

BAZI OO VE NO SÜBSTİTÜE
spiro, ansa VE bino
FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Simge METİNOĞLU
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Temmuz 2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1209F143**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Simge METİNOĞLU'nun "Bazı OO ve NO Süstitüe *spiro, ansa* ve *bino* Fosfazen Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Karakterizasyonu" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 24.06.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı): Doç. Dr. Hakan DAL	
Üye : Prof.Dr. Zeynel KILIÇ	
Üye : Yard.Doç.Dr. Yasemin SÜZEN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih vesayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI OO VE NO SÜBSTİTÜE
spiro, ansa VE bino
FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
YAPILARININ KARAKTERİZASYONU

Simge METİNOĞLU

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Hakan DAL
2013, 139 Sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında 2-amino-3-hidroksipiridin ve 4-aminobenzilaminin sırası ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5 bromosalisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan altı adet ligant sentezlenmiştir (**L1-L6**). Daha sonra sentezlenen bu ligantların üçünün (**L4-L6**) indirgenmesi ile üç ligant daha sentezlenmiş ve elde edilen bütün ligantlar heksaklorosiklotrifosfazen $N_3P_3Cl_6$, ile reaksiyona sokularak halkalı *ansa-* (**B1-B3**), *spiro-* (**B4-B6**) ve *bino-* yapısında (**B7-B9**) fosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Tüm bileşiklerin yapıları, FT-IR, 1H -, ^{13}C - ^{31}P - NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşik **B1**, **B2**, **B3** ve **B7**'nin kristal yapıları X-ışınları kristallografisi yöntemi ile analiz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Hekzaklorosiklotrifosfazen, *spiro-*, *ansa-*, *bino-* fosfazen bileşikleri.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF SOME OO AND NO SUBSTITUTED *spiro*, *ansa* AND *bino* PHOSPHAZENE DERIVATIVES

Simge METİNOĞLU

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Programme

Supervisor: Assoc. Prof. Hakan DAL
2013, 139 pages

In this study, at first stage, six ligands were synthesised from the condensation reactions of 2-amino-3-hydroxypyridin and 4-aminobenzylamin with salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde, respectively (**L1-L6**). Then, by reducing three of them (**L4-L6**) new three ligands were synthesised (**L7-L9**). All ligands were reacted with hexachlorocyclotriphosphazene, $N_3P_3Cl_6$, and cyclic *ansa*- (**B1-B3**), *spiro*- (**B4-B6**) and *bino*- (**B7-B9**). type phosphazene compounds were obtained. Structures of all molecules have been explained by FT-IR, 1H -, ^{13}C - ^{31}P -NMR spectroscopic methods. Crystal structures of **B1**, **B2**, **B3** and **B7** were determined by the X-ray crystallography techniques.

Key Words: Hexachlorocyclotriphosphazene, *spiro*-, *ansa*-, *bino*- phosphazene compounds.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımını esirgemeyen sevgili hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Yasemin SÜZEN'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılabilmesi için proje desteği sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca kimyasal madde ve cihaz olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı ve Kimya Bölüm Başkanlığı'na teşekkürlerimi sunarım.

Yoğun çalışmalarım boyunca ihmal etmeme rağmen manevi desteklerini esirgemeyen canım babam Hasan Basri METİNOĞLU, canım annem Nazire METİNOĞLU ve kardeşim Özge METİNOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Simge METİNOĞLU

Temmuz 2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
EKLER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xx

1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL	2
2.1. Fosfazenlerin Bilimsel Geçmişi.....	2
2.2. Fosfazenlerin İsimlendirilmesi.....	3
2.3. Fosfazenlerin Sınıflandırılması.....	7
2.4. Fosfazenlerin Sentezi	8
2.4.1. Düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi	8
2.4.2. Halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi	9
2.4.3. Trimerin yapısı ve fiziksel özellikleri	11
2.4.4. Tetramerin yapısı ve fiziksel özellikleri	11

2.4.5. Polifosfazenlerin Sentezi.....	13
2.4.6. Polidiklorofosfazenin Sentezi	13
2.4.7. Polidiklorofosfazenin Süstitüsyon Reaksiyonları.....	16
2.4.8. Polifosfazenlerin süstitüe fosforaniminlerin polikondenzasyon prosesi ile sentezi	16
2.4.9. Halka açılma polimerizasyonu ile polifosfazen sentezi.....	17
2.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	18
2.5.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları.....	18
2.5.2. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları	19
2.5.3. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile reaksiyonları	20
2.5.4. Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları.....	21
2.6. Fosfazenlerin Stereokimyasal Özellikleri	22
2.6.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) in stereokimyası	22
2.6.2. Fosfazenlerin kiral konfigürasyonlarının belirlenmesi	23
2.6.3. Kiral konfigürasyonları belirlemede kullanılan NMR kaydırma reaktifleri	23
2.6.4. NMR kaydırma reaktiflerinin (CSA ve CSR) ³¹ P-NMR sinyalleri üzerine etkileri	25
2.6.5. Fosfazenlerin kiral konfigürasyonlarının yüksek performanslı sıvı kromatografisi, HPLC, ile belirlenmesi	25
2.7. Fosfazenlerin Uygulama Alanları	26

2.7.1. Fosfazenlerin biyomedikal uygulamaları.....	26
2.7.2. Fosfazenlerin sıvı kristal uygulamaları	30
2.7.3. Fosfazenlerin gaz sensör uygulamaları	30
2.7.4. Fosfazenlerin alev geciktirici ve termal duyarlılık uygulamaları	31
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. Genel İşlemler	32
3.2. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar.....	33
3.3. Yöntem.....	34
3.4. Ligantların Sentezi	38
3.4.1. 2-(2-Hidroksibenzilidenamino)piridin-3-ol (L1)	38
3.4.2. 2-(5-Kloro-2-Hidroksibenzilidenamino)piridin-3-ol (L2), 2-(5-Bromo-2-Hidroksibenzilidenamino)piridin-3-ol (L3)	38
3.4.3. N,N'-bis(salisiliden)-4-aminobenzilamin (L4)	39
3.4.4. N,N'-bis(5-klorosalisiliden)-4-aminobenzilamin (L5), N,N'-bis(5-bromosalisiliden)-4-aminobenzilamin (L6)	39
3.4.5. N,N'-bis(salisiliden)-4-iminobenzilamin (L7), N,N'-bis(5-klorosalisiliden)-4-iminobenzilamin (L8), N,N'-bis(5-bromosalisiliden)-4-iminobenzilamin (L9)	40
3.5. Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi.....	41
3.5.1. 6,8,8,10-tetrakloro-10H-6,10-epiazeno-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -pirido	

[3,2h][1,7,3,5,10,2,4,6] benzodioksatriaza	
trifosfasiklotridecine (B1)	41
3.5.2. 6,8,8,10,14-pentakloro-10H-6,10-epiazeno-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 pirido	
[3,2h][1,7,3,5,10,2,4,6]benzodioksatriaza	
trifosfasiklotridecine (B2)	
14-bromo-6,8,8,10-tetrakloro-10H-6,10-epiazeno-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -	
pirido [3,2-h][1,7,3,5,10,2,4,6] benzodioksa	
triazatrifosfasiklotridecine (B3)	42
3.5.3. 4',4',6',6'-tetraklorospiro[dibenzo[d,h][1,3,2]	
dioksafosfonin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B4)	42
3.5.4.2,4',4',6',6',10-hekzaklorospiro[dibenzo[d,h][1,3,2]	
dioksafosfonin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B5)	
2,10-dibromo-4',4',6',6'-tetraklorospiro[dibenzo[d,h][1,3,2]	
dioksafosfonin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B6)	43
3.5.5. 4',4',6',6'-tetrakloro-3-[4-(4',4',6',6'-tetrakloro-3H,4H-spiro[1,3,2-	
benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3-	
yl)benzil]-3H,4H-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-	
[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B7)	44
3.5.6. 4',4',6',6',6'-pentakloro-3-[4-(4',4',6',6',6'-pentakloro-3H,4H-	
spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-	
3-yl)benzil]-3H,4H-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-	
[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B8)	

6-bromo-3-[4-(6-bromo-4',4',6',6'-tetrakloro-3H,4H-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3-yl)benzil]-4',4',6',6'-tetrakloro-3H,4H-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B9)	45
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	46
4.1. Sentezlerin Yorumları	46
4.2. FT-IR Spektrumları.....	47
4.3. ³¹ P-NMR Spektrumları.....	48
4.4. ¹ H-NMR Spektrumları	51
4.5. ¹³ C-NMR Spektrumları	57
4.6. X-Işınları yapı analizi	61
4.6.1. B1 bileşiğinin yapı analizi.....	62
4.6.2. B2 bileşiğinin yapı analizi.....	64
4.6.3. B3 bileşiğinin yapı analizi.....	66
4.6.4. B7 bileşiğinin yapı analizi.....	68
KAYNAKLAR.....	70
EKLER	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No:

1.1. Bazı fosfazen bileşikleri.....	1
2.1. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma.....	3
2.2. Fosfazen bileşiklerinin isimlendirilmesi.....	4
2.3. Fosfazenlerde <i>geminal</i> ve <i>non-geminal</i> yapılarda izomerlik	4
2.4. IUPAC isimlendirme sistemine bir örnek	5
2.5. <i>Spiro</i> - ve <i>ansa</i> - tipi fosfazen bileşiklerinin yapıları	5
2.6. <i>Spiro-ansa</i> ve <i>spiro-ansa-spiro</i> tipi fosfazen bileşikleri	6
2.7. <i>Bino</i> tipi fosfazen bileşiği	6
2.8. <i>Geminal-dibino</i> ve <i>Non- geminal-dibino</i> yapıdaki fosfazen bileşikleri	6
2.9. Fosfazenlerin sınıflandırılması.....	7
2.10. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi	9
2.11. Halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi	10
2.12. Trimer (Hekzaklorosiklotriofazatrien)in yapısı	11
2.13. Tetramerin yapısı.....	12
2.14. Tetramerin K ve T formları.....	12
2.15. Sübstitüe polifosfazenlerin sentez yolları.....	13
2.16. Polidiklorofosfazenin Sentez Yolları	14
2.17. Düşük molekül ağırlıklı kimyasal öncüllerin kullanımıyla polidiklorofosfazen sentezi için üç farklı yol.....	14

2.18. Farklı çözücülerde polidiklorofosfazen sentezi	15
2.19. Polikondenzasyon reaksiyonu ile polidiklorofosfazen sentezi	15
2.20. Polidiklorofosfazen'den polifosfazen polimerlerinin sentez reaksiyonları ..	16
2.21. Fosforanimin polimerzasyonu ile polifosfazen sentezi	17
2.22. Fosfazenlerin genel aminoliz reaksiyonları	18
2.23. Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları	18
2.24. Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu	19
2.25. $\text{HN}_3\text{P}_3\text{OCl}_2(\text{NEt}_2)_3$ bileşiğinin dimerleşmesi	20
2.26. Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması.....	22
2.27. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası	23
2.28. (R)-(-)-O-metilmandelik asit.....	24
2.29. NMR kaydırma reaktifleri olarak sıkça kullanılan kiral kaydırma ajanları	24
2.30. NMR kaydırma reaktifleri olarak sıkça kullanılan kiral çözücü ajanları	24
2.31. Elde edilen kromatogramda rasemik (a) ve mezo (b) formun HPLC profili.....	26
2.32. Yaraların tedavisinde kullanılan hidrojel bir polifosfazen.....	27
2.33. Poli[bis(metoksietoksietoksi)fosfazen] (MEEP)	27
2.34. Doku mühendisliğinde polifosfazenlerin kullanımı.....	28

2.35. Mikrokürelerin taşıma sistemi	29
2.36. Misel yapısı	29
3.1. (L1-L3) bileşiklerinin sentezi.....	38
3.2. (L4-L6) bileşiklerinin sentezi.....	38
3.3. (L7-L9) ligantlarının sentezi	39
3.4. (B1-B3) bileşiklerinin sentezi	41
3.5. (B4-B6) bileşiklerinin sentezi	42
3.6. (B7-B9) bileşiklerinin sentezi	44
4.1. B1-B3 fosfazen bileşikleri	49
4.2. B4-B6 fosfazen bileşikleri	50
4.3. B7-B8 fosfazen bileşikleri	50
4.4. B9 fosfazen bileşiği	51
4.5. L4-L6 ligantlarının H atomlarının numaralandırılması	52
4.6. B1-B3 fosfazen bileşikleri üzerinde bulunan protonların numaralandırılması	53
4.7. B4-B6 fosfazen bileşikleri üzerinde bulunan protonların numaralandırılması	54
4.8. B7-B9 fosfazen bileşikleri üzerinde bulunan protonların numaralandırılması	55
4.9. L4-L6 ligantlarının karbon atomlarının numaralandırılması	57

Sayfa No:

4.10. B1-B3 bileşiklerinin karbon atomlarının numaralandırılması	58
4.11. B5-B6 bileşiklerinin karbon atomlarının numaralandırılması	59
4.12. B7-B8 bileşiklerinin karbon atomlarının numaralandırılması	59
4.13. B1 bileşiğinin ORTEP çizimi	62
4.14. B2 bileşiğinin ORTEP çizimi	64
4.15. B3 bileşiğinin ORTEP çizimi	66
4.16. B7 bileşiğinin ORTEP çizimi	68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No:

2.1. Fosfor azot bileşiklerinin sınıflandırılması.....	3
2.2. Trimer ve tetramerin fiziksel özellikleri	12
2.3. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri	12
3.1. Kullanılan Kimyasallar	33
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri.....	33
3.3. Sentezlenen ligantların açık yapıları ve adları	34
3.3. (Devam) Sentezlenen ligantların açık yapıları ve adları	35
3.4. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları	36
3.4 (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları.....	37
3.5. Sentezlenen Ligantlar (L1-L3)	38
3.6. Sentezlenen Ligantlar (L4-L6)	39
3.7. Sentezlenen Ligantlar (L7-L9)	39
3.8. Elde edilen ligantların erime noktası ve verim değerleri.....	40
3.9. Sentezlenen (B1-B3) Fosfazen Bileşikleri	41
3.10. Sentezlenen (B4-B6) Fosfazen Bileşikleri	42
3.11. Sentezlenen (B7-B9) Fosfazen Bileşikleri	44
4.1. Sentezlenen ligantların FT-IR spektrum verileri	47
4.2. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin FT-IR spektrum verileri	48
4.3. B1-B3 Fosfazen bileşiklerinin ³¹ P-NMR spektrum verileri.....	49
4.4. B4-B6 Fosfazen bileşiklerinin ³¹ P-NMR spektrum verileri.....	50

4.5. B7-B9 Fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrum verileri.....	51
4.6. L4-L6 ligantlarının ^1H -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabiti (J,HZ) verileri	52
4.7 B1-B3 Bileşiklerinin ^1H -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabiti (J,HZ) verileri.....	53
4.8. B5-B6 bileşiklerinin ^1H -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabiti (J,HZ) verileri.....	54
4.9. B7-B9 bileşiklerinin ^1H -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabiti (J,HZ) verileri	56
4.10. L4-L6 ligantlarının ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) değerleri	57
4.11. B1-B3 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabitleri (J,HZ)	58
4.12. B5-B6 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) değerleri	59
4.13. B7-B8 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabitleri (J,HZ)	60
4.14. Bileşiklerin kristal verileri.....	61
4.15. B1 bileşiği için atomlar arası uzaklıklar	62
4.16. B1 bileşiği için bağ açıları.....	63
4.17. B1 bileşiği için torsiyon açıları.....	63
4.18. B2 bileşiği için atomlar arası uzaklıklar	64
4.19. B2 bileşiği için bağ açıları.....	64

Sayfa No:

4.19. (Devam) B2 bileşigi için bağ açıları	65
4.20. B2 bileşigi için torsiyon açıları.....	65
4.21. B3 bileşigi için atomlar arası uzaklıklar	66
4.22. B3 bileşigi için bağ açıları.....	66
4.22. (Devam) B3 bileşigi için bağ açıları	67
4.23. B3 bileşigi için torsiyon açıları.....	67
4.24. B7 bileşigi için atomlar arası uzaklıklar	68
4.25. B7 bileşigi için bağ açıları.....	69
4.26. B7 bileşigi için torsiyon açıları.....	69

EKLER DİZİNİ

Sayfa No:

1. L1 Ligandının FT-IR Spektrumu	74
2. L2 Ligandının FT-IR Spektrumu	75
3. L3 Ligandının FT-IR Spektrumu	76
4. L4 Ligandının FT-IR Spektrumu	77
5. L5 Ligandının FT-IR Spektrumu	78
6. L6 Ligandının FT-IR Spektrumu	79
7. L7 Ligandının FT-IR Spektrumu	80
8. L8 Ligandının FT-IR Spektrumu	81
9. L9 Ligandının FT-IR Spektrumu	82
10. B1 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	83
11. B2 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	84
12. B3 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	85
13. B4 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	86
14. B5 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	87
15. B6 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	88
16. B7 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	89
17. B8 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	90
18. B9 Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	91
19. L4 Ligandının ¹ H-NMR Spektrumu.....	92
20. L4 Ligandının Açılmış ¹ H-NMR Spektrumu.....	93

Sayfa No:

21. L4 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	94
22. L4 Ligandının Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu.....	95
23. L5 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu.....	96
24. L5 Ligandının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	97
25. L5 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu	98
26. L5 Ligandının Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu.....	99
27. L6 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu.....	100
28. L6 Ligandının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	101
29 L6 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu.....	102
30. L6 Ligandının Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu.....	103
31. B1 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	104
32. B1 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	105
33. B1 Bileşiğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	106
34. B1 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	107
35. B1 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	108
36. B2 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	109
37. B2 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	110
38. B2 Bileşiğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	111
39. B2 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	112
40. B2 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	113
41. B3 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	114

Sayfa No:

42. B3 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	115
43. B3 Bileşiğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	116
44. B3 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	117
45. B3 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	118
46. B5 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	119
47. B5 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	120
48. B5 Bileşiğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	121
49. B5 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	122
50. B5 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	123
51. B5 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	124
52. B6 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	125
53. B6 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	126
54. B6 Bileşiğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	127
55. B6 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	128
56. B6 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	129
57. B6 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	130
58. B8 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	131
59. B8 Bileşiğinin ^1H -NMR Spektrumu	132
60. B8 Bileşiğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	133
61. B8 Bileşiğinin ^{13}C -NMR Spektrumu	134
62. B8 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	135

Sayfa No:

63. B9 Bileşığının ^{31}P -NMR Spektrumu.....	136
64. B9 Bileşığının ^1H -NMR Spektrumu	137
65. B9 Bileşığının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	138

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR: Nükleer Manyetik Rezonans

FT-IR: Fourier Transform Infrared

e.n.: Erime noktası

°C: Santigrad Derece

Å: Angstrom

mmol: Milimol

ml.:Mililitre

THF: Tetrahidrofuran

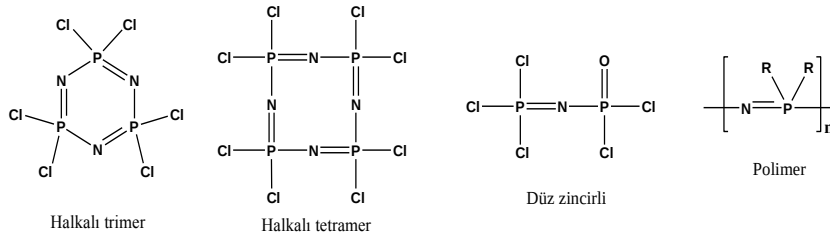
Rf: Retention factor

(Tutunma Faktörü)

1.GİRİŞ

Fosfazenler, $\text{—N=PX}_2\text{—}$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük bileşiklerden halkalı, düz zincirli, polimerlere kadar pek çok bileşiği içine alan inorganik makromoleküllerin en büyük sınıfını meydana getirir.

Halkalı fosfazenler, düz zincirli ve polifosfazenlere göre en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışılan fosfazen bileşikleridir. Bu bileşiklerde her fosfor atomuna iki tane süstitüent bağlıdır, azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır.



Şekil 1.1. Bazı fosfazen bileşikleri

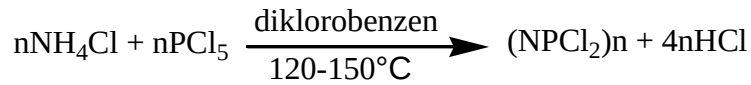
Halkalı fosfazenler; fosfor atomu üzerinde bulunan klor atomları sayesinde çeşitli gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vermesi ile çok sayıda fosfazen bileşiklerinin oluşmasına olanak tanır. Bağlanan inorganik, organik ya da organometalik gruba göre oluşan bileşikler farklı özellikler taşır (Allen, 1991). Bu bileşikler aynı zamanda bilinen inorganik polimerlerin en geniş sınıfı olan yüksek molekül ağırlıklı polifosfazenlerin sentezlenmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilir.

Polifosfazenler yapılarındaki organik grupların türüne bağlı olarak yakıt hücrelerinde membran malzemeleri, yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, yangın geciktiriciler (Walker, B.J., 1972), filmler, biyolojik uyumlu materyaller (membranlar, medikal hidrojeller, kontrollü ilaç salınımı için matriksler, enzim immobilizasyonu ve organ mühendisliği alanları.), biyolojik aktiviteye sahip olan anti bakteriyel ve anti karsinojenik maddeler (Van Der Huizen 1984) olma özelliği gösterir.

2. KURAMSAL

2.1. Fosfazenlerin Bilimsel Geçmişi

1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından sentezlenen ilk fosfazen bileşiği amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyondan oluşan heksaklorosiklotrifosfazen, $N_3P_3Cl_6$, dir. Kristallendirdikleri bu bileşiğin yapısını o günün şartlarına bağlı olarak aydınlatamamışlardır (Liebig 1834). Gerhardt, Laurent, Gladstone, Holmes ve Wichelhaus XIX. yüzyılın sonlarına doğru heksaklorosiklotrifosfazeni izole ederek yapısını aydınlatmış ve molekül ağırlığını belirlemişlerdir. 1895-1898 yılları arasında, $(NPCl_2)_n$ yapısındaki bu bileşiklerden $n=4, 5, 6$ ve 7 bileşikleri ayrılmış ve bunların halkalı yapıda oldukları, ısıtıldıklarında ise elastomerik polimerlere dönüştükleri bulunmuştur (Allcock 1972). 1924 yılında, günümüzde de halen kullanılmakta olan $N_3P_3Cl_6$ ve $N_4P_4Cl_8$ ' in yüksek verimle elde edildiği sentez yöntemi geliştirilmiş ve bu bileşiklerin yapısı, X-ışını kristallografisi ile aydınlatılmıştır (Meyer ve ark. 1936).



1943 yılında Brockway ve Bright, heksaklorosiklotrifosfazenin, $N_3P_3Cl_6$, elektron-difraksiyonu üzerine çalışmışlardır (Allcock 1972a). Fosfazenlerin infrared ve raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar ise 1960' lı yıllarda başlamıştır. Düz zincirli yapıdaki poli(diklorofosfazen) bileşiğinin Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında sentezlenmesi ile fosfazen polimerleri konusunda çok hızlı bir gelişme görülmüştür (Allcock ve Kugel 1965). Daha sonraki yıllarda fosfazenlerin yerdeğiştirme, hidroliz ve polimerleşme reaksiyonlarının temelini oluşturacak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Son yıllarda fosfazen bileşiklerinin yapıları NMR ve X-ışını difraksiyonu teknikleri ile daha kapsamlı çözülebilmekte, kiralite gibi birçok özellikleri incelenebilmektedir. (Ün, Ş.Ş. ve ark. 2011)

2.2. Fosfazenlerin İsimlendirilmesi

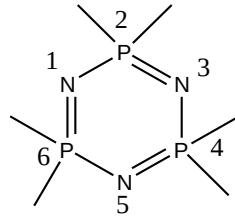
Fosfor-azot bileşikleri için farklı isimlendirme yöntemleri vardır. Bunların arasında sistematik kullanım kolaylığı sebebiyle “fosfazen” şeklinde isimlendirme yöntemi daha çok tercih edilmektedir.

Fosfazen bileşikleri, fosfor ile azot atomları arasındaki bağ sayısına göre sınıflandırılır. P–N grubu içeren bileşikler fosfazan, P=N grubu içerenler fosfazen ve P≡N grubu içerenler fosfazin olarak isimlendirilir.

Çizelge 2.1. Fosfor azot bileşiklerinin sınıflandırılması

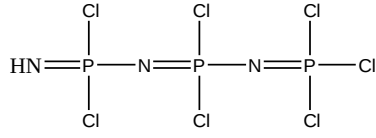
Fosfazan	$\text{H}_2\text{N}-\text{PH}_4$ (aminofosforan)	$\text{H}_2\text{N}-\text{PH}_2$ (aminofosfin)
Fosfazen	$\text{HN}=\text{PH}_3$ (iminofosforan)	$\text{HN}=\text{PH}$ (iminofosfin)
Fosfazin	$\text{N}\equiv\text{PH}_2$ (fosfazin)	$\text{N}\equiv\text{P}$ (fosfornitrit)

Polimerik bileşiklerin polimerleşme derecesini göstermek üzere, tri, tetra, penta ve poli gibi ön ekler getirilir. Numaralandırma azot atomundan başlar.



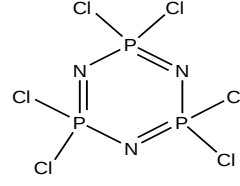
Şekil 2.1. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma

Yapıda süstitüentler bulunuyor ise ilk olarak süstitüentlerin yerleri ve türleri belirtilir. Daha sonra –N=P– grubunun sayısını belirtmek için, di, tri, tetra, gibi bir ön ek getirilip ardından fosfazen terimi eklenir. Halkalı fosfazenlerde ise süstitüentlerin isminden sonra siklo ön eki kullanılır.



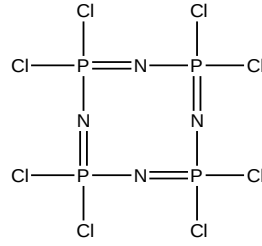
2,2,4,4,6,6,6-heptaklorotrifosfaza-

1,3,5-trien



2,2,4,4,6,6,6-hekzaklorosiklotrifosfaza-

1,3,5-trien

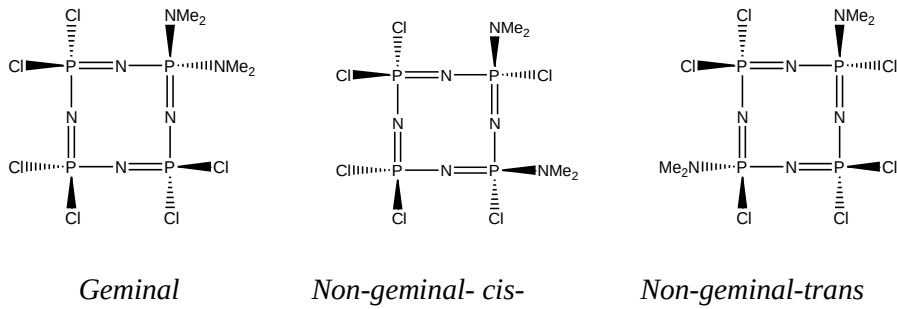


2,2,4,4,6,6,8,8-oktaklorosiklotetrafosfaza-

1,3,5,7-tetraen

Şekil 2.2. Fosfazen bileşiklerinin isimlendirilmesi

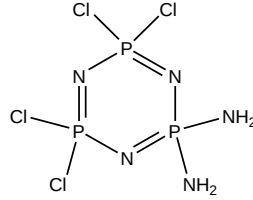
Aynı tür süstitüentler aynı fosfor atomuna bağlı ise *geminal*-, farklı fosfor atomlarına bağlı ise *nongeminal*- bileşik olarak ifade edilir. Ayrıca *non-geminal* bileşiklerde *cis*- ve *trans*- izomerlik de mevcuttur. İzomer türleri ismin başına italik olarak yazılır (Allcock 1972b). (Şekil 2.3)



Şekil 2.3. Fosfazenlerde *geminal* ve *non-geminal* yapılar da izomerlik

Halkalı fosfazenlerde IUPAC isimlendirme sistemi de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemde λ işareti kullanılır. İlk olarak yapıda bulunan süstitüentler yerleriyle birlikte yazılır. Azot atomlarının (fosfor-azot çift bağı) yerleri belirtildikten sonra λ işaretleri kullanılır. Fosforların yerleri bu işaretlerin

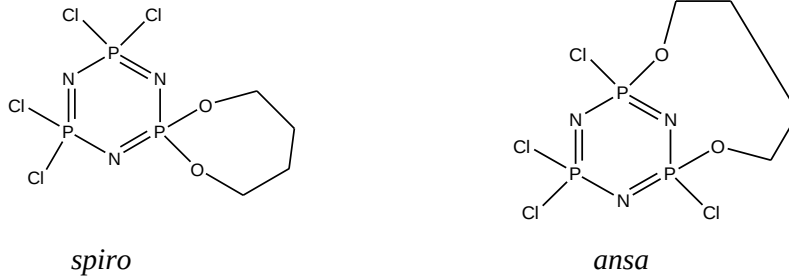
önüne n ($n\lambda$), fosforun kaç bağ yaptığı da bu işaretin sağ üst köşesine m (λ^m) yazılır. Son olarak da halkanın kaçlı halka olduğunu belirtmek üzere fosfazen kelimesi eklenir. (Şekil 2.4.)



2,2-diamino,4,4,6,6-tetrakloro-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazen

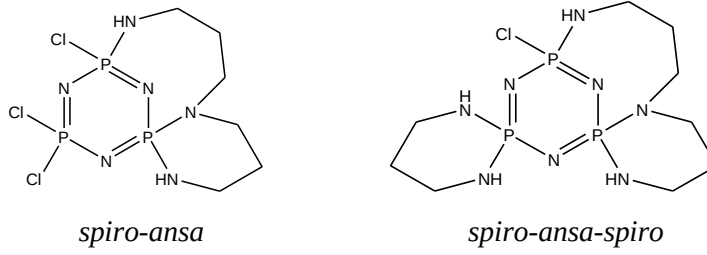
Şekil 2.4. IUPAC isimlendirme sistemine bir örnek

Birden fazla fonksiyonlu grup (diimin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerle $(\text{NPCl}_2)_3$ veya $(\text{NPCl}_2)_4$ 'ün reaksiyonundan oluşmuş fosfazenlerde, süstitüentin iki ucu aynı fosfora bağlanırsa *spiro*, farklı fosforlara bağlanırsa *ansa* terimleri kullanılır. (Şekil 2.5.)



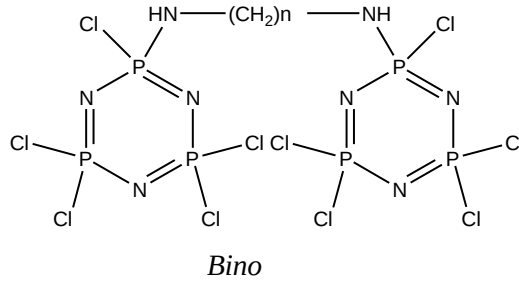
Şekil 2.5. Spiro- ve ansa- tipi fosfazen bileşiklerinin yapıları

Bazı durumlarda ikiden fazla fonksiyonel grup içeren süstitüentler de fosfazen bileşiğine bağlanabilir. Bu tür bir süstitüentin fonksiyonel grubunun iki ucunun aynı fosfora, diğerinin ise başka fosfora bağlanması ile oluşan bileşik *spiro-ansa* olarak isimlendirilir. (Şekil 2.6.)



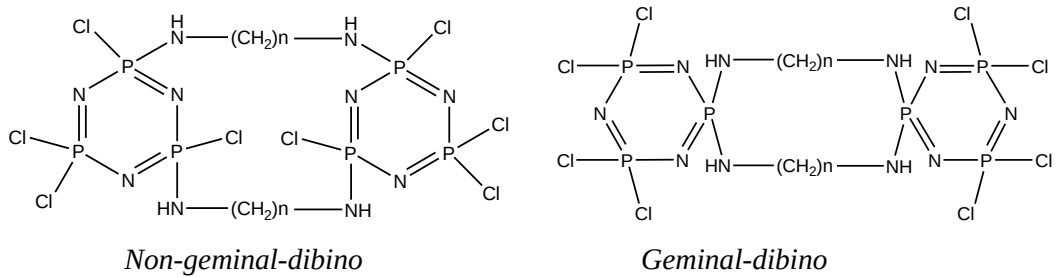
Şekil 2.6. *Spiro-ansa* ve *spiro-ansa-spiro* tipi fosfazen bileşikleri

İki fosfazen bileşiğinin, bir köprü ile birbirine bağlanması sonucu oluşan bileşikler *mino*, iki köprü ile birbirine bağlanması ile oluşan bileşikler de *dibino* bileşikleri olarak isimlendirilir. (Şekil 2.7.)



Şekil 2.7. *Bino* tipi fosfazen bileşiği

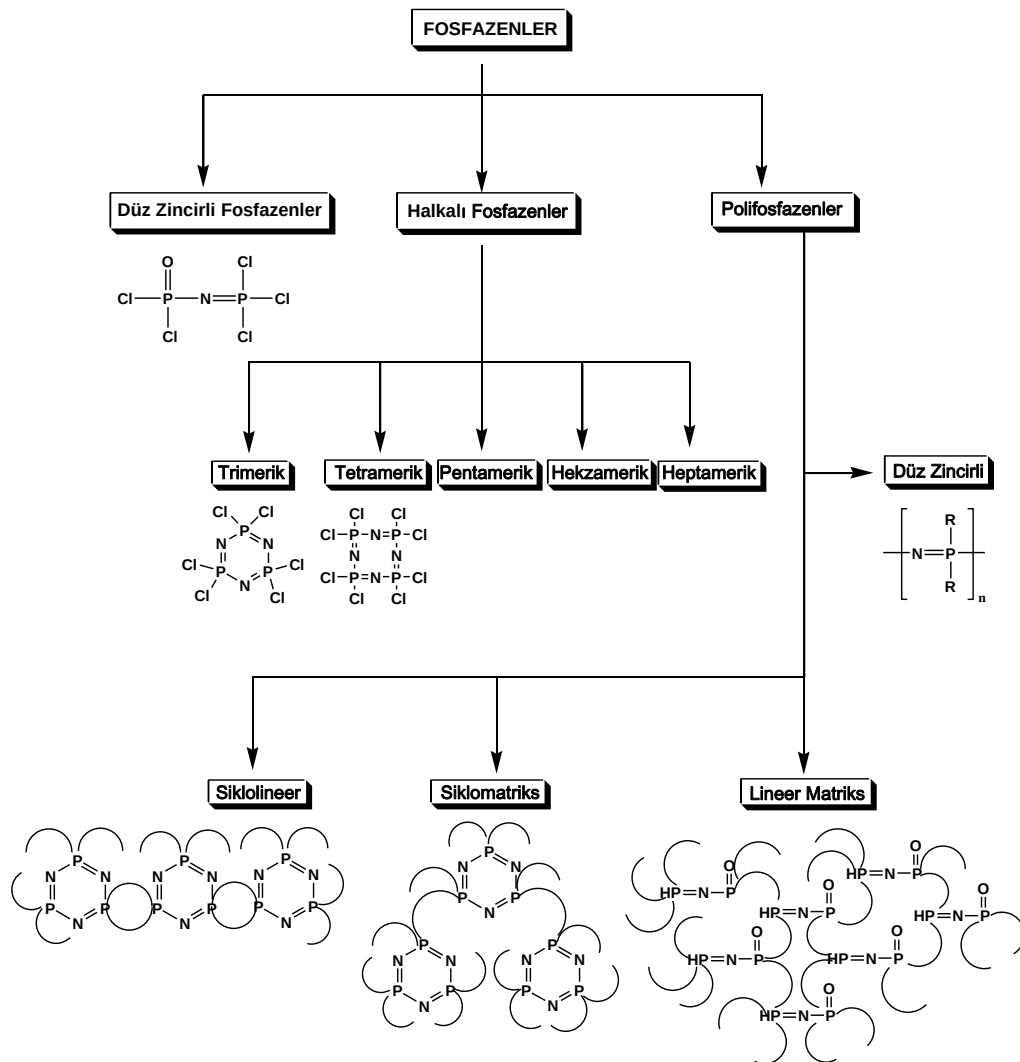
Aynı fosfor üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış fosfazen bileşikler *geminal-dibino* bileşiği olarak, farklı fosforlar üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış fosfazen bileşikler ise *nongeminal-dibino* bileşiği olarak isimlendirilir. (Şekil 2.8.)



Şekil 2.8. *Geminal-dibino* ve *Non-geminal-dibino* yapıdaki fosfazen bileşikler

2.3. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler düz zincirli, halkalı ya da polimerik olmak üzere üç temel yapıda bulunurlar. Halkalı fosfazenler yapılarındaki fosfor ve azot sayısına göre trimerik, tetramerik, pentamerik vb. yapılarda bulunabilirken, polifosfazenler, düz zincirli, siklolineer, siklomatriks, lineer matriks yapılarda olabilir. Aşağıda fosfazenlerin sınıflandırılması şematize edilmiştir (Şekil 2.9.).

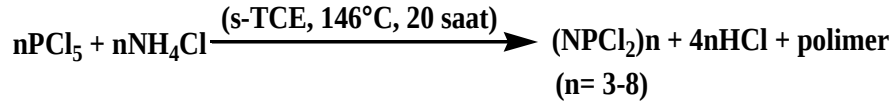


Şekil 2.9. Fosfazenlerin sınıflandırılması

2.4. Fosfazenlerin Sentezi

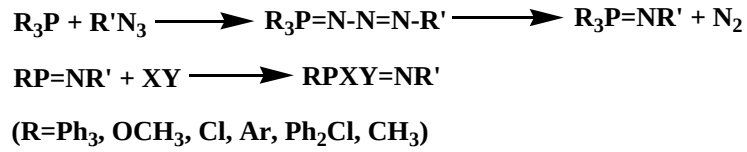
2.4.1. Düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi

Fosfor pentaklorür ile amonyum halojenürlerin kaynama noktası yüksek olan s-TCE veya klorbenzen içerisindeki reaksiyonundan düz zincirli birkaç tür fosfazen bileşiği elde edilir (Emsley ve ark. 1971)



Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin %95'i halkalı, %5'i düz zincirli fosfazen bileşikleridir. Oluşan halkalı bileşiklerin ise yaklaşık % 40'ı trimer, % 20'si tetramerdir.

Düz zincirli fosfazenlerin sentezinde kullanılan bir diğer yöntem ise trialkilfosfinler ile azotür ($\text{R}'\text{N}_3$) bileşiklerinin Staudinger reaksiyonudur. Fosfor atomlarına bağlanan süstitüentlerin büyük gruplar olması durumunda Staudinger reaksiyonu ile yüksek verimde ürün elde etmek mümkündür. Ayrıca doymamış fosfor(III) bileşikleri ile azidlerin reaksiyonundan üç koordinasyonlu fosfazenler oluşmaktadır. Bu yapılarda fosfor-karbon, fosfor-azot, fosfor-fosfor çift bağlar doymamış birimleri oluşturmaktadır.



Kirsanov reaksiyonu ise fosfor(V) bileşiklerinin kullanıldığı halojen içeren fosforan bileşiklerinin primer aminler ile olan reaksiyonudur. Fosfor reaktifleri olarak PCl_5 , Ph_3PX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), PF_3Cl_2 , $(\text{PhO})_3\text{PCl}_2$, azot türevleri olarak da NH_4Cl , RNH_2 ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}, \text{RC(O)}, \text{ArSO}_2$) bileşikleri kullanılmaktadır. (Allen, C.W. 1994). Aşağıda iki, üç ve dört fosfor içeren düz zincirli fosfazenlerin sentezi verilmiştir (Şekil 2.10.).

$$\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$$

$$\text{PCl}_5 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Cl}_3\text{P}^+-\text{NH}_3^-\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_3\text{P}=\text{NH} + 2\text{HCl}$$

$$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{Cl})_2=\text{NH} \xleftarrow{-\text{HCl}} \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}^+(\text{Cl})_2-\text{NH}_2^-\text{Cl}^- \xleftarrow[-\text{HCl}]{\text{NH}_3} \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}^+(\text{Cl})_3\text{Cl}^-$$

$$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{Cl})_2=\text{NH} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}^+(\text{Cl})_3\text{Cl}^-$$

$$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}^+(\text{Cl})_3\text{Cl}^- \xrightarrow[-\text{HCl}]{\text{NH}_3} \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{Cl})_2=\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2=\text{NH} \xrightarrow[-\text{HCl}]{\text{Halka kapanması}} \text{Trimer}$$

$$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{Cl})_2=\text{NH} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}^+(\text{Cl})_3\text{Cl}^-$$

$$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}^+(\text{Cl})_3\text{Cl}^- \xrightarrow[-\text{HCl}]{\text{NH}_3} \text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{Cl})_2=\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2=\text{N}-\text{P}^+(\text{Cl})_3\text{Cl}^-$$

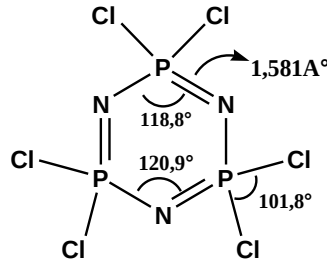
$$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{Cl})_2=\text{N}=\text{P}(\text{Cl})_2=\text{NH} \xrightarrow[-\text{HCl}]{\text{Halka kapanması}} \text{Tetramer}$$

10

2.4.3.Trimerin yapısı ve fiziksel özellikleri

Trimer erime noktası 114,6 °C, kaynama noktası 256 °C olan beyaz, kristal yapılı bir bileşiktir (Leibig; 1834). Trimer petrol eteri (60-90 °C) veya hekzan gibi apolar çözücülerde kristallendirilir. 55°C’de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir. Yoğunluğu 1,98 g/cm³ olup kristal yapısı ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) rombiktir. Havadaki kararlılığı üzerindeki klor atomlarından dolayı zayıftır. Havanın neminden etkilenip bozunma ihtimali yüksektir. Bu nedenle reaksiyonlardan önce kristallenip kullanılması çok önemlidir.

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

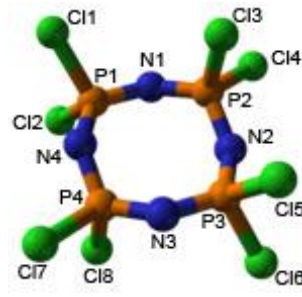


Şekil 2.12. Trimer (Hekzaklorosiklotriofazatrien)in yapısı

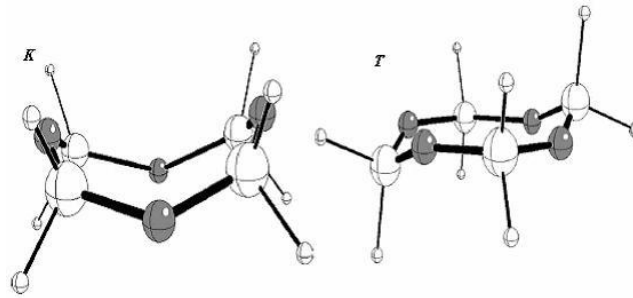
2.4.4.Tetramerin yapısı ve fiziksel özellikleri

Tetramer, trimer gibi beyaz kristal yapılı, erime noktası 123.5°C, yoğunluğu 2,18g/cm³ olan bir bileşiktir. Tetramer, trimere göre düzlemsellikten daha çok sapmıştır. Bunun nedeni sekiz üyeli tetramerik yapıda atomların birbirleriyle bağ oluşturmalarıdır. P-N-P bağındaki esneklik tetramerin iki farklı formda kristallenmesine neden olur. Bunlar; kararlı olan sandalye (T formu) ve kararlılığı az olan kayık formu (K formu) dur (Şekil 2.14). (Wagner ve Vos 1968).

Tetramer halkasındaki klor atomları yerine flor atomları bağlandığında P-N bağ uzunlukları ve açıları önemli derecede değişmektedir ve yapı düzleme yakın bir hal almaktadır. (Breza 2000).



Şekil 2.13. Tetramerin yapısı



Şekil 2.14. Tetramerin K ve T formları

Trimer ve tetramere ait fiziksel ve çözünürlük özellikleri sırası ile Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Trimer ve tetramerin fiziksel özellikleri

	Yoğunluk (g/cm ³)	E.N. (°C)	Kristal Yapı
Trimer	1,98	114,6	Rombik
Tetramer	2,18	123,5	Tetragonal

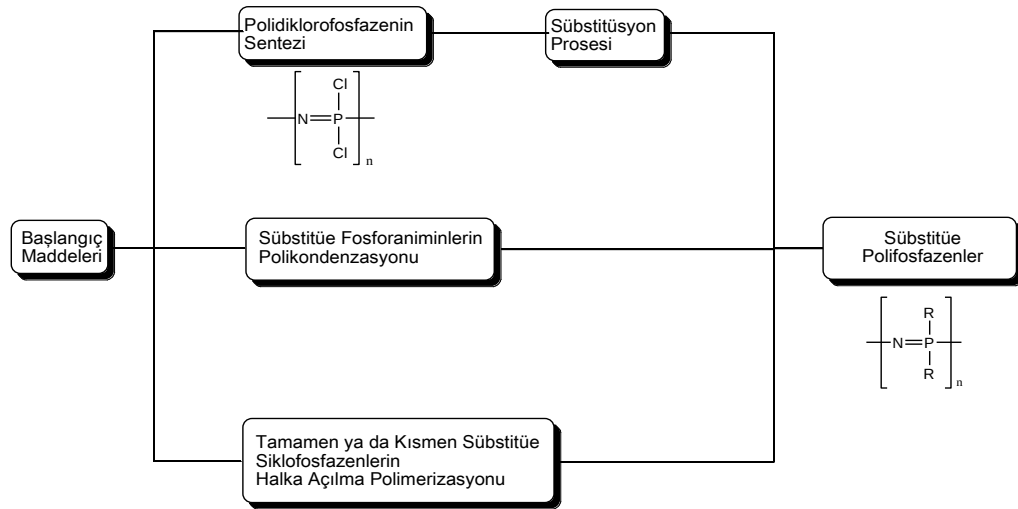
Çizelge 2.3. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri

	Eter	Dioksan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl ₄	CS ₂
Trimer	46,37	29,55	55,01	47,30	38,85	27,90	38,88	52,05
Tetramer	12,40	8,23	21,42	17,80	13,85	8,39	16,55	22,00

2.4.5. Polifosfazenlerin Sentezi

Genel olarak polifosfazenler aşağıda şematize edilmiş üç ana yolla sentezlenir. Bunlar:

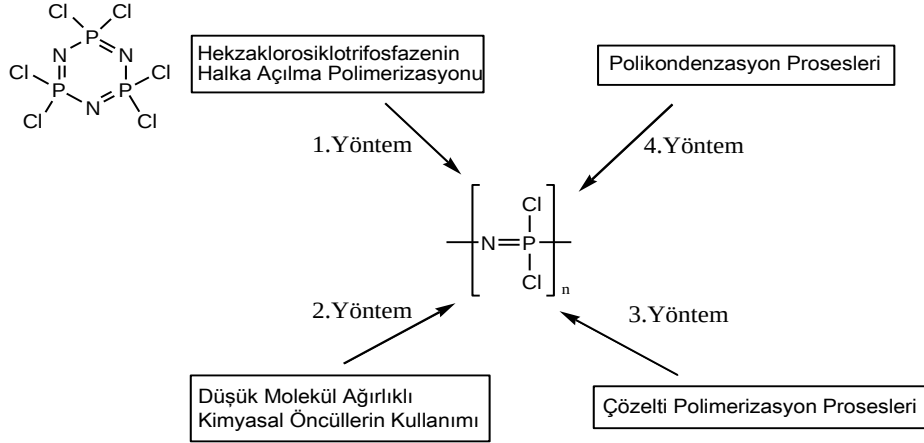
- I. Polidiklorofosfazenin (NPCl₂)_n sentezlenmesinden sonra organik süstituentler ile yüksek reaktiviteye sahip klor atomlarının nükleofilik süstitüsyonu sonucu elde edilebilirler.
- II. Süstitüe fosforaniminlerin polikondenzasyon prosesi ile elde edilebilirler.
- III. Tamamen ya da kısmen süstitüe halkalı fosfazenlerin halka açılma polimerizasyonu ile elde edilebilirler. (M. Gleria ve R. D. Jaeger, 2005)



Şekil 2.15. Süstitüe polifosfazenlerin sentez yolları

2.4.6. Polidiklorofosfazenin Sentezi

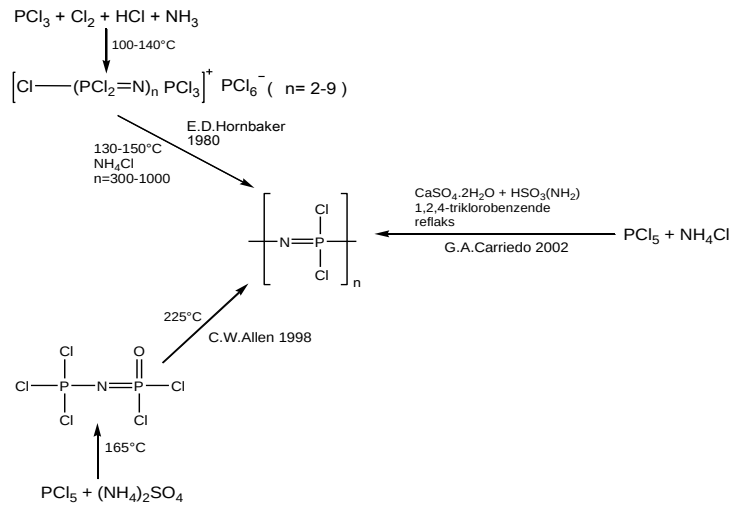
Polidiklorofosfazen sentezi, fosfazen kimyasında poliorganofosfazen sentezi için temel proseslerden biridir. Bu yüzden polidiklorofosfazen “anahtar polimer” olarak kabul edilir. 1800’lü yıllardan günümüze kadar pek çok bilim adamı polidiklorofosfazen sentezi için farklı yöntemler denemişlerdir. Aşağıda son yıllarda kullanılan dört yöntem şematik olarak verilmiştir. (Şekil 2.16.)



Şekil 2.16. Polidiklorofosfazenin Sentez Yolları

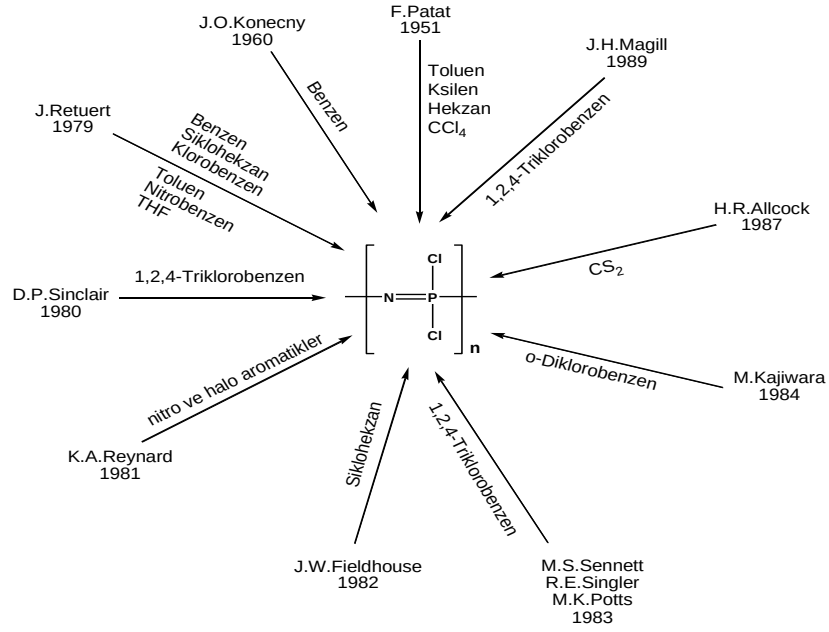
1.Yöntem: 1965 yılında H.R. Allcock $(\text{NPCl}_2)_3$ heksaklorosiklotrifosfazenin 250°C sıcaklıkta, 10^{-2} torr vakumda, 8-12 saat sürede halka açılması ile polidiklorofosfazenin elde edilebileceğini bulmuştur. Ancak reaksiyonun yavaş gerçekleşmesi ve çapraz bağlanmalara sebep olabilecek düşük molekül ağırlıklı yan ürünlerin oluşması sebebiyle tercih edilmemiştir.

2.Yöntem: Düşük molekül ağırlıklı fosfor bileşikleri (PCl_3 veya PCl_5) ile çeşitli tipte amonyum tuzlarının (NH_4Cl veya $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) uygun deney koşullarında reaksiyona sokulması ile polidiklorofosfazen sentezlenebilmektedir. Birkaç adımda gerçekleşen bu reaksiyonlar için aşağıda üç farklı yol verilmiştir (Şekil 2.17.).



