prof. Dr. Adnan BULUT

...../...../.....

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

BAZI YENİ DİBENZO-DİAZA-CROWN ETERLER İLE KRİPTA FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE TERMAL YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ULKAR, Gülberk

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TOMBUL

Temmuz 2018, 133 Sayfa

Bu çalışmada, salisilaldehit ile 1,2-dibromoetan, 1,4-dibromobütan ve 1,5-dibromopentan bileşiklerinin tepkimesinden dialdehit bileşikleri **(1-3)** sentezlenmiştir. Dialdehitler ile 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan tepkimesinden imin bileşikleri, bu bileşiklerin NaBH_4 ile indirgenmesinden dibenzo-amino-taç eter bileşikleri **(4-6)** sentezlendi. Dibenzo-amino-taç eter bileşiklerinin trimer ile ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) ile 1:1 mol oranında THF çözücüsü ile etkileştirilmesinden monospiro-fosfazen türevleri **(7-9)** sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elemental analiz, MS, FTIR, RAMAN, NMR (^1H , ^{13}C , ^{31}P , HMBC, HSQC, COSY) verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Bileşiklerin termal özellikleri DSC ve TGA teknikleri ile aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Fosfazenler, *spiro* fosfazenler, dibenzo-diaza-crown eterler, spektroskopik analiz, termal analiz, NMR

ABSTRACT

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND THERMAL INVESTIGATIONS OF SOME NEW DIBENZO-DIAZA-CROWN ETHERS AND CRYPTA- PHOSPHAZENE DERIVATIVES

ULKAR, Gülberk

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TOMBUL

May 2018, 133 Pages

In this study, dialdehyde compounds (**1-3**) have been synthesised by the reactions of the salicylaldehyde with 1,2-dibromoethane, 1,4- dibromobutane and 1,5-dibromopentane. The imine compounds have been synthesized from 2,2'-dimethyl-1,3-diaminopropane reaction with dialdehydes, dibenzo-amino-crown ether compounds (**4-6**) has been synthesized by reduction of these compounds with NaBH₄. Monospirophosphazene derivatives (**7-9**) have been synthesized from the interactions of dibenzo-amino-crown ether compounds with trimer (N₃P₃Cl₆) in a 1:1 molar ratio in THF solvent.

The structure of the compounds synthesized have been elucidated by elemental analyses, MS, FTIR, RAMAN and NMR (¹H, ¹³C, ³¹P, HMBC, HSQC and COSY). The thermal properties of the compounds have been determined by the DSC and TGA techniques.

Key Words: Phosphazenes, *spiro* phosphazenes, dibenzo-diaza-crown ethers, spectroscopic analysis, thermal analysis, NMR.

Canım Anneme ve Babama...

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmam boyunca yardımları ile destekleyen, beni bu konuda yönlendiren ve gerekli tüm olanakları sağlayan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa Tombul'a teşekkür ederim.

Çalışmalarında bilgi ve yardımlarıyla her zaman desteğini gördüğüm değerli çalışma arkadaşım Sayın Nezihe Başaran'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans çalışmamda bana gösterdikleri anlayış ve destek için şirketim Tetra A.Ş yöneticilerine ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren ve yetiştiren, fiziki olarak yanımda olmasalar da daima yanımda hissettiğim anne ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Her zaman desteklerini gördüğüm yüksek lisans çalışmam boyunca da benden desteklerini esirgemeyen, beni teşvik eden abilerim Özgür Ulkar ve Özer Ulkar'a, aileme, gösterdikleri sabır, anlayış ve hoşgörülerini için en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi	2
1.2. Fosfazenlerin Sentezi	3
1.3. Fosfazenlerin Reaksiyonları	6
1.3.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	6
1.3.2. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları	9
1.3.3. Fosfazenlerin Friedel-Craft Reaksiyonları	10
1.3.4. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları	11
1.4. Polieterler	11
1.4.1. Taç (crown) Eterler	13
1.4.2. Kriptantlar	14
1.4.3. Lariat Eterler	15
1.5. Fosfozenlerin Yapılarının Aydınlatılması	16
1.5.1. Infrared Spektroskopisi	16
1.5.2. ³¹ P-NMR Spektroskopisi	17
1.5.3. ¹ H-NMR Spektroskopisi	20
1.5.4. ¹³ C-NMR Spektroskopisi	20
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
2.1. Kullanılan Cihazlar	21
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler	22
2.3. Çözücüler	22
2.4. Kullanılan Kimyasal Madde ve Çözücülerin Saflaştırılması	22

2.5. Yöntem.....	23
2.5.1. Dialdehit Bileşiklerinin Sentezi	23
2.5.1.1. 1,2-bis(2-formilfenil)etan (1) Bileşiğinin Sentezi	23
2.5.1.2. 1,4-bis(2-formilfenil)bütan (2) Bileşiğinin Sentezi.....	24
2.5.1.3. 1,5-bis(2-formilfenil)pentan (3) Bileşiğinin Sentezi	24
2.5.2. Dibenzo-amino-taç eter Bileşiklerinin Sentezi.....	24
2.5.2.1. N,N'-(((ethane-1,2-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene)) bis (methylene))bis(butan-1-amine) (4) Bileşiğinin Sentezi.....	25
2.5.2.2. N,N'-(((butane-1,4-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene)) bis(methylene))bis(butan-1-amine) (5) Bileşiğinin Sentezi	26
2.5.2.3. N,N'-(((pentane-1,5-diylbis(oxy))bis(2,1- phenylene))bis(methylene))bis(butan-1-amine) (6) Bileşiğinin Sentezi.....	26
2.5.3. Monospiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi	27
2.5.3.1. (1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-3,3-dimetil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 , 6 Λ^5 - spiro[6,9-dioxa-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)-dibenzensiklonona- 2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (7) Bileşiğinin Sentezi	27
2.5.3.2. (1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-3,3-dimetil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 , 6 Λ^5 - spiro[6,11-dioxa-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)-dibenzensiklonona- 2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (8) Bileşiğinin Sentezi	28
2.5.3.3. (1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-5,5-dimetil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 , 6 Λ^5 - spiro[6,12-dioxa-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)- dibenzensiklonona- 2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (9) Bileşiğinin Sentezi	28
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	29
3.1. Bileşik 4'ün Yapı Analizi.....	29
3.2. Bileşik 5'in Yapı Analizi	30
3.3. Bileşik 6'nın Yapı Analizi	32
3.4. Bileşik 7'nin Yapı Analizi	33
3.5. Bileşik 8'in Yapı Analizi	34

3.6. Bileşik 9'un Yapı Analizi.....	35
4. SONUÇLAR	36
4.1. Bileşiklerin Sentez Çalışması Yorumları	36
4.2. Bileşiklerin Element Analizi ile İlgili Yorumları.....	39
4.3. Bileşiklerin Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumları.....	39
4.4. Bileşiklerin FT-IR Spektrumları ile İlgili Yorumları.....	39
4.5. Bileşiklerin RAMAN Spektrumları ile İlgili Yorumlar	40
4.6. Bileşiklerin NMR Spektrumları ile İlgili Yorumları.....	42
KAYNAKLAR	44
EKLER.....	48
Ek 1. Bileşiklerin ESI-MS, GC-MS, FTIR, ¹ H-, ¹³ C-, ³¹ P-NMR, HMBC, HSQC ve COSY Spektrumları	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

1.1. Trimer ve Tetramerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri (g /100 g)	5
1.2. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	6
1.3. Bazı Kriptantların Adlandırılması.....	15
1.4. Bazı Fosfazen Bileşiklerinin P-N Frekansları.....	17
1.5. Bazı Fosfazen Bileşikleri İçin ^{31}P -NMR Kimyasal Kayma (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ (Hz) Değerleri	19
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddelerin Özellikleri	22
2.2. Kullanılan Çözücülerin Özellikleri	22
3.1. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, Erime Noktası ve Element Analizi Verileri	30
3.2. Bileşik (5)'in ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, Erime Noktası ve Element Analizi Verileri	31
3.3. Bileşik (6)'nın ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, Erime Noktası ve Element Analizi Verileri	32
3.4. Bileşik (7)'nin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, Erime Noktası ve Element Analizi Verileri	33
3.5. Bileşik (8)'in ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, Erime Noktası ve Element Analizi Verileri	34
3.6. Bileşik (9)'un ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, Erime Noktası ve Element Analizi Verileri	35
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Açık Yapıları ve IUPAC Adları Element Analizi Verileri	37

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

Sayfa

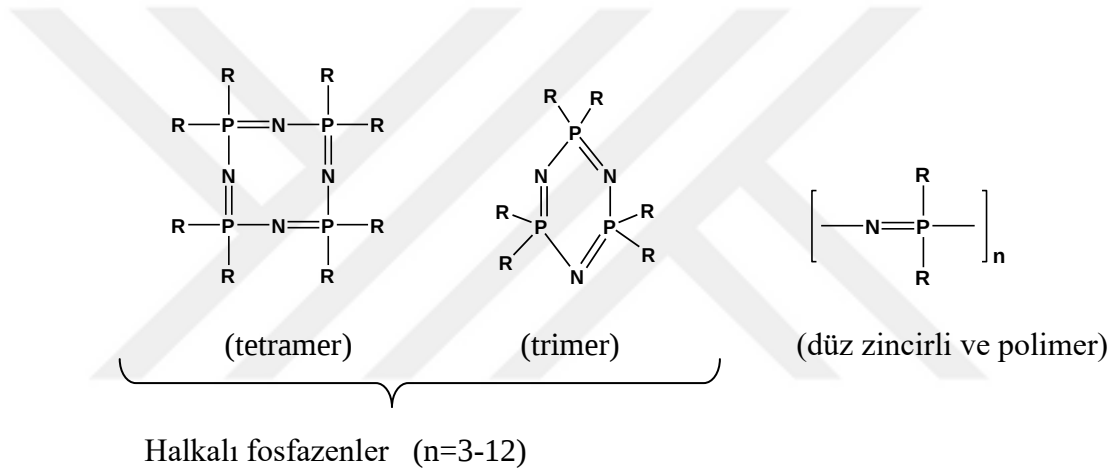
1.1. Fosfazenlerin Genel Gösterimi	1
1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-Işını Kırınımı ile Aydınlatılmış Yapısı	5
1.3. Trimer ile Aminlerin Reaksiyonu	7
1.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Aminlerin S _N 1 Tipi Reaksiyon Mekanizması	7
1.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Aminlerin S _N 2 Tipi Reaksiyon Mekanizması	8
1.6. Non-Geminal Ürün Oluşumu	8
1.7. Geminal Ürün Oluşumu	9
1.8. Trimerin Friedel-Craft Reaksiyonu	10
1.9. Trimerin Hidroliz Reaksiyonu	11
1.10. Polieterlerin Sınıflandırılması	12
1.11. Podand Eterlere Örnek	12
1.12. İlk Sentezlenen Taç Eter Dibenzo-18-Crown-6'nın Sentezi	13
1.13. N, S, O Donörlü Taç Eterler	14
1.14. Lariat Eterlere Örnek	16
2.1. Dialdehit Bileşikleri Sentez Yöntemi	23
2.2. Makrohalkalı Amin Bileşikleri Sentez Yöntemi	25
2.3. Monospiro-Fosfazen Bileşikleri Sentez Yöntemi	27

KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
°C	Derece Celcius
mmol	Milimol
Hz	Hertz
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamid
TCE	Tetrakloroetan
s-TCE	Simetriktetrakloroetan
NaBH ₄	Sodyumborhidrür
Trimer	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
HMBC	Heteronükleer Çoklu Bağ İlişkisi
HSQC	Heteronükleer Tek Kuantum Kararlılığı
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
TGA	Termogravimetrik Analiz

1. GİRİŞ

Azot ve fosfor atomlarının ana zinciri oluşturduğu ve azotla fosfor atomları arasında ardışık tek ve çift bağ bulunduran, $(\text{NPR}_2)_n$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) genel formülündeki düz zincirli yada halkalı bileşikler fosfazenler olarak tanımlanır [1]. Tekrarlanan birim sayısına bağlı olarak küçük moleküllü bileşiklerden polimerlere kadar pek çok bileşiği kapsar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Fosfazenlerin Genel Gösterimi

Halkalı yapıdaki $(\text{PNCl}_2)_n$, genel formülündeki bileşikler klorofosfazenler olarak tanımlanır. Klorofosfazen bileşikleri, primer aminler, sekonder aminler, alkoller fenoller ve tiyoller gibi nükleofillerle süstitüsyon tepkimesi verirler. Bu bileşiklerden en çok trimer ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) ve tetramer ($\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$) ile düz zincirli bileşiklerden $\text{Cl}_3\text{P=N=PCl}_2$ ve polidiklorofosfazen bileşiklerinin nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri çalışılmaktadır.

Trimer ve tetramerin özellikle nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri sonucu elde edilen amino fosfazen türevlerinin anti-karsinojen, anti-bakteriyel ve anti-viral özelliklerinin olduğu literatürde belirtilmiştir.

Polimerlerin malzeme biliminin ana guruplarından biri olması sebebi ile polifosfazenler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Fosfora bağlı yan guruplar değiştirildikçe, sıvı kristal, gaz duyarlılığı, faz transfer katalizörü, nonlinear optik karakter ve biyomedikal kullanılabilirlik kazandırılabilmektedir. Polifosfazenlerin, ısı, radyasyon, yanma, indirgen ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklı olmaları diğer organik polimerlere göre üstünlük sağlamış ve bu bileşikler materyal biliminde önemli yer edinmiştir.

Polifosfazenler üstün özelliklere sahip olması sebebiyle elastomer, yanmaz fiber, filmler, hidrofob ve süper hidrofob malzeme, biyoyumlu malzemeler (membran, hidrojel, ilaç salınım aracı, enzim immobilizasyonu ve yapay organ mühendisliği,), enerji depolama birimi (yakıt hücreleri, yarı iletkenler, katı elektrolitler), sıvı kristal malzemeler, nonlinear optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar gibi çok geniş alanlarda uygulaması bulunmaktadır.

1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi

Fosfazen bileşikleri ilk olarak, 1834 yılında Leibig ve Wöhler tarafından NH_4Cl ile PCl_5 ün simetrik tetrakloroetan (s-TCE) çözücüsü içerisinde tepkimesinden elde edilmiştir [2]. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiğin formülünün $(\text{NPCl}_3)_2$ olduğunu, 1895 yılında da H.N. Stokes $(\text{NPCl}_2)_n$, $n= 3-7$ bileşiklerini ayrı ayrı izole ederek erime noktalarını belirlemiştir [3]. H.N. Stokes bu çalışmasında elde ettiği bileşikleri ısıttığında polimerleşerek kauçuk şeklinde bir yapıya dönüştüğünü belirtmiştir. Bu bileşik daha sonraki yıllarda anorganik kauçuk olarak isimlendirilmiştir. Halkalı fosfazen bileşiklerinin $n= 5-9$ olan türevleri 2014 yılında Claire A. Tessier ve ekibi tarafından izole edilerek fiziksel özellikleri belirlenmiştir [4].

NH_4Cl ile PCl_5 ün tepkimesinden oluşan maddelerin verimi en yüksek olan $(\text{NPCl}_2)_3$ ikincisi ise $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiğidir. Bu iki bileşik diğer büyük halkalı izomerlere göre daha kararlı ve yapılarındaki süstitüe olarak klor atomu sayısı daha az olduğundan daha çok çalışılmışlardır. Bu çalışmaların çoğu $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ gibi klorosiklofosfazenlerin alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nükleofilik yer değıştirme reaksiyonları etrafında olmuştur. 1950 yılında H.R. Allcock tarafından düz zincirli yapıda polidiklorofosfazen bileşiğinin sentezlenip karakterize edilmesinden sonra fosfazen bileşikleri üzerindeki çalışmalar polimer kimyası içerisine de girmiştir. Fosfazen polimerlerinde ana iskeletteki P-N bağlarının kimyasal özelliklerinin organik polimerlerdeki C-C bağlarından farklı olması fosfazen polimerlerine bazı üstün özellikler kazandırmıştır. Fosfazen polimerleri yanmaya karşı dayanıklılık, biyo uyumluluk ve organik çözücülerde çözünme gibi genel özelliklere sahiptir. Bu nedenle fosfazen polimerleri üzerindeki çalışmalar artan bir hızda devam etmektedir.

1.2. Fosfazenlerin Sentezi

Genel olarak fosfazenler, fosfor halojenürleri (PX_3 , PX_5) ile amonyum halojenürlerin, yüksek sıcaklıkta kaynayan organik çözücülerde (simetrik-tetrakloroetan, klor benzen gibi) tepkimesi ile sentezlenir [5].

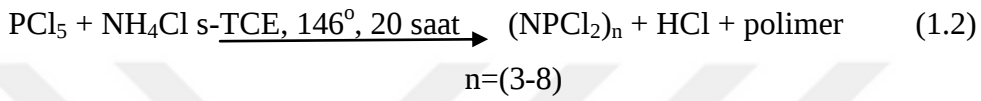


(R, R' = Cl, Br veya organik grup; X = Cl, Br)

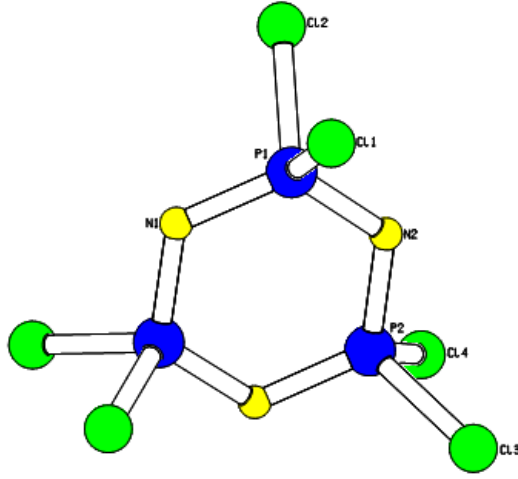
Fosforpentaklorür ile amonyumklorürün tepkimesi sonucunda yaklaşık olarak %95 halkalı bileşikler, %5 civarında da düz zincirli bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Halkalı bileşiklerin %60'ı kadarı 3 ve 4 üyeli halkalı fosfazenleri, geri kalan kısmı ise diğer oligomerleri içerir. Halkalı ve düz zincirli bileşikleri ayırmak için petrol eterindeki çözünürlük farkından faydalanılmaktadır. Üç ile sekiz arasında P=N birimine sahip halkalı bileşikler birbirinden, fraksiyonlu distilasyon, fraksiyonlu kristallendirme veya sülfürik asit ile ekstraksiyon yapılarak ayrılabilir.

Tepkime ürünlerinin verimi, reaktiflerin özelliğine, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişir [6].

Halkalı fosfazenlerin en yaygın türevleri, fosfor azot biriminin en az üç kez tekrarlandığı heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) olarak isimlendirilen $N_3P_3Cl_6$ genel formülündeki bileşik ve fosfor azot biriminin dört kez tekrarlandığı oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) olarak isimlendirilen $N_4P_4Cl_8$ genel formülüne sahip bileşiktir.



Trimer (heksaklorosiklotrifosfazatrien); beyaz, kristal yapıda bir bileşik olup; $114^\circ C$ erime noktasına, $256^\circ C$ kaynama noktasına, $1,98 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip, organik çözücülerde çözünebilen, petrol eteri, hekzan ve heptanda iyi kristallenebilen, rombik kristal yapısına sahip bir bileşiktir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936' da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [7-8]. Trimer, genellikle fosfor atomlarının düzgün dörtyüzlü geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ($1,581 \text{ \AA}$). N-P-N ve P-N-P bağ açıları sırası ile $118,40^\circ$ ve $121,40^\circ$, dış bağ açısı (Cl-P-Cl), $101,40^\circ$ dir. Bağın polarlığı, bu bağın azot atomu tarafından güçlü polarizlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bütün halka içi etkileşimler hesaba katıldığında dört rezonans yapısı ortaya çıkmaktadır [9].



Şekil 1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile aydınlatılmış yapısı

Tetramer (oktaklorosiklotetrafosfazatetraen) ise; 124°C erime noktasına, 2,18 g/cm³ yoğunluğa sahip, tetragonal kristal yapısına sahip katı bir bileşiktir. Üye sayısı daha yüksek olan halkalı fosfazenlerin erime noktası bu iki bileşiğe göre daha düşüktür. Katı ya da yağımsı maddelerdir. Audrieth, Toy ve Steinmann'a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2) [10-11].

Çizelge.1.1. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

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

Çizelge 1.2. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

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

1.3. Fosfazenlerin Reaksiyonları

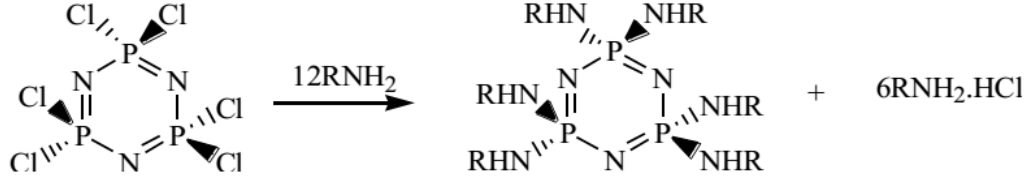
Hekzaklorosiklotrifosfazen, alkoller, alkoksitler, primer ve sekonder aminler gibi nükleofillerle nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri verirler [12]. Fosfazenlerin reaksiyonları; Aminoliz Reaksiyonları, Alkoksit ve Fenoksit Reaksiyonları, Friedel-Crafts Reaksiyonları ve Hidroliz Reaksiyonları olmak üzere başlıca dört grupta incelenmektedir.

1.3.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

İlk aminoliz çalışmaları, Hoffman ve Couldridge tarafından gerçekleştirilmiştir [13]. Daha sonra bu konudaki çalışmalar genişleyerek sürmüş ve büyük substituent içeren aminlerin daha zor aminoliz reaksiyonu verdikleri sonucuna varılmıştır.

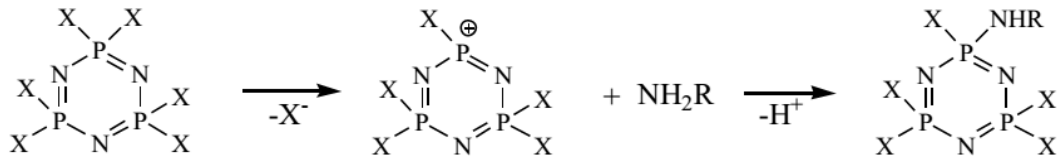
Halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomları primer veya sekonder aminler ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vererek amino süstitüe fosfazenleri oluşturur. [14-15]. Bu tepkime sırasında hidrojen halojenür çıkışı olur. Çıkan HX genel olarak aminin bir mol aşırısı veya trietilamin ve piridin gibi tersiyer bir amin kullanılarak tutulmaktadır. Bazı durumlarda, reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşmaktadır. Bu durum fosfazen bileşiklerinin elde edilmesinde zorluklara neden olmaktadır. Trimer ile aminlerin reaksiyonuna bir örnek aşağıdaki gibi verilebilir (Şekil 1.3). Burada 6 mol amin trimere bağlanırken diğer 6 mol amin tuzu şeklinde çöker. Reaksiyonda

fazla amin kullanımına yol açan bu durumdan kurtulmak için ortama aminden daha bazik özellik gösteren trietilamin ilave edilir. Böylece 6 mol trietilamin HCl tuzu oluşmuş olur.

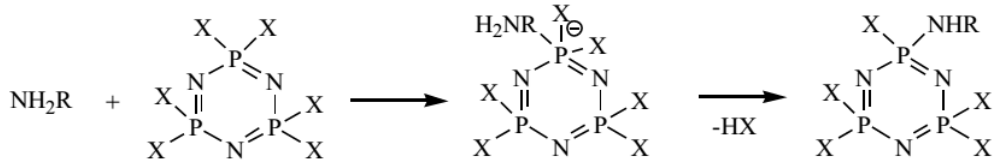


Şekil 1.3. Trimer ile aminlerin reaksiyonu

Allcock ve arkadaşları aminoliz reaksiyonları üzerine yaptıkları çalışmalar sonucu; halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin S_N1 ve S_N2 reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen türevlerini oluşturduğunu anlamışlardır [16,17] (Şekil 1.4 ve Şekil 1.5).



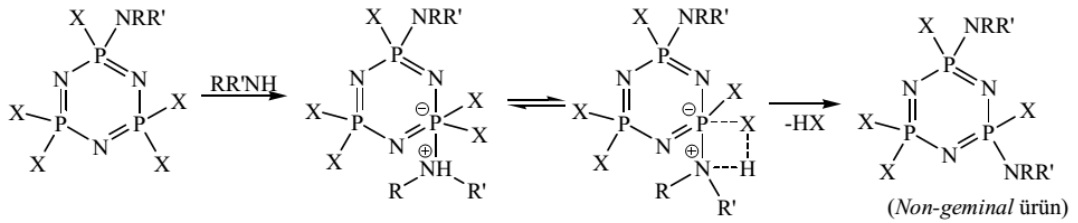
Şekil 1.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile aminlerin S_N1 tipi reaksiyon mekanizması



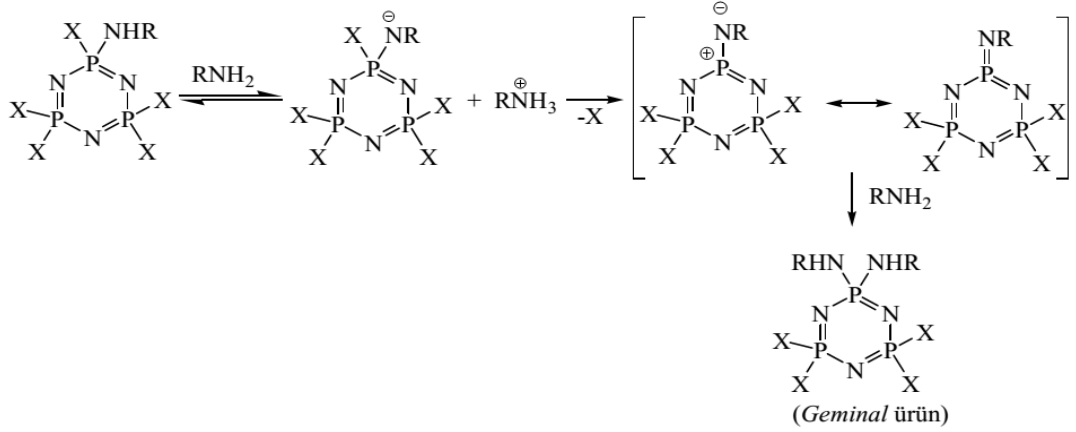
Şekil 1.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile aminlerin S_N2 tipi reaksiyon mekanizması

Bu reaksiyonlar sonucunda, reaksiyon ortamında yeteri kadar amin bileşiğinin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin, metilamin) bulunması ile *non-geminal* ürün oluşur (Şekil 1.6). Amonyak ve t-bütilaminin *geminal* ürünler verdiği görülmüştür (Şekil 1.7). Etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilinin hem *geminal* hem de *non-geminal* ürünler verdiği gözlenmiştir.

Bu reaksiyonların mekanizması şöyledir: [18]



Şekil 1.6. *non-geminal* ürün oluşumu



Şekil 1.7. *geminal* ürün oluşumu

Hacim olarak büyük ve kuvvetli elektron verici olan t-bütilaminin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde “proton kopması / klorür eliminasyonu” - “proton abstraction / chloro elimination” mekanizması önerilmiştir [19].

1.3.2.Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları

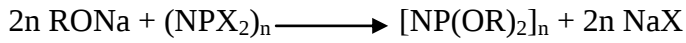
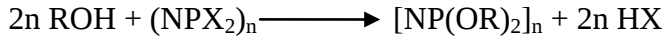
Fosfazenler alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile kolayca yer değiştirme tepkimesi verirler. Bu tepkimelerde çok az yan ürün oluşur ve bileşikler kolayca saflaştırılabilir. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu özellikleri sayesinde yüksek sıcaklık materyallerini ve polimerleri sentezlemek kolaylaşmıştır [20-24].

Alkoksi ve ariloksi fosfazen türevleri organik çözücüde;

- ❖ Alkol veya fenollerin, piridin veya trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileşiminden sentezlenir.
- ❖ Alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenebilmektedir. Sodyum tuzları çeşitli yöntemlerle;
 - i- Alkol veya fenolün sodyumhidrür ile tepkimesiyle
 - ii- Tepkime ortamına susuz sodyumkarbonat ilave edilerek

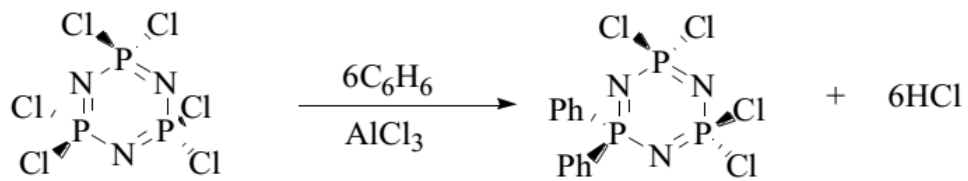
sentezlenebilir [25].

Aşağıdaki yöntemle birçok fosfazen türevi sentezlenebilmiştir [26].

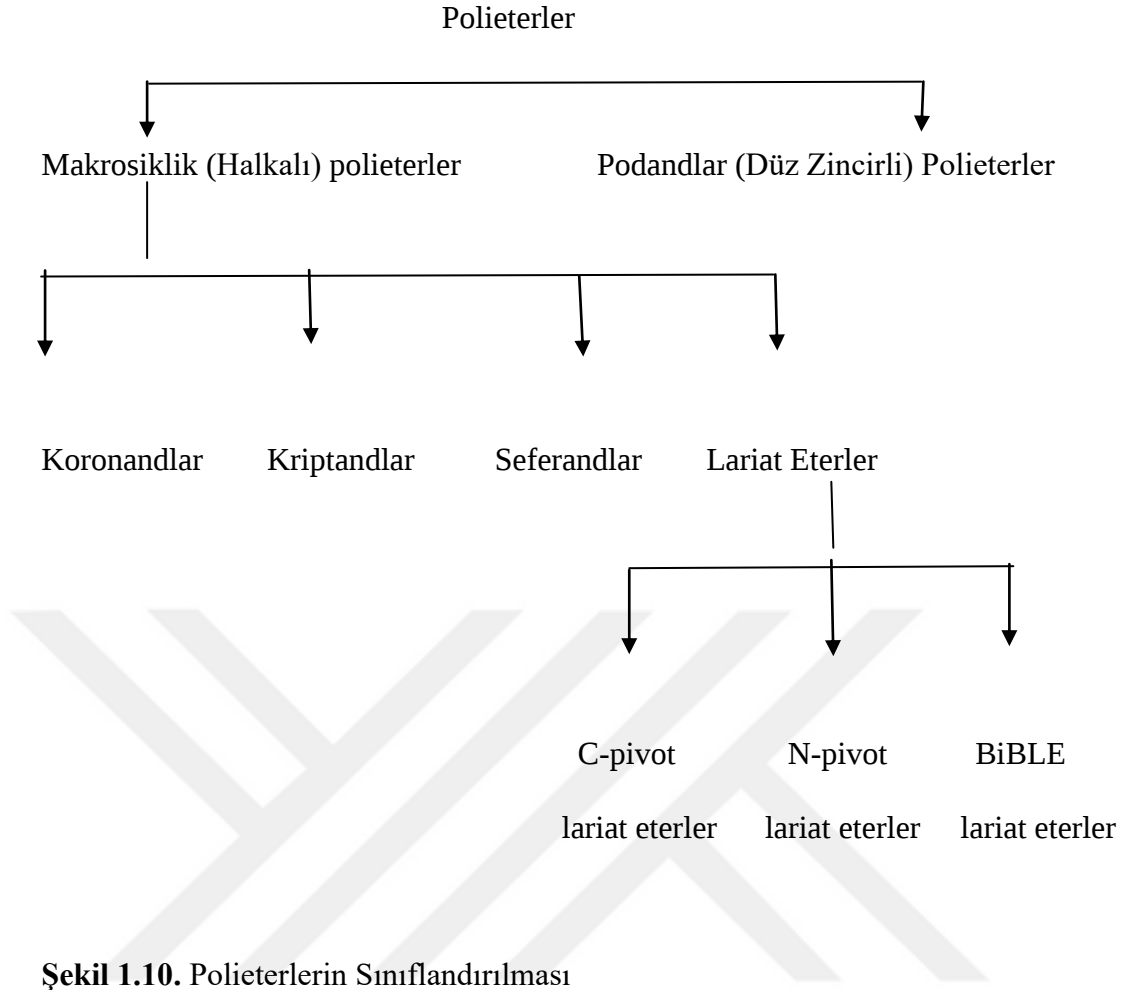


1.3.3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları

Fosfazenler ile Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilir. Halosiklofosfazenler alüminyum klorür varlığında arillenebilirler [27]. İlk olarak trimer ile alüminyum klorürün benzen içinde gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen fenili elde edilmiştir [28] (Şekil 1.8). Bu reaksiyonda tetrafenil bileşiği 6 hafta kaynatılarak %46 verimle, hekzafenil bileşiği ise yine 6 haftalık sürede %6 verimle elde edilmiştir. Bu reaksiyon 48 saatte, otoklavda, 150°C 'da yapıldığında hekzafenil bileşiğinin verimi %20 olmuştur.

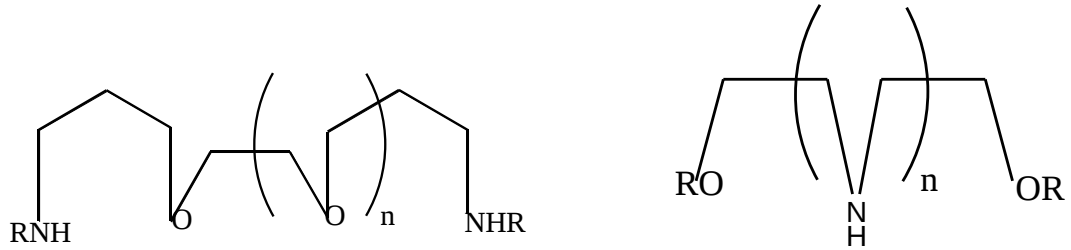


Şekil 1.8. Trimerin Friedel-Crafts Reaksiyonu



Şekil 1.10. Polieterlerin Sınıflandırılması

Podandlar, düz zincirde NH_2 , OH , Ph gibi fonksiyonel gruplar bulunduran iki veya daha fazla sayıda heteroatom içeren eter bileşikleridir (Şekil 1.11).

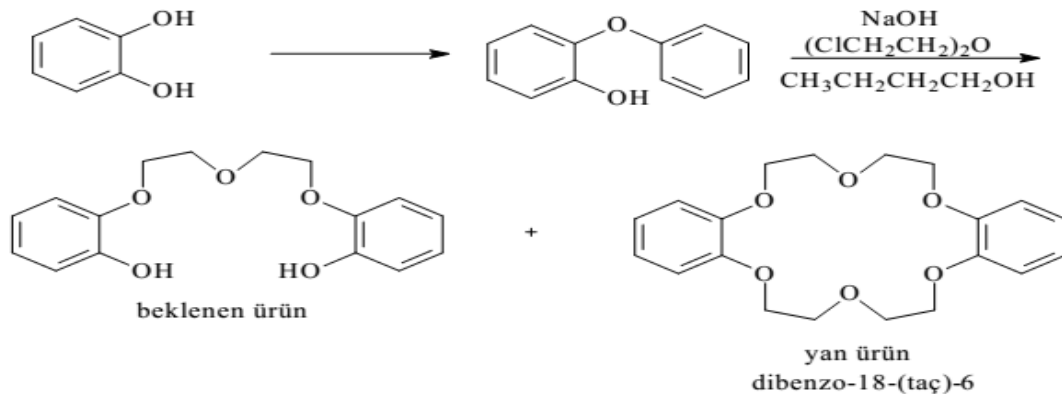


Şekil 1.11. Podand eterlere örnek

Makrosiklik eterler, üç heteroatomun (etilen, propilen veya bütillen) köprüleri ile birbirine bağlandığı ve üye sayısının en az dokuz olduğu halkalı bileşiklerdir. Bu halkada bulunan heteroatomlar genellikle oksijen, azot, kükürt gibi atomlardır. Fosfor, arsenik gibi atomlar daha az yaygın donör atomlardır. Oksijen, azot, fosfor ve kükürt gibi heteroatomlardan yalnızca birini halkasında bulunduran yanında birkaç heteroatomu bir arada içeren makrohalkalar da vardır. Yapılarında heteroatom olarak sadece oksijen bulunduranlar taç (crown) eterler, hem oksijen hem de azot içerenler aza-taç eterler ve makrosiklik halkaya bitişik benzen halkası içerenler, benzo-taç eter olarak bilinir.

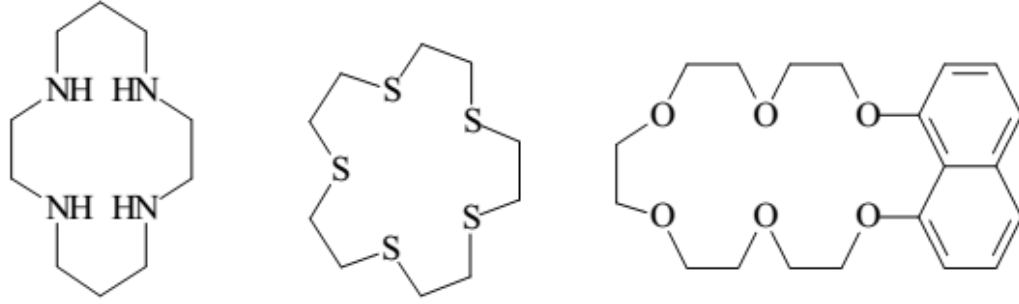
1.4.1. Taç (crown) Eterler

Taç (crown) eterler ilk kez 1969 yılında, Amerikalı kimyager C. J. Pedersen tarafından yapılan bir çalışma sonucunda bulunmuştur [31] (Şekil 1.12). Taç eterler dioksanın halkalı oligomerleri olup etilenoksi ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) birimlerinin tekrarlandığı bileşiklerdir. Pedersen yan ürün olarak elde ettiği bileşiği izole etmiş ve yapısını aydınlatmıştır. Pedersen bileşiği isimlendirirken bileşiğin yapısını kralın tacına benzetmiş ve sentezlediği bu bileşiği dibenzo-18-crown-6 olarak adlandırmıştır. Buna benzer modele sahip bileşiklerin isimlerini ise “taç eterler” olarak tanımlamıştır [32].



Şekil 1.12. İlk sentezlenen taç eter dibenzo-18-crown-6’nın sentezi

Sentezlenen ilk ta eterler oksijen donörlü olmalarına rağmen daha sonra azot, kükürt, fosfor gibi donör atomları içeren ta eterler de sentezlenmiştir [33,34] (Şekil 1.13).

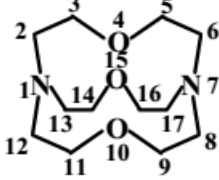
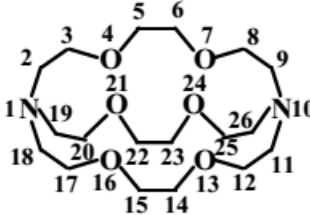


Şekil 1.13. N, S, O donörlü ta eterler

1.4.2. Kriptantlar

Kriptantlar, ilk kez 1969 yılında Fransız J.M. Lehn tarafından sentezlenmiş olup, iki halkalı (bicyclic) polieterlerdir [35]. Lehn bu ligandların özel şekillerini ifade edebilmek için; Yunanca “mağara veya gizli-saklı” anlamına gelen “cryptos” kelimesinden “kriptant” ismini türetmiştir ve Lehn Pedersen ile Nobel ödülü almıştır [36]. Adlandırılmalarının uzun olmasından dolayı, Lehn kriptantları adlandırırken halkadaki atom sayısını vurgulamaktan ziyade donör atomlarının sayısını dikkate almıştır. Örneğin Çizelge 1.3’ de IUPAC ve Lehn adlandırması verilen ilk kriptant, azota bağlı olan üç etilenoksi zincirinde bir oksijen atomuna sahip olduğu için kriptant [1.1.1] olarak kısaltılmıştır.

Çizelge 1.3. Bazı kriptantların adlandırılması

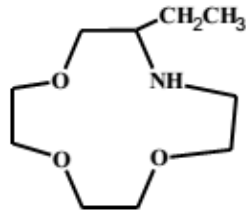
Bileşik	IUPAC adlandırması	Pedersen adlandırması
	4,10,15-trioksa-1,7-diazabisiklo [5.5.5]trikosan	Kriptand [1.1.1]
	4,7,13,16,21,24-hekzaoksa-1,10- diazabisiklo [8.8.8]hegzakosan	Kriptand [2.2.2]

1.4.3. Lariat Eterler

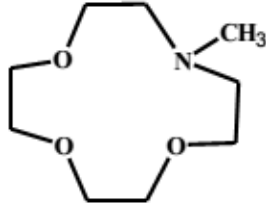
Aza-taç eter bileşiklerindeki azot atomu ve/veya atomlarına fonksiyonel grupların bağlı olduğu kollu monosiklik eter bileşikler olup, taç eter ve kriptantların harmanıdır [37]. Kriptandların üç boyutlu yapıya sahip özelliği ve taç eterlerdeki hızlı kompleksleştirme dinamiği özelliğine sahiptirler. Lariat eter yan kolları dönebilen ve yan kola esneklik kazandırabilen azot atomlarına bağlanmıştır [38].

Lariat eterler üç gruba ayrılır (Şekil 1.14).

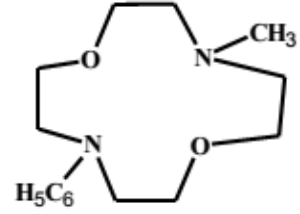
- ❖ C-pivot lariat eterler: Kollar karbon atomuna bağlıdır.
- ❖ N-pivot lariat eterler: Tek kolludur. Kol azot atomuna bağlıdır.
- ❖ BİBLE's lariat eterler: İki kolludur. Kollar azot atomlarına bağlıdır.



C-pivot lariat eter



N-pivot lariat eter



BIBLE's lariat eter

Şekil 1.14. Lariat eterlere örnek

1.5. Fosfozenlerin Yapılarının Aydınlatılması

1.5.1. Infrared Spektroskopisi

Halkalı ve polifosfazenler genellikle iki adet karakteristik IR bandı göstermektedir. FT-IR spektrumlarında, P-N-P asimetrik titreşimine karşılık gelen kuvvetli bir bant 1200-1400 cm^{-1} bölgesinde, P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelen bant ise 700-950 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Trimerde asimetrik gerilme karşılık gelen bant 1218 cm^{-1} , simetrik gerilme titreşimine karşılık gelen bant 885 cm^{-1} 'tir. Tetramerde ise asimetrik gerilme karşılık gelen bant 1315 cm^{-1} , simetrik gerilme titreşimine karşılık gelen bant 895 cm^{-1} 'tir [39].

Aşağıda bazı karakteristik P-N titreşim frekansları verilmiştir (Çizelge 1.4).

Çizelge 1.4. Bazı Fosfazen Bileşiklerinin P-N Frekansları

Bileşik					
	n=3	n=4	n=5	n=6	n ≈ 15000
(NPCl ₂) _n	1218	1315	1298	1325	1230,1275
(NPMe ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPEt) _n	1225	1320	-	-	-
NPPH ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1190	-	-	-	1290
(NP(OMe) ₂) _n	1275	1337	1340	1335	1250
(NP(OEt) ₂) _n	1225	1320	-	-	1240
(NP(OBu) ₂) _n	1225	1323	-	-	-
(NP(NHMe) ₂) _n	1180	-	-	-	-
(NP(NHMe)(Ph)) _n	-	-	-	-	1180,122

Bağlanan ligandın elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin frekanslarını etkiler. Elektronegatifliği büyük olan ligantlar, (F, Cl, NCS, CF₃, OR) karakteristik P-N titreşim frekansını arttıırırlar. Elektronegatifliği küçük olan ligantlar (Br, Me, Ph, NH₂, NHR ya da NR₂) ise P-N titreşim frekansını azaltmaktadır. Çizelgede de görüldüğü gibi n=3 trimer için; bağlanan ligand OR olduğunda titreşim frekansı 1200 cm⁻¹'in üzerinde, NH₂, NHR, Ph ve Me olduğunda 1200 cm⁻¹'in altında kalmaktadır. Flor ligand olarak kullanıldığında titreşim bandının 1300 cm⁻¹'e kadar çıktığı görülebilir. Bunun sebebi florun fosforların elektronlarını kuvvetle çekerek -P=N bağını güçlendirmesidir. Böylece azotun üzerindeki çiftlenmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun d_{xz}, d_{yz} orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Yani halka düzleminin üzerinde ve altında d_π-p_π orbital bindirmesi kuvvetlenmiş olur. Me, Ph veya Br gibi daha elektronegativitesi düşük olan atomlar P=N- bağını zayıflatırlar.

1.5.2. ³¹P-NMR Spektroskopisi

³¹P-NMR spektroskopisi fosfazen incelemesinde en çok kullanılan önemli bir yapı aydınlatma yöntemidir. Yapıya bağlanan grupların bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı ³¹P-NMR spektrumlarında tek sinyal piki

görülmektedir. Bu tür spektrumlara A_n türü spektrum denilir. Fosfor atomlarındaki klorlar ile çeşitli ligantlar yer değiştirdikçe fosforlar eşdeğer olmaktan çıkmakta ve ^{31}P -NMR spektrumları değişmektedir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu AB, AB_2 , ABC veya AMX, ABCD, A_2B_2 türü spektrumlardan biri haline dönüşmektedir. Hidrojenle eşleşmiş (coupled) ^{31}P -NMR spektrumu ligantın bağlandığı fosforun kimyasal kayma değerini bulmamız konusunda yardımcı olmaktadır [40].

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor atomu üzerine iki grup bağlanabilmektedir. Bu tür yapılar AB_2 veya AX_2 türü ^{31}P -NMR spektrumu vermektedir. Bunun yanında fosfor atomlarına bağlanan grupların sayısı arttıkça ABC, ABX veya AMX şeklinde daha karmaşık ^{31}P -NMR spektrumları oluşmaktadır. Kimyasal kayma ve spin-spin eşleşme değerlerine bakılarak geminal, non-geminal, cis- ve trans- halleri belirlenebilmektedir [41]. Örneğin; geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{R})_2$ ' nin protonla eşleşmemiş (decoupled) ^{31}P -NMR spektrumu alındığında, AB_2 türü bir spektrum elde edilmektedir. İki PCl_2 grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve PR_2 grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (doublet) pik görülmektedir.

