

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

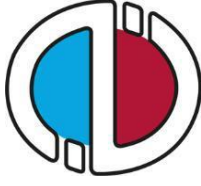
**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**FOSFONİTRİLİK TRİMER İLE
DİFONKSİYONEL/POLİFONKSİYONEL
NÜKLEOFİLLERİN TEPKİMLERİ,
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLER İLE ANALİZİ**

**Necibe KILIÇER
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Sedat TÜRE**

**BİLECİK, 2018
Ref. No:10188859**



ANADOLU ÜNİVERSİTESİ



**BİLECİK ŞEYH EDEBALI
ÜNİVERSİTESİ**

**Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

**FOSFONİTRİLİK TRİMER İLE
DİFONKSİYONEL/POLİFONKSİYONEL
NÜKLEOFİLLERİN TEPKİMELERİ,
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLER İLE ANALİZİ**

**Necibe KILIÇER
Yüksek Lisans Tezi**

**Tez Danışmanı
Dr. Öğr. Üyesi Sedat TÜRE**

BİLECİK, 2018



ANADOLU UNIVERSITY



**BILECIK SEYH EDEBALI
UNIVERSITY**

**Graduate School of Sciences
Department of Chemistry**

**REACTIONS OF PHOSPHONITRILIC TRIMER WITH
DIFUNCTIONAL/POLIFUNCTIONAL NUKLEOPHILIC
REAGENTS, SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF THE
DERIVED PRODUCTS**

**Necibe KILIÇER
Master's Thesis**

**Thesis Advisor
Assist. Prof. Dr. Sedat TÜRE**

BILECIK, 2018



BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun 06/04/2018 tarih ve 1828 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/04/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Necibe KILIÇER'in "*Fosfontrilik Trimer ile Difonksiyonel/Polifonksiyonel Nükleofillerin Tepkimeleri, Elde Edilen Ürünlerin Spektroskopik Yöntemler ile Analizi*" başlıklı tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak oy birliği/ oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Sedat TÜRE

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Halil BERBER

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA

ONAY

Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunun tarih ve sayılı kararı.

İMZA/ MÜHÜR

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bana yol gösteren, bilgilerini paylaşan, her türlü destek, yardım ve ilgisini esirgemeyen, değerli hocam Dr. Öğrt. Üyesi Sedat TÜRE'ye çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşım Derya ÇIRAK'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmamla ilgili süreçte desteğini gördüğüm Dr. Öğrt. Üyesi Halil BERBER'e ve bu zorlu süreçte anlayışla hep yanımda olup desteğini esirgemeyen eşim Emrullah KILIÇER'e teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmada, siklotrifosfazenlerin difonksiyonel nükleofilik reaktiflerle olan substitüsyon reaksiyonlarında; nükleofilin yapısı, sıcaklık, baz ve çözücü sisteminin reaktiviteye etkisi araştırıldı. Özellikle, sıcaklık ve kullanılan çözücünün S_N^1 ve S_N^2 mekanizmaları üzerinden ürün çeşitliliği ve miktarı üzerinde oldukça etkili oldukları gözlemlendi. Araştırmalarımızda adı geçen etkenlerin ürün miktarı az yada hiç oluşmayan ansa ve moleküller arası kondenzasyon türevleri ve nispi verimliliği üzerinde de etkili oldukları görüldü.

Sikloklorotrifosfazenin **(1)**, alifatik diaminler $NH_2-(CH_2)_n-NH_2$ ($n = 3$ **(2)** ve 6 **(3)**) ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından: mono-spiro, $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_3NH]$ **(4)**; mono-ansa izomerleri, $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_3NH]$ **(5)** ve $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_6NH]$ **(6)**; dispiro, $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_3NH]_2$ **(7)**; spiro-ansa izomerleri, $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_3NH]_2$ **(8)** ve $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_6NH]_2$ **(9)**; tris-spiro, $N_3P_3[HN(CH_2)_3NH]_3$ **(10)**; tekli, ikili ve üçlü köprülü bino bileşikleri; $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_3NH]N_3P_3Cl_5$ **(11)**, $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ **(12)**, $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ **(13)**, ve $N_3P_3Cl_3[HN(CH_2)_6NH]_3N_3P_3Cl_3$ **(14)** bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları; element analizi, MS, TLC-MS, 1H -NMR ve ^{31}P -NMR spektroskopik verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Hekzaklorosiklotrifosfazen, doğrusal alifatik aminler, mono-spiro bileşiği, ansa isomeri, dispiro bileşiği, spiro-ansa izomeri, intermoleküler kondenzasyon ürünleri

ABSTRACT

In this work, we carried out a substantial investigation of the effect of temperature, base and the solvent system on the reactivity of the reactions of cyclotriphosphazene with difunctional nucleophilic reagents. We found that temperature, use of the solvent and the base effect the product types and the relative yields of the products, particularly on ansa compound, single-, double- and tri-bino-type precursors.

The reactivity of $N_3P_3Cl_6$ (**1**) with difunctional nucleophilic reagents, in an extension of the research on the nucleophilic substitution reactions of cyclotriphosphazene with linear aliphatic diamines, $NH_2-(CH_2)_n-NH_2$ ($n=3$ and 6) are surveyed. We subjected the reactions of the hexachloride, to a systematic reinvestigation with aliphatic propane-1,3- (**2**) and hexane-1,6-diamines (**3**) and we obtained almost all structural types: spiro, ansa and bridged derivatives: mono-spiro, $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_3NH]$ (**4**); its mono-ansa isomer, $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_3NH]$ (**5**); mono-ansa, $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_6NH]_2$ (**6**) türevi; dispiro, $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_3NH]_2$ (**7**); their spiro-ansa isomers, $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_3NH]_2$ (**8**), $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_6NH]_2$ (**9**); tris-spiro, $N_3P_3[HN(CH_2)_3NH]_3$ (**10**); and intermolecular condensation derivatives; single-, double-, and triple-bridged respectively, $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_3NH]N_3P_3Cl_5$ (**11**), $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (**12**); $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ (**13**); and $N_3P_3Cl_3[HN(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_3$ (**14**) compounds. The structures of the derived compounds were illuminated by elemental analysis, MS, TLC-MS, ^{31}P and 1H NMR spectral data.

Key Words: Hexachlorocyclotriphosphazene, linear aliphatic amines, monospiro compound, ansa isomer, dispiro compound, spiro-ansa isomer, intermolecular condensation derivatives.

İÇİNDEKİLER

JURİ ONAY SAYFASI

TEŞEKKÜR

ÖZET..... I

ABSTRACT II

İÇİNDEKİLER III

ŞEKİLLER DİZİNİ V

ÇİZELGELER DİZİNİ VIII

SİMGELER VE KISALTMALAR IX

1. GİRİŞ 1

1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi.....2

1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması.....4

1.3. Fosfazenlerin Adlandırılması.....5

1.4. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları8

1.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) in Geometrik Yapısı ve Fiziksel Özellikleri.....12

1.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası14

1.7. Siklofosfazenlerin Kiral Konfigürasyonları.....15

1.8. Fosfazenlerin Sentezi16

1.9. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....19

1.10. Fosfazenlerin Substitüsyon Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler.....29

1.11. Fosfazenlerin Uygulama Alanları43

2. DENEYSEL BÖLÜM.....46

2.1. Materyal ve Yöntem46

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1) 'in 1,3-propan ve 1,6-heksan-diaminlerle Reaksiyonları.....	50
2.2.1. NaH'ün aşırısında asetonitril çözeltisi ve oda sıcaklığında siklotrifosfazen ve alifatik miaminin (N=3 Ve 6) (1:1) mol oranında reaksiyonu	51
2.2.2. Asetonitril ve THF çözeltilerinde 0 °C'de, baz kullanılmadan siklotrifosfazen ve alifatik diaminlerin (n=3 ve 6) (1:1) mol loranında reaksiyonu,	52
2.2.3. NaH'ün aşırısında asetonitril ve THF çözeltilerinde oda sıcaklığında siklotrifosfazen ve alifatik diaminin (n=3 ve 6) (1:2) mol oranında reaksiyonu:	53
2.2.4. NaH'ün aşırısında asetonitril ve THF çözeltilerinde oda sıcaklığında siklotrifosfazen ve alifatik diaminin (n= 3, 6) (1:3) mol oranında reaksiyonu:	54
2.2.5. Asetonitril ve THF çözeltilerinde 0 °C'de, baz kullanılmadan siklotrifosfazen ve alifatik diaminlerin (n= 3, 6) (1:3) mol oranında reaksiyonu:	55
2.3. Siklofosfazenin Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyon Mekanizmaları	57
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	65
3.1. Genel	65
3.2. Açık Zincir, Geminal Ve Nongeminal Ürünler	68
3.3. Diaminlerin Zincir Uzunluğunun Reaksiyon Ürünlerine Etkisi:	68
3.4. Sıcaklık ve Çözücü Sisteminin Oluşan Ürünlere Etkisi:	71
3.5. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi ve Kütle Spektrumu Sonuçları	72
3.6. Spektroskopik Yöntemler	72
3.6.1. ³¹ P NMR spektroskopisi	72
3.6.2. ³¹ P NMR Spektrumlarının yorumları.....	74
3.6.3. ¹ H NMR spektroskopik data ve özellikleri	83
3.6.4. ¹ H NMR spektrumları ve yorumları	84
3.6.5. Kütle Spektrumları.....	89
4. SONUÇ.....	95
KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ.....	112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Fosfazenlerin sınıflandırılması.	4
Şekil 1.2. Geminal ve non-geminal yapısındaki bileşiklerin adlandırılması.	7
Şekil 1.3. Spiro ve ansa bileşiklerin adlandırılması.	7
Şekil 1.4. Farklı sübstitüent bağlı bileşiklerin adlandırılması.	8
Şekil 1.5. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları.	8
Şekil 1.6. Trimerin rezonans formülü.	9
Şekil 1.7. Fosfazen halkasında π bağlanması: a) P dxz b) P dyz ile N pz orbitallerinin örtüşmesi c) sübstitüent p orbitali ile dz^2 orbitalinin örtüşmesi.	10
Şekil 1.8. a) üç merkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi b) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde üç merkezli P-N-P adaları c) Fosfor-azot d_{xy-py} bindirmesi.	11
Şekil 1.9. Zwitterionik trimerin yapısı.	11
Şekil 1.10. a) Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi b) Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar c) Dewar tarafından önerilen üç merkezli ada modeli.	12
Şekil 1.11. Trimerin tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.	13
Şekil 1.12. Hekzaklorosiklofosfazatrienin (Trimer) stereokimyası.	15
Şekil 1.13. a) Hekzaklorosiklotrifosfazenin geminal trisübstitüe bileşikler b) Hekzaklorosiklotrifosfazenin non-geminal trans-di ve tetrasübstitüe türevleri.	16
Şekil 1.14. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.	17
Şekil 1.15. Halkalı fosfazenlerin sentezi.	18
Şekil 1.16. Heterosiklofosfazen bileşiklerin sentezi.	19
Şekil 1.17. Tamamen sübstitüe ilk siklotetrafosfazen bileşiği.	19
Şekil 1.18. Monofonksiyonlu nükleofil reaksiyonlarında oluşabilecek trimer türevleri.	20
Şekil 1.19. Difonksiyonlu nükleofillerle oluşabilecek fosfazen türevleri.	20
Şekil 1.20. Trifonksiyonlu nükleofilden elde edilen fosfazen türevi.	21
Şekil 1.21. Spermin fosfazen türevi.	21
Şekil 1.22. Pentaeritritol ile trimerik fosfazenin reaksiyonundan elde edilen fosfazen.	22
Şekil 1.23. Trimer ile primer aminlerin reaksiyonları.	22
Şekil 1.24. Aminlerin halojenlerle yer değiştirme reaksiyonunda a) geminal bağlanma b) non-geminal cis c) non-geminal trans.	23
Şekil 1.25. Diaminosiklofosfazen türevleri.	24
Şekil 1.26. Hekzaklorosiklofosfazenin hidroliz mekanizması.	25
Şekil 1.27. Fosfazen türevlerinin piridin/su ortamındaki hidrolizi.	25
Şekil 1.28. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı.	26
Şekil 1.29. Trimerin friedel-crafts sübstitüsyonu.	27
Şekil 1.30. Gem-tetrafenildikloro ve hekzafeilsiklotrifosfazatrien bileşikler.	27
Şekil 1.31. Friedel-Crafts reaksiyonlarından elde edilen bileşikler.	27
Şekil 1.32. Aminofosfazen türevine fenil bağlanma yolu.	28
Şekil 1.33. Monoaminopentaklorür türevi.	30
Şekil 1.34. Trimerin anilin ve dimetilamin ile reaksiyonundan oluşan geminal ürün.	31
Şekil 1.35. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile dimetilamin reaksiyonu sonucu oluşan 31	
Şekil 1.36. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonunda oluşan bileşikler.	32
Şekil 1.37. Trimerin diaminlerle reaksiyonundan oluşan bileşikler.	32
Şekil 1.38. Aminhidroklorürün cis-trans izomerizasyonu.	34
Şekil 1.39. Trimer ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması.	35

Şekil 1.40. Trimer ile aminlerin S_N^2 tipi mekanizması.....	35
Şekil 1.41. Geminal izomer oluşum mekanizması.	36
Şekil 1.42. Shaw tarafından önerilen, fosfazenin ter-bütülamın ile geminal süstitüsüyonu.....	37
Şekil 1.43. Trimerin alkoksi tepkimelerinde geminal ve non-geminal izomerlerin oluşumu.....	40
Şekil 1.44. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de non-geminal süstitüsyonla cis- ve trans izomerlerin oluşumu.....	40
Şekil 1.45. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme tepkimeleri.	43
Şekil 2.1. İnce tabaka kromatografisi kısımları.....	49
Şekil 2.2. TLC plakaya uygulanan maddenin hareketli fazla yürütmesi.	49
Şekil 2.3. Oda sıcaklığında, (1:1) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.	52
Şekil 2.4. 0 °C’de baz kullanılmadan, (1:1) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.....	53
Şekil 2.5. Oda sıcaklığında, (1:2) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.	54
Şekil 2.6. Oda sıcaklığında, (1:3) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.	55
Şekil 2.7. 0 °C’de baz kullanılmadan, (1:3) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.....	56
Şekil 2.8. Tek basamakta gerçekleşen S_N^2 mekanizması.	58
Şekil 2.9. S_N^1 mekanizmasının birinci basamağı.....	58
Şekil 2.10. S_N^1 mekanizmasının ikinci basamağı.....	58
Şekil 2.11. Trimerin 1,3-propandiamin ile S_N^2 mekanizmasına göre gerçekleşen reaksiyonu.....	59
Şekil 2.12. Sikloklorotrifosfazen ile propan-1,3 diaminin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması.....	60
Şekil 2.13. Sikloklorotrifosfazen ile propan-1,3 diaminin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması.....	61
Şekil 2.14. Sikloklorotrifosfazenden sentezlenen 1,3-diamin fosfazen türevleri.	62
Şekil 2.15. Sikloklorotrifosfazenden sentezlenen 1,6-diamin fosfazen türevleri.	62
Şekil 2.16. Sikloklorotrifosfazenden 2,4-(1,3-diamin)-tetraklorosiklotrifosfazen’in sentezi.....	63
Şekil 2.17. Sikloklorotrifosfazenden 2,2,4,6-di(1,6-diamin)- hekzaklorosiklotrifosfazen sentezi.....	64
Şekil 3.1. Trimerin (a) Açık zincirli (b) spiro (c) ansa (d) köprülü diamin türevleri.....	68
Şekil 3.2. Kompleks yapıda ^{31}P kimyasal kayma değerinin değişimi.	74
Şekil 3.3. Mono-ansa bileşiğinin (5) $^{31}P\{^1H\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, $CDCl_3$ içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.	79
Şekil 3.4. 1,3-propan-diamin ile siklotrifosfazen reaksiyon karışımından alınan $^{31}P\{-^1H-\}$ NMR spektrumu. (mono-ansa (5) ve tekli bino (11) bileşikler).....	79
Şekil 3.5. mono-ansa bileşiğinin (6), $^{31}P\{-^1H-\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, $CDCl_3$ içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.	80
Şekil 3.6. n=6, Monoansa (6) –tekli bino (12) karışımına ait proton etkileşimi yapmış olan ^{31}P NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.7. Spiro-ansa bileşiğinin (8), ^{31}P -NMR proton decoupled spektrumu. Oda sıcaklığı, $CDCl_3$ içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.	81

Şekil 3.8. Spiro-ansa bileşiğinin (8), a) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}-\}$ NMR spektrumu b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.....	81
Şekil 3.9. Spiro-ansa bileşiğinin (9), a) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}-\}$ NMR spektrumu b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR	82
Şekil 3.10. Tek köprülü bino bileşiğinin (11), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.....	82
Şekil 3.11. İkili bino bileşiğinin (13), $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}-\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.	83
Şekil 3.12. Mono-spiro n=3, (4) nolu bileşik için ^1H NMR spektrumu. CDCl_3 içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.	87
Şekil 3.13. Spiro-ansa n=3, (8) nolu bileşik için ^1H NMR spektrumu. CDCl_3 içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.	87
Şekil 3.14. Spiro-ansa n=6 (9) nolu bileşik için ^1H NMR spektrumu. CDCl_3 içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.	88
Şekil 3.15. Tek köprülü bino n=3, (11) nolu bileşiğinin, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$ ^1H NMR spektrumu. CDCl_3 içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.	88
Şekil 3.16. (4) nolu bileşik için mono-spiro türevine ait TLC-CMS spektrumu.	89
Şekil 3.17. (5) nolu bileşik için mono-ansa türevine ait TLC-CMS spektrumu.	90
Şekil 3.18. n=6 için (6) nolu mono-ansa türevinin TLC-CMS spektrumu.	91
Şekil 3.19. n=6 için (6) nolu mono-ansa türevinin farklı cihazda TLC-CMS spektrumu.	92
Şekil 3.20. (8) nolu bileşik için spiro-ansa türevine ait TLC-CMS spektrumu.	92
Şekil 3.21. n = 6 için (9) nolu spiro-ansa türevinin TLC-CMS spektrumu.	93
Şekil 3.22. (11) nolu bileşik için tek köprülü bino türevine ait TLC-CMS spektrumu.	93
Şekil 3.23. n=6 için (14) nolu üç köprülü bino türevinin TLC-CMS spektrumu.	94
Şekil 4.1. Bileşiklerin NPN bağ açıları ile ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki.	96

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması.	6
Çizelge 1.2. Trimerik fosfazen türevlerinin deneysel bağ uzunlukları ve açıları.	14
Çizelge 1.3. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri.	14
Çizelge 1.4. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri(g/100 g).	14
Çizelge 1.5. İzopropilaminin fosfazen türevlerinin erime noktaları.	30
Çizelge 1.6. Çeşitli aminlerin trimer ile yaptıkları bağlanma şekilleri.	38
Çizelge 1.7. Bazı aminofosfazen türevlerinin izomer dağılımları.	39
Çizelge 2.1. Sentezlenen bileşiklerin adlandırılması.	63
Çizelge 2.2. Fosfazen türevlerinin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları (4-14).	64
Çizelge 3.1. Sikloklorotrifosfazen, $N_3P_3Cl_6$ (1) ile diamin ve diollerden türetilen ürünlerin karşılaştırılması.	70
Çizelge 3.2. Difonksiyonel siklofosfazen türevlerinin kalitatif verimi (diamin/diol). ...	71
Çizelge 3.3. Alifatik primer diaminlerin ($H_2N-(CH_2)_n-NH_2$, n= 3 ve 6) deneysel detayları.	71
Çizelge 3.4. Bazı fosfazen türevlerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{PNP}$ değerleri...	73
Çizelge 3.5. Bazı monospiro türevleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{PNP}$ değerleri.	73
Çizelge 3.6. Sentezlenen fosfazen türevlerinin ^{31}P NMR karakterizasyonu, (4-14) ^a	78
Çizelge 3.7. Bileşiklerin (4-14) ^a 1H -NMR karakterizasyonu.	86
Çizelge 3.8. Fosfazen türevlerinin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları.	89

SİMGELER VE KISALTMALAR

A) Genel ve Fiziksel Semboller

°A	Angstrom
MS	Kütle Spektrometresi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
TLC	Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
CSA	Kiral Çözücü Ajanı
CSR	Kiral Değişim Reaktifi
°C	Santigrad
(°)	Derece
mmol	Milimol
e.n.	Erime Noktası
Hz.	Hertz
M ⁺	Moleküler İyon
Ppm	Milyonda bir kısım

B) Kimyasal Kısaltmalar

NaH	Sodyum Hidrür
THF	Tetrahidrofuran
DCM	Diklorometan
Digme	Dietilenglikoldimetileter
s-TCE	Simetriktetrakloroetan
TCE	Trikloroetan
MeCN	Asetonitril
Bu ^t	t-Butil
Ph	Fenil
Ar	Aril
N-P-N	Azot-fosfor-azot bağları

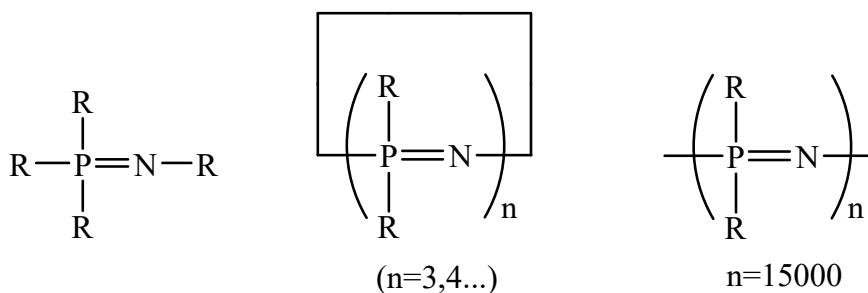
1. GİRİŞ

Fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonları fosfor kimyasını oluşturur. Fosfor bileşiklerinin azotlu nükleofillerle reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur.

Fosfor ve azot atomlarının oluşturduğu $(R)_3P=NR$ formundaki, inorganik makromoleküllerin en büyük sınıfını oluşturan bileşiklere fosfazen denir (Allcock, 1972). Fosfora bağlı R grubu, halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil veya aril gibi organik grupların geniş bir çeşidi olabilir. Bu özelliği ile hem anorganik hem organik kimyada önemli yer tutan fosfazenler, düz zincirli, halkalı veya polimerik yapıda bulunabilirler (Shaw, vd., 1962).

Üç fosfor atomuna üç yan grubun bağlanması ile lineer fosfazenler oluşur, halkalı ve polifosfazenler ise her fosfor atomuna iki yan grubun bağlanması ile oluşmaktadır. Fosfazen çeşitlerinde $[-N=PR_2-]$ -nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineer fosfazende tekrarlayan birim sayısı bir ile altı arasında iken halkalı yapılarda fosfazen sayısının 40 kadar oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994).

Üzerinde en fazla çalışma yapılan tekrarlayan birimin üç ve dört olduğu siklik trimer (I), siklik tetramer (II) ile yüksek polimerler (III) dir. Polifosfazenlerde tekrarlayan birim 15000'dir.



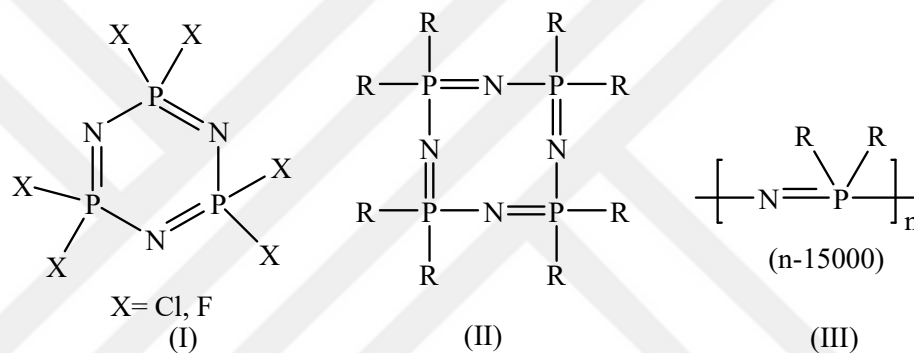
R: F, Cl, Br, RO-, ArO-, RNH-, R-, Ar-

Anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri değişmektedir.

Siklofosfazenlerin, inorganik halkalı sistemlerde önemli bir yere sahip olmasının üç önemli nedeni vardır. Birinci neden; fosfazenlerde fosfor atomuna bağlı bulunan klor atomlarının birçok gruba nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu vermesi sonucu

bağlanan inorganik, organik ya da organometalik gruba göre farklı özellikler gösteren, çok sayıda fosfazen türevini oluşturmaktadır (Allen, 1991; Allcock, 1972). Büyük molekül ağırlıklı polifosfazenlerin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaları ikinci neden olarak söylenebilir. Son olarak fosfazen bileşiklerinin geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturabilmeleri de bu bileşiklerin önemini arttırmaktadır (Chandrasekhar, 2001; 1993).

Ticari olarak en çok bilinen halkalı fosfazenler olan trimer $[(\text{NPCl}_2)_3]$ ve tetramer $[(\text{NPCl}_2)_4]$ organik çözücülerde çözünebilir ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazenler ise atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı elastomerik ve termoplastik yapılardır (Allcock, 1972).



Siklofosfazenlerde $(\text{NPXY})_n$ fosfor atomları dört koordinasyonlu ve beş değerlikli olmalarından dolayı kiral özelliğe sahip olabilen bileşiklerdir. Fosfazenlerin optik özellik gösterebileceği ilk olarak Shaw tarafından 1962’de yayınlanan bir çalışma ile ortaya atılmış, kiral özellik gösterebilmeleri, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır (Shaw, 1962; Davies, vd., 2000; Bilge, vd., 2004).

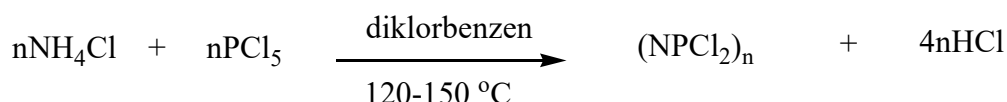
1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Fosfazen kimyasının tarihi gelişimi üç dönemde incelenebilir. 1800 ile 1940 yılları, halo fosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonlarının geliştirildiği ilk dönemdir. Halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları üzerine 1950-1970 yılları arasında yapılan çalışmalar ikinci dönem olarak kabul edilebilir. Bu çalışmalar çoğunlukla $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nukleofilik yer değiştirme reaksiyonları üzerinde yoğunlaşmıştır. 1970 den günümüze kadar ise, NMR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonuyla fosfazenlerin yapısının incelenmesi, fosfazenlerin polimerizasyon

reaksiyonları ve fosfazen bileşiklerinin organometalik kimyasının incelenmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır (Allcock, vd., 1987).

Fosfazenlerin ilki olan klorofosfazenler $(\text{NPCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile tepkimesi sonucu 1834’de Liebig ve Wöhler tarafından elde edilmiştir. Yapısını tam olarak belirleyemedikleri az miktarda sentezlenen bu ürün fosfazen kimyası çalışmalarının başlangıcı olarak kabul edilebilir. Gladstone ve Holmes (1864), buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak, bu bileşiğin formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu ortaya koymuşlardır.

Basit formülü NPCl_2 olan bu bileşik için 19. yüzyılın sonlarına doğru H. N. Stokes tarafından ilk halkalı yapı $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6)$ önerilmiştir. Siklofosfazen homologlarının $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3-7$) yapılarının aydınlatılmasıyla bilimdeki yerini “Fosfazen Kimyası” olarak almıştır (Stokes, 1895). Stokes, halkalı fosfazenlerin hidroliz ve süstitüsyon tepkimeleri üzerine de çalışmış ve ısıtıldıkları zaman elastomerik yapıda polimerlere dönüştüklerini belirtmiştir. Meyer, Lotmar ve Pankowe’nun X- ışınlarıyla yaptıkları çalışmalarla fosfazenlerin yapısı aydınlatılmıştır (Meyer, 1936). Amonyumklorür ile fosforpentaklorürün, diklorometan gibi yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücüde reaksiyonu yöntemi günümüzde fosfazen bileşiklerinin ticari üretiminde kullanılmaktadır.



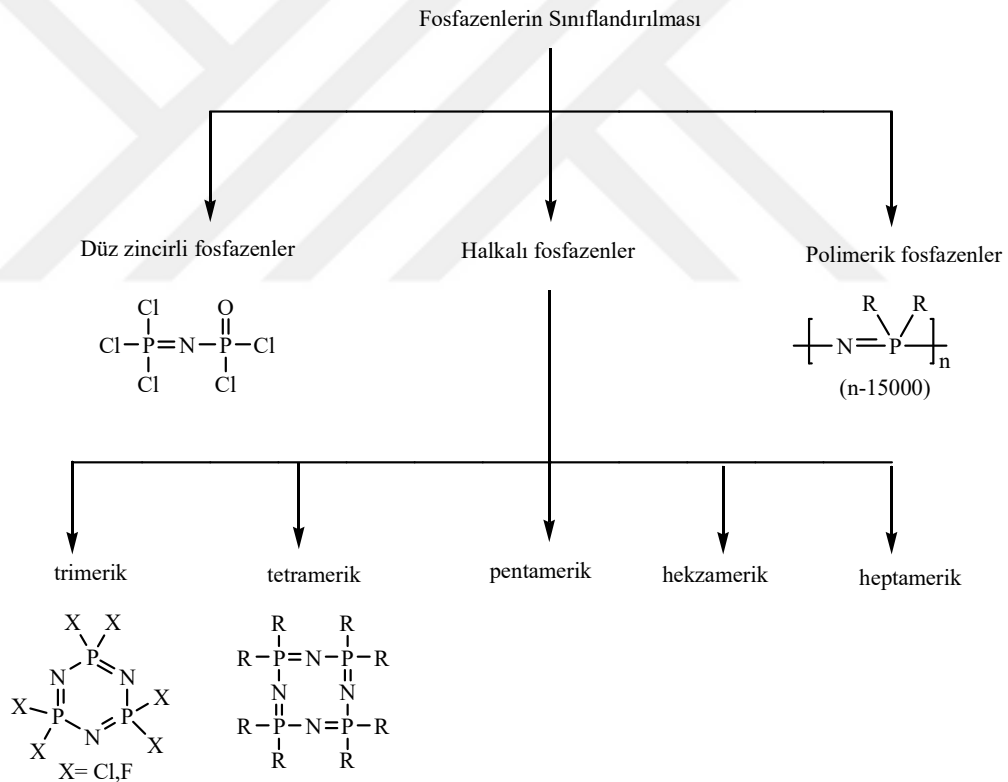
Bu reaksiyon sonucunda halkalı $(\text{NPCl}_2)_3$ (%40), $(\text{NPCl}_2)_4$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_5$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_6$ (%15), $(\text{NPCl}_2)_3$ (%5), ve lineer fosfazenlerin karışımı elde edilir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerde çözünmediği için halkalı yapılardan kolayca ayrılabilirler.

1943 yılında Brockway ve Bright, heksaklorsiklotrifosfazatrienin elektron-difraksiyonunu çalışmışlardır (Allcock, 1972). Fosfazenlerin infrared ve raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar 1960’lı yıllarda başlamıştır. Fosfazenlerle ilgili çalışmalar 1960’lı yıllara kadar çok hızlanmamıştır. 1965 yılında Allcock ve Kugel tarafından düz zincirli yapıdaki poli(diklorofosfazen) bileşiğinin sentezlenmesi ile fosfazen kimyası üzerine çalışmalarda çok hızlı bir gelişme görülmüştür (Allcock ve Kugel, 1965). Siklofosfazenlerin $-\text{P}=\text{N}$ zincirlerinden dolayı organik çözücülerde

çözünebilmesi ve halkalı yapıdaki fosfazen bileşiklerinin kiral özellik gösterebilmesi, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır (Davies, vd., 2000; Bilge, vd., 2004).

1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Üç değerli, üç koordinasyonlu fosfor ve azot atomlarının peş peşe dizilmesinden meydana gelmiş fosfor-azot bileşikleri, *fosfazan* (X_2P-NR_2) olarak adlandırılır. Beş değerli üç koordinasyonlu fosfor ve üç değerli, bir koordinasyonlu azot atomlarının peş peşe dizilmesinden meydana gelen fosfor-azot bileşikleri *fosfazin* ($X_2P\equiv N$) olarak (Shaw, vd., 1962), beş değerli dört koordinasyonlu fosfor ve üç değerli, iki koordinasyonlu azot atomlarının peş peşe dizilmesinden meydana gelen fosfor-azot bileşikleri ise *fosfazen* ($X_3P=NR$) olarak adlandırılır (Krishnamurthy, 1994). Fosfazenler düz zincirli, halkalı ve polimerik yapıda olabilirler (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Fosfazenlerin sınıflandırılması.

Fosforpentaklorür ile amonyum sülfatın reaksiyonundan sentezlenen P-triklor-N-diklorfosforilmonofosfazen lineer fosfazenlerin en bilinen örneğidir (Emsley, vd., 1971). Lineer fosfazenlerin sentezi, izolasyonu ve çalışması zor olduğundan ve açık

ortamda çabuk bozunduğundan dolayı bu bileşiklerle ilgili fazla çalışmaya rastlanmamaktadır (Aslan, vd., 2003; Öztürk, vd., 2003).

Fosforpentaklorür ile amonyum tuzlarının, klorbenzen veya yüksek kaynama noktalı s-TCE gibi çözücülerdeki reaksiyonu sonucu halkalı fosfazenler sentezlenmiştir (Walker, 1972). Halkalı fosfazenlerin en bilinen türevleri, heksaklorosiklotrifosfazatrien (NPCl_2)₃ (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (NPCl_2)₄ (tetramer)' dir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda -P=N birimi içeren halkalı fosfazen bileşiklerine daha az rastlanmaktadır. Siklofosfazen halkasına halojenler, amino-, hidrazino- grupları ve diğer süstitüe bileşikler bağlanabilir. Fosfor atomunda klor ve brom atomlarını veya amin grubu ile klor atomunu birarada bulunduran siklofosfazen türevleri de bulunmaktadır (Jaeger ve Gleria, 1998). Halkaya bağlı yan gruplar değişikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, nonlinear optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanabilmektedir. Bundan dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadırlar.

Siklofosfazenler, halkadaki azot atomlarının üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftleri (endo) veya siklofosfazen halkası üzerine bağlanmış süstitüentlerin donör atomları ile tepkime verebilirler.

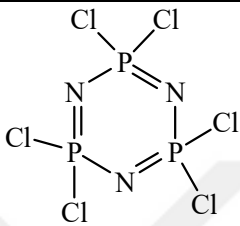
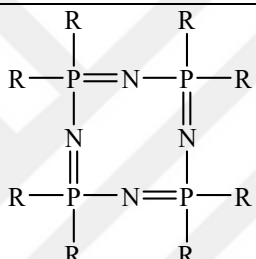
Halkalı fosfazenlerin termal polimerizasyonu ile polimerik fosfazenler elde edilmiştir. Düz zincirli fosfazen polimerleri, birbirini takip eden fosfor ve azot atomlarından oluşan inorganik iskelet yapısındadır. Yapıdaki her fosfor atomunda iki süstitüent (R) bulunur. Süstitüent olarak, primer veya sekonder alifatik aminler, aromatik aminler, alifatik veya aromatik alkoller, alkil veya aril grupları veya organometalik bileşikler kullanılmıştır (Allcock, vd., 1972). Siklolineer ve siklomatriks polimerler, siklofosfazen halkaları veya zincirlerinin halka dışı gruplara bağlanması ile elde edilmiştir (Jaeger ve Gleria, 1998).

1.3. Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfazenler adlandırılırken öncelikle fosfazen halkasına bağlı olan süstitüentlerin yerleri, sayısı ve cinsi belirtilir. Daha sonra numaralandırmaya fosfordan daha elektronegatif atom olan azottan başlanır. -N=P grubu sayısına bağlı olarak di, tri, tetra vb. ön ekleri konulup, fosfazen terimi eklenir. Çift bağların sayısı ve

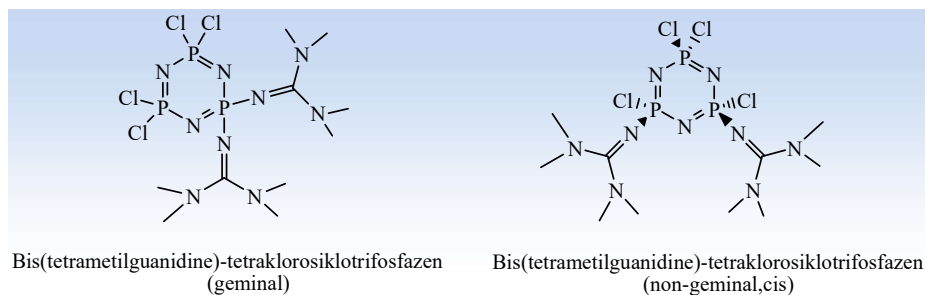
yerleri latince olarak belirtildikten sonra, -en eki ilave edilir. Fosfazen bileşiği halkalı yapıda ise sübstitüentlerin adından sonra ‘siklo’ ön eki getirilir (Çizelge 1.1).

Çizelge 1.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması.

$O=PCl_2-N=PCl_3$	1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorotrifosfaza-1,2-dien
$HN=PCl_2-N=PCl_2-N=PCl_3$	2,2,4,4,6,6,6-heptaklorotrifosfaza-1,3,5,-trien
	2,2,4,4,6,6,-hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien (Trimer)
	2,2,4,4,6,6,8,8,-Oktaklorosiklotetrafosfaza-1,3,5,7-tetraen (Tetramer)

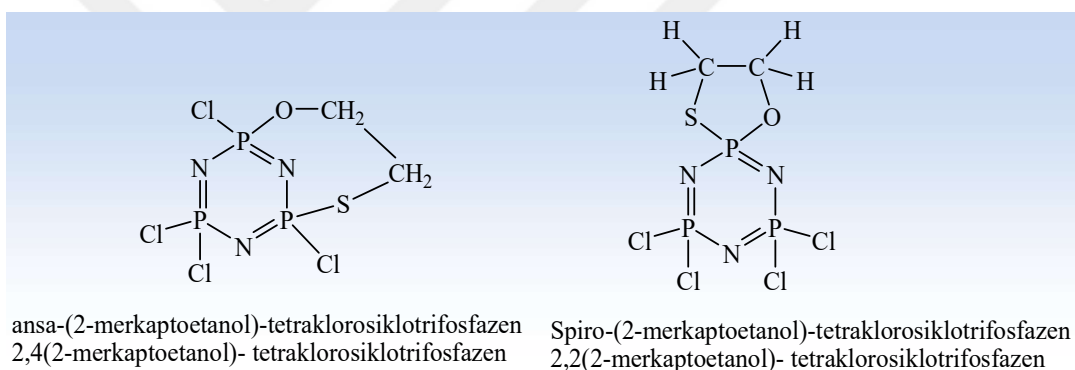
Fosfazen bileşiklerinin bu sisteme göre adlandırılması uzun olduğu için sistematik olmayan daha kısa bir adlandırma sistemi kullanılır. Bu sisteme göre; çift bağlar konjüge durumda olduğundan, azotlar da sübstitüent taşımadığı için, sübstitüentlerin yerleri ve çift bağ sayısı belirtilmez. Fosfor atomuna bağlı sübstitüentler belirtilirken, Eğer aynı tür sübstitüent aynı fosfor atomuna bağlanmış ise geminal, farklı fosfor atomlarına bağlanmış ise nongeminal bileşik olarak adlandırılır. Non-geminal bir bileşikte *cis* ve *trans* izomerlik durumu da olacağı için izomer türleri ismin başına italik olarak yazılır (Allcock, 1972).

Geminal ve non-geminal bileşiklerin bu sisteme göre adlandırılması (Şekil 1.2) deki gibidir.



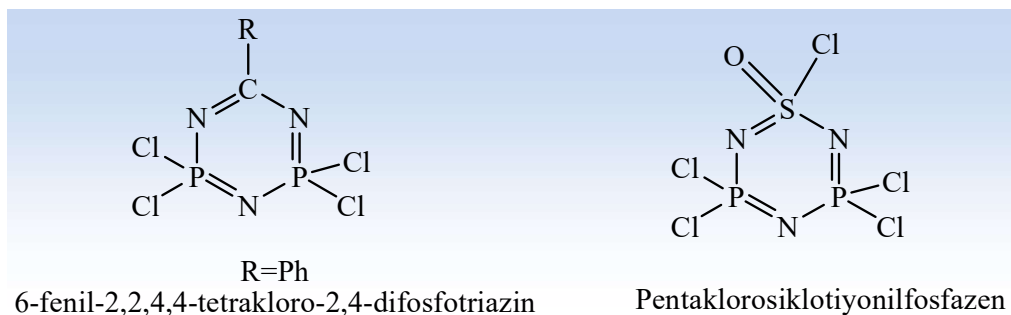
Şekil 1.2. Geminal ve non-geminal yapısındaki bileşiklerin adlandırılması.

Birden fazla fonksiyonel grup (diamin, diol, ditiyol veya farklı fonksiyonel özelliğe sahip olan iki-üç dişli nükleofiller) taşıyan nükleofillerle $(\text{NPCl}_2)_{3,4}$ 'ün tepkimesinden iki veya daha fazla ürün oluşur. Aşağıdaki formüllerde görüldüğü gibi bifonksiyonel grubun iki ucunun aynı fosfora bağlanması ile spiro, farklı fosfora bağlanması ile ansa bileşiği oluşmaktadır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Spiro ve ansa bileşiklerin adlandırılması.

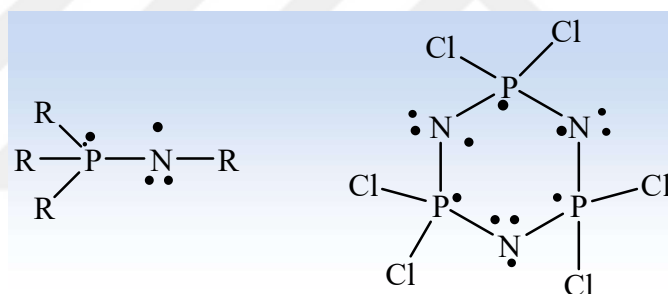
Fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çift bağın sayısı latince olarak belirtildikten sonra -en eki ilave edilir. Bu ifadede ($n\lambda^m$), n bileşikteki fosforun numarasını, λ^m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtirek te adlandırma yapılmaktadır. Fosfazen halkasında fosfor ve azot atomları yanında farklı atomların bulunduğu durumda bileşiklerin adlandırılması aşağıdaki gibi yapılır (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Farklı süstitüent bağı bileşiklerin adlandırılması.

1.4. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları

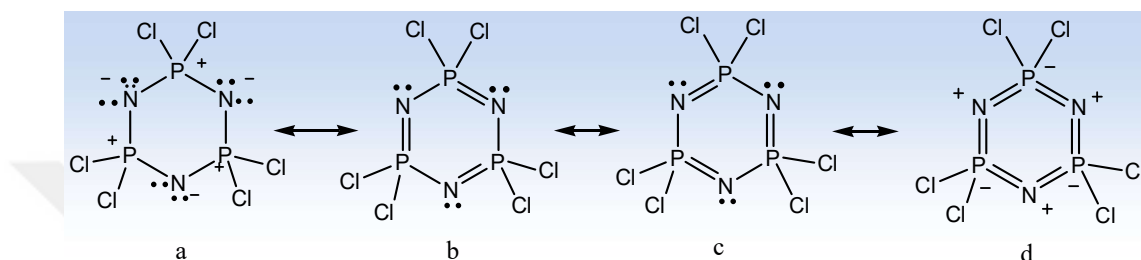
Fosfor-azot bağı bileşikler, dikoordinasyonlu azota bağı tetrakoordinasyonlu fosforun bulunduğu bir yapı olarak bilinir. Bu yapı monofosfazenler ve siklotrifosfazenlerde aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları.

Fosfazen bileşiğinde çift bağı, oluşurken, sp^2 hibritleşmesi yapan azot atomunun p_y orbitali ile fosfor atomunun $d\pi$ (dxz , dxy) orbitalleri üst üste çakışmaktadır. Azot ve fosfor atomları arasındaki elektronegativite farkından dolayı azot atomu etrafında elektron yoğunluğu oluşur. Dipolar karaktere sahip olan bu bağda, fosforun yükü $+0.73$, azotun yükü ise -1.02 olarak ölçülmüştür. Burada $p\pi$ elektronlarına ilave olarak azot atomunda bulunan ortaklanmamış elektronların da etkisiyle halkada delokalizasyona neden olmaktadır. Azot atomundaki bağı açısının büyük olması, fosfor-azot bağı uzunluğunun kısa ve birbirlerine eşit olması bu durumu kuvvetli bir şekilde desteklemektedir. Elde edilen bulgular, bileşikte çoklu bağı varlığını göstermektedir (Allen, 1994).