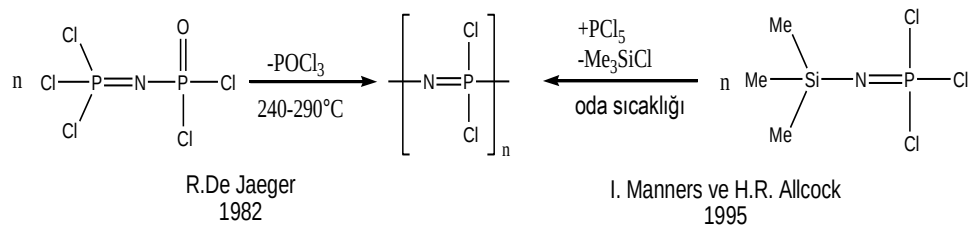
Şekil 2.17. Düşük molekül ağırlıklı kimyasal öncüllerin kullanımıyla polidiklorofosfazen sentezi için üç farklı yol

3.Yöntem: Bu yöntemde bilim adamları farklı deney koşulları ve çözücüler kullanarak polidiklorofosfazen sentezlemiştir. Aşağıda bu reaksiyon türleri örnekler ile verilmiştir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Farklı çözücülerde polidiklorofosfazen sentezi

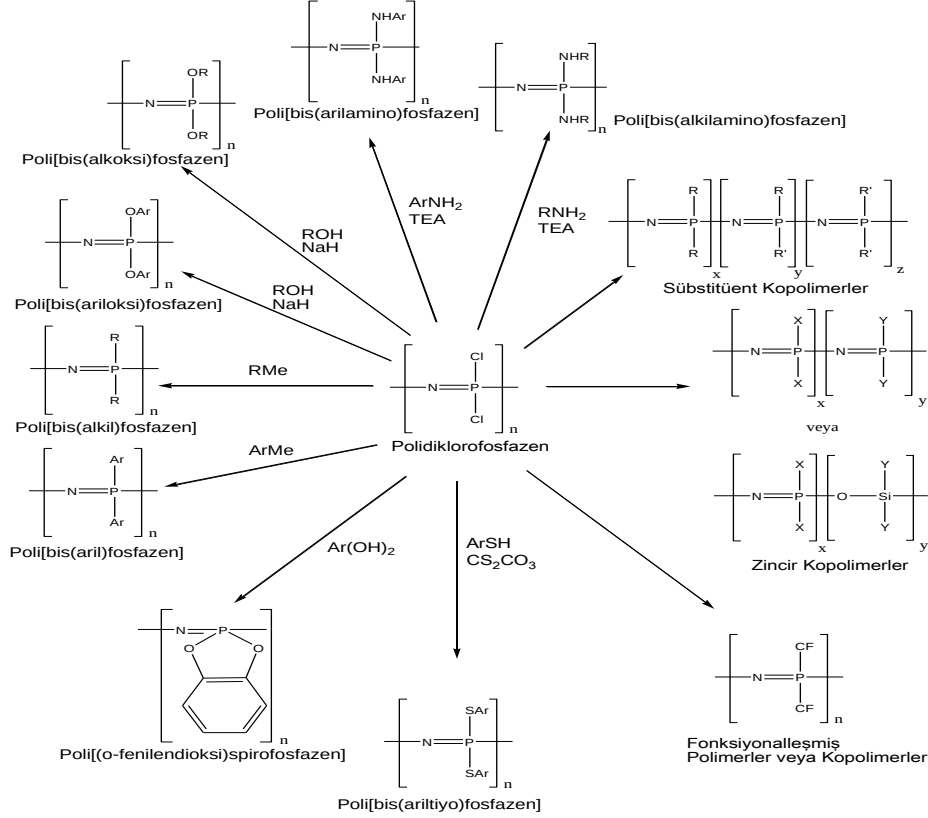
4.Yöntem: İlk kez 1982’de R.De Jaeger tarafından polikondenzasyon reaksiyonu ile polidiklorofosfazen sentezlenmiştir. I. Manners ve H.R. Allcock daha sonraki yıllarda bu reaksiyon mekanizmasını geliştirerek polidiklorofosfazen sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. Polikondenzasyon reaksiyonu ile polidiklorofosfazen sentezi

2.4.7. Polidiklorofosfazenin Süstitüsyon Reaksiyonları

Polidiklorofosfazenin yapısında bulunan klor atomları ile organik grupların süstitüsyonu sonucu oluşan polifosfazenler aşağıdaki şekilde özetlenmiştir (Şekil 2.20.).

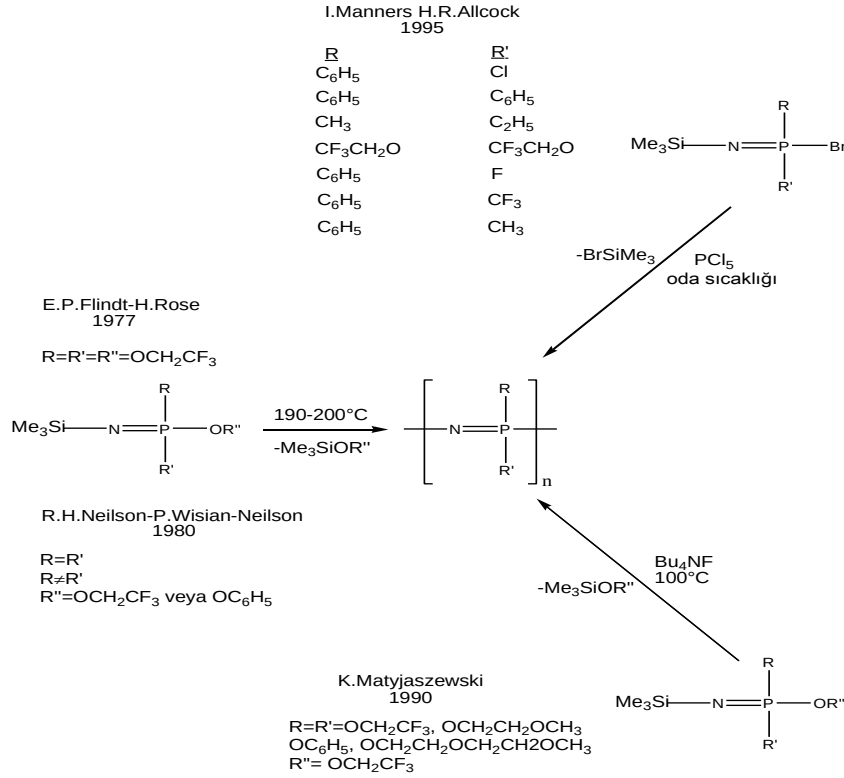


Şekil 2.20. Polidiklorofosfazen'den polifosfazen polimerlerinin sentez reaksiyonları

2.4.8. Polifosfazenlerin süstitüe fosforaniminlerin polikondenzasyon prosesi ile sentezi

Polidiklorofosfazenin yapısındaki klor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi sırasında ortaya çıkabilecek en önemli problem reaksiyonun tamamlanmaması yani reaksiyona girmeyen klor atomlarının kalmasıdır. Bu da verimin düşük olmasına ve klor atomlarının ortamda aktif olması nedeniyle hava şartlarında bozunmaya sebep olur. Amaçlanan ürünün gösterebileceği özelliklerde sapmalar meydana gelir.

Fosforanimin bileşikleri polimerizasyon reaksiyonları ile tamamen süstitüe olmuş polifosfazenlerin elde edilmesi mümkündür (Şekil 2.21). Bu tür reaksiyonların en büyük avantajı farklı deney koşullarında yüksek verimde ürünlerin elde edilmesidir.



Şekil 2.21. Fosforanimin polimerizasyonu ile polifosfazen sentezi

2.4.9. Halka açılma polimerizasyonu ile polifosfazen sentezi

Tamamen ya da kısmen organik gruplarla süstitüe olmuş halkalı fosfazenlerin halka açılma polimerizasyonu ile polifosfazenler elde edilebilir. Halkalı fosfazenler üzerindeki klor atomlarının sayısının azalması ve organik yan grupların sayısının artması fosfazen halkasının polimerizasyon davranışını etkiler (M. Gleria ve R. D. Jaeger, 2005). Bu yöntem ile hedeflenen polifosfazen ürün çeşitliliğine ulaşılması daha kolay olur. Ancak daha çok basamakta ve daha yüksek verimde ürün elde edilir.

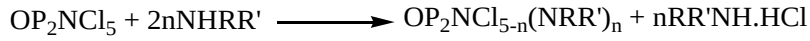
2.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Fosfazenlerin reaksiyonlarının büyük kısmı, fosfor üzerindeki klor atomlarının nükleofillerle (OH, OR, RNH₂ veya R vb.) yer değiştirmesi temeline dayanır.

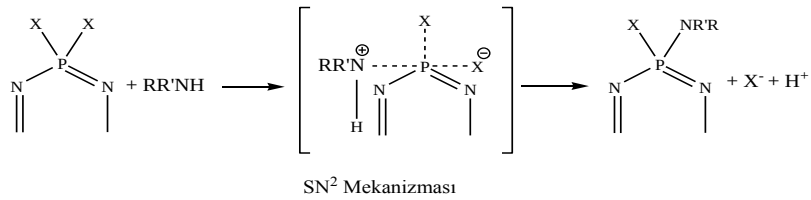
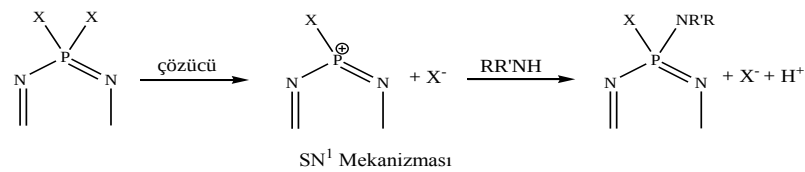
2.5.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları

Fosfazen bileşiklerinde bulunan halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar en çok çalışılan nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarıdır.

Fosfazenler aminler ile SN¹ ve SN² reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen bileşikleri oluştururlar. Trimer, tetramer ve 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiği gerekir. Aminin fazlası oluşan HCl asidi tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir (Şekil 2.22., 2.23.).



Şekil 2.22. Fosfazenlerin genel aminoliz reaksiyonları



R: Alkil, Aril veya H

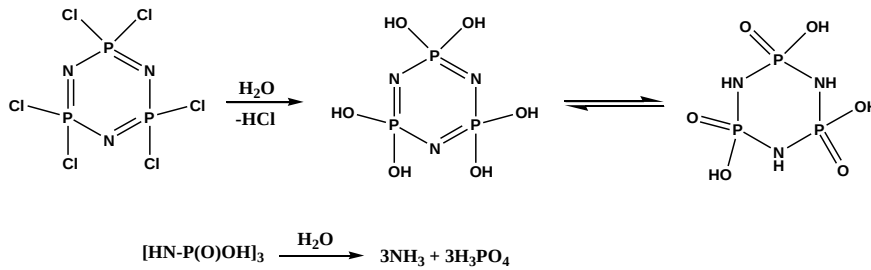
Şekil 2.23. Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları

Sekonder aminlerin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi primer aminlerin *nongeminal*; amonyak ve t-bütilaminin *geminal*; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilin hem *geminal* hem de *nongeminal* ürünler verdiği görülmüştür.

Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarında dietileter, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerin yanında bazı aminlerin sulu çözeltileri ile de reaksiyonların gerçekleştiği görülmüştür (Emeleus, H.J ve ark. 1978). Ancak sulu ortamda çıkış maddesinin veya ürünlerin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır.

2.5.2. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları

Halkalı ve polifosfazenlerde azot-fosfor bağları hidrolize karşı dayanıklı yapıdadır. Ayrıca yapıdaki klor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi ile elde edilen organofosfazenlerin, $[(N=PR_2), (N=P(OR)_2)_n]$ veya $(N=P(NHR)_2)_n$ hidrolize karşı çok kararlı olduğu görülür. Yani fosfazenlerde hidrolize dayanıklılık, moleküle bağlı yan grupların hidrolize gösterdikleri dayanıklılıkla artar. Halkalı fosfazen bileşikleri uzun süre hidroliz edildiklerinde bozulmaktadır. Fosfor-klor bağlarının hidrolizi ile ilk önce hidroklorofosfazen, daha sonra proton göçü ile hidroksofosfazen elde edilmektedir. Hidroliz reaksiyonuna bir süre daha devam edilirse yapı amonyak ve fosforik asite parçalanır.

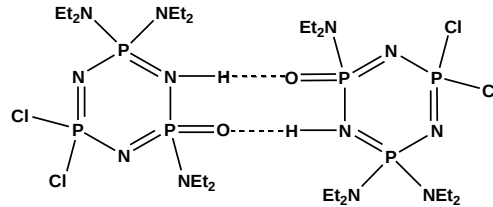


Şekil 2.24. Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu

Halosiklofosfazenler asidik, bazik ve nötral çözeltilerde hızlı bir şekilde hidroliz olurlar. En hızlı hidroliz ise bazik ortamda gerçekleşmektedir. Hidroliz

derecesi $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ şeklinde olmaktadır. Klorofosfazenler $[(\text{NPCl}_2)_3]$ ve $[(\text{NPCl}_2)_4]$ katı halde nem ve suya karşı kararlı olmalarına karşın çözeltide hızla hidroliz olurlar. Ayrıca tetramerik bileşiklerin hidrolizi, trimerik olanlara göre iki ila dört kat daha hızlıdır (Krishnamurthy ve ark 1978).

Trimerdeki bütün klorların yer değiştirdiği alkil, aril, alkoksi, ariloksi ve aminofosfazen türevleri genel olarak hidrolize karşı dayanıklıdır. Ayrıca aminofosfazen türevlerinden heksakis(imidazol)siklotrifosfazen bileşiğinin sulu THF ortamında hızlı bir şekilde hidroliz olduğu bilinmektedir (Allcock ve Fuller 1982). Alkoksi fosfazenlerin %10'luk sulu HCl çözeltisinde ısıtıldığında bozundukları, aksine floroalkoksifosfazen $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_{3,4}$ türevlerinin derişik HCl çözeltisi veya derişik H_2SO_4 çözeltisinde kaynatılsa bile bozunmadığı görülmüştür (Allcock 1972). $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3,4}$ yapısındaki bileşikler suda ya da sulu sodyum hidroksit ortamında ısıtıldıklarında hidroliz olurlar. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın dietilamin ile sulu benzendeki reaksiyonunda, şekil 2.29'da görüldüğü gibi $\text{HN}_3\text{P}_3\text{OCl}_2(\text{NEt}_2)_3$ bileşiğinin hidrojen bağlarıyla dimerleşerek katı bileşik oluşturduğu belirtilmiştir (Bullen ve ark 1971).



Şekil 2.25. $\text{HN}_3\text{P}_3\text{OCl}_2(\text{NEt}_2)_3$ bileşiğinin dimerleşmesi

2.5.3. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile reaksiyonları

Fosfazenlerin alkol ve fenoller ile yer değiştirme reaksiyonlarına genel olarak "Fenoliz reaksiyonları" denilmektedir. Fenoliz reaksiyonlarında öncelikle serbest alkollerin ve fenollerin sodyum hidrür ya da kuru sodyum karbonat ile reaksiyonu sonucu sodyum tuzları elde edilir. Bu tuzlar daha sonra trimer ile reaksiyona sokulur. Trimerin klor atomları ile NaCl tuzu oluşur (Kumar ve ark. 1983). Sodyum tuzu yerine alkol ve fenollerin serbest formları kullanıldığında hidrojen halojenürleri uzaklaştırmak amacıyla trietilamin, sodyum karbonat veya

potasyum karbonat gibi tuz tutucu bazlar kullanılmaktadır (Sournies ve ark. 1989).

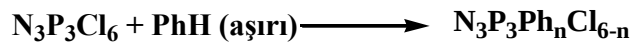
Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile olan reaksiyonları üzerine nükleofilin türü, çözücünün türü, hidrojenklorür tutucu bazın türü, molekül üzerindeki diğer süstitüentlerin türü ve sıcaklık etki etmektedir.

Dallanmamış alkoksi grupları sterik engel yaratmadıklarından dallanmış alkoksi gruplarına göre daha kolay reaksiyon verir. Bu reaksiyonlarda kullanılan tetrahidrofuran, dioksan, toluen, ksilen, benzen, dietileter gibi çözücüler kurutulmuş kullanılmaktadır. Aksi takdirde fosfor halojen bağları su ile hidrolize uğramaktadır.

Fosfazen bileşiğindeki süstitüentlerin farklı etkiler gösterdiği bilinmektedir. *Geminal*-P₃N₃Cl₄Ph₂ ve *geminal*-P₃N₃Cl₂Ph₄ bileşiklerinin metoksit, etoksit ve n-propoksit ile reaksiyonlarında süstitüsyon derecesinin P₃N₃Cl₆ > P₃N₃Cl₄Ph₂ > P₃N₃Cl₂Ph₄ olduğu ve fenil gruplarının fosfor atomlarının reaktivitesi üzerinde azaltıcı etki gösterdiği görülmüştür (Fitzsimmon ve ark. 1967).

2.5.4. Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları

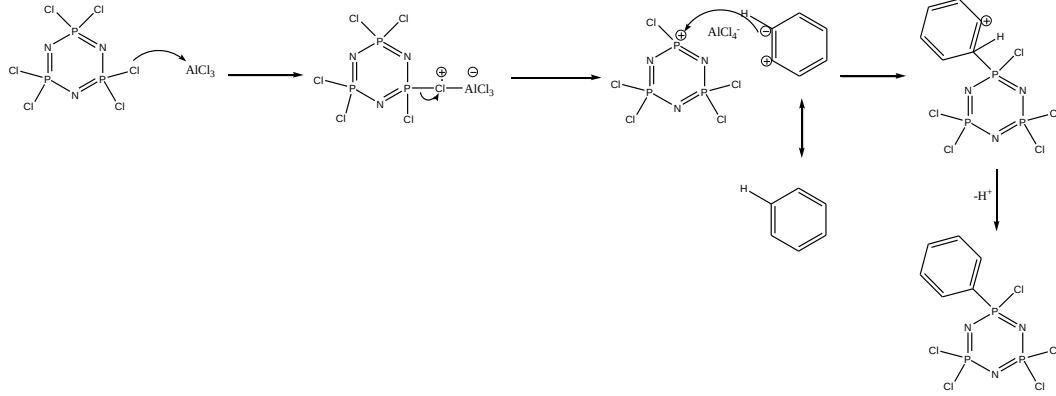
Fosfazenler ile yapılan ilk Friedel-Crafts reaksiyonu sonucu AlCl₃ varlığında, trimerin benzen ile reaksiyonundan 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien (P₃N₃Ph₂Cl₄) sentezlenmiştir (Bode ve Bach 1942).



Geminal- difenil veya tetrafenil gruplarının arilleme reaksiyonunun hızını azaltıcı yönde etkilediği görülmüştür. Ph-P-Cl grubundaki bir fenil grubunun Cl-P-Cl grubundaki bir klora göre ardışık fenilleme reaksiyonunun hızında arttırıcı etkisi daha büyüktür. Bu da elektron sağlayan fenil grubuna bağlı *geminal* P-Cl grubundaki klor atomunun ayrılıp, bağlanmanın bu fosfor atomu üzerinden gerçekleşmesini sağlar.

AlCl₃ katalizörü, bu reaksiyon için gereklidir. Eğer katalizör olmazsa (NPCl₂)₃ nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizörün

fonksiyonu, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaşmasını kolaylaştırmaktır.



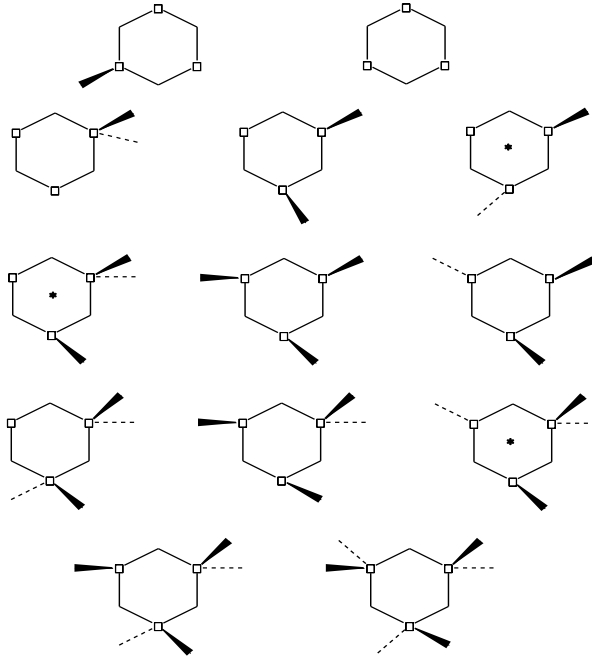
Şekil 2.26. Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması

2.6. Fosfazenlerin Stereokimyasal Özellikleri

2.6.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) in stereokimyası

Halkalı fosfazenlerde dört koordineli fosfor atomları beş dişlidir ve potansiyel stereomerkezdır. Fosfazenlerin optikçe aktif özellik gösterebileceği bilinmesine rağmen süstitüe fosfazen bileşiklerinin stereogenik özellikleri sistematik olarak son yıllarda incelenmiştir.

Şekil 2.27’de klor atomlarının ikinci bir süstitüent ile yer değıştirmesi durumunda trimer halkasında oluşabilecek izomerler incelenmiştir. Fosfor atomları nokta ile gösterilmiş ve trimer hekzagonal şeklinde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci süstitüentin pozisyonları düz çizgi (sayfa düzleminden dışarı) ve kesikli çizgi (sayfa düzleminden içeri) ile gösterilmiştir. Nokta işareti fosfor atomlarını, (*) yıldız işareti kiral merkezin olup simetri elemanlarının olmadığını ve optik izomerliğinin mümkün olabileceğini gösterir.



Şekil 2.27. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası

2.6.2. Fosfazenlerin kiral konfigürasyonlarının belirlenmesi

Stereogenik bir fosfor atomuna sahip olan bileşikler P-kiral olarak adlandırılır. Enantiyomerik formlarda P-kiral organofosfor bileşiklerinin sentezi, çözeltide kiral çözücü ajanı, kiral ligantlar ve enzim inhibitörleri olarak önem taşımalarından dolayı devam etmektedir.

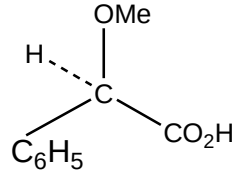
Siklotrifosfazene simetrik olmayacak ve spiro yapı oluşturacak şekilde bir süstitüent bağlandığında bileşikte bir kiral merkez oluşur. İki eş kiral merkeze sahip halkalı fosfazen türevleri ise mezo (RS/SR) ve rasemik (RR/SS) olmak üzere iki diastereoizomer yapı verir.

Halkalı fosfazenlerin stereogenik özellikleri kiral HPLC ve kiral çözücü ajanı (CSA) veya kiral kaydırma reaktifi (CSR) eklenerek ^{31}P -NMR spektroskopisi ile karakterize edilmektedir (Ş.Ş. Ün ve ark. 2011).

2.6.3. Kiral konfigürasyonları belirlemede kullanılan NMR kaydırma reaktifleri

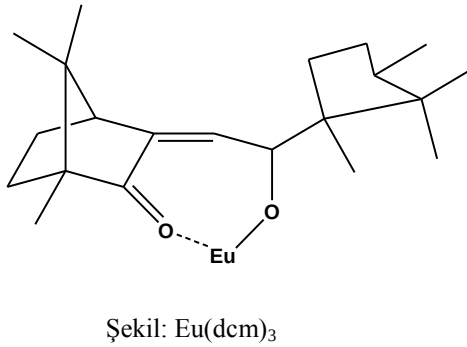
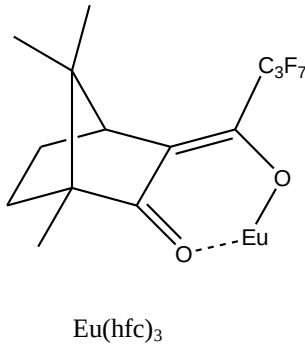
İlk kez 1965 yılında Raban ve Mislow tarafından yapılan bir çalışmada organik kimyada enantiyomerlerin kompozisyonunu belirleme amacı ile NMR kaydırma reaktifleri kullanılmıştır. NMR kaydırma reaktifi olarak Chiral

Derivatizing Agent (CDA), (R)-(-)-O-metilmandelik asit, (Şekil 2.28) kullanılmıştır (Raban ve Mislow, 1965).



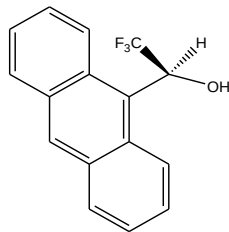
Şekil 2.28. (R)-(-)-O-metilmandelik asit

Daha sonra kiral konfigürasyonları belirleme amacı ile NMR kaydırma reaktifleri olarak kiral kaydırma ajanları (CSRs) ve kiral çözücü ajanları (CSAs) kullanılmıştır. Sıkça kullanılan kiral kaydırma ajanları (CSRs); tris(3-heptaflorobütiril-d-kamforat)europium(III), Eu(hfc)_3 ve tris(d,d-dikamfolimetanato)europium(III), Eu(dcm)_3 (Şekil 2.29.)'dur.

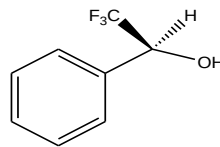


Şekil 2.29. NMR kaydırma reaktifleri olarak sıkça kullanılan kiral kaydırma ajanları

Kiral çözücü ajanları ise (CSAs), (S)-2,2,2-trifloro-1-(9-antiril)etanol (TFAE) ve (S)- 2,2,2 trifloro-1-feniletanol (TFPE) (Şekil 2.30) 'dür (Çoşut, B., 2007).



(S)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol

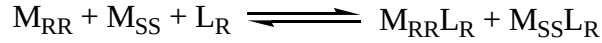


(S)-2,2,2-trifluoro-1 phenylethanol

Şekil 2.30. NMR kaydırma reaktifleri olarak sıkça kullanılan kiral çözücü ajanları

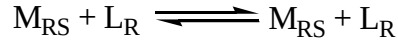
2.6.4. NMR kaydırma reaktiflerinin (CSA ve CSR) ³¹P-NMR sinyalleri üzerine etkileri

Genel kural olarak NMR kaydırma reaktifleri kullanıldığında rasemik formun NMR sinyalleri eşit şiddette ikiye yarılr, mezo form ise etkilenmez veya kimyasal kaymalarında çok küçük değişikliklere sebep olur. Buna göre izomerlerin kiral konfigürasyon özellikleri belirlenebilir. Enantiyomerlerin NMR spektrumlarına CSAs ve CSRs etkisi açıklanırken, kiral ligand L, kiral molekül M ile gösterilir. Bir kiral molekülde rasemik karışım $M_{RR} + M_{SS}$, mezo form M_{RS} olarak gösterilebilir. Çözücü içinde rasemat bir bileşiğin kompleks karışımları bir denge reaksiyonu meydana getirir. Halkalı fosfazen içeren rasemik bir bileşik için denge reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.



$M_{RR}L_R$ ve $M_{SS}L_R$ kompleksleri diastereoizomerdir. Halkalı fosfazen içeren rasemik bir bileşiğin NMR kaydırma reaktifi ilavesiyle ³¹P-NMR spektrumu alındığında NMR sinyallerinin farklı kimyasal kaymalara sahip olması beklenir.

Halkalı fosfazen içeren mezo yapıdaki bileşik için denge reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

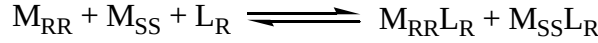


Denge reaksiyonunda görüldüğü gibi herhangi bir diastereoizomer söz konusu değildir. NMR kaydırma reaktifleri (CSAs) eklenmesi ile ³¹P-NMR spektrumu alındığında sadece bir set NMR sinyalleri görülmesi beklenir (Çoşut, B., 2007).

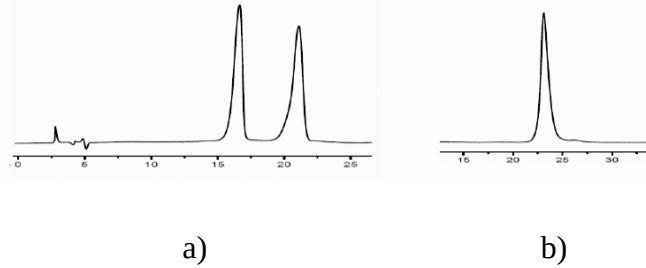
2.6.5. Fosfazenlerin kiral konfigürasyonlarının yüksek performanslı sıvı kromatografisi, HPLC, ile belirlenmesi

Enantiyomerler, sadece başka bir kiral madde ile etkileştiğinde farklı davranış gösterdikleri için kullanılan HPLC tekniği kiral ayırmadır. Enantiyomerlerin ayrımı kolon dolgu maddesine bağlı kiral sabit faz ile enantiyomer arasında geçici diastereoizomerlerin oluşmasına dayanmaktadır (Ganapathy, S., 2001).

Kiral sabit faz **L**, kiral molekül **M** ile gösterilir ise, iki kiral merkezli bir molekülde rasemik karışım **M_{RR} + M_{SS}**, mezo form **M_{RS}** olarak gösterilebilir. Rasemik karışım için kolon içerisinde aşağıda belirtilen denge tepkimesiyle açıklanan geçici kompleksler oluşmaktadır.



En kararlı diastereoizomer oluşturan enantiyomer sistemde daha fazla tutunurken, kararsız diastereomer oluşturan diğer enantiyomer ilk olarak sistemden elüe olur. Kromatogramda her iki enantiyomer farklı zamanlarda çıkan iki pik verir. Mezo formdaki bileşik için ise tek bir geçici kompleks oluştuğu için kromatogramda tek pik gözlenir.



Şekil 2.31. Elde edilen kromatogramda rasemik (a) ve mezo (b) formun HPLC profili

2.7. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Fosfazenler yapılarındaki klor atomlarının çeşitli organik, organometalik veya inorganik moleküller ile yer değiştirmeleri sonucunda çok farklı özellikler kazanabilmektedirler.

2.7.1. Fosfazenlerin biyomedikal uygulamaları

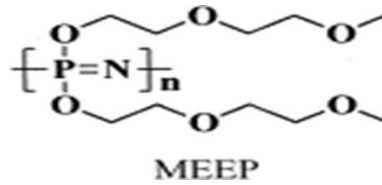
Fosfazenler arasında özellikle polifosfazenlerin birçok biyomedikal ve tıbbi uygulamaları mevcuttur. Örneğin, kolaylıkla çapraz bağlanabilme, suyu absorplayarak şişebilme ve suda çözünbilme özelliğine sahip olan hidrojel pek çok organik yapı polimerden sentezlenebildiği gibi polifosfazenlerden de sentezlenebilmektedir. Bir hidrojel %90-95 oranında su tutabilir. Bu anlamda

canlı dokulara çok benzerler. Hidrojeller, dokulara benzer kaplamalarda ve yumuşak doku protezlerinin yapımında, yüzeysel kan damarları ve kalp kapakçıklarını kaplamada, jel matriks içine memeli hücrelerini çekip metabolizmalarını kontrol etmede, ilaç moleküllerini içine alıp difüzyonla ilacı serbest bırakmak amacıyla, yaraların tedavisinde hastanın acısını azaltıp yaranın daha çabuk iyileşmesi amacıyla kullanılabilir. Hidrojeller sıcaklığa ve katyonlara karşı duyarlı olacak şekilde tasarlanabilir. Örneğin; bir hidrojel biyolojik prosesleri durdurmak veya geri dönüşümlü olarak besinlerin hücrelere girmesini sağlamak için kullanılabilir (J.E. Mark ve ark. 2005).



Şekil 2.32. Yaraların tedavisinde kullanılan hidrojel bir polifosfazen

Hidrojeller biyostabil ve biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerdir. Bu parçalanma polimerin hidroliziyle veya çapraz bağların bölünmesiyle olabilir. Sentezlenen ilk suda stabil ve çözünebilen polifosfazen hidrojel, poli[bis(metoksietoksietoksi)fosfazen] (MEEP)'dir (Allcock, H. R. ve ark. 1989).



Şekil 2.33. Poli[bis(metoksietoksietoksi)fosfazen] (MEEP)

MEEP kaynaklı hidrojeller düşük kritik çözünme sıcaklığına (LCST) sahiplerdir. Belli bir sıcaklığın altında suda şişip genleşen MEEP, LCST'nin üstünde tam tersi olarak suyu yapısından çıkarır. Aynı zamanda enzimlerin immobilizasyonu için matriks olarak kullanılabilir. Düşük kritik çözünme

sıcaklığı sayesinde enzimlerin aktivitesi sıcaklıktaki küçük artışlarla durdurulabilir ve sıcaklık düşürülerek yeniden aktivite başlatılabilir.

Polifosfazenler cerrahi dikiş ipliği, cerrahi tel olarak da kullanılabilirler. Bu yapılar vücutta zamanla parçalanarak tamamen zararsız ürünlere dönüşürler.

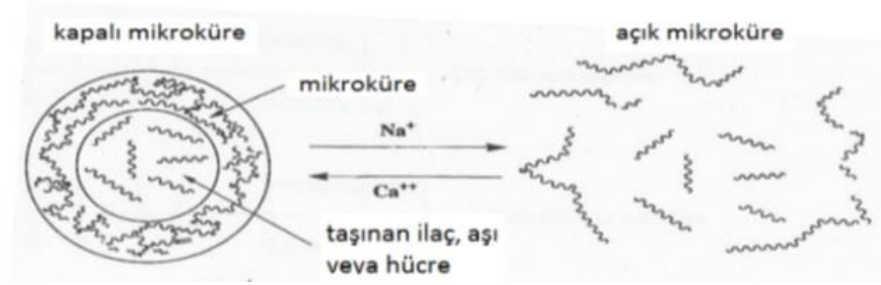
Polifosfazenler doku mühendisliği alanında da çok ilgi çekicidirler. Burada amaç, hücre kültürleri kullanarak hasarlı bir doku veya organın vücutta yeniden büyümesi fikriyle hastanın kendi hücreleriyle hedef doku veya organın şeklinde bir kalıp üretmek ve daha sonra hücre yayılmasını sağlamaktır. Bu süreçte polimer toksik olmayan ürünlere ayrılmaktadır (Deng, M. ve ark. 2010). Doku mühendisliğinde benzer polimerler kemik yenilenmesi için de kullanılmaktadır (El-Amin, S.F. ve ark., 2006).



Şekil 2.34. Doku mühendisliğinde polifosfazenlerin kullanımı

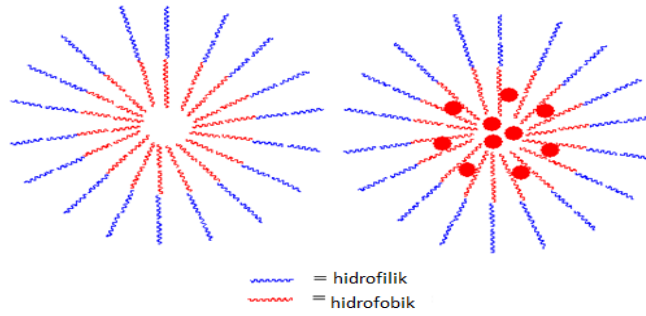
Polifosfazenler ilaç moleküllerinin yavaş ve kontrollü salımı için matris olarak kullanılır. Örneğin bu amaçla 1 mikrondan 600 mikrona kadar değişen boyutlarda polifosfazenlerden yapılmış mikroküreler kullanılmaktadır. Mikroküreler, canlı hücreleri, ilaçları, aşılardan ve gaz kabarcıklarını bile hapsedme yeteneğine sahiptirler. PCPP olarak bilinen poli(karboksifenoksifosfazen), $[NP(OC_6H_4COOH)_2]_n$, mikroküre hazırlamada kullanılan polifosfazenlerden biridir. Mikroküreler ağız yoluyla verildiğinde mikroküre biyoaktif ajanı midenin asitliğinden korur, ancak ince bağırsak içinde bulunan sodyum iyonları aracılığıyla polimerdeki iyonik çapraz bağ açılır ve mikroküre içindekileri salar. Grip aşılmasının ağızdan alımı için mikrokürelerin kullanımı araştırılmaktadır. Polimer aynı zamanda aşının aktivitesini sağlamak için destekleyici olarak da rol oynar. Memeli hücrelerini çevreleyen mikroküreler besinleri ve metabolik ürünleri

polimer ağının içine veya dışına difüze olmasına izin verirken bu hücreleri antibadilerden koruyabilir. Bu prensiple yapay karaciğer araştırmalarında hibridoma karaciğer hücrelerinin kapsüllenmesi için mikroküreler üretme çalışmaları mevcuttur (Allcock, H.R., 2009).



Şekil 2.35. Mikrokürelerin taşıma sistemi

Benzer amaçlar için hidrofobik ve hidrofilik gruplar içeren sulu çözeltilerde hidrofilik kısmın dışarıda hidrofobik kısmın içeride bulunduğu polifosfazen yapıları miseller kullanılmaktadır (Allcock, H.R., ve ark. 2006).



Şekil 2.36. Misel yapısı

Hidrofobik ilaç molekülleri sonikasyon işlemi ile çekirdekte hapsedilebilir. Misel bileşeni metabolize edilebilir ve vücuttan atılabilir. Hem hidrofilik hem de hidrofobik kısım fosfazen olabilirken, bir kısmı organik bir polimer olabilir (Toti, U.S. ve ark., 2007).

Spesifik aminoasit ester süstitüeli polifosfazenlerin şekil hafızası özelliğine sahip olduğu bulunmuştur. Belli bir yapıda sentezlenen fosfazenler ısıtıldıklarında başka bir şekle dönüşür. Sıcaklık düşürüldüğünde tekrar eski halini alır. Vücut içine yerleştirilirken şekil değişikliğine ihtiyaç duyulan yerlerde örneğin kardiyovasküler veya safra kanalı stentleri olarak kullanımları

çalışılmaktadır. Şekil hafıza özelliği yan grupların sterik engelinden, kristallikten veya polimer içinde oluşan hidrojen bağlarından kaynaklanabilir (Allcock, H.R., 2009).

2.7.2. Fosfazenlerin sıvı kristal uygulamaları

Sıvı kristal özelliği gösteren fosfazenler, hesap makinesi, telefon, bilgisayar, televizyon gibi teknolojik ürünlerin yapımında kullanılmaktadır. Sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Hekzakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksisiklotrifosfazen, $(N_3P_3(OC_6H_4C_6H_4OC_7H_{15})_6)$, (Sıvı Kristal Aralığı: 440-455 K) maddesi sıvı kristal özelliği gösteren halkalı fosfazenlere örnek olarak verilebilir (Mizusaki ve ark., 1995).

2.7.3. Fosfazenlerin gaz sensör uygulamaları

Kimyasal sensörler genellikle, iletkenler, kapasitörler, ısıtıcılar, kütle belirleyicilerde kullanılır. Kimyasal sensörlerin birçok uygulama alanı mevcuttur. Bunlara örnek olarak; çevre kontrolü (hava, su, toprak), alan ölçüm çalışmaları (iş yeri, ev, araba), emisyon ölçümleri (araba egzozları, atık su), yangın alarmı ve emniyet kontrolü (ev, laboratuvar, tünel, otel, kömür madenleri), nefes gazları kontrol ve düzenleme (yaşanan odalar, tıbbi malzemeler ve uçak), proses kontrolü ve düzenlenmesi (biyoteknolojik ve kimyasal fabrikalar, prosesleri, genel kimya prosesler, kurutma), kimyasal ve biyokimyasal analizler, tıbbi uygulamalar (klinik teşhisler, prostetik, anestetik, veterinerlik) ve tarım (bahçe analizleri, pestisitlerin tanımlanması) verilebilir (Zorlu, Y., 2006).

Yapılan bir çalışmada lineer poli[bis(trifloroetoksifosfazen)] bileşiğinin 20-110°C arasında He, Xe, O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazlarının geçirgenlikleri ve difüzyonları incelenmiş ve özellikle CO₂ için yüksek geçirgenlik gözlenmiştir. Ayrıca fosfazen polimer filmlerinin O₂ gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur (Zerbi ve ark., 1996).

2.7.4. Fosfazenlerin alev geciktirici ve termal duyarlılık uygulamaları

Polifosfazenler ve türevlerinin karışımı alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Bu konu üzerine literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Örneğin yapılan bir çalışmada poliüretan ve poli[bis(karboksilatofenoksi)fosfazen] karışımı hazırlanmış ve termal bozunması çalışılmıştır. Özgün bir ariloksifosfazen üretilmiş ve %20'den fazla miktarda poliüretan içeren karışımda alev gecikmesinin önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. (Reed C.S. ve ark. 2000). Halojenlenmiş organofosfatlar fosforilasyon ajanı olarak kullanılır. Bu ajanlar hidroksil grupları ile reaksiyona girer. Fosforillenmiş halkalı trimerler sentezlenir ve polistirene katılarak alev geciktirici olarak kullanılır (Allcock H.R. ve ark. 2000).

Başka bir çalışmada, C₆₀ kalıntısı içeren özgün bir polifosfazen sentezlenmiştir. Fosfonitril trimer molekülleri, C₆₀-poli(diklorofosfazen) içeren C₆₀ molekülleri varlığında halka açılma polimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir. Bu polimer yüksek termal kararlılığa ve temel organik çözücülerde iyi çözünme özelliğine sahiptir.

Diğer bir çalışmada, tri(4-nitrofenoksi)tri(fenoksi)siklotrifosfazenin ve hekza(p-nitrofenoksi)siklotrifosfazenin aktif nitro gruplarının bisfenol A'nın hidroksil grupları ile nükleofilik yer değiştirmesi sonucu yeni bir siklomatriks polifosfazen sentezlenmiştir. Piroliz veya yanma sırasında çapraz bağlı fosfor oksinitrit yapısı oluştuğu ve bu polimerlerin çok iyi termal kararlılık ve alev geciktirme özelliği kazandıkları görülmüştür (Zhang T. Ve ark. 2005).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Genel İşlemler

Deneylerde kullanılan bütün çözücüler uygun saflaştırma ve kurutma yöntemleri ile saflaştırılıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Bütün reaksiyonlar azot (inert ortam) atmosferinde yapılmıştır. Kullanılan cam malzemelerin temiz ve kuru olmasına dikkat edilmiştir. Reaksiyon sırasında ürün oluşumları çeşitli çözücü karışımları kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile takip edilmiştir. Oluşan ürünler uygun ayırma saflaştırma yöntemleri kullanılarak ayrılıp saflaştırılmıştır.

Tetrahidrofuran: Benzofenon ve metalik sodyum kullanılarak fraksiyonel damıtma yapılarak saflaştırılmıştır.

Metanol: CaO üzerinden kurutulup damıtılarak saflaştırılmıştır.

Trimer: n-heptanda kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

Asetonitril: $CaCl_2$ üzerinden kurutulup damıtılarak saflaştırılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar

Çizelge 3.1.: Kullanılan Kimyasallar

2-amino-3-hidroksipiridin
Salisilaldehit
5-klorosalisilaldehit
5-bromosalisilaldehit
Metanol
Asetonitril
Tetrahidrofuran
Diklorometan
n-Hekzan
n-Heptan
Sodyumhidrür
Sodyumborohidrür
Hekzaklorosiklotrifosfazen
Silika TLC (20x20 cm, F ₂₅₄)
Silikajel (kolon kromatografisi için)(0,063-0,2mm)

Yapı aydınlatmada kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir (Çizelge 3.2.).

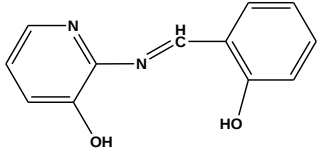
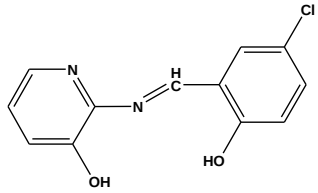
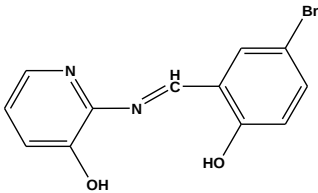
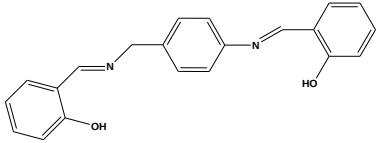
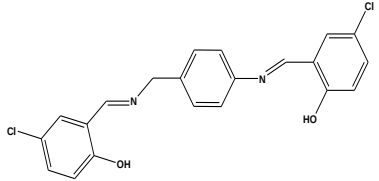
Çizelge 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

Adı	Modeli	Özellikleri
Erime Noktası Tayin Cihazı	Gallen Kamp	Maksimum 350°C
İnfrared Spektrometresi (FTIR)	Perkin Elmer	-
¹ H, ¹³ C ve ³¹ P NMR	Bruker Biospin GmbH NMR	500MHz
X-Işınları	Bruker Marka SMART APEX II model Tek Kristal Difraktometresi	-

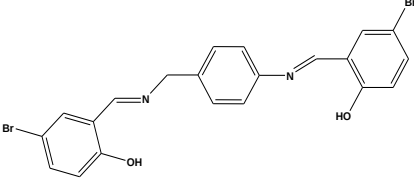
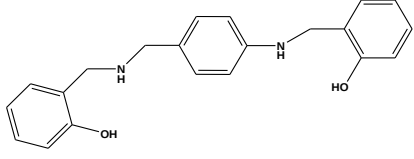
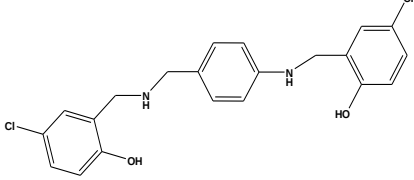
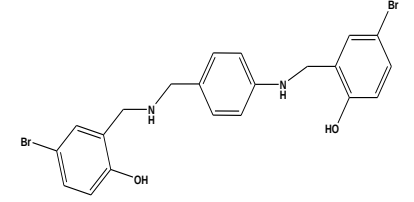
3.3. Yöntem

Sentezlenen ligantların açık yapıları ve adları aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 3.3. Sentezlenen ligantların açık yapıları ve adları

Ligant No:	Açık Yapı	Adı
L1		2-(2-Hidroksi benzilidenamino)piridin-3-ol
L2		2-(5-Kloro-2-Hidroksi benzilidenamino)piridin-3-ol
L3		2-(5-Bromo-2-Hidroksi benzilidenamino)piridin-3-ol
L4		N,N'-bis(salisiliden)-4- aminobenzilamin
L5		N,N'-bis(5-klorosalisiliden)-4- aminobenzilamin

Çizelge 3.3. (Devam) Sentezlenen ligantların açık yapıları ve adları

Ligant No:	Açık Yapı	
L6		N,N'-bis(5-bromosalisiliden)-4-aminobenzilamin
L7		2-[(4-[(2-hidroksibenzil)amino]benzil)amino]metil]fenol
L8		4-kloro-2-[(4-[(5-kloro-2-hidroksibenzil)amino]benzil)amino]metil]fenol
L9		4-bromo-2-[(4-[(5-bromo-2-hidroksibenzil)amino]benzil)amino]metil]fenol

Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları Çizelge 3.4.'te verilmiştir.

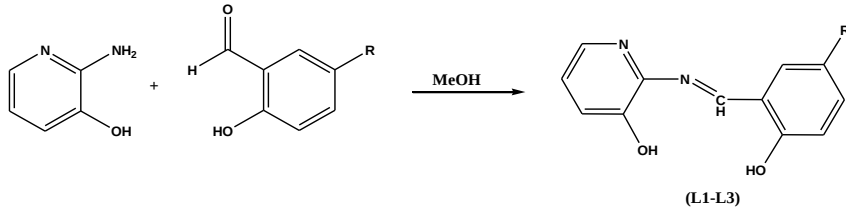
Çizelge 3.4. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No:	Açık Yapı:	Adı:
B1		6,8,8,10-tetrakloro-10 <i>H</i> -6,10-epiazeno-6λ ⁵ ,8λ ⁵ ,10λ ⁵ -pirido [3,2 <i>h</i>][1,7,3,5,10,2,4,6] benzodioksatriazatrifosfiklotridecine
B2		6,8,8,10,14-pentakloro-10 <i>H</i> -6,10-epiazeno-6λ ⁵ ,8λ ⁵ ,10λ ⁵ -pirido [3,2 <i>h</i>][1,7,3,5,10,2,4,6] benzodioksatriazatrifosfiklotridecine
B3		14-bromo-6,8,8,10-tetrakloro-10 <i>H</i> -6,10-epiazeno-6λ ⁵ ,8λ ⁵ ,10λ ⁵ -pirido [3,2- <i>h</i>][1,7,3,5,10,2,4,6] benzodioksatriazatrifosfiklotridecine
B4		4',4',6',6'-tetraklorospiro[dibenzo[<i>d,h</i>][1,3,2] dioksafosfonin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin

Çizelge 3.4. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

B5		2,4',4',6',6',10- heksaklorospiro[dibenzo[<i>d,h</i>][1,3,2] dioksafosfin-6,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]
B6		2,10-dibromo-4',4',6',6'- tetraklorospiro[dibenzo[<i>d,h</i>][1,3,2] dioksafosfin-6,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]
B7		4',4',6',6'-tetrakloro-3-[4-(4',4',6',6'- tetrakloro-3H,4H-spiro[1,3,2- benzoksazafosfin-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3- yl)benzil]-3H,4H-spiro[1,3,2- benzoksazafosfin-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]
B8		4',4',6',6',6'-pentakloro-3-[4- (4',4',6',6',6'-pentakloro-3H,4H- spiro[1,3,2-benzoksazafosfin-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3- yl)benzil]-3H,4H-spiro[1,3,2- benzoksazafosfin-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]
B9		6-bromo-3-[4-(6-bromo-4',4',6',6'- tetrakloro-3H,4H-spiro[1,3,2- benzoksazafosfin-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3- yl)benzil]-4',4',6',6'-tetrakloro- 3H,4H-spiro[1,3,2- benzoksazafosfin-2,2'- [1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]

3.4. Ligantların Sentezi



Şekil 3.1. (L1-L3) bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.5. Sentezlenen ligantlar (L1-L3)

Ligant	L1	L2	L3
R	H	Cl	Br

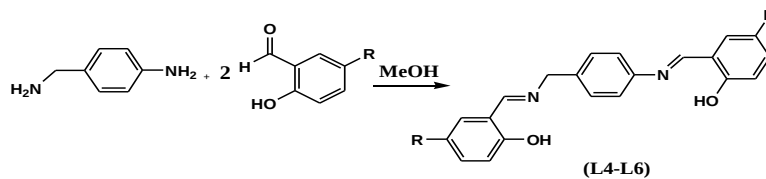
3.4.1. 2-(2-Hidroksibenzilidenamino)piridin-3-ol (L1)

Salisilaldehit (3,80 mL, 36,32 mmol) ve 2-amino-3-hidroksipiridin (4,00 g, 36,32 mmol) 50 mL susuz metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Çözelti süzülerek safsızlıklar uzaklaştırılır. Bileşik **L1** etanolden kristallendirilir. Bileşik **L1** için verim 4,40 g, (%56), e.n.179-180°C'dir.

3.4.2. 2-(5-Kloro-2-Hidroksibenzilidenamino)piridin-3-ol (L2),

2-(5-Bromo-2-Hidroksibenzilidenamino)piridin-3-ol (L3),

Bu bileşikler, 2-amino-3-hidroksipiridin ve uygun 5-süstitüe salisilaldehitler kullanılarak **L1**'deki yöntem ile sentezlenir. Ürünler (**L2-L3**) metanol veya etanolden kristallendirilir. Bileşiklerin (**L2-L3**) verim ve erime noktası değerleri sırası ile; 4,92g (%77), e.n. 192-194°C (**L2**); 5,08g (%87), e.n. 196-198 °C (**L3**)'dir.



Şekil 3.2. (L4-L6) bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.6. Sentezlenen ligantlar (L4-L6)

Ligant	L4	L5	L6
R	H	Cl	Br

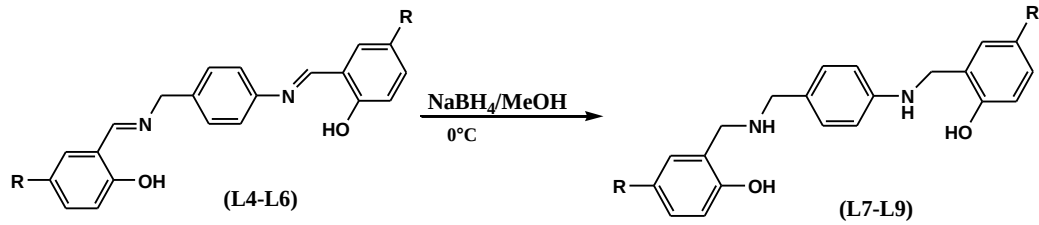
3.4.3. N,N'-bis(salisiliden)-4-aminobenzilamin (L4)

Salisilaldehit (3,43 mL, 32,74 mmol) ve 4-aminobenzilaminin (1,852 mL, 16,37 mmol) 50 mL susuz metanoldeki çözeltileri bir beherde 60°C'de 30dakika karıştırılır. Sarı renkli kristallerin oluşumu gözlenir. Kristaller süzülerek ayrılır. Bileşik **L4** için verim 3,90 g, (%72), e.n.142-143°C'dir.

