



**DİSPİRO VE TRİSPİRO HALKALI FOSFAZEN  
TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARI  
VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**2023  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**Elodie Michele MAGNE**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Yasemin TÜMER**

**DİSPİRO VE TRİSPİRO HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN  
SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARI VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Elodie Michele MAGNE**

**Tez Danışmanı  
Doç. Dr. Yasemin TÜMER**

**T.C.  
Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK  
Temmuz 2023**

Elodie Michele MAGNE tarafından hazırlanan “DİSPİRO VE TRİSPİRO HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARI VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Programı Seçin olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Yasemin TÜMER

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 04/07/2023

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Nuran ASMAFİLİZ (AÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Yasemin TÜMER (KBÜ)

.....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Figen Arslan BİÇER (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Müslüm KUZU

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

*“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”*

Elodie Michele MAGNE

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### DİSPIRO VE TRİSPIRO HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARI VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elodie Michele MAGNE

Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:  
Doç. Dr. Yasemin TÜMER  
Temmuz 2023, 71 sayfa

Tez kapsamında, farklı iki dişli sübstitüentler ile 5' orijinal 8 bileşik sentezlendi. Monospiroferrosenilfosfazen bileşik 1 (monospiroNN) ve 2'nin (monospiroNO), difonksiyonel sübstitüent olan 2,2'-bifenol ile 1:1 stokiometrik oranda reaksiyonlarından, dispiro bileşik 1a ve 2a elde edildi. Monospiroferrosenilfosfazen ve 2,2'-bifenol bileşiklerinin, 1:2 stokiometrik oranda reaksiyonundan trispiro bileşikler 1b ve 2b elde edildi. Dispiroferrosenilfosfazen 3 (dispiroNO.NO) bileşiğinin 2,2'-bifenol ile 1:1 stokiometrik oranda reaksiyonundan ise trispiro bileşik 3a sentezlendi.

Ayrıca *cis*- ve *trans*-dispiroferrosenilfosfazen [dispiroNN.NN; dispiro(N-methyl-1,3-propandiamino) [N-(1-ferrosenilmetil)]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien] bileşikleri de çıkış maddesi olarak sentezlendi ve 2,2'-bifenol ile 1:1 stokiometrik oranda reaksiyonu

ile trispiro ürün elde edilmek istendi. Ancak çözücü değişikliğine ve reaksiyon süresinin uzatılmasına rağmen beklenen trispiro ürünlerin oluşmadığı gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin tamamı, kolon kromatografisi yöntemi ile farklı yürütücü fazlar kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen orjinal bileşiklerin yapıları (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR tekniklerinden yararlanılarak karakterize edildi. Uygun tek kristali elde edilen bileşik 1a ve 2b nin katı hal yapıları, X-ışınları kristallografi tekniği ile aydınlatıldı.

**Anahtar Sözcükler :** Spirofosfazen, 2,2'-bifenol, X-ışınları.

**Bilim Kodu** : 20103

## ABSTRACT

Master Thesis

### SYNTHESIS OF DISPIRO AND TRISPIROCYCLOTTRIPHOSPHAZENE DERIVATIVES, INVESTIGATION OF THEIR CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Elodie Michele MAGNE

Karabük University  
Institute of Graduate Programs  
Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Yasemin TÜMER

July 2023, 71 pages

In this thesis, 8 compounds with different bidentate substituents were synthesized, 5 of which were original. The reactions of monospiroferrocenylphosphazene compounds 1 (monospiroNN) and 2 (monospiroNO) with the difunctional substituent 2,2'-biphenol in a 1:1 stoichiometric ratio yielded dispiro compounds 1a and 2a. From the reaction of monospiroferrocenylphosphazene and 2,2'-biphenol in 1:2 stoichiometric ratio, trispiro compounds 1b and 2b were obtained. Trispiro compound 3a was synthesized from the reaction of dispiroferrocenylphosphazene 3 (dispiroNO.NO) with 2,2'-biphenol in 1:1 stoichiometric ratio.

In addition, cis- and trans-dispiroferrocenylphosphazene [dispiroNN.NN; dispiro (N-methyl-1,3-propanediamino) [N- (1-ferrocenylmethyl)] -6,6-dichlorocyclo-triphosphazatriene] compounds were synthesized as starting material

and the reaction with 2,2'-biphenol in a stoichiometric ratio of 1:1 was carried out to obtain trispiro products. However, despite the change of solvent and extension of the reaction time, the expected trispiro products were not formed. (The  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrum data were evaluated).

All of the synthesized compounds were purified by column chromatography using different mobile phases. The structures of the original compounds obtained (1a, 1b, 2a, 2b and 3a) were characterized by elemental analysis, FTIR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR techniques. Suitable single crystals of compounds 1a and 2b solid state structures were elucidated by X-ray crystallography technique.

**Key words** : Spirophosphazene, 2,2'-biphenol, X-rays

**Science Code** : 20103



## TEŞEKKÜR

Tez konusunu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam Doç. Dr. Yasemin TÜMER'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarıma sunarım.

Değerli katkıları ve destekleri için Prof. Dr. Nuran ASMAFİLİZ'e teşekkür ederim. Karabük Üniversitesi Kimya Bölümündeki tüm hocalarıma ve arkadaşlarıma göstermiş oldukları destekleri için teşekkür ederim.

Her zaman dağ gibi yanımda olan ağabeyim Dr. Lionel Constantin FOSSO'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Desteğini esirgemeyen sevgili annem Genevieve MATENE'e, bugüne kadar her zaman arkamda olan sevgilli babam Michel KAMGAN YARRO'ya, kardeşlerim Brice Gautier SILENOU, Sylviane Joelle MEUDJEU ve Sophie Vanina MOKENG'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Son olarak değerli arkadaşım Dr. Adelphe Ivan EPONLO NGOUH'a, uzakta olmasına rağmen verdiği destek için teşekkür ederim.

Bu Tez Karabük Üniversitesi tarafından 'KBÜBAP 22-YL-110' nolu proje ile desteklenmiştir.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLER DİZİNİ .....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiv
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	5
KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR .....	5
2.1. ANORGANİK HETEROSİKLİK BİLEŞİKLER: HALKALI FOSFAZENLER .....	5
2.2. HALKALI FOSFAZENLERİN SENTEZİ .....	6
2.3. SÜBSTİTÜE HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ .....	8
2.4. DENDRİMERİK FOSFAZEN BİLEŞİKLERİ.....	14
2.5. HALKALI FOSFAZENLERİN KOORDİNASYON KOMPLEKSLERİ.....	17
BÖLÜM 3 .....	21
MATERYAL VE METOT.....	21
3.1. MATERYAL .....	21
3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar .....	21
3.1.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar .....	21
3.2. METOT .....	22
3.2.1. Bileşik 1, 1a ve 1b'nin Sentezi .....	22
3.2.2. Bileşik 2, 2a ve 2b'nin Sentezi .....	23
3.2.3. Bileşik 3 ve 3a'nın Sentezi .....	24

	<u>Sayfa</u>
BÖLÜM 4 .....	27
DENEYSEL BÖLÜM.....	27
4.1. SPİRO (PROPAN-1,3- DİAMİNO) [N-(1- FERROSENİLMETİL)-N-METİL]-SPİRO(2,2'-DİOKSİBİFENİL)-6,6-DİKLOSİKLOTRİFOSFAZATRİEN (1a) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ .....	27
4.2. SPİRO (PROPAN-1,3- DİAMİNO) [N-(1- FERROSENİLMETİL)-N-METİL]-DİSPİRO(2,2'-DİOKSİBİFENİL) SİKLOTRİFOSFAZATRİEN (1b) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ.....	27
4.3. SPİRO[3-(N-FERROSENİLMETİLAMİNO)-1-PROPANOKSİ]-SPİRO (2,2'-DİOKSİBİFENİL) -6,6-DİKLORO SİKLOTRİFOSFAZATRİEN (2a) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ.....	28
4.4. SPİRO [3-(N-FERROSENİLMETİLAMİNO) -1-PROPANOKSİ]-DİSPİRO (2,2'-DİOKSİBİFENİL) SİKLOTRİ FOSFAZATRİEN (2b) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ.....	28
4.5. DİSPİRO [3-(N-FERROSENİLMETİLAMİNO)-1-PROPANOKSİ]- SPİRO (2,2'-DİOKSİBİFENİL) SİKLOTRİ FOSFAZATRİEN (3a) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ.....	29
BÖLÜM 5 .....	30
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	30
5.1. DİSPİRO VE TRİSPİRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI .....	30
5.2. DİSPİRO VE TRİSPİRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) IR SPEKTRUMLARI .....	30
5.3. DİSPİRO VE TRİSPİRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>31</sup> P-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI .....	31
5.4. DİSPİRO VE TRİSPİRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>13</sup> C-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI .....	33
5.5. DİSPİRO VE TRİSPİRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>1</sup> H-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI .....	34
5.6. BİLEŞİK 1a VE 2b'NİN X-IŞINLARININ YAPI ANALİZİ .....	37
BÖLÜM 6 .....	42
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	42
KAYNAKLAR.....	43

**Sayfa**

EK AÇIKLAMALAR A <sub>2</sub> SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SPEKTRUMLARI....	48
Ek 1. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) FTIR Spektrumları .	49
Ek 2. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>31</sup> P NMR Spektrumları.....	54
Ek 3. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>13</sup> C NMR Spektrumları.....	59
Ek 4. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>1</sup> H NMR Spektrumları .....	65
ÖZGEÇMİŞ .....	71

## ŞEKİLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1.	Organik ve anorganik heterosiklik bileşikler (a) Piridin, (b) THF, (c) boroksin, (d) borazin, (e) fosfazen.....	5
Şekil 2.2.	(a) Hekzaklorosiklotrifosfazen [trimer, $(\text{NPCl}_2)_3$ ], (b) Oktaklorosiklotetrafosfazen [tetramer, $(\text{NPCl}_2)_4$ ].....	6
Şekil 2.3.	(a) Kısa zincirli doğrusal oligodiklorofosfazenlerin $[\text{Cl}(\text{PCl}=\text{N})-\text{PCl}]^+[\text{PCl}]^-$ halkalaşması yoluyla çeşitli boyutlarda siklofosfazenlerin oluşumu; (b-d) olası yan reaksiyonlar .....	7
Şekil 2.5.	Trimerin primer ya da sekonder amin türevleri ile süstitüsüonu. ....	10
Şekil 2.6.	Trimer ile iki dişli süstitüentlerin reaksiyonu sonucu elde edilen izomerler .....	11
Şekil 2.7.	Tek, çift ve üç köprülü halkalı fosfazen türevleri .....	12
Şekil 2.8.	Makrosiklik fosfazen Schiff bazlarının sentezi .....	13
Şekil 2.9.	Dendron ve dendrimerin şematik gösterimi .....	14
Şekil 2.10.	Denrimerik polimerlerde jenerasyon sayısı (G).....	15
Şekil 2.11.	Trimer merkezli dendrimerik epoksi reçinenin sentez basamakları.....	15
Şekil 2.12.	Antiproliferatif aktivite gösteren dendrimerik fosfazen bileşiği.....	16
Şekil 2.13.	Anti-kanser ajanı fosfazen dendrimerleri 3(a-c) ve 4(a-c)' nin kimyasal yapısı.....	17
Şekil 2.14.	Halkalıfosfazen ligant ve komplekslerinin sentezi .....	19
Şekil 2.15.	Tetraazasiklododekan süstitüe halkalı fosfazen ligantları.....	19
Şekil 2.16.	MeHPCP ve koordinasyon bileşikleri (Mn, Co ve Ni) .....	20
Şekil 3.1.	MonospiroNN (1) bileşiğinin sentezi. ....	22
Şekil 3.2.	DispiroNN.OO (1a) ve trispiroNN.OO.OO (1b) bileşiklerinin sentezi...	23
Şekil 3.3.	MonospiroNO (2) bileşiğinin sentezi. ....	24
Şekil 3.4.	DispiroNO.OO (2a) ve trispiroNO.OO.OO (2b) bileşiklerinin sentezi...	25
Şekil 3.5.	DispiroNO.NO (3) ve trispiroNO.NO.OO (3a) bileşiklerinin sentezi....	26
Şekil 5.1.	Bileşik 1a ve 2a'nın $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu .....	32
Şekil 5.2.	Bileşik 1b, 2b ve 3a'nın $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu .....	32
Şekil 5.3.	Bileşik 1a'nın ORTEP çizimi. ....	37
Şekil 5.4.	Bileşik 2b'nin ORTEP çizimi. ....	38

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin özgün yapıları ve adlandırılması.....	3
Çizelge 2.1. Halkalı klorofosfazen [(N=PCl <sub>2</sub> ) <sub>n=5-9</sub> ] bileşiklerinin <sup>31</sup> P NMR değerleri.	8
Çizelge 5.1. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşikleri için teorik ve deneysel element analiz verileri. ....	30
Çizelge 5.2. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşikleri için IR spektrumlarından elde edilen veriler .....	31
Çizelge 5.3. Bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR spektrum verileri (kimyasal kayma değerleri ppm, eşleşme sabitleri Hz olarak verilmiştir) (ü:üçlü, i:ikili, ii:ikilinin ikilisi) .....	33
Çizelge 5.4. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerine ait <sup>13</sup> C NMR (decoupled) spektrum verileri [kimyasal kayma değerleri (δ) ppm and <i>J</i> değerleri Hz olarak verilmiştir].....	34
Çizelge 5.5. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerine ait <sup>1</sup> H NMR (decoupled) spektrum verileri [kimyasal kayma değerleri (δ) ppm and <i>J</i> değerleri Hz olarak verilmiştir].....	35
Çizelge 5.6. Bileşik 1a ve 2b'nin kristalografik verileri .....	39
Çizelge 5.7. 1a ve 2b bileşiklerinin seçilmiş bağ uzunluk (Å) ve açıları (°).....	40

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### KISALTMALAR

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
Trimer	: Hegzaklorosiklotrifosfazen
THF	: Tetrahidrofuran
ACN	: Asetonitril

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Halkalı fosfazenler, halka üzerinde trivalent azot atomları ile pentavalent fosfor atomları arasında çift bağların ardaşık olarak tekrar edilmesiyle oluşan anorganik halkalı bileşiklerdir. Pentavalent her bir fosfor atomu iki halojen (R: F, Cl..) atomuna bağlıdır. Halkalı fosfazenler, (N=PR<sub>2</sub>) biriminin tekrarlanma sayısına (n: 3, 4, 5, ...) bağlı olarak hekzahalojenosiklotrifosfazen [(N=PR<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], oktahalojenosiklotetrafosfazen [(N=PR<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] ve benzeri şekilde adlandırılır.

Halka dışı fosfor-halojen bağları kimyasal olarak aktiftir, bu nedenle tek ya da çok dişli sübstitüenlerle organosiklotrifosfazen türevlerini sentezlemek için oldukça elverişli bir yapıya sahiptir. Ayrıca fosfor ve azot atomlarından oluşan anorganik iskeletin kararlı bir yapıya sahip olması da bu bileşiklere duyulan ilgiyi artırmıştır.

Hekzaklorosiklotrifosfazenin [trimer, (N=PCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] tek dişli sübstitüenlerle, farklı stokiometrik oranlarda reaksiyonu ile elde edilen ve çeşitli uygulama alanları araştırılan çok sayıda araştırma literatürde yer almaktadır. İki ve çok dişli sübstitüentler ile trimerin reaksiyonu sonucu elde edilen bileşikler hakkında yapılan çalışmalar daha sınırlıdır. İki dişli sübstitüentler ile fosfazen halkası arasındaki reaksiyon sonucu spiro-, ansa-, açık zincirli- ve bino- olarak adlandırılan izomer bileşikler elde edilmektedir.

Bu tez kapsamında, farklı iki dişli sübstitüentler ile dispiro- ve trispiro- halkalı fosfazen türevleri sentezlendi. Özgün formülleri ve adlandırılması Çizelge 1.1'de verilen 5'i orijinal (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) olmak üzere toplam 8 bileşik elde edildi.

Monospiroferrosenilfosfazen bileşik 1 (monospiroNN) ve 2'nin (monospiroNO), difonksiyonel sübstitüent olan 2,2'-bifenol ile 1:1 stokiometrik oranda reaksiyonlarından, dispiro bileşik 1a ve 2a elde edildi. Monospiroferrosenilfosfazen



ve 2,2'-bifenol bileşiklerinin, 1:2 stokiyometrik oranda reaksiyonundan trispiro bileşikler 1b ve 2b elde edildi. Dispiroferrosenilfosfazen 3 (dispiroNO.NO) bileşiğinin 2,2'-bifenol ile 1:1 stokiyometrik oranda reaksiyonundan ise trispiro bileşik 3a sentezlendi.

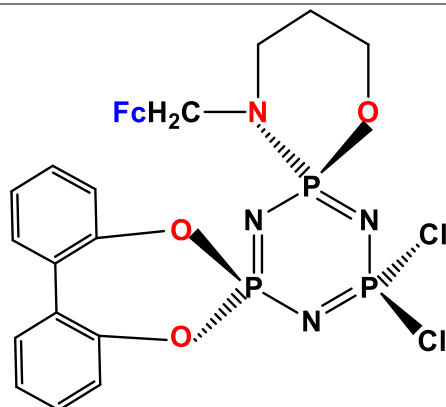
Ayrıca *cis*- ve *trans*-dispiroferrosenilfosfazen [dispiroNN.NN; dispiro(N-methyl-1,3-propandiamino) [N-(1-ferrosenilmetil)]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien] bileşikleri de çıkış maddesi olarak sentezlendi ve 2,2'-bifenol ile 1:1 stokiometrik oranda reaksiyonu ile trispiro ürün elde edilmek istendi. Ancak çözücü değişikliğine ve reaksiyon süresinin uzatılmasına rağmen beklenen trispiro ürünlerin oluşmadığı gözlemlendi (<sup>31</sup>P-NMR spektrum verileri değerlendirildi).

Sentezlenen bileşiklerin tamamı, kolon kromatografisi yöntemi ile farklı yürütücü fazlar kullanılarak saflaştırıldı. Elde edilen orjinal bileşiklerin yapıları (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR tekniklerinden yararlanılarak karakterize edildi. Uygun tek kristali elde edilen bileşik 1a ve 2b nin katı hal yapıları, X-ışınları kristallografi tekniği ile aydınlatıldı.

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin özgün yapıları ve adlandırılması.

	Açık yapı	Adlandırma
1		<p>MonospiroNN</p> <p>Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-metil]-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien</p>
1a		<p>DispiroNN.OO</p> <p>Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-metil]-spiro(bifenil-2,2'-dioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien</p>
1b		<p>TrispiroNN.OO.OO</p> <p>Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-metil]-dispiro(bifenil-2,2'-dioksi)siklotrifosfazatrien</p>
2		<p>MonospiroNO</p> <p>Spiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-4,4,6,6-tetrakloro siklotrifosfazatrien</p>

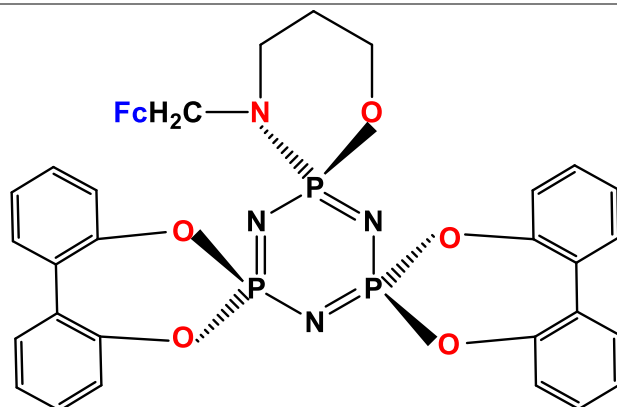
2a



DispiroNO.OO

Spiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-spiro(bifenil-2,2'-dioksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien

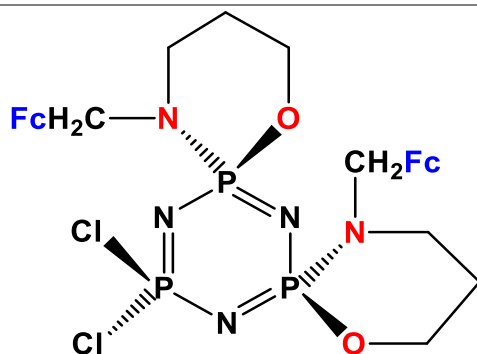
2b



TrispiroNO.OO.OO

Spiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-dispiro(bifenil-2,2'-dioksi)siklotrifosfazatrien

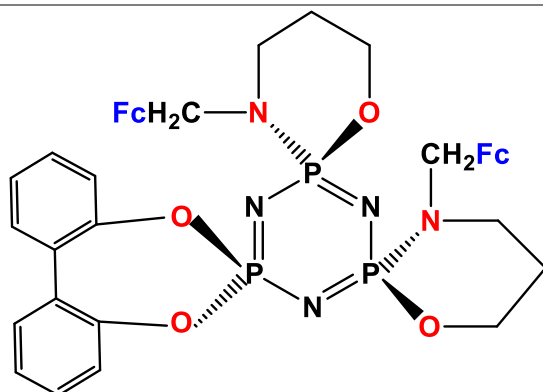
3



DispiroNO.NO

Dispiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien

3a



TrispiroNO.NO.OO

Dispiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-spiro(bifenil-2,2'-dioksi) siklotrifosfazatrien

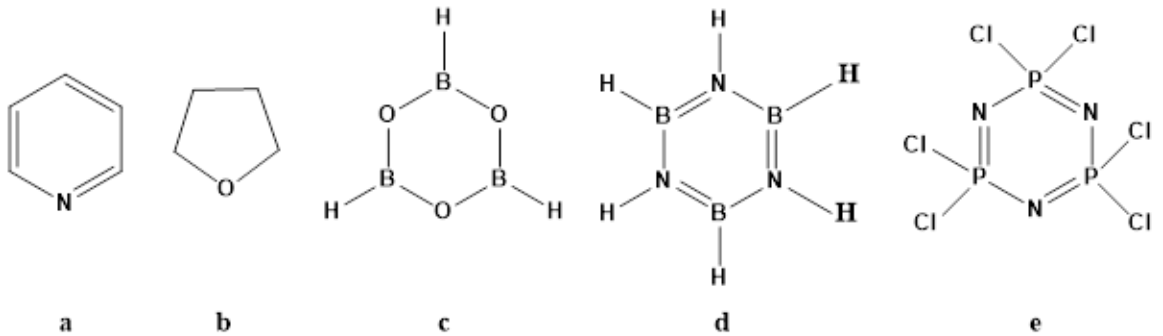
## BÖLÜM 2

### KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

#### 2.1. ANORGANİK HETEROSİKLIK BİLEŞİKLER: HALKALI FOSFAZENLER

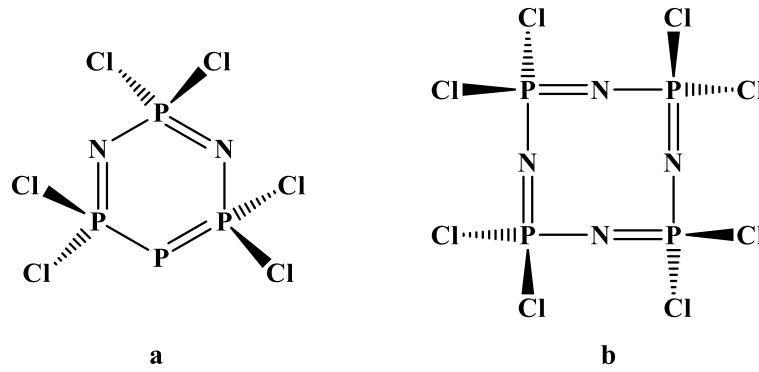
Heterosiklik bileşikler, halka üyesi olarak en az iki farklı atoma sahiptir. C, O, S ve N atomlarının yanı sıra B, P, Si, Sn, Ge, Se, Te, Bi ve Sb gibi hetero atomların'da halka üyesi olduğu pek çok heterosiklik bileşik sentezlenmiştir.

Halkalı bileşikler, karbon atomunun yanı sıra en az bir heteroatom içeriyorsa organik heterosiklik bileşikler olarak adlandırılır. Piridin ve tetrahidrofuran (THF) organik heterosiklik bileşiklere örnek olarak verilebilir. Halkalı bileşikler, yalnızca heteroatomlardan meydana geliyorsa, halka üyesi olarak karbon atomu taşıyorsa anorganik heterosiklik bileşikler olarak adlandırılır. Halka üyesi olarak bor ve oksijen atomları içeren boroksin, bor ve azot atomları içeren borazin, fosfor ve azot atomları içeren fosfazen bileşikleri anorganik heterosiklik bileşiklere örnek olarak verilebilir (Şekil 2.1). Boroksin, borazin ve fosfazen gibi heterosiklik bileşikler, benzenin anorganik analogları olarak da bilinir. Günümüze kadar 30'dan fazla anorganik benzen analogu sentezlenmiş, kimyasal ve elektronik yapıları incelenmiştir [1].



Şekil 2.1. Organik ve anorganik heterosiklik bileşikler (a) Piridin, (b) THF, (c) boroksin, (d) borazin, (e) fosfazen.

Fosfazenler, fosfor ve azot atomları arasında çift bağ taşıyan bileşikler olarak bilinir. Düz zincirli, halkalı, dendrimerik ya da polimerik yapıya sahip olabilirler. Heterosiklik yapıya sahip halkalı fosfazenler, fosfor-azot biriminin ( $\text{NPR}_2$ ; R: F, Cl, ..) tekrarlanma sayısına bağlı olarak adlandırılır.  $(\text{NPCl}_2)$  biriminin üç kere tekrarlandığı heksaklorosiklotrifosfazen [trimer,  $(\text{NPCl}_2)_3$ ] ve  $(\text{NPCl}_2)$  biriminin dört kere tekrarlandığı oktaklorosiklotetrafosfazen [tetramer,  $(\text{NPCl}_2)_4$ ], farklı özelliklere sahip yeni bileşiklerin sentezi için uygun merkezlerdir (Şekil 2.2).



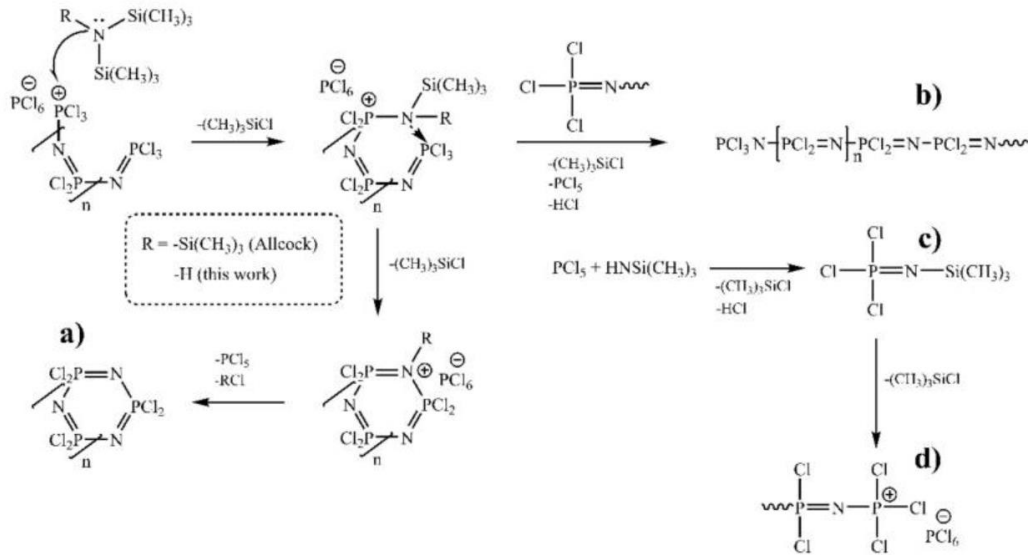
Şekil 2.2. (a) Heksaklorosiklotrifosfazen [trimer,  $(\text{NPCl}_2)_3$ ], (b) Oktaklorosiklotetrafosfazen [tetramer,  $(\text{NPCl}_2)_4$ ].

