



# **DİSPİROHALKALİFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**2025  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**Elçin BURUNKAYA**

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

**DİSPİROHALKALİFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Elçin BURUNKAYA**

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

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

**KARABÜK  
Şubat 2025**

Elçin BURUNKAYA tarafından hazırlanan “DİSPİROHALİKALİFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi 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. 28/02/2025

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Nuran ASMAFİLİZ (AÜ) .....

Üye : Doç. Dr. Yasemin TÜMER (KBÜ) .....

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Semiha YILDIRIM SARIKAYA (KBÜ) .....

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

Doç. Dr. Zeynep ÖZCAN .....

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.”*

Elçin BURUNKAYA

## ÖZET

**Yüksek Lisans Tezi**

### **DİSPIROHALKALİFOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Elçin BURUNKAYA**

**Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:  
Doç. Dr. Yasemin TÜMER  
Şubat 2025, 117 sayfa**

Tez kapsamında, farklı iki dişli ligandlar kullanılarak 6 orijinal bileşik sentezlendi. Ferrosenkarboksaldehit ve alifatik amin türevlerinin (etanolamin, 3-aminopropanol ve N-etil-1,3-diaminopropan) reaksiyonuyla Schiff bazları sentezlendi ve NaBH<sub>4</sub> ile indirgenerek ferrosenilaminler elde edildi. Ferrosenilaminler ve hegzaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonu ile monospiroferrosenilfosfazen bileşikleri elde edildi. Daha sonra N-metil-1,3-diaminopropan ile ferrosenkarboksaldehit arasındaki reaksiyon ile elde edilen Schiff bazı NaBH<sub>4</sub> ile indirgenerek iki dişli ligand elde edildi. Monospiroferrosenilfosfazen bileşiklerinin iki dişli sübstituent ile stokiometrik olarak 1:1 oranında reaksiyonuyla dispirohalkalı fosfazen bileşikleri elde edildi. Sentezlenen dispirofosfazen bileşiklerinin tamamı kolon kromatografisi ile farklı yürütücü fazlar kullanılarak saflaştırıldı. Dispirohalkalıfosfazen bileşiklerinin yapıları (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b) elemental analiz, MS, FT-IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, ve <sup>31</sup>P-NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Uygun tek kristalleri elde edilen (1a,

2a ve 2b) bileşiklerin moleküler ve kristal yapıları X-ışınları kristallografi tekniği ile aydınlatıldı.

**Anahtar Sözcükler :** Dişpirohalkalifosfazen, Geometrik izomer, Spektroskopi.

**Bilim Kodu** : 20103



## **ABSTRACT**

**Master Thesis**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DISPIROCYCLOPHOSPHAZENE DERIVATIVES**

**Elçin BURUNKAYA**

**Karabük University  
Institute of Graduate Programs  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor:**

**Assoc. Prof. Dr. Yasemin TÜMER**

**February 2025, 117 pages**

In this study, 6 original compounds were synthesized using different bidentate ligands. Schiff bases were synthesized by the reaction of ferrocenecarboxaldehyde and aliphatic amine derivatives (ethanolamine, 3-aminopropanol and N-ethyl-1,3-diaminopropane) and ferrocenylamines were obtained by reduction with NaBH<sub>4</sub>. Monospiroferrocenylphosphazene compounds were obtained by the reaction of ferrocenylamines and hexachlorocyclotriphosphazene. Then, the Schiff base obtained by the reaction between N-methyl-1,3-diaminopropane and ferrocenecarboxaldehyde was reduced with NaBH<sub>4</sub> to obtain the bidentate ligand. Dispirocyclic phosphazene compounds were obtained by the stoichiometric reaction of monospiroferrocenyl phosphazene compounds with bidentate substituents in a 1:1 ratio. All of the synthesized dispiro phosphazene compounds were purified by column chromatography using different eluent phases. The structures of dispiro cyclic phosphazene compounds (1a, 1b, 2a, 2b, 3a and 3b) were elucidated by elemental

analysis, MS, FT-IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, and  $^{31}\text{P}$ -NMR techniques. The molecular and crystal structures of the compounds (1a, 2a and 2b), of which suitable single crystals were obtained, were elucidated by X-ray crystallography technique.

**Key Word** : Dispirocyclotriphosphazene, Geometric isomer, Spectroscopy.

**Science Code** : 20103



## TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanlığımı üstlenen, konu seçiminden araştırmanın yürütülmesine dek bana rehberlik eden, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Yasemin TÜMER'e sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Tüm hayatım boyunca ve yüksek lisans eğitimim sürecince benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen annem Safiye BURUNKAYA'ya, babam Esat BURUNKAYA'ya, kardeşim Buğra BURUNKAYA'ya ve ablam Ezgi BURUNKAYA'ya sonsuz teşekkür ediyorum.

Son olarak her an yanımda desteğini hissettiğim yüksek lisans öğrencisi sevgili arkadaşım Sena AVCI'ya ve değerli arkadaşım Yılmaz GÜNEY'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu (Proje No: (KBÜBAP-24-YL-108)'na desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER .....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvii
BÖLÜM 1 .....	1
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2 .....	4
GENEL BİLGİLER .....	5
2.1. FOSFAZENLERİN TARİHÇESİ .....	5
2.2. FOSFAZENLERİN SINIFLANDIRILMASI .....	6
2.2.1. Düz Zincirli Fosfazenler .....	7
2.2.2. Halkalı Fosfazenler .....	11
2.2.2.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi .....	12
2.2.2.2. Halkalı Fosfazenlerin Elektronik Yapıları .....	14
2.2.2.3. Halkalı Fosfazenlerin Monofonksiyonlu Nükleofiller ile Reaksiyonu .....	16
2.2.2.4. Halkalı Fosfazenlerin Difonksiyonlu Nükleofiller ile Reaksiyonları .....	22
2.2.2.5. Halkalı Fosfazenlerin Çok Fonksiyonlu Nükleofiller ile Reaksiyonları .....	35
2.2.2.6. Halkalı Fosfazenlerin Koordinasyon Kompleksleri.....	36
2.2.3. Polimerik Fosfazenler .....	44

2.2.3.1. Dendrimerik Fosfazen Bileşikleri .....	47
<b>BÖLÜM 3 .....</b>	<b>53</b>
<b>MATERYAL VE METOT .....</b>	<b>53</b>
3.1. MATERYAL.....	53
3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar .....	53
3.1.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar .....	54
3.2. METOT .....	54
3.2.1. Bileşik 1, 1a ve 1b'nin Sentezi .....	54
3.2.2. Bileşik 2, 2a ve 2b'nin Sentezi .....	55
3.2.3. Bileşik 3, 3a ve 3b'nin Sentezi .....	56
<b>BÖLÜM 4 .....</b>	<b>58</b>
<b>DENEYSEL BÖLÜM.....</b>	<b>58</b>
4.1. BİLEŞİK 1'İN SENTEZİ.....	58
4.1.1. Bileşik 1a,1b'nin Sentezi .....	58
4.2. BİLEŞİK 2'NİN SENTEZİ .....	59
4.2.1. Bileşik 2a,2b'nin Sentezi .....	59
4.3. BİLEŞİK 3'ÜN SENTEZİ .....	59
4.3.1. Bileşik 3a,3b'nin Sentezi .....	60
<b>BÖLÜM 5 .....</b>	<b>61</b>
<b>ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>61</b>
5.1. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI.....	61
5.2. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN ( 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) FT- IR SPEKTRUMLARI .....	61
5.3. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN(1a, 1b, 2a, 2b, 3a,3b) KÜTLE SPEKTRUMLARI .....	62
5.4. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) 31P-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI .....	63

	<b><u>Sayfa</u></b>
5.5. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) 13C-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI .....	64
5.6. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) 1H-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI .....	66
5.7. BİLEŞİK 1a, 2a ve 2b'nin YAPILARININ X-IŞINI KIRINIMMETRE YÖNTEMİ İLE AYDINLATILMASI .....	67
5.7.1. Bileşik 1a'nın yapısı .....	70
5.7.2. Bileşik 2a'nın yapısı .....	71
5.7.3. Bileşik 2b'nin yapısı .....	73
BÖLÜM 6 .....	76
SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	76
KAYNAKLAR .....	77
EK AÇIKLAMALAR A .....	89
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SPEKTRUMLARI .....	89
ÖZGEÇMİŞ .....	117

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Wichelhaus ve Stokes tarafından sentezlenen fosfazenler.....	6
Şekil 2.2. Fosfazenlerin sınıflandırılması.....	7
Şekil 2.3. P-trikoloro-n-diklorofosforilmonofosfazenin yapısı.....	7
Şekil 2.4. N-tosil sülfonilimino gruplarının trifenilfosfine transfer reaksiyonu.....	8
Şekil 2.5. El-Sayed ve ark. çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime .....	8
Şekil 2.6. Fosfazyum katyonunun yapısı.....	9
Şekil 2.7. C-karboranil fosfin-iminofosforan ile paladyum komplekslerinin sentezi	9
Şekil 2.8. Thieno[2,3-d] pirimidin türevi. ....	10
Şekil 2.9. Schwesinger ve arkadaşları tarafından yayınlanan serbest ve protonlanmış mono- ve tetrafosfazen bazları. ....	10
Şekil 2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazen ve oktaklorosiklotetrafosfazen yapısı. ....	11
Şekil 2.11. Heksasüstitüe edilmiş halkalı(organo)fosfazenlerin sentezi .....	12
Şekil 2.12. Halkalı fosfazen sentezi için tepkime mekanizması. ....	13
Şekil 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazenin yapısı.....	14
Şekil 2.14. Trimerin rezonans formülü .....	14
Şekil 2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazende n atomunun elektronik yapısı.....	15
Şekil 2.16. Halkalı fosfazenlerin konformasyon yapıları.....	15
Şekil 2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazenin monofonksiyonlu süstitüentler ile verdiği ürünler. ....	16
Şekil 2.18. 3-9 numaralı bileşiklerin sentezi .....	17
Şekil 2.19. 2.19. 3-8 bileşiklerinin sentezi .....	18
Şekil 2.20. Hekzaalliamino-siklo-trifosfazenin sentez reaksiyonu .....	19
Şekil 2.21. 5a-1 ve 5b-1 bileşiklerinin sentezi .....	19
Şekil 2.22. BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin sentezi.....	20
Şekil 2.23. BODIPY türevlerinin sentezi .....	21
Şekil 2.24. Bileşik (3,4)'ün sentezi .....	21
Şekil 2.25. Hekzaklorosiklotrifosfazenin iki dişli süstitüentler ile reaksiyonu sonucu elde edilen izomerler. ....	22
Şekil 2.26. Spiro- ve ansa- bileşiklerinin sentezi .....	23
Şekil 2.27. Alifatik diaminler içeren siklotrifosfazen türevlerinin sentezi.....	24

## Sayfa

Şekil 2.28. Monospiro siklotrifosfazen bileşiklerinin yapısı (1a-4a) .....	24
Şekil 2.29. 2-piridil(N/O) spirosiklotrifosfazen (3) sentezi .....	25
Şekil 2.30. Vanilinato süstitüe edilmiş monospirosiklotrifosfazen türevlerinin reaksiyonu .....	25
Şekil 2.31. Trimerin diaminler ve ikincil monoaminlerle yer değiştirme reaksiyonları .....	26
Şekil 2.32. Trispirofosfazenler .....	27
Şekil 2.33. 1a-f bileşiklerinin 1,3-propandiol ile reaksiyonları.....	27
Şekil 2.34. Tetrakloro(4-klorobenzil)-(N/N) spirosiklotrifosfazenlerin ferrosenildi aminlerle Cl yer değiştirme reaksiyonları .....	28
Şekil 2.35. Cis- ve trans- bisferrosenildispirosiklotrifosfazenlerin potasyum vanilinat ile yer değiştirme tepkimeleri.....	28
Şekil 2.36. Siklotetramerin 3-(N-ferrosenilmetilamin)-1-propanoksit ile tepkimesi .	29
Şekil 2.37. Tetraklorobenzil-(N/N)spirosiklotrifosfazenlerin karbazolildiamin ile yer değiştirme reaksiyonları .....	30
Şekil 2.38. Tetrakloro (benzil/4-klorobenzil) (N/N) spirosiklotrifosfazenlerin karbazolildi aminlerle tepkimeleri .....	31
Şekil 2.39. Monoferrosenilspirosiklotrifosfazenlerin alifatik diaminlerle C1 yer değiştirme reaksiyonları .....	32
Şekil 2.40. Kalkon türevleri 1a-g ve siklotrifosfazenler 3a-g'nin sentezi .....	33
Şekil 2.41. Metil-, etil- ve propilparaben ile süstitüe edilmiş siklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi.....	34
Şekil 2.42. 2,4-ansa- ve spirosiklotetrafosfazen türevleri .....	35
Şekil 2.43. Bis-bidentat N/O donör tipi ligandlar ve spiro-bino-spiro fosfazen türevleri .....	35
Şekil 2.44. Spiro-bino-spiro türevinin eldesi.....	36
Şekil 2.45. Spiro-ansa-spiro bileşiği.....	36
Şekil 2.46. Kompleksleşme reaksiyonlarında kullanılan aktif bölgeler.....	37
Şekil 2.47. Çok dişli pirazol süstitüentli halkalı fosfazen ligandlarında gözlenen çeşitli koordinasyon şekilleri.....	38
Şekil 2.48. Kompleks (14)'ün sentezi .....	38
Şekil 2.49. Metal kompleksi (114-116)'nın sentezi .....	39
Şekil 2.50. Palladyum komplekslerinin sentezi.....	39
Şekil 2.51. Metal komplekslerinin (93-99) sentezi .....	40
Şekil 2.52. Bakır komplekslerinin sentezi .....	40
Şekil 2.53. Bileşik (1)'in sentezi .....	41

Şekil 2.54. C1 ve C2 bileşiğinin koordinasyon modu .....	42
Şekil 2.55. P3-Co (III) ve P3-Ru (II) komplekslerinin moleküler yapısı.....	42
Şekil 2.56. Organometalik komplekslerin hazırlanması .....	43
Şekil 2.57. Co-H4APD'nin sentez yolu .....	44
Şekil 2.58. Düz zincirli fosfazen polimeri.....	44
Şekil 2.59. PAGP ve PPGP polimerlerinin şematik sentezi ve kimyasal yapıları .....	45
Şekil 2.60. Doğrusal (L-SiPPZ) veya siklik (C-SiPPZ) silan türevi kullanılarak sentezlenen fosfazen türevleri .....	46
Şekil 2.61. Karışık sübstitüentli polimerlerin sentez yolu.....	46
Şekil 2.62. Katot aktif malzemelerinin (PNPP) sentez yolu .....	47
Şekil 2.63. Dendrimer ve dendron yapısının şematik gösterimi .....	48
Şekil 2.64. Bileşik 1-5'in sentezi .....	49
Şekil 2.65. Bileşik 17'nin sentezi .....	50
Şekil 2.66. Gümüş içeren jelin yapısı.....	51
Şekil 2.67. Soğan kabuğu katmanlı dendrimerlerin yapısı.....	52
Şekil 3.1. MonospiroNO (1) bileşiğinin sentezi.....	54
Şekil 3.2. DispiroNO.NN (1a,1b) bileşiklerinin sentezi.....	55
Şekil 3.3. MonospiroNO (2) bileşiğinin sentezi .....	56
Şekil 3.4. DispiroNO.NN (2a,2b) bileşiklerinin sentezi.....	56
Şekil 3.5. MonospiroNN (3) bileşiğinin sentezi .....	57
Şekil 3.6. DispiroNN.NN (3a,3b) bileşiklerinin sentezi.....	57
Şekil 5.1. Monosübstitüe fosfazen türevinin bağ açıları diyagramı. ....	68
Şekil 5.2. C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (1a) kristalinin atom numaralandırma şemalarıyla ORTEP-3 çizimleri.....	70
Şekil 5.3. C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (1a)'nın a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları. ....	70
Şekil 5.4. C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (2a) kristalinin atom numaralandırma şemalarıyla ORTEP-3 çizimleri.....	72
Şekil 5.5. C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (2a)'nın a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları. ....	73
Şekil 5.6. C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (2b) kristalinin atom numaralandırma şemalarıyla ORTEP-3 çizimleri.....	74
Şekil 5.7. C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> (2b)'nin a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları. ....	74

Şekil 5.8. C<sub>29</sub>H<sub>37</sub>N<sub>6</sub>P<sub>3</sub>OCl<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub> (2b)'nin paketleme diyagramı. Moleküller arası C—H...O ve C—H...N hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Bağ oluşturmeyen hidrojen atomları sadeleştirmek amacıyla gösterilmemiştir..... 75



## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

Çizelge 1.1. Sentezlenen Bileşiklerin Özgün Yapıları ve Adlandırılması. ....	2
Çizelge 5.1. 1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b Bileşikleri için Teorik ve Deneysel Element Analiz Verileri.....	61
Çizelge 5.2. 1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b Bileşikleri için IR Spektrumlarına ait Veriler. .	62
Çizelge 5.3. Bileşiklerin Kütle Spektrum Verileri. ....	62
Çizelge 5.4. Bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR Spektrum Verileri (i:ikilinin ikilisi).....	63
Çizelge 5.5. 1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b Bileşiklerinin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumlarından Elde Edilen [Kimyasal Kayma Değerleri (ppm) ve Eşleşme Sabitleri (Hz)].	65
Çizelge 5.6. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi ile Elde Edilen Veriler; Kimyasal Kayma Değerleri (ppm) ve Eşleşme Sabitleri (Hz).....	66
Çizelge 5.7. 1a, 2a ve 2b Bileşiklerinin Kristallografik Verileri.....	69
Çizelge 5.8. Bileşik 1a, 2a ve 2b'nin Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Açıları (°).....	69
Çizelge 5.9. Bileşik 1a'nın Hidrojen Bağı Tablosu (Å, °).....	71
Çizelge 5.10. Bileşik 2b'nin Hidrojen Bağı Tablosu (Å, °). .....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

P	: fosfor
N	: azot
Cl	: klor
L	: ligant
g	: gram
mL	: mililitre
°C	: santigrat derece
Å	: angstrom
$\alpha$	: alfa
$\beta$	: beta
$\delta$	: delta

### KISALTMALAR

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
MS	: Kütle Spektrometresi
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
THF	: Tetrahidrofur
ACN	: Asetonitril
TEA	: Trietilamin
Trimer	: Hegzaklorosiklotrifosfazen

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Fosfor ve azot atomlarının oluşturduğu bileşikler üç ana kategoride incelenebilir. P ile N arasında bağ sayısı tek olduğunda fosfazan ( $H_2N-PH_4$ ), çift bağ olduğunda fosfazen ( $HN=PH_3$ ), üç bağ olduğunda ise fosfazin ( $N\equiv PH_2$ ) olarak isimlendirilir [1].

Fosfazenler, iminofosfaranlar ya da fosfinitler olarak da bilinir. Fosfazenler, fosfor ve azot atomları arasında çift bağ içeren,  $(P=N)_n$  motifinin tekrarıyla oluşan bileşiklerdir. Her bir fosfor atomu iki organik veya anorganik yan grup barındırır. Düz zincirli fosfazenlere göre daha kararlı yapıya sahip olan halkalı fosfazenler ve polifosfazenler daha çok incelenen yapılardır. Halkalı fosfazenler üzerinde en çok çalışılan yapılar, heksaklorosiklotrifosfazen (trimer,  $N_3P_3Cl_6$ ) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer,  $N_4P_4Cl_8$ ) bileşikleridir. Fosfazen bileşikleri, organik çözücülerde çözünebilmeleri sebebiyle organik özellik gösterirken, kimyasal yapılarındaki  $P=N$  zincirinden ötürü anorganik özellik taşırlar. Fosfazenler, kimyasal ve kinetik olarak kararlı, aktif yapılar sunarlar [2-4].

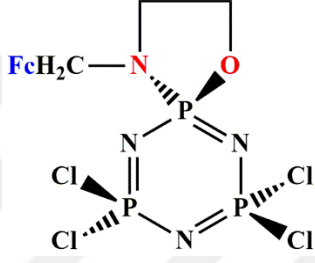
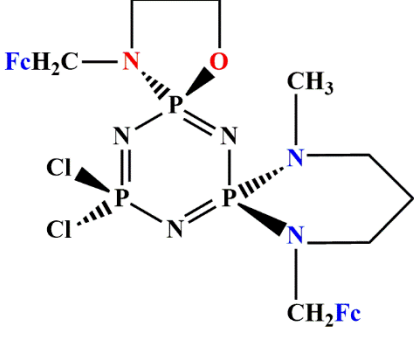
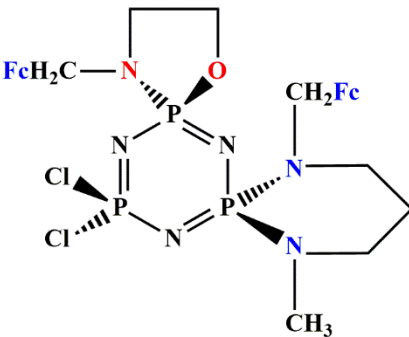
Halofosfazen bileşiklerinin önemli bir özelliği, yapısındaki halojen atomlarının süstitüsyon reaksiyonları ile yer değiştirmesiyle, amino, tiyol, alifatik ve aromatik alkol gruplarıyla yeni bileşikler oluşturmasıdır. Bu durum, farklı niteliklere sahip fosfazen bileşikleri sentezlemeyi mümkün kılar. Çok yönlü özellikleri sayesinde fosfazen bileşiklerinin uygulama alanları giderek genişlemektedir.

Fosfazenler sıvı kristal malzemeler, biyomedikal malzemeler, lityum-iyon pilleri için elektrolitler, alev geciktirici, böcek öldürücü, hidrolik sıvılar ve yağlayıcılar gibi uygulama alanlarına sahiptirler. Fosfazen türevlerinin biyolojik aktiviteleri, mikrobiyal, mantar ve onkolojik hastalıkların tedavisindeki tıbbi uygulamaları nedeniyle mevcut araştırmaların önemli bir odak noktasıdır. Bu bileşiklerin

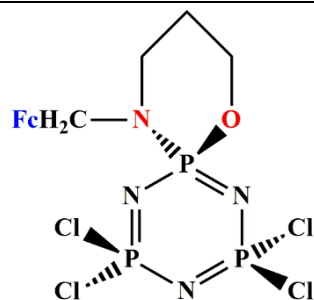
potansiyel terapötik etkileri, çeşitli hastalıkların tedavisinde yeni stratejiler geliştirilmesine katkıda bulunabilir [5–11].

Fosfazenlerin fosfor atomları sayesinde yüksek sıcaklık ve alev direncine sahip bileşikler sentezlenmiş ve bu bileşiklerin yanmayı önleyici özellikleriyle tekstil, sentetik ve kauçuk sanayisinde patentlenmiştir. Ayrıca biyo uyum sağlaması sayesinde organ naklinde, protez kemik yapımında, diş tedavisinde dolgu malzemesi olarak biyomedikal alanda çalışmaları da bulunmaktadır [12–14].

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin özgün yapıları ve adlandırılması.

	Açık yapı	Adlandırma
1		<p>MonospiroNO</p> <p>Spiro[2-(N-ferrosenilmetilamino)-1-etanoksi]-4,4,6,6-tetrakloro siklotrifosfazatrien</p>
1a		<p>DispiroNO.NN</p> <p>Spiro[2-(N-ferrosenilmetilamino)-1-etanoksi]-trans-spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-metil]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien</p>
1b		<p>DispiroNO.NN</p> <p>Spiro[2-(N-ferrosenilmetilamino)-1-etanoksi]-cis-spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-metil]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien</p>

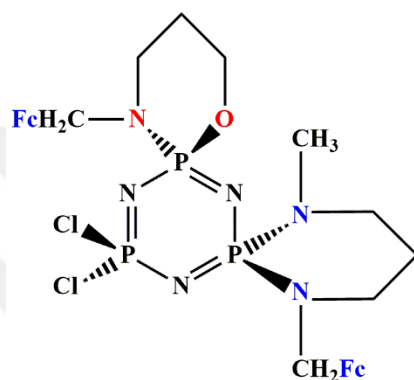
2



MonospiroNO

Spiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-4,4,6,6-tetrakloro siklotrifosfazatrien

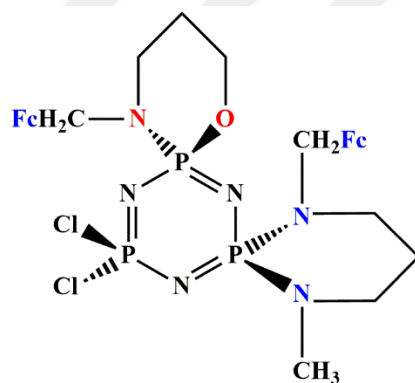
2a



DispiroNO.NN

Spiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-trans-spiro(propan-1,3-diamino)[N-ferrosenilmetil]-N-metil]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien

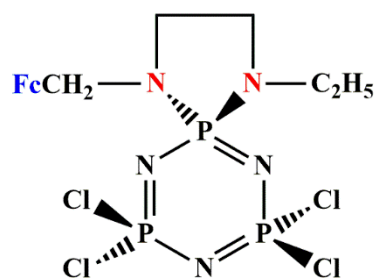
2b



DispiroNO.NN

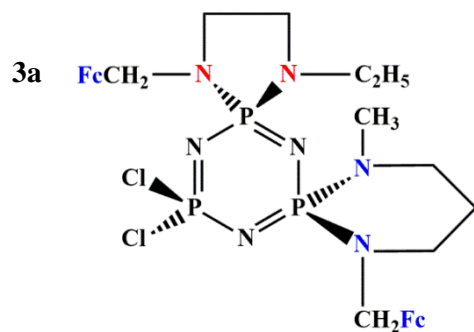
Spiro[3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propanoksi]-cis-spiro(propan-1,3-diamino)[N-ferrosenilmetil]-N-metil]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien

3



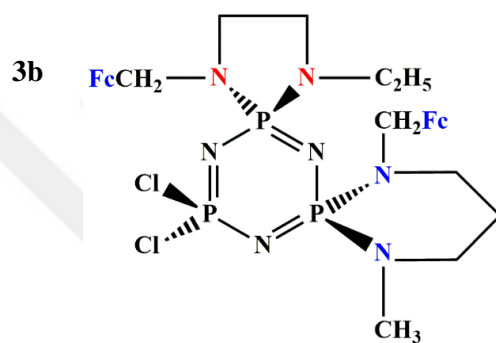
MonospiroNN

Spiro(etan-1,2-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-etil]-4,4,6,6-tetrakloro siklotrifosfazatrien



DispiroNN.NN

Spiro(etan-1,2-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-etil]-trans-spiro (propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-metil]-6,6,-diklorosiklotrifosfazatrien



DispiroNN.NN

Spiro(etan-1,2-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-etil]-cis-spiro (propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)-N-metil]-6,6,-diklorosiklotrifosfazatrien

## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. FOSFAZENLERİN TARİHÇESİ

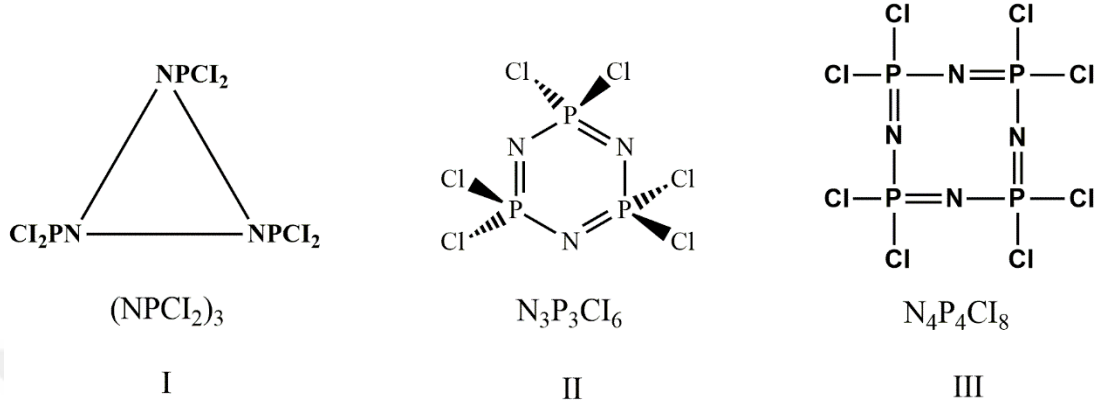
Fosfazenlere yönelik çalışmalar ilk olarak 1834 yılında Wohler ve Liebig tarafından  $\text{PCl}_5$  ile  $\text{NH}_3$  arasındaki reaksiyon sonucunda kararlı ve beyaz bir kristal yapıda heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) elde etmesiyle başlamıştır. İlk olarak bu ürünün,  $\text{PCl}_5$ 'in su ile reaksiyonundan elde edilmiş  $\text{POCl}_3$  gibi bir monomer olduğu kanısına varılmıştır ve bu yüzden fosfonitril olarak isimlendirilmiştir. Bu isim 1960'lara kadar kullanılmıştır ancak daha sonra bu bileşikler fosfazen adıyla anılmaya başlamıştır [15].

1844 yılında Gerhardt ve Laurent, fosfazenlerin ampirik formülünü  $(\text{NPCI}_2)$  olarak belirlenmiştir. 1865 yılında ise Gladstone ve Holmes, halkalı fosfazen bileşiğinin molekül formülünün  $(\text{NPCI}_2)_3$  şeklinde olduğunu kanıtlamıştır [16]. Bu dönemde yapılan çalışmalar, fosfazen kimyasının temellerini atmıştır.

1895-1898 yılları arasında Stokes'ın yaptığı çalışmalarda  $(\text{NPCI}_2)_n$  yapısındaki bileşikler ayırmış ve  $n=4,5,6$  ve  $7$  olan bileşiklerin halkalı yapıda olduğunu, ısıtıldıklarında elastomerik polimerlere dönüştükleri gözlemlenmiştir. 1924 yılında Schenck ve Römer, zamanımızda da kullanılan bir teknikle  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_4$ 'den yola çıkarak halkalı  $(\text{NPCI}_2)_3$  ve  $(\text{NPCI}_2)_4$  bileşenlerini elde etmeyi başarmıştır. (Reaksiyon 2.1)



Wichelhaus, fosfonitril klorür için yapı formülü I'yi sunmuştur; Stokes ise tri- ve tetra-fosfonitril klorürleri için, biraz farklı olan ancak yine de asidik kloridlerin karakterini yansıtan yapı formülleri II ve III'ü sunmuştur (Şekil 2.1) [17].

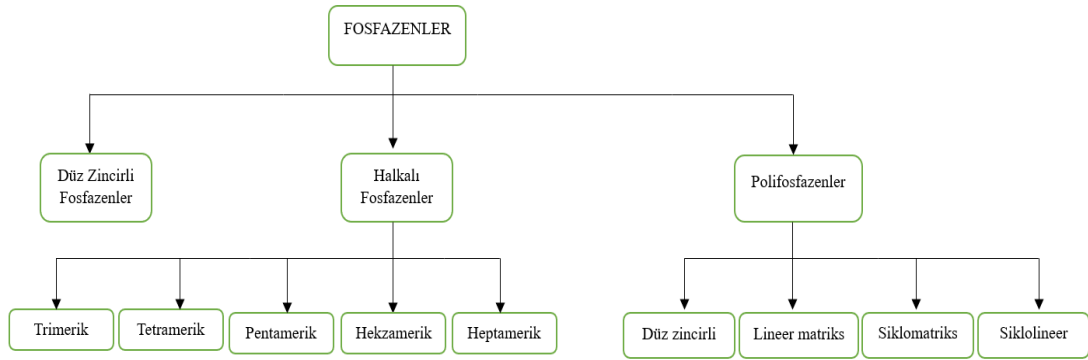


Şekil 2.1. Wichelhaus ve Stokes tarafından sentezlenen fosfazener [17].

1950'li yıllarda halkalı ve polifosfazenerin yapısı, NMR, UV ve X-ray kristalografi gibi gelişmiş analitik tekniklerin kullanılmasıyla daha da derinlemesine incelendi. Meyer ve arkadaşları tarafından halkalı fosfazenerin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle ilk kez aydınlatılmıştır [18]. 1960'lı yıllardan itibaren, organik süstituentlerle klorun yer değiştirmesi ile çok sayıda organofosfazen bileşiği sentezlenmiştir.

## 2.2. FOSFAZENLERİN SINIFLANDIRILMASI

Fosfazener düz zincirli, halkalı (siklo) ve polimerik fosfazener olarak üç gruba ayrılır.



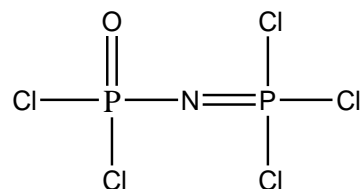
Şekil 2.2. Fosfazenerlerin sınıflandırılması.

### 2.2.1. Düz Zincirli Fosfazenerler

Düz zincirli fosfazen bileşenleri, fosfor (P) ve azot (N) atomlarının sırayla yer aldığı yapılar olarak tanımlanır ve formülleri genellikle  $(R)HN=PX_n$  şeklinde gösterilerek (R: Alkil; X: Alkil, aril, alkoksi, amino, halojen) farklı alkil ya da aril grupları ile işlevselleştirilebilir. Genellikle uzun zincirli yapılar oluşturan düz zincirli fosfazen bileşenlerinin azot atomları genellikle  $P=N$  çift bağları oluşturur.

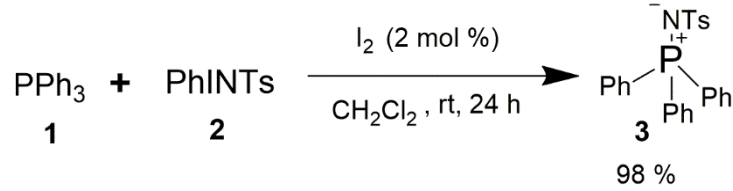
Düz zincirli fosfazen bileşikler, alev geciktirici maddeler, biyoyumlu polimerler ve çeşitli endüstriyel uygulamalar için potansiyel taşımaktadır. Ayrıca, bu bileşiklerin biyomedikal uygulamalarda, özellikle ilaç taşıma sistemleri ve antimikrobiyal ajanlar olarak kullanımı üzerine araştırmalar devam etmektedir [19–24].

Bu fosfazen bileşiklerinin en bilinen örneği, P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen bileşiğidir (Şekil 2.3) [25].



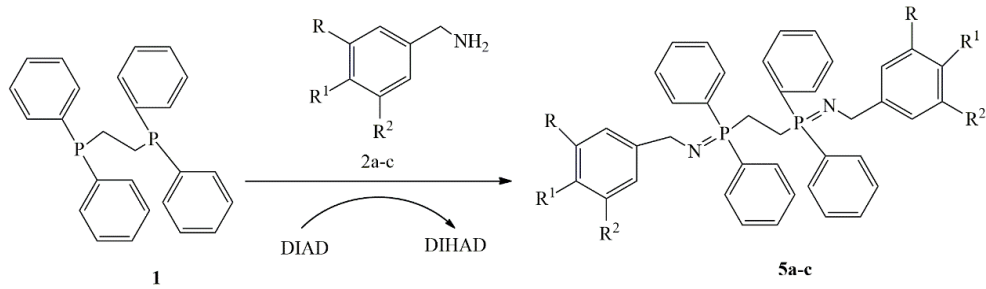
Şekil 2.3. P-trikloro-n-diklorofosforilmonofosfazenerin yapısı [25].

Yoshimura vd. yaptıkları çalışmada; trifenilfosfin (PPH<sub>3</sub>) (1) ve (N-tosilimino)-fenil-λ<sup>3</sup>-iyodanın (2) reaksiyonundan (N-tosilimino)-trifenilfosforan (3) bileşimini sentezlemişlerdir (Şekil 2.4) [26].



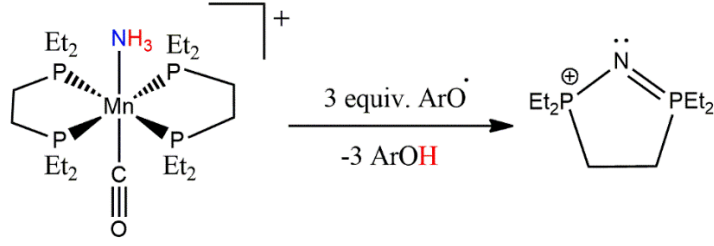
Şekil 2.4. N-tosil sülfonilimino gruplarının trifenilfosfine transfer reaksiyonu [26].

El-Sayed vd. 1,2-bis(difenilfosfino)etan (1) ile benzil amin türevleri 2a-c'nin tepkimesi sonucunda N,N'-(etan-1,2-dibis(difenilfosforanilidin))bis(1-süstitüe fenil)metanamin) türevleri (5a-c) sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşikler AChE enzimi üzerinde umut verici inhibisyon potansiyeli göstermiştir. Ayrıca alzheimer hastalığı tedavisine yönelik çok işlevli ilaçların tasarlanmasında kullanılabileceği önerilmiştir (Şekil 2.5) [27].



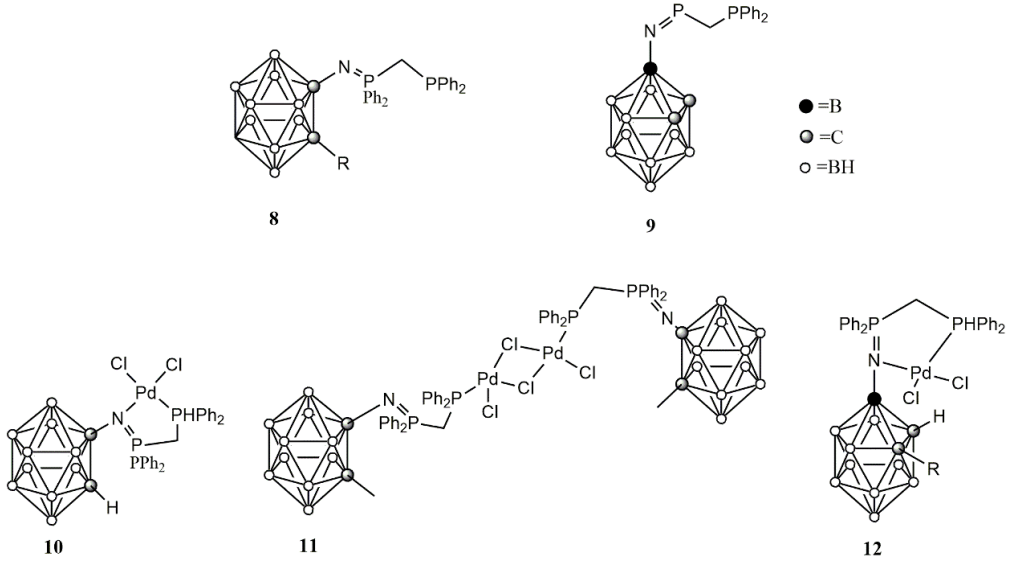
Şekil 2.5. El-Sayed ve ark. çalışmasında elde ettikleri bileşiğe ait tepkime [27].

Cook vd. yaptıkları çalışmada [Mn(depe)<sub>2</sub>(CO)(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> (depe=1,2-bis(dietilfosfino)etan) kompleksindeki NH<sub>3</sub> molekülünün tüm hidrojen atomlarını 2,4,6-tri-tert-bütilfenoksil radikali tarafından uzaklaştırılarak beş üyeli fosfazenyum kationu [(Et<sub>2</sub>P(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)PE<sub>2</sub>)N]<sup>+</sup> elde etmişlerdir (Şekil 2.6). NH<sub>x</sub> türlerinin bir Mn-P bağının içine eklenmesinin reaksiyonun termodinamik itici gücünü sağladığı önerilmiştir. [28].



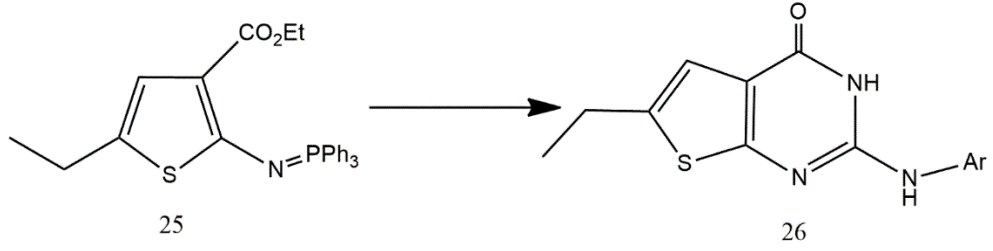
Şekil 2.6. Fosfazenyum katyonunun yapısı [28].

Rodríguez-Rey vd. 2019 yılında yaptıkları çalışmada; karboran iskeleti üzerine desteklenmiş çok fonksiyonlu 8 ve 9 ligandlarını sentezlemişlerdir. Bu ligandlar palladyum bileşikleri (10-12) elde etmek amacıyla kullanılmıştır (Şekil 2.7). Sentezlenen bileşikler substitüentlerin farklı indüktif etkilerinin azot atomunun koordinasyon yeteneğini nasıl değiştirebileceğini incelemek için kullanılmıştır [29].



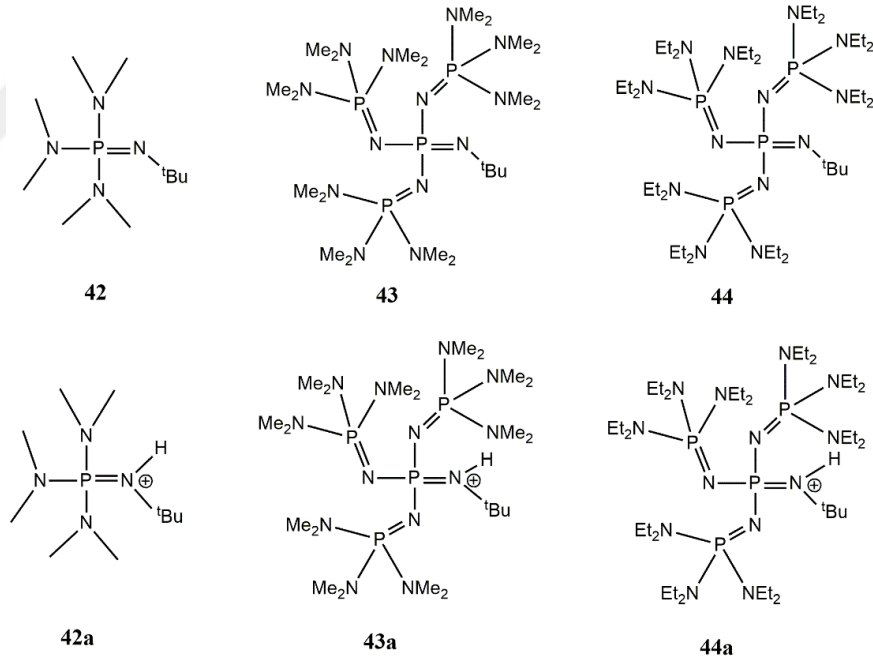
Şekil 2.7. C-karboranil fosfin-iminofosforan ile paladyum komplekslerinin sentezi ligandlar [29].

Ivanov vd. 2019 yılında gerçekleştirdikleri çalışma kapsamında potansiyel antikanser ajanları olan bazı thieno[2,3-d] pirimidin türevini (26), iminofosforan üzerinden (25) bir aza-Wittig tepkimesi ile sentezlemişlerdir. Uygun substitüentleri bulunan iminofosforanlar kuvvetli bazlar olarak kullanılır ve literatürde fosfazen bazları olarak geçer (Şekil 2.8) [30].



Şekil 2.8. Thieno[2,3-d] pirimidin türevi [30].

Weitkamp vd. yaptıkları çalışmada; fosfazen süper bazlarının reaktivitesi üzerine 42-44 bazlarının, anyonik türleri oluşturmak amacıyla su tarafından çözülen bir hidroksit iyonu oluşturmak için sudan bir proton uzaklaştırdığını gözlemlemiştir. Bu fosfazen bazlarının ilginç bir uygulaması, HCF<sub>3</sub> kullanılarak Me<sub>3</sub>SiCF<sub>3</sub> bileşiğinin hazırlanmasıdır (Şekil 2.9) [31].

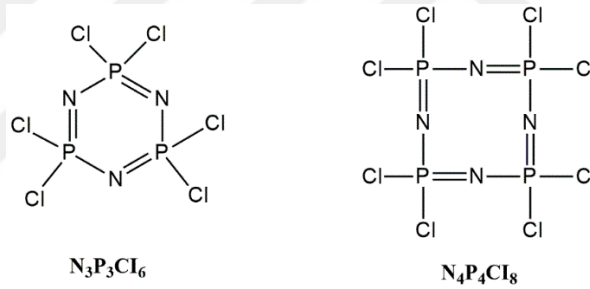


Şekil 2.9. Schwesinger ve arkadaşları tarafından yayınlanan serbest ve protonlanmış mono- ve tetrafosfazen bazları [31].

### 2.2.2. Halkalı Fosfazener

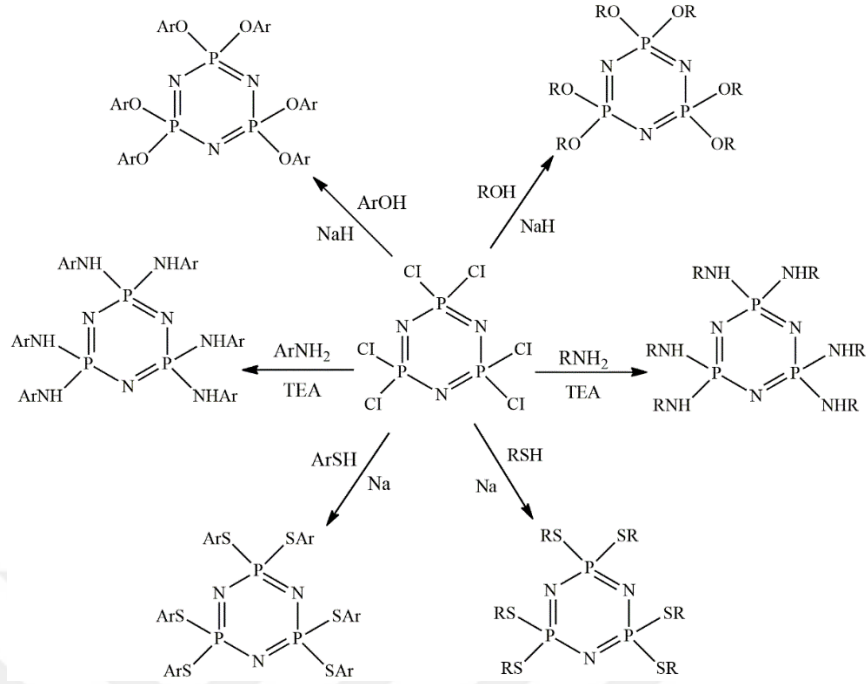
Hekzaklorosiklotrifosfazen, fosfor ve azot atomlarının altı üyeli halka yapısı oluşturmak için ardaşık olarak yer aldığı, P atomlarına bağlı iki süstitüent grubu bulunduran bir bileşiktir ve  $(N=PX_2)_3$  yapısına sahiptir. Halkalı fosfazen türevleri, fosfor atomuna bağlı Cl atomunun uygun bir reaktif ile yer değiştirilmesiyle elde edilebilir [32].

Halkalı fosfazener, halka iskeletinde ardaşık olarak fosfor-azot atomları içeren anorganik esaslı bileşiklerdir. Fosfor atomuna bağlı iki halojen grubu (X: Cl, F...) bulundurlar. Halka içinde  $(N=PX_2)$  grubunun tekrar sayısına (n) bağlı olarak, hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) gibi adlandırılırlar (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazen ve oktaklorosiklotetrafosfazen yapısı.

Hekzaklorosiklotrifosfazen; halkalı fosfazen türevleri, poliorganofosfazener ve dendrimerlerin sentezi için önemli bir başlangıç bileşiği olarak öne çıkmaktadır. Literatürde, farklı yan gruplara sahip halkalı fosfazen türevleri,  $N_3P_3Cl_6$ 'daki yüksek reaktif klor atomlarının, birincil ve ikincil aminler, poliaminler ve ariloksitler gibi çeşitli -NH- veya -OH- nükleofilik reaktiflerle değiştirilmesi yoluyla elde edilmiştir [33]. Bu süreç aşağıdaki şemada özetlenmiştir (Şekil 2.11) [3]. Halkalı fosfazenerin halka azot atomları bazik karaktere sahiptir ve Lewis asitleriyle etkileşime girebilir. Halka azot atomlarının Lewis bazikliği, P atomu üzerinde uygun bir nükleofil seçimi ile artırılabilir. Ayrıca halkalı fosfazenerin halka boyutunun artırılması, daha fazla halka esnekliği sayesinde ligand olarak çok yönlülüklerini de artırabilir [34].