3.4.4. N,N'-bis(5-klorosalisiliden)-4-aminobenzilamin (L5)

N,N'-bis(5-bromosalisiliden)-4-aminobenzilamin (L6)

Bileşikler 4-aminobenzilamin ve uygun salisilaldehitler kullanılarak ligant (**L4**)' deki yönteme göre sentezlenir. Ligantların renk, verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; turuncu, 4,44g (%68), e.n: 134-137 °C, (**L5**); turuncu, 5,60g (%70), e.n: 216-217 °C (**L6**).



Şekil 3.3. (L7-L9) ligantlarının sentezi

Çizelge 3.7. Sentezlenen ligantlar (L7-L9)

Ligant	L7	L8	L9
R	H	Cl	Br

3.4.5. N,N'-bis(salisiliden)-4-iminobenzilamin (L7)

N,N'-bis(5-klorosalisiliden)-4-iminobenzilamin (L8)

N,N'-bis(5-bromosalisiliden)-4-iminobenzilamin (L9)

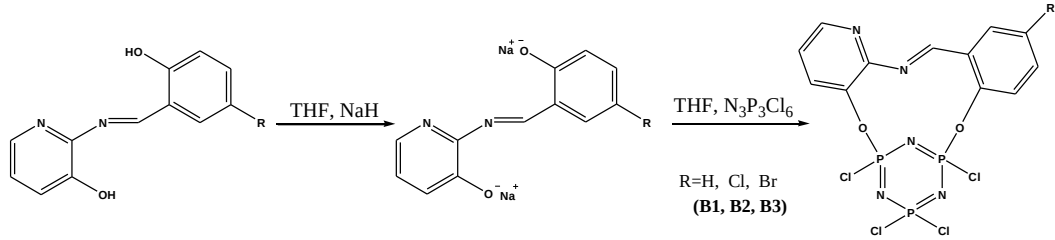
(L4-L6) ligantları susuz metanolde çözülür ve -5°C'ye soğutulur. Üzerine sodyumborohidür yavaşça gaz çıkışı bitinceye kadar ilave edilir. Daha sonra reaksiyon 2 saat devam ettirilir. Çözücü vakumda kuruluğa kadar distillenir. Kalan kısım metanolde çözülür ve su ile hidroliz edilir. Adi süzgeç kağıdından süzülüp oda sıcaklığında kurutulduktan sonra diklorometan:n-heptandan kristallendirilir. Böylece (L4-L6) ligantları indirgenerek (L7-L9).ligantları elde edilir. Çizelge 3.8.'de elde edilen (L1-L9) ligantlarına ait erime noktası ve verim değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.8. Elde edilen ligantların erime noktası ve verim değerleri

Ligant	Erime Noktası (°C)	Verim (%)
L1	179-180	56
L2	192-194	77
L3	196-198	87
L4	142-143	72
L5	134-137	68
L6	216-217	70
L7	110-111	65
L8	136-137	58
L9	163-165	55

3.5. Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi

3.5.1. 6,8,8,10-tetrakloro-10H-6,10-epiazeno-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵ pirido[3,2h][1,7,3,5,10,2,4,6]benzodioksatriazatrifosfa siklotridecine (B1)



Şekil 3.4. (B1-B3) bileşiklerinin sentezi

Çizelge3.9. Sentezlenen (B1-B3) fosfazen bileşikleri

Fosfazen Bileşikleri	B1	B2	B3
R	H	Cl	Br

İki ağızlı bir balonda (250 mL), 2-(2-Hidroksibenzilidenamino)piridin-3-ol (**L1**) (1,00g; 4,66 mmol) azot atmosferinde tetrahidrofuranda çözülür. Reaksiyon ortamı 0°C'ye soğutulup NaH (0,35 g; 9,32 mmol) eklenerek ligandın sodyum tuzu elde edilir. Bu işlem sırasında hidrojen gazı çıkışı gözlenir. Trimer (N₃P₃Cl₆) (1,62 g; 4,66 mmol)'in tetrahidrofurandaki (40 mL) çözeltisi damla damla reaksiyon ortamına eklenir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 72 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)] ile kontrol edilir. Reaksiyon bittiğinde oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruyuncaya kadar evapore edilir. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1) ile ayrılarak saflaştırılır. Beyaz renkli kristaller elde edilir. Bileşik (**B1**) için verim 1,84 g (%81), e.n. 231-233°C, R_f= 0,51 [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)]'dir.

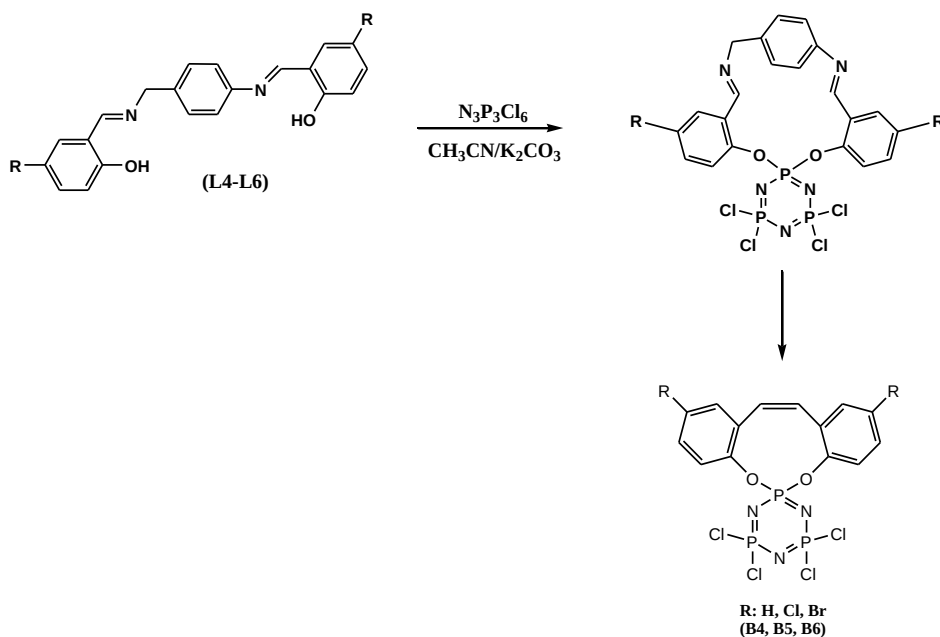
3.5.2. 6,8,8,10,14-pentakloro-10*H*-6,10-epiazeno 6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5

pirido[3,2*h*][1,7,3,5,10,2,4,6]benzodioksatriazatrifosfasiklotridecine (B2)

14-bromo-6,8,8,10-tetrakloro-10*H*-6,10-epiazeno-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -pirido[3,2*h*][1,7,3,5,10,2,4,6]benzodioksatriazatrifosfasiklotridecine (B3)

Bileşik (B2) ve (B3)'ün sentezinde bileşik (B1) için uygulanan yöntem kullanılır. Bileşik (B2) için verim 1,63 g (%77), e.n. 227-230°C, $R_f = 0,67$ [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)]'dir. Bileşik (B3) için verim 1,27 g (%65), e.n. 257-258°C, $R_f = 0,56$ [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)]'dir.

3.5.3. 4',4',6',6'-tetraklorospiro[dibenzo[*d,h*][1,3,2] dioksafosfonin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B4)



Şekil 3.5. (B4-B6) bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.10. Sentezlenen (B4-B6) fosfazen bileşikleri

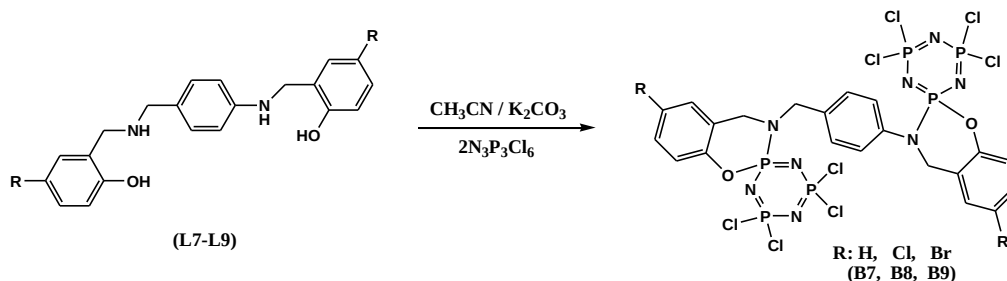
Fosfazen Bileşikleri	B4	B5	B6
R	H	Cl	Br

İki ağızlı bir balonda (250 mL), (**L4**) (0,9g; 2,72 mmol) azot atmosferinde asetonitrilde çözülür. Reaksiyon ortamı 0°C'ye soğutulup K₂CO₃ (0,38g; 2,72 mmol) eklenerek hem ligandın potasyum tuzu yapılır hem de K₂CO₃ tuz tutucu olarak kullanılır. Daha sonra trimer, (N₃P₃Cl₆), (1,90 g; 5,44 mmol)'in asetonitrildeki (40 mL) çözeltisi damla damla reaksiyon ortamına eklenir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 72 saat kaynatılır. Reaksiyonun başlangıçta sarı olan renginin reaksiyon ilerledikçe turuncu olduğu gözlenir. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)] ile kontrol edilir. Reaksiyon bittiğinde oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruyuncaya kadar evapore edilir. Reaksiyona girmeden kalan ligandı ortamdan uzaklaştırmak amacıyla sey.Na₂CO₃ çözeltisi ve diklorometan ile ekstraksiyon yapılır. Diklorometan fazına alınan ürün n-hekzan ile çöktürülür. Ürünü daha saf elde etmek için silica gel dolgulu kolondan CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1) ile kolon yapılır. Sarı-beyaz renkli toz ürün elde edilir. Bileşik (**B4**) için verim 0,46 g (%51,1), e.n. 145-146°C, R_f= 0,50 [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)]'dir.

3.5.4. 2,4',4',6',6',10-hekzaklorospiro[dibenzo[d,h][1,3,2]dioksafosfonin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B5)
2,10-dibromo-4',4',6',6'-tetraklorospiro[dibenzo[d,h][1,3,2]dioksafosfonin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B6)

Bileşik (**B5**) ve (**B6**)'nın sentezinde bileşik (**B4**) için uygulanan yöntem kullanılır. Bileşik (**B5**) için verim 0,50 g (%55), e.n. 128-132°C, R_f= 0,77 [THF:n-hekzan (1:2)]'dir. . Bileşik (**B6**) için verim 0,52 g (%58), e.n. 148-153°C, R_f= 0,72 [THF:n-hekzan (1:2)]'dir.

3.5.5. 4',4',6',6'-tetrakloro-3-[4-(4',4',6',6'-tetrakloro-3H,4H-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3-yl)benzil]-3H,4H-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B7)



Şekil 3.6. (B7-B9) bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.11. Sentezlenen (B7-B9) fosfazen bileşikleri

Fosfazen Bileşikleri	B7	B8	B9
R	H	Cl	Br

İki ağızlı bir balonda (250 mL), **(L7)** (1,00g; 2,99 mmol) azot atmosferinde asetonitrilde çözülür. Reaksiyon ortamı 0°C'ye soğutulup K₂CO₃ (0,83 g; 5,98 mmol) eklenerek ligandın potasyum tuzu elde edilir. Trimer (N₃P₃Cl₆) (2,08 g; 5,98 mmol)'in asetonitrildeki (40 mL) çözeltisi damla damla reaksiyon ortamına eklenir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 72 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)] ile kontrol edilir. Reaksiyon bittiğinde oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruyuncaya kadar evapore edilir. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1) ile ayrılarak saflaştırılır. Beyaz renkli kristaller elde edilir. Bileşik **(B7)** için verim 2,16 g (%82), e.n. 173-174°C, R_f= 0,53 [CH₂Cl₂:n-hekzan (3:1)]'dir.

3.5.6. 4',4',6,6',6'-pentakloro-3-[4-(4',4',6,6',6'-pentakloro-3*H*,4*H*-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3-yl)benzil]-3*H*,4*H*-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B8)
6-bromo-3-[4-(6-bromo-4',4',6',6'-tetrakloro-3*H*,4*H*-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]-3-yl)benzil]-4',4',6',6'-tetrakloro-3*H*,4*H*-spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (B9)

Bileşik **(B8)** ve **(B9)**'nın sentezinde bileşik **(B7)** için uygulanan yöntem kullanılır. Bileşik **(B8)** için verim 2,05 g (%78), e.n. 131-133°C, $R_f = 0,68$ [CH_2Cl_2 :n-hekzan (3:1)]'dir. . Bileşik **(B9)** için verim 2,10 g (%80), e.n. 100-103°C, $R_f = 0,8$ [CH_2Cl_2 :n-hekzan (3:1)]'dir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlerin Yorumları

Bu çalışmanın ilk aşamasında 2-amino-3-hidroksipiridin ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehidin metanol ortamındaki reaksiyonundan üç adet ligant sentezlenmiştir (**L1-L3**). Yapılan denemelerde fosfazen sentezi için en iyi susuz ortam çözücüsünün tetrahidrofuran olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen ligantların önce NaH ile sodyum tuzu oluşturulmuş daha sonra trimer, $N_3P_3Cl_6$, ile reaksiyona sokulmuştur. Bileşikleri daha saf elde etmek için kolon kromatografisi uygulanmıştır. Reaksiyon sonunda *ansa-* yapısında üç adet fosfazen bileşiği sentezlenmiştir (**B1-B3**).

Çalışmanın ilerleyen aşamalarında 4-aminobenzilamin ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehidin reaksiyonundan üç adet ligant sentezlenmiştir (**L4-L6**). Bu üç ligandın trimer, $N_3P_3Cl_6$, ile reaksiyonu susuz asetonitril ortamında yapılmış, tuz tutucu olarak K_2CO_3 kullanılmıştır. Deney sırasında reaksiyona girmeden kalan ligandı uzaklaştırmak amacı ile sey. Na_2CO_3 çözeltisi ve diklorometan ile yıkama yapılmış, reaksiyona girmeyen ligant Na_2CO_3 fazına alınmıştır. Bileşiklere olası safsızlıkları gidermek için uygun çözücü karışımları ile kolon kromatografisi uygulanmıştır. Reaksiyonlar sonunda üç adet *spiro-* yapısında fosfazen bileşiği elde edilmiştir (**B4-B6**).

Sentezlenen bu üç ligandın (**L4-L6**) metanol ortamında $NaBH_4$ ile indirgenmesi sonucu üç yeni ligant elde edilmiştir (**L7-L9**). Fosfazen sentezi için en uygun çözücünün susuz asetonitril olduğu yapılan denemeler sonucu anlaşılmış, tuz tutucu olarak K_2CO_3 kullanılmıştır. Bu ligantların (1:2) oranında trimer, $N_3P_3Cl_6$, ile reaksiyonundan üç adet *bino-* yapısında fosfazen bileşiği elde edilmiştir (**B7-B9**).

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR spektrumları alınarak belirlenmiştir. **B1**, **B2**, **B3** ve **B7** bileşiklerinin katı hal yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile aydınlatılmıştır.

4.2. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen ligantların (Çizelge 4.1.) ve bileşiklerin (Çizelge 4.2.) FT-IR spektrumlarındaki karakteristik eğilme ve gerilme titreşim değerleri çizelge haline getirilmiştir.

Çizelge.4.1. Sentezlenen ligantların FT-IR spektrum verileri

Ligant No	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-H(Aromatik)}}$	$\nu_{\text{C-H(Alifatik)}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
L1	-	3435	3045	2917	1572	1610
L2	-	3435	3054	2923	1560	1619
L3	-	3435	3045	2924	1574	1621
L4	-	3435	3040	2923;2893	1570	1632
L5	-	3435	3016	2921;2850	1483	1630
L6	-	3435	3026	2907;2857	1480	1628
L7	3257,3297	3425	3017	2844	1524	-
L8	-	3412		2973;2945	1482	-
L9	-	3422	3026	2973;2945	1479	-

(**L1-L6**) ligantları Schiff bazı yapısındadır. Schiff bazlarının sahip oldukları karakteristik C=N bağı taşırlar. C=N gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon frekans değerleri 1610-1632 cm^{-1} olarak görülmüştür. **L7-L9** ligantlarının yapısında bulunan N-H grubunun karakteristik gerilme titreşimleri **L7** için 3257, 3297 cm^{-1} 'de görülmüş fakat **L8** ve **L9** ligantları için bu pikler yapıdaki O-H grubunun 3400 cm^{-1} civarında vermiş olduğu pikle örtüştüğünden dolayı tam olarak gözlenememiştir.

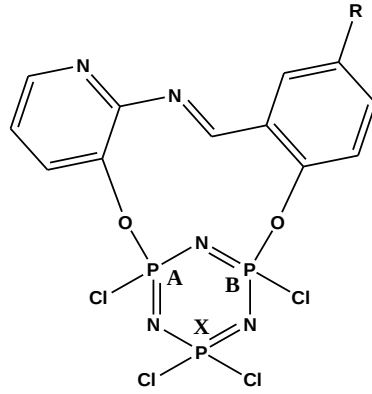
Çizelge 4.2. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin FT-IR spektrum verileri

Bileşik No	ν_{C-H} (Aromatik)	ν_{C-H} (Alifatik)	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{P=N}$	ν_{P-Cl}	ν_{P-O}
B1	3052	2923;2853	1456;1430	1615;1605	1206;1154	584;546	1097;983
B2	3070	2950;2840	1454;1429	1636	1238;1178	584;539	1098;982
B3	3074	2923;2853	1454;1429	1616	1237;1201	572;551	1099;981
B4	3073	2923;2850	1624;1605;1564	-	1231;1190	589;525	1114;938
B5	3059	2924	1610;1556	-	1234;1194	597;516	1127;936
B6	3059	2927	1607;1552	-	1235;1192	596;523	1128;934
B7	3064	2921;2845	1488;1460	-	1220;1174	587;519	1096;967
B8	3030	2924;2855	1514;1478	-	1219;1176	584;520	1097;961
B9	3021	2955;2923	1518;1483	-	1240;1174	584;521	1114;954

L1-L6 ligantlarının trimere bağlanmasıyla oluştuğu düşünülen **B1-B6** bileşiklerinin elde edilmiş olduğunun en önemli göstergesi fosfazen bileşiklerinde bulunan -P=N- grubuna ait gerilme titreşimlerinin 1238-1154 cm^{-1} aralığında gözlenmiş olmasıdır. Ayrıca ligantlar üzerinde bulunan -C=N- bağına ait gerilme titreşimleri 1636;1605 cm^{-1} aralığında görülmüştür. **B7-B9** bileşiklerinde ise **L7-L9** ligantlarında 3250-3300 cm^{-1} civarında görülen N-H bağlarına ait karakteristik piklerin kaybolması ve 1240-1174 cm^{-1} aralığında -P=N- bağına ait pikin görülmesi ligandın trimere bağlandığını kanıtlanmaktadır. Bu piklerin yanı sıra sentezlenen bileşiklerde alifatik ve aromatik C-H gruplarının gerilme titreşimleri 2921-2955 cm^{-1} , 3021-3074 cm^{-1} ; C=C gruplarına ait gerilme titreşimlerinin ise 1624-1429 cm^{-1} aralığında olduğu gözlenmiştir. Bileşiklerde P-O ve P-Cl bağına ait gerilme titreşimleri ise sırasıyla 934-1128 cm^{-1} ; 516-597 cm^{-1} aralığında değişmektedir.

4.3. ^{31}P -NMR Spektrumları

Sentezlenen **B1-B9** bileşiklerine ait fosforların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.3.'te verilmiştir.



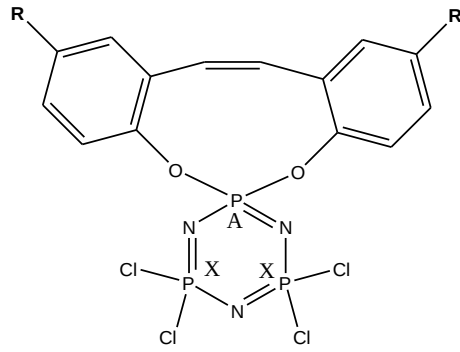
Şekil 4.1. B1-B3 fosfazen bileşikleri

Çizelge 4.3. B1-B3 fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(\text{A,B})$	$\delta(\text{X})$	$^2J_{\text{PNP}}, \text{Hz}$
B1	17,12 (ç)	24,6 (ü)	50,65
B2	17,2 (ç)	24,3 (ü)	50,32
B3	17,1 (ç)	24,35 (ü)	50,64

ç: çoklu, ü:üçlü

Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrumları ABX türü spektrumlardır. Çizelge 4.3'te de görüleceği üzere 24,3-24,6 ppm arasında X fosforu A ve B fosforları tarafından üçe yarılmıştır. A ve B fosforları ise kiral fosforlar olmalarının yanında kimyasal çevreleri farklı fosforlardır. Dolayısıyla A fosforu hem X fosforu hem de B fosforu tarafından ikiye yarılacaktır. Yani toplamda A fosforunun dörde yarılmaları beklenir. Aynı durum B fosforu için de geçerlidir. B fosforu da dörde yarılar. Benzer kimyasal kayma değerlerine sahip oldukları için bu dörtlü pikler üst üste çakışmış ve 17,1-17,2 ppm arasında çoklu bir pik vermiştir. İki bağ öteden P-P eşleşme sabitleri ise 50,32-50,65 Hz arasında değişmektedir.



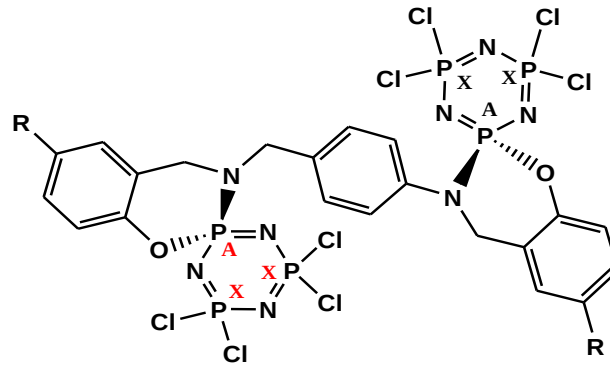
Şekil 4.2. B4-B6 fosfazen bileşikleri

Çizelge 4.4. B4-B6 fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrum verileri

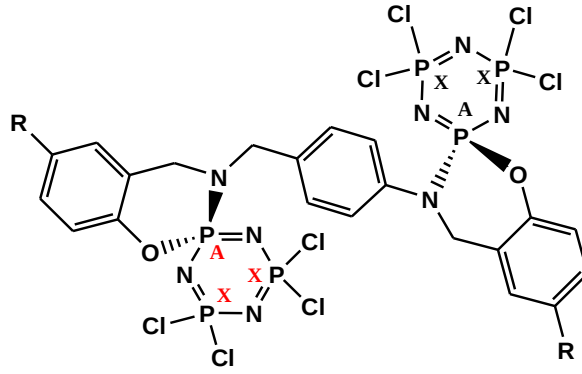
Bileşik	$\delta(\text{A})$	$\delta(\text{X})$	$^2J_{\text{PNP}}, \text{Hz}$
B4	0,13 (ü)	22,4(i)	50,77
B5	-1,0 (ü)	21,6(i)	51,9
B6	-1,2 (ü)	21,6 (i)	51,3

ü: üçlü, i: ikili

Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin (**B4-B6**) ^{31}P -NMR spektrumlarının AX_2 türü spektrumlar verdiği görülmüştür. Çizelge 4.4'te de görüleceği üzere -1,0 ve -1,2 ppm arasında A fosforu X fosforları tarafından üçe yarılmıştır. X fosforları A fosforu tarafından ikiye yarılmış ve 21,6 ppm civarında bir ikili pik gözlenmiştir. X fosforlarına klor atomları bağlı olduğu için aşağı alana kayma görülmüştür. İki bağ öteden P-P eşleşme sabitleri ise 50,3-50,9 Hz arasında değişmektedir.



Şekil 4.3. B7-B8 fosfazen bileşikleri



Şekil 4.4. B9 fosfazen bileşiği

Çizelge 4.5. B7-B9 fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(\text{A})$	$\delta(\text{X})$	$^2J_{\text{PNP}}, \text{Hz}$	$\delta(\text{A})$	$\delta(\text{X})$	$^2J_{\text{PNP}}, \text{Hz}$
B7	2,6(ü)	23,7(i)	57,1	5,6(ü)	24,2(i)	57,0
B8	2,7(ü)	23,8(i)	57,2	5,8(ü)	24,4(i)	57,3
B9	-	-	-	5,8(ü)	24,3(i)	57,0

ü: üçlü, i: ikili

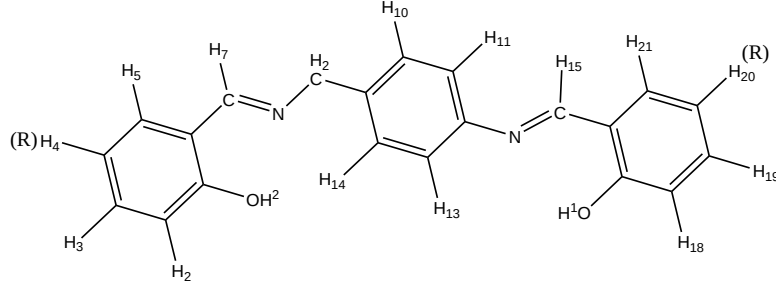
Bu bileşikler AX_2 spin sistemine sahiptirler. **B7** ve **B8** bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrumlarında iki tane ikili, iki tane de üçlü pik görülmektedir. A fosforları X fosforları tarafından üçe, X fosforları A fosforları tarafından ikiye yarılmaktadır. **B7** ve **B8** bileşiklerinde A fosforlarına bağlı N atomlarının ikisinin de aynı yönden bağlandığı kristal yapılarının aydınlatılması sonucu anlaşılmıştır. Moleküllerin simetrik olmaması da A fosforlarının kimyasal çevrelerinin farklı olmasına neden olmuştur. Bu sebepler ile A fosforuna bağlı N ve O atomlarının yönlenmeleri üçlü ve ikili piklerde kaymaya sebep olmuştur.

B9 bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda ise tek bir üçlü ve ikili pik görülmüştür. Bunun A fosforlarına N ve O atomlarının farklı yönden bağlanmaları sebebiyle olabileceği düşünülmektedir.

4.4. ^1H -NMR Spektrumları

L1-L3 bileşiklerinin ^1H -NMR bilgileri için literatürdeki verilerden faydalanılmıştır (Ahmed, I.S. ve Kassem, M.A., 2010) (Oztas, S.G. ve ark., 2003), (Ancın, N. ve ark, 2007). L4-L6'ya ait protonların kimyasal kayma

değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.6.'da verilmiştir. Tüm spektrumlar CDCl₃ içerisinde alınmıştır.



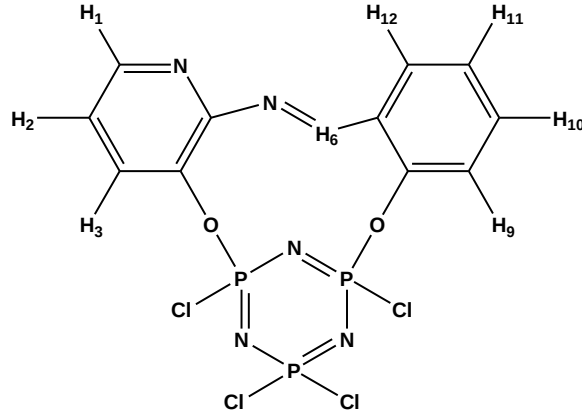
Şekil 4.5. L4-L6 ligantlarının H atomlarının numaralandırılması

Çizelge 4.6. L4-L6 ligantlarının ¹H-NMR kimyasal kayma (δ,ppm) ve eşleşme sabiti (J,HHz) verileri

Ligant	L4	L5	Ligant	L6
H4	6,93 (ü, 1H) ³ J _{H4-H3,H5} =7,48	-	H2	7,48(i, 1H) ³ J _{H2-H3} =8,83
H11	7,00 (i, 1H) ³ J _{H11-H10} =8,22	6,95 (i, 1H) ³ J _{H11-H10} =9,58	H5	7,43 (t, 1H)
H13	7,05 (i,1H) ³ J _{H13-H14} =8,18	7,00 (i, 1H) ³ J _{H13-H14} =8,80	H10	7,31(i, 1H) ³ J _{H10-H11} =7,98
H20	6,98 (ü, 1H) ³ J _{H20-H19,H21} =7,48	-	H11	6,91 (i, 1H) ³ J _{H11-H10} =9,41
H2,H3,H5,H10, H14,H18, H19,H21	7,30-7,44 (ç, 9H)	7,28-7,41 (ç,9H)	H13	6,96 (i, 1H) ³ J _{H13-H14} =8,75
H7 (CH)	8,5 (t, 1H)	8,45 (t, 1H)	H14	7,39 (i, 1H) ³ J _{H14-H13} =7,88
H15 (CH)	8,7 (t, 1H)	8,6 (t, 1H)	H21	7,54(t, 1H)
(CH₂)	4,9 (t, 2H)	4,85 (t, 2H)	H7 (CH)	8,4 (t, 1H)
OH₁	13,35 (t, 1H)	13,31 (t, 1H)	H15 (CH)	8,6 (t, 1H)
OH₂	13,25 (t, 1H)	13,2 (t, 1H)	(CH₂)	4,9(t, 2H)
			OH₁	13,35(t, 1H)
			OH₂	13,2 (t, 1H)

t: tekli, i: ikili, ü: üçlü, ç:çoklu

Bileşik **B1-B3'** e ait protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

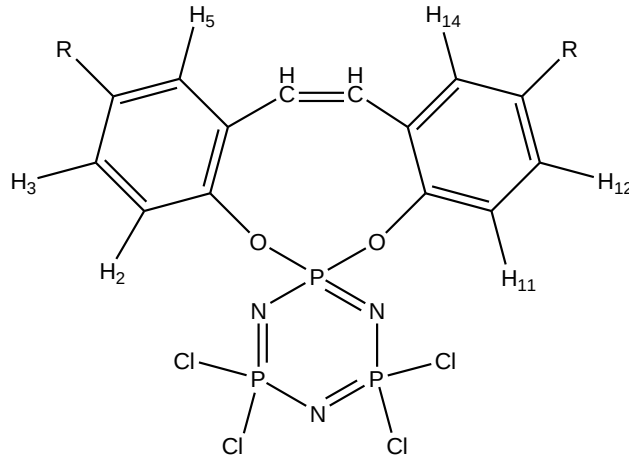


Şekil 4.6. B1-B3 fosfazen bileşiklerinde bulunan protonların numaralandırılması

Çizelge 4.7. B1-B3 bileşiklerinin ^1H -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabiti (J,HZ) verileri

Bileşik	B1	B2	B3
H1	8,4(i,1H) $^3J_{\text{H1-H2}}=4,36$	8,41(i,1H) $^3J_{\text{H1-H2}}=4,49$	8,4(i,1H) $^3J_{\text{H1-H2}}=4,44$
H2	7,52 (ü,1H) $^3J_{\text{H2-H1,H3}}=7,50$	7,36 (ii,1H) $^3J_{\text{H2-H1,H3}}=1,97$	7,36 (ü,1H) $^3J_{\text{H2-H1,H3}}=4,20$
H3	7,41 (i,1H) $^3J_{\text{H3-H2}}=7,98$	7,56 (ii,1H) $^3J_{\text{H3-H2}}=8,65$ $^4J_{\text{H3-H1}}=1,09$	7,63 (i,1H) $^3J_{\text{H3-H2}}=8,12$
H6(CH)	9,65 (t,1H)	9,51 (t,1H)	9,58 (t,1H)
H9	7,35 (ii,1H) $^3J_{\text{H9-H10}}=8,07$	7,34 (ii,1H) $^3J_{\text{H9-H10}}=2,08$	7,29 (ii,1H) $^3J_{\text{H9-H10}}=2,28$
H10	7,62 (üi,1H) $^3J_{\text{H10-H9,H11}}=9,32$	7,62 (iü,1H) $^3J_{\text{H10-H9}}=10,1$ $^4J_{\text{H10-H12}}=1,52$	7,71 (i,1H) $^3J_{\text{H10-H9}}=8,56$ $^4J_{\text{H10-H12}}=1,16$
H11	6,82 (üi,1H) $^3J_{\text{H11-H10,H12}}=7,12$	-	-
H12	7,73 (ii,1H) $^3J_{\text{H12-H11}}=6,47$	7,77 (t,1H) $^4J_{\text{H12-H10}}=2,54$	7,93 (t,1H) $^4J_{\text{H12-H10}}=2,28$

t: tekli, i: ikili, ii: ikilinin ikilisi, iü: ikilinin üçlüsü, üi: üçlünün ikilisi, ü: üçlü



Şekil 4.7. B4-B6 fosfazen bileşiklerinde bulunan protonların numaralandırılması

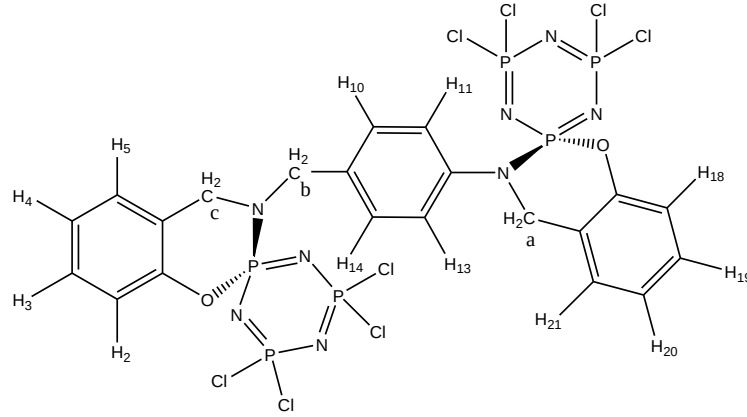
Çizelge .4.8. B5-B6 bileşiklerinin ^1H -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabiti (J ,Hz) verileri

Bileşik	B5	B6
H2, H11	7,23(i,2H) $^3J_{\text{H2-H3}}=8,75$	7,17(i,2H) $^3J_{\text{H2-H3}}=8,75$
H3	7,625 (ü, 1H)	7,76 (i,1H) $^3J_{\text{H3-H2}}=8,87$
H5	7,592 (t,1H)	7,73 (t,1H)
H12	7,61(ü, 1H)	7,76 (i,1H) $^3J_{\text{H12-H11}}=8,81$
H14	7,585 (t,1H)	7,73 (t,1H)
CH	8,90 (t,1H)	8,80 (t,1H)
CH	8,75 (t,1H)	8,75 (t,1H)

t: tekli, i: ikili, ü: üçlü

^1H -NMR spektrumu Şekil.3.5.'de de görüleceği üzere hedeflenen molekülün oluşmadığını, ligandın parçalanması sonucu Şekil 4.8.'de görülen molekülün oluştuğu anlaşılmıştır. Sırasıyla B5 ve B6 bileşiklerinde 8,90; 8,75 ve 8,80; 8,75 ppm'de görülen tekli piklerin -CH- gruplarına ait olduğu bilinmektedir. -CH=CH- grubunun cis olduğu durumlarda $J_{ab}= 0-12$ Hz, trans olduğu durumlarda ise $J_{ab}= 12-18$ Hz aralığında bir yarımla beklenir. Ek-47, 53'te de görüleceği üzere -CH- gruplarına ait piklerde herhangi bir yarımla

görülmemektedir. Bu da yapıdaki $-\text{CH}=\text{CH}-$ bağının cis konumunda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.8. B7-B9 fosfazen bileşiklerinde bulunan protonların numaralandırılması

^1H -NMR sonuçlarına göre B7 molekülünde 7,09ppm’de H_4 ve 7,29ppm’de H_{20} protonlarına ait üçlü piklerin B8 ve B9’da dördüncü ve yirminci karbonlara sırasıyla Cl ve Br atomlarının bağlanması sonucu kaybolduğu görülmüştür. Yapıya Cl ve Br atomlarının bağlanması H_{10} , H_{11} , H_{13} ve H_{14} protonlarının kimyasal kaymalarında önemli ölçüde değişikliğe sebep olmazken H_5 ve H_{21} ’in ikili piklerinin tekli piklere dönüştüğü gözlenmiştir. Br bağlandığında H_5 , H_3 , H_{19} ve H_{21} protonlarına ait piklerin aşağı alana kaydığı belirlenmiştir (Ek-60, 65).

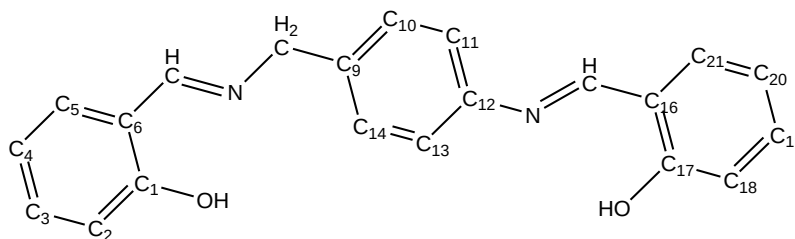
Çizelge .4.9. B7-B9 bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma (δ,ppm) ve eşleşme sabiti (J,Hz) verileri

Bileşik	B7	B8	B9
H2	6,95 (i,1H)	7,08 (i,1H) ² J _{H2-H3} =8,69	7,02 (i, 1H) ² J _{H2-H3} = 8, 64
H3	7,351(ü, 1H)	7,16 (i,1H) ³ J _{H3-H2} =8,66	7,41 (i,1H)
H4	7,09 (ü,1H)	-	-
H5	7,17 (i,1H)	6,95(t,1H) ⁴ J _{H5-CH2} =2,36	7,10 (t,1H)
H10,H14	7,37 (i,2H)	7,37 (i,2H) ³ J _{H10-H11} =8,33 ³ J _{H14-H13} =8,33	7,37 (i,2H) ³ J _{H10-H11} =8,33 ³ J _{H14-H13} =8,33
H11, H13	7,445 (i,1H)	7,44 (i,2H) ³ J _{H11-H10} = 8,32 ³ J _{H13-H14} = 8,32	7,43 (i,2H) ³ J _{H11-H10} = 8,33 ³ J _{H13-H14} = 8,33
H18	7,125 (i, 1H)	7,14 (i, 1H) ³ J _{H18-H19} = 8,71	7,09 (i,1H) ³ J _{H18-H19} =8,62
H19	7,352(ü, 1H)	7,33 (i,1H) ³ J _{H19-H18} =8,70	7,48 (i,1H) ³ J _{H19-H18} =9,10
H20	7,29 (ü, 1H)	-	-
H21	7,20 (i, 1H)	7,17 (t,1H) ⁴ J _{H21-CH2} =2,35	7,32 (t,1H) ⁴ J _{H21-CH2} =2,18
CH_{2a}	4,71(i,2H)	4,71(i,2H) ³ J _{PH} =15,33	4,68(i,2H) ³ J _{PH} =15,37
CH_{2b}	4,1 (i, 2H)	4,1(i, 2H) ³ J _{PH} =15,23	4,07 (i, 2H) ³ J _{PH} =15,31
CH_{2c}	4,23 (i, 2H)	4,25(i, 2H) ³ J _{PH} =9,67	4,22 (i, 2H) ³ J _{PH} =9,57

t: tekli, i: ikili, ü: üçlü

4.5. ¹³C-NMR Spektrumları

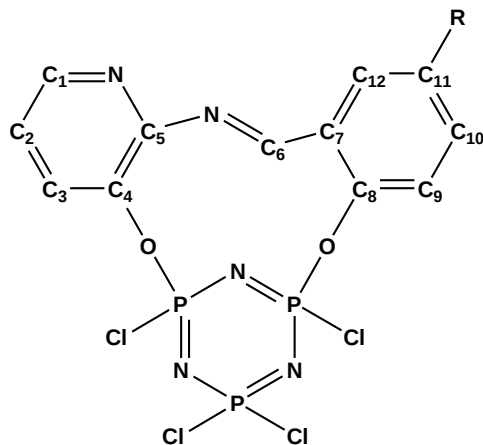
Sentezlenen L4-L6 ligantlarının ve bileşiklerin ¹³C-NMR kimyasal kayma değerleri sırasıyla Çizelge 4.10., 4.11., 4.12. ve 4.13.'te verilmiştir. Bileşiklere ait tüm karbonların kimyasal kayma değerleri beklenen değerlerle uyum içindedir.



Şekil 4.9. L4-L6 ligantlarının karbon atomlarının numaralandırılması

Çizelge 4.10. L4-L6 ligantlarının ¹³C-NMR kimyasal kayma (δ,ppm) değerleri

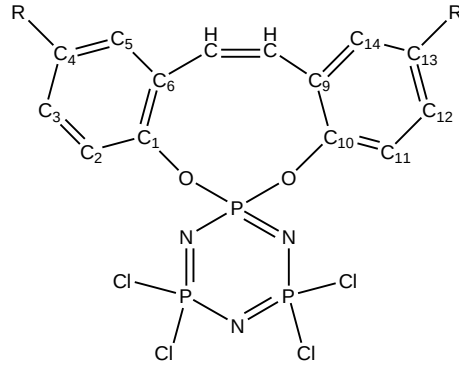
Ligant	L4	L5	L6
C1	161,15	159,7	160,05
C2	117,1	118,7	118,1
C3	131,45	130,3	133,6
C4	118,7	123,4	139,8
C5	132,5	132,2	135,1
C6	118,8	119,5	119,9
C7	163	161	161,5
C8	63	62,5	63,5
C9	137	137	137
C10	121,5	121,6	121,6
C11	128,8	129	129
C12	148	148	147
C13	128,8	129	129
C14	121,5	121,6	121,6
C15	166	164,5	164,5
C16	119,2	119,9	120,1
C17	161,1	159,65	160,05
C18	117,3	118,9	118,2
C19	132,3	131,2	134,2
C20	119,1	123,8	144
C21	133,2	133	135,9



Şekil 4.10. B1-B3 bileşiklerinin karbon atomlarının numaralandırılması

Çizelge 4.11. B1-B3 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabitleri (J,HHz)

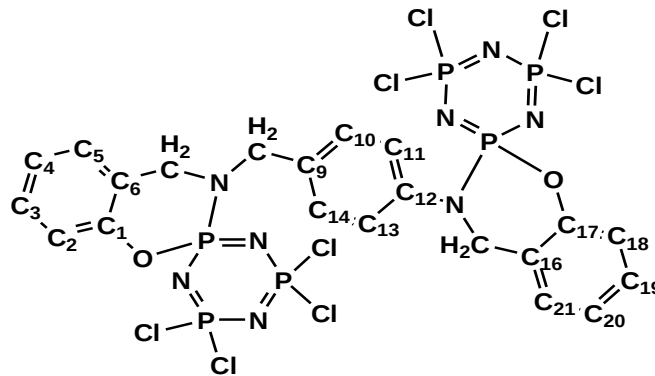
Bileşik	B1	B2	B3
C1	145	146	145,7
C2	124,5	125,5	125
C3	123 $^3J_{\text{PC}}=3,81$	124 $^3J_{\text{PC}}=4,2$	124,1 $^3J_{\text{PC}}=4,42$
C4	144,5	144,8 $^2J_{\text{PC}}=11,07$	144,7 $^2J_{\text{PC}}=11,18$
C5	151,5	149,5 $^3J_{\text{PC}}=2,29$	149 $^3J_{\text{PC}}=2,52$
C6	162,2	160,1	160,2
C7	128	132,35 $^3J_{\text{PC}}=3,0$	128,5 $^3J_{\text{PC}}=4,52$
C8	149,8 $^2J_{\text{PC}}=9,84$	147,1 $^2J_{\text{PC}}=9,5$	147,2 $^3J_{\text{PC}}=9,92$
C9	127,8	131,2 $^3J_{\text{PC}}=6,9$	131,1 $^3J_{\text{PC}}=7,15$
C10	132,5	135,65	138,9
C11	127,2 $^5J_{\text{PC}}=19,4$	128,2 $^5J_{\text{PC}}=4,46$	119,9 $^5J_{\text{PC}}=3,34$
C12	131,5	133,35 $^4J_{\text{PC}}=2,27$	136,4 $^4J_{\text{PC}}=2,61$



Şekil 4.11. B5-B6 bileşiklerinin karbon atomlarının numaralandırılması

Çizelge 4.12. B5-B6 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) değerleri

Bileşik	B5	B6
C1	151,5	152,2
C2	120,8	121,1
C3	137	139
C4	129,9	117
C5	130,05	133,5
C6	118,2	118,6
C9	117,9	118,4
C10	151,55	152,1
C11	120,75	121,02
C12	137	139
C13	129,9	117
C14	130,05	133,5
CH	171,5	171,4
CH	171,6	171,5



Şekil 4.12. B7-B8 bileşiklerinin karbon atomlarının numaralandırılması

Çizelge 4.13. B7-B8 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ ,ppm) ve eşleşme sabitleri (J,HHz)

Bileşik	B7	B8
C1	160 $^2J_{\text{PC}}=8,19$	148,45 $^2J_{\text{PC}}=8,22$
C2	118,75 $^3J_{\text{PC}}=8,21$	120,1 $^3J_{\text{PC}}=8,52$
C3	129,45	129,5
C4	124,65	129,85
C5	129,35	129,32
C6	124,4	126 $^3J_{\text{PC}}=7,16$
C7(CH2)	52	52
C8(CH2)	50	50
C9	135 $^3J_{\text{PC}}=6,91$	130,5
C10	126,6	126,5
C11	127 $^3J_{\text{PC}}=3,65$	127,2 $^3J_{\text{PC}}=3,75$
C12	141	141
C13	127 $^3J_{\text{PC}}=3,65$	127,2 $^3J_{\text{PC}}=3,75$
C14	126,4	126,4
C15(CH2)	47	46
C16	123,3 $^3J_{\text{PC}}=7,03$	126 $^3J_{\text{PC}}=5,81$
C17	160 $^2J_{\text{PC}}=8,67$	148,45 $^2J_{\text{PC}}=8,17$
C18	118,9 $^3J_{\text{PC}}=8,14$	120,2 $^3J_{\text{PC}}=8,48$
C19	129,45	129,5
C20	124,4	129,6
C21	129,1	129,15

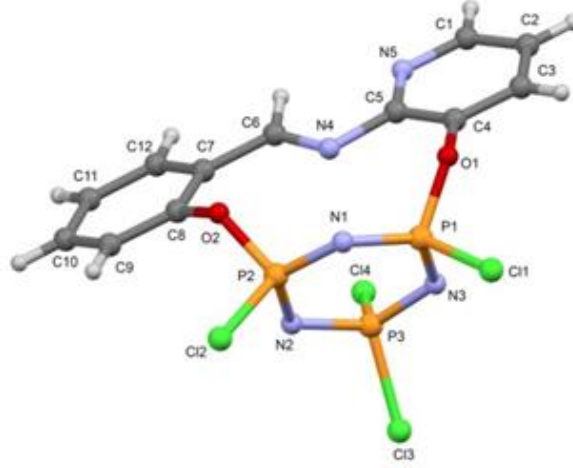
4.6. X-Işınları yapı analizi

B1, B2, B3 ve B7 bileşiklerinin X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapılarının incelenmesi sonucu elde edilen kristal verileri Çizelge 4.8.'de verilmiştir.