## 2.2. HALKALI FOSFAZENLERİN SENTEZİ

Halkalı fosfazen türevleri hakkında çok sayıda araştırma yapıyor olmasına rağmen, fosfazen halkasının oluşum mekanizması ve ürün çeşitliliği hakkında sınırlı sayıda araştırma vardır. Halkalı fosfazen, ilk olarak 1834 yılında,  $\text{PCl}_5$  ile amonyağın reaksiyonundan, düşük verimle bir yan ürün olarak von Liebig tarafından sentezlenmiştir [2]. 1896 yılında Stokes,  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ün kapalı bir kaptan (sealed vessel), 150-200 °C 'de reaksiyonundan %27 verimle elde edip, yapısını karakterize etmiştir [3]. Schenk ve Romer'in araştırmalarında ise çözücü olarak önce sim-tetrakloroetan daha sonra ucuz ve toksisitesi az olan klorobenzen kullanılmıştır [4]. Reaksiyon hızı büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır. Klorobenzen (k.n. 131 °C) çözücü olarak kullanıldığında,  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  reaksiyonunun tamamlanması için 25–30 saat gerekirken sim-tetrakloroetan (k.n. 147 °C) çözücü olarak kullanıldığında bu süre 7–8 saate düşmektedir. Reaksiyon sonucu oluşan HCl, susuz piridin ile tuz halinde çöktürüldüğünde, reaksiyon verimi 1 saatte %80'e çıkmıştır [5]. Daha sonraki yıllarda,

$\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'in reaksiyonu ile elde edilen farklı büyüklükteki fosfazen halkalarının oluşum mekanizması hakkında çeşitli araştırmalar yapılmıştır [6-8].

Allcock ve arkadaşlarının 1996 yılında yaptığı bir araştırmada,  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  nin [tris-(trimetilsilil)amin], çözücü olarak diklorometan kullanıldığında,  $40^\circ\text{C}$  de, %76 oranında  $(\text{NPCl}_2)_3$  içeren halkalı fosfazen karışımı elde edilmiştir. Aynı deney  $0^\circ\text{C}$ 'de diklorometan içinde  $\text{PCl}_5$ 'e  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  ilavesi ve ardından hekzan ilavesiyle gerçekleştirildiğinde %40 verimle  $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$  sentezlenmiş ve reaksiyon mekanizması tartışılmıştır (Şekil 2.3) [9, 10].



Şekil 2.3. (a) Kısa zincirli doğrusal oligodiklorofosfazenlerin  $[\text{Cl}(\text{PCl}=\text{N})-\text{PCl}]_n$  halkalaşması yoluyla çeşitli boyutlarda siklofosfazenlerin oluşumu; (b-d) olası yan reaksiyonlar [10].

2021 yılında, kısa zincirli oligodiklorofosfazenlerin,  $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ , yüksek sıcaklıkta, heksametildisilazan (HMDS) ya da amonyum klorür gibi azot içeren ajanların varlığında, kontrollü halkalaşması ile klorofosfazen halkaları sentezlenmiştir. Karşılık gelen çizgisel zincirlerden istenen büyüklükteki fosfazen halkasının elde edilebileceği ilk kez gösterilmiştir. Ayrıca,  $^{31}\text{P}$  NMR verileri değerlendirilerek reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir [10].

2014 yılında Bowers ve ark. tarafından yapılan bir araştırmada, orta büyüklükteki halkalı fosfazenler,  $[(\text{NPCl}_2)_n]_{n=5-9}$ ,  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'ün klorobenzendeki

reaksiyonundan elde edilmiş ve baskın ürünler olan trimer ve tetramerden [(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ve (NPCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub>] süblimasyon/ekstraksiyon ve kolon kromatografisi yöntemlerinin kombinasyonu ile izole edilmiştir. Orta büyüklükteki halkaların yapıları, elektrosprey iyonizasyon-kütle spektroskopisi (ESI-MS) ile karakterize edilmiş, <sup>31</sup>P kimyasal kayma değerleri yeniden belirlenmiştir (Çizelge 2.1) [11]. Bu çalışmada (NPCl<sub>2</sub>)<sub>5</sub>'in kristalografik verileri yeniden, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>6</sub> ve (NPCl<sub>2</sub>)<sub>8</sub> 'in kristalografik verileri ise ilk kez elde edilmiştir.

Çizelge 2.1. Halkalı klorofosfazen [(N=PCl<sub>2</sub>)<sub>n=5-9</sub>] bileşiklerinin <sup>31</sup>P NMR değerleri.

n	5	6	7	≥8
	-15.1	-15.3	-17.0	-17.7

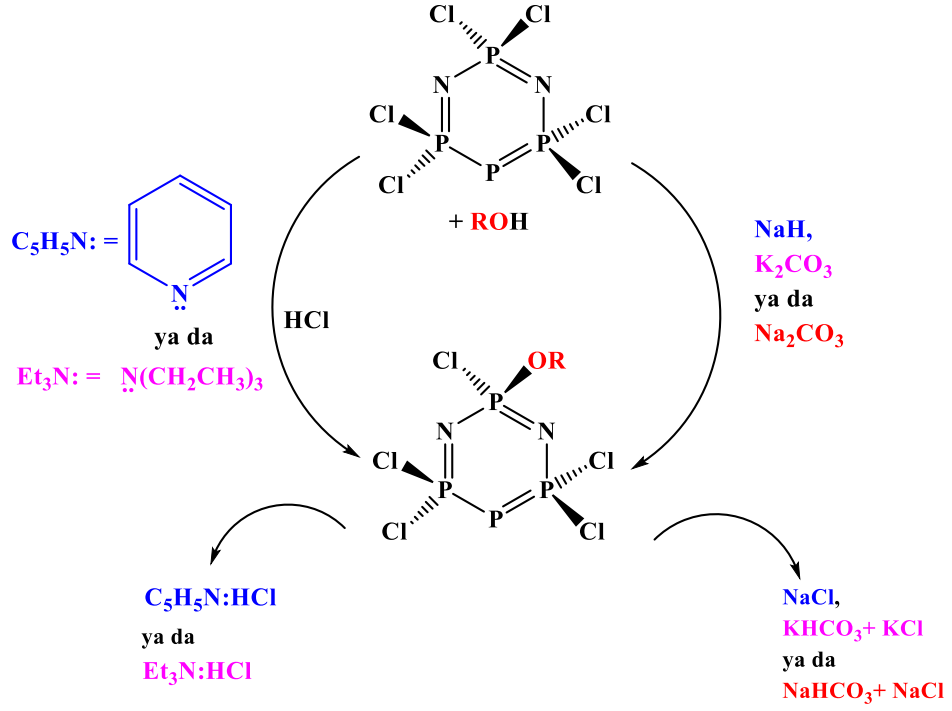
### 2.3. SÜBSTİTÜE HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Halkalı fosfazenler, fosfor ve azot atomlarının ardışık olarak bağlanması ile meydana gelmiş kararlı anorganik iskelete sahiptir. İskelete ait fosfor atomlarının her biri, iki halojen atomuna bağlıdır ve fosfor-halojen bağları kimyasal açıdan oldukça aktiftir. Bu nedenlerle halkalı fosfazenler, farklı özelliklere sahip organosiklotrifosfazen türevlerinin sentezi için oldukça elverişli bir merkezlerdir. Küçük halkalı klorofosfazenler (trimer ve tetramer) yeni bileşiklerin elde edilmesi amacıyla araştırmalarda daha çok tercih edilmektedir.

Trimerin, primer/sekonder aminler ile aminoliz, alkoller ile alkoliz ve fenoller ile fenoliz reaksiyonları sonucu sübstitüe fosfazen türevleri elde edilebilir. Bu reaksiyonlar S<sub>N</sub><sup>1</sup>(P) ya da S<sub>N</sub><sup>2</sup>(P) mekanizmaları üzerinden yürümektedir. Alkoksit ve fenoksitler güçlü nükleofiller olduğu için S<sub>N</sub><sup>1</sup>(P) mekanizmasına, aminoliz reaksiyonlarına oranla daha az rastlanır.

Fosfor-oksijen bağı taşıyan alkoksi ve ariloksi halkalı fosfazen bileşikleri sentezlenirken iki yöntem izlenebilir. İlk yöntemde, alkol ve fenollerin fosfazen ile reaksiyonu sonucu açığa çıkan HCl' nin, tuz tutucu olarak adlandırılan piridin (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N, Py) veya trietilamin'in [N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, (Et)<sub>3</sub>N] ilavesiyle çöktürülmesidir. İkinci

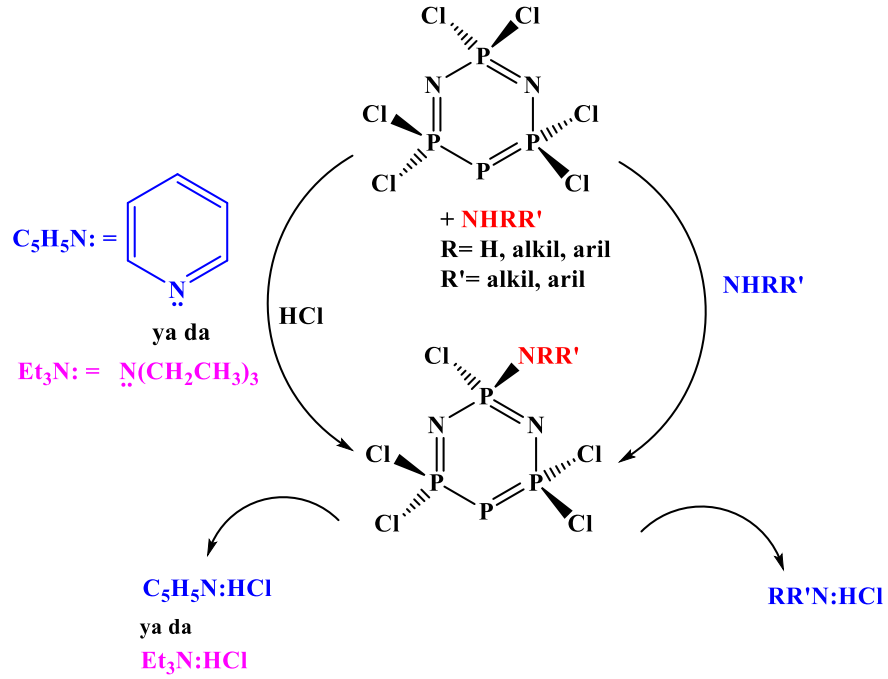
yöntemde ise alkol ve fenollerin sodyum ya da potasyum tuzlarının elde edilmesinden sonra (NaH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ya da Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak) halkalı fosfazenler ile reaksiyonun gerçekleştirilmesi söz konusudur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Trimerin alkol ve fenol türevleri ile süstitüsü.

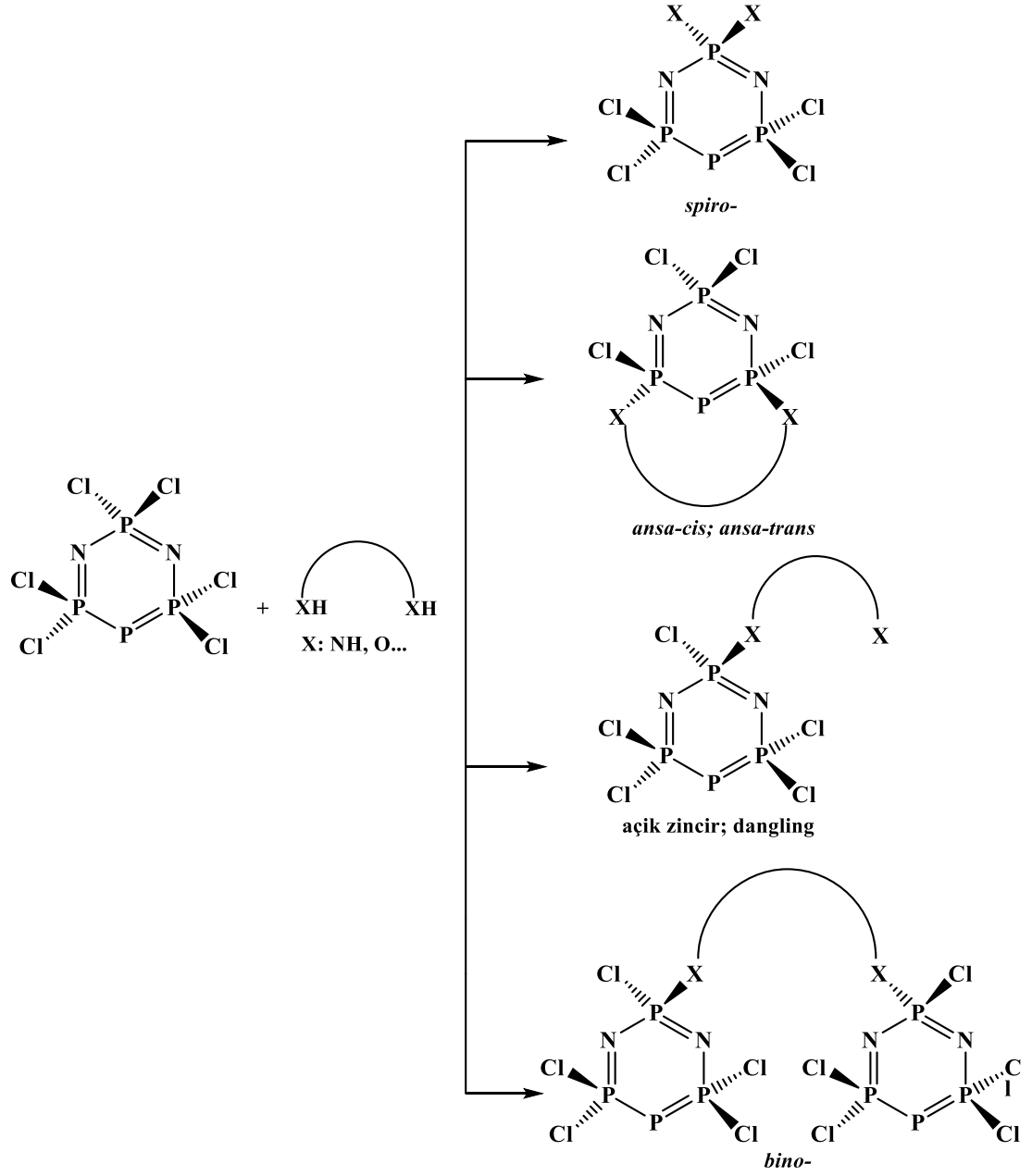
Fosfor-azot bağı taşıyan amin süstitüe halkalı fosfazen bileşikleri, primer ya da sekonder aminlerin halkalı fosfazen ile reaksiyonu ile elde edilir. Tuz tutucu olarak ya süstitüe aminin stokiyometrik olarak iki katı alınır ya da süstitüe olacak amine stokiyometrik olarak eşdeğer miktarda Py veya (Et)<sub>3</sub>N kullanılır (Şekil 2.5).





Şekil 2.5. Trimerin primer ya da sekonder amin türevleri ile süstitüsüonu.

Trimerin tek dişli süstitüenlerle, farklı stokiyometrik oranlarda reaksiyonu ile sentezlenen, yapıları karakterize edilen bileşikler ve bu bileşiklerin uygulama alanları hakkında çok sayıda araştırma literatürde yer almaktadır. İki ya da çok dişli süstitüentler ile trimerin reaksiyonu sonucu elde edilen bileşikler hakkında yapılan çalışmalar ise daha sınırlıdır. İki dişli süstitüentlerin aynı halka fosforuna bağlanması ile spiro-, aynı halkada farklı fosfor atomlarına bağlanması ile ansa-, halkaya aktif uçlardan yalnızca birinin fosfor atomuna bağlanması ile açık zincirli (dangling), iki farklı fosfazen halkalarındaki fosfor atomlarına bağlanması ile bino- süstitüe bileşikler elde edilmektedir (Şekil 2.6).



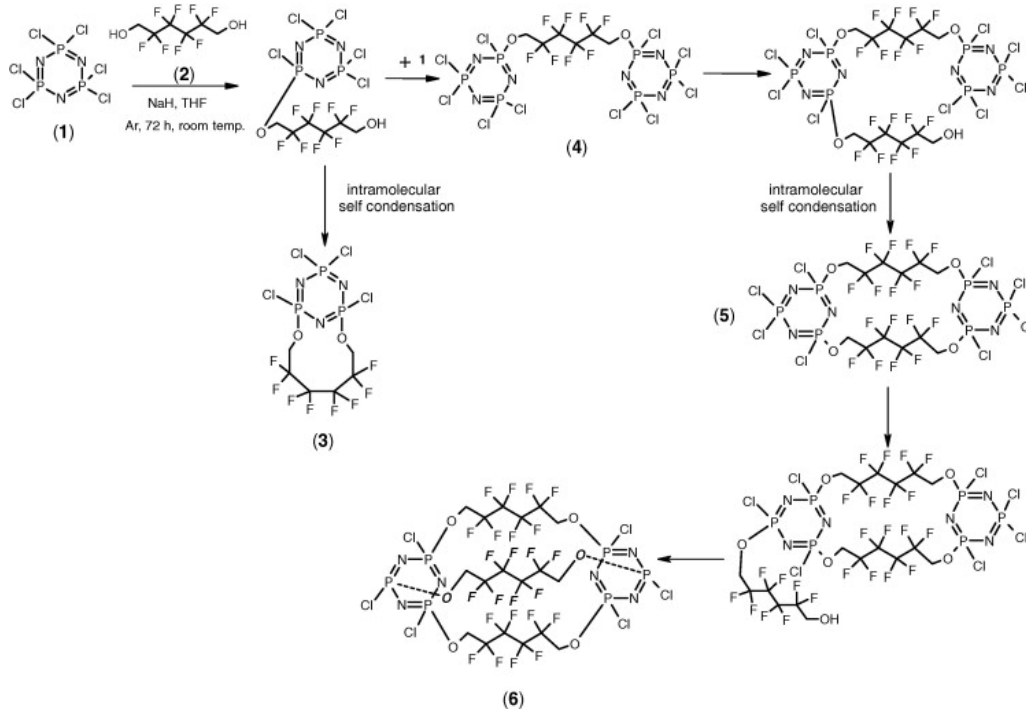
Şekil 2.6. Trimer ile iki dışlı sübstitüentlerin reaksiyonu sonucu elde edilen izomerler

Reaksiyon ürünlerindeki bu çeşitlilik, kullanılan iki dışlı sübstitüentin zincir uzunluklarına, kimyasal olarak aktif uçların konumlarına, sübstitüentlerin sert (rijid) ya da esnek (fleksibil) olmasına, sübstitüentlerin bağlanış sırasına, sterik engele, çözücülerin polaritesi, kullanılan tuz tutucu, reaksiyon sıcaklığı gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır.

Halkalı fosfazen ile etandiamin, 1,3-propandiamin ve 1,4-bütandiamin gibi kısa karbon zincirli diaminlerin ( $C_n = 2, 3, 4$ ) reaksiyonuyla sadece spiro ürünler oluşurken

[12, 13], uzun karbon zincirli diamminlerin ( $C_n \geq 5$ ) reaksiyonu ile köprülü siklotrifosfazen türevlerinin de oluştuğu gözlenmiştir [14, 15].

İki dişli süstitüent olan diollerin zincir uzunluğunun artışına bağlı olarak spiro ve ansa halkalı fosfazen türevlerinin oranında azalma, köprülü halkalı fosfazen türevlerinin oranında artış olduğu bulunmuştur. Trimer ile oktafloroheksan-1,6-diol' ün ( $C_n = 6$ ) reaksiyonu sonucu tek, çift ve üç köprülü türevler (bileşik 4, 5 ve 6) elde edilmiştir (Şekil 2.7) [16].



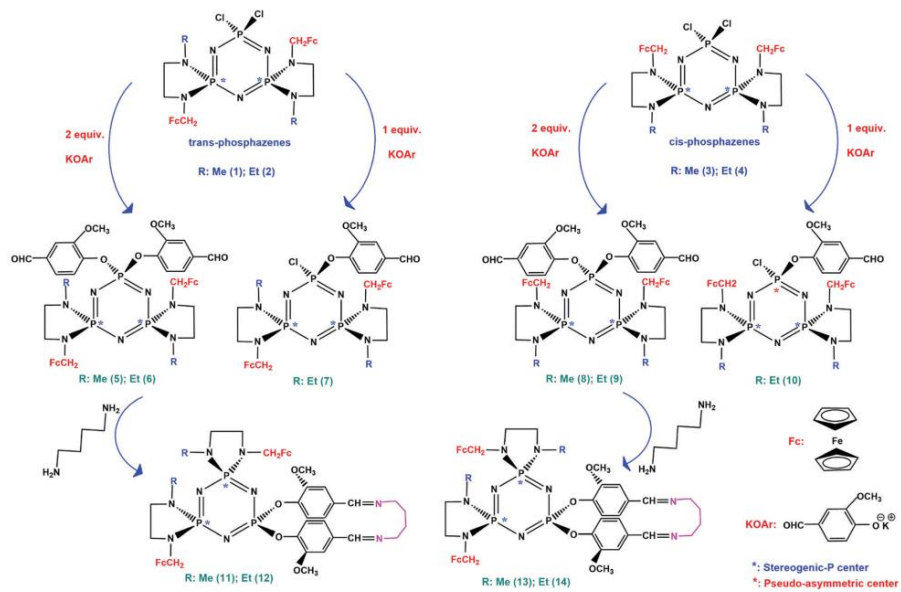
Şekil 2.7. Tek, çift ve üç köprülü halkalı fosfazen türevleri [16].

Balcı ve arkadaşları tarafından 2021' de yapılan bir çalışmada ise, trimerin 4-amino-1-bütanol ve 5-amino-1-pentanol ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının ürün çeşitliliğini ve % verimlerini optimize etmek için üç farklı baz ( $Et_3N$ ,  $NaH$  ve amino alkolün kendisi) kullanılmıştır. Amino alkollerin zincir uzunluğunun ve kullanılan bazın, ürün çeşitliliği ve % verim üzerinde önemli bir rolü olduğu anlaşılmıştır. Uzun zincirli amino alkoller kullanıldığında bile ansa veya köprülü ürünlerin oluşmadığı, proton yakalama/klorür eliminasyonu reaksiyon mekanizması ile spiro ürününün oluştuğu belirlenmiştir [17].

2020 yılında Kuzey ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, bromobenzil yan kolları olan diamin türevleri ile trimerin reaksiyonu sonucu mono- ve dispirofosfazen türevleri sentezlenmiş ve biyolojik aktiviteleri araştırılmıştır [18]. Aynı yıl Okumuş ve arkadaşlarının yaptığı başka bir çalışma da ise ferrosenil yan kolları olan sodyum 3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksit ile tetramerin reaksiyonu ile spiro ve ansa ürünler elde edilmiştir. Sentezlenen spiro ve ansa bileşikler, farklı diamin ve dialkoksitler ile süstitüe edilerek yeni ürünler elde edilmiş ve stereojenik ve elektrokimyasal özellikleri, antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir [19].

2022 yılında grubumuz tarafından yapılan bir araştırmada, mono- ve bis-vanillinato-ferrosenildispirofosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Trans/cis- bis-vanillinato-ferrosenildispirofosfazen bileşikleri ile diaminobütanın reaksiyonu ile yeni makrosiklik fosfazen Schiff bazları elde edilmiştir (Şekil 2.8). Makrosiklik Schiff bazlarının yapısı,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopisi ile incelendiğinde, çözeltilerde ZZ (syn-syn), ZE (syn-anti) ve EE (anti-anti) izomerlerinin bir karışımı olduğu anlaşılmıştır [20].

2022 yılında grubumuz tarafından yapılan başka bir çalışmada ise bifenil-2,2'-dioksi ve ferrosenildiamino grupları içeren trispirofosfazenler bileşikleri sentezlenerek stereojenik ve yapısal özellikleri incelenmiştir [21]. Bu çalışma, tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin ilk örneklerini içermektedir.

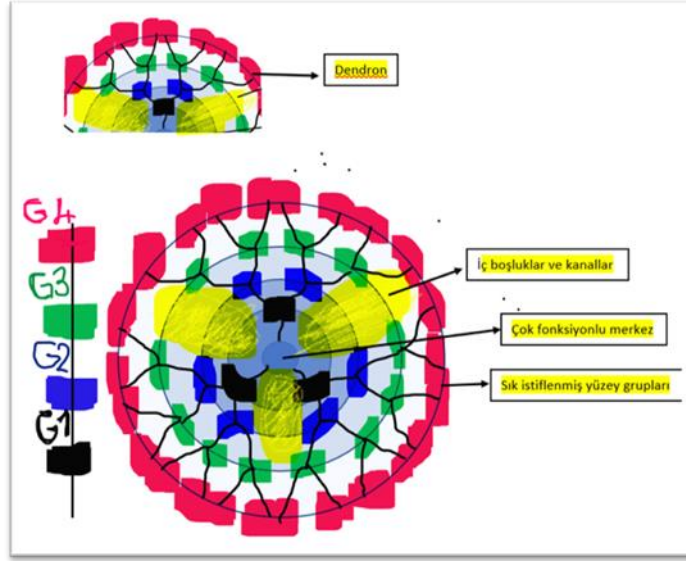


Şekil 2.8. Makrosiklik fosfazen Schiff bazlarının sentezi [20].

## 2.4. DENDRİMERİK FOSFAZEN BİLEŞİKLERİ

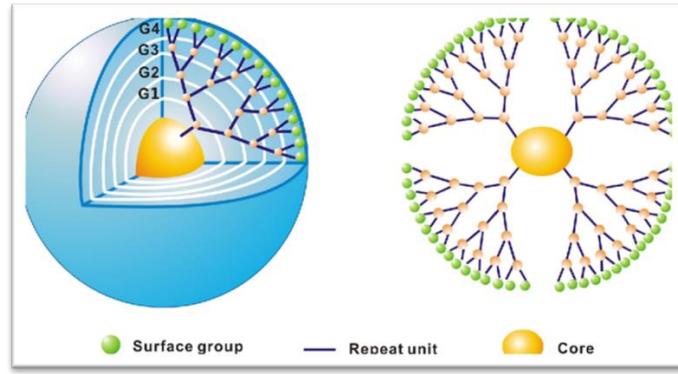
Polimerik bileşiklerin özel ve ilginç bir grubunu oluşturan dendrimerler, çekirdeği olmayan ve dendron olarak adlandırılan dallanmış fonksiyonel gruplarının, kimyasal olarak aktif çok dallı merkezler ile art arda reaksiyonu ile elde edilirler (Şekil 2.9).

Yeni nesil polimerler olarak da adlandırılan dendrimerler, düz zincirli polimerlere göre daha iyi tanımlanmış bir boyuta, şekle, moleküler ağırlığa ve monodispersiteye sahiptirler. Düz zincirli polimerik yapılar çözelti halinde silindirik bir görünüme sahiptir. Dendrimerik yapılar ise çözelti halinde içi dolu küreler halindedir. Bu küresel yapının yüzeyinde kimyasal olarak aktif uçlar taşınması, dendritik gruplar arasında oluşan farklı boyutlardaki boşluklar, bu boşluklarda polariteye sahip (C=N, C=O gibi) grupların bulunması gibi pek çok özellik dendrimerlerin farklı davranışlar göstermesine sebep olur [23].



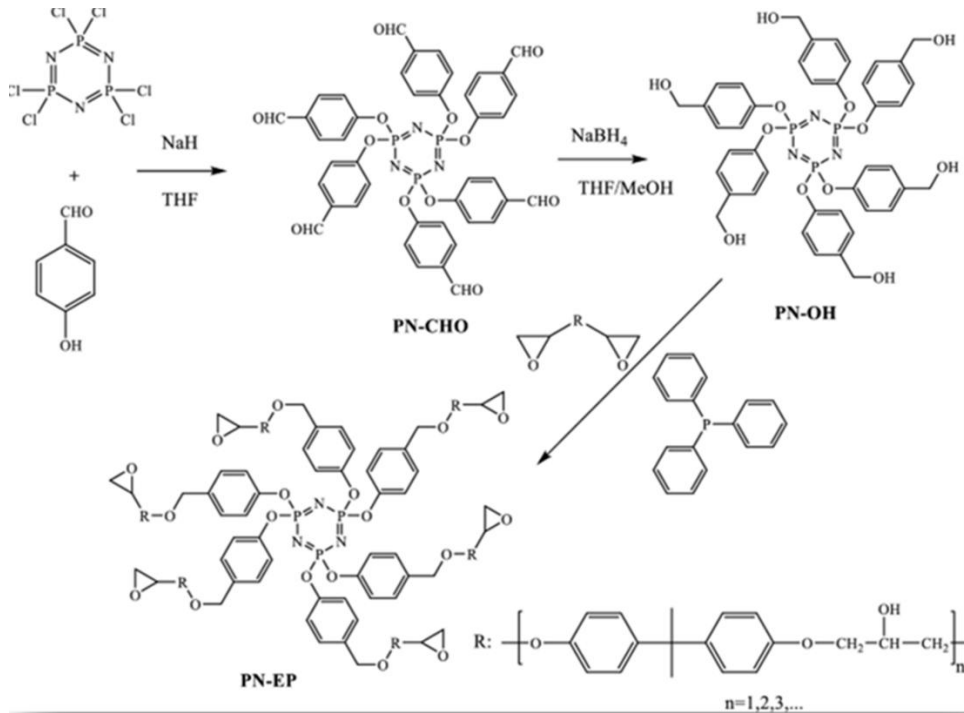
Şekil 2.9. Dendron ve dendrimerin şematik gösterimi [22].