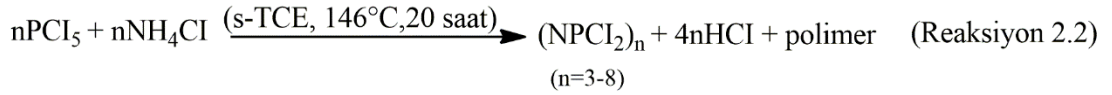


Şekil 2.11. Heksasübstitüe edilmiş halkalı(organo)fosfazenlerin sentezi [3].

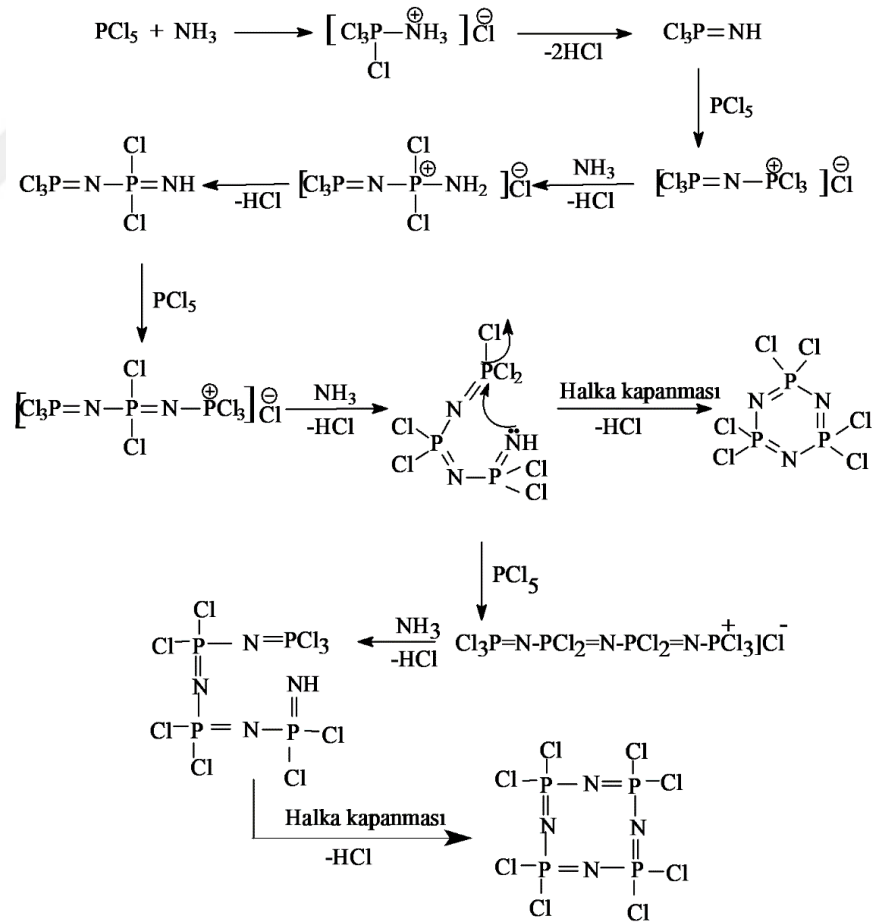
Halkalı fosfazenler, çeşitli kimyasal tepkimelerde katalizör görevi görebilir [35]. Özellikle organik sentezlerde etkili oldukları bilinmektedir. Halkalı fosfazenlerin akciğer, kan, kolon, mesane, prostat ve meme kanseri hücrelerine karşı hücre hasarı birçok çalışmada yer almıştır [36,37]. Reaktif özellikleri, farklı yapılarla olan etkileşimleri ve geniş uygulama potansiyelleri nedeniyle bu bileşikler üzerine yürütülen araştırmalar devam etmektedir. Ayrıca, bu bileşiklerin endüstriyel uygulamalar, [38–42] biyomedikal alanlardaki potansiyel kullanımları [43] ve antimikrobiyal ajanlar olarak kullanımı araştırmacılar için ilgi çekici bir konu oluşturmaktadır [44,45].

### 2.2.2.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

Halkalı fosfazen kimyasında yaygın olarak kullanılan heksaklorosiklofosfazen, fosforun  $PX_3$  ve  $PX_5$  gibi halojen bileşikleri ile amonyum halojenürlerin simetrik tetrakloroetan gibi halojen içeren çözücülerde 140-150 °C'de oluşan tepkimesiyle sentezlenmektedir (Reaksiyon 2.2). Gerçekleşen reaksiyon sonucunda halkalı, düz zincirli ve polimerik bileşiklerden oluşan bir karışım elde edilmiştir [17].



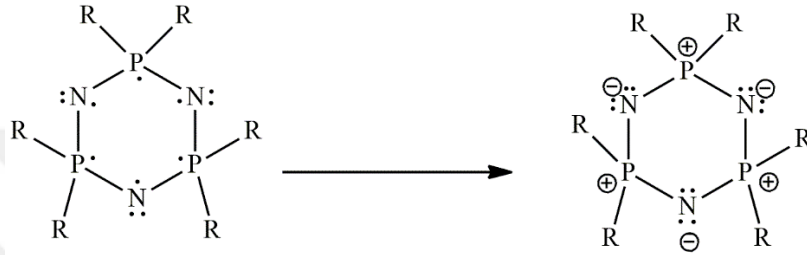
Tepkimenin ilk aşamalarında HCl gazı çıkışı ile düz zincirli yapı oluşmuştur. Düz zincirli fosfazen bileşiğindeki üç fosfor içeren açık zincirli türevin, halka kapanması sonucunda trimerik yapı elde edilmektedir. Bir PCl<sub>5</sub> katılmasıyla dört fosforlu açık zincirli hale geldiğinde halka kapanması meydana gelerek tetramerik yapı elde edilmektedir. Elde edilen ürünün %60-70'lik kısmını halkalı fosfazener kaplamaktadır. Sentezlenen ürün karışımında %37 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, %28 (NPCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ve (NPCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> yer almaktadır. Elde edilen saf heksaklorosiklotrifosfazen bu karışımdan fraksiyonlu kristallendirme ve fraksiyonlu süblimleştirme ile ayrılabilir [46]. Tepkime mekanizması (Şekil 2.12)'de görüldüğü gibidir [3].



Şekil 2.12. Halkalı fosfazen sentezi için tepkime mekanizması.

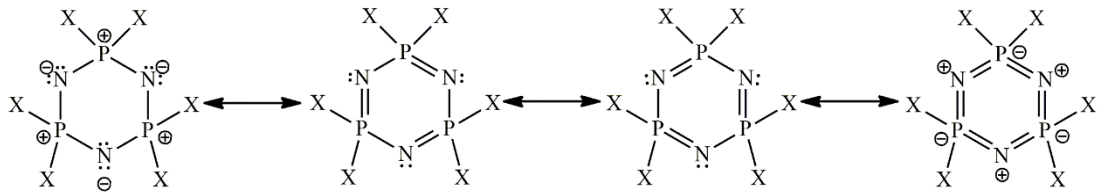
### 2.2.2.2. Halkalı Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

Fosfazen bileşiklerinin azot atomu  $sp^2$  hibritleşmesi gerçekleştirirken fosfor atomu  $sp^3$  hibritleşmesi yapmaktadır. P ile N atomları arasında gerçekleşen  $\sigma$  bağı haricinde, fosfor atomunda bir elektron, azot atomunda ise üç elektron bulunmaktadır. Bu bağlamda fosfor ve azot atomları arasındaki birer elektronun oluşturduğu  $\pi$  bağı, P-N bağının kısalmasına yol açmaktadır (Şekil 2.13) [47].



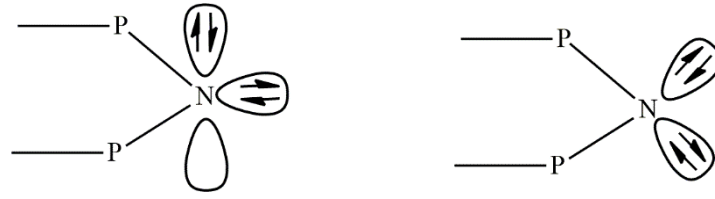
Şekil 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazenin yapısı [47].

$\pi$  bağlarının azot atomlarının yönünde polarize olması, fosfor atomlarındaki  $\pi$  elektron yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur. Bu da hekzaklorosiklotrifosfazene ait dört rezonans yapısının ortaya çıkmasına neden olmuştur (Şekil 2.14) [48].



Şekil 2.14. Trimerin rezonans formülü [48].

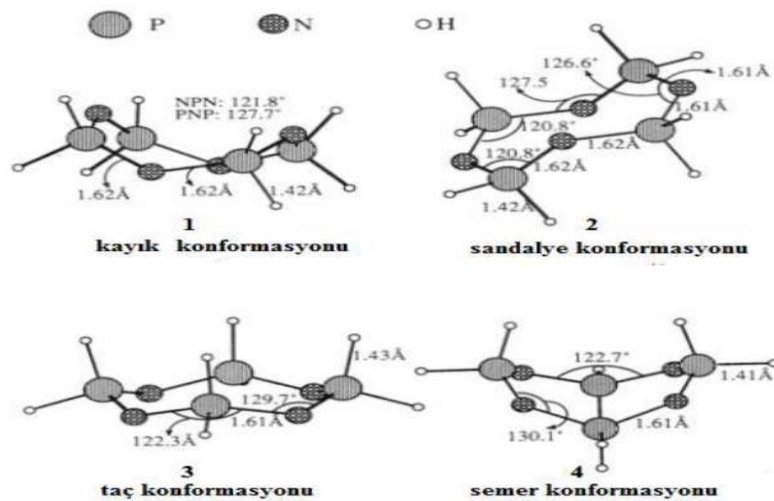
N atomuna elektron transferi ile yarı dolu  $p_z$  orbitali tam dolu duruma gelir. Bu sebeple tetrahedral yapıda bulunan N atomlarının geometrisinde bir daralma meydana gelir ve P-N-P bağ açısı  $109.5^\circ$ 'ye düşer (Şekil 2.15) [49].



Şekil 2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazende n atomunun elektronik yapısı [49].

Azot atomları sp<sup>2</sup> hibritleşmesi gerçekleştirerek, iki orbitalini fosfor atomuyla σ bağı oluşturmak için kullanmıştır. Azot atomlarının kalan elektronları py orbitaline yerleşmişlerdir.

X-ışınları analizleri sonucunda halkalı fosfazenlerin düzlemsel, taç, kayık ve sandalye olmak üzere dört yapısal düzenleme içerdiği belirlenmiştir. (NPF<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinin X-ışınları analizi, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> halkasının düzlemsel yapıya sahip olduğunu göstermektedir. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinde N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> halkası hafif bir şekilde bükülmüştür. (NPBr<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinde ise N<sub>3</sub>P<sub>3</sub> halkasının bükülmesi çoğalarak sandalye yapısına dönüşmüştür. Tetramerik yapılarda ise N<sub>4</sub>P<sub>4</sub> halkası düzlemsel, taç, kayık, sandalye ve sele olmak üzere beş farklı yapıya sahiptir. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> bileşiği için kayık ve sandalye olarak iki farklı yapı gözlenmiştir. (NPBr<sub>2</sub>)<sub>4</sub>'ün kayık, (NPF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>'ün düzlemsel halkalı yapıda olduğu belirlenmiştir. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>5</sub> on üyeden oluşan bir halkalı yapıya sahip olmakla birlikte hemen hemen düzlemseldir (Şekil 2.16) [50].

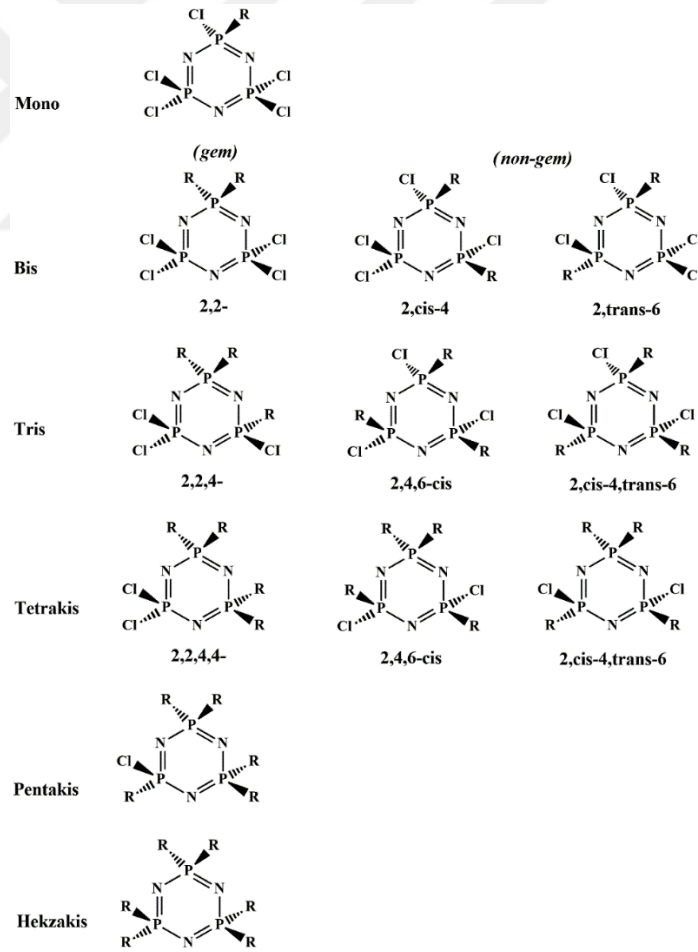


Şekil 2.16. Halkalı fosfazenlerin konformasyon yapıları [50].

### 2.2.2.3. Halkalı Fosfazenlerin Monofonksiyonlu Nükleofiller ile Reaksiyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazenin, monofonksiyonlu süstitüentler ile gerçekleştirdiği reaksiyonda, kullanılan süstitüentin oranına bağlı olarak mono-, di-, tri-, tetra-, penta- ve hekza-süstitüe ürünler meydana gelmektedir [50].

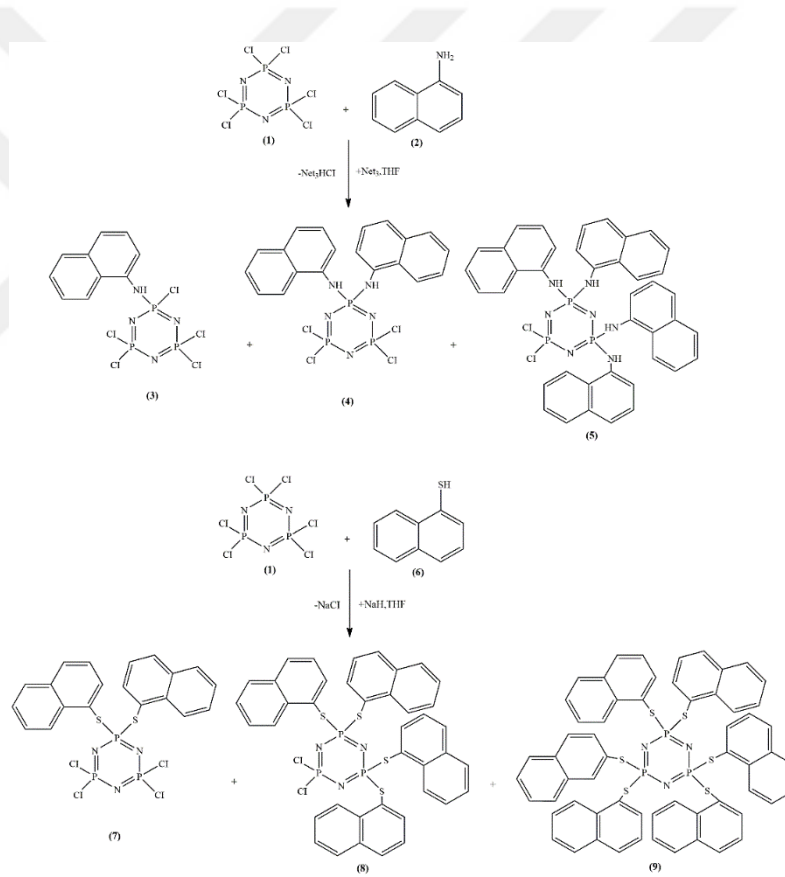
Bir Cl atomunun bir nükleofil ile yer değiştirmesi sonucu tek bir izomer ( $N_3P_3Cl_5R$ ) elde edilir. Ancak nükleofilin ikinci molekölü bu bileşikle tepkimeye sokulduğunda, geminal veya non-geminal izomerler meydana getirir. Non-geminal türevlerde bulunan -cis ve -trans geometrik izomerler, tris ve tetrakis süstitüe bileşiklerde de gözlemlenmektedir. Pentakis ve hekzakis türevlerde izomerlik durumu mevcut değildir (şekil 2.17) [51].



şekil 2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazenin monofonksiyonlu süstitüentler ile verdiği ürünler.

Hekzaklorosiklotrifosfazen halkası altı aktif klor içeren çok yönlü, simetrik, heterosiklik bir bileşiktir. Bu halkada yer alan altı klorun seçici yer değiştirmeleri aracılığıyla birçok fonksiyonel bileşik sentezlenebilir.

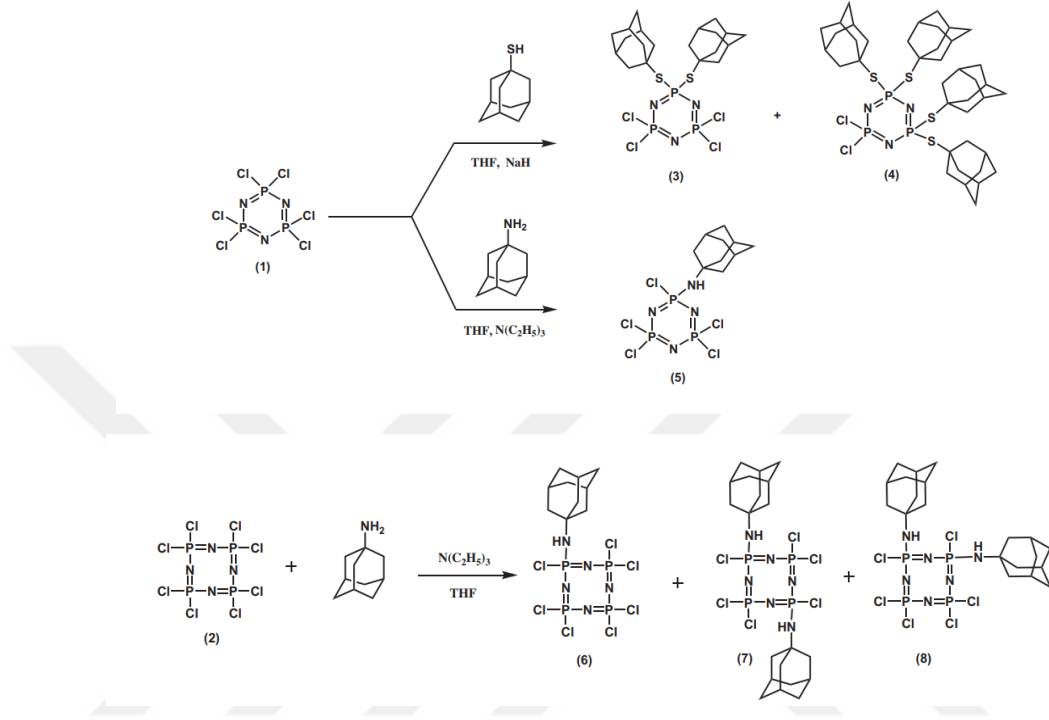
İbişoğlu vd. 1-Naftilamino türevli halkalı fosfazenleri (3-5), trimerin 1-naftilamin ile reaksiyonu sonucu sentezleyerek yeni halkalı fosfazen türevleri (7, 8 ve 9) elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin optik malzemeler için yapı taşı olarak umut verici olabileceği ve yeni aminosiklofosfazen bileşiklerin, kemoterapötik veya antimikrobiyal ajan davranışları alanındaki uygulamalar için de kullanılabileceği önerilmiştir (Şekil 2.18) [52].



Şekil 2.18. 3-9 numaralı bileşiklerin sentezi [52].

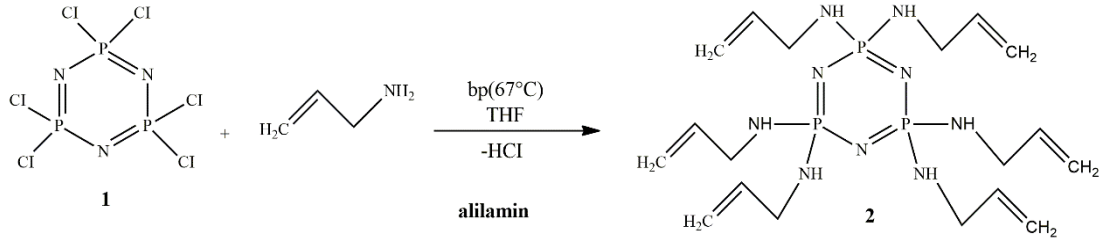
Ün vd. yaptıkları çalışmada; siklofosfazenlerin adamantan türevleri ile reaksiyonlarını incelemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin alev geciktirici katkı maddeleri için umut verici olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, bu bileşikler kiral sistemler

ve biyolojik malzemeler, kemoterapötik veya antimikrobiyal ajan davranışları sergilediği için karışık sübstitüentli fosfazen bileşikleri hazırlamak için kullanılabilceği önerilmiştir (Şekil 2.19) [53].



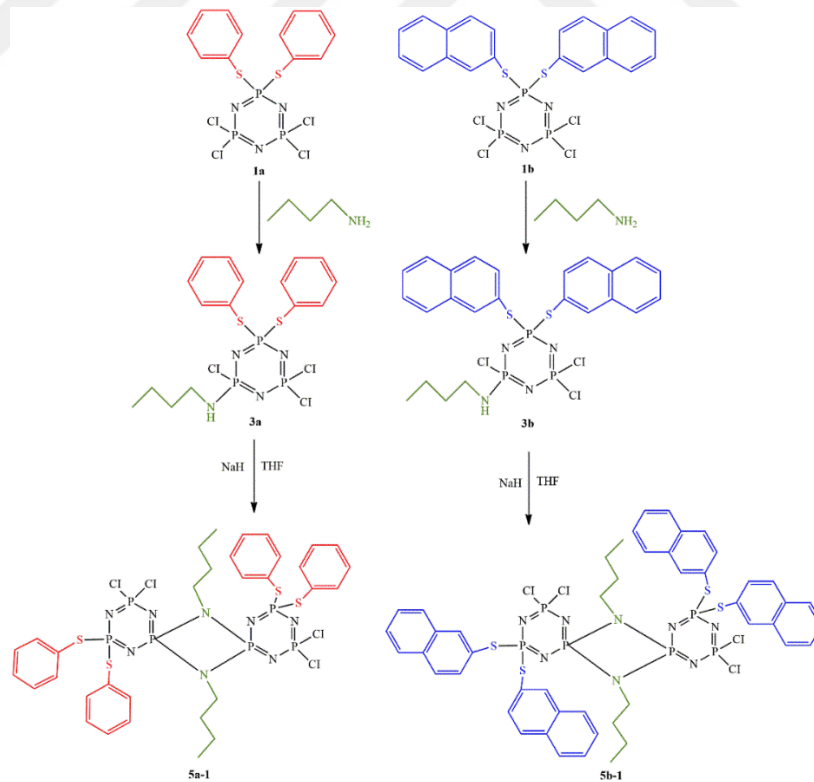
Şekil 2.19. 2.19. 3-8 bileşiklerinin sentezi [53].

Machotova vd. trimerin (1) alilamin ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile tamamen sübstitüe fosfazen (2) bileşini sentezlemişlerdir. HACTP'nin varlığının, üretilen duman miktarını azalttığı ve malzemenin yanması sırasında alevin yayılmasını yavaşlattığı, şeffaflık, esneklik, sertlik ve yapışkanlık özelliklerini etkilemeden gözlemlenmiştir. Böylece, HACTP'nin bir alev geciktirici olarak işlev gördüğü ve artırılmış alev stabilitesine sahip düşük VOC termoset şeffaflık kaplama sistemlerinin geliştirilmesinde kullanılabilceği önerilmiştir (Şekil 2.20) [54].



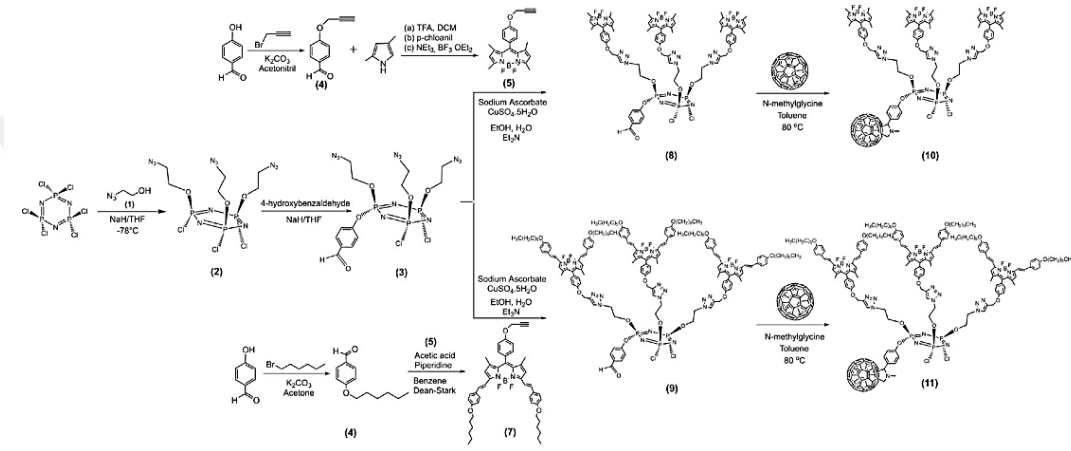
Şekil 2.20. Hekzaalliamino-siklo-trifosfazenin sentez reaksiyonu [54].

Balcı vd. 2024 yılında yaptıkları çalışmada aromatik tiyol grupları içeren halkalı fosfazen bileşiklerini (1a,b) ve n-bütülinin ile yer değiştirmiş (3a,b) türevlerini sentezlemiş ve ardından deprotonasyon reaksiyonları sonucunda, yeni N,N-spiro köprülü bis(siklotrifosfazen) türevlerini (5a-1,5b-1) elde etmişlerdir. Yeni N,N-spiro köprülenmiş bis-siklotrifosfazen bileşiklerinin (5a-I ve 5b-I) sentezi ve bu yapıların, siklotrifosfazen yapılarına (1a,b ve 2a,b) kıyasla farklı UV/vis veya floresans özelliklerine sahip olup olmadığı araştırılmıştır. (Şekil 2.21) [55].



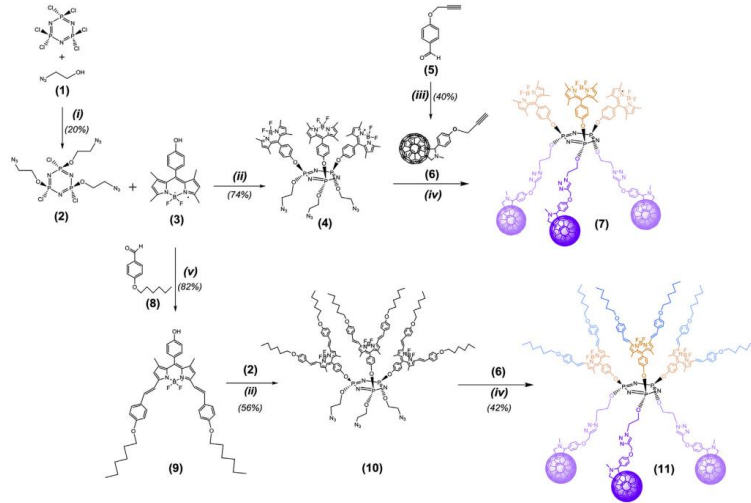
Şekil 2.21. 5a-1 ve 5b-1 bileşiklerinin sentezi [55].

Sarıkaya vd. yaptıkları çalışmada; bileşik (2) ile 4-hidroksibenzenaldehyt arasındaki reaksiyon ile (3) bileşimini sentezlemişlerdir. BODIPY (5 ve 7) türevlerinin, bileşik (3) ile reaksiyonu sonucunda BODIPY-halkalı fosfazen bileşikleri (8 ve 9) elde edilmiştir. Bileşik (8 ve 9) ile fulleren-C<sub>60</sub> arasındaki Prato reaksiyonları ile BODIPY-halkalı fosfazen fulleren sistemleri (10 ve 11) sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin fotofiziksel özellikleri ve singlet oksijen üretme kapasitesi araştırılmıştır (Şekil 2.22) [56].



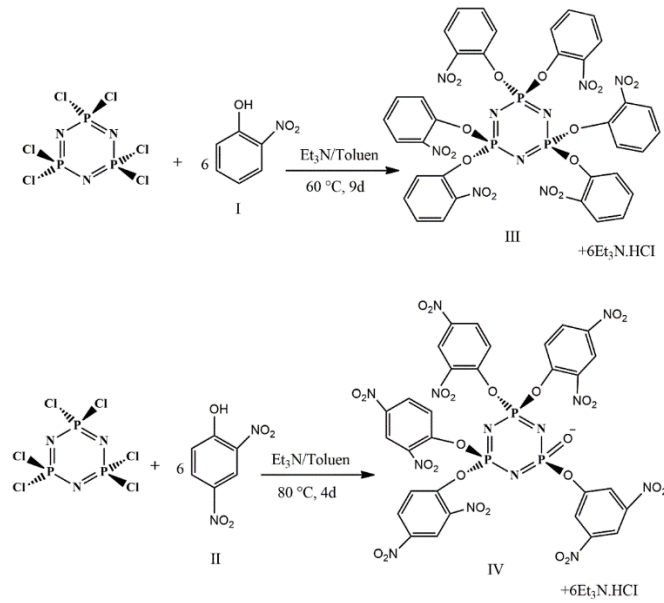
Şekil 2.22. BODIPY-siklotrifosfazen-fulleren bileşiklerinin sentezi [56].

Sarıkaya vd. yaptıkları çalışmada bileşik (3) ile 4-heksiloksibenzenaldehyt (8) arasındaki Knoevanagel reaksiyonundan, distril-BODIPY türevini (9) elde etmişlerdir. BODIPY (3 ve 9), bileşik (2) ile yer değiştirme reaksiyonuna girerek BODIPY-siklotrifosfazen türevlerini (4 ve 10) oluşturmuştur. Bu türevlerin fulleren-C<sub>60</sub> türevi (6) ile gerçekleştirilen reaksiyonları BODIPY-siklotrifosfazen fulleren türevlerini (7 ve 11) vermiştir. Çözünür triad (11) sisteminin fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri incelenmiş ve tanımlanan triadın (11) sadece seçilen çözücülerde singlet oksijen ürettiği bulunmuştur. Ayrıca çözücünün polaritesi ve moleküldeki fulleren birimi sayısının, bu sistemlerdeki singlet oksijen üretimini zayıf bir şekilde etkilediği gözlemlenmiştir (Şekil 2.23) [57].



Şekil 2.23. BODIPY türevlerinin sentezi [57].

Gholamrezazadeh vd. 2024 yılında yaptığı çalışmada; bileşik (3)'ü, bileşik (1) ve trimerin reaksiyonu sonucunda elde etmişlerdir. Bileşik (4) ise, bileşik (2) ile trimerin reaksiyona girmesiyle sentezlenmiştir. Bileşik (4)'ün *Staphylococcus* bakterisi üzerinde güçlü bir antibakteriyel etkiye sahip olduğu ve her iki bileşiminde kanser ve normal hücre hatları üzerinde sitotoksik etkileri olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.24) [43].

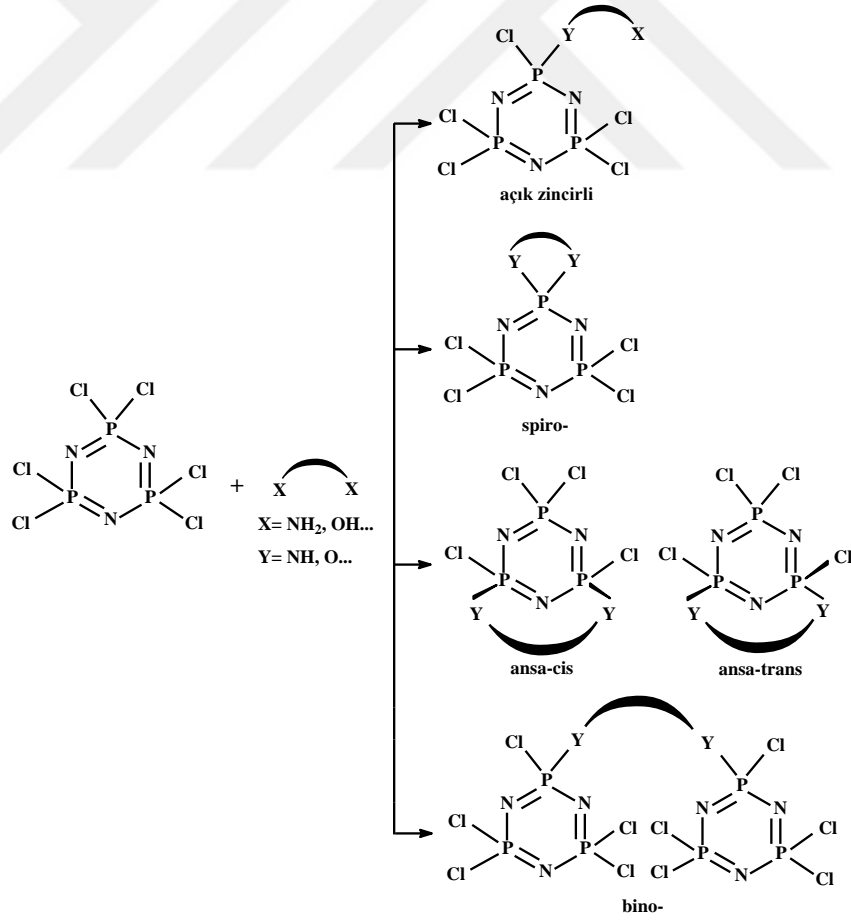


Şekil 2.24. Bileşik (3, 4)'ün sentezi [43].

#### 2.2.2.4. Halkalı Fosfazenlerin Difonksiyonlu Nükleofiller ile Reaksiyonları

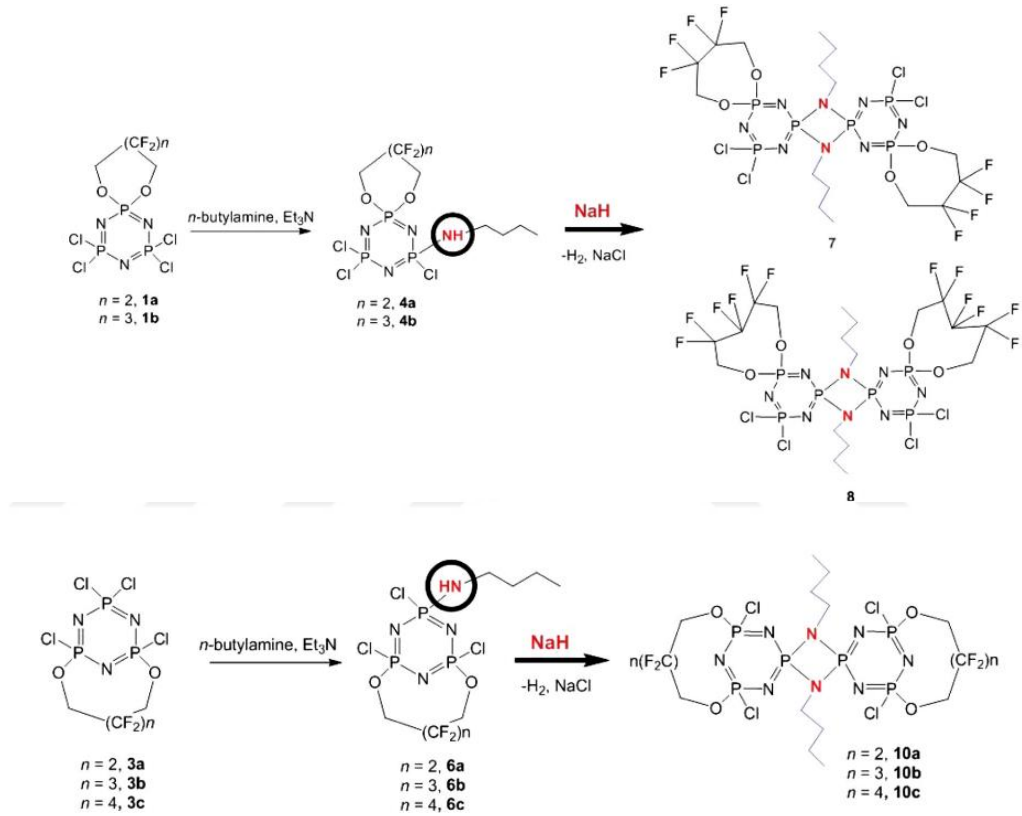
Trimerin çeşitli alifatik diaminler, aromatik diaminler, alifatik dioller, aromatik dioller, amino ve hidroksil fonksiyonel grupları ile tepkimeye girmesiyle birçok ürün sentezlenebilir.  $N_3P_3Cl_6$  bileşiğinin difonksiyonel reaktiflerle gerçekleştirdiği nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri açık zincir, spiro-, ansa- ve bino-tipi halkalı trimerik fosfazen türevlerinin oluşumuna yol açmaktadır. Aynı fosfor atomuna bağlı iki Cl atomunun yer değiştirmesi spiro-, iki farklı fosfor atomuna bağlı iki Cl atomunun yer değiştirmesi ansa- ürünler elde edilirken, iki fonksiyonel grubun farklı halkalardaki

fosfor atomlarına bağlanmasıyla ile bino- türevi ürünler oluşur. İki dişli süstitüentin yalnızca bir ucunun reaksiyona girmesi ve sadece bir Cl atomunun yer değiştirmesi açık zincirli bir yapı ortaya koymaktadır (Şekil 2.25) [51].



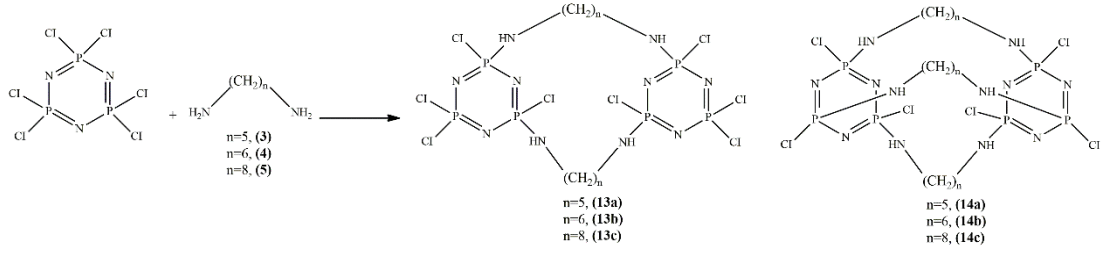
Şekil 2.25. Hekzaklorosiklotrifosfazenin iki dişli süstitüentler ile reaksiyonu sonucu elde edilen izomerler.

Balcı vd. sentezledikleri mono spiro (1a,b) ve mono-ansa (3a-c) siklotrifosfazen türevlerinin n-bütülinin ile reaksiyonu sonucu florodioksit ile yer değiştirilmiş mono amino siklotrifosfazen türevleri (4a-b ve 6a-c) elde edilmiştir. Bu ürünlerin sodyum hidrür varlığında deprotonasyon reaksiyonları ile N, N-spiro köprülü bis(siklotrifosfazen) türevleri (7,8,10a-c) sentezlenmiştir. Tüm bileşiklerin termal kararlılıkları incelenmiş ve termal kararlılığın, N,N-spiro köprüsünün oluşumu ile arttığı bulunmuştur (Şekil 2.26) [58].



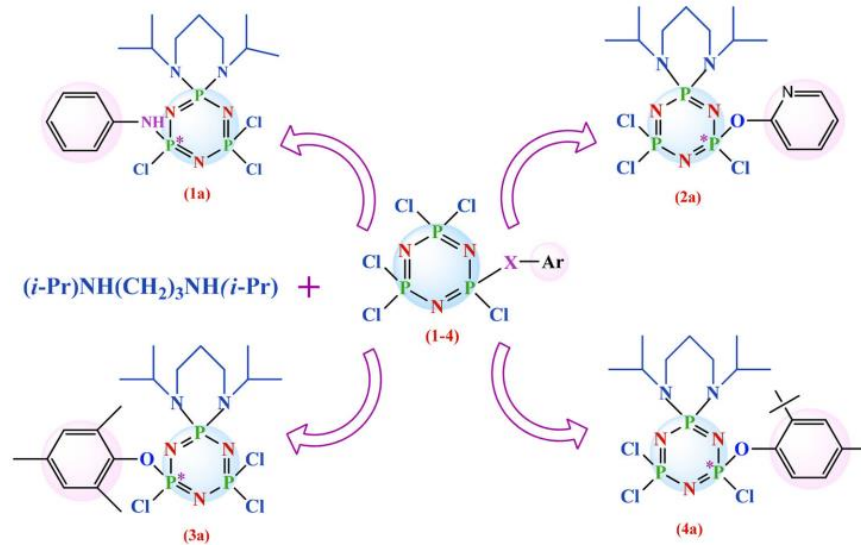
Şekil 2.26. Spiro- ve ansa- bileşiklerinin sentezi [58].

Türe vd. 2020 yılında yaptıkları çalışmada; trimerin, alifatik diaminler (3-5) ile reaksiyonu sonucunda yeni halkalı fosfazen türevleri (13a-c) ve (14a-c) elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin (13a-c) ve (14a-c), yeni sıvı kristal malzemelerin hazırlanması için uygun olabileceği belirtilmiştir (Şekil 2.27) [59].



Şekil 2.27. Alifatik diaminler içeren siklotrifosfazen türevlerinin sentezi [59].

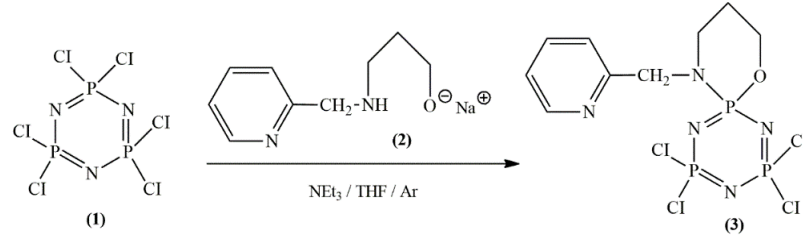
Begeç 2023 yılında yaptığı çalışmada; mono-sübstitüe siklofosfazen bileşenleri sentezlemiştir. Daha sonra, mono-sübstitüe fosfazenlerin (1-4), simetrik difonksiyonel reaktif olan N,N'-diizopropilpropan-1,3-diamin ile reaksiyonu sonucu dört yeni mono-spiro fosfazen türevi (1a-4a) elde edilmiştir. Bu bileşiklerin kanser karşıtı reaktifler, tümör büyüme inhibitörleri, biyolojik ve biyomedikal etkili moleküller ve antimikrobiyal reaktifler üzerine etkilerinin incelenebileceği belirtilmiştir (Şekil 2.28) [60].



Şekil 2.28. Monospiro siklotrifosfazen bileşiklerinin yapısı (1a-4a) [60].

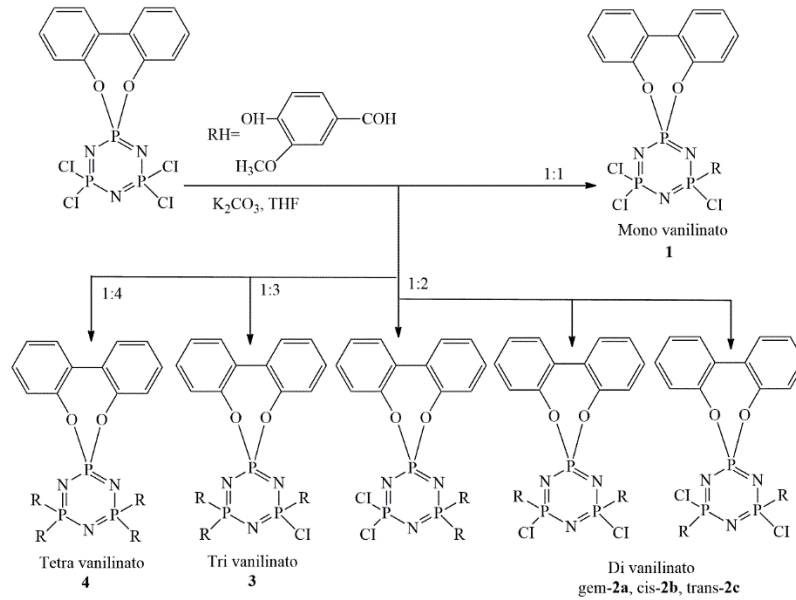
Elmas vd.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (1) ile eşit molar sodyum 3-(2-piridilmetilamino)-1-propanoksit (2) arasındaki nükleofilik yer değiştirme tepkimesiyle, THF'de %65 verimle 2-piridil(N/O) spirociklotrifosfazen (3) bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 2.29). 2-

piridil pendant kolu içeren trimerik bir fosfazen halkasına sahip olan türevlerin antimikrobiyal, antikanser, antitüberküloz, antiviral ve antiproliferatif aktivitelere sahip olduğu düşünülmektedir [61].



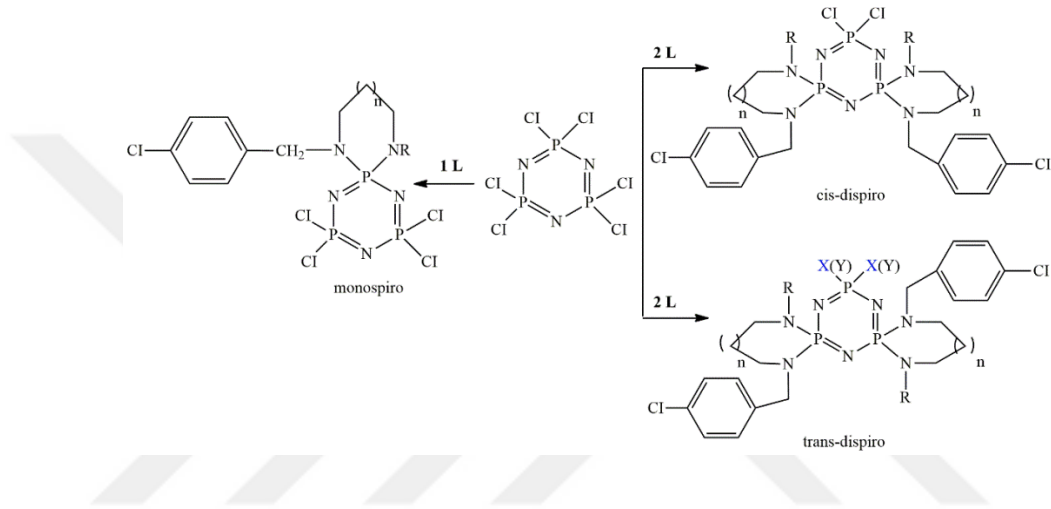
Şekil 2.29. 2-piridil(N/O) spirosiklotrifosfazen (3) sentezi [61].

Tümer 2021 yılında yaptığı çalışmada; vanilinato ile süstitüe edilmiş monospirosiklofosfazenler sentezleyerek spektral ve termal özelliklerin üzerine odaklanmıştır. Monospirosiklotrifosfazen ve potasyum vanilatin reaksiyonları ile mono-(1), di-(geminal 2a ve non-geminal cis-2b/trans-2c), tri-(3) ve tetra-(4) vanilinato bileşikleri sentezlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları incelenmiştir (Şekil 2.30) [62].