Halkalı fosfazenler, elektron delokalizasyonundan dolayı doğrusal fosfazenlere göre daha kararlı yapıya sahiptirler (Dewar, vd., 1960; Allen, 1991). Bu moleküllerde σ bağı azot atomu tarafından güçlü polarizlendiği için polarlığı yüksektir. Halka içi bütün etkileşimler dikkate alındığında dört rezonans yapı ortaya çıkar (Şekil 1.6) (Steiner, vd., 2002). Elektronegativite farkından dolayı π - bağları azot atomuna doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π - elektron yoğunluğu düşmüştür. Azot atomunun sp^2 , fosfor atomunun ise sp^3 hibritleşmesi yaptığı görülmektedir (Allcock, 1972).



Şekil 1.6. Trimerin rezonans formülü.

Halkalı ve polifosfazen yapısında bulunan fosfor atomları üzerindeki bağ açıları yaklaşık 120° 'dir. Azottaki açı değişimi de 120° ile $148,6^\circ$ arasındadır. Halkalı fosfazenlerin bazıları düzlemsel iken bazıları bükülmüş yapıdadır. Bu durum molekülün kararlılığında çok az etki gösterir. Elektron verici ligandlar fosfor atomuna saldırdığı zaman, siklofosfazen iskeletindeki azot atomları, temel koordinasyon konumu görevi yapar.

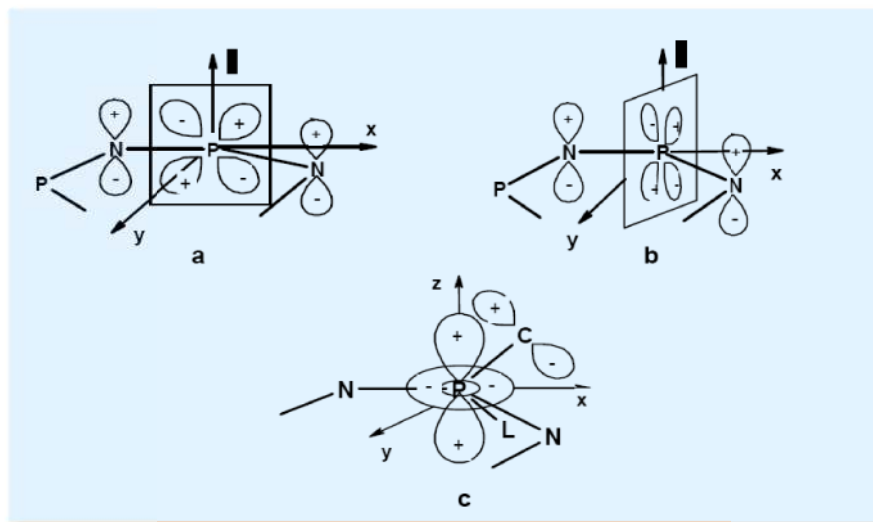
Benzen halkasındaki π -elektron sistemleri ile ilişkili olan spektral etkiler siklo ve polifosfazenlerde gözlenmez. Bu nedenle mono-, siklo-, ve polifosfazenlerdeki fosfor azot bağı, kovalent σ -bağından farklılık gösterir ve organik aromatik bileşiklerdeki σ - π bağı ilişkisine benzerlik göstermez.

Fosfazenlerin geometrik ve elektronik yapısı üzerine çok sayıda teoriler ortaya atılmıştır. Siklofosfazenlerin bağlanma şekillerine ilişkin, bilim adamlarının büyük kısmının anlaştığı ortak nokta; fosfazendeki fosfor atomlarının sp^3 hibritleşmesi yaptığı ve bu orbitallerin sahip olduğu dört hibrit elektronunu da σ -bağı yapmakta kullandığı yönündedir. Fosfor atomunun kalan bir elektronu 3d orbitalinde bulunur. Azot atomları sp^2 hibriti yapar ve bu hibrit orbitallerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomlarıyla σ -bağı yaparak kullanır. Azot atomu üzerinde kalan pz orbitalinde bulunan elektron fosforun 3d-orbitalinde bulunan elektron ile π - bağı yapmakta kullanır (Craig, vd.,

1961). Buradaki π bağlanması yüzeysel olarak benzendeki π bağlanmasına benzese de, P-N halkasındaki π bağlanması aromatik karbon bileşiklerinden farklıdır. Çünkü fosfazen halkasında azot atomunun ortaklanmamış elektronlarını da içerecek şekilde oluşan sp^2 hibrit orbitalleri ile fosforun dx^2-y^2 orbitallerinin örtüşmesi sonucu düzlemsel π bağı oluşmaktadır. (Craig ve Paddock, 1962). Oluşan fosfor-azot bağ uzunluğu beklenenden daha kısadır. Halka üzerindeki iskelet bağ uzunlukları asimetrik bir bağ düzenlenmesi olmadıkça birbirine eşittir (Lucken, 1969).

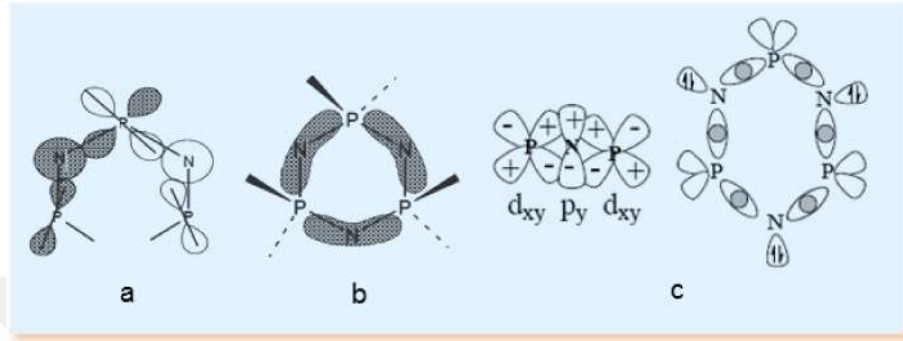
Lewis yapısına göre, fosfazen bileşiklerinin N atomunda sp^2 hibriti, P atomunda da sp^3 hibriti beklenir. Fosfazen düzleminin yaklaşık 120° lik açısı bu durumu doğrulamaktadır. Fosfor azot arasındaki bağlar fosforun 3d seviyesindeki değerlik elektronları ile oluşur. Burada d-p bindirmesi gerçekleşmektedir. Bu şekilde oluşan fosfazen halkası benzen halkası kadar dayanıklı olmasa da, kararlı bir yapıya sahiptir. Benzen ve fosfazen halkası karşılaştırıldığında; π -elektronlarının paylaşımı bakımından arada farklar vardır. Benzen halkasında elektron paylaşımı, birbirine yakın, komşu ve aynı atomlar arasında oluşur ve atomlar arasında eşit bir şekilde gerçekleşmektedir. Fosfazen halkasında, P-N bağının iyonik karakteri daha fazladır ve bu durum elektron paylaşımında farklılaşma meydana getirir.

Fosfazen halkasındaki π bağlanmasındaki denge halkaya bağlanacak yan gruba göre de değişim göstermektedir. Bu teoriye göre siklofosfazenlerdeki π bağlanmasında orbitallerin örtüşmesi Şekil 1.7'de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Fosfazen halkasında π bağlanması: a) P dx_z b) P dy_z ile N p_z orbitallerinin örtüşmesi c) substitüentin p orbitali ile dz^2 orbitalinin örtüşmesi.

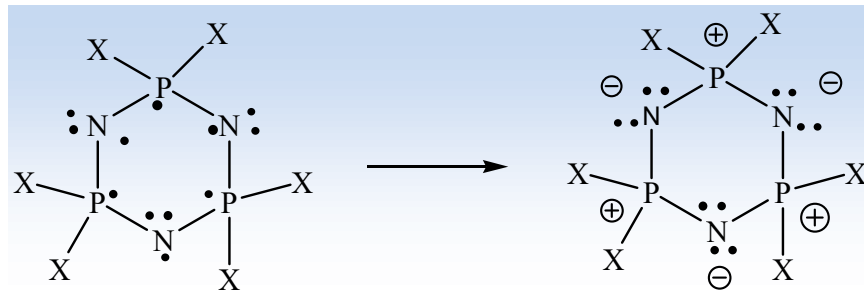
Fosforun dxz , dxy ve d_{yz} orbitalleri azotun P_y veya P_x orbitalleri ile π bağı oluşturmak için uygun simetriye sahiptir (Şekil 1.8) (Allcock, 1972). Fosfor-azot çift bağının oluşması için, atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek şekilde gruplara ayrılmaktadır.



Şekil 1.8. a) üç merkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi b) N₃P₃R₆ türü bileşiklerde üç merkezli P-N-P adaları c) Fosfor-azot d_{xy} - p_y bindirmesi.

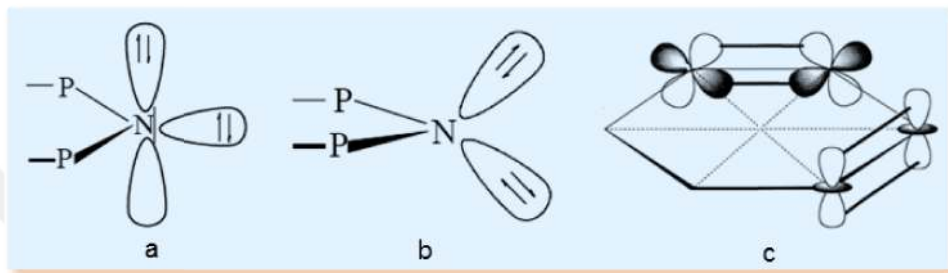
Dewar, fosforun dxz ve d_{yz} orbitallerinin lineer örtüşmesiyle ikisinin birden azotun p_z orbitalleriyle örtüşerek üç merkezli P-N-P sistemini oluşturduğu bu modele “ada modeli” denilmiştir (Şekil 1.10.c) (Dewar, 1960). Burada π bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olduğu için fosfor üzerindeki π elektron yoğunluğu düşmüştür. Deneysel ve teorik çalışmalar ile desteklenmiş olan bu modele göre, fosfor atomunun her birinde esneklik vardır ve karışık sübstitüent içeren siklofosfazenlerde bağ uzunlukları değişmektedir (Breza, 2000).

Siklofosfazenlerdeki bir diğer bağlanma teorisi ise Zwitteriyonik bağlanma modelidir. Siklotrifosfazenin Zwitteriyonik yapısı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşturulur (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Zwitteriyonik trimerin yapısı.

Zwitteriyonik model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının kısa olmasının nedenini kesin olarak açıklar ve atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile de uygunluk göstermektedir. Burada azota transfer olan elektronun, halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu pz orbitaline yerleştiği varsayılmakta, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç duyulmamaktadır (Şekil 1.10.a). Ortaklanmamış ve radyal ortaklanmamış orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmeye olan hibritleşme türünü destekler (Şekil 1.10.b). Bu tetrahedral düzenlenmeye, PNP bağının 109.5° 'ye daralması da eşlik eder.



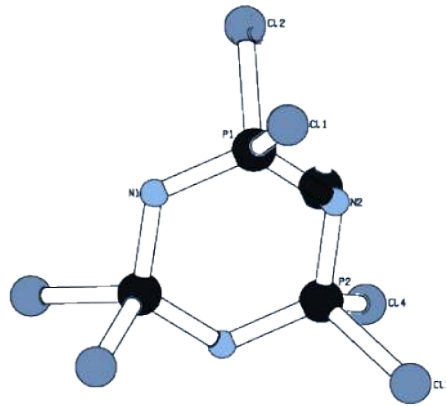
Şekil 1.10. a) Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi b) Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar c) Dewar tarafından önerilen üç merkezli ada modeli.

Fosfazen halkasında bağ yapan ve yapmayan orbitallerin π etkileşimleri konusunda Dewar tarafından önerilen üç merkezli ada modeli sistemi daha doğru olduğu kabul edilmektedir (Luana, 2001; Breza, 2000) (Şekil 1.10.c).

1.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) in Geometrik Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Trimerin geometrik yapısı, 120° açı ile düzleme yakın bir halkadır. Tetrahedral fosfor atomu, sp^3 hibriti yapısındadır. Azot atomu ise sp^2 hibritleşmesi yapmıştır. P-N bağ uzunlukları eşittir ve tek bağ karakterindedir ($1,58 \text{ \AA}$).

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir (Leibig, 1834). Erime noktası $114,6^\circ\text{C}$, kaynama noktası 256°C , 55°C de $0,1 \text{ mm Hg}$ basınç altında süblimleşme özelliğine sahip olup, yoğunluğu $1,98 \text{ g/cm}^3$ ve kristal yapısı rombiktir. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz. Siklofosfazenlerden trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelemeleri sonucu anlaşılmıştır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Trimerin tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.

Tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre fosfazen halkası, fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Bu yapıda azot ve fosfor atomları birbiri ile art arda bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu tespit edilmiştir. Trimerde fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot ise iki koordinatlı 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 (Breza, 2000). P-N ve P-X bağ uzunlukları ve X-P-X açısı, sübstitüentlerin elektronegatifliğine göre değişmektedir. Düzlemsel yapı, bağlardaki uzunluğa bağlı olarak değişebilmektedir. Elektronegatif sübstitüentlerde P-N bağı, diğer P-N bağlarından kısa olur. Amin gibi sübstitüe gruplarından gelen elektronları, fosfazen halkasında önemli elektronik değişikliklere neden olur. Halka dışı azot atomlarının elektronlarını fosfor atomlarına doğru vermesi aminosiklofosfazenlerde görülür. Bu durum fosfazen halkasının geometrik yapısını etkilemektedir. Eğer trimere daha fazla elektron veren bir sübstitüent bağlanıyorsa buradaki P-N bağı, daha az elektron veren sübstitüentin bağlandığındaki P-N bağından daha uzundur. Farklı sübstitüentlerle yapılan çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlara göre trimerik fosfazendeki bağ uzunlukları ve açılarındaki değişimler Çizelge 1.2’de verilmiştir (Luana, vd., 2001).

Çizelge 1.2. Trimerik fosfazen türevlerinin deneysel bağ uzunlukları ve açıları.

-X	R _{PN} (Å)	R _{PX} (Å)	PNP (°)	NPN (°)	XPX (°)
-H	1,582	1,388	123,09	100,99	116,91
-F	1,569	1,525	121,0	119,0	98,6
-Cl	1,581	1,993	121,4	118,4	101,3
-CH ₃	1,606	1,810	122,6	116,8	102,6
-NH ₂	1,60	1,65	122,9	115,9	103
-NCS	1,58	1,63	121	119	100
-Br	1,57	2,16	122	117	102,4

Ayrıca halkalı fosfazen türlerine ait bazı fiziksel özellikler Çizelge 1.3 ve Çizelge 1.4’de sunulmuştur (Audrieth ve Steinmann, 1942; Audrieth, vd., 1943).

Çizelge 1.3. Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri.

	Yoğunluk	e.n. °C	Kristal Yapısı
Trimer	1,98	114	Rombik
Tetramer	2,18	123,5	Tetragonal
Pentamer		40,5-41	Rombik
Hekzamer		90-91	Rombik, zincir
Heptamer		-18	Rombik, zincir

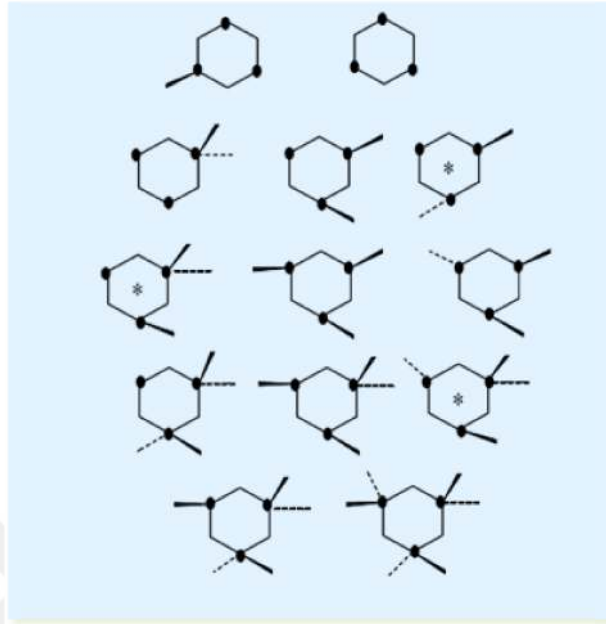
Çizelge 1.4. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri(g/100 g).

	Eter	Diokzan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl ₄	CS ₂
Trimer	46,37	29,55	55,01	47,3	38,85	27,9	38,88	52,05
Tetramer	12,4	8,23	21,42	17,8	13,85	8,39	16,55	22

1.6. Hekzakolorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası

Trimer halkasındaki klor atomlarının ikinci bir substituentle yer değiştirdiğinde oluşabilecek izomerler Şekil 1.12’de gösterilmiştir. Trimerin hegzagonal şeklinde çizildiği yapılarda fosfor atomları nokta ile gösterilmiştir. Klor atomları gösterilmemiş, ikinci substituent düz çizgi (sayfa düzleminden dışarı) ya da kesikli çizgi (sayfa düzleminden içeri) şeklinde gösterilmiştir. Bileşiklerin bazılarında görülen yıldız, bu

bileşiklerde kiral merkezin olduğunu ve optik izomerlik olabileceğini göstermektedir. Cis-trans izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilir (Toy, 1960).



Şekil 1.12. Hekzaklorosiklofosfazatrienin (Trimer) stereokimyası.

Klor atomlarının yer değiştirmesi, birinci süstitüsyondan sonra bir klor atomu içeren fosforda meydana gelmesi (geminal değişme) veya iki klor atomu içeren fosforda oluşması (non-geminal değişme) şeklinde iki farklı mekanizmaya göre gerçekleşebilir (Shaw, 1962).

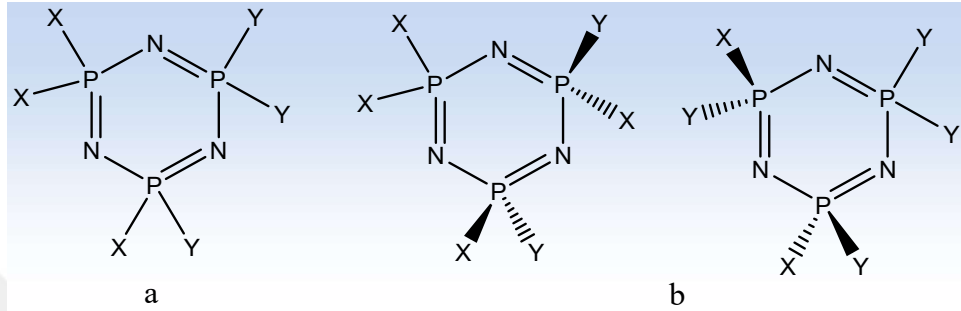
Trimerin yer değiştirme reaksiyonlarında, bu mekanizmanın ilerleyişi polarlık ve sterik etkiye bağlı olmakla beraber, iki yereğiştirme mekanizması da oluşabilir ama geminal yer değiştirme mekanizması daha baskındır. Klordan daha küçük bir süstitüent varsa geminal yer değiştirme, daha büyük süstitüent olduğunda ise genellikle non-geminal yer değiştirme meydana gelir. Yer değiştiren gruplar yakın büyüklükte iseler, bağlandıkları fosfor atomuna yüksek elektron yoğunluğu sağlayacağından, bu fosfor atomuna nükleofilik saldırı olmayacağından non-geminal yer değiştirme tercih edilir. Fosfor atomundaki elektron yoğunluğu, yer değiştiren grup tarafınan azaltılırsa, aynı fosfor atomunda geminal yer değiştirme meydana gelir.

1.7. Siklofosfazenlerin Kiral Konfigürasyonları

Siklofosfazen (NPXY)_n bileşiklerinin fosfor atomları beş değerlikli ve dört koordinasyonlu olduğu için potansiyel kiral bileşiklerdir. Fosfazenlerin optikçe aktif

özellik gösterebileceği 1962’de Shaw tarafından tartışılmış ve kiral özellik gösteren siklofosfazen bileşikleri ilk olarak hidroksil içeren siklotrifosfazenden sentezlenmiştir (Gleria ve Jaeger 2001).

X ve Y farklı iki süstitüent olmak üzere geminal tri-süstitüe bileşikler ve nongeminal trans-di ve tetra süstitüte türevleri simetrik olmayan atoma sahiptirler (Şekil 1.13. a ve b) (Shaw, 1962).



Şekil 1.13. a) Hekzakolorosiklotrifosfazenin geminal trisüstitüe bileşikleri b) Hekzakolorosiklotrifosfazenin non-geminal trans-di ve tetrasüstitüe türevleri.

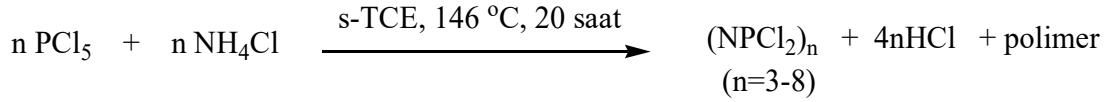
X ve Y süstitüentlerin bağıl dağılımları kiral merkez çiftlerinin oluşmasına sebep olur ve bu bileşikler, R,S (meso) ya da R,R/S,S (rasemik) şekilde bulunabilir. Kiral özellik taşıyan bu moleküller kristallendirme işlemleriyle bileşenlerine ayrıştırılabilir (Fincham, 1988).

Siklofosfazenin 3-amino-1-propanol ile reaksiyonundan elde edilen cis-, trans- $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ izomerleri ayrı ayrı sentezlenmiştir. Bazı bileşiklerde X-ışınları kristallografi yöntemi ile kiral konfigürasyonları belirlenmiştir. Bunun yanında kiral kaydırma reaktifi (CSR) ya da kiral çözücünün bileşiklere ilave edilmesi ile alınan NMR spektrumlarında da kiral özellikler belirlenebilmektedir (Coles, vd., 2004).

1.8. Fosfazenlerin Sentezi

Düz zincirli fosfazenlerin sentezi:

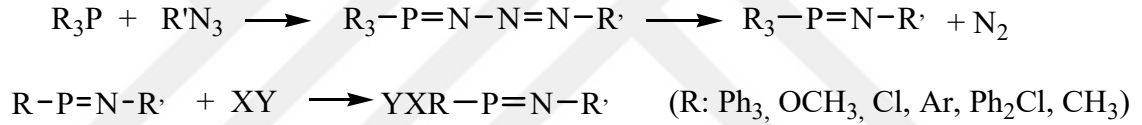
Doğrusal fosfazenlerin sentezi birçok yöntemle yapılabilir. Fosfor pentaklorür ile amonyum halojenürlerin TCE veya klorbenzen gibi kaynama noktası yüksek olan çözücülerdeki reaksiyonu sonucu düz zincirli fosfazenler elde edilmiştir (Emsley, vd., 1971) (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.

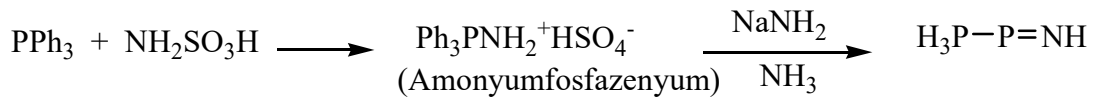
Bu reaksiyonda % 95 oranında halkalı bileşik ve % 5 oranında da düz zincirli bileşiğin bulunduğu bir karışım elde edilmiştir. Halkalı bileşiklerin yaklaşık % 40'ı trimer, % 20'si oranında ise tetramerdir. Fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon ve sülfirik asit ekstraksiyonu gibi yöntemler ile halkalı bileşiklerin ayrıştırılması sağlanmaktadır.

Bir başka düz zincirli fosfazen eldesi, trialkilfosfinler ile azotür ($\text{R}'\text{N}_3$) bileşiklerinin Staudinger reaksiyonu sonucu yapılmıştır. Fosfor atomlarına bağlı olan süstitüentlerin genellikle büyük gruplar olmasından dolayı, bu reaksiyon birçok çalışmada tercih edilmektedir.



Anyonik fosfor(III) türleri de (koordinasyon sayısı yüksek olan türler) Staudinger reaksiyonu üzerinden yürümektedir. Ayrıca doymamış fosfor(III) bileşikleri ile azidlerin etkileştirilmesi ile üç koordinasyonlu fosfazenler meydana gelmektedir. Bu yapılarda fosfor-karbon, fosfor-azot, fosfor-fosfor çift bağlar doymamış birimleri oluşturmaktadır (Allen, 1994).

Sülfamik asit ile trifenil fosfin bileşiklerinin reaksiyonundan amonyumfosfazenyum iyonu elde ederek de aşağıda görüldüğü gibi düz zincirli monofosfazen elde edilmiştir (Zanin, vd., 1991).

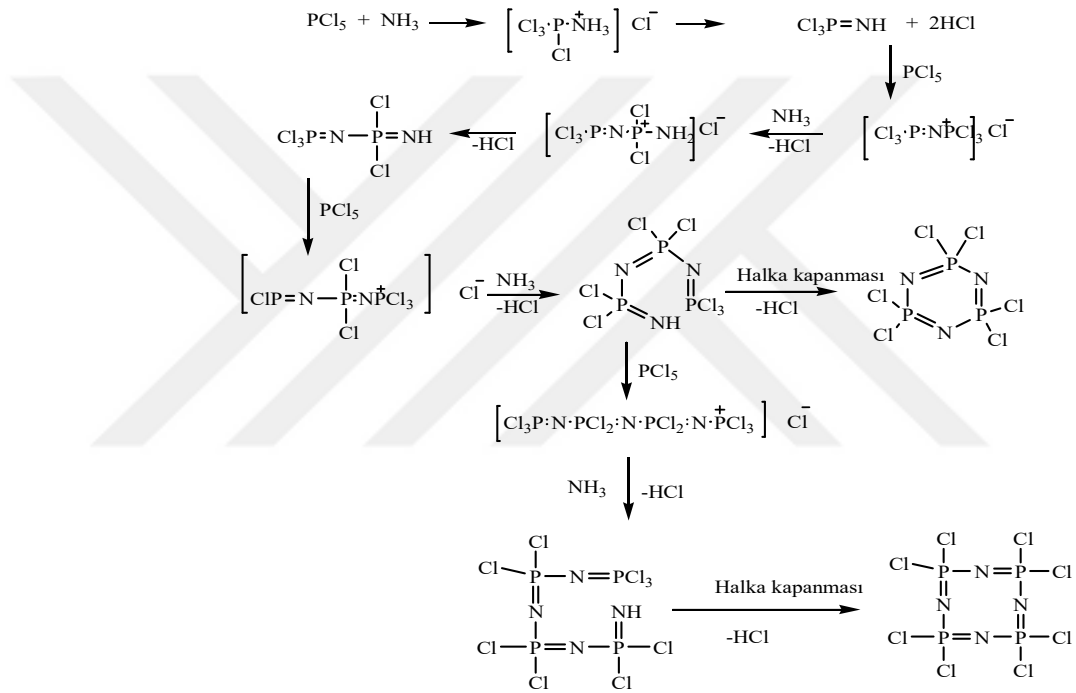


Halkalı fosfazenlerin sentezi:

Halkalı fosfazenler de birçok farklı metotla sentezlenebilmektedir. Düz zincirli bileşiklerin halkalaşma reaksiyonları ile farklı süstitüent içeren birçok siklofosfazen bileşiği sentezlenmiştir (Allen, 1994).

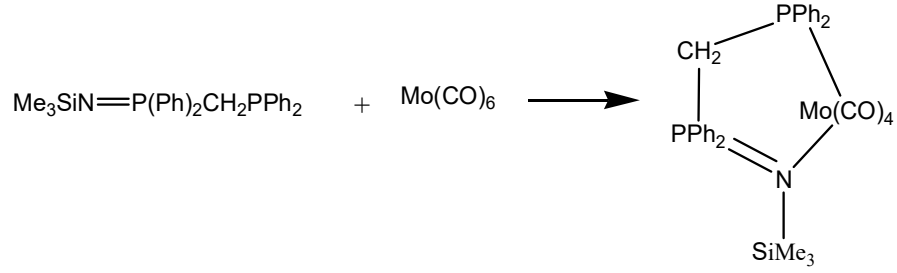


Bu reaksiyonda oluşan kiral katyonun, PCl_5 ile etkileştirilmesi ile ilk defa optikçe aktif özelliğe sahip bir siklofosfazen bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 1.15).



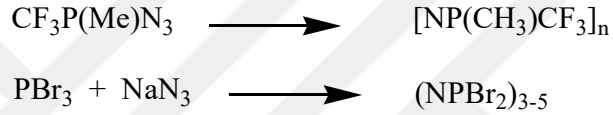
Şekil 1.15. Halkalı fosfazenlerin sentezi.

Düz zincirli bileşiklerin halkalaşma reaksiyonlarında halkada en az bir fosfazen biriminin bulunduğu ve diğer halka atomlarının geçiş metali, karbon veya kükürt olduğu heterosiklofosfazenler elde edilmiştir (Şekil 1.16) (Allen, 1994).

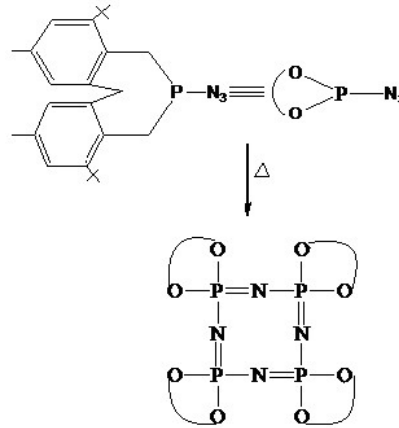


Şekil 1.16. Heterosiklofosfazen bileşiklerin sentezi.

Siklofosfazenlerin eldesinde fosforazidlerden moleküler azotun termal veya fotokimyasal eliminasyon yöntemi de kullanılmaktadır (Allen, 1994). Bu reaksiyonlarda kullanılan gruplar dipolar olduğu için oluşan fosfor-azot üçlü bağının polaritesi çok yüksektir.



Eliminasyon reaksiyonlarında ise halkalı bileşikler yerine dimerik yapılar oluşabilmesine rağmen bu yapılar oligomerleşme ile trimer ve diğer halkalı türlere dönüşebilmektedir (Allen, 1994). İlk sübstitüe siklotetrafosfazen bileşiği $[\text{CH}_2(6-t\text{-Bu-4-Me-C}_6\text{H}_2\text{O})_2\text{PN}]_4$ bu yöntem ile elde edilmiştir (Şekil 1.17) (Kommana, vd., 2003).

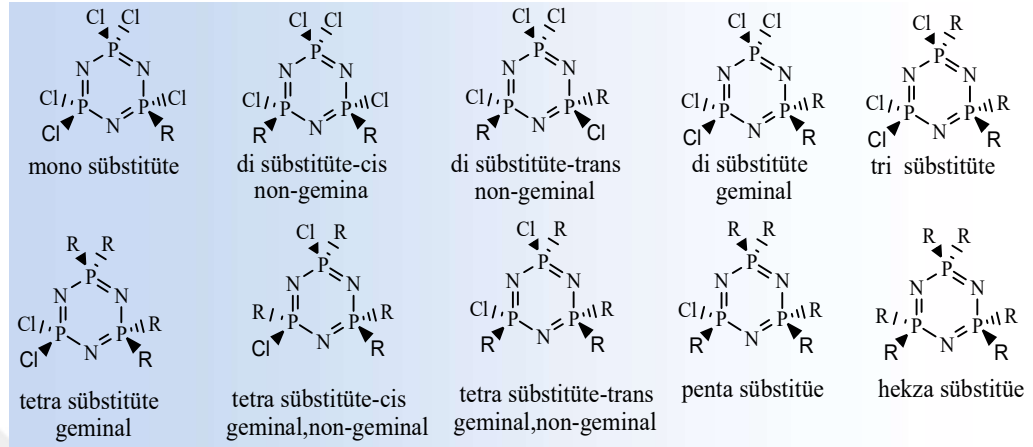


Şekil 1.17. Tamamen sübstitüe ilk siklotetrafosfazen bileşiği.

1.9. Fosfazenlerin Reaksiyonları

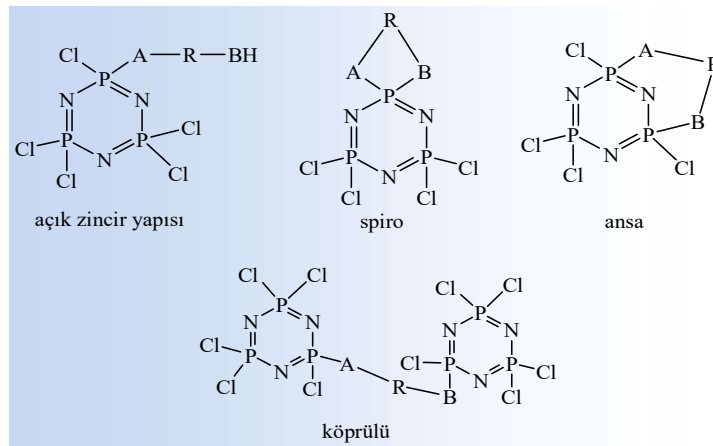
Fosfazenlerin tepkime verdiği nükleofillere bağlı olarak, nükleofildeki fonksiyonel grup sayısı ve nükleofil oranına göre farklı bileşikler oluşmaktadır.

Monofonksiyonlu nükleofiller ile reaksiyonu: Hekzazklorosiklotrifosfazatrien'in, monofonksiyonlu ligandlarla olan reaksiyonunda kullanılan nükleofilin oranına bağlı olarak, mono-, di-, tri-, tetra-, penta- ve hekza-sübstitüe ürünler oluşur (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Monofonksiyonlu nükleofil reaksiyonlarında oluşabilecek trimer türevleri.

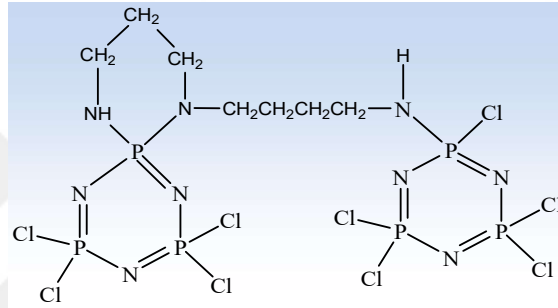
Difonksiyonlu nükleofiller ile reaksiyonu: Trimerin difonksiyonlu nükleofiller ile reaksiyonundan, iki geminal klor atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşan spiro-türevleri, iki non-geminal klor atomunun yer değiştirmesiyle oluşan ansa-türevleri oluşmaktadır (Brandt ve Jedlinski, 1980; Murr, vd., 1984; Bakili, vd., 1989). Ligandın iki fosfazen molekülü arasında köprü kurmasıyla bino-türevleri, moleküllerarası kondenzasyon reaksiyonları sonucunda siklolineer veya siklomatriks polimerler, bir ucu serbest bifonksiyonel grup içeren siklofosfazenler ve di-spiro / tri-spiro veya spiro-ansa-spiro türevleri de oluşabilmektedir (Allen, 1994; Bilge, vd., 2004) (Şekil 1.19).



Şekil 1.19. Difonksiyonlu nükleofillerle oluşabilecek fosfazen türevleri.

Diaminler ve difenoller ile trimerik ve tetramerik fosfazenin reaksiyonundan spiro-fosfazen türevleri elde edilmiştir (Kumarawamy, vd., 1999). Bazı dioller ile trimerik fosfazenin reaksiyonundan dioksialkan monospiro fosfazen türevleri elde edilmiştir (Contraktor, vd., 1985). Difonksiyonlu diaza-ta eterler ile, N-kiral merkezli spirokripta fosfazen türevleri sentezlenmiştir (Bilge, vd., 2004).

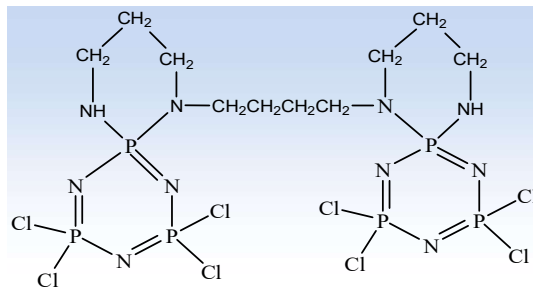
Trifonksiyonlu nükleofiller ile reaksiyonu: Trimer ile trifonksiyonlu nükleofillerin reaksiyonları (triamin ve spermidin gibi) Labarre ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve 6-üyeli spiro halkası içeren köprölü fosfazen bileşigi sentezlenmiştir (Şekil 1.20) (Labarre, vd., 1984).



Şekil 1.20. Trifonksiyonlu nükleofilden elde edilen fosfazen türevi.

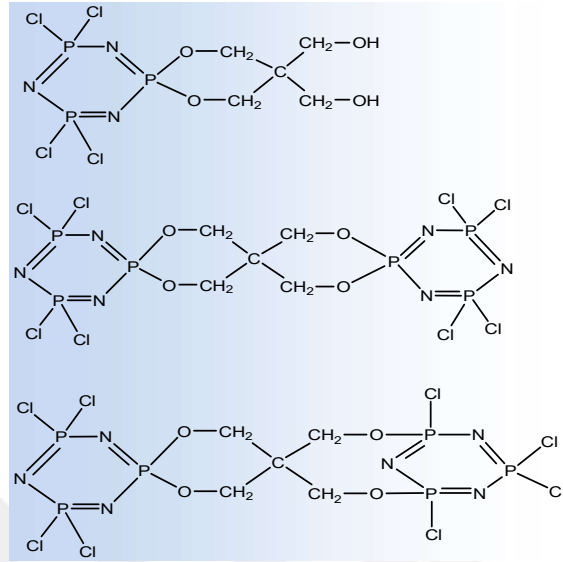
Al-Madfa ve arkadaşları (1986), trioller ile trimerik fosfazenin reaksiyonları üzerine çalışmalar yapmışlar ve trimerin gliserin ile reaksiyonundan 5- üyeli spiro halkası içeren fosfazen türevi sentezlemişlerdir.

Tetrafonksiyonlu nükleofiller ile reaksiyonu: Labarre ve arkadaşları, trimerik fosfazen ve bir tetraamin olan spermin ile reaksiyonu sonucu 6-üyeli spiro halkalı ve tetrametilen zincir köprölü tek bir ürünün oluştuğunu ortaya koymuşlardır (Şekil 1.21). Oluşan fosfazen türevinin kiral özelliği de incelenmiştir (Davies, vd., 2002).



Şekil 1.21. Spermin fosfazen türevi.

Tetrafonksiyonlu alkol olan pentaeritritol ile trimerik fosfazenin reaksiyonu Shaw ve arkadaşları tarafından da incelenmiş, elde edilen ürünler Şekil 1.22’de verildiği gibidir.

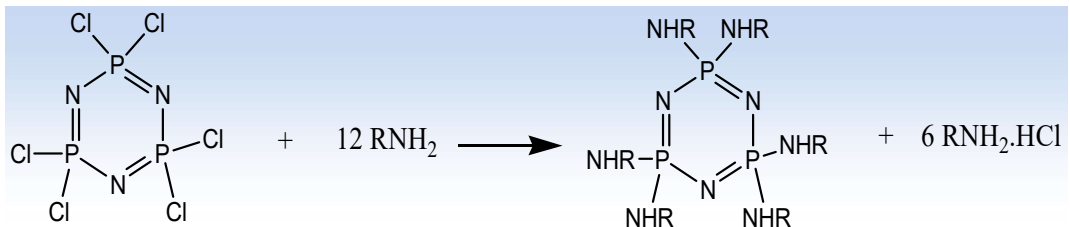


Şekil 1.22. Pentaeritritol ile trimerik fosfazenin reaksiyonundan elde edilen fosfazen türevleri

Aminoliz Reaksiyonları

Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu konuda ilk çalışma, Hoffman ve Couldridge tarafından gerçekleştirilmiştir (Shaw, 1961). Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarında, büyük sübstitüentli aminlerin daha zor reaksiyon verdiği görülmüştür.

Halofosfazenler, primer ve sekonder aminler ile reaksiyona girerek amino sübstitüe fosfazenleri oluştururlar. Amonyak ve primer aminlerin heksaklorosiklotrifosfazen ile etkileşimi (Şekil 1.23)’de verilmiştir.



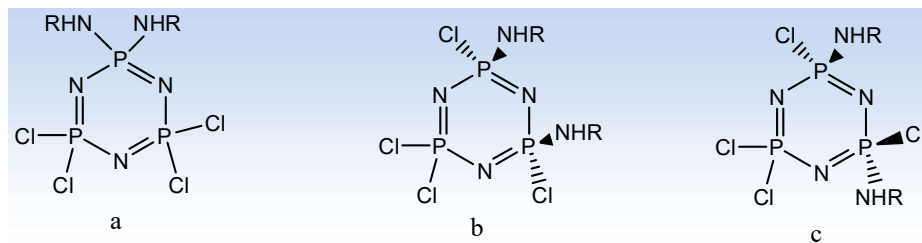
Şekil 1.23. Trimer ile primer aminlerin reaksiyonları.

Klorun yerdeğiştirme mekanizması, kullanılan çözücüye göre değişir. Aminoliz reaksiyonlarının çoğu aminhidroklorürün çözünmeyeceği bir çözücüde yapılabileceği gibi, sıvı amin yada heterofaz (su-organik) çözücü ortamında da yapılabilir. Bu reaksiyonlarda kullanılan çözücüler; sıvı amin, kloroform, benzen, toluen veya ksilen gibi hidrokarbonlar, dietileter veya tetrahidrofuran gibi eterler, asetonitril veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Aminoliz reaksiyonları için seçilecek çözücüde reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorürler çözülmeyen, oluşan aminofosfazen çözünebilmelidir.

Yüksek sıcaklıkta gerçekteşen reaksiyonlarda, yerdeğiştirme genellikle daha hızlı gerçekteşir ve halojenlerin yerine geçen amino grubu sayısı artar. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda mono- ve bisamino türevleri oluşurken, yüksek sıcaklıklarda ve kapalı tüplerde gerçekteşen reaksiyonlarda, süstitüent oranları arttırıldığında halojenle yerdeğiştiren amino sayısı da daha fazla olur.

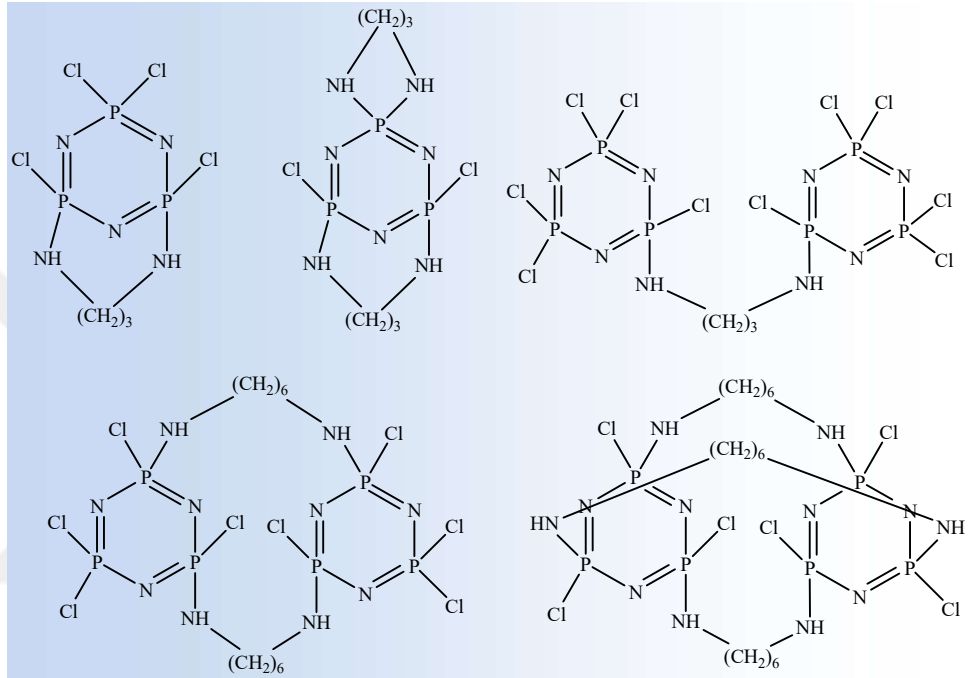
Aminler ile halojenler, geminal veya nongeminal olmak üzere iki şekilde yer değiştirme gerçekteşirebilir. Eğer ligandların bağlanması aynı fosfor atomuna gerçekteşirse geminal (şekil 1.24.a), farklı fosfor atomlarına gerçekteşirse non-geminal (şekil 1.24.b ve c) bağlanma adını alır.

Yer değiştirmenin bu iki durumdan hangisini sececeği, aminlerin elektron salma gücüne, sterikliğine ve çözücüye bağlı olarak değişiklik gösterir. Geminal ve nongeminal izomerlerinin bir arada bulunduğu ürünlerde, birisinin daha baskın olarak oluştuğu görölmektedir. Eğer ilk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PClR) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasıyla fosfor üzerinde kısmi negatif yük oluşur ve bu durumda ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir. Bu durumda nongeminal ürünün baskın ya da tamamen oluşması beklenir.



şekil 1.24. Aminlerin halojenlerle yer değiştirme reaksiyonunda a) geminal bağlanma b) non-geminal cis c) non-geminal trans.