Dendrimerlerin polimerizasyon derecesi, tekrarlanma döngüsünün sayısını gösteren jenerasyon sayısı 'G' ile sembolize edilir. Jenerasyon sayısı, dendrimerin çekirdeğinden dış yüzeyine kadar dendronların tekrarlanma sayısının belirlenmesi ile mümkün olur [24] (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Dendrimerik polimerlerde jenerasyon sayısı (G) [24].

Halkalı fosfazener, kimyasal olarak aktif çok sayıda halka dışı fosfor-halojen bağı taşıdığı için dendrimerik polimerlerin sentezi için dikkat çekici bir yapıya sahiptir. Halkalı fosfazen merkezli dendrimerlerin sentezi 1990'lı yıllarda hız kazanmıştır [25, 26]. Liu ve arkadaşlarının 2009 da yaptığı bir çalışmada, trimer merkezli dendrimerik epoksi reçineler sentezlenmiştir [27]. Hezakis(4-hidroksimetilenfenoksi) siklotrifosfazen sentezlenerek, halkalıfosfazen merkezli epoksi reçinesinin sentezi için bir ara madde olarak kullanılmıştır (Şekil 2.11). Bu çalışmada sentezlenen fosfazen çekirdekli, halojensiz, epoksi reçine bağlı dendrimerik yapı, çevre ve insan sağlığı açısından, elektrik ve elektronik alanlarında potansiyel uygulama alanına sahiptir.

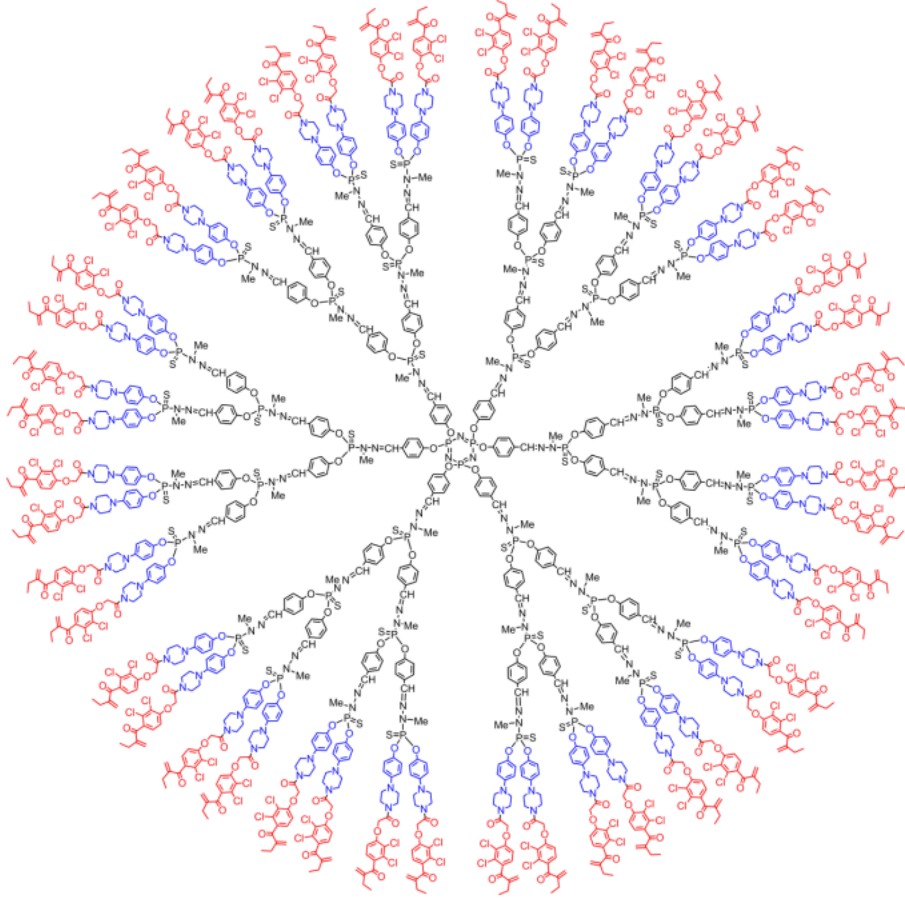


Şekil 2.11. Trimer merkezli dendrimerik epoksi reçinenin sentez basamakları [27].

Dendrimerler, ilaçların taşınması için nano malzemeler olarak kullanılabilir. Taşıyıcılık, ilaç etken maddelerin;

- dendrimerlerin boşluklarında fiziksel olarak kapsüllemesi,
- dendrimerlerin yüzeyindeki iyonik uç gruplar ile elektrostatik etkileşimi,
- dendrimer yüzeyine kovalent olarak bağlanması ile mümkün olabilir.

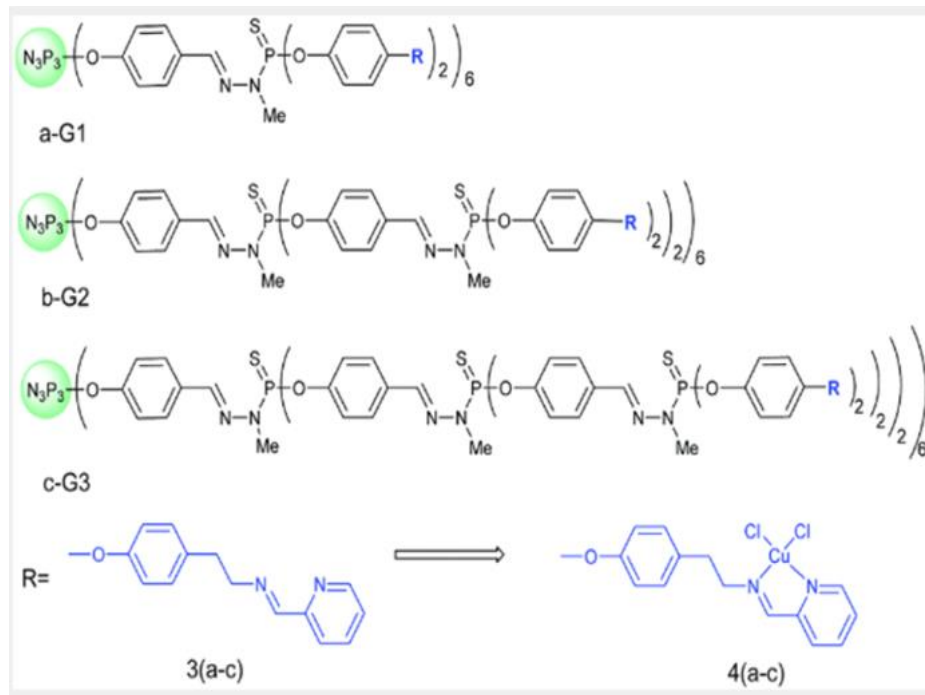
Brahmi ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan bir çalışmada, trimer merkezli, diüretik özellik gösteren etakrinik asit (EA, Edecrin) ile hazırlanan bir seri dendrimer sentezlenip, sıvı ve katı tümör hücre hatlarına karşı antiproliferatif aktiviteleri yani hücre çoğalmasını engelleyici özellikleri incelenmiştir [28]. Sonuç olarak, sentezlenen bileşik 17' nin (G-3) katı tümör KB hücre hattına karşı güçlü antiproliferatif aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Antiproliferatif aktivite gösteren dendrimerik fosfazene bileşiği [28].

Wang ve arkadaşlarının 2018’de yaptığı araştırmalarda, dendrimere bağlı metalli-laşlar sentezlenmiş, farmakolojik özellikleri ve anti-kanser ajan olarak davranışları incelenmiştir. Dendrimer jenerasyon 1, 2 ve 3 (G-1, G-2 ve G-3) olarak sentezlenmiş ve her üç jenerasyonun, şelat yapıcı N-(piridin-2-ylmetilen)etanamin ile reaksiyonuyla 3(a-c) bileşikleri ve sonra da bu bileşiklerden yola çıkılarak bakır(II) kompleksleri 4(a-c) elde edilmiştir (şekil 2.13).

Bu bileşikler ile yapılan araştırmalarda, anti-proliferatif aktivitelerin, jenerasyonun artmasıyla orantılı olarak arttığı gözlenmiştir (G-3 > G-2 > G-1). 4c dendrimerinin güçlü antiproliferatif özelliğinin, 3. jenerasyon olan bu dendrimerin yüzeyinde bulunan 48 adet şelatlayıcı uç grubun, bakır(II) kompleksinden ileri geldiği düşünölmektedir [29].



şekil 2.13. Anti-kanser ajanı fosfazen dendrimerleri 3(a-c) ve 4(a-c)' nin kimyasal yapısı [29].

## 2.5. HALKALI FOSFAZENLERİN KOORDİNASYON KOMPLEKSLERİ

Halkalı halofosfazenler, halka azotunun bazik karakterinin zayıf olması nedeniyle koordinasyon bileşiklerinin ve polimerlerinin sentezi için uygun bir ligant değildir.

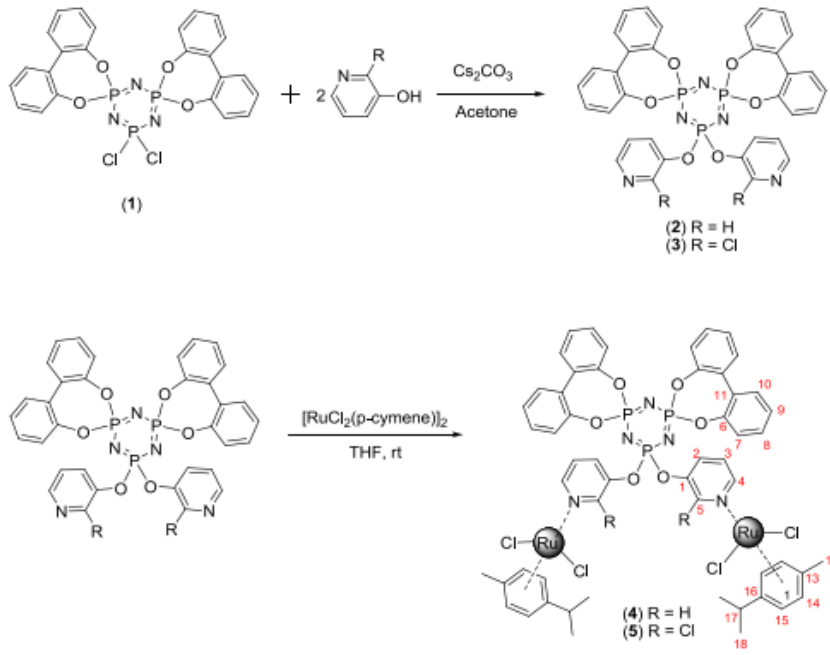


Ancak fosfor-halojen bağları elektron açısından zengin amin ya da alkil grupları ile süstitüe edilerek, halka azotunun bazik karakterinin artırılması ile koordinasyona katılması sağlanabilir. Ayrıca fosfor-halojen bağlarının, koordinasyona katılacak uygun ligantlar ile süstitüsyonuyla, halkalı fosfazen çekirdekli, çok dişli (multisite) ligantlar elde edilebilir [30].

Çok dişli ligandlar, metaller ile farklı metal kompleksleri ve polimerik ağlar oluşturabilir. Son yıllarda, halkalı fosfazen merkezli koordinasyon polimerlerinin ve kümelerinin antibakteriyel özellikleri [31], gaz absorpsiyon [32] ve ayırma kabiliyetleri [33], sensör [34] ve katalizör [35] olarak kullanılması konuya olan ilgiyi artırmaktadır.

2015 yılında yapılan bir çalışmada [31], iki yeni halkalıfosfazen ligandı sentezlenmiş ve bunların rutenyum (II) kompleksleri elde edilmiştir [Şekil 2.14]. Ligant ve komplekslerin katalitik özellikleri, sitotoksik ve antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. 3-hidroksipiridin ve 2-kloro-3-hidroksi piridin ile süstitüe edilen halkalı fosfazenlerin rutenyum (II) komplekslerinin (bileşik 4 ve 5) katalitik aktiviteleri incelenmiş ve bileşik 4'ün bileşik 5'ten daha iyi katalitik aktivite gösterdiği ortaya konulmuştur. Bileşik 5'te piridin halkasında kloro süstitüentinin varlığının, metal merkezindeki elektron yoğunluğunu azalttığı ve bileşik 4'e göre daha düşük transfer hidrojenasyon oranına neden olduğu belirtilmiştir.

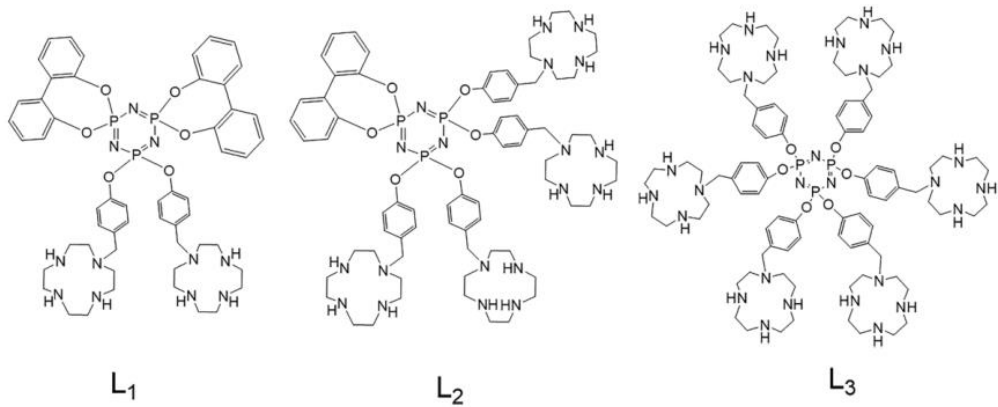
Rutenyum komplekslerinin, metal içermeyen ligandlara göre sitotoksik ve antimikrobiyal aktivitelerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.14. Halkalıfosfazen ligant ve komplekslerinin sentezi [31].

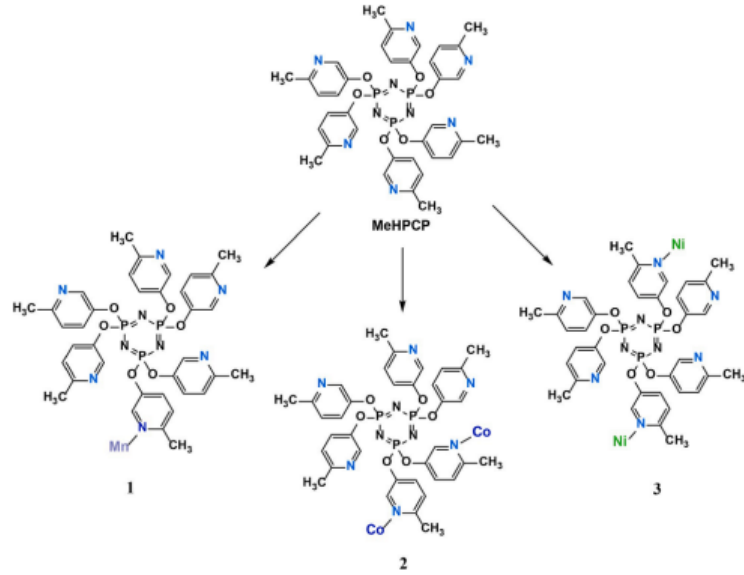
2017 yılında Wang ve arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada, halkalı fosfazen çekirdeğine farklı stokiometrik oranlarda tetraazasiklododekan süstitüe edilerek Cu(II) kompleksleri elde edilmiş ve katalitik özellikleri araştırılmıştır (Şekil 2.15) [35].

2022 yılında Davarcı ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise, altı kollu 2,2,4,4,6,6-hexakis((6-metilpridin-3-yl)oksi)siklotrifosfazen (MeHPCP) bileşiği sentezlenerek metal iyonları (Mn, Co ve Ni) ile koordinasyon bileşikleri elde edilmiş ve yapıları karakterize edilmiştir (Şekil 2.16) [36].



Şekil 2.15. Tetraazasiklododekan süstitüe halkalı fosfazen ligantları [35].

Termogravimetrik analizler, tüm bileşiklerin yüksek termal kararlılığa ( $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sahip olduğunu göstermiştir. Kobalt ve nikel komplekslerinin manyetik özellikleri elektron spin rezonansı (ESR) ve fiziksel özellikler ölçüm sistemi (PPMS) tekniği ile analiz edilmiş ve bu komplekslerin paramanyetik davranış sergilediği tespit edilmiştir.



Şekil 2.16. MeHPCP ve koordinasyon bileşikleri (Mn, Co ve Ni) [36].

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında çıkış maddesi olarak, Sigma-Aldrich ürünü trimer (phosphonitrilic chloride trimer, hexachlorocyclotriphosphazene, CAS No: 940-71-6), yeniden kristallendirilerek (n-hekzan) kullanılmıştır. Sentez için kullanılan, N-Metil-1,3-diaminopropan (Sigma-Aldrich, CAS No: 6291-84-5), 3-amino-1-propanol (Sigma-Aldrich, CAS No: 156-87-6), 2,2'-bifenol (Sigma-Aldrich, CAS No: 1806-29-7), ferrosenkarboksaldehit (Sigma-Aldrich, CAS No: 12093-10-6) bileşikleri için saflaştırma ihtiyacı duyulmamıştır.

Reaksiyon ortamında ve saflaştırma aşamasında (kolon kromatografi, ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme) kullanılan THF, kloroform, asetonitril, toluen, n-hekzan ve petrol eteri gibi çözücüler (Sigma-Aldrich' den temin edilmiştir) için herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Reaksiyonların ilerleyişi ve kolon kromatografisinden alınan ürünlerin saflığı, TLC (ince tabaka kromatografisi, Merck DC Alufolien Kiesegel 60 B254) ile kontrol edilmiştir. Ürünlerin saflaştırılması için kolon kromatografisi uygulanmış ve sabit faz olarak silika jel (Merck, Kiesegel 60; 230–400 mesh ATSM) kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Analiz İçin Kullanılan Cihazlar

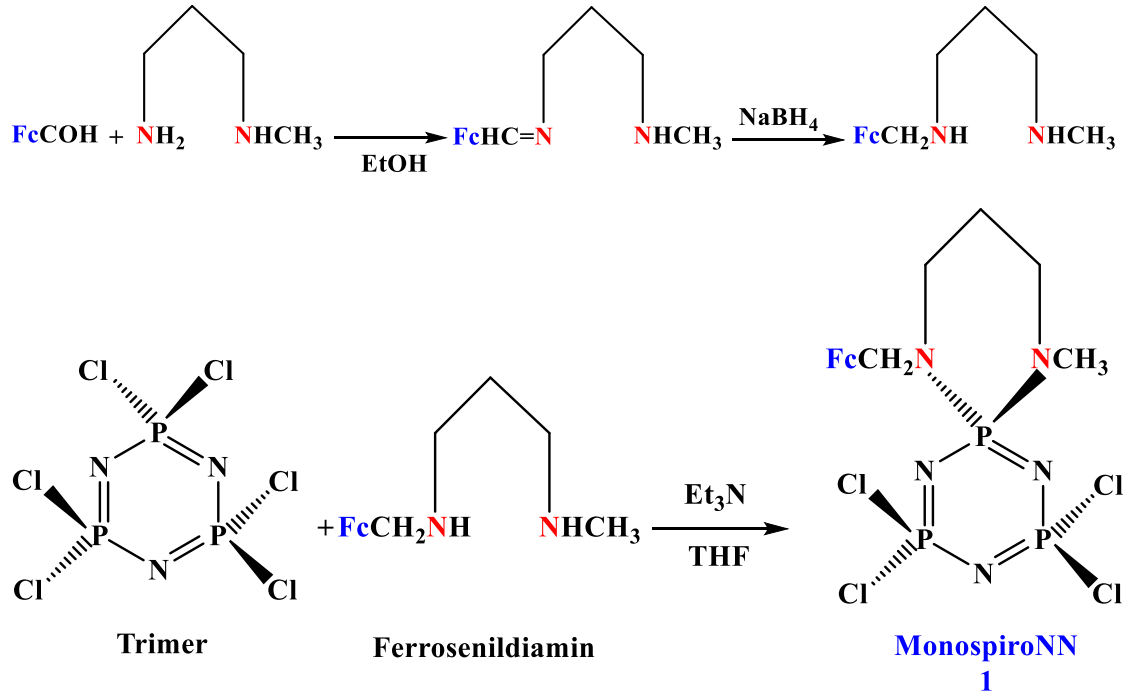
Sentezlenen orijinal bileşiklerin elementel analiz değerleri LECO CHNS-932 cihazı ile, NMR spektrumları ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{31}\text{P}$ -) 600 MHz Bruker DPX FT-NMR

spektrometresi ile İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) da kaydedilmiştir. Bileşiklerin FTIR spektrumları, Karabük Üniversitesi Kimya Bölümünde Thermo Scientific-Nicolet iS5 (ATR) spektrometresi ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. Bileşik **1a** ve **2b**'nin katı hal yapıları, Gebze Teknik Üniversitesi X- Işınları Kristalografi Laboratuvarında, Bruker Smart Apex II Quazar X-Işını Tek Kristal Kırınım Cihazı ile belirlenmiştir.

## 3.2. METOT

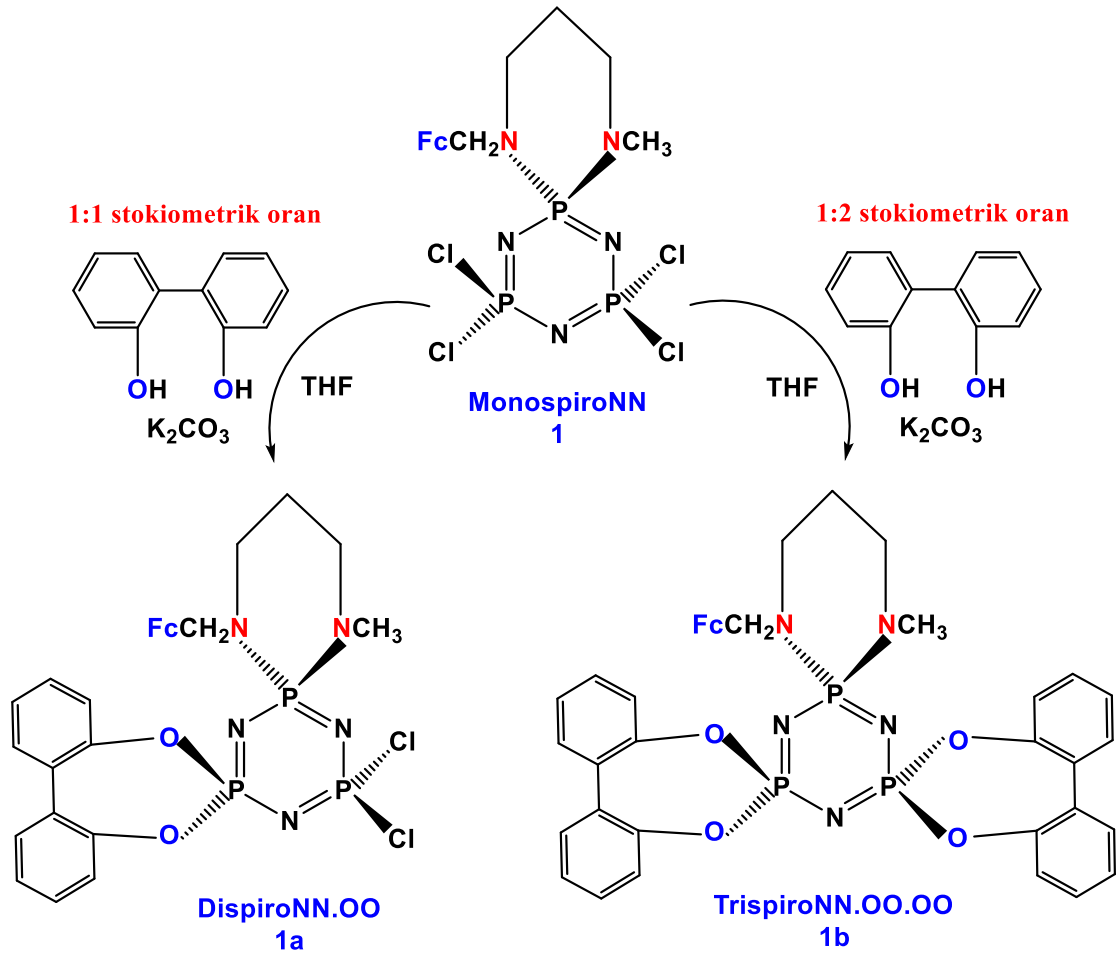
### 3.2.1. Bileşik 1, 1a ve 1b'nin Sentezi

Bileşik 1'in sentezi için prosedüre uygun olarak, ferrosen karboksaldehyt ( $\text{FcCOH}$ ) ve N-metil-1,3-propandiaminin reaksiyonu ile Schiff bazı elde edildi. Sentezlenen Schiff bazına ait karbon azot çift bağı ( $-\text{C}=\text{N}-$ ),  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek iki dişli süstitüent olan ferrosenildiamin elde edildi. Trimer ile ferrosenildiaminin, tuz tutucu TEA varlığında, 1:1 stokiometrik oranda THF'deki reaksiyonu ile bileşik 1 elde edildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. MonospiroNN (1) bileşiğinin sentezi.

Bileşik 1 ile 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzunun THF'deki (tuz tutucu:  $K_2CO_3$ ) 1:1 stokiometrik oranda reaksiyonu ile bileşik 1a (36 saat), 1:2 stokiometrik oranda reaksiyonu ile bileşik 1b (48 saat) elde edildi (Şekil 3.2). Her iki deneyde de reaksiyonun ilerleyişi TLC kullanılarak izlendi. Reaksiyon karışımları sırasıyla 20:1 toluen/THF ve 15:1 toluen/THF hareketli fazları ile, silika dolgulı kolon kullanılarak saflaştırıldı.

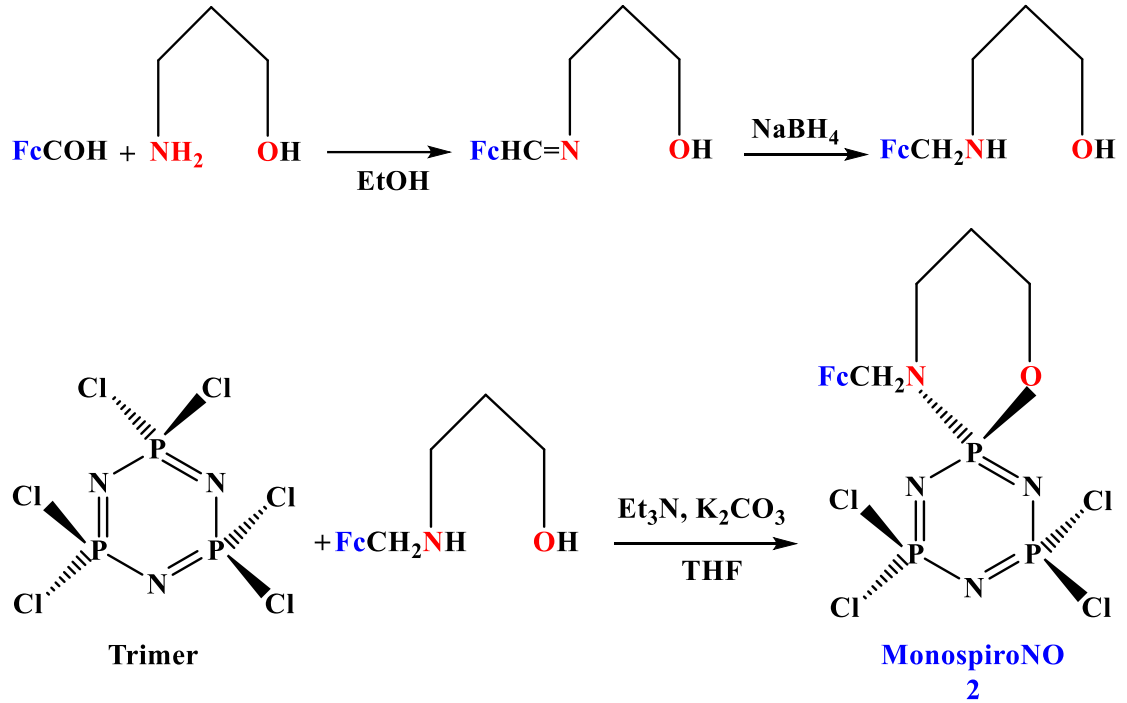


Şekil 3.2. DispiroNN.OO (1a) ve trispiroNN.OO.OO (1b) bileşiklerinin sentezi.