Çizelge 4.14. Bileşiklerin kristal verileri

Bileşik	B1	B2	B3	B7
Kapalı formül	C ₁₂ H ₈ O ₂ N ₅ P ₃ Cl ₄	C ₁₂ H ₇ O ₂ N ₅ P ₃ Cl ₅	C ₁₂ H ₇ O ₂ N ₅ P ₃ Cl ₄ Br	C ₂₁ H ₁₈ Cl ₈ N ₈ O ₂ P ₆
Renk	renksiz	renksiz	renksiz	renksiz
Kristal şekli	monoklinik	monoklinik	monoklinik	ortorombik
Mol kütlesi	488,977g/mol	523,477g/mol	567,881g/mol	883.85g/mol
Sıcaklık	108(2)	108(2)	100(2)	100(2)
a(Å)	11,6040(2)	8,9331(5)	8,9532(7)	21.7821(5)
b(Å)	14,6292(3)	17,0154(9)	16,8928(14)	76.1781(18)
c(Å)	11,9197(2)	13,7117(7)	13,5411(11)	8.3515(2)
V(Å ³)	1859,83(6)	1974,74(18)	1941,4(3)	13857.8(6)
β	113,200	108,650	108,572	90.00
Z	4	4	4	16
Uzay grubu	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Fdd2
Kristal boyutu (mm ³)	0.36 × 0.3 × 0.22	0.38 × 0.37 × 0.23	0.39 × 0.38 × 0.26	0.4 × 0.23 × 0.11
Toplanan yansıma sayısı	17780	18693	17979	19177
R	0.0346	0.0541	0.0323	0.0816
R _w	0.0755	0.0928	0.0618	0.1432

4.6.1. B1 bileşiğinin yapı analizi



Şekil 4.13. B1 bileşiğinin ORTEP çizimi

B1 bileşiğinin P-N atomlarının bağ uzunluklarını trimer (P-N: 1,581 Å) ile kıyaslayacak olursak bağların bir miktar kısaldığı görülmüştür (Çizelge 4.9). P-N-P açılarını trimerle (P-N-P: 120,9°) uyumludur. Cl-P-Cl açısında trimerle (Cl-P-Cl: 101,8 °) kıyasla 1°'lik bir daralma söz konusudur. Genel anlamda ligandın trimere bağlanmasıyla trimerin konformasyonunda bariz bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 4.15. B1 bileşiği için atomlar arası uzaklıklar

Atom	Uzunluk/Å	Atom	Uzunluk/Å
Cl4-P3	1.9997(6)	N4-C5	1.418(2)
Cl3-P3	2.0010(6)	N5-C5	1.332(2)
Cl2-P2	2.0027(6)	N5-C1	1.331(2)
Cl1-P1	1.9998(6)	C10-C11	1.383(3)
P1-O1	1.5781(12)	C10-C9	1.386(3)
P1-N1	1.5777(15)	C11-C12	1.380(3)
P1-N3	1.5864(15)	C12-C7	1.408(2)
P2-O2	1.5739(12)	C7-C6	1.465(2)
P2-N1	1.5727(15)	C7-C8	1.392(2)
P2-N2	1.5818(15)	C5-C4	1.397(2)
P3-N2	1.5749(15)	C1-C2	1.388(3)
P3-N3	1.5772(15)	C2-C3	1.378(3)
O1-C4	1.399(2)	C3-C4	1.375(2)
O2-C8	1.403(2)	C8-C9	1.380(2)
N4-C6	1.279(2)		

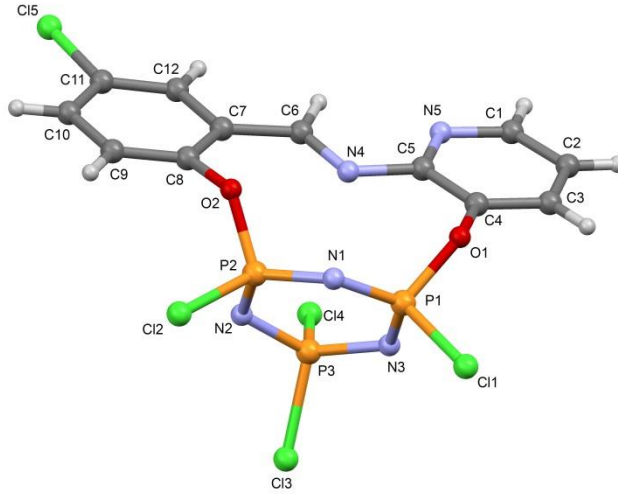
Çizelge 4.16. B1 bileşiği için bağ açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
O1- P1- Cl1	99.17(5)	P3- N2- P2	120.28(9)
O1- P1- N3	109.87(7)	P3- N3- P1	120.35(9)
N1- P1- Cl1	105.32(6)	C11- C10-C9	120.13(17)
N1- P1- O1	112.31(7)	C12- C11-C10	120.10(18)
N1- P1- N3	119.04(8)	C11- C12- C7	121.28(18)
N3- P1- Cl1	109.10(6)	C12- C7- C6	117.34(16)
O2- P2- Cl2	101.33(5)	C8- C7- C12	116.75(16)
O2- P2- N2	111.21(7)	C8- C7- C6	125.91(16)
N1- P2- Cl2	107.10(6)	N4- C6- C7	124.50(16)
N1- P2- O2	109.24(7)	N5- C5- N4	121.05(15)
N1- P2- N2	119.13(8)	N5- C5- C4	120.52(16)
N2- P2- Cl2	107.22(6)	C4- C5- N4	118.42(15)
Cl4- P3- Cl3	100.84(3)	N5- C1- C2	123.30(16)
N2- P3- Cl4	108.71(6)	C3- C2- C1	118.07(16)
N2- P3- Cl3	108.01(6)	C4- C3- C2	118.60(16)
N2- P3- N3	119.43(8)	C5- C4- O1	122.40(15)
N3- P3- Cl4	109.67(6)	C3- C4- O1	117.02(15)
N3- P3- Cl3	108.57(6)	C3- C4- C5	120.37(15)
C4- O1- P1	125.46(11)	C7- C8- O2	119.07(15)
C8- O2- P2	122.72(11)	C9- C8- O2	118.17(16)
C6- N4- C5	116.57(14)	C9- C8- C7	122.59(16)
C1- N5- C5	119.12(15)	C8- C9- C10	119.11(17)
P2- N1- P1	119.90(9)		

Çizelge 4.17. B1 bileşiği için torsiyon açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
Cl4-P3-N2-P2	-122.26(9)	N2-P2-O2-C8	11.57(15)
Cl4-P3-N3-P1	124.13(9)	N2-P2-N1-P1	16.25(14)
Cl3-P3-N2-P2	129.14(9)	N2-P3-N3-P1	-2.23(14)
Cl3-P3-N3-P1	-126.56(9)	N3-P1-O1-C4	24.93(15)
Cl2-P2-O2-C8	-102.12(12)	N3-P1-N1-P2	-13.94(14)
Cl2-P2-N1-P1	137.99(8)	N3-P3-N2-P2	4.54(14)
Cl2-P2-N2-P3	-133.20(9)	C10-C11-C12-C7	1.7(3)
Cl1-P1-O1-C4	139.18(12)	C11-C10-C9-C8	-1.2(3)
Cl1-P1-N1-P2	-136.62(8)	C11-C12-C7-C6	177.82(17)
Cl1-P1-N3-P3	127.67(9)	C11-C12-C7-C8	-2.1(3)
P1-O1-C4-C5	57.3(2)	C12-C7-C6-N4	-162.20(17)
P1-O1-C4-C3	-127.89(14)	C12-O2-C8-C7	-174.22(15)
P2-O2-C8-C7	-93.15(17)	C12-C7-C8-C9	0.9(3)
P2-O2-C8-C9	91.47(17)	C7-C10-C9-C8	0.7(3)
O1-P1-N1-P2	116.46(10)	C6-N4-C5-N5	-7.4(2)
O1-P1-N3-P3	-124.60(10)	C6-N4-C5-C4	173.65(15)
O2-P2-N1-P1	-113.03(10)	C6-C7-C8-O2	5.8(3)

4.6.2. B2 bileşiğinin yapı analizi



Şekil 4.14. B2 bileşiğinin ORTEP çizimi

Çizelge 4.18. B2 bileşiği için atomlar arası uzaklıklar

Atom	Uzunluk/Å	Atom	Uzunluk/Å
Cl5-C11	1.737(2)	N5-C5	1.338(3)
P2-Cl2	1.9989(8)	N5-C1	1.330(3)
P2-O1	1.5730(15)	N4-C5	1.411(3)
P2-N1	1.5701(19)	N4-C6	1.264(3)
P2-N2	1.5821(18)	C11-C12	1.375(3)
P1-Cl11	1.9938(7)	C11-C10	1.371(4)
P1-O2	1.5786(15)	C12-C7	1.397(3)
P1-N1	1.569(2)	C7-C8	1.396(3)
P1-N3	1.5802(18)	C7-C6	1.460(3)
Cl3-P3	1.9974(7)	C8-C9	1.372(3)
Cl4-P3	1.9984(7)	C4-C5	1.388(3)
P3-N3	1.5752(18)	C4-C3	1.373(3)
P3-N2	1.5687(17)	C1-C2	1.370(3)
O1-C8	1.397(3)	C2-C3	1.380(3)
O2-C4	1.395(2)	C9-C10	1.386(3)

Çizelge 4.19. B2 bileşiği için bağ açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
O1-P2-Cl2	101.10(6)	C6-N4-C5	117.48(18)
O1-P2-N2	111.43(8)	C12-C11-Cl5	119.0(2)
N1-P2-Cl2	108.58(7)	C10-C11-Cl5	119.72(19)

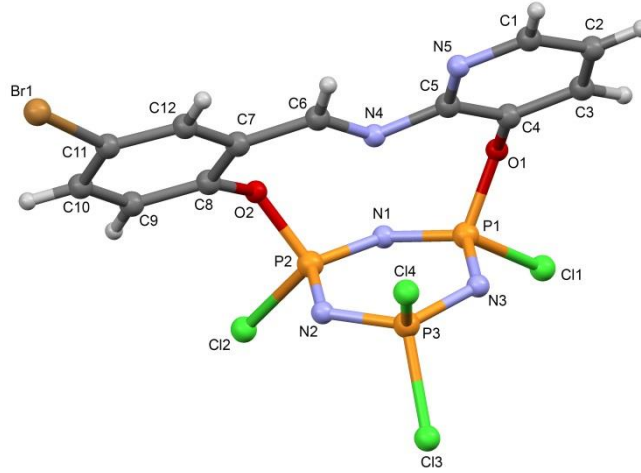
Çizelge 4.19. (Devam) B2 bileşiği için bağ açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
N1-P2-O1	108.90(9)	C12-C11-C10	121.2(2)
N1-P2-N2	118.86(9)	C11-C12-C7	120.7(2)
P2-N2-Cl2	106.42(7)	C12-C7-C8	117.3(2)
O2-P1-Cl1	98.30(6)	C12-C7-C6	116.8(2)
O2-P1-N3	110.00(9)	C8-C7-C6	125.8(2)
N1-P1-Cl1	106.94(7)	O1-C8-C7	119.68(19)
N1-P1-O2	112.58(10)	C9-C8-O1	118.4(2)
N1-P1-N3	118.09(9)	C9-C8-C7	121.7(2)
N3-P1-Cl1	108.96(7)	C5-C4-O2	121.50(19)
Cl3-P3-Cl4	100.19(3)	C3-C4-O2	117.82(18)
N3-P3-Cl3	108.76(7)	C3-C4-C5	120.46(19)
N3-P3-Cl4	109.17(7)	N5-C5-N4	121.03(18)
N2-P3-Cl3	109.11(7)	N5-C5-C4	120.7(2)
N2-P3-Cl4	108.61(7)	C4-C5-N4	118.30(18)
N2-P3-N3	119.30(9)	N5-C1-C2	123.9(2)
C8-O1-P2	125.16(13)	C1-C2-C3	118.2(2)
C4-O2-P1	125.31(13)	C4-C3-C2	118.3(2)
P1-N1-P2	120.19(11)	N4-C6-C7	125.3(2)
P3-N3-P1	120.79(11)	C8-C9-C10	120.0(2)
P3-N2-P2	120.18(10)	C11-C10-C9	119.1(2)
C1-N5-C5	118.42(19)		

Çizelge 4.20. B2 bileşiği için torsiyon açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
Cl5-C11-C12-C7	175.52(18)	N3-P1-N1-P2	-18.85(17)
Cl5C11C10C9	-175.04(18)	N3-P3-N2-P2	-1.93(16)
P2-O1-C8-C7	-89.9(2)	N2-P2-O1-C8	14.58(19)
P2-O1-C8-C9	96.0(2)	N2-P2-N1-P1	17.94(17)
P1-O2-C4-C5	61.2(3)	N2-P3-N3-P1	0.88(16)
P1-O2-C4-C3	-124.10(19)	N5-C1-C2-C3	-0.5(4)
Cl3-P3-N3-P1	125.08(10)	Cl4-P3-N2-P2	127.82(10)
Cl3-P3-N2-P2	123.86(10)	Cl2-P2-O1-C8	-98.15(16)

4.6.3. B3 bileşiğinin yapı analizi



Şekil 4.15. B3 bileşiğinin ORTEP çizimi

Çizelge 4.21. B3 bileşiği için atomlar arası uzaklıklar

Atom	Uzunluk/Å	Atom	Uzunluk/Å
Br1-C11	1.8956(19)	N4-C6	1.275(2)
Cl4-P3	2.0067(7)	N4-C5	1.417(2)
Cl3-P3	2.0037(7)	N5-C5	1.342(2)
Cl2-P2	2.0033(6)	N5-Cl	1.336(2)
Cl1-P1	1.9990(6)	C8-C7	1.397(3)
P3-N3	1.5770(16)	C8-C9	1.381(3)
P3-N2	1.5754(15)	C7-C12	1.404(3)
P2-O2	1.5809(13)	C7-C6	1.465(3)
P2-N2	1.5866(16)	C12-C11	1.381(3)
P2-N1	1.5793(16)	C11-C10	1.386(3)
P1-O1	1.5854(14)	C5-C4	1.391(3)
P1-N3	1.5895(17)	C1-C2	1.386(3)
P1-N1	1.5795(16)	C2-C3	1.385(3)
O2-C8	1.400(2)	C3-C4	1.384(3)
O1-C4	1.398(2)	C9-C10	1.394(3)

Çizelge 4.22. B3 bileşiği için bağ açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
Cl3-P3-Cl4	100.41(3)	P2-N1-P1	119.69(10)
N3-P3-Cl4	109.11(6)	C7-C8-O2	119.60(16)
N3-P3-Cl3	108.59(6)	C9-C8-O2	117.99(17)

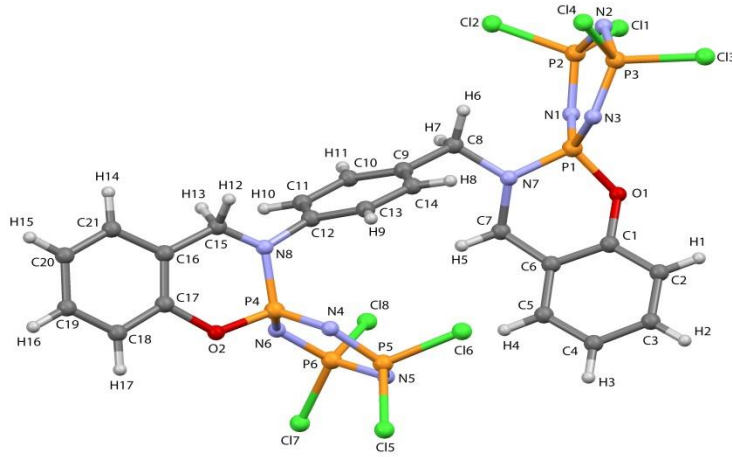
Çizelge 4.22. (Devam) B3 bileşiği için bağ açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
N2-P3-N3	119.61(9)	O1-P1-N3	109.88(8)
O2-P2-Cl2	101.21(5)	N3-P1-Cl1	109.16(6)
O2-P2-N2	111.51(8)	N1-P1-Cl1	106.50(6)
N2-P2-Cl2	106.21(6)	N1-P1-O1	112.76(8)
N1-P2-Cl2	108.61(6)	N1-P1-N3	118.27(8)
N1-P2-O2	108.70(8)	C8-O2-P2	124.29(12)
N1-P2-N2	119.04(8)	C4-O1-P1	124.82(12)
O1-P1-Cl1	98.25(5)	P3-N3-P1	120.49(10)

Çizelge 4.23. B3 bileşiği için torsiyon açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
Br1-C11-C10-C9	173.59(15)	N4-C5-C4-C3	-179.85(17)
Cl4-P3-N3-P1	-125.79(9)	N5-C5-C4-O1	-173.86(17)
Cl4-P3-N2-P2	127.84(9)	N5-C5-C4-C3	0.6(3)
Cl3-P3-N3-P1	125.65(9)	N5-C1-C2-C3	1.0(3)
Cl3-P3-N2-P2	-123.74(9)	N1-P2-O2-C8	-148.65(14)
Cl2-P2-O2-C8	97.11(14)	N1-P2-N2-P3	7.19(15)
Cl2-P2-N2-P3	129.97(9)	N1-P1-O1-C4	114.24(15)
Cl2-P2-N1-P1	-139.79(9)	N1-P1-N3-P3	-10.53(15)
Cl1-P1-O1-C4	-133.92(14)	C8-C7-C12-C11	0.2(3)
Cl1-P1-N3-P3	-132.42(9)	C8-C7-C6-N4	-10.0(3)
Cl1-P1-N1-P2	143.00(9)	C8-C9-C10-C11	0.6(3)
P2-O2-C8-C7	90.28(19)	C7-C8-C9-C10	1.5(3)
P2-O2-C8-C9	-96.36(19)	C7-C12-C11-Br1	-174.00(15)
C5-C4-O1-P1	-61.6(2)	C7-C12-C11-C10	1.9(3)

4.6.4. B7 bileşiminin yapı analizi



Şekil 4.16. B7 bileşiminin ORTEP çizimi

Çizelge 4.24. B7 bileşiği için atomlar arası uzaklıklar

Atom	Uzunluk/Å	Atom	Uzunluk/Å
Cl5-P5	1.995(2)	N7-C8	1.477(11)
Cl8-P6	1.995(3)	N7-C7	1.481(7)
Cl7-P6	2.000(2)	C3-C2	1.355(12)
Cl6-P5	2.002(3)	C3-C4	1.381(11)
Cl3-P3	1.987(3)	C2-C1	1.384(10)
Cl4-P3	2.008(3)	C1-C6	1.386(9)
Cl2-P2	2.007(3)	C8-C9	1.521(12)
Cl1-P2	1.990(2)	C9-C10	1.378(14)
P1-O1	1.587(5)	C9-C14	1.376(16)
P1-N7	1.624(6)	C10-C11	1.388(10)
P1-N3	1.592(7)	C11-C12	1.363(11)
P1-N1	1.591(6)	C12-N8	1.440(9)
P4-O2	1.564(5)	C12-C13	1.385(10)
P4-N4	1.587(6)	N8-C15	1.226(13)
P4-N6	1.592(6)	C15-C16	1.480(17)
P4-N8	1.639(5)	C16-C21	1.394(14)
P5-N4	1.557(5)	C16-C17	1.309(13)
P5-N5	1.585(6)	C21-C20	1.34(2)
P6-N5	1.571(6)	C20-C19	1.35(2)
P6-N6	1.567(5)	C19-C18	1.356(13)
P3-N3	1.571(7)	C13-C14	1.369(13)
P3-N2	1.561(7)	C18-C17	1.365(11)
P2-N2	1.583(6)	C7-C6	1.475(9)
P2-N1	1.544(6)	C6-C5	1.400(10)
O2-C17	1.413(8)	C5-C4	1.394(10)
O1-C1	1.408(8)		

Çizelge 4.25. B7 bileşiği için bağ açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
O1-P1-N7	103.2(3)	P6-N5-P5	119.4(3)
O1-P1-N3	104.9(3)	P6-N6-P4	123.2(4)
O1-P1-N1	110.8(4)	P3-N3-P1	121.7(4)
N3-P1-N7	113.5(4)	P3-P2-N2	118.4(4)
N1-P1-N7	109.9(4)	P2-N1-P1	123.5(4)
N3-P1-N1	113.9(3)	C2-C3-C4	121.3(8)
O2-P4-N4	109.1(3)	C3-C2-C1	119.0(7)
O2-P4-N6	106.3(3)	C2-C1-O1	119.7(6)
O2-P4-N8	103.9(3)	C2-C1-C6	122.4(7)
N4-P4-N6	114.8(3)	C6-C1-O1	117.8(6)
N4-P4-N8	110.0(3)	N7-C8-C9	110.4(8)
N6-P4-N8	112.1(3)	C10-C9-C8	117.6(12)
Cl5-P5-Cl6	100.53(11)	C14-C9-C8	121.6(10)
N4-P5-Cl5	108.5(2)	C14-C9-C10	120.7(7)
N4-P5-Cl6	110.8(2)	C9-C10-C11	119.0(9)
N4-P5-N5	119.3(3)	C12-C11-C10	120.4(7)

Çizelge 4.26. B7 bileşiği için torsiyon açıları

Atom	Açı	Atom	Açı
Cl5-P5-N4-P4	130.0(3)	N3-P1-N7-C8	-51.5(9)
Cl5-P5-N5-P6	-123.4(4)	N3-P1-N7-C7	91.6(7)
Cl8-P6-N5-P5	-132.0(4)	N3-P1-N1-P2	-5.2(8)
Cl8-P6-N6-P4	131.5(3)	N3-P3-N2-P2	-11.7(6)
P5-N5-P6-Cl7	118.2(4)	N2-P3-N3-P1	22.4(6)
Cl7-P6-N6-P4	-118.4(4)	N2-P2-N1-P1	15.2(8)
Cl6-P5-N4-P4	-120.6(4)	N1-P1-O1-C1	90.1(5)
Cl6-P5-N5-P6	128.7(4)	N1-P1-N7-C8	77.3(9)
Cl3-P3-N3-P1	147.4(3)	N1-P1-N7-C7	-139.5(7)
Cl3-P3-N2-P2	-137.3(4)	N1-P1-N3-P3	-13.6(6)
Cl4-P3-N3-P1	-102.9(4)	N1-P2-N2-P3	-6.3(6)
Cl4-P3-N2-P2	113.7(4)	C3-C2-C1-O1	-177.8(7)
Cl2-P2-N2-P3	120.3(4)	C3-C2-C1-C6	-1.3(12)
Cl2-P2-N1-P1	-109.6(6)	C2-C3-C4-C5	-0.1(13)
Cl1-P2-N2-P3	-132.0(4)	C2-C1-C6-C7	-179.7(7)

KAYNAKLAR

- Ahmed, I.S. ve Kassem, M.A., (2010). "Synthesis, solvatochromaticity and bioactivities of some transition metal complexes with 2-(R benzylideneamino)-pyridin-3-ol Schiff base derivatives" *Spectrochimica Acta.*, **77**; 359-366.
- Allcock, H.R. ve Kugel, R.L., (1965). "Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxyphosphonitriles." *J. Am. Chem. Soc.*, **87**; 4216-4217.
- Allcock H.R., Cook, W.J. ve Mack, D.P. (1972). "Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-sübstitüent poly(aminophosphazenes)". *Inorg. Chem.*, **11**; 2584-2590.
- Allcock, H.R. (1972a). "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry." *Chem. Rev.*, 315-356.
- Allcock, H.R (1972b), "Phosphorus-nitrogencompounds. Cyclic, linear and high polimeric systems", *Academic Press, Inc.,New York*.
- Allcock, H.R ., Kwon, S. (1989), "An ionically-crosslinkable polyphosphazene: poly [di(carboxylatophenoxy-phosphazene)] and its hydrogels and membranes." *Macromolecules*, **22**:75-79.
- Allcock, H.R, Taylor, J.P. (2000), "Phosphorylation of phosphazenes and its effects on thermal properties and fire retardant behavior" *Polym Eng Sci*, **40**:1177.
- Allcock, H.R., Cho, S.Y., Steely, L.B., (2006), "New amphiphilic Poly [bis(2,2,2-trifluoroethoxy)phosphazene]/poly(propylene-glycol)triblock copolymers: synthesis and micellar characteristics." *Macromolecules*, **39**:8334-8338.
- Allcock, H.R., (2009), "Expanding options in polyphosphazene biomedical research", *Polyphosphazenes for Biomedical Applications*, (Ed: Alexander K. Andrianov), John Wiley&Sons,Inc, **2**:26-27.

- Allen, C.W. (1994). "Linear Cyclic and Polymeric Phosphazenes". *Coord. Chem. Rev.*, **130**; 137-173.
- Ancin, N. Öztaş, S.G., Ide, S. (2007). "Synthesis and characterization of diorganotin(IV) complexes of tridentate Schiff bases: crystal structure of [N-(3-hydroxypyridine-2-yl)-5-chlorosalicylideneiminato]dimethyltin(IV)". *Struct Chem*, **18**:667–675.
- Bode, H., Bach, H. (1942), "Über phosphornitril-verbindungen, I. Mitteil. phenyllderivate des triphosphornitrilchlorides", *Chem. Ber.*, **75**, 215-226.
- Breza, M. (2000). "The electronic Structure of planar phosphazene rings". *Polyhedron.*, **19**; 389-397.
- Bullen G.J. (1971), "An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilicchloride)", *J. Chem. Soc. A.*, 1450-1453.
- Çoşut, B. (2007), *İki kiral merkezli siklotrifosfazen bileşiklerinin stereojenik özelliklerinin HPLC ve NMR ile belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Deng, M., Kumbar, S. G., Wan. Y., Toti, U. S, Allcock, H. R., Laurencin, C. T., (2010), "Polyphosphazene polymers for tissue engineering: an analysis of material synthesis, characterization and applications" *The Royal Society of Chemistry*, **6**, 3119–3132.
- El-Amin, S.F., Kwon, M.S., Starnes, T., Allcock, H.R., Laurencin, C.T. (2006), "The biocompatibility of biodegradable glycine containing polyphosphazenes: a comparative study in bone." *J.Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **16**(4), 387-396.
- Emeleus, H.J., Sharpe, A.G., (1978), "Advance in Inorganic Chemistry and Radiochemistry" *Academic Press Inc.* Volume **21**.

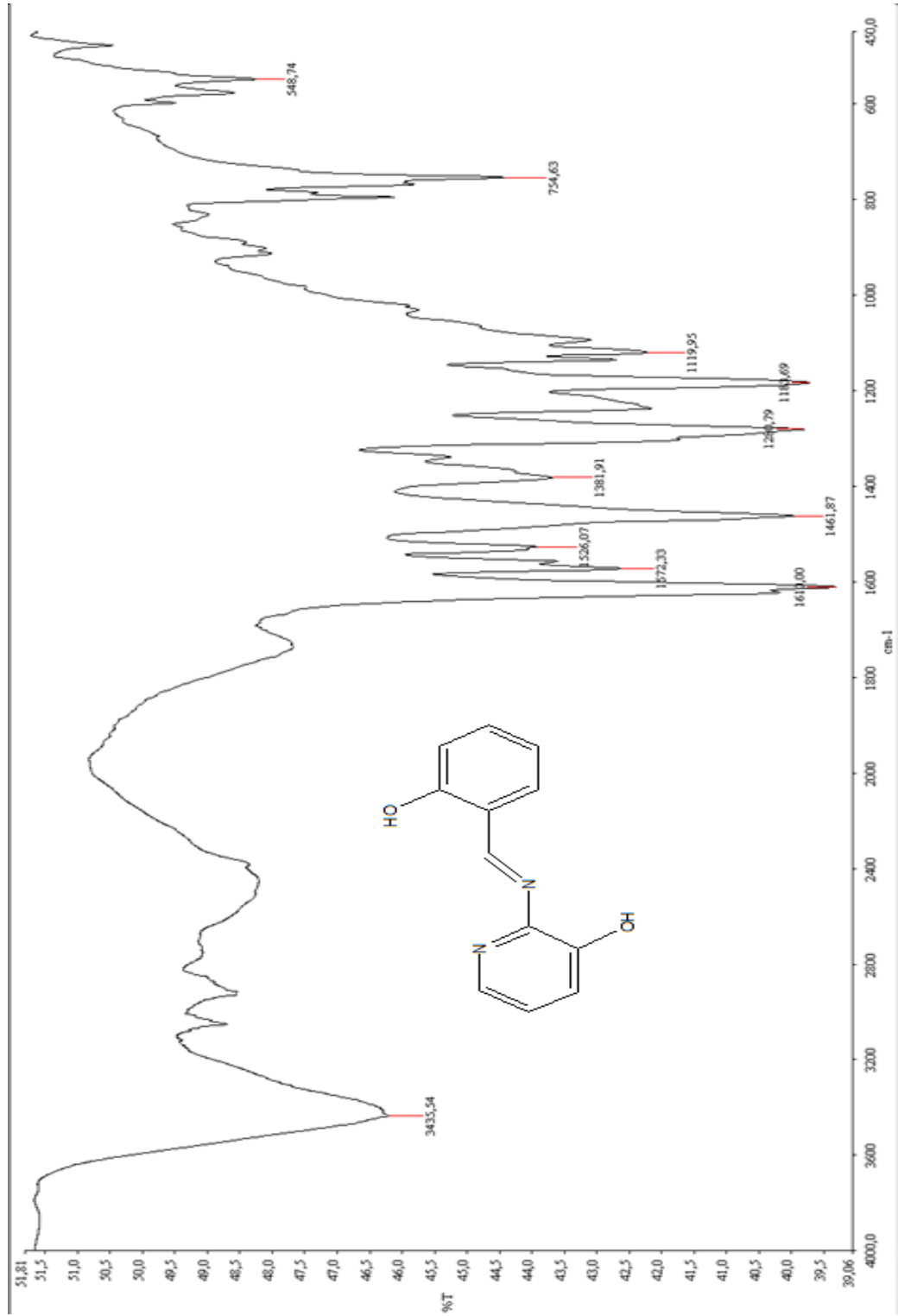
- Emsley, J., Moore, J. ve Udy, P.B. (1971). "A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride". *J. Chem. Soc.* 2863-2864.
- Fitzsimmons, B.W., Hewlett, C., Hills, K., Shaw, R.A. (1967), "Phosphorusnitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some cyclotriphosphazadienes and a cyclotriphosphazene", *J Chem. Soc., A*, 679.
- Ganapathy, S., (2001), "Chiral Separation Techniques" Wiley VCH, 2nd (Ed), Weinheim.
- Krishnamurthy, S.S., Sau, A.C. ve Woods, M. (1978), "Cyclophosphazenes", *Advances in Inorg. Chem. And Radiochem.*, **21**, 41-113.
- Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.H. (1983). "Bis-maleimidophenoxy, tris-maleimidophenoxy and tetrakis-maleimidophenoxy-triphenoxycyclotriphosphazene resins for fire resistant heat-resistant applications", *J. Polym. Sci., Polym.Chem.Ed.*, **21**, 3155-3167.
- Leibig J.V. (1834), "Übereine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff-Nachtrag", *Annalen*, **11**, 139-151.
- Mario, G. ve Roger de J., (2005), "Polyphosphazenes: A Review" *Top Curr Chem* **250**:165-251
- Mark, J.E., Allcock, H.R., West, R., (2005), "Inorganic Polymers", Second Edition, Oxford University Press, 125-126.
- Meyer, K.H., Lotmar, W. ve Pankow, G.W. (1936), "Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique", *Helv. Chim. Acta*, **19**, 930.
- Mizusaki, H., Moriyama, K., Kato M., Yano S., Kajiwarra M., (1995), "Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene" *Liquid Crystals*, **18**, 5, 795.

- Öztaş, H., Şahin, E., Ancın, N., Ide, S., Tüzün, M., (2003), "Structural and Spectral Studies of N-(3-hydroxypyridine-2-yl)salicylideneimine and N-(3-hydroxypyridine-2-yl)-5-bromosalicylideneimine and their dimethyltin(IV) complexes " *Kristallogr*, **218**; 492–496.
- Reed, C.S., Taylor, J.P., Guigley, K.S., Coleman, M.M., Allcock, H.R., (2000), "Polyurethane/Poly[bis- (carboxylatophenoxy)phosphazene] Blends and Their Potential as Flame-Retardant Materials." *Polym. Eng. Sci.* **40**:465.
- Sournies, F., El Bakılı, A., Labarre, J.F. ve Perly, B. (1989), "An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes 12. The 1 st mega-spiro and mega-ansa species from trioxodiamines", *J.Mol.Struct.*, **196**, 201-207.
- Toti., U.S., Moon. S.H., Kim, H.Y., Jun, Y.J., Kim, B.M., (2007), "Thermosensitive and biocompatible cyclotriphosphazene micelles" *Journal of Controlled Release* **119**, 34–40.
- Ün,Ş.Ş., Uslu, A., Yeşilot, S., Ün, İ., Çoşut, B., Yüksel, F., Kılıç, A. (2011), "The investigation of stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives with two different chiral centres" *Polyhedron* **30**, 1587–1594.
- Van Der Huizen, A. A., (1984), "Aziridinly Cyclophosphazenes, Synthesis, Structure and Cytostatic Activity", Doktora Tezi, 1-11.
- Wagner, A.J. ve Vos, A. (1968). "The crystal structure of compounds with (N-P)_n rings IV. The stable modification (T Form) of tetrameric phosphonitrilic chloride, N₄P₄Cl₈", *Acta Cryst.*, **B24**; 707-713.
- Walker, B. J., (1972), *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd., 120-124.
- Zerbi, G., Sberveglieri, G., Gallazi, M.C., Faglai, G., Anchisini, R., (1996), "Polyphosphazene membrane as a very sensitive resistive and capacitive humidity sensor". *Int. Meeting on Chem. Sensors*, 8th.

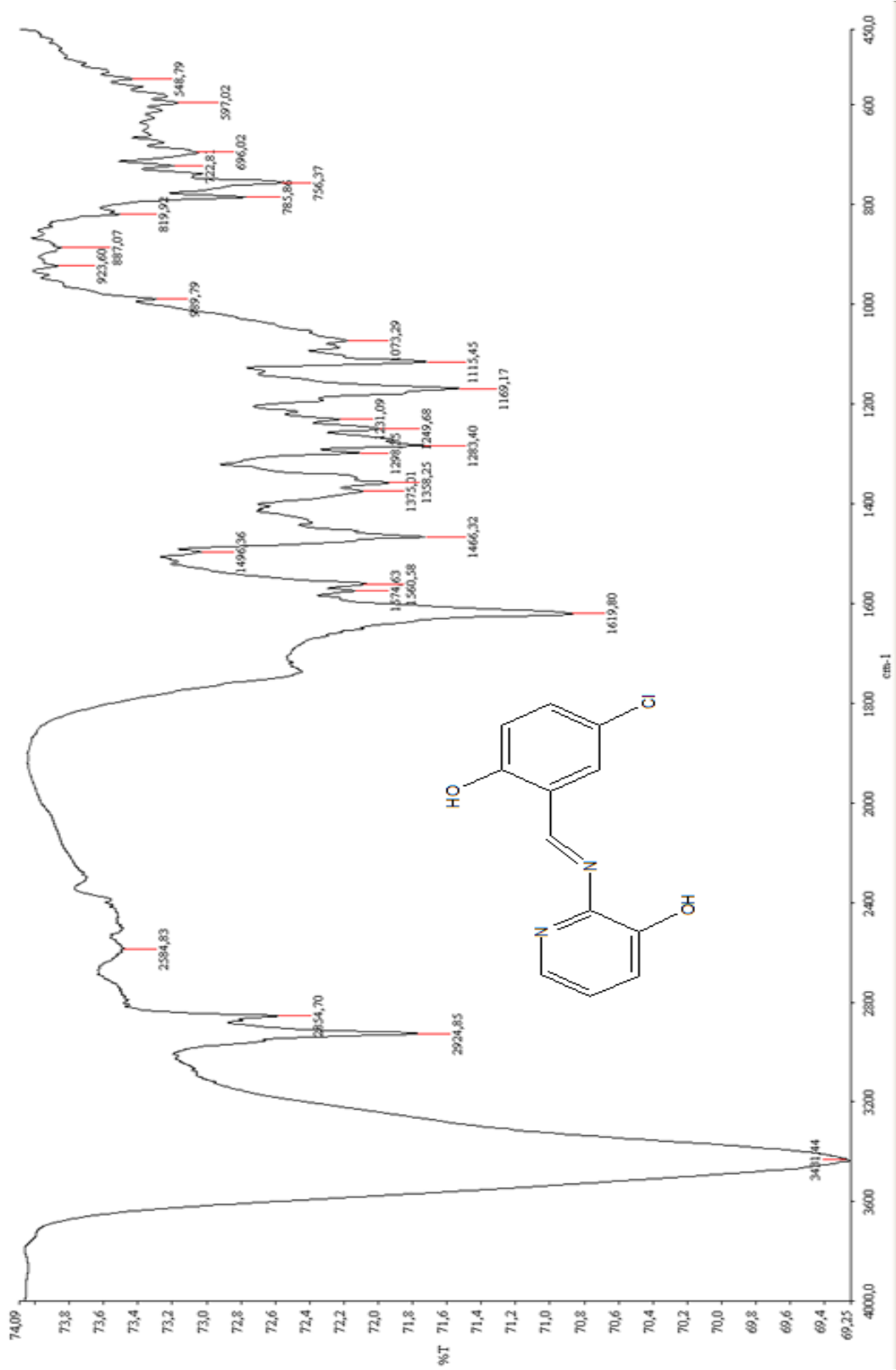
Zhang, T., Cai, Q., Wu, D.Z., Jin, R.G. (2005), “Phosphazene cyclomatrix network polymers: Some aspects of the synthesis, characterization, and flame-retardant mechanisms of polymer” *J. Appl. Polym Sci.* **95**:880.

Zorlu.,Y., (2006), *Spermin türevi siklotrifosfazatrienlerin monofonksiyonlu tiyol ve alkoller ile reaksiyonları*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.