Trimer yapısındaki fosfor-azot atomları arasındaki delokalizasyonda, fosfora bağlı R grubuna elektron akımı olmakta ve kimyasal kayma değerleri yüksek alana (pozitif alana) kaymaktadır. NH_2 grupları bir Cl grubuyla eşit kayma etkisine sahiptir. Fenil grupları ($\delta\text{PClPh} = -30$ ppm) dimetilamin gruplarına göre daha güçlü elektron çekici özelliktedir. Brom bakıldığında ise ($\delta\text{PClBr} = +7,8$ ppm) tüm gruplara göre pozitif değerlerde kimyasal kaymalar vermektedir. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{R}_2$ yapısındaki R grubu yukarıda bahsedilen gruplarla yer değiştirdiğinde en fazla negatif kayma yüksek perdeleme özelliği olan bromda olduğu görülmektedir. Ardından sırasıyla NH_2 , NHMe ve Cl=Ph gelmektedir. Burada fenilin perdeleme etkisi olmayan ligant gibi davrandığı sonucu çıkarılabilmektedir. ^{31}P -NMR kayma değerlerini sadece ligandın elektronegatifliği ile açıklamak doğru değildir. Fosfor atomunda π orbitallerinin asimetric konumu da önemli rol oynamaktadır.

Birçok fosfazen bileşiğinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri negatif bölgede çıkmaktadır. Fakat trimerin kimyasal kayma değerleri pozitif bölgede çıkmaktadır.

Bu durum trimerin diğer fosfazen bileşiklerine göre daha az moleköl bükülebilirliğinin olmasıyla açıklanabilmektedir. Halkadaki bağ açısı P=N bağlarının simetrisini önemli derecede etkiler ve böylece perdelemeyi arttırmaktadır.

Fosfazen kimyası alanında sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen türevlerine ait ^{31}P -NMR incelemelerinde kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu değerlerden bazı bileşikler için olanları Çizelge 1.5 'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.5. Bazı fosfazen bileşikleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ (Hz) değerleri

Bileşik	$\delta(\text{PX}_2)$	$\delta(\text{PXR})$	$\delta(\text{PR}_2)$	$^2J_{\text{PNP}}$
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	19,3	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$	13,9	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_6$	-49,5	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5(\text{Me})$	21,3	39,2	-	7,8
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{Me})_2$	18,0	-	35,7	8,9
$\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$	6,7	-	-	-
$\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_8$	-17,0	-	-	-
$\text{P}_4\text{N}_4\text{Br}_8$	-71,8	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_5(\text{NMe}_2)$	-39,3	4,5	-	18,0
$\text{P}_4\text{N}_4(\text{NMe}_2)_8$	-	-	9,6	-

1.5.3. ¹H-NMR Spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlı yan grupların proton ¹H-NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgi verir. Trimere ligant olarak NMe₂ grubu bağlandığında, metilenin protonları $\delta=7,27$ ile $7,29$ ppm arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Bağlanan diğer sübstitüentlerin NMe₂ gruplarının ¹H-NMR kimyasal kayma değerlerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları cis- ve trans- izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin; tri(dimetilamino) triklorosiklofosfazen N₃P₃Cl₃(NMe₂)₃' ün geminal, non-geminal trans ve nongeminal cis tipinde üç ayrı izomeri söz konusudur. Genel olarak NMe₂'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değiştirdiği zaman artar. Böylece trans non-geminal bileşiğinin NMe₂ protonlarının perdelenmesi cis izomerlerine kıyasla daha yüksek alanda gözlenir. Amin protonlarının kimyasal kaymaları geminal ve non-geminal ürünlerin ayırt edilmesinde önemli ipuçları verebilmektedir. Non-geminal yapıda N-H protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri $\delta= 3,6-3,9$ ppm iken geminal ürünlerde $\delta= 2,2-2,9$ ppm civarında olmaktadır.

1.5.4. ¹³C-NMR Spektroskopisi

Siklofosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında ¹³C-NMR spektroskopisi ile kimyasal kayma değerleri ve fosforla etkileşim değerleri (J_{P-C}) hakkında bilgi elde edilmektedir. Fosfor atomuna iki veya üç bağ uzaklıktaki karbon atomlarının pikleri ikili pik şeklinde görünür ve üç bağ uzaklıktan fosfor karbon etkileşimi, iki bağ uzaklıktan etkileşime göre daha büyüktür. ¹³C-NMR spektroskopisi tautomerleşme (termal göçme) reaksiyonlarının incelenmesi için de faydalı bir yöntemdir. Örneğin; N₃P₃(OMe)₆ bileşiğinde göçme sonucu N-metiloksosiklofosfazen bileşiğinin oluşumu NCH₃ karbonuna ait pikin şiddetinin reaksiyon ilerledikçe artması ile gözlenebilmektedir [42].

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

^1H -NMR, ^{13}C -NMR (CDCl_3 , TMS) ve ^{31}P -NMR (%85 H_3PO_4 dış standart), spektrumları Agilent marka 600 MHz'lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı kullanılarak Çankırı Karatekin Üniversitesi 600 MHz NMR Laboratuvarı'nda analizleri alındı. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Bamstead Electrothermal erime noktası tayin cihazı kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde incelendi. İnfrared spektrumları, (ATR ataçmanı ile) Bruker Vertex 70v FT-IR spektrometresi kullanılarak $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında 4 cm^{-1} çözünürlükte Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarlarında (KÜBTAL) analiz edildi. Kütle spektrumları Shimadzu GC-MS-QP 2010 Plus cihazı kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarlarında (KÜBTAL) analiz edildi. Element analizleri Elementar Vario MICRO Cube Analiz cihazı ile Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarlarında (KÜBTAL) belirlendi. Bileşiklerin termal analizleri TGA TA Q500 ve DSC TA Q2000 cihazları kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Laboratuvarlarında (KÜBTAL) yapıldı.

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

<u>Maddenin Adı</u>	<u>Firma İsmi</u>	<u>Özelliği</u>
Salisilaldehit	Fluka	%98.0
Potasyum karbonat	Sigma-Aldrich	%99.0
Sodyumborhidrür	Riadel-de Haën	%98.0
1,2-Dibromoetan	Sigma-Aldrich	%98.0
1,4-Dibromobütan	Sigma-Aldrich	%99.0
1,5-Dibromopentan	Sigma-Aldrich	%97.0
2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan	Sigma-Aldrich	%99.0
Trietilamin	Fluka	%99.0
Trimer	Sigma-Aldrich	%99.0
Silika jel(alüminyum tabaka)	Merck	(20x20)-60F254-UV
Silika Jel	Merck	aktif (0,063-0,200mm) 60

2.3. Kullanılan Çözücüler

Çizelge 2.2. Kullanılan çözücülerin özellikleri

<u>Çözücü Adı</u>	<u>Firma Adı</u>	<u>Özelliği</u>
Metanol	Sigma-Aldrich	%99.7
Tetrahidrofuran	Merck	%99.0
Kloroform	Sigma-Aldrich	%99.8
n-Hekzan	Merck	%99.0
Dimetilformamid	Merck	%99.0
Toluen	Merck	%99.0

2.4. Kullanılan kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması

Tetrahidrofuran: CaH_2 üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

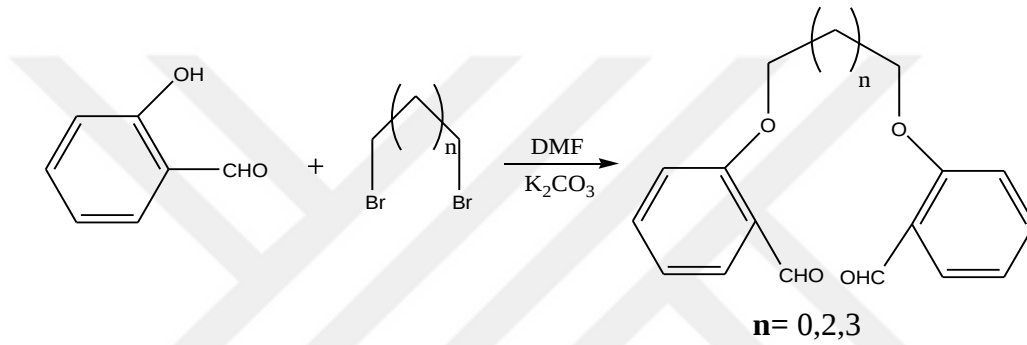
Toluen: CaH₂ üzerinden distillendikten sonra içine sodyum teli çekilerek kurutuldu.

n-Hekzan: Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Trimer: Hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

2.5. Yöntem

2.5.1. Dialdehit Bileşiklerinin Sentezi



Şekil 2.1. Dialdehit bileşikleri sentez yöntemi

2.5.1.1. 1,2-bis(2-formilfenil)etan (1) Bileşiğinin Sentezi

Salisilaldehit (15 mL, 144,0 mmol) DMF (100 mL) 'de çözüldü. Üzerine K₂CO₃ (20 g, 144,0 mmol) ve 1,2-dibromoetan (6,20 mL, 72,0 mmol) ilave edildi. Karışım, 500 mW mikrodalga radyasyonu altında 150°C'de 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir behere (500 mL'lik) alınıp üzerine saf su (200mL) ilave edildi. Bir gün dinlendirildi. Oluşan katı süzülerek kurutuldu. Flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak CHCl₃ kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 14,10 g (%75)

2.5.1.2. 1,4-bis(2-formilfenil)bütan (2) Bileşiğinin Sentezi

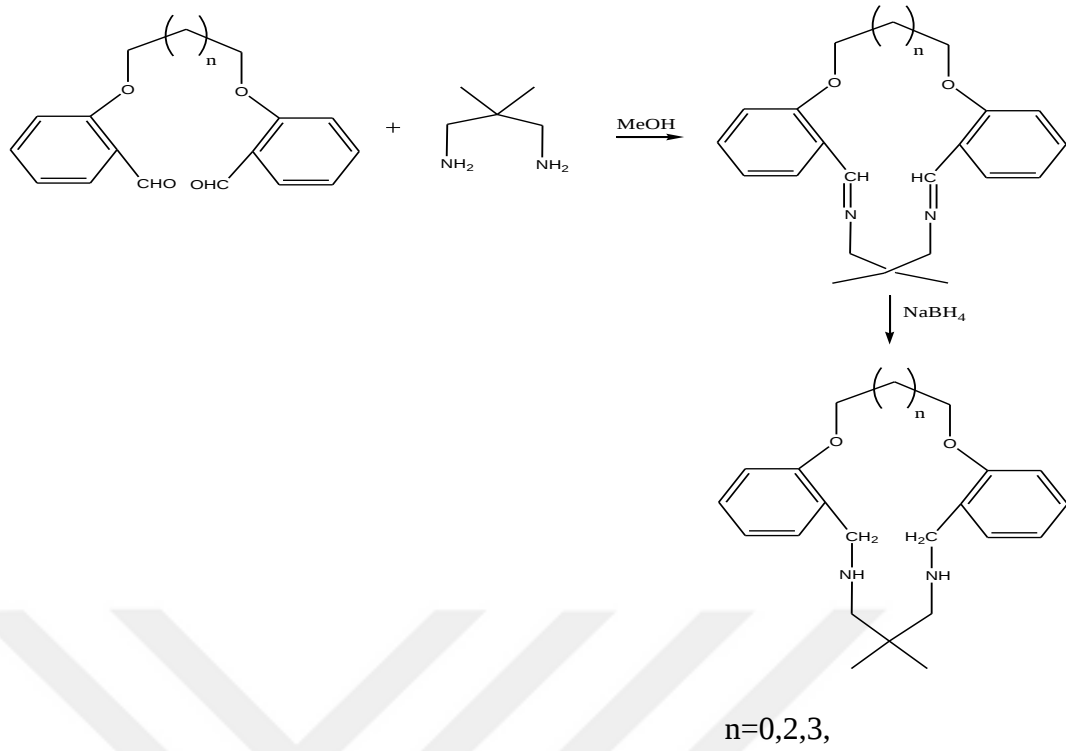
Salisilaldehit (15 mL, 144,0 mmol) DMF (100 mL) 'de çözüldü. Üzerine K_2CO_3 (20 g, 144,0 mmol) ve 1,4-dibromobütan (8,50 mL, 72,0 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında $150^\circ C$ 'de 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir behere (500mL'lik) alınıp üzerine saf su (200mL) ilave edildi. Bir gün dinlendirildi. Oluşan katı süzülerek kurutuldu. Flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 17,42 g (%81)

2.5.1.3. 1,5-bis(2-formilfenil)pentan (3) Bileşiğinin Sentezi

Salisilaldehit (15 mL, 144,0 mmol) DMF (100 mL) 'de çözüldü. Üzerine K_2CO_3 (20 g, 144,0 mmol) ve 1,5-dibromopentan (9,80 mL, 72,0 mmol) ilave edildi. Reaksiyon 500 mW mikrodalga radyasyonu altında $150^\circ C$ 'de 1 saat kaynatıldı. Karışım soğutulduktan sonra bir behere (500mL'lik) alınıp üzerine saf su (200mL) ilave edildi. Bir gün dinlendirildi. Oluşan katı süzülerek kurutuldu. Flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak $CHCl_3$ kullanılarak saflaştırıldı. Verim: 20,87 g (%93)

2.5.2. Dibenzo-amino-taç eter Bileşiklerinin Sentezi

Makrohalkalı amin bileşikleri sentezinde dialdehitlerle diamin bileşiklerinin 1:1 reaksiyonu ile imin bileşikleri sentezlendi. İmin bileşiklerinin $NaBH_4$ ile indirgenmesiyle makrohalkalı amin bileşikleri elde edildi. (Şekil 2.2)



Şekil 2.2. Makrohalkalı amin bileşikleri sentez yöntemi

2.5.2.1. N,N'-(((ethane-1,2-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene)) bis (methylene)) bis (butan-1-amine) (4) Bileşiğinin Sentezi

Bir balonda (1000 mL'lik) 1,2-bis(2-formilfenil)etan (2 g, 7,4 mmol) metanolde (250 mL) çözüldü. Çözeltiye 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan (0,889 mL, 7,4 mmol) peristaltik pompa yardımıyla damla damla bir saat içerisinde ilave edildi. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgendi. Metanol vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım ayırma hunisi yardımıyla kloroform-su ile ekstrakte edildi. Bir gece beklenildikten sonra kloroform kısmı alınarak vakum döner buharlaştırıcıda kloroform uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak $\text{CHCl}_3:\text{THF}$ (3:1) saflaştırıldı. Verim: 1,60 g (%63)

2.5.2.2. N,N'-(((butane-1,4-diylbis(oxy)))bis(2,1-phenylene)) bis (methylene)) bis (butan-1-amine) (5) Bileşiminin Sentezi

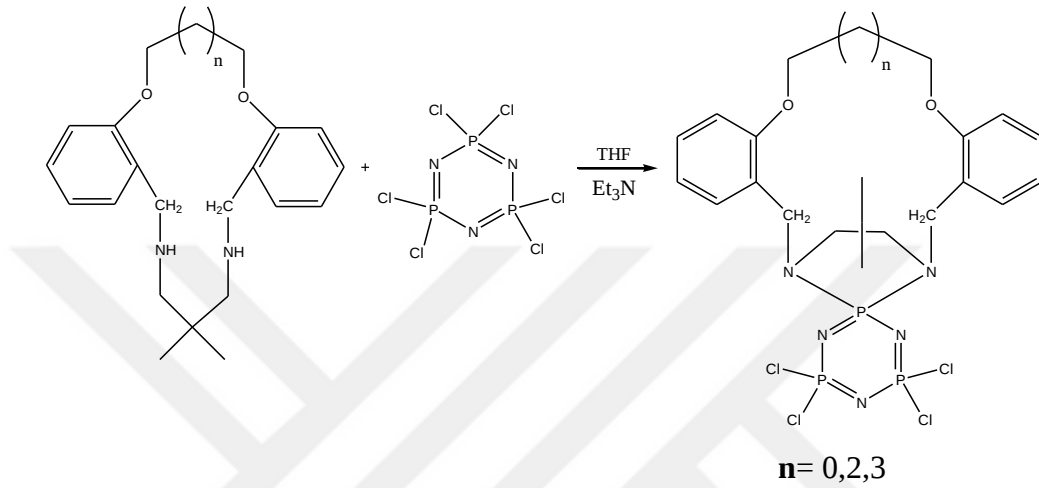
Bir balonda (1000 mL'lik) 1,4-bis(2-formilfenil)etan (2,22 g, 7,4 mmol) metanolde (250 mL) çözüldü. Çözeltiye 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan (0,889 mL, 7,4 mmol) peristaltik pompa yardımıyla damla damla bir saat içerisinde ilave edildi. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgendi. Metanol vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım ayırma hunisi yardımıyla kloroform-su ile ekstrakte edildi. Bir gece beklenildikten sonra kloroform kısmı alınarak vakum döner buharlaştırıcıda kloroform uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak $\text{CHCl}_3:\text{THF}$ (3:1) saflaştırıldı. Verim: 2,40 g (%87)

2.5.2.3. N,N'-(((pentane-1,5-diylbis(oxy)))bis(2,1-phenylene)) bis (methylene)) bis (butan-1-amine) (6) Bileşiminin Sentezi

Bir balonda (1000 mL'lik) 1,5-bis(2-formilfenil)etan (2,0 g, 6,4 mmol) metanolde (250 mL) çözüldü. Çözeltiye 2,2'-dimetil-1,3-diaminopropan (0,77 mL, 7,4 mmol) peristaltik pompa yardımıyla damla damla bir saat içerisinde ilave edildi. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Çözelti oda sıcaklığına geldikten sonra ortama azar azar NaBH_4 ilave edilerek indirgendi. Metanol vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım ayırma hunisi yardımıyla kloroform-su ile ekstrakte edildi. Bir gece beklenildikten sonra kloroform kısmı alınarak vakum döner buharlaştırıcıda kloroform uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak $\text{CHCl}_3:\text{THF}$ (3:1) saflaştırıldı. Verim: 1,20 g (%50)

2.5.3. Monospiro-fosfazen Bileşikleri Sentezi

Monospirofosfazen bileşikleri, trimerin makrohalkalı amin bileşikleri ile 1:1 oranda THF ortamında, trietilamin varlığında reaksiyonundan sentezlendi. (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Monospiro-fosfazen bileşikleri sentez yöntemi

2.5.3.1. (1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-3,3-dimetil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,9-dioxo-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)-dibenzensiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6] triazatrifosfinin] (7) Bileşiğinin Sentezi

Bir balonda (250 mL'lik) trimer (2,0 g, 5,75 mmol) THF'de (75 mL) çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5 mL) eklendi. Bileşik 4'ün (1,95 g, 5,75 mmol) başka bir balonda THF'de (75 mL) çözülen çözeltisi, trimerli karışıma oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Çözelti 72 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken beyaz renkli tuzlu kısım süzülerek uzaklaştırıldı. THF vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak CHCl₃:hekzan (1:1) saflaştırıldı. Verim: 2,05 g (%58)

2.5.3.2. (1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-3,3-dimetil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,11-dioxa-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)-dibenzensiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6] triazatrifosfinin] (8) Bileşığının Sentezi

Bir balonda (250 mL'lik) trimer (2,0 g, 5,75 mmol) THF'de (75 mL) çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5 mL) eklendi. Bileşik 5'in (2,12 g, 5,75 mmol) başka bir balonda THF'de (75 mL) çözülen çözeltisi, trimerli karışıma oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Çözelti 72 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken beyaz renkli tuzlu kısım süzülerek uzaklaştırıldı. THF vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak CHCl₃:hekzan (1:1) saflaştırıldı. Verim: 1,96 g (%53)

2.5.3.3. (1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-5,5-dimetil-2 Λ^5 ,4 Λ^5 ,6 Λ^5 -spiro[6,12-dioxa-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)-dibenzensiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6] triazatrifosfinin] (9) Bileşığının Sentezi

Bir balonda (250 mL'lik) trimer (2,0 g, 5,75 mmol) THF'de (75 mL) çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5 mL) eklendi. Bileşik 6'nın (2,20 g, 5,75 mmol) başka bir balonda THF'de (75 mL) çözülen çözeltisi, trimerli karışıma oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Çözelti 72 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Çöken beyaz renkli tuzlu kısım süzülerek uzaklaştırıldı. THF vakum altında döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı kısım flash kromatografi cihazı ile silikajel üzerinde yürütücü olarak CHCl₃:hekzan (1:1) saflaştırıldı. Verim: 3,2 g (%85)

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

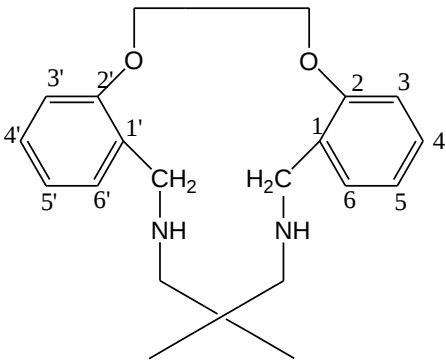
Yapılan çalışmalarda, dialdehit bileşikler, dibenzo-amino-taç eter bileşikler, kısmen süstitüe monospiro kripta fosfazen bileşikler sentezlenmiştir. Yapılan deneylerde elde edilen karışımlar, ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi ve flaş kromatografisi teknikleri kullanılarak bileşenlerine ayrılmıştır. Saf olarak elde edilen bileşiklerin yapıları, kütle spektrometresi (MS), FTIR, RAMAN, Element analizi ve NMR(¹H, ¹³C, ³¹P, HSQC, COSY) yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşiklerin yapıları kesin olarak belirlendikten sonra Termogravimetrik analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemleri ile termal özellikleri belirlenmiştir. MS, NMR ve Element analiz sonuçlarının değerlendirilmesinden elde edilen veriler her bir bileşik için tablo halinde verilmiştir.

Dialdehit bileşikler literatürde var olan bileşiklerdir. Bu çalışmada bileşikler mikrodalga yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin analizleri tekrar yapılmamış, ancak doğrulamak amacı ile MS spektrumları alınmış ve erime noktaları belirlenerek literatürdeki verilerden doğrulanmıştır.

3.1. Bileşik 4'ün Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri çizelge 3.1.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (¹H, ¹³C, HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, erime noktası ve element analizi verileri

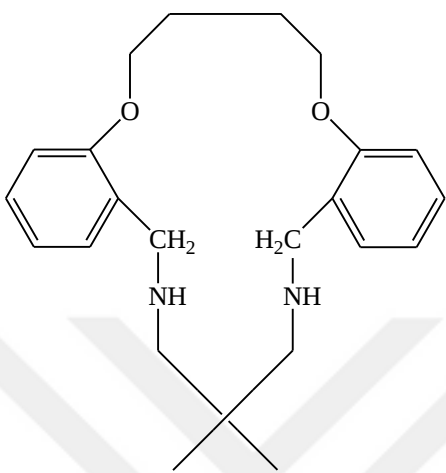
		Kapalı Formülü: $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ m/z: 340 ($340[\text{M}]^+$) Erime noktası: 170°C Verim: % 63 Element Analizi Hesaplanan(Bulunan): <table> <tr> <td>%C</td><td>%H</td><td>%N</td></tr> <tr> <td>74,09</td><td>8,30</td><td>8,22</td></tr> <tr> <td>(71,24)</td><td>(7,97)</td><td>(7,04)</td></tr> </table>	%C	%H	%N	74,09	8,30	8,22	(71,24)	(7,97)	(7,04)
%C	%H	%N									
74,09	8,30	8,22									
(71,24)	(7,97)	(7,04)									
Fonksiyonel Grup	^1H -NMR (δ =ppm, J=Hz)	^{13}C -NMR (δ =ppm, J=Hz)									
CH_3	0,89 (s, 6H)	25,87 (s)									
CCH_3	-	34,26 (s)									
OCH_2	4,35 (bs, 4H)	65,64									
NHCH_2	2,27 (bs, 4H)	58,16									
NH	1,75 (bs, 2H)	-									
Ar-CH_2	3,74 (bs, 4H)	52,13									
1	-	128,40									
2	-	157,08									
3	6,86 (d, 2H, $^2J_{\text{H}3\text{H}4} = 8,1$)	110,02									
4	7,25 (dd, 2H, $^2J_{\text{H}4\text{H}5} = 7,7$)	131,11									
5	6,90 (dd, 2H, $^2J_{\text{H}5\text{H}6} = 7,2$)	120,43									
6	7,16 (d, 2H, $^2J_{\text{H}5\text{H}6} = 7,3$)	131,11									

3.2. Bileşik 5'in Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve

HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1’de verilmiştir.

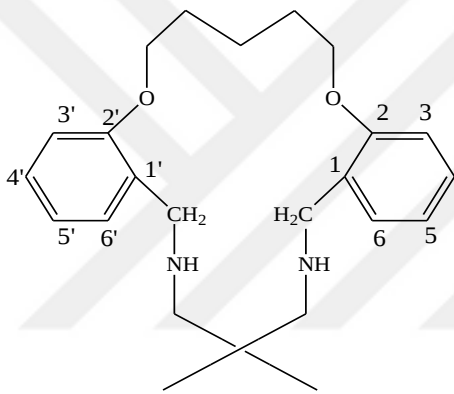
Çizelge 3.2. Bileşik (5)’in ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, erime noktası ve element analizi verileri

			Kapalı Formülü: $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$		
			m/z: 368 [368 (M^+)]		
			Erime noktası: 94 $^{\circ}\text{C}$		
			Verim: % 87		
			Element Analizi Hesaplanan(Bulunan):		
			%C	%H	%N
			74,96	8,75	7,60
			(74,82)	(8,58)	(7,45)
Atom No	^1H -NMR ($\delta=\text{ppm}$, $\text{J}=\text{Hz}$)	^{13}C -NMR ($\delta=\text{ppm}$, $\text{J}=\text{Hz}$)			
CH_3	0,94 (s, 6H)	25,25 (s)			
CCH_3	-	34,97 (s)			
OCH_2CH_2	2,07 (bs, 4H)	26,17			
OCH_2	4,09 (bs, 4H)	66,78			
NHCH_2	2,47 (bs, 4H)	58,76			
NH	1,51 (bs, 2H)	-			
Ar-CH_2	3,76 (bs, 4H)	51,73			
1	-	129,11			
2	-	157,33			
3	6,86 (d, 2H, $^2\text{J}_{\text{H3H4}} = 8,0$)	111,05			
4	7,25 (dd, 2H, $^2\text{J}_{\text{H4H5}} = 7,1$)	128,34			
5	6,91 (dd, 2H, $^2\text{J}_{\text{H5H6}} = 7,5$)	120,57			
6	7,22 (d, 2H)	130,86			

3.3. Bileşik 6'nın Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bileşik (6)'nın ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, erime noktası ve element analizi verileri

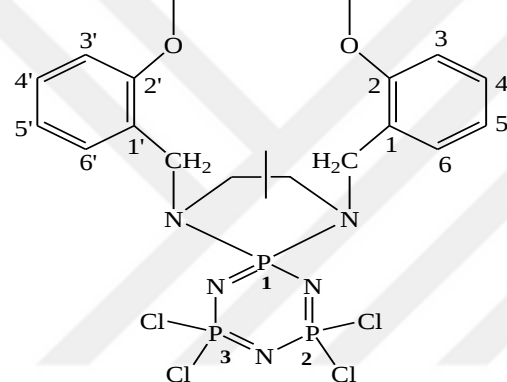
		Kapalı Formülü:	$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$	
		m/z:	382 [$382 (\text{M}^+)$]	
		Erime noktası:	90 $^{\circ}\text{C}$	
		Verim:	% 50	
		Element Analizi Hesaplanan(Bulunan):		
		%C	%H	%N
		75, 35	8,95	7,32
		(64,77)	(7,36)	(6,33)

Atom No	^1H -NMR (δ =ppm, J=Hz)	^{13}C -NMR (δ =ppm, J=Hz)
CH_3	0,89 (s, 6H)	24,80 (s)
CCH_3	-	35,46 (s)
$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	1,81 (bs, 4H)	24,97
OCH_2CH_2	1,92 (bs, 4H)	29,59
OCH_2	4,05 (bs, 4H)	67,94
NHCH_2	2,45 (bs, 4H)	58,10
NH	1,62 (bs, 2H)	-
Ar-CH_2	3,79 (bs, 4H)	51,17
1	-	129,17
2	-	157,38
3	6,86 (d, 2H, $^2J_{\text{H}_3\text{H}_4} = 8,0$)	111,02
4	7,23 (dd, 2H, $^2J_{\text{H}_4\text{H}_5} = 7,3$)	128,10
5	6,91 (dd, 2H, $^2J_{\text{H}_5\text{H}_6} = 7,4$)	120,26
6	7,21 (d, 2H)	130,53

3.4. Bileşik 7'nin Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.4'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

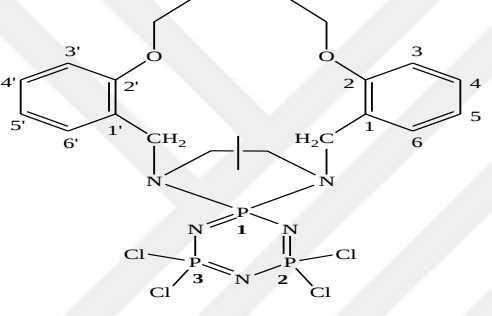
Çizelge 3.4. Bileşik (7)'nin ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, erime noktası ve element analizi verileri

	Kapalı Formülü: C ₂₁ H ₂₆ N ₅ P ₃ Cl ₄ O ₂ m/z: 615[615(M ⁺)] Erime noktası: 217 °C Verim: % 58 Element Analizi Hesaplanan(Bulunan): <table><tr><td>%C</td><td>%H</td><td>% N</td></tr><tr><td>40,98</td><td>4.26</td><td>11.37</td></tr><tr><td>(41,98)</td><td>(4.29)</td><td>(11.35)</td></tr></table>	%C	%H	% N	40,98	4.26	11.37	(41,98)	(4.29)	(11.35)
%C	%H	% N								
40,98	4.26	11.37								
(41,98)	(4.29)	(11.35)								
³¹P-NMR (δ=ppm, J=Hz)										
Spin Sistemi	P1	P2	P3							
AMX	10,97 (dd)	15,81 (dd)	23,43(dd)							
	² J _{P1P2} = 22,0 Hz, ² J _{P1P3} = 61,8 Hz, ² J _{P2P3} = 60,8 Hz									
Atom No	¹H-NMR (δ=ppm, J=Hz)	¹³C-NMR (δ=ppm, J=Hz)								
CH ₃ (1)	0,10 (s, 3H)	22,03								
CH ₃ (2)	0,80 (s, 3H)	24,87								
CCH ₃	-	31,69								
NCH ₂	H _a ; 2,54 ve 2,60 (d, 2H, ³ J _{PH} = -, ve ² J _{HH} = 12,7 H _b ; 3,30 (d, 2H, ³ J _{PH} = - ve ² J _{HH} = 12,7	55,48								
OCH ₂	4,61 ve 4.66 (bs, 4H)	64,34								
Ar-CH ₂	H _a ; 3,45 ve 3,47 (d, 2H, ² J _{HH} = 13,3 ve ³ J _{PH} = 0) H _b ; 5,09 (dd, 2H, ² J _{HH} = 13,3 ve ³ J _{PH} = 12,9	46,65 (d, ³ J _{PC} = 5,3)								
1	-	126,30 (d, ³ J _{PC} = 8,0)								
2	-	157,06 (s)								
3	6,80 (d, ³ J _{H3H4} = 8,2)	110,20 (s)								
4	7,23 (dd, 2H, ³ J _{H4H5} = 7,4)	129,08								
5	6,84 (dd, 2H)	119,51								
6	7,05 (d, 2H, ³ J _{H5H6} = 7,2)	131,79								

3.5. Bileşik 8'in Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

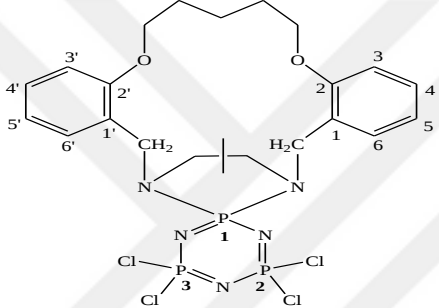
Çizelge 3.5. Bileşik (8)'in ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, erime noktası ve element analizi verileri

		Kapalı Formülü: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{P}_3\text{Cl}_4\text{O}_2$ m/z: 643 [643 (M^+)] Erime noktası: 214°C Verim: % 53 Element Analizi Hesaplanan(Bulunan):									
		<table> <tr> <th>%C</th><th>%H</th><th>%N</th></tr> <tr> <td>42,93</td><td>4,70</td><td>10,88</td></tr> <tr> <td>(43,46)</td><td>(4,79)</td><td>(10,72)</td></tr> </table>	%C	%H	%N	42,93	4,70	10,88	(43,46)	(4,79)	(10,72)
%C	%H	%N									
42,93	4,70	10,88									
(43,46)	(4,79)	(10,72)									
^{31}P-NMR											
Spin Sistemi	δ (ppm)	$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)									
AMX	P1: 14,35 (dd)	P1P2 = 5,1									
	P2: 17,7 (dd)	P2P3 = 62,8									
	P3: 24,08 (dd)	P1P3 = 65,5									
Atom No	^1H -NMR (δ =ppm, J=Hz)	^{13}C -NMR (δ =ppm, J=Hz)									
CH_3 (1)	0,34 (s, 3H)	23,15									
CH_3 (2)	0,67 (s, 3H)	25,19									
CCH_3	-	31,27									
NCH_2	H_a ; 2,39 ve 2,41 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = -$, ve $^2J_{\text{HH}} = 12,5$ H_b ; 2,91 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = -$ ve $^2J_{\text{HH}} = 12,5$	55,54									
OCH_2	4,07 ve 4,17 (bs, 4H)	67,26									
OCH_2CH_2	2,12 (bs, 4H)	26,05									
Ar-CH_2	H_a ; 3,08 (d, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12,5$ ve $^3J_{\text{PH}} = 0$) H_b ; 4,85 (dd, 2H, $^2J_{\text{HH}} = 12,5$ ve $^3J_{\text{PH}} = 11,7$	46,65									
1	-	125,32 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12,6$)									
2	-	158,03 (s)									
3	6,92 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,1$)	112,53 (s)									
4	7,26 (dd, $^3J_{\text{H3H4}} = 7,3$	129,38									
5	6,85 (dd, $^3J_{\text{H5H6}} = 7,1$	119,50									
6	7,07	132,50									

3.6. Bileşik 9'un Yapı Analizi

Bileşiğin kapalı formülü, açık yapısı, erime noktası, % verimi, element analiz ve MS verileri ile NMR spektrumlarının değerlendirilmesinde elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.6'de verilmiştir. Bileşiğin NMR (^1H , ^{13}C , HMBC ve HSQC), MS, FTIR ve RAMAN spektrumları ile DSC ve TGA termogramları ise EK-1'de verilmiştir.

Çizelge 3.6. Bileşik (9)'un ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, MS, erime noktası ve element analizi verileri

	Kapalı Formülü: C ₂₄ H ₃₂ N ₅ OP ₃ Cl ₄ O ₂ m/z: 657 [657(M) ⁺] Erime noktası: 245 ⁰ C Verim: % 85 Element Analizi Hesaplanan(Bulunan): <table><tr><td>%C</td><td>%H</td><td>%N</td></tr><tr><td>43,84</td><td>4,90</td><td>10,65</td></tr><tr><td>(42,94)</td><td>(4,25)</td><td>(10,40)</td></tr></table>	%C	%H	%N	43,84	4,90	10,65	(42,94)	(4,25)	(10,40)
%C	%H	%N								
43,84	4,90	10,65								
(42,94)	(4,25)	(10,40)								
³¹P-NMR										
Spin Sistemi	P1	P2	P3							
AMX	14,35 (d)	18,90 (d)	24,44 (dd)							
	² J _{P1P2} = 67,0 Hz, ² J _{P1P3} = 67,0Hz, ² J _{P2P3} = 68,3 Hz									
Atom No	¹H-NMR (δ=ppm, J=Hz)	¹³C-NMR (δ=ppm, J=Hz)								
CH ₃ (1)	0,61 (s, 3H)	23,10								
CH ₃ (2)	0,67 (s, 3H)	25,33								
CCH ₃	-	31,06								
NCH ₂	H _a ; 2,37 ve 2,39(d, 2H, ³ J _{PH} = - ve ² J _{HH} = 11,3 H _b ; 2,78 (d, 2H, ³ J _{PH} = - ve ² J _{HH} = 11,3	55,96								
OCH ₂	3,84 (m, 2H) 4.09 (m, 2H)	68,03								
OCH ₂ CH ₂	1,70 (m, 2H) 2,16 (m, 2H)	30,18								
OCH ₂ CH ₂ CH ₂	1,05 (m, 1H) 3,03 (m, 1H)	26,05								
Ar-CH ₂	H _a ; 3,16 (d, 2H, ³ J _{PH} = - , ² J _{HH} = 12,0 H _b ; 4,75 (dd, 2H, ³ J _{PH} = 10,3 ve ² J _{HH} = 12,0	46,97								
1	-	123,34 (d, ³ J _{PC} = 13,9)								
2	-	158,65 (s)								
3	6,84 (d, ³ J _{HH} = 8,3)	110,28 (s)								
4	7,30 (dd, ³ J _{H3H4} = 8,3 ve ³ J _{H4H5} = 7,3)	129,58								
5	6,86 (dd, ³ J _{H5H6} = 5,6 ve ³ J _{H4H5} = 7,3)	118,89								
6	7,10 (d, ³ J _{HH} = 5,6)	132,63								

4. SONUÇLAR

4.1. Bileşiklerin Sentez Çalışması Yorumları

Bu çalışmada, üç farklı grup olmak üzere toplam 9 adet bileşik sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve IUPAC isimleri çizelge 4.1 de verilmiştir. Bu bileşikler;

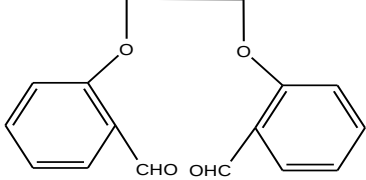
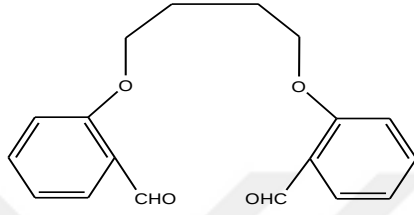
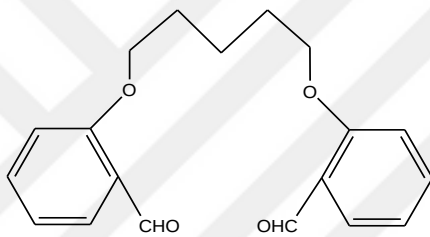
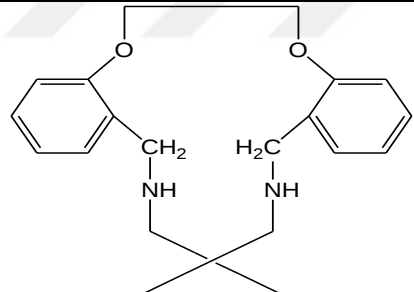
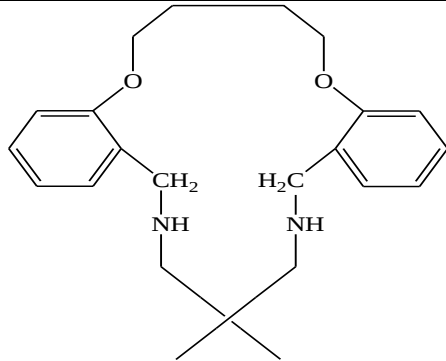
1. Salisilaldehit ile dibromür bileşiklerinin mikrodalga yardımı ile tepkimesinden dialdehitlerin sentezi,
2. Dialdehitlerin diamin bileşiklerinin 1:1 reaksiyonu ile diimin bileşikleri ve bu bileşiklerin metanol ortamında NaBH_4 ile indirgenmesinden makro halkalı diamin bileşikleri,
3. Makro halkalı diamin bileşiklerinin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer) ile 1:1 mol oranında THF ortamında, trietilamin varlığında etkileştirilmesinden monospiro-kriptafosfazen bileşikleri sentezlenmiştir.

Dialdehitler ilk olarak Leonard Francis Lindoy ve L. G. Armstrong tarafından sentezlenmiştir [43]. Bu çalışmada verim %40-65 arasındadır. Son yıllarda bu bileşiklerin sentezinde en yaygın yöntem salisilaldehitin DMF'deki çözeltisine K_2CO_3 eklenip potasyum salisilatlar oluşturulduktan sonra dibromür eklenip 4-5 saat geri soğutucu altında kaynatılmasıdır [44]. Bu çalışmada aynı reaksiyon 1 saat geri soğutucu altında mikrodalga ortamında kaynatılarak yapılmış ve daha yüksek verimler elde edilmiştir [45].

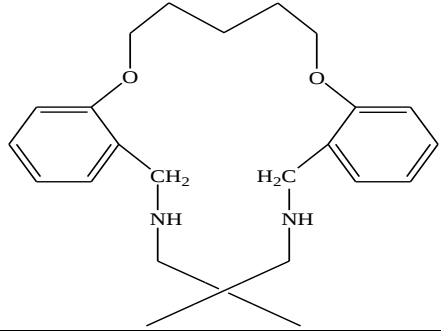
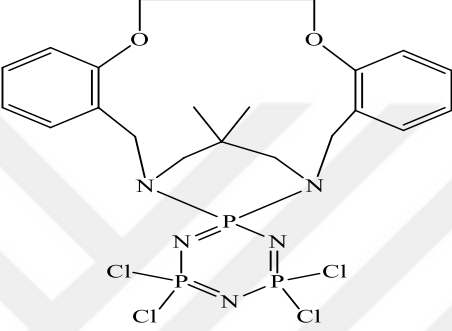
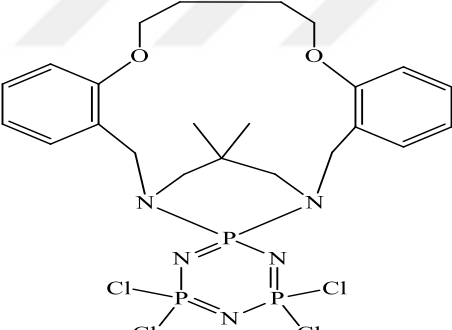
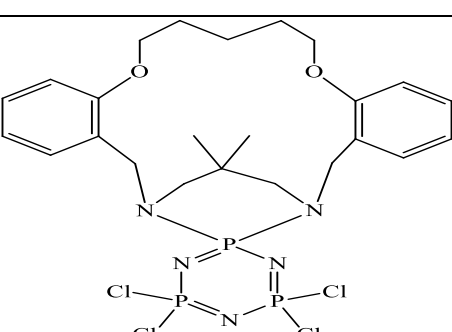
Dialdehitlerin reaksiyonlar sonucu oluşturulan makro halkalı diamin bileşikleri (dibenzo-amino-taç eter) (4-6), orijinal bileşikler olup literatürde verilen yönteme göre sentezlenmiştir [44].

Makro halkalı diamin bileşiklerinin (dibenzo-amio-taç eter) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer) ile 1:1 mol oranında THF ortamında, trietilamin varlığında etkileştirilmesinden monospiro-kriptafosfazen bileşikleri sentezlenmiştir ve orijinal bileşiklerdir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve IUPAC adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
1.		1,2-bis(2-formilfenil)etan
2.		1,4-bis(2-formilfenil)bütan
3.		1,5-bis(2-formilfenil)pentan
4.		N,N'-(((ethane-1,2diylbis(oxy)) bis(2,1-phenylene))bis(methylene)) bis(butan-1-amine)
5.		N,N'-(((butane-1,4-diylbis(oxy)) bis(2,1-phenylene))bis(methylene)) bis(butan-1-amine)

Çizelge 4.1. Devam. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve IUPAC adları

6.		N,N'-(((pentane-1,5-diylbis(oxy))bis(2,1-phenylene))bis(methylene))bis(butan-1-amine)
7.		(1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-3,3-dimetil-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -spiro[6,9-diokza-3(1,3)-diazafosfolidino-1,5(1,2)dibenzensiklonona-2,2'[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]
8.		(1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-3,3-dimetil-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -spiro[6,11-dioxa-3(1,3)-diazaphosphinana-1,5(1,2)-dibenzensiklonona-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]
9.		(1R,5S)-4',4',6',6'-tetrakloro-5,5-dimetil-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -spiro[6,12-diokza-3(1,3)-diazafosfolidina-1,5(1,2)-dibenzenasiklododeka-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]

4.2. Bileşiklerin Element Analizi ile İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarında C, H, N ve O atomları bulunmaktadır. Element analizi C, H ve N atomları için yapılmıştır ve teorik-deneysel sonuçlar tutarlılık göstermektedir. Çalışmada sentezlenen teorik ve deneysel sonuçlar; bölüm 3'te Çizelge 3.1 - 3.6' da verilmiştir.

4.3. Bileşiklerin Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumları

Bileşiklerin kütle spektrumları Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) tekniği ile analiz edilmiştir ve kütle spektrumları Ek-1'de gösterilmiştir. Kütle değerleri, sentezlenen bileşiklerin beklenen yapılarını doğrulamaktadır.

4.4. Bileşiklerin FT-IR Spektrumları ile İlgili Yorumları

Bileşik 4 için; FTIR spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandı yaklaşık 3300 cm^{-1} , aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3069 ve 3037 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2947 , 2892 ve 2836 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1599 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1242 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşim bandı 1056 cm^{-1} de belirlenmiştir.

Bileşik 5 için; FTIR spektrumunda, aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3188 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2966 , 2875 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1592 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1249 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşim bandı 1041 cm^{-1} de belirlenmiştir.

Bileşik 6 için; FTIR spektrumunda, N-H gerilme titreşim bandı yaklaşık 3390 cm^{-1} , aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3060 ve 3035 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2935 , 2863 ve 2822 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1599 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1235 cm^{-1} ve C-O gerilme titreşim bandı 1058 cm^{-1} de belirlenmiştir.

Bileşik 7 için; FTIR spektrumunda, aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 2948 ve 2932 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2857 ve 2841 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1587 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1235, 847 ve 830 cm^{-1} de, C-O gerilme titreşim bandı 1077 ve 1041 cm^{-1} de, P-Cl asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 567 ve 506 cm^{-1} de belirlenmiştir. Yapıdaki P-N gerilme titreşimlerine ait pikler 1156 cm^{-1} ve 1170 cm^{-1} de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir.

Bileşik 8 için; FTIR spektrumunda, aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3066 ve 3023 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2954, 2902 ve 2845 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1588 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1232, 844 ve 808 cm^{-1} de, C-O gerilme titreşim bandı 1065 ve 1042 cm^{-1} de, P-Cl asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 565 ve 504 cm^{-1} de belirlenmiştir. Yapıdaki P-N gerilme titreşimlerine ait pikler 1152 cm^{-1} ve 1169 cm^{-1} de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir.

Bileşik 9 için; FTIR spektrumunda, aromatik halkaların simetrik ve asimetrik CH gerilme titreşim bandları 3074 ve 3026 cm^{-1} , alifatik CH gerilme titreşim bandları 2911, 2863 ve 2842 cm^{-1} , C=C (aromatik) titreşim bandı 1603 cm^{-1} , C-N titreşim bandı 1255, 864 ve 840 cm^{-1} de, C-O gerilme titreşim bandı 1073 ve 1041 cm^{-1} de, P-Cl asimetrik ve simetrik gerilme titreşim bandları 551 ve 513 cm^{-1} de belirlenmiştir. Yapıdaki P-N gerilme titreşimlerine ait pikler 1178 cm^{-1} de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir.