### 3.2.2. Bileşik 2, 2a ve 2b'nin Sentezi

Ferrosenkarboksaldehit (FcCOH) ve 3-amino-1-propanol'un reaksiyonu ile Schiff bazı türevi elde edildi. Sentezlenen Schiff bazı  $NaBH_4$  ile indirgenerek iki dişli sübstitüent (NO aktif uçları olan) elde edildi. Trimer ile iki dişli sübstitüentin 1:1

stokiyometrik oranda, tuz tutucu TEA ve  $K_2CO_3$  varlığında, THF'deki reaksiyonu ile bileşik 2 elde edildi (Şekil 3.3).

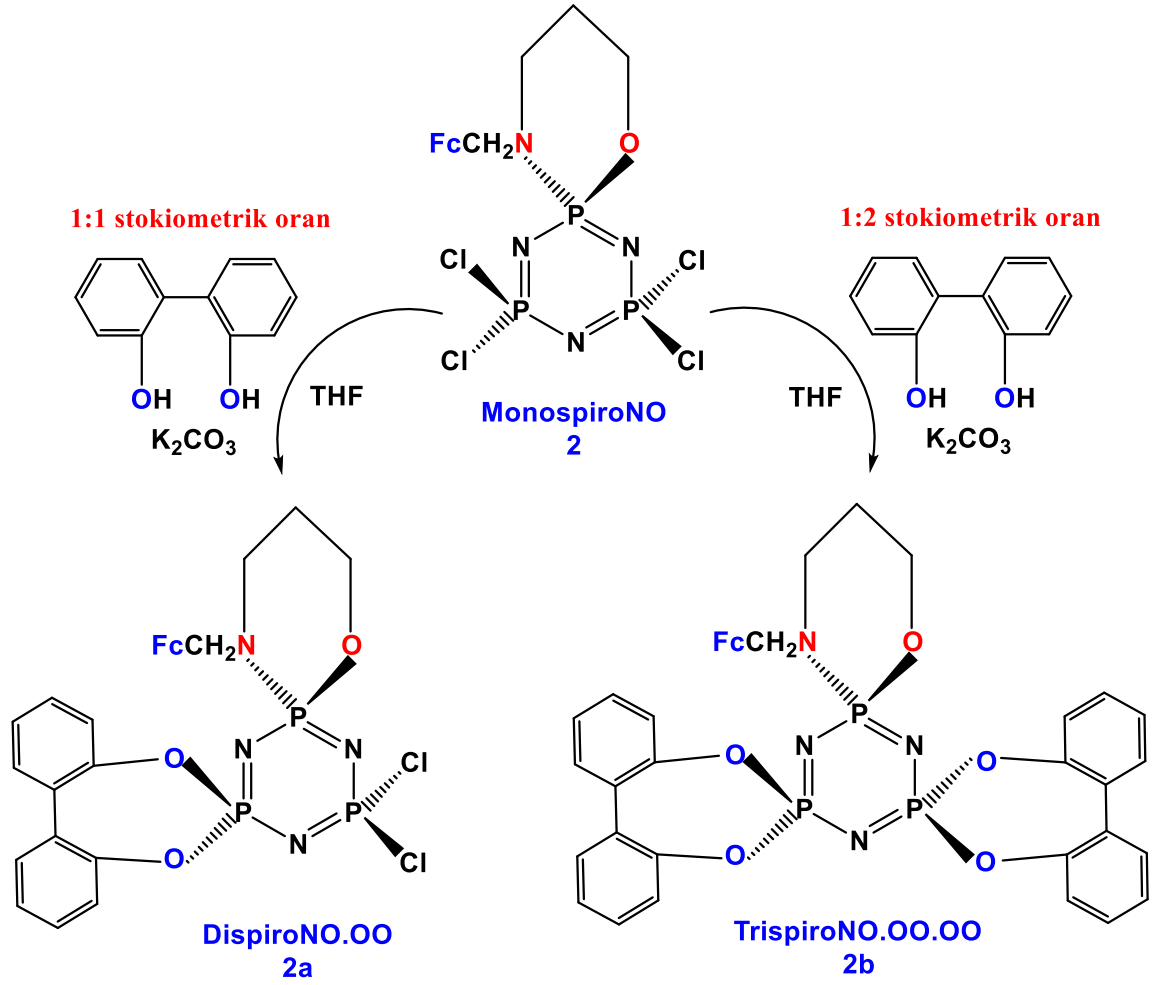


Şekil 3.3. MonospiroNO (2) bileşiğinin sentezi.

Bileşik 2 ve 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzunun 1:1 stokiyometrik oranda reaksiyonu ile bileşik 2a (36 saat), 1:2 stokiyometrik oranda reaksiyonu ile bileşik 2b (48 saat) elde edildi (Şekil 3.4). Reaksiyonların ilerleyişi TLC yardımıyla takip edildi. Bileşik 2a 20:1 tolüen/THF ve bileşik 2b 15:1 tolüen/THF hareketli fazları ile, silika dolgululu kolon kullanılarak saflaştırıldı.

### 3.2.3. Bileşik 3 ve 3a'nın Sentezi

MonospiroNO (2) bileşiğinin ferrosenilaminohidroksi ile 1:1 stokiyometrik oranda reaksiyonuyla dispiroNO.NO sentezlendi (3). Bileşik 3 ve 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzunun 1:1 stokiyometrik oranda reaksiyonu ile bileşik 3a (48 saat) elde edildi (Şekil 3.5). Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edildi ve reaksiyon karışımı 15:1 tolüen/THF yürütücü fazı ile silika dolgululu kolon kullanılarak saflaştırıldı.



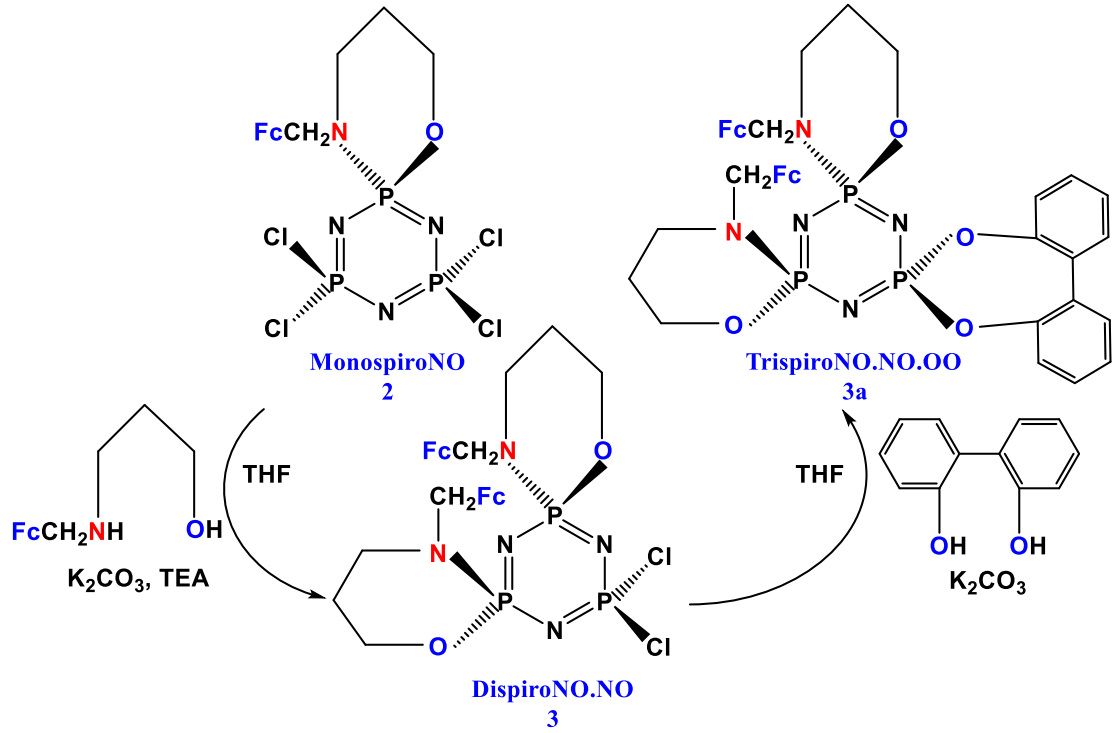
Şekil 3.4. DispiroNO.OO (2a) ve trispiroNO.OO.OO (2b) bileşiklerinin sentezi.

Tez kapsamında, *cis*- ve *trans*- dispiroferrosenilfosfazenNN.NN [*cis*- ve *trans*-dispiroNN.NN; *cis*- ve *trans*- dispiro(N-methyl-1,3-propandiamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-6,6-diklorosiklo trifosfazatrien] bileşikleri trispirofosfazen bileşiklerini sentezlemek amacıyla sentezlendi. *Cis*- ve *trans*-dispiroferrosenilfosfazen bileşikleri ile 2,2'-bifenol bileşiğinin 1:1 stokiometrik oranda reaksiyonları TLC ile takip edildi. Beklenen trispiro ürünlerin oluşmadığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımından alınan numunenin <sup>31</sup>P-NMR spektrumları incelendiğinde de trispiro ürüne ait bir veri elde edilemedi. Deney süresi uzatılarak (96 saat) ve çözücü değiştirilerek (o-ksilen) reaksiyonlar tekrar edildi ancak beklenen ürünler elde edilemedi.

Sentezlenen dispiro (1a ve 2a) ve trispiro (1b, 2b ve 3a) bileşiklerin tamamının yapıları, elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- NMR teknikleri kullanılarak



karakterize edildi. Dispiro bileşik 1a ve trispiro bileşik 2b'nin asetonitril/THF (1:1) karışımından tek kristalleri elde edildi ve katı hal yapıları, X-ışınları kristallografi tekniği ile aydınlatıldı.



Şekil 3.5. DispiroNO.NO (3) ve trispiroNO.NO.OO (3a) bileşiklerinin sentezi.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL BÖLÜM

Çıkış maddesi olarak kullanılan monospiro ile dispiro bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir [37-39]. Elde edilen mono ve dispiro ürünlerin (1, 2 ve 3), iki dişli sübstitüent olan 2,2'-bifenol ile uygun stokiometrik oranda reaksiyonundan dispiro 1a ve 1b, trispiro 1b, 2b ve 3a bileşikleri elde edilmiştir.

#### **4.1. SPIRO(PROPAN-1,3-DİAMİNO)[N-(1-FERROSENİLMETİL)-N-METİL]- SPIRO(2,2'-DİOKSİBİFENİL)-6,6-DİKLORO SİKLOTRİFOSFAZATRİEN (1a) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ**

Tek boyunlu 250 mL'lik balonda, bileşik 1'in (0.5 g; 0.89 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi hazırlanmıştır. Balona kızgın K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tuz tutucu olarak ilave edilmiştir. 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzu (0.24 g; 0.89 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına damlatılarak eklenmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra 36 saat ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş ve oluşan ürün (R<sub>f</sub>: 0.60; 20/1: toluen/THF) silika dolgulu klasik kolon (50 cm) ile saflaştırılmıştır (20:1 toluen/THF). Saf olarak elde edilen bileşik 1a, asetonitril/THF (1:1) karışımı ile kristallendirilmiştir. Verim: % 78.3 (0.47 g); e.n.: 174-175 °C.

#### **4.2. SPIRO(PROPAN-1,3-DİAMİNO)[N-(1-FERROSENİLMETİL)-N-METİL]- DİSPIRO(2,2'-DİOKSİBİFENİL)SİKLOTRİFOSFAZATRİEN (1b) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ**

Bileşik 1b'nin sentezi için, bileşik 1a'nın sentezinde kullanılan yol takip edilmiştir. Bileşik 1'in (0.5 g; 0.89 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisine, kızgın K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. Daha sonra 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzunun (0.48 g; 1.78 mmol) 50 mL

THF'deki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edilmiş ve karışım 48 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş ve iki ürün oluştuğu belirlenmiştir. Reaksiyon karışımı, silika dolgulu klasik kolon (50 cm) kullanılarak saflaştırılmıştır (15:1 toluen/THF). Kolondan ilk ayrılan ve düşük verimde elde edilen ilk ürünün bileşik 1a ( $R_f$ : 0.60; 20/1: toluen/THF) ve kolondan son ayrılan ve yüksek verimde elde edilen ürünün bileşik 1b ( $R_f$ : 0.46; 20/1: toluen/THF) olduğu tespit edilmiştir. Verim: 1a: %8 (0.05 g); 1b: % 74.3 (0.52 g); e.n.: 272-273°C.

#### **4.3. SPIRO[3-(N-FERROSENİLMETİLAMİNO)-1-PROPANOKSİ]-SPIRO (2,2'-DİOKSİBİFENİL)-6,6-DİKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN (2a) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ**

Bileşik 2a'nin sentezi için, bileşik 1a'nın sentezinde kullanılan yol takip edilmiştir. Bileşik 2'nin (0.5 g; 0.91 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisine, tuz tutucu olarak kızgın  $K_2CO_3$  ilave edilerek karıştırılmış ve 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzunun (0.24 g; 0.91 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 36 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş ve sentezlenen bileşik 2a silika dolgulu klasik kolon (50 cm) kullanılarak saflaştırılmıştır (20:1 toluen/THF) ( $R_f$ : 0.57; 8/1: benzen/THF). Verim: % 87.8 (0.53 g); e.n.: 252-253 °C.

#### **4.4. SPIRO[3-(N-FERROSENİLMETİLAMİNO)-1-PROPANOKSİ]-DİSPIRO (2,2'-DİOKSİBİFENİL)SİKLOTRİFOSFAZATRİEN (2b) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ**

Bileşik 2b'nin sentezi için, bileşik 1a'nın sentezinde kullanılan yol takip edilmiştir. Bileşik 2'nin (0.5 g; 0.91 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisine, kızgın  $K_2CO_3$  ilave edilerek karıştırılmış ve 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzunun (0.48 g; 1.82 mmol) 50 ml THF'deki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 48 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş, iki ürün oluştuğu tespit edilmiştir. Silika dolgulu klasik kolon (50 cm) kullanılarak (15:1 toluen/THF) sentezlenen bileşikler saflaştırılmıştır. Kolondan ilk ayrılan ve düşük verimde elde edilen ürünün bileşik 2a ( $R_f$ : 0.57; 8/1: benzen/THF),

kolondan son ayrılan ve yüksek verimde elde edilen ürünün bileşik 2b ( $R_f$ : 0.4; 8/1: benzen/THF) olduğu tespit edilmiştir. Bileşik 2b, asetonitril/THF (1:1) çözücü sistemi kullanılarak kristallendirilmiştir. Verim: 2a: % 6 (0.04 g); 2b: % 76.1 (0.54 g); e.n.: 283-284°C.

#### **4.5. DİSPIRO[3-(N-FERROSENİLMETİLAMİNO)-1-PROPANOKSİ]-SPIRO (2,2'-DİOKSİBİFENİL)SİKLOTRİFOSFAZATRİEN (3a) BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ**

Bileşik 3a'nın sentezi için, bileşik 1a'nın sentezinde kullanılan yol takip edilmiştir. Bileşik 3'ün (0.5 g; 0.67 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisine, kızgın  $K_2CO_3$  ilave edilerek karıştırılmıştır. 2,2'-bifenol'ün potasyum tuzunun (0.18 g; 0.67 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 48 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş ve bileşik 3a silika dolgulu klasik kolon (50 cm) kullanılarak saflaştırılmıştır (15:1 toluen/THF) ( $R_f$ : 0.2; 20/1: toluen/THF). Verim: % 67.7 (0.39 g); e.n.: 177-178°C.

## BÖLÜM 5

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 5.1. DİSPIRO VE TRİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1A, 1B, 2A, 2B VE 3A) ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI

Sentezlenen dispiro ve trispiro bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) element analiz sonuçları, teorik veriler ile uyumludur ve beklenen yapıları doğrular niteliktedir. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşikleri için teorik ve deneysel element analiz verileri çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşikleri için teorik ve deneysel element analiz verileri.

Bileşik	Mol Kütle	Kapalı Formülü	Hesaplanan (Bulunan) (%)		
			C	H	N
1a	674.2	$C_{27}H_{28}N_5O_2FeP_3Cl_2 \cdot 1/4C_7H_8$	49.52(48.78)	4.34(5.09)	10.04(9.55)
1b	787.2	$C_{39}H_{36}N_5O_4FeP_3 \cdot 1/4C_7H_8$	60.38(60.71)	4.73(5.36)	8.64(8.08)
2a	661.2	$C_{26}H_{25}N_4O_3FeP_3Cl_2$	47.23(47.92)	3,81(4,45)	8.47(7,78)
2b	774.5	$C_{38}H_{33}N_4O_5FeP_3$	58.93(59.06)	4.30(4.75)	7.23(7.31)
3a	861.4	$C_{40}H_{42}N_5O_4Fe_2P_3$	58.56(58.97)	4.91(5.28)	8.13(7.21)

#### 5.2. DİSPIRO VE TRİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) IR SPEKTRUMLARI

1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerinin IR spektrumları bölüm EK 1’de verilmiştir. Spektrumların değerlendirilmesi ile belirlenen karakteristik pikler çizelge 5.2’de verilmiştir. IR spektrumları Thermo Scientific-Nicolet iS5 (ATR) spektrometresi ile 4000-400  $cm^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. IR spektrumlarında belirlenen pikler, sentezlenen maddelerin yapısı ile uyumludur.

1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde, aromatik =C-H gerilme titreşimlerine ait pikler 3082-3073 cm<sup>-1</sup> aralığında; alifatik C-H pikleri, 2968-2925 cm<sup>-1</sup> ve 2858-2841 cm<sup>-1</sup> aralıklarında gözlenmiştir. Aromatik C-H pikleri ve alifatik C-H pikleri beklenildiği gibi zayıf şiddette piklerdir.

Çizelge 5.2. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşikleri için IR spektrumlarından elde edilen veriler

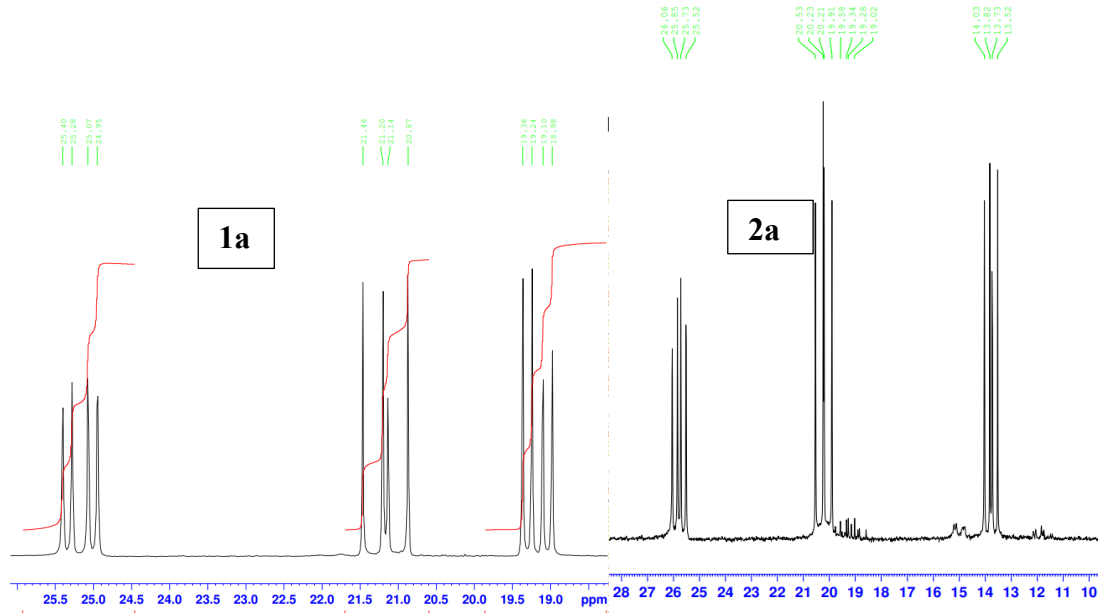
Bileşik	VC-H(aromatik)	VC-H(alifatik)	VC=C(aromatik)	VP=N	VC-H	VP-Cl	VP-O
<b>1a</b>	3080	2947; 2923; 2841	1498; 1473; 1435	1230; 1164	1077	588; 514	921
<b>1b</b>	3073	2968; 2933; 2858; 2847	1499; 1473; 1434	1224; 1165	1076	-	925
<b>2a</b>	3080	2956; 2926; 2857	1500; 1475; 1436	1232; 1168	1092	554; 518	923
<b>2b</b>	3082	2957; 2927; 2856	1500; 1474; 1436	1231; 1166	1091	-	921
<b>3a</b>	3077	2957; 2925; 2855	1499; 1474; 1436	1232; 1172	1092	-	922

Aromatik grupların C=C gerilme pikleri 1434 ve 1500 cm<sup>-1</sup> arasında çoklu pikler olarak ortaya çıkmıştır. Aromatik C-H düzlem dışı gerilme pikleri 1a ve 1b bileşikleri için sırasıyla 1077 ve 1076 cm<sup>-1</sup>'de, 2a, 2b ve 3a bileşikleri için ise sırasıyla 1092, 1091 ve 1092 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir.

### 5.3. DİSPIRO VE TRİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>31</sup>P-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI

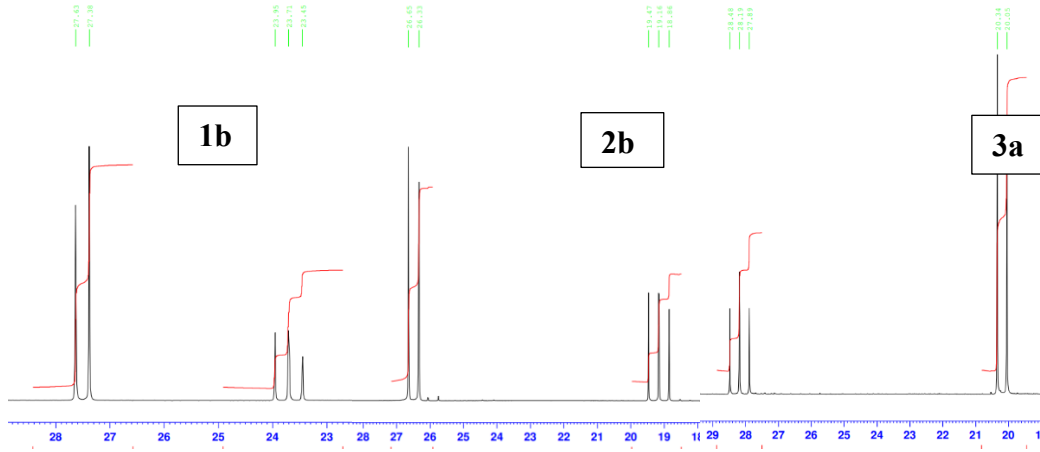
1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerine ait <sup>31</sup>P-NMR spektrumları EK 2'de verilmiştir. Halkaya ait fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri, spin sistemleri ve eşleşme sabitleri çizelge 5.3'de verilmiştir. Spektrumlardan elde edilen veriler literatür ile uyumludur [21, 40-41].

Bileşik 1a ve 2a, kimyasal çevresi farklı 3 adet fosfor atomu içerdiği için 3 farklı ikilinin ikilisi (ii) pik gözlenmiştir (Şekil 5.1). Bileşik 1a'nın spin sistemi ABX, bileşik 2a'nın spin sistemi AMX olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. Bileşik 1a ve 2a'nın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Tamamen-sübstitüe 1b, 2b ve 3a bileşiklerinde ise halka fosforlarından iki tanesinin kimyasal çevresi aynı, üçüncüsünün kimyasal çevresi farklı olduğundan bir üçlü ve bir ikili pik gözlenmiştir (Şekil 5.2). Her üç bileşiğinin de spin sistemi  $\text{AX}_2$ 'dir.



Şekil 5.2. Bileşik 1b, 2b ve 3a'nın  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Bütün bileşiklerde  $\delta\text{P}(\text{OO})_{\text{spiro}}$  kimyasal kayma değeri,  $\delta\text{P}(\text{NN})_{\text{spiro}}$  (1a ve 1b) ve  $\delta\text{P}(\text{NO})_{\text{spiro}}$ 'nun (2a, 2b ve 3a) kimyasal kayma değerlerinden büyüktür. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin eşleşme sabitleri ( $^2J_{\text{PP}}$ ) 43.7-80.1 Hz aralığında değişmektedir.

Çizelge 5.3. Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrum verileri (kimyasal kayma değerleri ppm, eşleşme sabitleri Hz olarak verilmiştir) (ü:üçlü, i:ikili, ii:ikilinin ikilisi)

Bileşik	Spin Sistemi	$\delta(\text{ppm})$				$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)
		$\text{P}(\text{NN})_{\text{spiro}}$	$\text{P}(\text{NO})_{\text{spiro}}$	$\text{P}(\text{OO})_{\text{spiro}}$	$\text{PCl}_2$	
<b>1a</b>	ABX	19.17 (ii)	-	21.17 (ii)	25.17 (ii)	43.7; 77.7; 80.1
<b>1b</b>	$\text{AX}_2$	23.71 (ü)	-	27.50 (i)	-	60.7
<b>2a</b>	AMX	-	13.79 (ii)	20.22 (ii)	25.79 (ii)	72.8; 77.7; 80.1
<b>2b</b>	$\text{AX}_2$	-	19.16 (ü)	26.49 (i)	-	75.3
<b>3a</b>	$\text{AX}_2$	-	20.15 (i)	28.19 (ü)	-	70.4

#### 5.4. DİSPİRO VE TRİSPİRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) $^{13}\text{C}$ -NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI

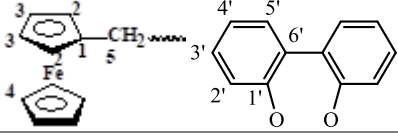
1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerine ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları EK 3’de verilmiştir. Çizelge 5.4.’te ise 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarının değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçlar listelenmiştir. Spektrumlardan elde edilen veriler literatür ile uyumludur [21, 40-41].

Trimer’e spiro olarak bağlanan ( $\text{OO}_{\text{spiro}}$ ) bifenil grubuna ait aromatik karbon atomlarının ( $\text{C1}'$ ,  $\text{C2}'$ ,  $\text{C3}'$ ,  $\text{C4}'$ ,  $\text{C5}'$  ve  $\text{C6}'$ ) kimyasal kayma değerleri beklenildiği gibi 119.83-148.35 ppm aralığında gözlenmiştir. Ferrosen halkasında yer alan ipso karbonlarının ( $\text{C1}$ ) kimyasal kayma değerlerinin 81.24-84.13 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir. İpso karbonlarının, üç bağ uzaklıktaki fosfor atomu tarafından etkileştiği ve  $^3J_{\text{PC}}$  eşleşme sabiti değerlerinin 6.0-7.6 Hz arasında olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin, ferrosen halkasına bağlı  $\text{Fc-CH}_2$  ( $\text{C5}$ ) karbonlarının kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında,  $\text{NN}_{\text{spiro}}$  bileşik 1a ve 1b’nin kimyasal kayma değerlerinin (50.08 ve 50.22 ppm),  $\text{NO}_{\text{spiro}}$  bileşik 2a, 2b ve 3a’nın kimyasal kayma değerlerinden (47.56, 45.72 ve 45.11 ppm) büyük olduğu gözlenmiştir.