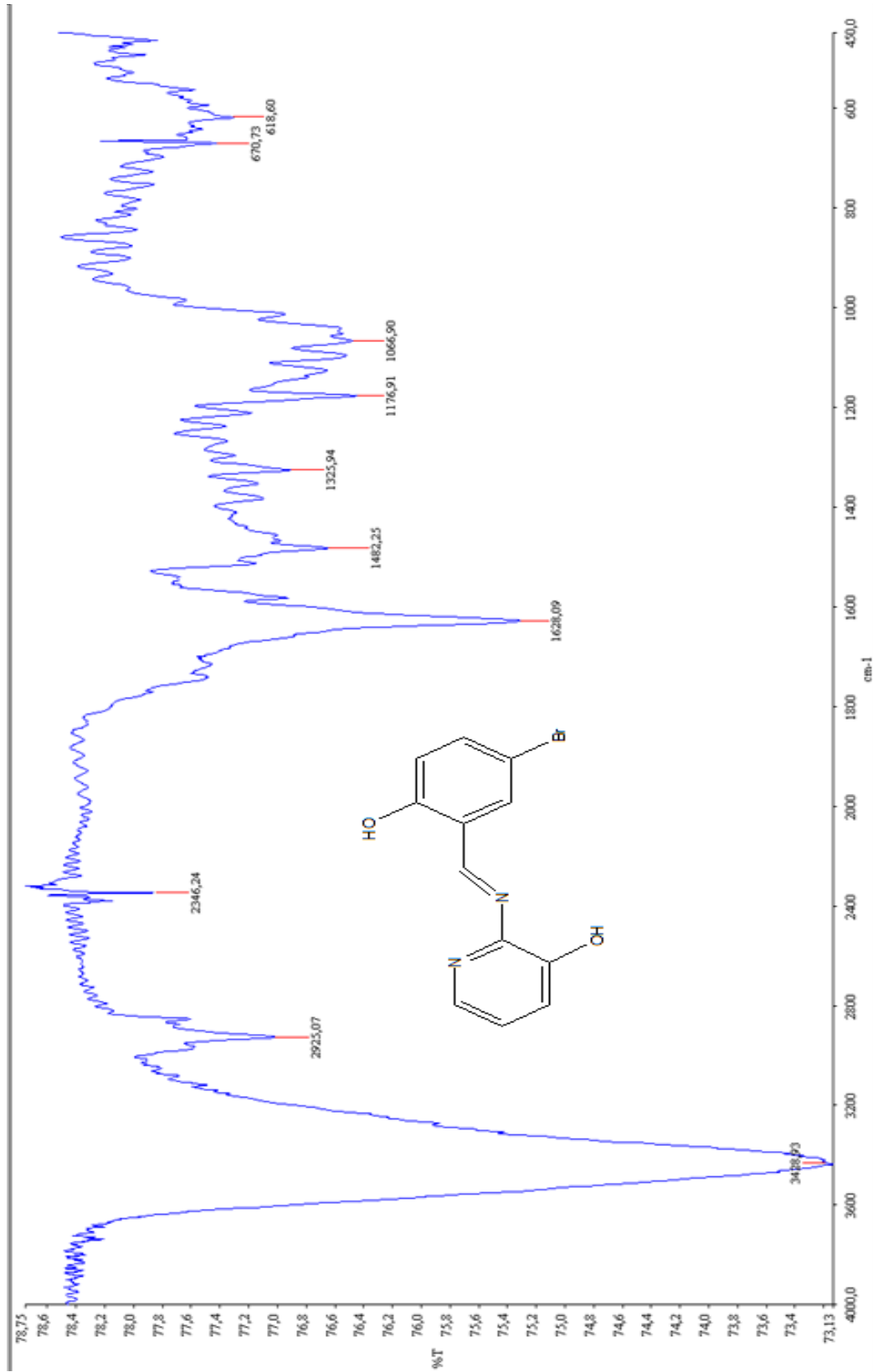
Ek -1 L1Ligandının FT-IR Spektrumu



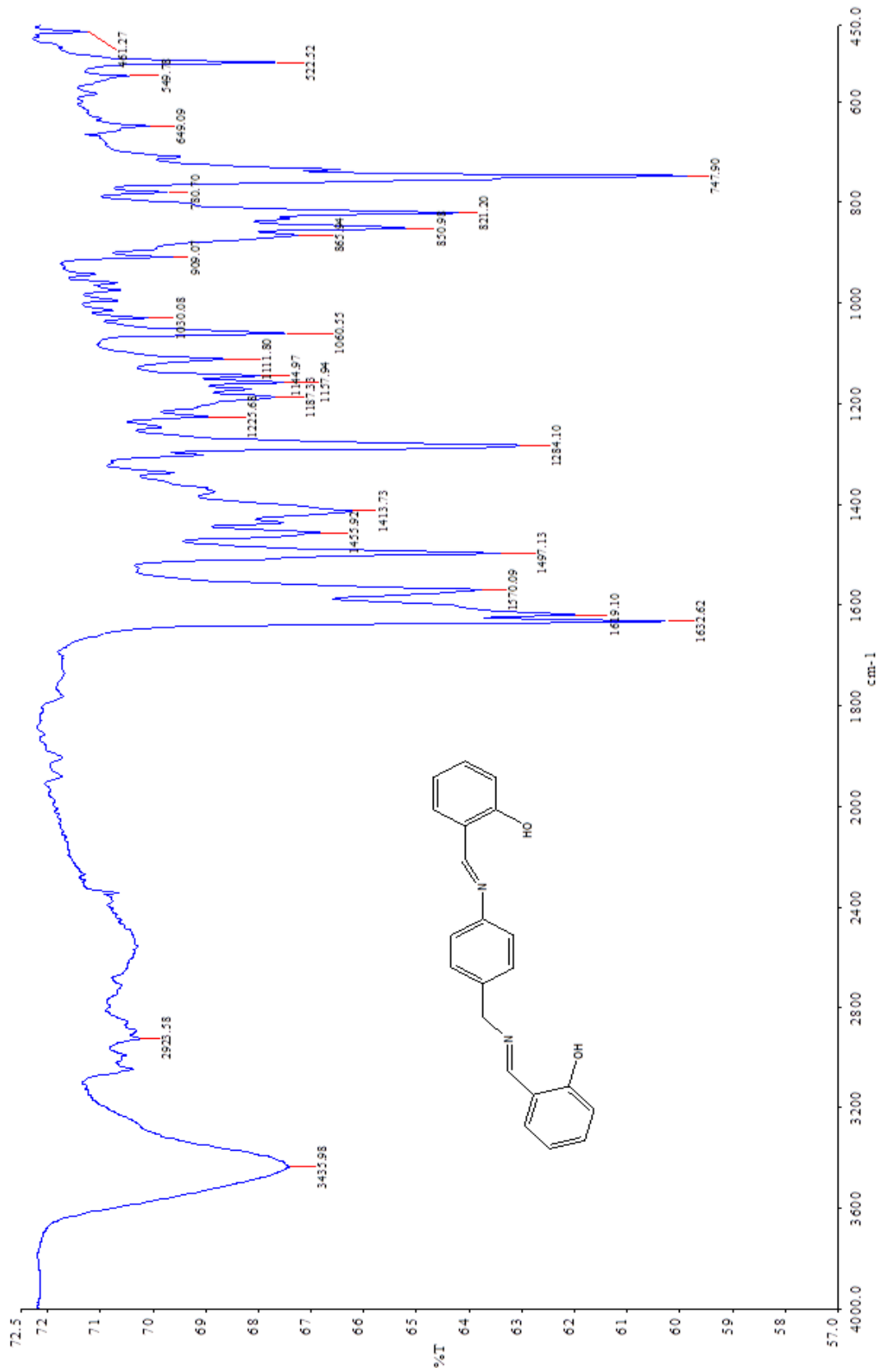
Ek -2 L2 Ligandının FT-IR Spektrumu



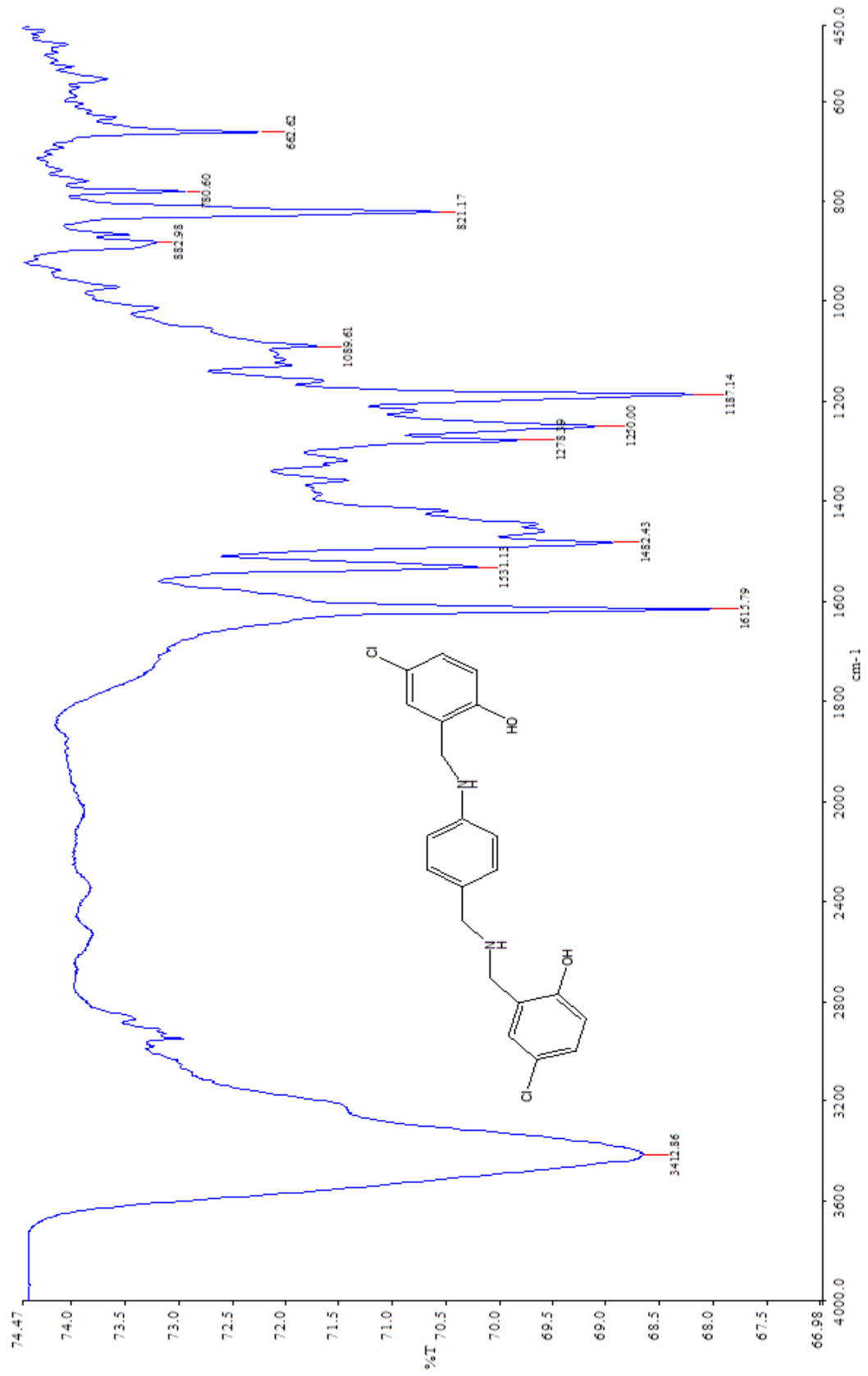
Ek -3 L3Ligandının FT-IR Spektrumu



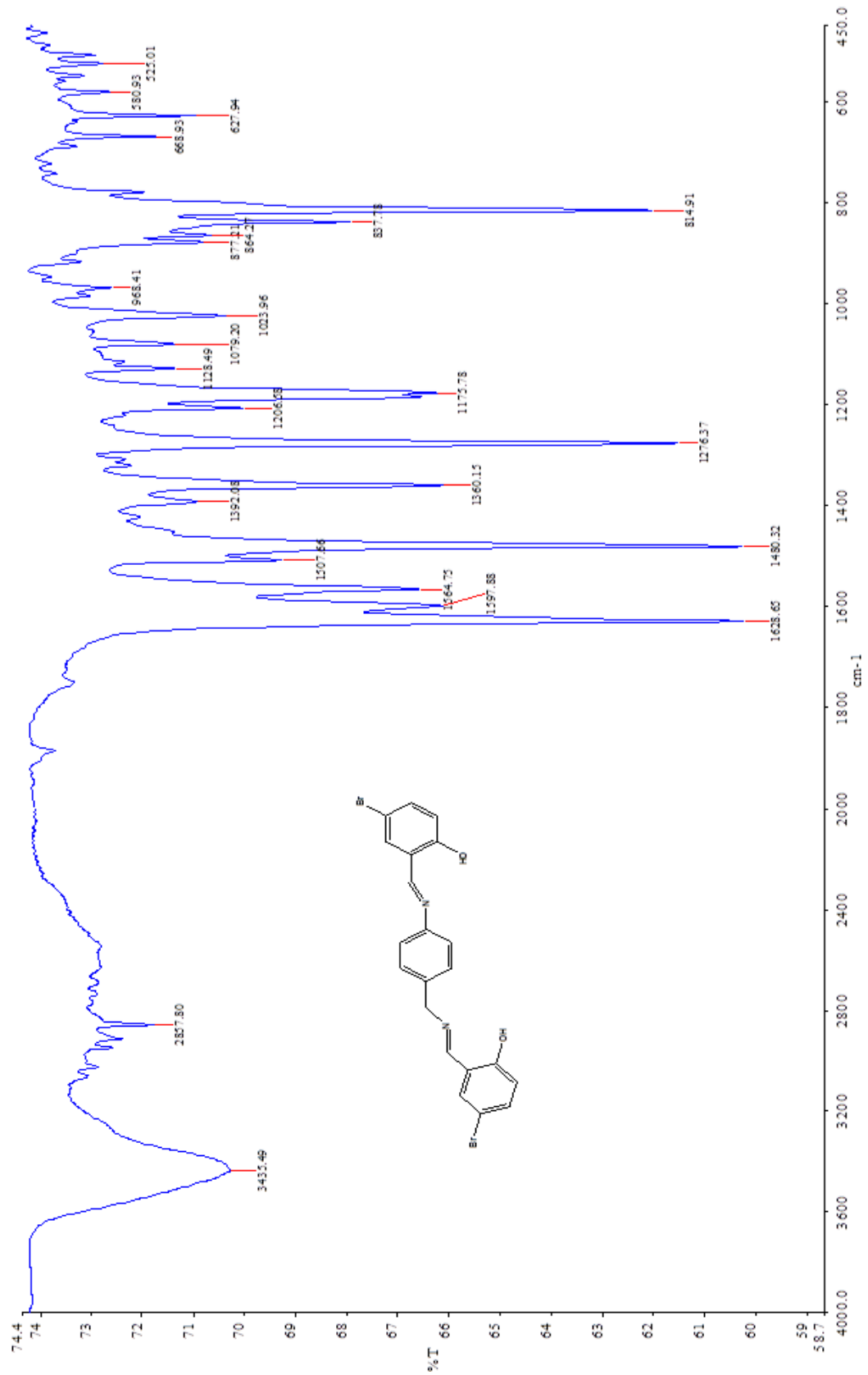
Ek-4 L4 Ligandının FT-IR Spektrumu



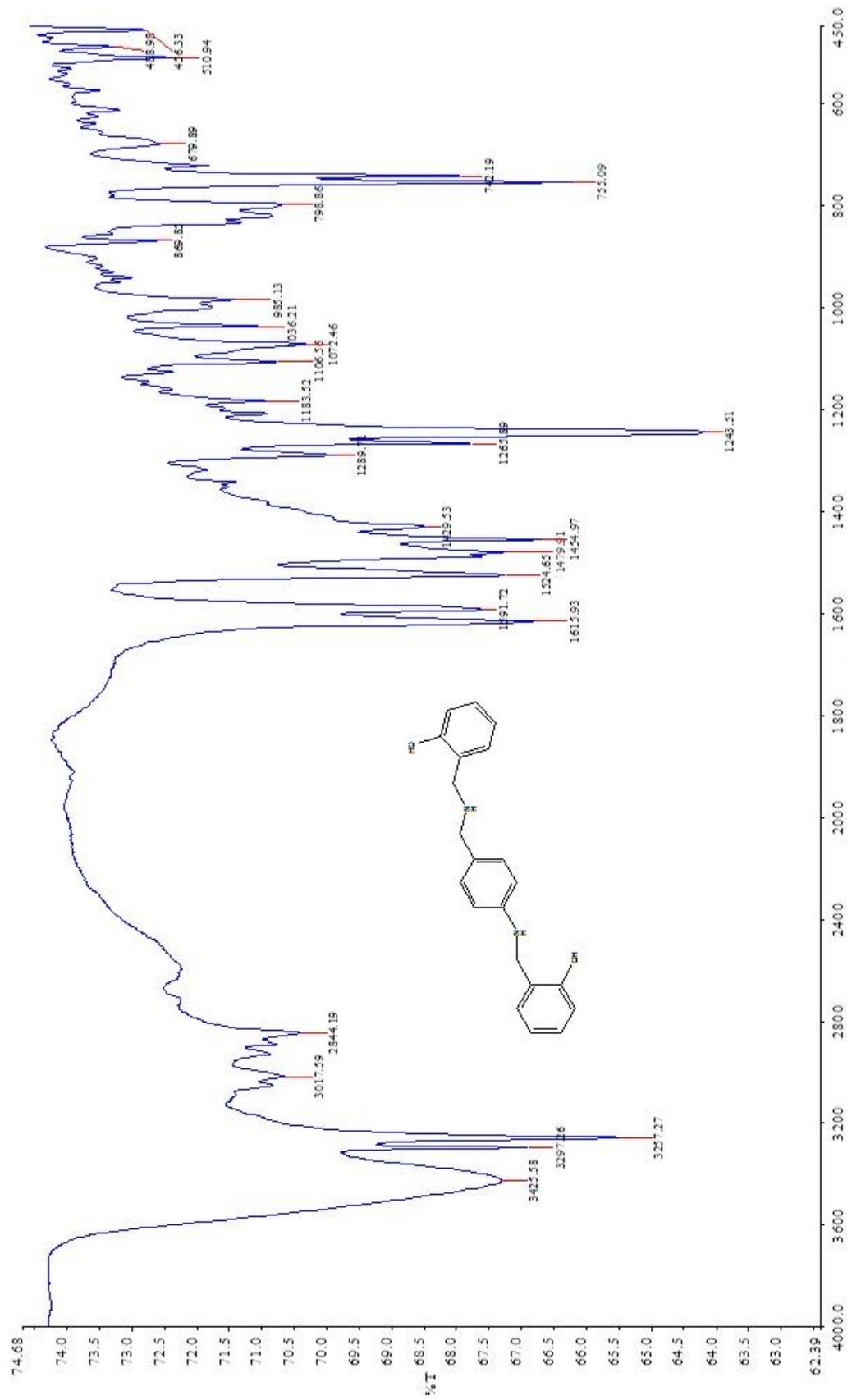
Ek -5 L5 Ligandının FT-IR Spektrumu



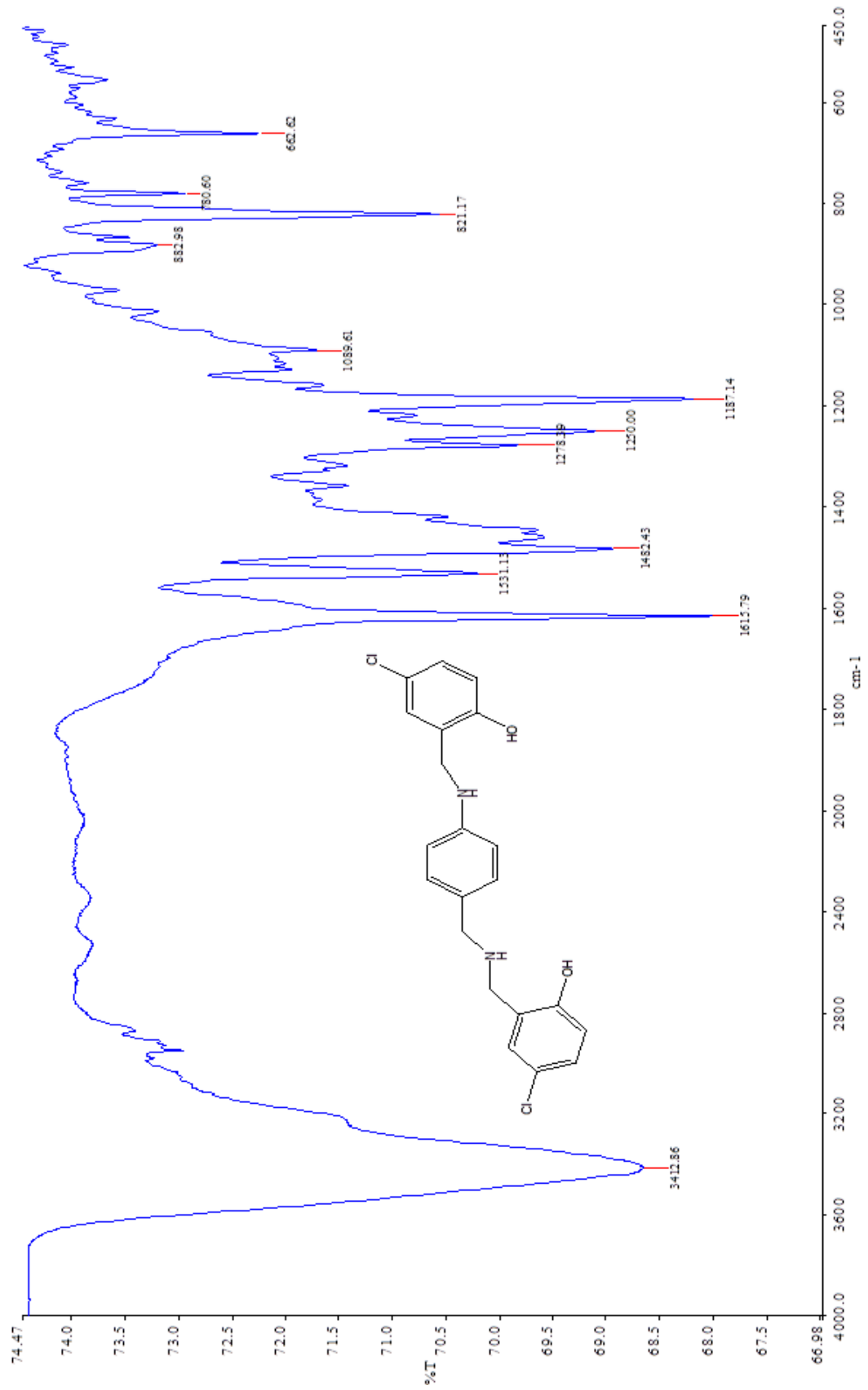
Ek -6 L6 Ligandının FT-IR Spektrumu



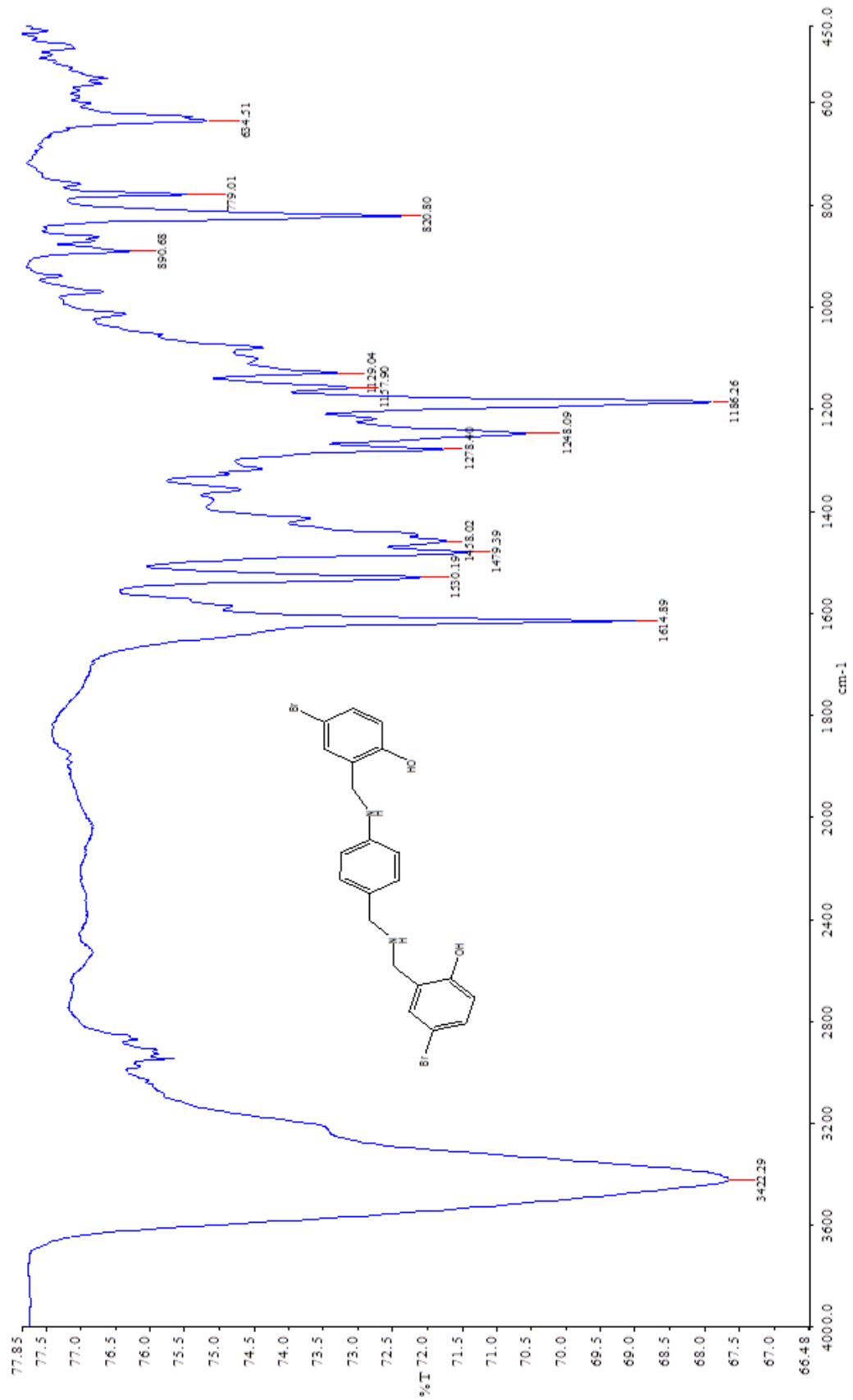
Ek -7 L7 Ligandının FT-IR Spektrumu



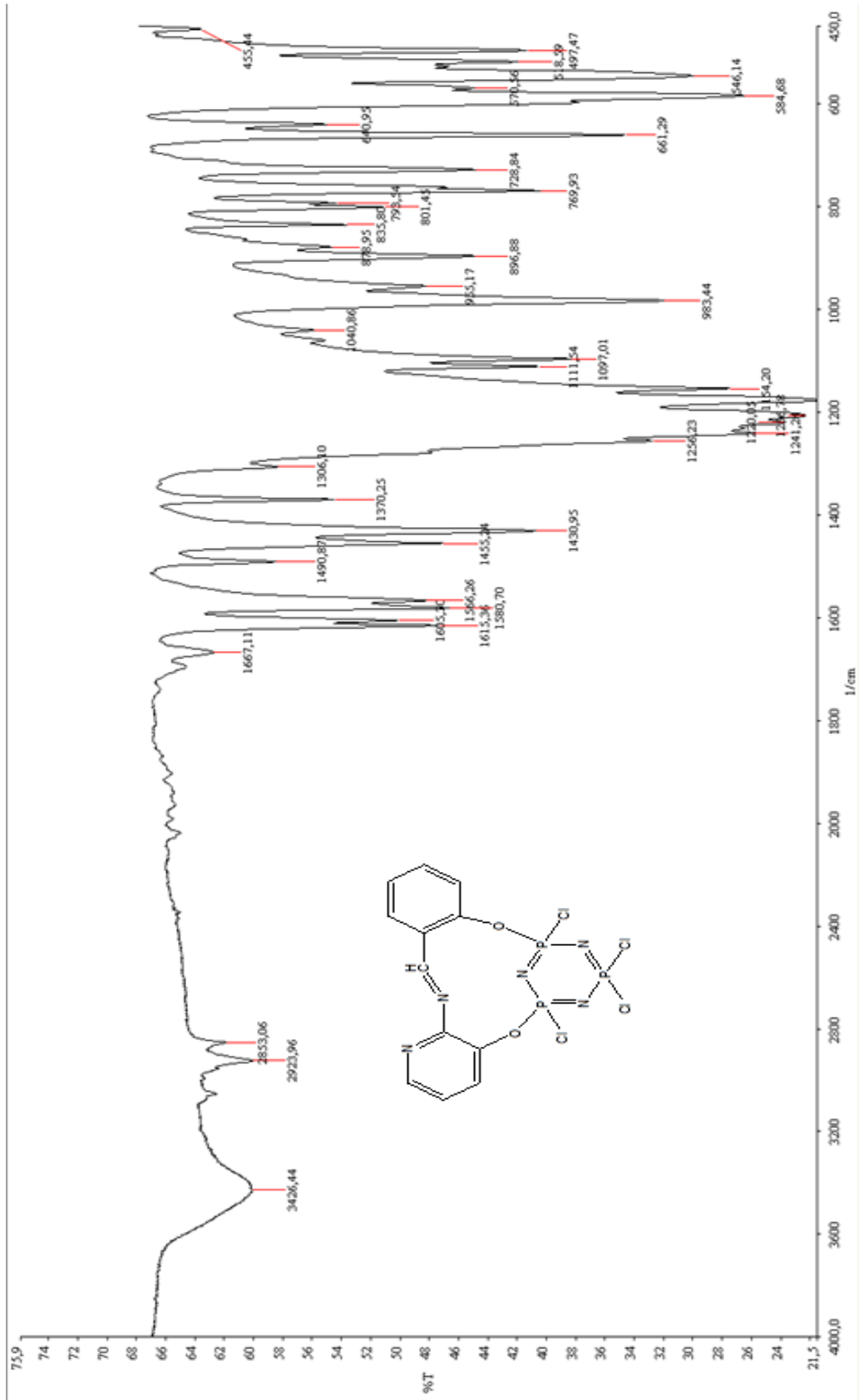
Ek -8 L8 Ligandının FT-IR Spektrumu



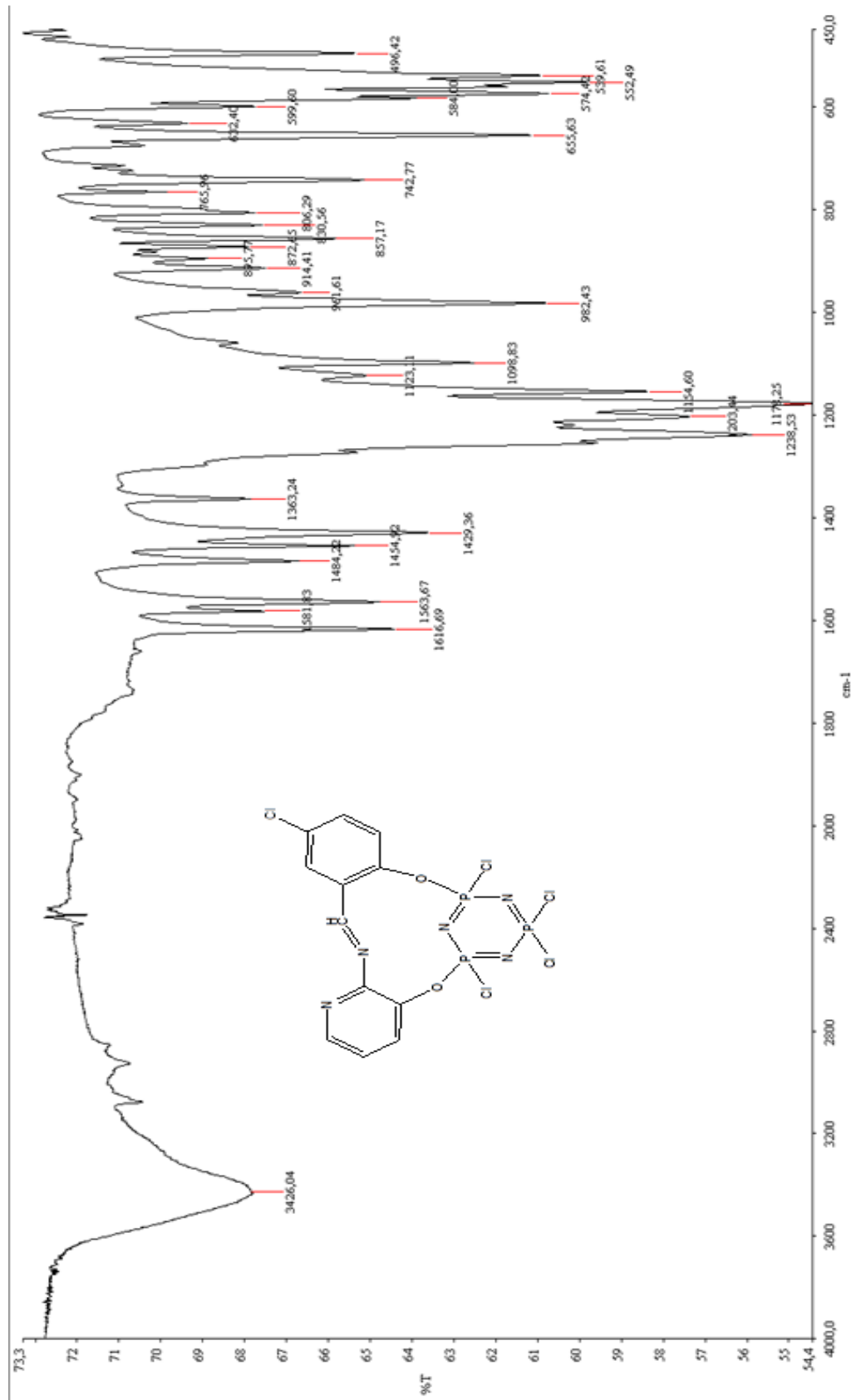
Ek -9 L9 Ligandının FT-IR Spektrumu



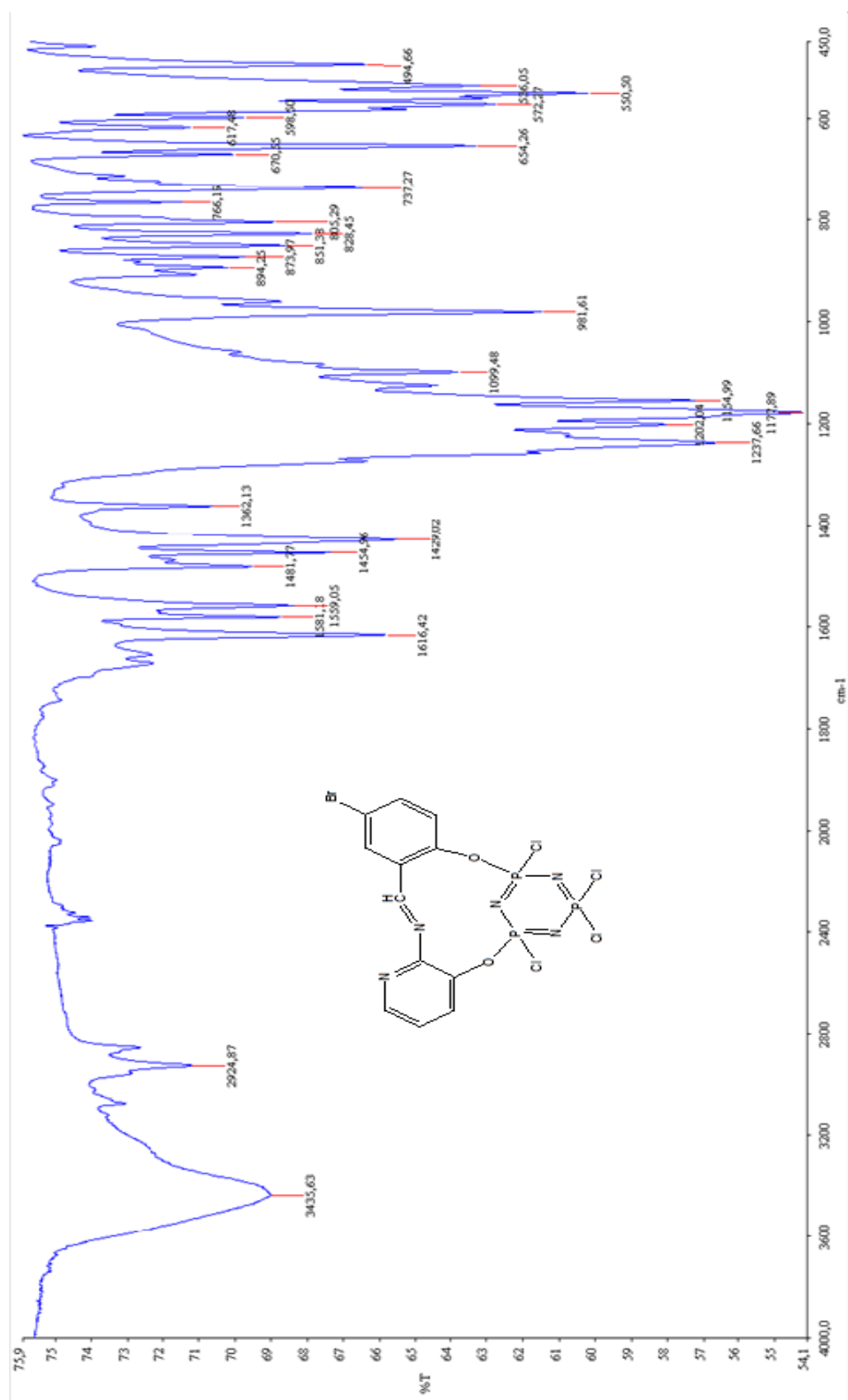
Ek -10 B1Bileşiğinin FT-IR Spektrumu



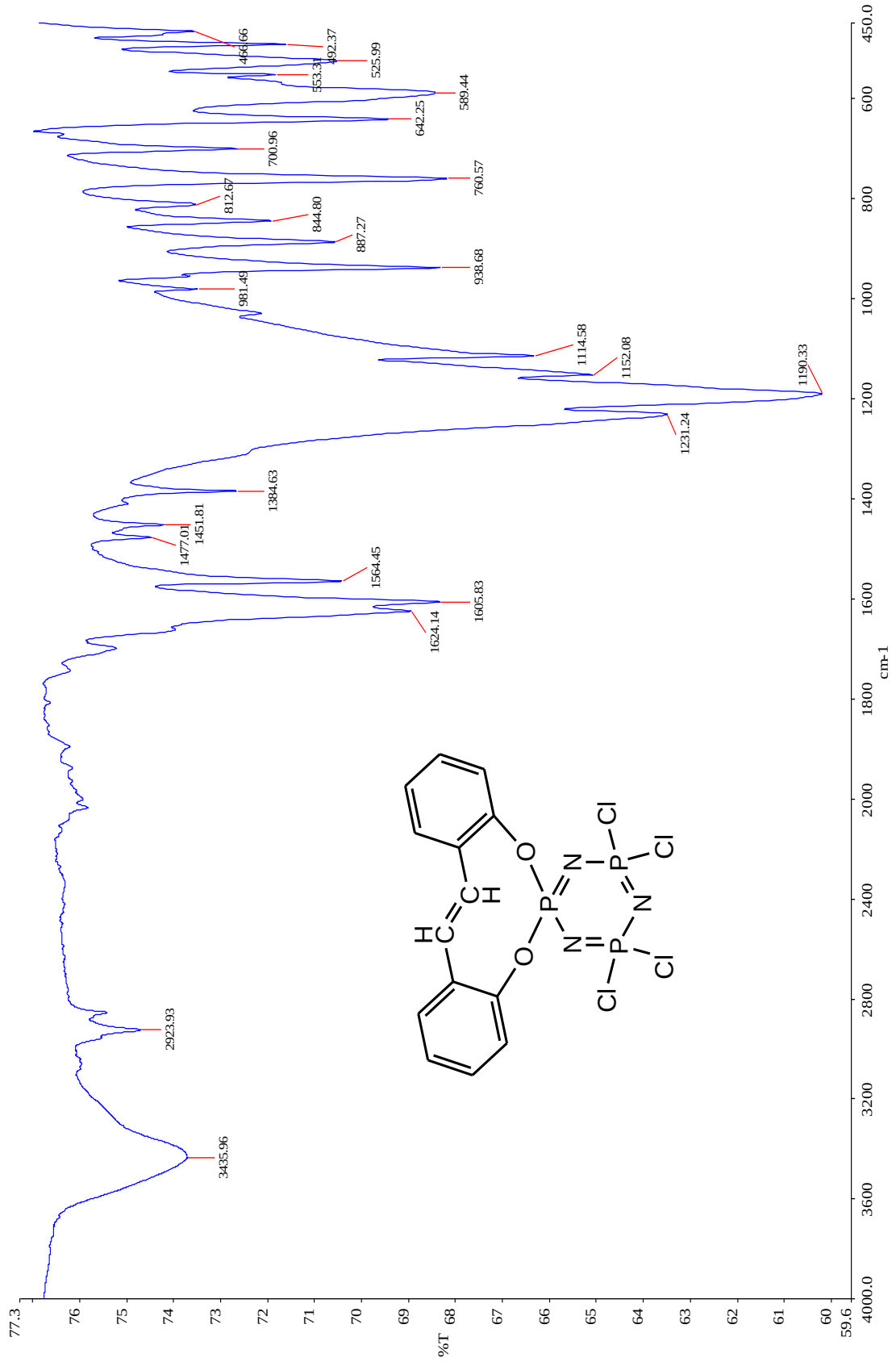
Ek -11 B2 Bileşiminin FT-IR Spektrumu



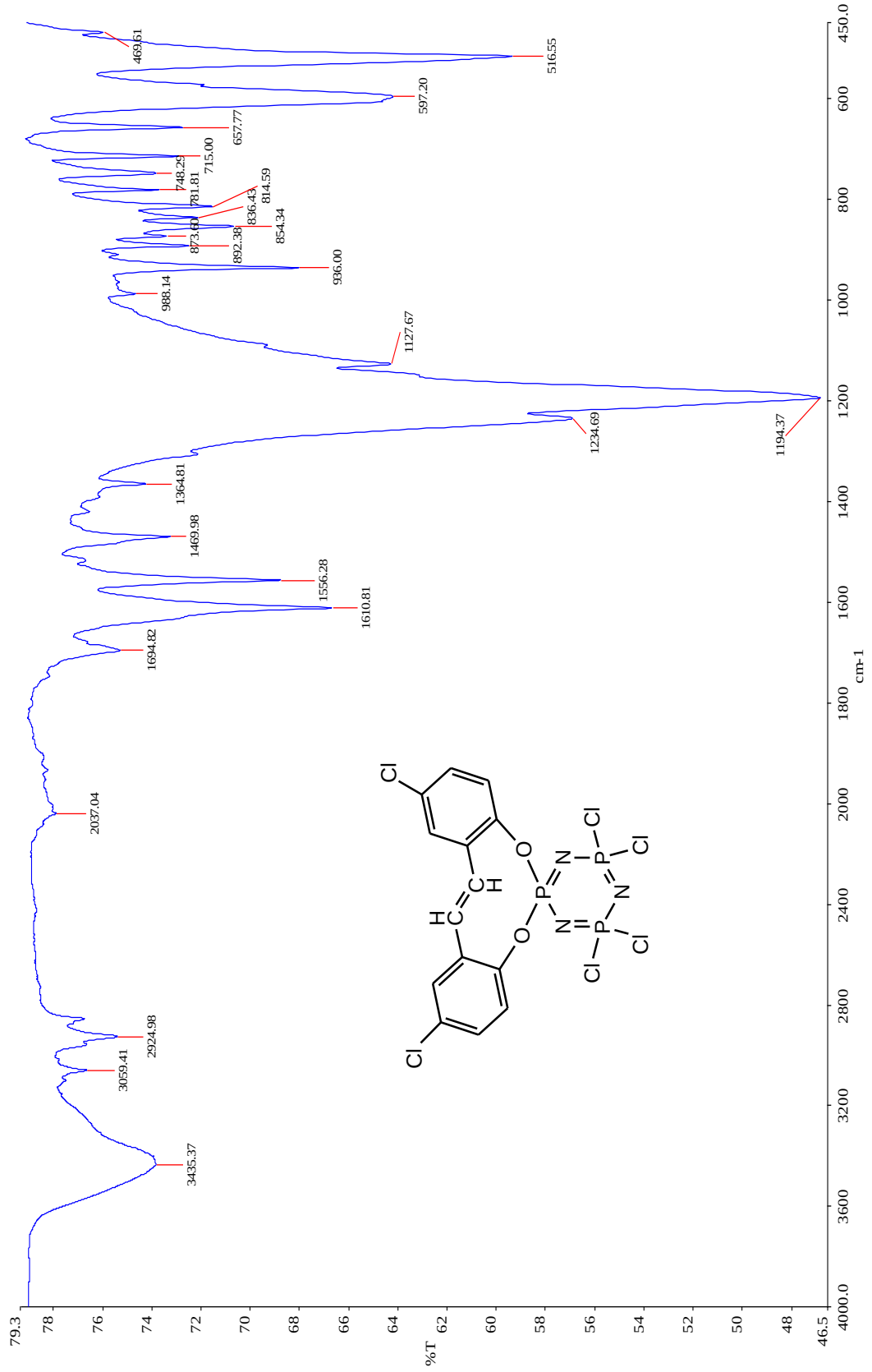
Ek -12 B3 Bileşiminin FT-IR Spektrumu



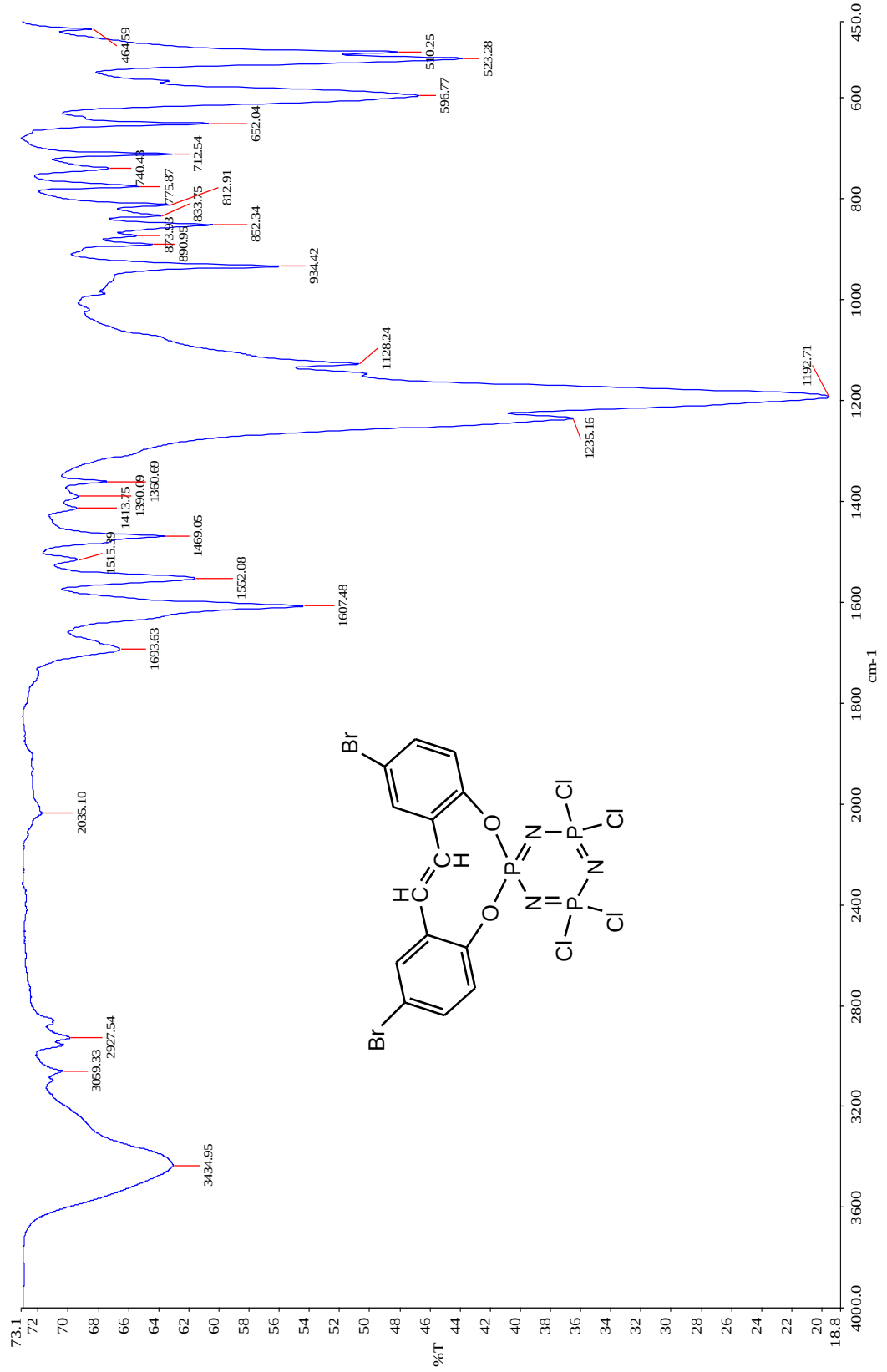
Ek -13 B4 Bileşğinin FT-IR Spektrumu



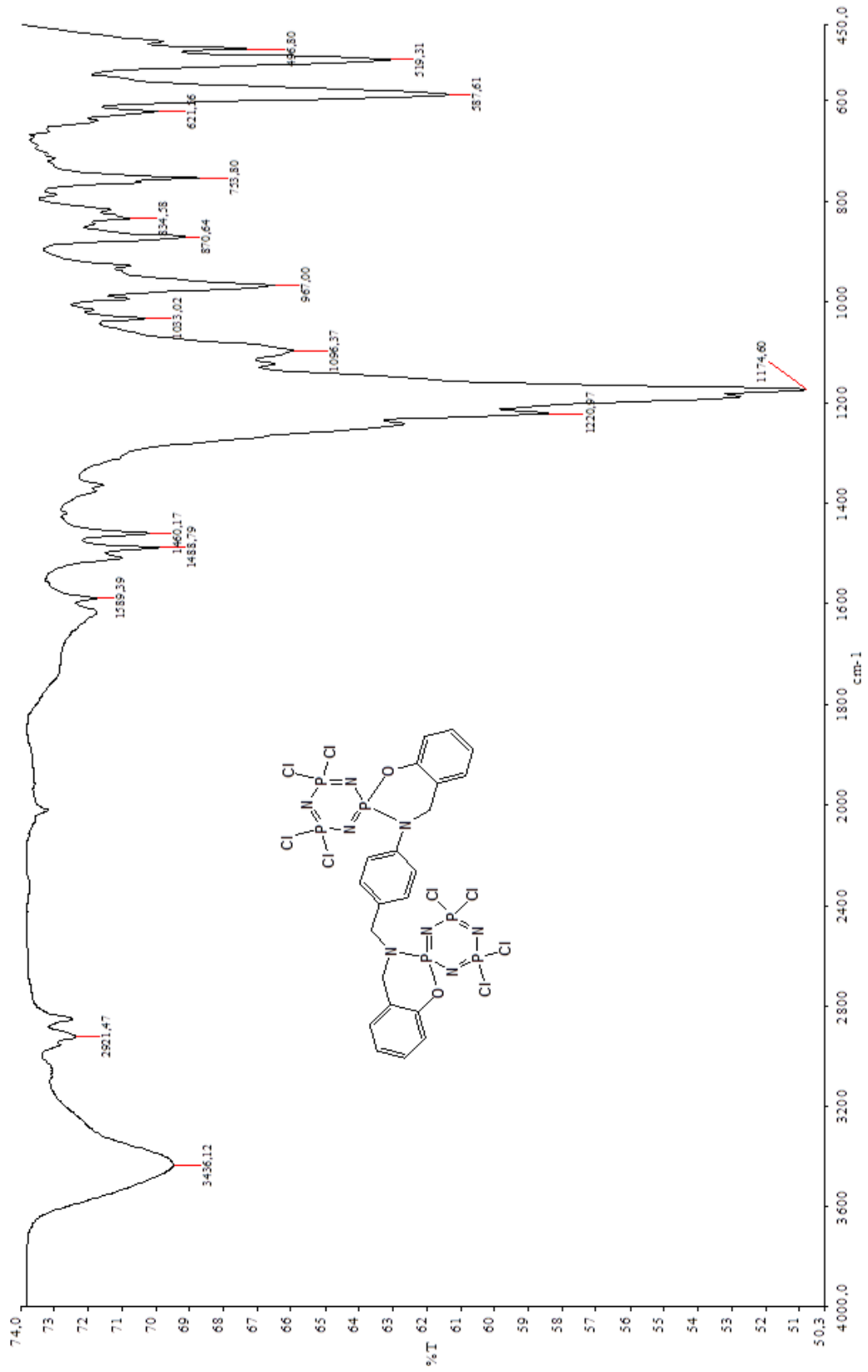
Ek -14 B5 Bileşiminin FT-IR Spektrumu



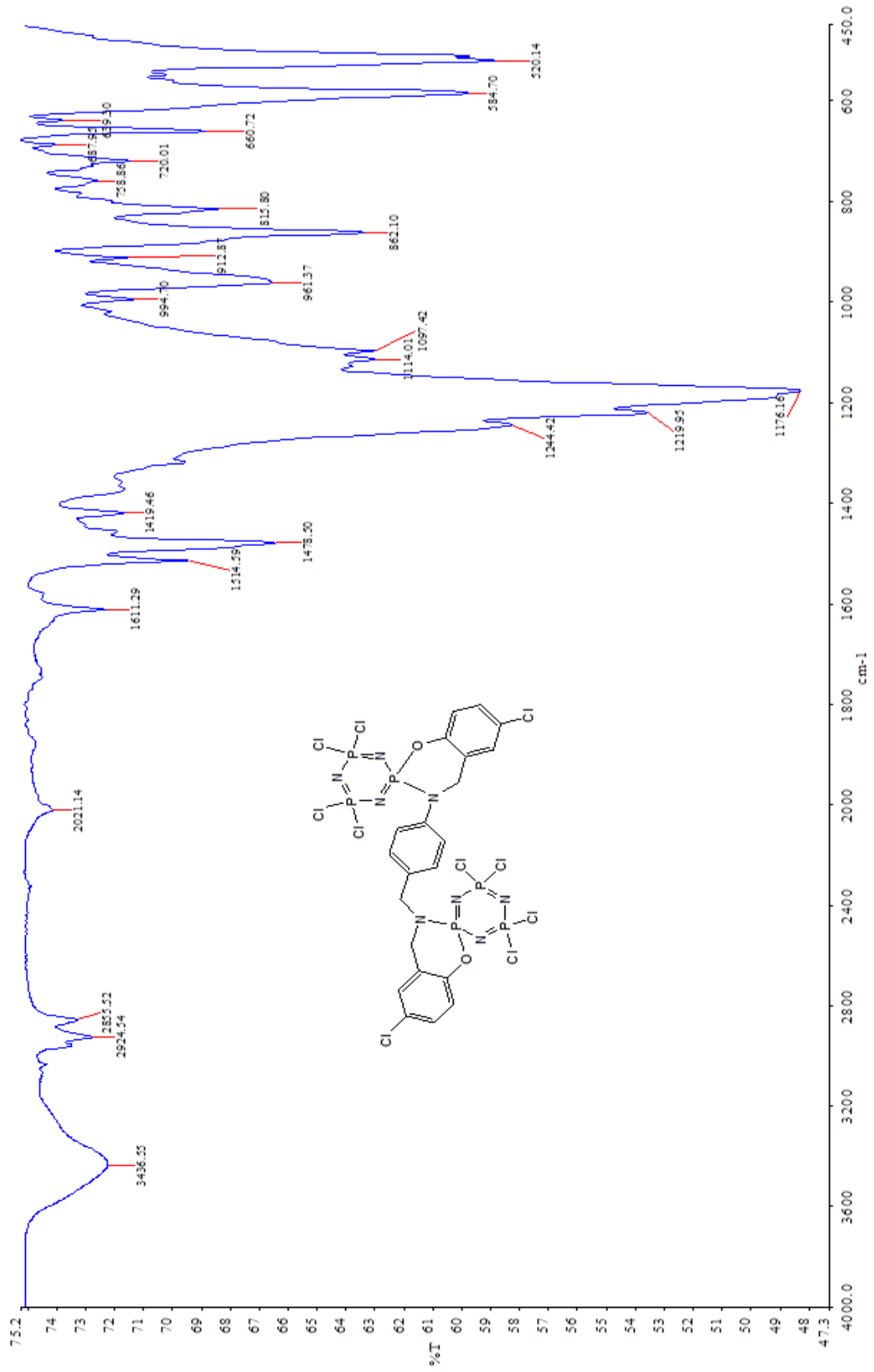
Ek -15 B6 Bileşinin FT-IR Spektrumu



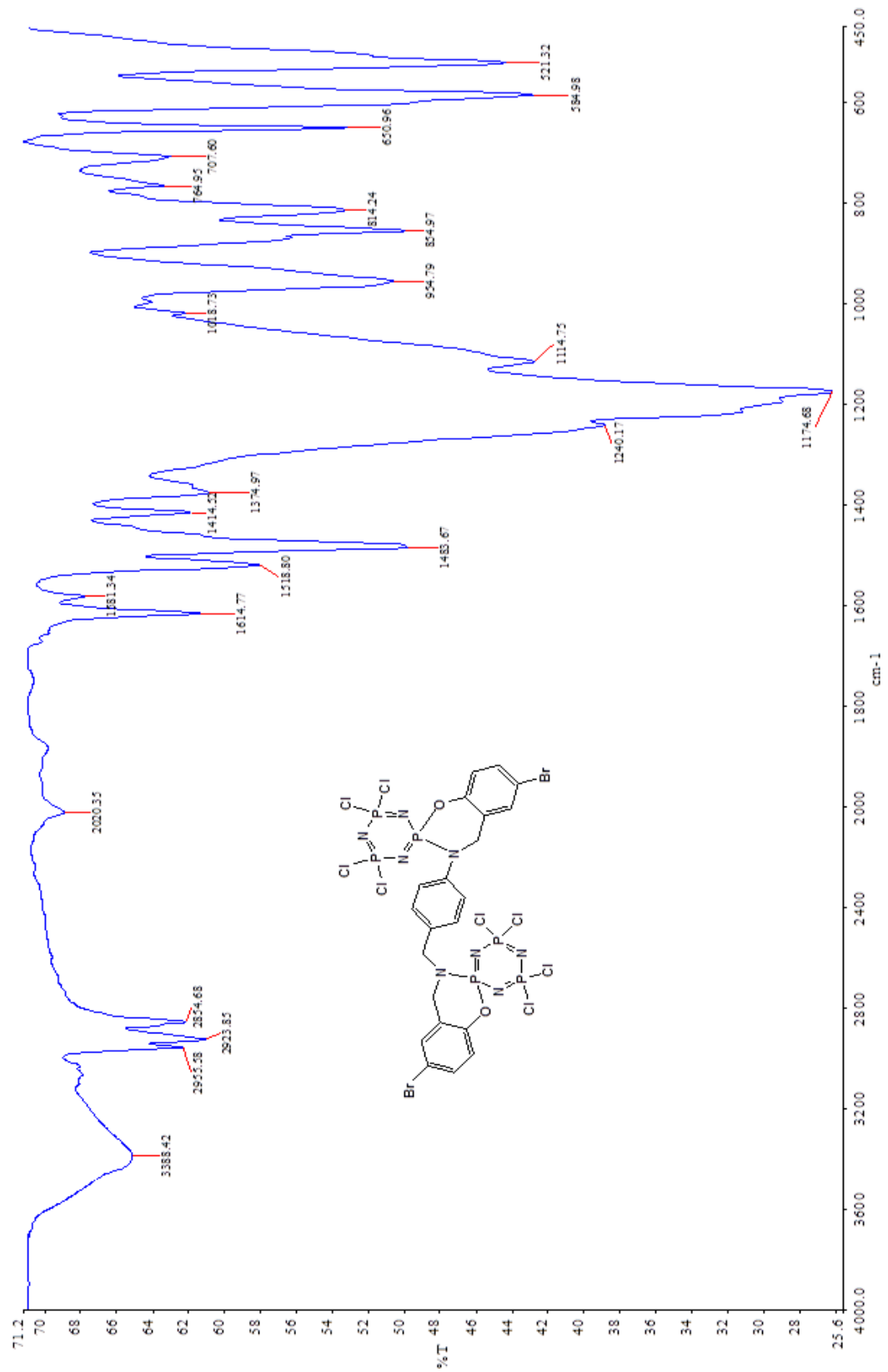
Ek -16 B7 BileşğininFT-IR Spektrumu



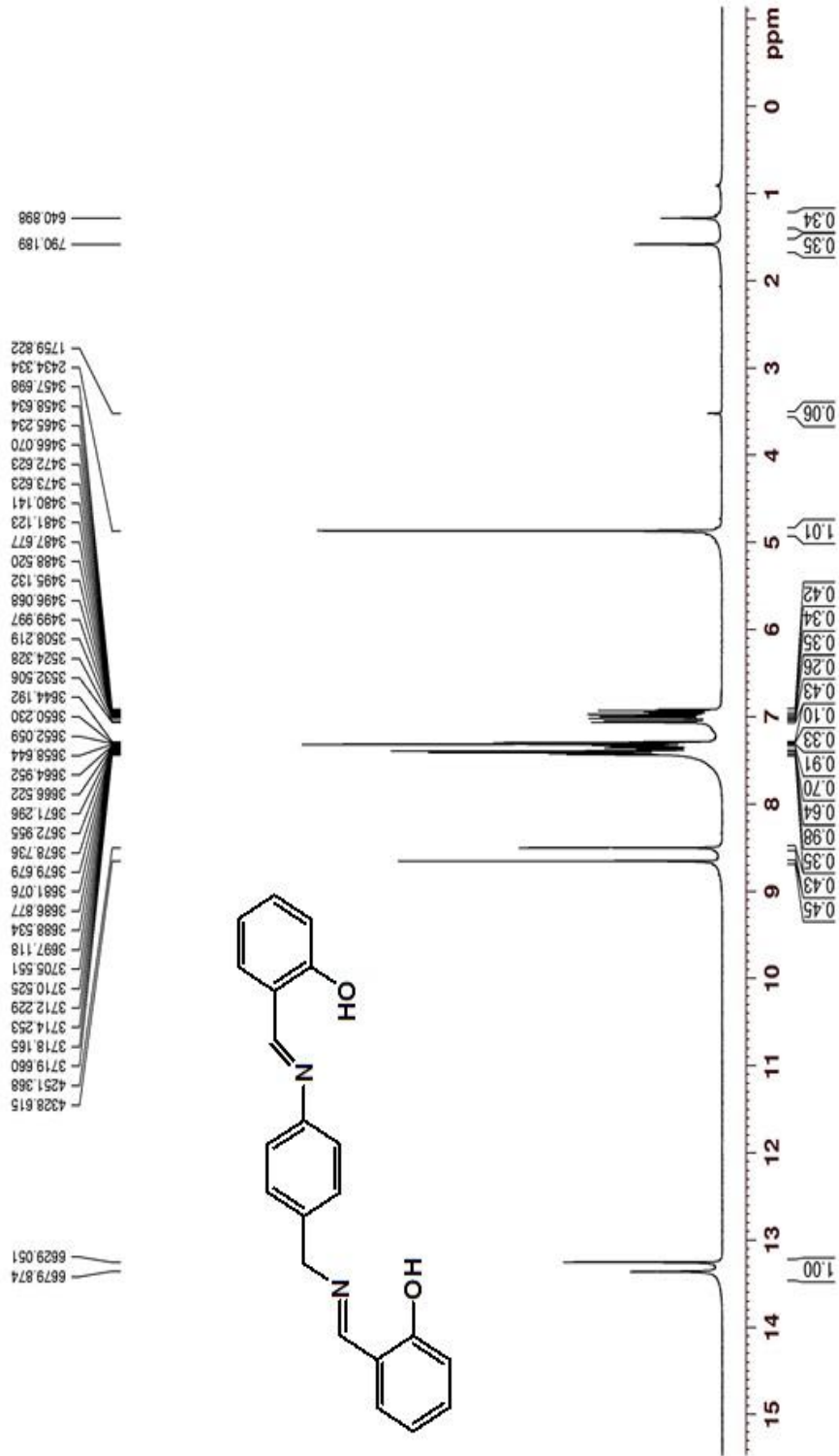
Ek -17 B8 Bileşiminin FT-IR Spektrumu



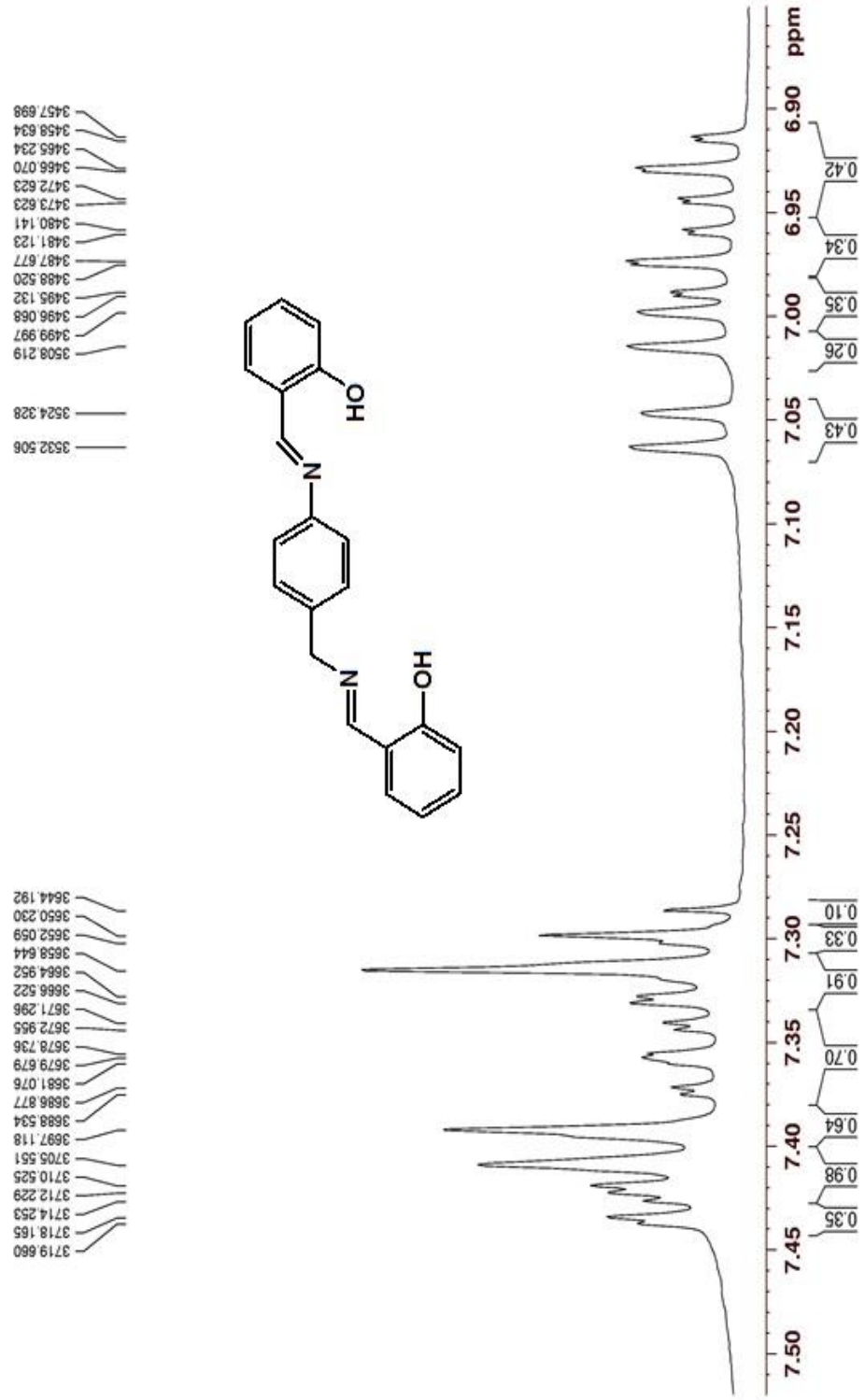
Ek -18 B9 Bileşiminin FT-IR Spektrumu



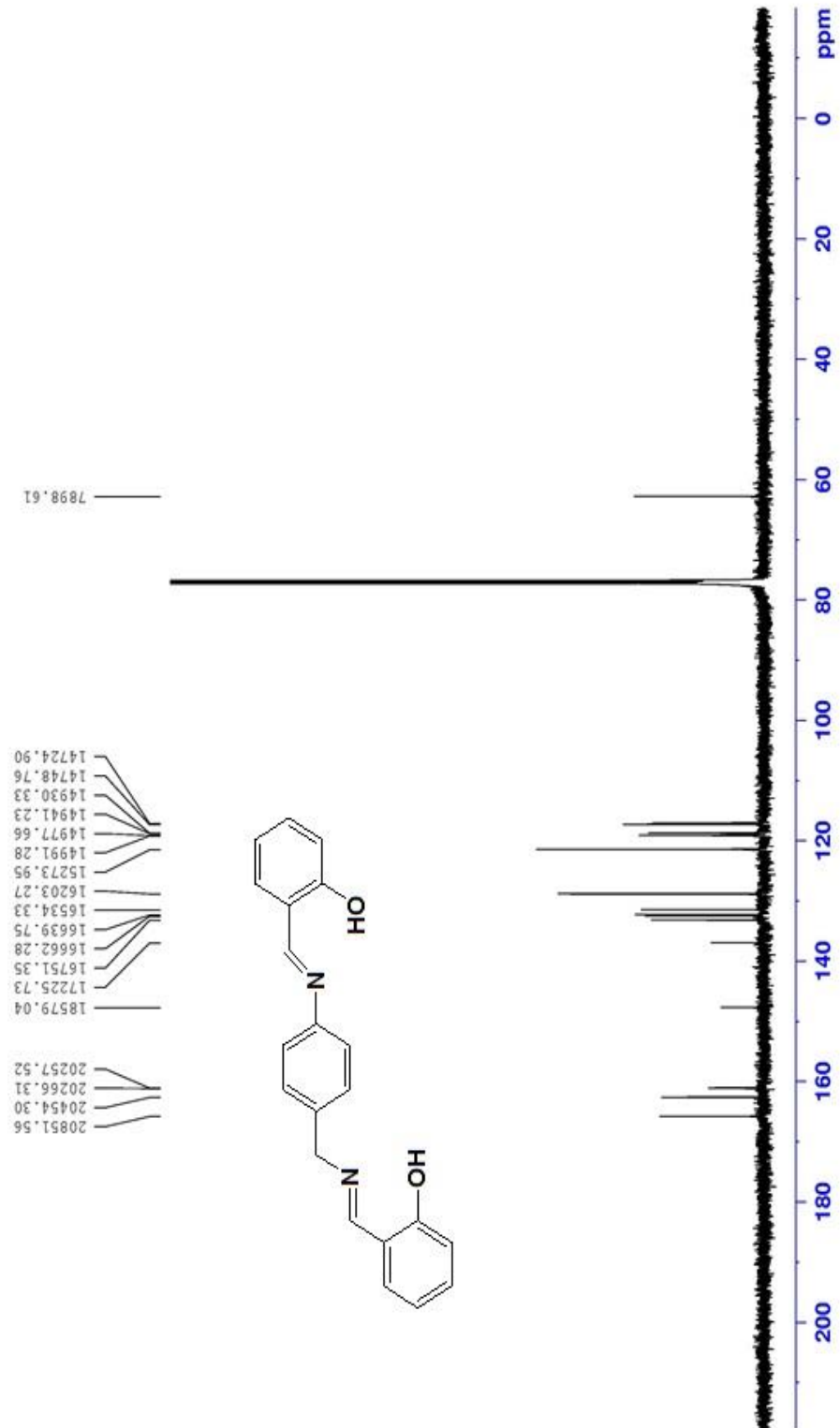
Ek -19 L4 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu



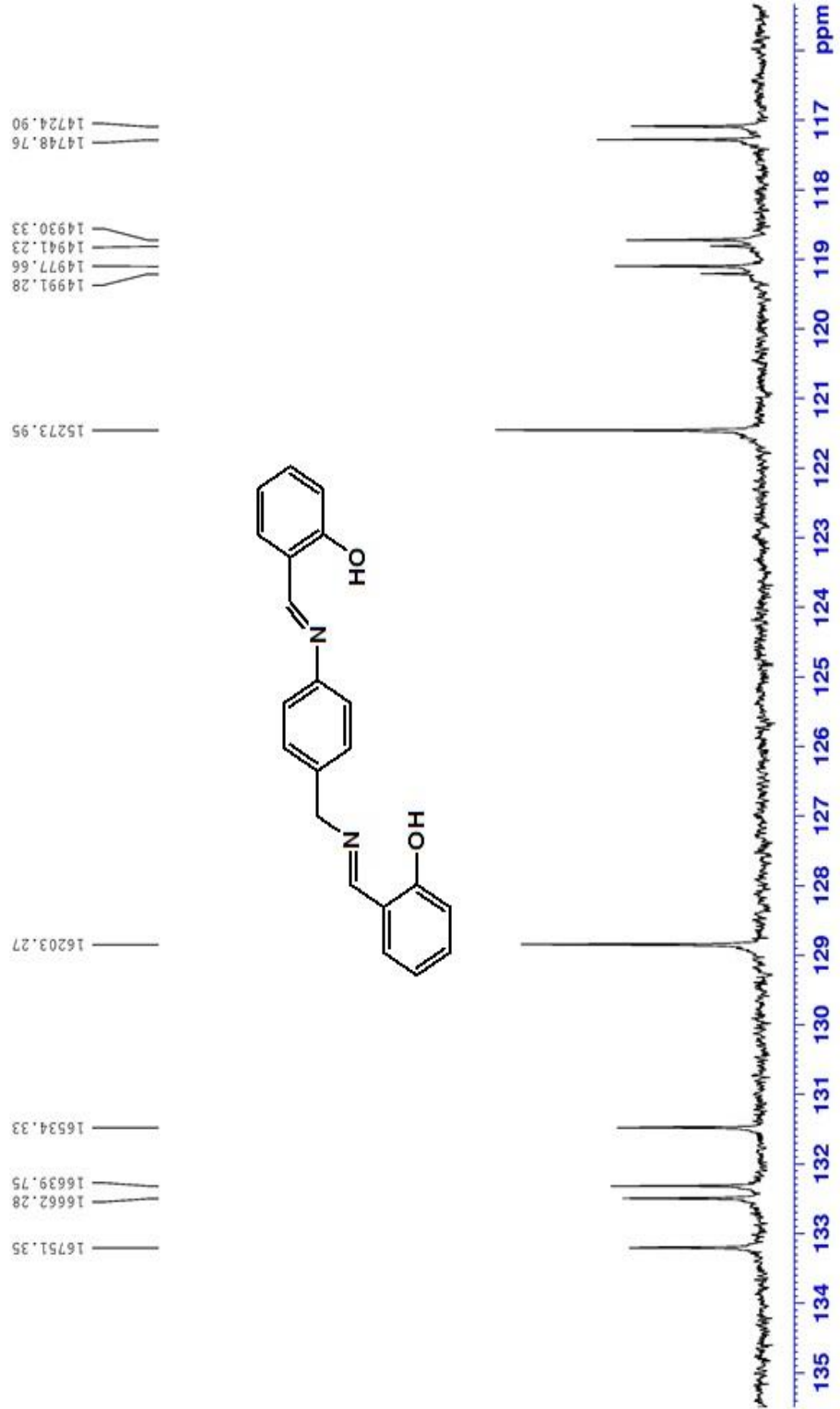
Ek -20 L4 Ligandının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