4.5. Bileşiklerin RAMAN Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşik 4 için; RAMAN spektrumunda, N-H gerilme titreşim piki 3300 cm^{-1} 'de az şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların simetrik CH gerilme titreşim bandı 3069 cm^{-1} 'de, asimetrik gerilme titreşim bandı 3039 cm^{-1} 'de düşük şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bantları 2917 cm^{-1} ve 2880 cm^{-1} 'de zayıf şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1636 ve 1600 cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak, C-N titreşim bandı 1254 cm^{-1} 'de orta

şiddetli pik olarak ve C-O gerilme titreşim bandı 1045 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik halinde gözlenmiştir.

Bileşik 5 için; RAMAN spektrumunda, N-H gerilme titreşim piki 3330 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların simetrik CH gerilme titreşim bandı 3066 cm^{-1} 'de, asimetrik gerilme titreşim bandı 3043 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bantları 2936 cm^{-1} ve 2913 cm^{-1} 'de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1604 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik olarak, C-N titreşim bandı 1244 cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak ve C-O gerilme titreşim bandı 1046 cm^{-1} 'de şiddetli pik halinde gözlenmiştir.

Bileşik 6 için; RAMAN spektrumunda, N-H gerilme titreşim piki 3390 ve 3324 cm^{-1} 'de zayıf şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların simetrik CH gerilme titreşim bandı 3068 cm^{-1} 'de, asimetrik gerilme titreşim bandı 3036 cm^{-1} 'de zayıf şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bantları 2940 cm^{-1} ve 2865 cm^{-1} 'de şiddetli pikler olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaların C=C titreşim bandı 1600 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik olarak, C-N titreşim bandı 1238 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik olarak ve C-O gerilme titreşim bandı 1049 cm^{-1} 'de orta şiddetli pik halinde gözlenmiştir.

Bileşik 7 için; RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşim pikleri 3067 ve 3017 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşim pikleri 2961 , 2911 ve 2858 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=C gerilme titreşim piki 1601 cm^{-1} 'de, C-N titreşim gerilme bandı 1226 ve 775 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşim bandı 1043 cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak gözlenmiştir. P-N titreşim bantları şiddetleri zayıf olarak 1251 ve 1159 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki P-Cl gruplarının gerilme titreşim bandı 597 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Bileşik 8 için; RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşim pikleri 3068 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşim pikleri 2956 , 2910 , 2877 ve 2851 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=C gerilme titreşim piki 1605 cm^{-1} 'de, C-N titreşim gerilme bandı 1196 ve 820 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşim bandı 1049 cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim

bantları şiddetleri yüksek olarak 1251 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki P-Cl gruplarının gerilme titreşim bandı 602 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Bileşik 9 için; RAMAN spektrumunda, aromatik C-H gerilme titreşim pikleri 3066 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşim pikleri 2957 , 2912 , 2866 ve 2844 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. C=C gerilme titreşim piki 1602 cm^{-1} 'de, C-N titreşim gerilme bandı 1195 ve 789 cm^{-1} 'de, C-O gerilme titreşim bandı 1047 cm^{-1} 'de şiddetli pik olarak gözlenmiştir. Bileşiğin en karakteristik titreşimlerinden birisi olan P-N titreşim bantları şiddetleri yüksek olarak 1252 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Yapıdaki P-Cl gruplarının gerilme titreşim bandı 542 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

4.6. Bileşiklerin NMR Spektrumları ile İlgili Yorumları

Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları Ek-1'de, fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 3.4, 3.5, 3.6'da verilmiştir. AMX türü spektrumların beraber değerlendirilmesinden ligantların spiro bağlanmış oldukları tespit edilmiştir. ^{31}P -NMR spektrumlarına bakıldığında 3 farklı pik grubu olduğu görülmektedir. 2 ve 3 numaralı fosfor piklerinin aynı olmasını beklerken birbirlerinden farklılık gösterdiği görülmektedir. Klor atomları elektron çekici olduğu için fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunu düşürmektedir. Elektron yoğunluğu düşük olduğu için daha yüksek deltaya doğru kaymaktadır. 3 numaralı fosfor pikinin üçlü pik görülmesinin sebebi ortadaki iki yarılmanın üst üste çakışmış olmasıdır.

Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları Ek-1'de, karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6'da verilmiştir. Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumlarında, yapıdaki C sayısı kadar pik çıkmıştır. Pik sayısı ve kayma değerleri bileşiklerin simetrik olduğunu göstermiştir. Ancak, 6 alifatik karbon piki gözlenmesi gerekirken 7 alifatik karbon piki gözlenmiştir. Bu durum iki CH_3 grubunun simetrik gibi görülmesi beklenirken, birbirinden farklılık gösterdiğinden kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen bileşiklerin CDCl_3 içerisinde alınmış ^1H -NMR spektrumları Ek-1'de, spektrumların değerlendirilmesinden elde edilen kimyasal kayma değerleri ve

eşleşme sabitleri ise çizelge 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6’da verilmiştir. Bileşiklerin tamamında bulunan Ar-CH₂ protonlarına ait pikler fosfor tarafından yarılmış ve etkileşim sabitleri çizelgede gösterilmiştir. ¹H-NMR spektrumunda görülen piklerle yapı uyum içerisindedir.



KAYNAKLAR

1. Allcock, H. R., Chemistry and Applications of Polyphosphazenes, John Wiley Sons Inc., New Jersey, 2003.
2. Rose, H., Ann. Chem., 11, 131, 1834.
3. Stokes, H. N., J. Am. Chem. , 17, 275, 1895.
4. David J. Bowers, Brian D. Wright, Vincenzo Scionti, Anthony Schultz, Matthew J. Panzner, Eric B. Twum, Lin-Lin Li, Bryan C. Katzenmeyer, Benjamin S. Thome, Peter L. Rinaldi, Chrys Wesdemiotis, Wiley J. Youngs, and Claire A. Tessier, Inorg. Chem. 17, 8874-8886, 2014.
5. J. Emsley, P.B. Udy, J. Chem. Soc. A., 768, 1971.
6. Gladstone, J. H., Holmes, J. D., On Chlorophosphure of Nitrogen, and Its Products of Decomposition J. Chem. Soc. , London 17, 225-237, 1864.
7. Von Liebig, J. Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff Nachtrag. Annalen, 11, 139-151, 1834.
8. Meyer, K. H., Lotmar, W., & Pankow, G. W. Sur le chlorure de poly-phosphornitrile, caoutchouc inorganique. Helv. Chim. Acta, 19(1), 930-948, 1936.
9. Steiner, A., Zacchini, S. ve Richards, P.I. ,
“From neutral iminophosphorane to multianionic phosphazenes. The coordination chemistry of imino-aza-P(V) ligands”, Coord. Chem. Rev., 227, 193-216, 2002.
10. Steinman, R., Schirmer Jr, F. B., & Audrieth, L. F.. The Preparation and Physical Properties of Trimeric Phosphonitrilic Chloride, J. Am. Chem., 64(10), 2377-2378, 1942.
11. Kleinberg, J. (1973). Obituary: Ludwig F., J. Inorg. Nucl. Chem. , 35(6), 1757-1768, 1967.
12. Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W., Smith, B.C., The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). Chem. Revs., 62, 242-281, 1962.
13. Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., & Smith, B. C. , The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). Chem. Revs., 62(3), 247-281, 1961.

14. Allcock, H.R. "Phosphorus-nitrogen compounds. Cyclic, linear and high polymeric systems", Academic Press, Inc., New York, 1972.
15. Chandrasekhar V., Thomas K.R. , Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes, *J. Appl. Organomet.Chem.*, 7, 1-31, 1993.
16. Steiner, T. The whole palette of hydrogen bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41, 48-76, 2002.
17. Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W., Smith, B.C., The Phosphazenes (Phosphoonitrilic Compounds). *Chem. Revs.*, 62, 242-281, 1962.
18. Lensink, C., de Ruiter, B., & van de Grampel, J. C. Geminal bis [(triphenylphosphoranylidene) amino] cyclotriphosphazenes synthesis: substitution reactions, and nuclear magnetic resonance spectra, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, (8), 1521-1526, 1984.
19. Das, S. K., Keat, R., Shaw, R. A., & Smith, B. C., Phosphorus–nitrogen compounds, The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with t-butylamine, *J.Chem. Soc. A.*, 5032-5036, 1965.
20. B.W.Fitzsimmon, C.Hewlett, K.Hills, R.A.Shaw, Phosphorus-nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some "cyclotriphosphazadienes" and a "cyclotriphosphazene, *J.Chem. Soc. A.*, 138, 679, 1967.
21. Allcock H.R., E.J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4538, 1972.
22. Lenton M.V., Lewis B., *J. Chem. Soc. A.*, 665, 1966.
23. Fitzsimmon B.W., R.A. Shaw, Phosphorus–nitrogen compounds. Part VIII. The alkoxyphosphazene–oxophosphazane rearrangement, *J. Chem. Soc.*, 4459, 1964.
24. Kılıç A., Begeç S., Çetinkaya B., Yıldız M., Unusual products in the reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with sodium aryloxides, *Heteroatom Chem.*, 7, 249-256, 1996.
25. Fitzsimmon B.W., Hewlett C., Hills K., Shaw R.A., Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some "cyclotriphosphazadienes" and a cyclotriphosphazene, *J.Chem. Soc. A.* 679, 1967.

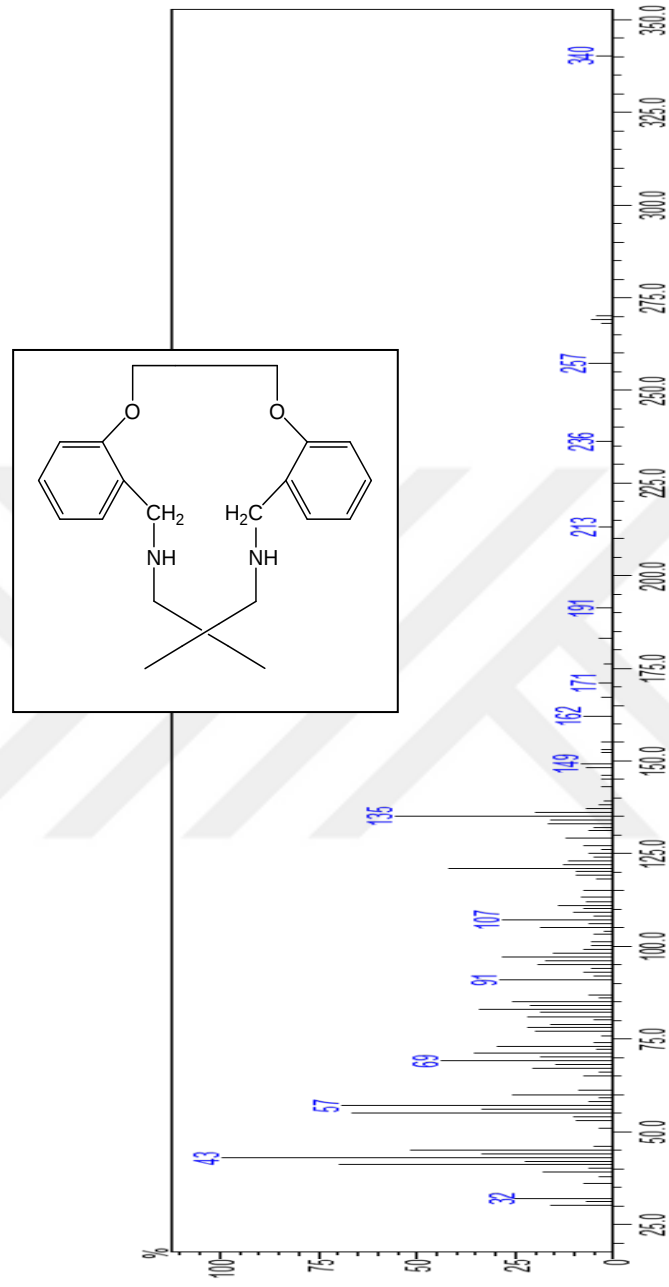
26. Allcock H.R., E.J. Walsh, Phosphonitrilic compounds. XIV. Basic hydrolysis of aryloxy- and spiroarylenedioxycyclophosphazenes, J. Am. Chem. Soc., 94, 4538, 1972.
27. Allcock, H. R., Phosphorus-Nitrogen Compounds. Academic Press, London, 498, 1972.
28. Bode, H. And Bach, H., Über Phosphonitrilic- verbindungen 1. Mitteil. Phenyllderivative des Triphosphorthrichlorides. Chem. Ber., B75: 215-226, 1942.
29. Allcock, H. R., Fuller, T. J., & Matsumura, K. , Hydrolysis pathways for aminophosphazenes. Inorg. Chem., 21(2), 515-521, 1982.
30. S.S. Krishnamurthy, A.C Sau, M. Woods, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 1-295, 1978.
31. Pedersen, C.J., Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, J. Am. Chem., 89:26, 7017-7036, 1967.
32. Gokel, G.W., Korzeniowski, S. H., Macrocyclic Polyether Syntheses, Springer, Berlin, 1982.
33. Newkome, G. R., Sauer, J. D., Roper, J. M., & Hager, D. C. , Construction of synthetic macrocyclic compounds possessing subheterocyclic rings, specifically pyridine, furan, and thiophene. Chem. Rev., 77(4), 513-597, 1977.
34. Caminade, A. M., & Majoral, J. P. , Synthesis of phosphorus-containing macrocycles and cryptands. Chem. Rev., 94(5), 1183-1213, 1994.
35. Dietrich, B., Lehn J. M. ve Sauvage, J. P., Les Cryptates, Tetrahedron Lett., 10:34, 2889-2892, 1969.
36. Dietrich, B., Lehn, J. M., & Sauvage, J. P. , Les cryptates. Tetrahedron Letters, 10(34), 2889-2892, 1969.
37. Gokel, G. W., Crown Ethers and Cryptands, Monographs in Supramolecular Chem., Coral Gables, Florida, USA., 1-63, 1991.
38. Gokel, G.W. Crown Ethers and cryptands, Coral Gables, Florida, USA, 1992.
39. Allcock, H. R. , Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. Chem. Rews., 72(4), 315-356, 1972.

40. Krishnamurthy, S. S., & Woods, M., Nuclear magnetic resonance of cyclophosphazenes. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 19, 175-320, 1987.
41. Davies, D. B., Clayton, T. A., Eaton, R. E., Shaw, R. A., Egan, A., Hursthouse, Brandt, K. , Chiral configurations of cyclophosphazenes. *J. Am. Chem.*, 122(50), 12447-12457, 2000.
42. Krishnamurthy, S. S., & Woods, M. (1987). Nuclear magnetic resonance of cyclophosphazenes. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 19, 175-320
43. Armstrong, L.G., Lindoy, L.F., Nitrogen-oxygen donor macrocyclic ligands. I. Nickel(II) complexes of a new series of cyclic ligands derived from salicylaldehydes. *Inorg. Chem.*, 14 (6), 1322–1326, 1975.
44. İlhan, S., Temel, H., Synthesis of complexes of Pb(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), La(III) and Cu(II) with a schiff base macrocyclic ligand containing pyridine. *J. Chem. Res.*, 304–306, 2010.
45. Başaran, N., Bazı Dibenzo-diaza-crown Eterlerin MikrodalgaYöntemi ile Sentezi ve Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Reaksiyonlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale, 2016.

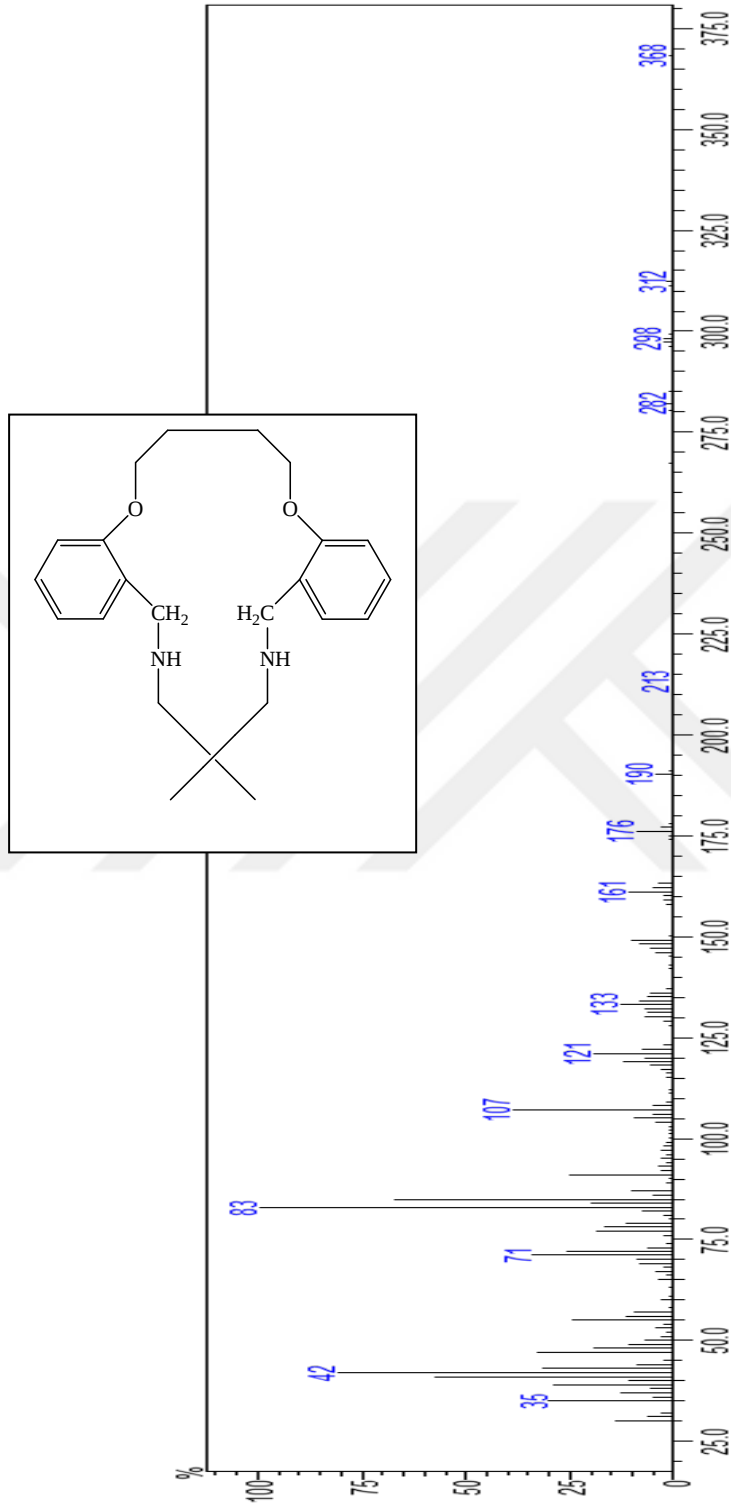
EKLER



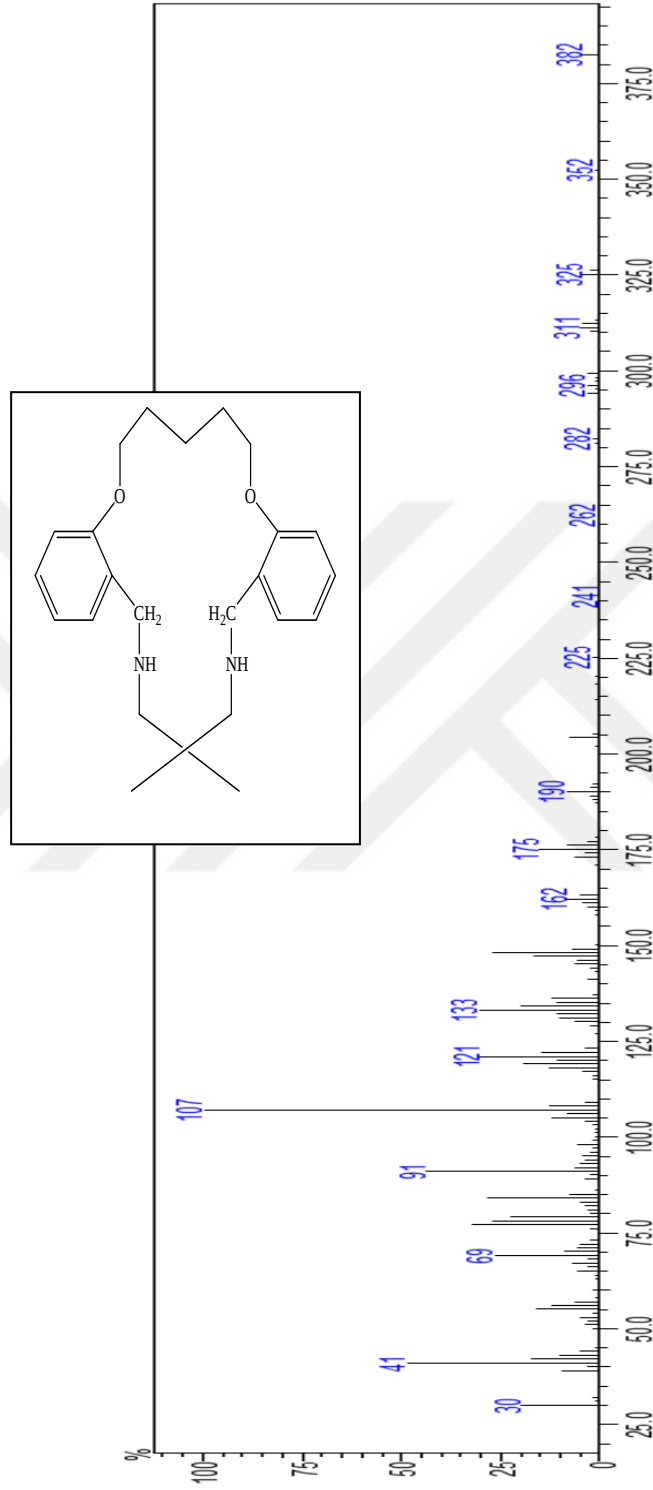
EK.1



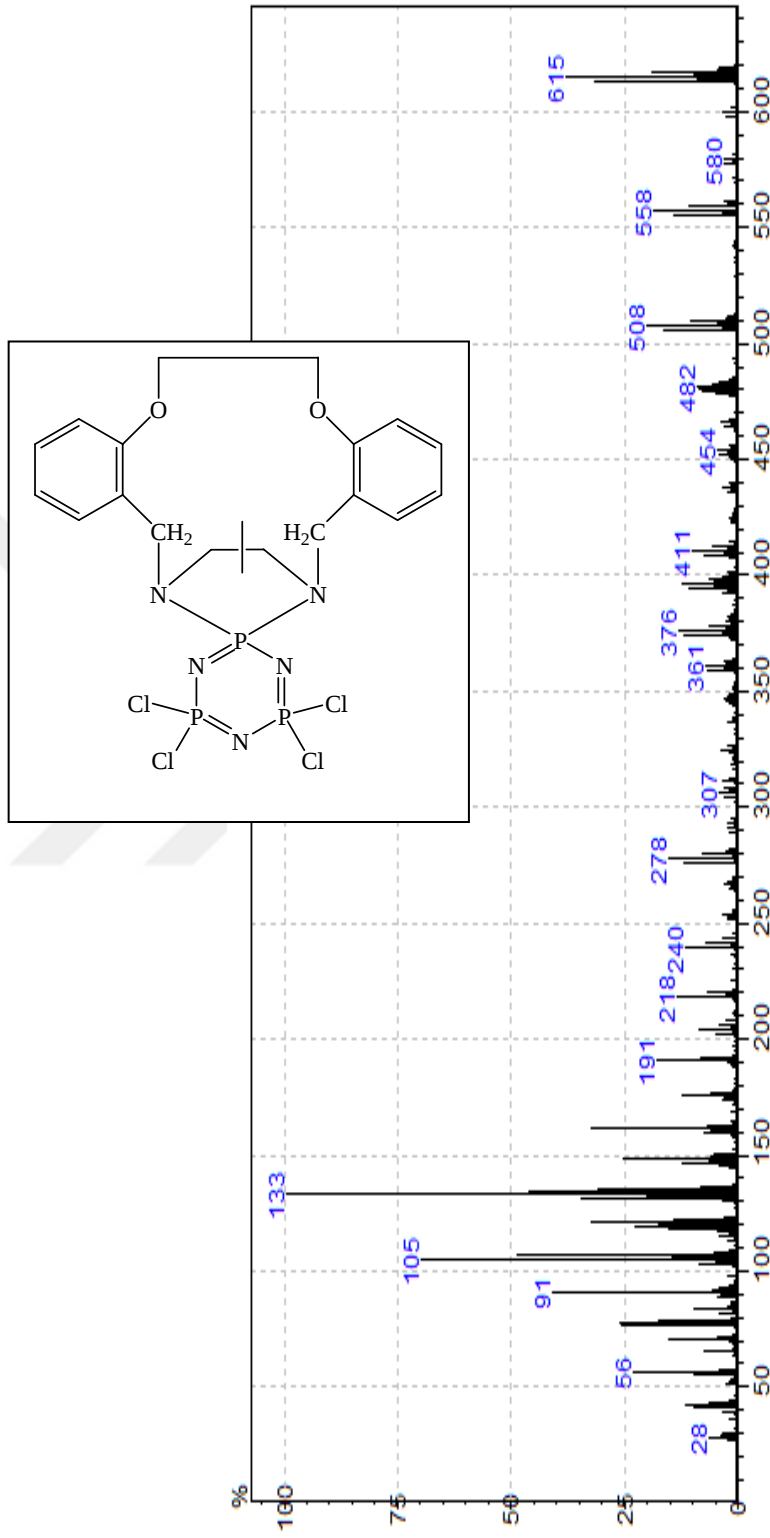
Bileşik 4'ün Kütle Spektrumu



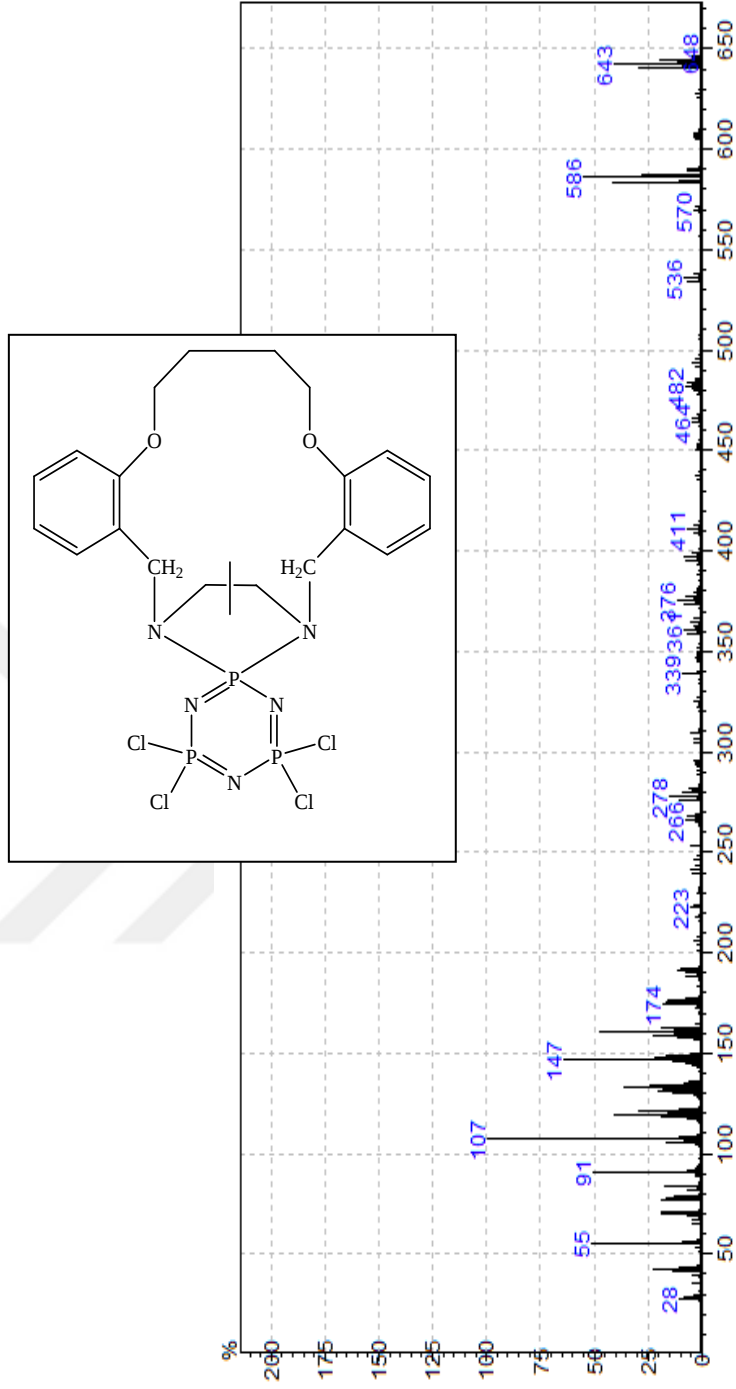
Bileşik 5'in Kütle Spektrumu



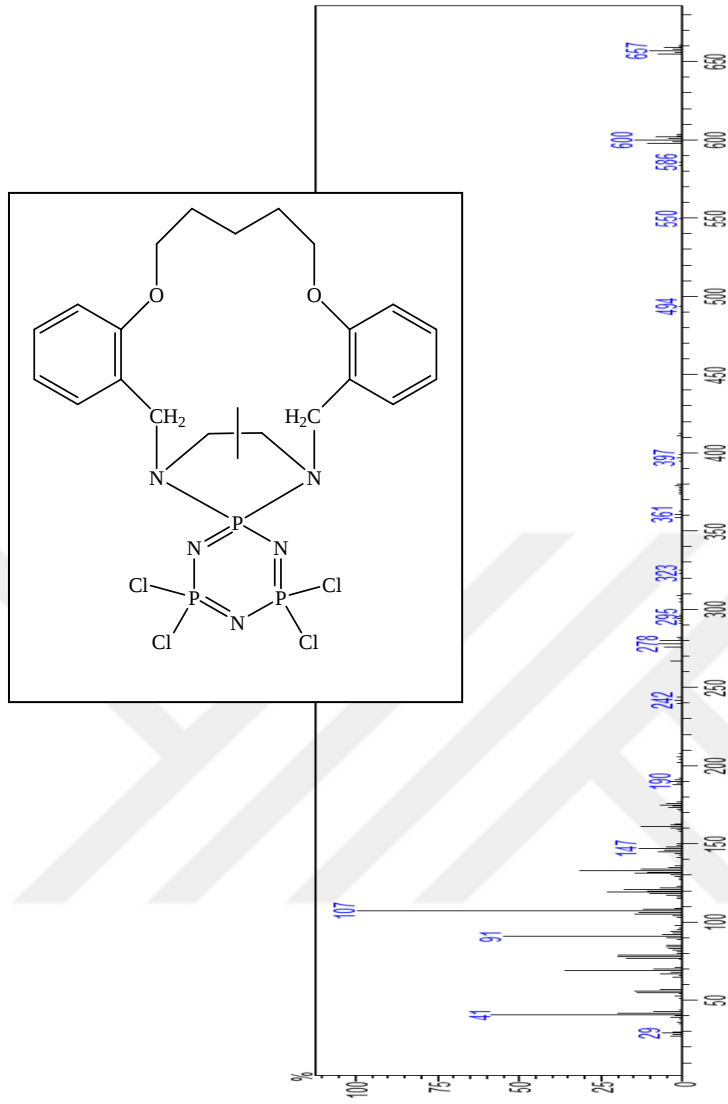
Bileşik 6'nın Kütle Spektrumu



Bileşik 7'nin Kütle Spektrumu



Bileşik 8'in Kütle Spektrumu

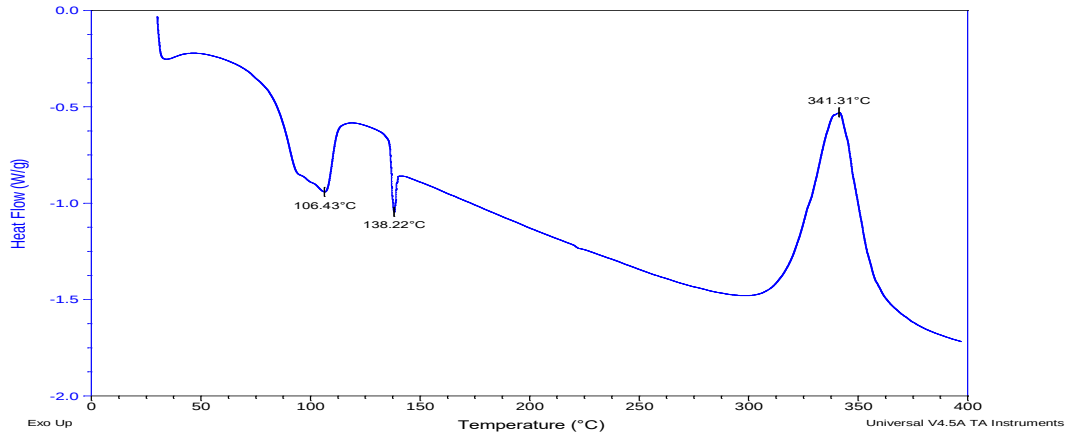


Bileşik 9'un Kütle Spektrumu

Sample: 2015-2B
Size: 2.0140 mg

DSC

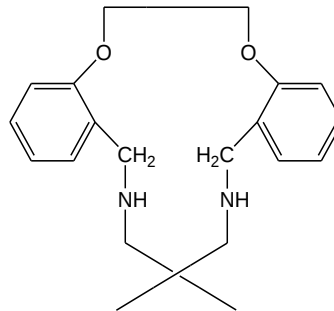
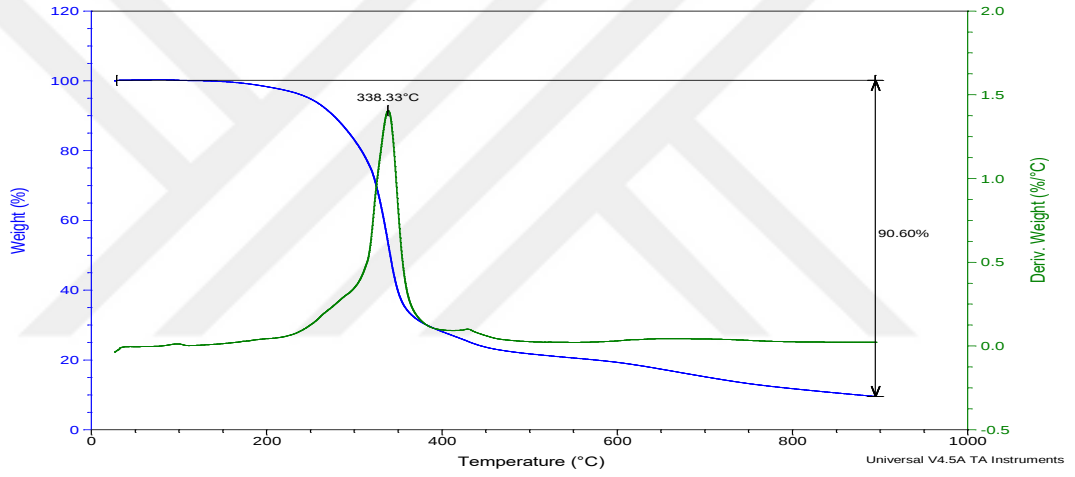
File: C:\...2016\NISAN\2015-2B.001
Operator: OBZKY
Run Date: 15-Apr-2016 10:23
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Sample: 2015-2
Size: 7.4000 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\Analiz\MINGULBERK\2015-2.001
Operator: OGUN
Run Date: 12-Feb-2016 11:47
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

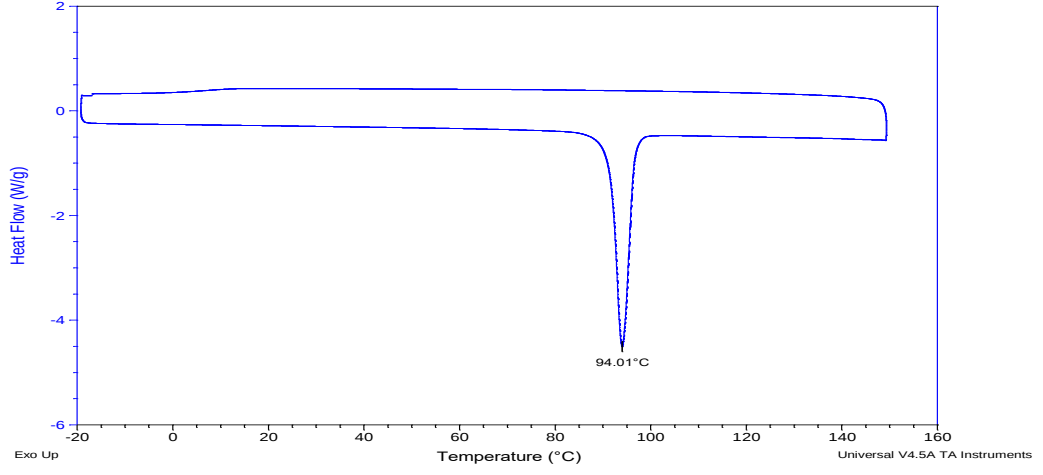


Bileşik 4'ün DSC ve TGA Spektrumları

Sample: 2014-3B SOGUTMA-ISITMA-SOGUTMA
Size: 2.3950 mg
Method: Heat/Cool/Heat

DSC

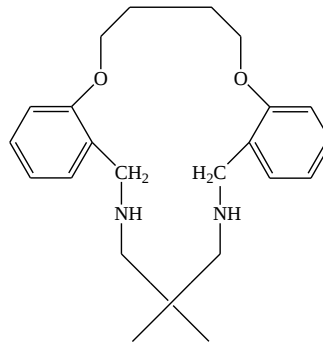
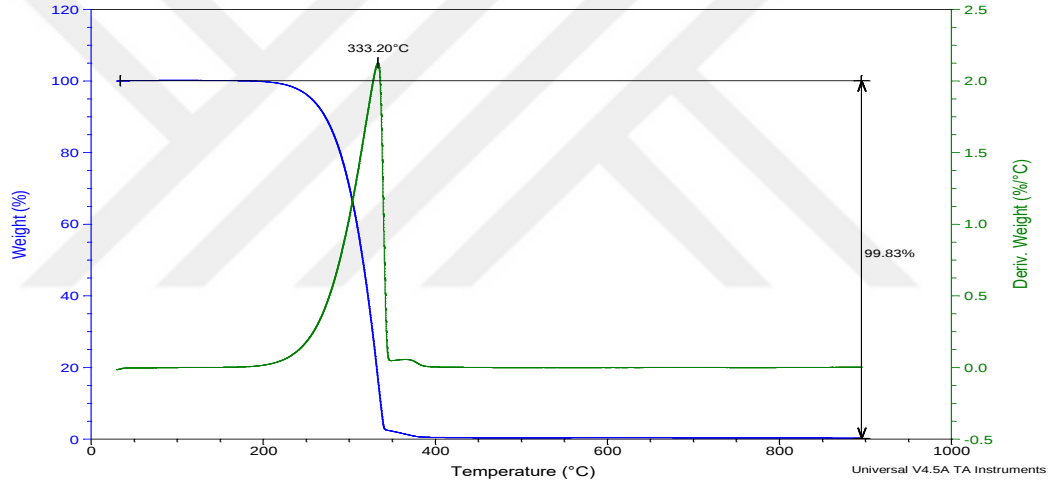
File: C:\...2014-3B SOGUTMA-ISITMA-SOGUTMA.01
Operator: UMITH.EROL
Run Date: 15-Feb-2016 09:41
Instrument: DSC Q2000 V24.9 Build 121



Sample: 2014-3B
Size: 13.3740 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\Analiz\MI\GULBERK\2014-3B.001
Operator: OGUN
Run Date: 12-Feb-2016 14:07
Instrument: TGA Q500 V20.10 Build 36

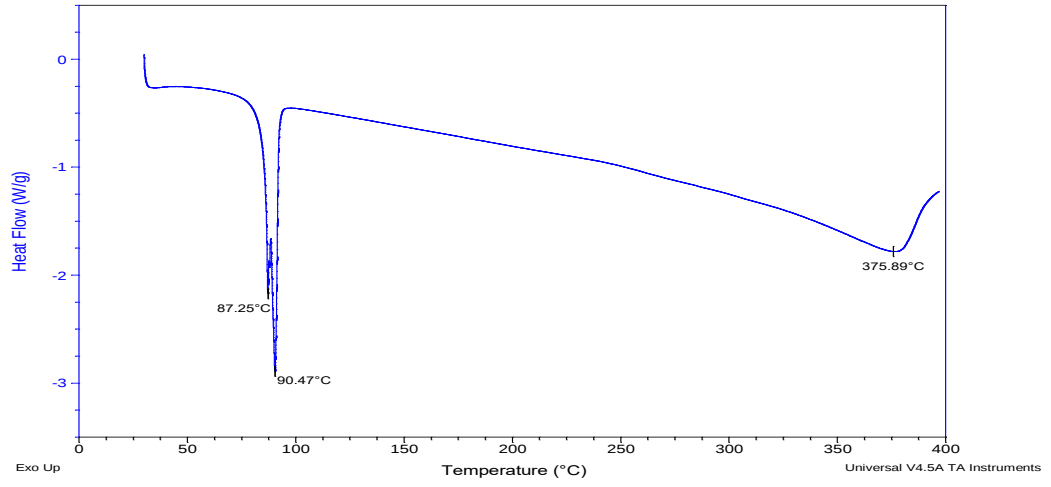


Bileşik 5'in DSC ve TGA Spektrumları

Sample: 2015-25
Size: 2.3820 mg

DSC

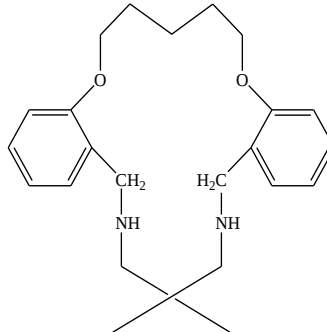
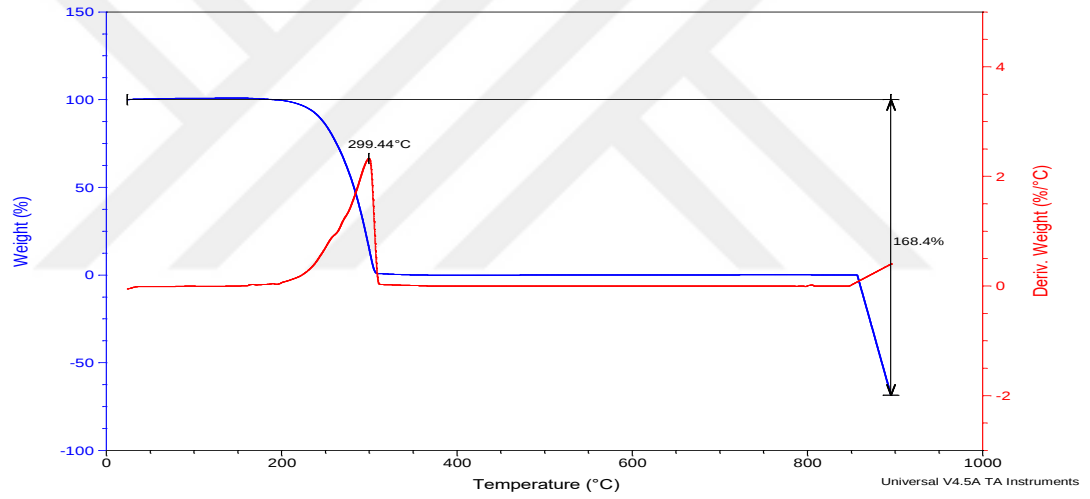
File: C:\...2016\NISAN\2015-25.001
Operator: OBZKY
Run Date: 14-Apr-2016 14:41
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Sample: 2015-25
Size: 3.5440 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...Analiz\MI\2016\NISAN\2015-25.001
Operator: OGNBZKY
Run Date: 29-Apr-2016 14:44
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39

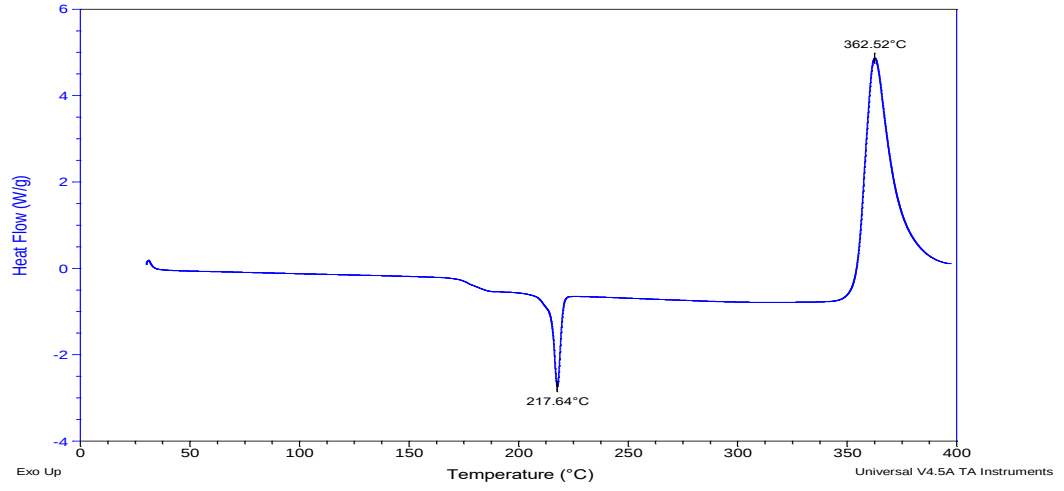


Bileşik 6'nın DSC ve TGA Spektrumları

Sample: 2015-8
Size: 4.3670 mg

DSC

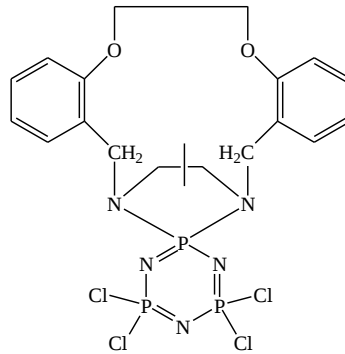
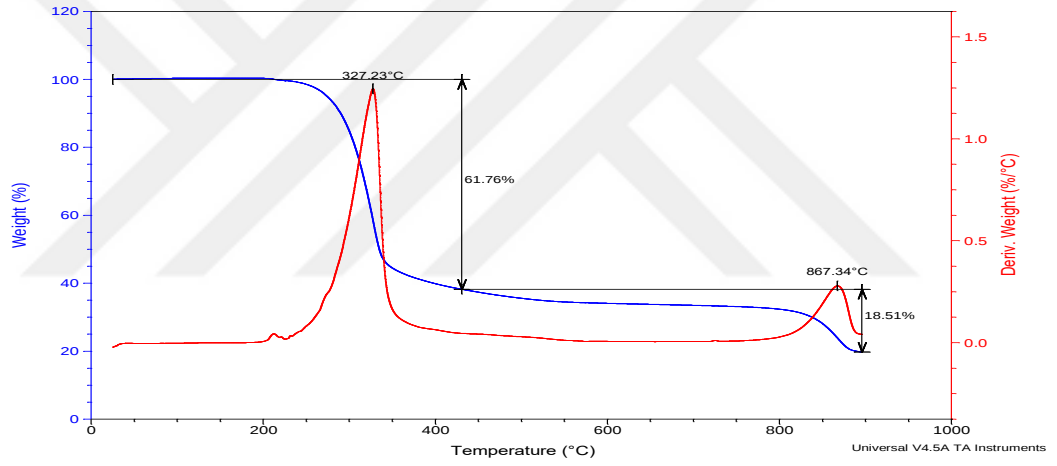
File: C:\...\2016\NISAN\2015-8.001
Operator: OBZKY
Run Date: 15-Apr-2016 15:36
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Sample: 2015-8
Size: 7.8280 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...\Analiz\MI\2016\NISAN\2015-8.001
Operator: OGNBZKY
Run Date: 28-Apr-2016 13:39
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39