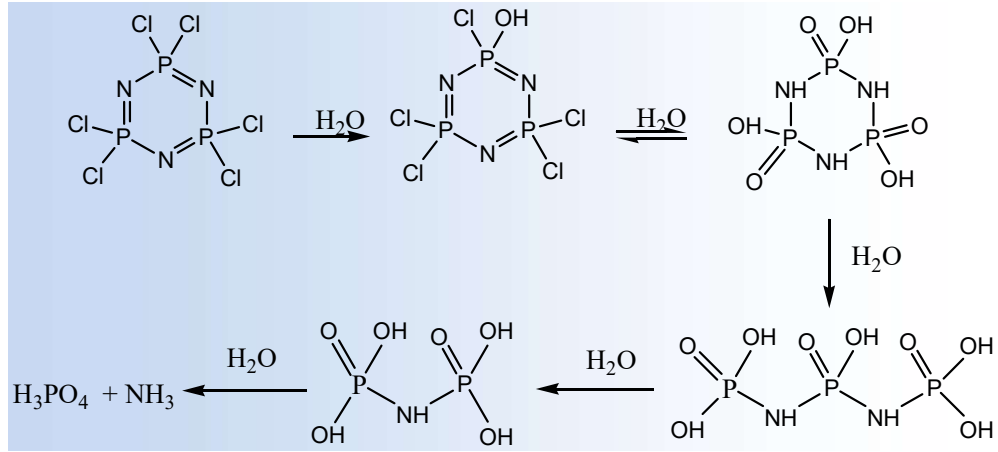
Fosfazenlerin bizim de tez konumuz olan alifatik diaminler ile gerçekleştirilen reaksiyonlarından ise spirosiklik, ansasiklik ve intermoleküler kondenzasyon ürünleri sentezlenmiştir (Labarre, vd., 1984; Shaw, 1981; Davarcı, vd., 2014). Çalışmalarımızı aşağıda da belirtildiği gibi nükleofilik yer değiştirme reaksiyon mekanizmalarını etkileyen faktörler üzerinde yoğunlaştırıp önceki çalışmalarda sentezlenememiş olan mono ansa, spiro-ansa ve köprülü türevlerin sentezlerini gerçekleştirmiş bulunmaktayız.



Şekil 1.25. Diaminosiklofosfazen türevleri.

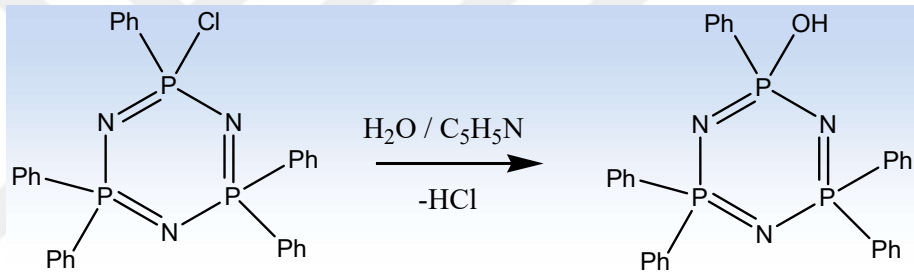
Fosfazenlerin hidroliz tepkimeleri

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin hidrolitik davranışları bu bileşiklerin biyomedikal uygulamaları açısından önemlidir (Allcock ve Fuller, 1981). Halosiklofosfazenler asidik, bazık ve nötral çözeltilerde hızlı bir şekilde hidroliz olurlar (Krishnamurthy, vd., 1978). Hidroliz derecesi $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ şeklindedir. Hidroliz sırasında önce hidroksifosfazen, sonra tautomerleşme ile hidroksioksofosfazen oluşur. Asidik ortamda hidroksifosfazen oluşumundan sonra hızlıca halkanın parçalanmasıyla fosforik asit ve amonyak oluşur (Şekil 1.26), bazık ortamda ise hidroksioksofosfazen tuzu izole edilebilir.



Şekil 1.26. Hekzaklorosiklofosfazenin hidroliz mekanizması.

Organoklorosiklofosfazen bileşiği olan pentafenilsiklotrifosfazen ($\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_5$), sulu piridin ortamında hidroliz olarak hidroksifosfazen bileşiğini oluşturur (Şekil 1.27).

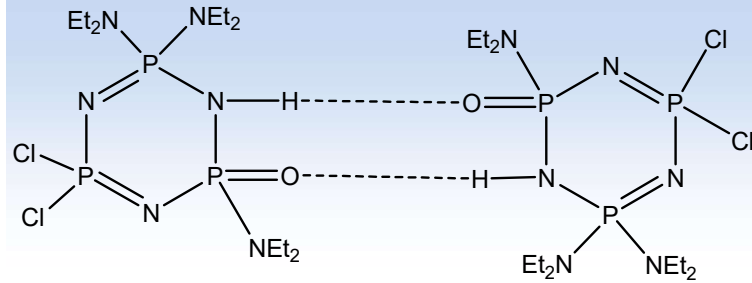


Şekil 1.27. Fosfazen türevlerinin piridin/su ortamındaki hidrolizi.

Tetramerik bileşikler, trimerik olanlara göre 2-4 kat daha hızlı hidroliz olurlar. Fakat tetramerin hidrolizi sonucu oluşan hidroksioksofosfazen türevi, $[(\text{NH})_4\text{P}_4\text{O}_4(\text{OH})_4]$ trimerin hidrolizi sonucu oluşan $(\text{NH})_3\text{P}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ türevinden daha karardır (Krishnamurthy, vd., 1978).

Klorların tamamının yer değiştirdiği alkil, aril, alkoksi, ariloksi ve aminofosfazen türevleri genel olarak hidrolize karşı dayanıklıdır. Bunun yanında aminofosfazen türevlerinden heksakis(imidizol)siklotrifosfazen bileşiğinin sulu THF ortamında hızlı bir şekilde hidroliz olduğu belirtilmiştir (Allcock ve Fuller, 1981). Alkoksi fosfazenlerin %10 luk sulu HCl çözeltisinde ısıtıldığında bozundukları, buna karşın floroalkoksifosfazen $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_{3,4}$ türevlerinin konsantre hidroklorik asit veya konsantre sülfürik asitte kaynatılsa bile bozunmadığı, fakat alkali hidroksitlerin alkoldeki çözeltisinde parçalandığı belirtilmiştir (Allcock, 1972). $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3,4}$ yapısındaki bileşikler suda ya da sulu sodyum hidrosit ortamında ısıtıldıklarında

hidroliz olurlar. $N_3P_3Cl_6$ in dietilamin ile sulu benzendeki tepkimesinde, $HN_3P_3OCl_2(NEt_2)_3$ bileşiğinin hidrojen bağları ile dimerleşerek katı bileşik oluşturduğu belirtilmiştir (Şekil 1.28) (Bullen, vd., 1976).



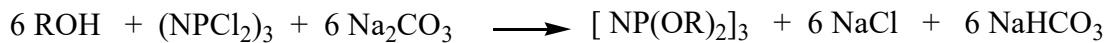
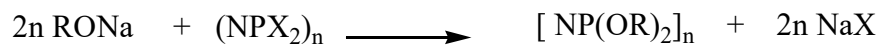
Şekil 1.28. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı.

Alkoksit ve Ariloksitler ile Tepkimeleri

Halofosfazenlerin alkoksit ve ariloksitleri ile genel reaksiyonları aşağıdaki gibidir.

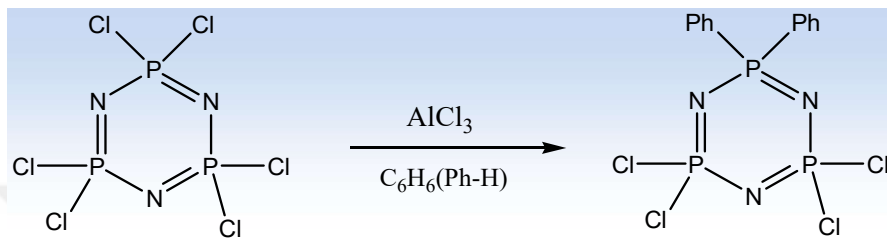


Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile tepkimeleri üzerine yapılan çalışmalarda bu tepkimelerde çok az yan ürün oluştuğu ve bileşiklerin genellikle kolayca saflaştırılabilen kararlı katılar olduğu görülmüştür. Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve arilosiklofosfazenlerin büyük kısmı karalıdır ve organik çözücülerde çözünabilen beyaz kristal katılardır. $[\text{NP(OEt)}_2]_2$, $[\text{NP(OBu}^n)_2]_3$, $[\text{NP(OMe)}_2]_5$ gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır. Ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazen bileşikleri çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahip olduklarından, yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi için detaylı çalışmalar yapılmıştır. Siklohalofosfazenlerin organik bir çözücünde alkol ve fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden ya da pridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileştirilmesi sonucu alkoksi ve arioksi fosfazen bileşikleri elde edilir (Fitzsmmons, vd., 1967). Genellikle serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar ve fenolatlar kullanılır.



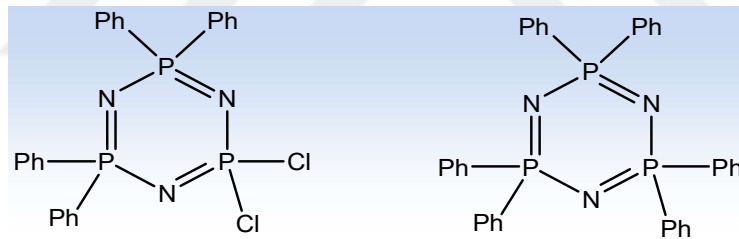
Friedel-Crafts Süstitüsyon Tepkimeleri

Halosiklofosfazenler alüminyum klorür varlığında arillenebilirler. Literatürde bu yöntemle alkimleme reaksiyonları belirtilmemiştir (Allcock, 1972). İlk fenil türevi olan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiğı, Bode ve Bach tarafından heksaklorosiklotrifosfazatrien ile benzenin, alüminyum klorür ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir (Bode, vd., 1942) (Şekil 1.29).



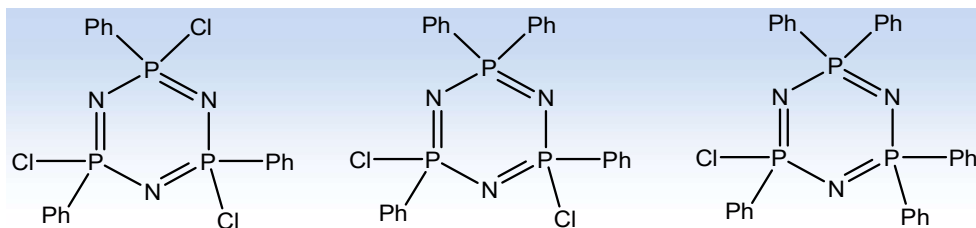
Şekil 1.29. Trimerin friedel-crafts süstitüsyonu.

Aynı reaksiyon şartlarında altı haftada tetrafenil bileşiğı %46 oranında, hekzafeñil bileşiğı ise % 6 oranında sentezlenebilmiştir (Şekil 1.30) (Alcock, vd., 1964).



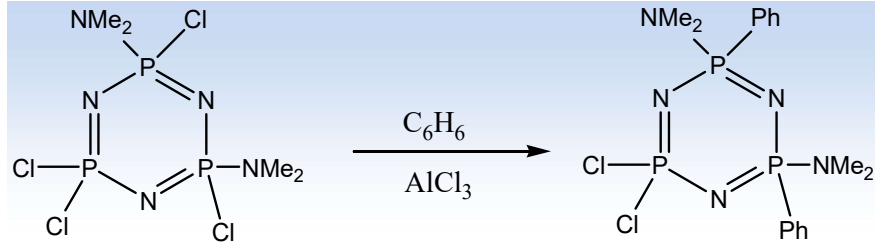
Şekil 1.30. Gem-tetrafenildikloro ve hekzafeñilsiklotrifosfazatrien bileşikleri.

2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazen bileşiğinin, alüminyum klorürle farklı koşullardaki tepkimesinden cis- ve trans- tetrafenil bileşiğı ile pentafenil bileşiğı elde edilmiştir (Şekil 1.31).



Şekil 1.31. Friedel-Crafts reaksiyonlarından elde edilen bileşikler.

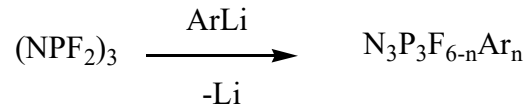
Amin gruplarının etkisini incelemek amacıyla, 2,4-Dimetilamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosazen bileşiğinin Friedel-Crafts reaksiyonu yapılmış ve fenil gruplarının nongeminal cis süstitüsyon verdiği belirtilmiştir (Allcock, 1972) (Şekil 1.32).



Şekil 1.32. Aminofosfazen türevine fenil bağlanma yolu.

Grignard veya Organolityum Bileşikleri ile Reaksiyonları

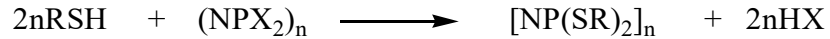
Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonları üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Trimerin grignard ve organolityum bileşikleri ile reaksiyonlarında nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının yanında metal halojen değişim reaksiyonları, organik yan grupların proton yakalaması ve halka açılması gibi yan reaksiyonlar da meydana gelir. Bu reaksiyonların hangisinin oluşacağı organometalik bileşik, fosfazen türü ve kullanılan bileşiğe göre değişir. Halofosfazenler grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında farklı davranışlar gösterirler. Fosfazenin grignard bileşiği ile reaksiyonlarında halkalı yapıda bileşikler elde edilememiştir (Allcock, 1972). Fosfazen halkasının grignard bileşiğine karşı dayanıklılığı, halkaya bağlı olan halojene bağlı olup, $F > Cl > Br$ şeklindedir. Florofosfazenlerin arillityum bileşikleri ile reaksiyonlarının genel gösterimi aşağıdaki gibidir.



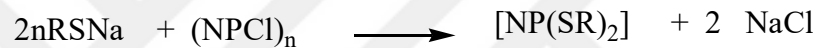
Bu tür reaksiyonlarda en fazla bir ve iki flor atomunun yer değiştirdiği türevler oluşur. Diğer florların bu metot ile değişimi oldukça zordur. Ancak arillityum ve Friedel-Crafts reaksiyonlarının beraber yapılması ile en fazla dört flor atomunun yer değiştirmesi mümkün olmuştur (Allen ve Toch, 1981). Bu reaksiyonlarda baskın olarak non-geminal yoldan değişim gerçekleşir ve cis izomer daha çok oluşur.

Tiyoller ile Reaksiyonları

Trimerin tiyoliz reaksiyonları üzerine aminoliz ve alkoliz reaksiyonları kadar çalışma yapılmamış olmasıyla beraber, reaksiyon mekanizması ve kullanılan yöntemler açısından alkoliz reaksiyonlarına benzer (Hacıvelioğlu, 2007). Halofosfazenlerin tiyoller ile genel reaksiyonları aşağıda verildiği gibi gerçekleşir (Shaw ve Carroll, 1966).



Pratikte RSH nükleofilleri hemen hemen her türlü kararlı merkaptan ve ditiyoller içerebilirler. Reaksiyonların çoğunda serbest tiyollerin yerine sodyum tiyolatlar kullanılır. Bazı durumlarda sodyum klorür reaksiyon ortamında tuz olarak çöker.



Serbest tiyoller kullanıldığı zaman hidrojen halojenürleri uzaklaştırmak için genellikle trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz kullanılır. Halojen atomu X; flor, klor veya brom olabilir ve halofosfazenin kullanılması polimerizasyonun derecesine etki etmez. Reaksiyon, her çözücünde gerçekleşir. Organafosfazenlerin sentezinde, bu tip nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları kolay bir yöntem olarak kullanılır. Bu reaksiyonlar genelde, az sayıda yan reaksiyon veren temiz proseslerdir. Ürünler genellikle kolay temizlenen ve karakterize edilen kararlı katılardır.

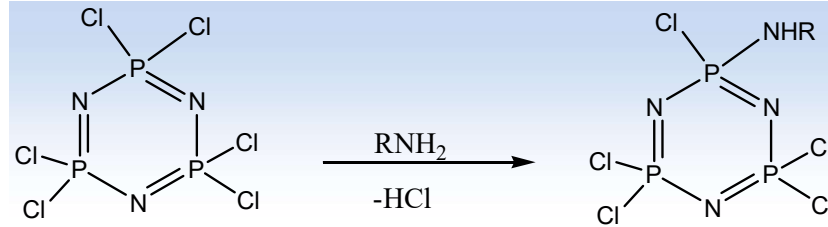
1.10. Fosfazenlerin Süstitüsyon Reaksiyonlarını Etkileyen Faktörler

Fosfazen reaksiyonlarında ürün verimi, süstitüentlerin özelliğine, kullanılan çözücü, katalizör ve sıcaklığa bağlı olarak değişir (Emsley, vd., 1971). NH_4Cl 'ün genellikle ortamda çözünmeden kalması ve reaksiyonun NH_4Cl 'ün yüzeyinde gerçekleşmesinden dolayı, yüzey alanı reaksiyonun hızı için oldukça önemlidir.

Nükleofilin yapısı: primer ve sekonder amin yapısının süstitüsyona etkisi

Dallanmamış primer aminler, $(\text{NPCI})_3$ 'teki bütün halojen atomları ile yer değiştirmeye isteklidir. Oda sıcaklığının altında primer aminlerin, benzen ve eterde $(\text{NPCI})_3$ ile reaksiyonlarından heksasüstitüe amin türevleri elde edilebilirken (Shaw, 1976), daha ılıman reaksiyon şartlarında halojenli fosfazenlerin aşırısında kısmi

süstitüe aminohalofosfazenler de sentezlenebilmektedir. Trimer, dietileter-su ortamında n-pentilamin, n-bütilamin, n-propilamin, etilamin ya da metilamin ile 2:1 mol oranında reaksiyona girdiğinde monoamino pentaklorür türevleri elde edilebilir (Şekil 1.33).



Şekil 1.33. Monoaminopentaklorür türevi.

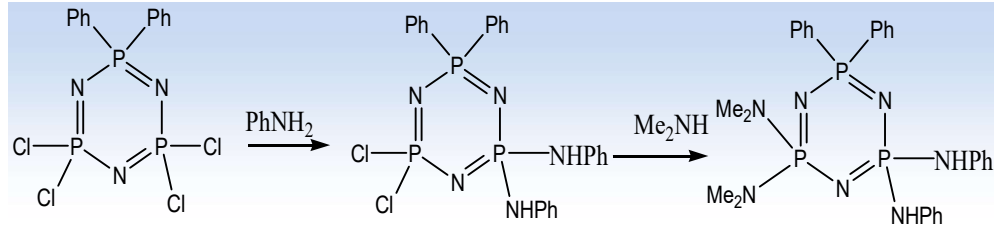
Dallanmış primer alkil aminler (izopropilamin, izobütilamin, sekonderbütilamin ve sikloheksilamin) ile $(\text{NPCl}_2)_3$, benzenin kaynama noktasında geri soğutucu altında ısıtılarak reaksiyona sokulduğunda bütün Cl atomları yer değiştirmektedir (Shaw, 1976). Oda sıcaklığında gerçekleşen reaksiyonlarda ise mono-, di-, tetra-, ve heksasüstitüe ürünler oluşmaktadır. Aromatik primer aminlerin (p-Toluidin, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve m-triflorometilanilin), trimer ile reaksiyonlarında da bütün klor atomları yer değiştirmektedir. Metilmain ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyonuna geminal ve non-geminal yapıların ikisi de görülür ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHMe})_2$ 'nin üç izomeri ele edilir. Bunların; geminal trans izomer (e.n.128 °C), non-geminal trans izomer (E.N: 103 °C) ve non-geminal cis izomer (e.n:149 °C) oldukları Lehr (1967), tarafından gösterilmiştir.

Dallanmış yapıdaki izopropilaminin heksaklorosiklotrifosfazatrien ile reaksiyonu sonucu da non-geminal ve geminal ürünlerin ikisi de oluşmaktadır (Shaw, 1978) (Çizelge 1.5).

Çizelge 1.5. İzopropilaminin fosfazen türevlerinin erime noktaları.

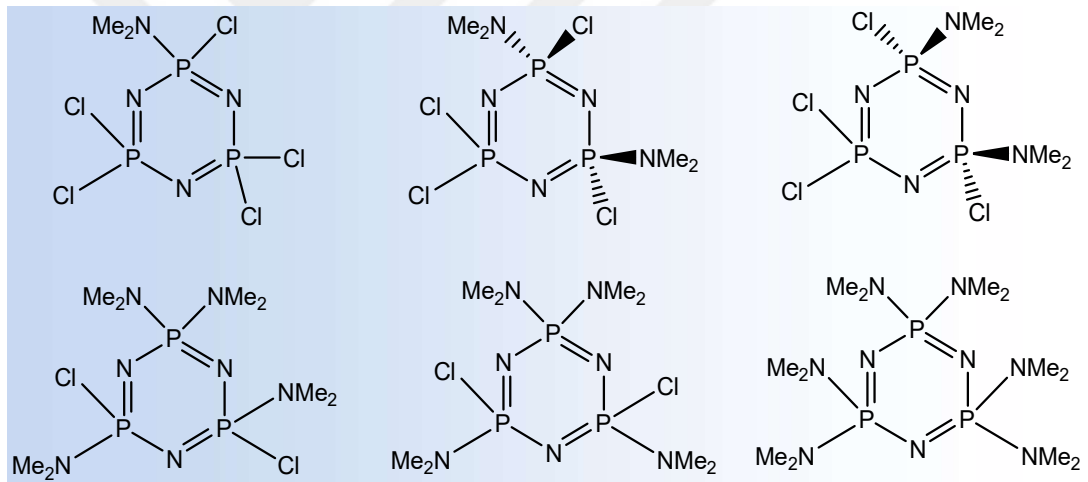
Bileşik	e.n. (°C)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHPr}^i)$	55-56
Gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$	114
Trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$	76-78
Cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$	98-99

2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazenin önce anilin daha sonra da dimetilamin ile reaksiyonundan geminal ürün oluşur (Şekil 1.34).



Şekil 1.34. Trimerin anilin ve dimetilamin ile reaksiyonundan oluşan geminal ürün.

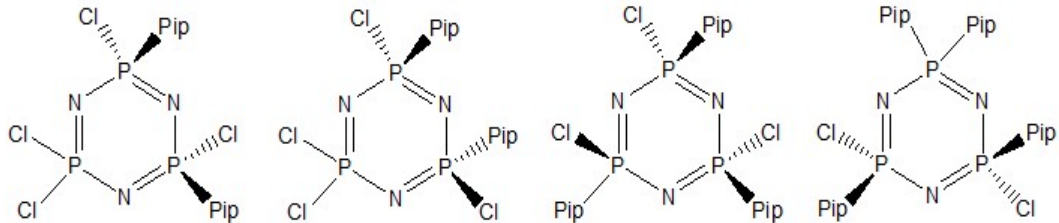
Sekonder aminlerden dimetilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in reaksiyonunda şartlara bağlı olarak, mono-, di-, tri-, tetra- ve heksametil türevi ürünler oluşurken penta- türevi izole edilememiştir (Şekil 1.35).



Şekil 1.35. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile dimetilamin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

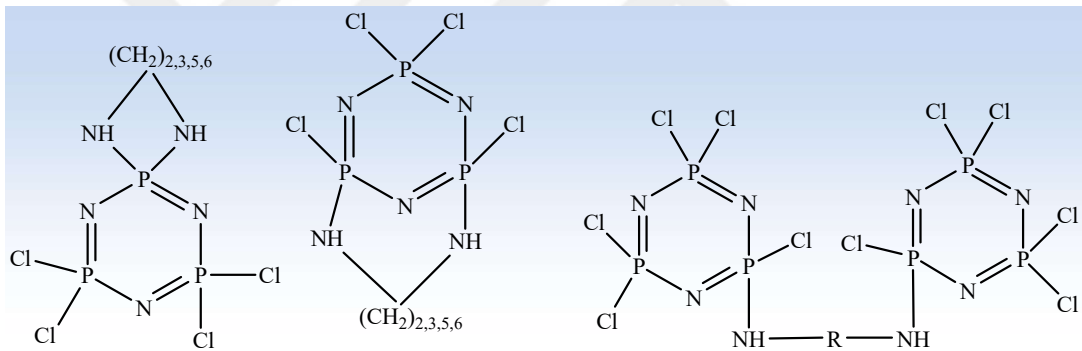
Dimetilaminin aşırısı ile heksaklorosiklotrifosfazatrien, ksilenin kaynama sıcaklığında reaksiyona girdiğinde heksakis(dimetilamino)siklofosfazen elde edilebilmektedir. İndüktif etkiden dolayı dimetilamin grubunun fosfor atomuna elektron aktarması ile aynı iskelet atomuna nükleofilik saldırıyı geciktirmesinden dolayı, tris süstitüsyon sırasında geminal ürün oluşmasına rağmen, dimetilaminin $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyonunda non-geminal mekanizma görülmektedir (Keat ve Shaw, 1965).

Siklik sekonder aminler ile tepkimelerinde örneğin piperidin ile trimer reaksiyon şartlarına bağlı olarak non-geminal-cis-bis, non-geminal-trans-bis, non-geminal-trans-tris, non-geminal-cis-tetrakis ve heksametil türevi ürünler oluşturulabilmektedir (Şekil 1.36) (Hills, 1965).



Şekil 1.36. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonunda oluşan bileşikler.

Alifatik diaminler ile hekzaklorosiklotrifosfazatrienlerin reaksiyonlarından spiro, ansa ve köprülü ürünler de elde edilmektedir (Şekil 1.37).



Şekil 1.37. Trimerin diaminlerle reaksiyonundan oluşan bileşikler.

4,4'-diaminodisikloheksilmetan, heksametilendiamin, pentametilendiamin, m- ve p- fenilendiamin ile köprülü bileşikler oluşur. Etilendiamin, 1,3-propilendiamin ve 1,4-bütillendiamin ile trimerin reaksiyonunda tek halkada iki P atomu arasında oluşan halkalaşma ile ansa tipi bileşikler de oluşmaktadır.

Çözücü ve Sıcaklığın Etkisi:

Reaksiyonda kullanılan çözücünün cinsi ve miktarı, reaksiyon ürünlerinin oranlarında etkili olmaktadır. Emsley ve arkadaşları (1971), seyreltik ortamda gerçekleşen reaksiyonlarda halkalı bileşiklerin daha yüksek oranda oluştuğunu belirtmişlerdir. 120 °C'nin altında reaksiyon yavaş gerçekleşeceği ve sadece düz zincirli

bileşikler oluşacağı için, çözücünün kaynama noktası bu sıcaklığın altında olmamalıdır. Klorlanmış hidrokarbonlar, klorbenzen, s-TCE, o-diklorbenzen ve 1,2,4-triklorbenzen gibi çözücüler bu şartları sağlayan çözücülerdir. Bu reaksiyonlarda kullanılacak çözücü PCl_5 ile reaksiyon vermemeli ama çok iyi çözmelidir. PCl_5 nem almışsa POCl_3 oluşacağı ve trimer oranı artacağı için PCl_5 kuru ve saf olmalıdır.

Aminoliz reaksiyonlarında kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen ve benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter ve THF gibi eterler ya da benzen-su karışımı gibi heterofaz sistemlerdir. Reaksiyon boyunca oluşan aminhidroklorürün çözünmediği ama aminofosfazenin çözündüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Çözücünün seçiminde donma ve kaynama noktaları dikkate alınmalıdır.

Fosfazenlerin aminoliz tepkimelerinde çözücü değiştirilerek izomer miktarının artırılması ya da azaltılması sağlanabilir. Tetramerin t-bütülamın ile tepkimesinden (1:4 mol oranı) 2,4-izomer seçimli olarak oluşur, asetonitrilde ise, 2,6-izomer ana üründür (Sau, vd., 1977). Çözücünün tepkime mekanizmasında da etkisi bulunmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda klorofosfazenlerin yer değiştirme tepkime hızı artar ve değişen klor sayısı artar. Tepkimenin kontrollü bir şekilde yürümesi için düşük sıcaklıklarda tepkime başlatılarak yavaş yavaş yükseltilir. Mono ve bisamino türevlerinin oluşumu için oda sıcaklığı yeterli iken büyük hacimli sübstitüentler için bütün halojen atomlarının yer değiştirmesinde yüksek sıcaklıklara gerek duyulmaktadır.

Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi:

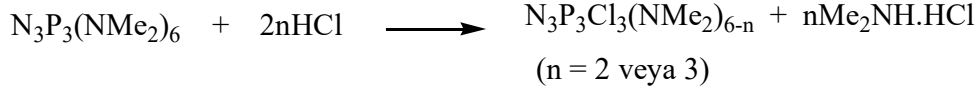
Aminin aşırı reaksiyonlarda hidrohalojenür tutucusu olarak davranır. Özellikle nükleofilin zayıf baz olduğunda HCl uzaklaştırıcı olarak trietilamin kullanıldığı gibi su-organik heterofaz sistemlerde, sulu alkali hidroksitler de kullanılmaktadır.

Katalizör Etkisi:

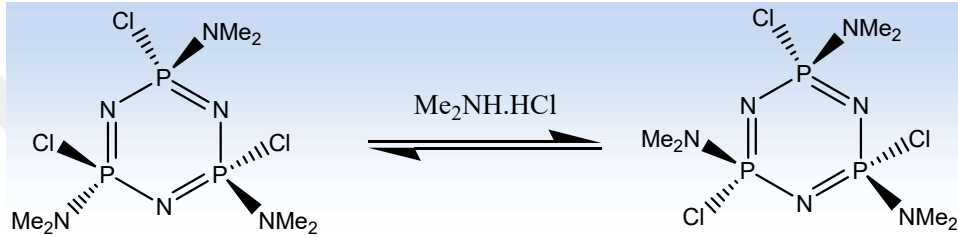
Reaksiyonda kullanılan katalizörler de reaksiyonları etkilemektedir. Al, Zn, Fe, Ge gibi metaller ve AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 ve MgCl_2 gibi metal klorürlerinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda, kullanılan metal ile N atomu arasında oluşabilecek bağların halkalaşmayı engellediği, ortama POCl_3 ilave edilmesi durumunda da trimer oranının arttığı belirtilmiştir (Emsley ve Udy, 1971).

Sübstitüsyonda cis-trans İzomerleşmesi:

Hekzakisdimetilaminosiklotrifosfazatrien, $N_3P_3(NMe_2)_6$ ile HCl in ksilende geri soğutucu altında 24 saat ısıtılması sonucu gerçekleşen reaksiyonda cis- $N_3P_3Cl_2(NMe_2)_4$ (e.n.:104 °C), cis- $N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$ (e.n.:152 °C),trans- $N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$ (e.n.:105 °C) elde edilmiştir (Shaw,1975).



Aminoliz reaksiyonlarının ürünü olan aminhidroklorür de cis-trans izomerizasyonuna sebep olur (Şekil 1.38).



Şekil 1.38. Aminhidroklorürün cis-trans izomerizasyonu.

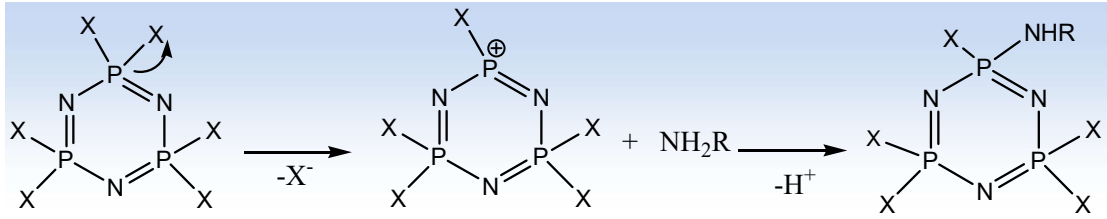
Piperidinklorosiklofosfazenlerde de aynı tür izomerizasyon oluşur. İzomerleşme benzen ve eter çözücülerinde gerçekleşmezken, kloroform, asetonitril ve piridinde oluşur. Benzen ve eterde bazı aminhidroklorürlerin çözünürlüğünün az olması bu durumda etkili olsa da, oluşan aminhidroklorürün yapısı cis-trans oluşumunda oldukça önemlidir. Halojen değişikliği fosfora bağlı klor atomu ile amin hidroklorür arasında gerçekleşir. Pentakovalent ara ürün oluşumu ya da iyonlaşma işleminde fosfordan klorürün uzaklaşması, amin ligandlarının cis-trans pozisyonunda yönelmelerine sebep olur.

Aminoliz Reaksiyonlarının Mekanizması

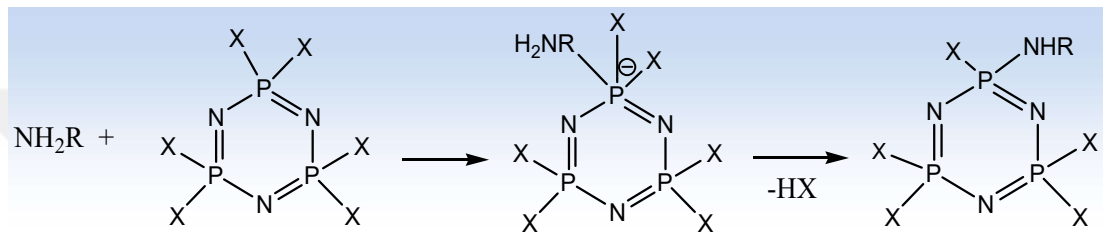
Fosfazenlerin aminoliz tepkimeleri aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren monomoleküler (S_N^1) (Şekil 1.39) ve bimoleküler (S_N^2) (Şekil 1.40) mekanizmaları üzerinden gerçekleşebilir.

Bimoleküler mekanizma, klor iyonunun fosfordan ayrılması sonucu, katyona aminin hızlı saldırısı şeklinde gerçekleşir. Bu mekanizmalardan hangisinin etkin olduğu

çözücüye ve nükleofilin elektronik ve sterik etkilerine bağlıdır. Bir tepkimede mekanizmalardan birisi ya da ikisi birden etkin olabilir.



Şekil 1.39. Trimer ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması.



Şekil 1.40. Trimer ile aminlerin S_N^2 tipi mekanizması.

S_N^1 tipi mekanizma oluştuğunda, fosfor atomundan bir halojenin iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici sübstitüentin varlığında daha kolaylaşır ve bu durumda daha çok geminal sübstitüsyon ürünleri oluşur.

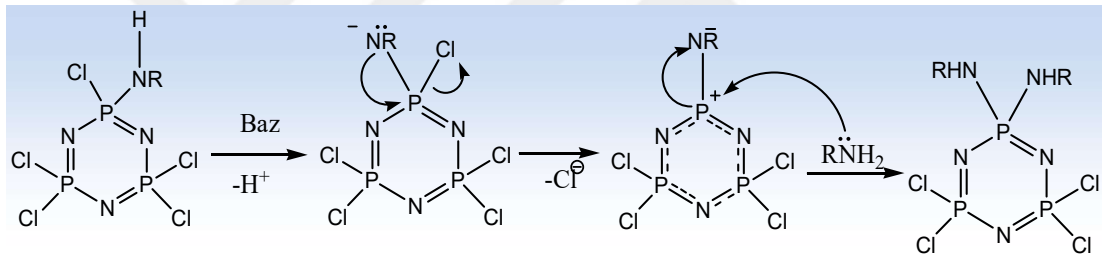
S_N^1 tipi bir prosesinde, $(NPCl_2)_3$ 'deki klorlar ile yer değiştiren amino birimlerinin halkaya elektron vermesindeki artışın, diğer halojen atomlarının iyonizasyonunu kolaylaştırması monokloropentakisamino trimerlerin izole edilmesinin zorluğunu açıklamaktadır.

Aminoliz sırasında S_N^2 mekanizması izleniyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimi azaltır. Hacimli amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yaklaşmasını yavaşlatır. Bundan dolayı kuvvetli elektron verici ve hacimli aminler için non-geminal sübstitüsyon gözlenmektedir.

Genel olarak; nükleofilin bazlığı azaldıkça, aktivasyon enerjisinin artması sonucu disosiyatif mekanizma, çözücünün polarlığının artması ile de assosiyatif mekanizmaya kayma gözlenir (Allen, 1991). Tepkime şartları fosfazenden halojen iyonlaşması için uygun ise, halojen ayrılması sonucu fosfor atomunun sp^2 hibriti yaptığı, düzlem üçgen geometriye sahip geçiş hali kompleksi oluşur. Devamında

katyona nükleofilin hızlı saldırısı gerçekleşir. Halojen iyonlaşmasının uygun olmadığı tepkime şartlarında ise, süstitüsyon fosfor atomunun beşli koordinasyona sahip olduğu, trigonal bipramidal geometrideki geçiş halinin oluştuğu bimoleküler (S_N^2) mekanizma üzerinden gerçekleşir.

Birinci aminin değişimi, primer aminlerle olan süstitüsyon tepkimelerinde yukarıda belirtildiği gibi, şartlara bağlı olarak S_N^1 veya S_N^2 olabilir. İkinci aminin bağlanmasında ise, geminal izomer oluşumu dissosiyatif mekanizma üzerinden, nongeminal izomer oluşumu ise assosiyatif mekanizma üzerinden yürür. Geminal izomer oluşumunda baz aminfosfazenden bir proton yakalar ve bunu klor iyonunun çıkışı izler. Oluşan fosforimin bileşiğine aminin etkisi ile geminal bileşik oluşur (Şekil 1.41). Bu mekanizma "proton abstraction/ chloride elimination" mekanizması olarak adlandırılır. Tepkimede hız belirleyici basamak, fosforimin ara bileşiğinin oluştuğu basamaktır.



Şekil 1.41. Geminal izomer oluşum mekanizması.

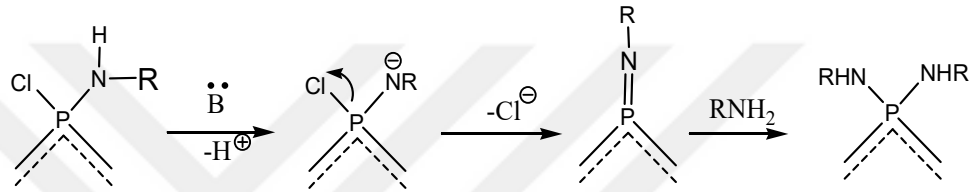
Geminal izomer oluşumuna aminin konsantrasyonu, aminin cinsi ve çözücü etkilerin yanında tuz tutucu olarak kullanılan bazın konsantrasyonu da etkili olmaktadır. Oluşacak izomer oranı kullanılan bazın konsantrasyonu ile orantılıdır. Aynı zamanda amin de baz olduğu için aminin bazlığı ve çözücünün bazlığı da etkilidir (Gabay ve Goldschmidt, 1981).

Sekonder aminlerin tepkimelerinin primer aminlerdeki nongeminal izomer oluşumu ile aynı mekanizma üzerinden yürüdüğü deneysel olarak kanıtlanmıştır (Goldschmidt ve Goldstein, 1981). Nongeminal değişimde trans izomerin tercihli olması cis ve trans izomer arasındaki, trans tercihi "çözünme etkisi" ile açıklanmıştır.

Tetramerin tepkimeleri, trimerin tepkimelerinden daha hızlı olduğu için, tetramer tepkimelerinde S_N^1 mekanizması etkin değildir. Tetramerin t-bütülin ile

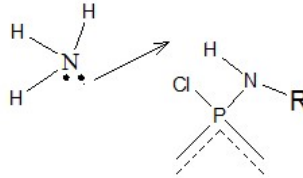
tepkime kinetiği incelenmiş ve S_N^2 mekanizmasının geçerli olduğu bulunmuştur (Krishnamurthy ve Sundaram, 1982).

Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-bütilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir (Lensink, 1984). Büyük hacimli ve kuvvetli elektron verici t-bütilaminin geminal ürün vermesi de “proton abstraction / chloro elimination” mekanizması ile açıklanmıştır (Shaw, 1962; Lensink, 1984) (Şekil 1.42).



Şekil 1.42. Shaw tarafından önerilen, fosfazenin ter-bütilamin ile geminal süstitüsüyonu.

Bu proses S_N^1 karakteristikliğini verir. Saldıran nükleofil ve yapıda bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon sonucu nükleofilin geminal saldırısının oluşması da başka bir ihtimaldir.



(NPCl₂)₃'deki iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yer değişimi non-geminal şekilde gerçekleşir ve trans ürünler oluşur. Shaw'a göre bu durum “cis etki” ile açıklanabilir. Moleküller modeller ile yapılan çalışmalarda, trans-süstitüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların amino grubundan tercihli olarak bir cis-non-geminal klor atomuna transfer olması sonucu cis halojen grubuna kısmi negatif yük verilmiş olabileceği öngörülmüştür. Aminoliz S_N^2 tipi bir proses ise; saldırı nükleofilin, molekülün negatif yükü fazla olan klor atomlarından daha uzağına yaklaşması bekleneneceği için trans-diamino ve triamino ürünleri oluşur. Shaw'ın bu açıklaması; kısmen süstitüe olmuş piperidino ve

dimetilamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranlarını açıklamakta kullanılabilir. Bazı şartlarda halojen yer değişiminin kolaylığı ve klor atomlarının sayısı, aminin yapısına bağlı olarak değişmektedir. Hacimli aminlerle olan reaksiyonlar dallanmamış aminlere göre daha zor gerçekleşir.

Hacimli aminlerde sterik engellilik aynı fosfora bağlanmayı güçleştirir ve nongeminal süstitüsyon olur. Bu durum genel bir eğilim olmasına rağmen, tersiyerbütülinin gibi hacimli bir aminin geminal süstitüsyon verdiği görülmektedir. Bunun yanında fosfazene bağlanmış amino grubu ile, ikinci aminin hidrojen bağı oluşturmada da geminal süstitüsyonu daha etkin yapar.

Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlere göre daha kolay açıklanabilmektedir. Birçok sekonder amin nongeminal süstitüsyon verir. Hem geminal hem de nongeminal bağlanmaya yatkın bileşiklerde, reaksiyon ortamı değiştirilerek geminal-nongeminal oranı değişebilmektedir. Dimetilamin, piperidin ve metilamin ile olan reaksiyonlarda genellikle non-geminal bağlanma görülmektedir. Bu reaksiyonların kuvvetli bazlar (alkilaminler) ile non-geminal bağlanma, zayıf bazlar (arilaminler) geminal bağlanma takip ettikleri düşünülmektedir. Aynı zamanda trimer reaktif olan aminler (NH_2Me ve NH_2Et) ile non-geminal bis türevlerini verirken daha az reaktif olan aminler (NH_2But) ile sadece bis-geminal yapılar vermektedir (Shaw, 1965). Çizelge 1.6'de geminal ve non-geminal bağlanma yapan aminler gösterilmektedir (Shaw, 1976).

Çizelge 1.6. Çeşitli aminlerin trimer ile yaptıkları bağlanma şekilleri.

Reaktif	geminal	non-geminal
NH_3	+	
NH_2Me		+
NH_2Et		+
NHPr^i	+	+
NH_2Bu^t	+	
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$	+	+
NH_2Ph	+	

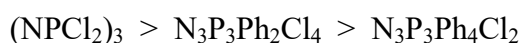
Çizelge 1.7. Bazı aminofosfazen türevlerinin izomer dağılımları.

Amin	$N_3P_3Cl_{6-n}(NRR')_n$		
	n=2	n=3	n=4
NH ₃	Geminal	-	-
NH ₂ CH ₃	non-geminal, trans>cis	-	-
NH ₂ C ₂ H ₅	non-geminal, trans>cis	az miktarda	geminal
NH(CH ₃) ₂	non-geminal, trans>cis	trans>cis geminal	nongeminal ^a
NHC ₅ H ₁₀	non-geminal, trans>cis	nongeminal geminal	nongeminal cis
NHC ₄ H ₈	non-geminal, trans>cis	nongeminal geminal	nongeminal cis>trans
NH(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	nongeminal [*]	-	-

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin klor atomlarının, ter-bütülamın grubu ile yer değiştirmesinin sadece geminal pozisyonda meydana gelmesi ve dördüncü klor atomunun, üçüncü klor atomuna göre ter-bütülamın ile yer değişim oranının fazla ve çok daha hızlı oluşması nedeniyle, tris-ter-bütülamino türevinin izine rastlanmamaktadır.