Çizelge 5.4. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerine ait  $^{13}\text{C}$  NMR (decoupled) spektrum verileri [kimyasal kayma değerleri ( $\delta$ ) ppm and  $J$  değerleri Hz olarak verilmiştir].

	Bileşik [ $\delta$ (ppm), $J$ (Hz)]				
	1a	1b	2a	2b	3a
					
<b>N-CH<sub>3</sub></b>	35.03	35.11	-	-	-
<b>CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub></b>	45.62	46.13	-	-	-
<b>CH<sub>2</sub>-O</b>	-	-	66.21	65.38 $^2J_{\text{PC}}= 6.0$	64.80
<b>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub></b>	24.98	21.52	24.42	23.46	24.12
<b>N-CH<sub>2</sub></b>	46.84	47.03	45.81	43.69	43.53
<b>C5</b>	50.08	50.22	47.56	45.72	45.11
<b>C4</b>	68.85	68.84	68.87	66.74	66.75
<b>C3</b>	68.53	68.28	68.56	66.24	66.34
	68.34		68.43		65.99
<b>C2</b>	70.16	70.05	69.33	67.98	67.80
	68.87				67.50
<b>C1</b>	83.49	84.13	82.74	81.24	82.23
	$^3J_{\text{PC}}= 7.6$	$^3J_{\text{PC}}= 7.6$	$^3J_{\text{PC}}= 6.0$	$^3J_{\text{PC}}= 6.0$	$^3J_{\text{PC}}= 6.0$
<b>C6'</b>	130.85	130.57 $^3J_{\text{PC}}= 4.5$	130.90	128.49	128.35
		129.95			128.26
<b>C5'</b>	130.47	130.30	130.48	128.23	128.15
	130.60	130.21	130.63	128.08	127.98
<b>C4'</b>	127.16	126.69	127.29	124.68	124.41
	125.79	126.65	125.38		124.19
<b>C3'</b>	129.37	128.86	128.50	126.62	126.92
	128.68	128.77	128.43	126.53	126.76
<b>C2'</b>	122.17	122.30	122.13	120.22	120.17
	$^3J_{\text{PC}}= 4.5$	122.19	121.76	119.92	119.83
	121.77				
	$^3J_{\text{PC}}= 3.0$				
<b>C1'</b>	147.80	148.35	147.66	146.03	146.50
	$^2J_{\text{PC}}= 9.1$	$^2J_{\text{PC}}= 7.6$	$^2J_{\text{PC}}= 9.1$	$^2J_{\text{PC}}= 4.5$	$^2J_{\text{PC}}= 9.1$
	147.72	148.29	147.60	145.98	146.33
	$^2J_{\text{PC}}= 10.6$	$^2J_{\text{PC}}= 7.6$	$^2J_{\text{PC}}= 9.1$	$^2J_{\text{PC}}= 4.5$	$^2J_{\text{PC}}= 9.1$

### 5.5. DİSPIRO VE TRİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) $^1\text{H}$ -NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI

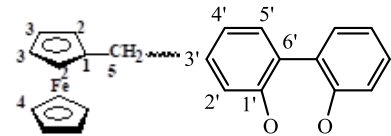
1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerine ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumları EK 4'de verilmiştir. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarından elde edilen kimyasal kayma

değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 5.5'te listelenmiştir. Spektrumlardan elde edilen veriler literatür ile uyumludur [21, 40-41].

Sentezlenen 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMRspektrumları incelendiğinde, ferrosen halkasına ait H2, H3 ve H4 protonlarının 4.40-4.08 ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bileşik 1a ve 3a' ya ait Fc-CH<sub>2</sub> (H5) hidrojenleri, geminal proton ve fosfor tarafından yarılmış ve H5 protonlarına ait ikilinin ikilisi (ii) pikler gözlenmiştir. 1b, 2a ve 2b bileşiklerinde ise Fc-CH<sub>2</sub> (H5) hidrojenleri yalnızca üç bağ uzaktaki fosfor atomu tarafından etkilenmiş ve ikili (i) pik olarak ortaya çıkmıştır.

Süstitüe bifenil grubuna ait aromatik halka protonları (H1', H2', H3' ve H4'), 7.75-7.23 ppm aralığında gözlenmiştir. Aromatik halka protonları, üç bağ uzaklıktaki hidrojen atomu tarafından etkilendiği (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>) için ikilinin ikisi (ii), ikili (i) ve çoklu (çp) pikler gözlenmiştir.

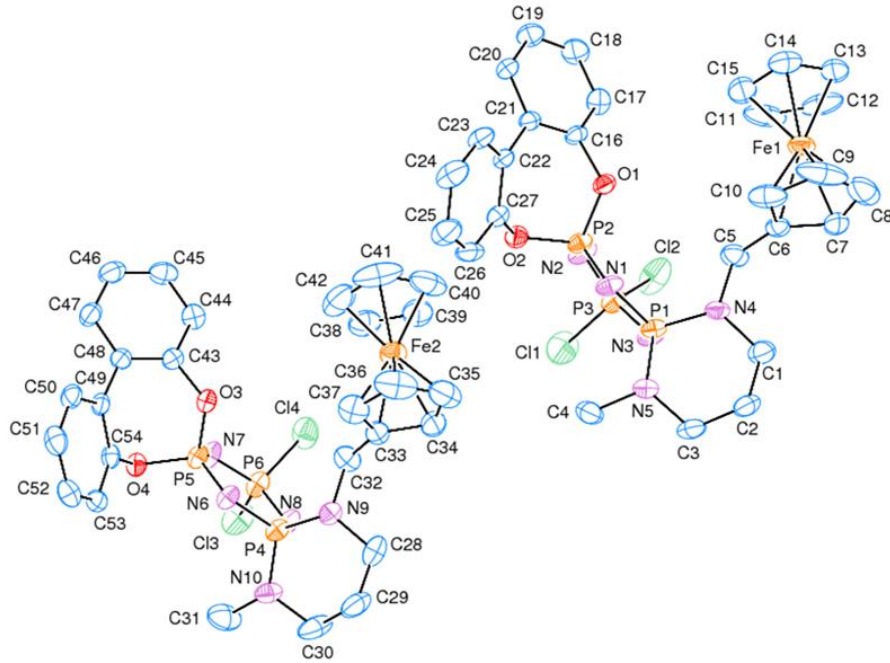
Çizelge 5.5. 1a, 1b, 2a, 2b ve 3a bileşiklerine ait <sup>1</sup>H NMR (decoupled) spektrum verileri [kimyasal kayma değerleri (δ) ppm and *J* değerleri Hz olarak verilmiştir].

	Bileşik [δ (ppm), <i>J</i> (Hz)]				
	1a	1b	2a	2b	3a
	2.53 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14.4	2.60 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =14.4	-	-	-
<b>CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub></b>	2.94-3.15 (çp)	2.91 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =10.5 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =5.1	-	-	-
<b>CH<sub>2</sub>-O</b>	-	-	4.28-4.23 (çp)	4.23 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13.2 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.0	4.13 (çp) 4.23 (çp)
<b>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub></b>	1.68 (çp)	1.67 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =4.8 1.66 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =5.1	1.81 (gp) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.0	1.76 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.0 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.6	1.75-1.70 (çp)
<b>N-CH<sub>2</sub></b>	2.94-3.15 (çp)	2.94 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =9.6 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =4.8	3.03 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =12.6 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.0	3.00 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =13.8 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> =6.6 (çp)	3.03-3.98 (çp)
<b>H5</b>	3.96 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13.8	4.0 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =11.4	3.91	4.01	4.06 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14.1

	$^3J_{PH}=10.2$ 3.83 $^2J_{HH}=13.8$ $^3J_{PH}=9.6$		$^3J_{PH}=9.0$ (i)	$^3J_{PH}=12.1$ (i)	$^3J_{PH}=9.0$ (ii) 3.78 $^2J_{HH}=14.1$ $^3J_{PH}=8.4$ (ii)
<b>H4</b>	4.14	4.14	4.18	4.17	4.22
<b>H3</b>	4.10 4.08	4.13	4.19	4.17	4.18
<b>H2</b>	4.27 4.33	4.38	4.34 4.29	4.40	4.30 $^3J_{HH}=1.2$ $^3J_{HH}=1.8$ (ii)
<b>H5'</b>	7.28 $^3J_{HH}=7.8$ (i) 7.57 $^3J_{HH}=7.8$ (i)	7.34 $^3J_{HH}=7.8$ (i) 7.25 $^3J_{HH}=7.8$ (i)	7.30 $^3J_{HH}=7.8$ (i)	7.33 $^3J_{HH}=7.8$ (i) 7.38 $^3J_{HH}=7.8$ (i)	7.31 $^3J_{HH}=7.8$ (i) 7.23 $^3J_{HH}=7.8$ (i)
<b>H4'</b>	7.44-7.51 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.2$ (çp)	7.44 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=8.4$ (ii) 7.43 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.8$ (ii)	7.50 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.5$ (ii)	7.44 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.8$ (ii)	7.46 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.8$ (ii) 7.43 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.8$ (ii)
<b>H3'</b>	7.62 $^3J_{HH}=7.2$ (ii) $^3J_{HH}=7.2$ (ii) 7.58 $^3J_{HH}=7.2$ (ii) $^3J_{HH}=8.4$ (ii)	7.58 $^3J_{HH}=8.4$ $^3J_{HH}=7.8$ (ii) 7.54 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.8$ (ii)	7.63 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=6.6$ (ii) 7.59 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.2$ (ii)	7.59 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.8$ (ii) 7.55 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.2$ (ii)	7.59 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.2$ (ii) 7.53 $^3J_{HH}=7.8$ $^3J_{HH}=7.2$ (ii)
<b>H2'</b>	7.71 $^3J_{HH}=8.4$ (i) 7.37 $^3J_{HH}=7.2$ (i)	6.96 $^3J_{HH}=7.8$ (i)	7.75 $^3J_{HH}=6.6$ (i) 7.73 $^3J_{HH}=7.2$ (i)	7.70 $^3J_{HH}=7.8$ (i) 7.68 $^3J_{HH}=7.2$ (i)	7.71 $^3J_{HH}=7.2$ (i) 7.69 $^3J_{HH}=7.2$ (i)

## 5.6. BİLEŞİK 1a VE 2b'NİN X-IŞINLARININ YAPI ANALİZİ

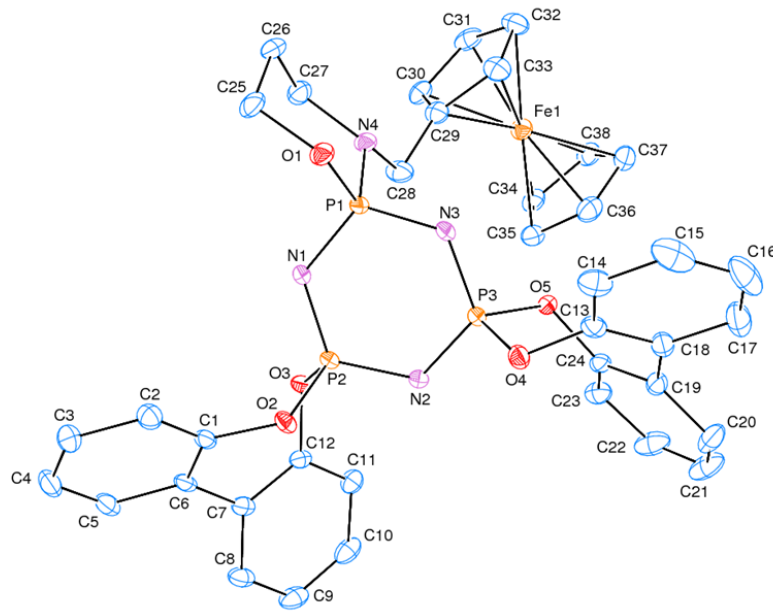
Dispiro bileşik 1a ve trispiro bileşik 2b'nin asetonitril/THF (1:1) karışımından tek kristalleri elde edildi ve katı hal yapıları, X-ışınları kırınım metre tekniği ile aydınlatıldı. Bileşiklerin Ortep çizimleri Şekil 5.3 ve 5.4'de görülmektedir. Bileşik 1a'nın asimetrik biriminde iki molekül olduğu belirlenmiştir. Bileşik 2b'nin asimetrik biriminde ise tek molekül vardır. Bileşik 1a ve 2b'nin kristalografik verileri Çizelge 5.6'da, seçilmiş bağ uzunluk ve açıları Çizelge 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Bileşik 1a'nın ORTEP çizimi.

Bileşik 1a'nın endosiklik PN bağ uzunlukları 1,555-1,630 Å, ekzosiklik P—N bağ uzunlukları 1,641-1,648 Å aralığındadır. Endosiklik PN bağ uzunluklarının ortalaması 1,5925 Å olup, ortalama ekzosiklik P—N bağlarından (1,6445 Å) kısadır. Bileşik 2b'nin endosiklik PN bağ uzunlukları 1,560-1,602 Å aralığındadır. Endosiklik PN bağ uzunluğunun ortalaması 1,581 Å'dur ve ekzosiklik P1—N4 bağından [1,649,2 (2) Å] oldukça kısadır.

Trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ) standart bileşiğinin endosiklik NPN açısı  $118.3(2)^\circ$  ve endosiklik PNP açısı  $121.4(3)^\circ$ 'dir [42]. Bileşik **1a**'in fosfazen halkasında endosiklik N1—P1—N3 [ $113,27(13)^\circ$ ] ve N6—P5—N8 [ $112,54(13)^\circ$ ] açıları standart bileşiğin NPN açısına göre daralmaktadır. Endosiklik N2—P3—N3 ve N7—P6—N8 açıları yaklaşık  $120^\circ$  dir ve standart bileşiğin NPN açısına göre genişlemektedir. Standart bileşiğin endosiklik PNP açısı ile karşılaştırıldığında P3—N2—P2 [ $118.91(16)^\circ$ ] ve P6—N7—P6 [ $118.10(16)^\circ$ ] açıları daralırken, diğer endosiklik PNP açıları ise  $122,25(16)$ - $125,38(16)^\circ$  aralığında olup genişlemektedir. Standart bileşiğin endosiklik NPN ve PNP açıları ile karşılaştırıldığında bileşik **2b**'nin N3—P1—N1 [ $115,08(11)^\circ$ ] ve P3—N2—P2 [ $119.95(13)^\circ$ ] açıları daralırken diğer endosiklik açılar ise standart değerlere oldukça yakındır.



Şekil 5.4. Bileşik 2b'nin ORTEP çizimi.

Çizelge 5.6. Bileşik 1a ve 2b'nin kristalografik verileri

Kapalı formülü	$C_{27}H_{28}Cl_2FeN_5O_2P_3$ (1a)	$C_{38}H_{33}FeN_4O_5P_3$ (2b)
Molekül Ağırlığı	674,20	774,44
Sıcaklık (K)	172	172
Diffraktometre	Bruker APEX II QUAZAR three-circle	Bruker APEX II QUAZAR three-circle
Radyasyon	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
Dalga boyu (Å)	0,71073	0,71073
Kristal sistemi	Monoklinik	Monoklinik
Kristal boyutları (mm)	0,37 × 0,17 × 0,16	0,26 × 0,20 × 0,18
Uzay Grubu	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	6027,8 (13)	3474,6 (7)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	8	4
a (Å)	10,4368 (13)	18,568(2)
b (Å)	25,709 (3)	10,9287(13)
c (Å)	22,574 (3)	17,843(2)
$\alpha$ (°)	90,000	90,000
$\beta$ (°)	95,617 (2)	106,339(2)
$\gamma$ (°)	90,000	90,000
Hesaplanan yoğunluk (Mg m <sup>-3</sup> )	1,486	1,480
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,87	0,624
$\theta_{max}$ , (°)	20,3	27,485
İndeks aralıkları	-13 ≤ h ≤ 13, -33 ≤ k ≤ 33, -29 ≤ l ≤ 29	-24 ≤ h ≤ 24, -14 ≤ k ≤ 12, -23 ≤ l ≤ 23
Toplanmış yansımalar	86958	23537
Bağımsız yansıma	13831	7950
R	0,049	0,0457
wR	0,112	0,116
Goof S	1,02	1,04
Arıtım	F2' ye dayalı tam matriks en küçük kareler	F2'ye dayalı tam matriks en küçük kareler

Çizelge 5.7. 1a ve 2b bileşiklerinin seçilmiş bağ uzunluk (Å) ve açıları (°)

<b>1a</b>	<b>C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>FeN<sub>5</sub>O<sub>2</sub>P<sub>3</sub></b>	<b>2b</b>	<b>C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>FeN<sub>4</sub>O<sub>5</sub>P<sub>3</sub></b>
P1—N1	1.595 (3)	P1—O1	1.5728 (18)
P1—N3	1.628 (2)	P1—N3	1.587 (2)
P1—N5	1.641 (3)	P1—N1	1.602 (2)
P1—N4	1.646 (3)	P1—N4	1.649 (2)
P2—N1	1.568 (3)	P2—N1	1.560 (2)
P2—O2	1.583 (2)	P2—N2	1.580 (2)
P2—O1	1.591 (2)	P2—O2	1.5898 (18)
P2—N2	1.592 (3)	P2—O3	1.5940 (18)
P3—N3	1.555 (3)	P3—N3	1.571 (2)
P3—N2	1.568 (3)	P3—N2	1.576 (2)
P3—Cl2	2.0041 (13)	P3—O4	1.5886 (19)
P3—Cl1	2.0105 (13)	P3—O5	1.5959 (18)
P4—N6	1.587 (3)	O1—P1—N3	107.64 (11)
P4—N8	1.630 (3)	O1—P1—N1	109.40 (11)
P4—N10	1.645 (3)	N3—P1—N1	115.08 (11)
P4—N9	1.648 (3)	O1—P1—N4	102.76 (10)
P5—N6	1.565 (3)	N3—P1—N4	109.11 (12)
P5—O4	1.584 (2)	N1—P1—N4	112.04 (12)
P5—N7	1.592 (3)	N1—P2—N2	118.82 (11)
P5—O3	1.593 (2)	N1—P2—O2	113.50 (11)
P6—N8	1.558 (3)	N2—P2—O2	104.78 (11)
P6—N7	1.573 (3)	N1—P2—O3	106.50 (11)
P6—Cl3	2.0071 (12)	N2—P2—O3	110.02 (11)
P6—Cl4	2.0170 (13)	O2—P2—O3	101.97 (9)
N1—P1—N3	113.27 (13)	N3—P3—N2	118.98 (11)
N1—P1—N5	108.77 (14)	N3—P3—O4	112.45 (11)
N3—P1—N5	111.10 (13)	N2—P3—O4	105.43 (11)
N1—P1—N4	110.23 (13)	N3—P3—O5	105.35 (10)
N3—P1—N4	110.32 (14)	N2—P3—O5	111.22 (11)
N5—P1—N4	102.63 (13)	O4—P3—O5	102.23 (9)
N1—P2—O2	112.45 (13)	P2—N1—P1	122.84 (14)
N1—P2—O1	105.80 (12)	P3—N2—P2	119.95 (13)
O2—P2—O1	103.14 (11)	P3—N3—P1	122.54 (13)
N9—C32—C33	112.9 (3)		
N1—P2—N2	118.35 (13)		
O2—P2—N2	104.85 (13)		
O1—P2—N2	111.30 (13)		
N3—P3—N2	120.72 (13)		
N3—P3—Cl2	109.12 (11)		
N2—P3—Cl2	107.75 (11)		
N3—P3—Cl1	109.55 (11)		
N2—P3—Cl1	107.85 (12)		
Cl2—P3—Cl1	99.83 (6)		
N6—P4—N8	112.54 (13)		
N6—P4—N10	109.17 (14)		
N8—P4—N10	110.86 (14)		
N6—P4—N9	109.55 (13)		

---

<b>N8—P4—N9</b>	110.59 (14)
<b>N10—P4—N9</b>	103.76 (14)
<b>N6—P5—O4</b>	111.81 (13)
<b>N6—P5—N7</b>	118.62 (14)
<b>O4—P5—N7</b>	104.89 (13)
<b>N6—P5—O3)</b>	105.76 (13)
<b>O4—P5—O3</b>	102.99 (11)
<b>N7—P5—O3</b>	111.77 (13)
<b>N8—P6—N7</b>	120.79 (14)
<b>N8—P6—C13</b>	109.20 (11)
<b>N7—P6—C13</b>	107.91 (11)
<b>N8—P6—C14</b>	109.77 (12)
<b>N7—P6—C14</b>	107.42 (12)
<b>C13—P6—C14</b>	99.67 (6)
<b>P2—N1—P1</b>	123.62 (16)
<b>P3—N2—P2</b>	118.91 (16)
<b>P3—N3—P1</b>	122.25 (16)
<b>P5—N6—P4</b>	125.38 (16)
<b>P6—N7—P5</b>	118.10 (16)
<b>P6—N8—P4</b>	123.06 (16)

---



## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz sonuçlar ve öneriler;

1. Sentezlenen di- ve trisipiro fosfazen bileşikleri (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a), literatürde az rastlanan kısmen ya da tamamen süstitüe spiro halkalıfosfazen bileşiklerinin sentezi için iyi bir örnektir.
2. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapısı  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bu yönüyle tez, spektroskopik analiz yöntemlerinin uygulamalarına referans olma niteliğindedir.
3. Uygun tek kristalleri elde edilen bileşik 1a ve 2b'nin katı hal yapıları, X-ışınları krsitallografi tekniği ile aydınlatılmıştır, di- ve trisipiro halkalıfosfazen bileşiklerinin kristallografik verilerinin elde edilmesi literatür için önemli bir kaynaktır.
4. Monoferrosenil grubu taşıyan di- ve trisipiro halkalıfosfazen bileşiklerinin elektrokimyasal özellikleri araştırılabilir.
5. Sentezlenen di- ve trisipiro halkalıfosfazen bileşiklerinin termal özellikleri TG, DTA ve DTG teknikleri ile araştırılabilir
6. Uygun tek kristalleri elde edilen bileşik 1a ve 2b'nin, hesaplamalı kimya yöntemleri ile kimyasal reaktivite özellikleri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] K. Ota, R. Kinjo, *Chem. Asian J.* 2020, 15(17), 2558.
- [2] Liebig J. V., (1834), “Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff” Nachtrag. *Annalen der Pharmacie*, 11 (2), 139–151.
- [3] Stokes H.N. On Trimetaphosphimic Acid and Its Decomposition-Products. *Amer. Chem. J.* 1896;18:629–663.
- [4] Schenck, R., & Römer, G. (1924). Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 57(8), 1343-1355.
- [5] Allcock H. *Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems*. Elsevier; Amsterdam, The Netherlands: 2012.
- [6] Becke-Goehring M., Lehr W. Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen. XVI. Die Synthese der Phosphornitrid dichloride. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1964;327:128–138. doi: 10.1002/zaac.19643270305.
- [7] Emsley J., Udy P.B. Elucidation of the Reaction of Phosphorus Pentachloride and Ammonium Chloride by Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Chem. Soc. A.* 1970:3025–3029. doi: 10.1039/j19700003025.
- [8] Lund L.G., Paddock N.L., Proctor J.E., Searle H.T. 514. Phosphonitrilic Derivatives. Part I. The Preparation of Cyclic and Linear Phosphonitrilic Chlorides. *J. Chem. Soc.* 1960:2542–2547. doi: 10.1039/jr9600002542.
- [9] Allcock H.R., Crane C.A., Morrissey C.T., Olshavsky M.A. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors,  $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$  and  $(\text{NPCl}_2)_3$ . *Inorg. Chem.* 1999;38:280–283. doi: 10.1021/ic980534p
- [10] Gorlov, M., Bredov, N., Esin, A., Sirotnin, I., Soldatov, M., Oberemok, V., & Kireev, V. V. (2021). Novel Approach for the Synthesis of Chlorophosphazene Cycles with a Defined Size via Controlled Cyclization of Linear Oligodichlorophosphazenes  $[\text{Cl}(\text{PCl}_2=\text{N})_n-\text{PCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ . *International Journal of Molecular Sciences*, 22(11), 5958.
- [11] Bowers D.J., Wright B.D., Scionti V., Schultz A., Panzner M.J., Twum E.B., Li L.-L., Katzenmeyer B.C., Thome B.S., Rinaldi P.L., et al. Structure and Conformation of the Medium-Sized Chlorophosphazene Rings. *Inorg. Chem.* 2014;53:8874–8886. doi: 10.1021/ic500272b.

- [12] Alkubaisi, A. H., Deutsch, W. F., Hursthouse, M. B., Parkes, H. G., Shaw, L. A. S., & Shaw, R. A. (1986). The Reactions of N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>C<sub>16</sub> and Related Compounds with Difunctional Reagents. Comparisons and Contrasts. *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, 28(1-2), 229-237.
- [13] Shaw, R. A. (1989). The reactions of phosphazenes with difunctional and polyfunctional nucleophilic reagents. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 45(1-2), 103-136.
- [14] Guerch, G., Jean-François, L., Lahana, R., Roques, R., & Sournies, F. (1983). An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes: Part III. N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>C<sub>15</sub> [HN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH] Cl<sub>5</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. A serendipitous two-ring bridged-assembly phosphazene. *Journal of Molecular Structure*, 99(3-4), 275-282.
- [15] Castera, P., Faucher, J. P., Guerch, G., Lahana, R., Mahmoud, A., Sournies, F., & Labarre, J. F. (1985). An answer to the SPIRO versus ANSA dilemma in cyclophosphazenes. Part VII. Neither SPIRO nor ANSA: the BINOdicyclotriphosphazenes, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>C<sub>15</sub> [HN(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>NH] Cl<sub>5</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. *Inorganica chimica acta*, 108(1), 29-33.
- [16] Beşli, S., Coles, S. J., Davies, D. B., Erkovan, A. O., Hursthouse, M. B., & Kılıç, A. (2009). Single-, double- and triple-bridged derivatives of cyclotriphosphazenes with an octafluorohexane-1, 6-diol. *Polyhedron*, 28(16), 3593-3599.
- [17] Balcı, C. M., Palabıyık, D., & Beşli, S. (2021). Amino alcohol based cyclotriphosphazenes: Effects of chain length and base factor on product diversity. *Inorganica Chimica Acta*, 527, 120577.
- [18] Kuzey, N. G., Özgür, M., Cemaloğlu, R., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Açıık, L., ... & Hökelek, T. (2020). Mono- and dispirocyclotriphosphazenes containing 4-bromobenzyl pendant arm (s): Synthesis, spectroscopy, crystallography and biological activity studies. *Journal of Molecular Structure*, 1220, 128658.
- [19] Okumuş, A., Elmas, G., Kılıç, Z., Binici, A., Ramazanoğlu, N., Açıık, L., ... & Şimşek, H. (2021). The comparative reactions of 2-cis-4-ansa and spiro cyclotetraphosphazenes with difunctional ligands: Structural and stereogenic properties, electrochemical, antimicrobial and cytotoxic activity studies. *Applied Organometallic Chemistry*, 35(4), e6150.
- [20] Tümer, Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., & Hökelek, T. (2022). Phosphorus–nitrogen compounds: part 63. Mono- and bis-vanillinatobisferrocenyldispiro (N/N) cyclotriphosphazenes and their macrocyclic Schiff-bases: synthesis, structural characterization and isomerism. *New Journal of Chemistry*, 46(21), 10368-10378.
- [21] Tümer, Y. (2022). Synthesis, structural, and stereogenic characterizations of new trispirocyclotriphosphazenes. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 69(11), 1897-1907.