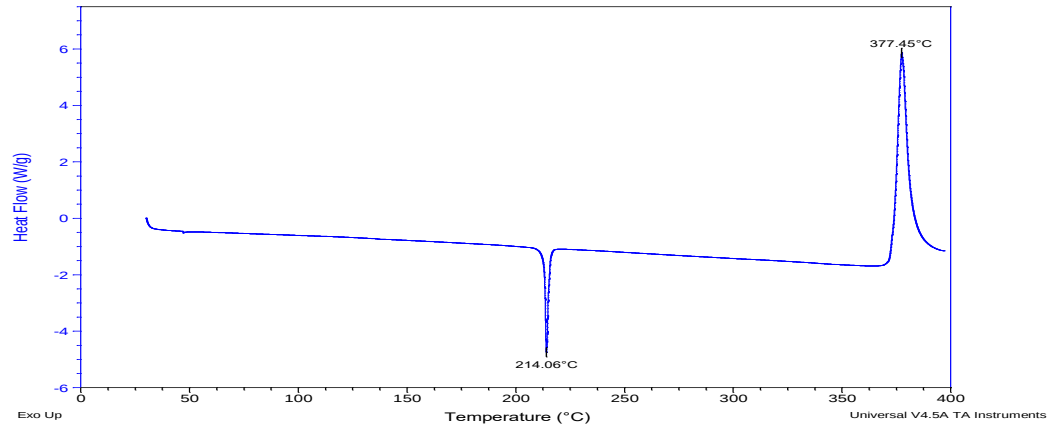


Bileşik 7'nin DSC ve TGA Spektrumları

Sample: 14-5
Size: 1.8300 mg

DSC

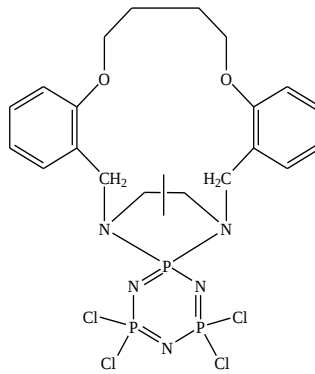
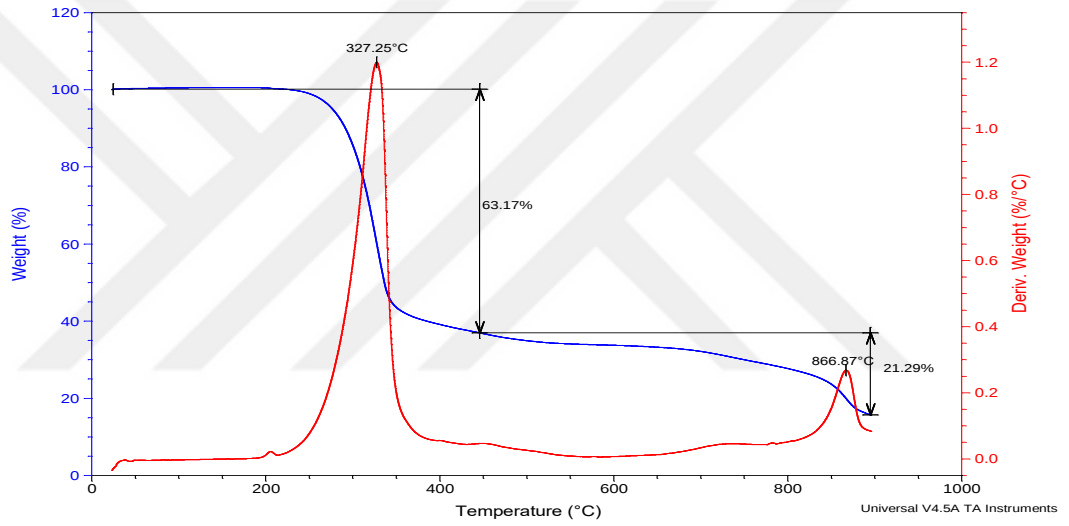
File: C:\...MUHAMMET HOCA\2016\NİSAN\14-5.001
Operator: OBZKY
Run Date: 15-Apr-2016 14:22
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



Sample: 14-5
Size: 5.9990 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\Analiz\MI\2016\NİSAN\14-5.001
Operator: OGNBZKY
Run Date: 28-Apr-2016 11:01
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39

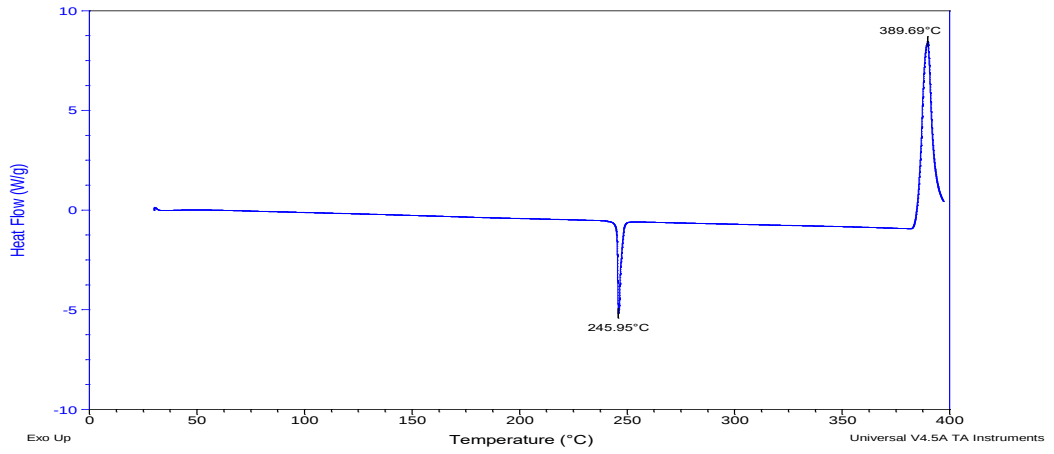


Bileşik 8'in DSC ve TGA Spektrumları

Sample: 2015-39
Size: 2.4610 mg

DSC

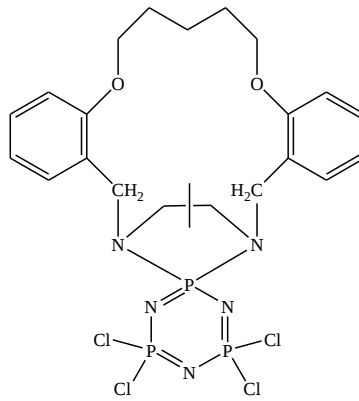
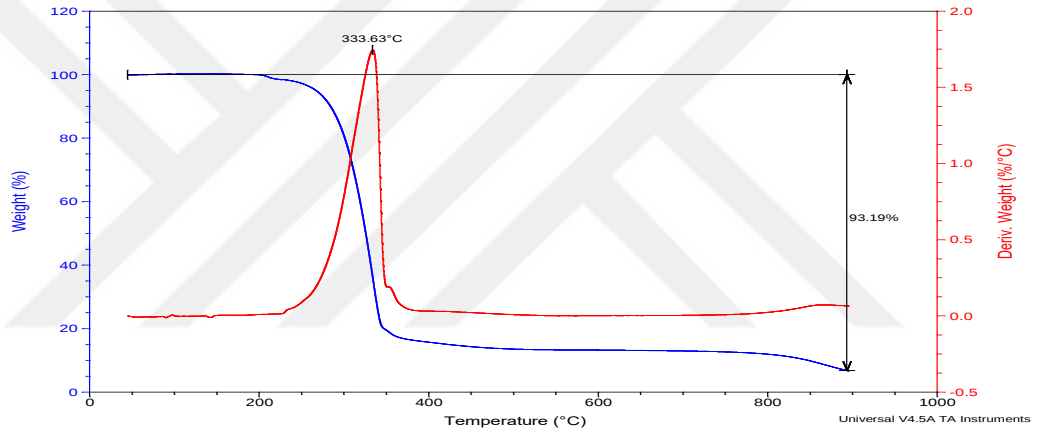
File: C:\...2016\NISAN\2015-39.001
Operator: OBZKY
Run Date: 15-Apr-2016 11:54
Instrument: DSC Q2000 V24.11 Build 124



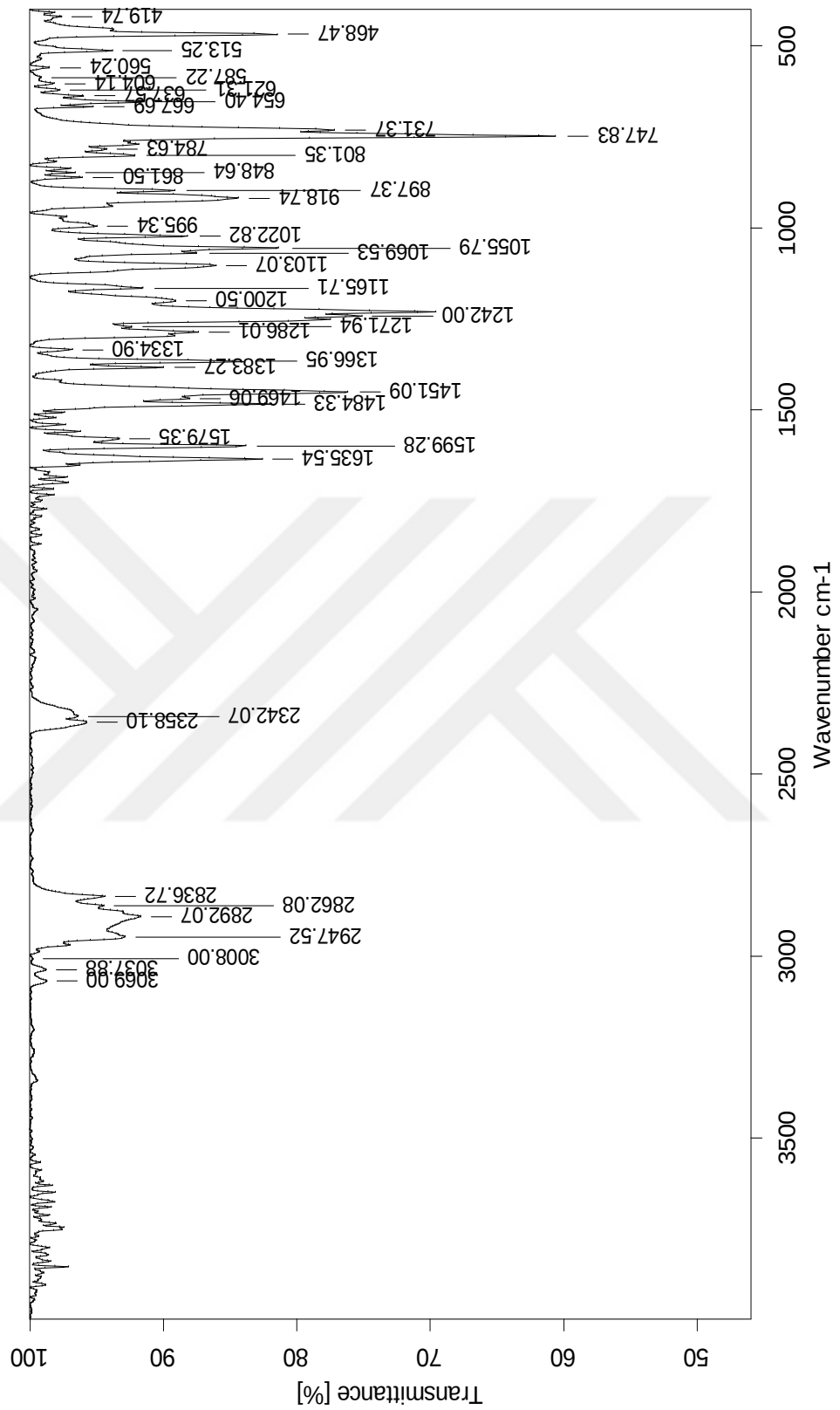
Sample: 2015-39
Size: 4.7150 mg
Method: Ramp

TGA

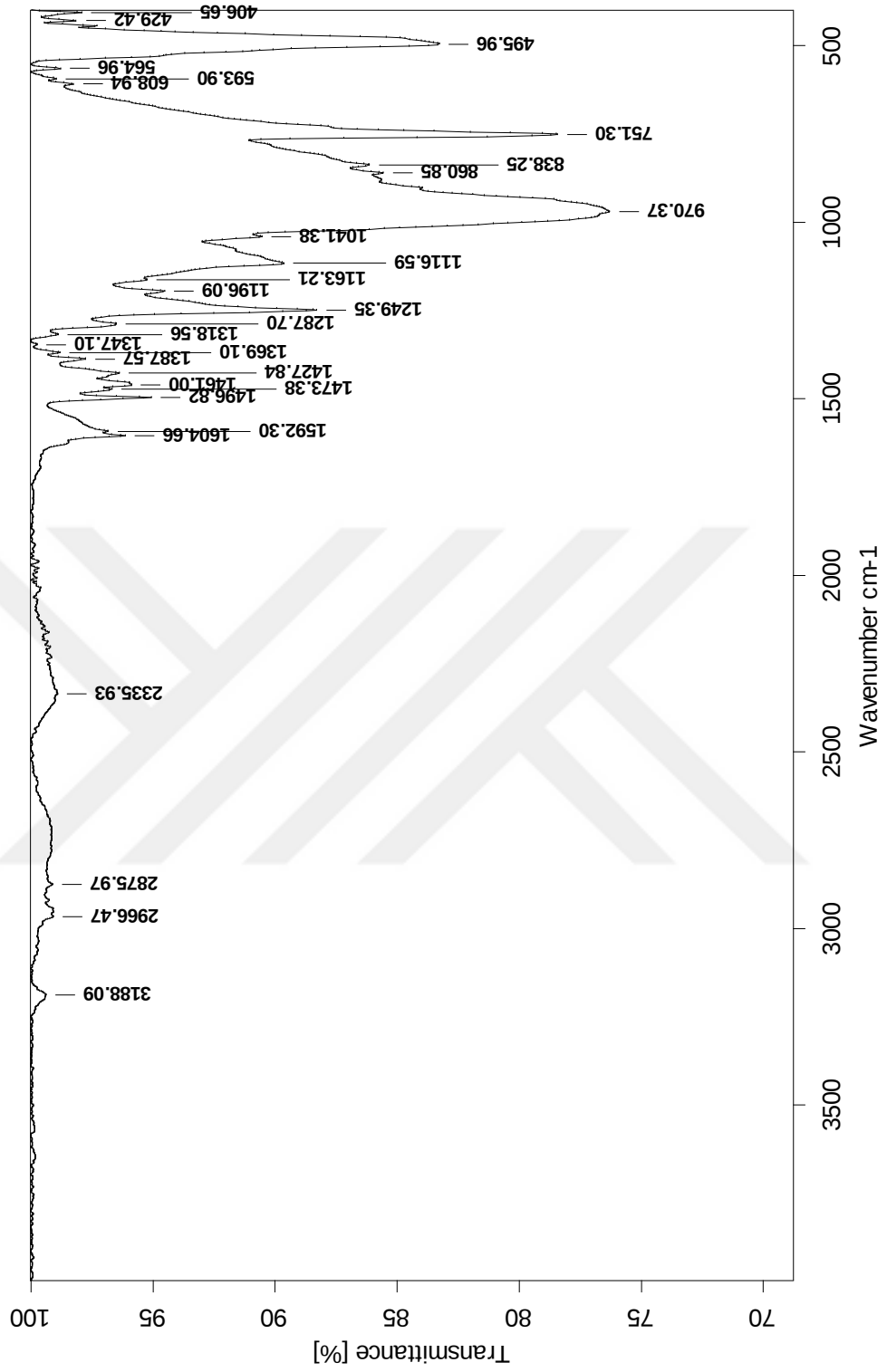
File: C:\...Analiz\MI\2016\NISAN\2015-39.002
Operator: OGNBZKY
Run Date: 18-Apr-2016 11:31
Instrument: TGA Q500 V20.13 Build 39