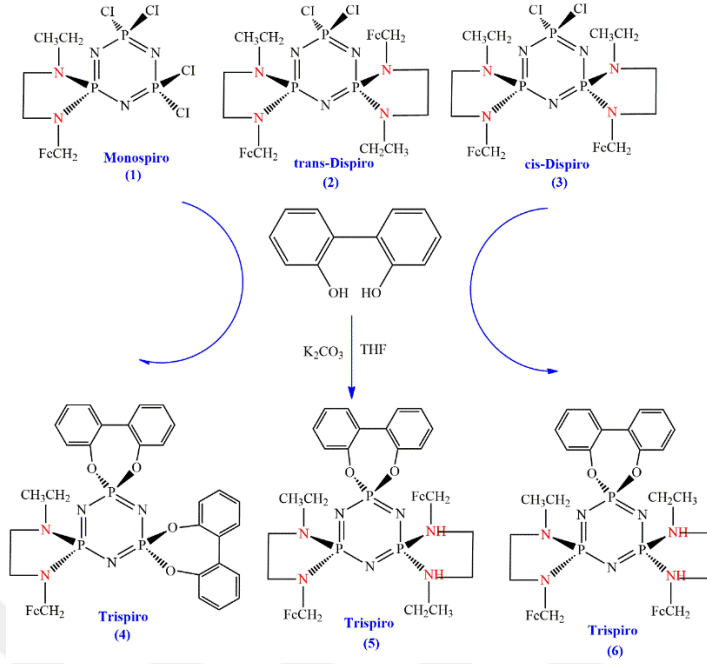
Şekil 2.30. Vanilinato süstitüe edilmiş monospirosiklotrifosfazen türevlerinin reaksiyonu [62].

Asmafiliz vd. kimyasal, stereojenik ve biyolojik özelliklerin araştırılması amacıyla kısmen ve tamamen süstitüe edilmiş dispirosiklotrifosfazen bileşikleri sentezlemiştir (Şekil 2.31). Elde edilen bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktiviteleri Gram-pozitif (G+) ve Gram-negatif (G-) bakterilere ve maya türlerine karşı etkileri incelenmiştir. Test edilen organizmalar arasında, özellikle *Bacillus cereus* ve *Enterococcus hirae*'ye karşı bileşik 14 güçlü antimikrobiyal aktivite göstermiştir [63].



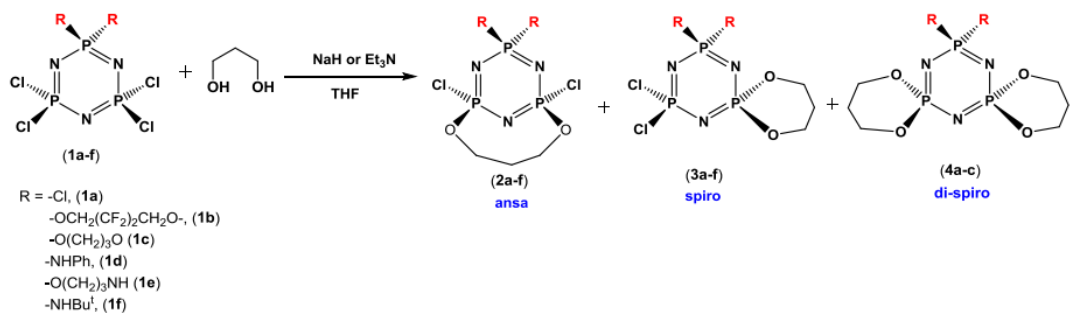
Şekil 2.31. Trimerin diaminler ve ikincil monoaminlerle yer değıştirme reaksiyonları [63].

Tümer 2022 yılında farklı yan gruplara sahip olan trispirofosfazen bileşikleri sentezlemiştir. Bileşik (1)'in 2,2'-dihidroksibifenil potasyum tuzu ile reaksiyonundan bis(bifenil-2,2'-dioksi) ile süstitüe edilmiş monoferrosenil siklotrifosfazen (4) elde edilmiştir. Ayrıca bileşik (5 ve 6), sırasıyla trans(2)/cis(3)-dispirofosfazen ve dipotasyum bifenil-2,2'-dioksinin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen trispirofosfazenlerin stereojenik ve yapısal özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.32) [64].



Şekil 2.32. Trispirofosfazenler [64].

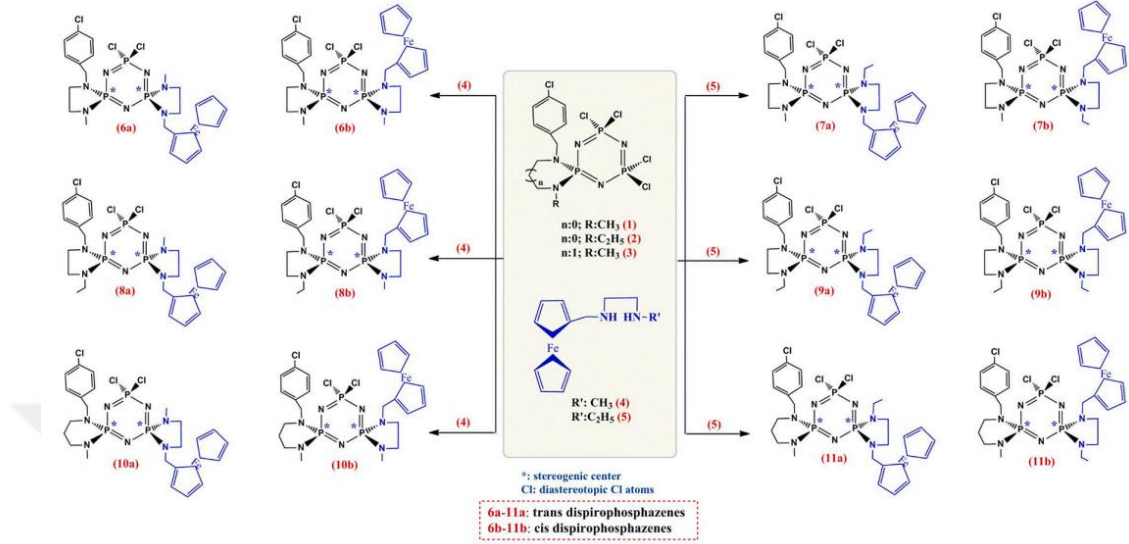
Palabyık vd. yaptıkları çalışmada; (1a-f)'nin 1,3-propandiölün disodyum tuzu ile olan tepkimelerinden (2a-f, 3a-f,4a-c) bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada spiro- ve ansa- izomerlerinin oluşumunda sübtütentlerin siklofosfazen halkası üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 2.33) [65].



Şekil 2.33. 1a-f bileşiklerinin 1,3-propandiöl ile reaksiyonları [65].

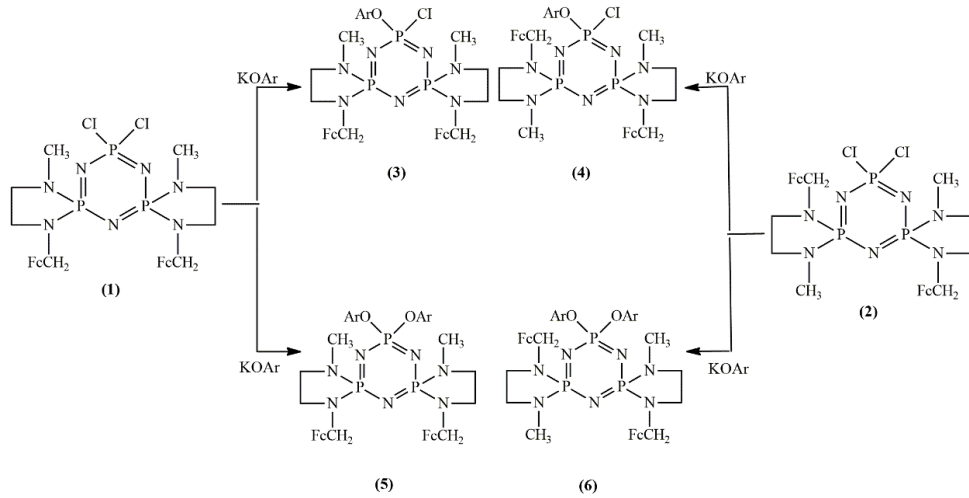
Berberoğlu vd. 2024 yılında yaptıkları çalışmada; monoferrosenil grubu içeren asimetrik cis ve trans dispirosiklotrifosfazenler sentezlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin spektroskopik, kiral, elektrokimyasal ve kristalografik özellikleri

ile antitüberküloz aktiviteleri incelenmiştir. Bileşik 6a, 7a, 7b ve 11b'nin boya duyarlı güneş hücrelerinde kullanılabilirliği araştırılmıştır (Şekil 2.34) [66].



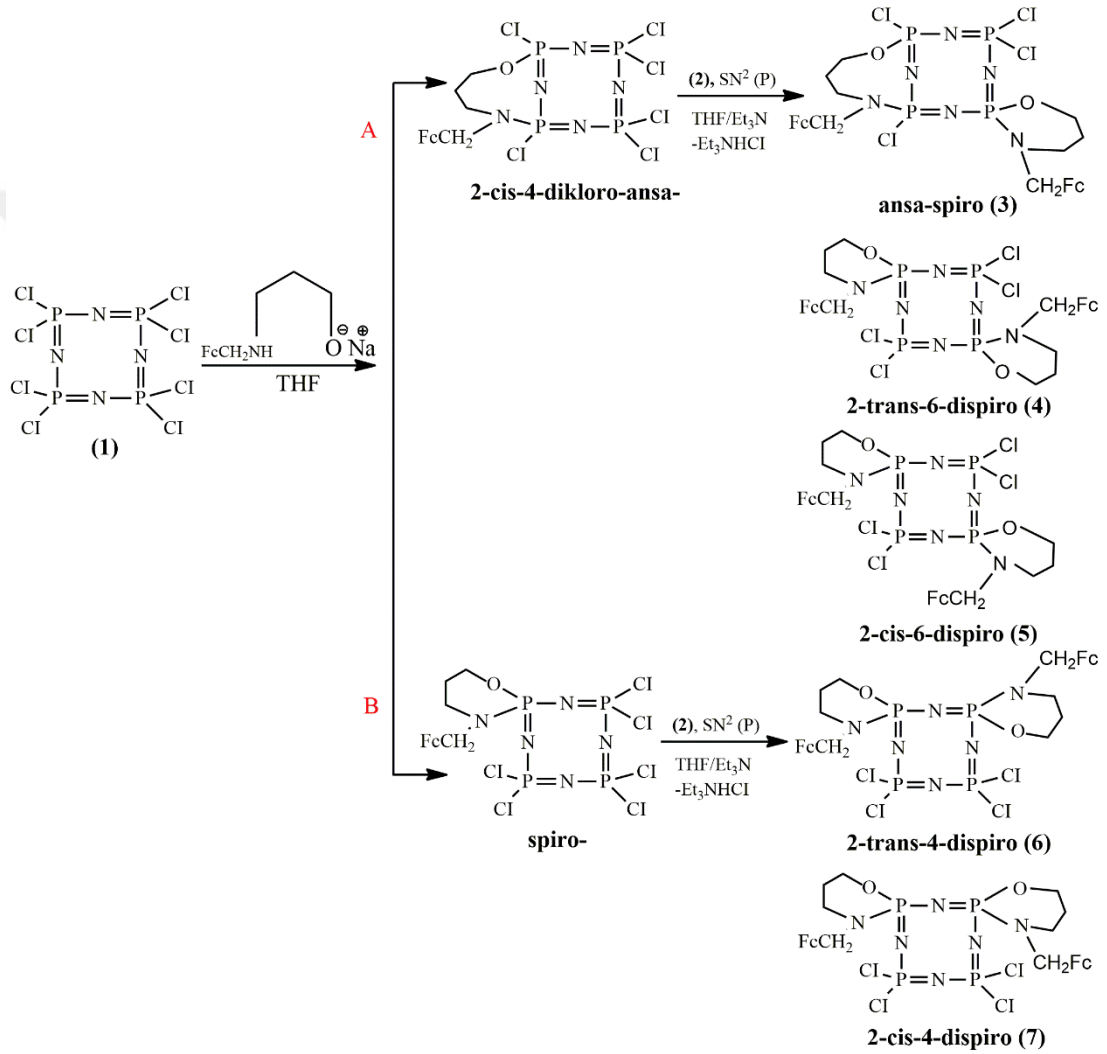
Şekil 2.34. Tetrakloro(4-klorobenzil)-(N/N) spirosiklotrifosfazenerin ferrosenildi aminlerle Cl yer değiştirme reaksiyonları [66].

Tümer vd. bileşik 1 ve 2'nin iki eşit mol miktarında potasyum vanilatın (KOAr) THF ortamındaki tepkimesi sonucunda mono-(3 ve 4) ve bis-vanilinato dispirofosfazener (5 ve 6) bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin yapıları spektroskopik ve kristalografik yöntemlerle incelenmiştir (Şekil 2.35). [67].



Şekil 2.35. Cis- ve trans- bisferrosenildispirosiklotrifosfazenerin potasyum vanilinat ile yer değiştirme tepkimeleri [67].

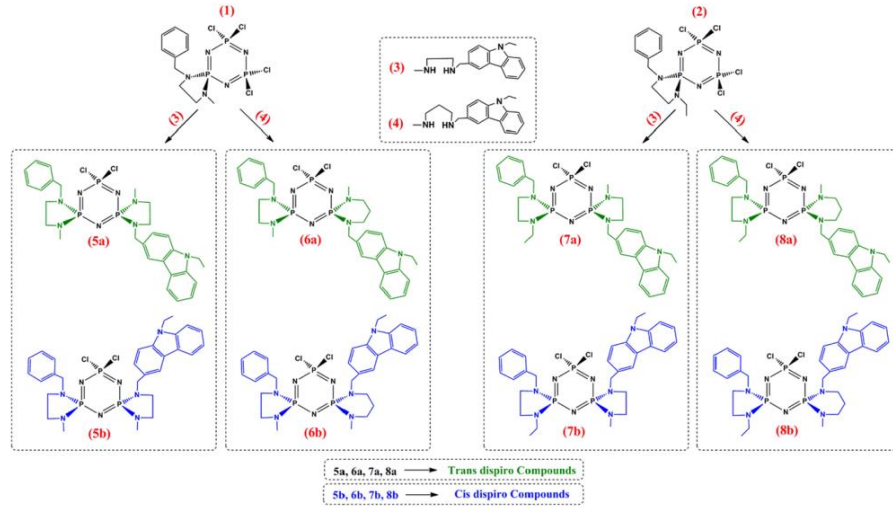
Elmas vd. gerçekleştirdikleri çalışmada;  $N_4P_4Cl_8$  (1) ile eşit mol miktarındaki sodyum 3-(N-ferrosenilmetilamin)-1-propanoksit (2) arasındaki Cl ile yer değiştirme tepkimesinden ansa-spiro (3), 2-trans-6-dispiro (4), 2-cis-6-dispiro (5), 2-trans-4-dispiro (6) ve 2-cis-4-dispiro (7) bileşiklerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.36). Elde edilen bileşiklerin spektroskopik, kristalografik ve stereojenik özellikleri incelenmiştir [68].



Şekil 2.36. Tetramerin 3-(N-ferrosenilmetilamin)-1-propanoksit ile reaksiyonu [68].

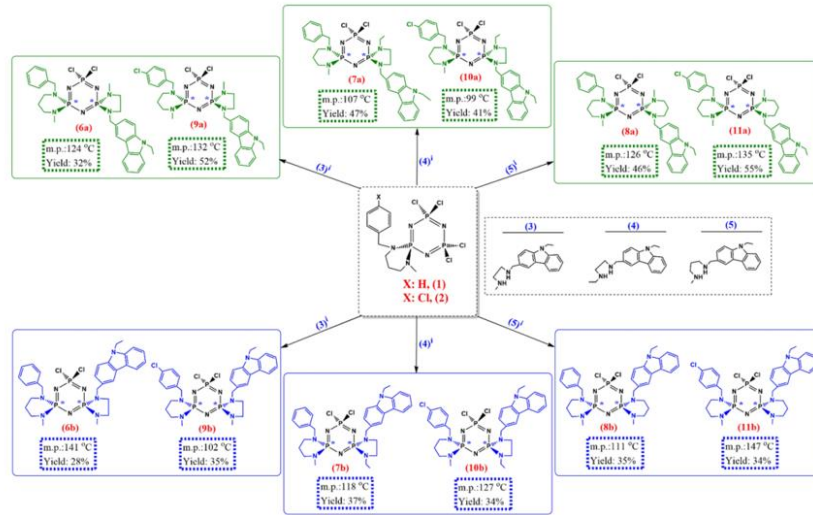
Cemaloğlu vd. 2023 yılında yaptıkları çalışmada; N-etil-3-karbazolkarboksaldehitin, N-metil-1,2-diaminoetan ve N-metil-1,3-diaminopropan ile reaksiyonu sonucunda trans- ve cis- dispirosiklotrifosazen bileşikleri elde etmişlerdir. Bu bileşiklerin fotofiziksel ve stereojenik özellikleri, antikanser, antioksidan ve antimikrobiyal

aktiviteleri incelenmiştir. 5b, 7a, 8a ve 8b bileşikleri, patojen bakterilere (özellikle *P. aeruginosa*) karşı daha güçlü bir etki sergilemiştir. Ayrıca 8a ve 8b bileşiklerinin, *C. albicans* ATCC 10,231 ve *C. krusei* ATCC 6258'e karşı oldukça duyarlı olduğu gözlenmiştir. (Şekil 2.37) [69].



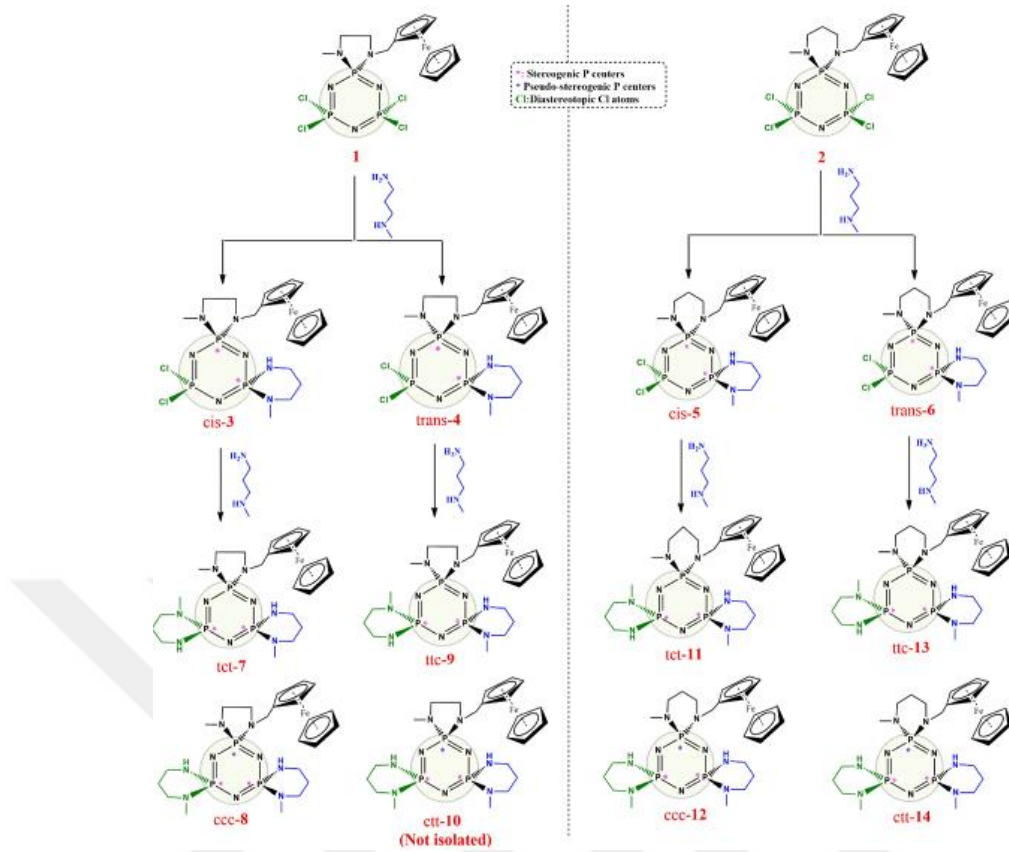
Şekil 2.37. Tetraklorobenzil-(N/N)spirosiklotrifosfazenlerin karbazolildiamin ile yer değiştirme reaksiyonları [69].

Cemaloğlu vd. 2024 yılında yaptığı çalışmada; monospirosiklotrifosfazenler (1 ve 2) ile diamidlerin (3-5) eş molar oranlarda oluşturulan nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucunda sırasıyla asimetrik cis-(6a-11a) ve trans-(6b-11b) dispirosiklotrifosfazen bileşikleri elde etmişlerdir. Bu bileşiklerin stereojenik ve fotofiziksel özelliklerinin yanısıra biyolojik aktiviteleri de incelenmiştir. Trans-8a bileşiğinin, *B. cereus* bakterisine karşı oldukça aktif olduğu ve cis-6b, trans-9a ve cis-9b bileşiklerinin, patojen maya *C. albicans* türüne karşı etkili olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.38) [70].



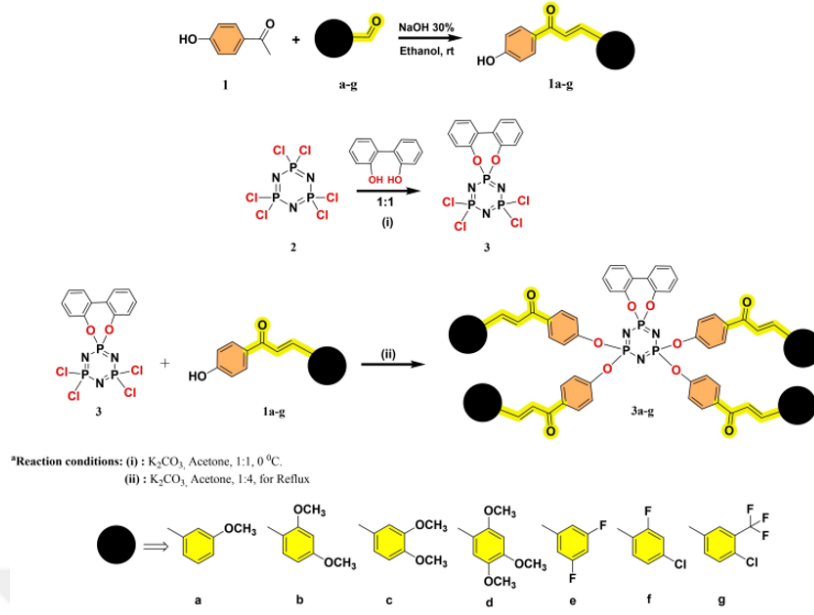
Şekil 2.38. Tetrakloro (benzil/4-klorobenzil) (N/N) spirociklotrifosfazenlerin karbazolildi aminlerle tepkimeleri [70].

Cemaloğlu vd. 2024 yılında yaptıkları çalışmada; monospirosiklotrifosfazenlerin (1 ve 2), N-metil-1,3-diaminopropan ile yer değiştirme tepkimeleri, asimetrik dispirosiklotrifosfazen cis- (3 ve 5) ile trans- (4 ve 6) bileşiklerini vermiştir. Bu bileşiklerin N-metil-1,3-diaminopropan ile reaksiyonuyla trispirosiklotrifosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.39). Boya duyarlı güneş pili çalışmalarında en yüksek verim cis-5 bileşiği ile elde edilmiştir. Ayrıca *P. vulgaris*, *P. aeruginosa* bakteri türlerine ve *C. albicans* maya türüne karşı en güçlü antimikrobiyal aktiviteyi cis-3, trans-4, cis-5, trans-6, tct-11 ve ttc-13 bileşikleri göstermiştir [71].



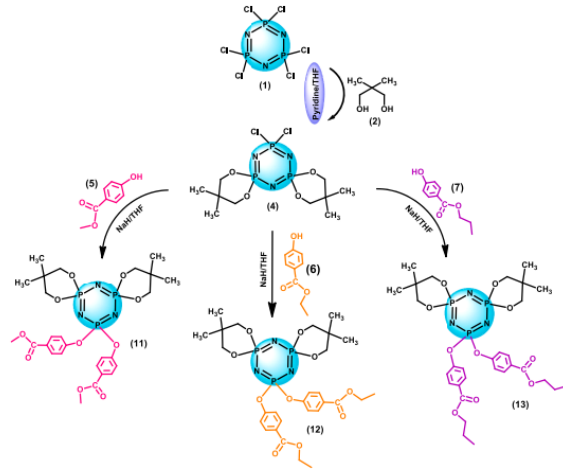
Şekil 2.39. Monoferrrocenilspirosiklotrifosazenlerin alifatik diaminlerle C1 yer değiştirme reaksiyonları [71].

Sırka vd. 2023 yılında kalkon bileşikleri (1a-g), 4-hidroksi asetofenon (1) ile yedi aromatik aldehydin (a-g) tepkimesi sonucunda ürünler sentezlemiştirler. Bileşik 3'ün, kalkon türevleri (1a-g) ile reaksiyonu sonucunda süstitüe fosfazen türevleri (3a-g) elde edilmiştir. Diflor (3e) ve triflorometil-klor (3g) gruplarını içeren bileşiklerin yarı iletken malzemeler olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Şekil 2.40) [72].



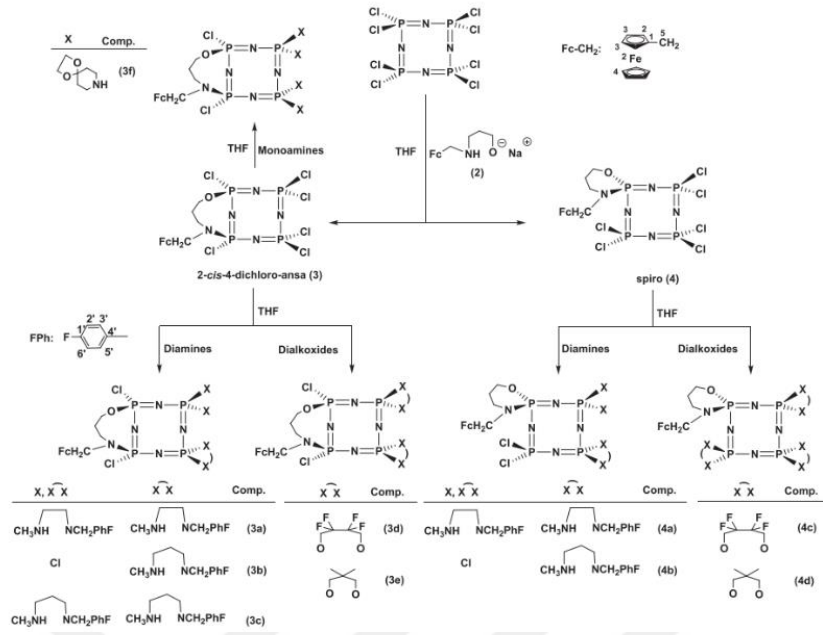
Şekil 2.40. Kalkon türevleri (1a-g) ve siklotrifosfazene türevlerinin (3a-g) sentezi[72].

Demirel vd. 2024 yılında yaptıkları çalışmada; N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (1), 2,2-dimetil-1,3-propandiol (2) ile reaksiyona sokularak (4) bileşiği elde etmişlerdir. Bileşik (4), metil-, etil- ve propil paraben ile reaksiyona sokularak tamamen süstitüe edilmiş dispirosiklotrifosfazene türevleri (11-13) sentezlenmiştir. Bileşik 11'in EcoRI kesim bölgesine yakın bir etki gösterdiği tespit edilmiştir. DNA bağlanma aktiviteleri incelenmiş ve özellikle bileşikler 9 ve 10'un bu aktiviteyi gösterdiği belirlenmiştir. Bu bulgular, bu bileşiklerin potansiyel antikanser ajan adayları olabileceğini göstermiştir (Şekil 2.41) [73].



Şekil 2.41. Metil-, etil- ve propilparaben ile süstitüe edilmiş siklotrifosfazenin sentezi [73].

Okumuş vd. 2021 yılında  $N_4P_4Cl_8$ 'ün (1) 2 dişli süstitüent ile reaksiyonundan (3) ve (4) bileşikler sentezlemiştir. Bu bileşiklerin fazla N-(4-fluorobenzil)-N'-metilpropan-1,3-diamin ile olan tepkimeleriyle, mono-spiro (3b ve 4b) ve di-spiro (3c) bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri, pBR322 DNA'sı ile etkileşimleri, L929 fibroblast ve MCF7 meme hücrelerine karşı in vitro antikanser aktiviteleri ve Mycobacterium tuberculosis H37Rv'ye karşı antitüberküloz aktiviteleri incelenmiştir. Bileşik 3a'nın M. tuberculosis H37Rv referans suşuna karşı önemli bir antitüberküloz etkisi olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.42) [74].

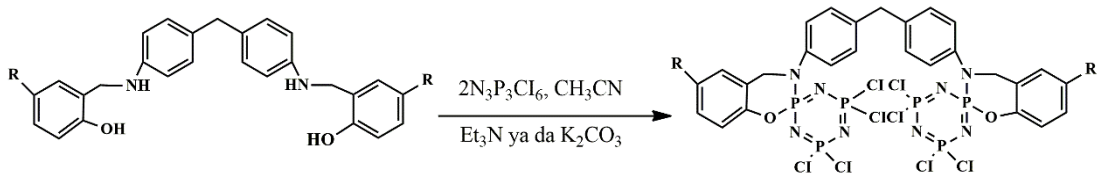


Şekil 2.42. 2,4-ansa- ve spirosiklotetrafosfazen türevleri [74].

### 2.2.2.5. Halkalı Fosfazenerin Çok Fonksiyonlu Nükleofiller ile Reaksiyonları

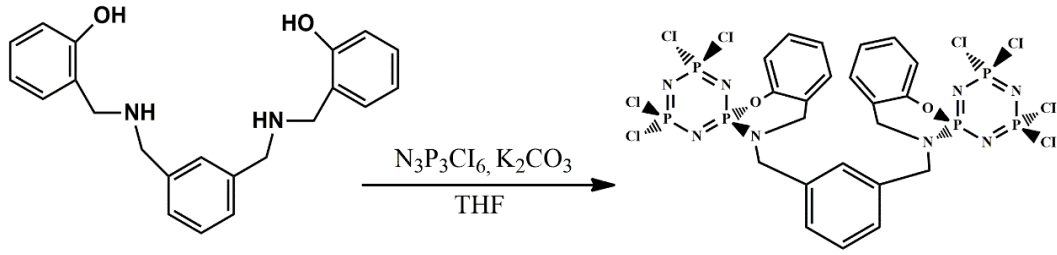
Halkalı fosfazener, özellikle siklotrifosfazener ( $N_3 P_3 R_6$ ), çok dişli ligandlarla çeşitli yer değiştirme ve koordinasyon reaksiyonlarına girebilir. Bu tür reaksiyonlar, fosfazenerin fonksiyonel gruplar içeren nükleofilik ligandlarla etkileşime girmesiyle gerçekleşir.

Süzen vd. 2017 yılında çok dişli bis-bidentat N/O tipi ligandları ile trimerin reaksiyonundan spiro-bino-spiro türevli bileşikler sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin alev geciktiriciler, gaz geçirgenliği ve ilaç taşıma alanlarında uygulama alanları araştırılmıştır (Şekil 2.43) [75].



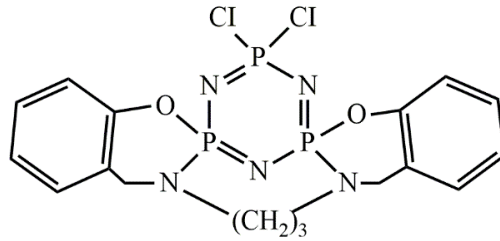
Şekil 2.43. Bis-bidentat N/O donör tipi ligandlar ve spiro-bino-spiro fosfazen türevleri [75].

Mutlu vd. yaptıkları çalışmada; trimerin simetrik tetradentat ligandıyla reaksiyonu sonucu spiro-bino-spiro bileşiği elde etmişlerdir. Elde edilen bileşikler L929 fibroblast hücre hatları ve A549 akciğer kanser hücre hatları üzerinde güçlü bir sitotoksosite sergilemiştir (Şekil 2.44) [76].



Şekil 2.44. Spiro-bino-spiro türevinin eldesi [76].

Başterzi vd. Cl yer değiştirme reaksiyonları ile spiro-ansa-spiro bileşikleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Bacillus serues ve Candida albicans mantar suşlarına karşı antimikrobiyal aktivitesi araştırılmıştır (Şekil 2.45) [77].



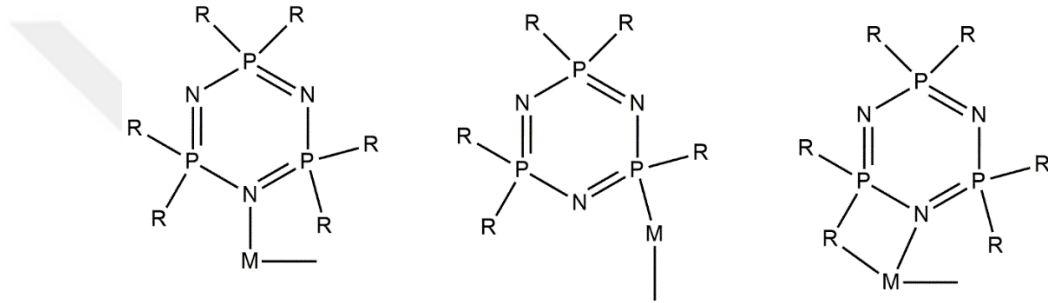
Şekil 2.45. Spiro-ansa-spiro bileşiği [77].

#### 2.2.2.6. Halkalı Fosfazenlerin Koordinasyon Kompleksleri

Halkalı fosfazenler, halka azotunun düşük bazisiteye sahip olması nedeniyle koordinasyon bileşiklerinin sentezi için uygun bir ligand olarak görülmezler. Fakat, fosfor-halojen bağlarının amin veya alkil gruplarıyla reaksiyona girmesi halka

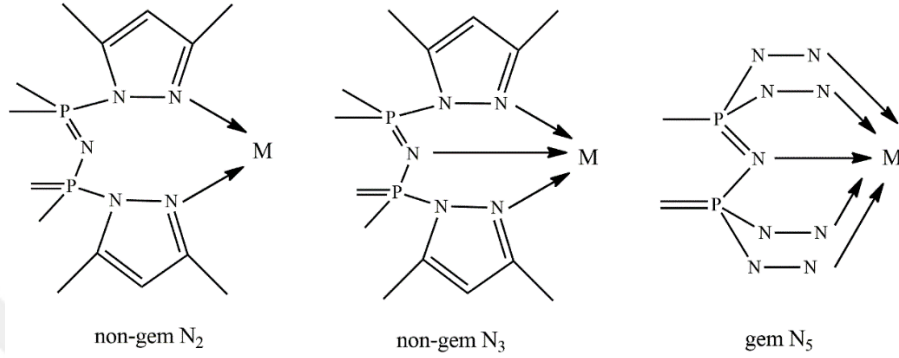
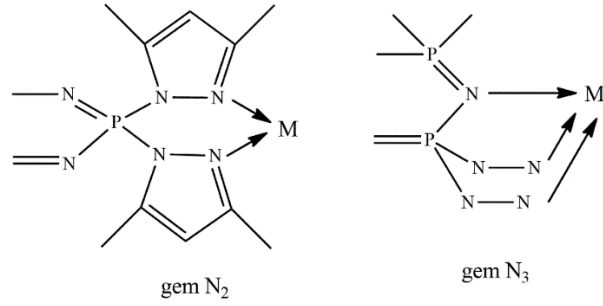
azotunun bazisitesini artırarak reaksiyona girmesini sağlar [78]. Halkalı fosfazenler geçiş metallerine bağlandıklarında, oldukça aktif katalizör özellik gösterirler. Örneğin; rutenyum, platin veya rodyum gibi geçiş metalleriyle elde edilen kompleksler transferhidrojenez, oksidasyon veya katı hal reaksiyonları gibi süreçlerde etkili katalizörler olarak aktif rol oynarlar.

Çok dişli ligand özelliği gösteren halkalı fosfazenler, metale koordine olurken halkadaki azot atomunu, fosfor atomunu, halkaya bağlı grupları kullanarak metale koordine olabilirler (Şekil 2.46) [79].



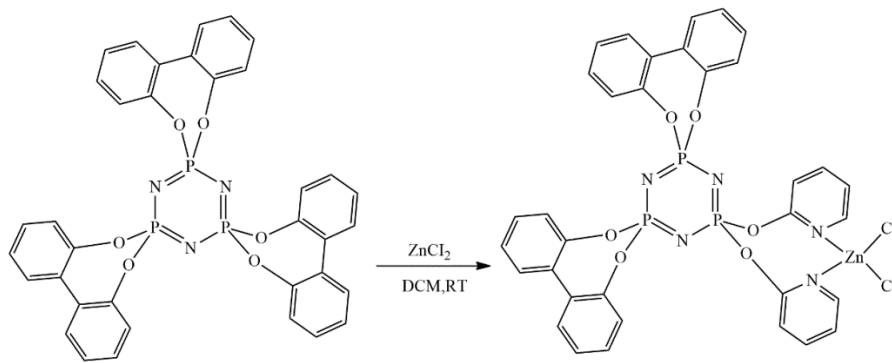
Şekil 2.46. Kompleksleşme reaksiyonlarında kullanılan aktif bölgeler [79].

Pirazol halkalı fosfazenler etkili, çok dişli koordinasyon ligandlarıdır. Birinci sıra geçiş metallerinden lantanitlere kadar pek çok metal iyonu ile kompleks elde edilebilir. Ayrıca monometalik ve bimetalik bileşiklerin sentezi içinde uygun bir yapıları bulunur. Yapılan çalışmaların çoğunda 3,5-dimetilpirazol kullanılmıştır. Pirazol üzerinde bulunan metil grupları, metal kompleksinin çözünürlüğünü artırır (Şekil 2.47) [62].



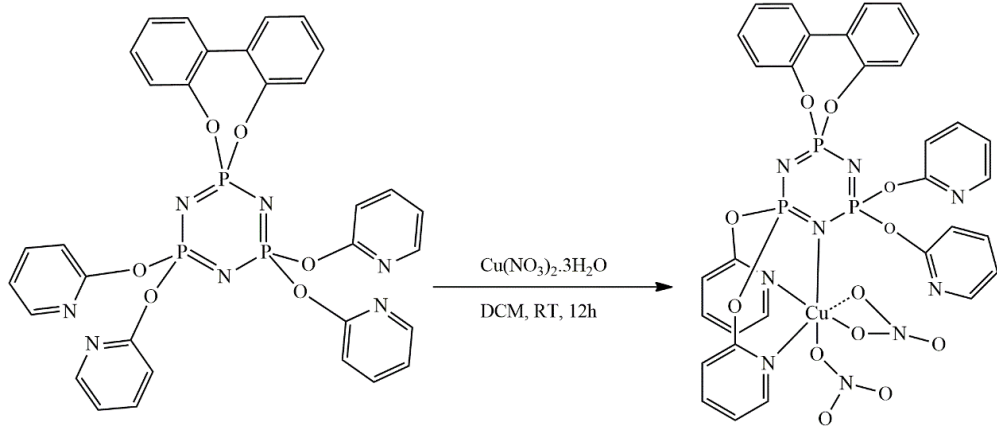
Şekil 2.47. Çok dişli pirazol süstitüentli halkalı fosfazen ligandlarında gözlenen çeşitli koordinasyon şekilleri [78].

**Gem N<sub>2</sub>:** Aynı fosfor atomuna bağlı iki piridin halkasının azotlarının metalle koordinasyonunu içermektedir. Altı üyeli metal halkası oluşmaktadır (Şekil 2.48) [78].



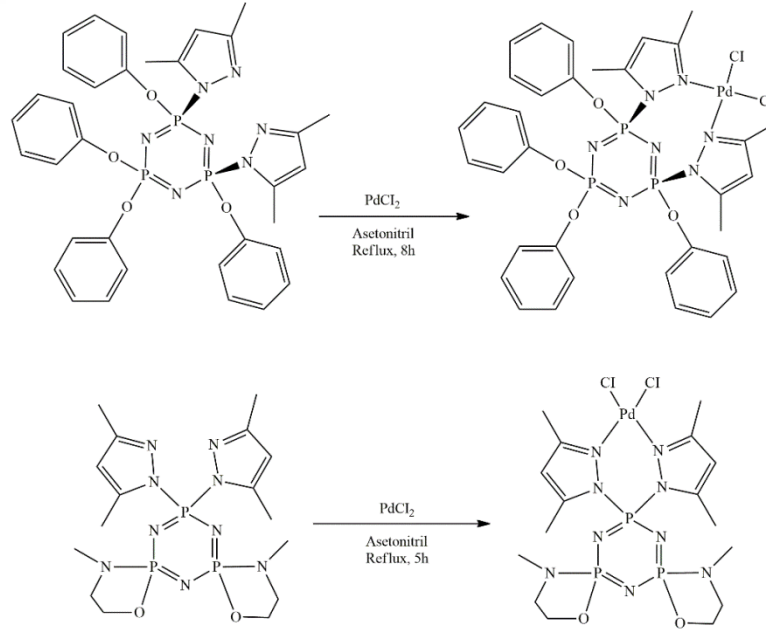
Şekil 2.48. Kompleks (14)'ün sentezi [78].

**Gem N<sub>3</sub>:** Aynı fosfor atomuna bağlı iki piridin halkasına ait azot atomları ile halka azotunun metalle koordinasyonunu içermektedir. İki adet beş üyeli metal halkası oluşmaktadır (Şekil 2.49) [78].



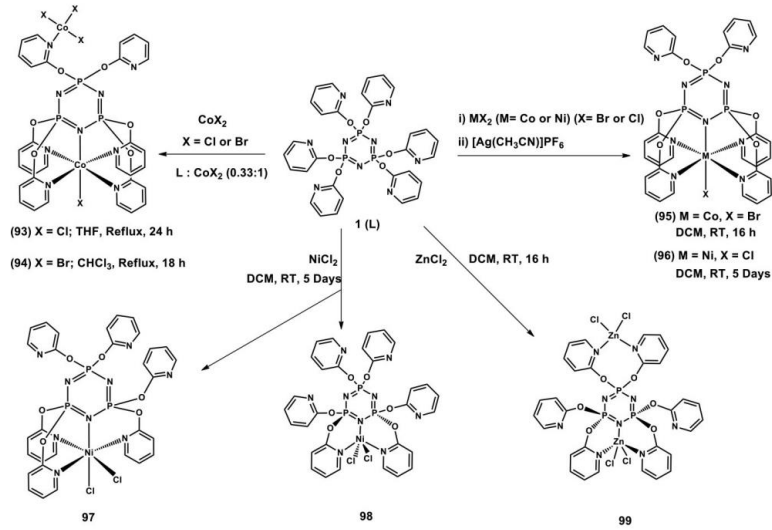
Şekil 2.49. Metal kompleksi (114-116)'nın sentezi [78].

**non-Gem N<sub>2</sub>:** İki farklı fosfor atomu üzerinde bulunan piridin azotunun metalle etkileşimi ile yedi üyeli metal halkası oluşmaktadır. Halkalı fosfazenin halka azotu ile metal iyonu arasında zayıf bir etkileşim gözlenmektedir (Şekil 2.50) [78].



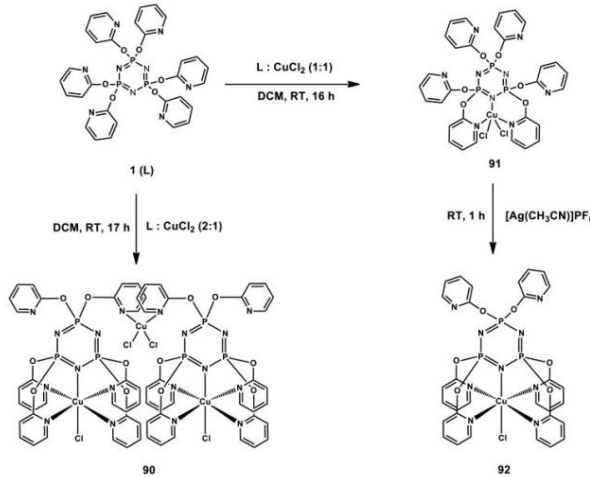
Şekil 2.50. Palladyum komplekslerinin sentezi [78].

**non-gem N<sub>3</sub>:** İki farklı fosfor atomu üzerindeki piridin azotu ve fosfazen halkasının azotu ile metalle etkileşmesinden meydana gelmektedir. İki beş üyeli metal halkası oluşmaktadır (Şekil 2.51) [78].



Şekil 2.51. Metal komplekslerinin (93-99) sentezi [78].

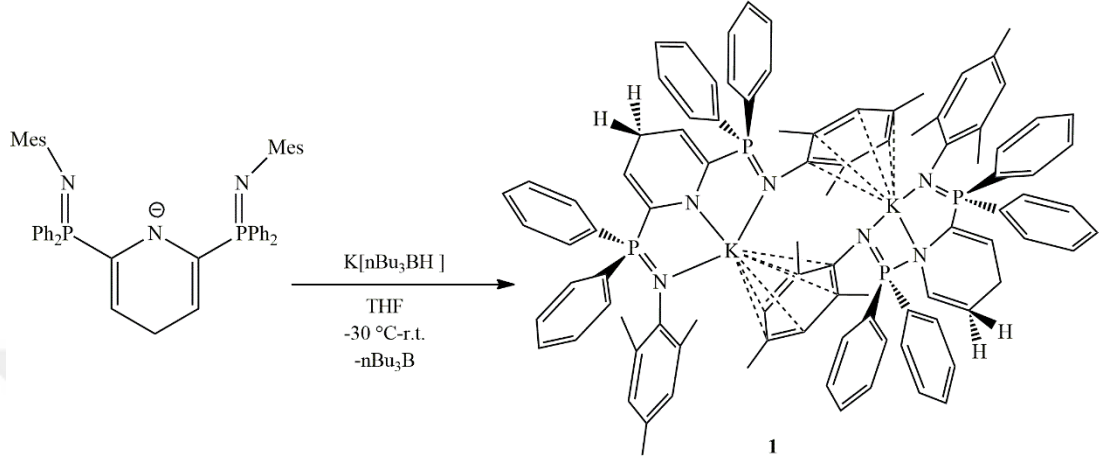
**gem N<sub>5</sub>:** Dört piridin azotu ile bir halka azotunun metalle etkileşimi ile oluşmaktadır (Şekil 2.52) [78].



Şekil 2.52. Bakır komplekslerinin sentezi [78].

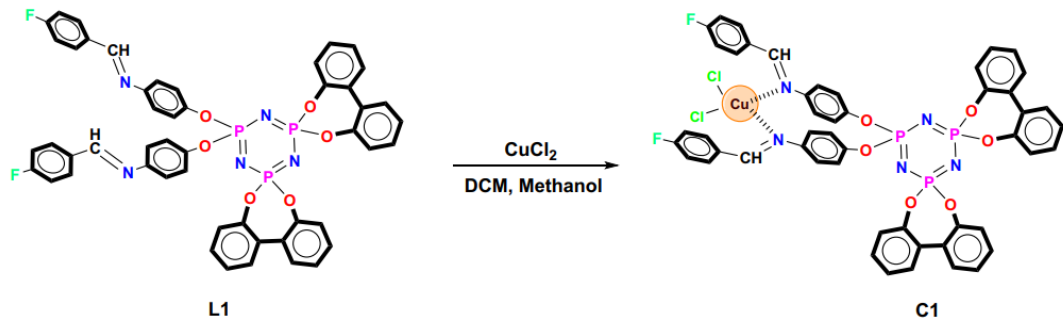
Li vd. 2024 yılında yaptıkları çalışmada; ligand [2,6-(MesN=PPH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N]'in eşit molar miktarda (K[nBu<sub>3</sub>BH]) ile reaksiyonunu sağlayarak %81 verimle kırmızı bir

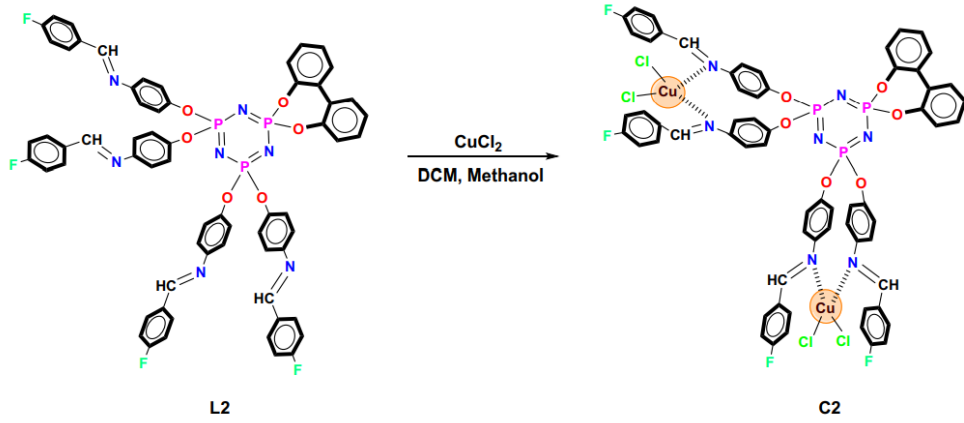
katı olan potasyum tuzunu (1) elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin erken geçiş metali komplekslerini stabilize etmek için kullanılabileceği önerilmiştir (Şekil 2.53) [80].