Fosfazenlerin Alkoliz ve Fenoliz Yer Değiştirme Tepkimelerine Etki Eden Faktörler

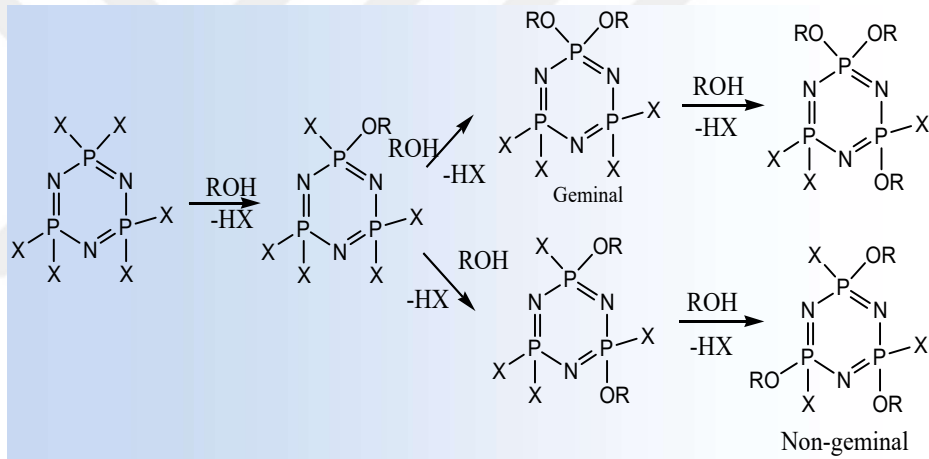
Doğru stokiometri ve uygun reaksiyon şartlarında kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir. Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir. Fenoksit ve bazı alkoksitlerde çoğunlukla non-geminal yerdeğişim gözlemlenmesinin nedeni, alkoksitten veya ariloksitten fosfora doğru elektron verilmesi ve bir Cl-P-OR biriminin, bir Cl-P-Cl biriminden daha düşük reaktivite göstermesidir. Alkoksi- ve ariloksifosfazenler ile yapılan deney sonuçlarına göre, fenil gruplarının içerdiği rezonans etkileri, elektron sağlanmasından sorumludur. Fenilin bağlı olduğu fosfazenler amin bağlı türevlere göre daha zayıf fakat trimerden daha kuvvetli bazdırlar. Fosfazen halkasındaki halojen atomlarının rektifliğine geminal fenil süstitüentlerin etkisi incelendiğinde;



sırasında keskin bir azalma olduğu gözlenmiştir (Wakefield, 1970). Fenil gruplarının kuvvetli sterik etki göstermesi ve elektron çekme özelliği bu duruma neden olmaktadır.

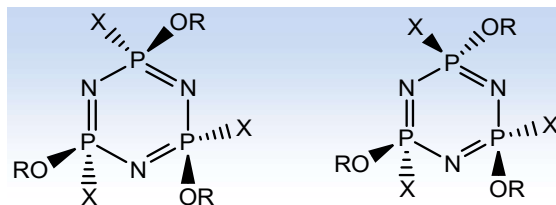
Nükleofilliğin Sübstitüsyona Etkisi:

Klorosiklotrifosfazatrienlerde klorların yer değiştirmesi, dallanmamış alkoksi gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre daha hızlı gerçekleşir. Trimer, tetramer veya poli(dikloro) fosfazenin metoksit, etoksit ve n-propoksit ile tepkimesi çok kolay olurken, fenoksit ile daha etkin şartlarda tepkime verir. Doğru stokiyometri ve reaksiyon şartları sağlanarak kısmi sübstitüe türevler de hazırlanabilir. Nükleofilin sterik büyüklüğü de halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir. Halkalı ve polifosfazenlerde fosfor üzerinde sübstitüsyon geminal ya da non-geminal yolla gerçekleşebilir (Şekil 1.43).



Şekil 1.43. Trimerin alkoksi tepkimelerinde geminal ve non-geminal izomerlerin oluşumu.

Bunun yanında non-geminal sübstitüsyon cis- veya trans izomerlerin ikisinin de oluşumuyla sonuçlanabilir (Şekil 1.44).



Şekil 1.44. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de non-geminal sübstitüsyonla cis- ve trans izomerlerin oluşumu.

Fitzsimmons, Hewlett, Hill ve Shaw metoksit, etoksit ve n-propoksit ve izopropoksit iyonları ile geminal türevlerin ($N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$) alkol çözücü ortamında alkolleme reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bileşiklerin tepkimelerinde $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ sırasında süstitüsyon kolaylığının azaldığı ve fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının tepkime verme gücünü azalttığı gözlenmiştir (Fitzsimmons, vd., 1967).

2,4-Diamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin trifloroetanol ile tepkimesinde ise, dört klor atomunun da yer değiştirdiği bileşikler elde edilmiş ve amin gruplarının süstitüsyona önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür (Lenton ve Levis, 1966).

Fosfazen Halkası ya da Zincir Büyüklüğünün Etkisi:

Trimer süstitüsyon tepkimelerinin en kolay gerçekleştirildiği fosfazen türüdür. Trimerin süstitüsyonu birçok alkoksit ve fenoksit ile 25 °C de ve on iki saatten az bir sürede tamamlanırken, poli(dikloro)fosfazende 70-80 °C de ve en az onaltı saatte tamamlanabilmektedir. Bu durum hacimli fosfazenlerin süstitüsyonunun daha ağır şartlarda gerçekleşeceğini göstermektedir.

Çözücünün Etkisi:

Alkoliz ve fenoliz süstitüsyon tepkimelerinde yaygın olarak susuz çözücüler kullanılır. Bunlar, dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, tetrahidrofuran, etilmetil keton, dimetilformamid, florokarbon, t-butilamin, pridin vb., veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası da olabilir.

Fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için süstitüsyon reaksiyonunda susuz şartlar sağlanmalıdır. Bu yüzden özellikle tetrahidrofuran, dioksan, dimetilformamid ve piridin gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda iyice kurutulmaları gerekir. Reaktif olarak kullanılacak alkolünde kurutulması gereklidir.

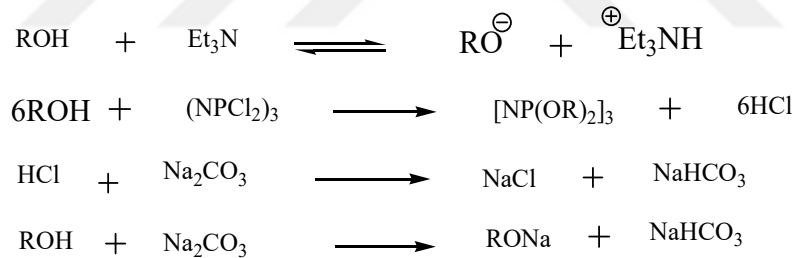
Çözücünün polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğü de çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken önemli hususlardır. Genellikle çözücünün alkoksit veya ariloksiti çözmesi ve oluşan tuzları çözmemesi istenir. Eterler bu amaç için uygun çözücülerdir. Ayrıca çözücünün polaritesi de tepkime hızı ve mekanizması üzerinde etkilidir. Bu etki reaksiyona göre değişir. Fakat polar çözücüler alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonizasyonunu kolaylaştırdığı için tepkime hızını artırır. Genel olarak

süstitüsyon derecesi dimetilformamit > diglim > tetrahidrofuran > benzen > dietileter şeklindedir. Bu eğilim Na^+ iyonunun beklenen solvasyon azalması ile paralellik gösterir.

Kullanılan Bazın Etkisi:

Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı polifosfazen sentezi hariç bir çok tepkimede HCl tutucu bir baz tepkime başlatılmadan ortama ilave edilmelidir. Tepkime sırasında oluşan NaCl ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir. Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları eter veya tetrahidrofuran çözeltilerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir.

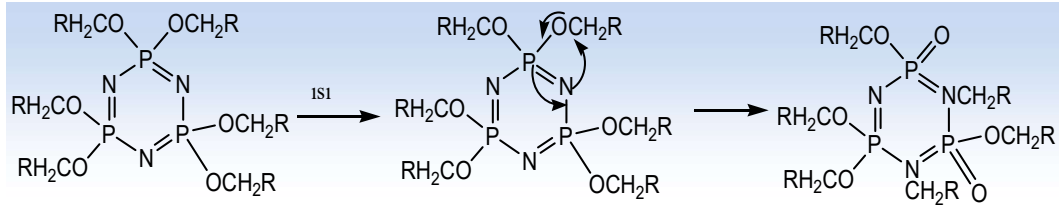
Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan tepkimelerin olduğu durumlarda pek uygun değildir. Bu durumda en yumuşak şartlar, tuz tutucu olarak sodyum karbonat, pridin ve trietilamin kullanılarak sağlanabilmektedir. Kullanılan bazlar bazı durumlarda alkollerin veya fenollerin iyonlaşmasını katalizleyebilir. Sodyum karbonat çok yavaş yürüyen bazı fenoliz tepkimelerinde HCl tutucu olarak kullanışlı olabilmektedir.



Pridin kullanılan reaksiyonlar neme duyarlıdır. Ayrıca pridin fosfazenlerle izole edilebilir kristal kompleksler de verebilmektedir.

Sıcaklık Etkisi:

Florlanmamış alkoksi fosfazen türevleri yalnız başlarına ya da bir alkil halejenür varlığında ısıtıldıklarında molekül içi göçme tepkimeleri sonucu okzosiklofosfazenlere dönüşürler (Fitzsimmons ve Shaw, 1964). Bu tepkimelerin, halka azotunun alkoksi grubunun karbonuna molekül içi veya moleküllerarası etkisi ile oluştuğuna inanılmaktadır (Şekil 1.45).



Şekil 1.45. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme tepkimeleri.

Bu mekanizma florofenoksi ve floroalkoksi türevlerinde oluşmaması ile de desteklenmiştir (Allcock ve Walsh, 1972). OR grubunun metoksi ve etoksi olduğu durumda bu reaksiyonlar oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu tür tepkimelerin oldukça düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in sodyum ariloksitler ile tepkimelerinde monosiklik yapıdaki bileşiklerin yanında bisiklik yapıda bileşiklerin de oluştuğu belirtilmiştir (Kılıç, vd., 1996).

1.11. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Fosfazenler, birçok değişik grupta nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vererek farklı özelliklere sahip çok çeşitli fosfazen bileşikleri oluşturur (Sethuraman, vd., 2010). Fosfazen türevleri; fosfor-azot sinerjisinden dolayı ısıya ve yanmaya karşı dayanıklılığı, elastomerik, antikanser ve antitümör özellikleri, doğrusal olmayan optik karakteri, elektrolit karakteri, antimikrobiyal özelliği, DNA ile etkileşimi, sıvı kristal karakteri, üreaz aktivitesi, biyobozunur karakter gibi özelliklere sahip olabildiklerinden birçok alanda kullanılmaktadırlar (Allcock, 1996; Yıldırım, vd., 2012; Minto, vd., 1995; Marin, vd., 2010; Allcock, vd., 1992; Zhu, vd., 2011; Moriya, vd., 2001; Amtul, vd., 2002; Zhang, vd., 2009). Özellikle polifosfazenlerin malzeme biliminde kullanımı hızla artmakta ve yeni polimerlerin oluşumu ile yeni materyallerin geliştirilmesini sağlamaktadırlar. Fosfazen bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi alanda başlıca uygulama alanlarının bazıları şunlardır:

Trimer kendisi sıvı kristal özellik göstermediği halde çeşitli ligandların süstitüsüyonu ile elde edilen bazı türevleri sıvı kristal özellik göstermektedir. Bu tür fosfazen türevleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır (Moriya ve Kajiwara, 1995; Allcock, 1995).

Sıvı kristal maddeler hesap makinaları, telefonlar, saatleri ofis ekipmanları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablo panelinde kullanılmaktadır.

Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri üzerine halkalı yapıdaki fosfazenlerden daha fazla çalışma yapılmıştır (Atkins ve Singler, 1995; Kim ve Allcock, 1987).

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı üzerine O_2 , N_2 , CO_2 , He, CH_4 , CO, SO_2 , H_2S gazları ile denemeler yapılmıştır (Allcock, 1993; Peterson, 1993). Fosfazen türevlerinin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O_2 gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur (Manners, 1996; Zerbi, 1996).

Fosfazen türevlerinin tıbbi alandaki kullanımı hakkında birçok çalışmalar yapılmıştır. Fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde yapılan deneyleri sonucunda tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği tespit edilmiştir (François, 1981). Bazı aminofosfazenlerin antikarsinojen ve antibakterial özelliklere sahip olduğu ve HIV virüsüne karşı aktiflik gösterdiği ve kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı belirlenmiştir (Labarre, vd., 1979; Konar, vd., 2000; Brandt, vd., 2001; Beak, vd., 2000). Aziridin sübstitue fosfazenlerin DNA' yı parçalayarak kanser hücrelerinin büyümesini engellediği görülmüştür.

Fosfazen türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları gözlenmiştir. Bunun yanında insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur (Wunsch ve Kiener, 1975; Kilgore, 1972). İlaç endüstrisinde, kontrollü salım ve ilaç taşıyıcı sistemlerde, viral olmayan gen taşıyıcı sistemlerde, ilaç formülasyonunda, sulu çözeltilerde protein dengeleyici ve ilaç adjuvanı olarak kullanılmaktadır (Klein, vd., 2007; Garlapati, vd., 2009; He, vd, 2010).

Moleküler biyoloji ve genetik mühendisliği, biyoteknoloji ve ilaç tasarımı için yapay nükleazların sentezlenmesi önemlidir (Fang, vd., 2007). İn vitro sentezlenmiş kimyasal nükleazlar, DNA'yı oksidatif, foto-uyarılmış ve hidrolitik işlemlerle kesebilirler (Ray, vd., 2009). Büyüklük olarak in vivo enzimatik nükleazlardan daha küçük olmaları nedeniyle daha üstün avantajlara sahiptir. Yapay nükleazların sentezlenmesinde özellikle siklofosfazenler etkin DNA kesimi için kompleksler oluşturdıklarından dolayı önemlidir (Zhu, vd., 2011).

Fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirliği hakkında patent alınmıştır (Kusuda ve Hakozaiki, 1994). Poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen

bileşiminin böbrek nakillerinde biyo uyumluluğu sağlayıcı özelliği belirlenmiştir (Palma, vd., 1995). Fosfazen türevleri aynı zamanda doku mühendisliğinde iskelet doku, yapay implantların kaplama malzemesi gibi biyomedikal uygulamalarda da kullanılmaktadır.

Fosfazen bileşiklerinin endüstri ve tıp alanında birçok alanda kullanılmasından yola çıkarak, daha ilginç özelliklere sahip olabilecek yeni tür fosfazen bileşiklerinin elde etme amacıyla bu çalışmada; $N_3P_3Cl_6$ 'nın çift dişli nükleofiller ile farklı çözücü, sıcaklık ve stokiometrik oranlarında elde edilebilecek siklofosfazen türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.



2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. Materyal ve Yöntem

Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma boyunca, benzen, petrol eteri (kn.40–60 °C), susuz dietil eter, asetonitril, metanol, butanol, n-heksan (>% 96), diklorometan (>% 99.0), kloroform, asetonitril, THF, aseton (Sigma Aldrich) çözücüleri kullanıldı. THF argon atmosferi altında sodyum-potasyum alaşımı üzerinde damıtıldı.

$CDCl_3$, NMR spektroskopisi için dötere edilmiş çözücü (Sigma Aldrich), silika jel (60,0.063-0,200 mm Merck) sütun kromatografisi için kullanıldı. Kieselgel 600 254 (silika jel) ile kaplanmış TLC plakaları kullanıldı. (Merck)

Aşağıdaki malzemeler ayrıca Sigma Aldrich Chemicals'dan elde edilmiştir: Ninhidridin (0,5%w/v), 2-mercapto-etanol ve $NaBH_4$ alındığı şekilde kullanıldı, NaH (mineral yağı içinde% 60 dispersiyon, kuru n-heptan ile yıkama ardından dekantasyon yoluyla uzaklaştırıldı).

1,3-propan- ve 1,6-hekzan-diaminler; $NaBH_4$ ve piridin alındığı şekilde kullanıldı, LiH, NaH (mineral yağı içinde% 60 dispersiyon, kuru n-heptan ile yıkama ardından dekantasyon yoluyla uzaklaştırıldı).

Genel İşlemler

Bu çalışmada gerçekleştirilen reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra, içinden argon gazı geçirilerek soğutulduktan sonra kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ile izlendikten sonra kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak birbirinden ayrılmış ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek ağzı sıkıca

kapatıldı. Reaksiyonda kullanılacak olan THF, reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

TLC incelemeleri İçin Ninhidrin Hazırlanması

0.3 g ninhidrin 100 ml n-bütanol ve 5 ml asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), hekszanda yeniden kristallendirme yöntemiyle saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

Kullanılan Cihazlar

Bütün reaksiyonlar, Kieselgel 600 254 (silika jel) ile kaplanmış TLC plakaları kullanılarak izlendi ve bütanolde hazırlanmış Ninhidridin (% 0,5 ağırlık / hacim) çözeltisi renklendirici olarak kullanılarak yaklaşık 130 °C'de uygulandı. Elde edilen ürün karışımlarının ayrılması, Kieselgel 60 kullanılarak flaş kolon kromatografisiyle gerçekleştirildi (Merck 60,0.063-0.200 mm; 2 g ham karışım için 100 g silis jel, 2.5 cm çapında ve 90 cm uzunluğunda bir sütunda kullanıldı).

Erime noktaları Southampton Üniversitesi'ndeki Sıcak Aşamalı Mikroskopi'de, polarize mikroskop ile donatılmış FP 800 merkezi işlemcisine bağlı olarak sıcak aşamada belirlendi. Kütle spektrumları LC / MS Bruker MicrOTOF LC / MS spektrometresi ile elektro spre yonlaştırma (ESI) yöntemi kullanılarak elde edildi) kullanılarak kaydedildi. Mikro Analizler Bilecik Üniversitesi mikro analitik hizmetleri tarafından yürütülmüştür. Elde edilen termogramların tüm deneyleri ve analizleri sırasıyla DSC Q2000 enstrümanı (TA Instruments, ABD) ve termal analiz yazılımı (Universal Instruments 2000, TA Instruments, ABD) kullanılarak gerçekleştirildi. Elementel analizler Thermo Finnigan Flash 1112 Enstrümanı kullanılarak elde edilmiştir.

¹H-NMR spektrumları, bir Varian 300 MHz ve Bruker DRX 500 MHz spektrometreleri ile (499 MHz'de) kaydedildi (Sakarya ve Anadolu Üniversiteleri). Numuneler CDCl₃ içerisinde çözüldü ve 5 mm NMR tüplerine yerleştirildi. Ölçümler CDCl₃ için, iç referans olarak TMS ve örnek konsantrasyonların 15-20 mg • cm³ kullanılmasıyla gerçekleştirildi. ³¹P NMR spektrumları, Varian 300 MHz spektrometresi (202 MHz'de) kullanılarak kaydedildi. Numuneler CDCl₃ içerisinde

çözüldü ve 5 mm NMR tüplerine yerleştirildi. Ölçümler CDCl_3 için harici referans olarak % 85 H_3PO_4 ve numune konsantrasyonları 15-20 mg cm^3 kullanılarak gerçekleştirildi.

Kromatografik Yöntemler

Kromatografi, fiziksel ve kimyasal özellikleri birbirine çok yakın olan az miktardaki maddelerin saflaştırılmasında kullanılan bir ayırma yöntemidir. Sabit ve hareketli fazlardan oluşan sistemde madde karışımları hareketli faz yardımıyla sabit faz üzerinden geçirilerek bileşenlerine ayrılması sağlanır. Yöntemin temeli karışımdaki maddelerin sabit fazda adsorplanması ya da çözünürlüklerine bağlı olarak sabit faz ile hareketli faz arasında dağılmasına dayanmaktadır.

Kromatografik yöntemler, bir karışımın kaç bileşenden oluştuğunu anlamak, bileşenlerin türünü ve hangi oranda bulunduğunu belirlemek, devam etmekte olan bir reaksiyonun bitip bitmediğini anlamak ve karışımdaki bileşenlerin saf olarak elde edilmesi için kullanılır. Karışımdaki bileşenlerin ayrılması polarite farkı, çözünürlük farkı, uçuculuk farkı ve molekül büyüklükleri farkı sebebiyle olur.

Deneylerimizde ince tabaka kromatografisi (TLC) ve kolon kromatografisi yöntemlerini kullandık.

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC)

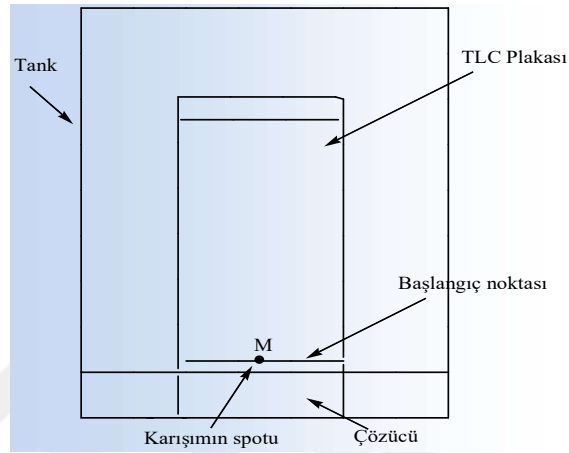
Sabit faz olan adsorban (silikajel, alümina ve selüloz), cam veya alüminyum plakaların üzerine 0,1-5 mm kalınlığında kaplanarak kullanılır. Hareketli faz olarak çözücü ya da çözücü karışımları kullanılır.

TLC yöntemi karışımdaki bileşenlerin sayısını belirlemek, belli bir maddenin karışımda olup olmadığını anlamak, reaksiyonun yürüyüşünü kontrol etmek, kolon kromatografisi için uygun koşulun belirlenmesi ve ürün saflığının kontrol edilmesi amaçları için kullanılabilen hızlı, hassas, ucuz ve miligram düzeyinde madde gerektiren bir yöntemdir.

Bu yöntemde sabit faz üzerine karışımdan az miktarda madde kapiler tüp yardımı ile damlatılır ve içinde hareketli faz bulunan tankın içine Şekil 2.1'deki gibi bırakılarak hareketli fazın sabit faz üzerinde kapiler etki ile yürütülmesi sağlanır. İşlem tamamlandıktan sonra karışımda bulunan maddelerin zonları UV lambası, iyot buharı ya da renklendirici sprey ile görünür hale getirilerek değerlendirme yapılır. Hareketli fazın

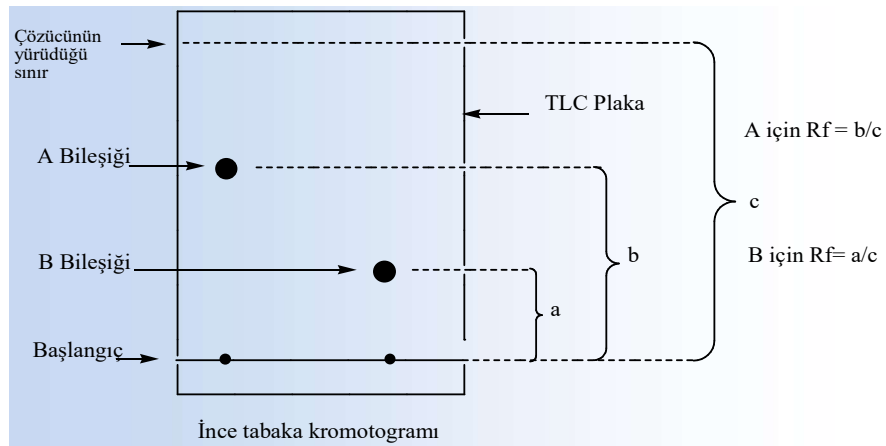
çözücü sistemi seçimi, uygulama sonrasında karışımdaki maddelerin sabit fazda ilerleme durumları değerlendirilerek tekrar değiştirilip uygulama yapılabilir.

Hassas bir ayırım yapılabilmesi için çözücü sisteminin iyi seçilmesi, tankın her noktasının çözücü buharıyla doymun olması, çok konsantre ya da seyreltik ekimin yapılmaması gereklidir.



Şekil 2.1. İnce tabaka kromatografisi kısımları.

İnce tabaka kromatografisinde madde belirli koşullar altında çözücünün yürüdüğü uzaklığa göre belirli bir uzaklığa ilerleyebilir. Bu uzaklık oranına R_f değeri adı verilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. TLC plakaya uygulanan maddenin hareketli fazla yürümesi.

Preparatif İnce Tabaka Kromatografisi (P-TLC)

TLC ile bileşenleri ve çözücü sistemi belirlenen miktarı az olan maddelerin ayırma ve saflaştırılması için kolon kromatografisi yerine preparatif ince tabaka kromatografisi kullanılır.

TLC uygulandıktan sonra belirlenen çözücü sistemine göre TLC plakalarına ekme işlemi şeritler halinde uygulanır. Yürütme işlemi yapıldıktan sonra UV lambası ile bakılarak şeritler üzerinde yürüyen bileşikler belirlenerek kazınır ve uygun çözücülerle (genellikle kloroform veya diklormetan) ekstrakte edilir. Adsorban siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzülür ve çözücü uçurularak madde elde edilir.

Kolon Kromatografisi

Karışımındaki maddeleri ayrı ayrı elde etmek için kullanılan kromatografi yöntemlerinden biridir. Karışım, kolon içine doldurulmuş sabit bir faz üzerinden hareketli bir faz aracılığıyla geçirilerek ayrılma işlemi yapılır. Sabit faz olarak silikajel, alümina, kiselgur, florisil, aktif kömür, kil, komposit gibi adsorban malzemeler kullanılır. Hareketli faz olarak TLC ile belirlenmiş uygun bir çözücü ya da çözücü karışımı kullanılır.

Uygun sabit faz seçildikten sonra hareketli faz olarak belirlenmiş çözücü ya da çözücü karışımıyla karıştırılarak bulamaç haline getirilir. İyice çalkalanarak hava kabarcığı kalmaması sağlanır. Kolonun musluğu kapatılarak önce bir miktar çözücü eklenir ve adsorban dikkatli bir şekilde kolona doldurulur. Adsorban iyice yerleştikten sonra musluk açılarak fazla çözücünün akması sağlanır.

Başarılı bir ayırma gerçekleştirmek için karışım dikkatli ve düzgün bir şekilde kolona verilir. Bu işlem yapıldıktan sonra çözücü etkisiyle karışımındaki maddeler yavaş yavaş bantlar şeklinde birbirinden ayrılır. Ayrılan maddelerin toplanması ve çözücülerin uçurulması ile ayırma işlemi tamamlanmış olur.

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1) 'in 1,3-propan ve 1,6-heksan-diaminlerle Reaksiyonları

NaH, C₅H₅N, NaBH₄'ün aşırısının veya baz kullanmadan alifatik diaminlerin (n =3 ve 6) bir, iki ve üç eşdeğer gramı ile siklotrifosfazenin reaksiyonu, 0 °C'de (reaksiyon süresi 45 saat), oda sıcaklığında (reaksiyon süresi 36 saat) ve ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu ile kaynatıldı (reaksiyon süresi 32 saat).

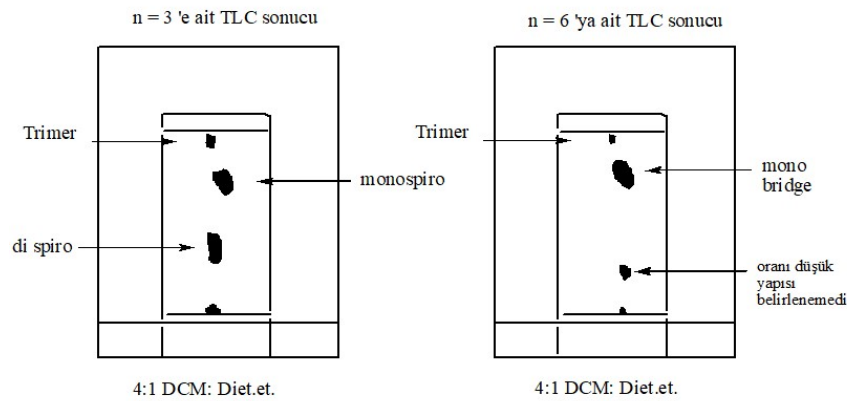
Reaksiyonlar; a) asetonitril, b)THF, c) diklorometan, d)kloroform, e)benzen, f)dietileter, g)n-hekzan ve h)aseton çözücülerinde gerçekleştirildi.

2.2.1. NaH'ün aşırısında asetonitril çözeltisi ve oda sıcaklığında siklotrifosfazen ve alifatik miaminin (N=3 Ve 6) (1:1) mol oranında reaksiyonu

Siklotrifosfazen (**1**) (2 g, 5.75 mmol); 1,3-propan-di-amin (**2**) (n=3) (0.43 g, 5.75 mmol) ve 1,6-hekzan-di-amin (**3**) (n = 6) (0.67 g, 5.75 mmol) bileşikleri ile; 250 ml'lik 2 adet beherde 60 ml susuz asetonitril içinde çözüldü. Reaksiyon karışımları bir buz banyosunda soğutuldu ve argon atmosferi altında karıştırılan 10'ar ml susuz THF ve NaH (% 60 yağ süspansiyonu, 0.28 g, 11.5 mmol) çözeltilerine hızla ilave edildi. Reaksiyon karışımları daha sonra manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı ve reaksiyon takibi, diklorometan-dietileter (4: 1) çözücü sistemi kullanılarak TLC silika jel plakalarında yapıldı. Reaksiyon karışımlarından, sodyum klorit ve diğer çözünmeyen maddeler süzülerek ayrıldı. Çözücü, vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, ve elde edilen renksiz katılar ve yağlar, hareketli faz olarak diklorometan-dietil eter (4: 1) kullanılarak TLC silika jel plakalarında yürütüldü. Uygun çözücü sistemi belirlendikten sonra karışımlar kolon kromatografisi ile ayrılmıştır. (4:1 diklorometan: dietil eter) (Şekil 2.3). Kolondan ilk alınan bileşiğin yapısı monospiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]Cl_4$ (**4**) olarak aydınlatılmıştır (Labarre, vd., 1984; Shaw, 1981). e.n. 164-167 °C, verim 1.7 g (Shaw, 85%, Labarre, 40%). [Bulunan: C, 10.35; H, 2.36; N, 20.08 %; M^+ 349.10; hesaplanan: C, 10.33; H, 2.31; N, 20.07 %; M, 348.85].

İkinci bileşiğin yapısı ise dispiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_2Cl_2$ (**7**) olarak belirlenmiştir % olarak verimi monospirodan düşüktür (Labarre, vd., 1984; Shaw, 1981). e.n. 220 °C, verim 1.2 g (40 %). [Bulunan: C, 20.63; H, 4.58; N, 28.00 %; M^+ 350.90; hesaplanan: C, 20.59; H, 4.61; N, 28.01 %; M, 350.06].

1,6-hekzan-di-aminden (**3**) ise; tek köprülü bino bileşiği, $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (**12**) sentezlenmiştir (Labarre, vd., 1984; Shaw, 1989). e.n. 98 °C, 1.3 g (Shaw, 40-60 %, Labarre 40%). [Bulunan: C, 9.81; H, 1.90; N, 15.17 %; M^+ 739.01; hesaplanan: C, 9.76; H, 1.91; N, 15.17 %; M, 738.60].



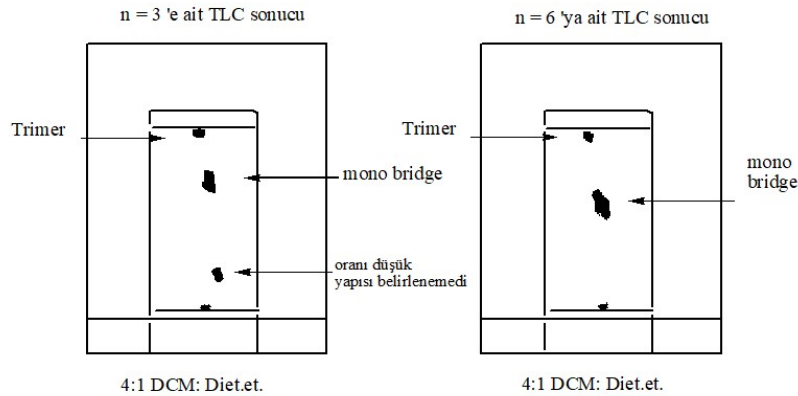
Şekil 2.3.Oda sıcaklığında, (1:1) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.

2.2.2. Asetonitril ve THF çözeltilerinde 0 °C’de, baz kullanılmadan siklotrifosfazen ve alifatik diaminlerin (n=3 ve 6) (1:1) mol loranında reaksiyonu,

Siklotrifosfazen (**1**) (2 g, 5.75 mmol); 1,3-propan-di-amin (**2**) (n=3) (0.43 g, 5.75 mmol) ve 1,6-hekzan-di-amin (**3**) (n = 6) (0.67 g, 5.75 mmol) bileşikler ile; 250 ml’lik 2 adet beherde 60 ml susuz asetonitril içinde çözüldü. Reaksiyon karışımları bir buz banyosunda soğutuldu ve bir argon atmosferi altında karıştırılan 10’ar ml susuz THF çözeltilerine hızla ilave edildi. Reaksiyon karışımları daha sonra manyetik karıştırıcı üzerinde 0 °C’de 36 saat karıştırıldı ve reaksiyon takibi, diklorometan-dietileter (4:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC silika jel plakalarında yapıldı. Reaksiyon karışımlarından, sodyum klorit ve diğer çözünmeyen maddeler süzülerek ayrıldı. Çözücü, vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve elde edilen renksiz katılar ve yağlar, hareketli faz olarak diklorometan-dietil eter (2:1) kullanılarak TLC silika jel plakalarında yürütüldü (Şekil 2.4). Uygun çözücü sistemi belirlendikten sonra karışımlar kolon kromatografisi ile sentezlenmiştir (2:1 diklorometan: dietil eter). Kolondan, 1,3-propan-di-aminden (**2**) tek köprülü bino bileşiği $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_3NH]N_3P_3Cl_5$ (**11**, yeni) bileşiği sentezlenmiştir. e.n. 242 °C, verim 0.4 g (17%). [Bulunan: C, 5.23; H, 1.19; N, 16.10 %; M^+ 697.06; hesaplanan: C, 5.17; H, 1.16; N, 16.10 %; M, 696.52].

1,6-hekzan-di-aminden (**3**) de tek köprülü bino bileşiği, $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (**12**) (Labarre, vd., 1984; Davarcı, vd., 2014)

sentezlenmiştir. e.n. 98 °C, verim 1.1 g (40%). [Bulunan: C, 9.81; H, 1.90; N, 15.17 %; M^+ 739.01; hesaplanan: C, 9.76; H, 1.91; N, 15.17 %; M, 738.60].



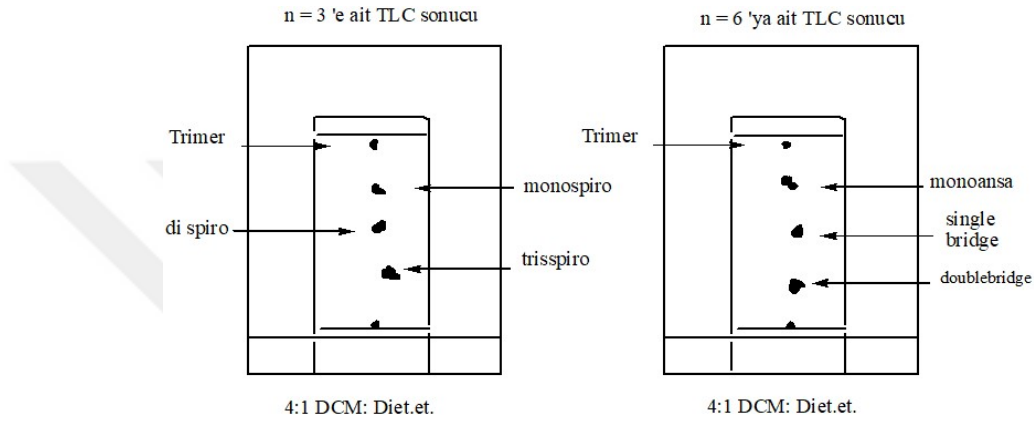
Şekil 2.4. 0 °C'de baz kullanılmadan, (1:1) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.

2.2.3. NaH'ün aşırısında asetonitril ve THF çözeltilerinde oda sıcaklığında siklotrifosfazen ve alifatik diaminin (n=3 ve 6) (1:2) mol oranında reaksiyonu:

Siklotrifosfazen (**1**), (2 g, 5.75 mmol); 1,3-propan-di-amin (**2**) (n = 3) (0,85 g, 11,5 mmol) ve 1,6-hekzan-di-amin (**3**) (n = 6) (1,34g, 11,5 mmol) bileşikler ile; 250 ml'lik 2 adet beherde 60 ml susuz asetonitril içinde çözüldü. Reaksiyon karışımları bir buz banyosunda soğutuldu ve bir argon atmosferi altında karıştırılan 10'ar ml susuz THF ve NaH (% 60 yağ süspansiyonu, 0.55 g, 23 mmol) çözeltilerine hızla ilave edildi. Reaksiyon karışımları daha sonra manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı ve reaksiyon takibi, diklorometan-dietileter (4: 1) çözücü sistemi kullanılarak TLC silika jel plakalarında uygulandı. Reaksiyon karışımlarından, sodyum klorit ve diğer çözünmeyen maddeler süzülerek ayrıldı. Çözücü, vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı, ve elde edilen renksiz katılar ve yağlar, hareketli faz olarak diklorometan-dietil eter (4: 1) kullanılarak TLC silika jel plakalarında yürütüldü (Şekil 2.5). Kolon kromatografisi yöntemiyle 1,3-propan-di-aminden (**2**) ilk olarak monospiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]Cl_4$ (**4**) bileşiği sentezlenmiştir (Labarre, vd., 1984; Shaw, 1981). İkinci bileşiğin yapısı dispiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_2Cl_2$ (**7**), üçüncü bileşiğin yapısı da trisspiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_3$ (**10**) olarak belirlenmiştir. e.n. 170 °C, verim 0.92 g (42%). [Bulunan: C, 30.91; H, 6.73; N, 35.89 %; M^+ 351.90; hesaplanan: C, 30,77; H, 6.89; N, 35.89 %; M, 351.26].

1,6-hekzan-di-aminden (**3**) ilk olarak monoansa $N_3P_3[NH(CH_2)_6NH]Cl_4$ (**6**) bileşiği sentezlenmiştir. e.n. 246.7 °C, verim 0.3 g (5%). [Bulunan: C, 18.47; H, 3.59; N, 17.91 %; M^+ 391.10; hesaplanan: C, 18.43; H, 3.61; N, 17.91 %; M, 390.94].

İkinci olarak singlebridge $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (**12**) ve son olarak da double-bridge $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ (**13**) bileşiği sentezlenmiştir. e.n. 238 °C, verim 0.5 g (12%). [Bulunan: C, 9.81; H, 1.90; N, 15.17 %; M^+ 739.01; hesaplanan: C, 9.76; H, 1.91; N, 15.17 %; M, 738.60].



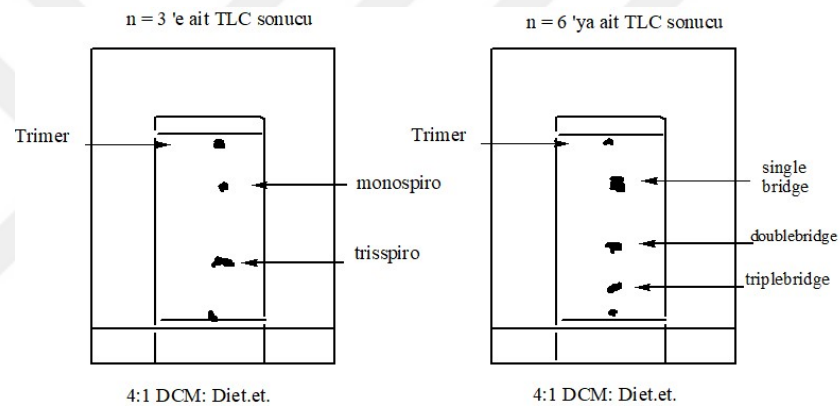
Şekil 2.5. Oda sıcaklığında, (1:2) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.

2.2.4. NaH'ün aşırısında asetonitril ve THF çözeltilerinde oda sıcaklığında siklotrifosfazen ve alifatik diaminin (n= 3, 6) (1:3) mol oranında reaksiyonu:

Siklotrifosfazen (1), (2 g, 5.75 mmol) ve 1,3-propan-di-amine (2) (n= 3) (1.28 g, 17.25 mmol) ve 1,6-hekzan-di-amin (3) (n = 6) (2 g, 17,25 mmol) bileşikleriyle; 250 ml'lik 2 adet beherde 60 ml susuz asetonitril(a) içinde çözüldü. Reaksiyon karışımları bir buz banyosunda soğutuldu ve bir argon atmosferi altında karıştırılan 10'ar ml susuz THF ve NaH (% 60 yağ süspansiyonu, 0.83 g, 34.5 mmol) çözeltilerine hızla ilave edildi. Reaksiyon karışımları daha sonra manyetik karıştırıcı üzerinde oda sıcaklığında 36 saat karıştırıldı ve reaksiyon takibi, diklorometan-dietileter (4: 1) çözücü sistemi kullanılarak TLC silika jel plakalarında uygulandı. Reaksiyon karışımlarından, sodyum klorit ve diğer çözünmeyen maddeler süzülerek ayrıldı. Çözücü, vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve elde edilen renksiz katılar ve yağlar, hareketli faz olarak diklorometan-dietil eter (4:1) kullanılarak TLC silika jel plakalarında yürütüldü (Şekil 2.6). Kolon kromatografisi yöntemiyle 1,3-propan-di-aminden (**2**) ilk olarak

monospiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]Cl_4$ (**4**) bileşiği sentezlenmiştir (Labarre, vd., 1984; Shaw, 1989). İkinci bileşik ise verimi monospirodan daha yüksek olan trisspiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_3$ (**10**), olarak belirlenmiştir. e.n. $170^\circ C$, verim 0.92 g (47%). [Bulunan: C, 30.91; H, 6.73; N, 35.89 %; M^+ 351.90; hesaplanan: C, 30.77; H, 6.89; N, 35.89 %; M, 351.26].

1,6-hekzan-di-aminden (**3**) ise, singlebridge $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (**12**), doublebridge $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ (**13**) ve triple-bridged $N_3P_3Cl_3[NH(CH_2)_6NH]_3N_3P_3Cl_3$ (**14**) bileşikleri sentezlenmiştir. (**14**) bileşiği için e.n. $300^\circ C$, verim 0.97 g (23 %). [Bulunan: C, 26.31; H, 5.17; N, 20.37 %; M^+ 826.09; hesaplanan: C, 26.20; H, 5.13; N, 20.37 %; M, 825.16]. Burada elde edilen köprülü türevlerin % verimi en yüksek olan tek köprülü bino bileşiklerdir.



Şekil 2.6. Oda sıcaklığında, (1:3) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.

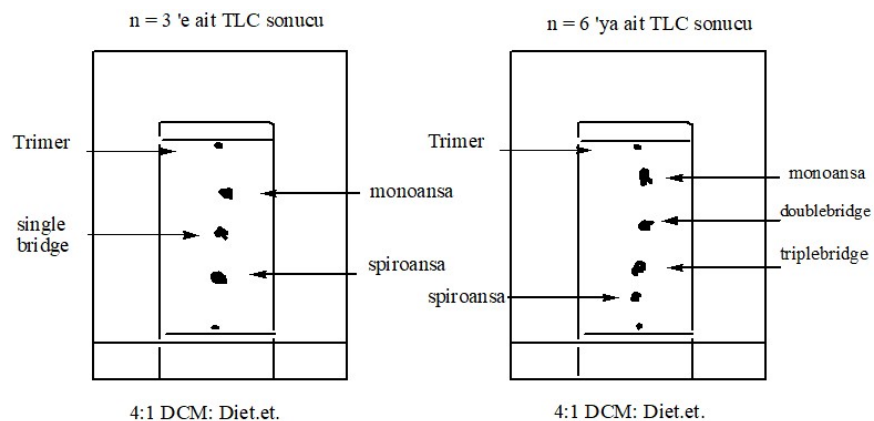
2.2.5. Asetonitril ve THF çözeltilerinde $0^\circ C$ 'de, baz kullanılmadan siklotrifosfazen ve alifatik diaminlerin (n= 3, 6) (1:3) mol oranında reaksiyonu:

Siklotrifosfazen (1), (2 g, 5.75 mmol) ve 1,3-propane-di-amine (2) (n= 3) (1.28 g, 17.25 mmol) ve 1,6-hekzan-di-amin (3) (n = 6) (2 g, 17.25 mmol) bileşikleriyle; 250 ml'lik 2 adet beherde 60 ml susuz asetonitril(a) içinde çözüldü. Reaksiyon karışımları bir buz banyosunda soğutuldu ve bir argon atmosferi altında karıştırılan 10'ar ml susuz THF çözeltilerine hızla ilave edildi. Reaksiyon karışımları daha sonra manyetik karıştırıcı üzerinde $0^\circ C$ 'de 36 saat karıştırıldı ve reaksiyon takibi, diklorometan-dietileter (2: 1) çözücü sistemi kullanılarak TLC silika jel plakalarında uygulandı. Reaksiyon karışımlarından, sodyum klorit ve diğer çözünmeyen maddeler süzülerek

ayrıldı. Çözücü, vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve elde edilen renksiz katılar ve yağlar, hareketli faz olarak diklorometan-dietil eter (2: 1) kullanılarak TLC silika jel plakalarında yürütüldü (Şekil 2.7). Kolon kromatografisi yöntemiyle 1,3-propan-di-aminden (**2**) ilk olarak mono-ansa olarak tanımlanan, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]Cl_4$ (**5, yeni**), en. $191^\circ C$, verim 0.4 g (12%), [Bulunan: C, 10.36; H, 2.37; N, 20.07 %; M^+ 349.03; hesaplanan: C, 10.33; H, 2.31; N, 20.07 %; M, 348.85], ikinci olarak tek köprülü bino türevi, $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_3NH]N_3P_3Cl_5$ (**11, yeni**) sentezlenmiştir. Tek köprülü ürünün yüzde verimi ansa bileşiğin veriminden büyüktür. Üçüncü olarak ise spiro-ansa $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_2Cl_2$ (**8, yeni**) bileşiği sentezlenmiştir. e.n. $211^\circ C$, verim 0.35 g (8%). [Bulunan: C, 30.91; H, 6.73; N, 35.89 %; M^+ 351.90; hesaplanan: C, 30.77; H, 6.89; N, 35.89 %; M, 351.26].