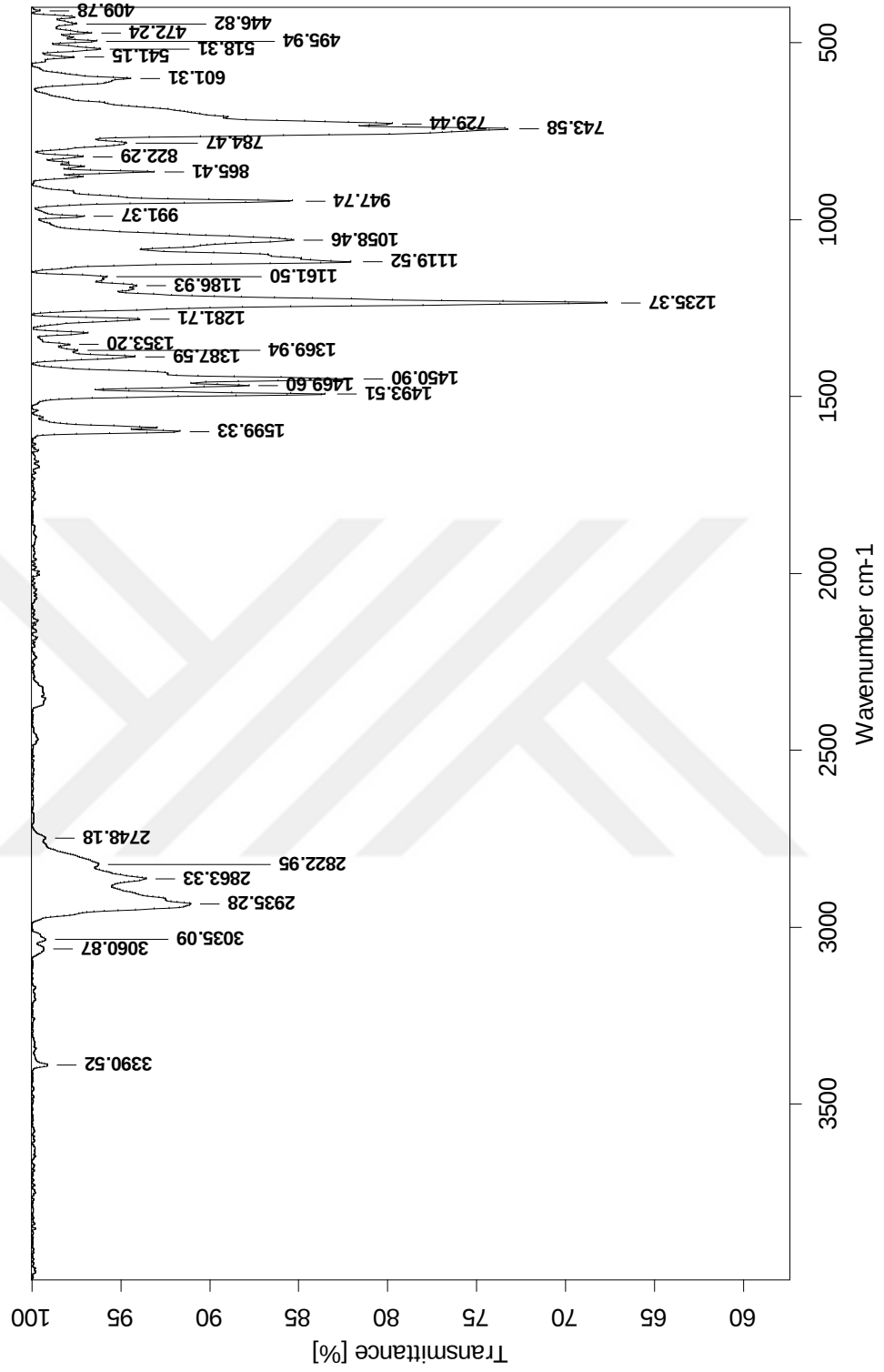
Bileşik 9'un DSC ve TGA Spektrumları



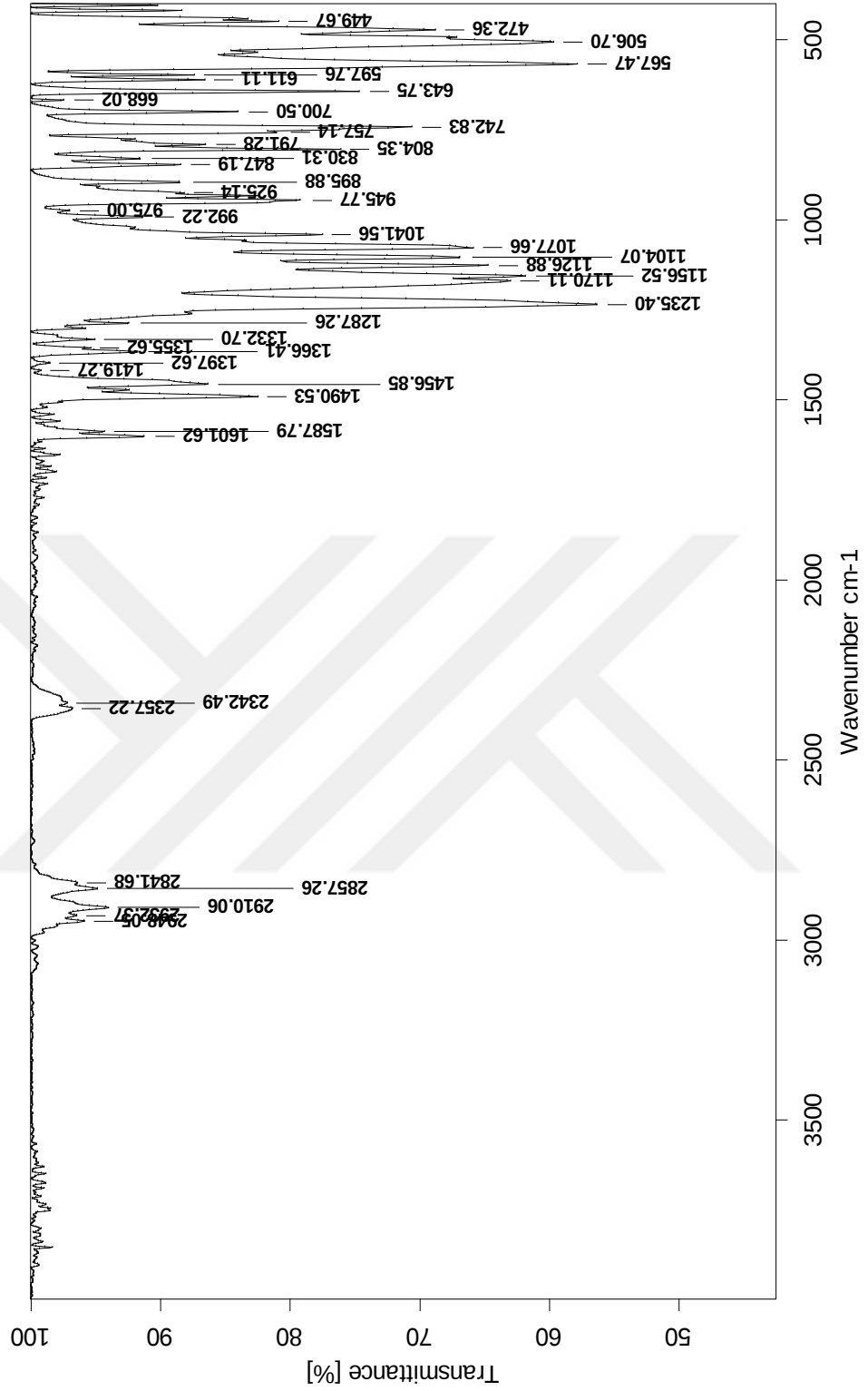
Bileşik 4'ün FTIR Spektrumu



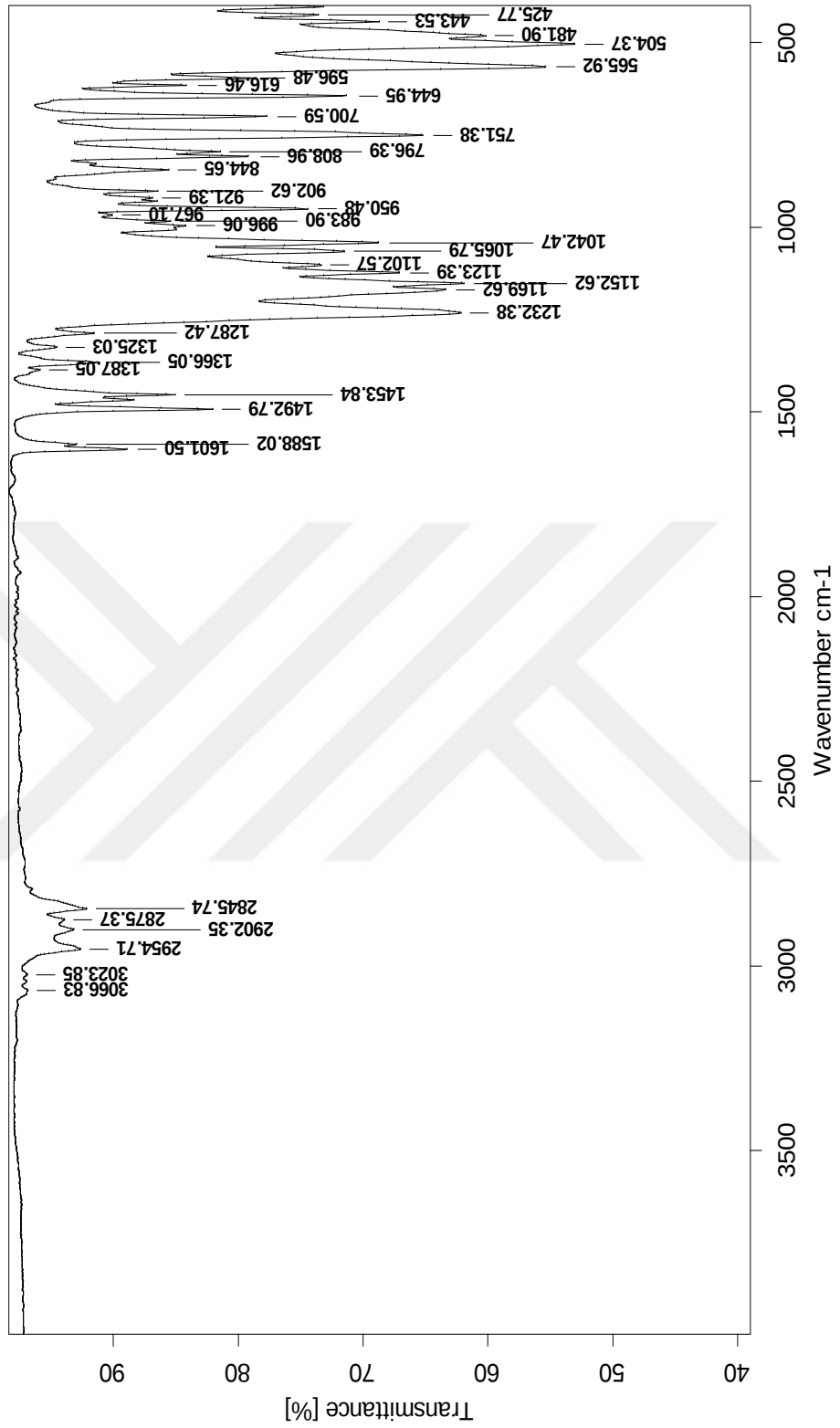
Bileşik 5'in FTIR Spektrumu



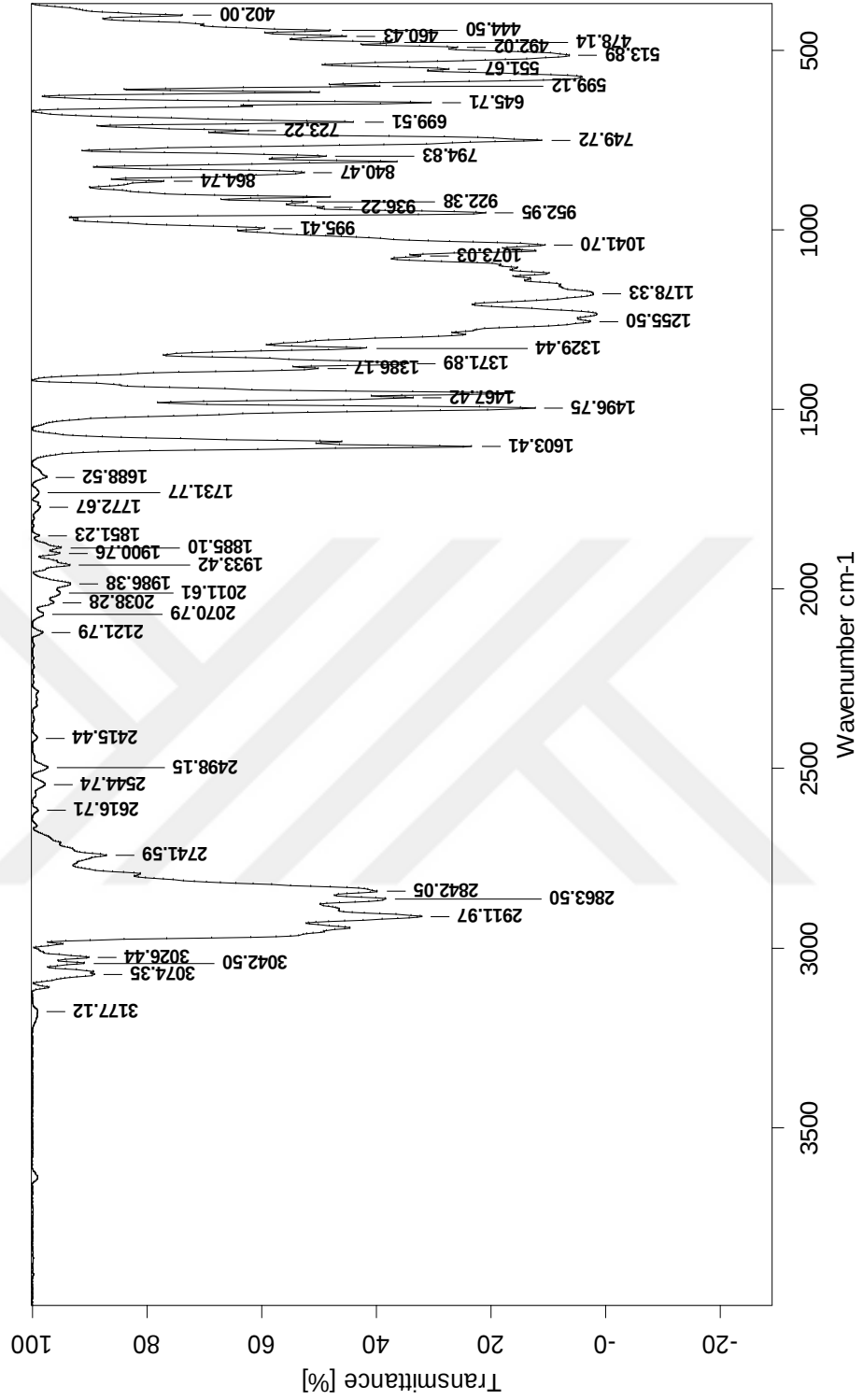
Bileşik 6'nın FTIR Spektrumu



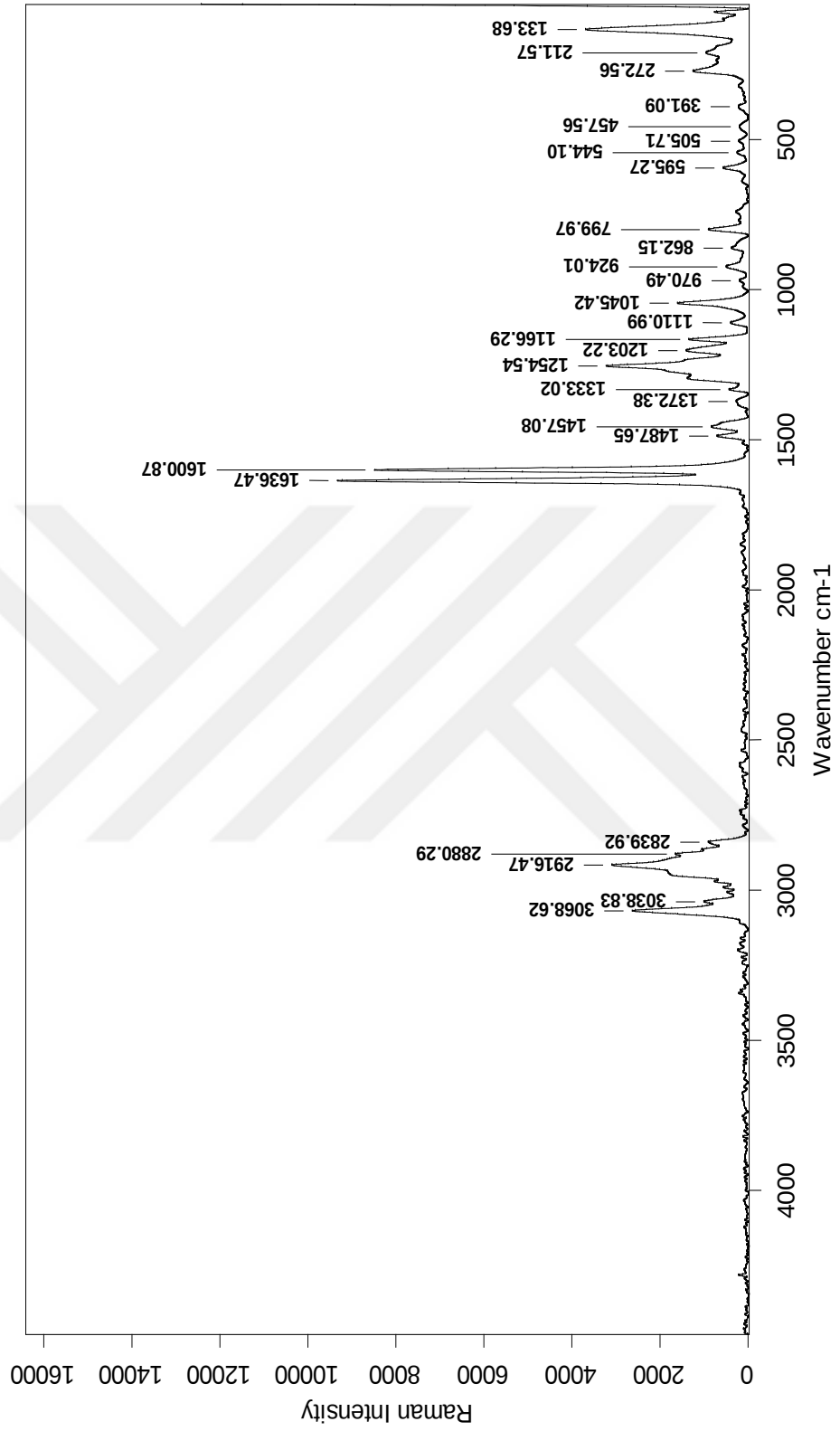
Bileşik 7'nin FTIR Spektrumu



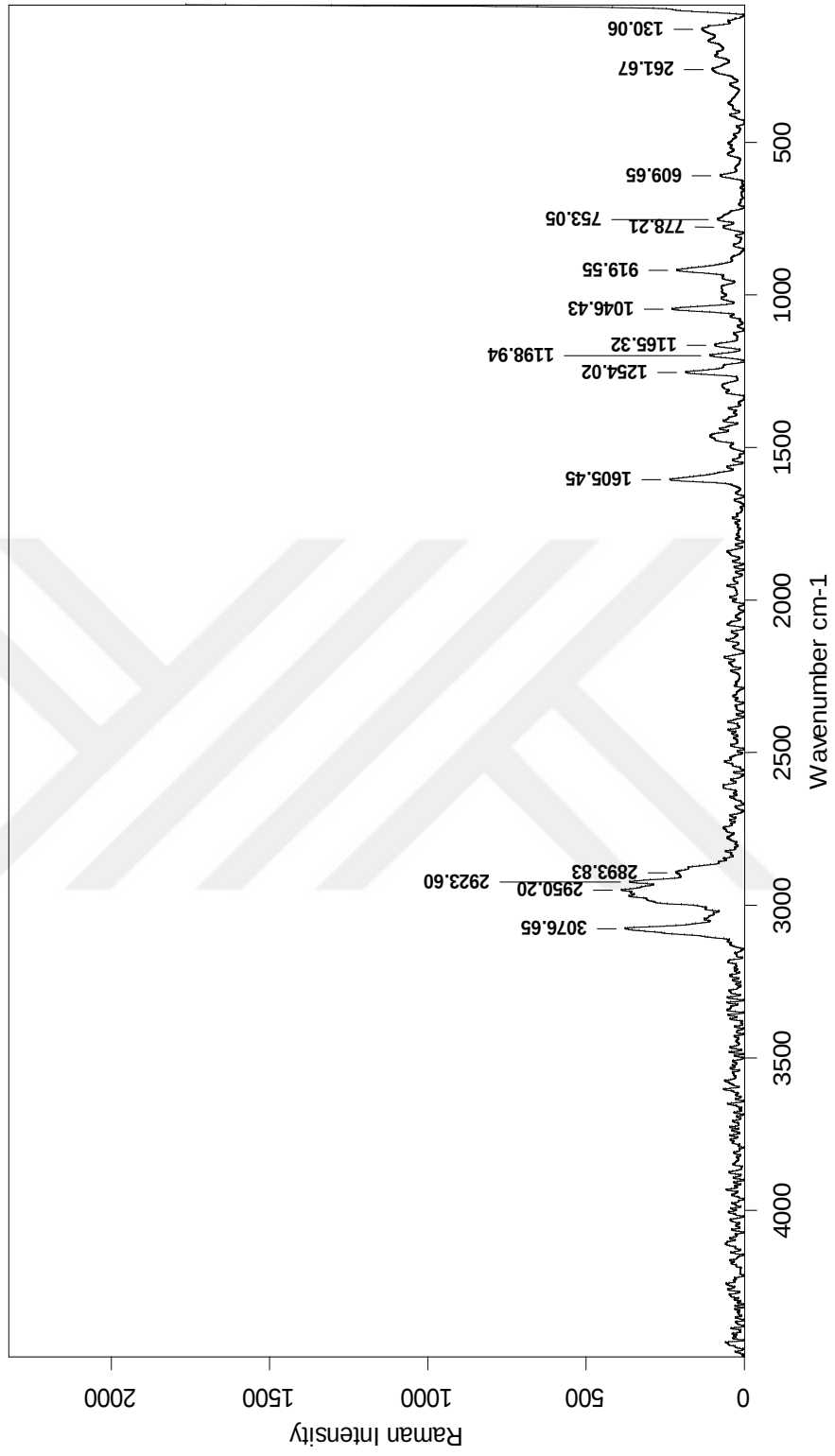
Bileşik 8'in FTIR Spektrumu



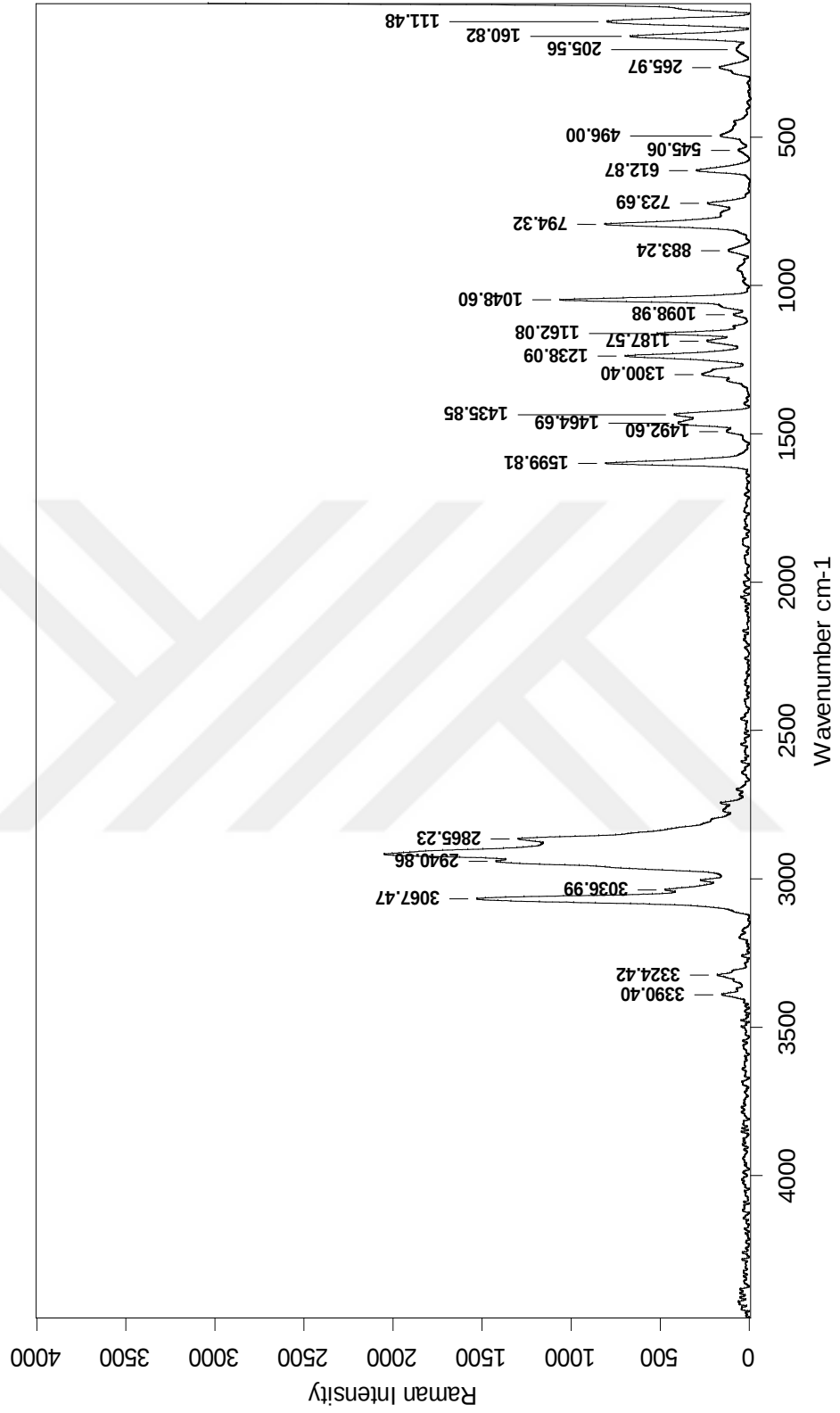
Bileşik 9'un FTIR Spektrumu



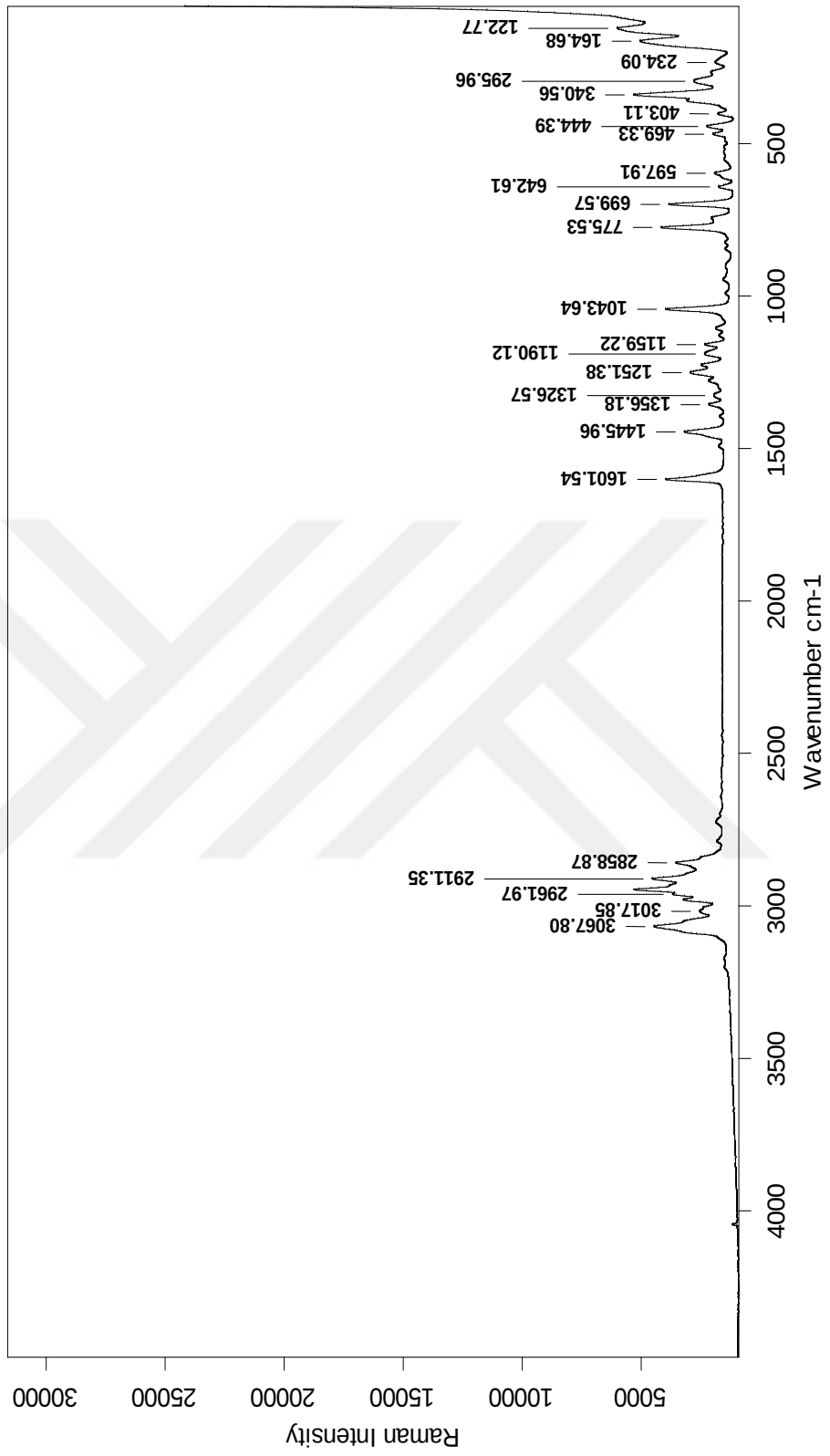
Bileşik 4'ün Raman Spektrumu



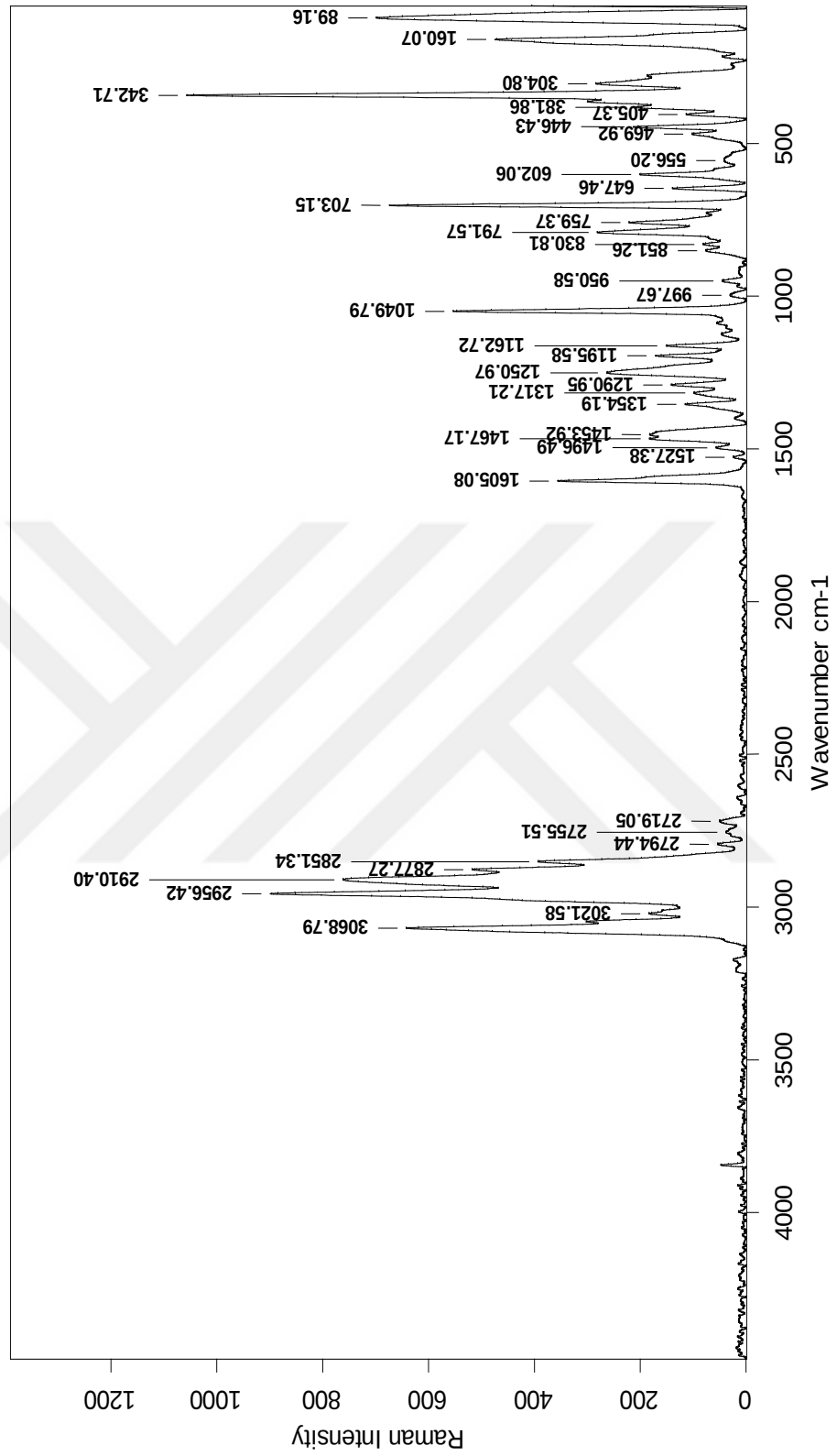
Bileşik 5'in Raman Spektrumu



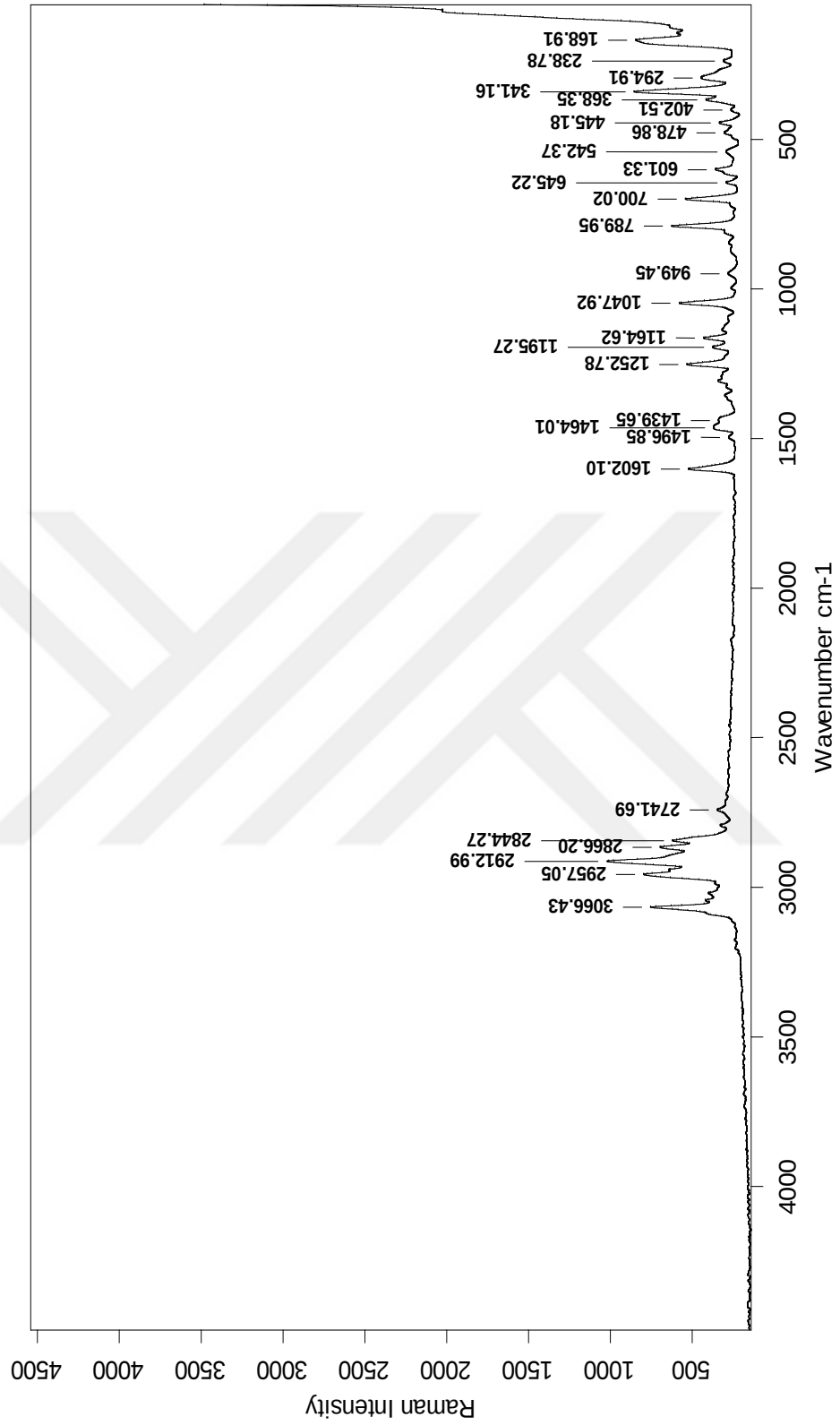
Bileşik 6'nın Raman Spektrumu



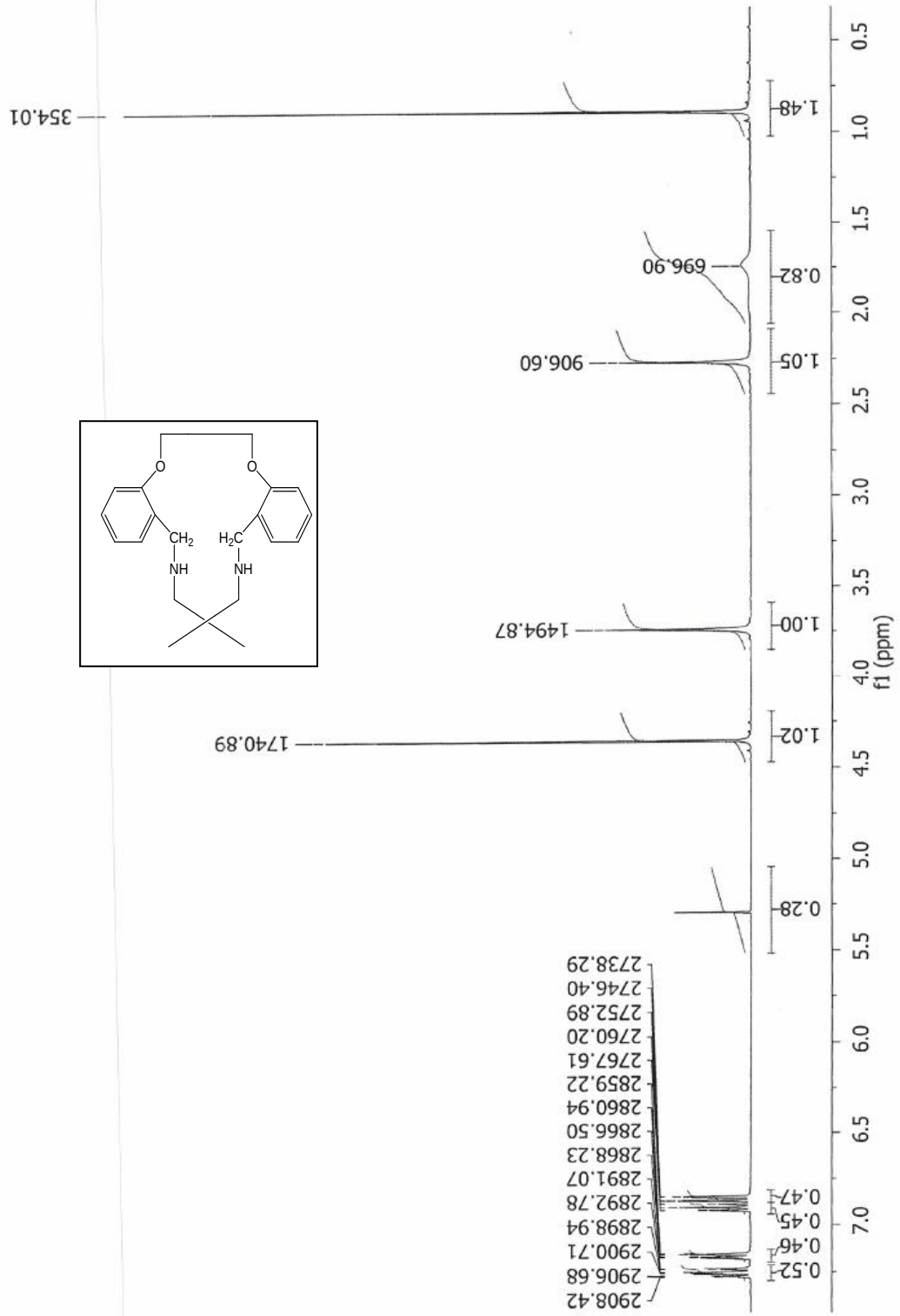
Bileşik 7'nin Raman Spektrumu



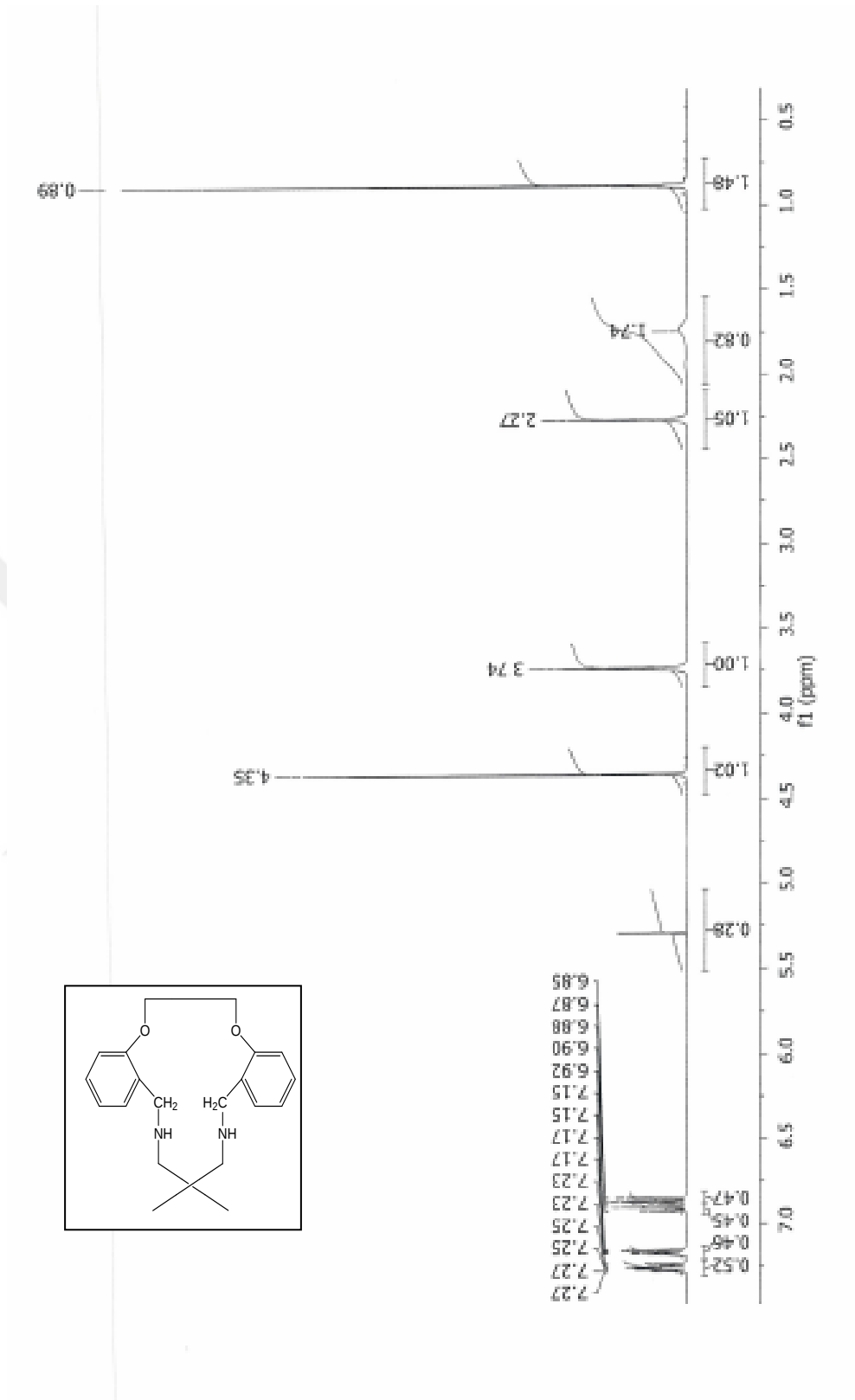
Bileşik 8'in Raman Spektrumu



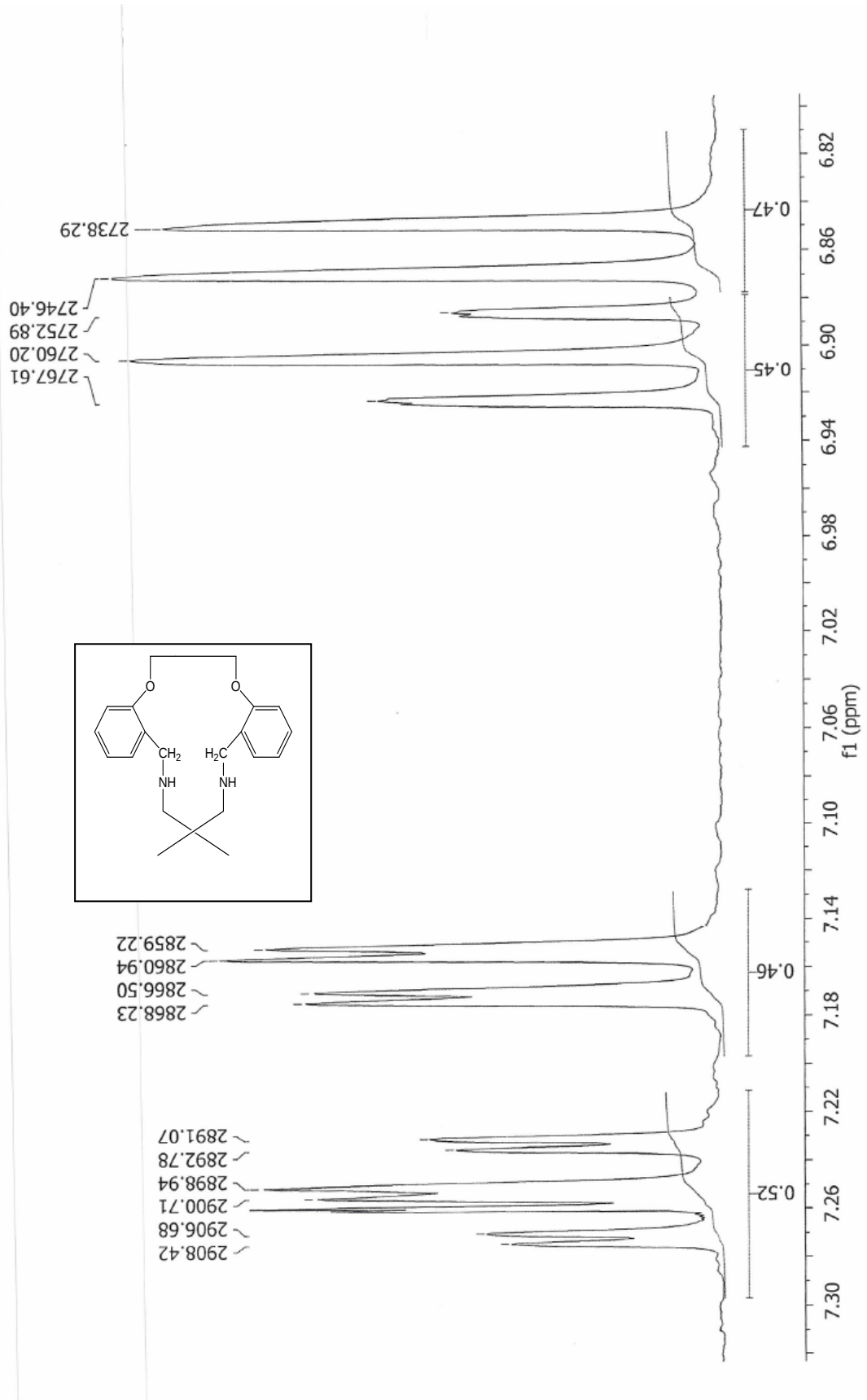
Bileşik 9'un Raman Spektrumu



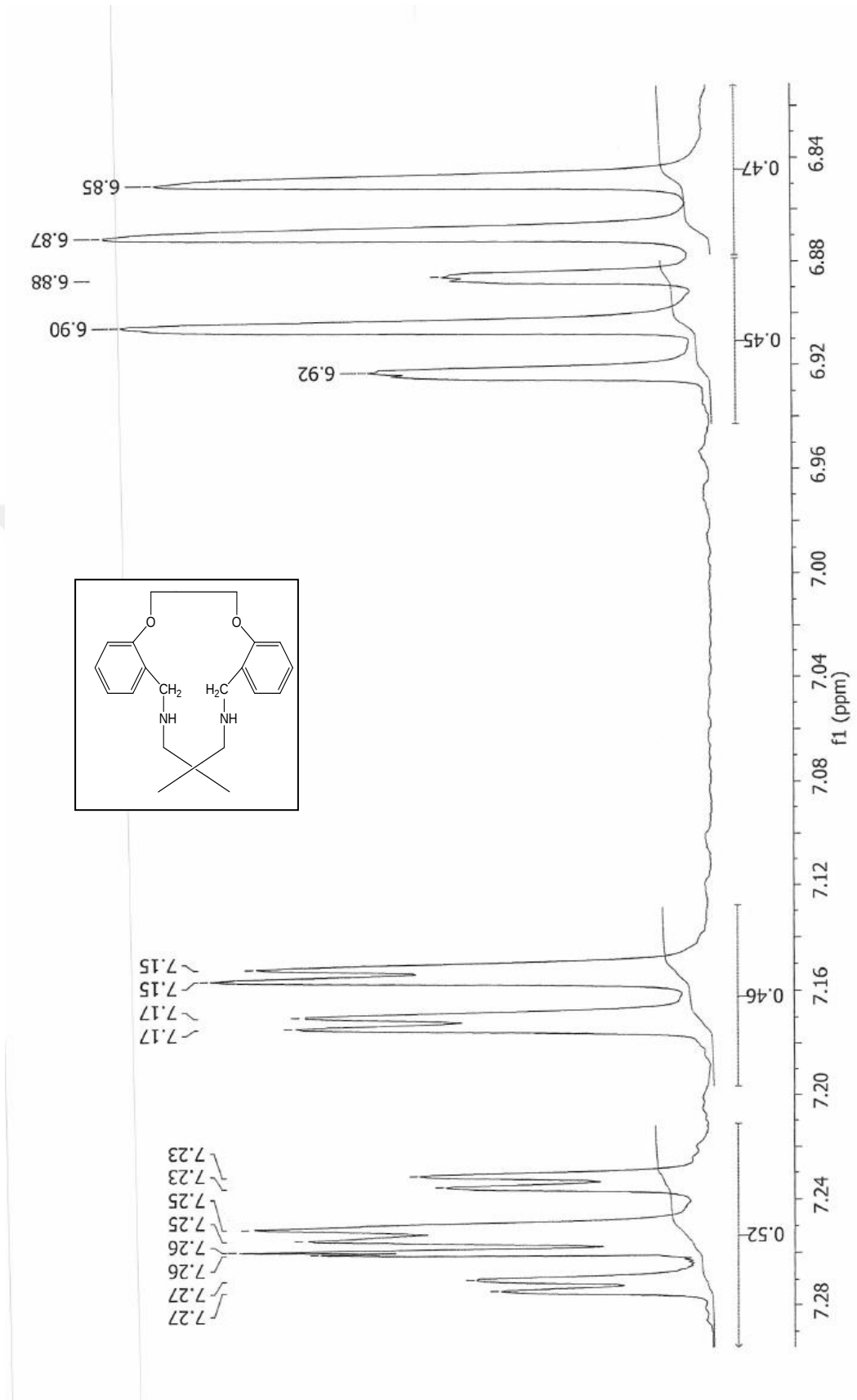
Bileşik 4'ün ¹H-NMR Spektrumu



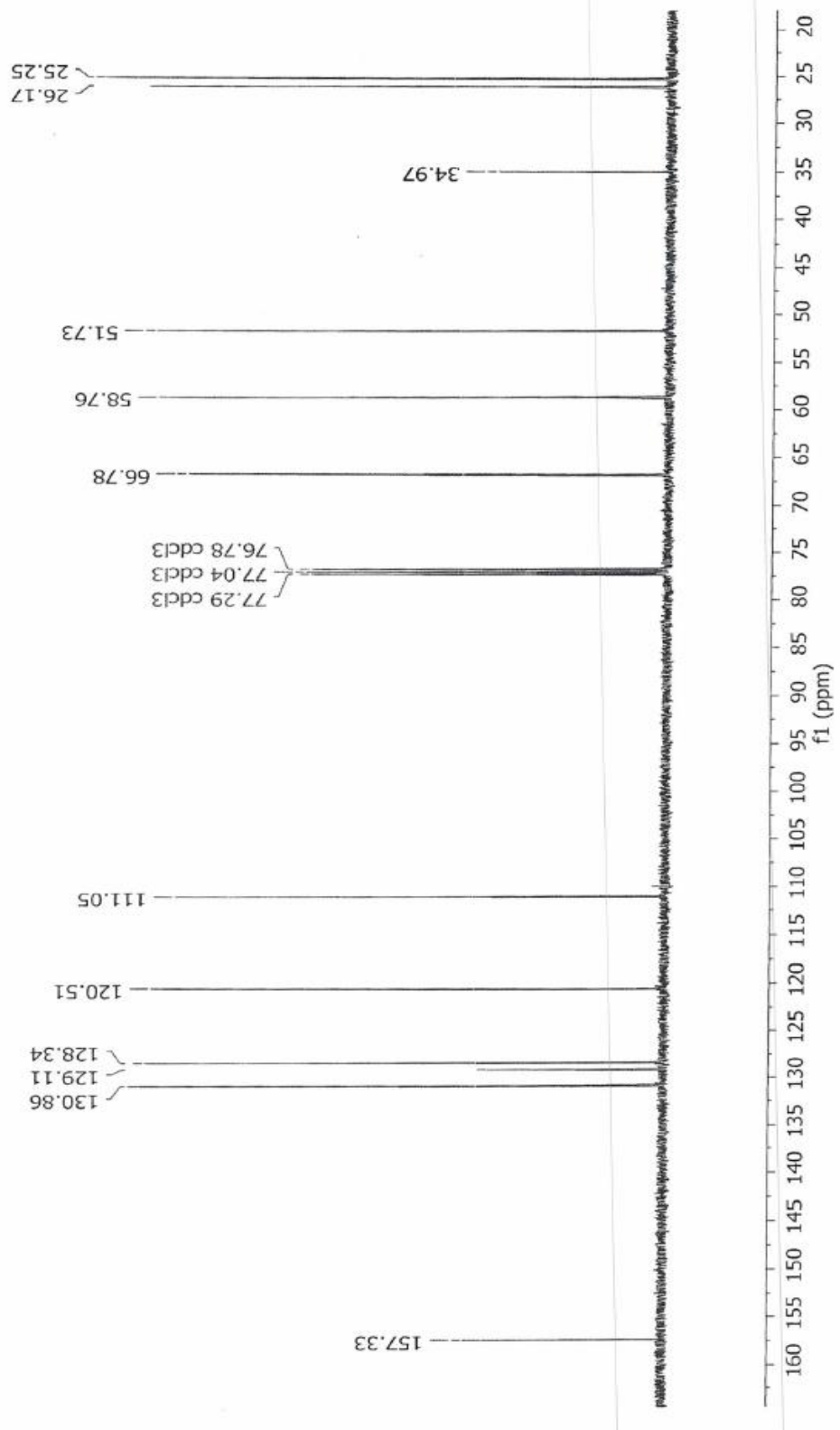
Bileşik 4'ün ^1H -NMR Spektrumu



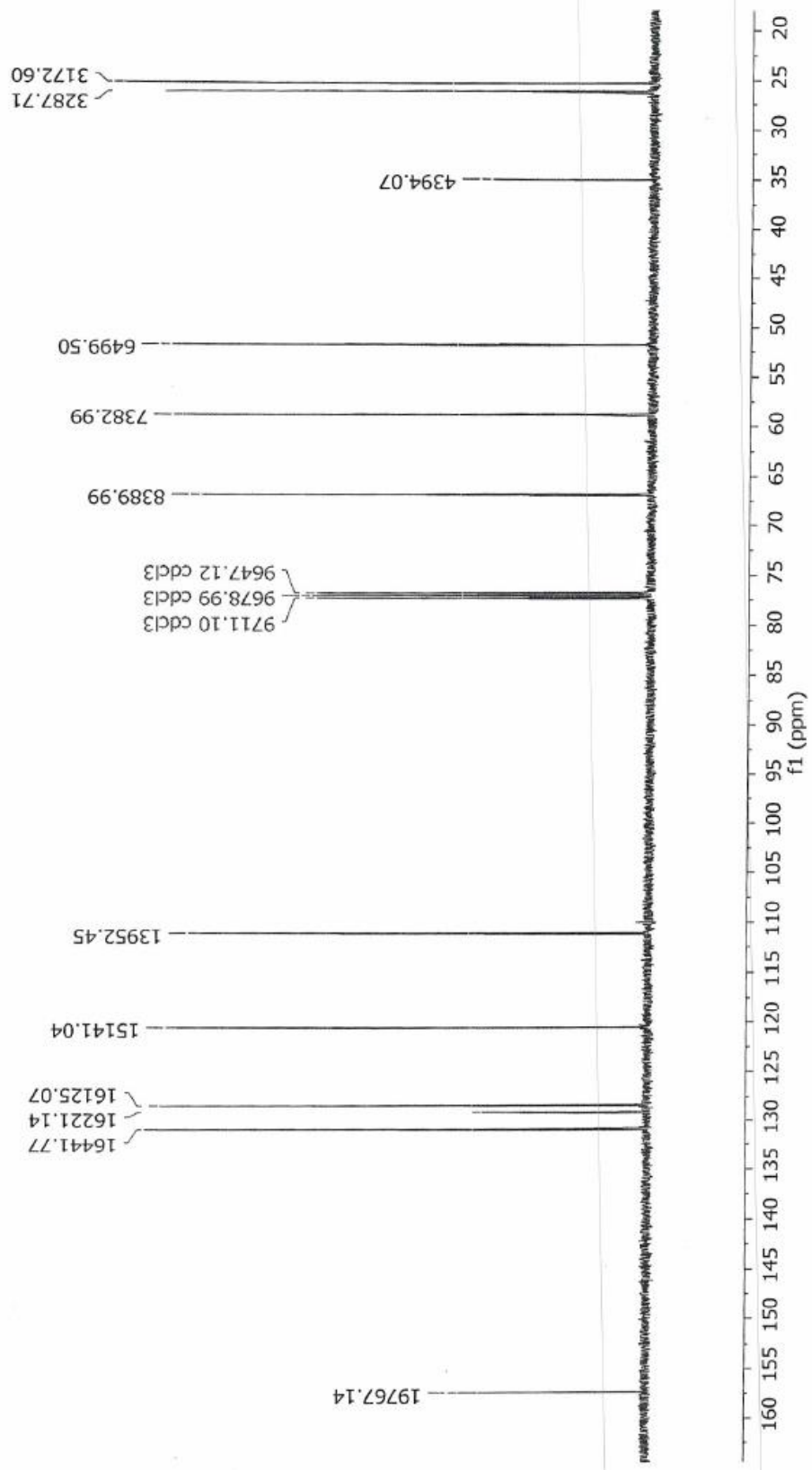
Bileşik 4'ün ¹H-NMR Spektrumu



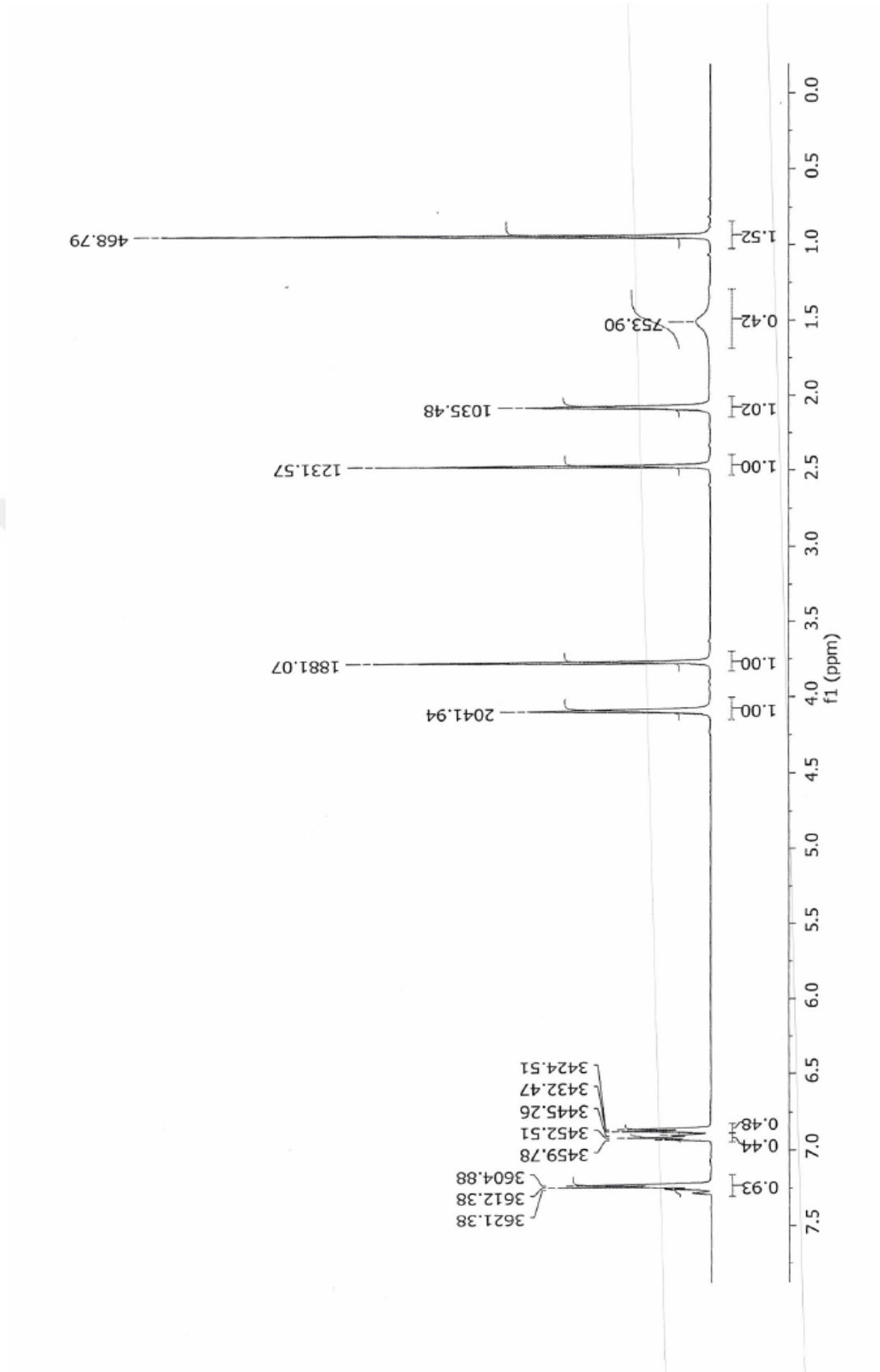
Bileşik **4**'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



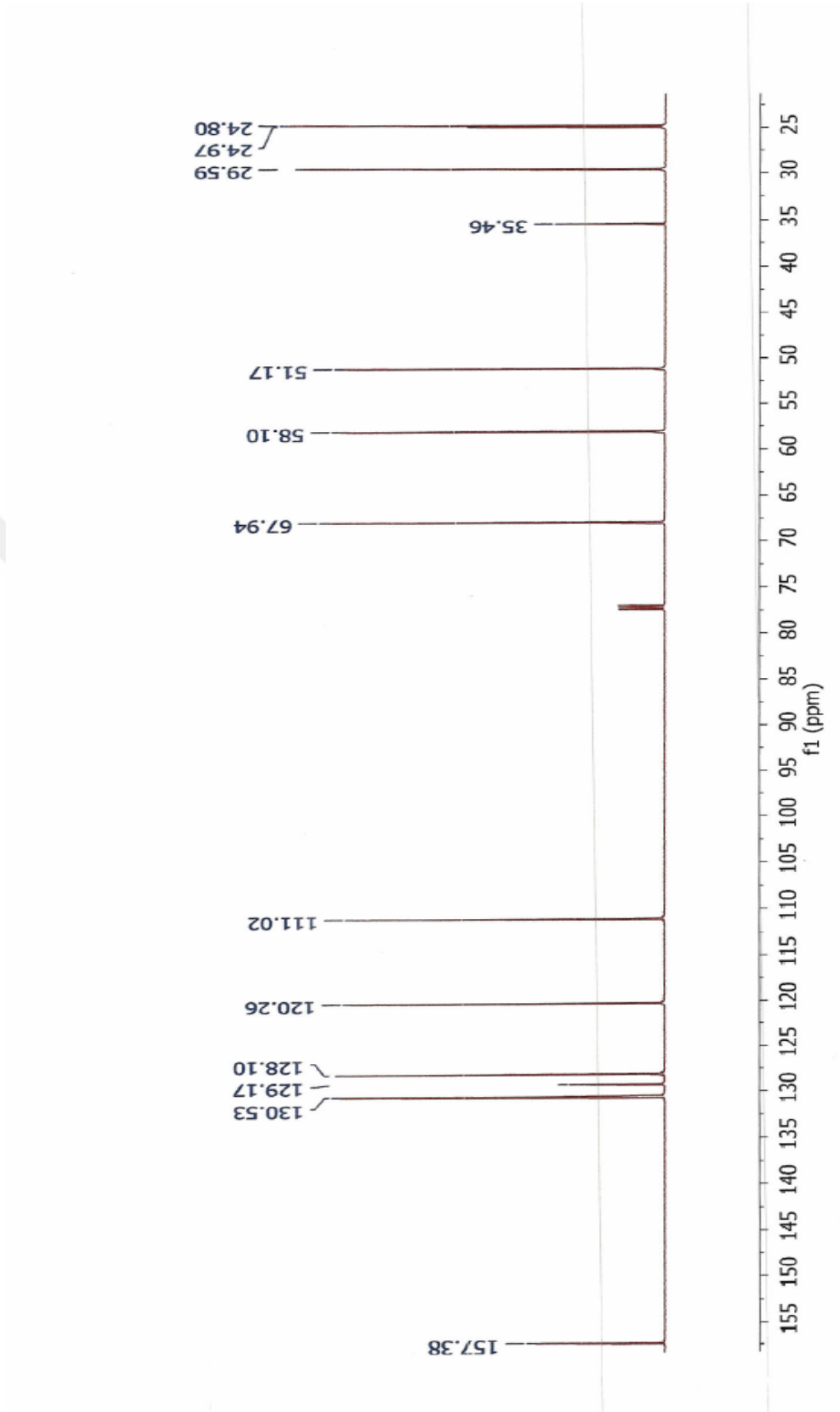
Bileşik 5'in ^{13}C -NMR Spektrumu



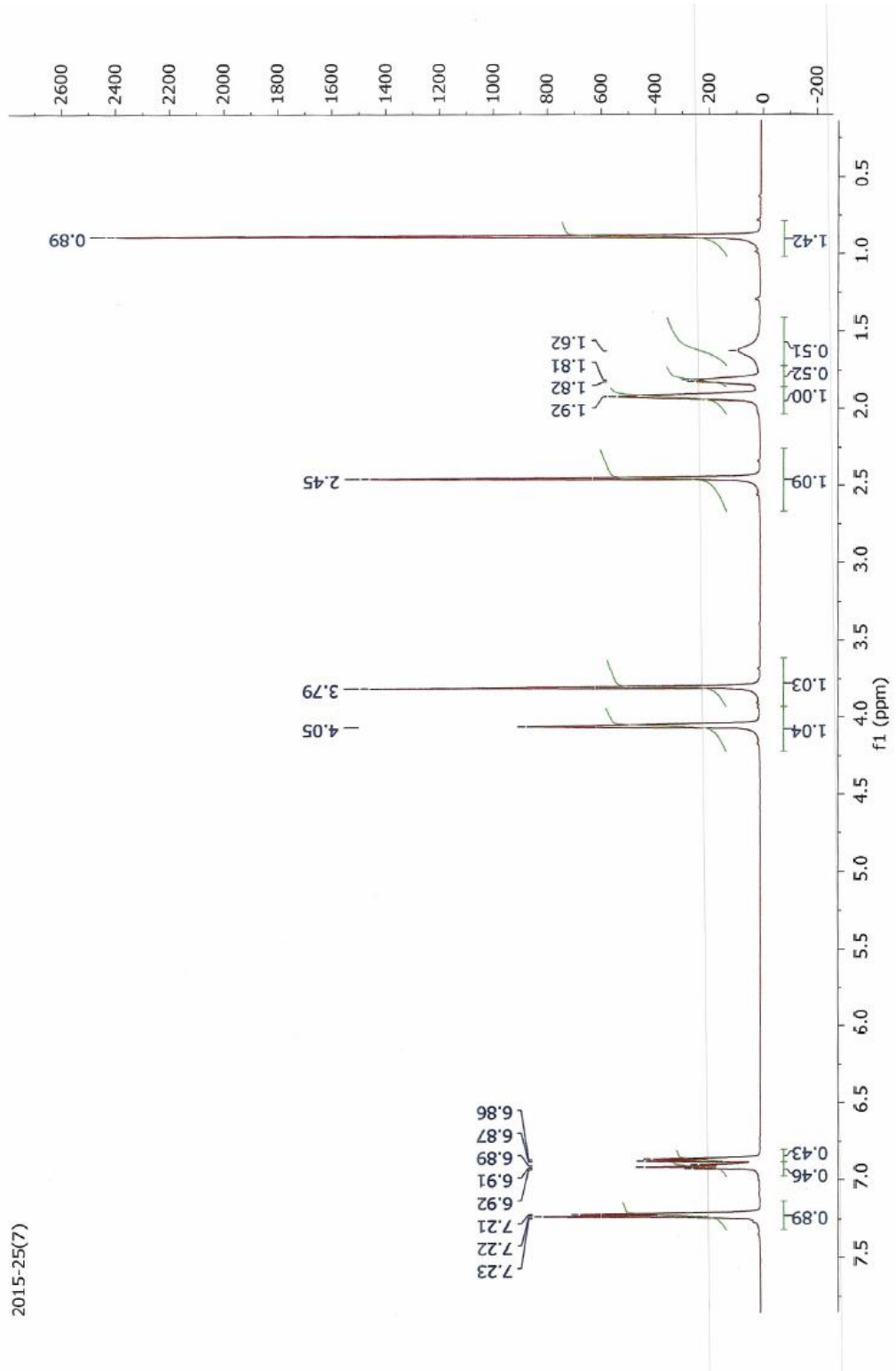
Bileşik 5'in ^{13}C -NMR Spektrumu



Bileşik 5'in ^1H -NMR Spektrumu

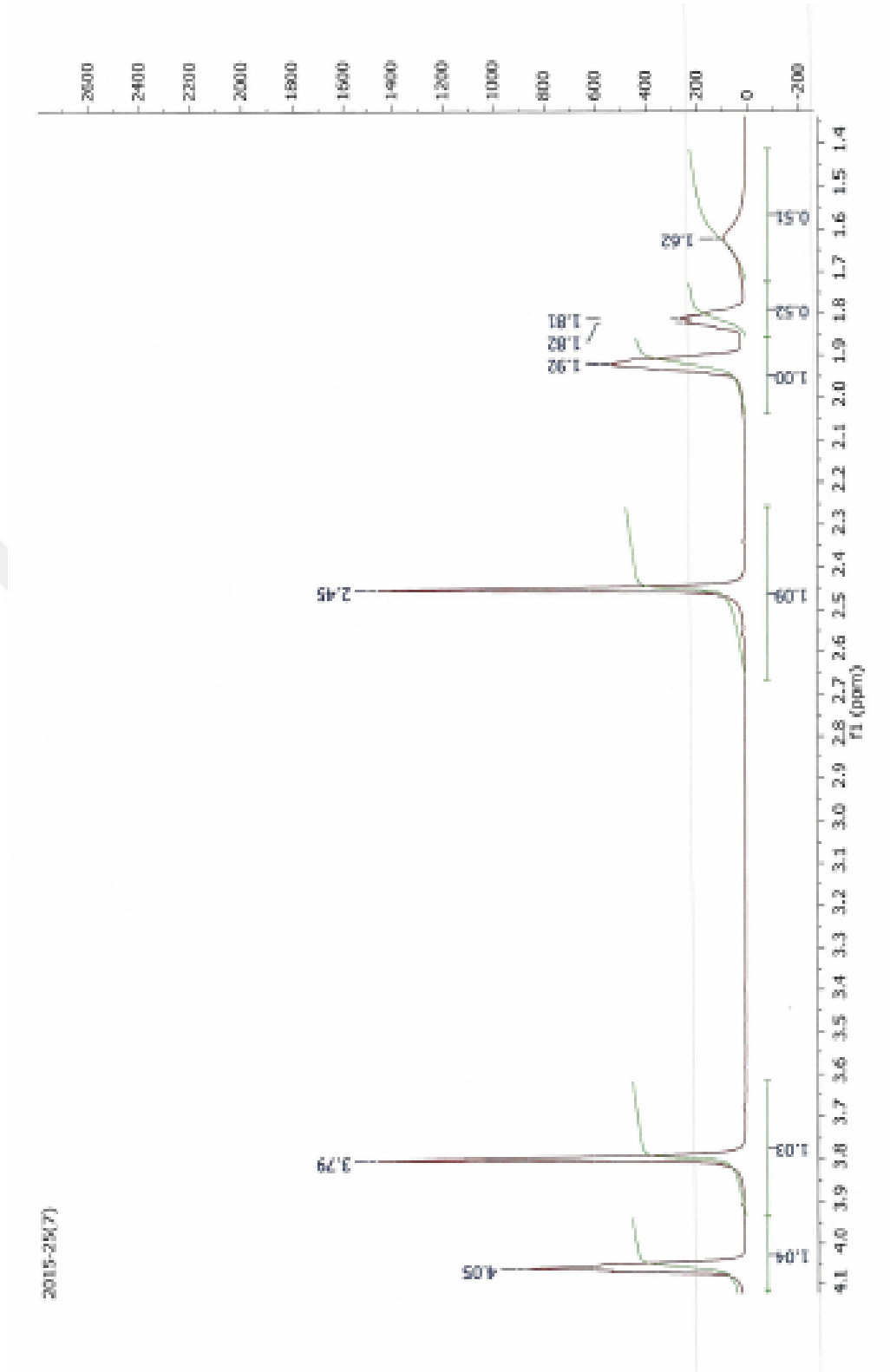


Bileşik **6'**'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

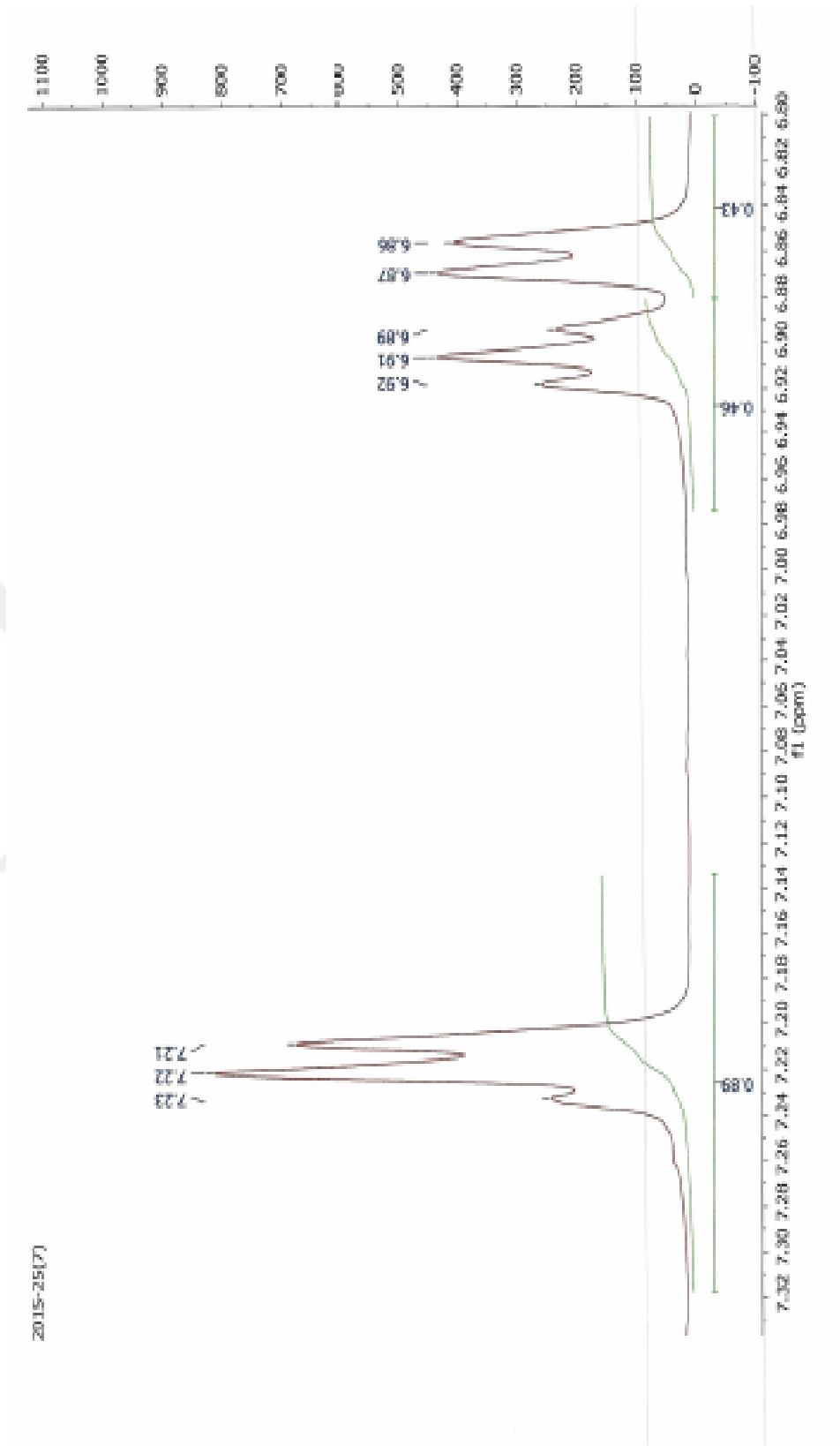


2015-25(7)