Şekil 2.53. Bileşik (1)'in sentezi [80].

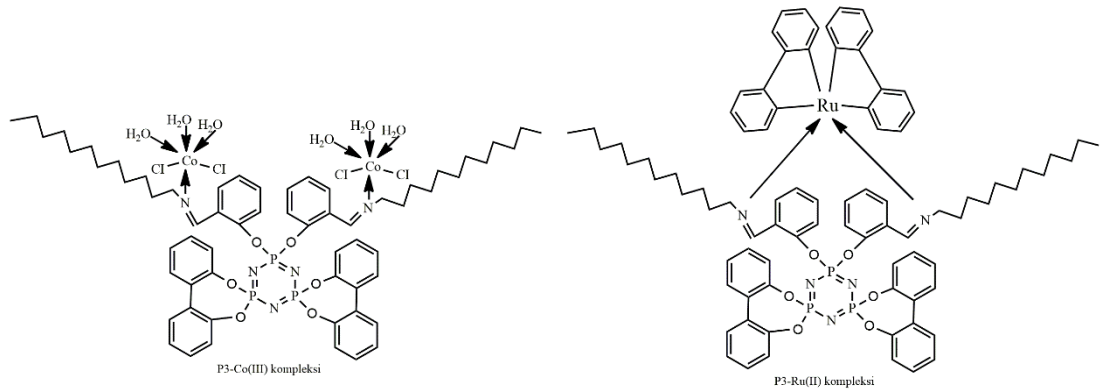
Doğan vd. yaptıkları çalışmada; dispiro-2,2'-bifenoksi-dikloro-siklotrifosfazen  $[N_3P_3Cl_2[(2,2'-bifenoksi)]$  ve monospiro-2,2'-bifenoksi-tetrakloro-siklotrifosfazen  $[N_3P_3Cl_4[(2,2'-bifenoksi)]$  bileşiklerinin 4-(florobenziliden) aminofenol ile reaksiyonu sonucunda Schiff bazı türevi olan L1 ve L2 ligandlarını elde etmişlerdir. Sentezlenen L1 ve L2 ligandları  $CuCl_2$  tuzu kompleksleme reaksiyonlarından C1 ve C2 kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlenen yeni bakır kompleksleri, optik, elektriksel, manyetik ve biyo-inorganik malzemelerin hazırlanması için potansiyel adaylar olarak değerlendirilmiştir. (Şekil 2.54) [81].





Şekil 2.54. C1 ve C2 bileşiğinin koordinasyon modu [81].

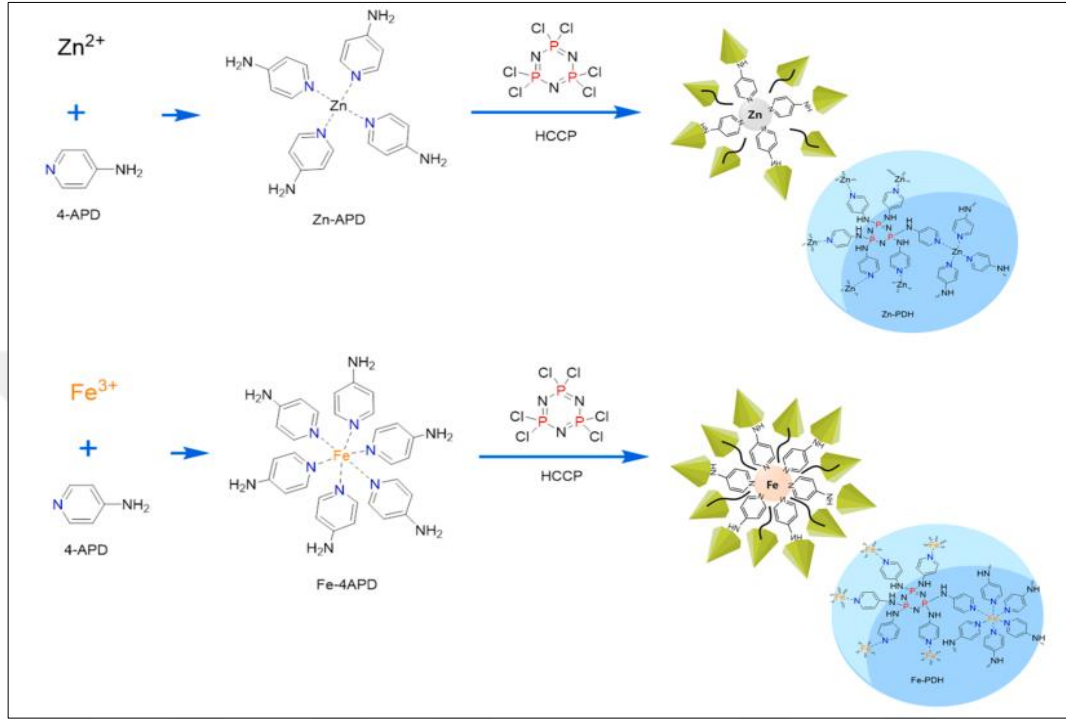
Nergiz vd. 2023 yılında yaptıkları çalışmada; bis[spiro(2'2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen bileşiğinin salisilaldehit ile reaksiyonundan tamamen süstitüe fosfazen bileşiği elde edilmiştir. Aktif iki aldehit grubu taşıyan bu bileşiğin dodesilamin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda yeni Schiff bazı ligandı olan P3 kodlu bileşik sentezlenmiştir. Daha sonra P3 ligandı ile Co(III) ve Ru(II) kompleksleri elde edilmiştir. Araştırma kapsamında elde edilen komplekslerin termal ve manyetik özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.55) [82].



Şekil 2.55. P3-Co (III) ve P3-Ru (II) komplekslerinin moleküler yapısı [82].

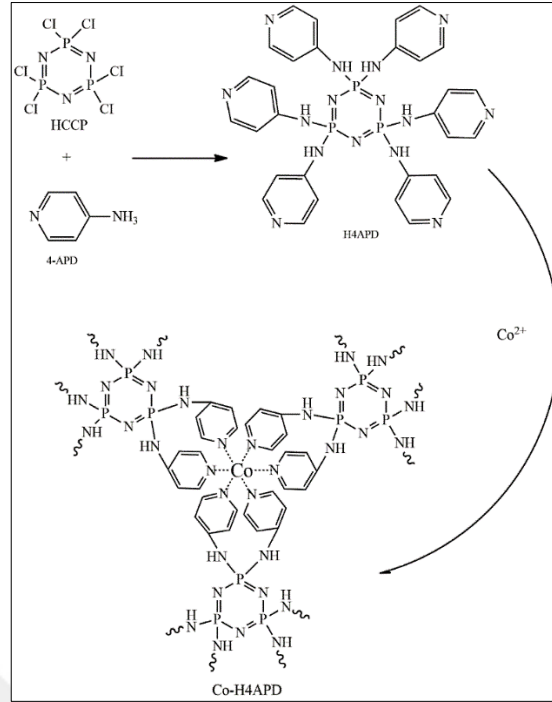
Xu vd. 2023 yılında yaptıkları çalışmada; farklı metal iyonları bulunduran ve fosfonitril-piridin ile süstitüe edilen iki organometalik koordinasyon bileşiği başarıyla hazırlamışlardır. Bu bileşiklerin alev geciktirici özellikleri, termal stabilite

ve EP termosetlerdeki etki mekanizmaları incelenmiştir. Ayrıca, Zn-PDH ve Fe-PDH arasındaki alev geciktirici özellikler ve katalitik karbonlaşma kapasitesinin karşılaştırılması da bu çalışmaya dahil edilmiştir (Şekil 2.56) [83].



Şekil 2.56. Organometalik komplekslerin hazırlanması [83].

Xu vd. 2022 yılında yaptıkları çalışmada; fosfonitril-N-heterosiklik bir ligand üzerine kurulu kobalt-metal kompleksinin, EP'nin alev geciktiriciliği ve duman baskılama üzerindeki etkisini ve mekanizmasını incelemişlerdir. Organo-kobalt koordinasyon bileşiği (Co-H4APD) hidrotermal yöntemle elde edilmiştir (Şekil 2.57) [84].

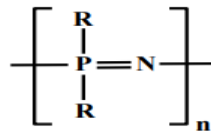


Şekil 2.57. Co-H4APD'nin sentez yolu [84].

### 2.2.3. Polimerik Fosfazenler

Polimerik fosfazenler, fosfor ve azot atomlarının sıralı bir düzen içinde yer aldığı bir polimer grubudur. Bu yapılar genellikle  $-N=P-$  bağlantılarıyla karakterize edilir ve farklı yan gruplar eklenerek fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilir.

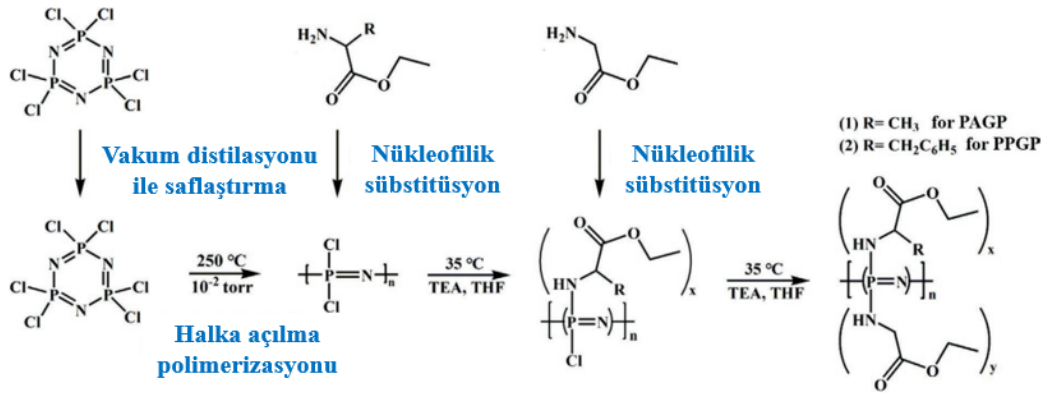
Düz zincirli fosfazen polimerleri, ardaşık çift bağlı fosfor ve azot birimlerinden meydana gelmektedir. Bu yapılar, fosfor atomuna bağlı iki süstitüent (R) içermekte olup, bu süstitüentler alifatik ve aromatik alkoller, aminler ile organometalik bileşenleri de kapsar [3].



Şekil 2.58. Düz zincirli fosfazen polimeri.

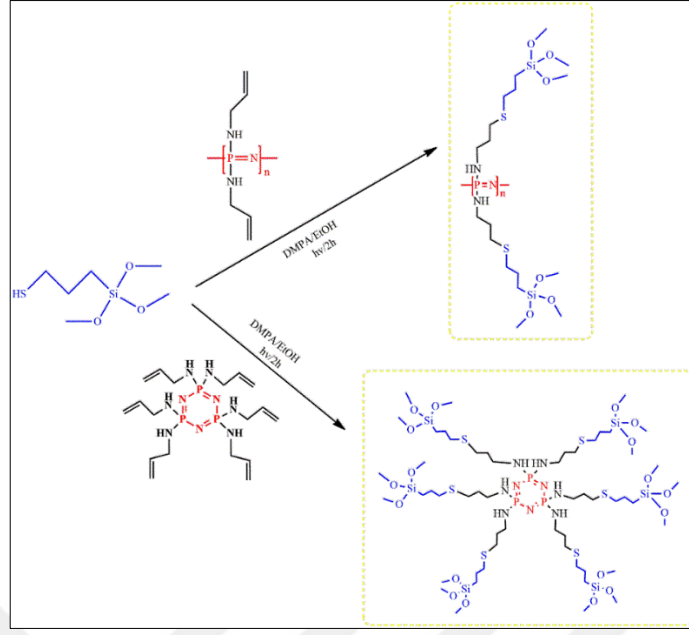
Polimerik fosfazenler çoğunlukla yüksek sıcaklık dayanımı sergiler. İnşaat malzemeleri, kaplamalar, elektronik, biyomedikal, nanoteknoloji ve alev geciktirici malzemeler olarak uygulama alanlarına sahiptirler.

Huang vd. yaptığı çalışmada; PAGP (1) ve PPGP (2), sırasıyla alanin etil ester ve fenilalanin etil ester ile lineer PDPCP'nin nükleofilik yer değiştirme tepkimesi ile sentezlenmişlerdir (Şekil 2.59). Polifosfazenin içinde bulunan fosforun, doku mühendisliği kullanarak kemik rejenerasyonunu artırdığı tahmin edilmektedir. Bu yönde, amino asit ester yan grupları içeren polifosfazen (1) ve (2) sentezlenmiş ve osteojenik değişim için kullanılması öngörülmüştür [85].



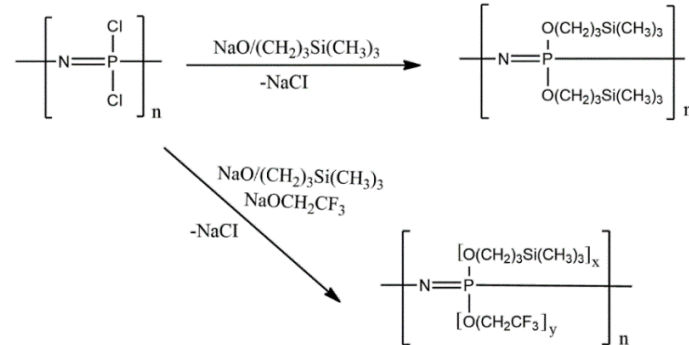
Şekil 2.59. PAGP ve PPGP polimerlerinin şematik sentezi ve kimyasal yapıları [85].

Poscher vd. yaptıkları çalışmada; yeni halojensiz organosilis-fosfazen esaslı hibrit nanopartiküller, (3-merkaptopropil)-trimetoksilanın, polimerik fosfazen türevi ve halkalı fosfazen türevi ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir (doğrusal trimetoksisilan türevi L-SiPPz ve halkalı trimetoksisilan türevi C-SiPPz). Sentezlenen bileşiklerin nanoplatformlar, biyomedikal uygulamalar ya da alev geciktiriciler gibi fosfor içeren malzemelerin faydalı olduğu farklı teknoloji alanlarında özel malzemelerin hazırlanması için kullanılabileceği öngörülmüştür (Şekil 2.60) [86].



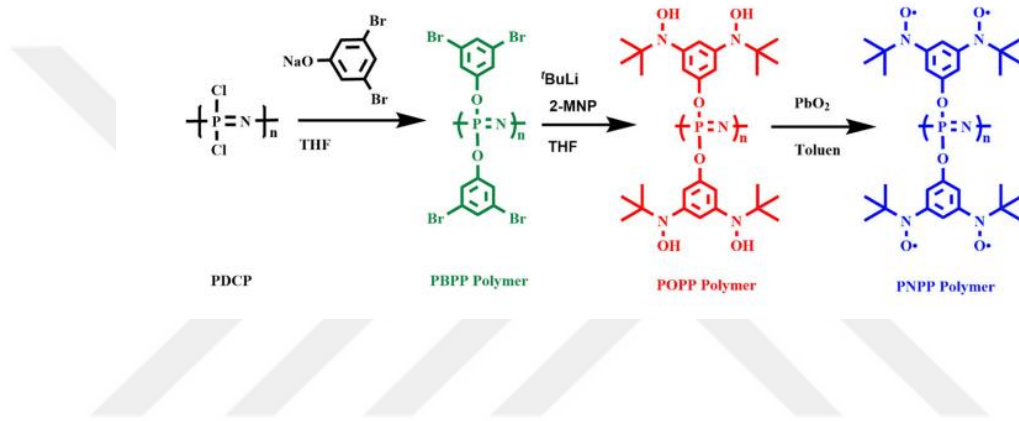
Şekil 2.60. Silan türevi fosfazen bileşiklerinin sentezi [Doğrusal (L-SiPPZ ve halkalı (C-SiPPZ)] [86].

Tong vd. yan grupları  $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ve  $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$  olan polifosfazenler sentezleyip incelemişlerdir. İlk olarak sodyum trifloroetoksit ile tepkimeye sokulup daha sonra kalan Cl atomlarının sodyum 3-(trimetilsilil)-1-propanoksit ile değiştirilmesiyle karışık süstitüentli polimerler sentezlenmiştir (Şekil 2.61). Elde edilen polimerlerin yüzey ve morfolojik özellikler, biyomalzemeler, yumuşak kontakt baskı veya diğer elastomerik uygulamalar için uygun olduğu öngörülmüştür [87].



Şekil 2.61. Karışık süstitüentli polimerlerin sentez yolu [87].

Yeşilot vd. yaptıkları çalışmada; poli(diklorofosfazen) (PDCP) ile 3,5-dibromofenolün sodyum tuzunun nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile süstitüe PBPP polimeri sentezlenmiştir. PBPP'nin 2-metil-2-nitrosopropan (2-MNP) ve daha sonra oksitleyici bir ajan olan kurşun oksitin reaksiyonu ile tekrar eden birim başına dört elektron katılımıyla kararlı nitroksit aromatik radikal grupları taşıyan yeni bir polifosfazen (PNPP) elde edilmiştir. PNPP'nin, şarj edilebilir lityum iyon pillerin üretiminde katot aktif malzeme olarak kullanılmasının uygun olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.62) [88].



Şekil 2.62. Katot aktif malzemelerinin (PNPP) sentez yolu [88].

### 2.2.3.1. Dendrimerik Fosfazen Bileşikleri

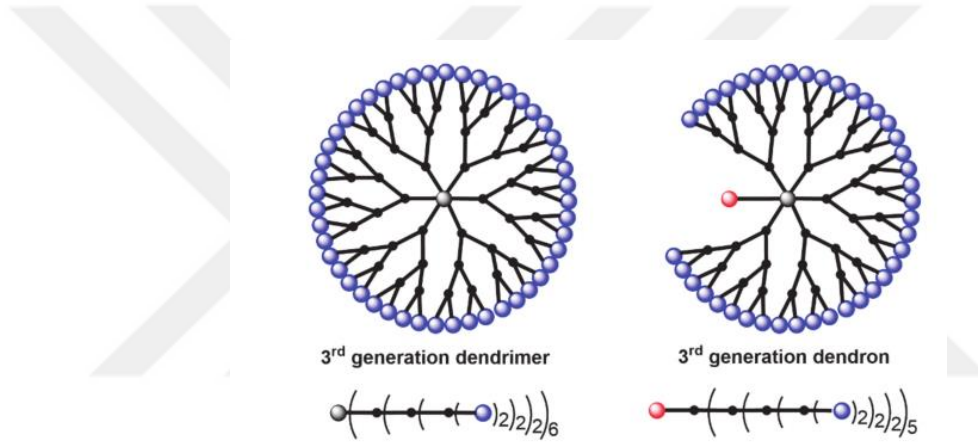
Dendrimerik fosfazenler, dallanan yapılarında veya çekirdeğinde fosfazen grupları bulunduran bileşiklerdir. Nükleofilik süstitüsyon tepkimelerine kolay girmeleri ve kararlı yapıya sahip olmaları sebebiyle çekirdek olarak çoğunlukla halkalı fosfazenler kullanılır.

Dendrimerler iyi çözünebilirliğe sahip sentetik polimer sınıfıdır. Genellikle bir merkezi çekirdek, tekrarlanan birimler ve terminal gruplar olmak üzere üç bölümden oluşurlar. Eşsiz yapıları nedeniyle dendrimerlerin biyomedikal alanda gen taşıma, kanser tanısı, biyosensörler ve doku mühendisliği gibi uygulamaları bulunmaktadır [89].

Halkalı fosfazenler bünyesinde halka dışı fosfor-halojen bağı buldurmalarından dolayı dendrimerik polimerlerin sentezi için ilgi çekici yapılardan biridir [90].

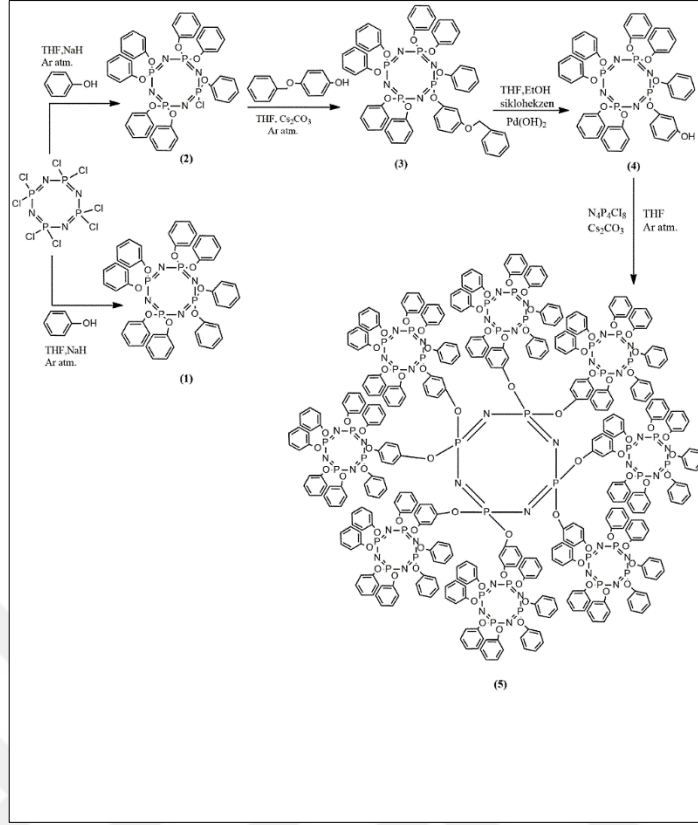
Dendrimerik fosfazenerin sentezi genellikle iki aşamadan oluşur:

1. Aminoliz Reaksiyonu: Trimer uzun zincirli alifatik diaminlerle reaksiyona girmesi sonucu her fosfazen birimi, diamin grupları ile bağlanarak başlangıç moleküllerini oluşturur. Bu aşama, dendrimerin çekirdek yapısının oluşturulmasını sağlar.
2. Grafting Reaksiyonu: Sonraki adımda, bu amino uçlara yeni fosfazen birimleri veya başka fonksiyonel gruplar eklenir. Bu adımda,  $N_3P_3Cl_5$  gibi yeni fosfazen birimleri, amino uçlara bağlanır ve dendrimerin büyümesini sağlar. Bu işlemler adım adım tekrarlanır ve her adımda dendrimerin katmanları büyür.



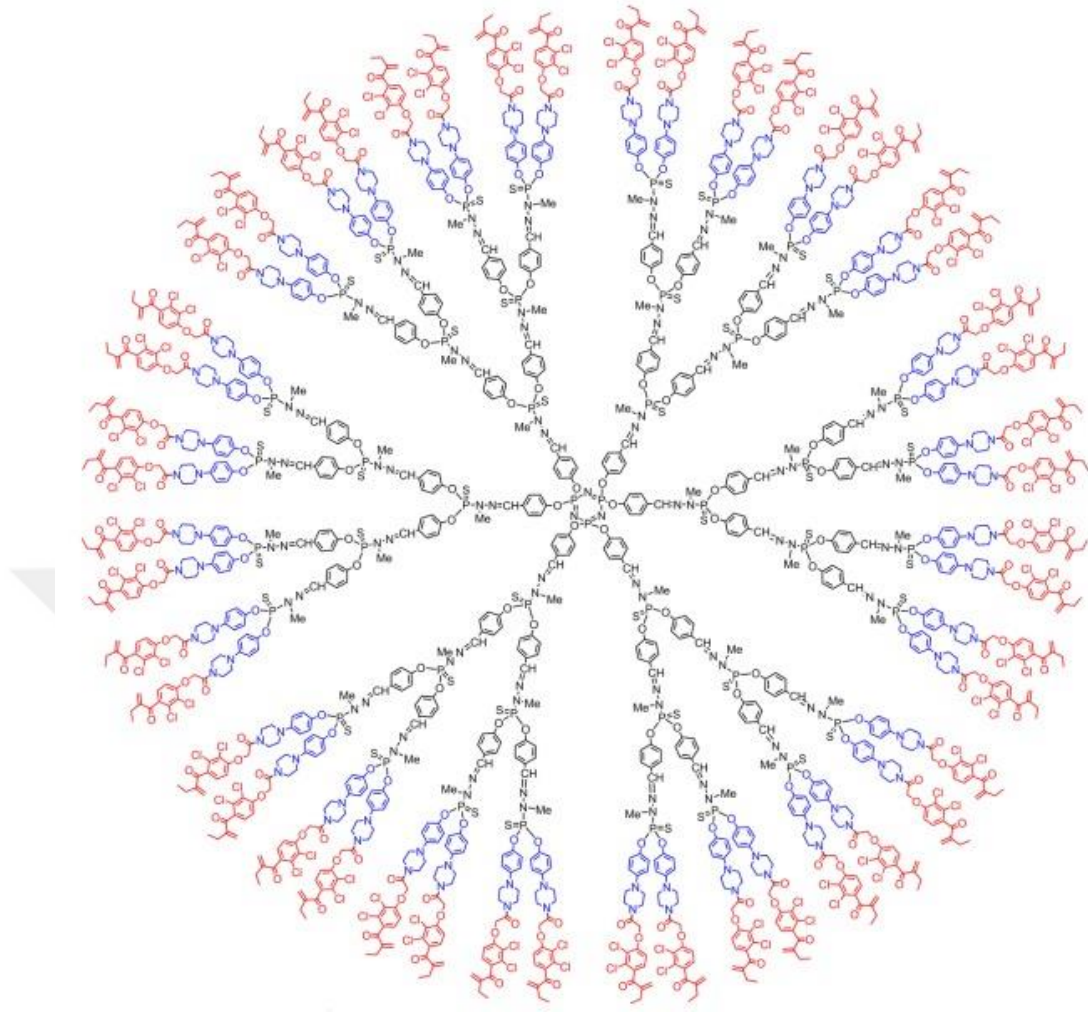
Şekil 2.63. Dendrimer ve dendron yapısının şematik gösterimi [91].

Okutan vd. yaptıkları çalışmada; bileşik 5'i, bileşik 4 ile  $N_4P_4Cl_8$ 'in nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin hibrit malzemeler, fosfazen bileşiklerinin biyoyumluluğu ve biyolojik bozulabilirliği göz önünde bulundurulduğunda, daha ileri biyolojik uygulamalarda ve CNT-dendrimer kompozitleri hazırlamak için kullanılabileceği önerilmiştir (Şekil 2.64) [92].



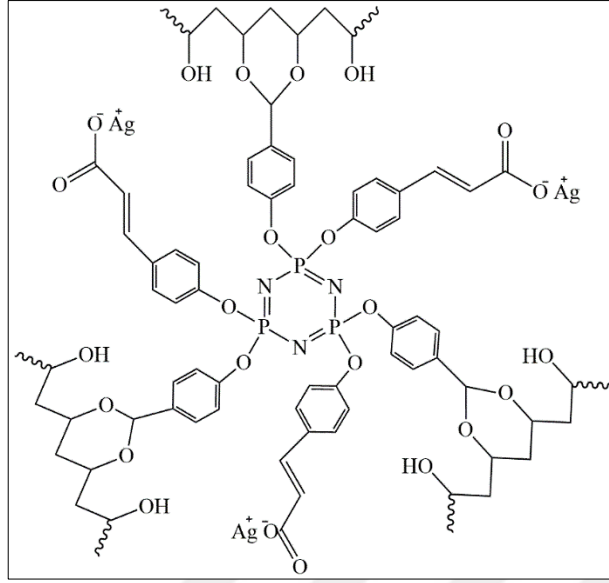
Şekil 2.64. Bileşik 1-5'in sentezi [92].

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. Sonuç olarak, sentezlenen bileşik 17' nin (G-3) katı tümör KB hücre hattına karşı güçlü antiproliferatif aktivite gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 2.65) [93].



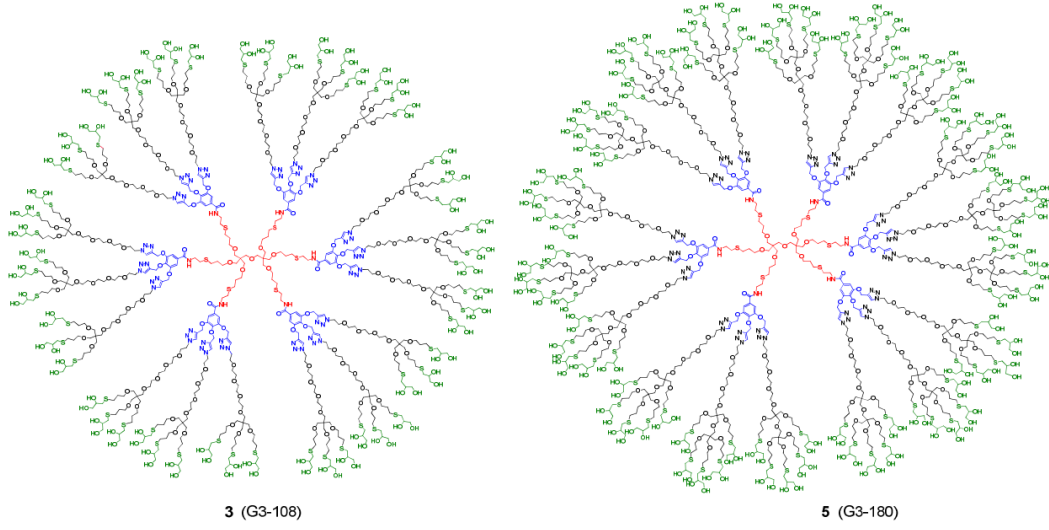
Şekil 2.65. Bileşik 17'nin sentezi [93].

Yudaev vd. 2023 yılında yaptıkları çalışmada; solventlerin karışabilirliğinden dolayı bileşenlerin hacimde homojen şekilde dağılmasını sağlayan kararlı bir emülsiyon elde etmişlerdir. Sonrasında jel,  $\text{AgNO}_3$  ile reaksiyona girerek gümüş polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Pannon tavşanları ( $n = 12$ ) ile yapılan in-vivo çalışmada, aerogelin dikkat çekici yara iyileşme yetenekleri gözlemlenmiştir. (Şekil 2.66) [94].



Şekil 2.66. Gümüş içeren jelin yapısı [94].

Sharma vd. yaptıkları çalışmada; ilk olarak siklotrifosfazen 4-aminofenol ile fonksiyonelleştirmiş, ardından beş p-alkoksifenol grubu ile devam etmişlerdir. Kloroasetil klorür ve Hunig'in bazı ile yapılan N-kloroasetilasyon, çekirdeğin süstitüenti olarak bir klorür fonksiyonu sağlamış ve sonrasında bu grup daha sonra  $\text{NaN}_3$  kullanılarak bir azid grubuyla yer değiştirmiştir. Elde edilen dendrimer, sonunda 1-tiogliseroil ile reaksiyona giren 90 allil terminal grubuna sahip olup, 180 alkol grubu ile fonksiyonelleştirilmiş bir dentritik yapı elde edilmiştir. Sentezlenen dendrimerlerin biyolojik araştırmalar için kullanılabileceği önerilmiştir (Şekil 2.67) [95].



Şekil 2.67. Soğan kabuğu katmanlı dendrimerlerin yapısı [95].

## BÖLÜM 3

### MATERYAL VE METOT

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Tez Kapsamında Kullanılan Kimyasallar

Tez içeriğinde başlangıç maddesi olarak trimer (heksaklorosiklotrifosfazen), (Sigma-Aldrich, CAS No: 940-71-6) n-hekzan ile kristallendirilerek kullanılmıştır. Sentez aşamasında kullanılan etanolamin (Sigma-Aldrich CAS No: 141-34-5), 3-amino-1-propanol (Sigma-Aldrich CAS No: 156-87-6), N-etil-1,3-diaminopropan (Sigma-Aldrich CAS No: 10563-23-2), N-metil-1,3-diaminopropan (Sigma-Aldrich CAS No: 6291-84-5), ferrosenkarboksaldehit (Sigma-Aldrich CAS No: 12093-10-6) bileşikleri için saflaştırma işlemi uygulanmamıştır.

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırma aşamasında (kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme) kullanılan etanol, kloroform, toluen, THF, petrol eteri, n-hekzan ve asetonitril gibi çözücüler (Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir) için saflaştırma tekniği uygulanmamıştır.

Kolon kromatografisinden elde edilen ürünlerin saf oluşu ve reaksiyonların ilerleyişi TLC (ince tabaka kromatografisi, Merk DC Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) ile yürütülmüştür. Ürünlerin saf olarak elde edilmesi için kolon kromatografisi tekniğinden yararlanılmış ve sabit faz olarak silika jel (Merck, Kieselgel 60; 230-00 mesh ASTM) kullanılmıştır.

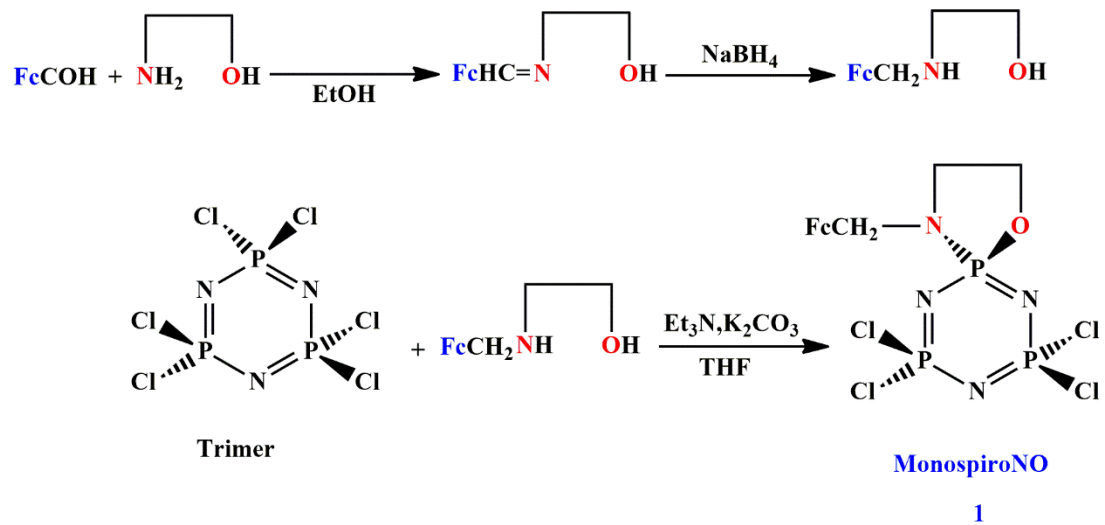
### 3.1.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{31}\text{P}$ -) 600 MHz Bruker DPX FT-NMR spektrometresi ile, elementel analiz değerleri LECO CHNS-932 cihazı ile sonuçlandırılmıştır. Bileşiklerin FTIR spektrumları, Karabük Üniversitesinde Thermo Scientific-Nicolet iS5 (ATR) spektrometresi ile 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedilmiştir. Bileşiklerin katı hal yapıları soğuk havada, Gebze Teknik Üniversitesi X-Işınları Kristalografi Laboratuvarında, Bruker Smart Apex II Quazar X-ışını Tek Kristal Kırınım Cihazı ile sonuçlandırılmıştır.

## 3.2. METOT

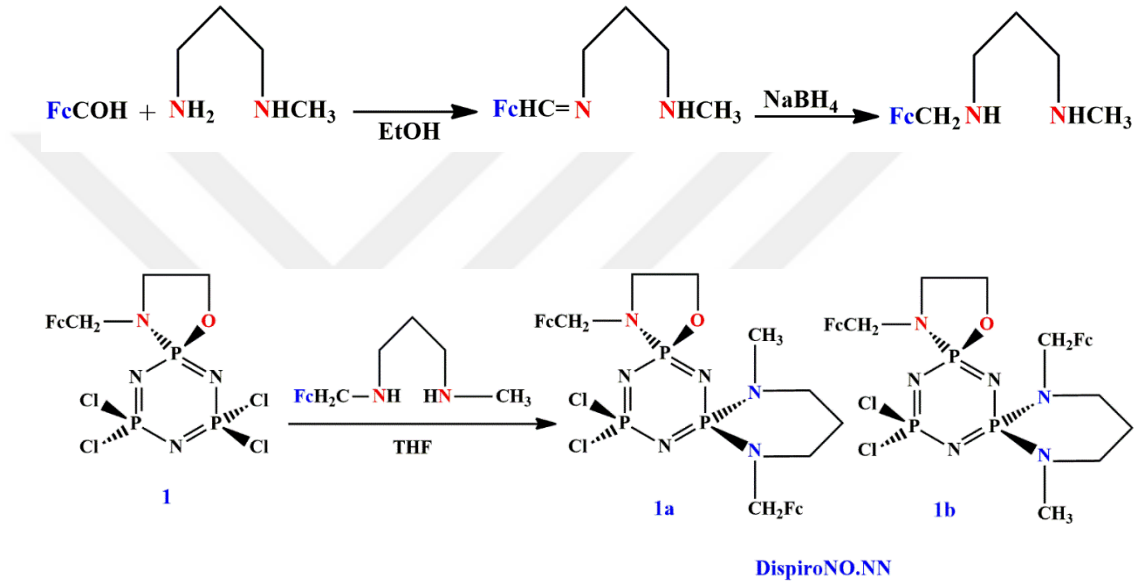
### 3.2.1. Bileşik 1, 1a ve 1b'nin Sentezi

Bileşik 1'in sentezi için, ferrosen karboksaldehit ( $\text{FcCOH}$ ) ve alifatik amin türevi etanolaminin reaksiyonu ile Schiff bazı elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazının karbon azot çift bağı ( $-\text{C}=\text{N}-$ ),  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek iki dişli süstitüent olan ferrosenilamin elde edilmiştir [33]. Ferrosenilamin ve trimerin, tuz tutucu TEA ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında, 1:1 stokiyometrik oranda THF altındaki reaksiyonu ile bileşik 1 sentezlenmiştir (Şekil 3.1) [96].



Şekil 3.1. MonospiroNO (1) bileşiğinin sentezi

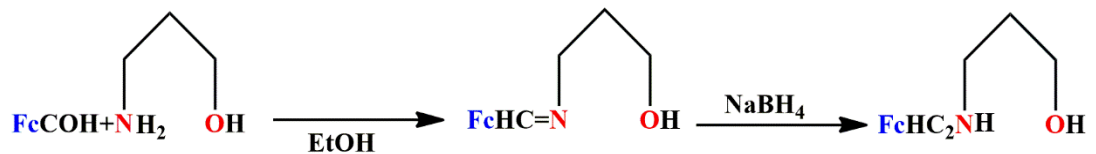
N-metil-1,3-diaminopropan ile ferrosenkarboksaldehit arasındaki reaksiyon ile Schiff bazı elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazı  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek iki dişli süstitüent ferrosenildiamin sentezlenmiştir [97]. Bileşik 1'in ferrosenildiamin ile stokiometrik olarak 1:1 oranında THF'de reaksiyonu ile bileşik 1a ve 1b (36 saat) elde edilmiştir (Şekil 3.2). Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiştir. Reaksiyon karışımları sırasıyla 17:1 toluen/THF ve 15:1 toluen/THF hareketli fazları ile, silika dolgu kolon kullanılarak saflaştırılmıştır.

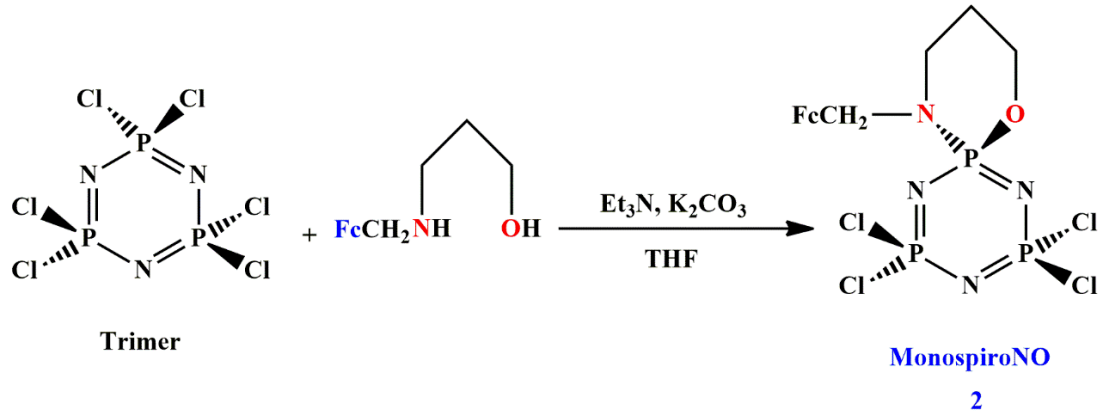


Şekil 3.2. DispiroNO.NN (1a,1b) bileşiklerinin sentezi.

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

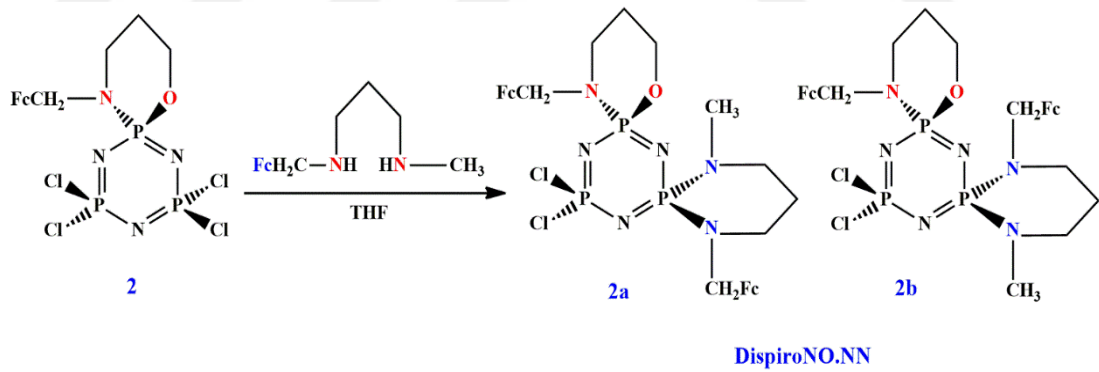
Ferrosenkarboksaldehit ve 3-amino-1-propanol'un reaksiyonu ile Schiff bazı elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazı  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek iki dişli süstitüent ferrosenilamin sentezlenmiştir [98]. Trimer ile ferrosenilaminin 1:1 stokiometrik oranında tuz tutucu TEA ve  $\text{K}_2\text{CO}_3$  varlığında, THF'de reaksiyonu sonucunda bileşik 2 elde edilmiştir (Şekil 3.3) [96].





Şekil 3.3. MonospiroNO (2) bileşiğinin sentezi.

Bileşik 2'nin prosedüre uygun olarak sentezlenmiş ferrosenildiamin ile 1:1 stokiometrik oranda THF'de reaksiyonu ile bileşik 2a ve 2b (36 saat) sentezlenmiştir (Şekil 3.4). Reaksiyonun ilerleyişi TLC yardımıyla takip edilmiştir. Reaksiyon karışımları sırasıyla 20:1 toluen/THF ve 18:1 toluen/THF hareketli fazları ile, silika dolgululu kolon kullanılarak saflaştırılmıştır.

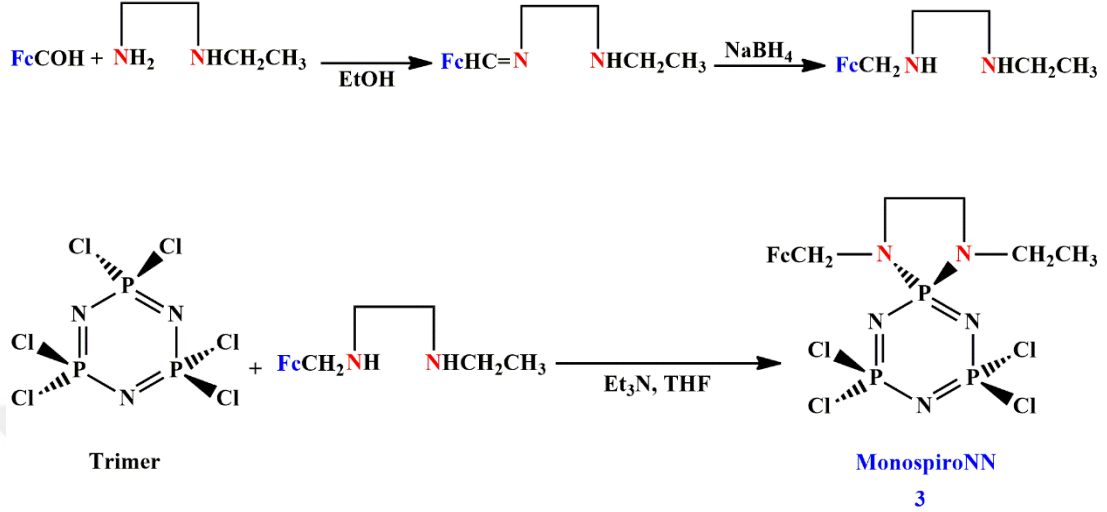


Şekil 3.4. DispiroNO.NN (2a,2b) bileşiklerinin sentezi.

### 3.2.3. Bileşik 3, 3a ve 3b'nin Sentezi

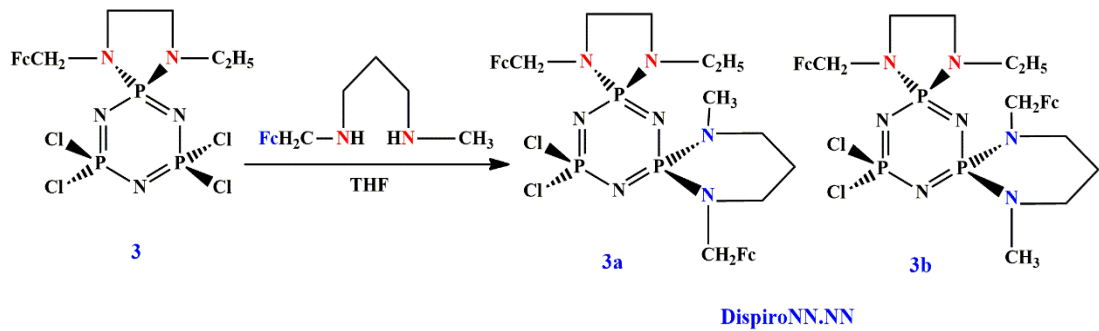
Ferrosenkarboksaldehit ile N-etil-1,2-diaminoetan ile reaksiyonu ile Schiff bazı elde edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazı  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek iki dişli sübstitüent sentezlenmiştir [71]. İki dişli sübstitüent ile trimerin tuz tutucu TEA varlığında, 1:1

stokiyometrik oranda THF altındaki reaksiyonu ile bileşik 3 elde edilmiştir (Şekil 3.5) [96].



Şekil 3.5. MonospiroNN (3) bileşiğinin sentezi.

Bileşik 3 ile prosedüre uygun olarak sentezlenmiş ferrosenildiaminin stokiyometrik olarak 1:1 oranında THF’de reaksiyonu ile bileşik 3a ve 3b (36 saat) sentezlenmiştir (Şekil 3.6). Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiştir. Reaksiyon karışımları sırasıyla 20:1 toluen/THF ve 18:1 toluen/THF hareketli fazları ile, silika dolgulı kolon kullanılarak saflaştırılmıştır.



Şekil 3.6. DispiroNN.NN (3a,3b) bileşiklerinin sentezi.

## BÖLÜM 4

### DENEYSEL BÖLÜM

Literatüre uygun olarak sentezlenen monospiro ve dispiro ürünlerin (1,2, ve 3), iki dişli süstitüent N-metil-1,3-diaminopropan ile 1:1 stokiyometrik oranda reaksiyonundan dispiro 1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b bileşikleri elde edilmiştir.

#### 4.1. BİLEŞİK 1'İN SENTEZİ

Tek boyunlu 250 mL'lik balonda, ferrosen (1 g, 4.67 mmol) ve etanolaminin (0.35 g, 5.7 mmol) 100 mL etanolde çözeltisi hazırlanmıştır. Reaksiyon karışımı yarım saat karıştırıldıktan sonra 24 saat ısıtılmıştır ve soğuduktan hemen sonra  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Karışım ayırma hunisi ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonra behere alınan karışım üzerine kızgın  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eklenerek 2 saat karıştıktan sonra süzülerek evapore edilmiştir. Trimerin (1.06 g, 3 mmol) 50 mL THF'de çözeltisi hazırlanmıştır. Balona kızgın  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Et}_3\text{N}$  tuz tutucu olarak ilave edilmiştir. Ferrosenilaminin (0.79 g, 3 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına damlatılarak eklenmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında yarım saat karıştıktan sonra 24 saat ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş ve oluşan ürün toluen silika dolgulu kolon (50 cm) ile saflaştırılmıştır ve bileşik 1 (0.71 g, 1.32 mmol) elde edilmiştir.