1,6-hekzan-di-aminden (**3**) ise, ilk olarak mono ansa türevi $N_3P_3[NH(CH_2)_6NH]Cl_4$ (**6**), ikinci ve üçüncü olarak da doublebridge $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ (**13**) ve triplebridged $N_3P_3Cl_3[NH(CH_2)_6NH]_3N_3P_3Cl_3$ (**14**), bileşikleri sentezlenmiştir (Labarre, vd., 1984; Davarcı, vd., 2014). Bu ürünlerin yüzde verimi ansa ve tek köprülü türevlerden daha yüksek çıktı. Dördüncü olarak da spiro-ansa türevi $N_3P_3[NH(CH_2)_6NH]_2Cl_2$ (**9, yeni**) sentezlenmiştir. e.n. $209^\circ C$, verim 0.25 g (6%). [Bulunan: C, 33.19; H, 6.50; N, 11.91 %; M^+ 434.22; hesaplanan: C, 33.21; H, 6.55; N, 11.91 %; M, 435.03].

Spiro-ansa türevleri, ansa ve köprülü türevlere göre oldukça az oranda elde edilmiştir.



Şekil 2.7. $0^\circ C$ 'de baz kullanılmadan, (1:3) mol oranında elde edilen ürünler için kromotogramlar.

Uzun süre gerçekleşen reaksiyonlarda (48-58 saat); köprülü bileşiklerin daha yüksek miktarlarda oluştuğu görülmüştür. Özellikle 1:3 mole oranında $n=6$ double ve triple türevlerinin % verimleri artmıştır. Süre 30-36 saat gibi kısa tutulduğunda single-bridge ve ansa bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir.

Ayrıca reaksiyonlar 0-10 °C arasında gerçekleştirildiğinde (1:2 ve 1:3 mol oranlarında) spiro ansa, single-, double- ve triple-bridge bileşiklerinin oluştuğu gözlenmiştir.

Yukarıda siklotrifosfazenin 1,3- ve 1,6-diamin ile oda sıcaklığında ve 0 °C'de bazsız ortamda gerçekleştirilen tepkimelerine yer verilmiştir. Deneysel kısımlarda belirtilen hesaplamalar ve tüm yöntemler (1;1), (1;2) ve (1;3) stokiometrik oranları için 0 °C ve reflaks altında da gerçekleştirilmiştir.

NaBH_4 ve piridinin aşırısı kullanılan çözücü sistemlerinde gerçekleşen reaksiyonların deneysel ayrıntıları, ürün türleri ve ürünlerin verimleri, Çizelge 3.3 'de ve NMR verileri de Çizelge 3.6 ve 3.7 'de sunulmuştur.

Siklotrifosfazen ile diamin bileşiklerinin $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ ($n=3,6$) ile reaksiyonları sonucu toplam 4 tane yeni ürün olmak üzere 11 tane ürün sentezlenmiştir. Elde edilen yeni ürünler; $n=3$ ile, mono-ansa, spiro-ansa ve single-bridged türevleri, $n=6$ ile de, spiro-ansa türevidir. Reaksiyon koşulları değiştirilerek yeni türevlerin yanında ansa ve köprülü bileşiklerin oranlarının artması da sağlanmıştır.

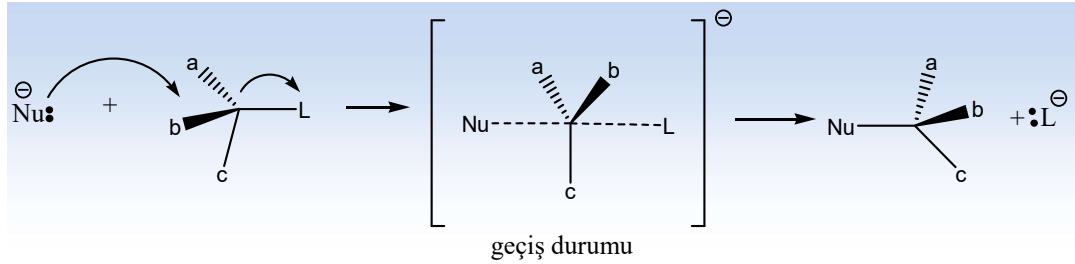
2.3. Siklofosfazenin Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyon Mekanizmaları

Fosfazenlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları S_N^1 ve S_N^2 mekanizmaları üzerinden yürümektedir ve literatürde olduğu gibidir.

Nükleofilik yer değiştirme tepkimelerinin iki ana yer değiştirme tepkimesi vardır. Bunlar S_N^1 ve S_N^2 olarak adlandırılan (Nükleofilik Substitüsyon 1 ve Nükleofilik Substitüsyon 2, tepkimeleridir). Bu tepkimelerde izlenen yollar birbirinden farklıdır.

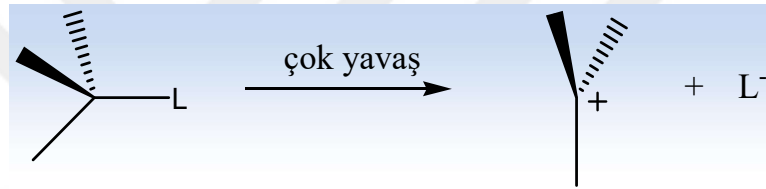
S_N^2 mekanizması tek basamakta yürür ve nükleofilin bağlanması ile grubun ayrılması aynı anda meydana gelir. S_N^2 mekanizmasında; nükleofil, üzerinde bulunan elektron çiftleri veya negatif yükle, -L bağına saldırır, bir tek orbitalinde bulunan iki elektronunu kısmen pozitif yüklü karbon atomu ile ortaklaşa kullanma çabasıdadır. Merkez atomun, nükleofilin verdiği elektron çifti ve ayrılacak olan grubun elektron

çiftini seçmesi sırasında bir geçiş durumu oluşur ve daha güçlü elektron verici nükleofili seçer ve ayrılan grup merkez atom ile paylaştığı elektronları alarak ayrılır (Şekil 2.8).



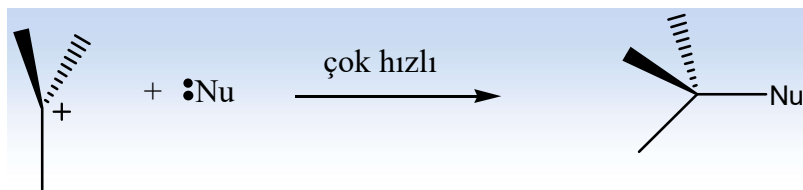
Şekil 2.8. Tek basamakta gerçekleşen S_N^2 mekanizması.

S_N^1 mekanizması ise; iki basamaklı yürüyen bir mekanizmaya sahiptir. $-L$ bağının kırıldığı ve katyonun oluştuğu birinci basamak oldukça yavaş yürür (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. S_N^1 mekanizmasının birinci basamağı.

Merkez atom ayrılan grubun bağ elektronlarını aldığı için pozitif yüklüdür ve ayrılan grup ta genelde negatif yüklüdür. İkinci basamakta, nükleofil oluşan pozitif yüklü merkez atoma atak yapar ve bu basamak oldukça hızlı yürüyen bir basamaktır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. S_N^1 mekanizmasının ikinci basamağı.

Nükleofil negatif yüklü ise direk ürün oluşur. Eğer nükleofil yüksüz bir molekülün, elektron çiftleri olarak atak yapmışsa, genelde bir proton kaybı ile nötr molekül (ürün) elde edilir.

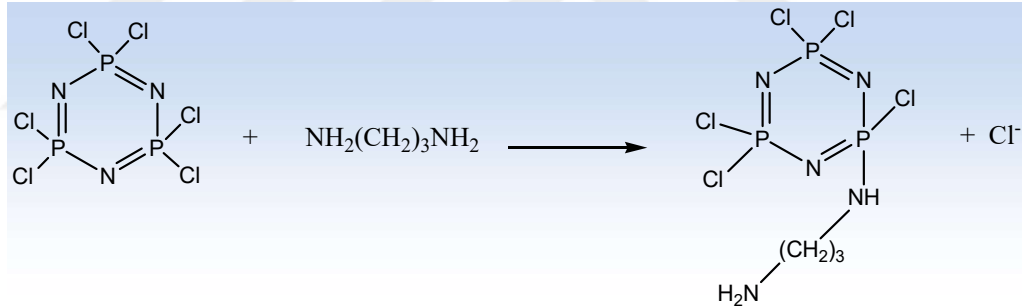
Verilen bir başlangıç maddesi ve nükleofile bakarak, bunun S_N^1 ya da S_N^2 mekanizması üzerinden yürüyeceğine karar vermek bazen güç olabilir. Substituentlerin

etkilerine bakıldığında; aslında bu iki mekanizmanın da birçok yer değiştirme mekanizmasında aynı anda yürüdüğünü, fakat birinin tercihli olduğunu söyleyebiliriz. Bu tercih, tersiyer olanlarda S_N^1 mekanizması üzerinden primer olanlarda ise S_N^2 üzerinden yürüyecek şekilde genellenebilir. Sekonder olanlarda her iki mekanizma üzerinden de aynı anda yürüyebileceği için karar vermek güçleşir, bu durumda çözücü ve nükleofilin yapısına bağlı olarak her hangi birine doğru yönlenebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Bir reaksiyonun mekanizmasının bilinmesi, istenen ürüne ulaşmak özellikle stereo kimyasal ürünlere ulaşmak açısından oldukça önemlidir. S_N^2 üzerinden yürüyen reaksiyonlarda konformasyonlar dönüşürken, S_N^1 üzerinden yürüyenlerde ise genelde rasemleşme görülmektedir.

2.3.1. Nükleofilik substitüsyon (Nükleofilik yer değiştirme) reaksiyonları

Nükleofiller (negatif iyonlar, ortaklanmamış e^- çifti taşıyan moleküller veya pi bağı içeren bileşikler) çoğunlukla halojenlerle yer değiştirme tepkimesi verir.



Şekil 2.11. Trimerin 1,3-propandiamin ile S_N^2 mekanizmasına göre gerçekleşen reaksiyonu.

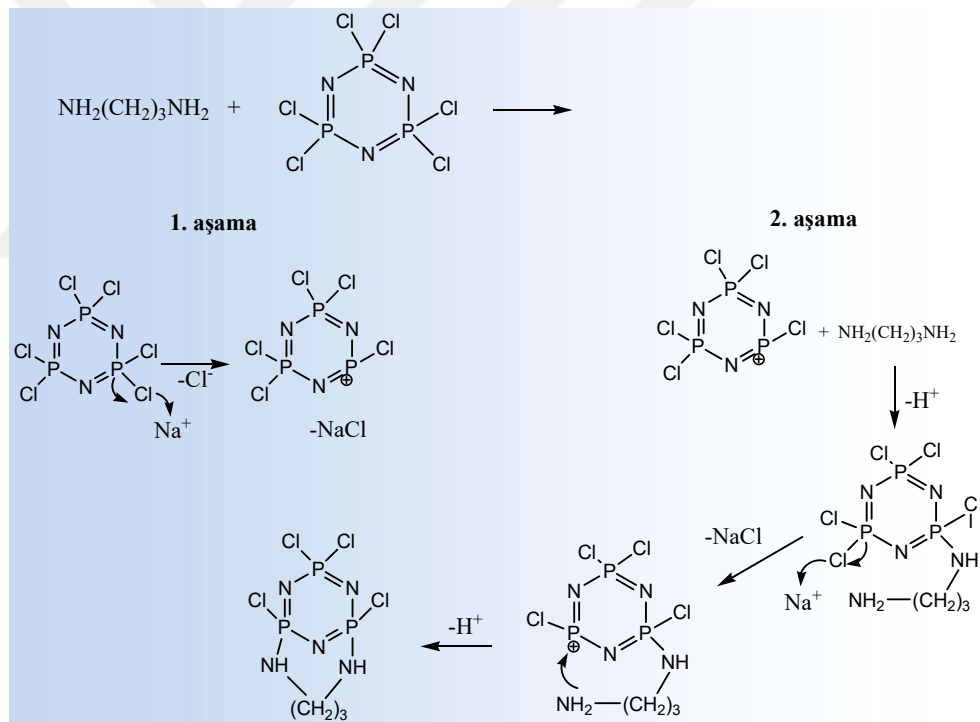
Bu reaksiyonda, reaksiyon veren madde sikloheksaklorofosfazen substrat, reaksiyonu başlatan kısım $NH_2(CH_2)_3NH^-$ nükleofil, Cl^- ayrılan grup ve monosubstitue fosfazen bileşiği ise ürün olarak adlandırılır. Reaksiyonda nükleofil ayrılan grup ile yer değiştirmiş olduğundan genel olarak bu reaksiyonlara Nükleofilik Sübstitüsyon (S_N -) reaksiyonları denir. Reaksiyonda bir kovalent bağ ($P-Cl$) kırılır ve yeni bir kovalent bağ ($P-N$) oluşur (Şekil 2.11).

Eğer nükleofil yüksüz ise, ürün pozitif yüklü, nükleofil negatif yüklü ise ürün yüksüz olur. Bunun sebebi ayrılan grubun bağ elektronlarını alarak ayrılması ve

substratta bir pozitif yük bırakmasıdır. Bu yük olduğu gibi kalır ya da negatif yükü nötrleştirilir.

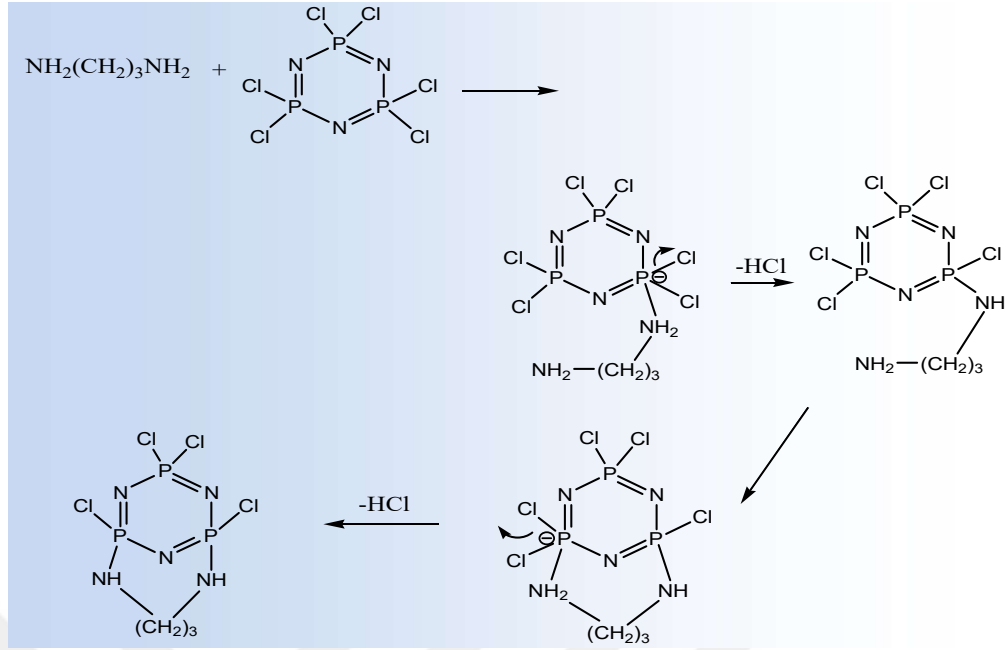
Yer değiştirme reaksiyonuna dikkatlice bakılırsa, ayrılan grubun da bir nükleofil görevi görebileceği açıktır. Bu durum aslında reaksiyonun çift yönlü olabileceğini göstermektedir. Tepkimenin daima sağa doğru (ürün yönünde) gitmesinin tek yolu nükleofilin ayrılan gruptan oldukça güçlü olmasıdır.

Su ve alkol gibi polar protik çözücüler, S_N^1 mekanizmasında oluşan karbokatyonu ve halojen iyonunu çevreleyerek daha kararlı hale getirdiklerinden, reaksiyonun yönünü S_N^1 'e, apolar çözücüler ise, S_N^2 mekanizmasında nükleofilin elektron çiftleri ile etkileşmediklerinden, daha rahat atak yapma imkanı sağlamaları nedeni ile, S_N^2 yönüne kaydırırlar. Böylece sekonder bir alkil halojenürün solventle belli oranda yönlendirilmesi söz konusu olabilir.



Şekil 2.12. Sikloklorotrifosfazen ile propan-1,3 diaminin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması.

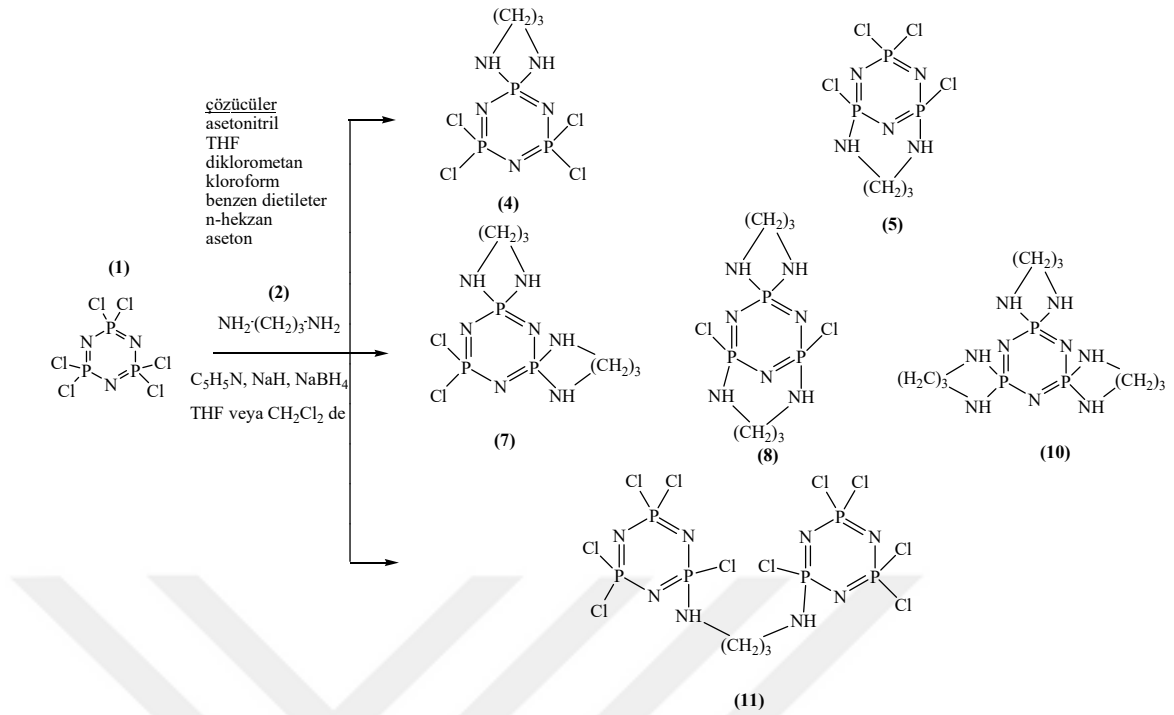
Şekil 2.12'de görüldüğü gibi S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması iki aşamada gerçekleşmektedir. Trimerin propan-1,3-diamin ile reaksiyonunda 1. aşamada Cl atomlarından birinin ayrılması ile fosfonyum iyonu oluşur. İkinci aşamada ise diamin bileşiğinin nükleofil olarak atak yaptığı görülmektedir.



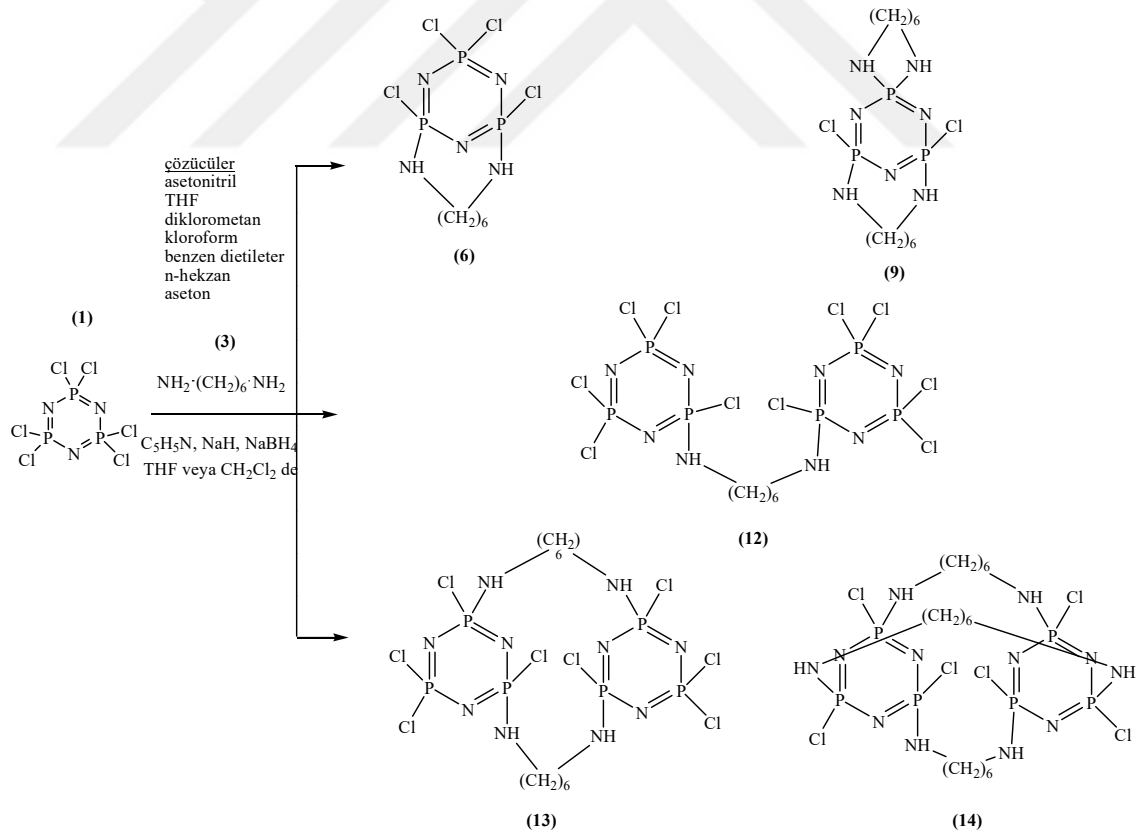
Şekil 2.13. Sikloklortrifosfazen ile propan-1,3 diaminin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması.

S_N^2 tipi reaksiyon mekanizmasında ise nükleofil (propan-1,3-diamin), üzerinde bulunan elektron çifti ile, P-Cl bağına saldırması sonucu, P atomunun, bu elektron çifti ve Cl'un elektron çiftini seçmesi sırasında geçiş durumu oluşması ve daha güçlü elektron verici olan diamin grubunu seçmesi şeklinde tek basamakta gerçekleşir (Şekil 2.13).

Başlangıç maddemiz olan sikloklortrifosfazenin (**1**), alifatik diaminler propan-1,3-propandiamin [$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$] (**2**) ve 1,6-hekzandiamin [$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-NH}_2$] (**3**) ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarından sentezlenen bileşiklerin açık formülleri Şekil 2.14 ve Şekil 2.15'de, adlandırmaları da Çizelge 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.14. Sikloklortrifosfazenden sentezlenen 1,3-diamin fosfazen türevleri.

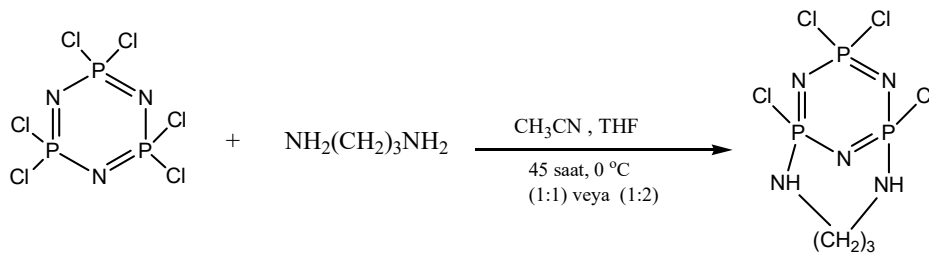


Şekil 2.15. Sikloklortrifosfazenden sentezlenen 1,6-diamin fosfazen türevleri.

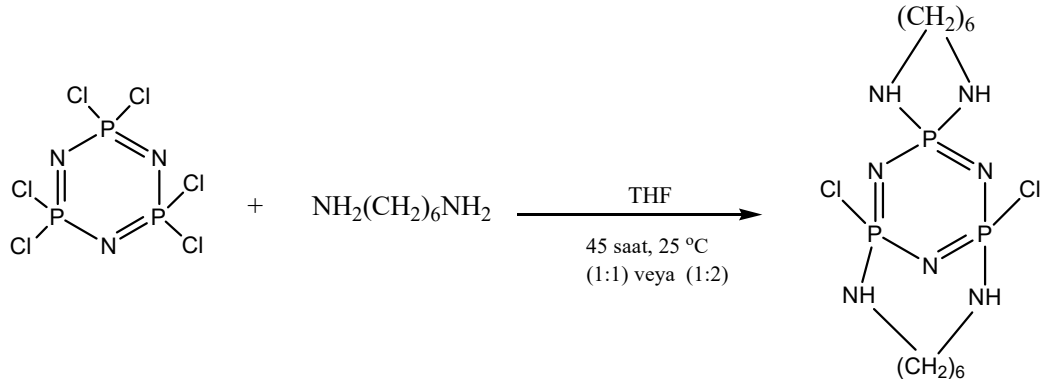
Çizelge 2.1. Sentezlenen bileşiklerin adlandırılması.

Bileşik No	Adı
(4)	monospiro-(1,3-diamin)- tetraklorosiklotrifosfazen
(5)	monoansa-(1,3-diamin)- tetraklorosiklotrifosfazen
(6)	ansa-(1,6-diamin)- tetraklorosiklotrifosfazen
(7)	dispiro-di(1,3-diamin)- diklorosiklotrifosfazen
(8)	spiroansa-di(1,3-diamin)- diklorosiklotrifosfazen
(9)	spiroansa-di(1,6-diamin)- diklorosiklotrifosfazen
(10)	trispiro-di(1,3-diamin)- siklotrifosfazen
(11)	monobridge-(1,3-diamin)-di(pentaklorosiklofosfazen)
(12)	monobridge-(1,6-diamin)-di(pentaklorosiklofosfazen)
(13)	doublebridge-di(1,6-diamin)-di(tetraklorosiklofosfazen)
(14)	triplebridge-tri(1,6-diamin)-di(triklorosiklofosfazen)

Sikloklorotrifosfazenin alifatik propan-1,3 diamin ile reaksiyonundan sentezlenen fosfazen türevi monoansa-(1,3-diamin)- tetraklorosiklotrifosfazen Şekil 2.16’da verilmiştir.

**Şekil 2.16.** Sikloklorotrifosfazenden 2,4-(1,3-diamin)-tetraklorosiklotrifosfazen’in sentezi.

Sikloklorotrifosfazenin alifatik hekzan-1,6 diamin ile reaksiyonunda sentezlenen fosfazen türevi spiroansa-di(1,6-diamin)- diklorosiklotrifosfazen Şekil 2.17’de verilmiştir.



Şekil 2.17. Sikloklorotrifosfazenden 2,2,4,6-di(1,6-diamin)- heksaklorosiklotrifosfazen sentezi.

Çizelge 2.2. Fosfazen türevlerinin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları (4-14).

Bileşik formülü	(%) veri						Mol Kütlesi	
	Hesaplanan			Bulunan			[M+H] ⁺	M
	C	H	N	C	H	N		
(4) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$	10.33	2.31	20.07	10.35	2.36	20.08	349.10	348.85
(5) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$	10.33	2.31	20.07	10.36	2.37	20.07	349.03	348.85
(6) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]$	18.43	3.61	17.91	18.47	3.59	17.91	391.10	390.94
(7) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$	20.59	4.61	28.01	20.61	4.63	28.01	350.90	350.06
(8) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$	20.59	4.61	28.01	20.63	4.58	28.00	350.90	350.06
(9) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2$	33.19	6.50	11.91	33.21	6.55	11.91	435.03	434.22
(10) $\text{N}_3\text{P}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_3$	30.77	6.89	35.89	30.91	6.73	35.89	351.90	351.26
(11) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	5.17	1.16	16.10	5.23	1.19	16.10	697.06	696.52
(12) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	9.76	1.91	15.17	9.81	1.90	15.17	739.01	738.60
(13) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$	18.43	3.61	17.91	18.47	3.66	17.92	782.02	781.81
(14) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_3\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3$	26.20	5.13	20.37	26.31	5.17	20.37	826.09	825.16
Yüzde verim (%) (1:1, 1:2 ve 1:3 mol oranlarında)								
Bileşik	1:1	1:2	1:3	e.n.(°C)				
(4) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$	85 [Shaw]			164-167				
(5) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$			12	191				
(6) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]$			5	246.7				
(7) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$	40			220				
(8) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$			8	211				
(9) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2$			6	209				
(10) $\text{N}_3\text{P}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_3$		42	47	170				
(11) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	17			242				
(12) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	40-60			98 [Labarre]				
(13) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$		12	12	238				
(14) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_3\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3$			23	> 300				

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Genel

Bu çalışmada, $N_3P_3Cl_6$ 'nın difonksiyonel nükleofiller ile farklı çözücü, sıcaklık ve stokiometrik oranlarda elde edilebilecek siklofosfazen türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır.

Sikloklorotrifosfazenin, $N_3P_3Cl_6$ (1) doğrusal alifatik diaminler ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları üzerine yapılan çalışmaların bir uzantısı olarak (Shaw, 1981), $NH_2-(CH_2)_3NH_2$ ve $NH_2-(CH_2)_6NH_2$ 'nin reaksiyonları farklı koşulları altında daha kapsamlı araştırmaya tabi tutulmuştur. Araştırmalarımızda spiro, ansa ve köprülü türevlerin hemen hemen tüm yapısal tiplerini sentezlemiş bulunmaktayız.

Özellikle kullanılan çözücü sistemi, tutucu/çıkarıcı, sıcaklık ve iki dışlı nükleofillerin yapısının siklofosfazenlerin reaktivitesi, ürün tipi ve miktarları üzerinde oldukça etkin rol oynadıkları gözlemlenmiştir. Ansa ve köprülü bino türevlerinin oluşmasında ve verimliliğinde oldukça etkili olmuşlardır. $N_3P_3Cl_6$ 'nın (1) difonksiyonel nükleofilik reaktiflerle, farklı HCl alıcılarının uygulamaları, mol oranları, solvent kullanımı ve farklı sıcaklıklardaki reaktiviteleri iyice incelenmiştir. Reaksiyon hızı, süstitüsyonda moleküllerin türüne de bağlıdır, eğer gerekli konsantrasyonda bir element ya da bileşik varsa, reaksiyon daha yavaş olmaktadır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları; MS, TLS-MS, HPLC-MS, ^{31}P , 1H NMR spektrumları ve elemental analiz verileri üzerinden tespit edilmiştir. Elde edilen tüm spektroskopik veriler, ürün tipleri ve nispi verimlilikleri, daha önce rapor edilmiş olan ($N_3P_3Cl_6$ (1) ile difonksiyonel reaktifler üzerine yapılan araştırmalar) çalışmalar ile detaylıca karşılaştırılmıştır (Shaw, 1989).

Rapor edilen önceki çalışmalarda, $N_3P_3Cl_6$ (1) ile diaminler ($n=3$ ve 6, oda sıcaklığı, pridin/NaH) diklorometan, asetonitril ve THF çözeltilerinde 1,3-propan-diaminden; reaksiyona girmeyen az miktarda trimer (1) yanında mono-spiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]Cl_4$ (4), dispiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_2Cl_2$ (7) ve tris-spiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_2$ (10) türevleri sentezlendiği görülmüştür. 1,6-hekzan-diamin ile yapılan araştırmalardan ise mono-ansa ve tek köprülü bino, $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (12) bileşikler rapor edilmiştir (Shaw, 1981; Labarre, vd., 1984; Davarcı, vd., 2014).

Pridin ve NaH'ün aşırısında (1:2:4/1:3:6 mol oranlarında) oda sıcaklığı ve reflaks edilerek yapılan çalışmalardan ise reaksiyona girmeyen az miktarda trimerin (1) eşliğinde 1,3-propandiaminden; mono spiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]Cl_4$, tris-spiro, $N_3P_3[NH(CH_2)_3NH]_3$, 1,6-hekzandiaminden ise tekli-, ikili- ve üçlü-köprülü bino, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ ve $N_3P_3Cl_3[NH(CH_2)_6NH]_3N_3P_3Cl_4$ bileşikler sentezlenerek rapor edilmiştir (Labarre, vd., 1984; Davarcı, vd., 2014). Bu çalışmalarda tek köprülü bino bileşiğinin % olarak oranı ikili- ve üçlü bino bileşiklerinden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Aynı reaksiyon koşullarında 0 °C'de 1,6-hekzandimin ile yapılan araştırmalardan ise mono ansa, tekli-, ikili- ve üçlü-bino bileşikler sentezlenmiş olup ikili- ve üçlü-bino bileşiklerinin oranlarında artış olduğu rapor edilmiştir (Davarcı, vd., 2014).

Ayrıca, tez danışmanım Sedat Türe de M.Phil. (master derecesi) öğrenimi sırasında kromatografik ve spektroskopik analiz yöntemlerini öğrenmek/geliştirmek için aynı difonksiyonel reaktifler ile çalışmalar yapmıştır (rapor edilmemiş sonuçlar). Çalışmalarında ve rapor edilen çalışmalarda reaksiyon koşullarında yapılan değişikliklerin minor ya da normal oranlarda ancak sentezlenmesi oldukça güç farklı ürünlerin de oluştuğunu gözlemlemiştir. Ayrıca dioller ile yapmış olduğu çalışmalarda da benzer gözlemleri rapor etmiştir (Türe, 2013). Makale çalışmaları sırasında hakemlerin de önerileri doğrultusunda fosfazen türevleri ve oranlarını önemli ölçüde etkileyen çözücü, baz, sıcaklık ve kullanılan nükleofilin yapısı faktörlerini sistematik olarak incelemeye karar verdik ve bu çalışmayı gerçekleştirdik. Siklotrifosfazen ile iki fonksiyonlu diaminler üzerine kapsamlı olarak yaptığımız araştırmalarda sıcaklık, çıkarıcı/tutucu, çözücü ve nükleofilin yapısının özellikle ansa, spiro-ansa ve köprülü bino (inter moleküler kondenzasyon ürünleri) türevlerinin oluşmasında ve ürün miktarları üzerinde oldukça etkin rol oynadıkları gözlemlenmiştir.

Asetonitril ve THF çözeltilerinde 0 °C'de, çıkarıcı/baz kullanılmadan siklotrifosfazen ve alifatik diaminlerin (n=3 ve 6) (1:1) mol oranında gerçekleştirilen reaksiyonlarından kalan az miktardaki trimer (1) başlangıç bileşiğinin yanında; spiro-ansa, $N_3P_3Cl_2[NH(CH_2)_3NH]_2$ (**8, yeni**) ve tek köprülü, $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_3NH]N_3P_3Cl_5$ (**11,yeni**) ve $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_5$ (**13**) türevleri sentezlenmiştir. Ayrıca TLC'den az miktarda mono-ansa, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NH]$ (**4**) türevi bileşiğinin oluştuğu da gözlemlenmiştir (sentezlenememiştir).

Aynı çözücü sistemi ve mol oranında (1:1:1) 0 °C'de altında (25-30 saat), NaH kullanılarak yapmış olduğumuz tepkimelerden ise 1,3-propandiaminden mono ansa, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NH]$ türevi **(5)**, 1,6-hekzandiaminden ise spiro-ansa, $N_3P_3Cl_2[NH(CH_2)_6NH]_2$ türevini **(9, yeni)** sentezlemiş bulunmaktayız.

Çalışmamızda ansa bileşiğinin, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NH]$ **(5)** % oranının, tekli-bino, $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_3NH]_2N_3P_3Cl_5$ **(11)** bileşiğinden (analizleri yapılacak miktarda) daha yüksek olduğunu tespit ettik. Ansa ve single-bridged (n=3) bileşikler sıfır ve sıfırın altında elde edilebilmiştir.

Reaksiyonlarımızı buz banyosu içerisinde -12 °C'de başlattık 2 saat sonra reaksiyon ortamının -2 °C ye kadar düştüğünü gözlemledik. Tekrar buz banyosu içerisinde sıcaklığı -6-7 dereceye düşürdük ve uzun bir süre tekraldıktan sonra reaksiyonu 0 °C de 2-3 saat daha devam ettirip sonlandırdık.

Ayrıca, spiro-ansa, $N_3P_3Cl_2[NH(CH_2)_3NH]_2$, **(8)** ve $N_3P_3Cl_2[NH(CH_2)_6NH]_2$ **(9)** bileşiklerinin % olarak veriminin sentezlenen diğer tüm bileşiklerden daha küçük olduğu tespit edilmiştir.

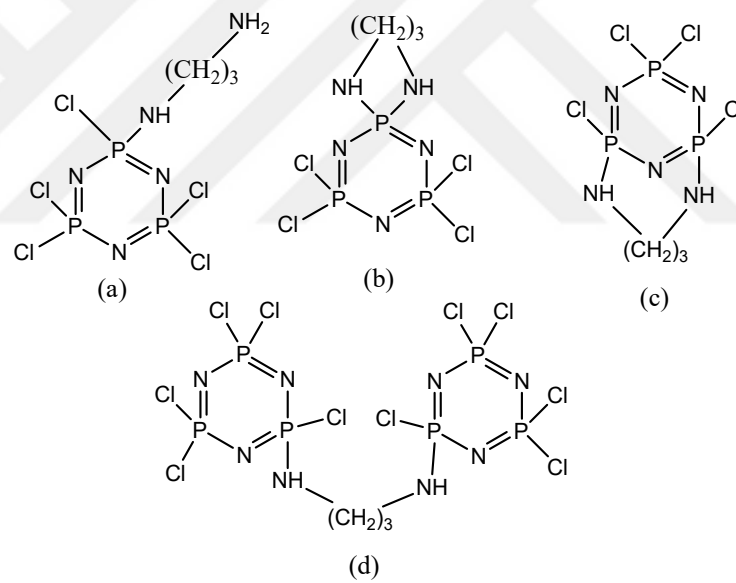
Yukarıda belirtilen reaksiyon koşulları altında $N_3P_3Cl_6$ **(1)** 'in 1,3-propandiamin **(2)** ile 1:1:2 ve 1:3:6 mol oranlarında gerçekleştirilen tepkimelerinden monospiro, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_3NH]$ **(4)** (1.7 g, % 85), bileşiğin mono ansa izomeri **(5)** (0.4 g, % 12), dispiro, $N_3P_3Cl_2[NH(CH_2)_3NH]_2$ **(7)** (1.2 g, % 40), bileşiğin spiro ansa izomeri **(8)** (0.35 g, % 8), tris-spiro, $N_3P_3[HN(CH_2)_3NH]_3$ **(10)** (0.92 g, % 47), monobridge bileşiği $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_3NH]N_3P_3Cl_5$ **(11)** (0.4 g, % 17); ve 1,6-hekzandiamin **(3)** ile 1: 1: 2 ve 1: 3: 6 mol oranlarında gerçekleştirilen tepkimelerinden: mono-ansa, $N_3P_3Cl_4[NH(CH_2)_6NH]$ **(6)** (0.11 g, % 5), spiro-ansa bileşiği $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_6NH]_2$ **(9)** (0.25 g, % 6), tekli, ikili ve üçlü köprülü bino bileşikler, $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ **(12)** (1.3 g, % 40-60), $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ **(13)** (0.5 g, % 12), ve $N_3P_3Cl_3[HN(CH_2)_6NH]_3N_3P_3Cl_3$ **(14)** (0.97 g, % 23) bileşikler elde edilmiştir.

Araştırmalarımız sonucunda en kayda değer bulgularımız; elektron salınım gücü ve kullanılan nükleofilin ve çözücünün sterikliği, aminlerin ve halojenürlerin bir yer değiştirmeye nasıl tepki vereceğini belirlemiştir. Geminal ve nongeminal izomer dağılımı varsa, bunlardan bir tanesi daha reaktif durumdadır ve birinci bağlayıcı nükleofilin nükleofilik gücü yüksekse, P(R)Cl grubundaki fosfor atomundaki elektron

yoğunluğundaki artış, sonuçtaki fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşturarak ikinci aminin aynı fosfora bağlanmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, reaksiyon koşulları değiştirilmesi, geminal/nongeminal ve intermoleküler kondenzasyon bağlanmalarında reaktivite farklılığı sentezlenemeyen (rapor edilmemiş) bileşiklerin oluşumu ve % olarak miktarlarında artış sağlamalarına imkan sağlanmıştır.

3.2. Açık Zincir, Geminal Ve Nongeminal Ürünler

İki dişli nükleofiller ile sikloklorotрифазenin (1) reaksiyonları sonucunda; açık zincir yapısı (sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır), spiro (iki uç ta aynı fosfor atomuna bağlanır), ansa (iki uç ta aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır) ve köprülü (iki uç ta farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar) olmak üzere dört tipte ürün oluşabilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Trimerin (a) Açık zincirli (b) spiro (c) ansa (d) köprülü diamin türevleri.

3.3. Diaminlerin Zincir Uzunluğunun Reaksiyon Ürünlerine Etkisi:

Daha önce diaminlerle farklı koşullar altında çalışmalar yapılmış olup kısa zincirli diaminler ile reaksiyonlarından (etan-, 1,3-propan- ve 1,4-bütan-diamin vb.) genellikle mono ve dispiro türevleri sentezlenebilmiştir (Shaw, 1989).

Zincir uzunluğunun etkisini araştırmak için reaksiyon ürünlerinin oluşumu üzerine, siklofosfazenin farklı zincir uzunluğuna sahip $[NH_2-(CH_2)_n-NH_2]$, $n = 3$ ve 6

diaminlerin reaksiyonlar gerçekleştirildi. İzole edilen bileşiklerin miktarlarından her bir ürünün nispi oranları hesaplanabilse de, ^{31}P -NMR spektrumlarının alınması daha güvenilir bir yöntemdir. Reaksiyonda oluşan katı maddenin (yan ürün NaCl gibi) süzülmesi haricinde hiçbir bileşiğin önceden sentezlenme işlemi yapılmamıştır.

Spiro ve ansa türevleri, molekül içi halkalaşma reaksiyonları ile oluşur ve bunların nispi oranları, halkaların büyüklüğüne bağlıdır; propan diamin ile reaksiyonda altı üyeli bir ekzosiklik halkaya sahip olan spiro türevi oluşturur. Çünkü üç karbonlu zincir, sekiz üyeli bir halka ile ansa türevini oluşturmak için çok kısadır.

1,3-propandiamin ile reaksiyonlarda altı üyeli bir ekzosiklik halkalı spiro türevi, çözücü olarak dietileter ya da kloroform içinde baz olarak piridin ile çoğunlukla tercih edilse de, çözücü olarak asetonitril ya da dietil eter içinde baz kullanılmaksızın sekiz halkalı ansa türevinden az bir miktarda da olsa oluşturulmuştur.

Öte yandan, sikloklorotrifosfazenin THF'de 1,6-heksandiamin ile reaksiyonunda, köprülü türevlerin baskın olduğu, ansa türevlerinin küçük miktarda olduğu ve spiro bileşiklerinin ise çok az olduğu görülmüştür. Diamin zincirindeki karbon atomlarının sayısının oluşan ürünlerde etkili olduğu görülmektedir. Çünkü daha uzun zincirli diaminlerde köprülü bileşiklerin baskın olmasının yanı sıra, küçük bir ansa oranı ve spiro türevlerinin izine rastlanmaktadır.

Diaminlerin sikloklorotrifosfazen ile reaksiyonu için moleküller arası mekanizmalar arasındaki moleküllerin rekabetine neden olabilecek faktörleri göz önüne almak önemlidir. Standart tepkime koşulları kullanıldığında, elektrofilik fosfor içeren reaktif esasen sabittir ve diaminlerin nükleofilik aktiviteleri, muhtemelen diaminin zincir uzunluğunda meydana gelen ana varyasyona çok benzerdir.