- [22] Tümer, Y. (2022). Dendrimerik Fosfazen Bileşikleri. 5th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2022), p. 26.
- [23] Hawker, C. J., & Frechet, J. M. (1990). Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *Journal of the American Chemical Society*, 112(21), 7638-7647.
- [24] Hu, J., Hu, K., & Cheng, Y. (2016). Tailoring the dendrimer core for efficient gene delivery. *Acta biomaterialia*, 35, 1-11.
- [25] Labarre, J. F., Sournies, F., Crasnier, F., Labarre, M. C., Vidal, C., Faucher, J. P., & Graffeuil, M. (1996). On the scent of spherical dendrimers: Cyclophosphazenic dandelion dendrimers up to the eighth generation.
- [26] Sournies, F., Crasnier, F., Graffeuil, M., Faucher, J. P., Lahana, R., Labarre, M. C., & Labarre, J. F. (1995). Spherical cyclophosphazene dendrimers to the fifth generation. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34(5), 578-581.
- [27] Liu, R., & Wang, X. (2009). Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel nonflammable phosphazene-based epoxy resin. *Polymer degradation and stability*, 94(4), 617-624.
- [28] El Brahmi, N., Mignani, S. M., Caron, J., El Kazzouli, S., Bousmina, M. M., Caminade, A. M., ... & Majoral, J. P. (2015). Investigations on dendrimer space reveal solid and liquid tumor growth-inhibition by original phosphorus-based dendrimers and the corresponding monomers and dendrons with ethacrynic acid motifs. *Nanoscale*, 7(9), 3915-3922.
- [29] Wang, L., Yang, Y. X., Shi, X., Mignani, S., Caminade, A. M., & Majoral, J. P. (2018). Cyclotriphosphazene core-based dendrimers for biomedical applications: an update on recent advances. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(6), 884-895.
- [30] Jeevananthan, V., Thangavelu, S. A. G., Loganathan, P., & Shanmugan, S. (2021). Multisite coordination ligands on cyclotriphosphazene core for the assembly of metal clusters and porous coordination polymers. *ChemistrySelect*, 6(7), 1478-1507.
- [31] Erdener Çıralı, D., Uyar, Z., Koyuncu, İ., & Hacıoğlu, N. (2015). Synthesis, characterization and catalytic, cytotoxic and antimicrobial activities of two novel cyclotriphosphazene-based multisite ligands and their Ru (II) complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 29(8), 536-542.
- [32] Bai, D., Wang, Y., He, M., Gao, X., & He, Y. (2018). Structural diversities and gas adsorption properties of a family of rod-packing lanthanide-organic frameworks based on cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate derivatives. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 5(9), 2227-2237.

- [33] Bai, D., Chen, F., Jiang, D., & He, Y. (2017). A rare Pb 9 cluster-organic framework constructed from a flexible cyclotriphosphazene-functionalized hexacarboxylate exhibiting selective gas separation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 4(9), 1501-1508.
- [34] Li, B., Chen, X., Hu, P., Kirchon, A., Zhao, Y. M., Pang, J., ... & Zhou, H. C. (2019). Facile fabrication of a multifunctional metal–organic framework-based sensor exhibiting exclusive solvochromic behaviors toward ketone molecules. *ACS applied materials & interfaces*, 11(8), 8227-8233.
- [35] Wang, L., Ye, Y., Lykourinou, V., Yang, J., Angerhofer, A., Zhao, Y., & Ming, L. J. (2017). Catalytic Cooperativity, Nuclearity, and O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Specificity of Multi-Copper (II) Complexes of Cyclen-Tethered Cyclotriphosphazene Ligands in Aqueous Media. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2017(42), 4899-4908.
- [36] Davarcı, D., Doğan, N., Cabacı, İ., & Zorlu, Y. (2022). Manganese (II), cobalt (II) and nickel (II) complexes constructed from a pyridyloxy-functionalized hexapodal cyclophosphazene ligand: Structural and magnetic studies. *Polyhedron*, 211, 115557.
- [37] İlter, E. E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Açık, L., Yavuz, M., Bali, E. B., ... & Hökelek, T. (2010). Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes. *Polyhedron*, 29(15), 2933-2944.
- [38] Tümer, Y., Koç, L. Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., Soltanzade, H., ... & Solak, A. O. (2015). Phosphorus–nitrogen compounds: part 30. syntheses and structural investigations, antimicrobial and cytotoxic activities and DNA interactions of vanillinato-substituted NN or NO spirocyclic monoferrocenyl cyclotriphosphazenes. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 20, 165-178.
- [39] Tümer, Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Aydın, B., Açık, L., & Hökelek, T. (2018). Phosphorus-nitrogen compounds: Part 43. Syntheses, spectroscopic characterizations and antimicrobial activities of cis-and trans-N/O dispirocyclotriphosphazenes containing ferrocenyl pendant arms. *Journal of Molecular Structure*, 1173, 885-893.
- [40] İlter, E. E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Açık, L., Yavuz, M., Bali, E. B., ... & Hökelek, T. (2010). Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes. *Polyhedron*, 29(15), 2933-2944.
- [41] Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., Koç, L. Y., Açık, L., Süzen, Y., & Öner, Y. (2013). Phosphorus–nitrogen compounds: Part 26. Syntheses, spectroscopic and structural investigations, biological and cytotoxic activities, and DNA

interactions of mono and bisferrocenylspirocyclophosphazenes. *Inorganica Chimica Acta*, 400, 250-261.

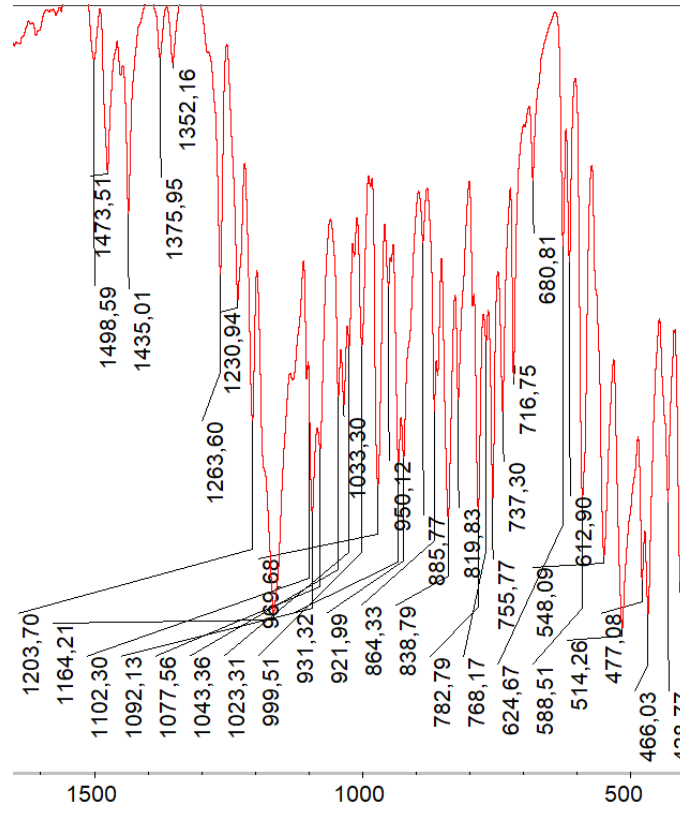
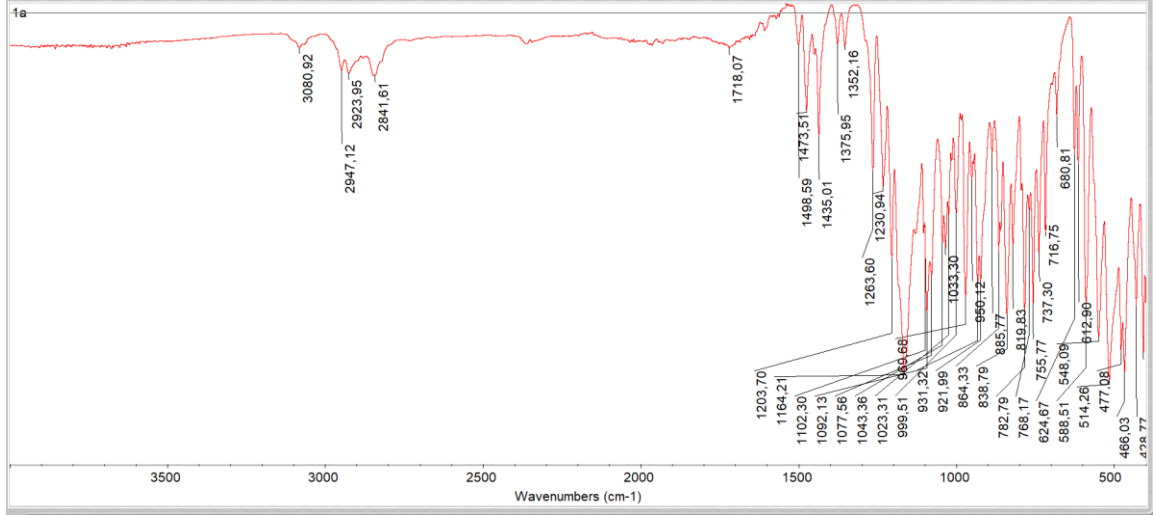
- [42] Bullen, G. J. (1971). An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclophosphazene (phosphonitrilic chloride). *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1450-1453.

**EK AÇIKLAMALAR A**

**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN IR SPEKTRUMLARI**

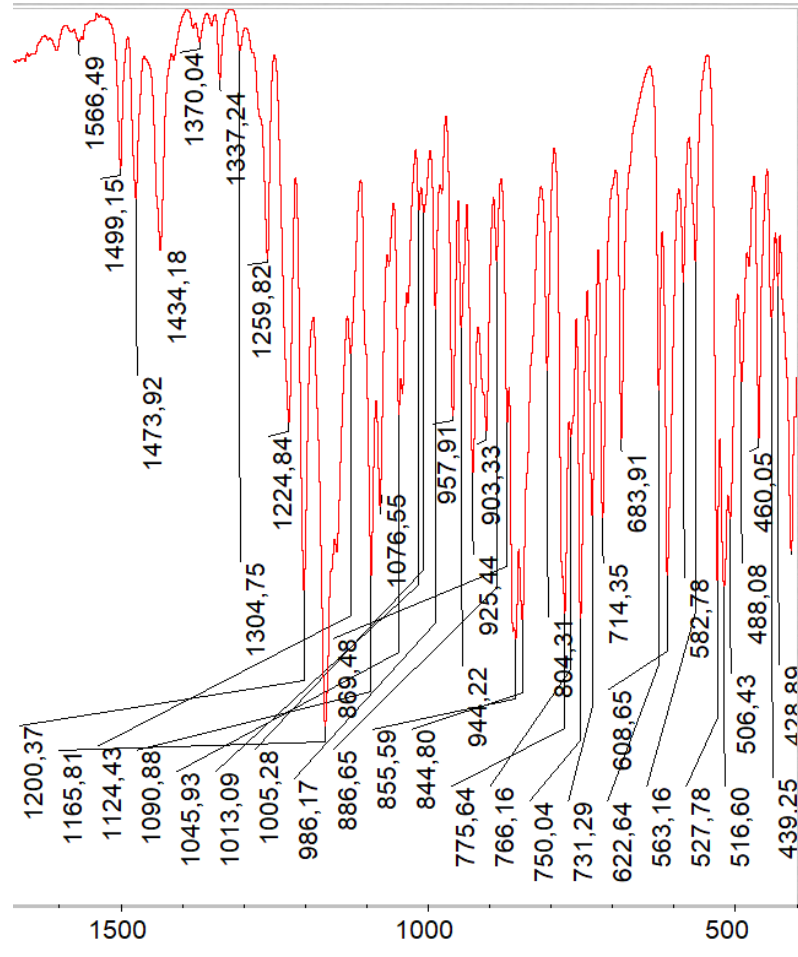
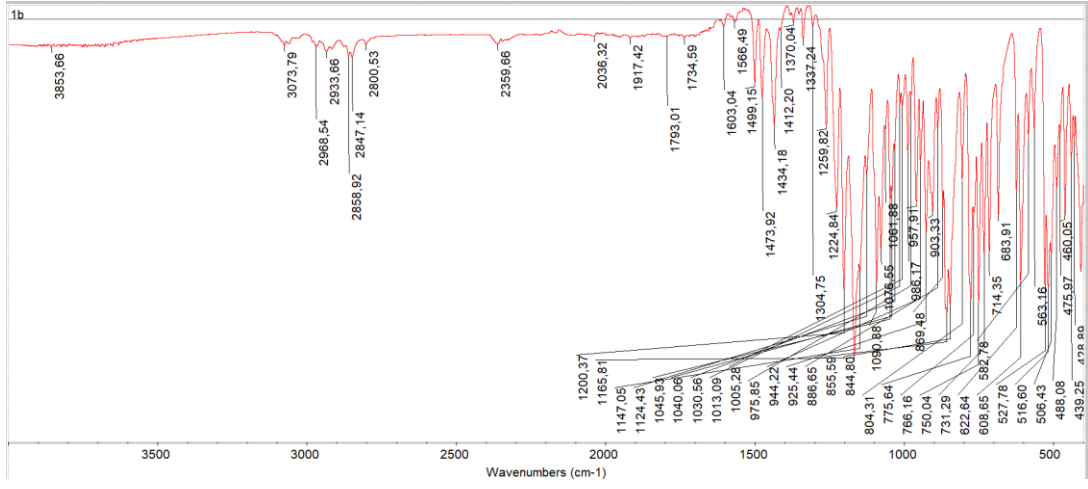
# Ek 1. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) FTIR Spektrumları

## Bileşik 1a FTIR Spektrumu

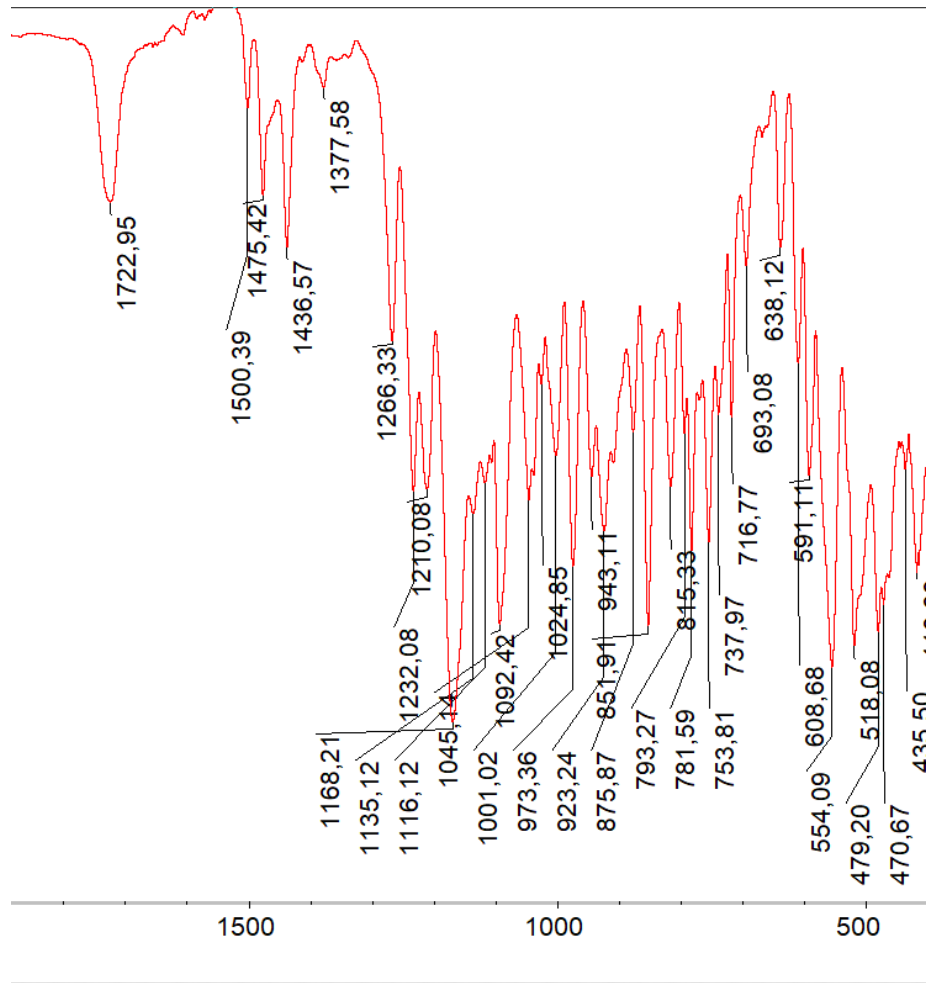
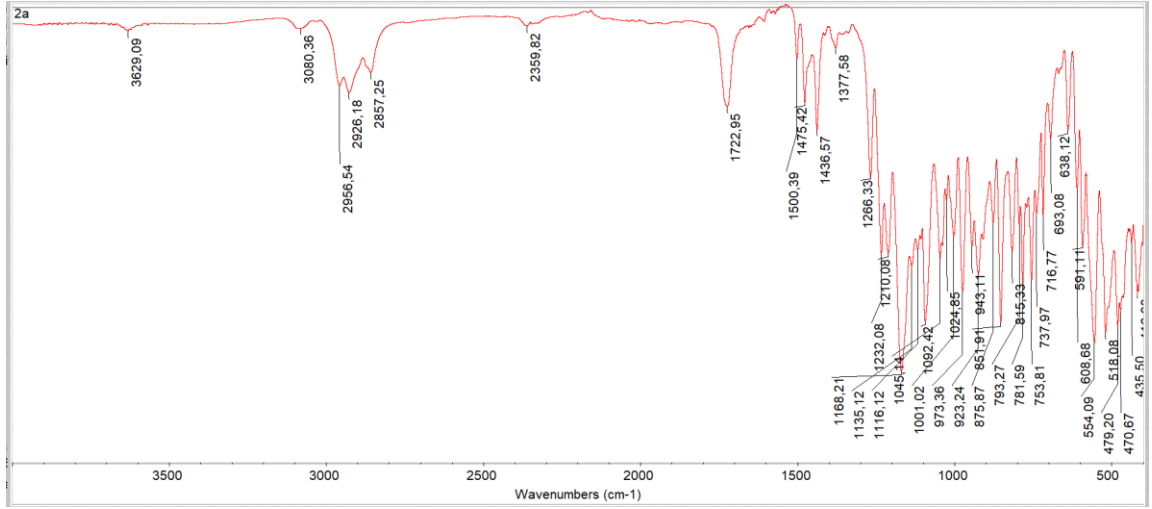




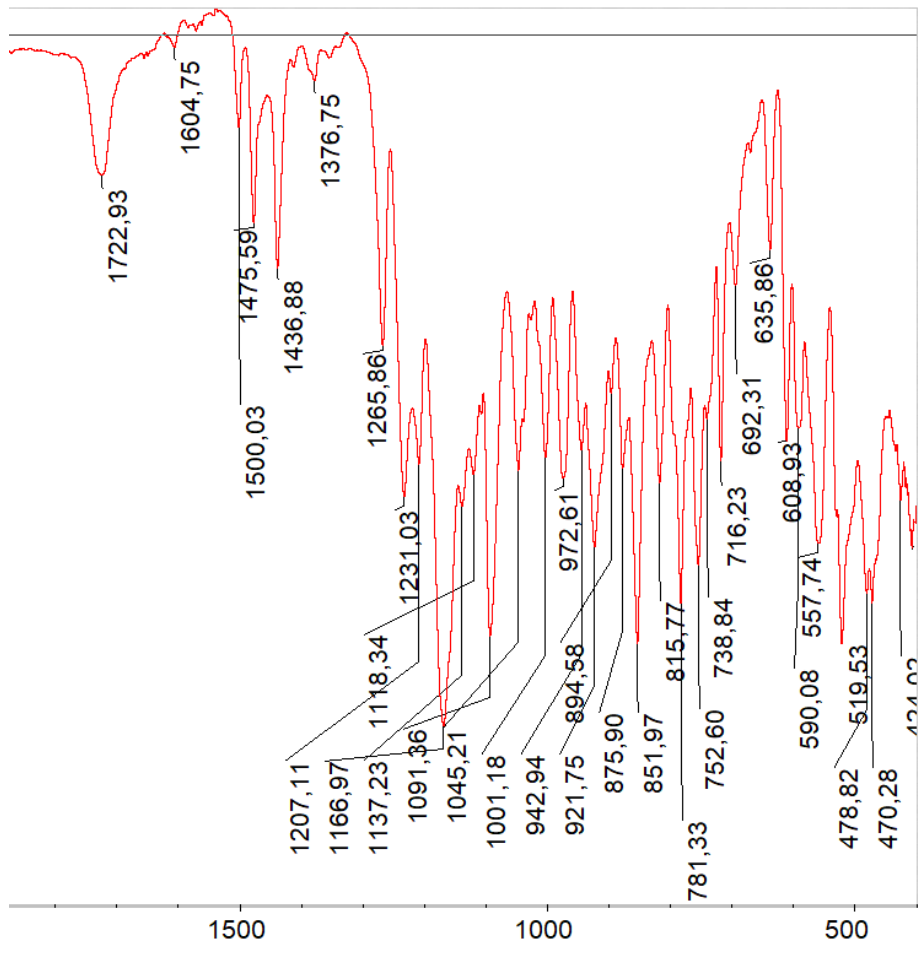
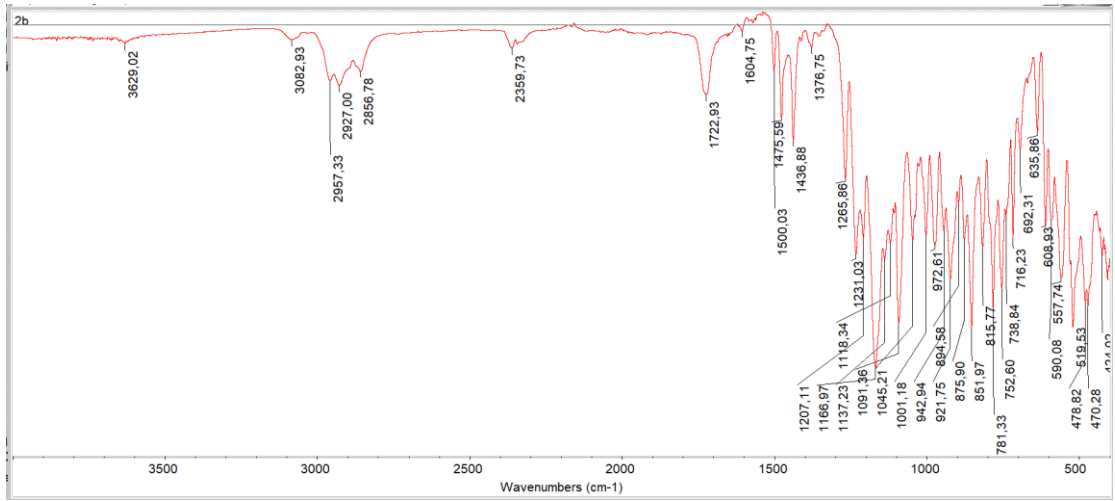
# Bileşik 1b FTIR Spektrumu



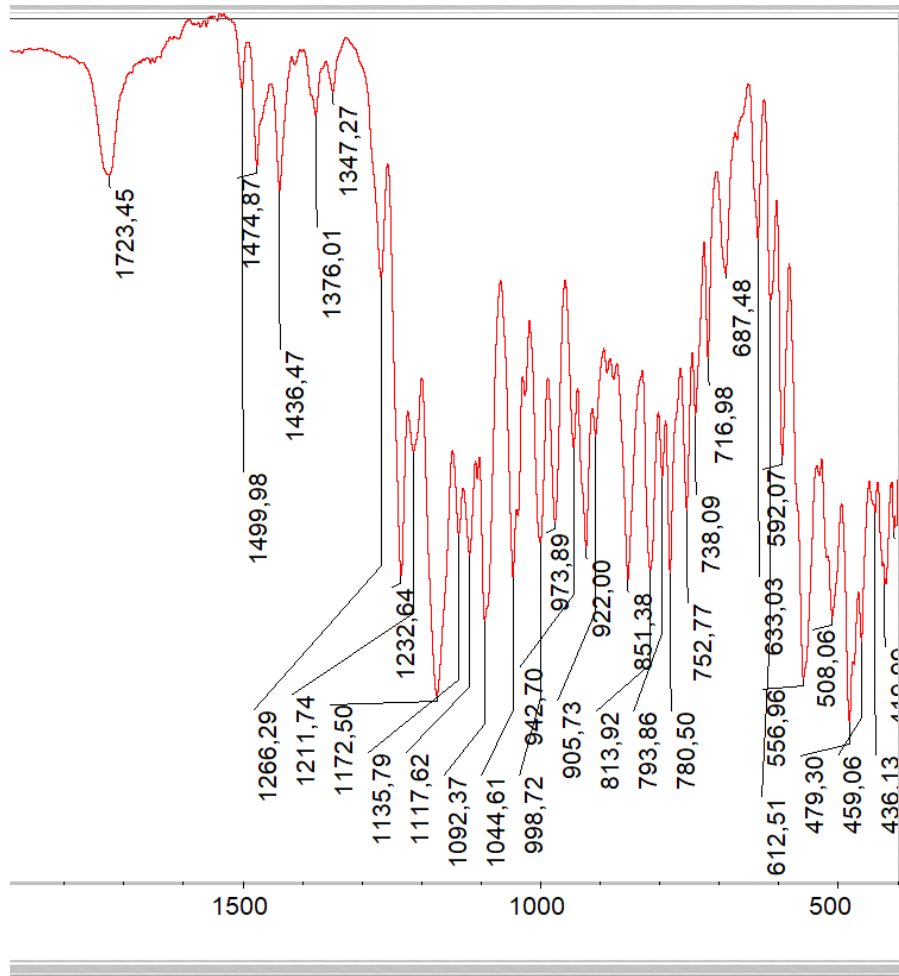
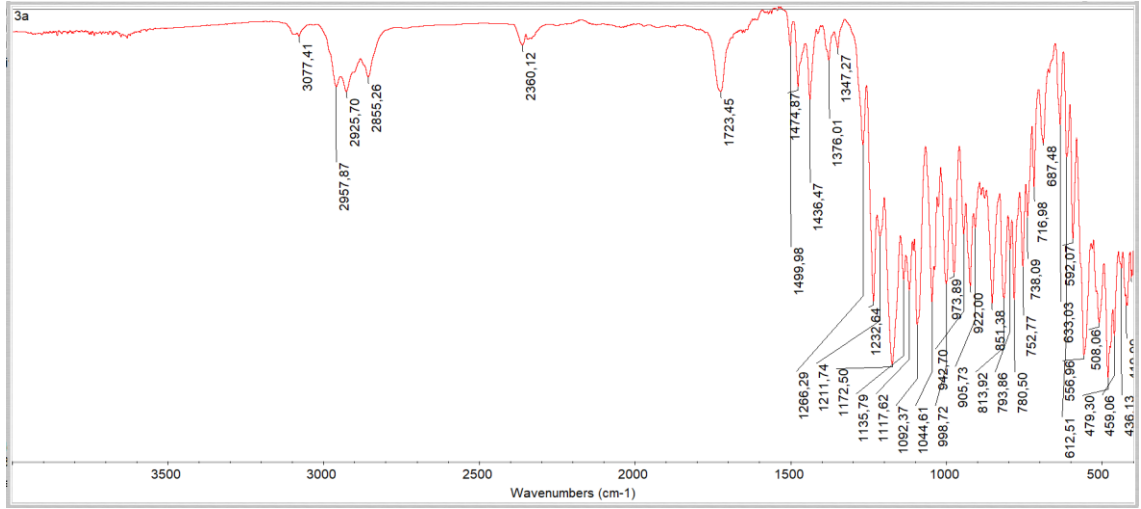
## Bileşik 2a FTIR Spektrumu