##### 4.1.1. Bileşik 1a,1b'nin Sentezi

250 mL'lik balonda, bileşik 1'in (0.71 g, 1.32 mmol) 50 mL THF'de tuz tutucu  $\text{Et}_3\text{N}$  varlığında çözeltisi hazırlanmıştır. Ferrosenildiaminin (0.5 g, 1.7 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına damlatılmıştır. Reaksiyon karışımı 36 saat ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiştir. Elde edilen ürünler 1a ve 1b sırasıyla 17:1 toluen/THF ve 15:1 toluen/THF

dolgulu kolon ile saflaştırılmıştır. Saf olarak elde edilen 1a, asetonitril/THF karışımı ile kristallendirilmiştir. Bileşik 1a'nın verimi %48 (0.48 g, 0.64 mmol); e.n.: 155-159°C, bileşik 1b'nin verimi %17 (0.17 g, 0.23 mmol); e.n.: 125-129 °C olarak bulunmuştur.

## 4.2. BİLEŞİK 2'NİN SENTEZİ

Tek boyunlu 250 mL'lik balonda, ferrosen (1 g, 4.67 mmol) ve 3-amino-1-propanolun (0.4 g, 5.3 mmol) 100 mL etanolde çözeltisi hazırlanarak yarım saat karıştırılmış ve 24 saat boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyon karışımı  $\text{NaBH}_4$  ile indirgenerek 24 saat ısıtılmıştır. Trimerin (1.14 g, 3.3 mmol) 50 mL THF'de çözeltisi hazırlanarak balona tuz tutucu olarak kızgın  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{Et}_3\text{N}$  ilave edilmiştir. Ferrosenilaminin (0.9 g, 3.3 mmol) 50 mL THF'de çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak eklenmiştir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında yarım saat karıştırılmış ve daha sonra 24 saat ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş ve elde edilen ürün toluen dolgulu kolon (50 cm) kullanılarak saflaştırılmıştır ve bileşik 2 (0.95 g, 1.73 mmol) elde edilmiştir.

### 4.2.1. Bileşik 2a,2b'nin Sentezi

250 mL'lik balonda, bileşik 2'nin (0.95 g, 1.73 mmol) 50 mL THF'de  $\text{Et}_3\text{N}$  varlığında çözeltisi hazırlanmıştır. Ferrosenildiaminin (0.7 g, 2.4 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 36 saat ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiş ve elde edilen ürünler 2a ve 2b sırasıyla 20:1 toluen/THF ve 18:1 toluen/THF dolgulu kolon ile saflaştırılmıştır. Saf olarak elde edilen 2a, asetonitril/THF karışımı ile kristallendirilmiştir. Bileşik 2a'nın verimi %48 (0.6 g, 0.8 mmol); e.n.: 148-150°C, bileşik 2b'nin verimi %14 (0.18 g, 0.24 mmol); e.n.: 139-144 °C olarak bulunmuştur.

## 4.3. BİLEŞİK 3'ÜN SENTEZİ

Tek boyunlu 250 mL'lik balonda ferrosenin (1g, 4.67 mmol) ve N-etil-1,2-diaminoetanın (0.4 g, 4.5 mmol) 100 mL etanolde çözeltisi hazırlanmıştır. Reaksiyon

karışımı yarım saat karıştıktan sonra 24 saat boyunca ısıtılmıştır. Reaksiyon karışımı soğuduktan hemen sonra NaBH<sub>4</sub> ile indirgenerek 24 saat boyunca manyetik ısıtıcıda karıştırılmıştır. 250 mL'lik balonda trimerin (1.3 g, 3.7 mmol) 50 mL THF'de çözeltisi hazırlanmıştır. Balona tuz tutucu olarak Et<sub>3</sub>N ilave edilmiştir. İki dişli sübstitüent ferrosenildiaminin (1.12 g, 3.7 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına damlatılarak eklenmiştir. Reaksiyon karışımı manyetik ısıtıcıda oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra 24 saat ısıtılmıştır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilmiştir. Oluşan ürün toluen silika dolgulu kolon (50 cm) ile saflaştırılmıştır ve bileşik 3 (1.34 g, 2.3 mmol) sentezlenmiştir.

#### **4.3.1. Bileşik 3a,3b'nin Sentezi**

250 mL'lik tek boyunlu balonda, bileşik 3'ün (1.34 g, 3.7 mmol) 50 mL THF'de tuz tutucu Et<sub>3</sub>N varlığında çözeltisi hazırlanmıştır. Ferrosenildiaminin (0.67 g, 2.3 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 36 saat ısıtılmıştır ve reaksiyonun ilerleyişi TLC kullanılarak takip edilmiştir. Sentezlenen ürünler 3a ve 3b sırasıyla 20:1 toluen/THF ve 18:1 toluen/THF dolgulu kolon yardımıyla saflaştırılmıştır. Saf olarak elde edilen 3a, asetonitril/THF karışımı ile kristallendirilmiştir. Bileşik 3a'nın verimi %51 (0.92 g, 1.17 mmol); e.n.: 120-122°C, bileşik 3b'nin verimi %11 (0.20 g, 0.25 mmol) e.n.: 57-62 °C olarak kaydedilmiştir.

## BÖLÜM 5

### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 5.1. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) ELEMENT ANALİZ SONUÇLARI

Tez kapsamında sentezlenen dispiro fosfazen türevlerinin element analizi sonuçları Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bileşiklerin element analizi sonuçları teorik veriler ile uyumlu olup öngörülen yapıları doğrulamaktadır.

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

Bileşik	Mol Kütle	Kapalı Formül	Hesaplanan (Bulunan) (%)		
			C	H	N
1a	747.13	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	45.01 (44.87)	4.72 (4.39)	11.25 (10.97)
1b	747.13	C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	45.01 (45.54)	4.72 (4.67)	11.25 (10.92)
2a	761.15	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	45.76 (45.86)	4.90 (4.57)	11.04 (10.90)
2b	761.15	C <sub>29</sub> H <sub>37</sub> N <sub>6</sub> P <sub>3</sub> OCl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	45.76 (45.63)	4.90 (4.51)	11.04 (10.86)
3a	788.23	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	46.54 (46.41)	5.21 (5.02)	12.66 (12.50)
3b	788.13	C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> N <sub>7</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub>	46.54 (46.43)	5.21 (4.83)	12.66 (12.34)

#### 5.2. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN ( 1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) FT- IR SPEKTRUMLARI

1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b bileşiklerinin IR spektrumları incelendiğinde (EK1) alifatik C-H pikleri, 2847-2976 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenmiştir. Alifatik C-H pikleri beklenildiği gibi zayıf şiddette pikler olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 5.2. 1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b bileşikleri için IR spektrumlarına ait veriler.

Bileşik	VC-H(alifatik)	VP-O	VP=N	VP-Cl	VC-N
<b>1a</b>	2931; 2847	932	1218; 1179	531; 582	1018
<b>1b</b>	2962; 2849	915	1217; 1170	531; 586	1021
<b>2a</b>	2958; 2850	919	1224; 1172	544; 682	1045
<b>2b</b>	2954; 2852	922	1231; 1173	540; 590	1018
<b>3a</b>	2976; 2855	-	1224; 1178	523; 559	1048
<b>3b</b>	2926; 2851	-	1212; 1163	522; 583	1047

Süstitüentlerin fosfazen halkasına bağlandığını gösteren P-O-C bağlarına ait gerilme titreşimleri 1a, 1b, 2a ve 2b bileşikleri için 922-932  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında gözlenmiştir. Fosfazen halkasına ait P=N pikleri 1163-1231  $\text{cm}^{-1}$  aralığında, P-Cl pikleri ise 522-682  $\text{cm}^{-1}$  aralığında tespit edilmiştir. Fosfazen halkasına bağlı süstitüentlere ait C-N pikleri ise 1018-1048  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmiştir. Yapılan farklı çalışmalarda sentezlenen bileşiklerin P-O-C piki 958  $\text{cm}^{-1}$  [99], P=N pikleri 1131  $\text{cm}^{-1}$ [70], P-Cl pikleri 515  $\text{cm}^{-1}$  [100] de gözlenmiştir.

### 5.3. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a,3b) KÜTLE SPEKTRUMLARI

Sentezlenen orijinal bilşiklerin kütle spektrumları (MS) EK 2’de, değerlendirilen spektrumlara ait veriler çizelge 5.3’de listelenmiştir.

Çizelge 5.3. Bileşiklerin kütle spektrum verileri.

Bileşik	Kütle Hesaplanan/ bulunan	Bağlı Bolluk (%)	İyon
<b>1a</b>	747.02392/ 747.02544	92	[MH] <sup>+</sup>
<b>1b</b>	747.02392/ 747.02571	90	[MH] <sup>+</sup>
<b>2a</b>	761.03957/ 761.04628	94	[MH] <sup>+</sup>
<b>2b</b>	761.03957/ 761.04244	93	[MH] <sup>+</sup>
<b>3a</b>	774.07121/ 774.07571	94	[MH] <sup>+</sup>
<b>3b</b>	774.07121/ 774.08260	94	[MH] <sup>+</sup>

1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b bileşiklerin Q-TOF tekniği ile alınmış kütle spektrumları incelendiğinde, moleküler iyon piklerinin,  $[MH]^+$ , bileşiklerin mol kütleleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca spektrumlar incelendiğinde izotoplara ait pikler de gözlenmiştir.

#### 5.4. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) $^{31}P$ -NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI

Sentezlenen orijinal dispiro bileşiklerin  $^{31}P$ -NMR spektrumları EK 3’de, trimerik halkaya ait fosfor atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, eşleşme sabitleri ve spin sistemleri çizelge 5.4’de verilmiştir.  $^{31}P$ -NMR spektrumları protonla eşleşmemiş  $^{31}P$ -NMR (çözücü:  $CDCl_3$ ) spektrumlarıdır.

Dispiroferrosenil fosfazen türevlerinin trans- ve cis- izomerlerinin tamamında fosforların kimyasal çevrelerinin farklı olmasından dolayı halkaya ait her fosfor atomu için ikilinin ikilisi (ii) pik gözlenmiştir. 1a, 1b ve 3b’nin spin sistemi ABX; 2a, 2b ve 3a’nın spin sistemi ise AMX olarak tespit edilmiştir.

Dispiroferrosenilfosfazen bileşiklerinin eşleşme sabitleri,  $^2J_{PP}=58,3-43,7$  Hz arasındadır. Trans- ve cis- izomerlerin kimyasal kayma değerleri beklenildiği gibi birbirinden farklıdır.

Çizelge 5.4. Bileşiklerin  $^{31}p$ -nmr spektrum verileri (ii:ikilinin ikilisi)

Bileşik	Spin sistemi	$PCl_2$	P(N/N)	P(N/O)	P(N/N) (beşli halka)	$^2J_{PP}$
1a	ABX	27,88(ii)	19,63(ii)	26,89(ii)	-	58.3; 54.5; 52.3
1b	ABX	28,42(ii)	19,80(ii)	26,28(ii)	-	58.3; 52.3; 49.8
2a	AMX	26,00(ii)	19,70(ii)	15,61(ii)	-	52.3; 51.0; 49.8
2b	AMX	26,54(ii)	19,87(ii)	15,05(ii)	-	51.0; 48.6; 46.2
3a	AMX	27,53(ii)	19,33(ii)	-	21,55(ii)	53.5; 49.8; 48.6
3b	ABX	27,90(ii)	19,72(ii)	-	20,96(ii)	52,2; 52,2; 43,7

## 5.5. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) <sup>13</sup>C-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI

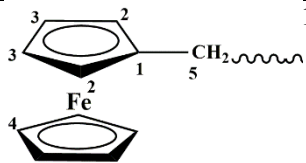
Sentezlenen yeni bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR spektrumları bölüm EK 4’de, <sup>13</sup>C-NMR (çözücü CDCl<sub>3</sub>) spektrumlarının değerlendirilmesi ile elde edilen veriler çizelge 5.5.’te verilmiştir. <sup>13</sup>C NMR spektrumları proton ile eşleşmemiş spektrumlardır ve bu nedenle fosfor ile etkileşime girmeyen karbonlar yarılmamış ve tek pik gözlenmiştir.

Sentezlenen bütün bileşiklerde C1 karbonu üç bağ öteden eşleşmeler nedeniyle ikili pik olarak gözlenmiştir. C1 karbonlarının kimyasal kayma değerleri 82.30- 84.13 ppm aralığındadır. Her iki ferrosen halkalarına ait C2 (70.2-68.11 ppm) ve C3 (68.45-67.11 ppm) karbon atomları iki farklı pik olarak gözlemlenmiştir. Ferrosen halkalarına ait C4 (68.67-67.59 ppm) karbonlarının ise farklı olmadığı ve tek pik olarak gözlemlendiği tespit edilmiştir. Bileşik 1a, 1b, 2a ve 3a ya ait C5 karbonlarının bir kısmı iki bağ öteden eşleşmeler nedeniyle ikili pik (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub>= 3.0-4,5 Hz) olarak gözlenmiştir.

Bileşik 1a, 1b, 2a ve 2b’nin O-CH<sub>2</sub> grubuna ait karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri 67.18-63,25 ppm aralığındadır. Bileşik 3a ve 3b’ nin spiro halkasına bağlı etil grubuna ait karbon atomlarının (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> ve N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) kimyasal kayma değerleri sırasıyla 13.82-13.64 ppm (<sup>3</sup>J<sub>PC</sub>= 6,0 Hz) ve 39.35 -39.36 ppm (<sup>2</sup>J<sub>PC</sub>= 4,5 Hz) aralığında gözlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerde ikinci spiro halkaya ait CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub>, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, N-CH<sub>2</sub> karbonlarının kimyasal kayma değerleri sırasıyla (36.79-34.04 ppm), (50.53-49.25 ppm), (26.16-23.99 ppm) ve (45.81-43.63 ppm) aralığında gözlenmiştir.

Çizelge 5.5. 1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b bileşiklerinin <sup>13</sup>C-nmr spektrumlarından elde edilen [kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (hz)].

	1a	1b	2a	2b	3a	3b
						
<b>C1</b>	83,45 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 9,1 82,99 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7,6	82,76 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 9,1 82,30 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7,6	83,43 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 12,1 82,76 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10,6	84,13 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10,6 83,42 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 12,1	83,70 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 12,1 83,42 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7,6	84,38 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 10,6 83,93 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 7,6
<b>C2</b>	69,97 69,72 69,69 69,41	68,72 68,66 68,36 68,11	70,29 70,25 69,95 69,85	69,82 69,75 69,68 69,55	69,95 69,92 69,90 69,40	69,92 69,72 69,59 69,11
<b>C3</b>	68,45 68,19 68,01 67,95	66,86 67,11 67,43 67,36	68,38 68,11 67,99	68,31 68,21 67,99 67,92	68,26 68,09 67,83	68,24 68,01 67,85 67,70
<b>C4</b>	68,64 68,53	67,62 67,59	68,60 68,53	68,66 68,65	68,48 68,45	68,67 68,54
<b>C5</b>	46,20 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 4,5 45,26	44,89 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 4,5 45,17	47,35 46,14 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 3,0	47,11 46,19	46,30 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 3,0 44,85	46,08 44,38
<b>N-CH2-CH2-</b>	25,22 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 1,5	23,99 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3,0	25,11 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 1,5 26,13 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3,0	24,84 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 1,5 26,16 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3,0	24,35 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 3,0	24,10
<b>O-CH2</b>	64,40	63,25	67,12 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 6,0	67,18 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 7,6	-	-
<b>N-CH2-CH3</b>	-	-	-	-	39,35 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 4,5	39,36 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 4,5
<b>N-CH2-CH3</b>	-	-	-	-	13,82 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6,0	13,64 <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> = 6,0
<b>CH3-N-CH2</b>	35,34	34,04	35,56	35,26	35,79	35,74
<b>CH3-N-CH2</b>	50,33	49,25	50,53	50,49	50,21	50,23
<b>C2H5-N-CH2</b>	-	-	-	-	43,72 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 13,6	43,94 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 13,6
<b>N-CH2</b>	45,81 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 16,6 44,12 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 6,0	44,96 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 16,6 44,03	45,31 45,03	44,98 44,95	43,65 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 13,6 44,44 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 6,0	43,63 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 13,6 44,00 <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> = 6,0

## 5.6. DİSPIRO BİLEŞİKLERİN (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b) <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARININ YORUMLARI

Orijinal bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b) CDCl<sub>3</sub> içerisinde alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumları EK 5’de, protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri ise çizelge 5.6’da verilmiştir.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumları değerlendirildiğinde, ferrosen halkasının H2, H3 ve H4 protonlarına ait üç farklı pik grubu gözlenmiştir. Her iki ferrosen halkasına ait H4 protonları (5H) 4.02-4.17 ppm, H3 protonları 4.05- 4.15 ppm ve H2 protonları 4.40-4.14 ppm aralığında gözlenmiştir. H5 (Fc-CH<sub>2</sub>) hidrojenlerinin her biri 3 bağ uzaktaki fosfor atomu tarafından (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub>) ve aynı karbon atomu üzerinde bulunan diğer hidrojen atomu tarafından (<sup>2</sup>J<sub>HH</sub>, geminal proton) yarılmış olduğu için her bir protona ait pik, ikilinin ikilisi (ii) şeklinde gözlenmiştir.

1a, 1b, 2a ve 2b bileşiklerine ait O-CH<sub>2</sub> protonları, üç bağ uzaklıktaki fosfor atomu (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=9,0-10.2 Hz) ve üç bağ uzaklıktaki hidrojen atomu (<sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 5.4 Hz) ile yarılmış ve çoklu pik (çp) gözlenmiştir.

Bütün bileşiklerde metil grubuna ait protonlarının (CH<sub>3</sub>-N-CH<sub>2</sub>) üç bağ uzaklıktaki fosfor atomu tarafından ikiye yarıldığı (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub>=13,8-13,2 Hz) tespit edilmiştir.

Çizelge 5.6. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi ile elde edilen veriler; kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (hz)

	1a	1b	2a	2b	3a	3b
<b>H5</b>	3,97 (ii, 1H)) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,5 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4	3,95 (ii, 1H)) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =8,4 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4	3,99 (ii, 1H)) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,8 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8	4,08 (ii, 1H)) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,8 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8	4,04 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,8 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8 3,88 (ii, 1H)	4,09 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,8 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8 3,93 (ii, 1H)
	3,92 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,2 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4	3,83 (ii, 2H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =9,0 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4	3,94 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,2 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8	3,99 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,8 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8	3,83 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =9,0 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8	3,81 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =9,0 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4
	3,89 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =5,1 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4	3,72 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =8,4 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4	3,85 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =10,2 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8	3,90 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,8 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4	3,72 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =7,2 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =13,8	3,81 (ii, 1H) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> =9,3 <sup>2</sup> J <sub>HH</sub> =14,4
	3,76 (ii, 1H)		3,75 (ii, 1H)	3,88 (ii, 1H)		3,72 (ii, 1H)

	$^3J_{PH}=7,2$ $^2J_{HH}=14,4$	$^3J_{PH}=7,2$ $^2J_{HH}=13,8$	$^3J_{PH}=7,8$ $^2J_{HH}=14,4$	$^3J_{PH}=6,0$ $^2J_{HH}=13,8$		
<b>H4</b>	4,10 (5H) 4,12 (5H)	4,02 (5H) 4,08 (5H)	4,09 (5H) 4,11 (5H)	4,14 (5H) 4,17 (5H)	4,09 (5H) 4,11 (5H)	4,10 (5H) 4,14 (5H)
<b>H3</b>	4,08 (2H) 4,15 (2H)	4,05 (2H) 4,09 (2H)	4,14 (4H)	4,12 (4H)	4,12 (2H) 4,13 (2H)	4,12 (2H) 4,15 (2H)
<b>H2</b>	4,22 (1H) 4,38 (1H) 4,30 (1H) 4,28 (1H)	4,33 (2H) 4,14 (2H)	4,22 (1H) 4,26 (1H) 4,29 (1H) 4,35 (1H)	4,22 (1H) 4,24 (1H) 4,35 (1H) 4,38 (1H)	4,17 (1H) 4,18 (1H) 4,34 (1H) 4,35 (1H)	4,18 (1H) 4,20 (1H) 4,34 (1H) 4,40 (1H)
<b>N-CH2-</b>	2,94-3,24 (çp, 4H) $^3J_{HH}=4,8$ $^3J_{HH}=5,4$	2,93-3,21 (çp, 2H) $^3J_{HH}=5,4$	2,95-3,13 (çp, 4H) $^3J_{HH}=5,4$	3,01-3,12 (çp, 4H)	2,99-3,18 (çp, 4H)	2,73-3,15 (çp, 4H) $^3J_{HH}=4,2$ $^3J_{HH}=4,8$
<b>O-CH2</b>	4,29 (çp, 2H) $^3J_{PH}=10,2$ $^3J_{HH}=5,4$	4,18 (çp, 2H) $^3J_{PH}=9,0$	4,39 (çp, 2H) $^3J_{PH}=9,9$ $^3J_{HH}=5,4$	4,31 (çp, 2H) $^3J_{PH}=10,2$ $^3J_{HH}=5,4$	-	-
<b>N-CH2- CH2-</b>	1,85 (çp, 1H) $^3J_{PH}=9,6$ $^3J_{HH}=5,4$ $^3J_{HH}=4,8$ 1,73 (çp, 1H) $^3J_{PH}=9,6$ $^3J_{HH}=5,4$ $^3J_{HH}=4,8$	1,71 (çp, 2H) $^3J_{HH}=5,4$ $^3J_{HH}=6,0$	1,62-1,96 (çp, 4H)	1,76-1,91 (çp, 4H) $^3J_{HH}=5,4$	1,72-1,79 (çp, 2H)	1,81 (çp, 1H) $^3J_{PH}=8,4$ $^3J_{HH}=5,4$ $^3J_{HH}=4,8$ 1,65 (çp, 1H) $^3J_{PH}=9,0$ $^3J_{HH}=5,4$ $^3J_{HH}=4,2$
<b>N-CH2- CH3</b>	-	-	-	-	2,99-3,18 (çp, 2H) $^3J_{HH}=7,2$	2,73-3,15 (çp, 2H) $^3J_{HH}=6,9$
<b>N-CH2- CH3</b>	-	-	-	-	1,22 (ü, 3H) $^3J_{HH}=7,2$	1,17 (ü, 3H) $^3J_{HH}=6,9$
<b>CH3-N- CH2</b>	2,69 (i, 3H) $^3J_{PH}=13,8$	2,47 (i, 3H) $^3J_{PH}=13,8$	2,73 (i, 3H) $^3J_{PH}=13,8$	2,55 (i, 3H) $^3J_{PH}=13,8$	2,72 (i, 3H) $^3J_{PH}=13,2$	2,59 (i, 3H) $^3J_{PH}=13,2$
<b>CH3-N- CH2</b>	2,94-3,24 (çp, 2H) $^3J_{HH}=5,4$ $^3J_{HH}=5,4$	2,93-3,21 (çp, 2H) $^3J_{HH}=6,0$	2,95-3,13 (çp, 4H)	3,01-3,12 (çp, 4H)	2,99-3,18 (çp, 4H)	2,73-3,15 (çp, 4H) $^3J_{HH}=5,4$ $^3J_{HH}=5,4$

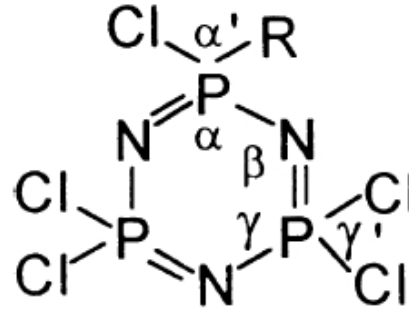
## 5.7. BİLEŞİK 1a, 2a ve 2b'nin YAPILARININ X-IŞINI KIRINIMIMETRE YÖNTEMİ İLE AYDINLATILMASI

ACN/THF (3:1) çözücü karışımı kullanılarak, dispirofosfazen türevleri olan 1a, 2a ve 2b bileşiklerinin uygun tek kristalleri elde edilmiştir. Bileşiklerin kristal yapıları, X-ışını kırınımimetre yöntemi ile aydınlatılmıştır. Çizelge 5.7'de **1a**, **2a** ve **2b**

bileşiklerinin kristallografik verileri listelenmiştir. Bileşik 1a, 2a ve 2b'nin fosfazen halkalarının bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.8'de verilmiştir.

Ekzosiklik P–N bağ uzunlukları [1.625 (3)—1.658 (3) Å (**1a**), 1.640 (2)—1.659 (2) Å (**2a**) ve 1.649 (3)—1.652 (2) Å (**2b**)] ve endosiklik P–N bağ uzunlukları [1.554 (3)—1.611 (4) Å (**1a**), 1.558 (2)—1.630 (2) Å (**2a**) ve 1.556 (2)—1.610 (2) Å aralıklarındadır (**2b**)] olarak bulunmuştur. Endosiklik P–N bağ uzunluklarının ekzosiklik bağ uzunluklarından nispeten daha kısa olduğu vurgulanabilir, bu veriler literatür ile uyumludur [101–103].

Ayrıca, spiro-P atomlarının endosiklik ( $\alpha$ ) ve ekzosiklik ( $\alpha'$ ) bağ açılarının sırasıyla 113,94 (10) $^{\circ}$ —115,84(13) $^{\circ}$  ve 95,88(16) $^{\circ}$ —104,17(10) $^{\circ}$  aralıklarında olduğu belirlenmiştir. Endosiklik ( $\alpha$ ) açıları, başlangıç bileşiği olan trimerin karşılık gelen değerlerine göre önemli ölçüde daraltılmıştır [Şekil 5. 4;  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  ve  $\delta$ : 118,3(2) $^{\circ}$ , 101,2(1) $^{\circ}$ , 121,4(1) $^{\circ}$  ve 121,4(1) $^{\circ}$ ] [4]. Öte yandan, endosiklik  $\beta$  açıları 118.96 (13) $^{\circ}$ —121.9 (2) $^{\circ}$  aralığında iken,  $\delta$  açıları 124.51 (16) $^{\circ}$ —126.9 (2) $^{\circ}$  aralığındadır.  $\delta$  açıları başlangıç bileşiğindeki karşılık gelen açılara göre genişlemiştir.



Şekil 5.1. Monosüstitüe fosfazen türevinin bağ açıları diyagramı.

Çizelge 5.7. 1a, 2a ve 2b bileşiklerinin kristallografik verileri

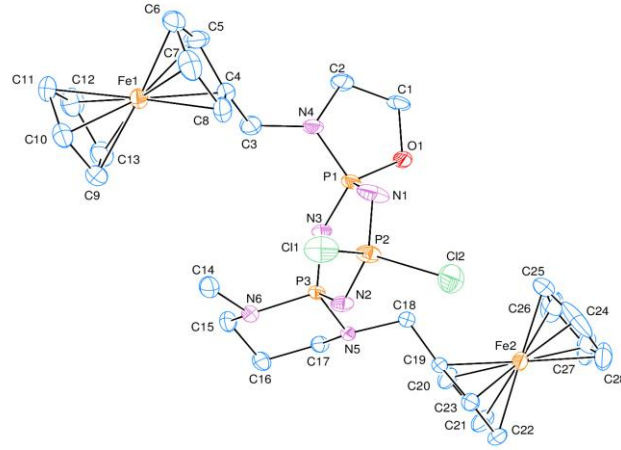
Bileşik no	1a	2a	2b
Kapalı Formül	$C_{28}H_{35}N_6P_3OCl_2Fe_2$	$C_{29}H_{37}N_6P_3OCl_2Fe_2$	$C_{29}H_{37}N_6P_3OCl_2Fe_2$
Mol Kütlesi	747.13	761.15	761.15
Kristal Sistemi	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Uzay Grubu	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$
$a$ (Å)	8.7329 (5)	14.2184 (5)	14.3317 (5)
$b$ (Å)	19.5465 (7)	9.5316 (3)	11.6336 (4)
$c$ (Å)	18.5037 (7)	23.8568 (6)	19.7674 (5)
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	92.145 (6)	93.572 (3)	101.039 (5)
$\gamma$ (°)	90	90	90
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3156.3 (2)	3226.89 (17)	3234.82 (19)
Z	4	4	4
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.27	1.25	1.25
$\rho$ (Calc.) (gcm <sup>-3</sup> )	1.572	1.567	1.563
Toplam yansıma sayısı	42470	33214	25610
Çözüm için gerekli yansıma sayısı	7231	7408	7419
$R_{int}$	0.062	0.057	0.056
$2\theta_{max}$ (°)	55.00	55.00	55.00
Parametre sayısı	380	389	398
R [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.054	0.039	0.048
wR	0.148	0.093	0.118
S	1.05	1.07	1.06

Çizelge 5.8. Bileşik 1a, 2a ve 2b'nin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

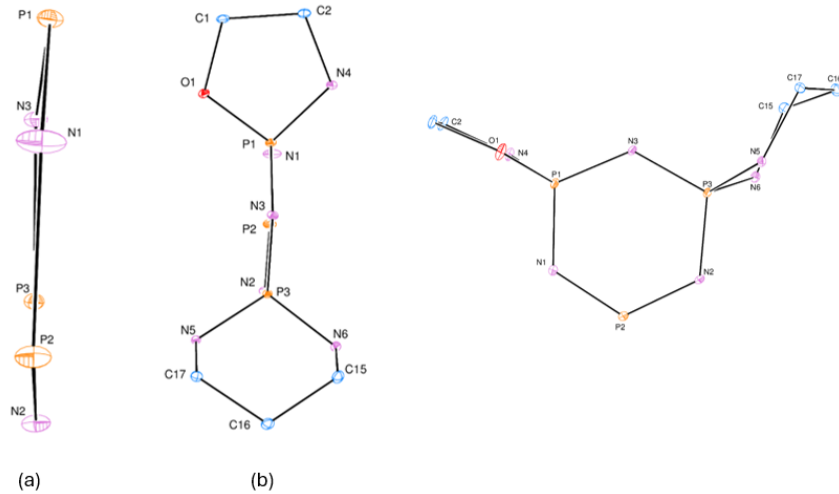
	1a	2a	2b
P1– N1	1.611 (4)	1.615 (2)	1.610 (2)
P1– N3	1.573 (3)	1.578 (2)	1.564 (2)
P1– N4	1.625 (3)	1.644 (2)	1.652 (2)
P2– N1	1.554 (3)	1.563 (2)	1.556 (2)
P2– N2	1.563 (3)	1.558 (2)	1.562 (3)
P3– N2	1.609 (3)	1.630 (2)	1.599 (3)
P3– N3	1.608 (3)	1.591 (2)	1.588 (2)
P3– N5	1.658 (3)	1.659 (2)	1.649 (3)
P3– N6	1.655 (3)	1.640 (2)	1.649 (3)
P1– O1	1.584 (3)	1.5898 (19)	1.576 (2)
P2– Cl1	2.0243 (16)	2.0280 (10)	2.0010 (13)
P2– Cl2	2.0153 (16)	2.0246 (10)	2.0146 (12)
N1– P1– N3 ( $\alpha$ )	113.96 (17)	115.11 (11)	115.57 (13)
N1– P2– N2 ( $\gamma$ )	121.59 (18)	121.63 (11)	121.46 (14)
N2– P3– N3 ( $\alpha$ )	114.35 (16)	113.94 (10)	115.84 (13)
P1– N1– P2 ( $\beta$ )	121.9 (2)	118.96 (13)	120.72 (16)
P2– N2– P3 ( $\beta$ )	120.86 (19)	121.36 (13)	119.27 (15)
P1– N3– P3 ( $\delta$ )	126.9 (2)	124.64 (13)	124.51 (16)
N4– P1– O1 ( $\alpha'$ )	95.88 (16)	102.71 (10)	103.31 (11)
N5– P3– N6 ( $\alpha'$ )	102.68 (15)	104.17 (10)	104.03 (14)
Cl1– P2– Cl2 ( $\gamma'$ )	99.45 (7)	99.49 (5)	99.61 (6)

### 5.7.1. Bileşik 1a'nın yapısı

**1a** bileşiğinin kristallografik verileri Çizelge 5.7'de, fosfazen halkalarının bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 5.8'de listelenmiştir. Şekil 5.2'de bileşik 1a'nın ( $C_{28}H_{35}N_6P_3OCl_2Fe_2$ ) ORTEP diyagramı, Şekil 5.3'de ise fosfazen ve spiro halkaların konformasyonları verilmiştir.



Şekil 5.2.  $C_{28}H_{35}N_6P_3OCl_2Fe_2$  (1a) kristalinin atom numarandırma şemalarıyla ORTEP-3 çizimleri.



Şekil 5.3.  $C_{28}H_{35}N_6P_3OCl_2Fe_2$  (1a)'nın a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları.

Bileşik **1a**'nın  $N_3P_3$  halkası [P1/N1/P2/N2/P3/N3], Şekil 5.6 (a)'da görüldüğü gibi düzleşmiş kayık (flattened-boat) yapısındadır [ $Q_T = 0.0680$  (24) Å,  $\varphi = 159.83$  (2.43)°,  $\theta = 102.23$  (2.31)°]. Beş üyeli spiro-halka, P1/N4/O1/C1/C2, [Şekil 5.6 (b);  $\varphi_2 = 196$  (3)°] yarım sandalye (half-chair) yapısındayken altı üyeli spiro-halka, P3/N5/N6/C15—C17, [Şekil 5.6 (b);  $\theta = 172.05$  (37)°] sandalye (chair) yapısındadır.

**1a**'nın kristal yapısında, moleküller arası hidrojen bağı yoktur. Ancak, zayıf bir C—H... $\pi$  etkileşimi gözlenir (Çizelge 5.7). Öte yandan, 3.281 (3) Å ve 3.275 (4) Å kütle merkezleri arasındaki uzaklıklara sahip ferrosenil kısımlarının neredeyse paralel beş üyeli halkalarının kütle merkezleri arasında iki adet  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimi vardır [Cg2...Cg3i = 3.281 (3) Å,  $\alpha = 0.39^\circ$  ve Cg4...Cg5i = 3.275 (4) Å,  $\alpha = 1.46^\circ$ , burada Cg2, Cg3, Cg4 ve Cg5 sırasıyla C4...C8, C9...C13, C19...C23 ve C24...C28 halkalarının sentoidleridir, simetri kodu: (i) 1 + x, 1 + y, 1 + z].

Çizelge 5.9. Bileşik 1a'nın Hidrojen bağı tablosu (Å, °).

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C23—H23...Cg3 <sup>vii</sup>	0.95	2.94	3.747 (4)	143

Cg3, C9...C13 halkasının ağırlık merkezidir.

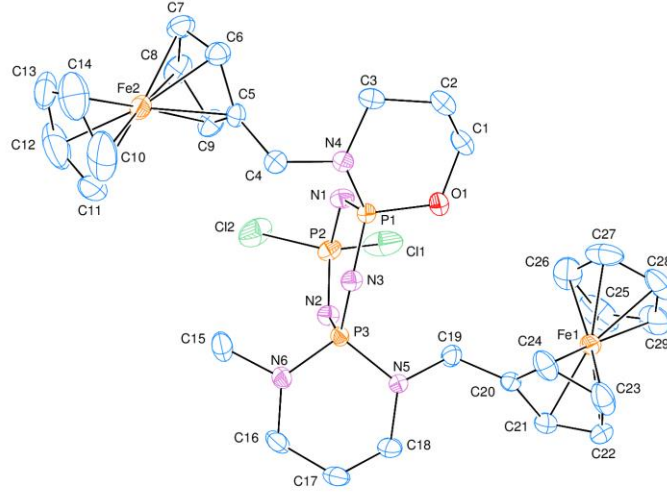
Simetri kodu: (vii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ .

### 5.7.2. Bileşik 2a'nın yapısı

**2a** bileşiğinin kristallografik verileri Çizelge 5.7'de, fosfazen halkalarının bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 5.8'de listelenmiştir. Şekil 5.4'de bileşik 2a'nın ( $C_{29}H_{37}N_6P_3OCl_2Fe_2$ ) ORTEP diyagramı, Şekil 5.5' de ise fosfazen ve spiro halkaların konformasyonları verilmiştir.

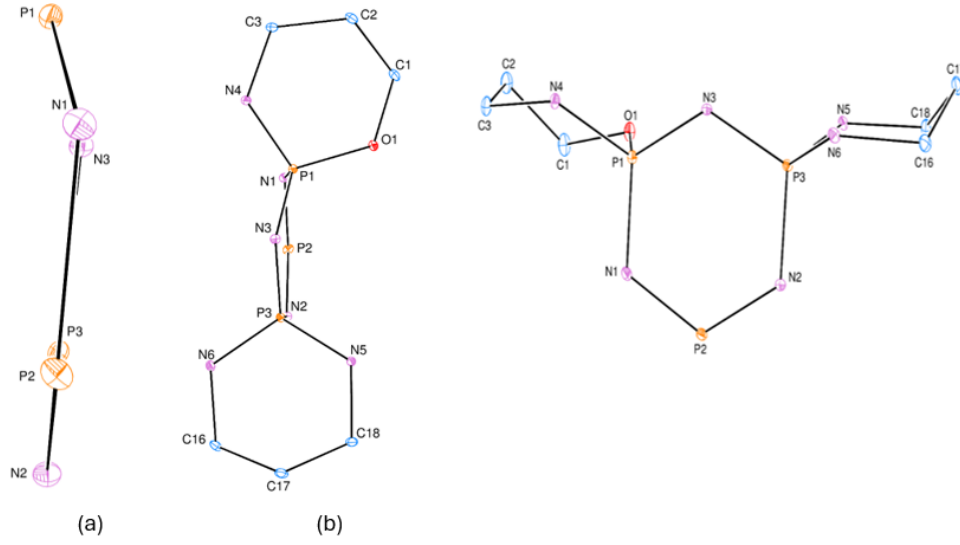
Bileşik **2a**'nın  $N_3P_3$  halkası [P1/N1/P2/N2/P3/N3], Şekil 5.8 (a)'da görüldüğü gibi düzleşmiş kayık (flattened-boat) yapısındadır [ $Q_T = 0.2034$  (16) Å,  $\varphi = 354.5$  (5)°,  $\theta = 54.07$  (45)°]. Altı üyeli spiro-halkalar, P1/N4/O1/C1—C3 [Şekil 5.8 (b);  $\theta = 11.46$

(27)°] ve P3/N5/N6/C16—C18 [Şekil 5.8 (b);  $\theta = 164.12$  (27)°] sandalye (chair) yapısındadır.



Şekil 5.4.  $C_{29}H_{37}N_6P_3OCl_2Fe_2$  (2a) kristalinin atom numaralandırma şemalarıyla ORTEP-3 çizimleri.

2a bileşiğinin kristal yapısında, ne C—H... $\pi$  etkileşimleri ne de moleküller arası hidrojen bağları gözlenir. Ancak, ağırlık merkezleri arasındaki uzaklığı 3.282 (2) Å olan ferrosenil kısımlarının neredeyse paralel beş üyeli halkaları arasında bir  $\pi$ ... $\pi$  etkileşimi vardır [ $Cg1...Cg2i = 3.282$  (2) Å,  $\alpha = 1.53^\circ$ , burada Cg1 ve Cg2 sırasıyla C5...C9 ve C10...C14 halkalarının ağırlık merkezleridir, simetri kodu: (i) 1 + x, 1 + y, 1 + z].



Şekil 5.5.  $C_{29}H_{37}N_6P_3OCl_2Fe_2$  (2a)'nın a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları.

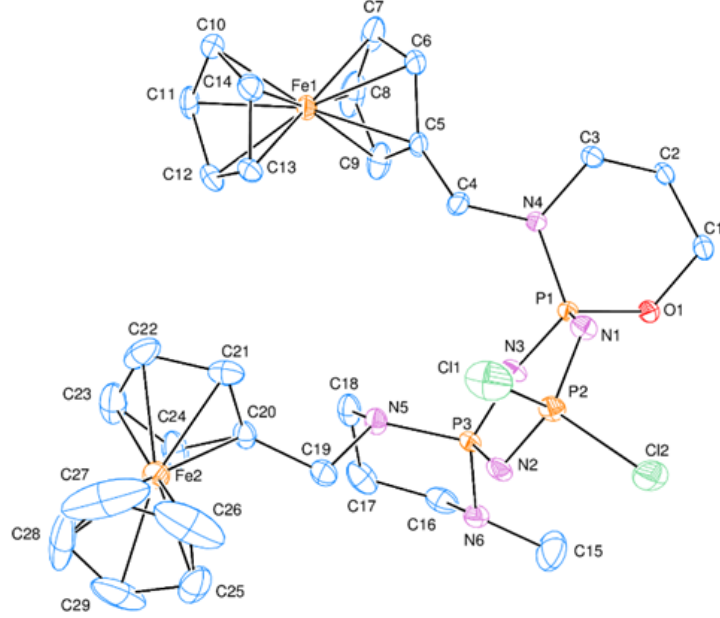
### 5.7.3. Bileşik 2b'nin yapısı

**2b** bileşiğinin kristalografik verileri Çizelge 5.7'de, fosfazen halkalarının bağ uzunlukları ve bağ açıları ise Çizelge 5.8'de listelenmiştir. Şekil 5.6'da bileşik 2b'nin ( $C_{29}H_{37}N_6P_3OCl_2Fe_2$ ) ORTEP diyagramı, Şekil 5.7'de ise fosfazen ve spiro halkaların konformasyonları verilmiştir.

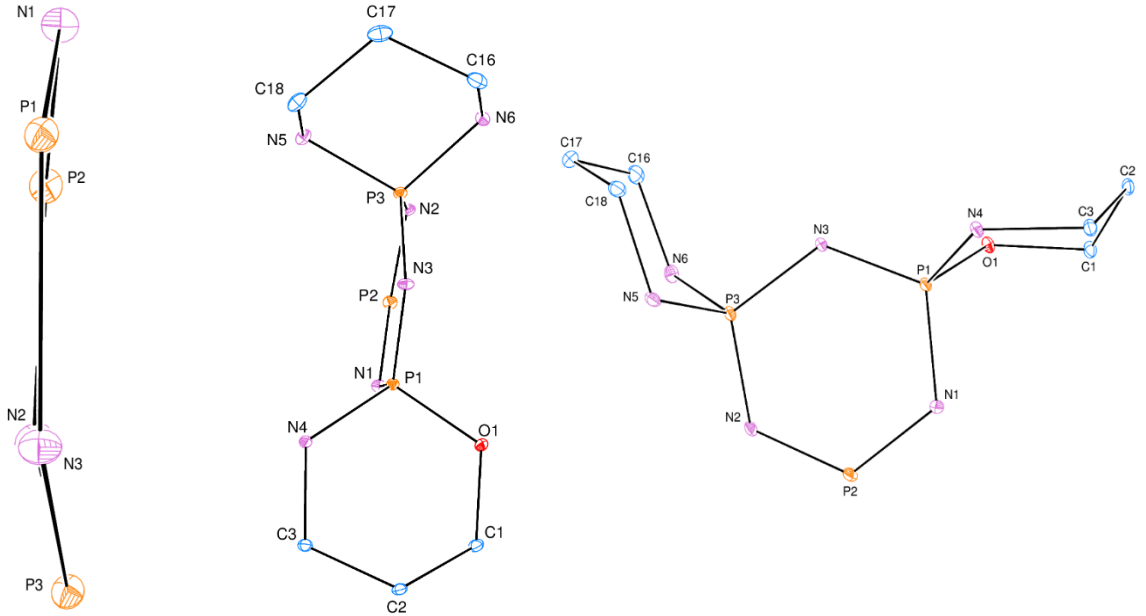
Bileşik **2b**'nin  $N_3P_3$  halkası [P1/N1/P2/N2/P3/N3], Şekil 5.10 (a)'da görüldüğü gibi düzleşmiş kayık (flattened-boat) yapısındadır [ $Q_T = 0.1767 (20) \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 47.4 (7)^\circ$ ,  $\theta = 107.84 (62)^\circ$ ]. Altı üyeli spiro-halkalar, P1/N4/O1/C1—C3 [Şekil 5.10 (b);  $\theta = 9.91 (30)^\circ$ ] ve P3/N5/N6/C16—C18 [Şekil 5.10 (b);  $\theta = 175.25 (33)^\circ$ ] sandalye (chair) yapısındadır.

Bileşik 2b'nin kristal yapısında, moleküller arası C—H...O ve C—H...N hidrojen bağları (çizelge 5.8),  $R_2^2(16)$  halka motiflerini çevreleyen molekülleri bir ağa (Şekil 5.11) bağlar [104]. İki zayıf C—H... $\pi$  etkileşimi de gözlemlenir (çizelge 5.8). Öte yandan, ağırlık merkezleri arasındaki uzaklık  $3,287 (2) \text{ \AA}$  olan ferrosenil kısımlarının neredeyse paralel beş üyeli halkaları arasında bir  $\pi \dots \pi$  etkileşimi vardır [ $Cg1 \dots Cg2i = 3,287 (2) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0,54^\circ$ , burada Cg1 ve Cg2 sırasıyla C5...C9 ve C10...C14

halkalarının ağırlık merkezleridir, simetri kodu: (i) 1 + x, 1 + y, 1 + z]. Tüm bu etkileşimler sonucunda tam üç boyutlu bir mimari ortaya çıkar.



Şekil 5.6.  $C_{29}H_{37}N_6P_3OC_{12}Fe_2$  (2b) kristalinin atom numaralandırma şemalarıyla ORTEP-3 çizimleri.



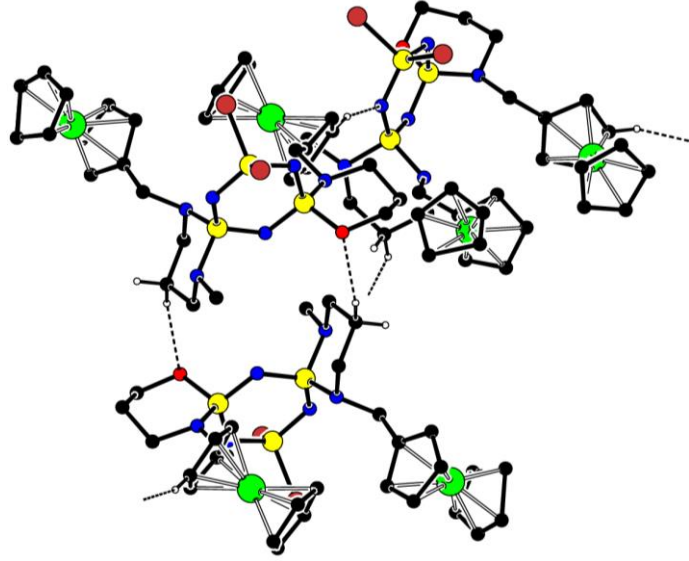
Şekil 5.7.  $C_{29}H_{37}N_6P_3OC_{12}Fe_2$  (2b)'nin a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları.

Çizelge 5.10. Bileşik 2b'nin Hidrojen bağı tablosu (Å, °).

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
$C7-H7 \cdots N2^{ii}$	0.95	2.49	3.386 (5)	158
$C17-H17B \cdots O1^i$	0.99	2.49	3.391 (5)	154
$C1-H1A \cdots Cg2^{iv}$	0.99	2.68	3.610 (4)	160
$C25-H25 \cdots Cg1^v$	0.95	2.96	3.814 (5)	154

$Cg1$  ve  $Cg2$  sırasıyla  $C5 \cdots C9$  ve  $C10 \cdots C15$  halkalarının kütle merkezleridir.

Simetri kodları: (i)  $-x, -y+1, -z$ ; (ii)  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$ ; (iv)  $x, y-1, z$ ; (v)  $x-3/2, -y-1/2, z-3/2$ .



Şekil 5.8.  $C_{29}H_{37}N_6P_3OCl_2Fe_2$  (2b)'nin paketleme diyagramı. Moleküller arası  $C-H \cdots O$  ve  $C-H \cdots N$  hidrojen bağları kesikli çizgilerle gösterilmiştir. Bağ oluşturmeyen hidrojen atomları sadeleştirmek amacıyla gösterilmemiştir.