Ürünlerin oluşumunu ölçmek için reaksiyon karışımlarının ^{31}P -NMR spektrumları kullanılarak (Çizelge 3.6), spiro türevlerinin oranının, diaminin artan zincir uzunluğuyla birlikte azaldığı bulunmuştur. Buna ek olarak, daha uzun zincirlere sahip diaminlerle, mono-ansa türevlerinin oranlarında genel bir azalma ve köprülenmiş türevlerin oluşumunda da bir artış vardır.

İntramoleküler mekanizma için, halka boyutu spiro veya ansa bileşiklerini oluşturmak için yapılan yarışmada önemlidir ve etandiamin kullanıldığında ansa türevinin oluşmamasını açıklamaktadır.

Spiro ve ansa bileşiklerini oluşturma rekabetindeki diğer bir faktör ise tekli substitüe olmuş ara ürün üzerinde bulunan uygun P atomunun reaktivitesine bağlıdır. Çünkü spiro türevi, diaminin reaktif serbest uçlarının P(NR)Cl grubunun aynı P atomuyla reaksiyonundan oluşur, ansa molekülü ise diamininin serbest uçlarının aynı fosfazen halkasında bir P(NR)Cl grubunun farklı P atomuyla reaksiyondan oluşur.

Siklofosfazenlerin amino türevleri üzerine daha önce yapılan çalışmalarda, P(NH)Cl'nin PCl₂'den daha fazla reaktiviteye sahip olması nedeniyle, P(NH)Cl gruplarındaki P-Cl bağlarının, aynı moleküldeki PCl₂ gruplarına kıyasla daha uzun olduğunu göstermiştir (Shaw, 1989).

Bununla birlikte, alkollerin siklofosfazenlerle reaksiyonlarında da olduğu gibi geminal olmayan ürünlerin tercihini açıklamak için, P(NR)Cl grubunun N-atomunun P-atomuna bir miktar elektron yoğunluğu vermesi, P(NR)Cl grubunu PCl₂ grubundan daha kararlı hale getirir ve bu yüzden, ikinci NR-nükleofilin saldırısında PCl₂ grubu P (NR)Cl grubuna tercih edilir (Beşli, vd., 2017). Diaminlerde ikinci nükleofilin reaksiyonları, ilk nükleofil ile aynı zincirin bir parçası olarak sınırlandırılır ve geminal yönelme spiroya yol açarken non- geminal yönelme ise ansa türevlerine yol açmaktadır. Trimerin daiminler ve diollerle reaksiyonundan elde edilen bileşiklerin karşılaştırılması Çizelge 3.1'de, diamin ve diollerin fosfazen türevlerinin verimlerinin karşılaştırılması da Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sikloklorotrifosfazen, N₃P₃Cl₆ (1) ile diamin ve diollerden türetilen ürünlerin karşılaştırılması.

Bileşik	Diaminler (n= 2-8)	Dioller (n= 2-10)
Açık zincir	-	4, 6
Monospiro	2, 3, 4	4, 5, 6
Dispiro	3, 4	4, 5, 6
Tris-spiro	3	4
Mono-ansa	3, 4, 6, 8	4, 5, 6, 8, 10
Spiro ansa	3, 6, 8	4, 5, 6
Tek köprülü	3, 5, 6, 8	4, 5, 6, 8
İki köprülü	5, 6, 8	5, 6, 8, 10
Üçlü köprülü	5, 6, 8	5, 6, 8

Çizelge 3.2. Difonksiyonel siklofosfazen türevlerinin kalitatif verimi (diamin/diol).

Bileşik (%)	Diaminler (3 ve 6)			Dioller (4 ve 6)		
	1:1	1:2	1:3	1:1	1:2	1:3
Açık zincir	-			14.20 ⁴		
	-			13.60 ⁶		
Mono-spiro	85 ³			38.80 ⁴		27.50 ⁴
				22.30 ⁶	8.20 ⁶	
Mono-ansa			12 ³			19.30 ⁴
		5 ⁶			22.40 ⁶	
Di-spiro	40 ³			26.70 ⁴		22.20 ⁴
				18.40 ⁶		
Spiro-ansa			8 ³			17.20 ⁴
			6 ⁶		12.70 ⁶	
Tris-spiro		42 ³	47 ³			15.30 ⁴
Singlebridge	17 ³			18.60 ⁴		
	40-60 ⁶			45.70 ⁶	24.50 ⁶	
Doublebridge		12 ⁶			18.10 ⁶	
Triplebridge			23 ⁶		14.20 ⁶	

3.4. Sıcaklık ve Çözücü Sisteminin Oluşan Ürünlere Etkisi:

Çözücü sistemlerinin farklı sitokiyometrik oranlarında oluşan ürün tipleri ve bildirilen ürünlerin verimleri ile ilgili deneysel ayrıntılar Çizelge 3.3 'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3. Alifatik primer diaminlerin ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, $n= 3$ ve 6) deneysel detayları.

Bileşik	1:1	1:2	1:3	e.n.(°C)
(4) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$	85 [Shaw]			164-167
(5) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$			12	191
(6) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]$			5	246.7
(7) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$	40			220
(8) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$			8	211
(9) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2$			6	209
(10) $\text{N}_3\text{P}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_3$		42	47	170
(11) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	17			242
(12) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	40-60			98 [Labarre]
(13) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$		12	12	238
(14) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_3\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3$			23	> 300

3.5. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi ve Kütle Spektrumu Sonuçları

Bileşiklerin element analiz ve kütle spektrum sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu görülmüş, analiz sonuçları sentezlenen bileşikler için düşünülen yapıları doğrulamıştır. Element analiz sonuçları Deneysel Bölüm de Çizelge 2.2’de verilmiştir.

3.6. Spektroskopik Yöntemler

^{31}P , ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında önemli bir yapı aydınlatma tekniğidir. Ürünlerin yapısal analizleri temel olarak ilgili elemental, MS ve NMR spektroskopik analizlere dayanmaktadır. Bildirilen bileşikler için yapısal karakterizasyon ^{31}P proton etkileşimli ^{31}P [$+$ { 1H }] ve etkileşmesi olmadan alınan ^{31}P {- 1H -} spektrumlarına dayanmaktadır. Daha sonra ise ^1H ve ^{13}C NMR ve elemental analizi, yardımcı destek olarak uygulanmıştır.

Tüm izomerik formların varlığı, proton bağlı spektroskopik deneyler sonucunda gözlemlenen ince ayrılmanın belirgin olduğu yapısal formasyonlar vermesiyle daha da doğrulanmıştır. İzomerik kompozisyonlar sorusuna verilen cevap, proton-bağlı ^{31}P NMR kaydedilerek sağlandı. ^{31}P -NMR spektrumları bileşiklerin $\equiv\text{Pspiro}$ ve $\equiv\text{P}(\text{NR})$ gruplarının çöküşünü (yarılmaların) bir fonksiyonu olarak verir. Ayrıca $\equiv\text{PCl}_2$ grupları proton etkileşmesi göstermedikleri için spektrum üzerinde herhangi bir değişiklik göstermemektedir.

Bu bölünmelerin, P-N-P-altbirimleri içinde spiro, ansa, köprü veya açık zincirli grupları taşıyan P çekirdeği için fosfor-proton etkileşmesinden kaynaklandığını göstermektedir.

Homo-nükleer ayrıştırma tekniklerinin olağanüstü verimliliği nedeniyle, tanımlanan bileşikler içerisinde herhangi bir zorlayıcı faktör olup olmadığını da gözlemleyebilmekteyiz. Bu analizin ilk basamağı, yapıların $\equiv\text{PCl}_2$, Pspiro ve $\equiv\text{P}(\text{NR})\text{Cl}$ gruplarını ayırt etmek için fosfor spin sisteminin belirlenmesi ve proton ayrıştırılmış ve bağlanan ^{31}P NMR piklerinin nasıl olduğunu gözlemlemeye olanak tanımaktadır ve tüm sikloklorofosfazen türevlerinin spektrumlarını aydınlatmak için net bir ayrışmaya izin verebilmektedir.

3.6.1. ^{31}P NMR spektroskopisi

^{31}P çekirdeğinin spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olduğu için proton ve flor gibi yan grupların bulunduğu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli faydalar sağlar.

Fosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarının kimyasal kayma değeri, süstitüentin elektronegatifliğine, derecesine, yapısına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak değişir. Fosfor atomlarının kimyasal kaymaları, aynı tür süstitüentlerde, süstitüentin elektronegativitesi ile doğru orantılı olarak artar. Örneğin; halojenlerde, $F > Cl > Br > I$, aminlerde ise, $But > Pri > Pr > Et > Me$ şeklindedir. Benzer şekilde süstitüsyon miktarı arttıkça kimyasal kaymalar değişir. Süstitüe olan grup elektron çekici ise yüksek alana kayma ($PCl_2 > PCIR > PR_2$), elektron salıcı ise düşük alana kayma ($PCl_2 < PCIR < PR_2$), Ph, NC_2H_4 ve NMe_2 istisna ($PCIR > PCl_2 > PR_2$) gözlenir. Süstitüsyonun artması ile kapling sabitleri de artar. Bu artışta kimyasal kayma değerleri ile paralellik gösterir. Bu alanda yapılan bazı çalışmalardan elde edilen kimyasal kayma ve spin/spin etkileşim değerleri seçilerek Çizelge 3.6'da verilmiştir (Özgüç, 2005 ve Dumanogulları, 2006).

Çizelge 3.4. Bazı fosfazen türevlerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{PNP}$ değerleri.

BİLEŞİK	$PCl_2(ppm)$	$PCIR(ppm)$	$PR_2(ppm)$	$^2J_{PNP}(Hz)$
$N_3P_3Cl_6$	19,3	-	-	-
$N_3P_3F_6$	13,9	-	-	-
$N_4P_4Cl_8$	6,7	-	-	-
$N_3P_3Cl_5Me$	21,3	39,2	-	7,8
$N_3P_3Cl_5NMe_2$	20,5	21,6	-	49,1
$N_3P_3Cl_4(NMe_2)_2$	21,5	25,2	-	44,4
$N_3P_3Cl_3(NMe_2)_3$	21,7	27,3	21,7	44,8
$N_3P_3Cl_5NH_2$	20,4	19,0	-	46,5
$N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$	18,3	-	9,0	48,5
$N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	20,4	-	2,3	48
$N_3P_3Cl_5NHCH_2Ph$	21,3	18,1	-	46,6
$N_3P_3Cl_4(NHCH_2Ph)_2$	21,0	-	9,4	44,4

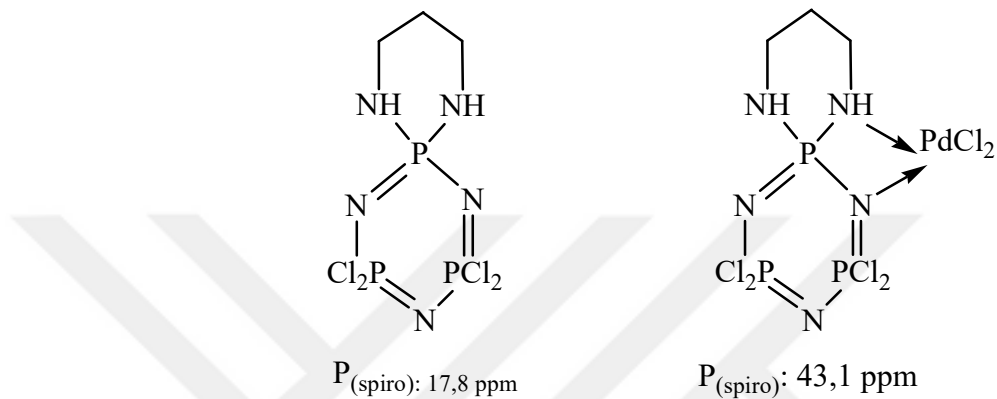
Contraktor vd.'nin (1985), sentezlemiş oldukları üç tip monospiro bileşiğindeki fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri Çizelge 3.5'deki gibidir.

Çizelge 3.5. Bazı monospiro türevleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{PNP}$ değerleri.

BİLEŞİK	$P_{spiro}(ppm)$	$PCl_2(ppm)$	$^2J_{pp}(Hz)$	$^3J_{PH}(Hz)$
$N_3P_3[O(CH_2)_2Cl_4]$	23,8	25,5	67,0	11,2
$N_3P_3[O(CH_2)_3Cl_4]$	2,4	23,3	69,2	12,8
$N_3P_3[O(CH_2)_4Cl_4]$	9,2	22,8	71,0	18,2

Kumaraswamy'nin (1999), yaptığı çalışmalar sonucunda sentezlediği fosfazen türevlerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma sonuçları; ikinci spiro halkanın, ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerlerini daha yüksek alana kaydırıldığını göstermiştir.

Trimerin monospiro türevine göre, monometalik fosfazen kompleksinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerinin oldukça düşük alana geldiği bildirilmiştir (Şekil 3.2) (Krishnamurthy, 1994).



Şekil 3.2. Kompleks yapıda ^{31}P kimyasal kayma değerinin değişimi.

Kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimlerinden geminal-nongeminal, cis-trans ve kaydırma reaktifleri kullanılarak optik izomerler belirlenebilirken halkanın elektronik yapısı hakkında da bilgi edinilebilmektedir (Coles, vd., 2002). Siklotrifosfazen türevleri çoğunlukla iki farklı tür fosfor merkezi içeren AB_2 veya AX_2 spin sistemine sahip olabilirken, çalışılan nükleofile bağlı olarak; ABC, ABX ve AMX tipindeki spin sistemlerine de karşılaşılmaktadır. Asimetrik sübstitüe olmuş siklofosfazen türevleri, kompleks spin sistemi oluşturur ve bu bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları nadiren de olsa birinci dereceden spektrumdur.

3.6.2. ^{31}P NMR Spektrumlarının yorumları

Trimerin tetrakloro türevleri prensip olarak iki yapıya sahip olabilirler: $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$, spiro (**4**) veya ansa (**5**) bileşikler. Element ve kütle analizi spektrumları bunları izomer bileşikler olarak göstermektedir. Her iki tip bileşikte propan-1,3-, 2,2-dimetil-propan-1,3-dioller ve bis(2-hidroksietil)eterden bilinmektedir. Spiro türevlerine ait XRD tek kristal yapıları, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]$ için rapor edilmiştir (Shaw ve Ture, 1991).

Bu iki izomerden ansa bileşiği diğerine oranla daha yakın kimyasal kaymalara sahip A_2B spektrumuna sahipken, spiro izomerinin A_2X tipi spin sisteminin iyi ayrılmış kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu daha önce yapılan çalışmalarda görülmektedir. Proton etkileşmesi alınan spektrumlar, spiro izomerin X bölümünü, ansa izomerin ise A_2 kısmını etkilemektedir. Bu nedenle, monospiro bileşiğine ait (4) spektrum A_2X tipindedir, X bölümü proton etkileşmesi sonucunda yarılımları göstermektedir ve bileşiğin yapısını kesin olarak mono-spiro olarak tayin edebiliriz. Ansa İzomerinin (5) A_2 bölümü ise proton etkileşmesi alınan spektrumda etkilendiği gözlenmektedir (piklerde yarılımlar). Bu bileşiğin ise rahatlıkla ansa yapısında olduğunu söyleyebiliriz. Ansa izomerisinin verimi spiro bileşiğinden daha küçüktür. İki izomere ait 202 MHz de alınmış olan ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 3.9' da sergilenmiştir.

Mono ansa bileşiği, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]$ (6) ise yukarıda da tartışıldığı gibi A_2X tipi spin sistemine sahiptir. Kütle spektrumu ve element analizi verileri doğrultusunda bu yapıyı da ansa bileşiği olarak tespit etmiş bulunmaktayız. 202 MHz de alınan ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 3.11 ve kütle spektrumları da Şekil 3.24 ve 3.25'te sergilenmiştir.

İzomerik bileşikler dispiro (7) ve spiro-ansa (8); sırasıyla A_2X ve AB_2 tipi spektrum vermektedir. Fosfor-31 proton etkileşimi alınan NMR spektrumunda, spiro-ansa yapısının spektrumu, her bir grup için daha ileri hatlara ayrılan $\equiv\text{P}$ spiro ve $\equiv\text{P}(\text{NR})\text{Cl}$ gruplarına bağlı bölümlerin tanımlanmasına izin vermektedir. Fosforun proton bağlama deneyimleri ve daha önce yapılan çalışmalar (diol türevleri ile karşılaştırma) (Türe, 2013), yapıların net bir şekilde aydınlatılmasına izin vermektedir. Bileşik (7) dispiro olup, izomeri ise spiro-ansa'dır (8). Bu iki izomerin verimleri, kendi aralarında ve 2,2-dimetilpropan-1, 3-diol (Türe, 2011) ve bis (2-hidroksietil) eter (Türe, 2014) sistemlerinde olduğu gibi karşılaştırılabilir niteliktedir. Dispiro bileşiğinin daha yüksek verime sahip olduğu gözlenmektedir. Bileşiklerin yüzde olarak verimleri yukarıda ve deneysel bölümde tartışılmıştır. 202 MHz de alınan ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 3.13 ve 3.14'de, kütle spektrumları ise Şekil 3.26 da sergilenmiştir.

Spiro-ansa bileşiği, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2$ (9) ise yukarıda da belirtildiği gibi AB_2 tipi spin sisteme sahiptir. Kütle spektrumu ve element analizi verileri doğrultusunda bu yapıyı da spiro-ansa bileşiği olarak belirlemiş bulunmaktayız. 202 MHz de alınan ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 3.15'de ve kütle spektrumları Şekil 3.27'de sergilenmiştir.

Tekli köprü bileşikleri, $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_3NH]N_3P_3Cl_5$ (**11**) ve $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (**12**) sırasıyla $\equiv P(HNR)Cl$ ve PCl_2 gruplarını temsil eden iki ayrı sinyal grubundan oluşan A_2B tipi bir spektruma sahiptir ve iki fosfazen halkası kimyasal ve magnetik olarak eşdeğerdedir. Fosfor proton etkileşmesini içeren spektrum, spektrumun A_2 bölümünün $\equiv PCl_2$ gruplarından kaynaklandığını göstermektedir; çünkü bu gruplar proton etkileşmesi yapmadan kalır, diğer gruplara ait B bölümü ise $\equiv P(NR)Cl$ gruplarını temsil etmektedir. ^{31}P -NMR spektrumlarının yanında, gerek kütle spektrumları, gerekse element analizleri verileri bu bileşiklerin tek köprülü bino bileşikleri olduğunu kanıtlamaktadır. 202 MHz de alınan ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 3.16 ve 3.12’de, kütle spektrumları da Şekil 3.28’ de sergilenmiştir.

Butan-1,4-diol (Shaw, 1981) ve bis (2-hidroksietil) eter (Türe, 2014) sisteminin aksine burada tekli köprülü bileşik, $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_6NH]N_3P_3Cl_5$ (**12**) daha yüksek verimdedir. Büyük güçlüklerle saflaştırılan, $N_3P_3Cl_5[HN(CH_2)_3]N_3P_3Cl_5$ (**11**) bileşiğinin verimi ise sadece analizlere yetecek kadardır.

Tris-spiro, $N_3P_3[HN(CH_2)_3NH]_3$ (**10**) ve üç köprü-bino, $N_3P_3Cl_3[HN(CH_2)_6NH]_3N_3P_3Cl_3$ (**14**) bileşiklerinin verimleri diol (Türe, 2013) serisinden elde edilen bileşiklere göre oldukça yüksektir. Her iki bileşik için de ^{31}P -NMR spektrumu A_3 spin sistemindedir. Hem tris-spiro da hemde tris-bino köprülü bileşiklerinde olduğu gibi, fosfor çekirdeklerinin aynı ya da çok benzer çevreye sahip olduğu durumlarda A_3 spin tipi spektrum ortaya çıkar. Örneğin, tri-bino-köprülü bileşik (**14**) te $P(NR)Cl$ grupları aynı kimyasal ve magnetik çevreye sahiptir ve benzer gruplarla fosfor atomuna bağlanmışlardır. Bu nedenle, ^{31}P -NMR ölçümleri bu bileşikler için tek sinyal (çizgi) görünümlü bir spektrum vermektedir. Kütle spektrumları ve element analiz sonuçları ile birlikte bu bileşiklerin tris-spiro ve tri-bino köprü bileşikleri olduklarına karar verilmiştir. Bileşiklere (**10** ve **14**) ait kütle spektrumları Şekil 3.29’da sergilenmiştir.

^{31}P -NMR spektrumu iki-köprülü bino bileşiğinin, $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_6NH]_2N_3P_3Cl_4$ (**13**) A_2B tipi spin-sistemi spektruma sahip olduğunu göstermektedir. Spektumunun A_2 bölümü proton etkileşimi alınan spektrumda extra yarılmalara göstermektedir. Alınan spektrumda $\equiv PCl_2$ ve $\equiv PCl(NR)$ kimyasal çevrelerinin ppm olarak birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Spektrum üzerinde sağlanan çözünürlük adı geçen $\equiv PCl_2$ ve $\equiv PCl(NR)$ kimyasal çevrelerinin

belirgin olarak birbirlerinden ayrıldıklarını göstermiştir. Proton etkileşmesi yapan NMR spektrumu ve ayrıca önceki çalışmalar ile yapılan karşılaştırmalarımız ve ayrıca kütle spektrumu bu bileşiğin (13) iki-köprülü bino bileşiği olduğunu doğrulamaktadır (Türe, 2014).

Daha önceki çalışmalardan da bilindiği üzere siklotrifosfazenin iki-köprülü bino bileşikler iki konfigürasyonal izomerlere sahiptir (Silah H. ve Türe S., 2014). Örneğin; bir tanesi merkez simetriye sahip, diğeri ise plane simetriye sahip olmak üzere iki farklı mezo yapıya sahiptir. Bu mezo simetriye sahip yapılar eşit probabiletaye sahip diastereoisomer karışımlardır. Bu nedenle bizim sentezlemiş olduğumuz iki-köprülü bino bileşiğinin de iki konfigürasyonal yapıda olduğu düşünülebilir. Ancak, ^{31}P -NMR spektrumu sadece bir set birbirine oldukça yakın piklere ait sinyal vermektedir (Şekil 3.17). Eğer iki farklı mezo yapıya sahip diastereoizomer bir karışım olsaydı birbirine oldukça yakın, belkide bazı piklerin üst üste çakıştığı piklere ait sinyaller vermesi beklenirdi (syn ve anti-syn diastereoizomer yapı olarak isimlendirilmektedir). Bileşiğin (13) 202 MHz de alınmış olan ^{31}P -NMR spektrumu ise Şekil 3.17’de verilmiştir.

Araştırmalarımızda aşağıda verilen bulgular elde edilmiştir:

(a) spiro substitüe olmuş bileşiklerde kimyasal kaymalar şu şekilde sıralanabilir: 6-üyelı > 7-üyelı >> 5-üyelı.

(b) ayrıca spiro grubu taşıyan $\equiv\text{PCl}_2$ çekirdeği üzerindeki etkisi ise yine aynı sıralamayı göstermektedir (6-üyelı > 7-üyelı >> 5-üyelı).

(c) $\equiv\text{P}$ spiro çekirdeğinin kimyasal kaymaları büyük bir aralığı (25-33 ppm) kapsarken, NR grubu asiklik ise, $\equiv\text{P}(\text{NR})\text{Cl}$ çekirdeğinin kaymaları $\delta = 16'$ dan az değişir. Ansa bileşikler için büyük ölçüde $\delta = 27-31$ şeklindedir. Bu değerler, gözlemlenen halka sıkıştırmasıyla ve trans-halka mesafesinin azalmasıyla ilişkili olabilir (Shaw ve Türe, 1991),

(d) İki bağ etkileşim sabiti, 2J (PP), geniş ve 58-81 Hz aralığındadır.

Elde edilen monospiro-(1,3-diamin)- tetraklorosiklotrifosfazen bileşiği (e.n. 163-165 °C) (4), oda sıcaklığında % 70-80 verimle elde edilirken, 0 °C ve altında oluşmadı, 0-15 °C arası % 20-25 civarlarında, reflaks ile de % 30-40 arasında verimle elde edilmiştir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak ürün miktarlarının değiştiği gözlenmiştir. Örneğin dietil eter içerisinde oda sıcaklığında en yüksek verimle mono-spiro bileşiği

oluşmaktadır. Zincir uzunluğu artıkça mono-spiro verimi düşmekte olup n= 6-10 arası hiç ürün vermemektedir.

Bileşiklerdeki fosforların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. Alınan spektrumlar protonla eşleşmemiş ^{31}P - NMR spektrumlarıdır ve CDCl_3 içerisinde alınmıştır.

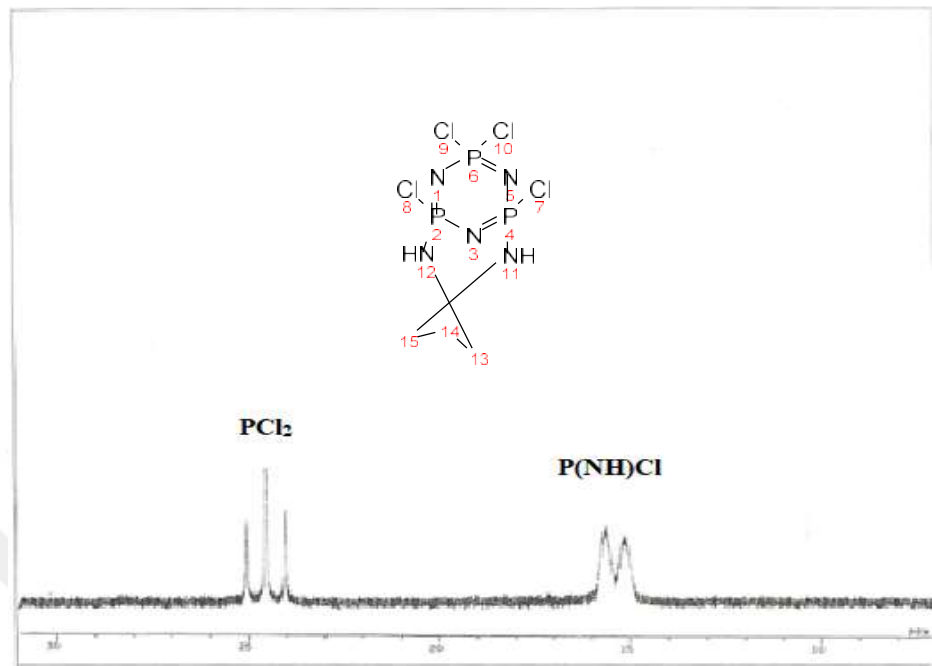
Bu konu üzerine daha önce çalışan 3 grup ile bizim NMR sonuçlarımızda çok küçük farklılıklar görünüyor. Cihaz sıcaklığı, titreşimi ve çalışılan MHz bu küçük değişikliklere sebep olmaktadır.

Çizelge 3.6. Sentezlenen fosfazen türevlerinin ^{31}P NMR karakterizasyonu, (4-14)^a.

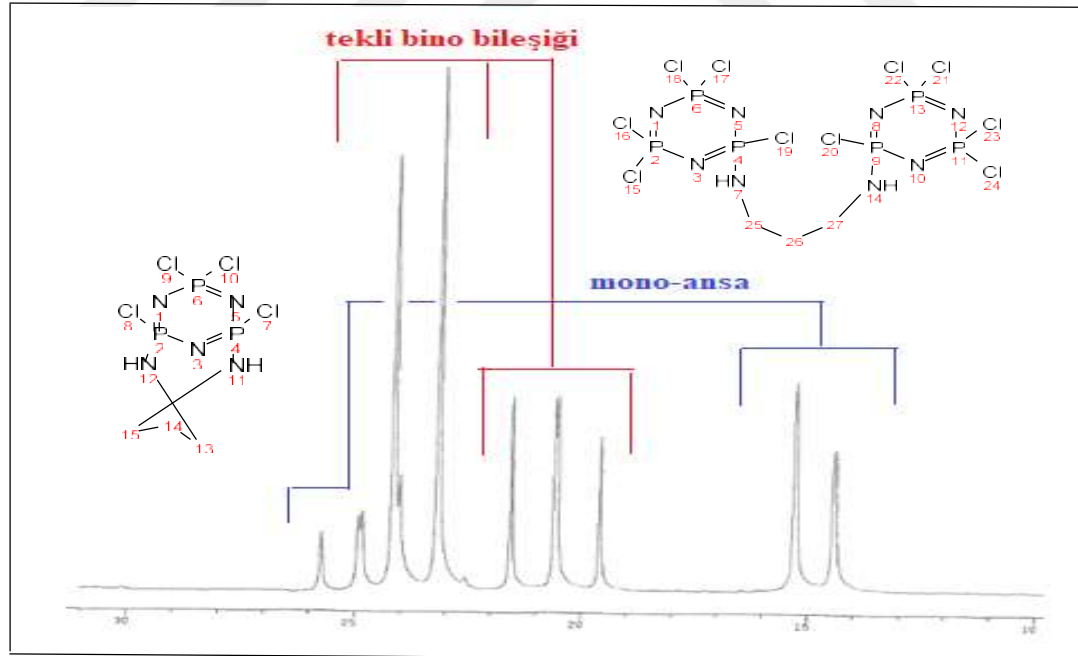
Bileşik	δPCl_2^b	$\delta\text{P}(\text{NR})\text{Cl}^b$	$\delta\text{P}_{\text{spiro}}^b$	$^2\text{J}(\text{P}-\text{N}-\text{P})$	$^2\text{J}[\text{P}(\text{NR}-\text{H})\text{Cl}-\text{PCl}]$
(1) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	19.9				
(4) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$	20.8	7.6		45.70	
(5) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]$		22.63		14.59	54.03
(6) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]$	25.70	17.75			48.61
(7) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$	23.40	12.5		47.06	
(8) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_2$		25.02	28.10		79.81
(9) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2$	20.07	28.08			66.40
(10) $\text{N}_3\text{P}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]_3$		23.50			
(11) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_3\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$		23.98	21.17		49.61
(12) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	22.18	19.67			47.12
(13) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_2\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$	23.75	23.03			47.44
(14) $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH}]_3\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3$		25.90			

Spektrumlar CDCl_3 içerisinde, 162.00 MHz de, oda sıcaklığında ve % 85 H_3PO_4 external referans olarak alınmıştır.

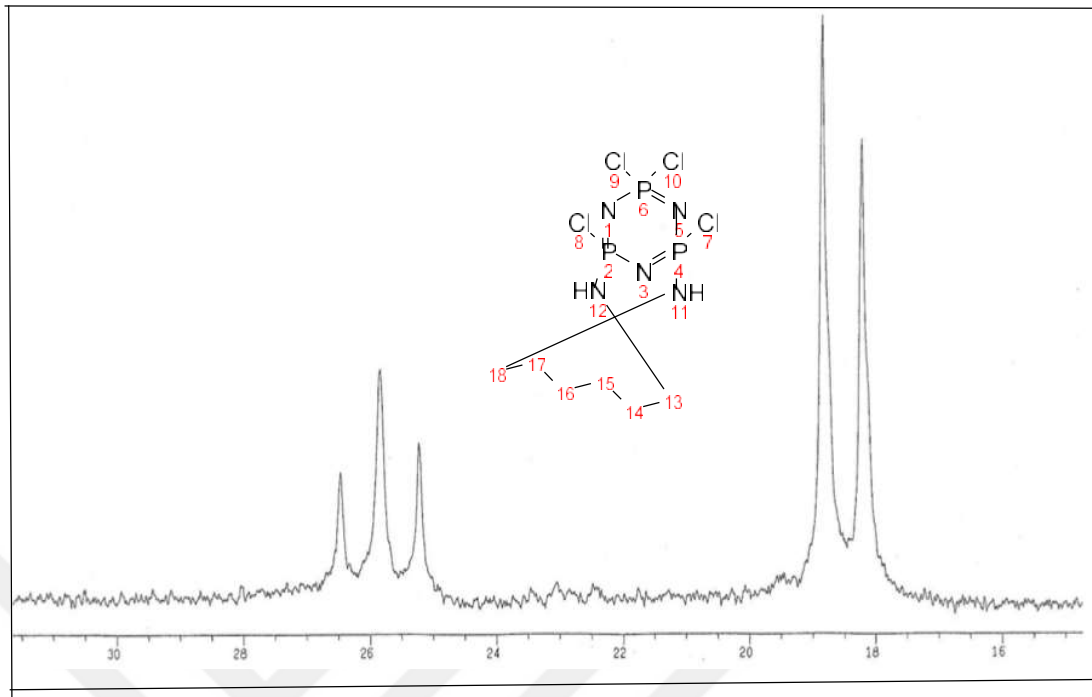
Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları aşağıda verilmiştir.



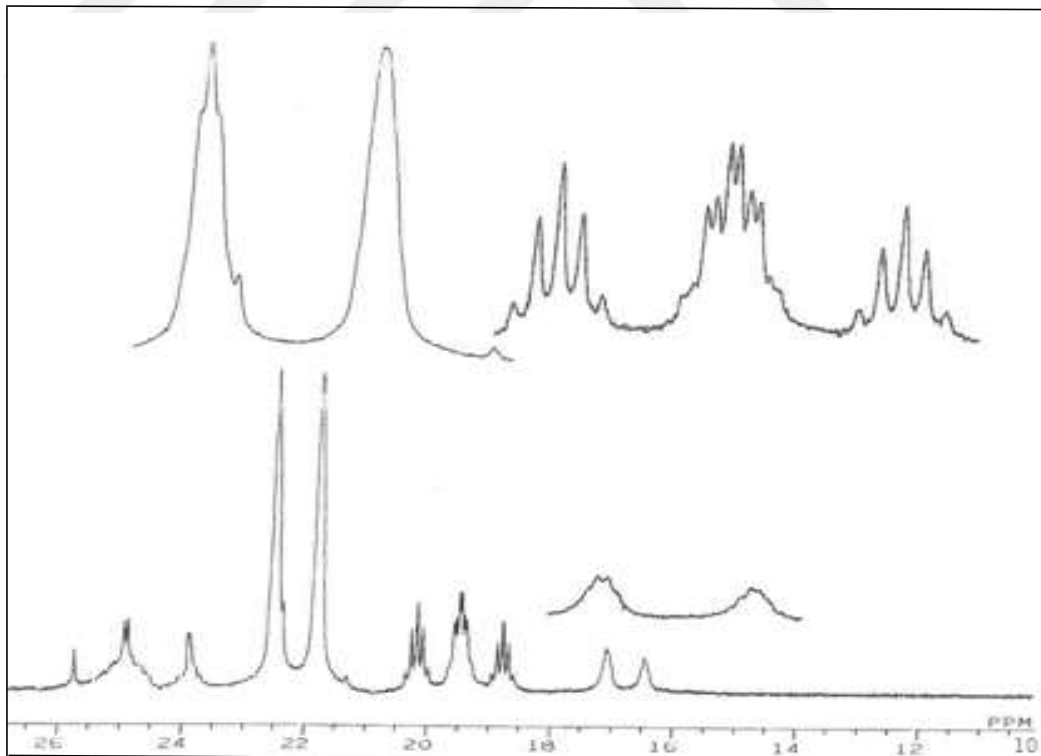
Şekil 3.3. Mono-ansa bileşiğinin (5) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.



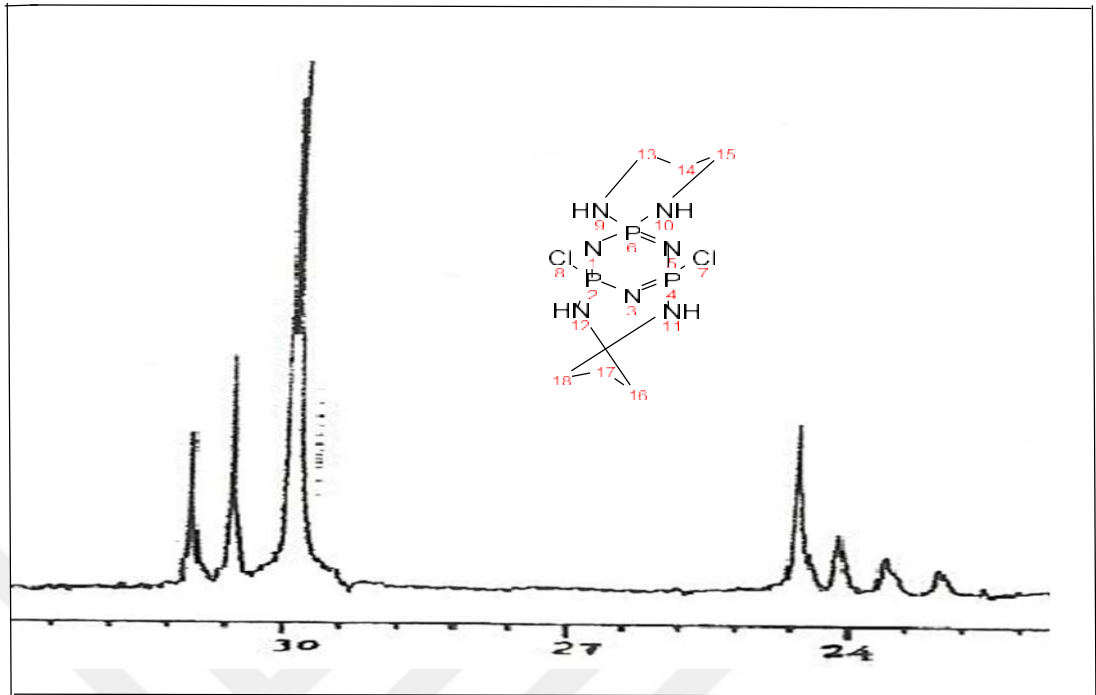
Şekil 3.4. 1,3-propan-diamin ile siklotrifosfazen reaksiyon karışımından alınan $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}-\}$ NMR spektrumu. (mono-ansa (5) ve tekli bino (11) bileşikleri).



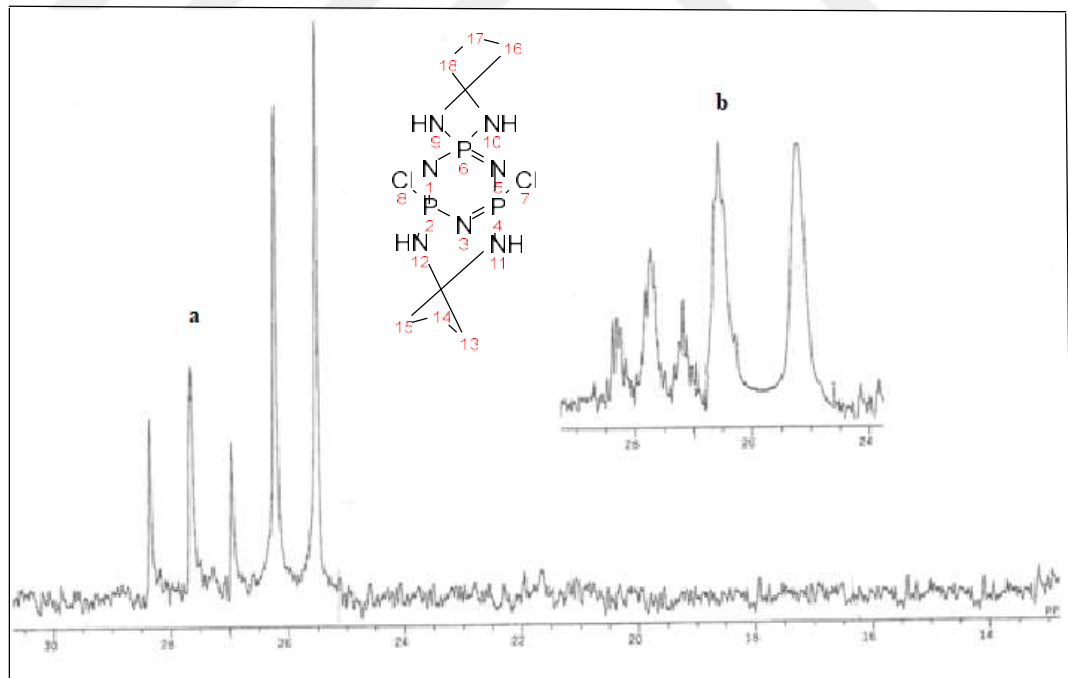
Şekil 3.5. mono-ansa bileşiğinin (6), $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.



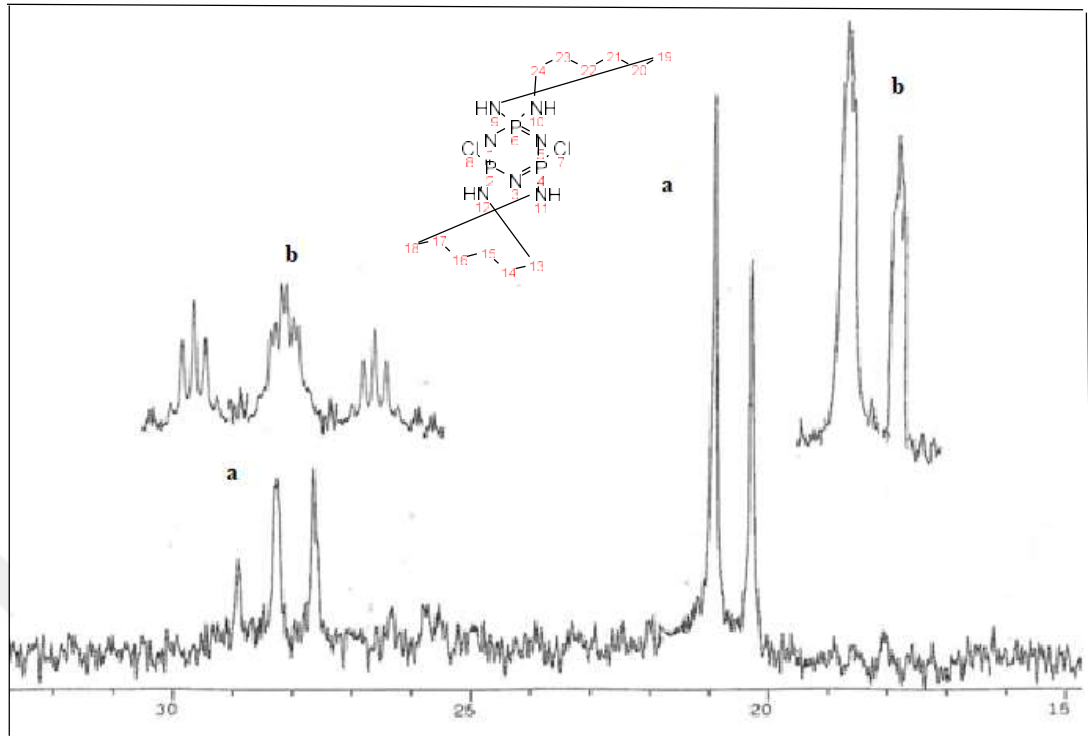
Şekil 3.6. n=6, Monoansa (6) -tekli bino (12) karışımına ait proton etkileşimi yapmış olan ^{31}P NMR spektrumu.



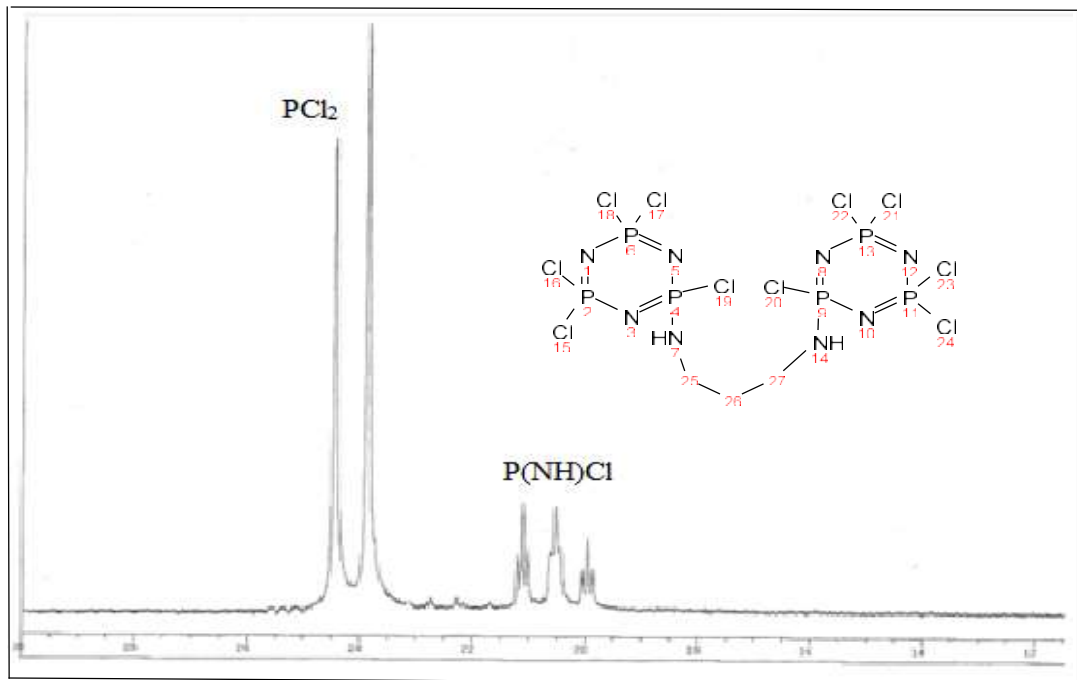
Şekil 3.7. Spiro-ansa bileşiğinin (8), ^{31}P -NMR proton decoupled spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.