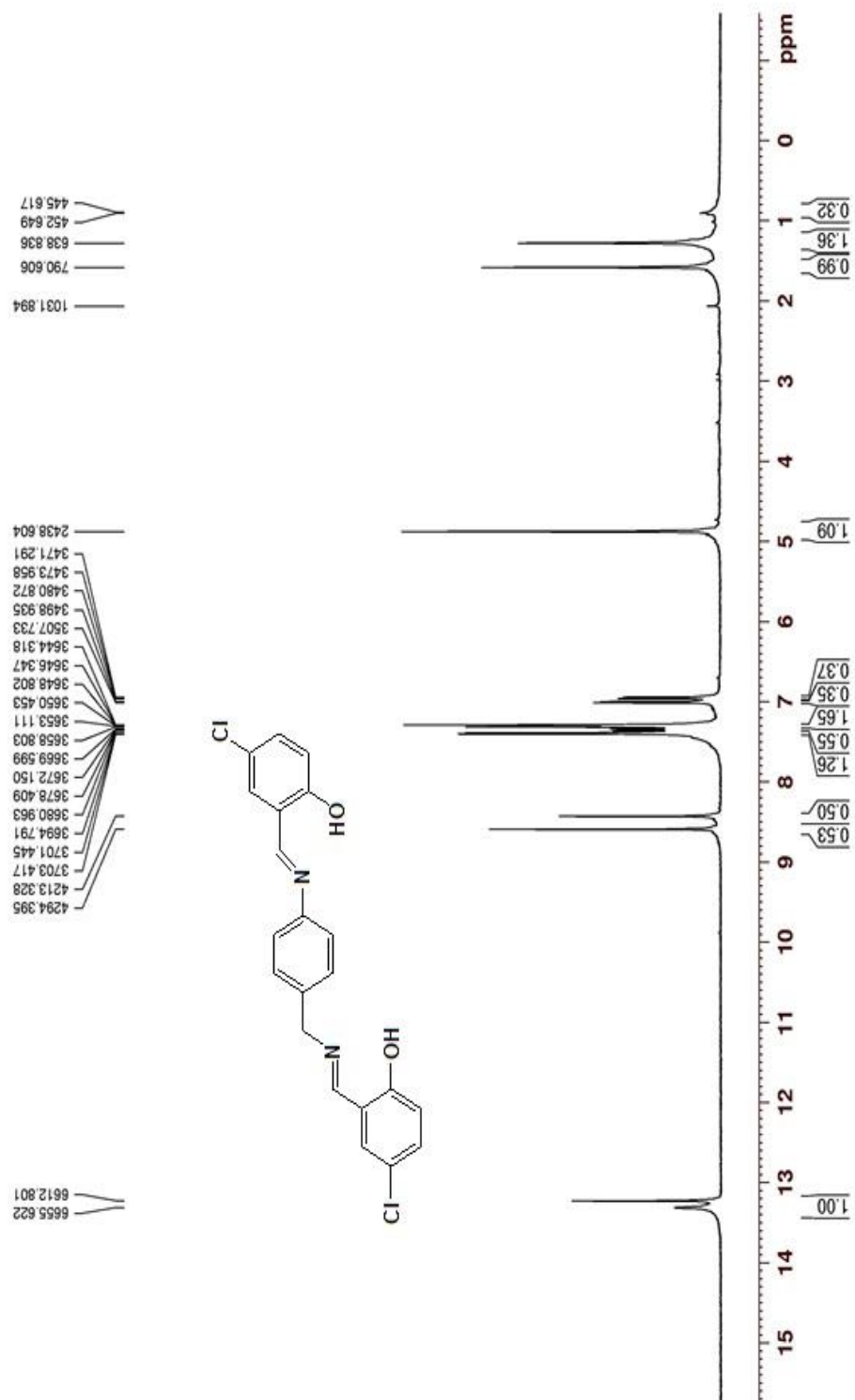
Ek -21 L4 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu



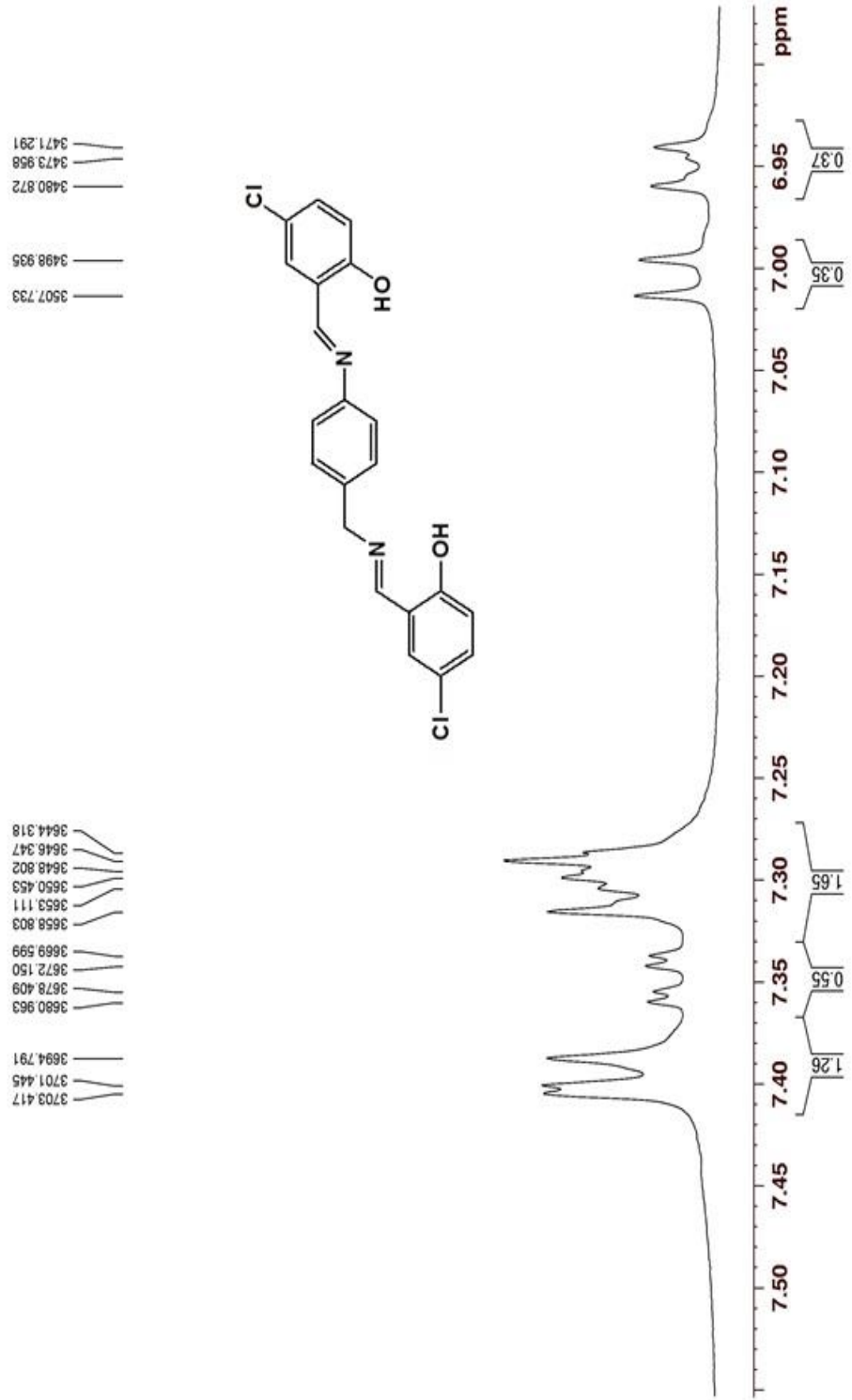
Ek -22 L4 Ligandının Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



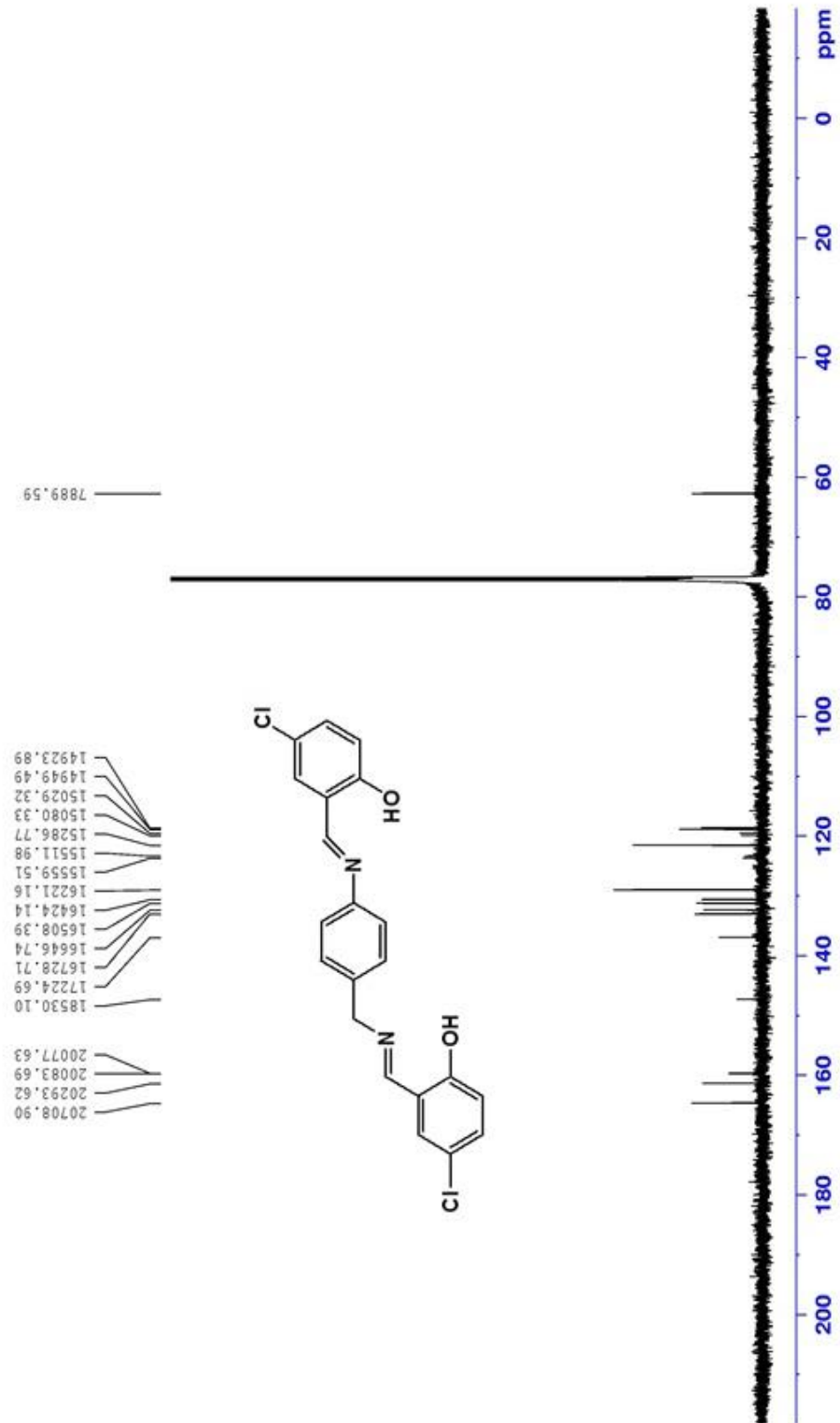
Ek -23 L5 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu



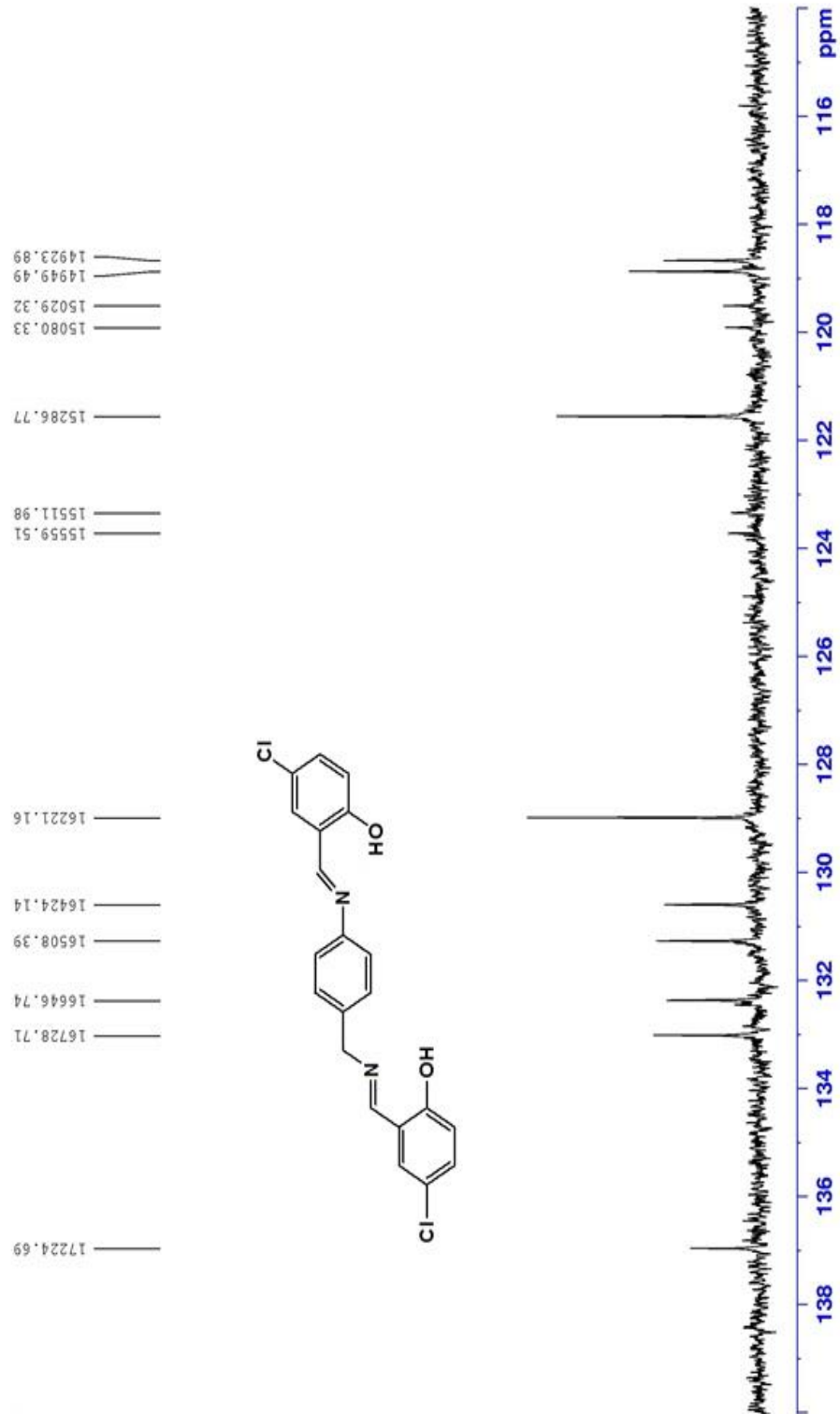
Ek -24 L5 Ligandının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



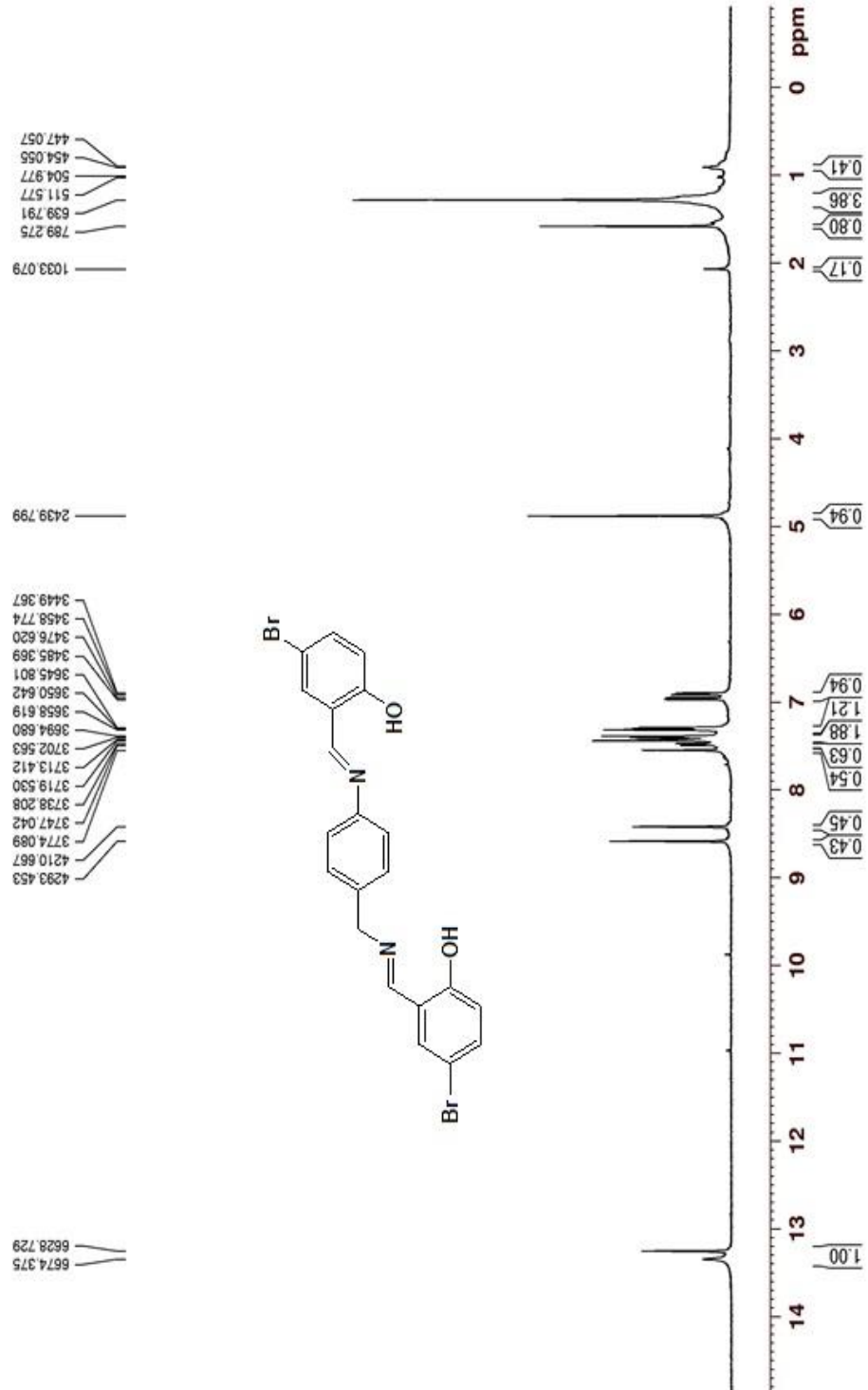
Ek -25 L5 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu



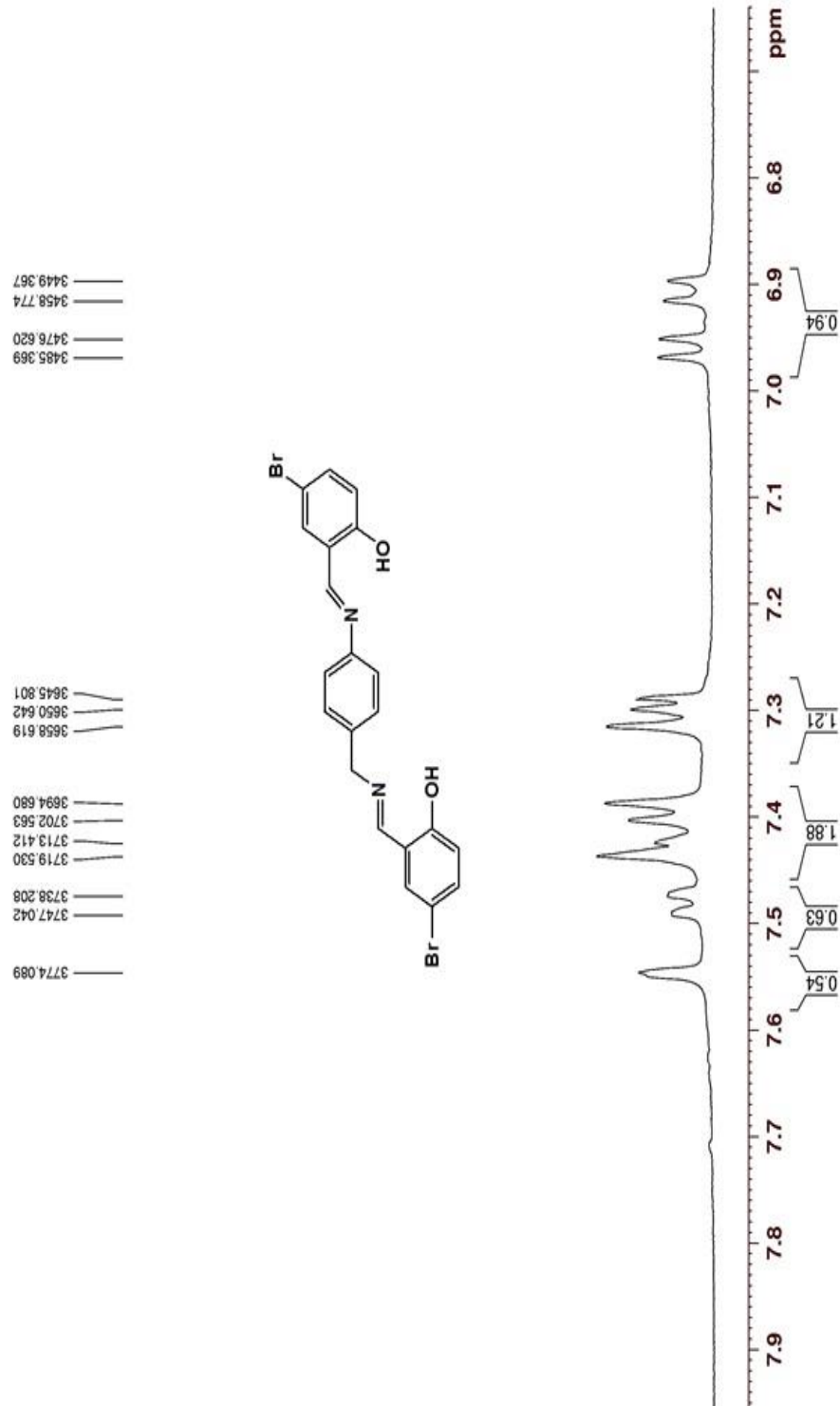
Ek-26 L5 Ligandının Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



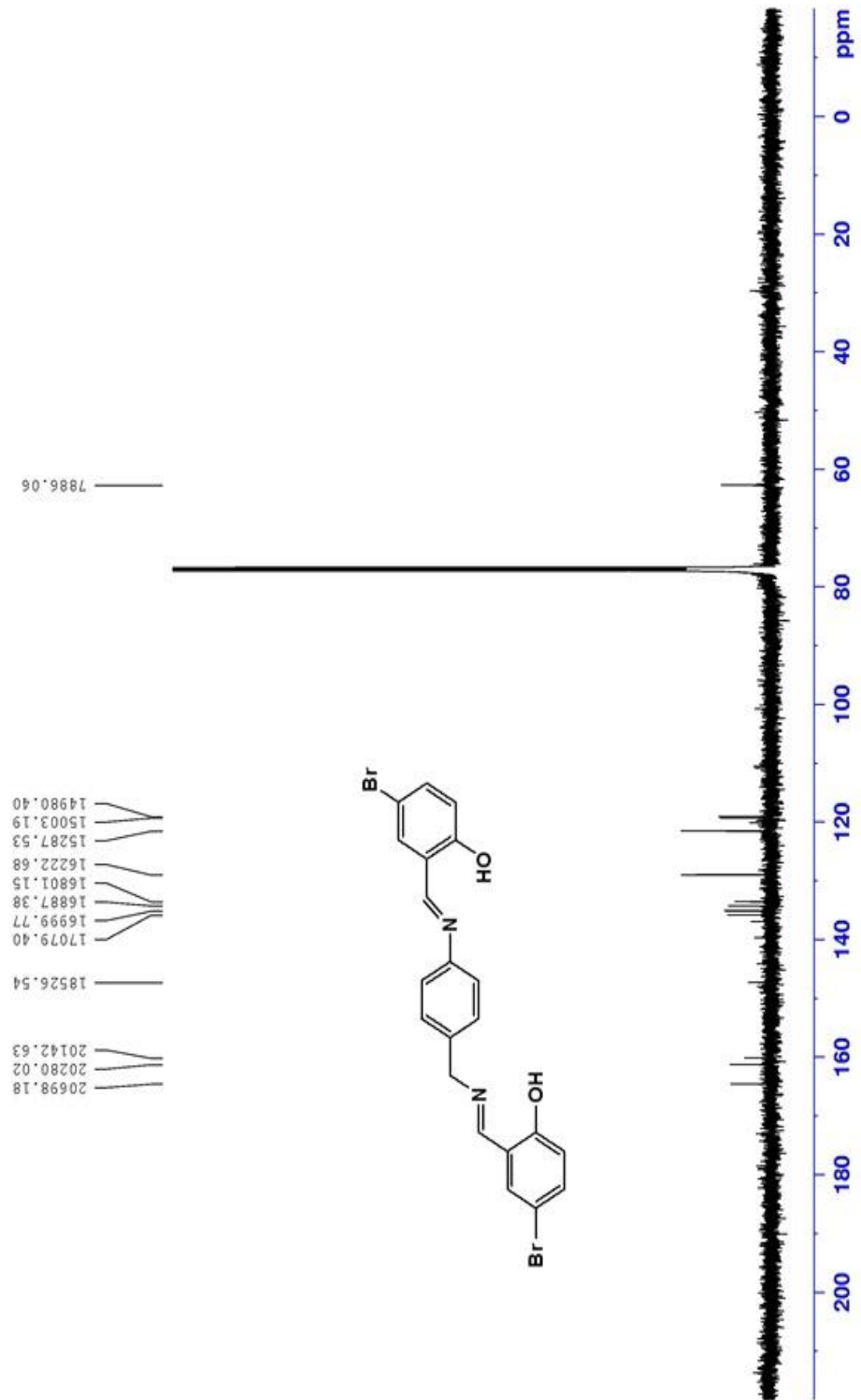
Ek -27 L6 Ligandının ^1H -NMR Spektrumu



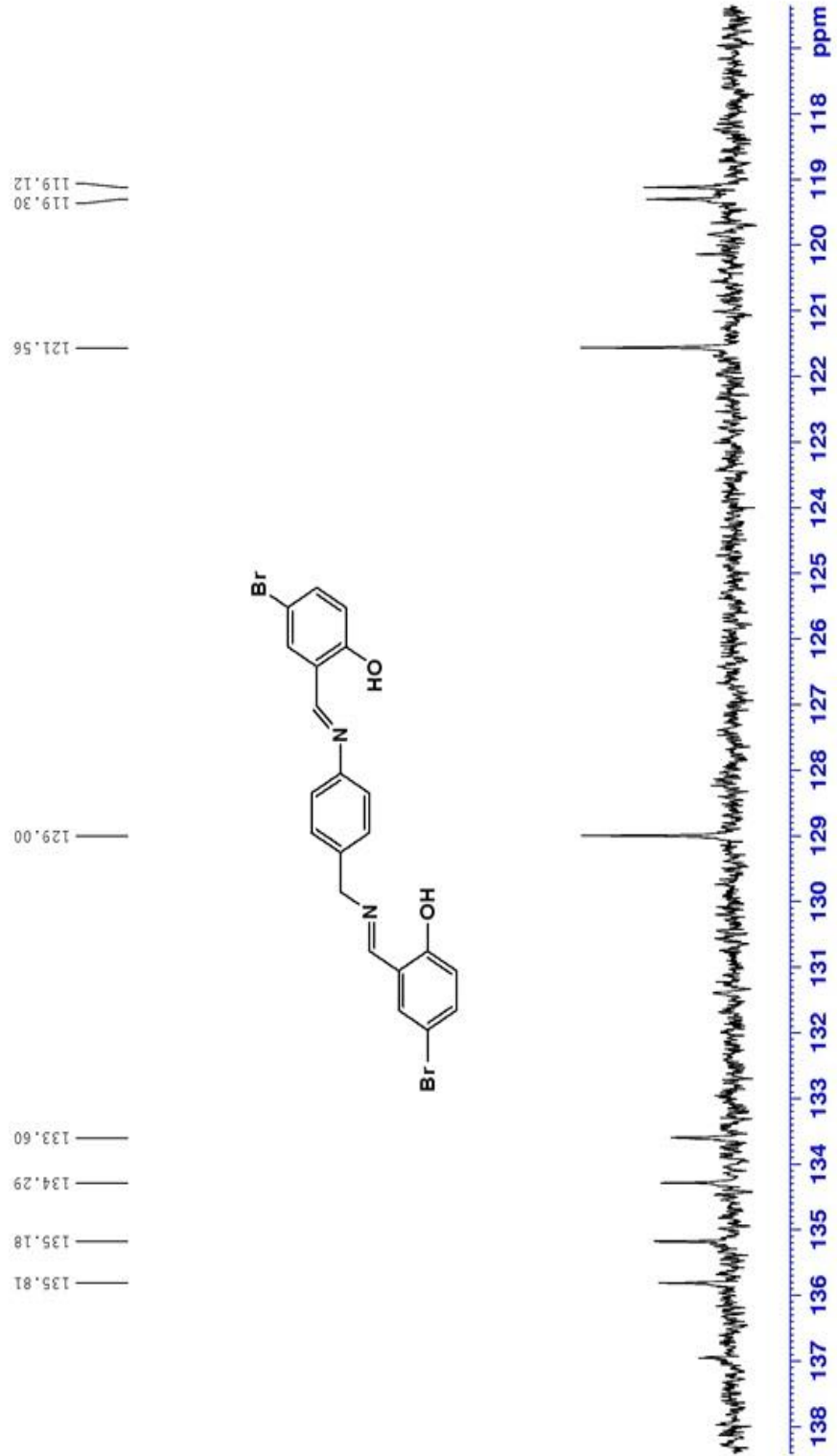
Ek -28 L6 Ligandının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



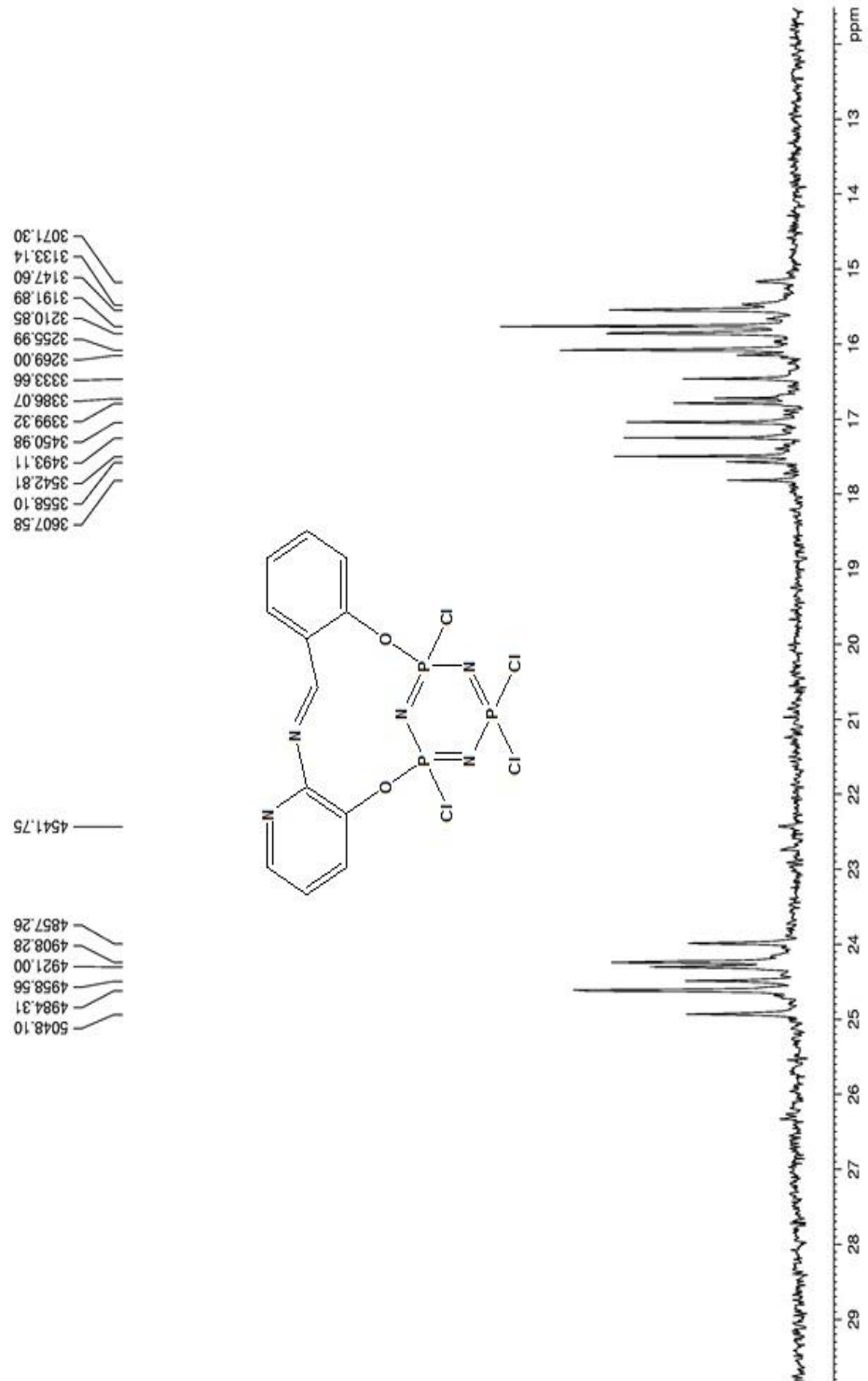
Ek -29 L6 Ligandının ^{13}C -NMR Spektrumu



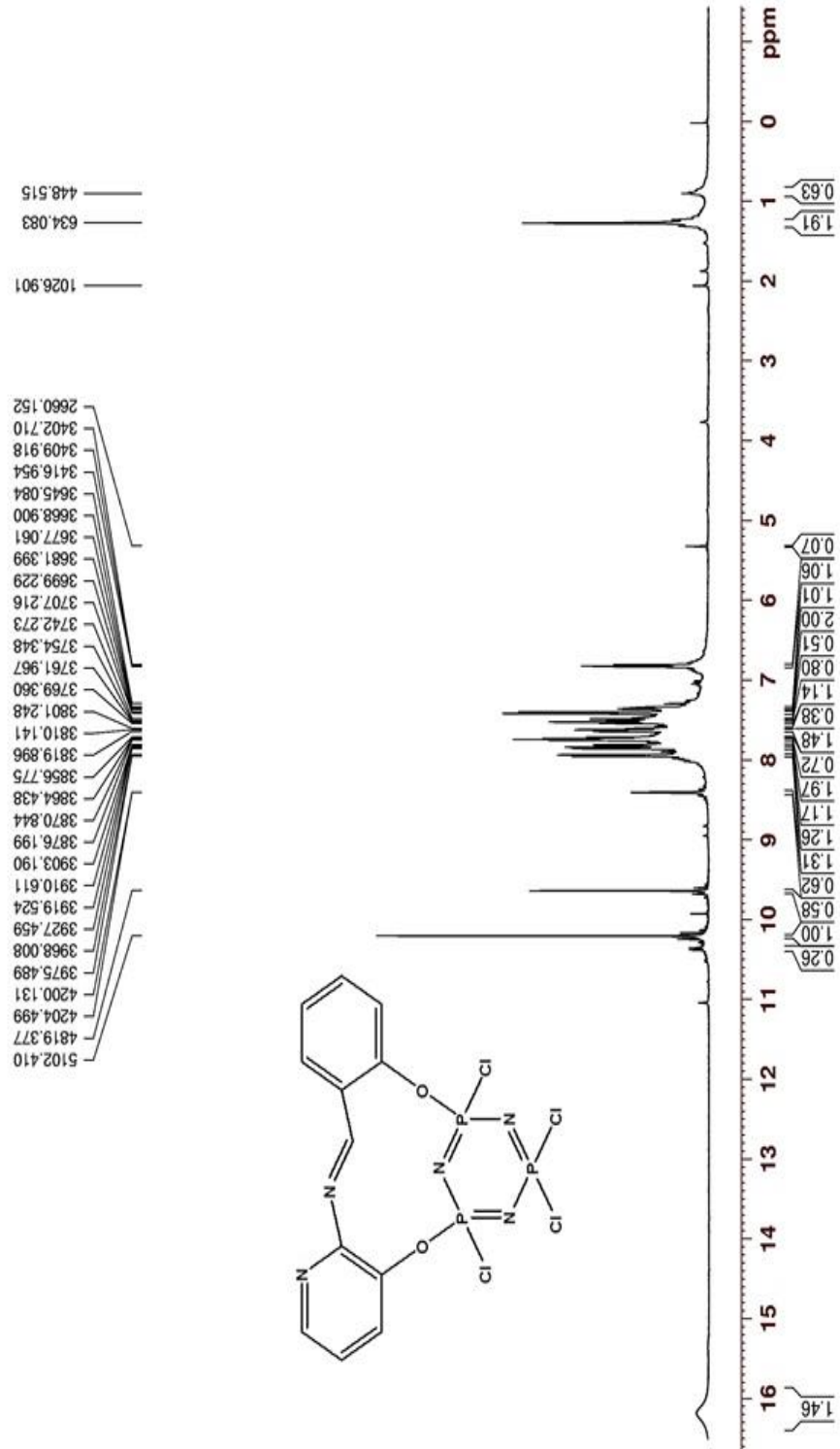
Ek -30 L6 Ligandının Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



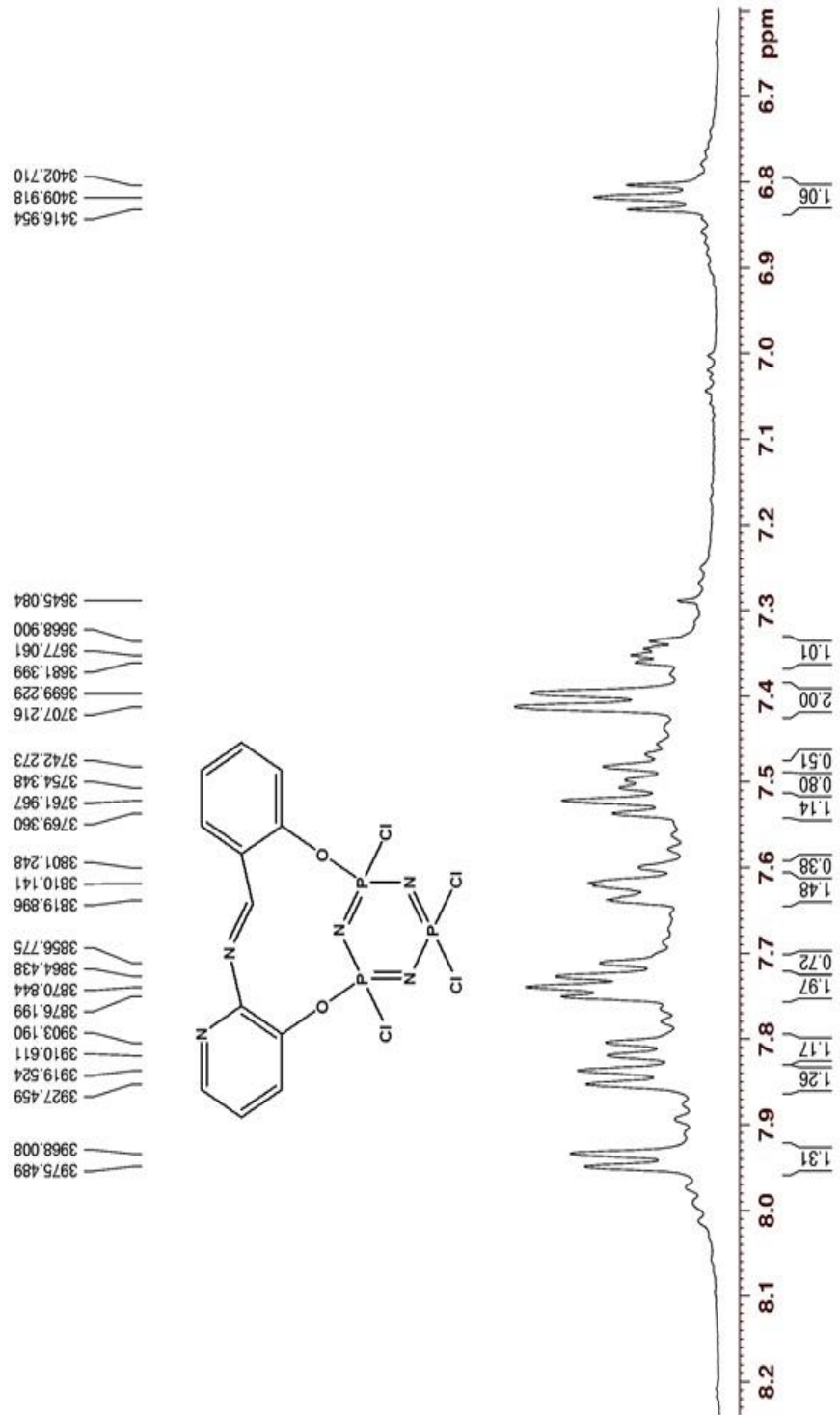
Ek -31 B1 Bileşiminin ^{31}P -NMR Spektrumu



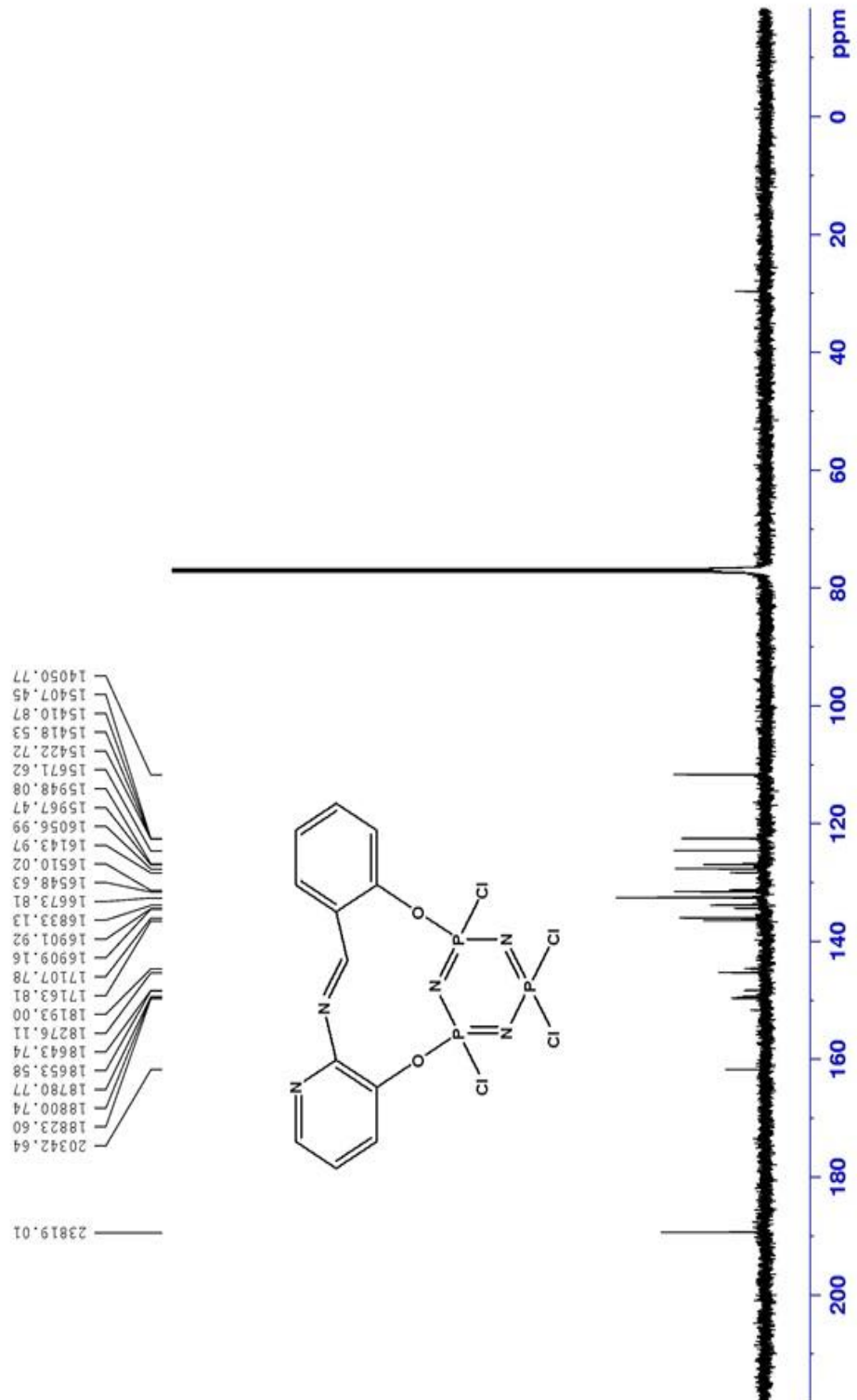
Ek -32 B1 Bileşiminin ^1H -NMR Spektrumu



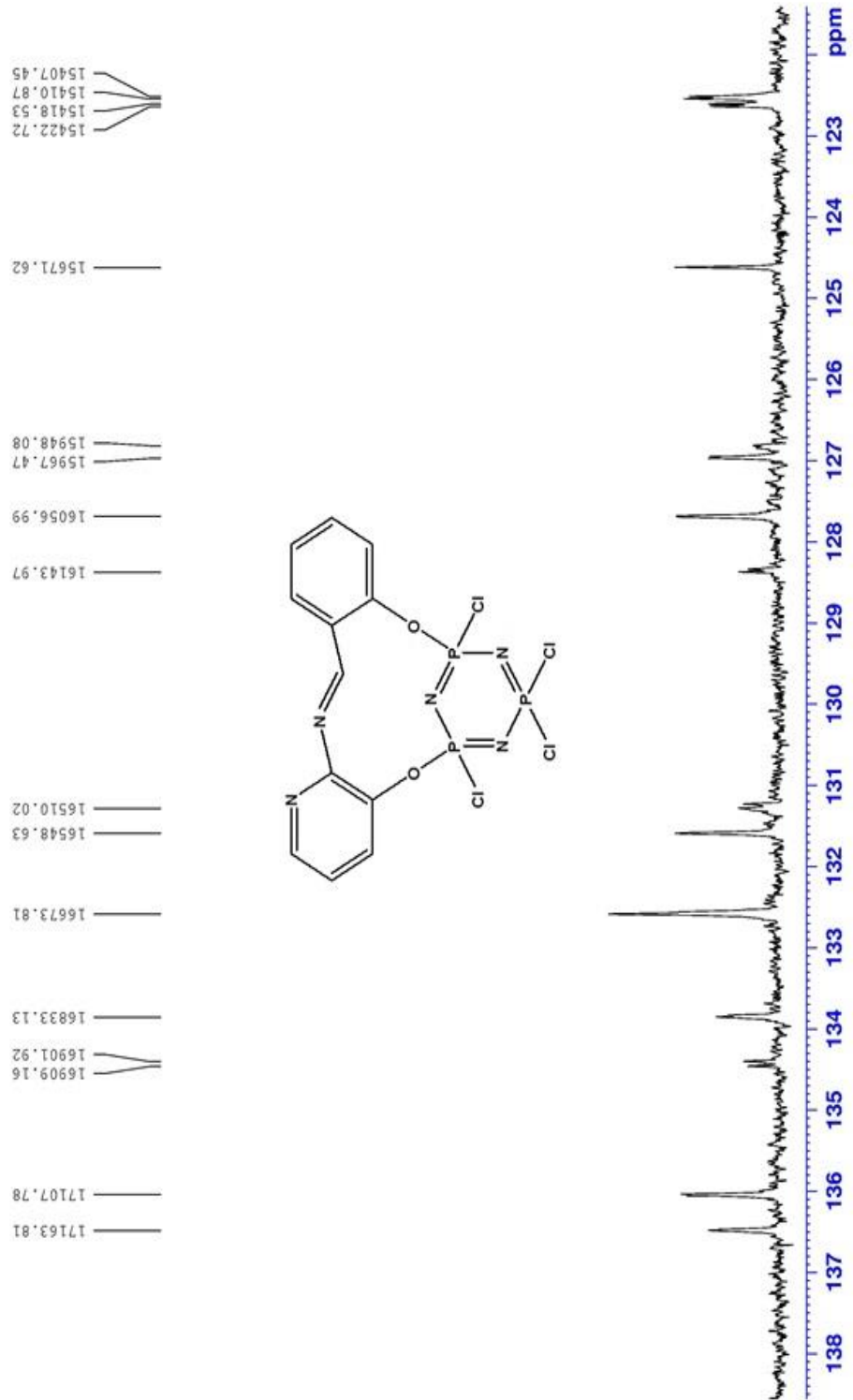
Ek -33 B1 Bileşığının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



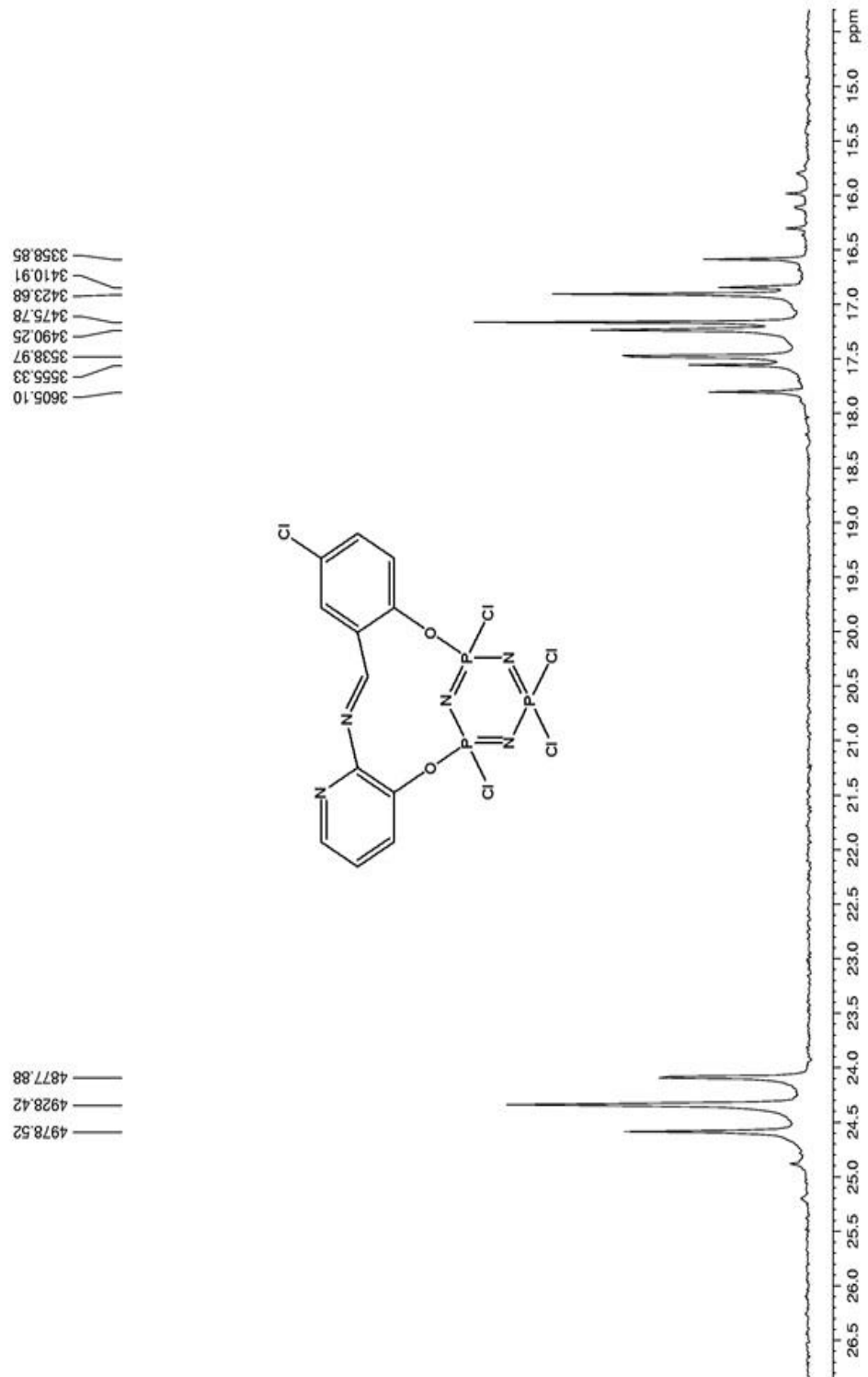
Ek -34 B1 Bileşğinin ^{13}C -NMR Spektrumu