Genel olarak, moleküller arası hidrojen bağları,  $C-H \cdots \pi$  ve/veya  $\pi \cdots \pi$  etkileşimleri kristal yapıların stabilizasyonunda etkili olabilir. Daha önceki çalışmalarımızda belirtildiği gibi [105–110], negatif hiperkonjugasyonlar, halkaların konformasyonları ve ikame edicilerin tipleri fosfazenlerin bağ uzunluklarında ve açılarında önemli değişikliklere neden olur.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz sonuçlar ve öneriler;

1. Sentezlenen disipiro ferrosenilfosfazen bileşikleri (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b), literatürde az rastlanan kısmen sübstitüe halkalıfosfazen bileşiklerinin sentezi için iyi bir örnektir.
2. Sentezlenen altı adet orijinal bileşiğin moleküler yapısı  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{31}\text{P}$ -NMR yöntemleri ile incelenmiştir. Sunulan tez bu açıdan spektroskopik analiz teknikleri ile yapıların karakterize edilmesi için referans niteliğindedir.
3. Sentezlenen altı bileşikten üçünün (1a, 2a ve 2b) analiz için uygun tek kristalleri elde edilerek, X-ışınları krsitallografi tekniği ile katı hal yapıları belirlenmiştir. Farklı spiro gruplar içeren dispiroferrosenilfosfazen türevlerinin yapılarının aydınlatılması literatür için dikkat çekici bir kaynak niteliğindedir.
4. Farklı spiro gruplar içeren dispiroferrosenilfosfazen türevlerinin aktif iki P-Cl bağı vardır. Sentezlenen cis- ve trans- izomerler yeni bileşiklerin eldesi için kullanılabilir.
5. İki adet ferrosen grubu taşıyan dispiroferrosenilfosfazen türevlerinin elektrokimyasal özellikleri araştırılabilir.
6. Kristallografik verileri elde edilen üç bileşiğin (1a, 2a ve 2b), hesaplamalı kimya yöntemleri ile kimyasal reaktivite özellikleri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

1. Breza, M., "The electronic structure of planar phosphazene rings", *Polyhedron*, 19 (4): 389–397 (2000).
2. Allen, C. W., "Chapter 10 - Inorganic Rings on Carbon Chains", Studies in Inorganic Chemistry, *Elsevier*, 171–191 (1992).
3. De Jaeger, R. and Gleria, M., "Poly(organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications", *Progress In Polymer Science*, 23 (2): 179–276 (1998).
4. Baek, H., Cho, Y., Lee, C. O., and Sohn, Y. S., "Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazene-(diamine)platinum(II) conjugates", *Anti-Cancer Drugs*, 11 (9): 715 (2000).
5. Allcock, H. R. and Kim, C., "Liquid crystalline phosphazenes. High polymeric and cyclic trimeric systems with aromatic azo side groups", *Macromolecules*, 22 (6): 2596–2602 (1989).
6. Cohen, S., Bano, M. C., Visscher, K. B., Chow, M., Allcock, H. R., and Langer, R., "Ionically crosslinkable polyphosphazene: a novel polymer for microencapsulation", *Journal Of The American Chemical Society*, 112 (21): 7832–7833 (1990).
7. Sazhin, S. V., Harrup, M. K., and Gering, K. L., "Characterization of low-flammability electrolytes for lithium-ion batteries", *Journal Of Power Sources*, 196 (7): 3433–3438 (2011).
8. Allen, C. W., "The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials", *Journal Of Fire Sciences*, 11 (4): 320–328 (1993).
9. Haiduc, I., "Inorganic Ring Systems", Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry, 2. Ed., *Wiley*, (2005).
10. Nader, B. S., Kar, K. K., Morgan, T. A., Pawloski, C. E., and Dilling, W. L., "Development and Tribological Properties of New Cyclotriphosphazene High Temperature Lubricants for Aircraft Gas Turbine Engines", *Tribology Transactions*, 35 (1): 37–44 (1992).
11. Gurbanov, R., Tuna, M., and Türe, S., "NMR and DSC studies on the reactions of pentanedioxy spiro-ansa cyclochlorotriphosphazene and pentanedioxy triple-bridged cyclochlorotriphosphazene with monofunctional nucleophiles", *Sakarya University Journal Of Science*, 23 (6): 1177–1189 (2019).

12. Langone, F., Lora, S., Veronese, F. M., Caliceti, P., Parnigotto, P. P., Valenti, F., and Palma, G., "Peripheral nerve repair using a poly(organo)phosphazene tubular prosthesis", *Biomaterials*, 16 (5): 347–353 (1995).
13. Lakshmi, S., Lee, D. A., Bender, J. D., Allcock, H. R., & Laurencin, C. T. (2009, August). In vitro evaluation of novel biodegradable polyphosphazenes for bone tissue engineering. In *Proceeding of the Joint Conference of the 47th Annual Meeting of Orthopaedic Research Society* (pp. 6-7).
14. Allcock, H. R., Pucher, S. R., Fitzpatrick, R. J., and Rashid, K., "Antibacterial activity and mutagenicity studies of water-soluble phosphazene high polymers", *Biomaterials*, 13 (12): 857–862 (1992).
15. Harrison, S. (1996). *The application of ultrasound to phosphazene chemistry*. University of Bath (United Kingdom).
16. Gladstone, J. H. and Holmes, J. D., "XXVII.—On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition", *Journal Of The Chemical Society*, 17 (0): 225–237 (1864).
17. Schenck, R. and Römer, G., "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.)", *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A And B Series)*, 57 (8): 1343–1355 (1924).
18. Wodak, R. and Meyer, M., "Methods of Critical Discourse Analysis", *SAGE*, 212 (2001).
19. Li, B., Liu, Y., Nie, H., Qin, A., and Tang, B. Z., "Phosphazene Base-Mediated Azide–Alkyne Click Polymerization toward 1,5-Regioregular Polytriazoles", *Macromolecules*, 52 (12): 4713–4720 (2019).
20. Sun, Y., Huang, W., Li, Z., Wang, T., and Luo, J., "Design, synthesis, and herbicidal activity of novel 2-(arylamino)-5-methyl-4-methylene-7-(methylthio)-4H-pyrido[4,3-d][1,3]oxazine-8-carbonitrile derivatives", *Journal Of Chemical Research*, (2019).
21. Ntetsikas, K., Polymeropoulos, G., Zapsas, G., Bilalis, P., Gnanou, Y., and Hadjichristidis, N., "Ultrafast phosphazene-promoted controlled anionic polymerization of styrenic monomers", *Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 57 (3): 456–464 (2019).
22. Mehta, S. and Brahmchari, D., "Phosphazene Superbase-Mediated Regio- and Stereoselective Iodoaminocyclization of 2-(1-Alkynyl)benzamides for the Synthesis of Isoindolin-1-ones", *The Journal Of Organic Chemistry*, 84 (9): 5492–5503 (2019).
23. Hou, N., Man, J.-H., Wang, X.-Y., He, S.-J., Li, Q., and Hu, Y.-G., "Efficient Synthesis and Biological Evaluation of 2,4-Diaminothieno[2,3-d]pyrimidine Derivative", *ChemistrySelect*, 4 (17): 4901–4904 (2019).

24. Ren, C., Zhu, X., Zhao, N., Shen, Y., Chen, L., Liu, S., and Li, Z., "Polystyrene beads supported phosphazene superbase as recyclable organocatalyst for ring-opening polymerization of  $\delta$ -valerolactone", *European Polymer Journal*, 119: 130–135 (2019).
25. Emsley, J., Moore, J., and Udy, P. B., "A new and simple method of preparing dichlorophosphinylphosphorimidic trichloride", *Journal Of The Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, (0): 2863–2864 (1971).
26. Yoshimura, A., Makitalo, C. L., Jarvi, M. E., Shea, M. T., Postnikov, P. S., Rohde, G. T., Zhdankin, V. V., Saito, A., and Yusubov, M. S., "Sulfonylimino Group Transfer Reaction Using Imino- $\lambda$ 3-iodanes with I<sub>2</sub> as Catalyst Under Metal-free Conditions", *Molecules*, 24 (5): 979 (2019).
27. El-Sayed, N. F., El-Hussieny, M., Ewies, E. F., Fouad, M. A., and Boulos, L. S., "New phosphazine and phosphazide derivatives as multifunctional ligands targeting acetylcholinesterase and  $\beta$ -Amyloid aggregation for treatment of Alzheimer's disease", *Bioorganic Chemistry*, 95: 103499 (2020).
28. Cook, B. J., Johnson, S. I., Chambers, G. M., Kaminsky, W., and Bullock, R. M., "Triple hydrogen atom abstraction from Mn–NH<sub>3</sub> complexes results in cyclophosphazanium cations", *Chemical Communications*, 55 (93): 14058–14061 (2019).
29. Rodríguez-Rey, J. L., Esteban-Gómez, D., Platas-Iglesias, C., and Sousa-Pedrares, A., "Electronic versus steric control in palladium complexes of carboranyl phosphine-iminophosphorane ligands", *Dalton Transactions*, 48 (2): 486–503 (2019).
30. Ivanov, K. L., Melnikov, M. Ya., and Budynina, E. M., "Phosphazenomalonates as Catalysts and Reactants in (4+3) Annulation to Acrolein", *Organic Letters*, 21 (12): 4464–4468 (2019).
31. Weitkamp, R. F., Neumann, B., Stammeler, H.-G., and Hoge, B., "Generation and Applications of the Hydroxide Trihydrate Anion, [OH(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>–</sup>, Stabilized by a Weakly Coordinating Cation", *Angewandte Chemie International Edition*, 58 (41): 14633–14638 (2019).
32. Usri, S. N. K., Jamain, Z., and Makmud, M. Z. H., "A Review on Synthesis, Structural, Flame Retardancy and Dielectric Properties of Hexasubstituted Cyclotriphosphazene", *Polymers*, 13 (17): 2916 (2021).
33. Tümer, Y., Koç, L. Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., Soltanzade, H., Açık, L., Yola, M. L., and Solak, A. O., "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 (1): 165–178 (2015).
34. Chandrasekhar, V., Thilagar, P., and Murugesu Pandian, B., "Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands", *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (9): 1045–1074 (2007).
35. Ozay, H., Ilgin, P., Sezgintürk, M. K., and Ozay, O., "Ruthenium nanoparticles supported in the network of HES-p(AMPS) IPN hydrogel as efficient catalyst for hydrogen production from the hydrolysis of ethylenediamine bisborane", *International Journal Of Hydrogen Energy*, 45 (16): 9892–9902 (2020).
36. Chen, J., Wang, L., Fan, Y., Yang, Y., Xu, M., and Shi, X., "Synthesis and anticancer activity of cyclotriphosphazenes functionalized with 4-methyl-7-hydroxycoumarin", *New Journal Of Chemistry*, 43 (46): 18316–18321 (2019).
37. Yenilmez Çiftçi, G., Tanrıverdi Eçik, E., Goler, O., Yuksel, F., Duygulu, E., Donbaloglu, F., Turhal, G., and Demiroglu-Zergeroglu, A., "Thiazole substituted dispiromonoansa and monospiro cyclotriphosphazenes: Design, synthesis and biological activity", *Inorganica Chimica Acta*, 498: 119158 (2019).
38. Shen, L., Shao, C., Li, R., Xu, Y., Li, J., and Lin, H., "Preparation and characterization of ethylene–vinyl acetate copolymer (EVA)–magnesium hydroxide (MH)–hexaphenoxycyclotriphosphazene (HPCTP) composite flame-retardant materials", *Polymer Bulletin*, 76 (5): 2399–2410 (2019).
39. Wang, D., Feng, X., Zhang, L., Li, M., Liu, M., Tian, A., and Fu, S., "Cyclotriphosphazene-bridged periodic mesoporous organosilica-integrated cellulose nanofiber anisotropic foam with highly flame-retardant and thermally insulating properties", *Chemical Engineering Journal*, 375: 121933 (2019).
40. Fang, Y., Du, X., Yang, S., Wang, H., Cheng, X., and Du, Z., "Sustainable and tough polyurethane films with self-healability and flame retardance enabled by reversible chemistry and cyclotriphosphazene", *Polymer Chemistry*, 10 (30): 4142–4153 (2019).
41. Liu, T., Sun, L., Ou, R., Fan, Q., Li, L., Guo, C., Liu, Z., and Wang, Q., "Flame retardant eugenol-based thiol-ene polymer networks with high mechanical strength and transparency", *Chemical Engineering Journal*, 368: 359–368 (2019).
42. Zuo, C., Yang, M., Wang, Z., Jiang, K., Li, S., Luo, W., He, D., Liu, C., Xie, X., and Xue, Z., "Cyclophosphazene-based hybrid polymer electrolytes obtained via epoxy–amine reaction for high-performance all-solid-state lithium-ion batteries", *Journal Of Materials Chemistry A*, 7 (32): 18871–18879 (2019).

43. Gholamrezazadeh, C., Hakimi, M., and Dadmehr, M., "Synthesis, characterization and biological activities of nitrophenol-substituted phosphazene dendrimers", *Journal Of Molecular Structure*, 1312: 138526 (2024).
44. Öztürk, E., Okumuş, A., Kılıç, Z., Kılıç, A., Kayalak, H., Açık, L., Aytuna Çerçi, N., Türk, M., and Hökelek, T., "Phosphorus-nitrogen compounds. Part 44. The syntheses of N,N-spiro bridged cyclotriphosphazene derivatives with (4-fluorobenzyl) pendant arms: Structural and stereogenic properties, DNA interactions, antimicrobial and cytotoxic activities", *Inorganica Chimica Acta*, 486: 172–184 (2019).
45. Binici, A., Okumuş, A., Elmas, G., Kılıç, Z., Ramazanoğlu, N., Açık, L., Şimşek, H., Tunalı, B. Ç., Türk, M., Güzel, R., and Hökelek, T., "Phosphorus–nitrogen compounds. Part 42. The comparative syntheses of 2-cis-4-ansa(N/O) and spiro(N/O) cyclotetraphosphazene derivatives: spectroscopic and crystallographic characterization, antituberculosis and cytotoxic activity studies", *New Journal Of Chemistry*, 43 (18): 6856–6873 (2019).
46. Allcock, H. R., "Recent advances in phosphazene (phosponitrilic) chemistry", *Chemical Reviews*, 72 (4): 315–356 (1972).
47. Allcock, H. R., Cook, W. J., and Mack, D. P., "Phosponitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 11 (11): 2584–2590 (1972).
48. Steiner, A., Zacchini, S., and Richards, P. I., "From neutral iminophosphoranes to multianionic phosphazenes. The coordination chemistry of imino–aza-P(V) ligands", *Coordination Chemistry Reviews*, 227 (2): 193–216 (2002).
49. Allcock, H., "Phosphorus-Nitrogen Compounds: Cyclic, Linear, and High Polymeric Systems", *Elsevier*, 513 (2012).
50. Allen, C. W., "Linear, cyclic and polymeric phosphazenes", *Coordination Chemistry Reviews*, 130 (1): 137–173 (1994).
51. Chandrasekhar, V. and Krishnan, V., "Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes", *Advances in Inorganic Chemistry, Academic Press*, 159–211 (2002).
52. İbişoğlu, H. and Güzel, A. M., "Syntheses and characterizations of cyclotriphosphazenes containing 1-naphthyl derivatives", *Polyhedron*, 100: 139–145 (2015).
53. Ün, İ., İbişoğlu, H., Kılıç, A., Ün, Ş. Ş., and Yuksel, F., "Nucleophilic substitution reactions of adamantane derivatives with cyclophosphazenes", *Inorganica Chimica Acta*, 387: 226–233 (2012).

54. Machotova, J., Zarybnicka, L., Ruckerova, A., Bacovska, R., Rychly, J., and Imramovsky, A., "Synthesis and Application of Hexaallylamino-cyclotriphosphazene as Flame Retardant in Latex Coatings", *Polymer-Plastics Technology And Engineering*, 56 (5): 563–571 (2017).
55. Mutlu Balcı, C., Palabıyık, D., and Beşli, S., "Synthesis of *N,N*-spiro-bridged bis(cyclotriphosphazene) derivatives bearing aryl thio groups and their comparison with alkoxy and amino derivatives", *Inorganica Chimica Acta*, 564: 121953 (2024).
56. Sarıkaya, S. Y., Yeşilot, S., Kılıç, A., and Okutan, E., "Novel BODIPY-Cyclotriphosphazene- Fullerene triads: Synthesis, characterization and singlet oxygen generation efficiency", *Dyes And Pigments*, 153: 26–34 (2018).
57. Sarıkaya, S. Y., Yeşilot, S., Kılıç, A., and Okutan, E., "NIR BODIPY-Cyclotriphosphazene-Fullerene assemblies: Photophysical properties and photosensitized generation of singlet oxygen", *Dyes And Pigments*, 162: 734–740 (2019).
58. Mutlu Balcı, C. and Beşli, S., "The synthesis and thermal properties of fluorodioxy-substituted *N,N*-spiro bridged cyclotriphosphazenes", *Polyhedron*, 126: 49–59 (2017).
59. Türe, S., Silah, H., and Tuna, M., "Reinvestigations of the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with difunctional primary amines leading to novel dangler, ansa and bridged derivatives. Spectroscopic studies of the derived products", *Journal Of Molecular Structure*, 1202: 127232 (2020).
60. Begeç, S., "Synthesis and structural characterization of *N,N*-spiro cyclotriphosphazene derivatives with one stereogenic center", *Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements*, 198 (1): 15–20 (2023).
61. Elmas, G., "Syntheses and structural characterizations of 2-pyridyl(*N/O*)spirocyclotriphosphazene derivatives", *Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements*, 194 (1–2): 13–24 (2019).
62. Tümer, Y. and Özdemir, S. Z., "Vanillinato-Substituted Monospirocyclotriphosphazenes: Synthesis, Spectroscopic and Crystallographic Characterizations, and Thermal Properties", *Russian Journal Of General Chemistry*, 91 (12): 2554–2563 (2021).
63. Asmafiliz, N., Berberoğlu, İ., Özgür, M., Kılıç, Z., Kayalak, H., Açıık, L., Türk, M., and Hökelek, T., "Phosphorus-nitrogen compounds: Part 46. The reactions of  $N_3P_3Cl_6$  with bidentate and monodentate ligands: The syntheses, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and DNA interactions of

- (N/N)spirocyclotriphosphazenes with 4-chlorobenzyl pendant arm", *Inorganica Chimica Acta*, 495: 118949 (2019).
64. Tümer, Y., "Synthesis, structural, and stereogenic characterizations of new trispirocyclotriphosphazenes", *Journal Of The Chinese Chemical Society*, 69 (11): 1897–1907 (2022).
65. Palabıyık, D., Mutlu Balcı, C., and Beşli, S., "The role of the substituted group on competitive formation of ansa and spiro isomers", *Inorganica Chimica Acta*, 487: 15–23 (2019).
66. Berberoğlu, İ., Cemaloğlu, R., Binici, A., Yakut, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Güzel, R., Şimşek, H., and Hökelek, T., "Phosphorus-nitrogen compounds. Part 72. Bisspiro(N/N)cyclotri-phosphazenes with 4-chlorobenzyl and ferrocenyl pendant arms: Synthesis, structural characterization, dye-sensitized solar cell fabrication and antituberculosis activity studies", *Journal Of Molecular Structure*, 1310: 138305 (2024).
67. Tümer, Y., Asmafiliz, N., Arslan, G., Kılıç, Z., and Hökelek, T., "Phosphorus-nitrogen compounds: Part 45. Vanillinato-substituted cis- and trans-bisferrocenyldispirocyclotriphosphazenes: Syntheses, spectroscopic and crystallographic characterizations", *Journal Of Molecular Structure*, 1181: 235–243 (2019).
68. Elmas, G., Okumuş, A., Hökelek, T., and Kılıç, Z., "Phosphorus-nitrogen compounds. Part 52. The reactions of octachlorocyclo-tetraphosphazene with sodium 3-(N-ferrocenylmethylamino)-1-propanoxide: Investigations of spectroscopic, crystallographic and stereogenic properties", *Inorganica Chimica Acta*, 497: 119106 (2019).
69. Cemaloğlu, R., Asmafiliz, N., Çoşut, B., Kılıç, Z., Sabah, B. N., Açık, L., Mergen, H., and Hökelek, T., "Phosphorus-nitrogen compounds: Part 69—Unsymmetrical dispiro(N/N)cyclotriphosphazenes containing different pendant arms: syntheses, characterization, stereogenism, photophysical and bioactivity studies", *Research On Chemical Intermediates*, 49 (5): 2071–2098 (2023).
70. Cemaloğlu, R., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Topaloğlu Aksoy, B., Sabah, B. N., Açık, L., and Hökelek, T., "Phosphorus–nitrogen compounds: part 75—design, synthesis, stereogenic and conformational properties of chiral dispiro(N/N)cyclotriphosphazenes: structural analysis and photophysical and bioactivity studies", *Research On Chemical Intermediates*, 50 (6): 2603–2628 (2024).
71. Cemaloğlu, R., Asmafiliz, N., Tümer, Y., Hökelek, T., Kılıç, Z., Çelik, N. N., Açık, L., Güzel, R., and Güzel Erdal, G., "Phosphorus–Nitrogen Compounds: Part 76. Design and Syntheses of Dispiro- and

- Trispiro(N/N)cyclotriphosphazenes: Conformational and Structural Analyses, Chirality, Electrochemical, Dye-Sensitized Solar Cells, and Bioactivity Studies", *Inorganic Chemistry*, 63 (39): 18389–18407 (2024).
72. Sirka, L., Biryant, F., Çalışkan, E., Akman, F., Koran, K., and Görgülü, A. O., "Nanographene-Doped Chalcone Derivatives of Dioxybiphenyl-Bridged Dispirocyclotriphosphazenes: Synthesis, Electrical Properties, and DFT Calculations", *ChemistrySelect*, 8 (28): e202300962 (2023).
73. Demirel, G. D., Köksal, B., Yüksel, F., and Yenilmez Çiftçi, G., "New type paraben decorated mono- and dispirocyclotriphosphazene compounds: Synthesis, characterization and DNA binding studies", *Journal Of Molecular Structure*, 1309: 138213 (2024).
74. Okumuş, A., Elmas, G., Kılıç, Z., Binici, A., Ramazanoğlu, N., Açık, L., Çoşut, B., Hökelek, T., Güzel, R., Tunalı, B. Ç., Türk, M., and Şimşek, H., "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 (2021).
75. Süzen, Y., Metinoğlu, S., and Ashoor, S. E.-T., "Synthesis of new bis-bidentate N/O spiro-bino-spiro-cyclotriphosphazenes: Structural investigations and DFT studies", *Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements*, (2017).
76. Mutlu, G., Elmas, G., Kılıç, Z., Hökelek, T., Koç, L. Y., Türk, M., Açık, L., Aydın, B., and Dal, H., "Phosphorus–nitrogen compounds: Part 31. Syntheses, structural and stereogenic properties, in vitro cytotoxic and antimicrobial activities, and DNA interactions of bicyclotetraphosphazenes containing bulky side group", *Inorganica Chimica Acta*, 436: 69–81 (2015).
77. Başterzi, N. S., Koçak, S. B., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Çelik, Ö., Türk, M., Koç, L. Y., Açık, L., and Aydın, B., "Syntheses, structural characterization and biological activities of spiro-ansa-spiro-cyclotriphosphazenes", *New Journal Of Chemistry*, 39 (11): 8825–8839 (2015).
78. Jeevananthan, V., Thangavelu, S. A. G., Loganathan, P., and Shanmugan, S., "Multisite Coordination Ligands on Cyclotriphosphazene Core for the Assembly of Metal Clusters and Porous Coordination Polymers", *ChemistrySelect*, 6 (7): 1478–1507 (2021).
79. Chandrasekhar, V. and Nagendran, S., "Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands", *Chemical Society Reviews*, 30 (3): 193–203 (2001).

80. Li, K., Huang, M., and Zhou, J., "A Monoanionic Pincer Ligand with Pendant Phosphazene Arms: Stabilization of Main-Group and Transition Metal Complexes", *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 27 (2): e202300567 (2024).
81. Doğan, S., Mutlu Balcı, C., Şenocak, A., and Beşli, S., "Cu(II) complexes of cyclotriphosphazene bearing Schiff bases: Synthesis, structural characterization, DFT calculations, absorbance and thermal properties", *Polyhedron*, 183: 114541 (2020).
82. Nergiz, K. and Demirhan, N., "Synthesis of a new phenoxy-cyclophosphazene derivative Schiff base and its Ru(II), Co(III) complexes", *Main Group Chemistry*, 22 (1): 167–176 (2023).
83. Xu, B., Wei, S., Liu, Y., and Wu, M., "Effects of different metal ions in phosphonitrile-modified organometallic complexes on flame retardancy of epoxy resin", *Polymer Degradation And Stability*, 214: 110407 (2023).
84. Xu, B., Wei, S., Liu, Y., Zhao, S., and Qian, L., "Preparation of an organometallic complex based on phosphonitrile and its flame retardant application in epoxy resin", *Journal Of Materials Research And Technology*, 21: 4921–4939 (2022).
85. Huang, Z., Yang, L., Hu, X., Huang, Y., Cai, Q., Ao, Y., and Yang, X., "Molecular Mechanism Study on Effect of Biodegradable Amino Acid Ester-Substituted Polyphosphazenes in Stimulating Osteogenic Differentiation", *Macromolecular Bioscience*, 19 (6): 1800464 (2019).
86. Poscher, V., Teasdale, I., and Salinas, Y., "Surfactant-Free Synthesis of Cyclomatrix and Linear Organosilica Phosphazene-Based Hybrid Nanoparticles", *ACS Applied Nano Materials*, 2 (2): 655–660 (2019).
87. Tong, C., McCarthy, S., Li, Z., Guo, J., Li, Q., Pacheco, C. N., Ren, Y., and Allcock, H. R., "Hybrid Polyphosphazene–Organosilicon Polymers as Useful Elastomers", *ACS Applied Polymer Materials*, 1 (7): 1881–1886 (2019).
88. Yeşilot, S., Hacıvelioğlu, F., Küçükköylü, S., Demir, E., Çelik, K. B., and Demir-Cakan, R., "A novel polyphosphazene with nitroxide radical side groups as cathode-active material in Li-ion batteries", *Polymers For Advanced Technologies*, 30 (12): 2977–2982 (2019).
89. Hu, J., Hu, K., and Cheng, Y., "Tailoring the dendrimer core for efficient gene delivery", *Acta Biomaterialia*, 35: 1–11 (2016).
90. Labarre, J.-F., Sournies, F., Crasnier, F., Labarre, M.-C., Vidal, C., Faucher, J.-P., and Graffeuil, M., "On the scent of Spherical Dendrimers: Cyclophosphazenic

- Dandelion Dendrimers Up to the Eighth Generation", *Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements*, 109 (1–4): 525–528 (1996).
91. Zibarov, A., Oukhrib, A., Aujard Catot, J., Turrin, C.-O., and Caminade, A.-M., "AB5 Derivatives of Cyclotriphosphazene for the Synthesis of Dendrons and Their Applications", *Molecules*, 26 (13): 4017 (2021).
  92. Okutan, E., Çoşut, B., Beyaz Kayıran, S., Durmuş, M., Kılıç, A., and Yeşilot, S., "Synthesis of a dendrimeric phenoxy-substituted cyclotetraphosphazene and its non-covalent interactions with multiwalled carbon nanotubes", *Polyhedron*, 67: 344–350 (2014).
  93. Brahmi, N. E., Mignani, S. M., Caron, J., Kazzouli, S. E., Bousmina, M. M., Caminade, A.-M., Cresteil, T., and Majoral, J.-P., "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 (2015).
  94. Yudaev, P., Butorova, I., Chuev, V., Posokhova, V., Klyukin, B., and Chistyakov, E., "Wound Gel with Antimicrobial Effects Based on Polyvinyl Alcohol and Functional Aryloxycyclotriphosphazene", *Polymers*, 15 (13): 2831 (2023).
  95. Sharma, R., Zhang, I., Abbassi, L., Rej, R., Maysinger, D., and Roy, R., "A fast track strategy toward highly functionalized dendrimers with different structural layers: an "onion peel approach"", *Polymer Chemistry*, 6 (9): 1436–1444 (2015).
  96. İltter, E. E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Açık, L., Yavuz, M., Bali, E. B., Solak, A. O., Büyükkaya, F., Dal, H., and Hökelek, T., "Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylicyclotriphosphazenes", *Polyhedron*, 29 (15): 2933–2944 (2010).
  97. Kim, E., Kwon, S., Shim, S., Kim, T. and Jeong, J.H. 1997. Catalytic and stoichiometric synthesis of ferrocene-containing polyazamacrocycles and chelating bidentate nitrogen ligands. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 18; 579-584.
  98. Tümer, Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Aydın, B., Açık, L., and Hökelek, T., "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 (2018).
  99. Sharma, I., Sinha, R. K., Singh, T., Khare, S. K., and Anil Kumar, N. V., "Synthesis, characterization and antibacterial activity of hexasubstituted

- Coumarin-based Schiff base derivative of cyclophosphazene", *Journal Of Macromolecular Science, Part A*, 0 (0): 1–7 .
100. Senanayake, R. B., Gan, H., Liu, D., Zhang, J., Basnayake, A. P., Heitzmann, M. T., and Varley, R. J., "Partially bio-derived phosphazene-tannic acid microspheres as fire retardant additives for an epoxy tannic acid resin system", *Composites Part B: Engineering*, 287: 111831 (2024).
  101. İltter (neè Kaya), E. E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., and Hökelek, T., "Phosphorus–nitrogen compounds. *spiro*- and crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane-*N,N'*-bis(1,4-oxybenzyl)-*spiro*(propane-1,3-diamino)tetrachlorocyclo-2 $\lambda$ 5, 4 $\lambda$ 5, 6 $\lambda$ 5-triphosphazatriene. Part VII", *Journal Of Molecular Structure*, 697 (1): 119–129 (2004).
  102. Okumuş, A., Akbaş, H., Kılıç, Z., Yasemin Koç, L., Açık, L., Aydın, B., Türk, M., Hökelek, T., and Dal, H., "Phosphorus–nitrogen compounds part 33: in vitro cytotoxic and antimicrobial activities, DNA interactions, syntheses, and structural investigations of new mono(4-nitrobenzyl)spirocyclo-triphosphazenes", *Research On Chemical Intermediates*, 42 (5): 4221–4251 (2016).
  103. Okumuş, A., Bilge, S., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., and Yılmaz, F., "Phosphorus–nitrogen compounds. Part 20: Fully substituted *spiro*-cyclo-triphosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 76 (3): 401–409 (2010).
  104. Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L., and Chang, N.-L., "Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals", *Angewandte Chemie International Edition In English*, 34 (15): 1555–1573 (1995).
  105. Kiliç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kiliç, Z., Gündüz, N., and Yildiz, M., "Unusual products in the reactions of hexachlorocyclo-triphosphazatriene with sodium aryloxides", *Heteroatom Chemistry*, 7 (4): 249–256 (1996).
  106. Hökelek, T., Kiliç, Z., and Kiliç, A., "2-(2,6-Di-tert-butylphenoxy)-2',4,4,4',6,6,6',6'-nonachloro-2,2'-bi(cyclo-tri- $\lambda$ 5-phosphazene)", *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 50 (3): 453–456 (1994).
  107. Fincham, J. K., Hursthouse, M. B., Parkes, H. G., Shaw (née Gözen), L. S., and Shaw, R. A., "Structural investigations of phosphorus–nitrogen compounds. 2. The structures of N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(NPPh<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)Cl<sub>4</sub> and N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>(NPPh<sub>3</sub>)Cl<sub>5</sub> and a comparison with other phosphazenyolphosphazenes. The

- relationship of conformation in the solid state to conformation in solution", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 42 (5): 462–472 (1986).
108. Contractor, S. R., Hursthouse, M. B., Shaw (née Gözen), L. S., Shaw, R. A., and Yilmaz, H., "Structural investigations of phosphorus–nitrogen compounds. 1. The structures of three monospiro compounds: N3P3[O(CH2)2O]Cl4, N3P3[O(CH2)3O]Cl4 and N3P3[O(CH2)4O]Cl4. The relationship of OPO bond angles in PO2N2 tetrahedra with 31P chemical shifts", *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 41 (2): 122–131 (1985).
109. Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Civan, M., Avcı, O., Koç, L. Y. G. (née, Açık, L., Aydın, B., Türk, M., and Hökelek, T., "Phosphorus–nitrogen compounds. Part 36. Syntheses, Langmuir–Blodgett thin films and biological activities of spiro-bino-spiro trimeric phosphazenes", *New Journal Of Chemistry*, 40 (11): 9609–9626 (2016).
110. Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Süzen, Y., Hökelek, T., Açık, L., Çelik, Z. B., Koç, L. Y., Yola, M. L., and Üstündağ, Z., "Phosphorus-Nitrogen Compounds: Part 25. Syntheses, Spectroscopic, Structural and Electrochemical Investigations, Antimicrobial Activities, and DNA Interactions of Ferrocenyldiaminocyclotriphosphazenes", *Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements*, 188 (12): 1723–1742 (2013).

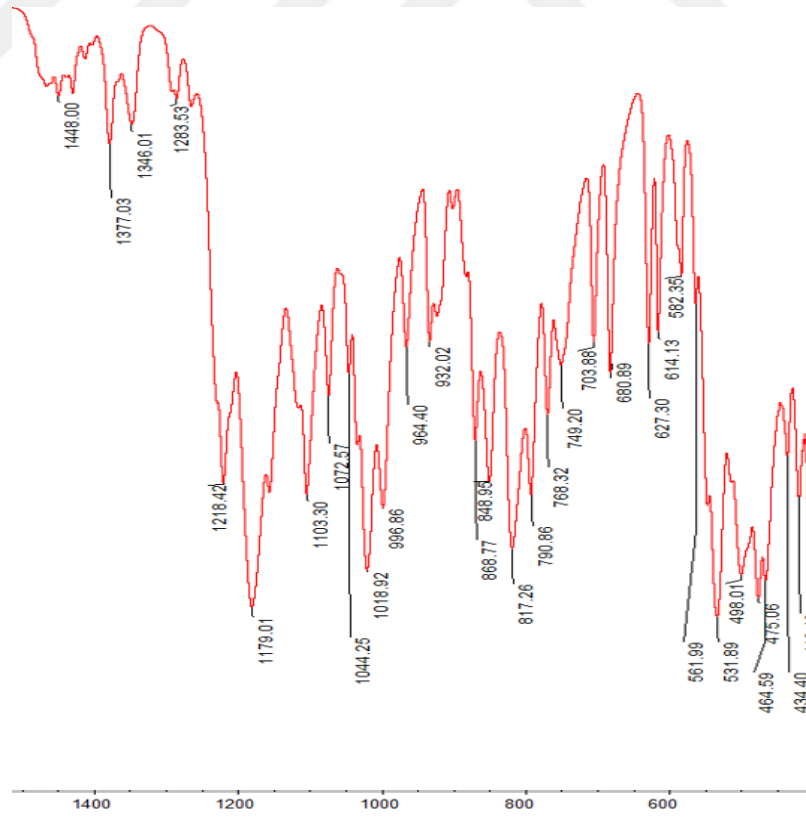
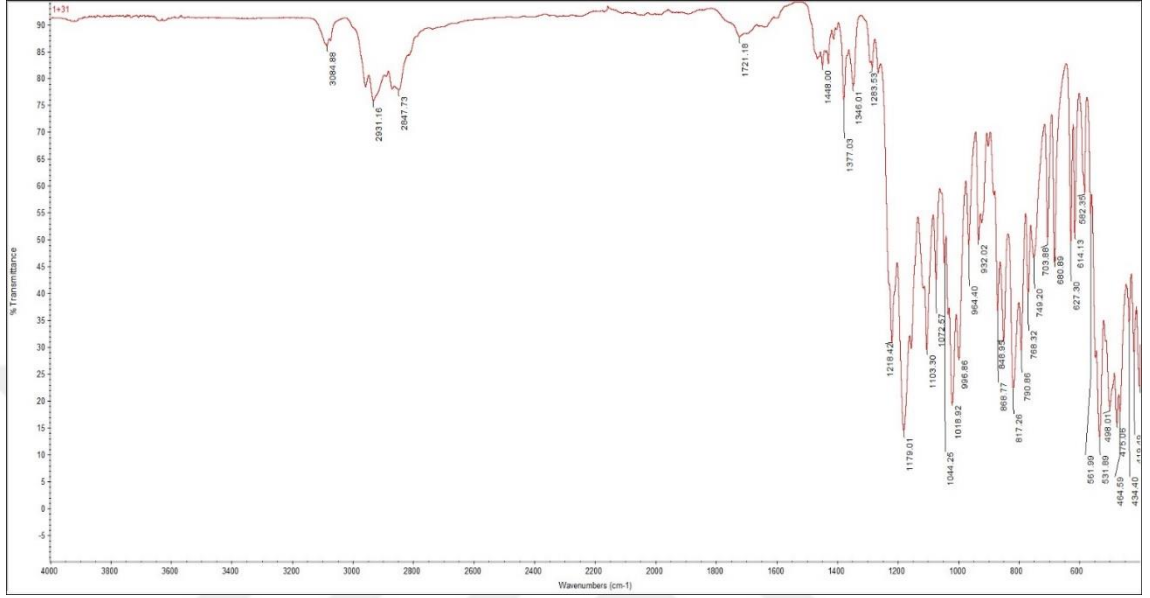


**EK AÇIKLAMALAR A**

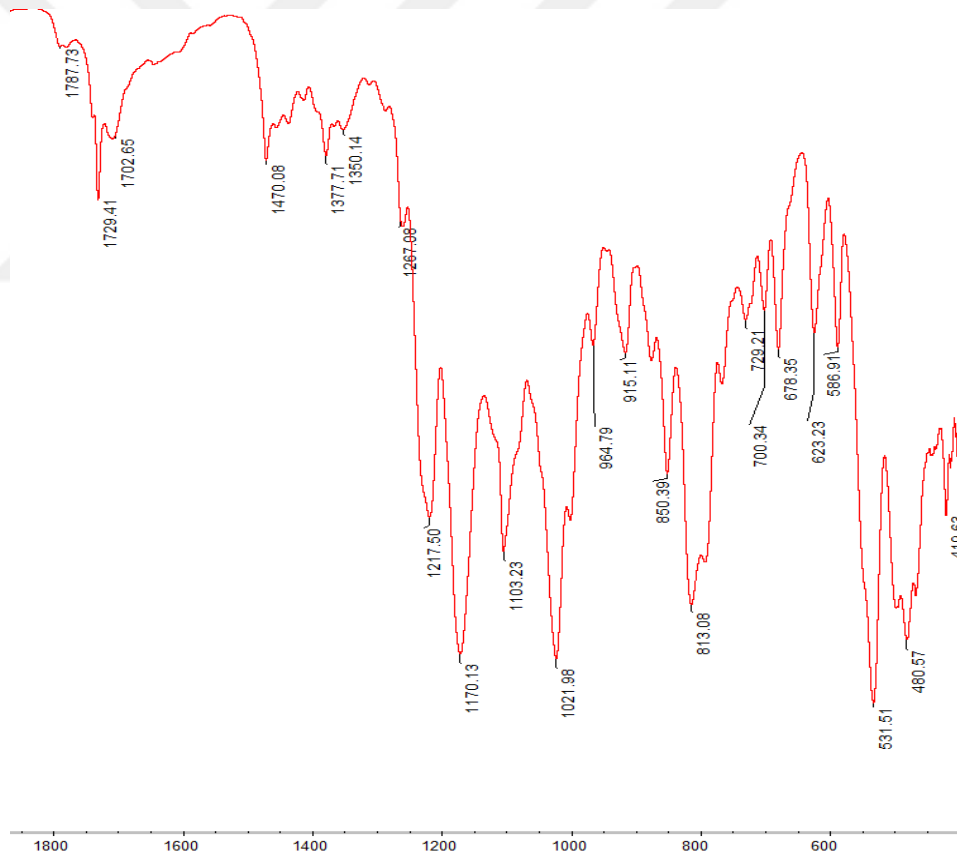
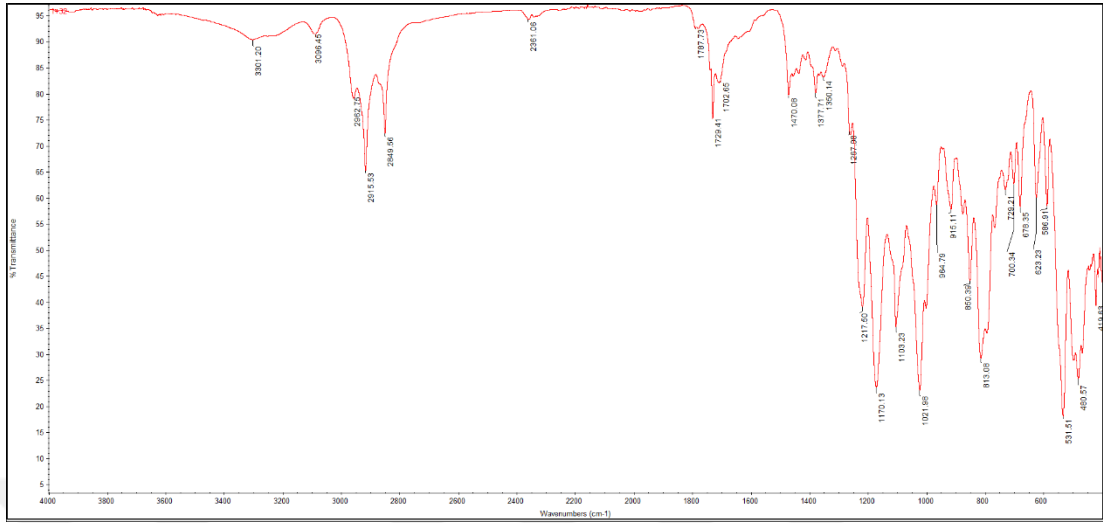
**SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN SPEKTRUMLARI**

## Ek 1. Dispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b) FT-IR Spektrumları

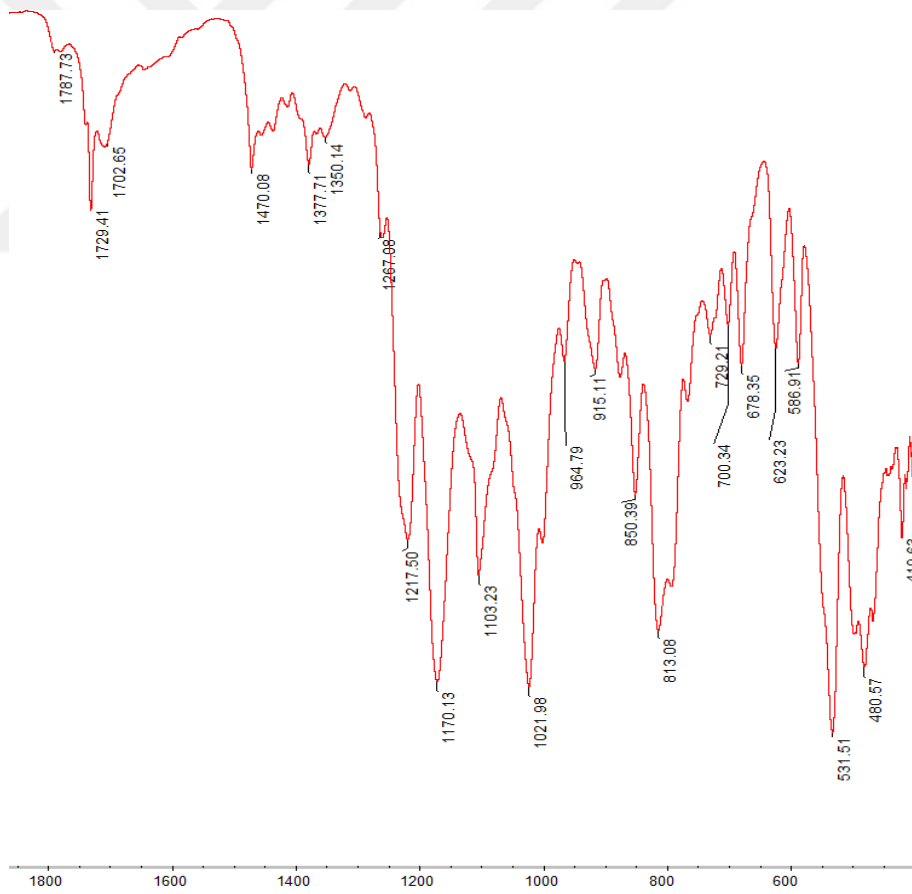
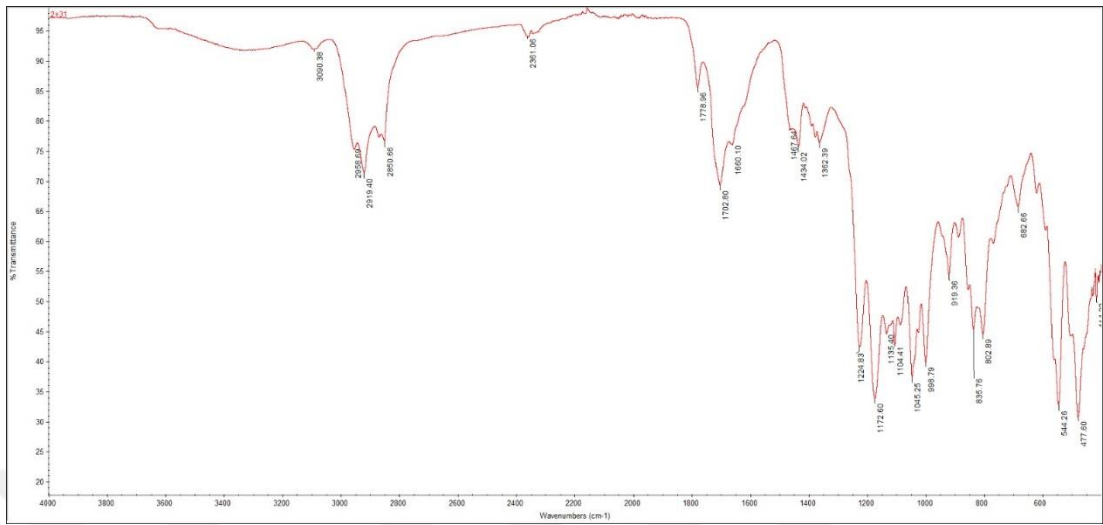
### Bileşik 1a FT-IR Spektrumu



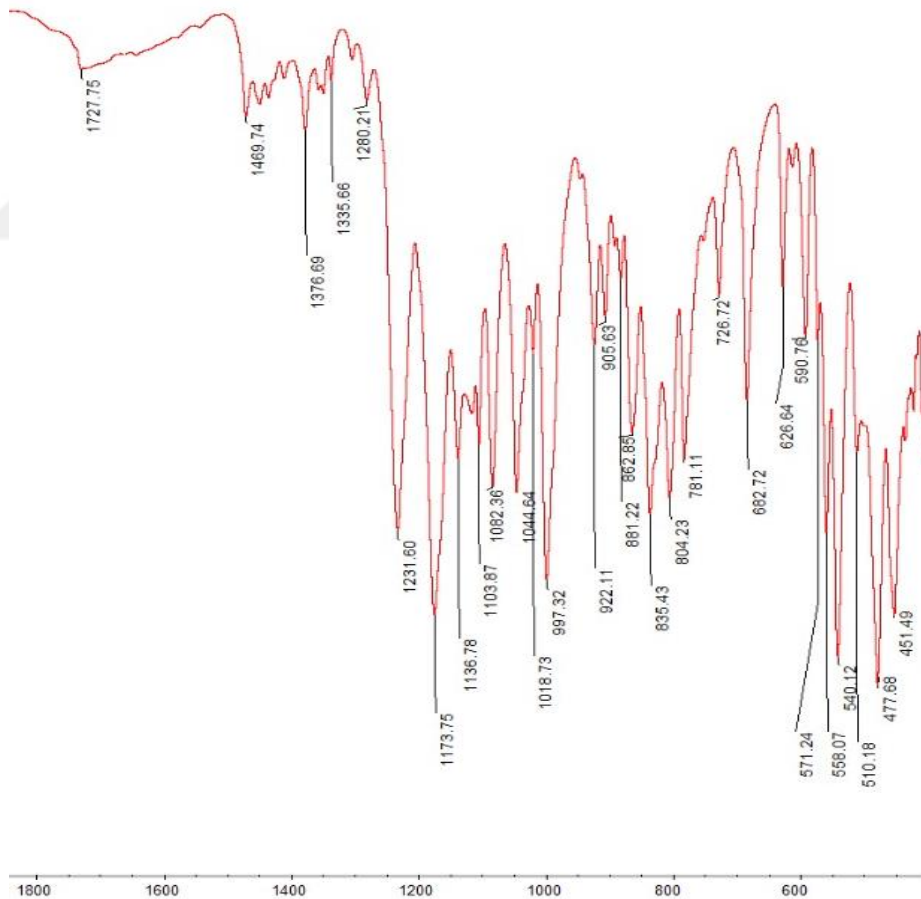
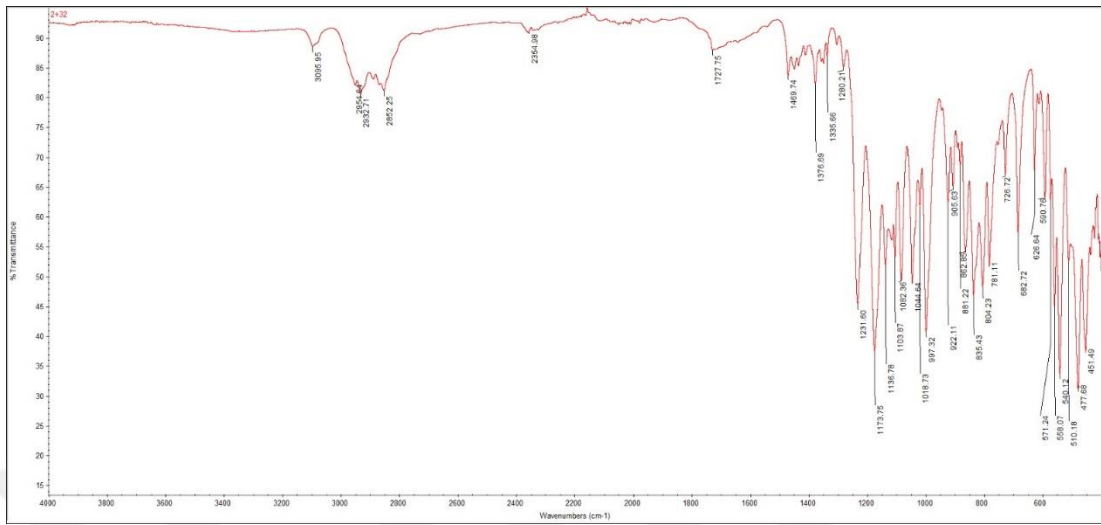
# Bileşik 1b FT-IR Spektrumu