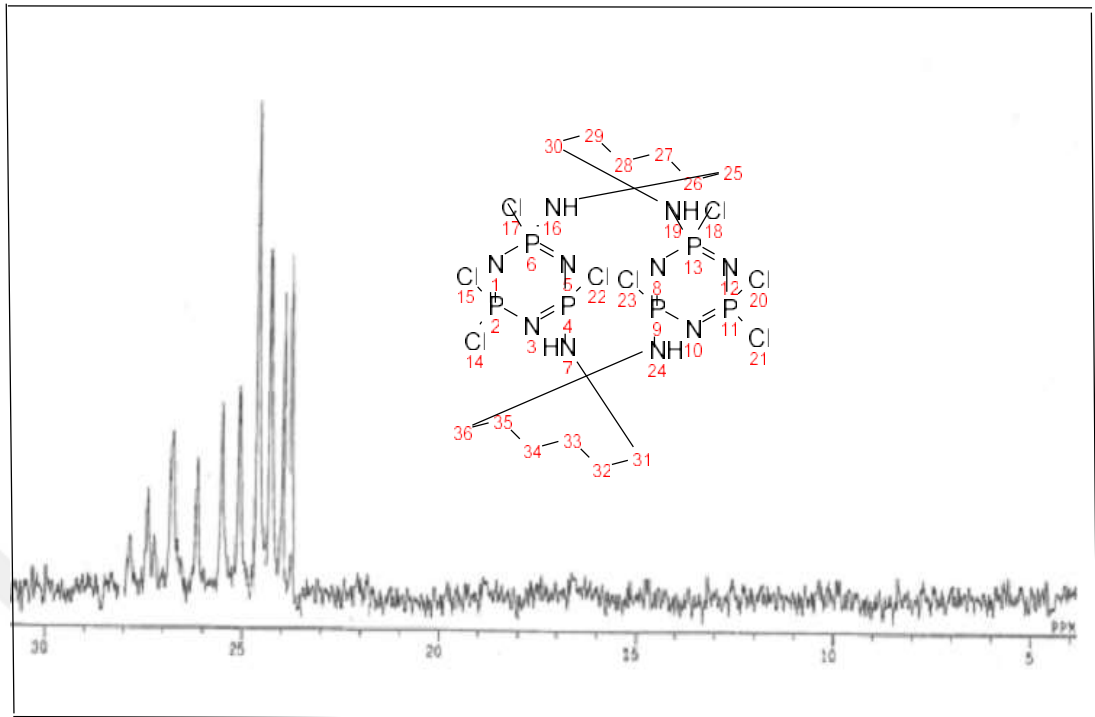
Şekil 3.8. Spiro-ansa bileşiğinin (8), a) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}-\}$ NMR spektrumu b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.



Şekil 3.9. Spiro-ansa bileşiğinin (9), a) $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}-\}$ NMR spektrumu b) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.



Şekil 3.10. Tek köprülü bino bileşiğinin (11), $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.



Şekil 3.11. İkili bino bileşiğinin (13), $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}-\}$ NMR spektrumu. Oda sıcaklığı, CDCl_3 içerisinde ve 202.38 MHz de alınmıştır.

3.6.3. ^1H NMR spektroskopik data ve özellikleri

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlanan yan grupların proton NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgiler verir. Trimere ligand olarak NMe_2 bağlandığında, metilenin protonları = 7,27 ile 7,79 ppm arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Diğer süstitüentlerin NMe_2 gruplarının kimyasal kayma değerlerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları cis- ve trans- izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin tri(dimetilamino)- triklorosiklofosfazen $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}_3$ 'ün geminal, non-geminal trans ve non-geminal cis tipinde üç ayrı yapısı söz konusudur. Genel olarak NMe_2 'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değiştirdiği zaman artar. Böylece trans non-geminal bileşiğinin NMe_2 protonlarının perdelenmesi cis izomerlerine kıyasla daha düşüktür. Benzer perdelenmeler non-geminal bis(dimetilemino)florür ve bis(etilamino)- bromosiklofosfazenlerde de görülmüştür. N-H protonlarının kimyasal kaymaları geminal ve non-geminal ürünlerin ayırt edilmesinde önemli ipuçları verebilmektedir. Non-geminal yapıda NH protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri = 3,6-3,9 iken geminal ürünlerde = 2,2-2,9 olduğu görülmüştür.

3.6.4. ^1H NMR spektrumları ve yorumları

Sentezlediğimiz bileşiklere ait ^1H -NMR spektrumları, propan-1,3-diol ve 1,6-hezan-diol türevleriyle (Türe, 2013) kıyaslanarak büyük ölçüde basitleştirilmiştir. Siklofosfazen (1)'nin 1,3-propan-diamin türevlerinde NCH_2 protonları 1,6-hekzan-diamin ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 0,6 p.p.m kadar kimyasal kayma göstermektedir.

Yine, 1,3-propan-diamin türevlerini kendi içerisinde karşılaştıracak olursak, monospiro'dan /dispiro/tris-spiro geçişte yine küçük te olsa yaklaşık 0,2-0,3 kimyasal bir kayma olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tüm türevlerin H-N- protonlarındaki kimyasal kaymaların kayda değmez, oldukça küçük oldukları gözlemlenmiştir. Ayrıca, HN-CCH_2 protonlarındaki kimyasal kaymaların yukarıda bahsedilen HN-CH_2 protonları ile benzerlik gösterdikleride tespit edilmiştir. Siklotrifosfazen-1,-3-propan-diamin türevlerinde ^3J (PH) değerleri üç farklı gruba ayrılmaktadır: (i) mono-spiro (4), tris-spiro (10) ve spiro-ansa türevinin (8) spiro kısmı; (ii) ansa (5), tek-köprülü bino bileşiği (11) ve (iii) dispiro bileşiği (7). Veriler Çizelge 3.7'de sunulmuştur.

Siklofosfazen-1,6-diamin türevlerinde $-\text{CH}_2$ protonları, Azot atomlarına göre α -, β - veya γ - konumunda üç farklı kimyasal çevrede bulunmaktadır. Spiro-ansa bileşiğinde (9) halkanın spiro ve ansa bölümlerindeki α -, β - veya γ - konumlarındaki metilen protonları aynı eşdeğer kimyasal çevrede olmayabilirler. Zira fosfazen halkasının yukarıdaki ve altındaki gruplar, farklı kimyasal çevrededir; klor atomlarının altında olan ansa grubunu gören protonlar farklı kimyasal çevrededirler.

Buna karşılık, ansa bölümündeki iki α -metilen grubu eşdeğerdir. Aynı durum β -metilen grupları için de geçerlidir, ancak α -, β - ve γ -metilen protonlarının tüm metilen grupları eşdeğer olmayan protonlara sahiptir. Her bir metilen grubu içindeki mono-spiro bileşiğinin α -, β -metilen protonları eşdeğerdir. Ansa grubunda iki α - ve iki β -metilen grubu eşdeğerdir, ancak her metilen grubu içindeki iki metilen protonu, biri N_3P_3 halkasına ve spiro grubuna doğru yöneldiği (gördüğü için) için eşdeğer değildir. α -, β - ve γ -metilen protonlarından alınan entegre sinyaller 4: 4: 2 oranında beklenir.

Doymuş sistemlerde, iki ve üç bağ üzerinde etkileşim beklenebilir, ancak bu durumda Karplus ilişkisi (Silah ve Türe, 2014) dikkate alınmalıdır. Karplus ilişkisine tabi olan α -metilen protonları, komşu fosfor çekirdeği ve β -metilen protonları ile birleşerek ikili üçlü yarılmalar meydana getirecektir. β -metilen protonlarının iki α - ve iki

γ -metilen protonuyla etkileşmesi beklenebilir ve Karplus ilişkisine tabi olarak ya beşli ya da iki grup üçlü yarılmalara neden olabilmektedir. Gama metilen protonları beşli yarılmalara kadar çıkabilirler.

Mono-spiro türevi (4), 4,10 ppm'de α -metilen protonları (PNCH_2) için komşu metilen protonları ve fosfor çekirdeği ile etkileşimlerinden dolayı altı yarılmaya sahip olan nispeten basit bir proton spektrumu vermektedir. Öte yandan, β -metilen protonları (PNC-CH_2 -) yaklaşık 1.77 ppm'de alfa ve beta protonları ve fosfor atomu ile etkileşmelerinden dolayı iki grup üçlü yarılmaya sahip pikler vermektedir. γ -metilen protonları ise (PN-C-C-CH_2) yaklaşık 1.40-1.45 ppm proton pikleri vermektedir.

1,6-hekzan-diamin türevlerinde, beta-metilen protonları, yaklaşık 1.63 ppm'de bir beşli yarılmaya sahip NMR spektrumu vermektedir. Bu sinyal fosfor çekirdeği ile herhangi bir etkileşim oluşturmaz, çünkü protonlar fosfor çekirdeğinden çok uzaktır ve bu nedenle daha fazla yarıma beklenmez. Öte yandan, yukarıda da belirtildiği gibi mono-ansa (5, 6) ve spiro-ansa (8, 9) bileşikler oldukça kompleks $^1\text{H-NMR}$ spektrumları vermektedir. Bu bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında sinyaller üst üste çakıştığı için net ve çözünürlüğü olmayan pikler alınmış durumdadır ve bu kompleks spektrumlarda zaten bu bileşiklerin yapısını kanıtlamak için yeterlidir. Bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ data Çizelge 3.7'de sergilenmiştir.

200 ve 400 MHz'de, α -metilen protonlarının yeterince çözülmediğini ve karmaşık spektrumlar gözlemlendi. Spiro-ansa (8, 9) türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının ayrıntılı incelenmesi, spiro ve ansa gruplarının PNCH_2 ve PNCCCH_2 protonlarının karmaşıklığı nedeniyle mümkün olamamıştır. Bu durum, çok sayıda pikin kaynaşmasına ve kimyasal kaymaların yakınlığına bağlı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenden dolayı, spiro ve ansa halkalarındaki spesifik protonların sinyalleri arasında net bir ayırım yapmak oldukça zordur. Aynı zamanda, spiro-ansa bileşiklerinin (8, 9) ansa halkasının ^3J (PH) değerleri diğer bileşiklerden fark edilir şekilde küçüktür.

Bis-spiro türevinin (7) $^1\text{H-NMR}$ spektrumu çok karmaşıktır ve oldukça ilginçtir. NCH_2 ve NCCH_2 metilen gruplarının protonları, siklik bir grubun bir parçası olduğu için eşdeğer değildir ve bu nedenle her metilen grubunun iki protonu farklı bir çevreye sahiptir. Bu durum zincirde üye sayısı arttıkça, 7- ve 8- üyeli halkalar için en az belirgindir.

Bileşiklerde iki spiro halkası, halkaların üstünde ve altında bulunan α - ve β -metilen gruplarıyla eşdeğerdir. Bununla birlikte, her spiro grubunun yan tarafında iki klor atomu ve diğerinde spiro grubu ile çevrelendiği için, her bir metilen grubundaki iki proton eşdeğer değildir. Bunun gözlemlenip gözlemlenmediği, spiro halkasının konformasyonuna ve bu eşdeğerliğin ne kadar belirgin olduğuna bağlı olacaktır. Propan-1, 3-diamin sisteminde (7), bu eşdeğerlik α -metilen protonları için oldukça belirgindir ve β -metilen protonları için ise belirginlik daha da nettir.

Bileşiklerdeki protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 3.7’de verilmiştir. Alınan spektrumlar protonla eşleşmemiş ^1H -NMR spektrumlarıdır ve CDCl_3 içerisinde alınmıştır.

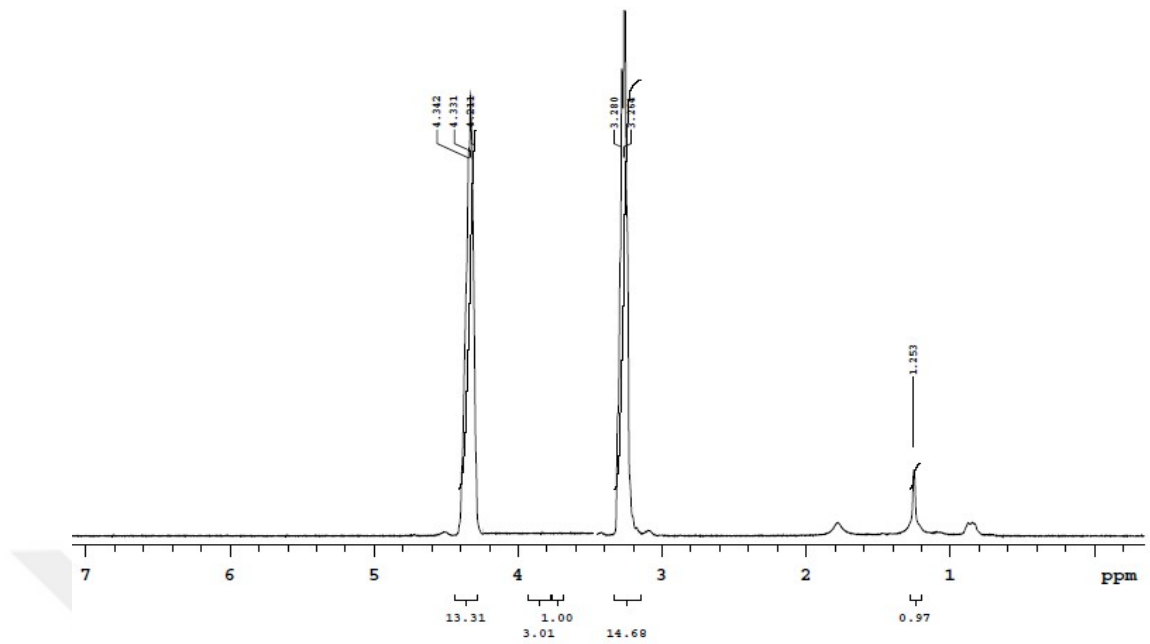
Çizelge 3.7. Bileşiklerin (4-14) ^1H -NMR karakterizasyonu.

Bileşik	δPNH^b	δPNHCH_2^b	δPNCCH_2^b	δPCCCH_2^b	$^3\text{J(PH)}^c$
(4)	2.94	3.09	1.61		13.40
(5)	2.91	3.11	1.49		10.78
(6)	3.18	3.37	1.60	1.46	12.46
(7)	2.97	3.10	1.50		12.72
(8) spiro	2.96	3.18	1.53		10.70
ansa	2.93	3.10	1.46		7.85
(9) spiro	3.19	3.90	2.75	2.14	kompleks spek.
ansa	3.10	3.86	2.70	2.01	kompleks spek.
(10)	3.21	3.16	1.51		12.70
(11)	3.34	3.91	2.80	2.12	12.58
(12)	3.36	3.82	2.77	2.01	12.35
(13)	3.33	3.85	2.79	1.99	12.32
(14)	3.32	3.84	2.77	2.00	12.32

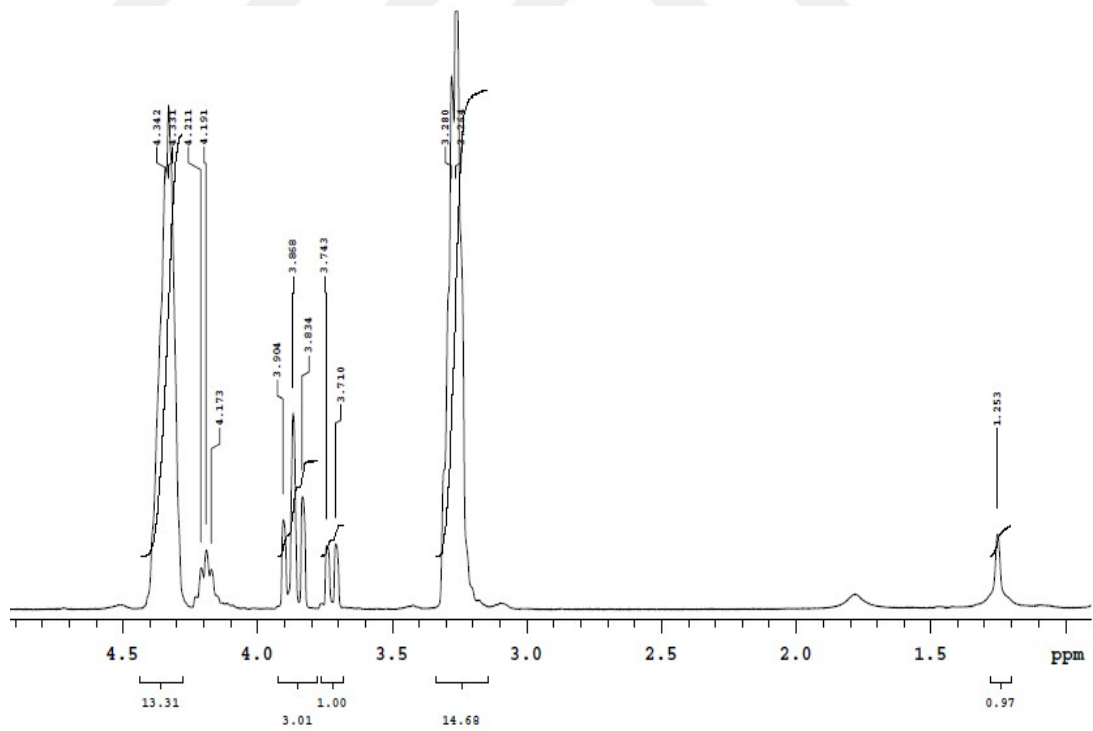
^a CDCl_3 içerisinde, 298 K’de; 199.5 ve 399.95 MHz. de, ^b ppm, ^c Hz.

Bileşik 4, (N-H) / ²(P-H): 8.10; Bileşik 5, (N-H) / ²(P-H): 7.69; Bileşik 10, (N-H) / ²(P-H): 7.10

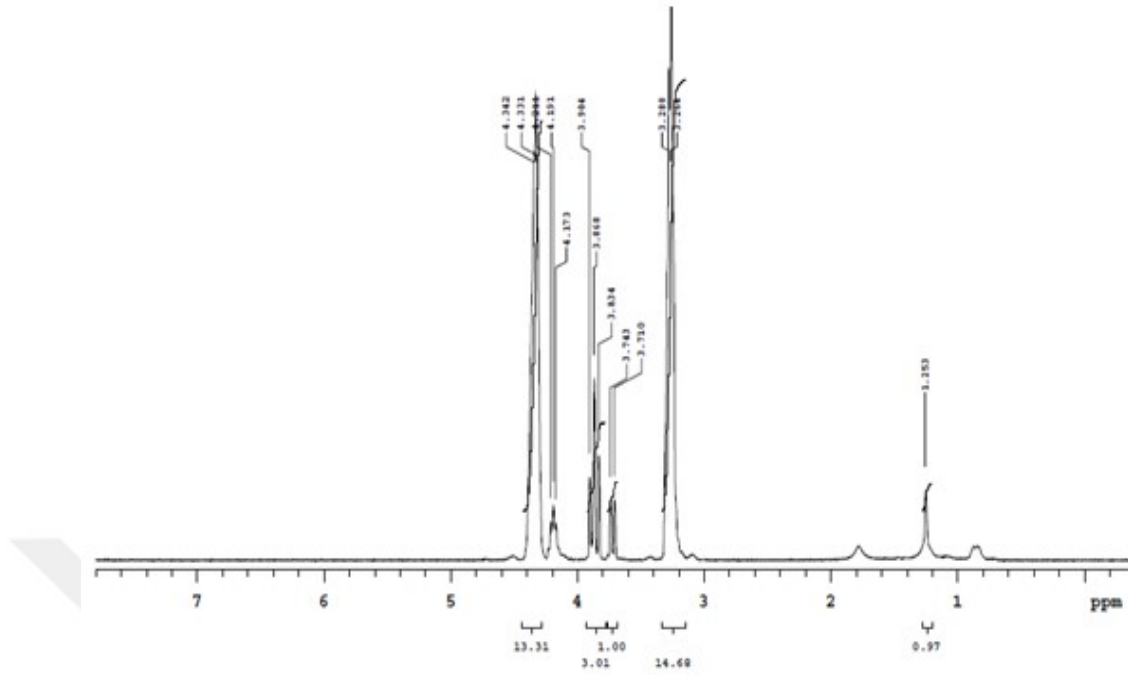
Trimerin propandiamin ile reaksiyonundan sentezlenen (4) nolu monospiro bileşiği ve yeni sentezlemiş olduğumuz (8), (9) ve (11) nolu bileşikler ile n=6 için monospiro-singlebridge türevi (12) ^1H -NMR spektrumları Şekil 3.12, Şekil 3.13, Şekil 3.14, Şekil 3.15 ve Şekil 3.16’de verilmiştir.



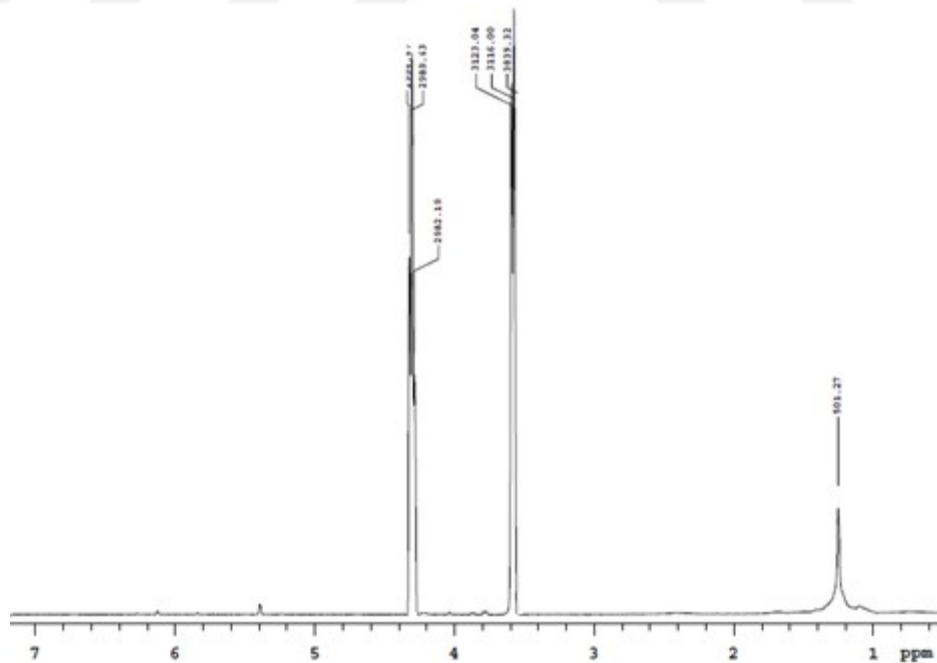
Şekil 3.12. Mono-spiro n=3, (4) nolu bileşik için ^1H NMR spektrumu. CDCl_3 içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.



Şekil 3.13. Spiro-ansa n=3, (8) nolu bileşik için ^1H NMR spektrumu. CDCl_3 içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.



Şekil 3.14. Spiro-ansa n=6 (**9**) nolu bileşik için ¹H NMR spektrumu. CDCl₃ içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.



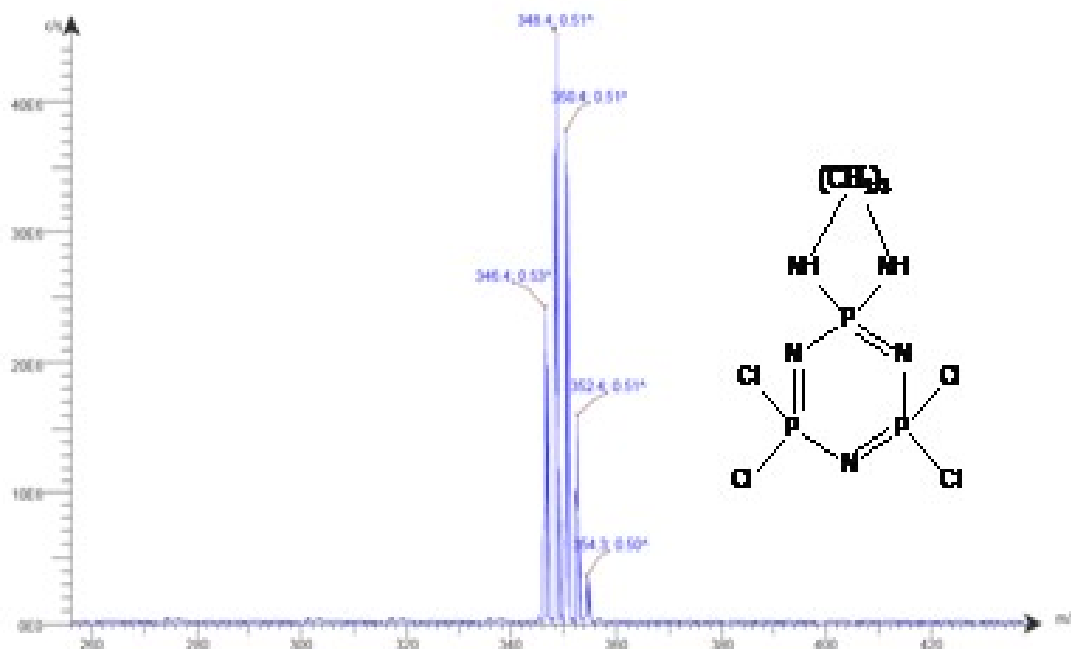
Şekil 3.15. Tek köprülü bino n=3, (**11**) nolu bileşiğinin, N₃P₃Cl₅[HN-(CH₂)₃-NH]N₃P₃Cl₅ ¹H NMR spektrumu. CDCl₃ içerisinde, oda sıcaklığı ve 399,95 MHz. de alınmıştır.

Diğer bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları, protonların özdeş olmaları nedeniyle oldukça kompleks bir yapıya sahip olmakla birlikte bu durum bileşiklerin doğruluğunu ispatlar bir durumdur. Yeni sentezlediğimiz 3 bileşik ve $n=3$ için monospiro bileşiğinin spektrumları anlaşılır şekildedir.

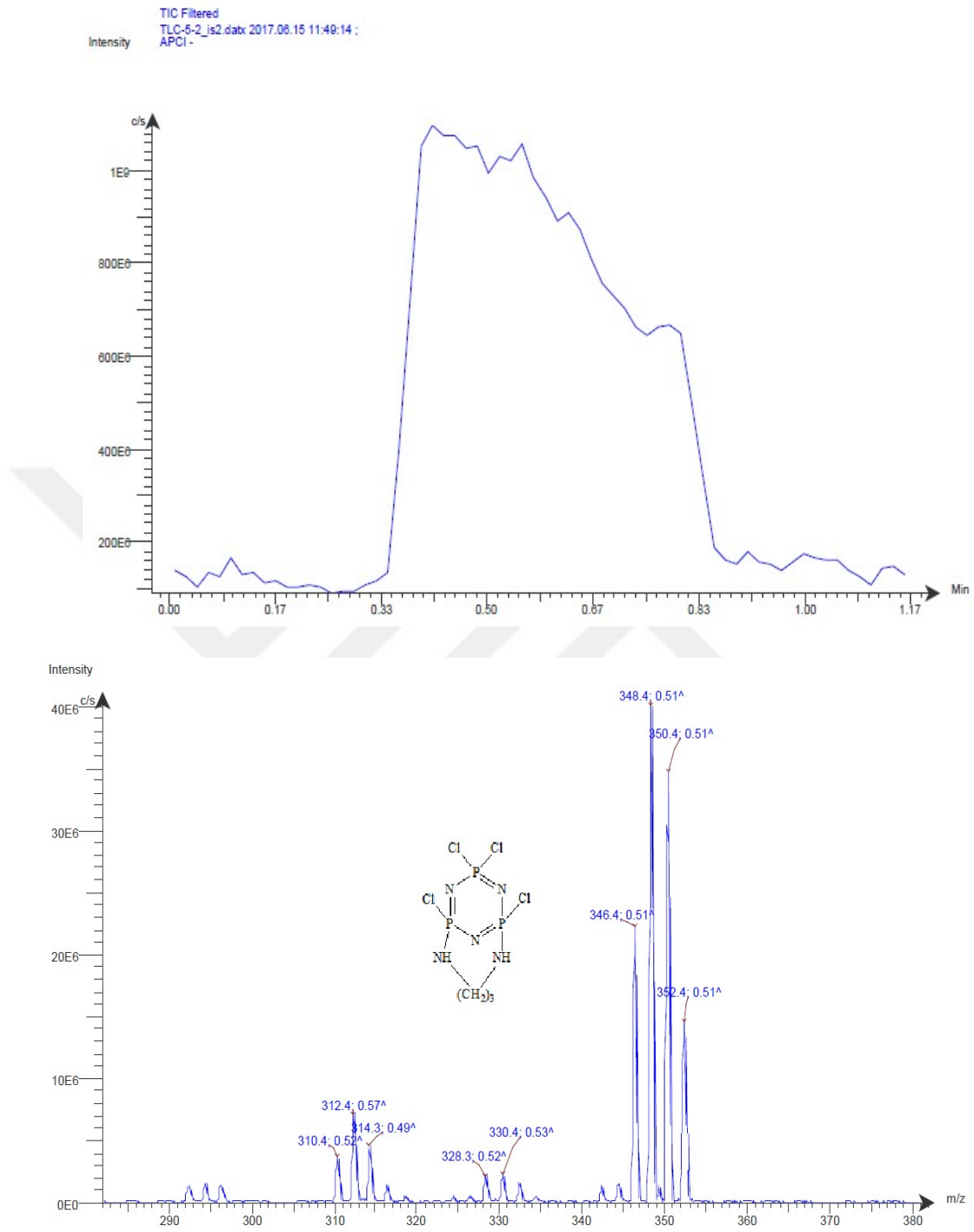
3.6.5. Kütle Spektrumları

Çizelge 3.8. Fosfazen türevlerinin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları.

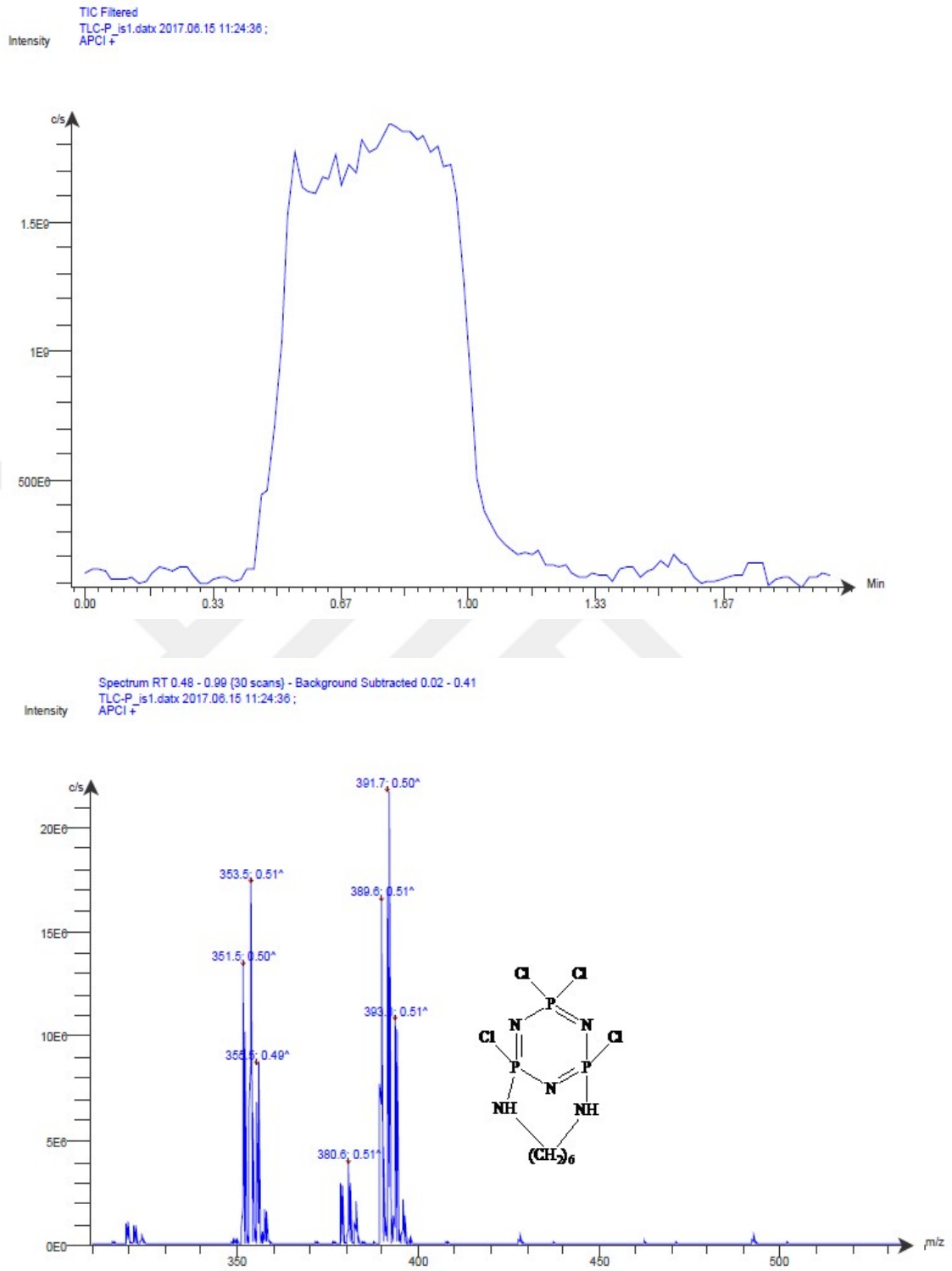
Bileşikler		Hesaplanan			Bulunan			Mol Kütleli	
No	Kapalı Formülü	C	H	N	C	H	N	$[\text{M} + \text{H}]^+$	M
4	$\text{N}_5\text{P}_3\text{Cl}_4\text{C}_3\text{H}_8$	10,33	2,31	20,07	10,35	2,36	20,08	349.10	348.85
5	$\text{N}_5\text{P}_3\text{Cl}_4\text{C}_3\text{H}_8$	10,33	2,31	20,07	10,36	2,37	20,07	349.03	348.85
6	$\text{N}_7\text{P}_3\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$	18,43	3,61	17,91	18,47	3,59	17,91	391.10	390.94
7	$\text{N}_7\text{P}_3\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_{16}$	20,59	4,61	28,01	20,61	4,63	28,01	350.90	350.06
8	$\text{N}_9\text{P}_3\text{C}_9\text{H}_{24}$	20,59	4,61	28,01	20,63	4,58	28,00	350.90	350.06
9	$\text{N}_8\text{P}_6\text{Cl}_{10}\text{C}_3\text{H}_8$	33,19	6,50	11,91	33,21	6,55	11,91	435.03	434.22
10	$\text{N}_5\text{P}_3\text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}_{14}$	30,77	6,89	35,89	30,91	6,73	35,89	351.90	351.26
11	$\text{N}_7\text{P}_3\text{Cl}_2\text{C}_{12}\text{H}_{28}$	5,17	1,16	16,10	5,23	1,19	16,10	697.06	696.52
12	$\text{N}_8\text{P}_6\text{Cl}_{10}\text{C}_6\text{H}_{14}$	9,76	1,91	15,17	9,81	1,90	15,17	739.01	738.60
13	$\text{N}_{10}\text{P}_6\text{Cl}_8\text{C}_{12}\text{H}_{28}$	18,43	3,61	17,91	18,47	3,66	17,92	782.02	781.81
14	$\text{N}_{12}\text{P}_6\text{Cl}_6\text{C}_{18}\text{H}_{42}$	26,20	5,13	20,37	26,31	5,17	20,37	826.09	825.16



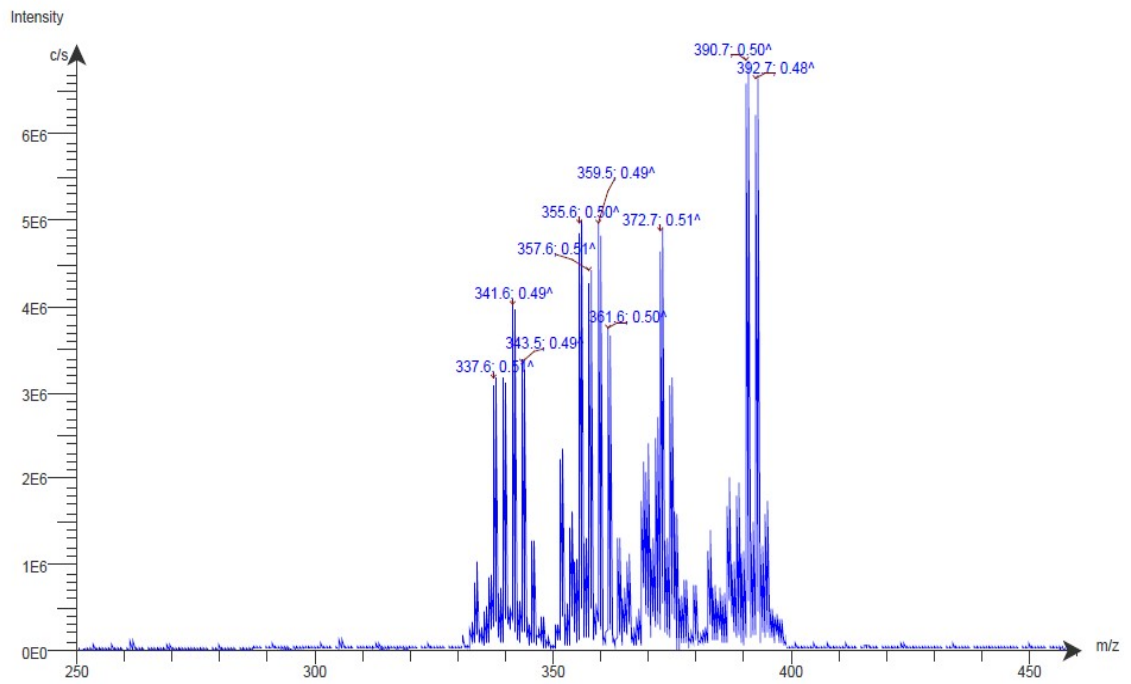
Şekil 3.16. (4) nolu bileşik için mono-spiro türevine ait TLC-CMS spektrumu.



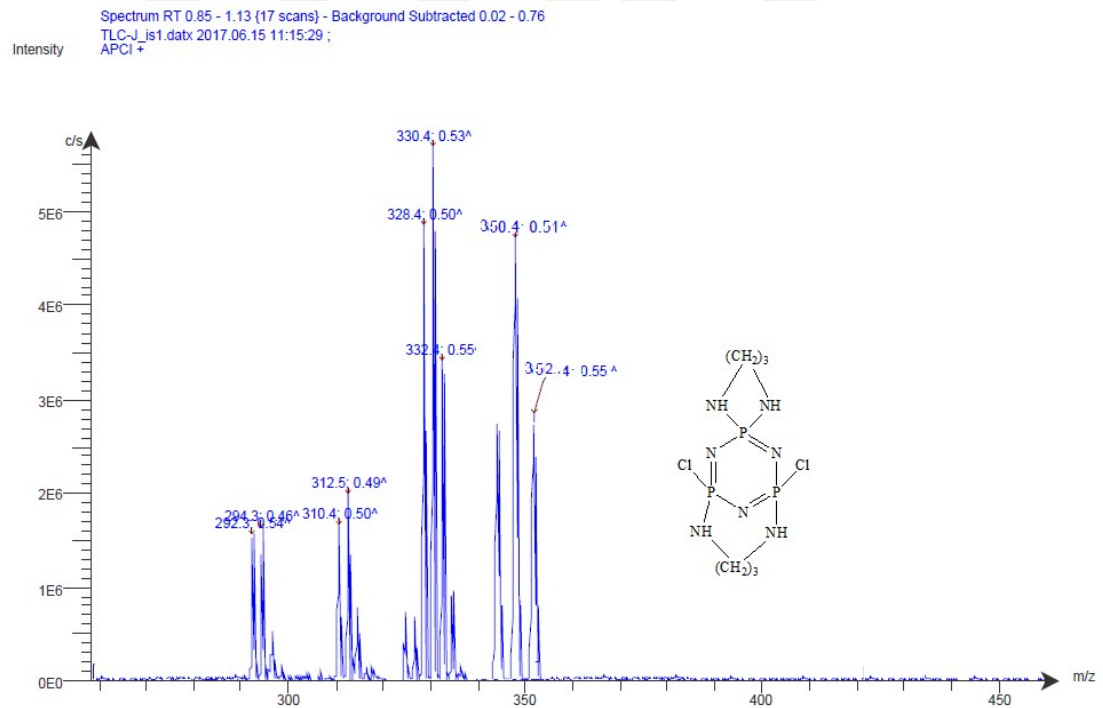
Şekil 3.17. (5) nolu bileşik için mono-ansa türevine ait TLC-CMS spektrumu.



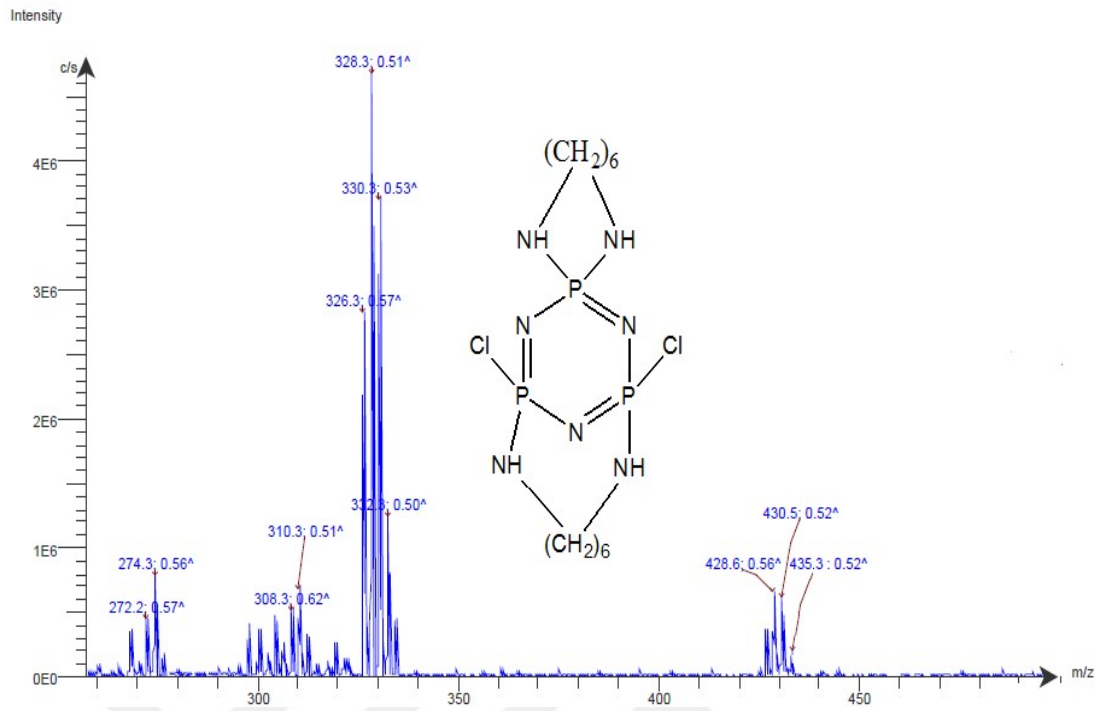
Şekil 3.18. n=6 için (6) nolu mono-ansa türevinin TLC-CMS spektrumu.



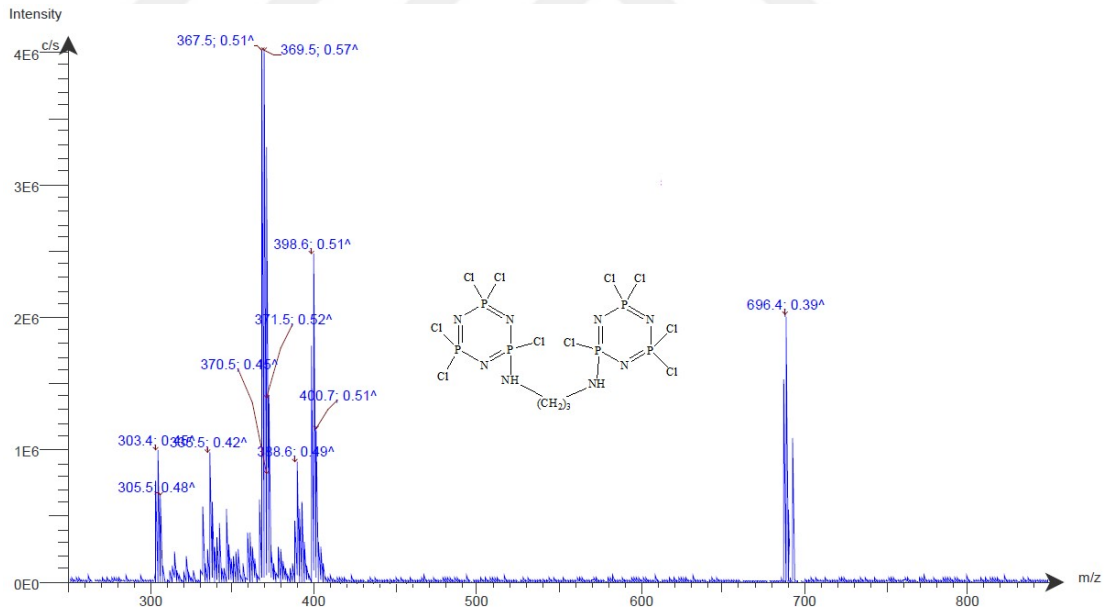
Şekil 3.19. n=6 için (6) nolu mono-ansa türevinin farklı cihazda TLC-CMS spektrumu.