## Bileşik 2b FTIR Spektrumu

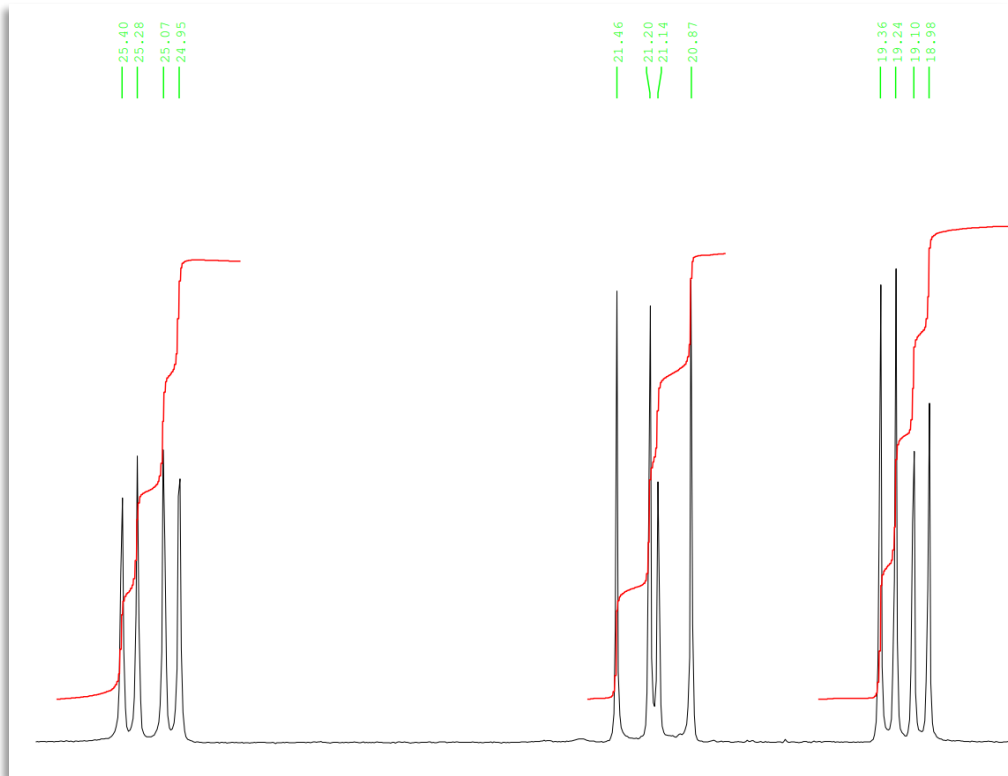
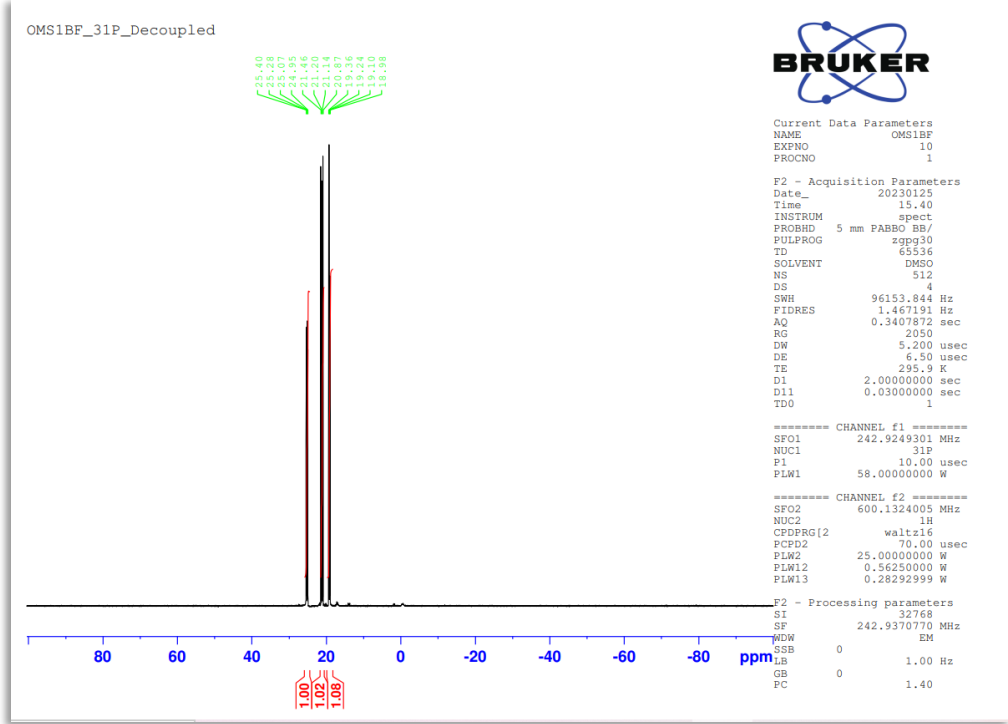


### Bileşik 3a FTIR Spektrumu

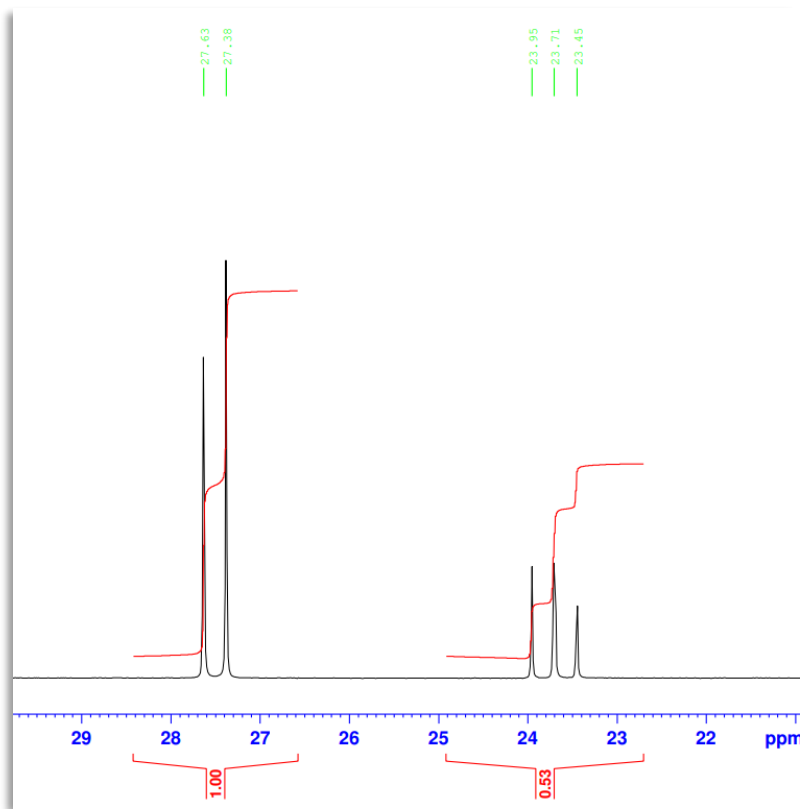
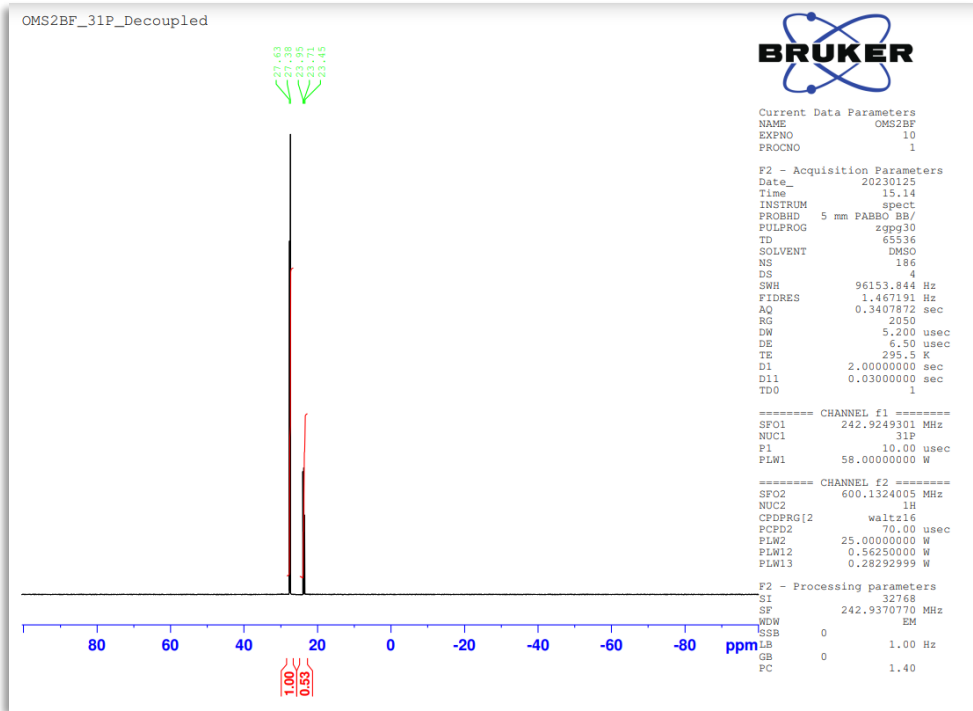


## Ek 2. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumları

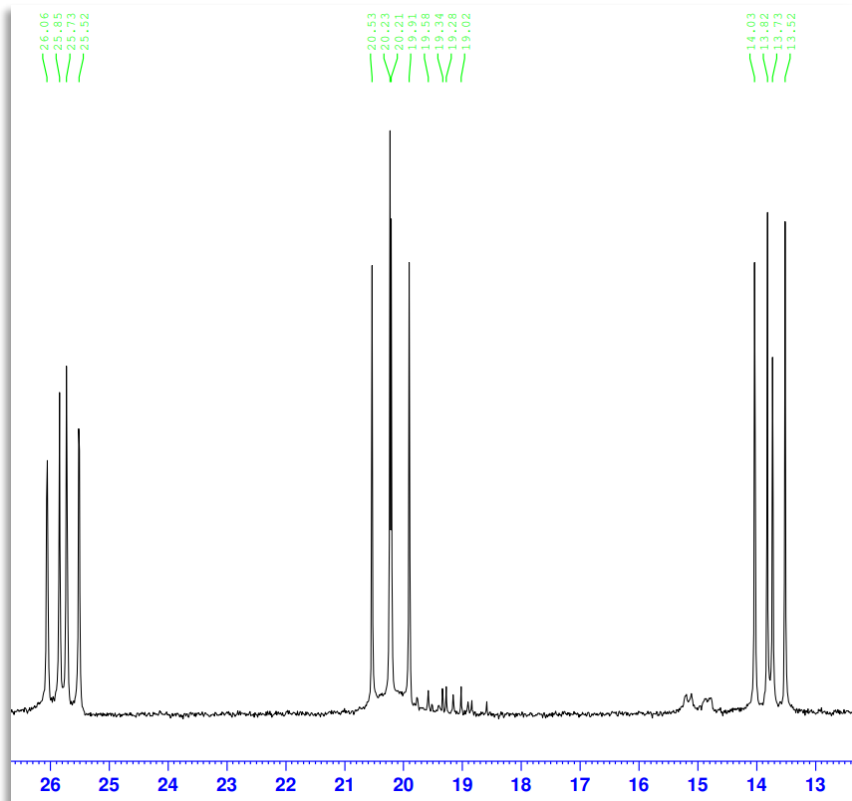
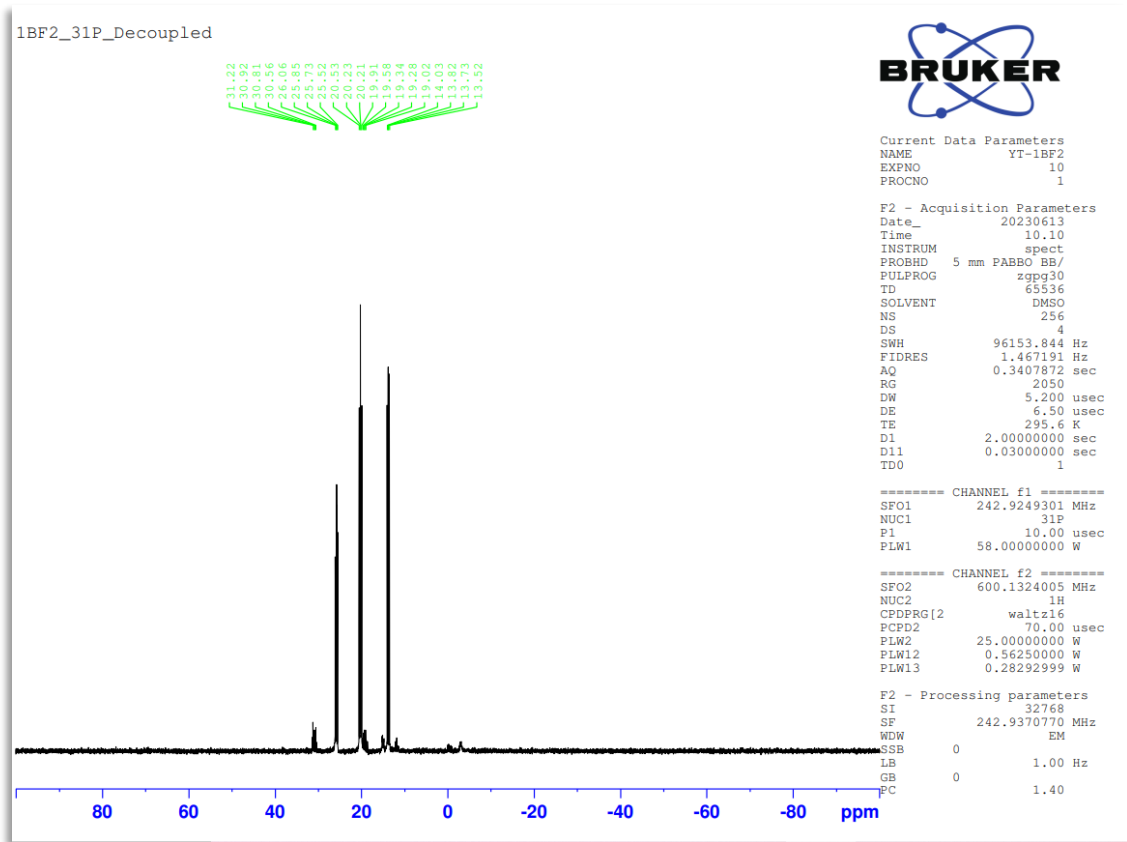
### Bileşik 1a $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu



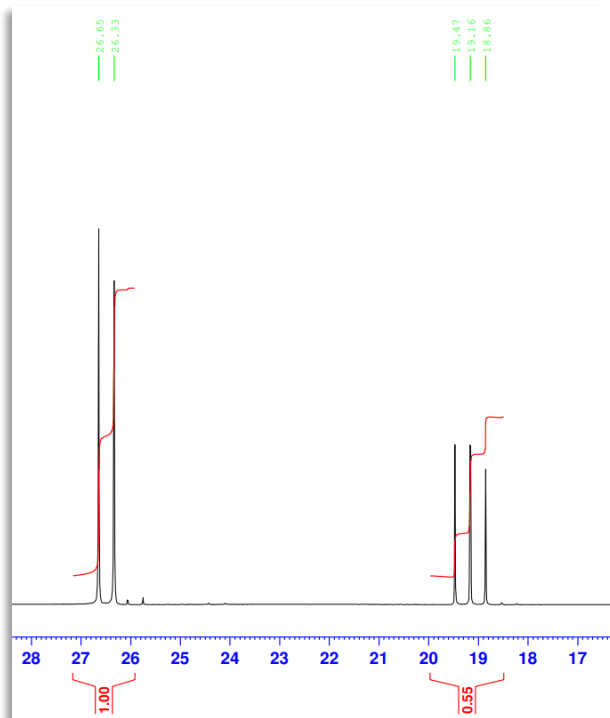
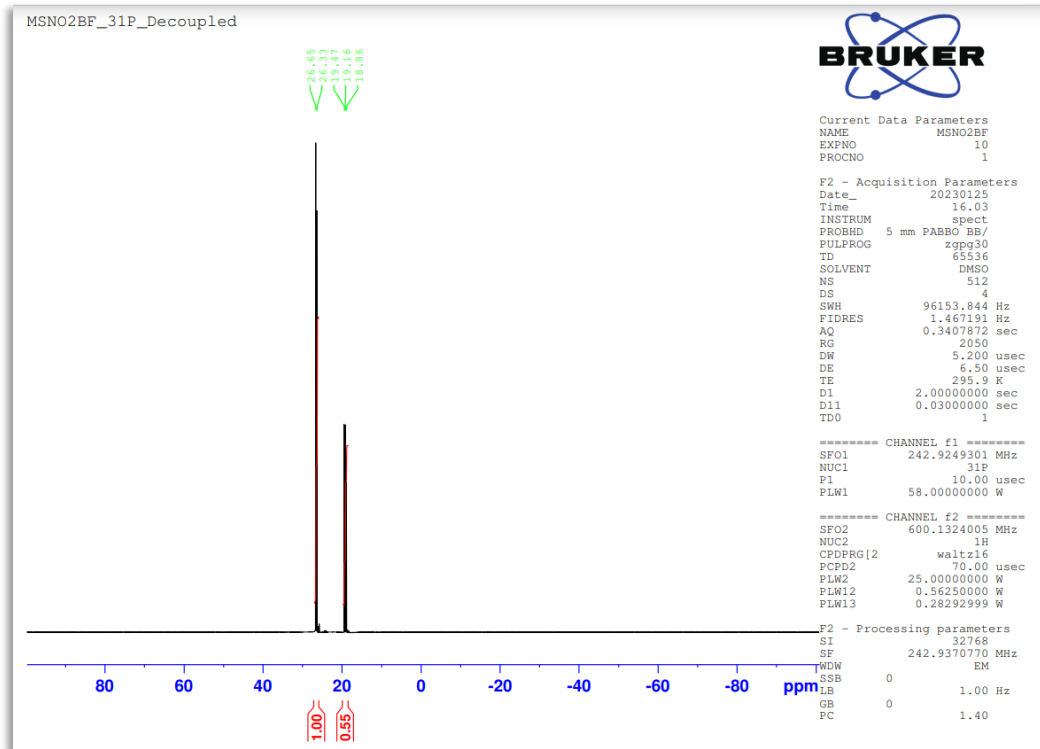
# Bileşik 1b <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



# Bileşik 2a <sup>31</sup>P NMR Spektrumu

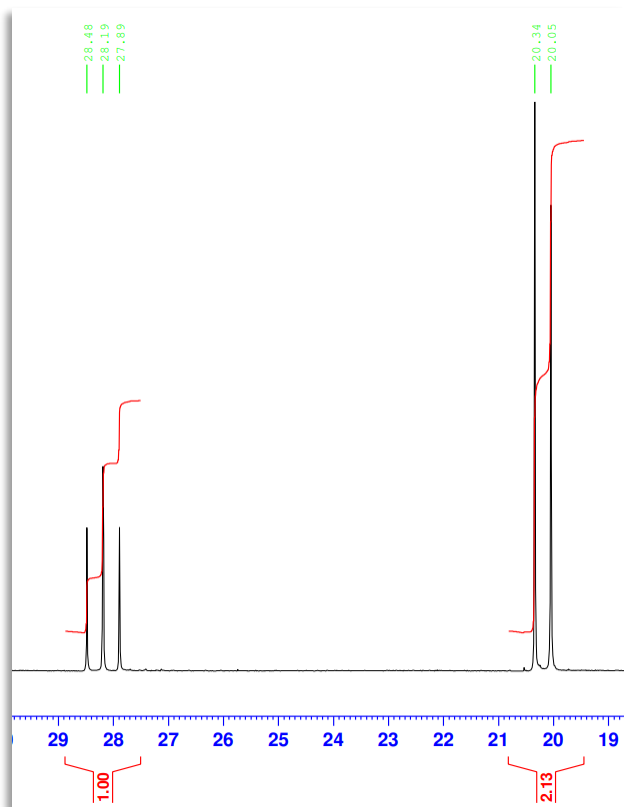
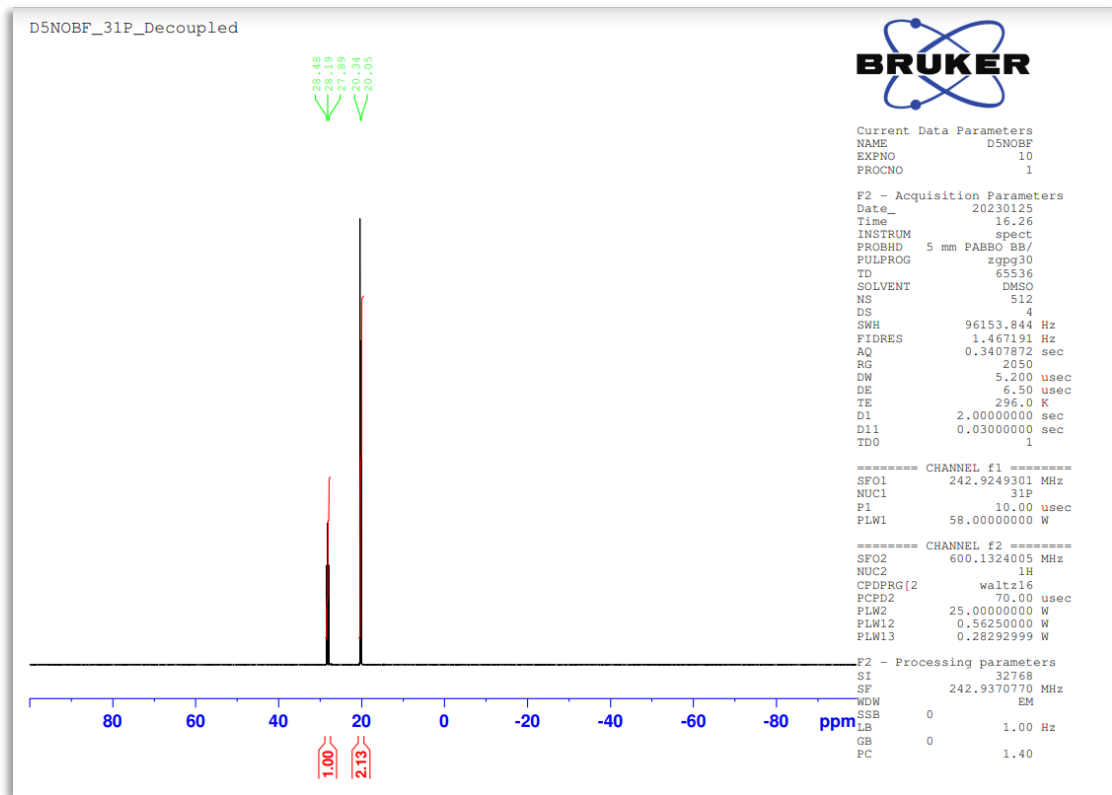


# Bileşik 2b <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



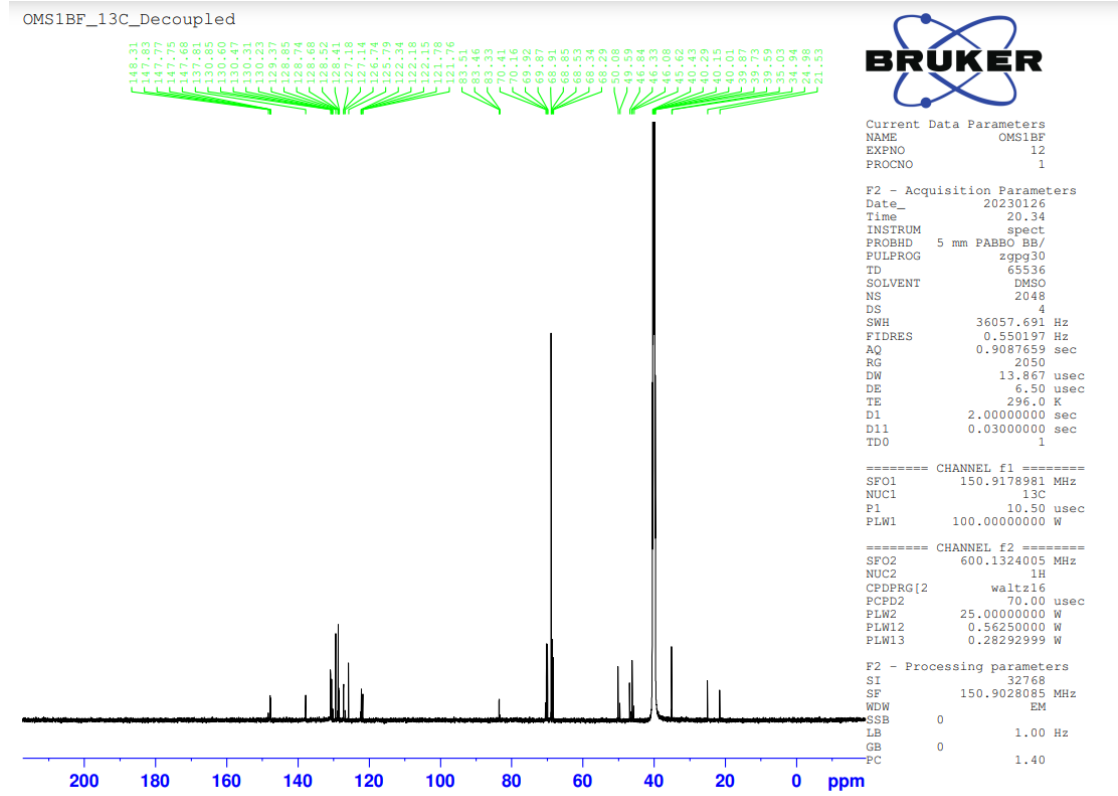


# Bileşik 3a <sup>31</sup>P NMR Spektrumu

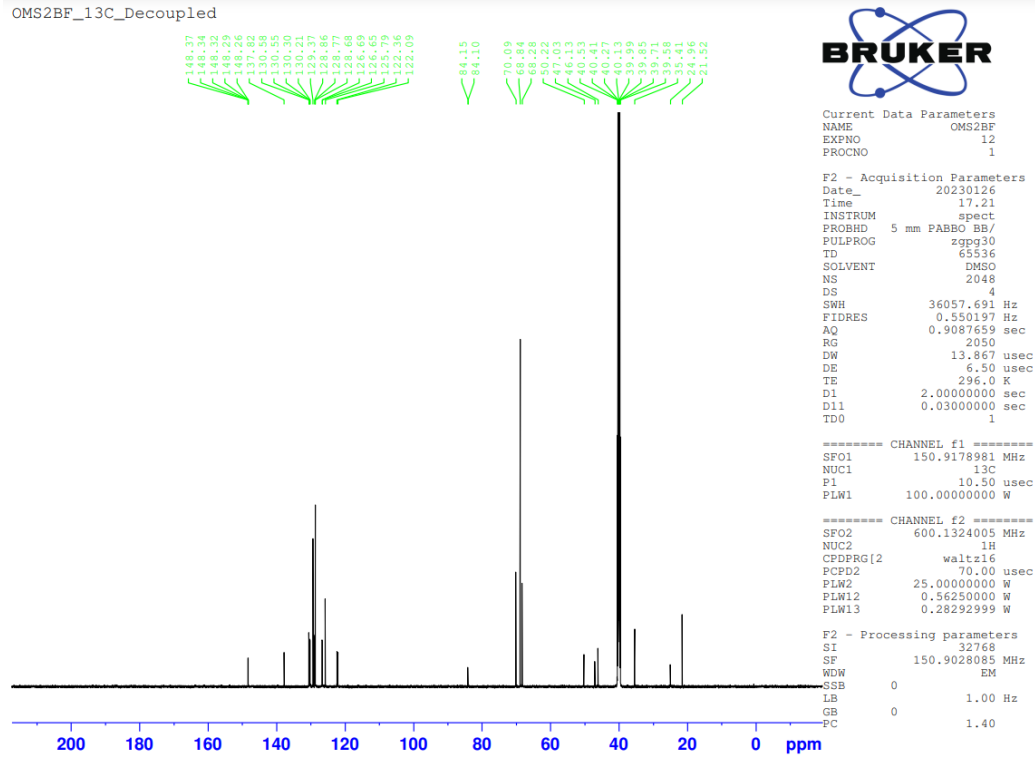


### Ek 3. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>13</sup>C NMR Spektrumları

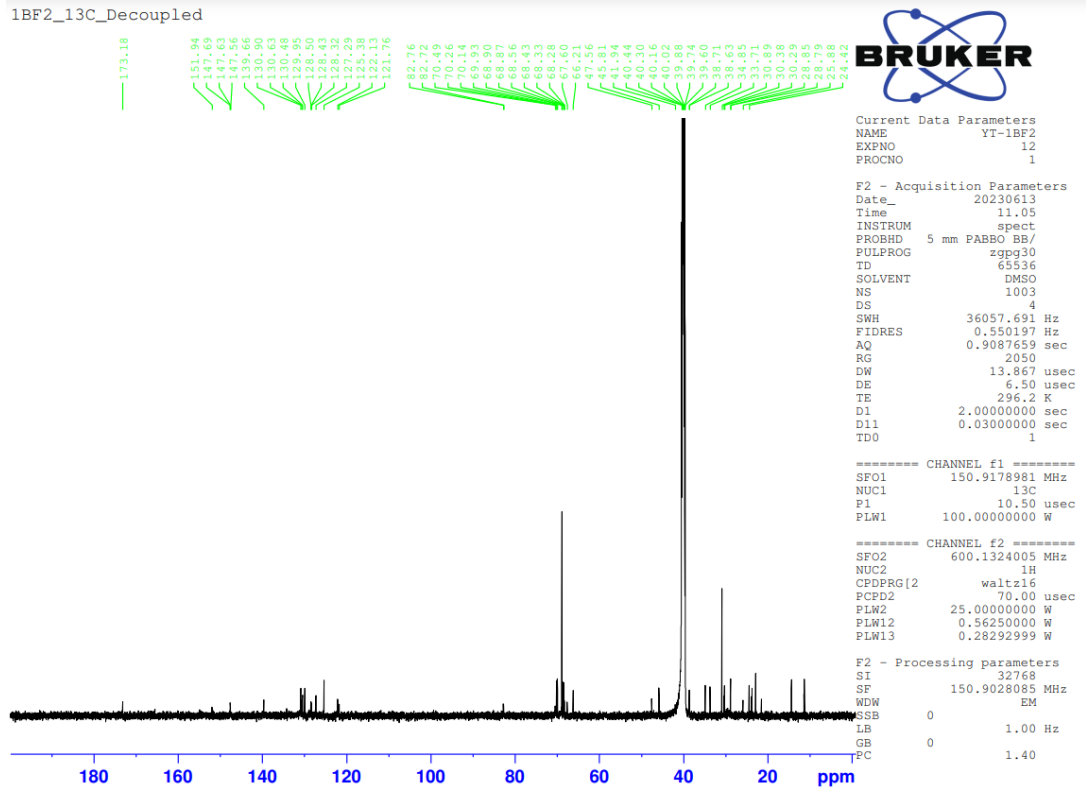
#### Bileşik 1a <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