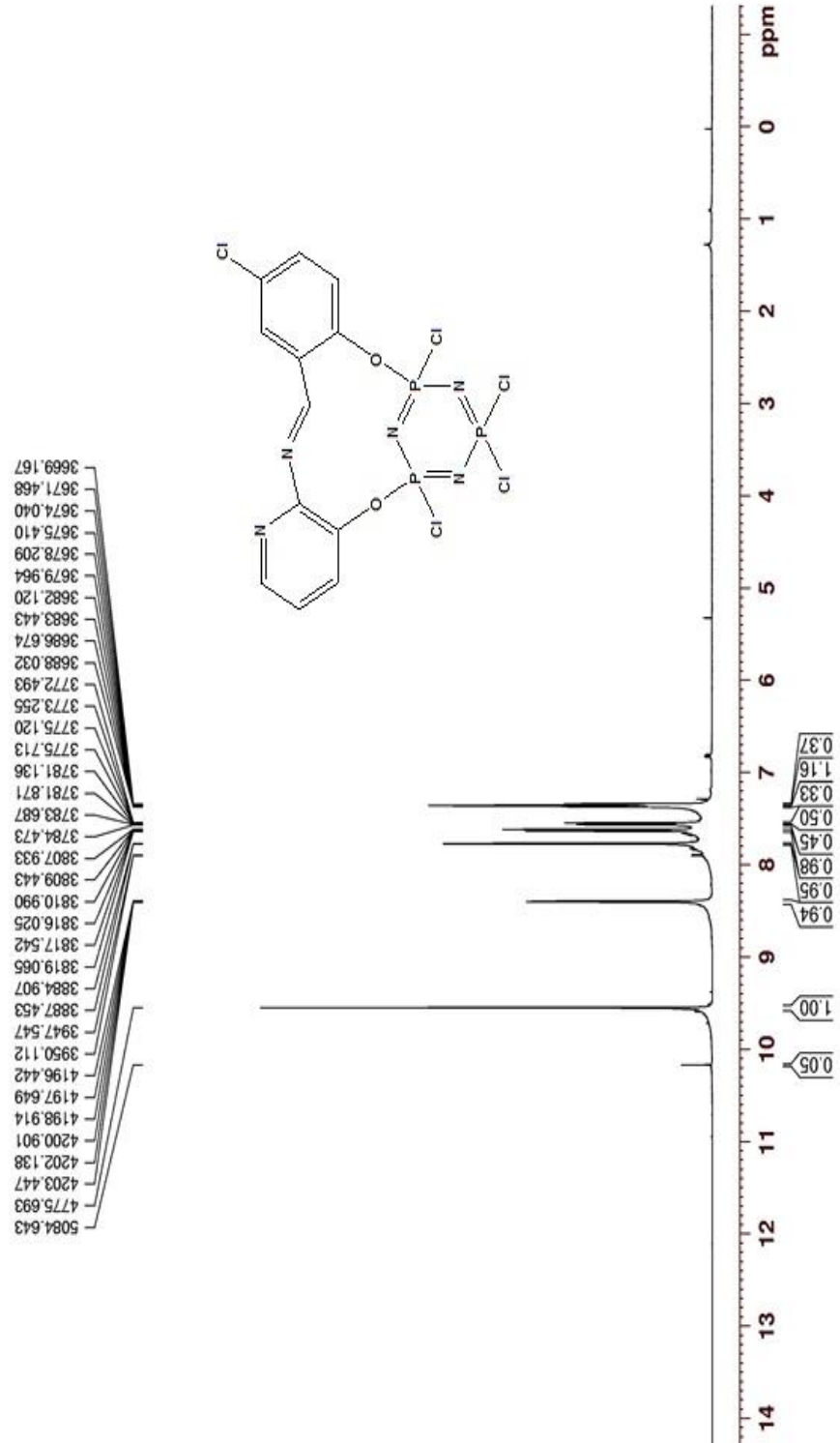
Ek -35 B1 Bileşiminin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



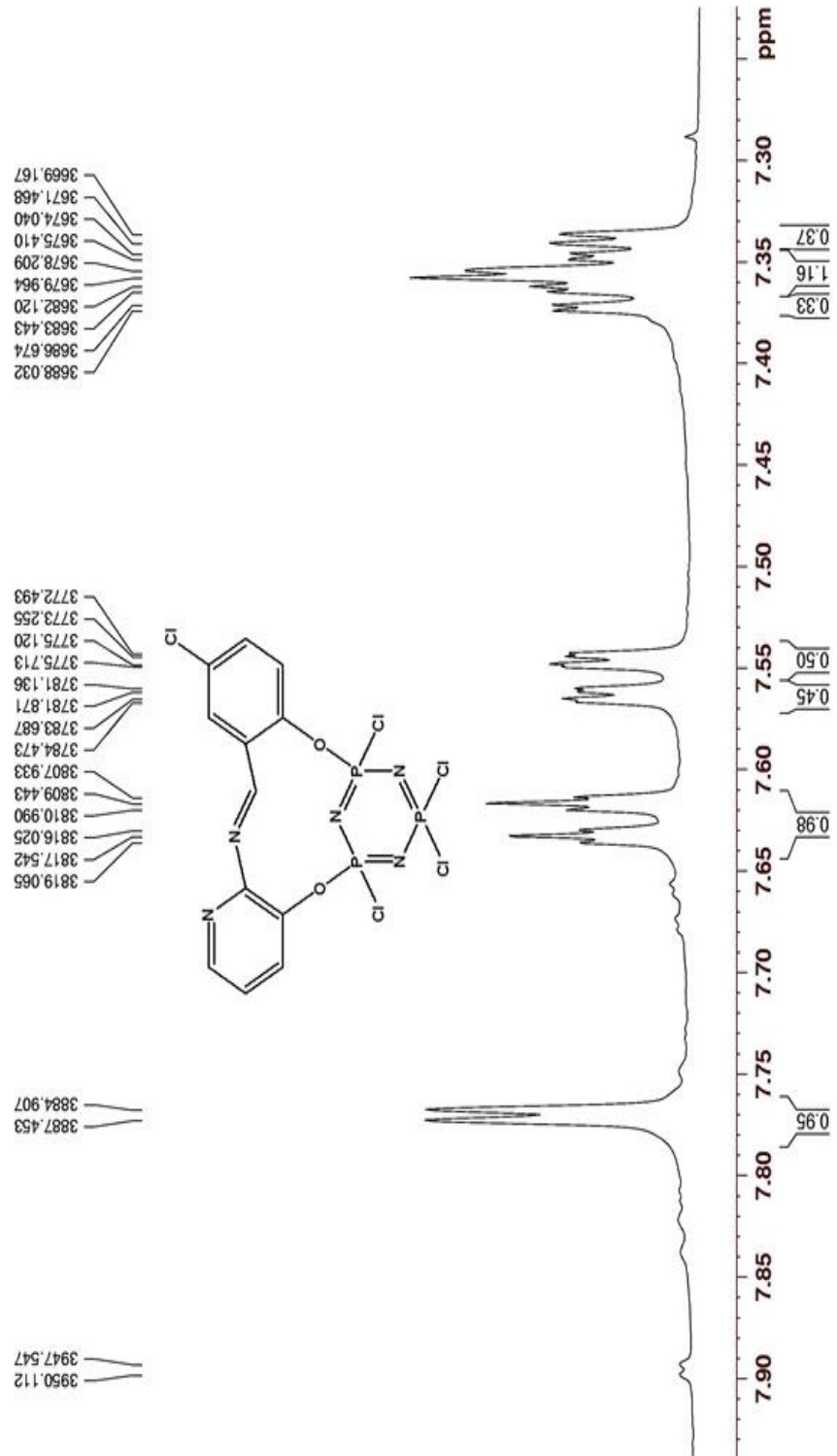
Ek -36 B2 Bileşiminin ^{31}P -NMR Spektrumu



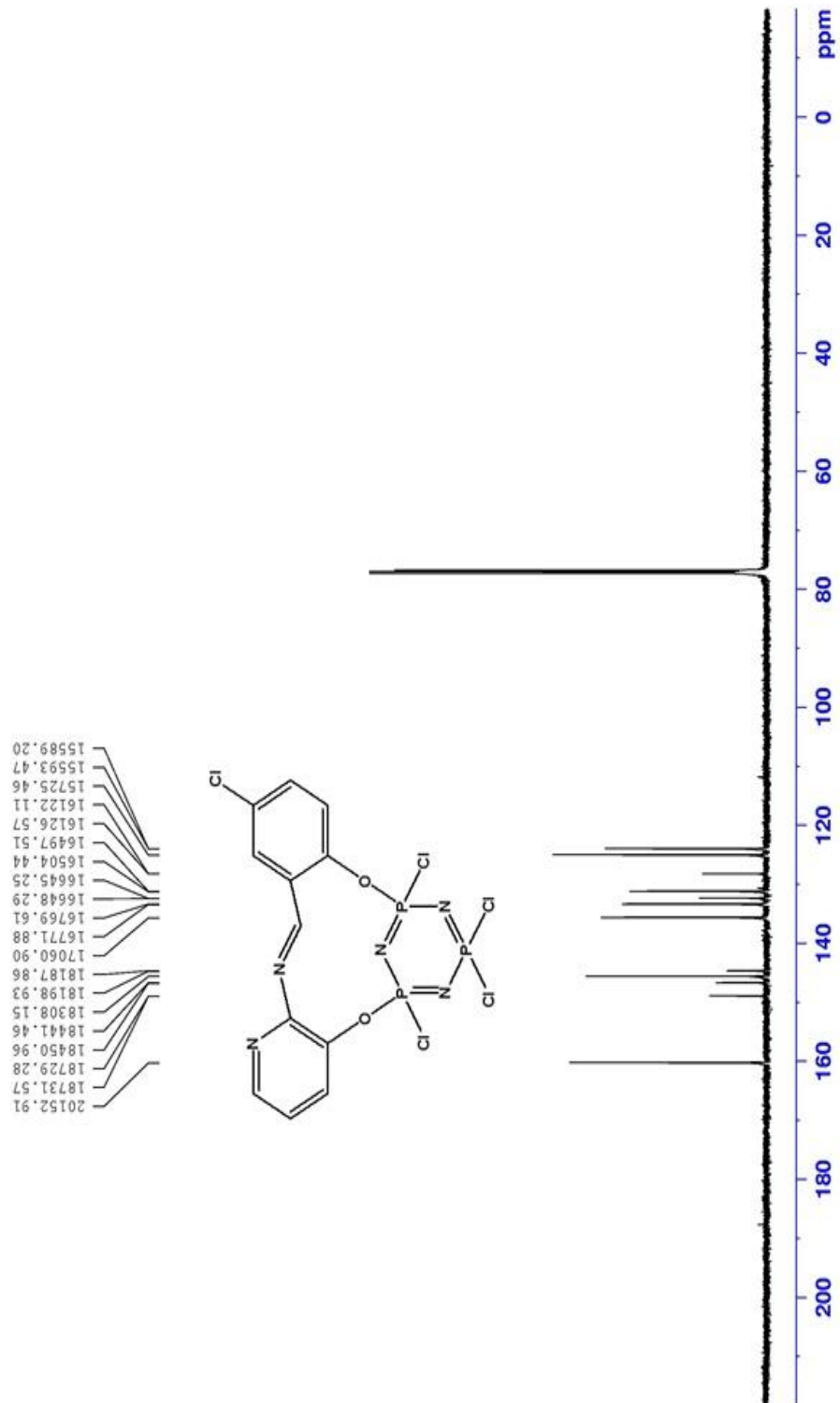
Ek -37 B2 Bileşiminin ^1H -NMR Spektrumu



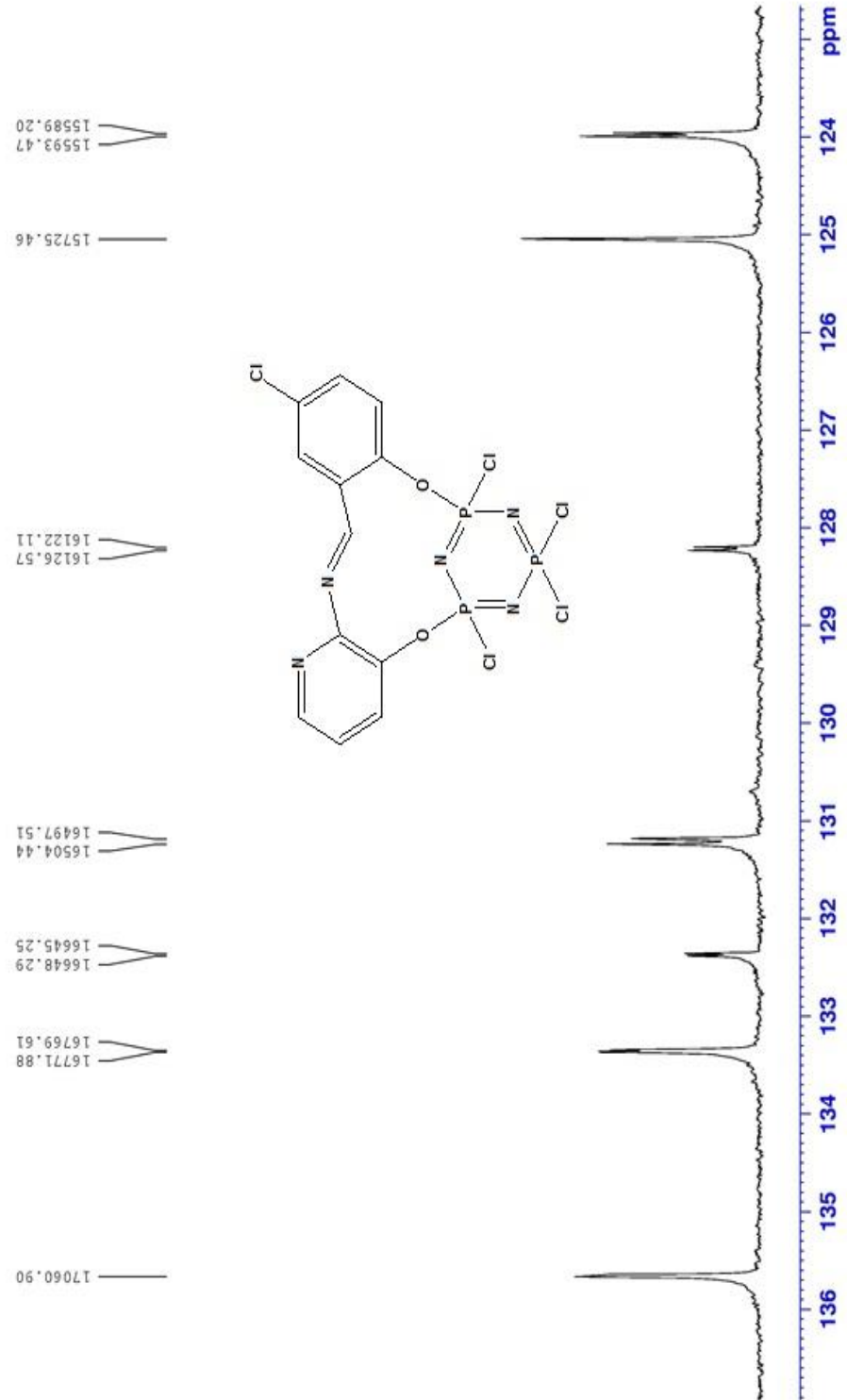
Ek-38 B2 Bileşığının Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



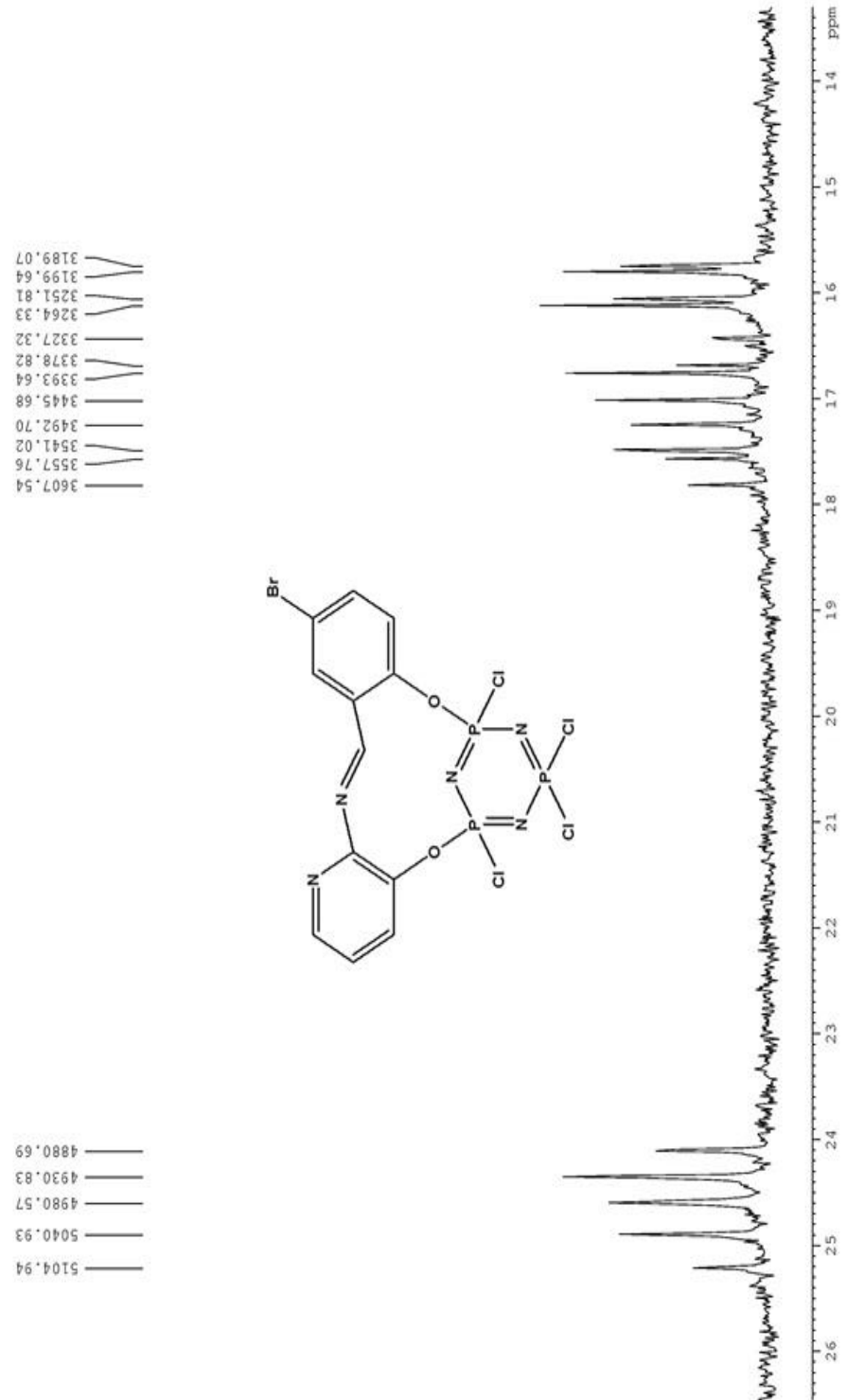
Ek -39 B2 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu



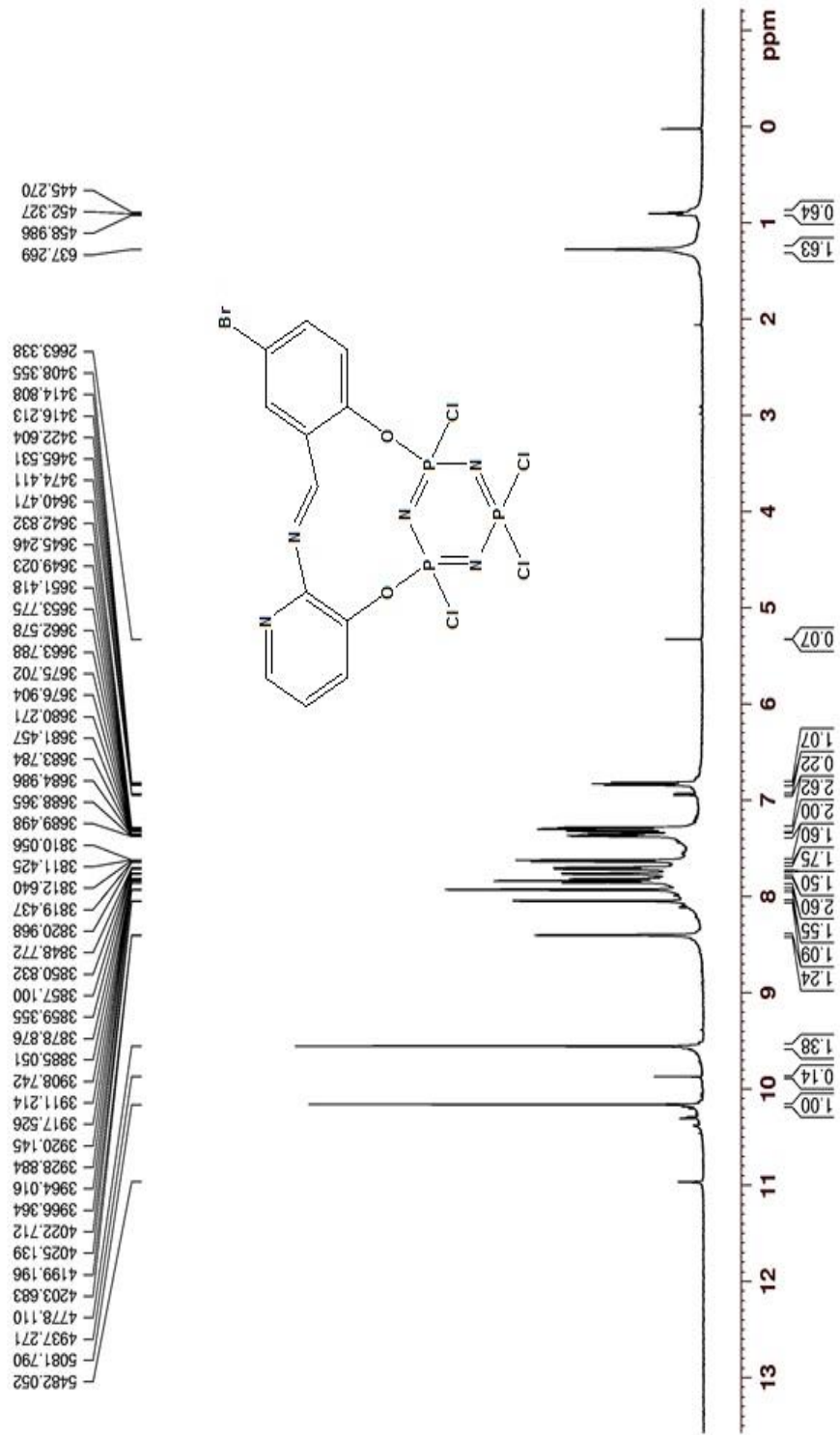
Ek -40 B2 Bileşiminin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



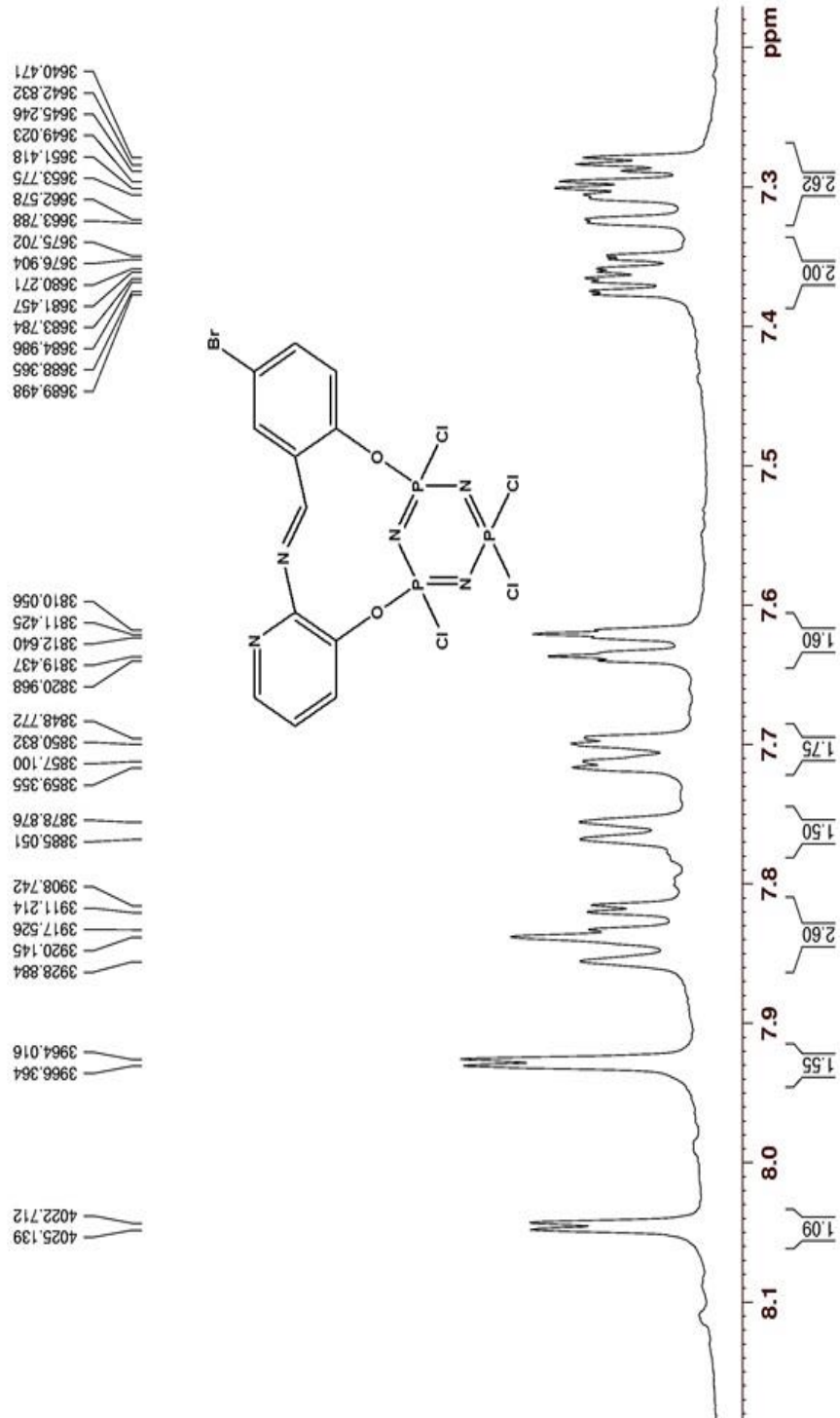
Ek -41 B3 Bileşiminin ^{31}P -NMR Spektrumu



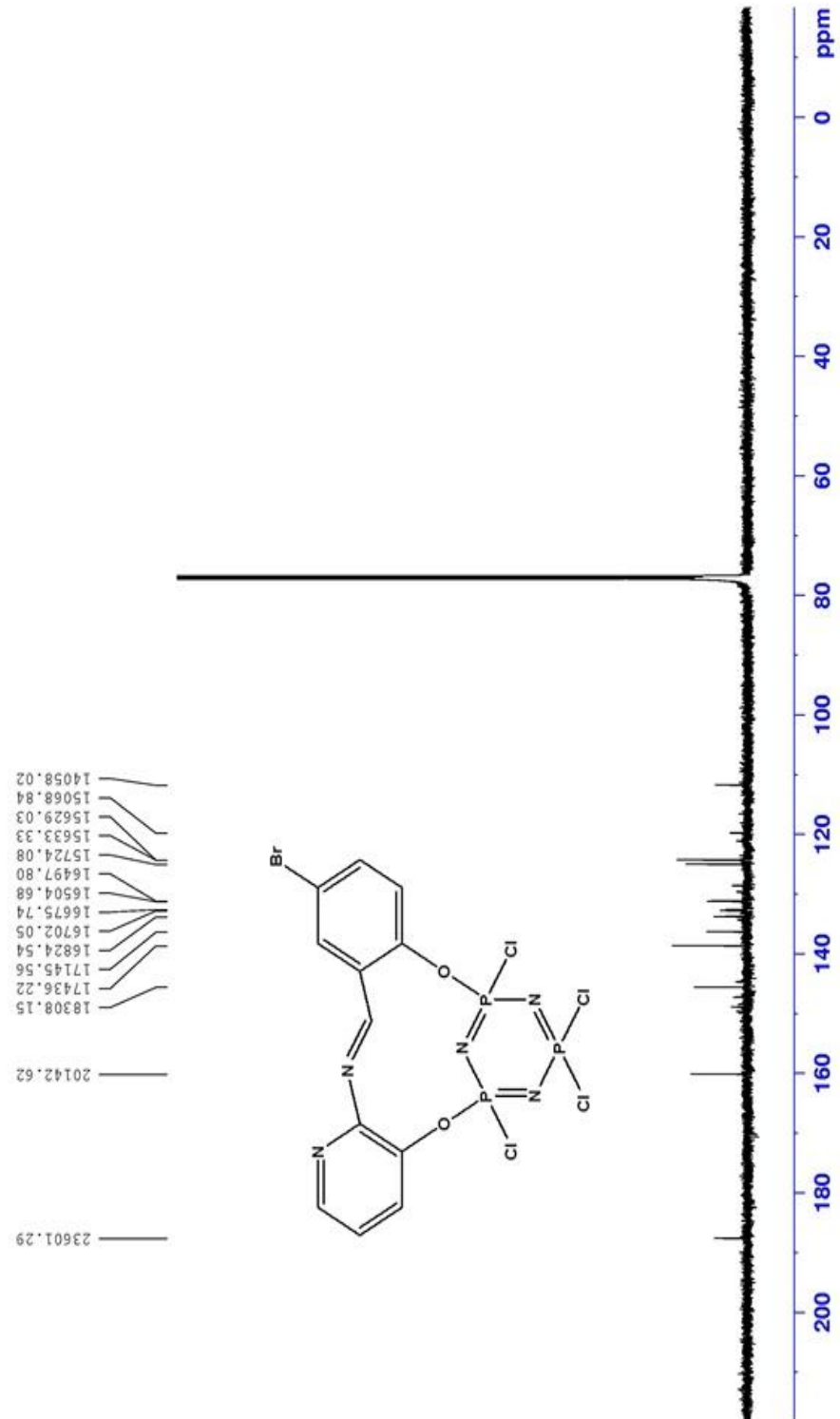
Ek -42 B3 Bileşiminin ^1H -NMR Spektrumu



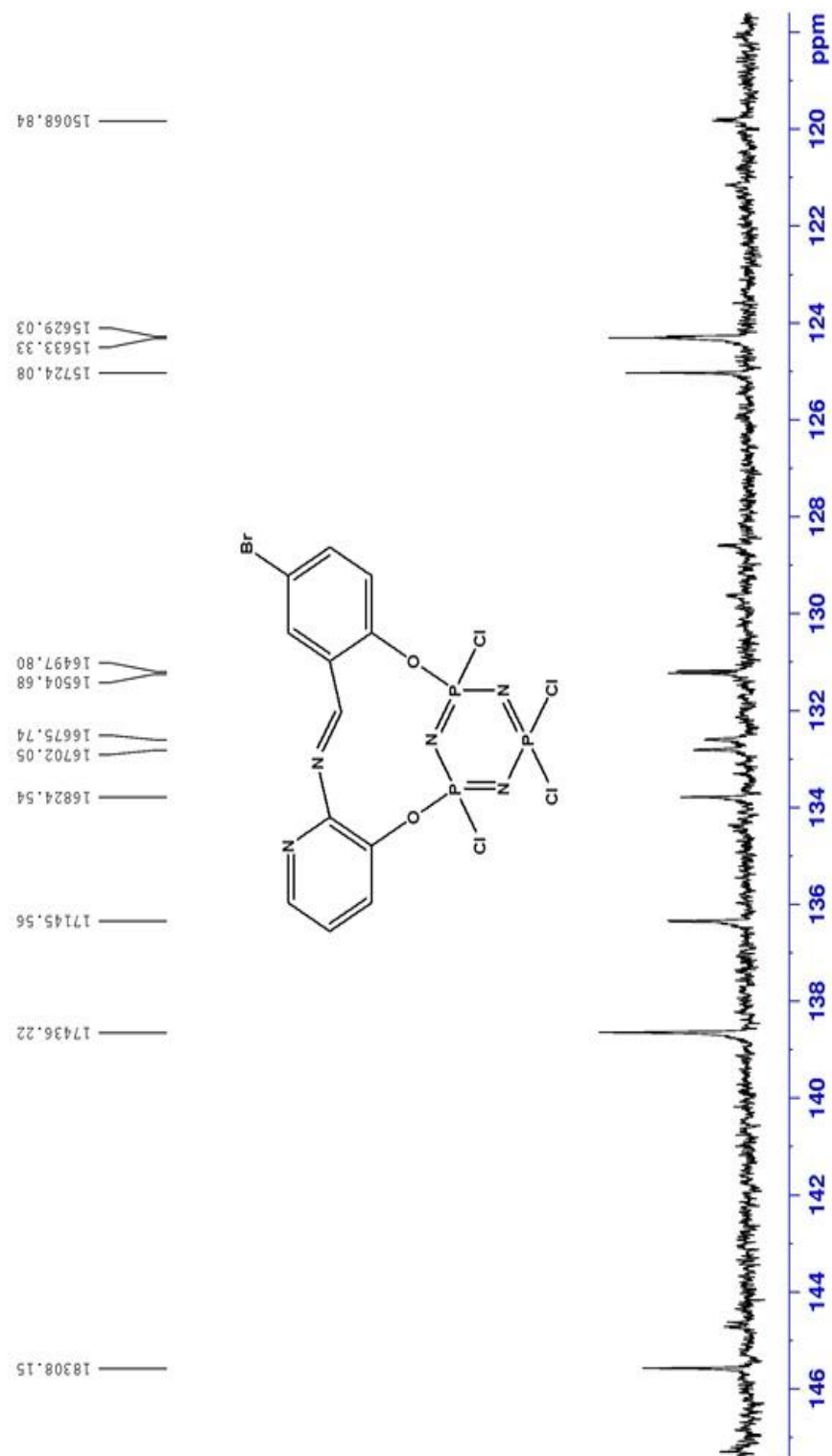
Ek- 43 B3 Bileşğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



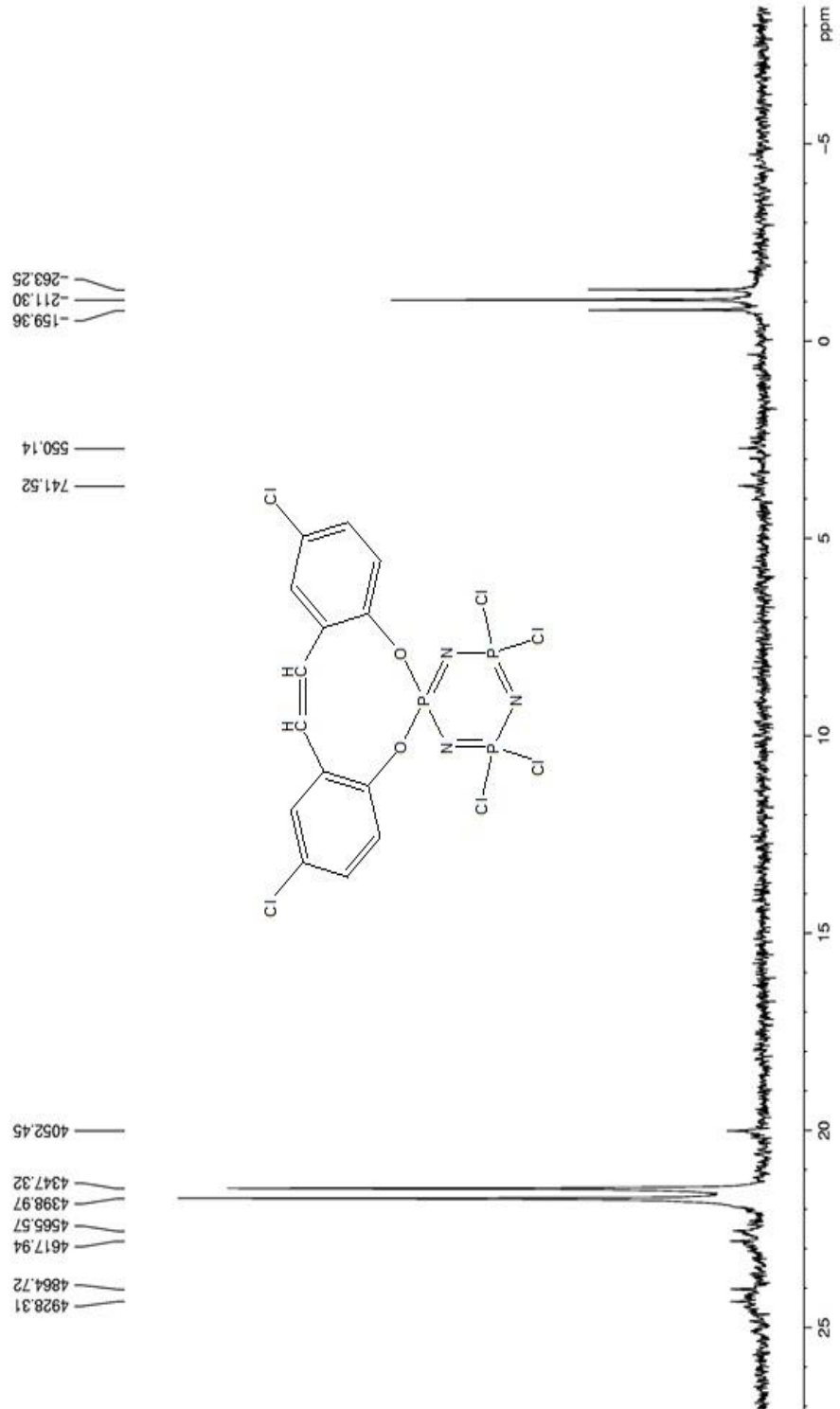
Ek -44 B3 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu



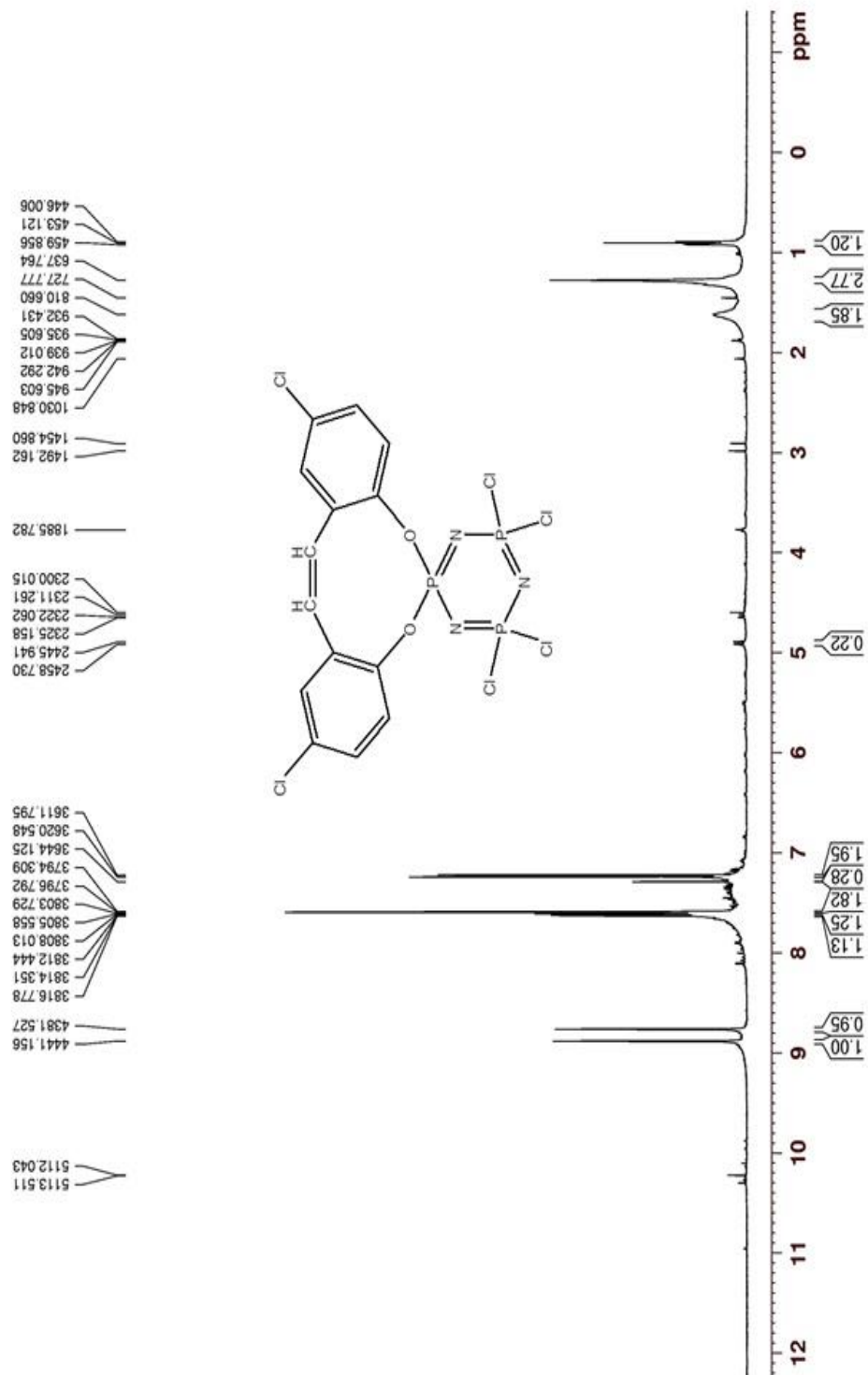
Ek -45 B3 Bileşiğinin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



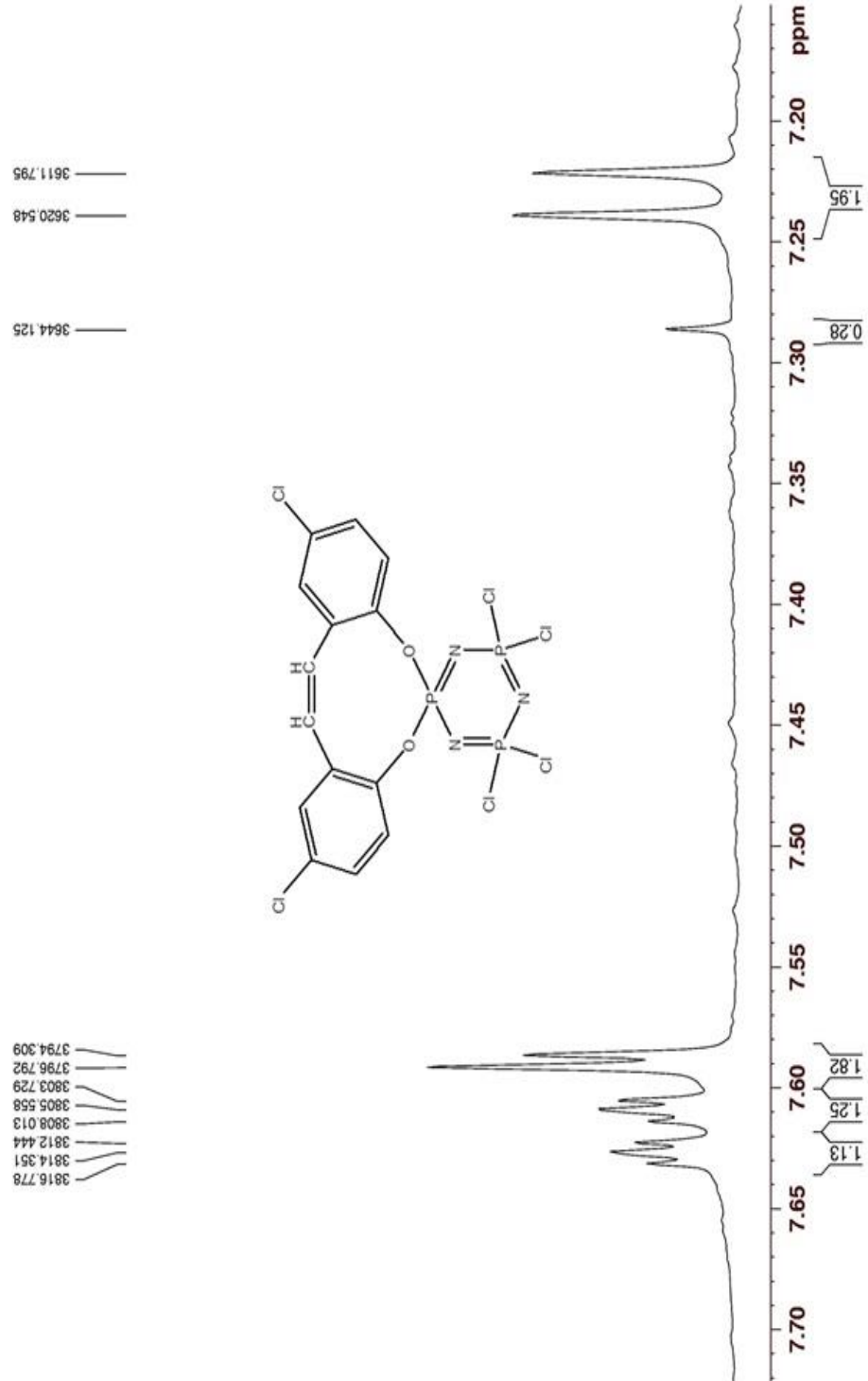
Ek -46 B5 Bileşiminin ^{31}P -NMR Spektrumu



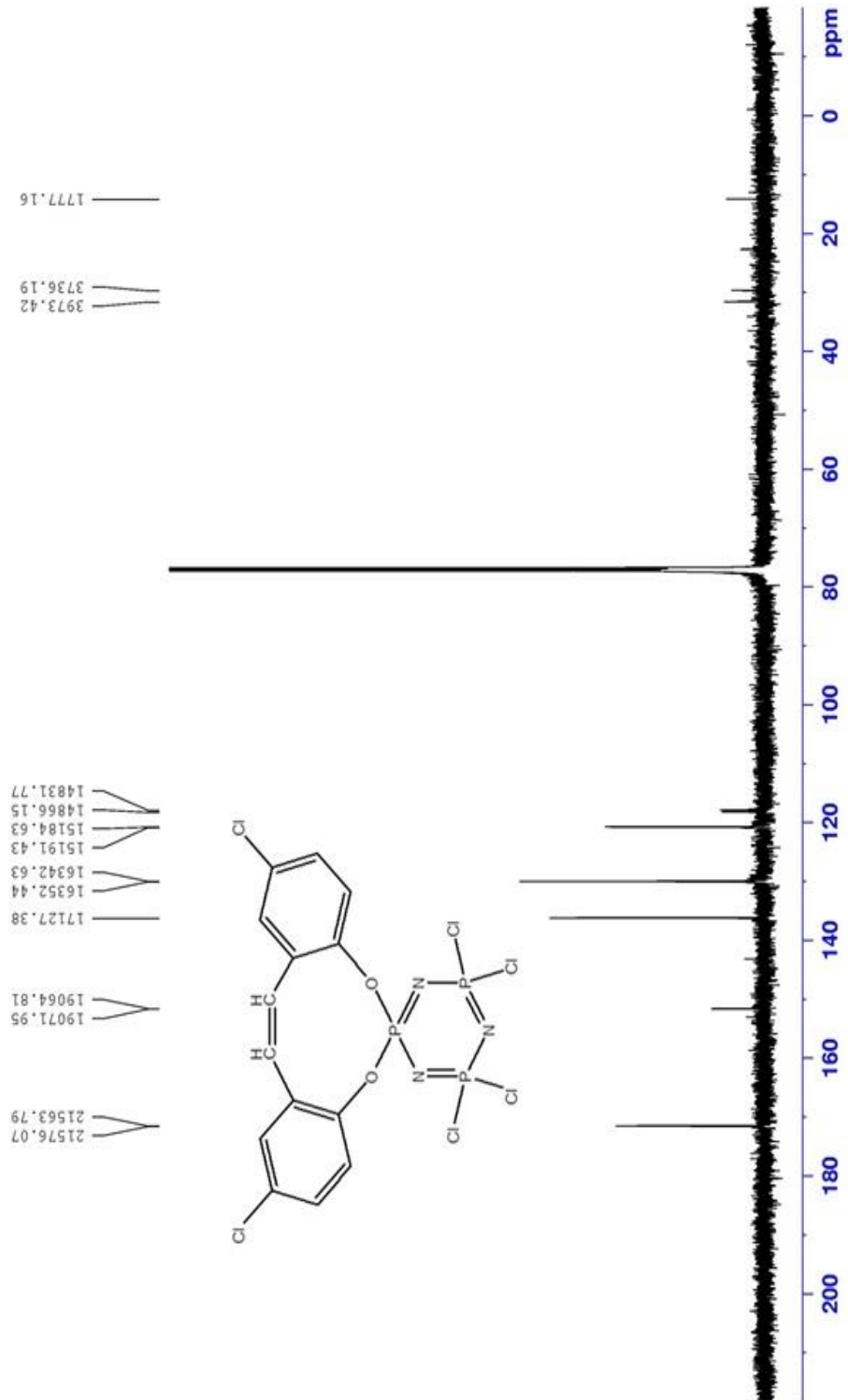
Ek -47 B5 Bileşiminin ¹H-NMR Spektrumu



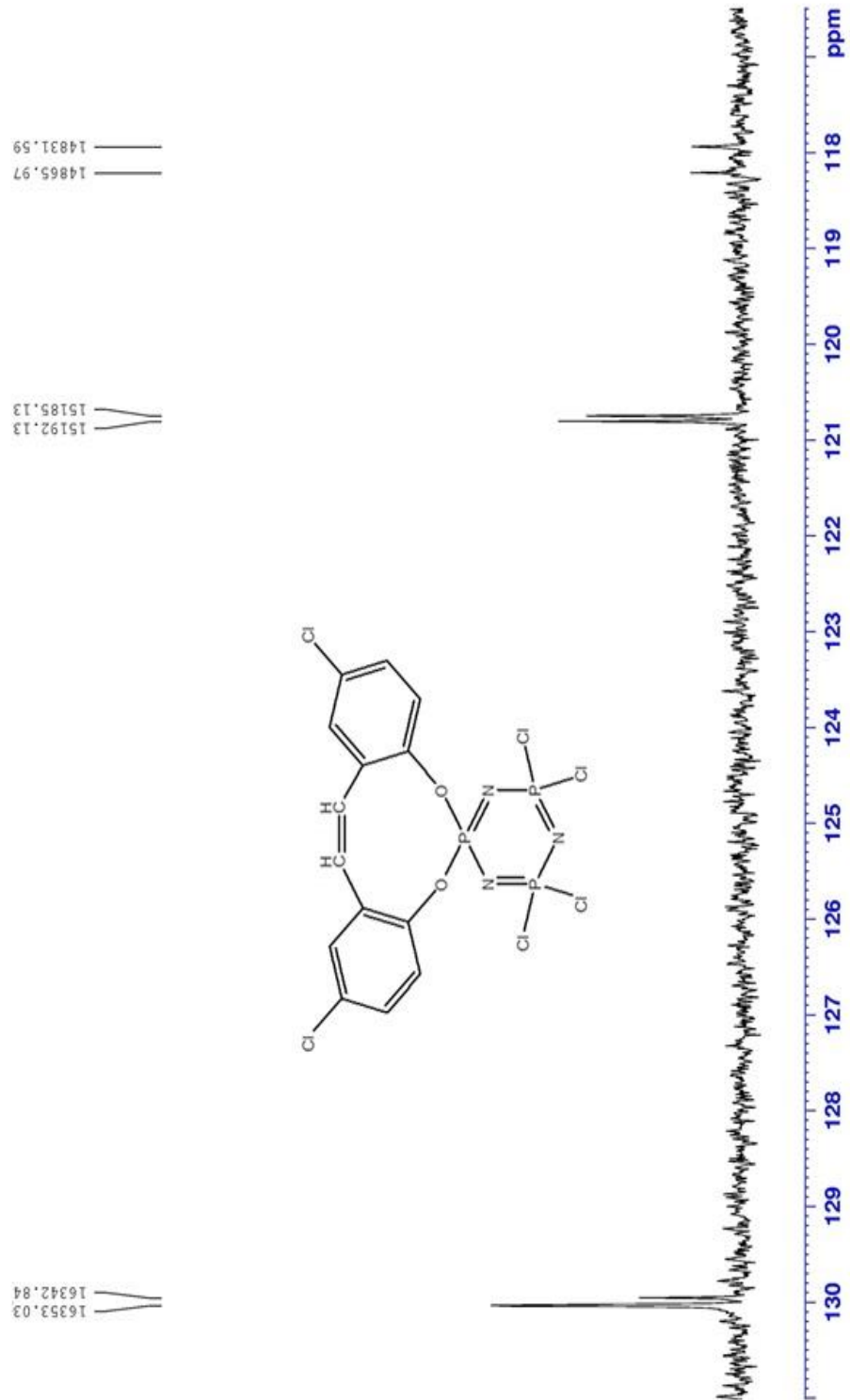
Ek -48 B5 Bileşğinin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