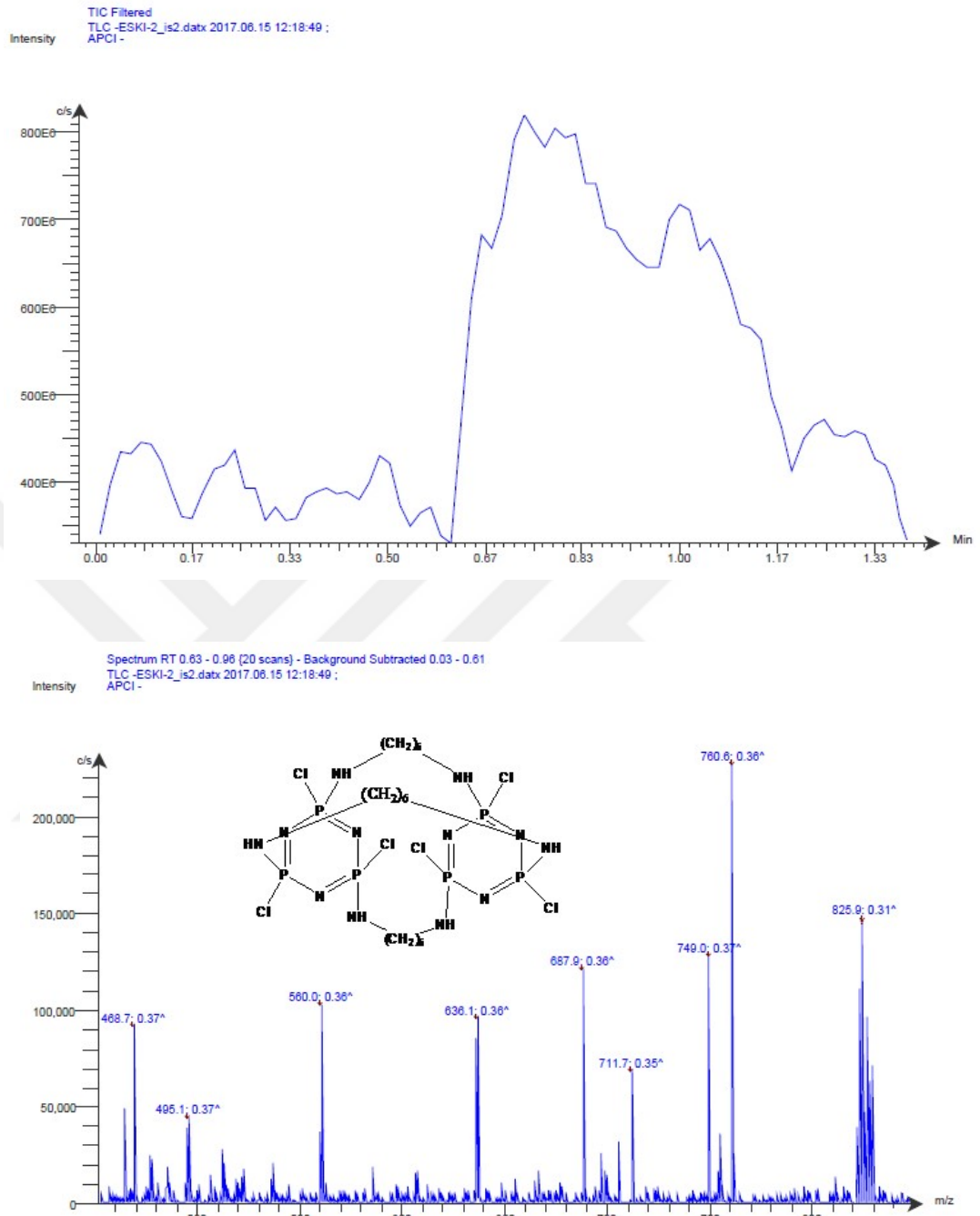
Şekil 3.20. (8) nolu bileşik için spiro-ansa türevine ait TLC-CMS spektrumu.



Şekil 3.21. n = 6 için (9) nolu spiro-ansa türevinin TLC-CMS spektrumu.



Şekil 3.22. (11) nolu bileşik için tek köprülü bino türevine ait TLC-CMS spektrumu.



Şekil 3.23. n=6 için (14) nolu üç köprülü bino türevinin TLC-CMS spektrumu.

4. SONUÇ

Bu tez ile, rapor edilen farklı çalışmalar da elde edilen ürün çeşitliliği ve nicel verim yüzdelerini dikkate alarak (spiro, ansa ve köprü oluşturabilecek nükleofillerin reaktivitesi), deneysel ve tartışma bölümlerimizde de belirtildiği üzere daha kapsamlı ve sistematik bir çalışmayı tamamlamış bulunmaktayız. Şimdiki bulgular ile rapor edilen çalışmaları karşılaştıracak olursak, 1,3-propandiamin-siklotrifosfazen ile yapılan daha önceki çalışmalarda mono-ansa, spiro-ansa ve köprü bino bileşikler sentezlenememiştir (Labarre, vd., 1984; Davarcı, vd., 2014; Shaw, 1981). Ayrıca, 1,6-hekzandiaminden de benzer şekilde spiro-ansa bileşiği sentezlenememiştir.

Deneysel ve tartışma bölümlerinde de ifade edildiği gibi reaksiyon koşullarını ve reaksiyon hızını değiştirerek adı geçen sentezlenemeyen bileşiklerin hepsini sentezlemiş bulunmaktayız. Dioller ile karşılaştıracak olursak, dioller ile yapılan çalışmalarda mono-ansa bileşiklerinin verimi daha yüksek iken aminler ile yapılan tüm çalışmalarda spiro türevlerinin verimi daha baskın gelmektedir. 1,3-propandiaminin tek köprülü bino bileşiğinin verimi ise sadece yapılan analizlere yetecek düzeyde olmasına karşın 1,6-hekzandiaminden elde edilen tüm köprülü bino bileşiklerinin verimleri hem kendi serisindeki hem de dioller serisindeki sentezlenen tüm bileşiklerden daha yüksek olduğu gözlenmektedir (Türe, 2013).

Köprülü kondenzasyon ürünlerini kendi aralarında karşılaştıracak olursak, difonksiyonel nükleofiller ile yapılan çalışmalarda zincir sayısı arttıkça bino türevlerinin verimliliği de artmaktadır. Bu verimlilik, diaminlerdeki zincir uzunluğundaki artışla daha da belirgin bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Örneğin, 1,6-hekzandiaminin köprülü kondenzasyon türevleri (tekli-, ikili-, ve üçlü- türevler) ile aynı zincir uzunluğuna sahip 1,6-hekzandiol köprülü türevlerini karşılaştıracak olursak, 1,6-hekzandiamin substitue bileşiklerinin oldukça baskın oldukları gözlemlenmiştir. Zincir uzunlukları 1,5-, 1,6-, 1,8- olan alifatik diaminler genellikle verimleri yüksek düzeyde intermoleküler kondenzasyon ürünleri verirken kısa zincir uzunluğuna sahip diaminler genellikle intramoleküler (spiro bileşikler baskın) ürünleri vermektedirler.

Daha önceki yapılan çalışmalara dayanarak yapılan karşılaştırmalardan; bileşiklerin fosfazen halkasında, halka içi ve halka dışı bağ açılarında meydana gelen azalma/artmanın, makro halka azot atomlarının fosfazen halkasına elektron sunması,

makro halkanın komformasyonu ve hidrojen bağlarının etkisinden kaynaklandığı sonucu da çıkarılabilir.

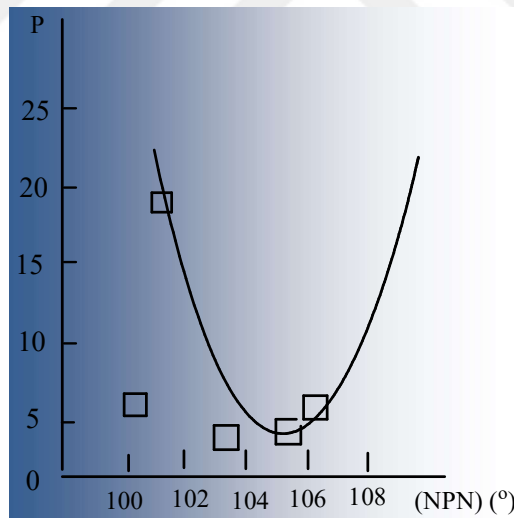
Shaw (1986), çeşitli fosfazen türevlerinde ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri ile kristallografik verileri arasındaki bağıntıları incelemiş ve

(i). OPO, NPN ve CPC dı (ekzosiklik) açıları 105° 'den büyük veya küçük olması durumunda (CIPCl için 102°), kimyasal kayma değerlerinin düşük alana kaydığını;

(ii). bağ açılarının sırasıyla NPN (11.3°)>OPO ($9,0^\circ$)>CIPCl ($6,5^\circ$)>CPC ($2,8^\circ$) sapabileceğini;

(iii). CIPCl sistemi (^{31}P 32 ppm -17 ppm arası) istisna olmak üzere, ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerinin 40-0 ppm aralığında değiştiğini rapor etmiştir. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler, bunu doğrulamakla birlikte, özellikle çok kollu hidrojen bağlarının ve makro halka konformasyonunun da dikkate alınması gerektiğini göstermiştir.

Bileşiklerin (NPN) açısı ile ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki Şekil 4.1'de olduğu gibidir.



Şekil 4.1. Bileşiklerin NPN bağ açıları ile ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki.

MeCN ve THF gibi aprotik çözelti ortamında sadece spiro-fosfazen türevleri izole edilebilmiştir. Protik veya apolar çözücülerde başka fosfazen türevlerinin elde edilebileceği veya karışımların oluşabileceği açıktır.

Fosfazenlerin reaksiyonları ve elde edilebilecek türevleri hakkında şimdiye kadar birçok bilimsel çalışmalar yapılmıştır. Biz çalışmamızda daha önce üzerinde

çalışılmış olan farklı zincir uzunluğundaki diaminlerin reaksiyon koşullarını değiştirerek yeni fosfazen türevleri sentezledik. Fosfazen bileşikleriyle yapılan antimikrobiyal aktivite ve DNA ile etkileşim çalışmaları literatürde az sayıda bulunmakla birlikte, son yıllarda bu konu üzerine daha fazla çalışma yapıldığı görülmektedir.

Allcock ve çalışma grubu (1992), suda çözünen bazı fosfazen bileşiklerinin yüksek konsantrasyonda bazı bakteriler üzerine antibakteriyel etkilerini gösterdiklerini rapor etmişlerdir. Brandt ve çalışma grubu (2001) da, bazı fosfazen bileşiklerinin HIV virüsü üzerine etkili olduğunu tespit etmişleridir. Konar ve arkadaşları (2000), Öztürk ve arkadaşları (2000), Yılmaz ve arkadaşları (2002), Durmaz ve arkadaşları (2007), bazı monofosfazenlerin bakteri ve maya suşları üzerindeki antimikrobiyal etkilerini incelemişler ve monofosfazen moleküllerinin belirli konsantrasyonlarda bakteri ve maya hücreleri üzerinde antimikrobiyal etkiye sahip olduğuna işaret etmişlerdir.

Yılmaz (2004), bazı halkalı fosfazenlerin sentezini, polimerizasyonu ve karakterizasyonunu yaptığı çalışmasında sentezlenen bu yeni amino fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin bakteriler ile maya kültürlerine karşı antimikrobiyal özelliklerini incelemiştir. Sentezledikleri polimer bileşiklerinin monomer bileşiklerine göre daha aktif olduğunu gözlemlemiştir.

Yıldız ve arkadaşları (2007), sentezledikleri bazı yeni amino fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin antimikrobiyal özelliklerini bakteriler ile maya kültürlerine karşı incelemişler, polimer bileşiklerinin monomer bileşiklerine göre daha güçlü antimikrobiyal aktivite sergilediğini gözlemlemiştir.

Işıklan ve arkadaşları (2010), Okumuş ve arkadaşları (2011), Asmafiliz ve arkadaşları (2012), sentezledikleri yeni N/O spirociklik fosfazen türevlerinin biyolojik aktiviteleri ve DNA etkileşimlerini inceledikleri araştırmalarında, bileşiklerin güçlü antimikrobiyal aktivite gösterdiklerini gözlemlemiştir. Asmafiliz ve arkadaşları (2013) başka bir çalışmalarında, 12 fosfazen türevinin antikanserojenik ve antimikrobiyal etkilerini incelemişler ve bazı bileşiklerin bakterilere karşı aktif olduğunu bildirmişlerdir.

Fosfazen türevlerinin bakterilere karşı etkili olduğuna dair diğer bir çalışma da Mutlu ve çalışma grubu (2015) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada antibiyotik maddelerin hücredeki hidrojen alıcı/verici atomlarla etkileşerek, H bağı oluşturmak suretiyle normal hücre faaliyetini engelleyerek etki gösterebildiğinden yola çıkarak;

elde edilen fosfazen bileşiklerinin büyük kısmının bakteri büyümesini inhibe ettiği görülürken mantar türlerine etki etmediği gözlenmiştir. Mutlu ve arkadaşlarının sentezlediği spiro-bino-spiro ve 2,6-spiro-ansa-spiro fosfazen bileşiklerinin 7 bakteri ve 3 mantara karşı etkili olduğu görülmüştür. Bu etkinin, bileşiklerin bakteri hücre moleküllerinin aktif bölgeleri ile yaptıkları H bağı sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Aynı zamanda fosfazen bileşiklerindeki farklı grupların antimikrobiyal potansiyellerini etkilediği görülmüştür.

Siklofosfazenlerin amino türevleri bilim ve teknolojiye, özellikle de anti-kanser reaktifleri gibi önemli uygulamalar, tümör büyümesi inhibitörleri, biyolojik olarak aktif moleküller ve bazı antimikrobiyal ajanlar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çalışmada elde etmiş olduğumuz bileşikler biyolojik olarak oldukça aktif bileşiklerdir. Elde ettiğimiz bileşikler üzerinde bu özellikler sonraki çalışmalarda incelenebilir.

Tetraklorofosfazen türevlerinin **(4, 5, 6 ve 13 bileşikleri)** polimerleşme tepkimeleri ve oluşabilecek polimerlerin özellikleri de önemli bir konu olup bunların sentezi üzerine çalışmalar yapılabilir. Aynı zamanda fosfazenlerin diamin türevlerinin metal kompleksleri üzerine de incelemeler yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Allcock, H.R. and Siegel, L.A., "Phosphonitrilic compounds. III. Molecular inclusion compounds of tris (o-phenylenedioxy) phosphonitrile trimer", *Journal of the American Chemical Society*, 86: 5140-5144 (1964).
- Allcock, H.R. and Kugel, R.L., "Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles", *Journal of the American Chemical Society*, 87: 4216-4217 (1965).
- Allcock, H.R., "Phosphorus-Nitrogen Compounds", *Academic Press: New York-London*, (1972).
- Allcock, H.R., "Recent Advances in Phosphazene(Phosphonitrilic) Chemistry", *Chemical Reviews*, 72(4): 315 (1972).
- Allcock, H.R. and Walsh, E.J., "Phosphonitrilic Compounds. XIV. Basic Hydrolysis of Aryloxy and spiroarylenedioxy cyclophosphazenes", *Journal of the American Chemical Society*, 94: 4538-4545 (1972)
- Allcock, H.R., Cook, W.J. and Mack, D.P., "Phosphonitrilic compounds.XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazene] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes)", *Inorganic Chemistry*, 11:2584-2590 (1972)
- Allcock, H.R. and Fuller, T.J., "Synthesis and Hydrolysis of Hexakis(imidazolyl)-cyclo triphosphazene". *Journal of the American Chemical Society*, 103: 2250-2256(1981).
- Allcock, H.R., Pucher, S.R., Fitzpatrick, R.J., Rashid, K., "Antibacterial activity and mutagenicity studies of water-soluble phosphazene high polymers", *Biomaterials*, 13(12):857-862 (1992).
- Allcock, H.R., Nelson C.J., Coqqio W.D., Manners I., Koros W.J., Walker D.R.B. and Pessan, L.A., "Gas Permeation and Selectivity of Poly(organophosphazene)", *Membranes Macromolecules*, 26:1493-1502 (1993).
- Allcock, H.R. and Klingenberg, E. H., "The Synthesis of Liquid Crystalline Phosphazenes Containing Chiral Mesogens Macromolecules", *Materials Sciences: Crystallography*, 28: 4351-4360 (1995).
- Allcock, H.R., Napirela, M.E., Cameron, C.G., O'Connor, S.J.M., "Synthesis and Characterization of Ionically Conducting Alkoxy Ether/Alkoxy Mixed-

- Substituent Poly(organophosphazenes) and Their Use as Solid Solvents for Ionic Conduction”, *Macromolecules*, 29(6):1951-1956 (1996).
- Allen, C.W. and Toch, P.L., “Organophosphazenes 13. Reactions of hexafluorocyclotriphosphazene with p-(Dimethylamino)phenyl Grignard and Lithium Reagents”, *Inorganic Chemistry*, 20: 8-11 (1981).
- Allen, C.W., “Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes”, *Chemical Reviews*, 91: 119-135 (1991).
- Allen, C.W., “Linear Cyclic and Polymeric Phosphazenes”, *Coordination Chemistry Reviews*, 130: 137-173 (1994).
- Al-Madfa H., Hursthouse M.B., Parkes H.G., “The Reactions of N₃P₃Cl₆ with polyfunctional reagents”, *Phosphorus and Sulfur and the Related Elements*, 28:203-211(1986)
- Amtul, Z., Atta-ur-Rahman, A., Siddiqui, R.A., Choudhary, M.I., “Chemistry and Mechanism of Urease Inhibition”, *Current Medicinal Chemistry*, 9(14): 1323-1348 (2002).
- Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hayvalı, Z., Açık, L., Hökelek, T., Dal, H., Öner, Y., “Phosphorus–nitrogen compounds. Part 23: Syntheses, structural investigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclotriphosphazenes”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 86:214-223 (2012).
- Audrieth, F., Schirmer, F.B., Steinman, R., *Journal of the American Chemical Society*, 64:2377 (1942).
- Audrieth, F., Toy, A.D.F., Steinman, R., *Chemical Reviews*, 32:109 (1943).
- Atkins, E.D.T., Jaglowski, J.A., Singler, R.A., *Macromolecules*, 28:1968 (1995)
- Baek, H., Cho, Y., Lee, C.Ok. and Sohn, Y.S., “Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazene-(diamine)platinum(II) conjugates”, *Anti-Cancer Drugs*, 11(9): 715-725 (2000).
- Beşli S., Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.İ., Kılıç A., Shaw R.A., “Competitive formation of spiro and ansa derivatives in the reactions of tetrafluorobutane-1,4-diol with hexachlorocyclotriphosphazene: A comparison with butane-1,4-diol”, *Polyhedron*, 25(4): 963-974(2006)

- Bešli S., Coles, S.J., Davarcı, D., Davies, D.B., Yuksel, F., “Effect of chain length on the formation of intramolecular and intermolecular products: Reaction of diols with cyclotriphosphazene”, *Polyhedron*, 30:329-339 (2011)
- Bešli, S., Allen, C.W., Balcı, C.M., Kara, G., Yeşilot, S., Uslu A., “Stereochemical aspects of cyclotriphosphazenes: Prochiral and pseudo-asymmetric phosphorus atoms”, *Polyhedron*, 135:49-59:2017
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, T., “Phosphorus-Nitrogen Compounds : Novel *spiro*-Crypta-phosphazenes. Structure of {Pentane-3-oxa-N,N’-bis(1,5-oxybenzyl)-*spiro*(propane-1’,3’- diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2 5,4 5,6 5-triphosphazatriene}”, *Part IX. Journal of Molecular Structure*, 707:139-147 (2004a).
- Bilge, S., Natsagdorja, A., Demiriz, ., Çaylak, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T., “Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel Spirocyclic Phosphazene Derivatives. Structure of 3,3-Propane-1,3- diylbis[4.4.6.6-tetrachloro-3,4-dihydrospiro[1.3.2-enzoxazaphosphorine- 2,2 5-[4 5,6 5][1.3.5.2.4.6]triazatriphosphorine]]”, *Helvetica Chimica Acta.*, 87: 2088 (2004b).
- Bode, H. and Bach, H., “Über Phosphonitrilic verbindungen 1. Mitteil. Phenyllderivative des Triphosphorthrichlorides”, *Chemische Berichte*, B75: 215-226 (1942).
- Brandt, K. and Jedlinski, Z., “Synthesis of spiro[arylenedioxy] Derivatives from Dinucleophiles and Cyclophosphazenes”, *Inorganic Chemistry*, 14: 2831-2837 (1980).
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartczak, J.T. and Czomperlik, I.P., “AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action”, *Inorganica Chimica Acta*, 322:138-144 (2001).
- Breza, M., “The electronic Structure of planar phosphazene rings”, *Polyhedron.*, 19: 389- 397 (2000a).
- Breza, M., “On bonding in cyclic triphosphazenes”, *Journal of Molecular Structure*, 505: 167-177 (2000b).
- Bullen, G.J., Dabb, P.E., Evans, M. L., Hursthouse, M.B., Shaw, R.A., Wait, K., Woods, M., and Yu, Hon-sum., “Synthesis and structural investigation of an

- unusual double hydrogen bridged dimeric cyclophosphazene derivative”, *Zeitschrift für Naturforschung*, B 31: 995-996 (1976).
- Chandrasekhar, V. and Thomas K. R. J., “Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes”, *Applied Organometallic Chemistry*, 7(1):1-31(1993)
- Chandrasekhar, V. and Nagendran, S., “Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands”, *Chemical Society Reviews*, 30:193-203 (2001).
- Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin, Ş., Uslu, A. and Yeşilot, S., “Stereogenic properties of 1,3-disubstitue derivatives of cyclotriphosphazatriene *cis* (mezo) and *trans* (racemic) isomers”, *Inorganic Chemistry Communucations*, 7: 657-661 (2004).
- Contraktor, S. R., Hursthouse, B. M., Shaw, S. L., Shaw, R.A., and Yılmaz H., “Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 1. The structures of three monospiro compounds: $N_3P_3[O(CH_2)_2O]Cl_4$, $N_3P_3[O(CH_2)_3O]Cl_4$ and $N_3P_3[O(CH_2)_4O]Cl_4$. The relationship of OPO bond angles in PO_2N_2 tetrahedra with ^{31}P chemical shifts”, *Acta Crystallographica*, B41: 122-131 (1985).
- Craig, D. P. Heffernan M.L., Mason, R. and Paddock, N. L., “Delocalization and magnetic properties of the phosphonitrilic halides”, *Journal of the Chemical Society (London)*, 0: 1376-1382 (1961).
- Craig, D. P., and Paddock, N. L., “Electron distribution in cyclic $p\pi-d\pi$ systems”, *Journal of the Chemical Society, London*, 4118 (1962).
- Davarcı, D., Beşli, S., Yuksel, F., “Reactions of cyclotriphosphazene with 1,6-diaminohexane and 1,8-diaminooctane: Mono-ansa, double- and triple-bridged derivatives” *Polyhedron*, 68:10-16 (2014)
- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, R.J., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, G.D., Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M. and Brandt, K., “Chiral configurations of cyclotriphosphazatrienes”, *Journal of the American Chemical Society*, 122: 12447-12457 (2000).
- Davies, D.B., Porwollik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, T.A., Eaton, R.J., Shaw, R.A., *Inorganic Chemistry*, 41: 4944-4951 (2002).

- Dewar, M.J.S., Lucken E.A.C. and Whitehead, M.A., “The Structure of Phosphonitrilic Halides”, *Journal of the American Chemical Society*, 2423-2429 (1960).
- Dumanogulları, F.M., “Bis(Fenoksi) fosfazen türevlerinin sentezi ve yapıları”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2006)
- Durmaz, G., Ateş, B., Alataş, S., Çetin, M.Ş., Begeç, S., “2-Merkaptopirimidin süstitüye fosfazen türevi bileşiklerin antimikrobiyal özellikleri”, *XXI. Ulusal Kimya Kongresi*, Malatya (2007).
- El Bakili, A., Castera, P., Faucher, J.P., Sournies, F. and Labarre, J.F., “An Answer to the spiro Versus Ansa Dilemma in, Cyclophosphazenes”, *Journal of Molecular Structure*, 195: 21-31 (1989).
- Emsley, J., Moore, J., and Udy, P.B., “A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride”, *Journal of the Chemical Society*, (A): 2863-2864 (1971).
- Fang, Y.G., Zhang, J., Chen, S.Y., Jiang, N., Lin, H.H., Zhang, Y., Yu, X.Q., “Chiral multinuclear macrocyclic polyamine complexes: Synthesis, chracterization and their interaction with plasmid DNA”, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 15(2): 696-701 (2007).
- Fincham, J.K., Parkes, H.G., Show, L.S., Show, R.A. and Hursthouse, M.B., “Phosphorus-nitrogen compounds. Part 54. The reactions of geminal $N_3P_3(NH_2)_2Cl_4$ and of $N_3P_3(NH_2)Cl_5$ with alkoxide ions in alcohols. The geminal $\equiv P(NH_2)_2$ to nongeminal $\equiv P(NH_2)(OR)$ rearrangement. The crystal structures of 2-trans-4-diamino-2,4,6,6-tetrapropoxy-, 2-cis-4-diamino-2,4,6,6-tetramethoxy-, and 2,2-diamino-4,4,6,6-tetramethoxycyclotri(λ^5 -phosphazene)”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 5:1169-1178 (1988).
- Fitzsimmons, B. W., and Shaw, R.A., “Phosphorus-Nitrogen compounds Part VIII. The alkoxyphosphazaneoxophosphazane rearrangement”, *Journal of the Chemical Society*, 4459-4464 (1964).
- Fitzsimmons, B.W., Hewlet C., Hills, K. and Shaw R.A., “Phosphorus- Nitrogen compounds Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some (“Cyclotriphosphazadienes” and “Cyclotriphosphazenes”)", *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 679-683 (1967).

- Francois, S., Labarre, J.F., Butour, J.L., Alix, J.P., Manfait, M., *Journal of Molecular Structure*, 71:39(1981).
- Gabay, Z. and Goldschmidt, J.M.E., "Studies in cyclophosphazenes. Part 11. Geminalamination of (Alkylamino)-pentachlorocyclotriphosphazenes via a conjugate-base mechanism", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 7:1456-1458 (1981).
- Garlapati, S., Facci, M., Polewicz, M., Strom, S., Babiuk, L.A., Mutviri, G., Hancock, R.E.W., Elliot, M.R., Gerdts, V., "Strategies to link innate and adaptive immunity when designing vaccine adjuvants", *Veterinary Immunology and Immunopathology*, 128(1-3): 184-191 (2009).
- Gladstone, J.H., and Holmes J.D., "On chlorophosphuretof nitrogen, and its product of decomposition", *Journal of the Chemical Society*, 17:225-237 (1864)
- Gleria, M. And Jaeger, R., "Aspects of Phosphazene research", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 11: 1-45 (2001).
- Hacıvelioğlu, F., "Fenil süstitüe fosfazenlerin bazı reaktiflerle reaksiyonları ve oluşan ürünlerin yapılarının incelenmesi", Doktora Tezi, *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve fen bilimleri Enstitüsü*, Gebze (2007)
- He, C.X., Tabata, Y., Gao, J.Q., "Non-viral gene delivery carrier an dits three-dimensional transfection system", *International Journal of Pharmaceutics*, 386 (1-2):232-242 (2010).
- Hills, K., Shaw R.A., "Phosphorus-nitrogen compounds.Part XI. Kinetic investigations of the reactions of chlorocyclophosphazenes with piperidine and diethylamine in toluene" , *Journal of the Chemical Society*, 0: 4059-4066(1965)
- Işıklan, M., Asmafiliz, N., Özalp, E. E., İlter, E. E., Kılıç, Z., Çoşut, B., Yeşilot, S., Kılıç, A., Öztürk, A., Hökelek, T., Bilir, L. Y. K., L. Açık, Akyüz, E., "Phosphorus–Nitrogen Compounds. 21. Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives. The NMR Behaviors of Chiral Phosphazenes with Stereogenic Centers upon the Addition of C", *Inorganic Chemistry*, 49(15):7057-7071 (2010).

- Jaeger, R. and Gleria, M., "Poly(organophosphazene)s and Related Compounds: Synthesis and Properties and Applications", *Progress in Polymer Science*, 23: 179-276 (1998).
- Keat, R., Shaw, R.A., "Phosphorus nitrogen Compounds, Part IX. The reaction of Dimethylamine with hexachlorocyclotriphosphazatriene", *Journal of the Chemical Society*, 0: 2215-2223 (1965)
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N., and Yıldız, M. Unusual Products in the Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Sodium Aryloxides. *Heteroatom Chemistry*, 7(4): 249-256 (1996).
- Kilgore, W.W., Gadallah, A.I., Painter, R.R., "Effect of an Aziridinyl Chemosterilant on the Proteins of the Haemolymph, Ovaries, and Eggs of House Flies: A Study by Gel Acrylamide Electrophoresis", *Journal of Economic Entomology*, 65(2): 393–396 (1972).
- Kim, C., Allcock, H.R., "Liquid crystalline poly(organophosphazene)", *Macromolecules*, 20(7):1726-1727 (1987).
- Klein, R.J., Welna, D.T., Weikel, A.L., Allcock, H.R., Runt, J., "Counterion Effects on Ion Mobility and Mobile Ion Concentration of Doped Polyphosphazene and Polyphosphazene Ionomers", *Macromolecules*, 40(11): 3990- 39995 (2007).
- Konar, V., Yılmaz., Ö., Öztürk, A.İ., Kirbağ, S. and Arslan, M., "Antimicrobial and Biological Effects of Bomphos and Phomphos and Bacterial and Yeast Cells", *Bioorganic Chemistry*, 28: 214-225 (2000).
- Krishnamurthy, S. S., Sau, A. C. and Woods, M., "Cyclophosphazenes", *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 21: 41-113 (1978).
- Krishnamurthy, S.S. and Sundaram, P.M., "Kinetic Studies of the Reaction of hexachlorocyclotriphosphazene and Octachlorocyclotetraphosphazene with t-butylamine", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 67-71(1982).
- Krishnamurthy, S.S., "Phosphazenes and Phosphazanes- The nature of the P-N bond", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 87: 101-111 (1994).
- Kumarswamy, S., Vijjulatha, M., Muthiah, C. and Engelhardt, U., "Synthesis, reactivity and structures of spirocyclic products derived from

- octachlorocyclotetraphosphazene: comparison with spirocyclic cyclotriphosphazenes and linear phosphazenes” *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 891-900 (1999).
- Kusuda, T., Hakozaki, S. and Kajiwara, N. C.A., (Vol 121, 302264k) *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP* 06,136,272 [94, 136, 272]. 1992.
- Labarre, J.F., Bovin, O.J. and Galy, J., “The crystal structure of a new antitumour agent: 2,2,4,4,6,6,8,8-octapyrrolidinylcyclotetra(phosphazene), $N_4P_4(NC_4H_8)_8$ ”, *Acta Crystallographica*, 35:1182-1186(1979).
- Labarre, J.F., Guerch, G., Sournies, F., Lahana, R., Enjalbare, R. And Galy, J., “An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes : Part IV. Reaction of spermidine and spermine on $N_3P_3Cl_6$ ”, *Journal of Molecular Structure*, 116: 75-88 (1984).
- Labarre, J.F., Sournies, F., Harris, P.J., Williams, K.B., “Synthesis and characterization of the first dispirodiansabino-cyclotriphosphazene and of the second spiroansa-cyclotriphosphazene described in the literature”, *Inorganica Chimica Acta*, 90 (3):61-63(1984)
- Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G. and Garcia-Alonso, F.J., “Topological analysis of chemical bonding in cyclophosphazenes”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 105:5280-5291 (2001).
- Lehr W., “Beiträge zur Frage der Substitution an Phosphornitridchloriden. I. Zur Ammonolyse des trimeren Phosphornitridchlorids”, *Journal of Anorganic ve General Chemistry*, 350: 18 (1967).
- Lensink, C., Bartel, De R. and Grampel, De J.C., “Geminal Bis[(triphenylphosphoranylidene) amino] cyclotriphosphazenes; Synthesis, Substitution Reactions, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1521-1526 (1984).
- Lenton, M. V. and Lewis, B., “Preparation and properties of some novel diaminotetra(fluoroalkoxy)triphosphonitriles”, *Journal of the Chemical Society*, 665-66 (1966).
- Lucken, E.A.C., “Structure and Bonding” (p. Helmmerick et al., eds.), *Springer Verlag, Berlin and New York*, (1969).

- Manners, I., Winnik, M.A., Coll, J.B., Masoumi, Z., Yekta, A., Gu, Z.P., *Advanced Materials*, 8 (9): 768 (1996).
- Marin, A., DeColibus, D.P., Andrianov, A.K., "Protein Stabilization in Aqueous Solutions of Polyphosphazene Polyelectrolyte and Non-Ionic Surfactants", *Biomacromolecules*, 11 (9): 2268-2273 (2010).
- Moriya, K., Mizusaki, H., Kato, M., Yano S., Kajiwar M., "Liquid Crystalline Phase Transitions in Cyclotriphosphazenes with Different Mesogenic Moieties in the Side Chains", *Journal Liquid Crystals*, 18(5), 795 (1995).
- Moriya, K., Suzuki, T., S., Miyajima, S., "³¹P and ¹³C NMR Studies of a Liquid-Crystalline Cyclotriphosphazene Derivative: Orientational Characteristics and Contrasting Shielding Anisotropies for Inorganic and Organic Moieties", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(33): 7290-7927 (2001).
- Meyer, K.H., Lotmar, W. and Pankow, G.W., "Sur le chlorure de polyphosphonitrile, caoutchouc inorganique", *Helvetica Chimica Acta*, 19; 930-948 (1936).
- Minto, F., Gleria, M., Bortolus, P., Fambri, L., Pegoretti, A., "Grafting reactions onto poly(organophosphazenes). IV. Light-induced graft copolymerization of organic polymers containing free acid or basic functionalities onto poly[bis(4-benzylphenoxy)phosphazene]", *Journal of Applied Polymer Science*, 565: 747-756 (1995).
- Murr, N.E., Lahana, R., Labarre, J.F. and Declercq, J.P., "An answer to the spiro Versus ANSA Dilemma in Cyclophosphazenes: Part V. The dispiro $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_{3,4}NH]_2$ and trispiro $N_3P_3[HN(CH_2)_3NH]_3$ Derivatives", *Journal of Molecular Structure*, 117: 73-85 (1984).
- Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Dal, H., Açıık, L., Öner, Y., Koç, L. Y., "Phosphorus–nitrogen compounds part 22. Syntheses, structural investigations, biological activities and DNA interactions of new mono and bis (4-fluorobenzyl) spirocyclophosphazenes", *Polyhedron*, 30(17):2896-2907 (2011).
- Özgüç, B., "Difonksiyonlu ligandlarla fosfazen türevlerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2005)

- Öztürk, A. İ., Yılmaz, Ö., Kırbağ, S., Arslan, M., “Antimicrobial and Biological Effects of Ipemphos and Amphos on Bacterial and Yeast Strains”, *Cell Biochem. Funct.*, (18):117-126 (2000).
- Öztürk, A.İ., Aslan, F., Cil, E., Arslan, M. and Kılıç A., “ The Syntesis and Characterization of Cycloalkoxy-Linear Phosphazenes”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178; 2097-2105 (2003).
- Palma, G., Valenti, F., Parnigotto, P.P., Calicet, P., Veronese, F.M., Lora, S. and Langone, F., *Biomaterials.*, 16(5): 347 (1995).
- Peterson E.S., Stone M.L., Mc Caffrey, R.R. and Cummings, D.G., “Mixed-gas separation properties of phosphazene polymer membranes”, *Separation Science and Technology*, 28(1-3):425 (1993).
- Sau, A.C., Krishnamurthy, S.S., Vasudeva Murthy, A.R., Keat, R., Shaw, R.A. and Woods, M., “Studies of Phosphazenes Part 4. Reactions of Octachlorocyclotetraphosphazetetrane with t-Butylamine”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1980-1985 (1977).
- Sethuraman, S., Nair, L.S., El-Amin, S., Nguyen, M.T., Singh, A., Krogman, N., Greish, Y.E., Allcock, H.R., Brown, P.W., Laurencin, C.T., “Mechanical properties and osteocompatibility of novel biodegradable alanine based polyphosphazenes:Side group effects”, *Acta Biomaterialia*, 6(6): 1931-1937 (2010).
- Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W. and Smith, B.C., “The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)”, *Chemical Reviews*, 62:242-281 (1962).
- Shaw, R.A.; Keat, R.; Das, S.K.; Smith, B.C., “Phosphorus-nitrogen compounds. Part XVI. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with t- butylamine”, *Journal of the Chemical Society*, 5032 (1965).
- Shaw, R.A. ; Carroll, A.P., “Phosphorus-nitrogen compounds. Part XXI. Alkylthio- and phenylthio-cyclotriphosphazatrienes”, *Journal of the Chemical Society*, 914-921(1966).
- Shaw, R.A., Nabi, S.N., Stratton C., “Phosphorus-nitrogen compounds. Part XL. The hydrogen halide-induced deaminolysis of hexakisdimethylamino-cyclotriphosphazatriene and the cis-trans-isomerisation of

- halogenodimethylaminocyclotriphosphazene”, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 588-591 (1975).
- Shaw, R.A., Naturforsch A.Z., “The reactions of halogenecyclotriphosphazenes with nitrogenous bases”, B31: 641-667 (1976).
- Shaw, R.A., Woods M., Krishnamurty, S.S., “Studies of Phosphazenes. Part VI. The Preparation Of The Isomeric Tetrachlorobis-Isopropylaminocyclotriphosphazatrienes”, *Phosphorus Sulfur*, 4:379-382, (1978).
- Shaw, R.A, Chandrasekhar, V., Krishnamurthy, S.S., Vasudeva Murthy, A.R., Woods, M., “Spirocyclic phosphazenes derived from the reaction of $N_3P_3Cl_6$ and $N_4P_4Cl_8$ with bifunctional reagents”, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, 17(5-6): 181-185 (1981)
- Shaw, R.A. and Ture, S.. “Phosphorus-Nitrogen compounds. Part 71. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with bis(2-hydroxyethyl)ether. Nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of the products”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 57: 103-109 (1991).
- Shaw, R.A., “The reactions of phosphazenes with difunctional and polyfunctional nucleophilic reagents”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 45:103–136 (1989).
- Silalah, H., Ture, S., “Synthesis and Structural Characterization of Singly, Doubly, and Triply Bridged Derivatives of Hexachlorocyclotriphosphazene with Bis(2-hydroxyethyl) Ether and 2,2-dimethylpropane-1,3-diol”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 189:198-214 (2014)
- Steiner, T., “The whole palette of hydrogen bonds”, *Angewandte Chemie International Edition*, 41: 48-76 (2002).
- Stokes H. N., “On the chloronitrides of phosphorus”, *American Chemical Journal*, 17: 275-290 (1895).
- Ture, S., “Phosphorus-Nitrogen Compounds: The Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Pentane-1,5-Diol. Nuclear Magnetic Resonance Studies of The Products.”, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 188:1156–1171 (2013).

- Ture, S., "The Reactions of Octachlorocyclotetraphosphazene with Difunctional Bis (2-Hydroxyethyl) Ether. Nuclear Magnetic Studies.", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 189:1746–1767 (2014).
- Wakefield, Z.T., Luff, B.B. and Kohler, J.J., "Low-temperature heat capacity and entropy of phosphonitrilic hexaamide monohydrate", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 15: 314 (1970).
- Walker, B.J., "Organophosphorus Chemistry". *Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, 120-124, England*, (1972).
- Yıldırım, T., Bilgin, K., Çiftçi, Y., Eçik, E.T., Şenkuytu, E., Uludağ, Y., Tomak, L., Kılıç, A., "Synthesis, cytotoxicity and apoptosis of cyclotriphosphazene compounds as anticancer", *European Journal of Medicinal Chemistry*, 52:213-220 (2012).
- Yildiz, M., Yilmaz, S., Dölger, B., "Synthesis, spectral properties, and antimicrobial activity of 2-aryl-amino-2,4,4,6,6-pentachloro triazatriphosphines and poly[bis(4-fluorophenylamino)phosphazene]", *Russian Journal of General Chemistry*, 77(12):2117-2122 (2007).
- Yılmaz, Ö., Aslan, F., Öztürk, A. İ., Vanlı, N. S., Kirbağ, S., Arslan, M., "Antimicrobial and biological effects of N-diphenylphosphoryl-P-triphenylmonophosphazene-II and di(o-tolyl) phosphoryl-P-tri(o-tolyl)monophosphazene-III on bacterial and yeast cells", *Bioorganic Chemistry*, 30(5):303-314 (2002).
- Yılmaz, S., "Bazı halkalı fosfazenlerin sentezi, polimerizasyonu ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 1-44 (2004).
- Zanin, B., Scheidecker, S., Sournies, F. and Labarre, J.F., "Cyclophosphazenic Cryptands: Serendipitous Architectures from Aminolysis of $N_3P_3Cl_6$ by 4,11-Dioxatetra decane-1,14-diamine", *Journal of Molecular Structure*, 246: 133-144 (1991).
- Zerbi, G., Sberveglieri, G., Gallazi, M.C., Faglai, G., Anchisini, R., "Polyphosphazene membrane as a very sensitive and capacitive humidity sensor", *The International Meeting on Chemical Sensors*, 8th (1996).
- Zheng, W., Long, J., Gao, Y.T., Li, C., Zheng, Y., Xiang, Y.B., Wen, W., Levy, S., Deming, S.L., Haines, J.L., Gu, K., Fair, A.M., Cai, Q., Lu, W., Shu, X.O.,

“Genome-wide association study identifies a new breast cancer susceptibility locus at 6q25..1”, *Nature Genetics*, 41:324-328 (2009).

Zhu, X.F., Liang, Y.H., Zhang, D., Wang, L., Ye, Y., Zhao. Y., “Synthesis and Characterization of Side Group-Modified Cyclotetraphosphazene Derivatives”, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 186(2): 281-286 (2011).



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Necibe KILIÇER

Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara - 1978



Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Gaziomanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi Kimya Bölümü

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

Bilimsel Faaliyetleri :

İş Deneyimi

Projeler :

Çalıştığı Kurumlar :

Şeyh Edebali Anadolu İmam-Hatip Lisesi/BİLECİK (07/2013-.....)

Pazaryeri Çok Programlı Anadolu Lisesi/BİLECİK (02/2013-07/2013)

Yenişehir Osmangazi Lisesi-BURSA (01/2011-02/2013)

Ulaştırma Bakanlığı Haberleşme Genel Müd./ANKARA (09/2005-01/2011)

İletişim

Adres : Ertuğrulgazi Mah. İdil Sok. No:41/6 BİLECİK

Tel : 543 8703512

E-Posta Adresi : necibe_esen@hotmail.com

Akademik Çalışmaları

Synthesis and structural characterization of non geminal *cis-trans* isomers and geminal/non-geminal substituted derivatives of cyclotriphosphazene with the reactions of tetramethylguanidine. Spectroscopic investigations of the products.

Necibe Kılıçer, Derya Çırak ve Sedat Türe, **16-19 Mayıs 2017- Bildiri Özeti** YALOVA

Phosphorus-nitrogen compounds. Reactions of cyclochlorotriphosphazatriene with 1-amino-2-propanol. Spectroscopic investigations of the derived products
Derya Çırak, Necibe Kılıçer, ve Sedat Türe, **16-19 Mayıs 2017- Bildiri Özeti** YALOVA

Investigations of the effects of solvent, base, and temperature in the reactions of cyclophosphazenes with difunctional nucleophilic reagents.
Necibe Kılıçer, Derya Çırak ve Sedat Türe, **19-22 Mayıs 2017- Bildiri Özeti** BURDUR

Phosphorus-NitrogenCompounds. Reactions of cyclochlorotriphosphazatriene with 2-mercaptoethanol. IR and NMR Spectroscopic investigations of the products.
Derya Çırak, Necibe Kılıçer ve Sedat Türe, **19-22 Mayıs 2017- Bildiri Özeti** BURDUR

Synthesis and the spectral investigations of spiro, ansa and bridged derivatives of cyclochlorotriphosphazenes.
Derya Çırak, Necibe Kılıçer ve Sedat Türe, **10-14 Eylül 2017- Bildiri Özeti** ANKARA

Tarih:25/04/ 2018