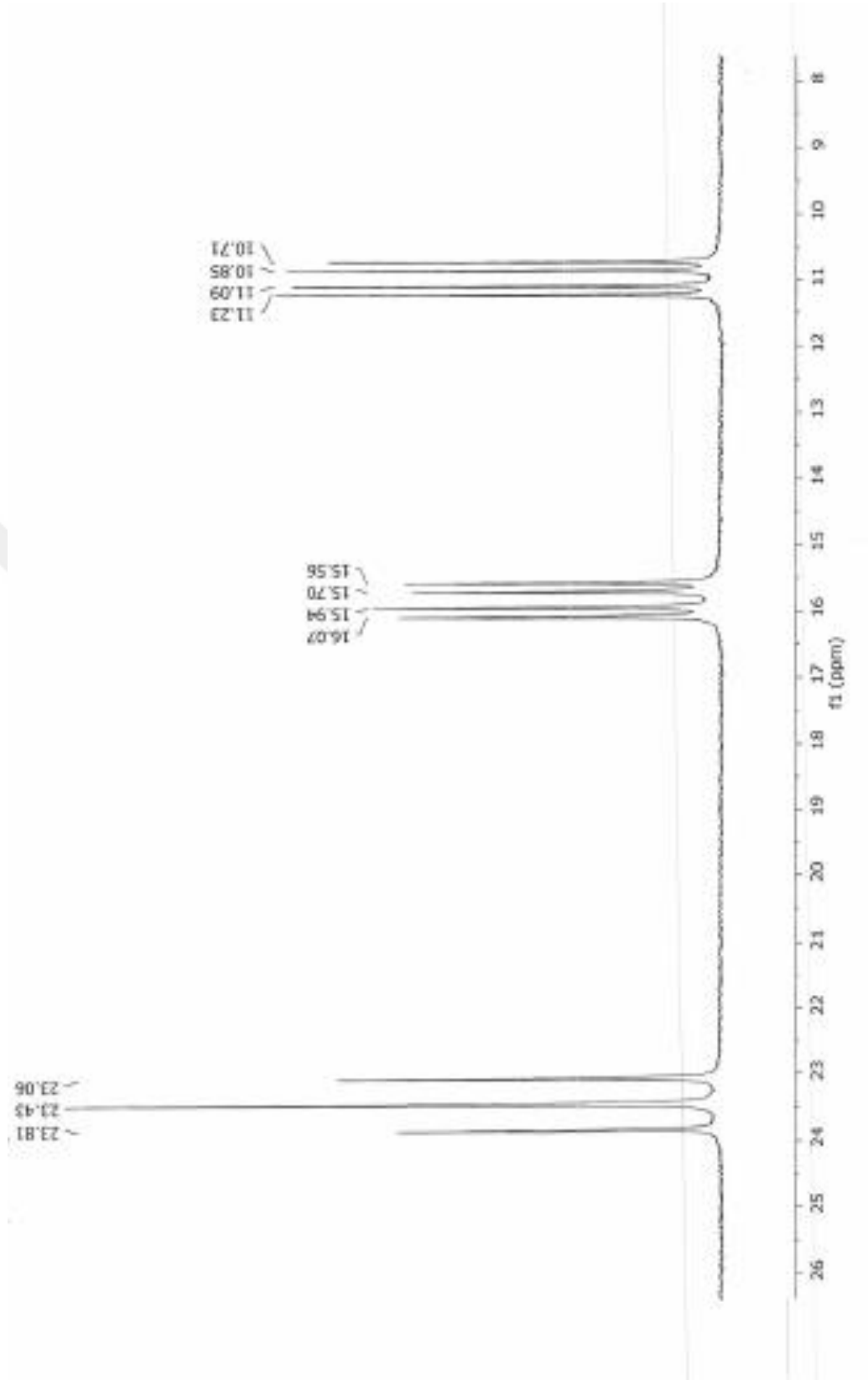
Bileşik 6'nın ^1H -NMR Spektrumu



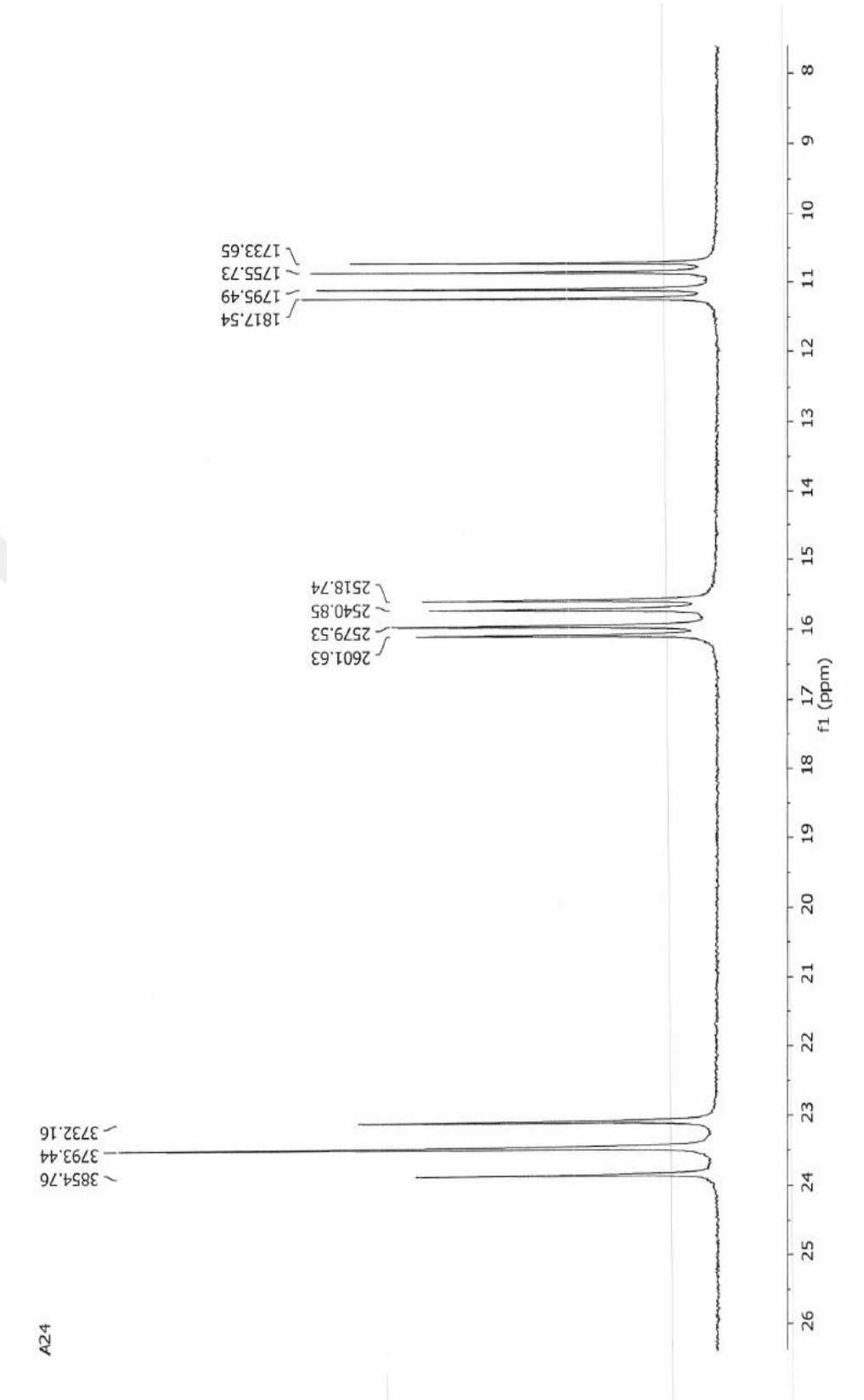
Bileşik 6'nın ^1H -NMR Spektrumu



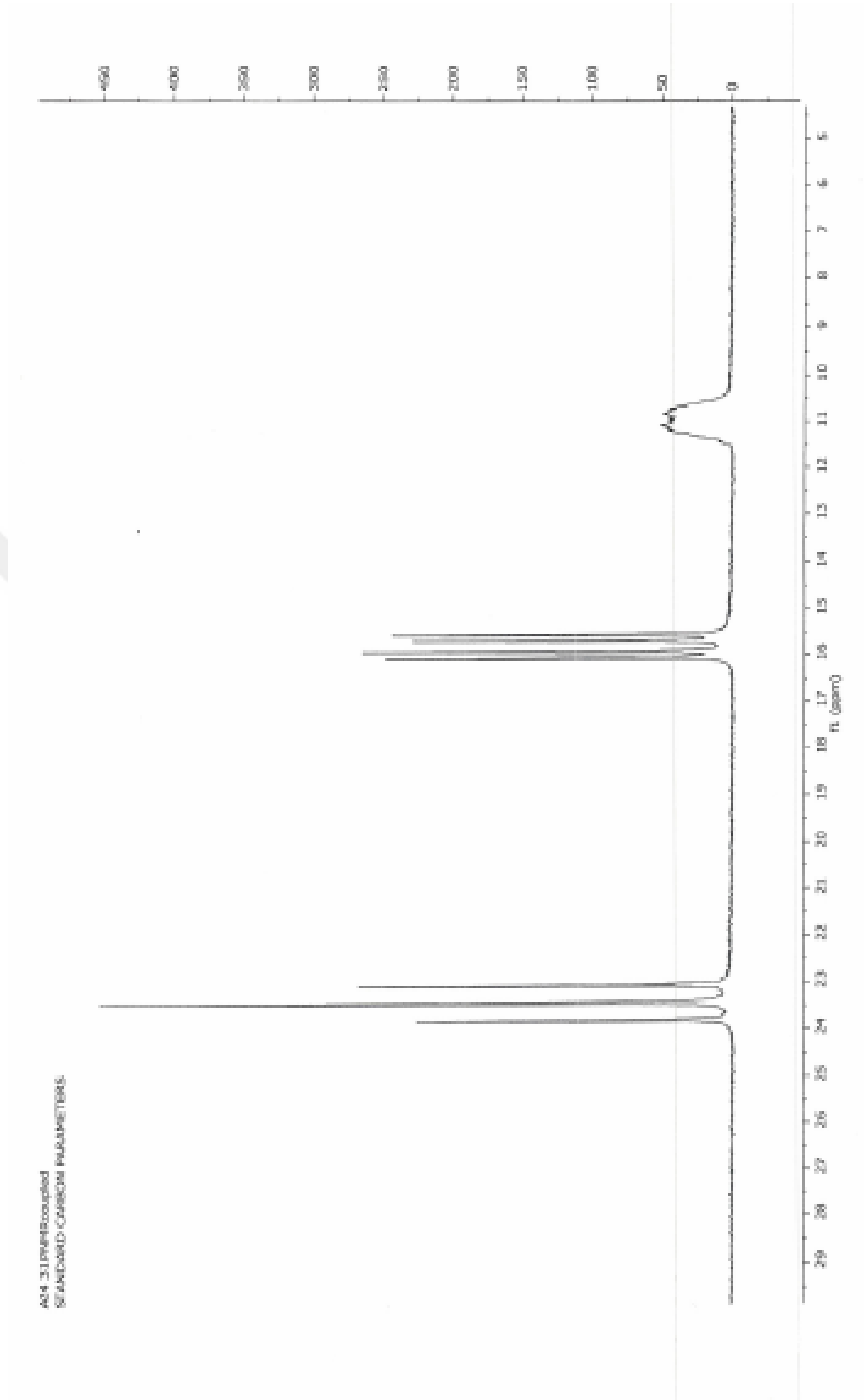
Bileşik 6'nın ^1H -NMR Spektrumu



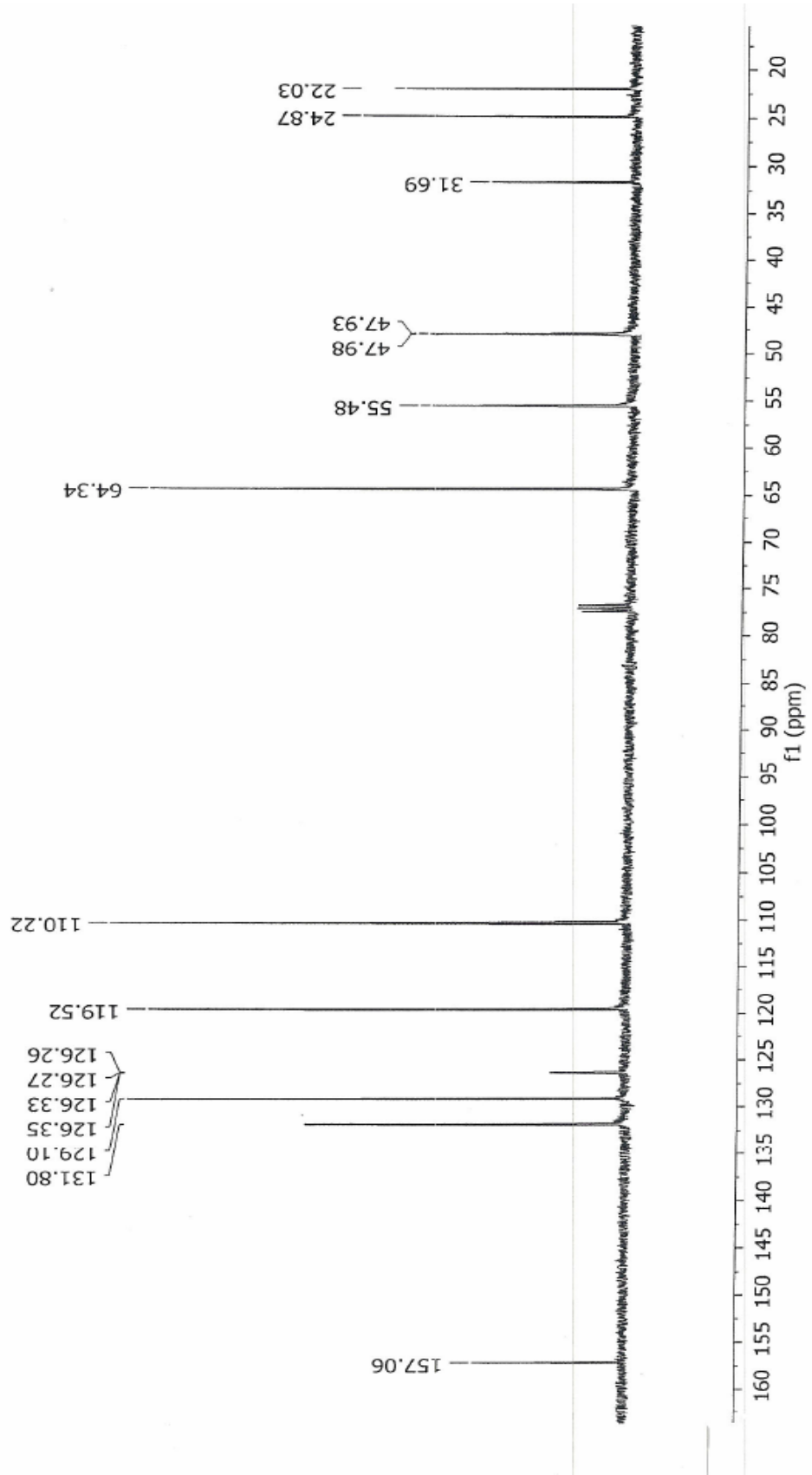
Bileşik 7'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



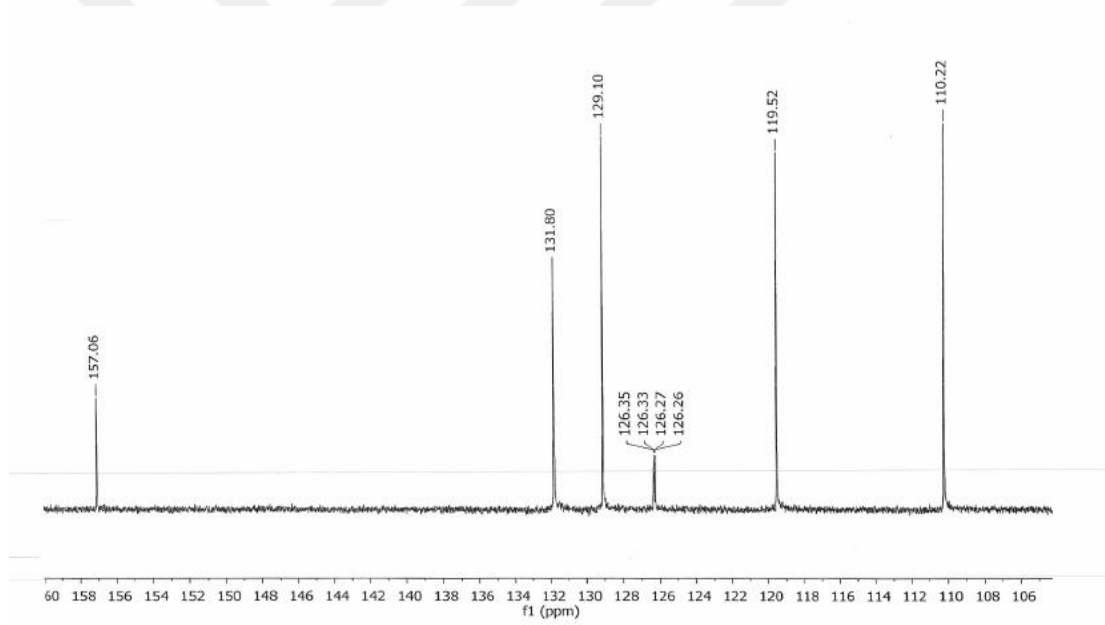
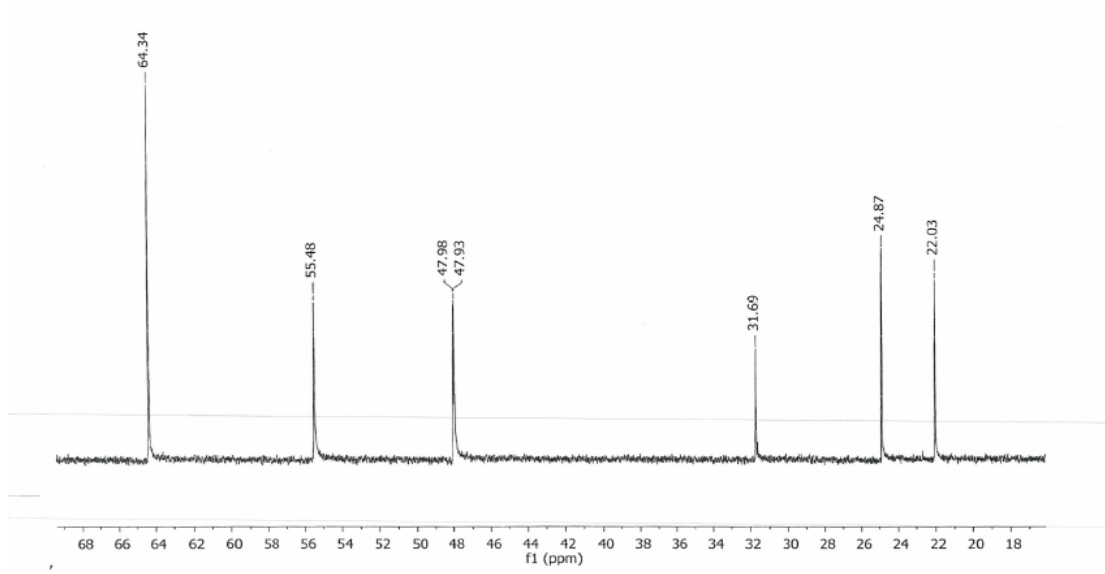
Bileşik 7'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



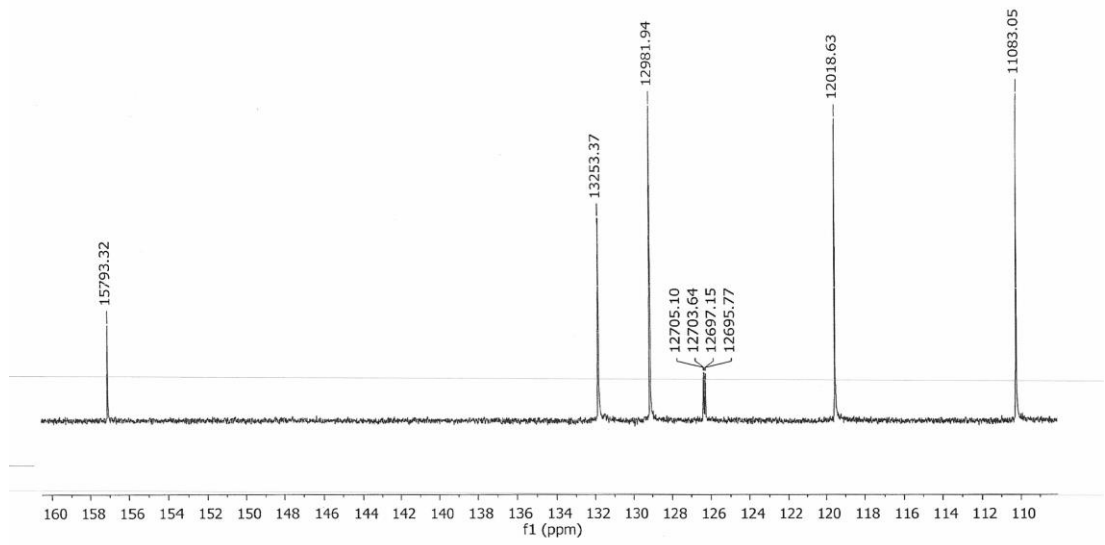
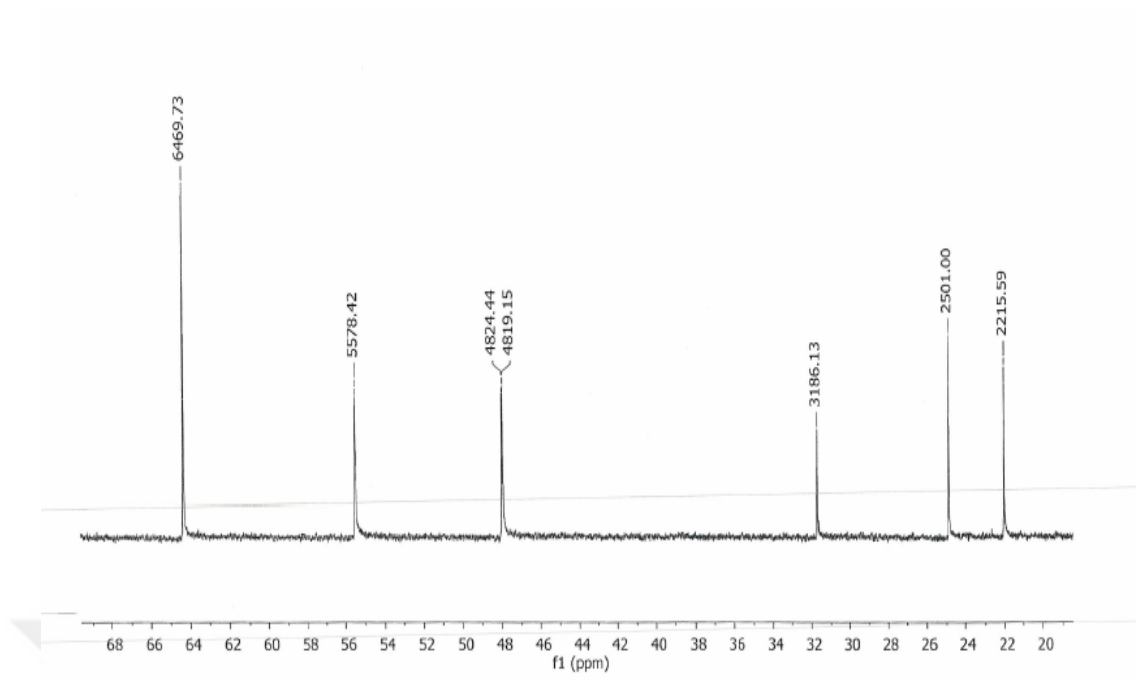
Bileşik 7'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



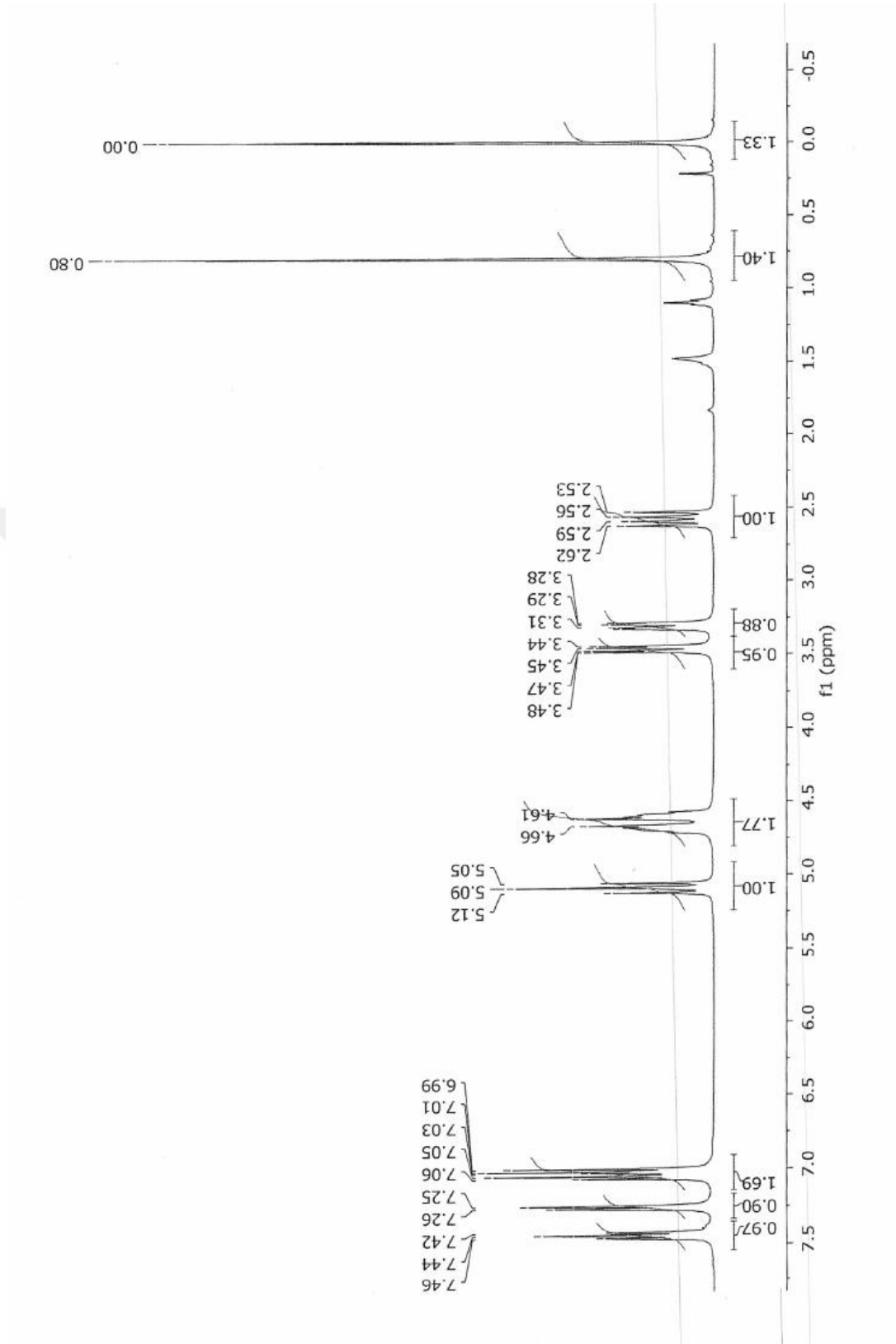
Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