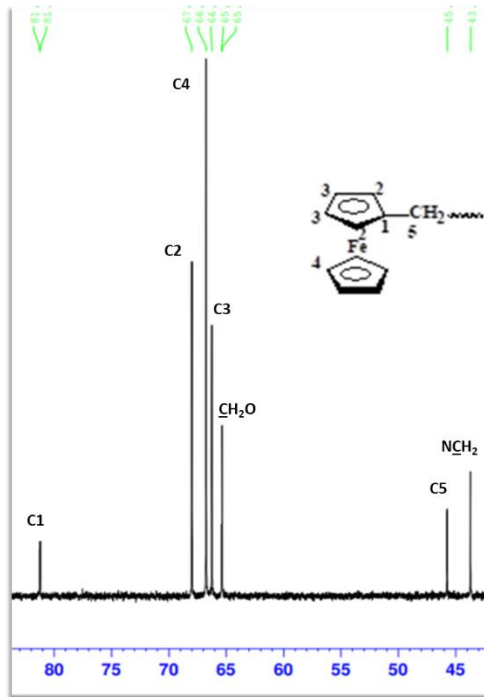
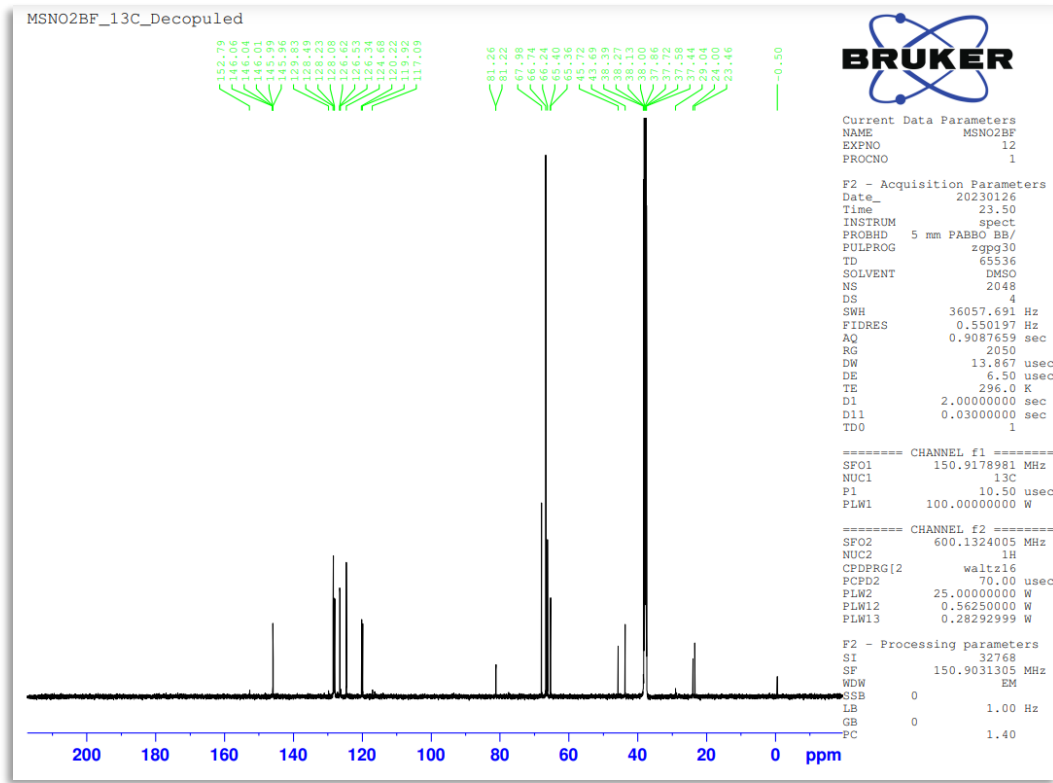
# Bileşik 1b <sup>13</sup>C NMR Spektrumu

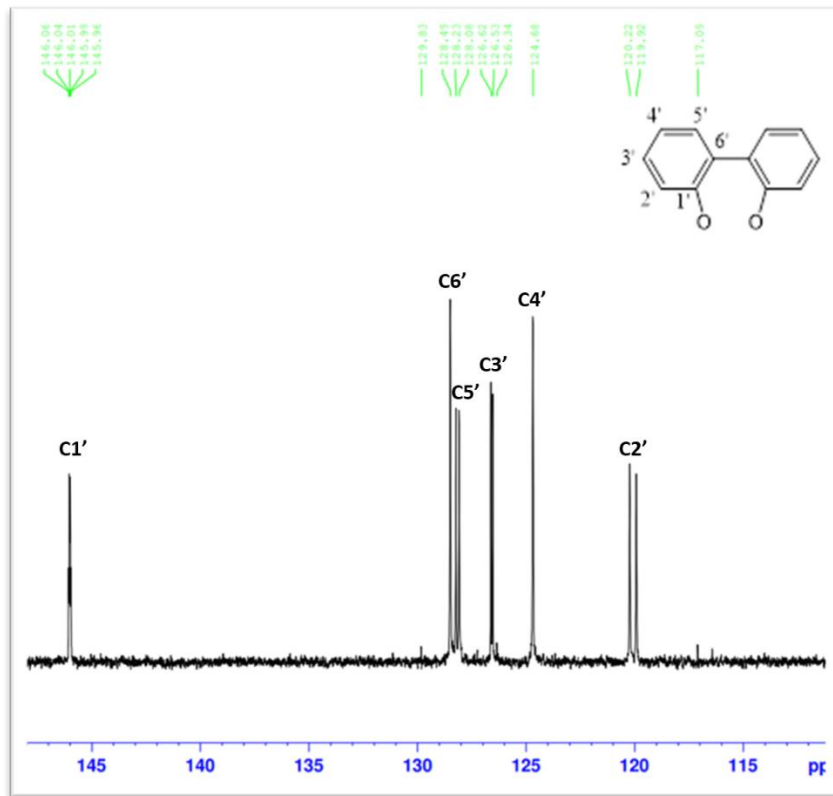


# Bileşik 2a <sup>13</sup>C NMR Spektrumu

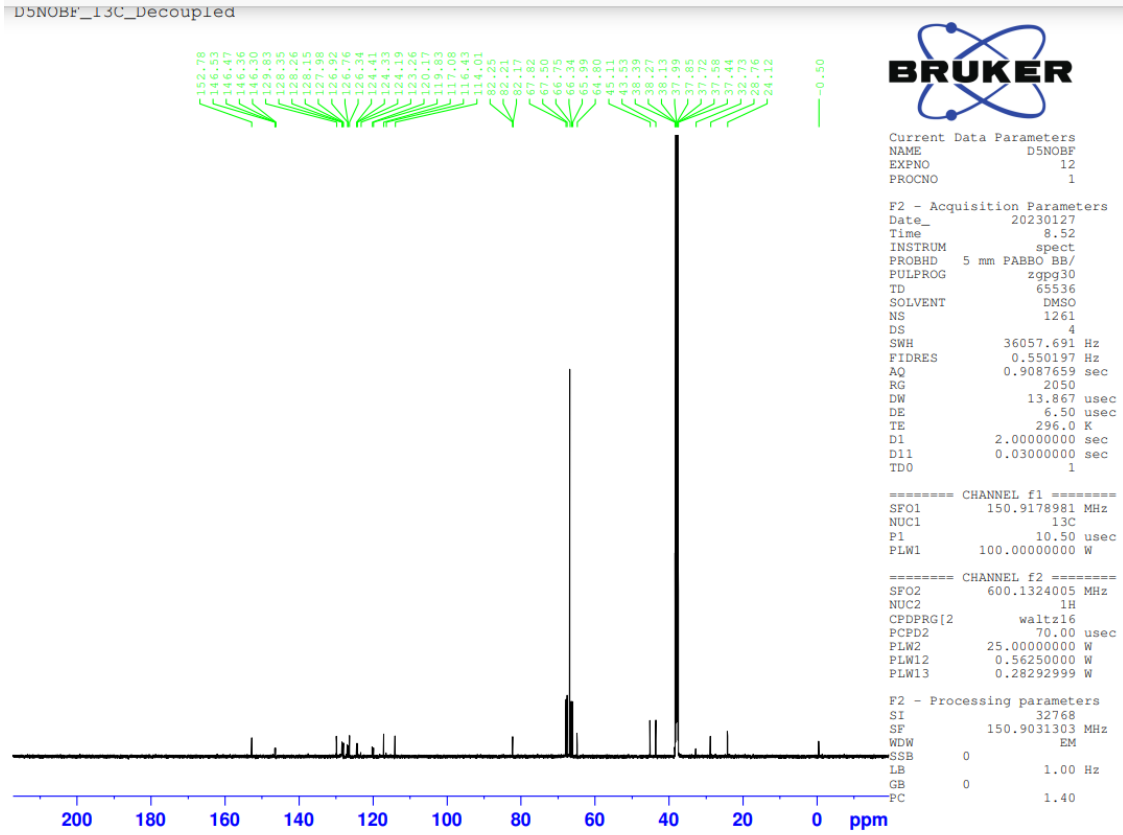


Bileşik 2b <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



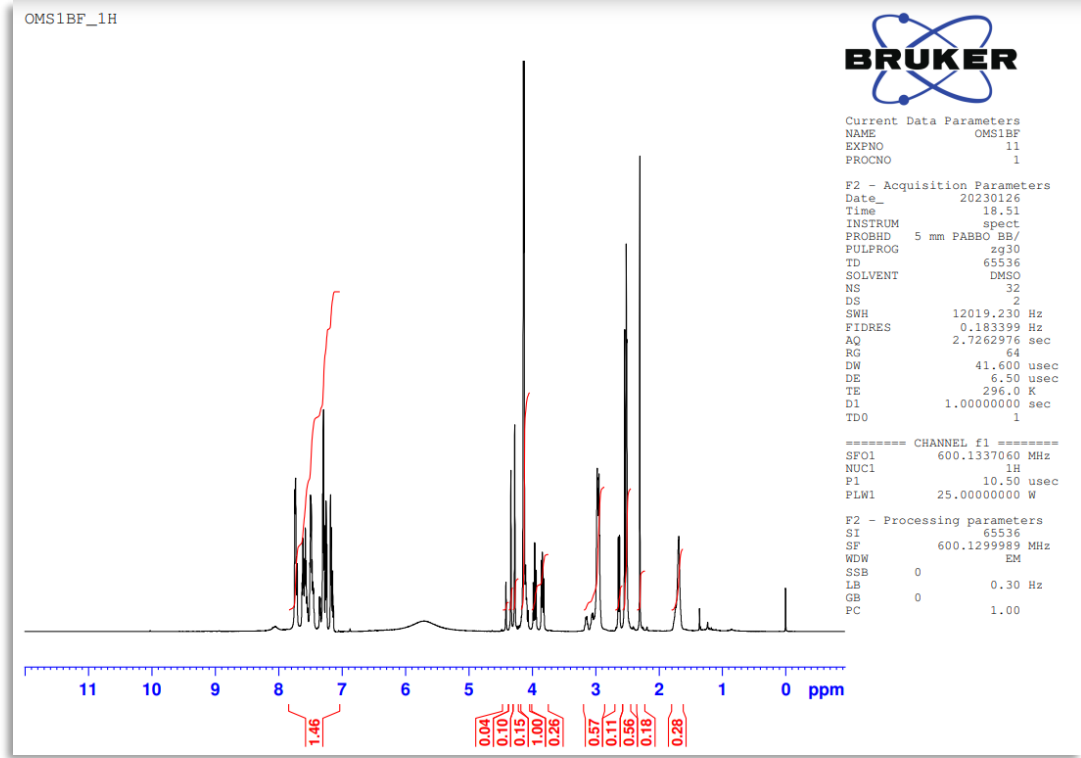


# Bileşik 3a <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



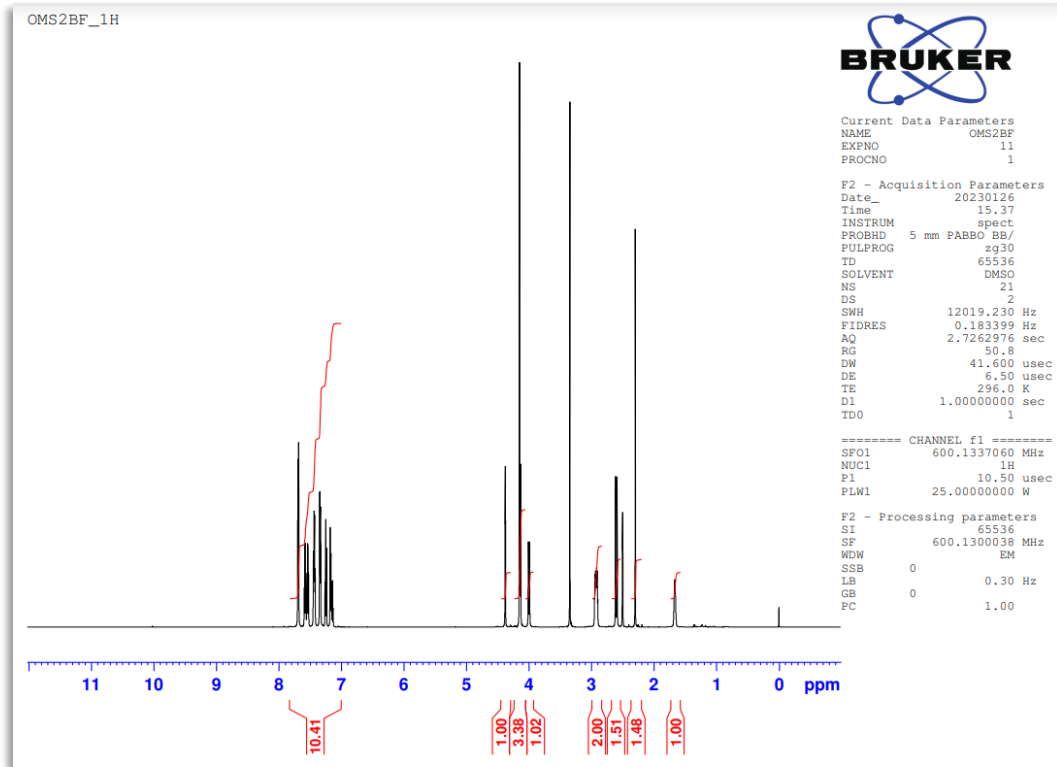
## Ek 4. Dispiro ve Trispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b ve 3a) <sup>1</sup>H NMR Spektrumları

### Bileşik 1a <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

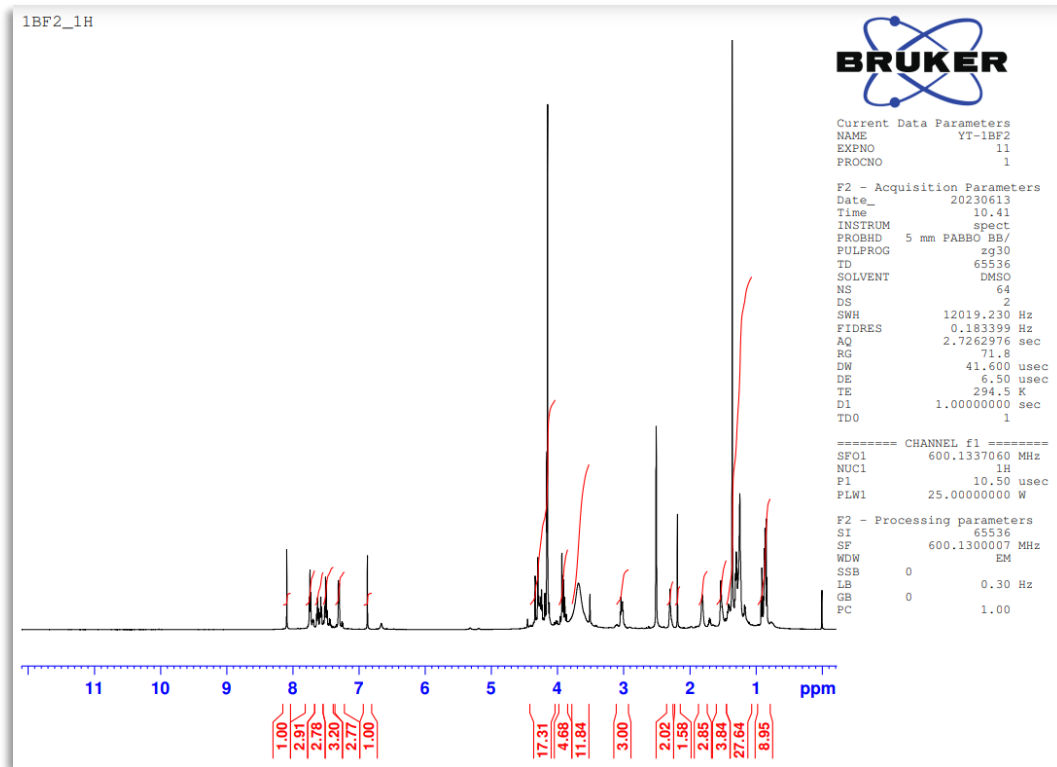




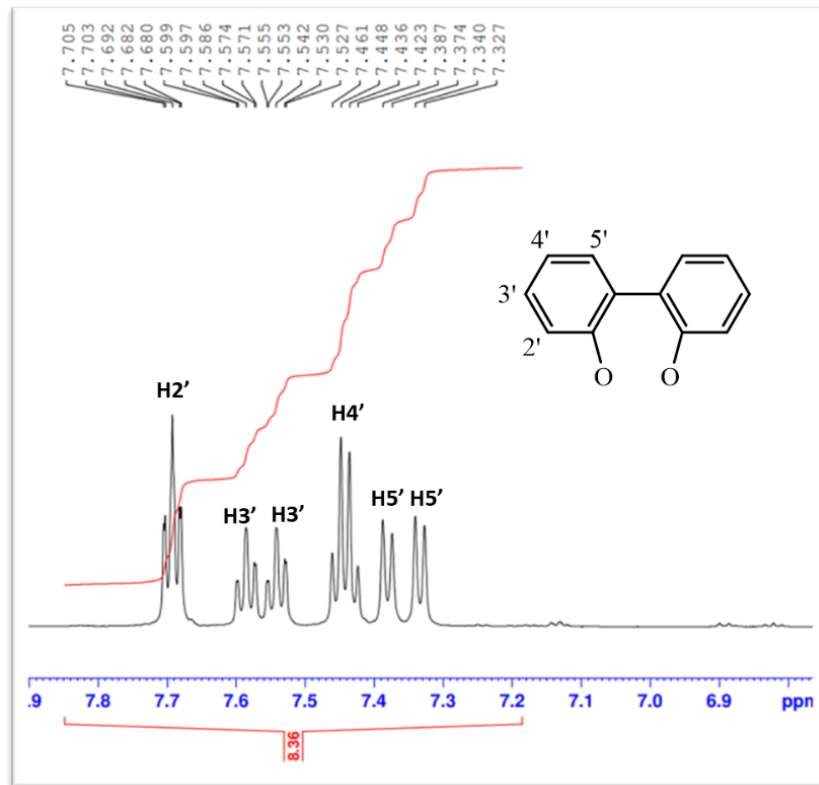
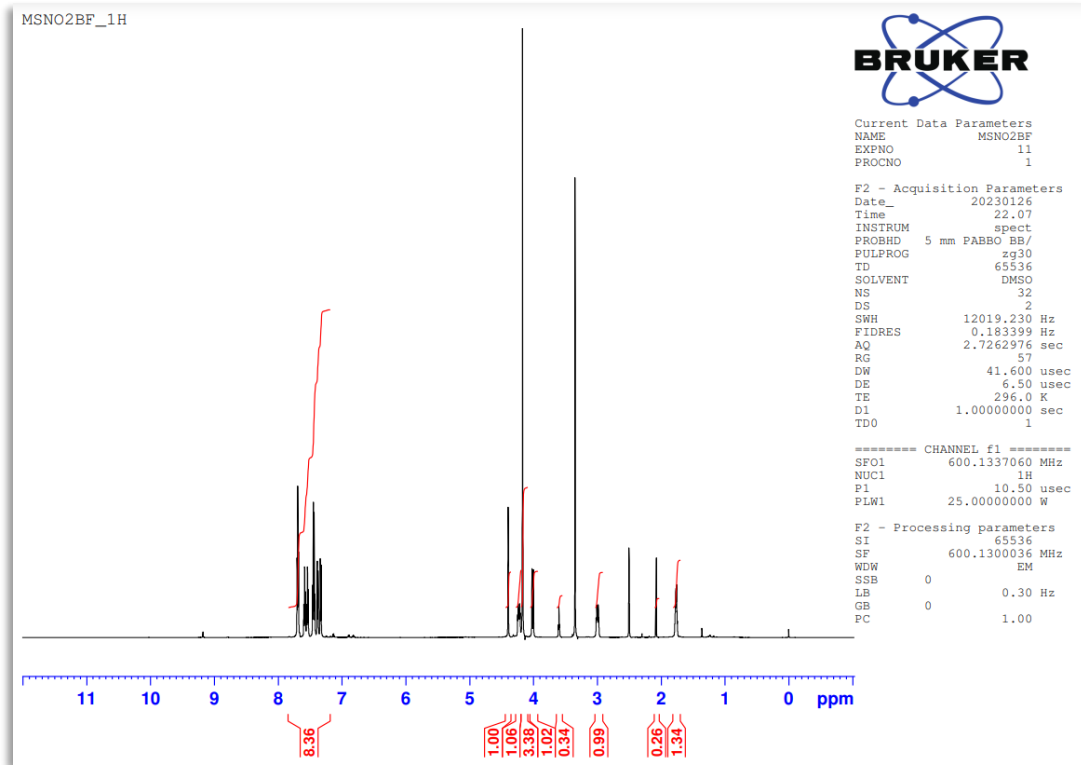
# Bileşik 1b <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

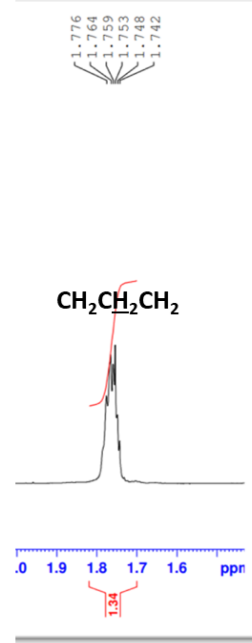
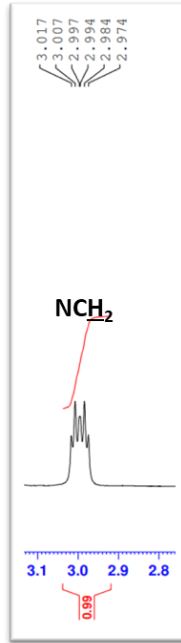
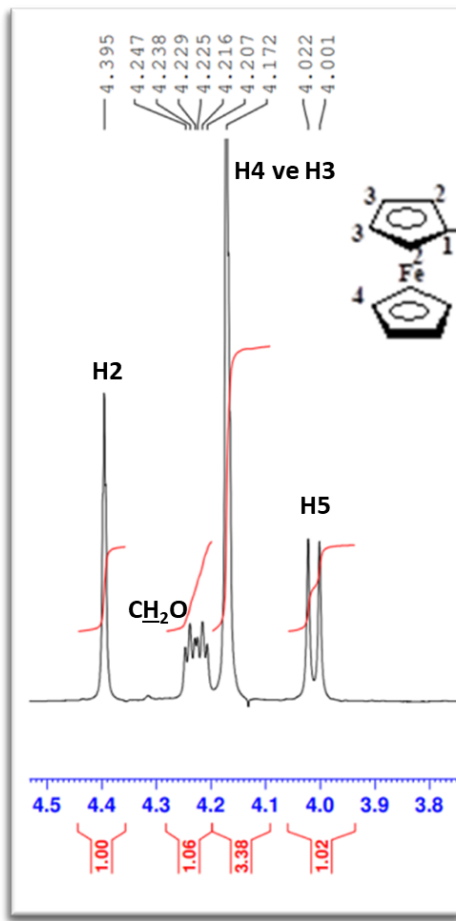


# Bileşik 2a <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

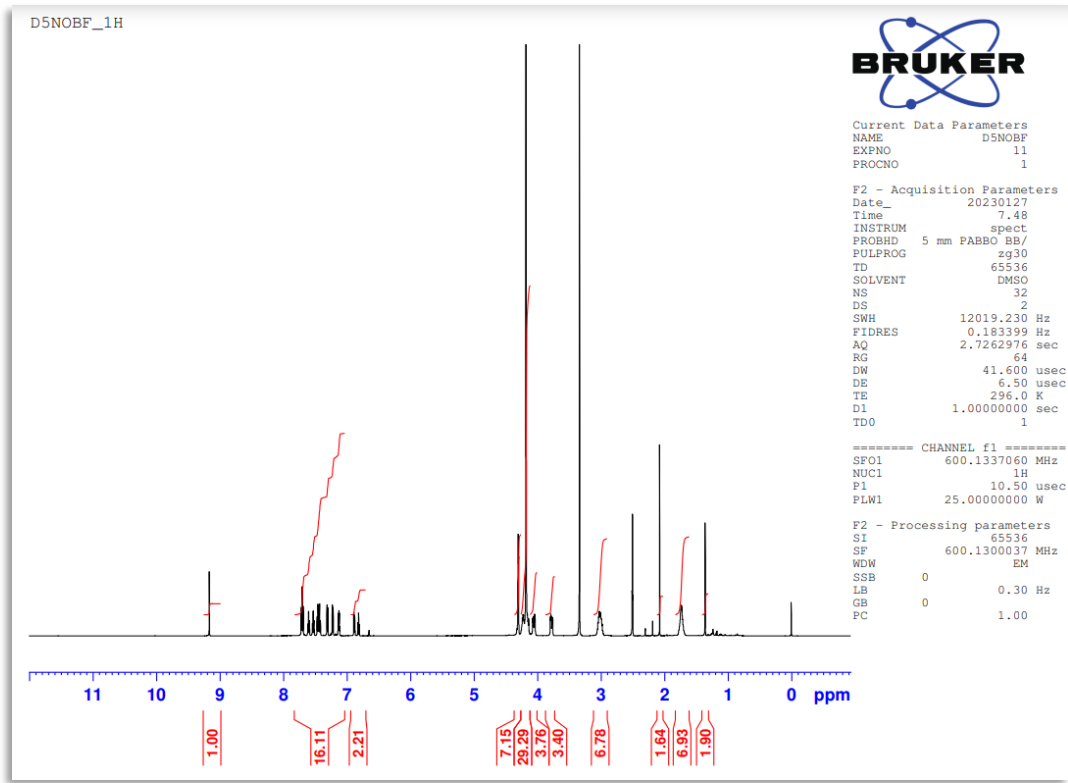


# Bileşik 2b <sup>1</sup>H NMR Spektrumu





# Bileşik 3a <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

Elodie Michele MAGNE Kamerun’da doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2021 yılında, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans eğitimini tamamladı. Aynı yıl, Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Yüksek Lisans eğitimine başladı.