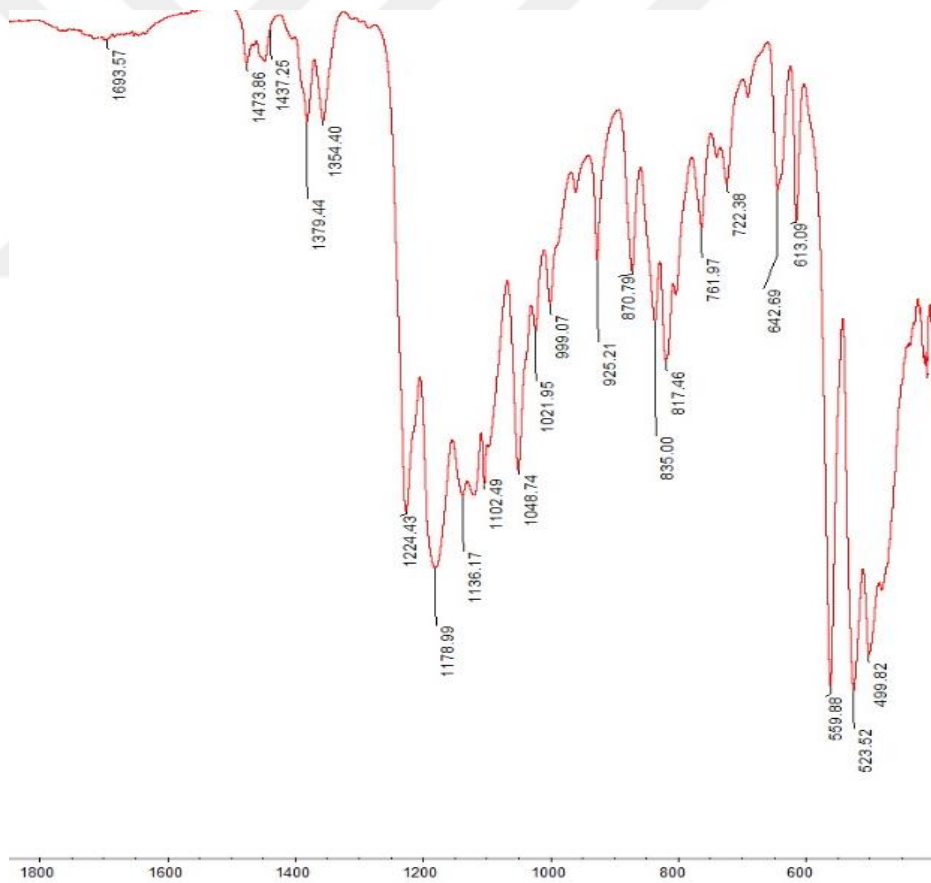
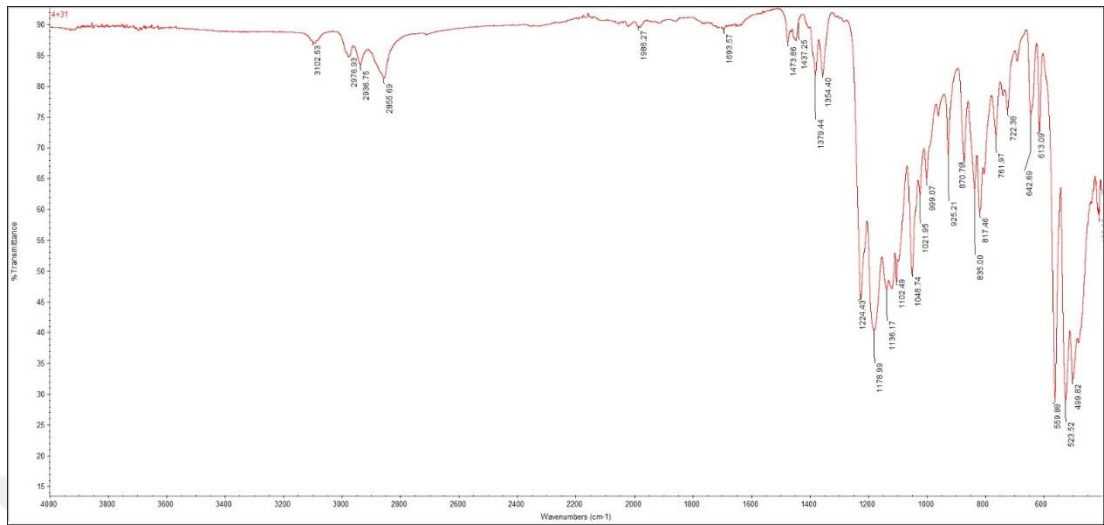
## Bileşik 2a FT-IR Spektrumu



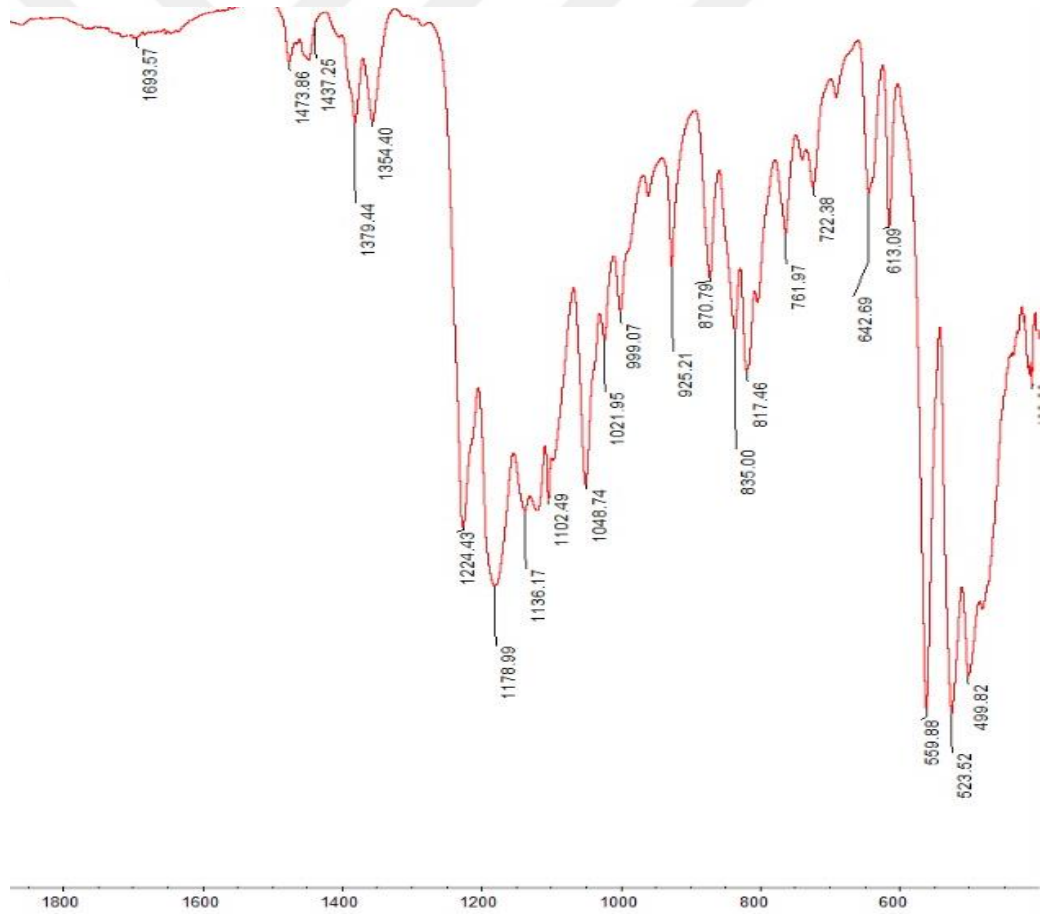
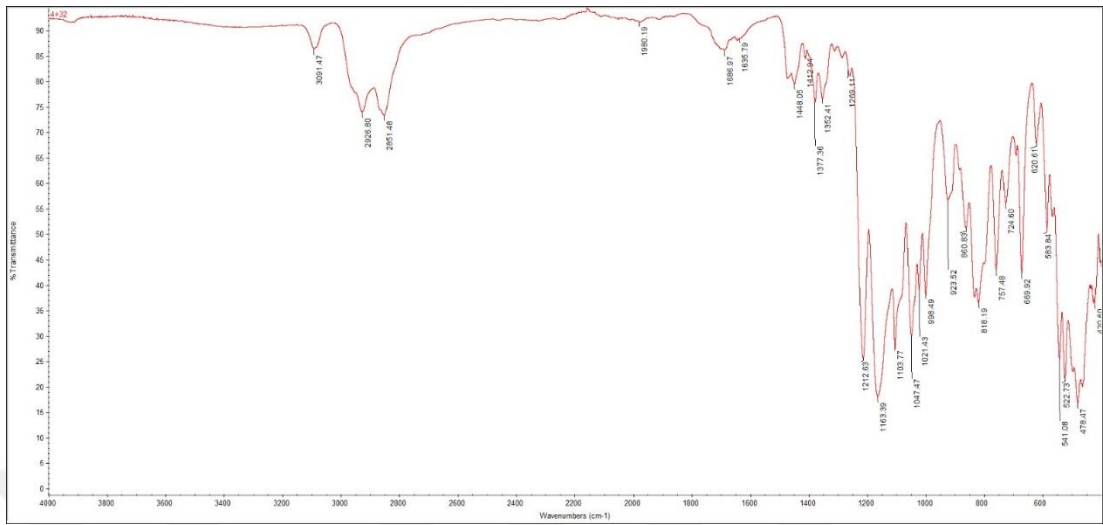
## Bileşik 2b FT-IR Spektrumu



# Bileşik 3a FT-IR Spektrumu

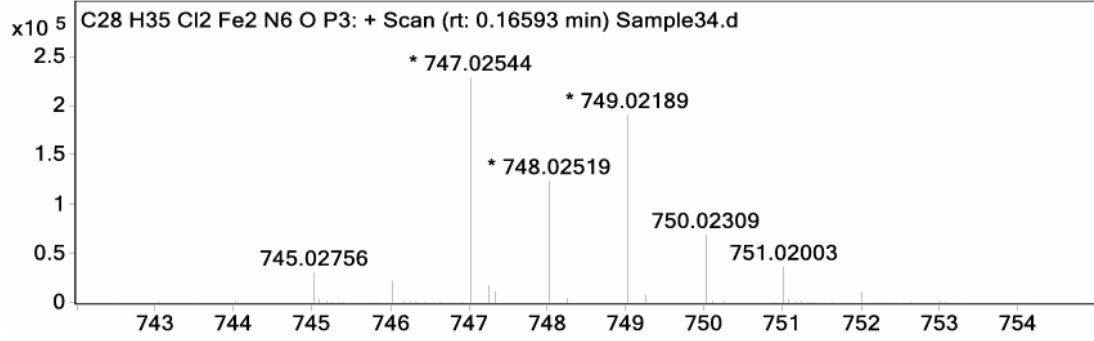


## Bileşik 3b FT-IR Spektrumu

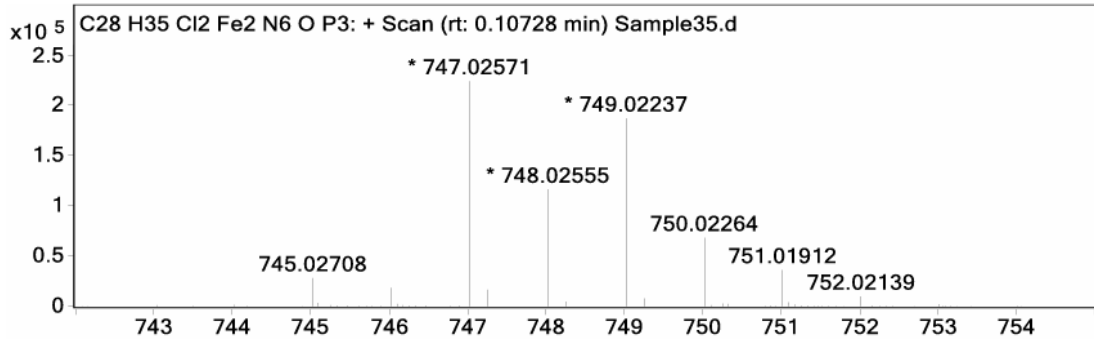


## Ek 2. Dispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b) Kütle Spektrumları

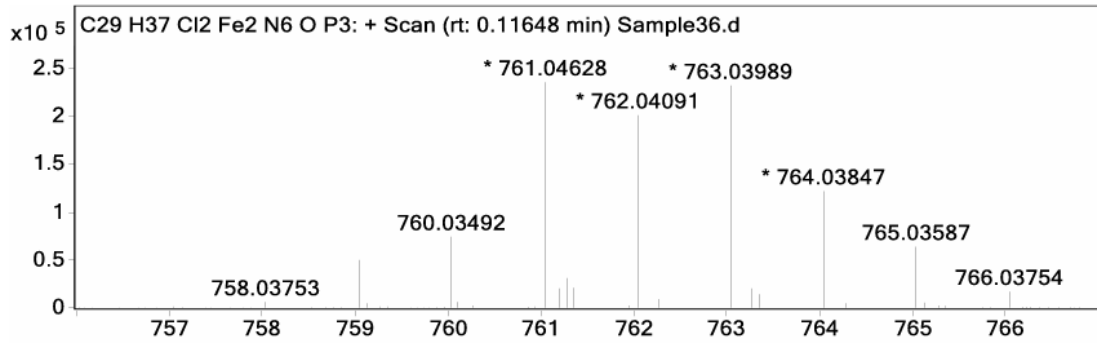
### Bileşik 1a Kütle Spektrumu



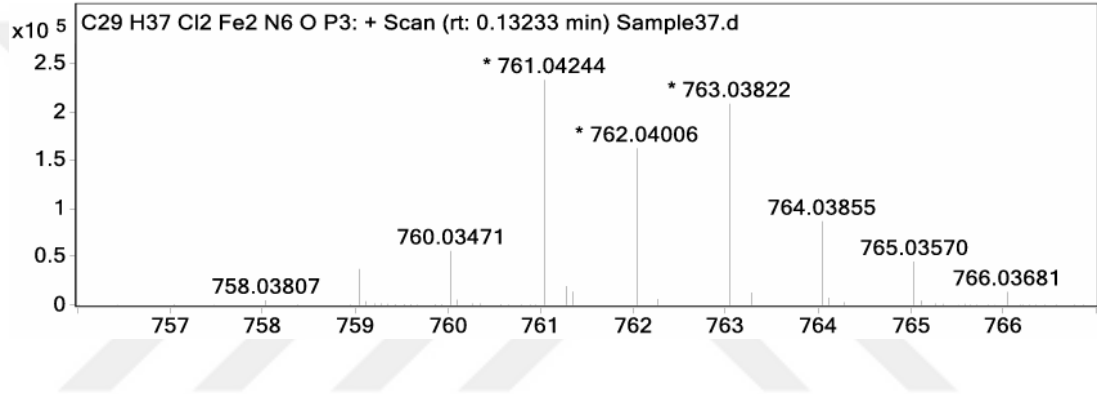
### Bileşik 1b Kütle Spektrumu



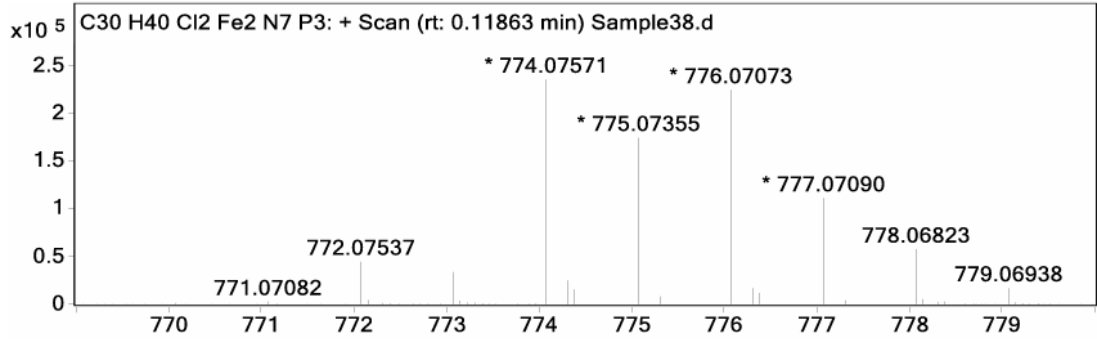
### Bileşik 2a Kütle Spektrumu



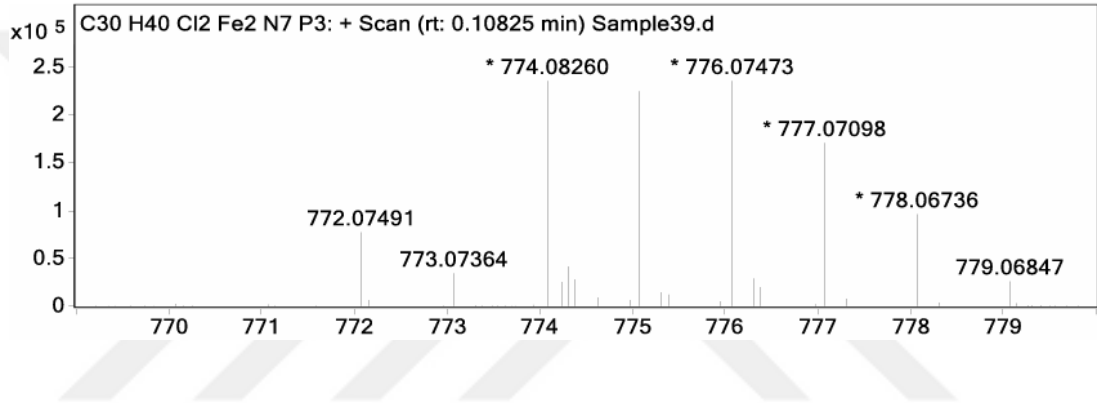
### Bileşik 2b Kütle Spektrumu



### Bileşik 3a Kütle Spektrumu

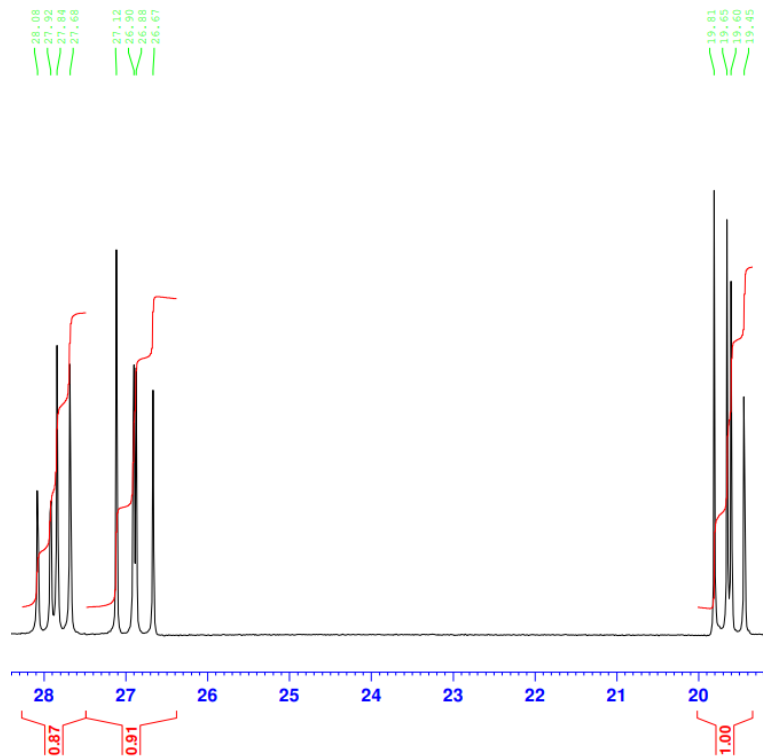
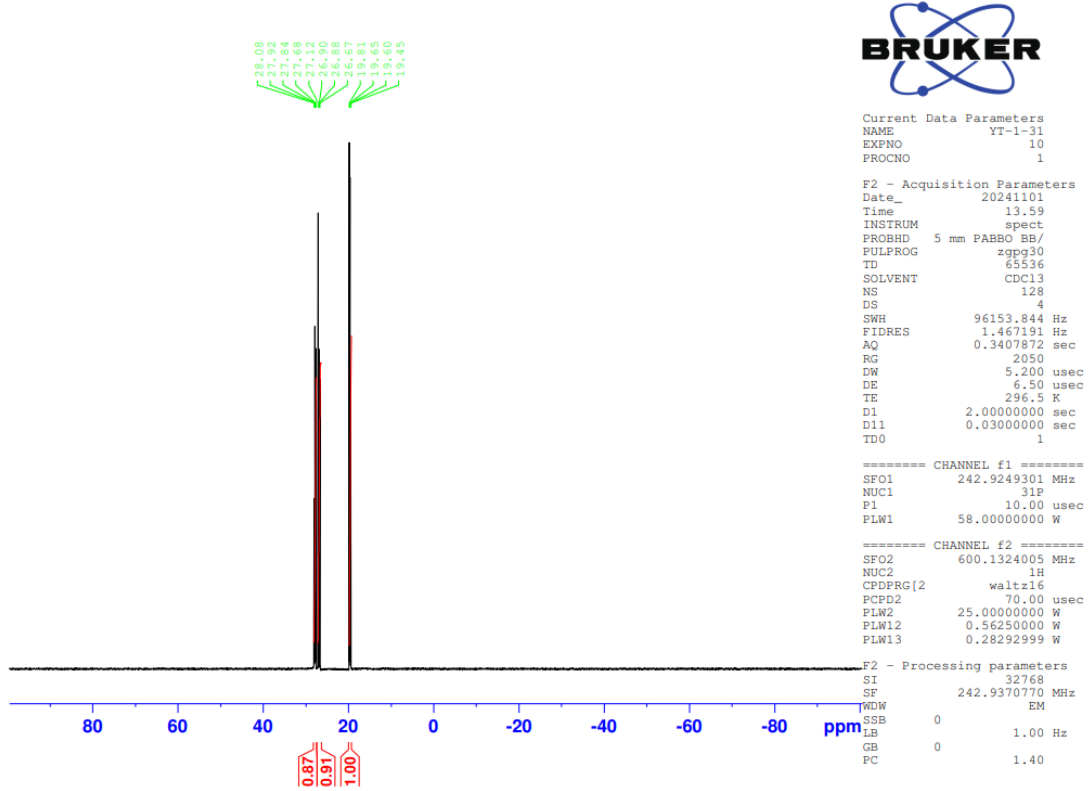


### Bileşik 3b Kütle Spektrumu

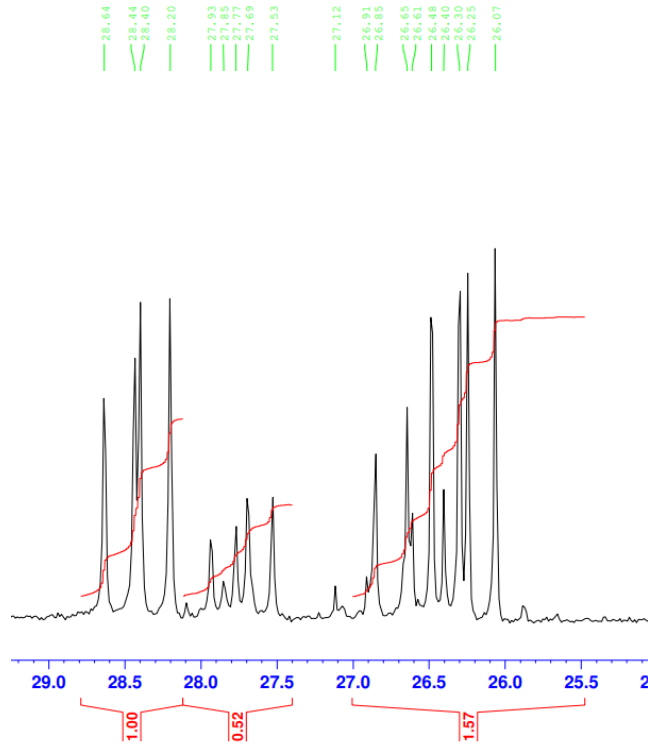
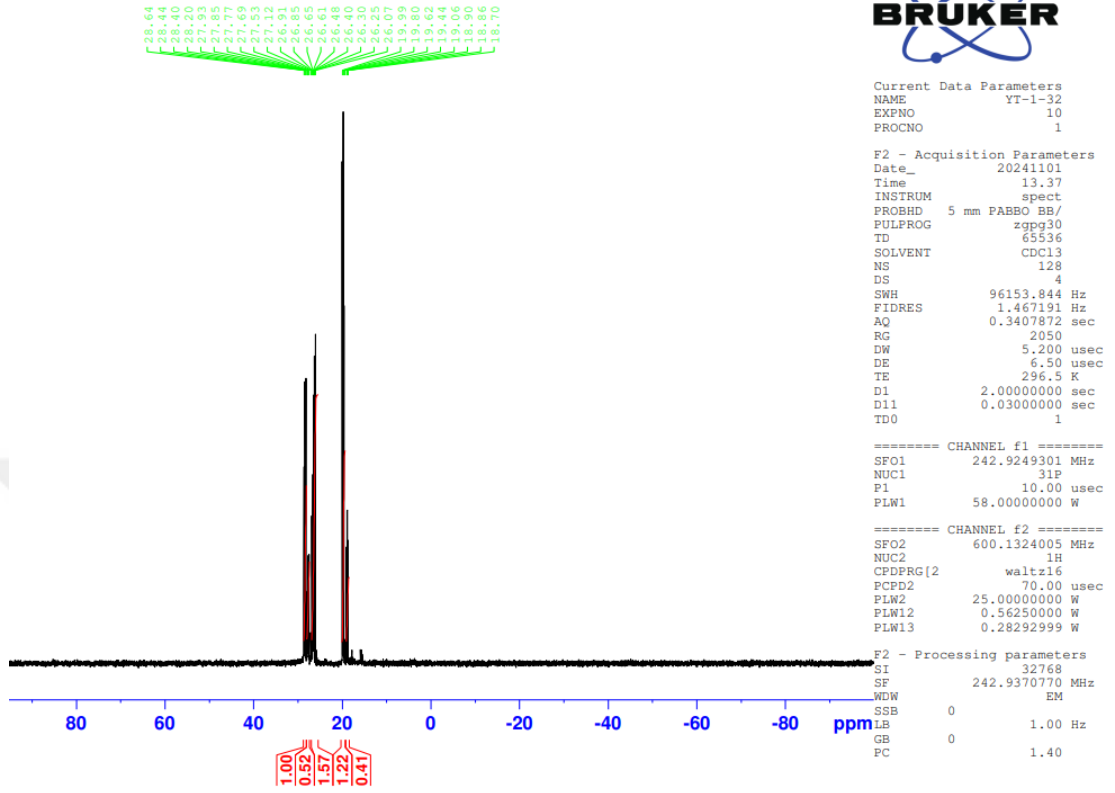


### Ek 3. Dispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b) <sup>31</sup>P NMR Spektrumları

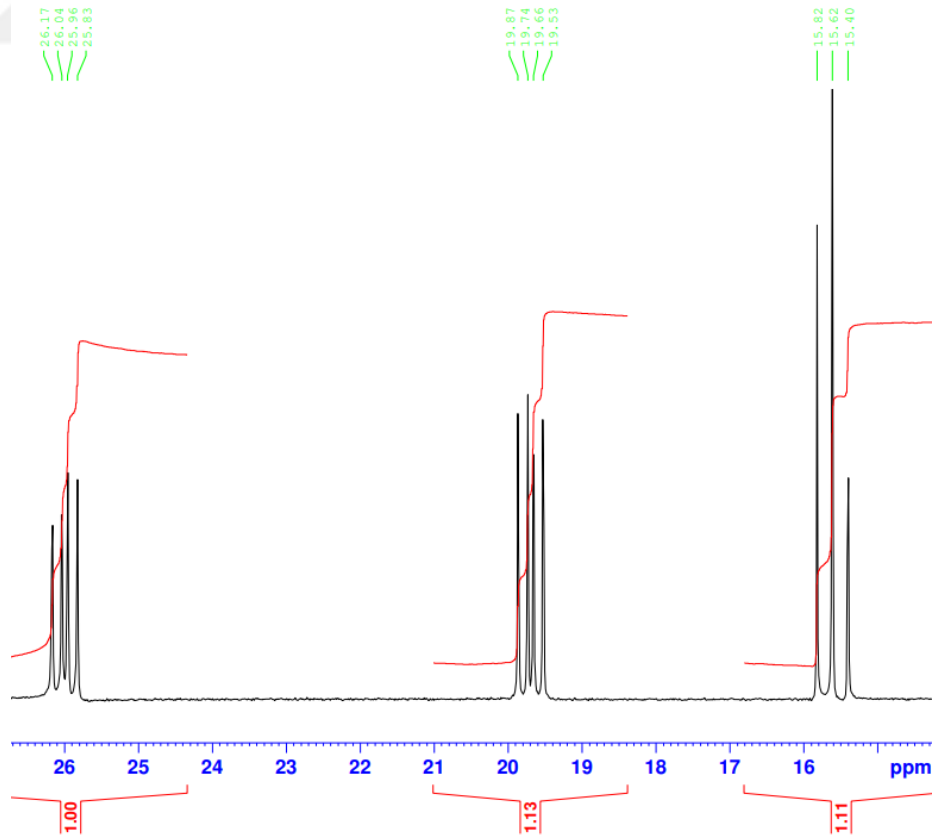
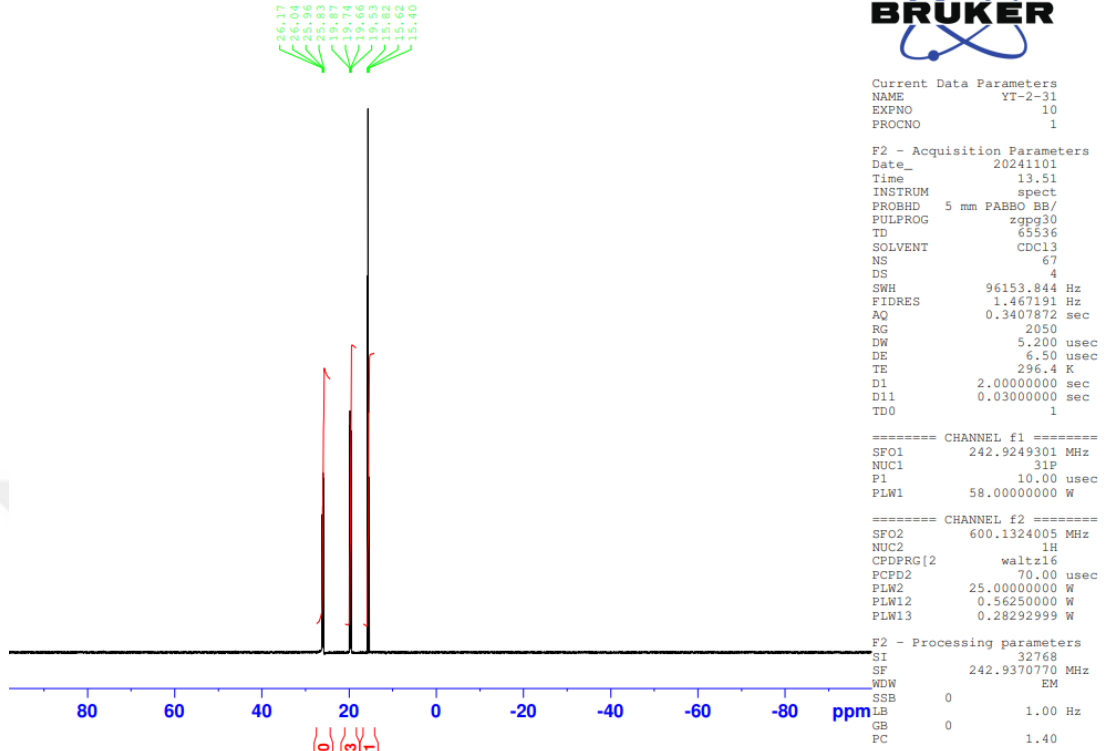
#### Bileşik 1a <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



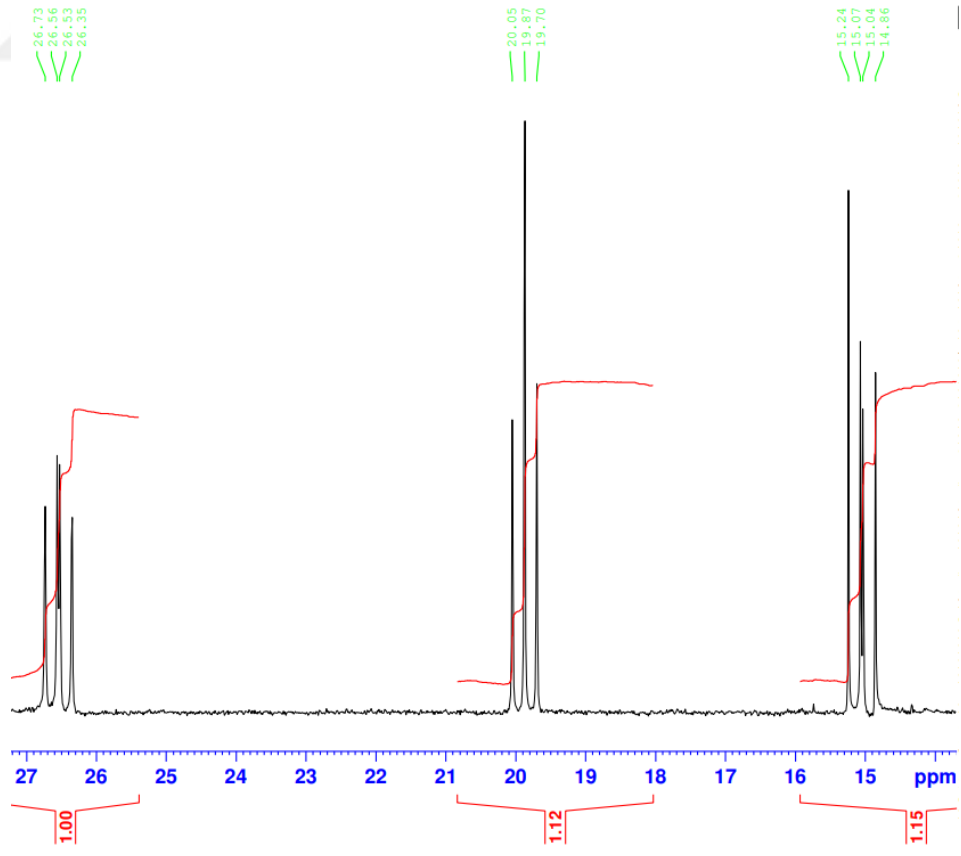
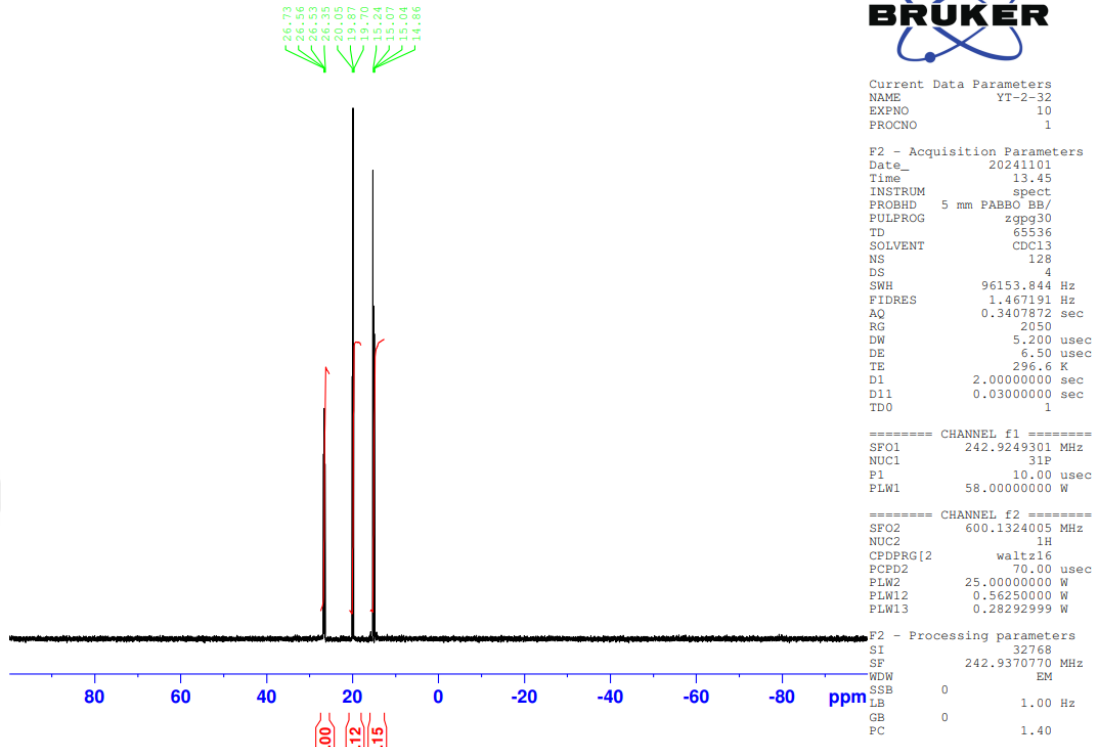
# Bileşik 1b <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



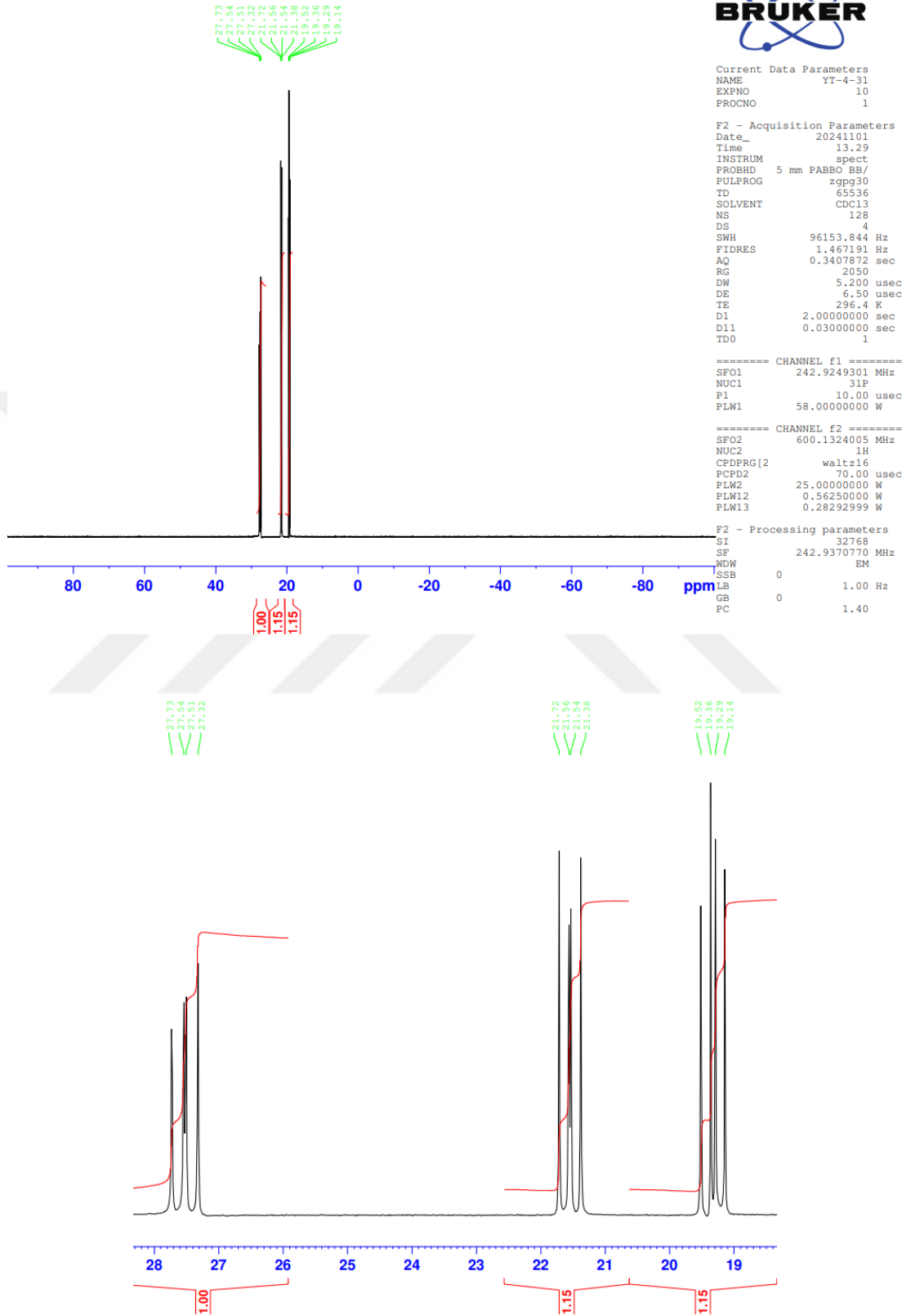
# Bileşik 2a <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



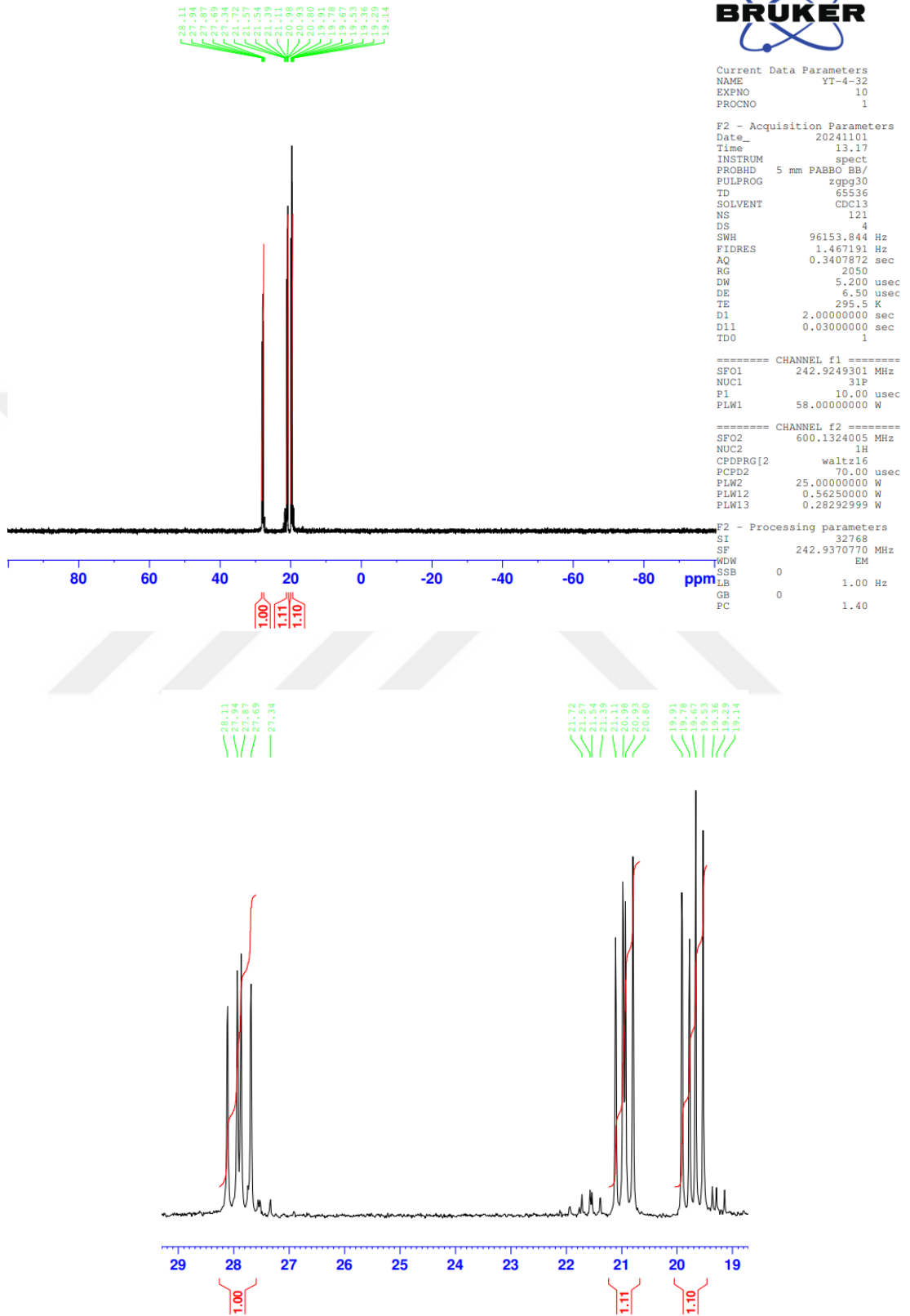
# Bileşik 2b <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