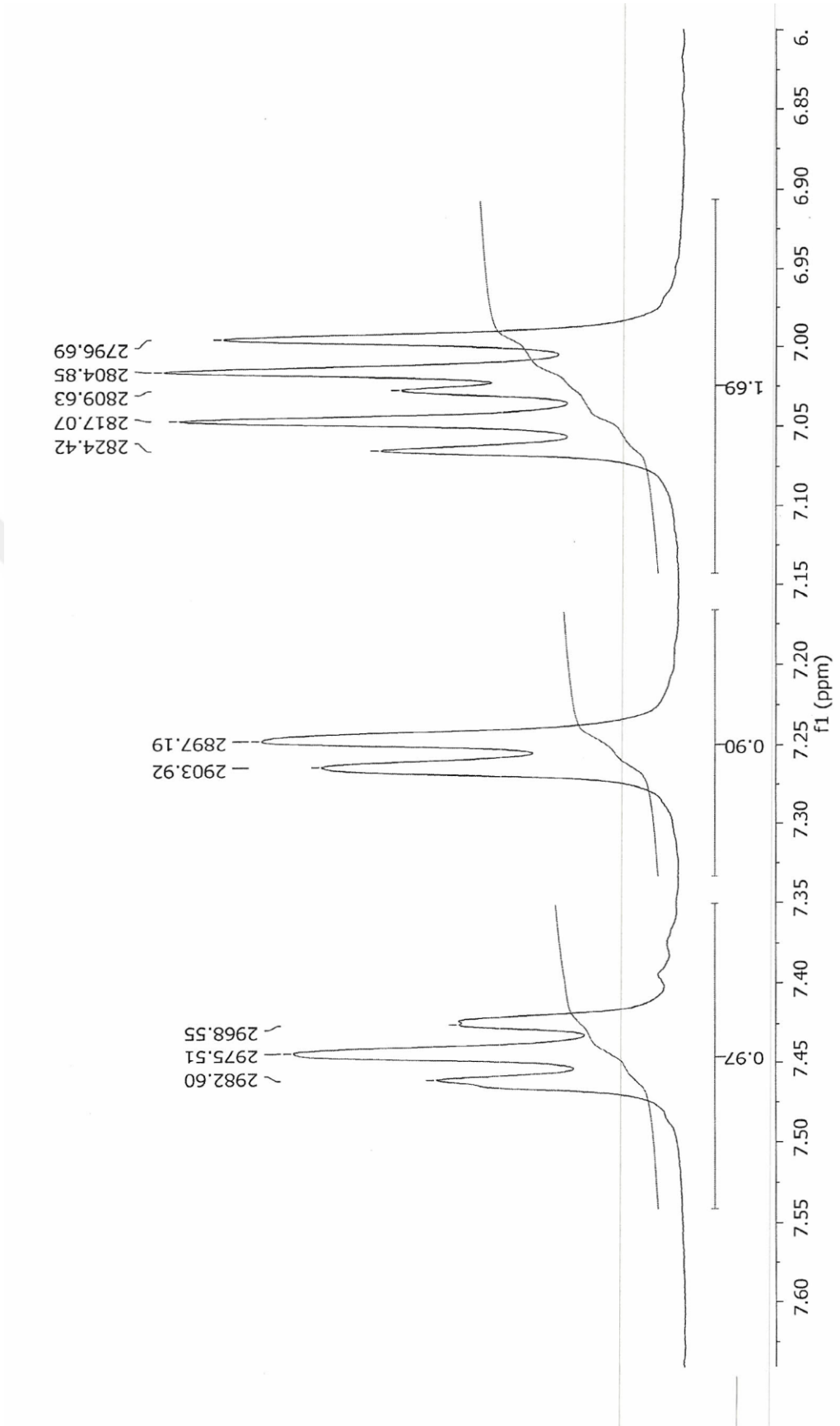
Bileşik 7'nin ¹³C-NMR Spektrumu



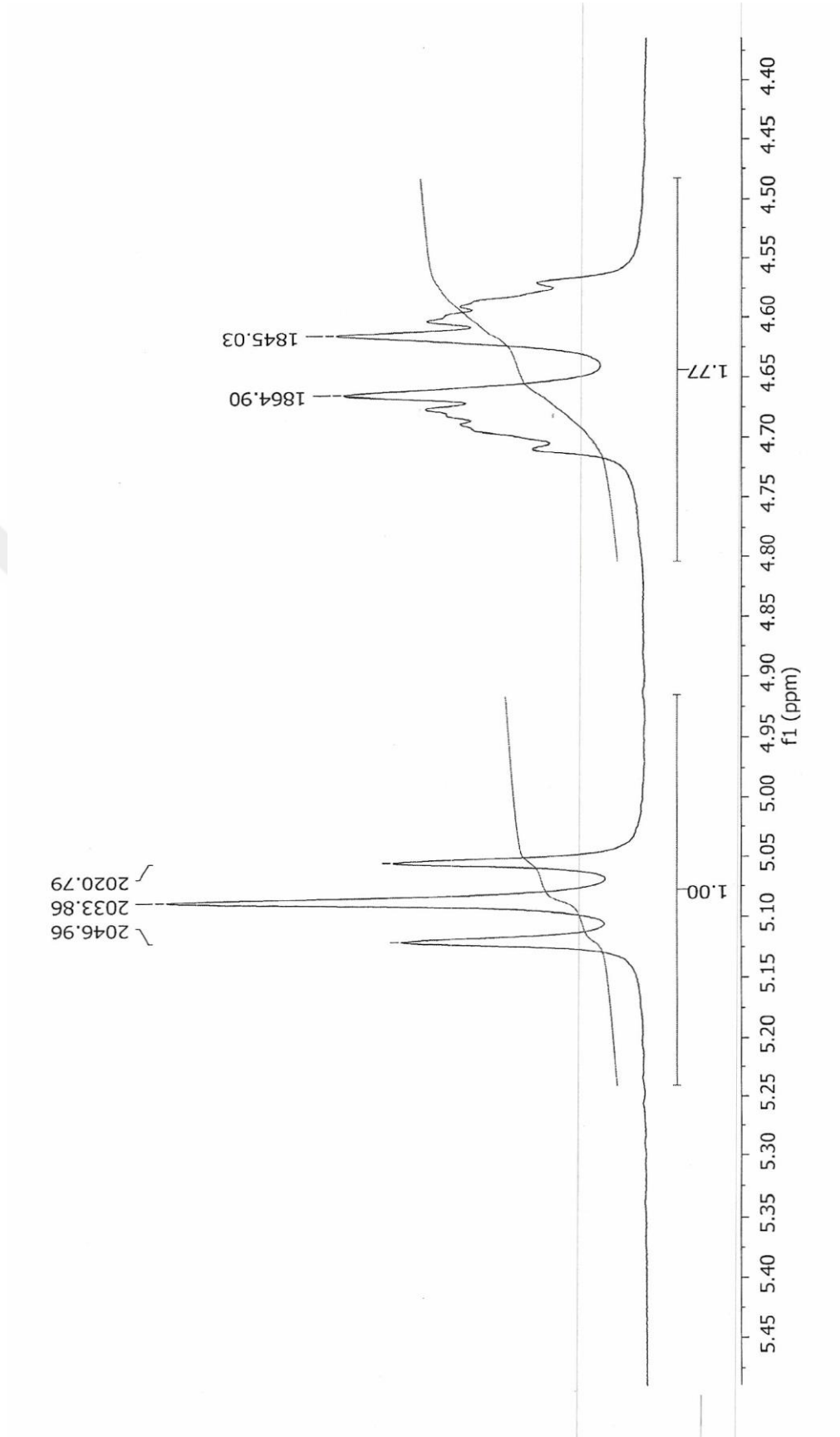
Bileşik 7'nin ¹³C-NMR Spektrumu



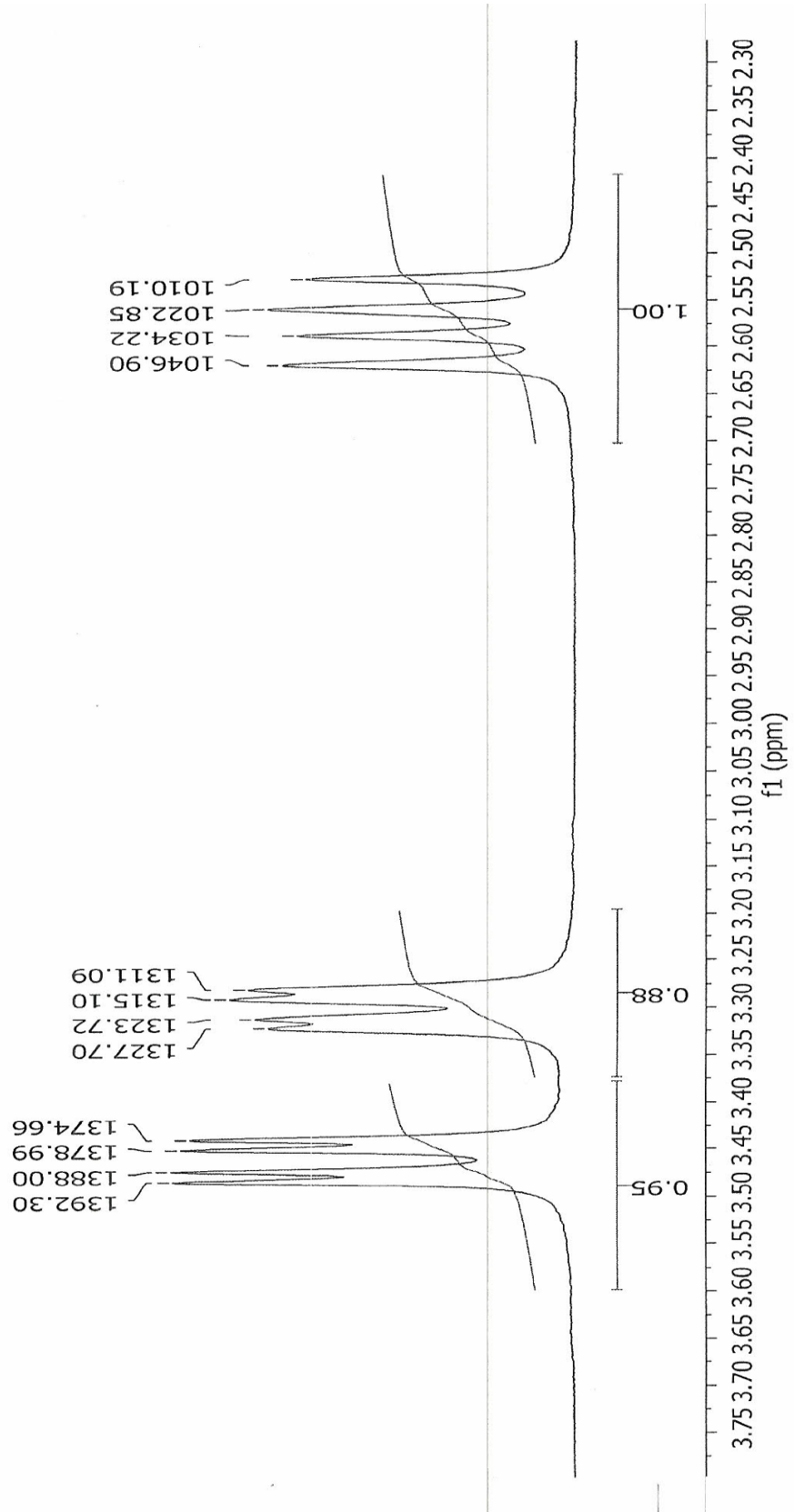
Bileşik 7'nin ^1H -NMR Spektrumu



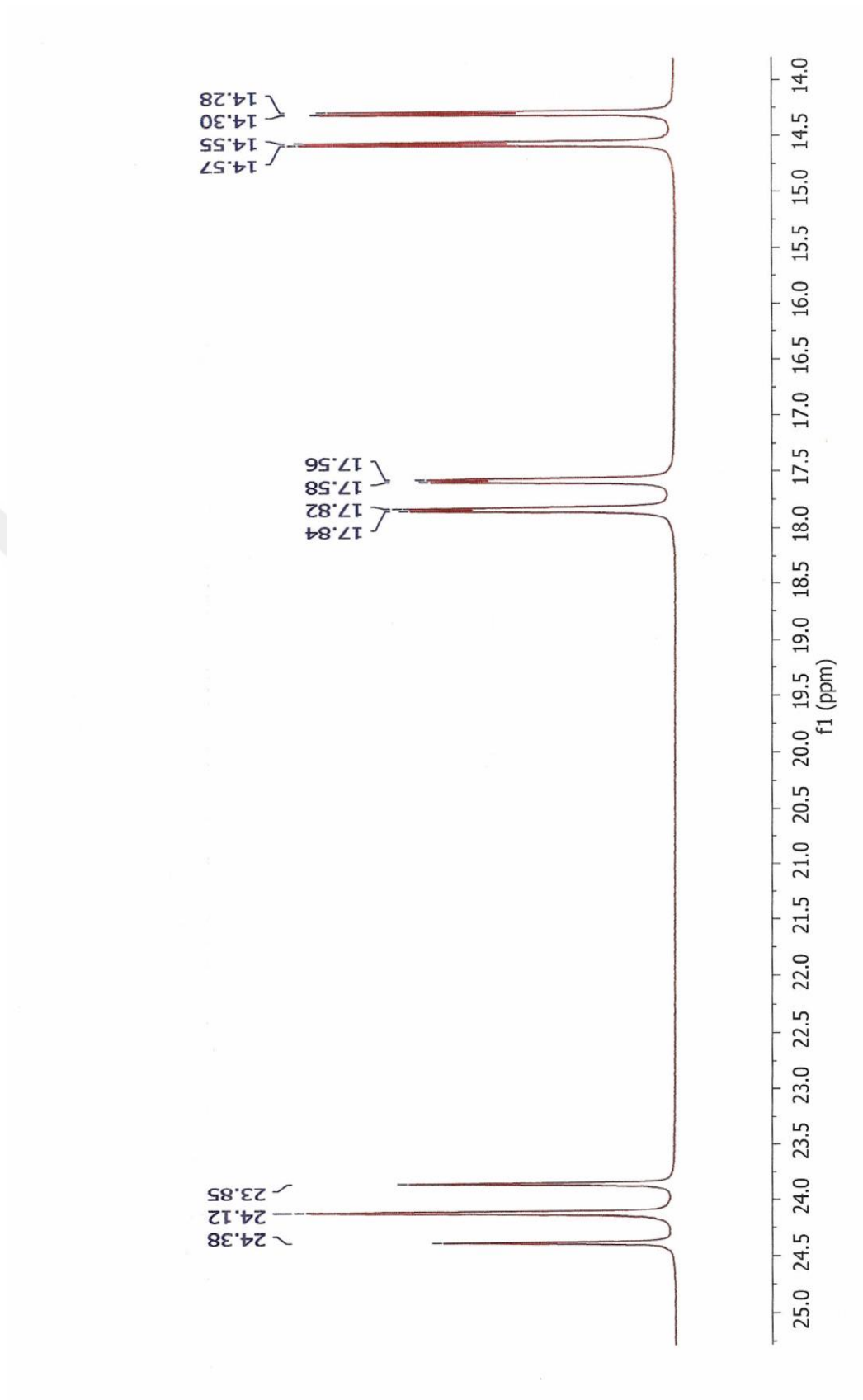
Bileşik 7'nin ^1H -NMR Spektrumu



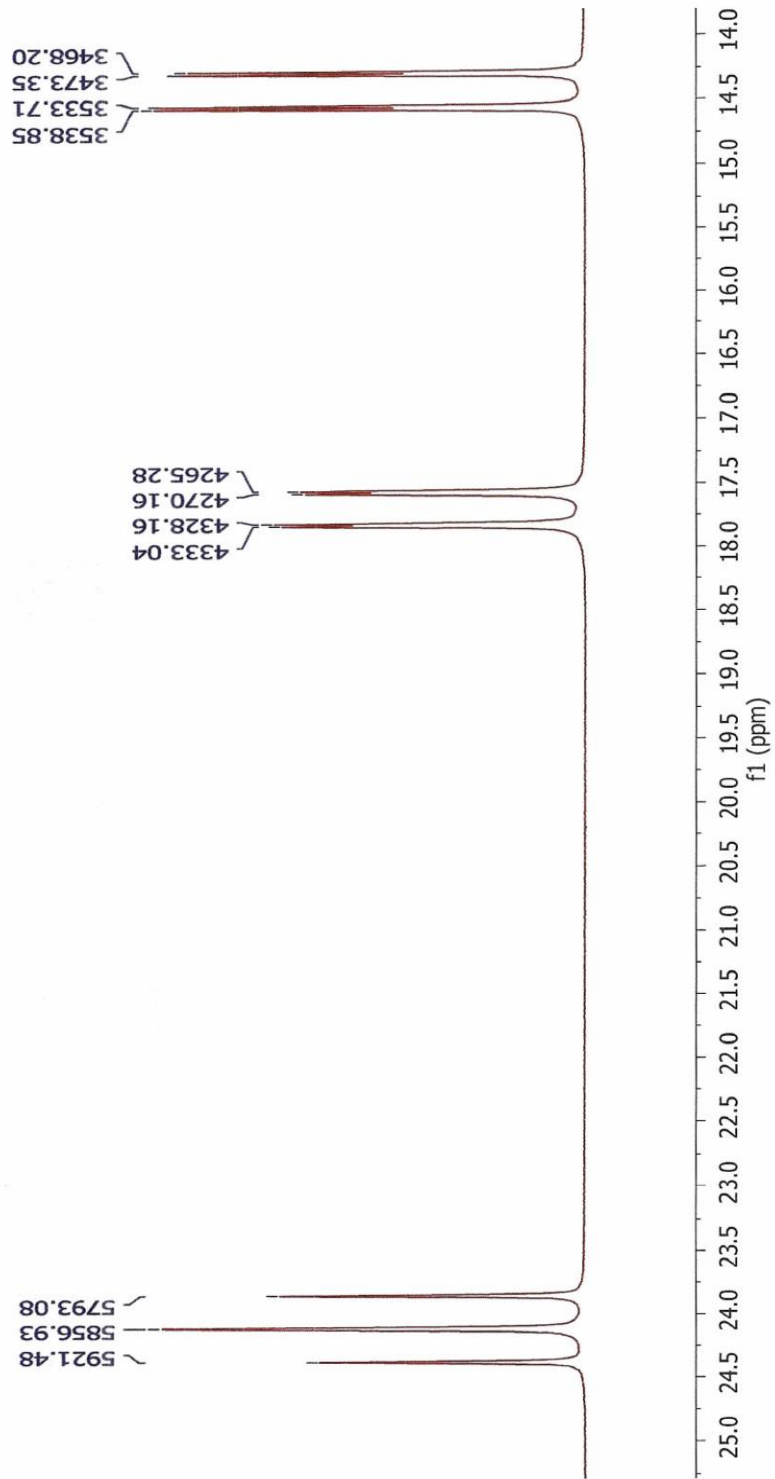
Bileşik 7'nin ^1H -NMR Spektrumu



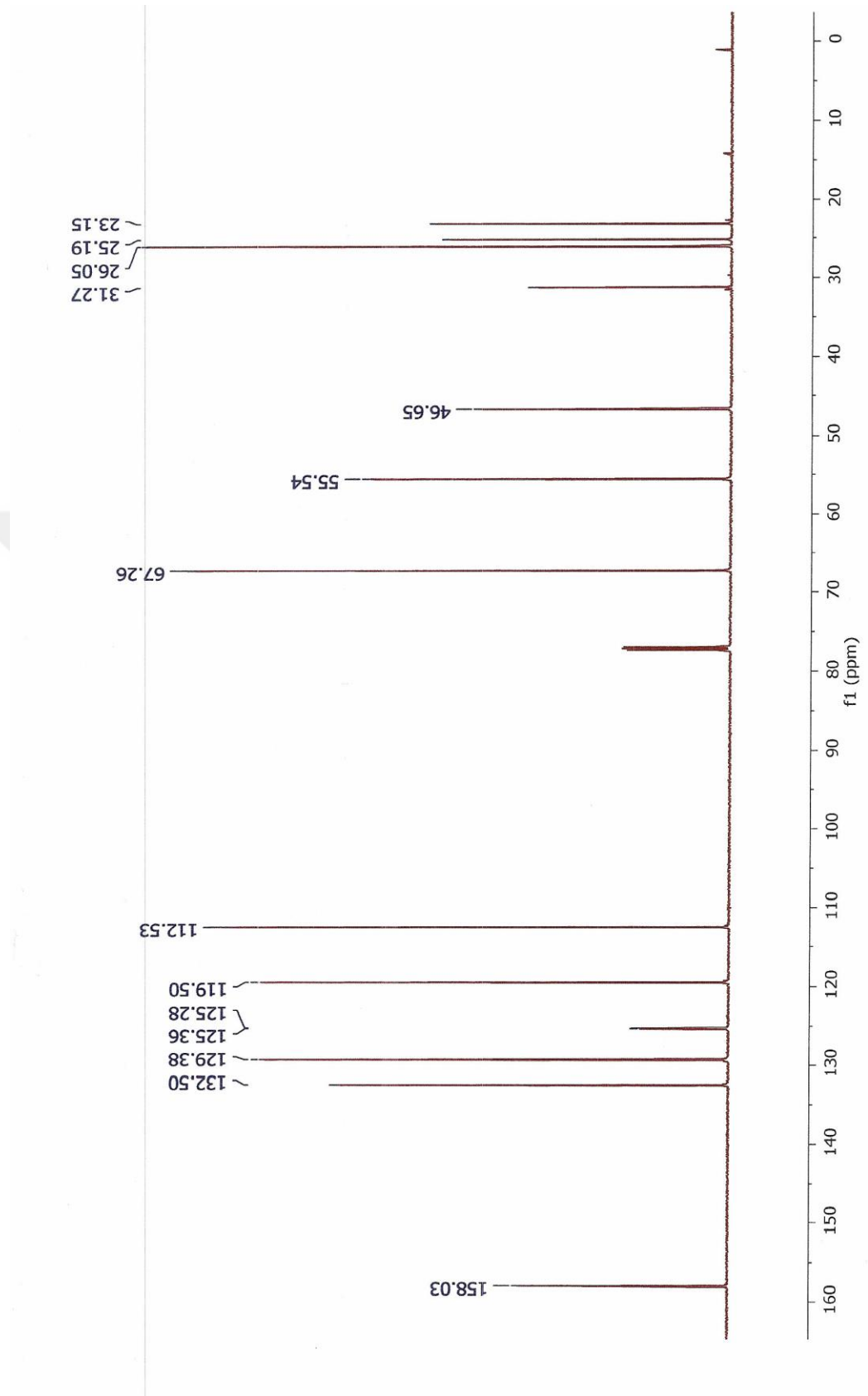
Bileşik 7'nin ^1H -NMR Spektrumu



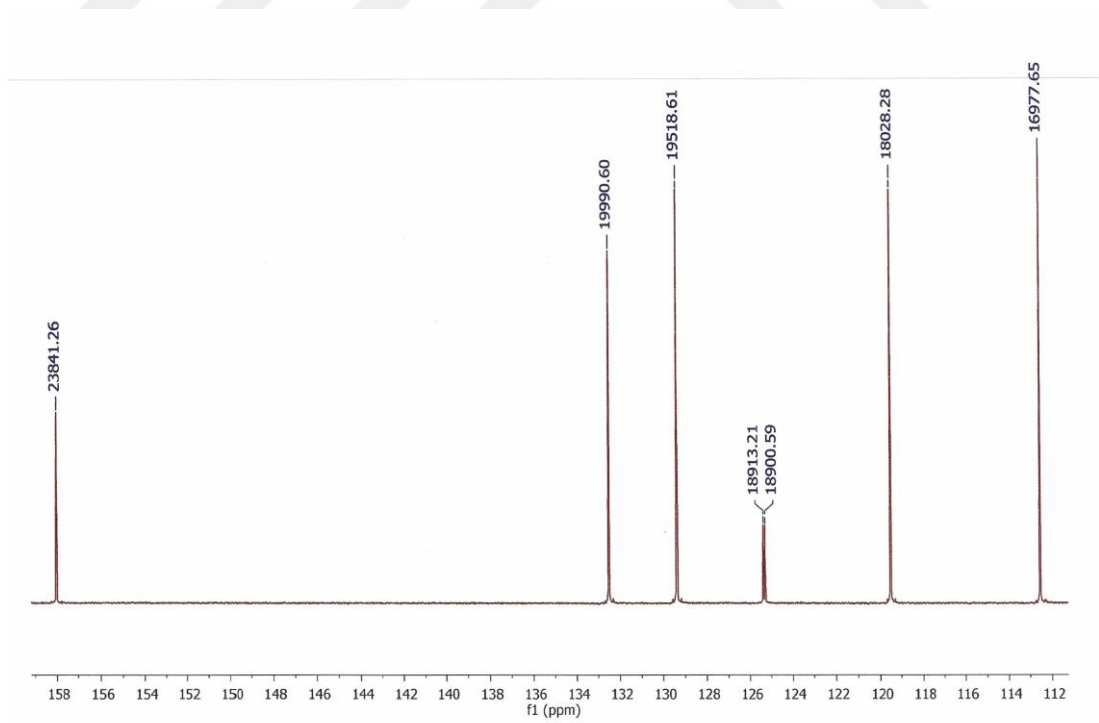
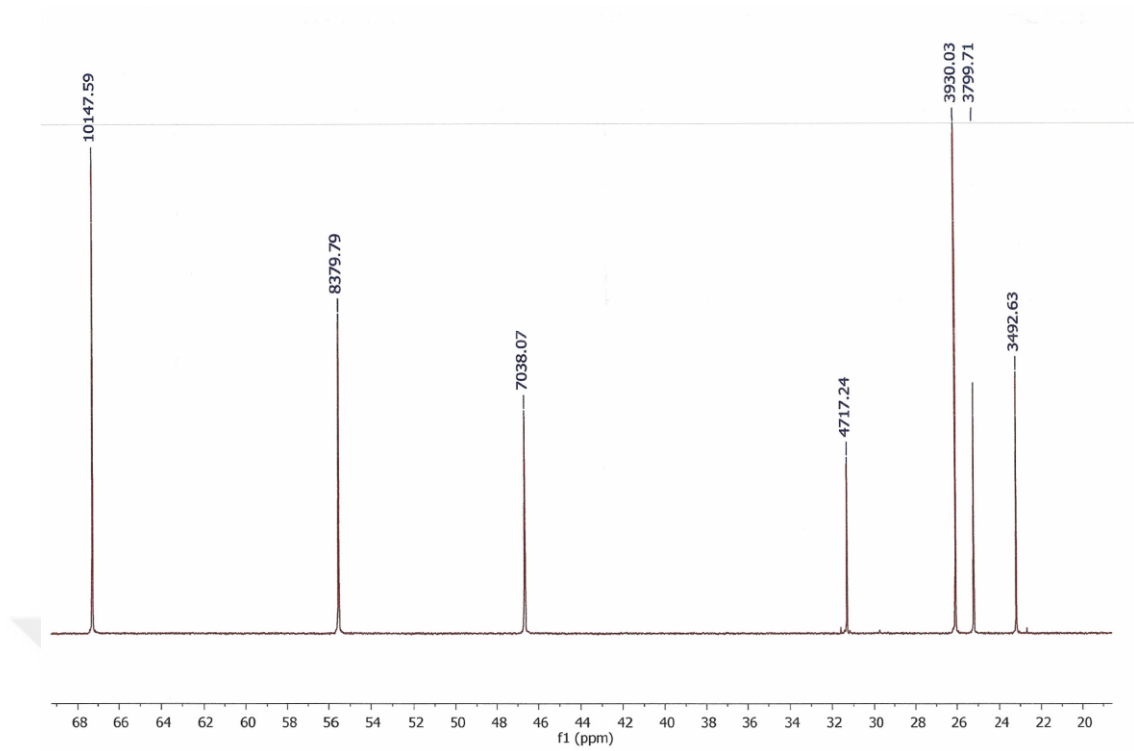
Bileşik **8**'in ^{31}P -NMR Spektrumu