Ek -49 B5 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu

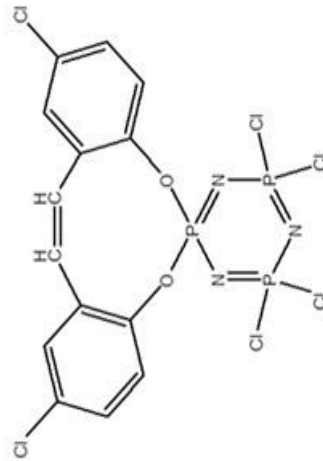


Ek -50 B5 Bileşiminin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

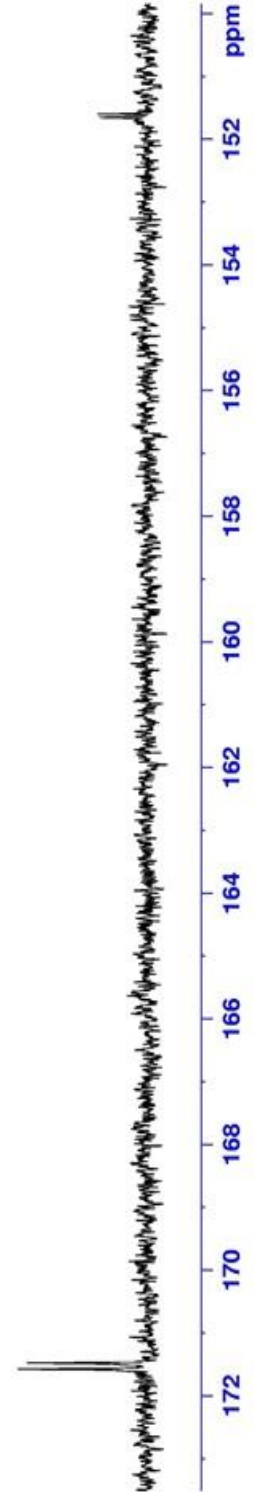


Ek -51 B5 Bileşığının Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

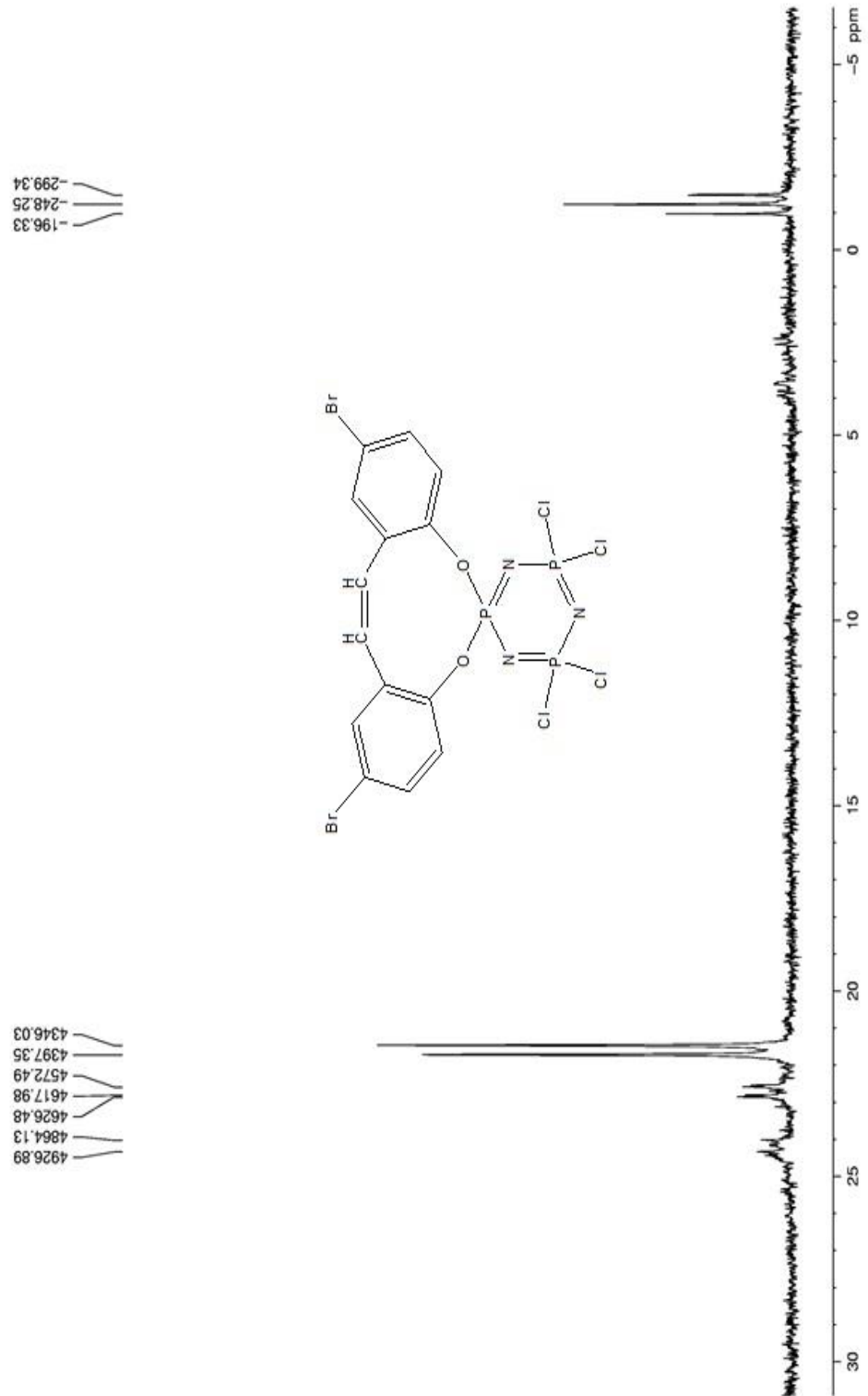
19072.08
19064.90



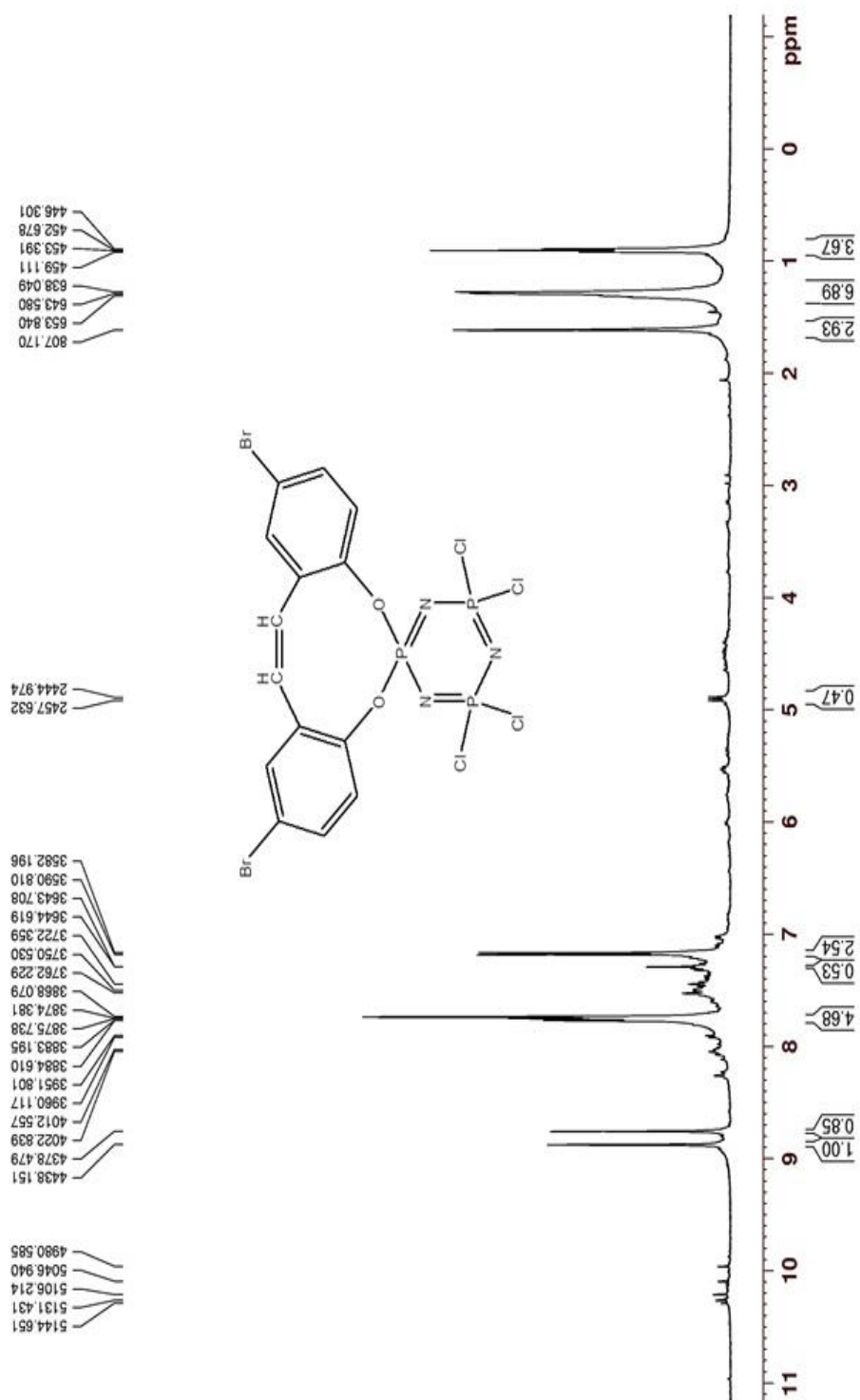
21576.91
21564.59



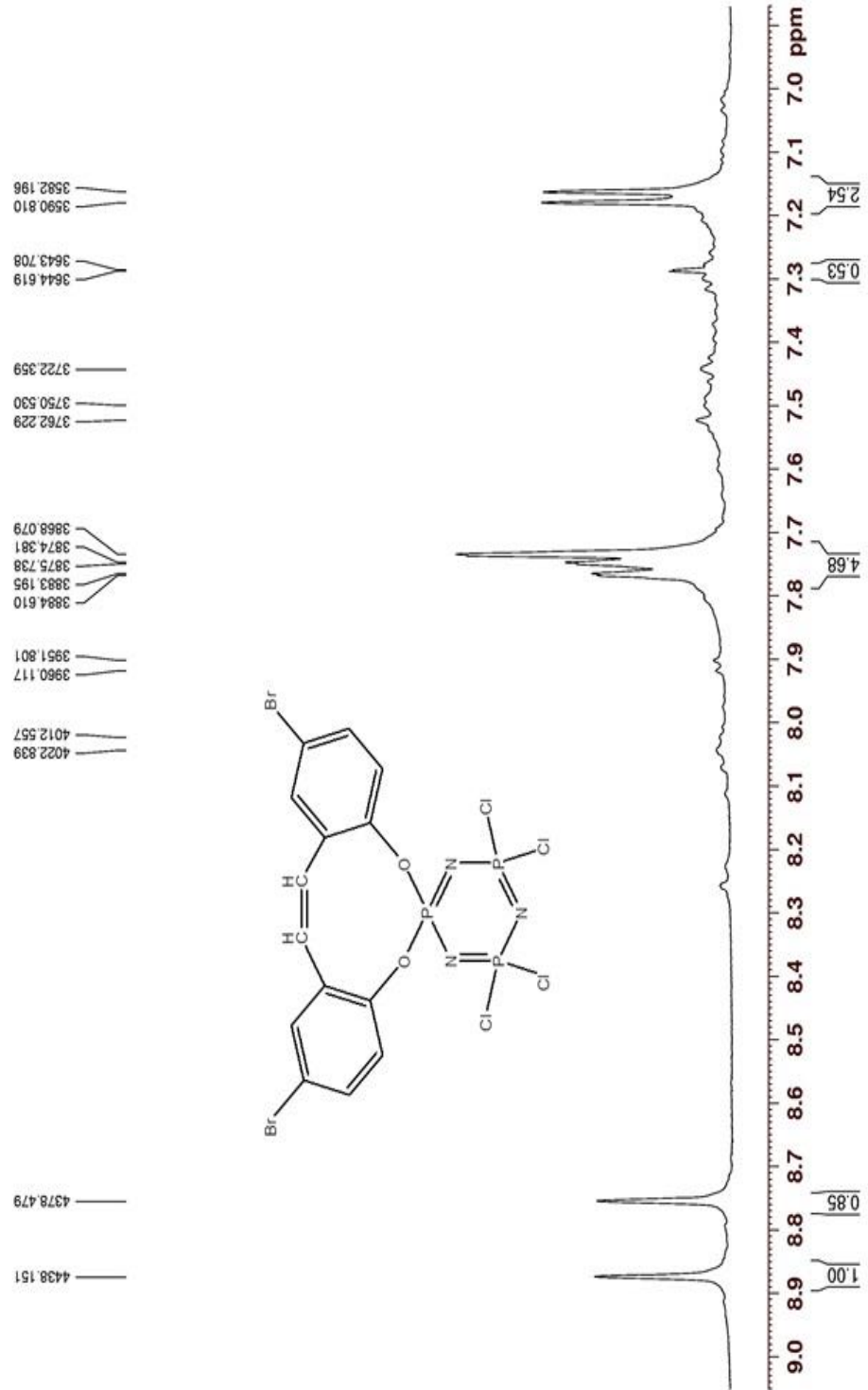
Ek -52 B6 Bileşğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



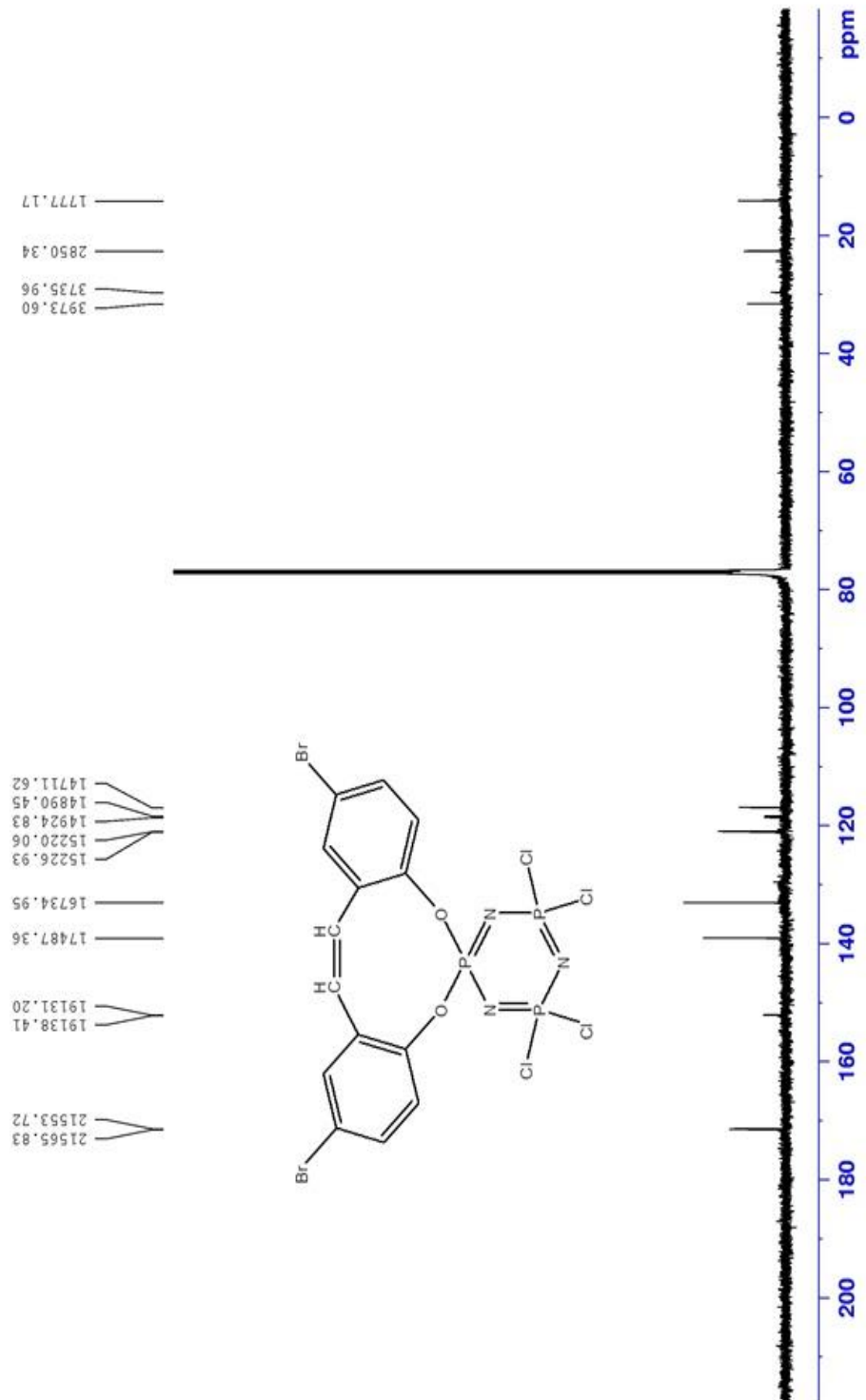
Ek -53 B6 Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu



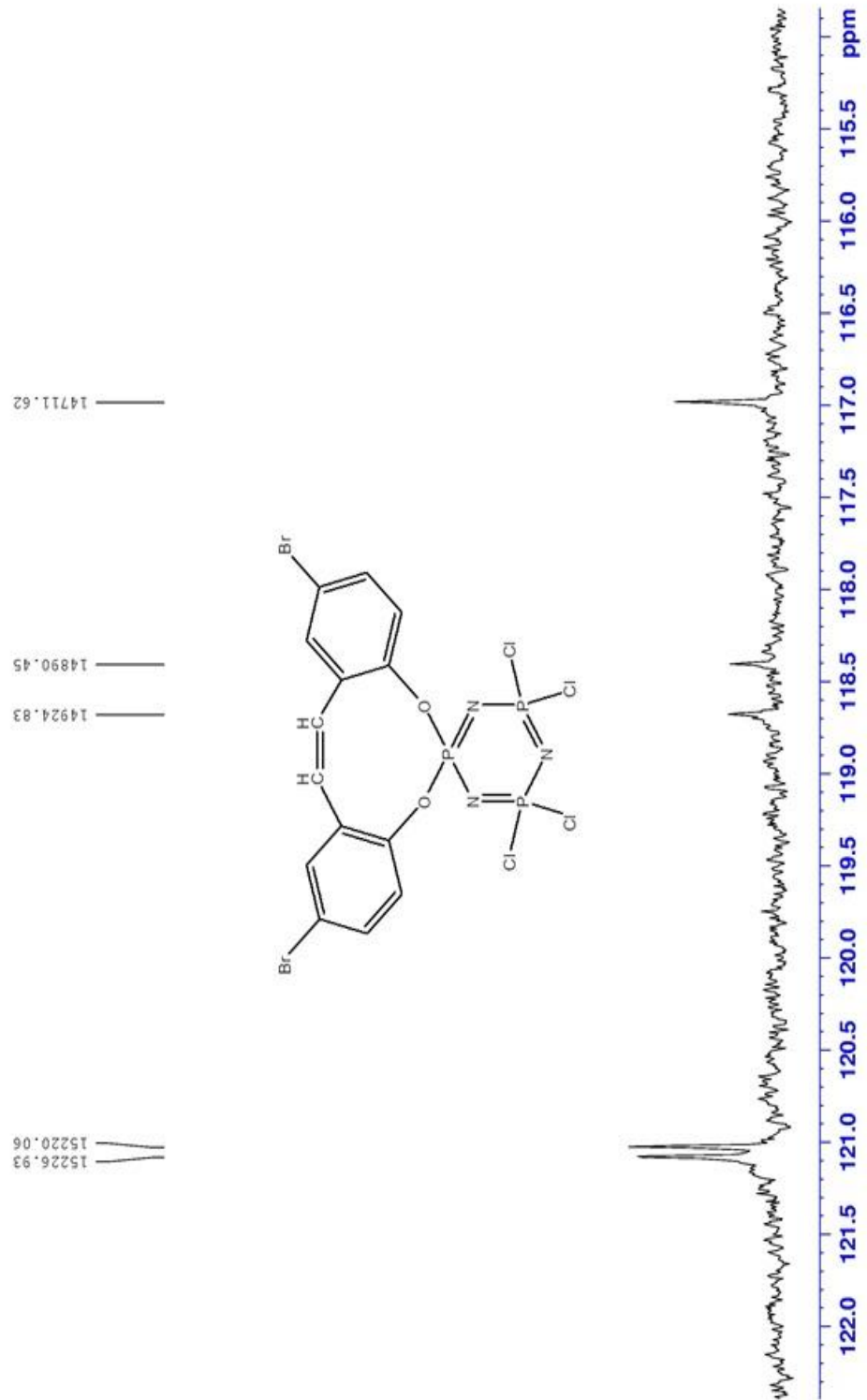
Ek -54 B6 Bileşiminin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



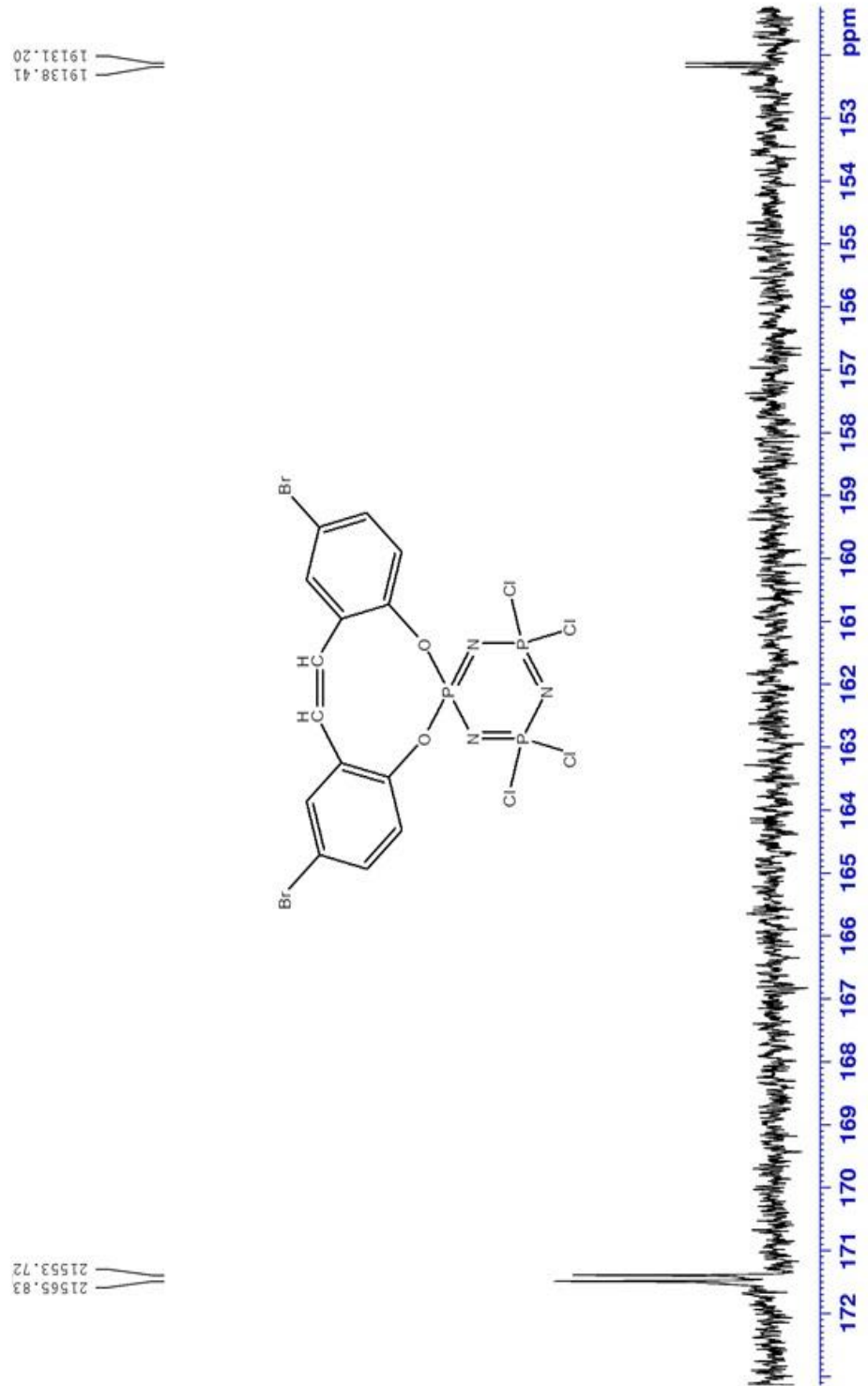
Ek -55 B6 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu



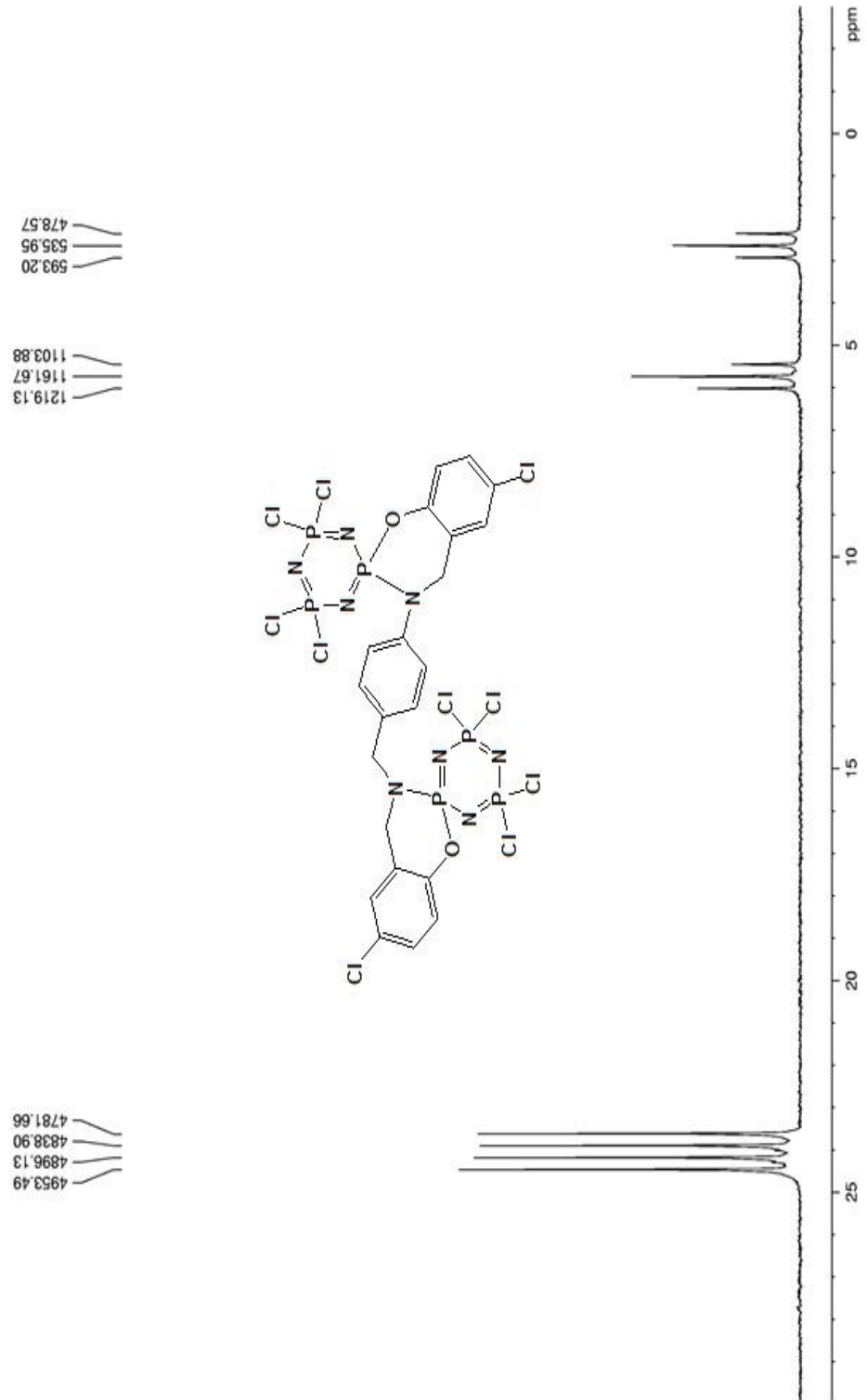
Ek -56 B6 Bileşiminin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



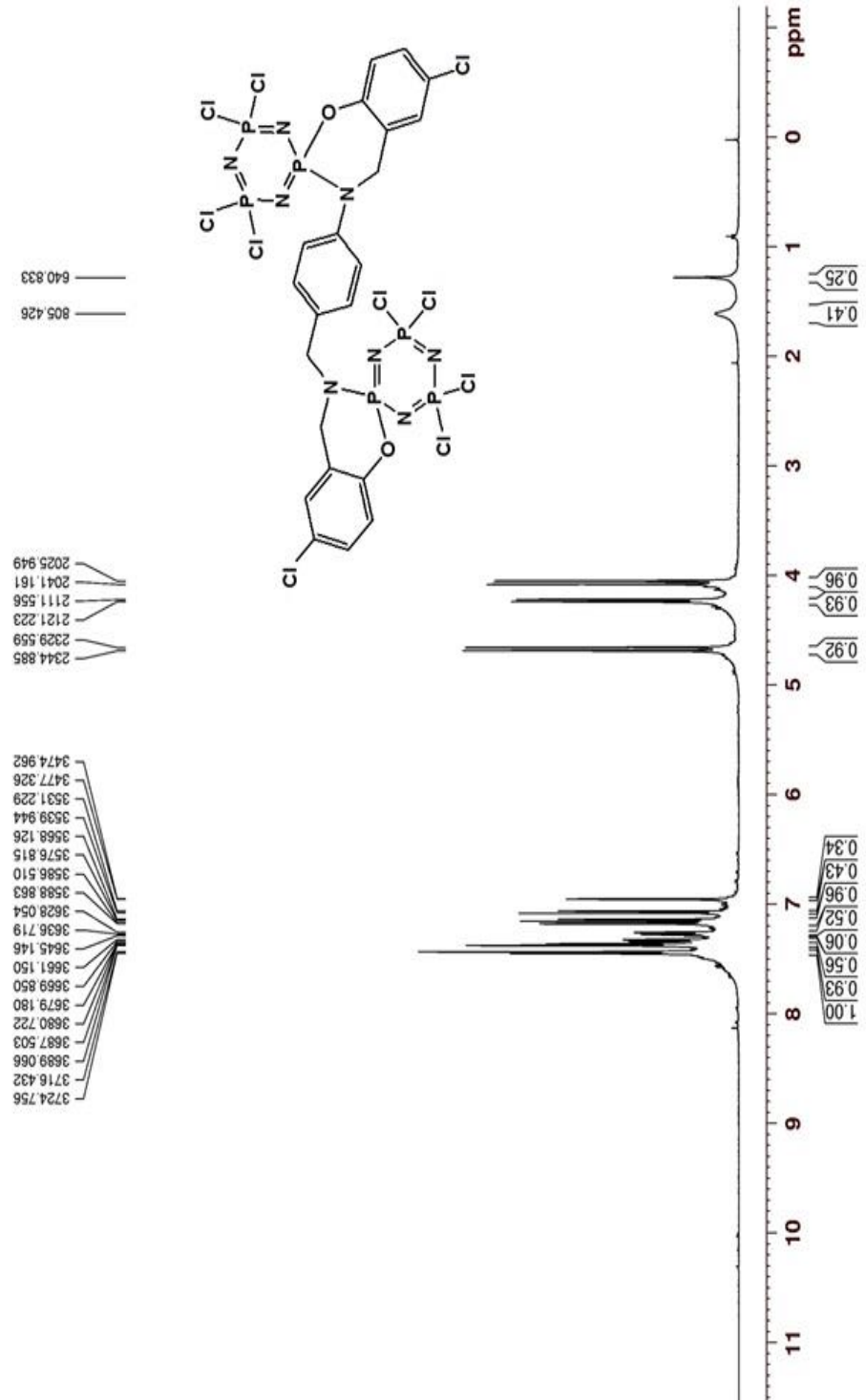
Ek -57 B6 Bileşiminin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



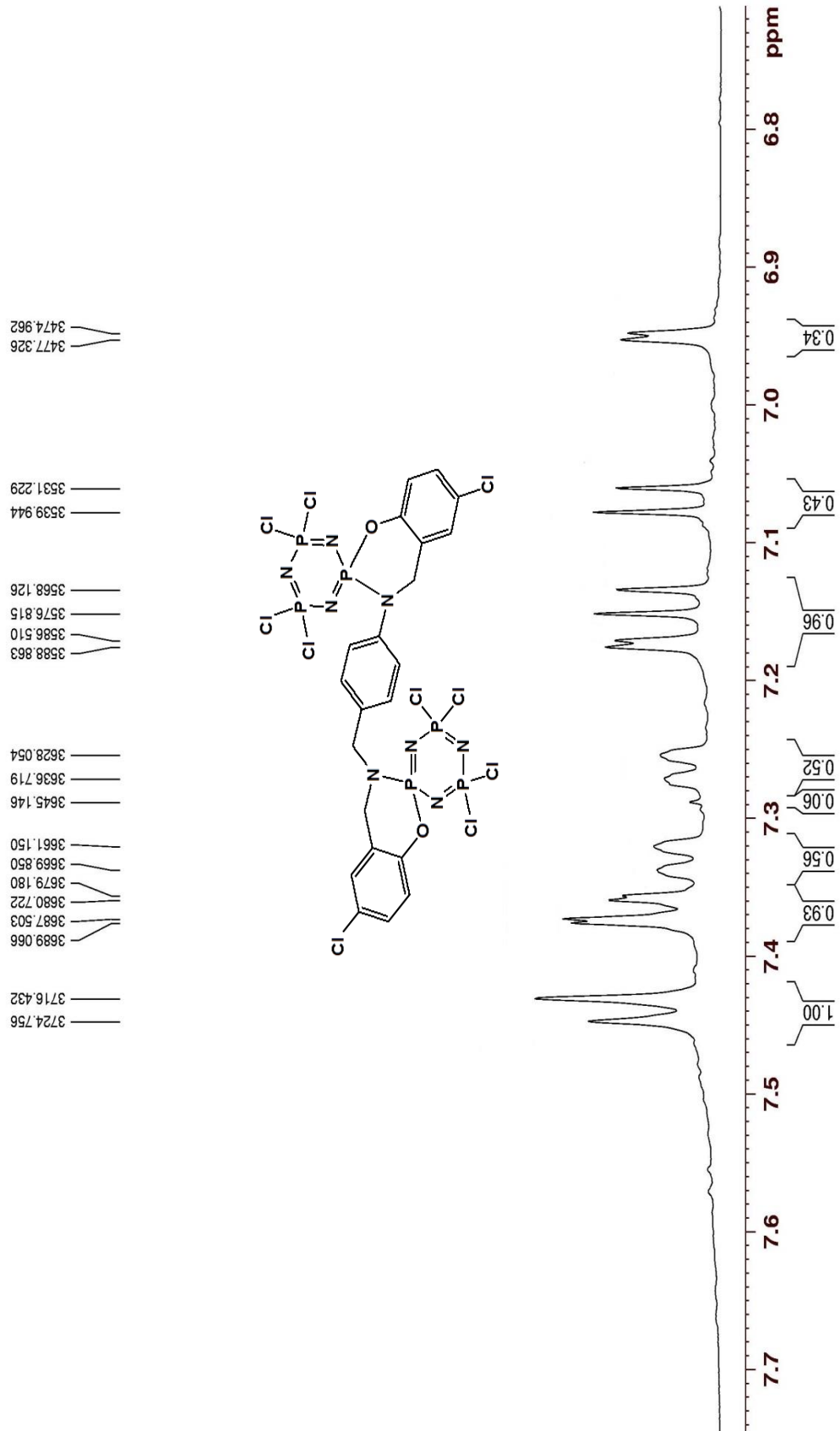
Ek -58 B8 Bileşiminin ^{31}P -NMR Spektrumu



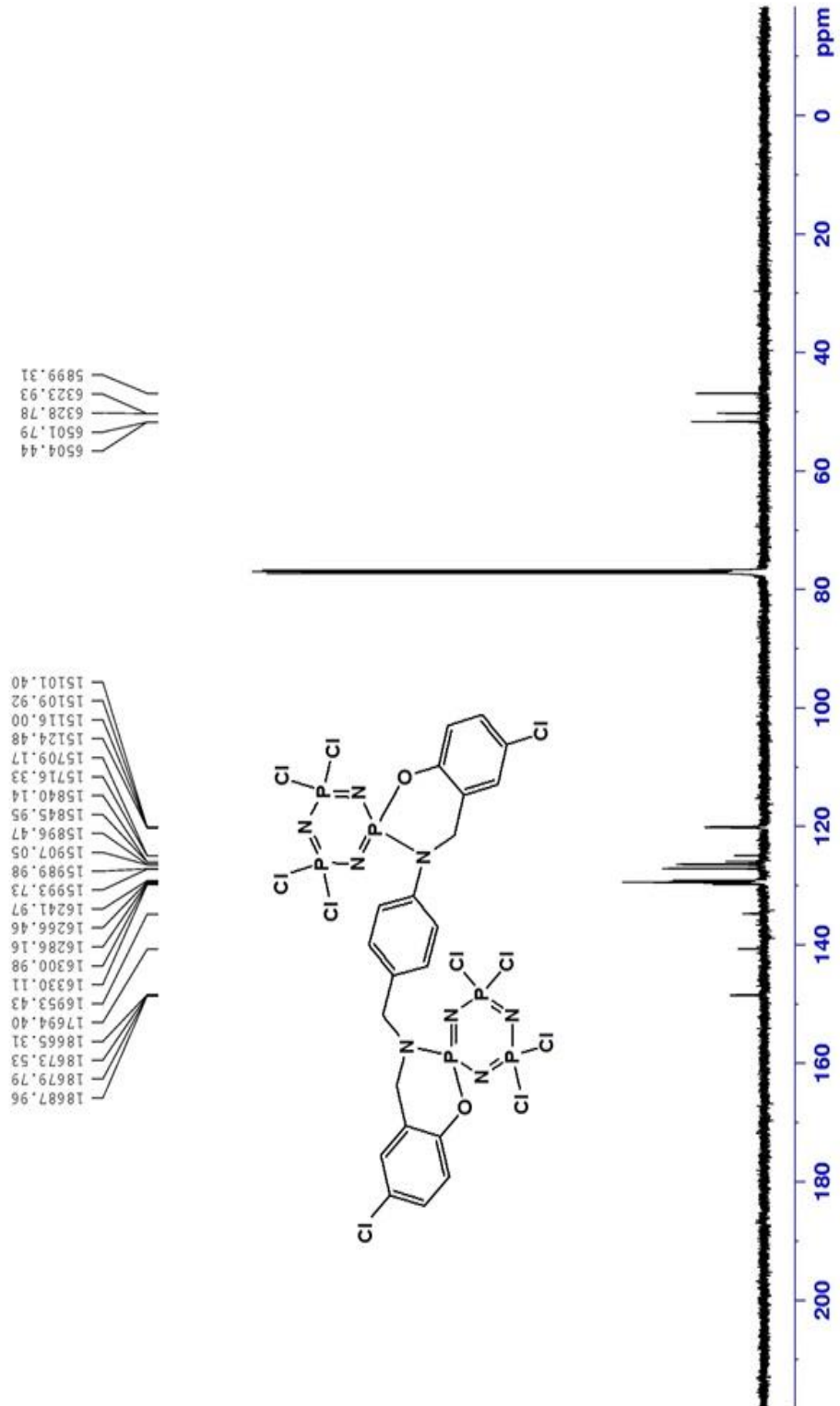
Ek -59 B8 Bileşiminin ^1H -NMR Spektrumu



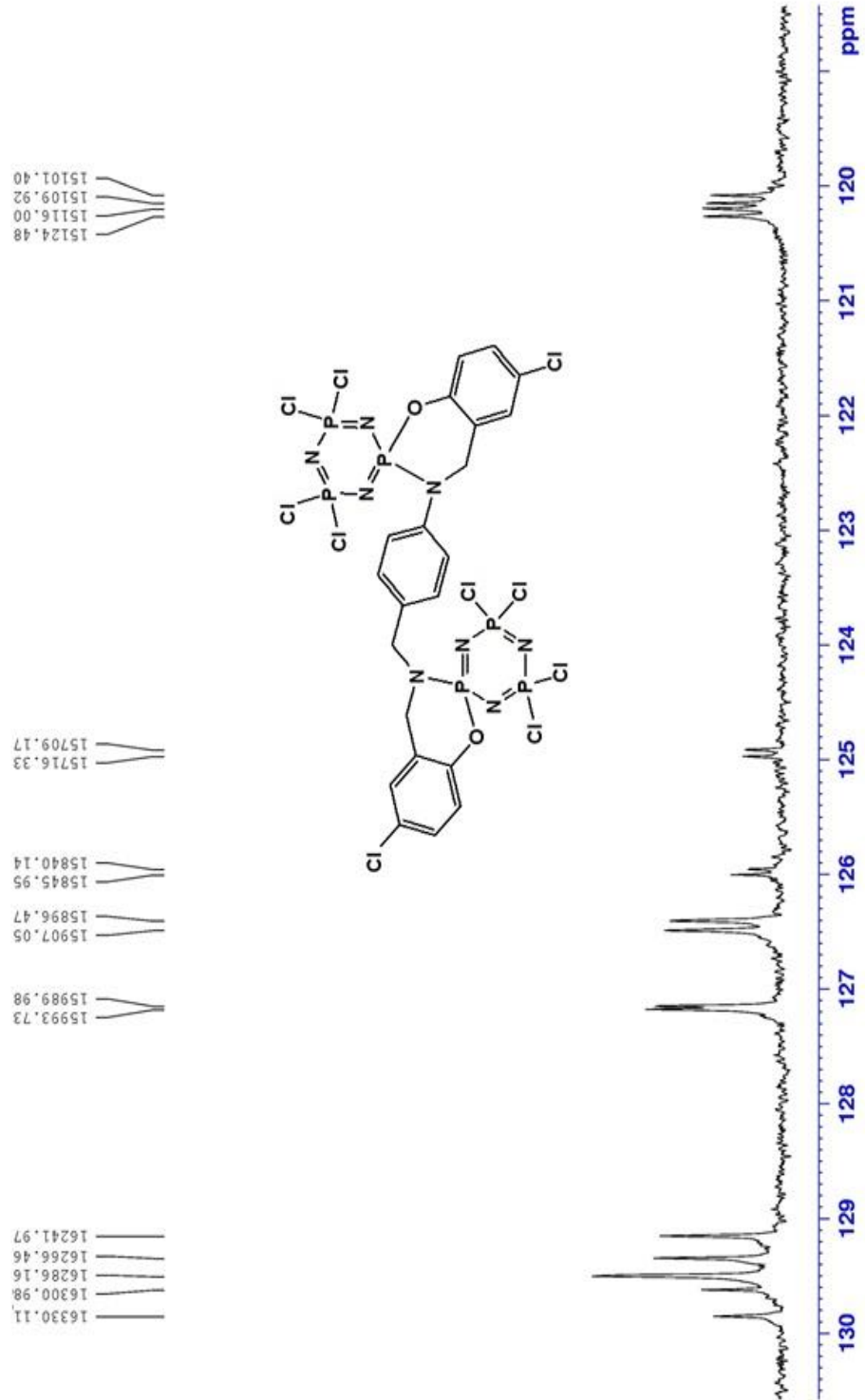
Ek -60 B8 Bileşiminin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu



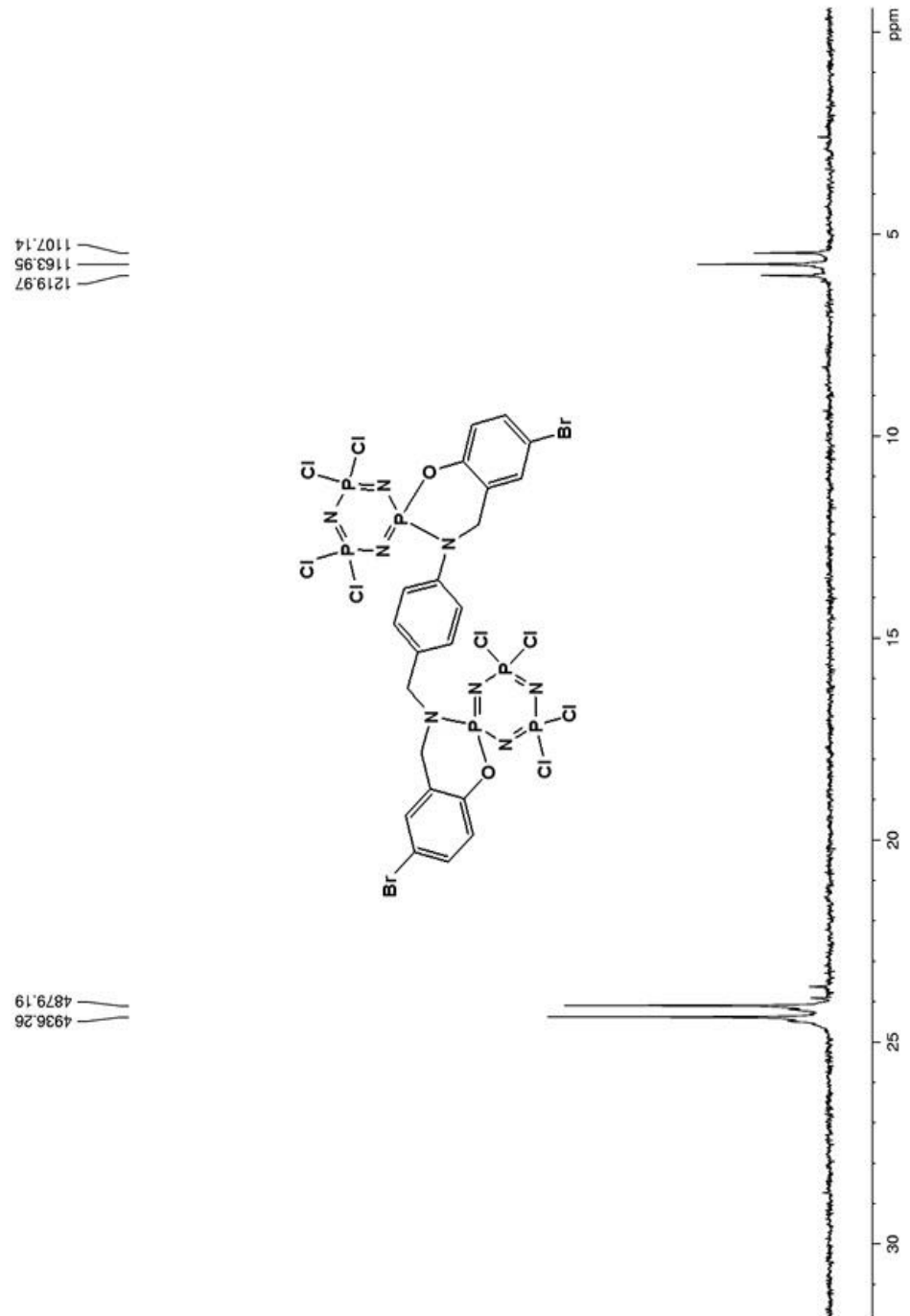
Ek -61 B8 Bileşiminin ^{13}C -NMR Spektrumu



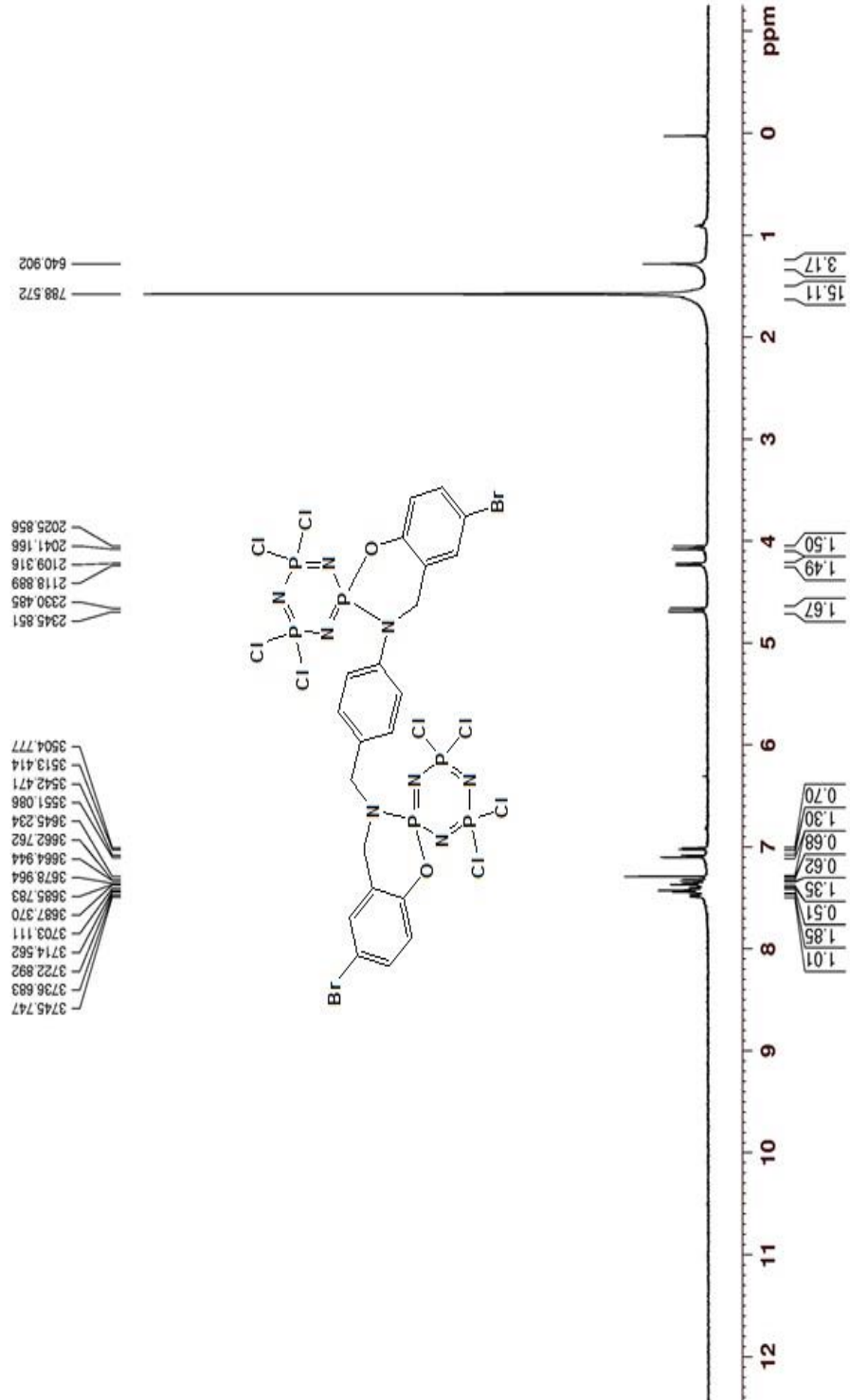
Ek -62 B8 Bileşiminin Açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek -63 B9 Bileşiğinin ^{31}P -NMR Spektrumu



Ek -64 B9 Bileşğinin ¹H-NMR Spektrumu



Ek -65 B9 Bileşiminin Açılmış ^1H -NMR Spektrumu