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

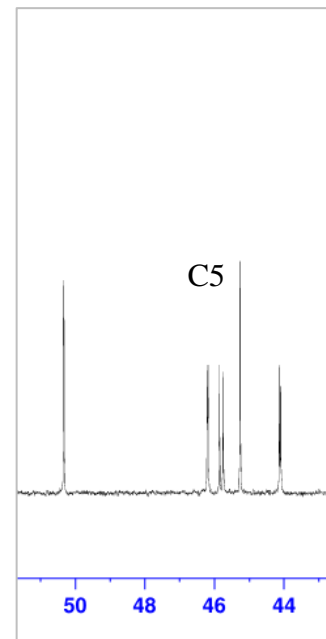
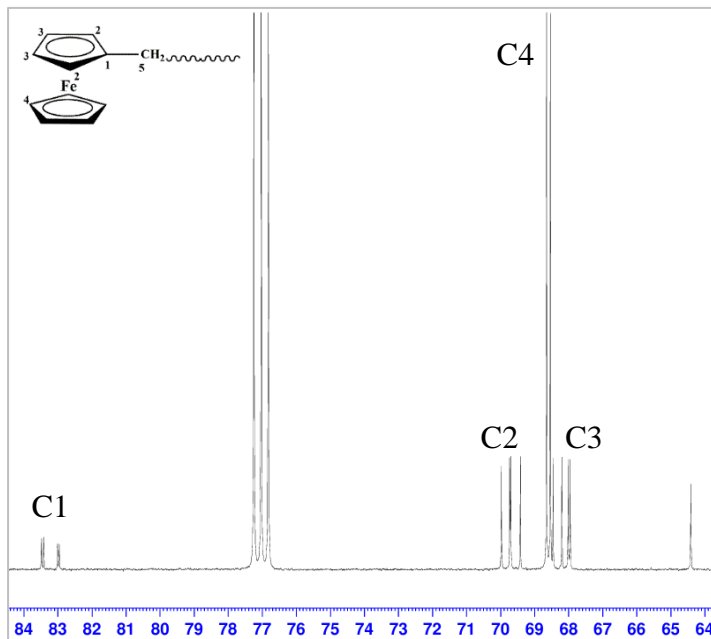
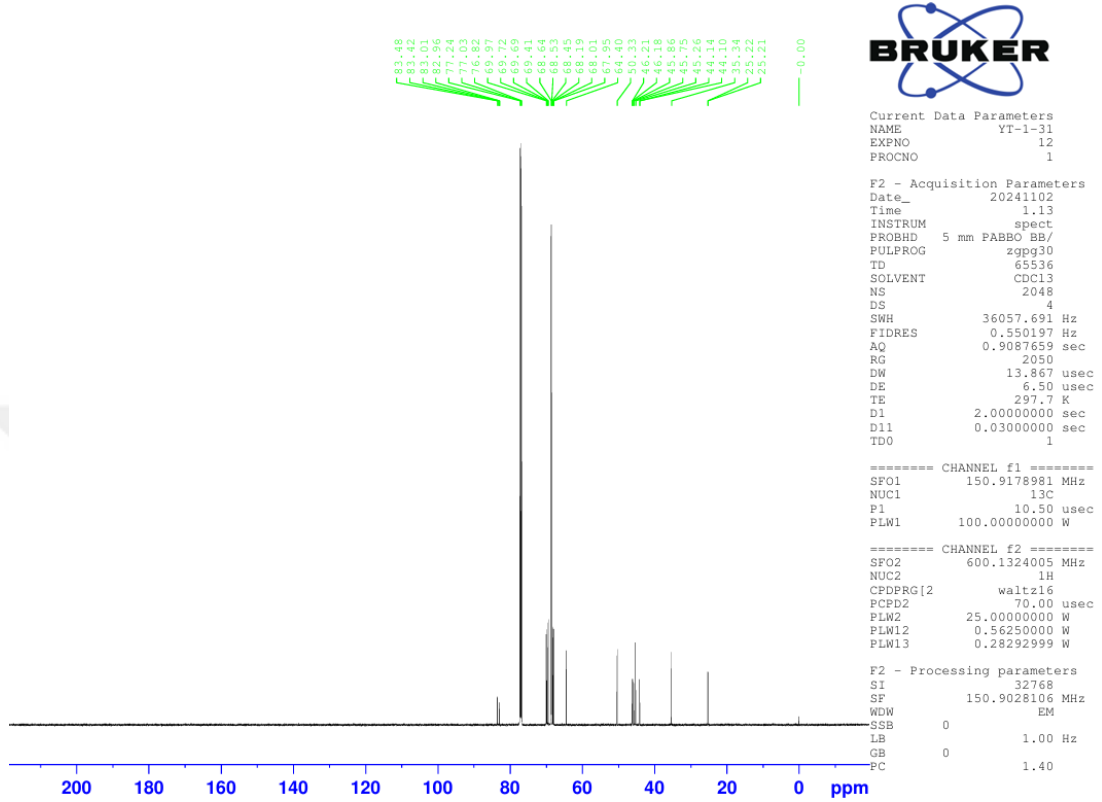


# Bileşik 3b <sup>31</sup>P NMR Spektrumu



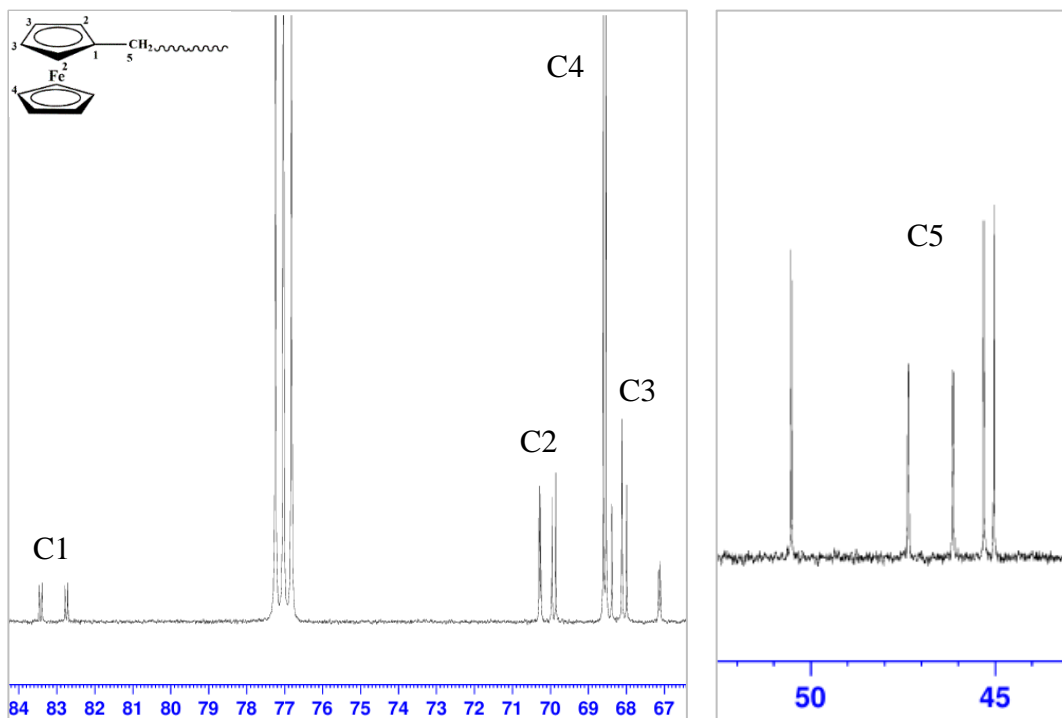
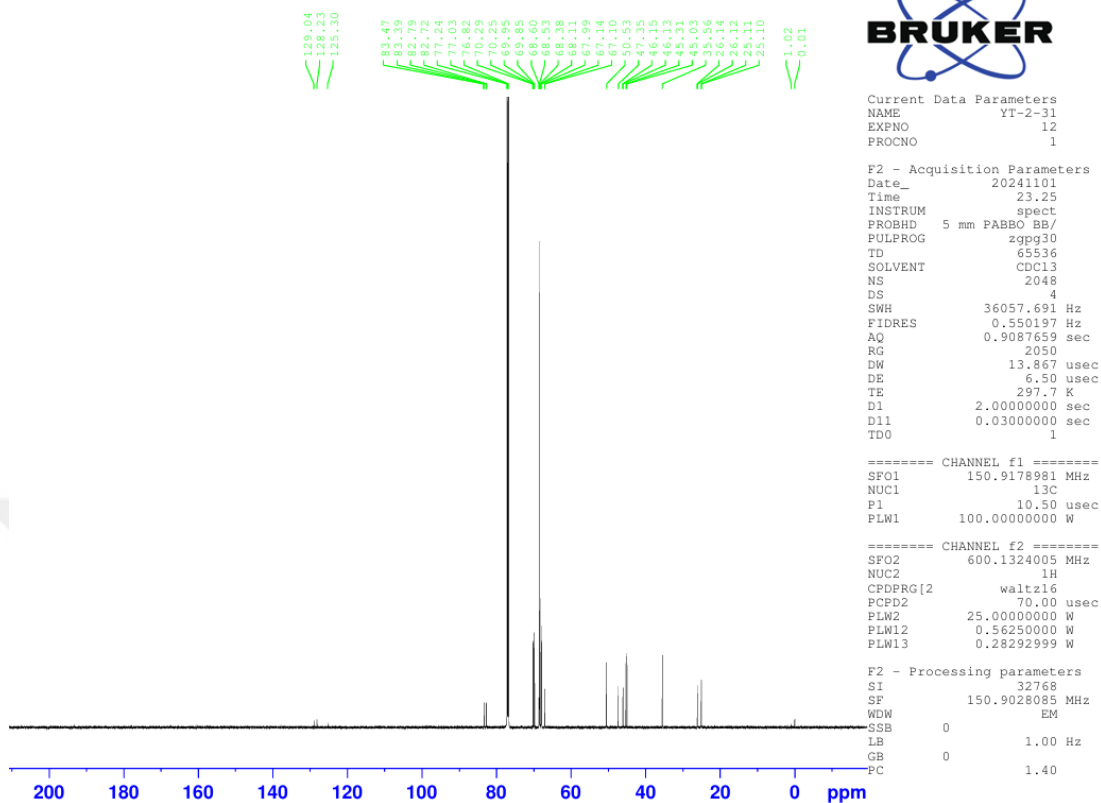
## Ek 4. Dispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b) <sup>13</sup>C NMR Spektrumları

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

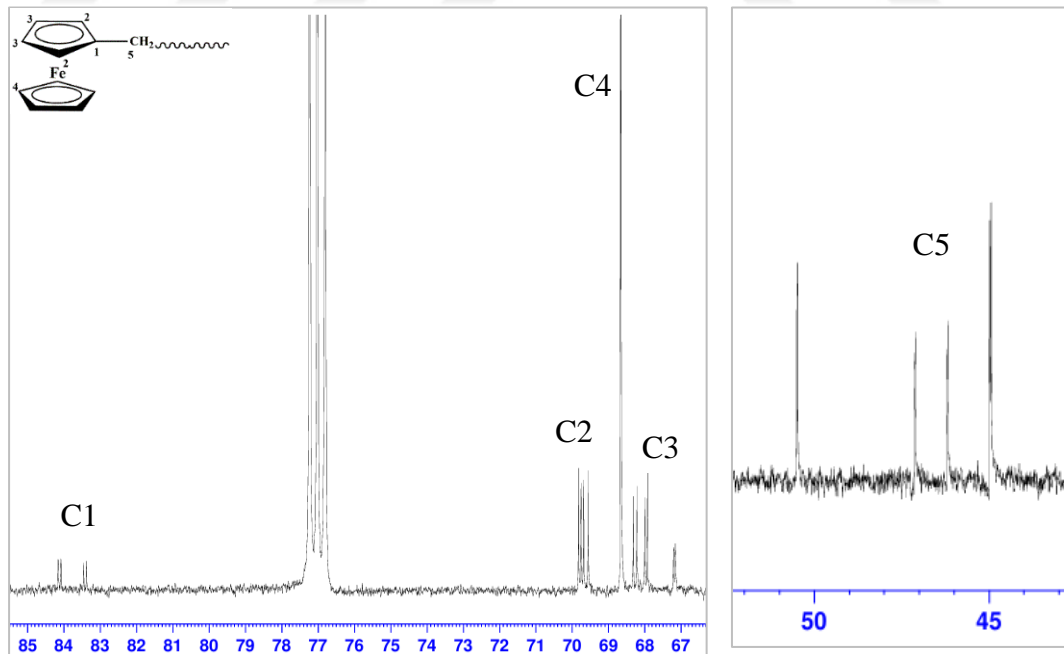
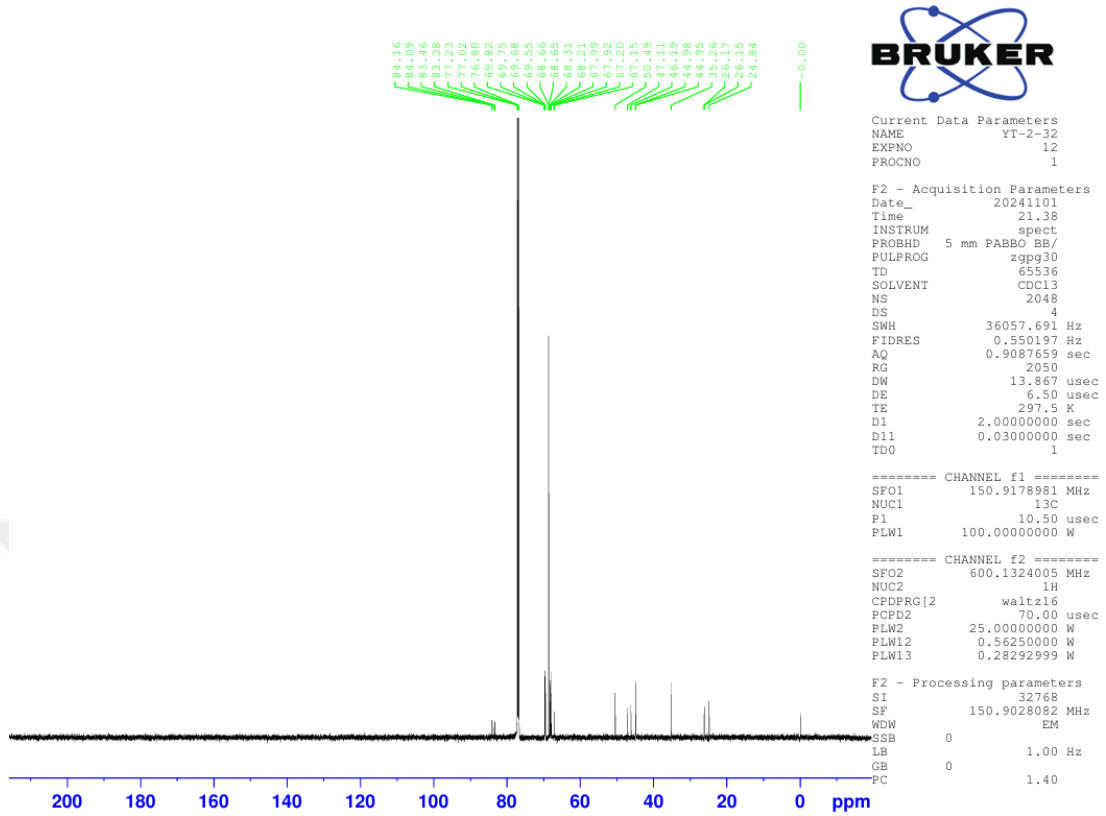




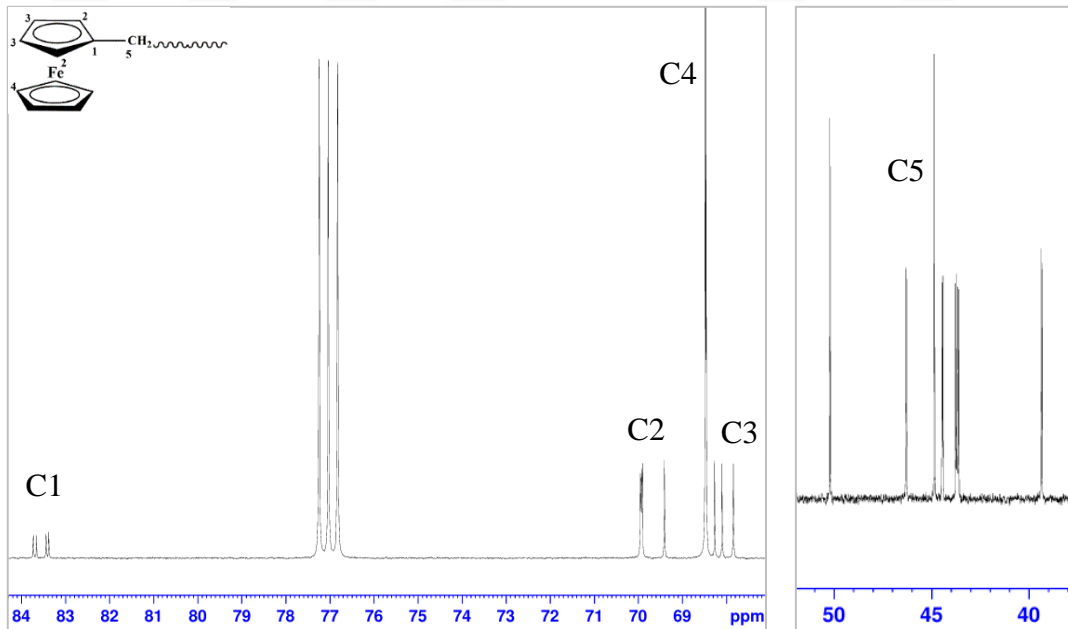
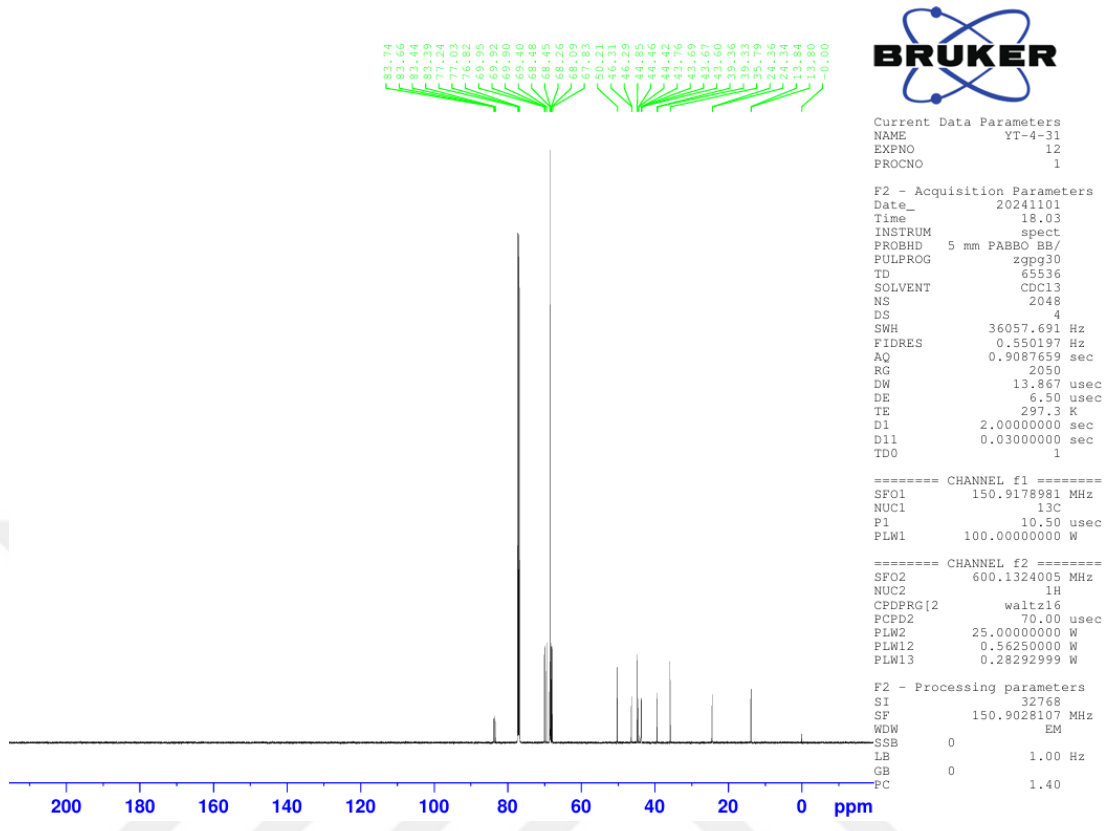
# Bileşik 2a <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



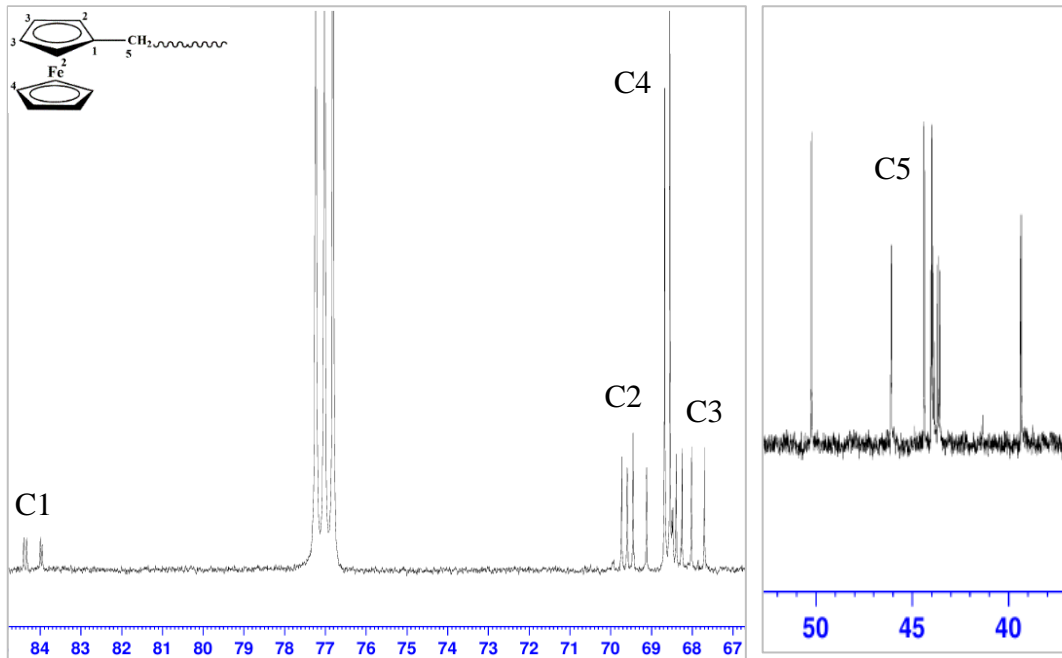
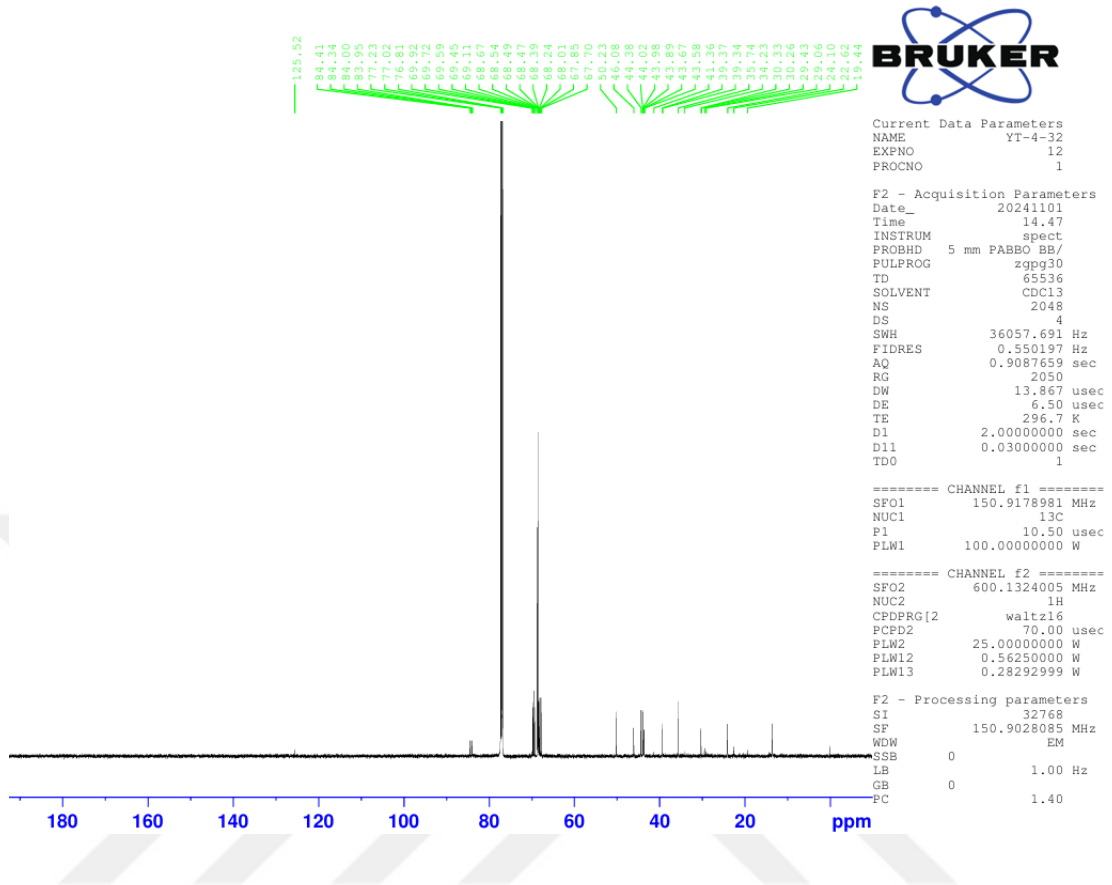
# Bileşik 2b <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



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

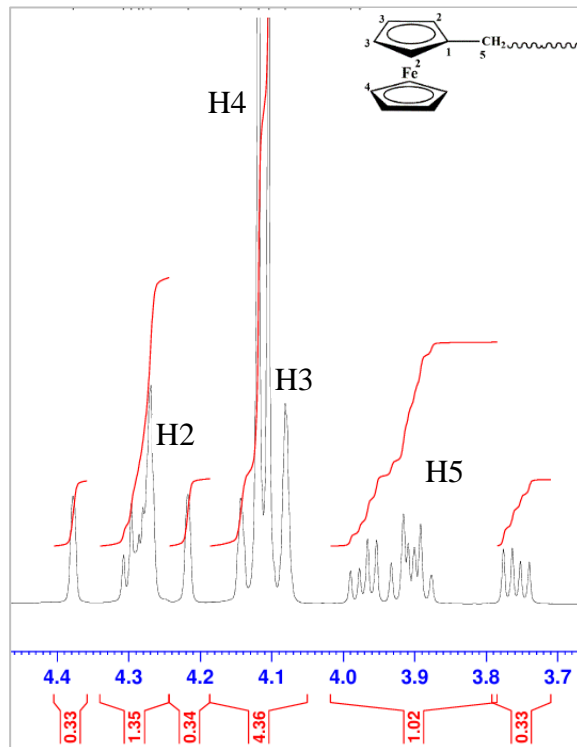
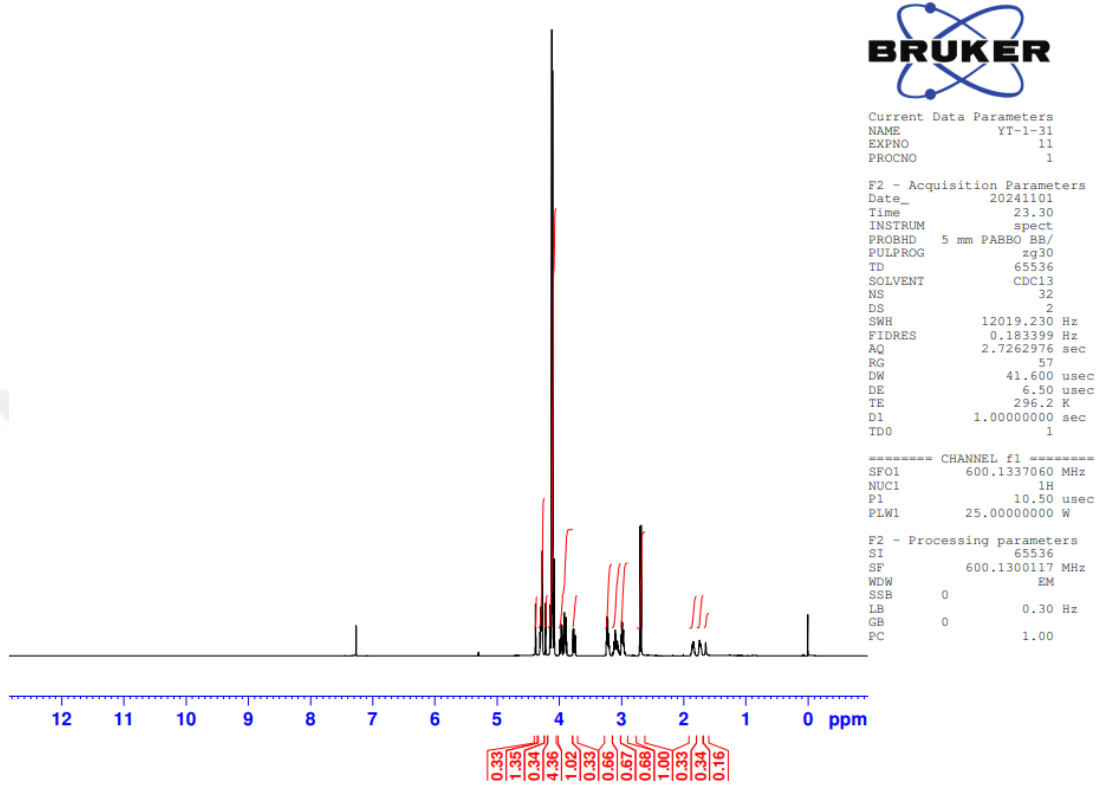


# Bileşik 3b <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



## Ek 5. Dispiro Bileşiklerin (1a, 1b, 2a, 2b, 3a ve 3b) <sup>1</sup>H NMR Spektrumları

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



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

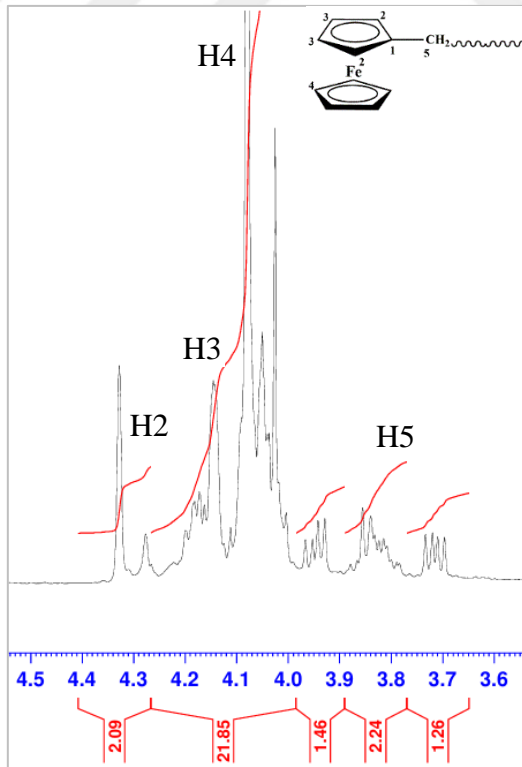
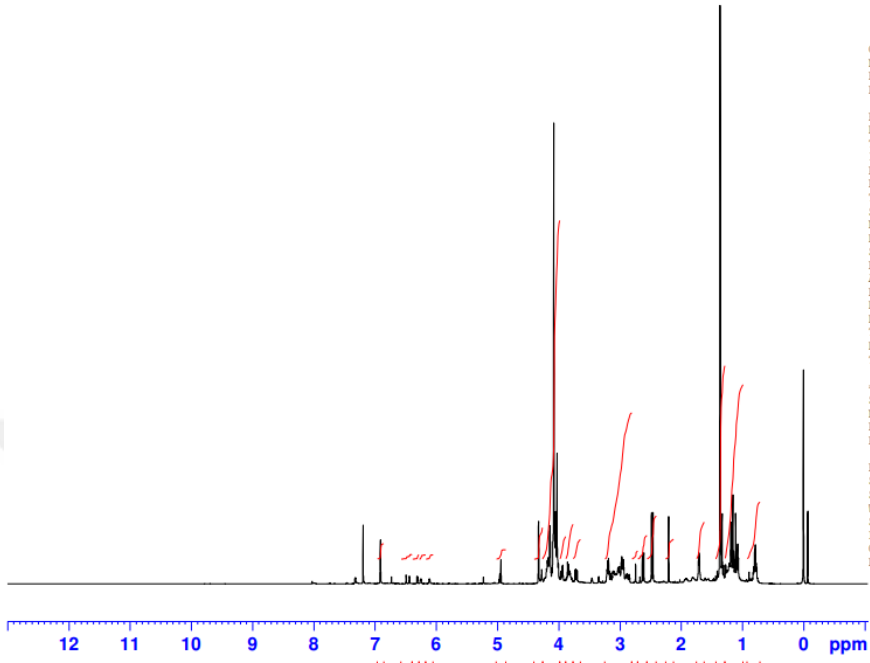


Current Data Parameters  
 NAME YT-1-32  
 EXPNO 11  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20241101  
 Time 18.08  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB/  
 PULPROG zg30  
 TD 6536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 32  
 DS 2  
 SWH 12019.230 Hz  
 FIDRES 0.183399 Hz  
 AQ 2.7262976 sec  
 RG 57  
 DW 41.600 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 295.9 K  
 D1 1.0000000 sec  
 TD0 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 600.1337060 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 10.50 usec  
 PLW1 25.00000000 W

F2 - Processing parameters  
 SI 6536  
 SF 600.1300542 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 PC 1.00



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

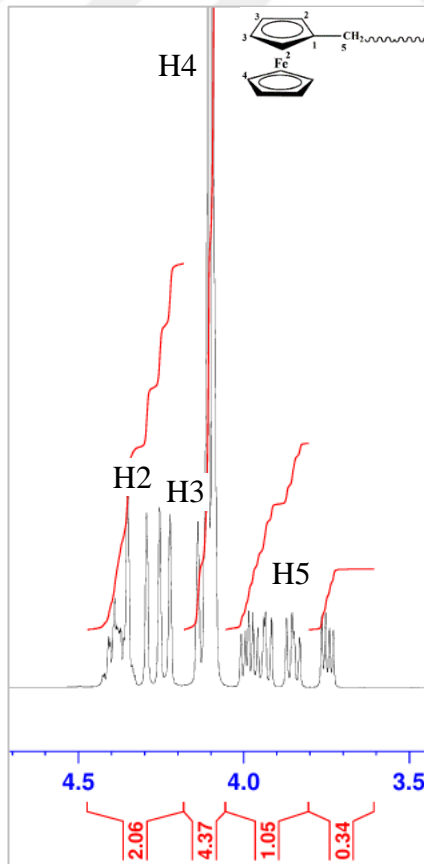
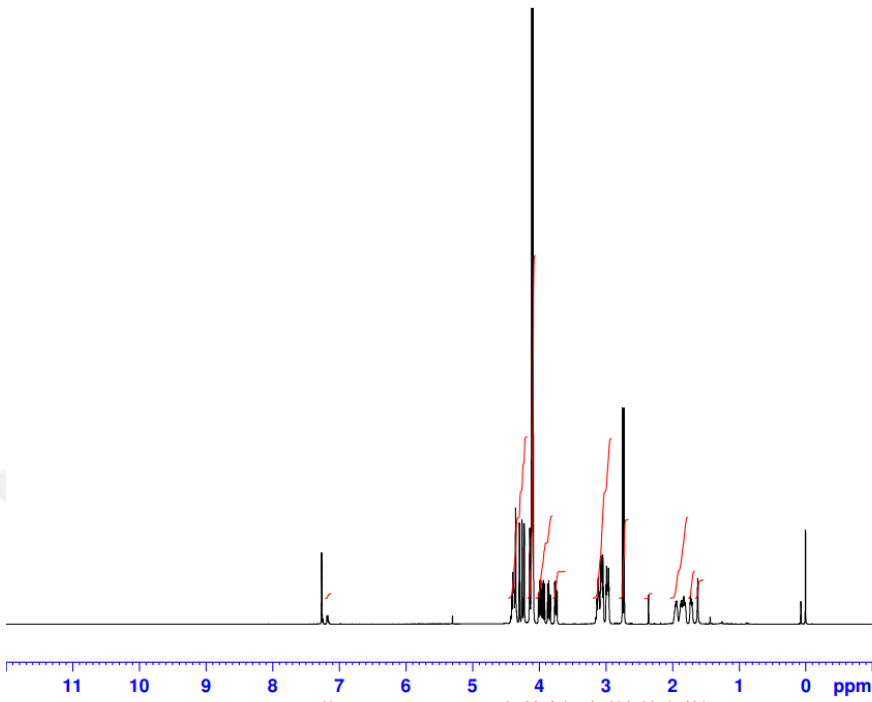


Current Data Parameters  
 NAME YT-2-31  
 EXPNO 11  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20241101  
 Time 21.43  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB/  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 32  
 DS 2  
 SWH 12019.230 Hz  
 FIDRES 0.183399 Hz  
 AQ 2.7262976 sec  
 RG 71.8  
 DW 41.600 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 296.1 K  
 D1 1.00000000 sec  
 TDO 1

==== CHANNEL f1 =====  
 SF01 600.1337060 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 10.50 usec  
 PLW1 25.00000000 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 600.1300125 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 FC 1.00



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



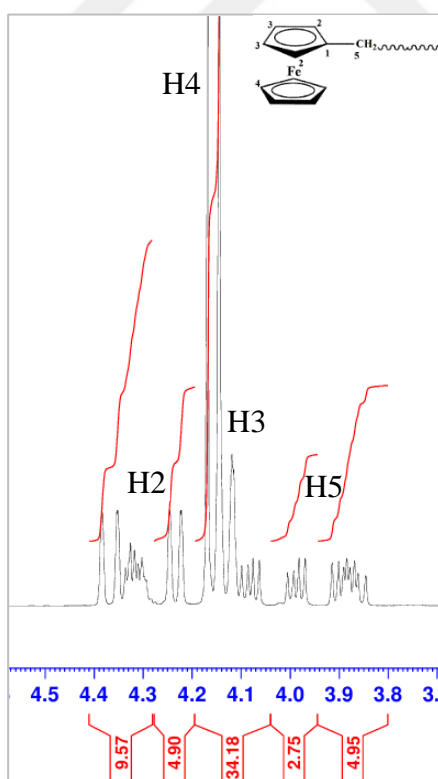
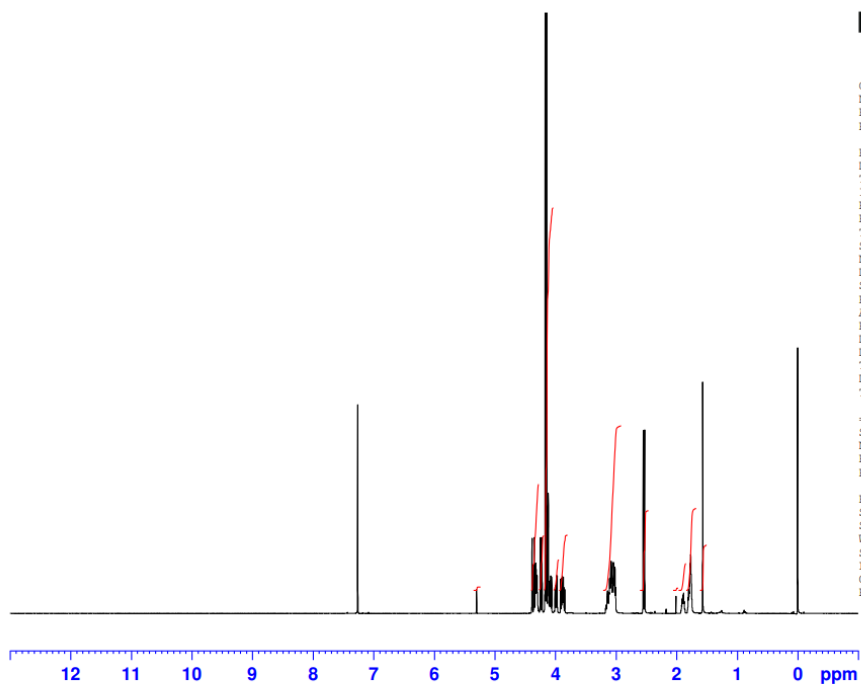
```

Current Data Parameters
NAME          YT-2-32
EXPNO        11
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20241101
Time         19.55
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm PABBO BB/
PULPROG      zg30
TD           65536
SOLVENT      CDCl3
NS           32
DS           2
SWH          12019.230 Hz
FIDRES       0.183399 Hz
AQ           2.7262976 sec
RG           101
DW           41.600 usec
DE           6.50 usec
TE           296.0 K
D1           1.00000000 sec
TDO          1

===== CHANNEL f1 =====
SFO1         600.1337060 MHz
NUC1          1H
P1           10.50 usec
PLW1         25.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI           65536
SF           600.1300131 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.30 Hz
GB           0
PC           1.00
    
```



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



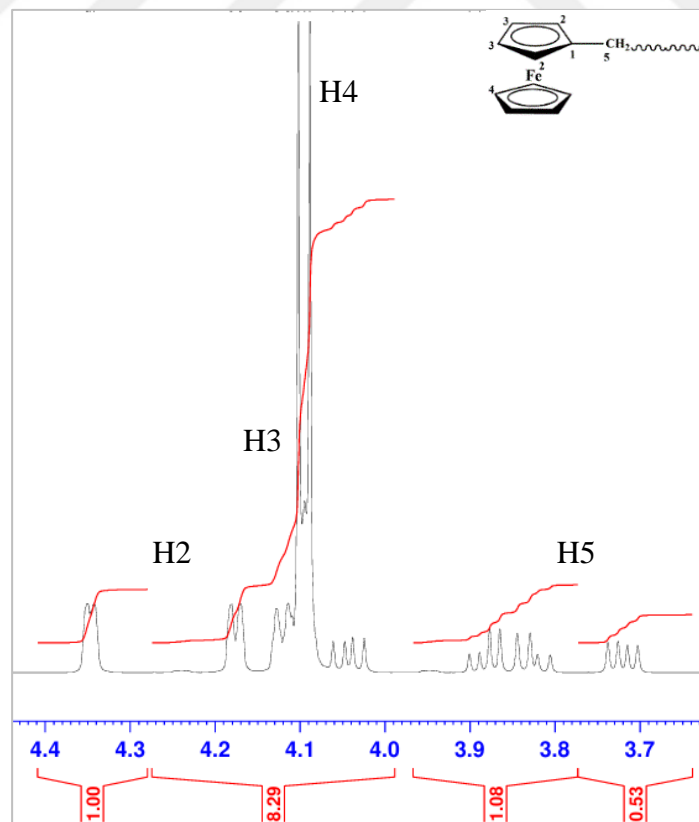
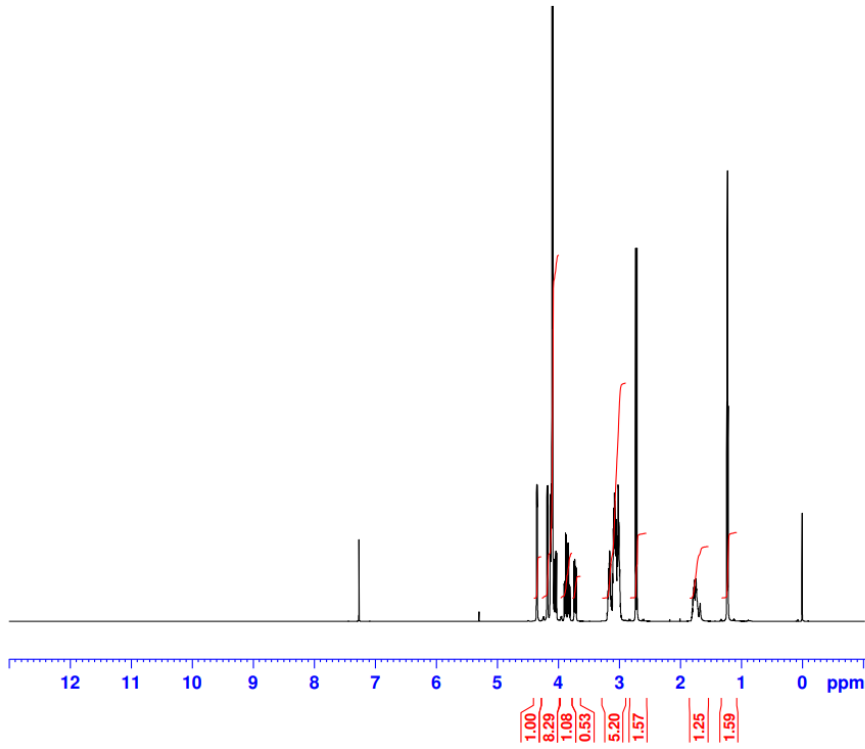
```

Current Data Parameters
NAME          YT-4-31
EXPNO         11
PROCNO        1

F2 - Acquisition Parameters
Date_         20241101
Time          16.20
INSTRUM       spect
PROBHD        5 mm PABBO BB/
PULPROG       zg30
TD            65536
SOLVENT       CDCl3
NS            32
DS            2
SWH           12019.230 Hz
FIDRES        0.183399 Hz
AQ            2.7262976 sec
RG            32
DW            41.600 usec
DE            6.50 usec
TE            295.8 K
D1            1.00000000 sec
TD0           1

===== CHANNEL f1 =====
SF01          600.1337060 MHz
NUC1          1H
P1            10.50 usec
PLW1          25.00000000 W

F2 - Processing parameters
SI            65536
SF            600.1300109 MHz
WDW           EM
SSB           0
LB            0.30 Hz
GB            0
PC            1.00
    
```



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

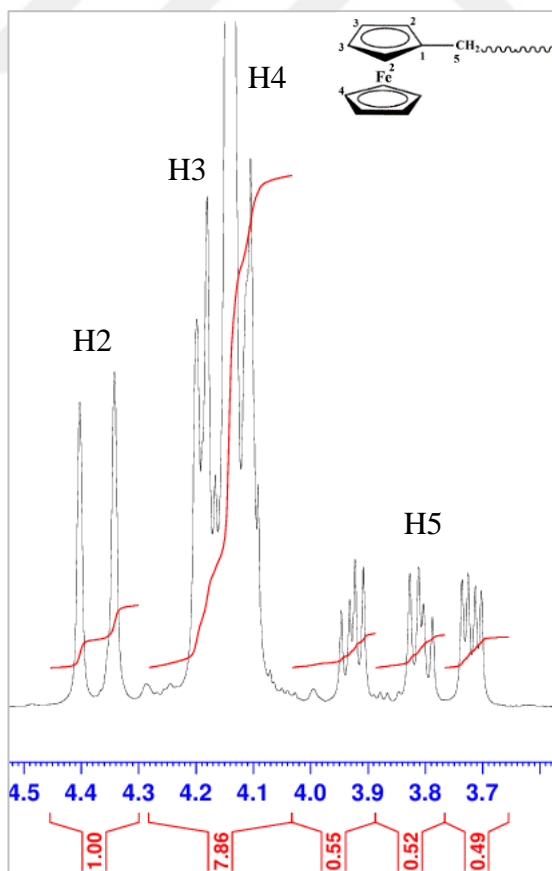
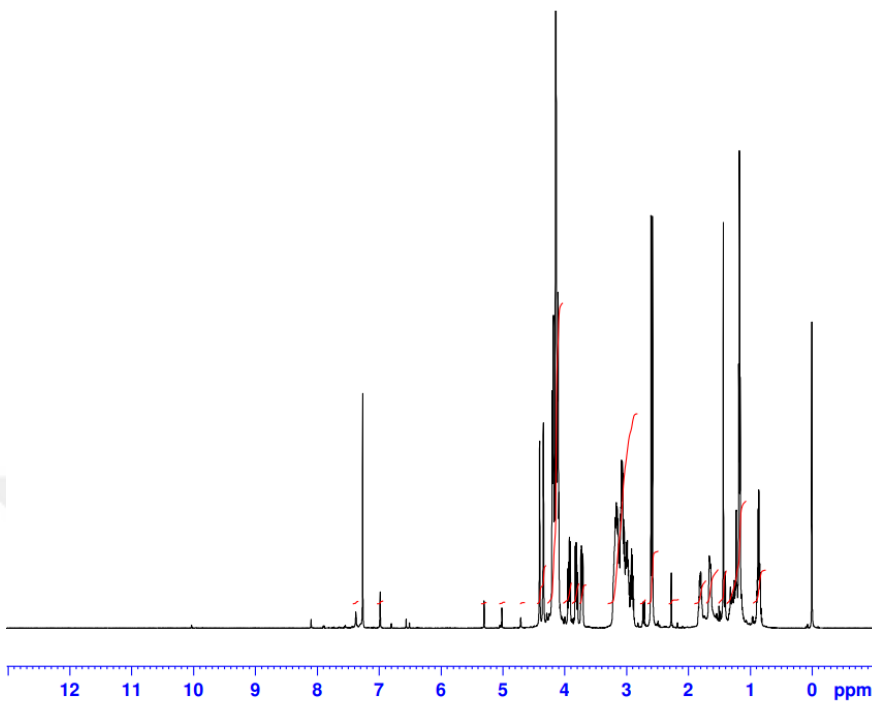


Current Data Parameters  
 NAME YT-4-32  
 EXPNO 11  
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters  
 Date\_ 20241101  
 Time 14.33  
 INSTRUM spect  
 PROBHD 5 mm PABBO BB/  
 PULPROG zg30  
 TD 65536  
 SOLVENT CDCl3  
 NS 32  
 DS 2  
 SWH 12019.230 Hz  
 FIDRES 0.183399 Hz  
 AQ 2.7262976 sec  
 RG 71.8  
 DW 41.600 usec  
 DE 6.50 usec  
 TE 295.1 K  
 D1 1.0000000 sec  
 TDO 1

===== CHANNEL f1 =====  
 SFO1 600.1337060 MHz  
 NUC1 1H  
 P1 10.50 usec  
 PLW1 25.0000000 W

F2 - Processing parameters  
 SI 65536  
 SF 600.1300122 MHz  
 WDW EM  
 SSB 0  
 LB 0.30 Hz  
 GB 0  
 FC 1.00



## ÖZGEÇMİŞ

Elçin BURUNKAYA; 2017 yılında Karabük Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Lisans eğitimine başlamış ve 2021 yılında eğitimini bölüm ikincisi olarak tamamlamıştır. 2022 yılında Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. 2025 yılında Kimya Bölümü'nde başladığı yüksek lisans programını tamamladı.