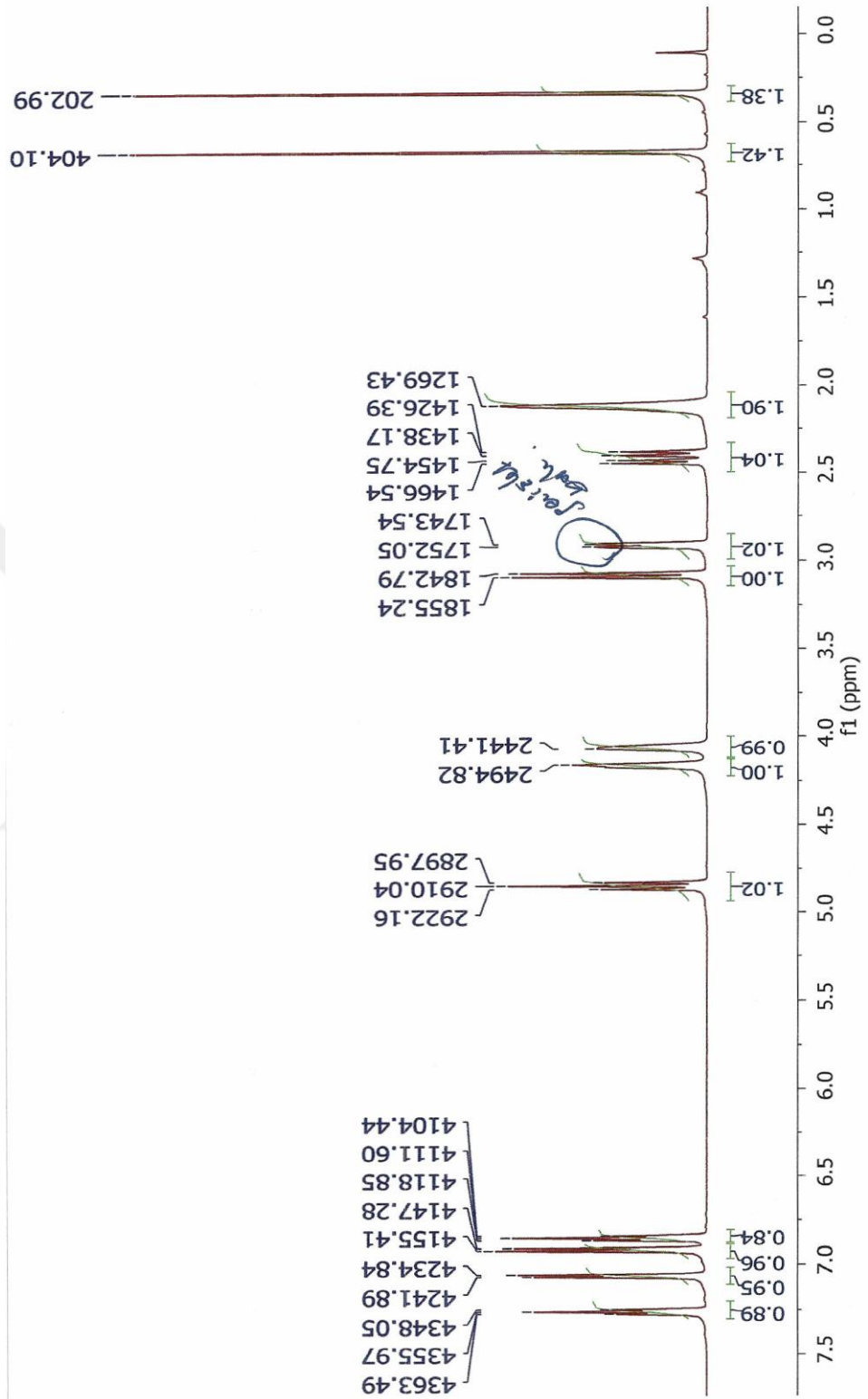
Bileşik **8**'in ^{31}P -NMR Spektrumu



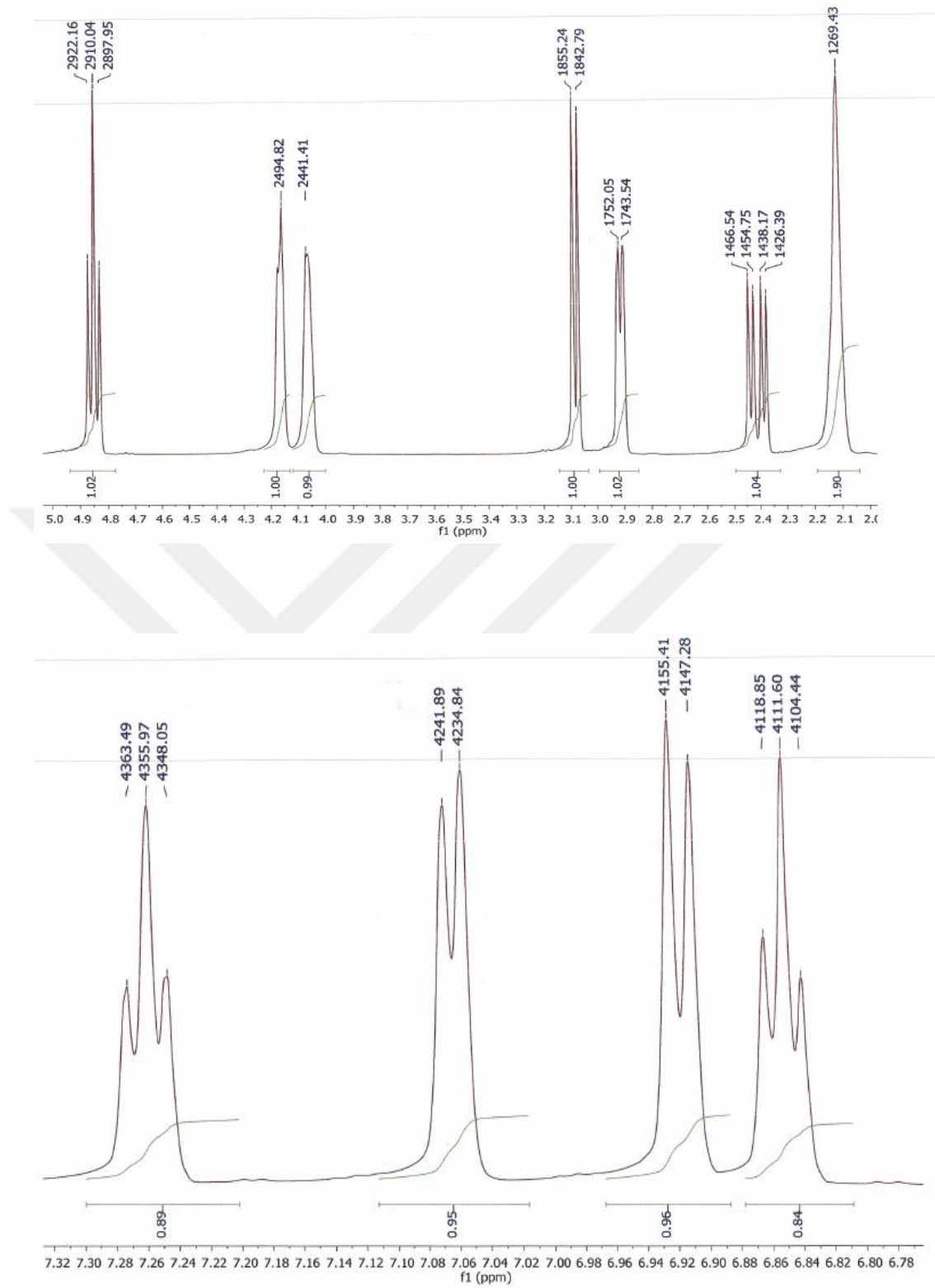
Bileşik **8**'in ^{13}C -NMR Spektrumu



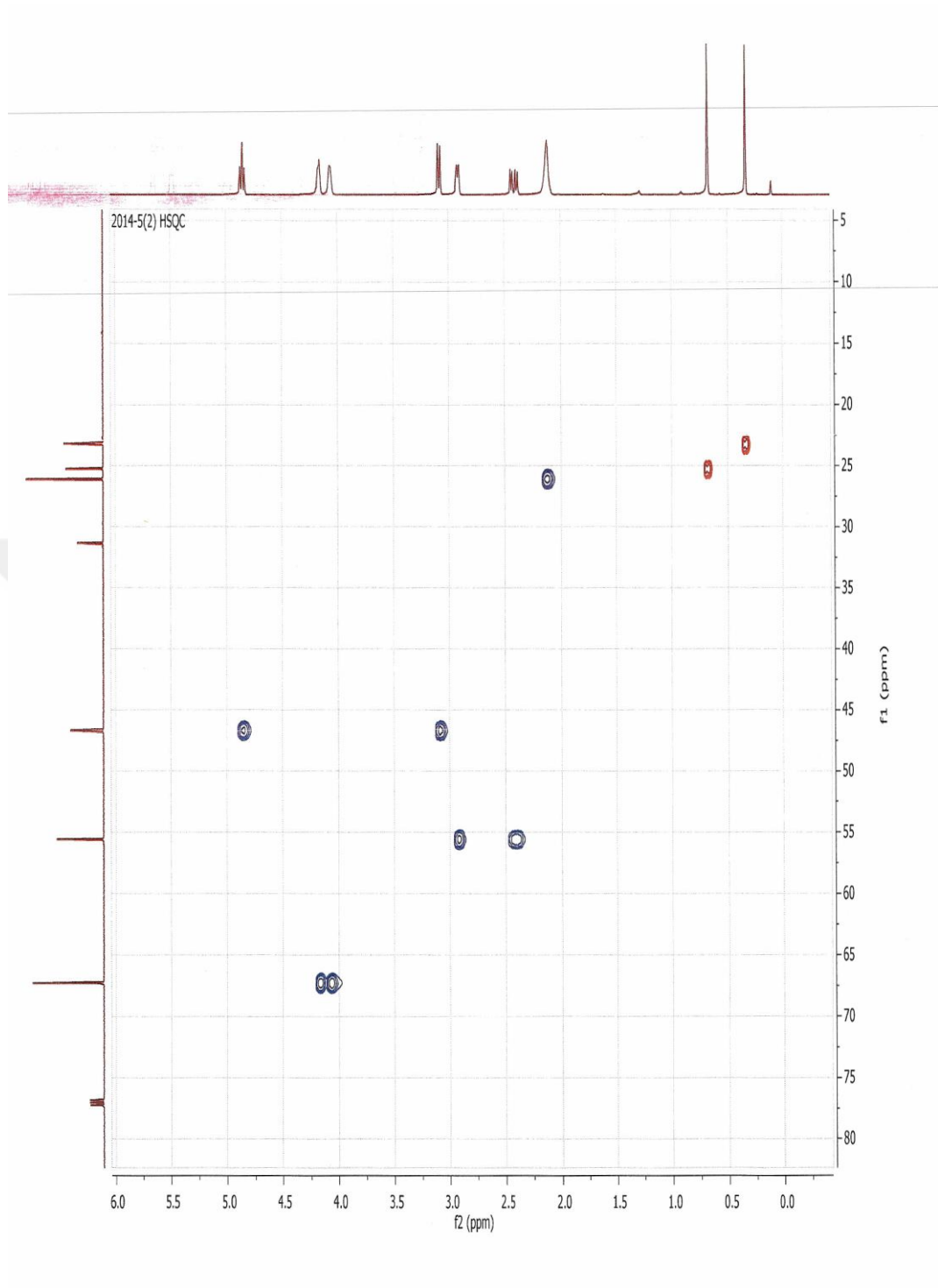
Bileşik 8'in ^{13}C -NMR Spektrumu



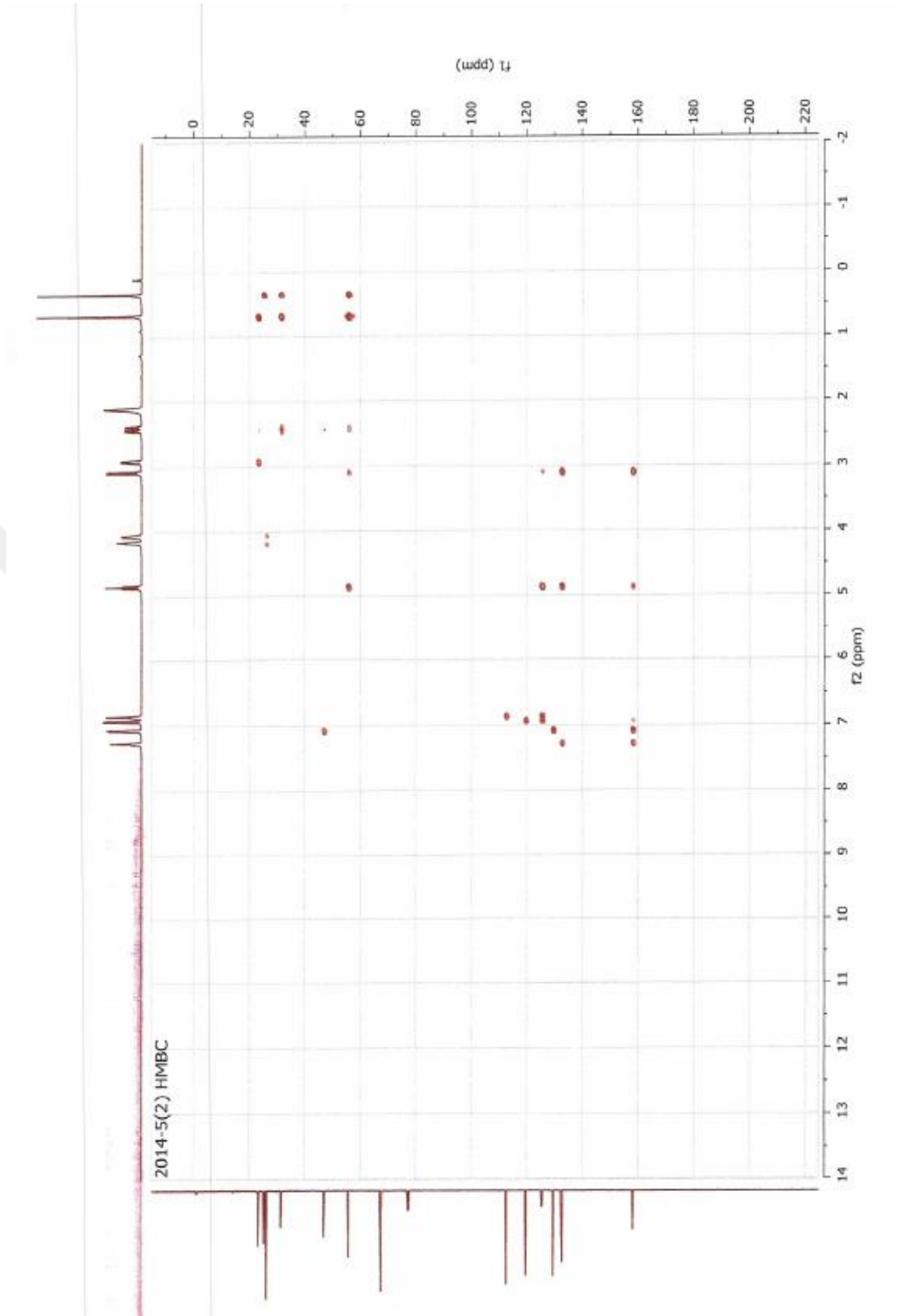
Bileşik 8'in ^1H -NMR Spektrumu



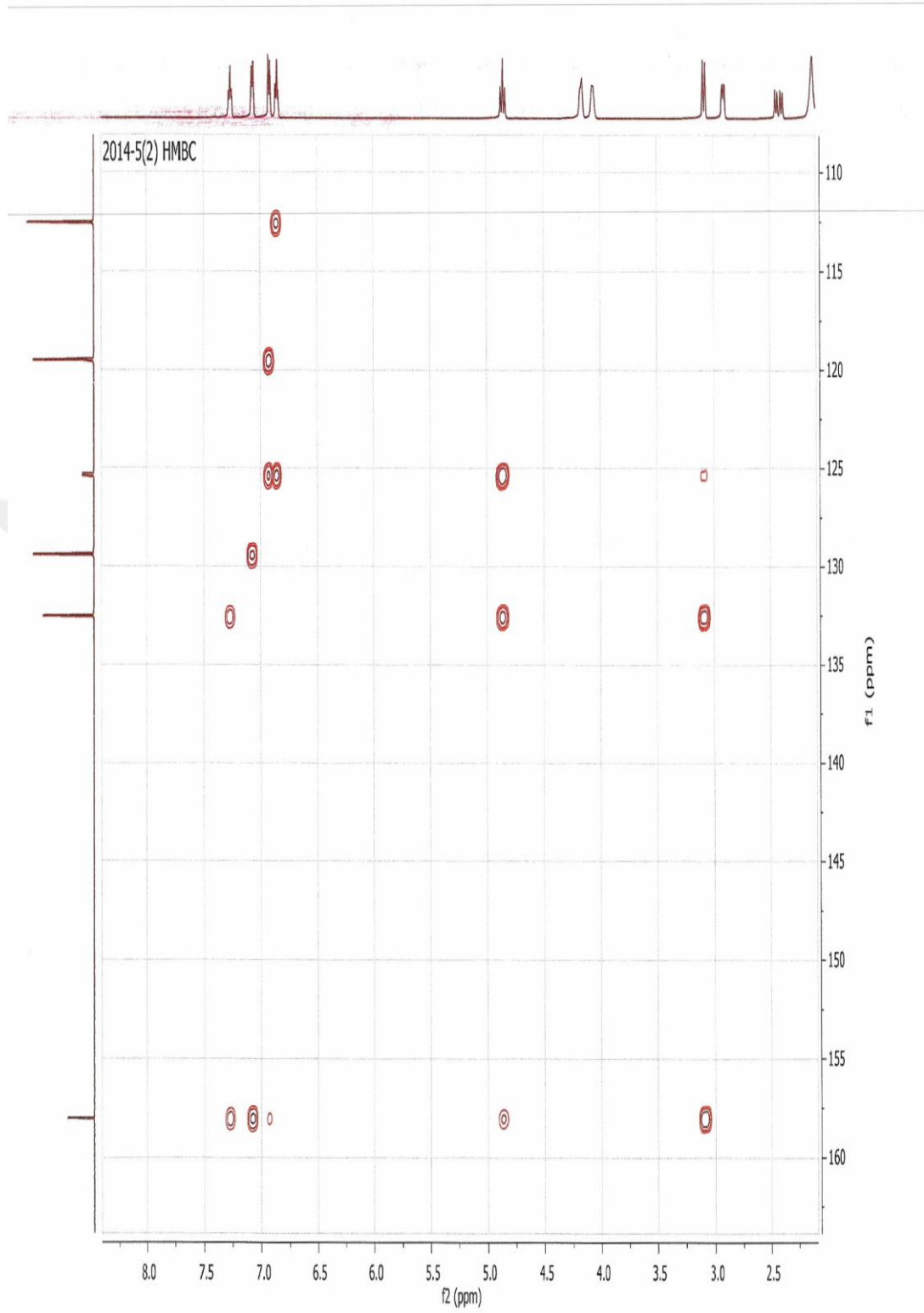
Bileşik **8**'in ^1H -NMR Spektrumu



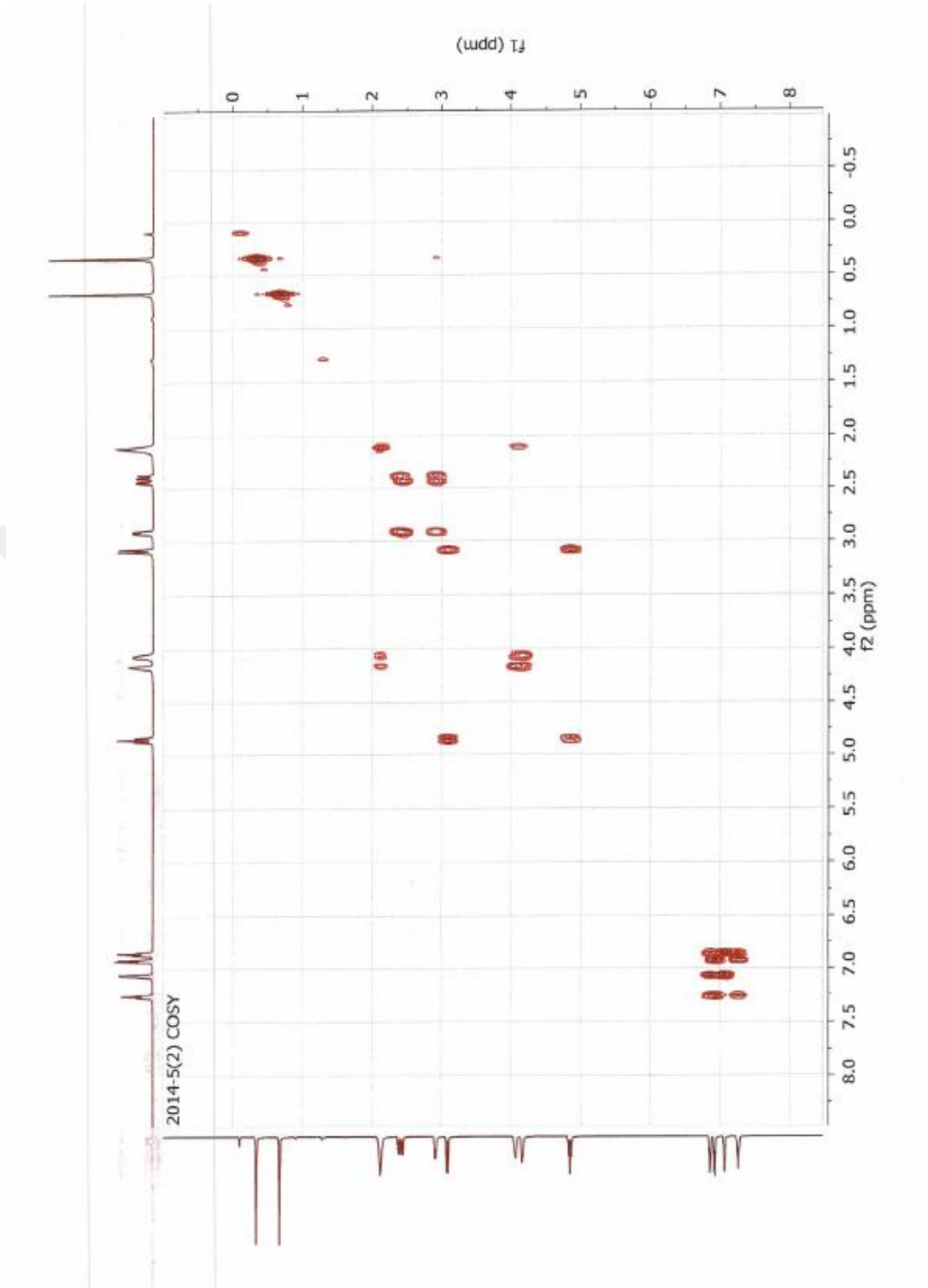
Bileşik 8'in HSQC Spektrumu



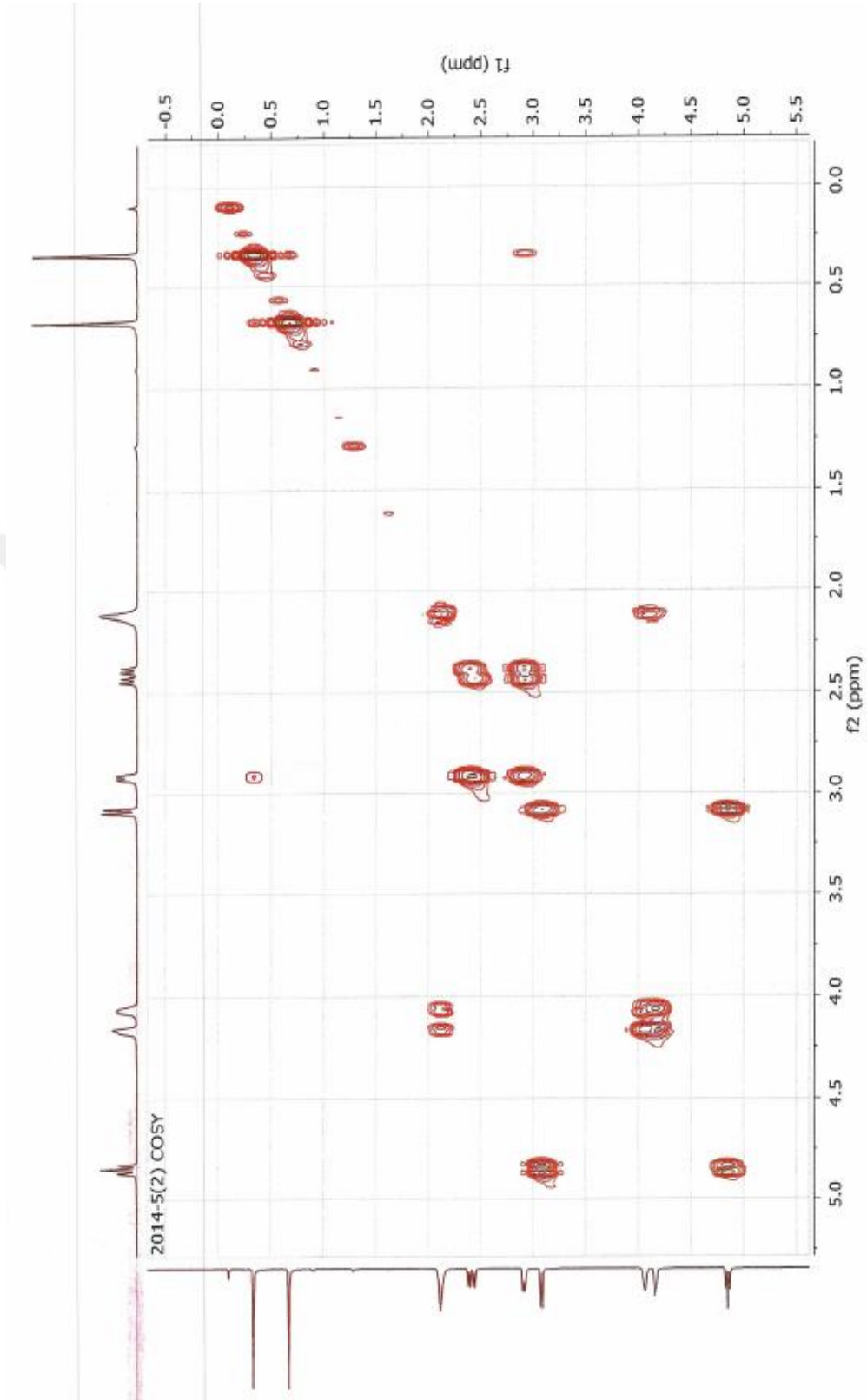
Bileşik 8'in HMBC Spektrumu



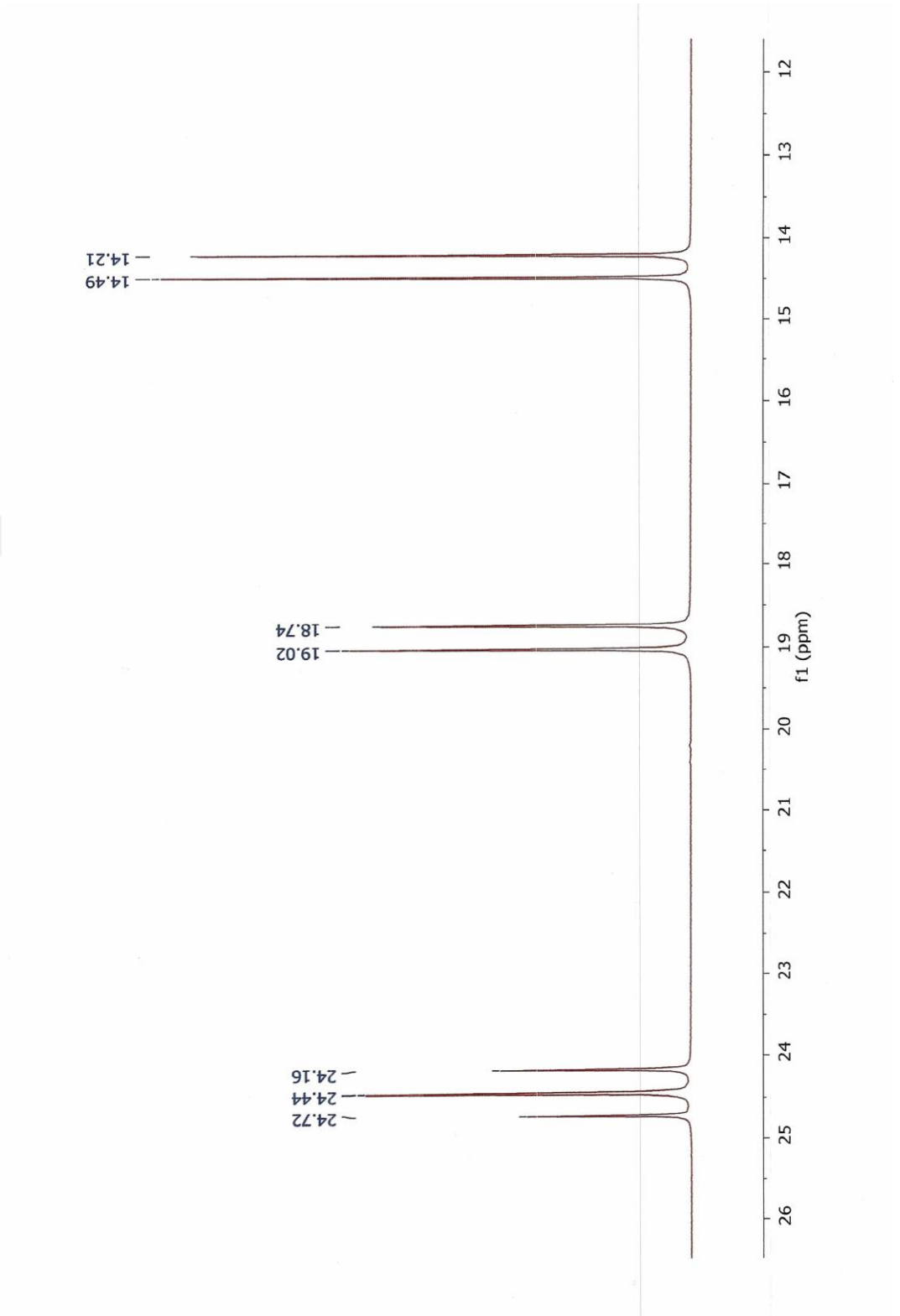
Bileşik 8'in HMBC Spektrumu



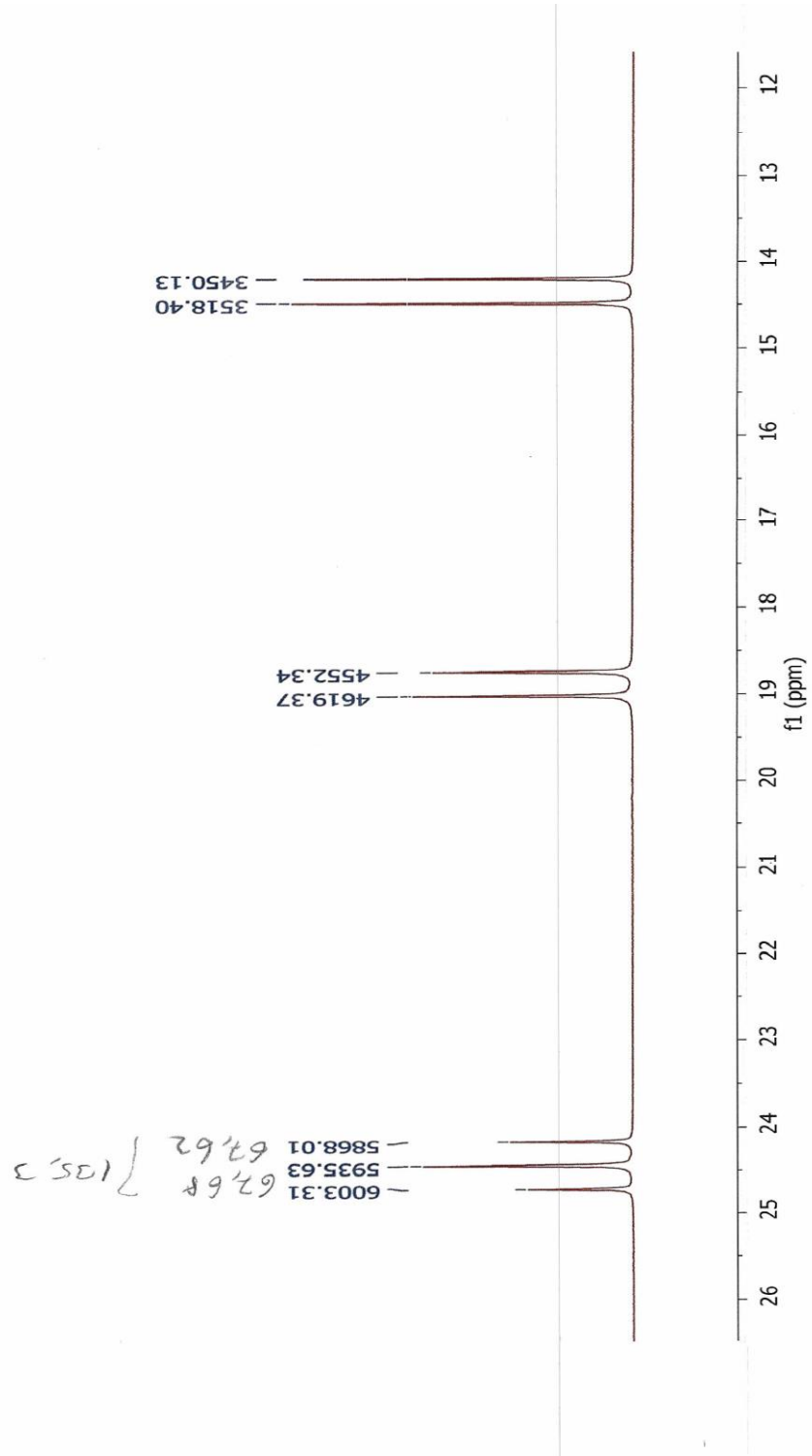
Bileşik 8'in COSY Spektrumu



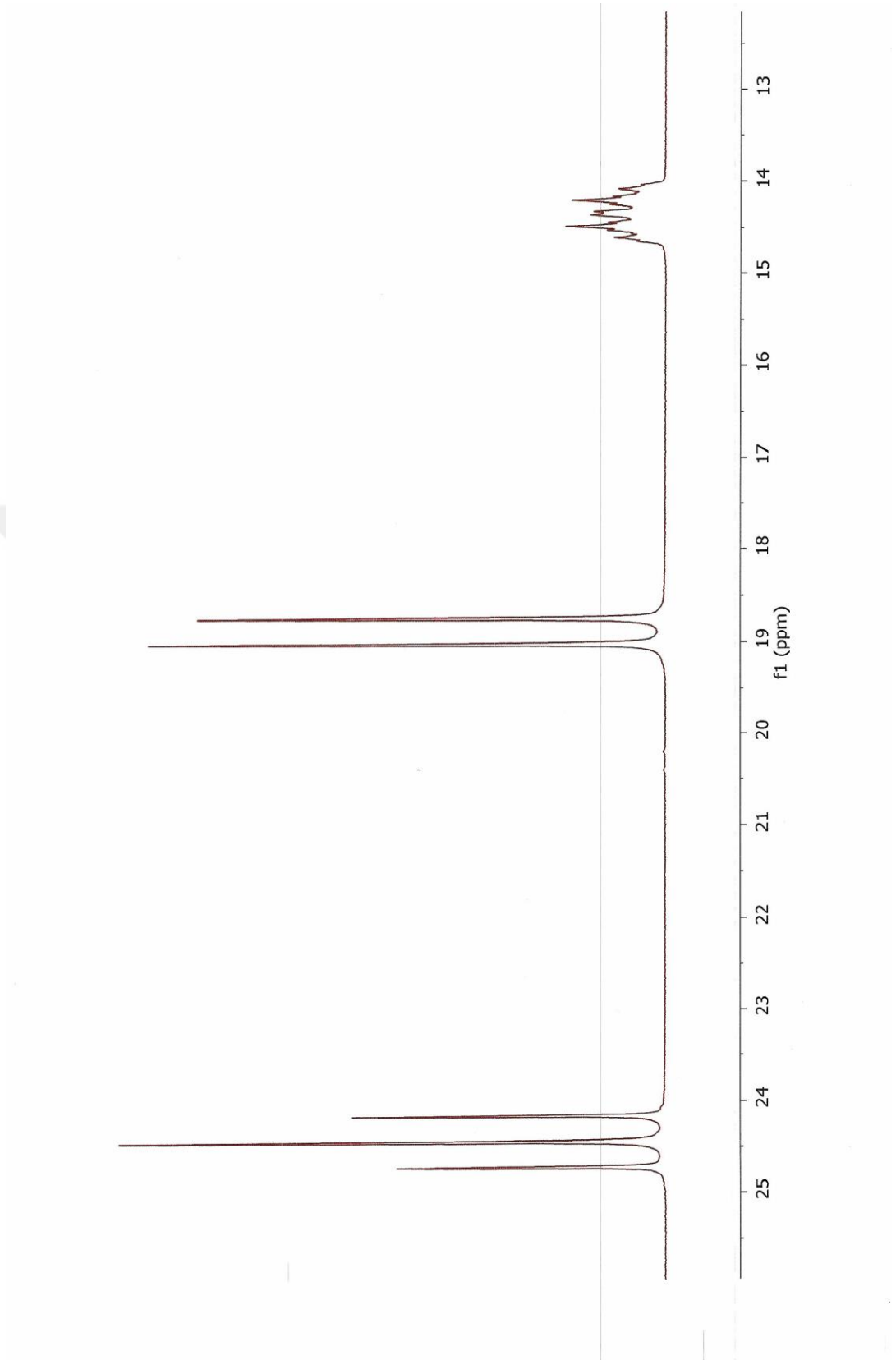
Bileşik 8'in COSY Spektrumu



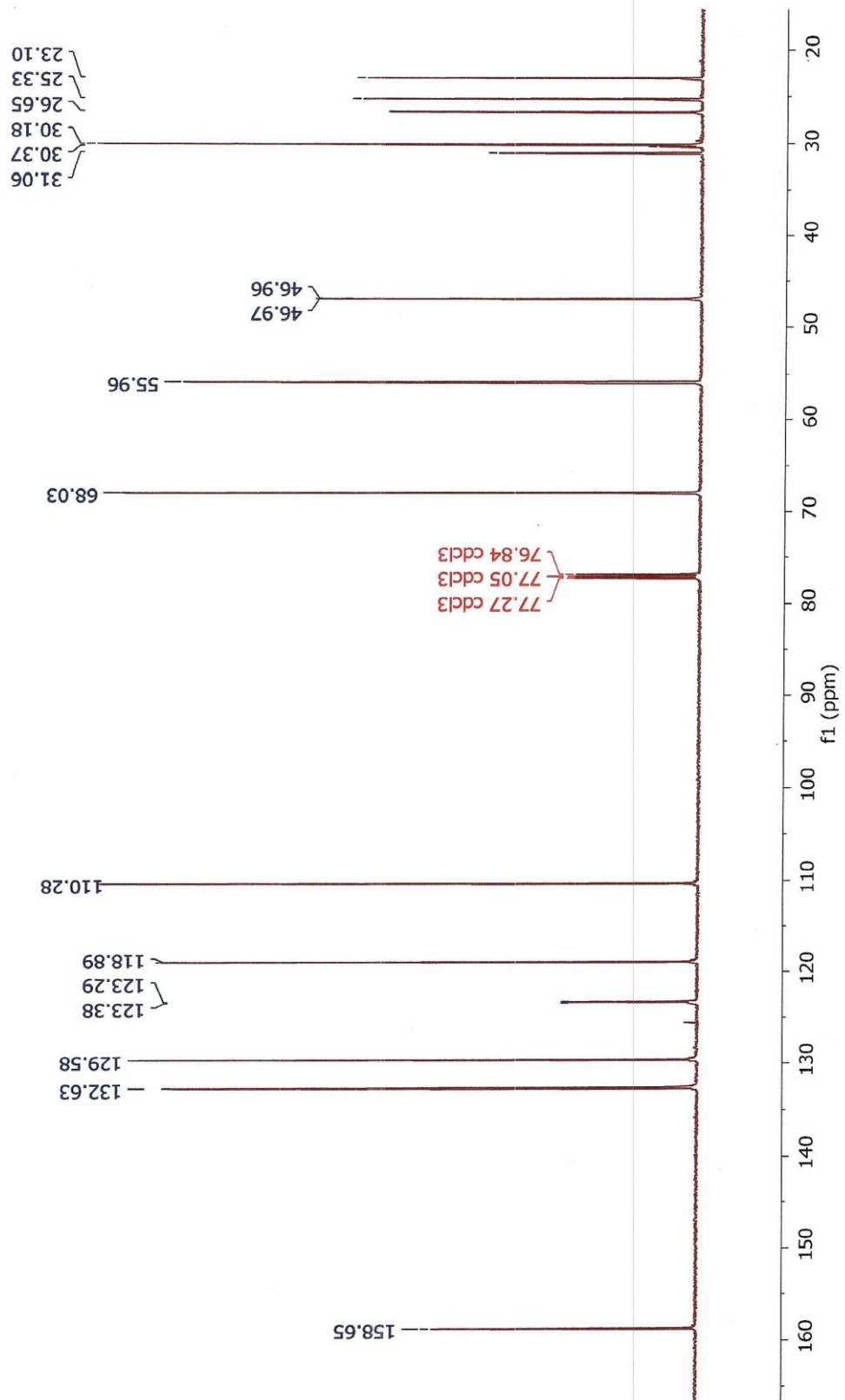
Bileşik 9'un ^{31}P -NMR Spektrumu



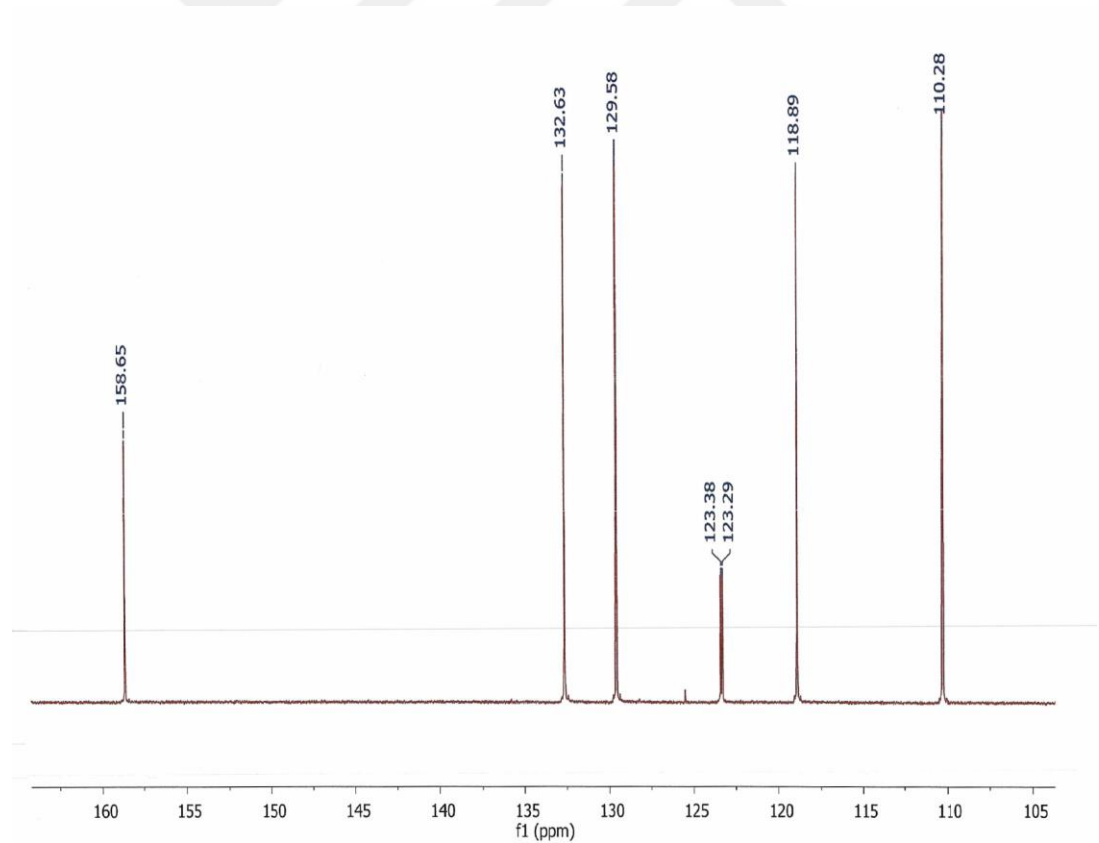
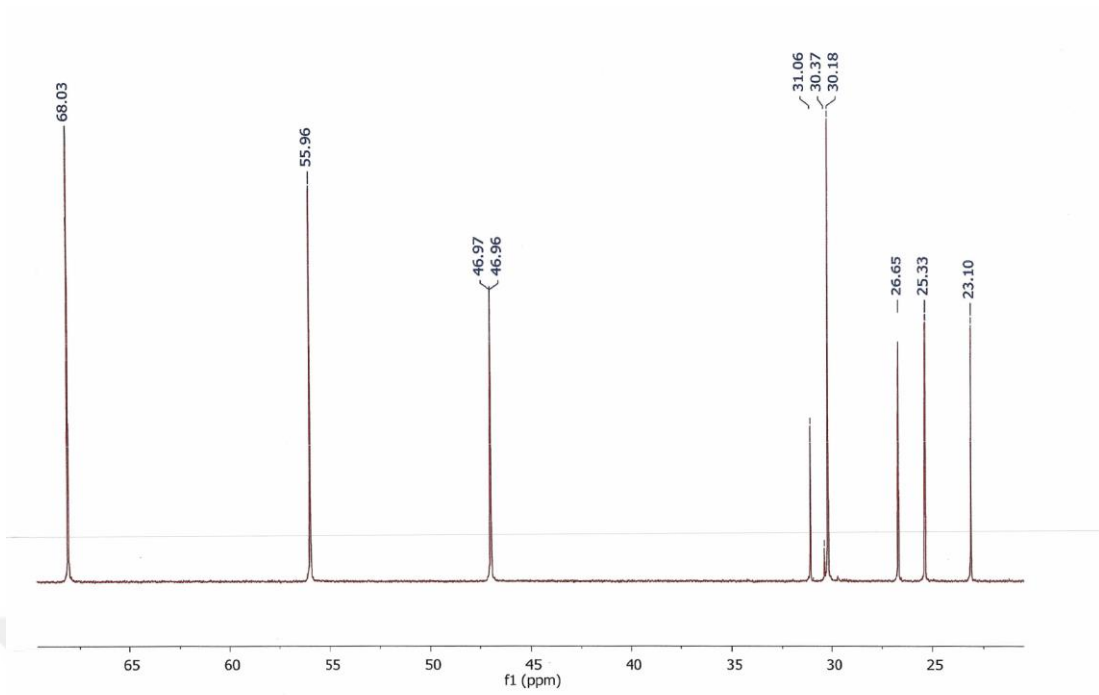
Bileşik 9'un ^{31}P -NMR Spektrumu



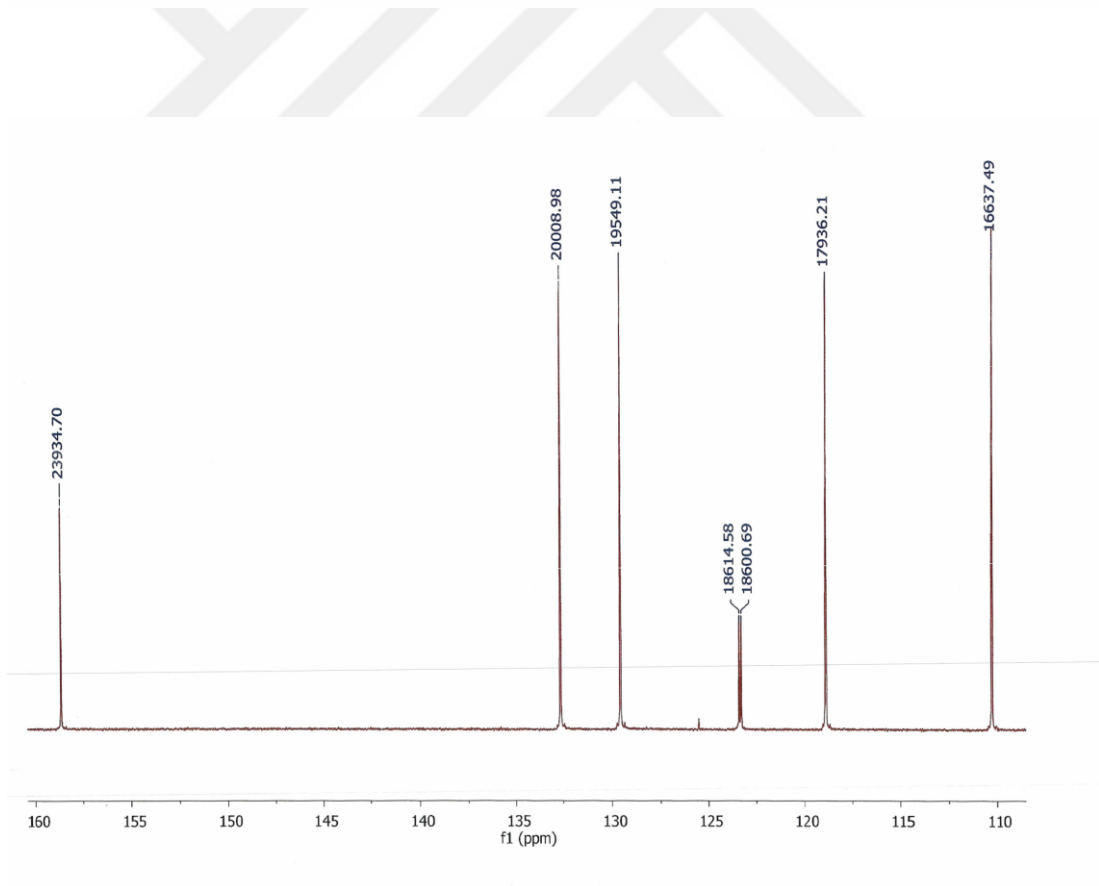
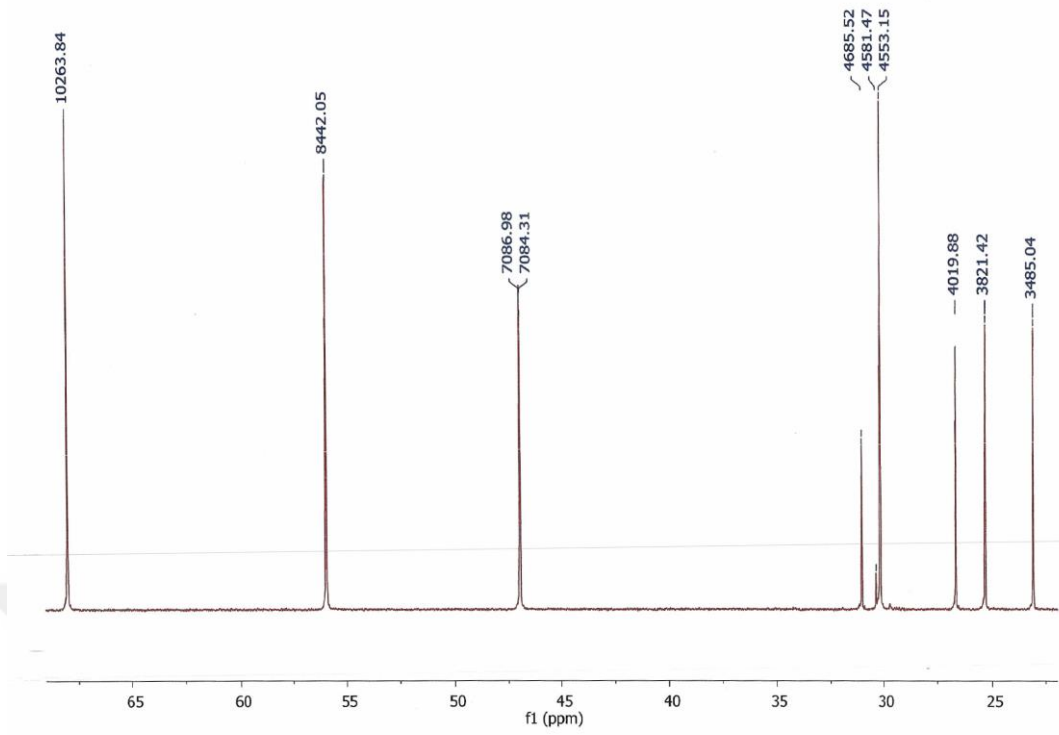
Bileşik 9'un ^{31}P -NMR Spektrumu



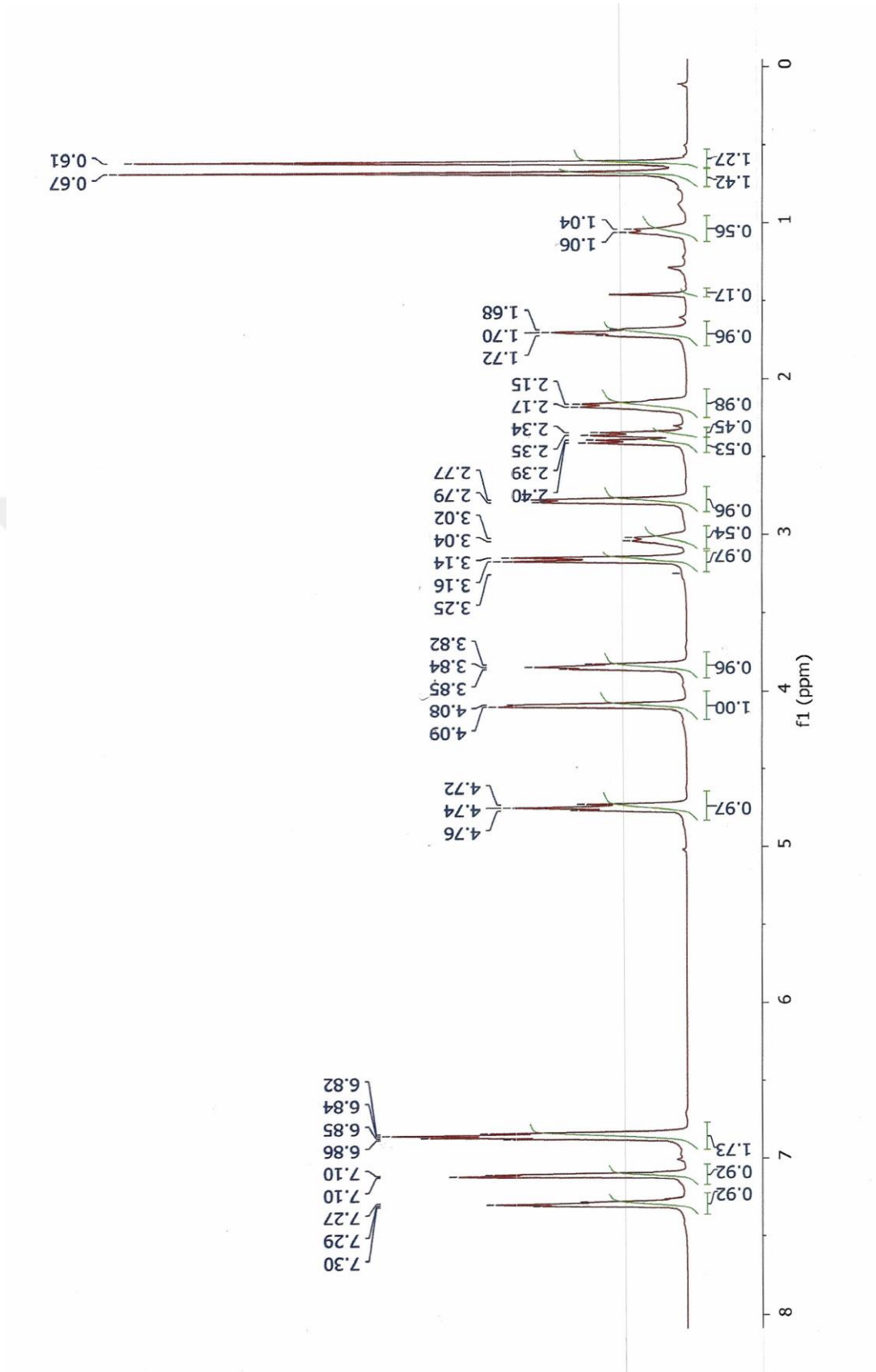
Bileşik 9'un ^{13}C -NMR Spektrumu



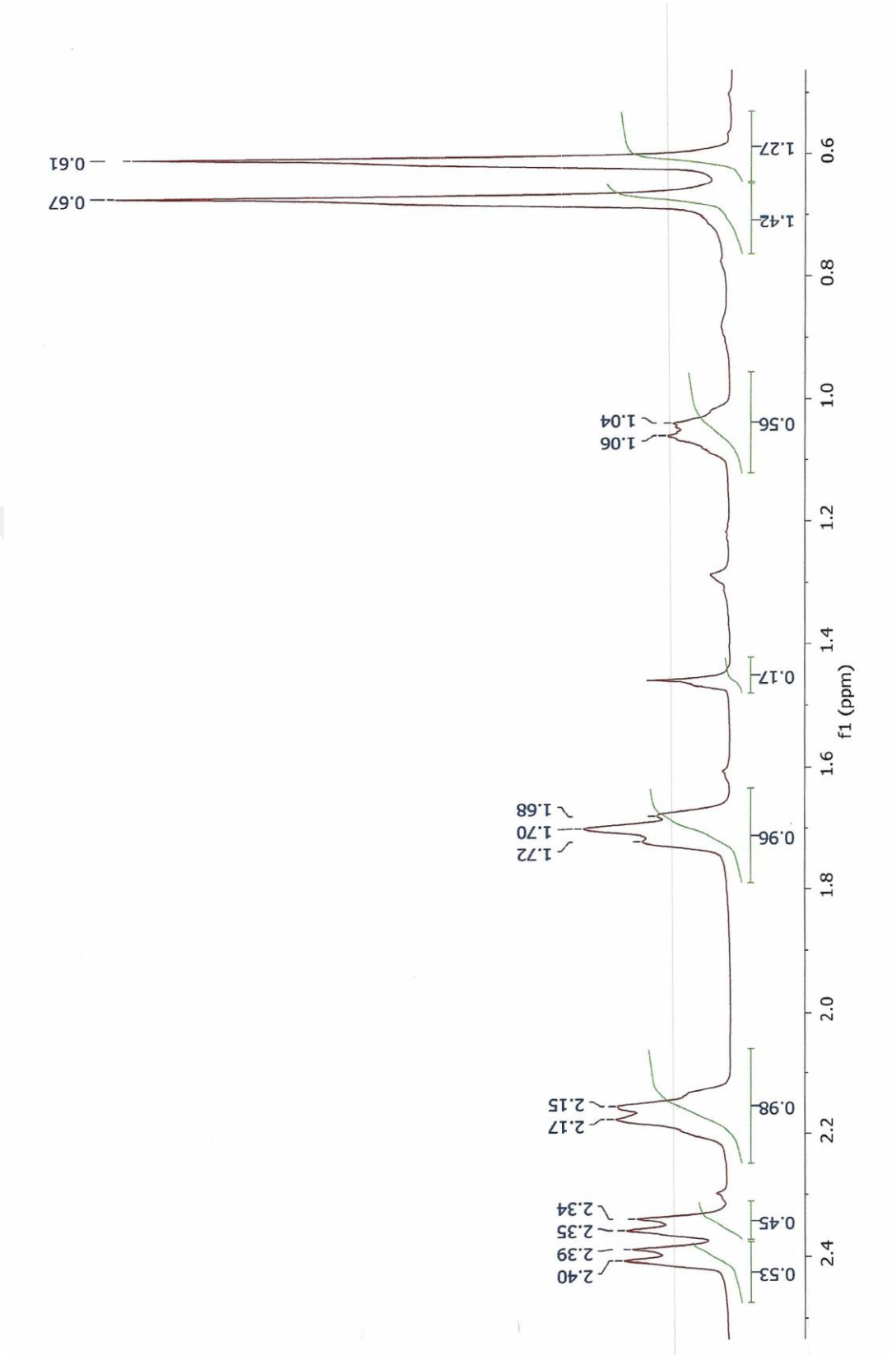
Bileşik 9'un ¹³C-NMR Spektrumu



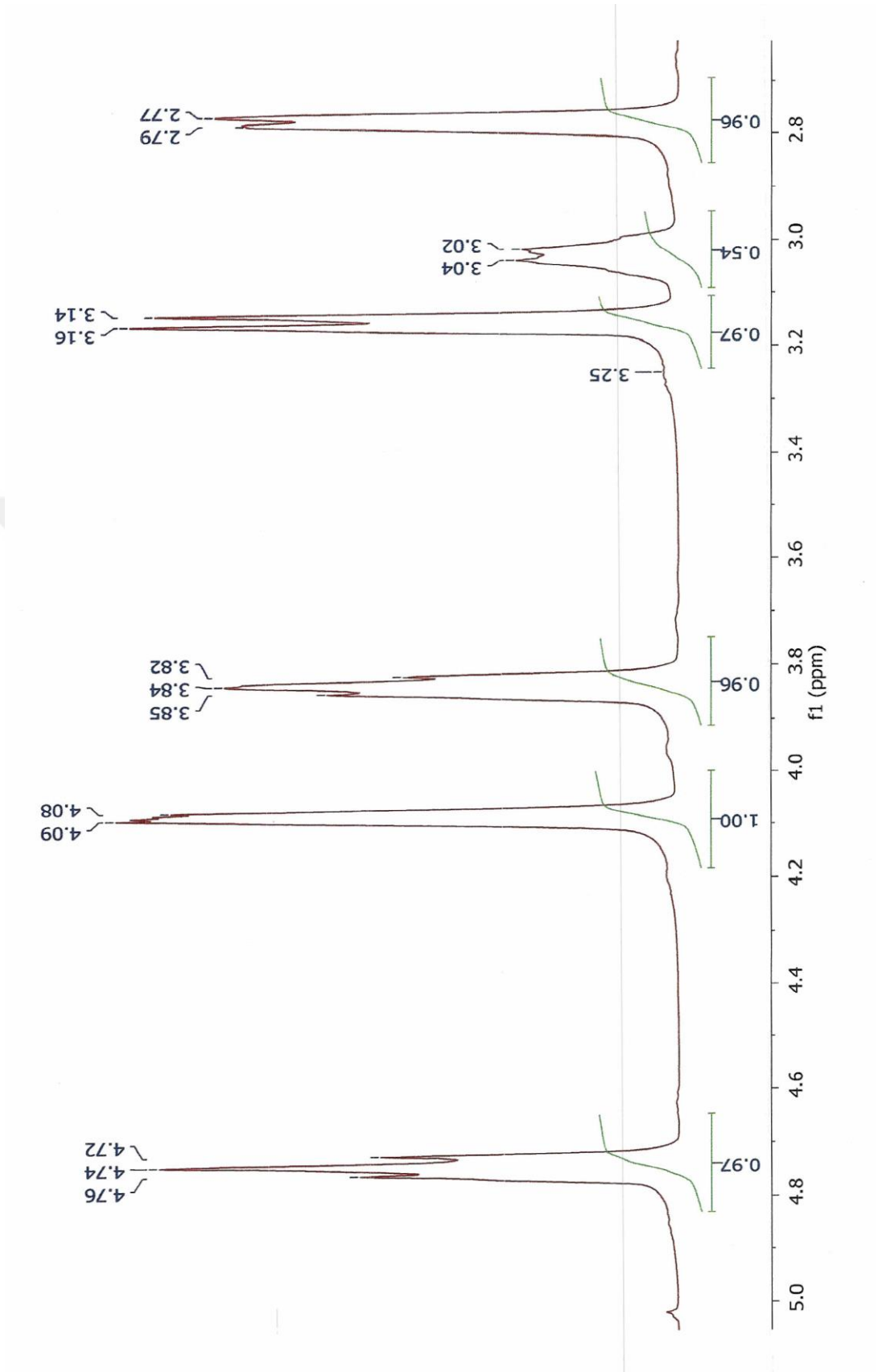
Bileşik 9'un ¹³C-NMR Spektrumu



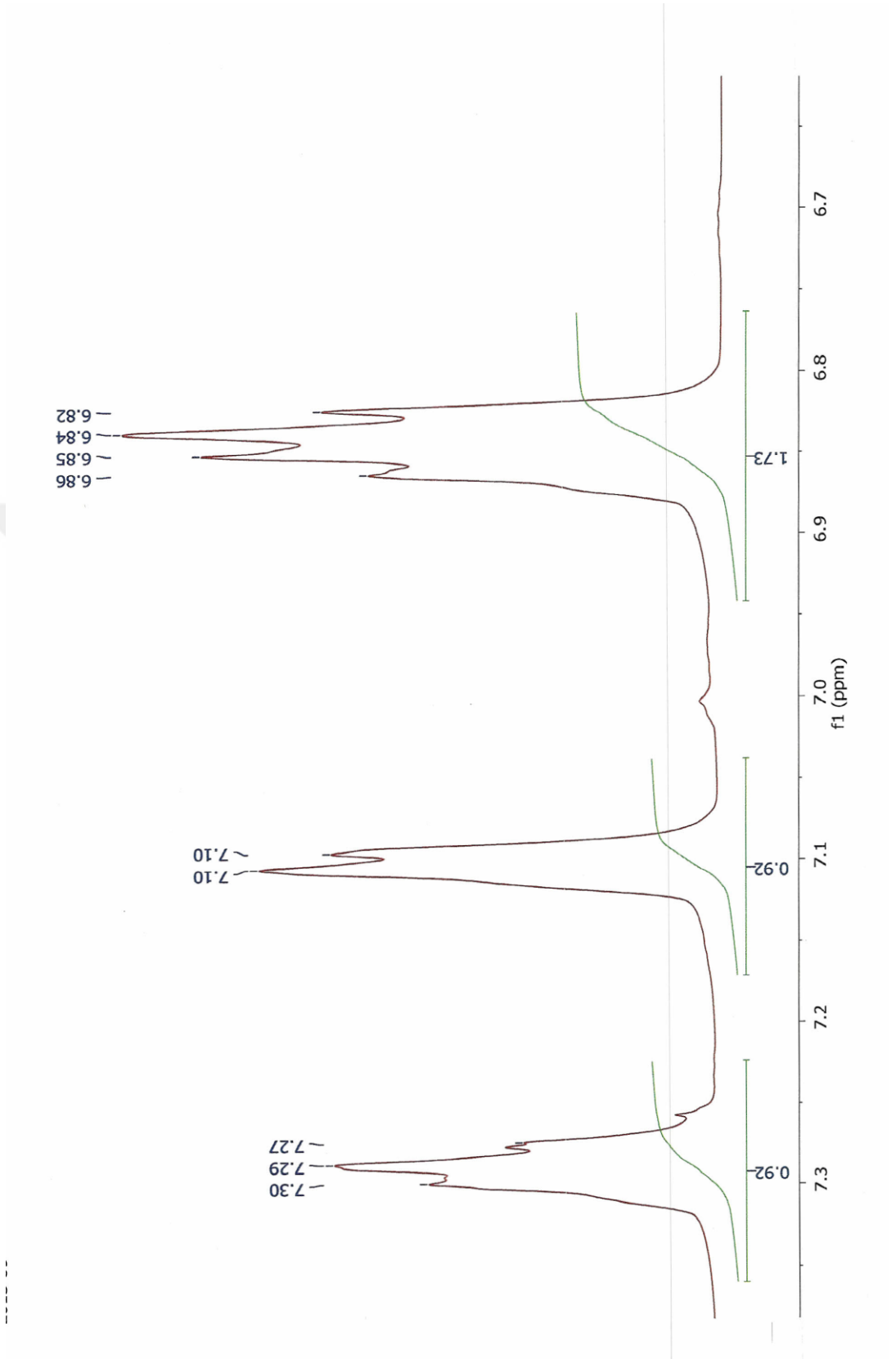
Bileşik 9'un ¹H-NMR Spektrumu



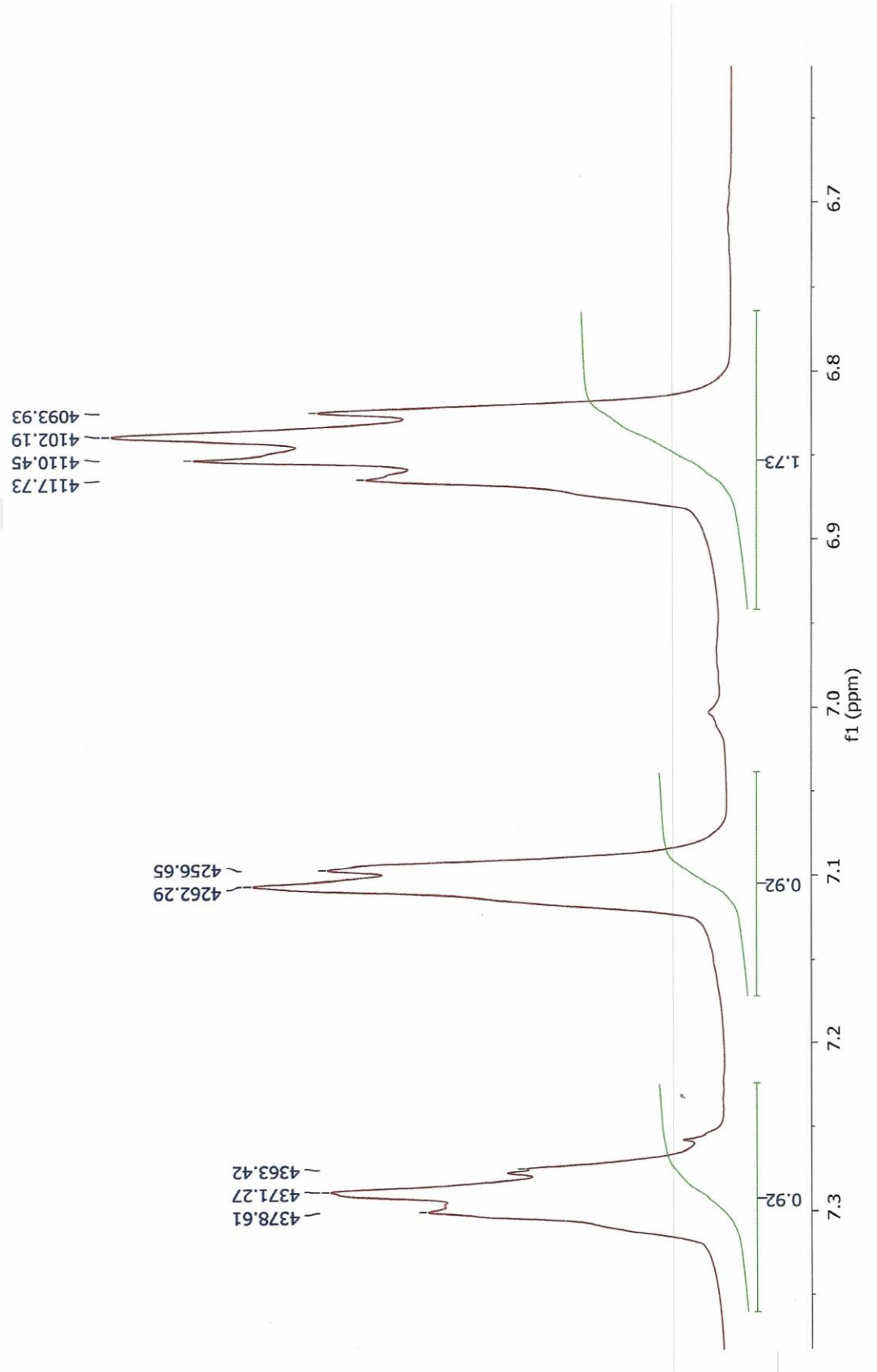
Bileşik 9'un ¹H-NMR Spektrumu



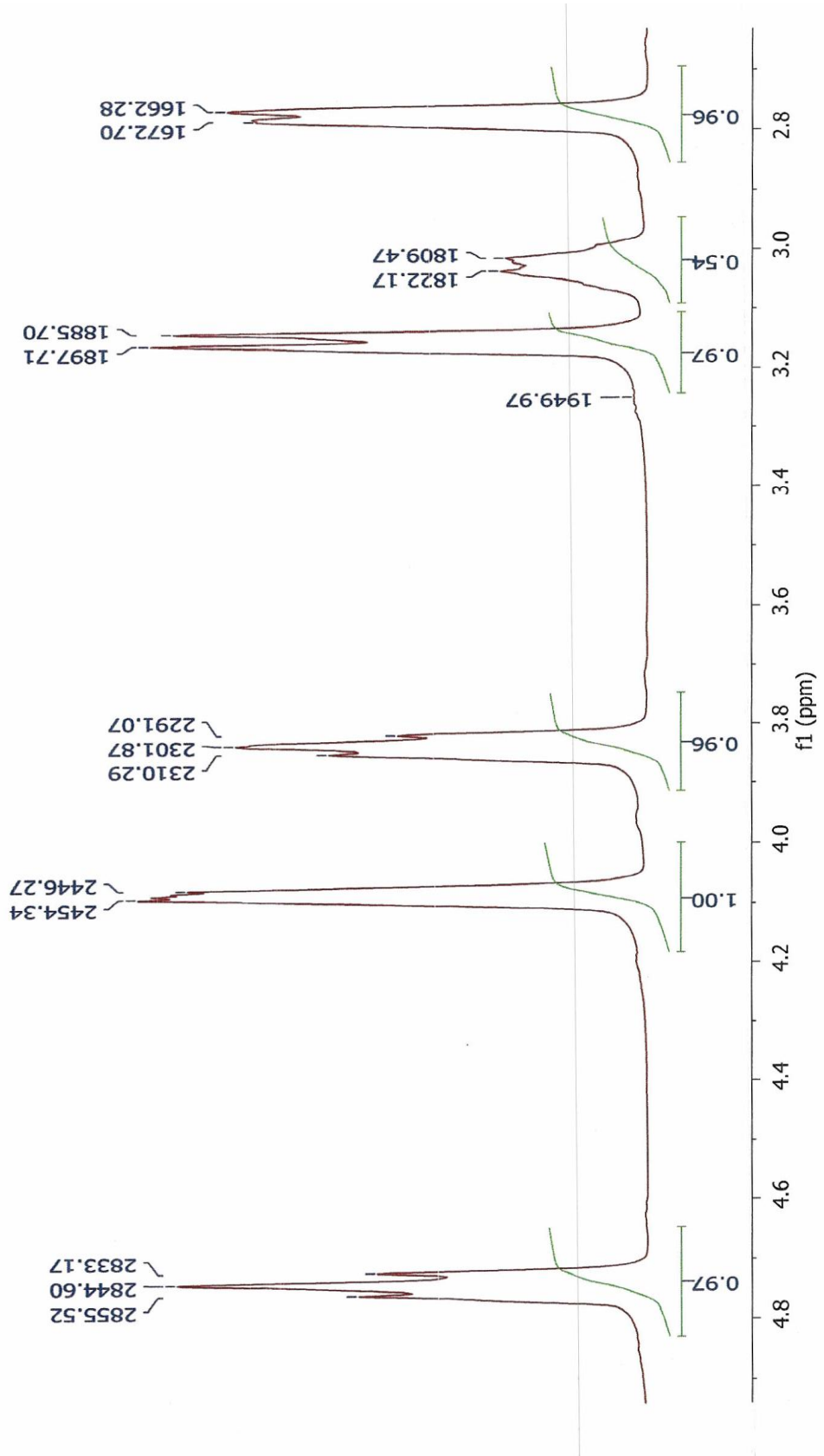
Bileşik 9'un ^1H -NMR Spektrumu



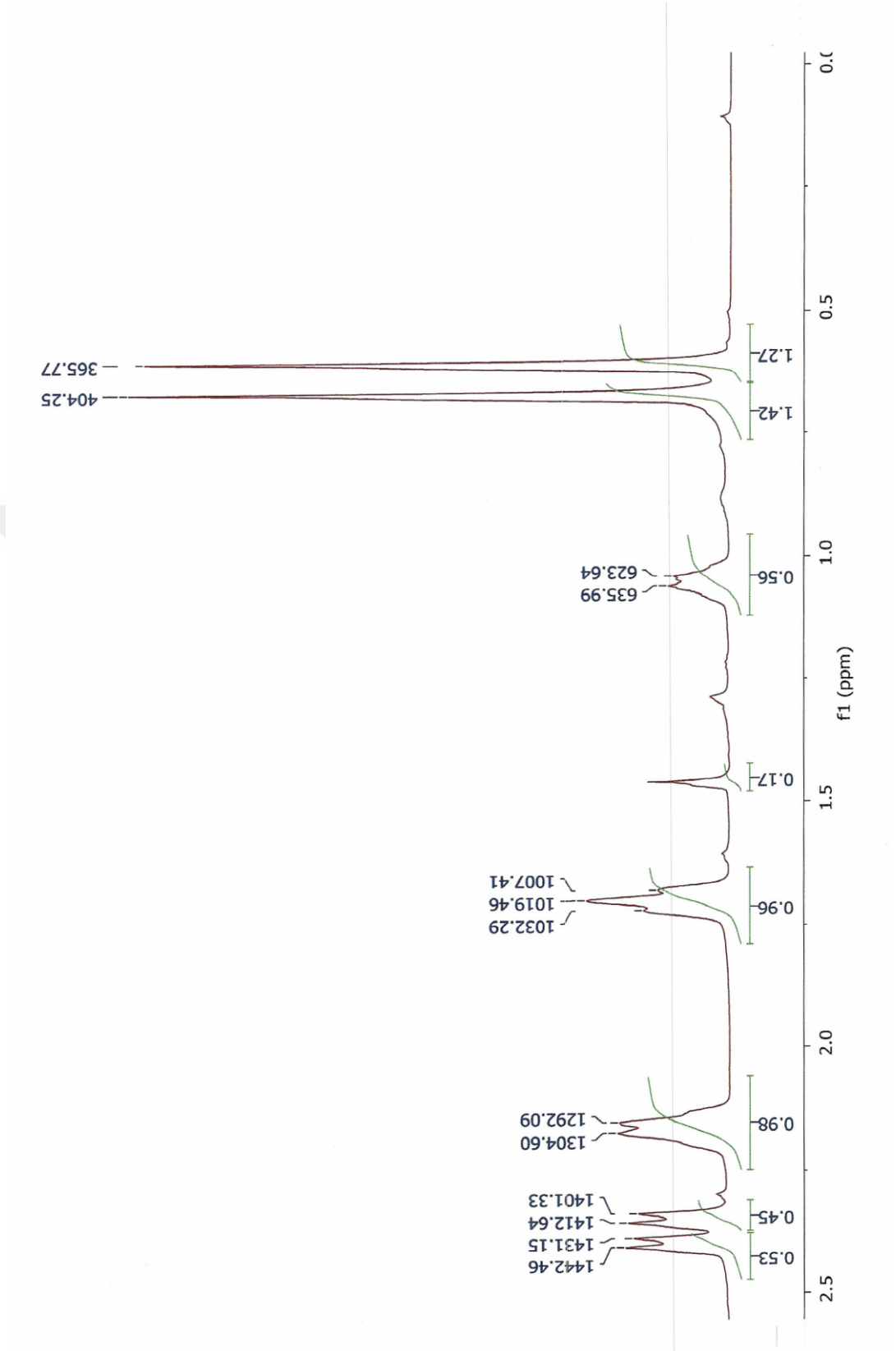
Bileşik 9'un ^1H -NMR Spektrumu



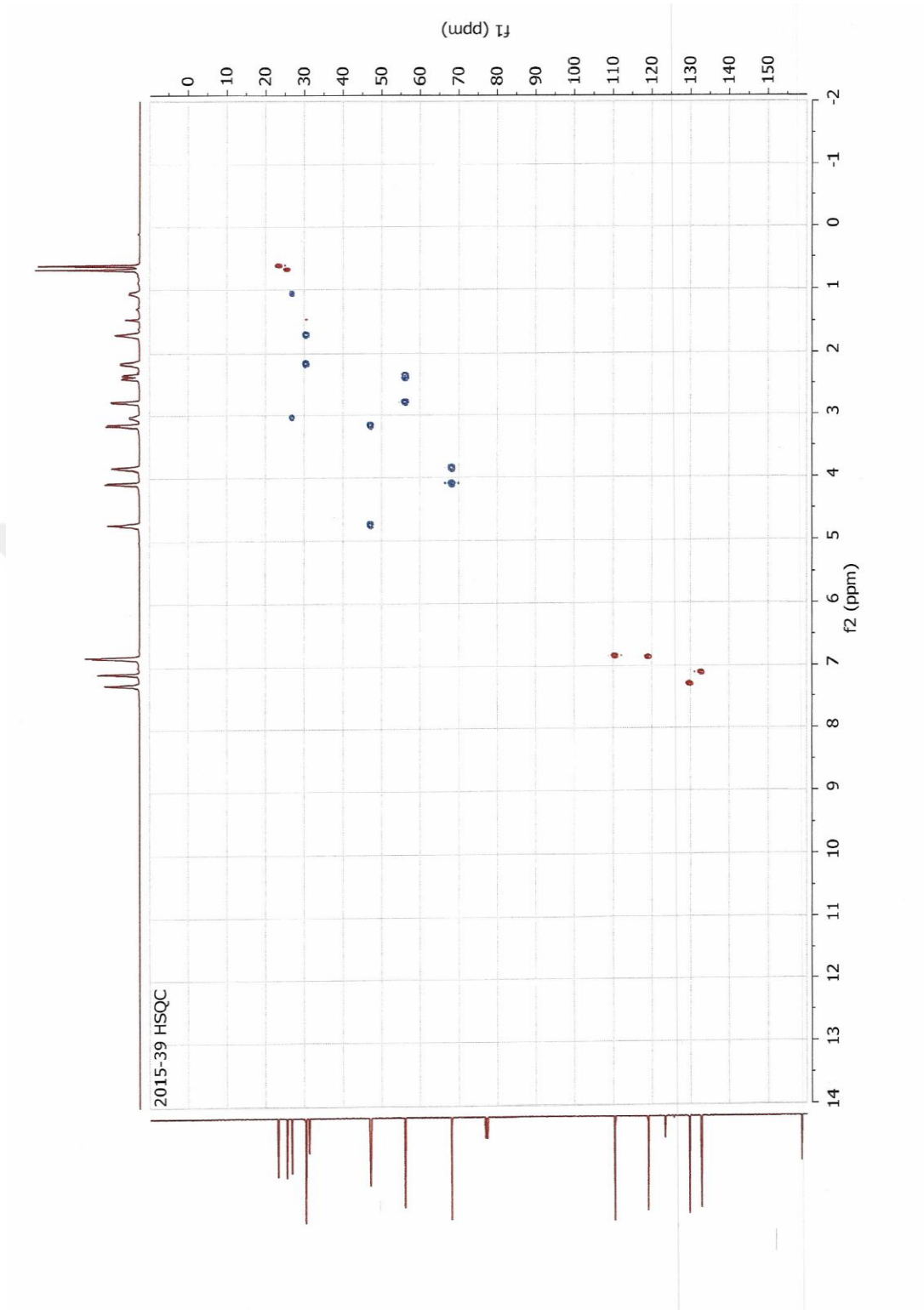
Bileşik 9'un ^1H -NMR Spektrumu



Bileşik 9'un ^1H -NMR Spektrumu



Bileşik 9'un ¹H-NMR Spektrumu



Bileşik 9'un HSQC Spektrumu