N-SÜBSTİTÜE-2-PİRİDİL-N-SÜBSTİTÜE-2-HİDROKSİBENZİL AMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE REAKSİYONLARI VE OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ AYDINLATILMASI

Yasemin SÜZEN
Doktora Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Nisan 2010

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 061037

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yasemin SÜZEN'in **"N-Sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevlerinin Sentezi , Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Reaksiyonları ve Oluşan Ürünlerin Yapılarının Aydınlatılması"** başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Doktora Tezi 30.04.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	**İmza**
Üye (Tez Danışmanı):	**Doç.Dr. HAKAN DAL**	.....
Üye	**: Prof.Dr. ZEYNEL KILIÇ**	.....
Üye	**: Prof.Dr. BEKİR KARASU**	.....
Üye	**: Doç.Dr. ZELİHA HAYVALI**	.....
Üye	**: Yard.Doç.Dr. MUSTAFA YILDIZ**	.....

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

N-SÜBSTİTÜE-2-PİRİDİL-N-SÜBSTİTÜE-2-HİDROKSİBENZİL AMİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZEN İLE REAKSİYONLARI VE OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ AYDINLATILMASI

Yasemin SÜZEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Hakan DAL

2010, 251 sayfa

Bu tez çalışmasında, ilk aşamada çeşitli metil sübstitüe 2-aminopiridin ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit'in kondenzasyon reaksiyonlarından oniki adet Schiff bazı (**S1-S12**) elde edildi. Bu Schiff bazlarının sodyum borohidrür ile indirgenmesinden N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin ligantları (**L1-L12**) hazırlandı. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($P_3N_3Cl_6$) ile hazırlanan **L1-L12** ligantlarının çeşitli çözücü ortamlarındaki nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarından *spiro*- (**1-12a**) ve *ansa*- türü (**12b**) fosfazen bileşikleri sentezlendi. Elde edilen halkalı *spiro*- ve *ansa*- fosfazen bileşiklerinin çeşitli primer aminler ile reaksiyonundan full-sübstitüe halkalı fosfazen bileşikleri (**13-16**) elde edildi. İkinci aşamada, mono- ve di-*spiro* 2,2'-dihidroksi bifenil sübstitüe hekzaklorosiklotrifosfazenin **L7** ve **L10** ile reaksiyonundan **17**, **18**, **20** ve **21** bileşikleri elde edildi. Bileşik **17** ve **20**'nin pirolidin ile reaksiyonundan full-sübstitüe **19** ve **22** bileşikleri sentezlendi. Tüm yeni bileşiklerin yapıları element analizi, MS, FT-IR, ^{1}H-, ^{13}C- ve ^{31}P-NMR ve HETCOR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. Bileşiklerden bir kısmının yapılarının aydınlatılmasında COSY ve HMBC ileri NMR teknikleri kullanıldı. Ayrıca bileşik **1**, **4** ve **5**'in kristal yapıları X-ışınları kristallografisi yöntemi ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Halkalı *spiro*-, *ansa*-, full-*sübstitüe* fosfazen bileşikleri, Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları, Spektroskopik yöntemler, X-ışınları kristallografisi yöntemi

ABSTRACT

Ph.D. Dissertation

THE SYNTHESIS OF N-SUBSTITUE-2-PYRIDIL-N-SUBSTITUE-2-HYDROXYBENZYL AMINE DERIVATIVES, THE REACTIONS WİTH HEXACHLOROCYCLOTRİPHOSPHAZENE AND CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS

Yasemin SÜZEN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Supervisor: Assoc.Prof. Hakan DAL
2010, 251 pages

In this study, at first stage, twelve Schiff bases (**S1-S12**) were obtained from the condensation reactions of several methyl substitue 2-aminopyridines with salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde and 5-bromosalicylaldehyde. N-substitue-2-pyridil-N-substitue-2-hydroxybenzyl amine ligants (**L1-L12**) were prepared with reduction of these Schiff bases with sodium borohydride. *Spiro-* (**1-12a**) and *ansa-* (**12b**) type phosphazenes were synthesized at several solvent medium by nucleophilic substitution reactions of **L1-L12** ligants that are prepared with hexachlorocyclotriphosphazene ($N_3P_3Cl_6$). Full-substitue cyclo- phosphazene compounds (**13-16**) were synthesized from the reaction of *spiro-* and *ansa-* phosphazene compounds with several primer amines. Then, compounds **17**, **18**, **20** and **21** were obtained by the reactions of mono- and di-spiro- 2,2'-dihydroxy biphenyl substitue hexachlorocyclotriphosphazene with **L7** and **L10**. Full-substitue compounds **19** and **22** were synthesized from the reaction of compounds **17** and **20** with pyrrolidine. The characterizations and spectral investigations of all compounds have been made by elemental analyses, MS, FT-IR, ^{1}H-, ^{13}C- ve ^{31}P-NMR and HETCOR. Determination of the structure of some compounds were elucidated by further NMR methods like COSY and HMBC. In addition, crystal structures of compounds **1**, **4** and **5** were determined by the X-ray crystallography techniques.

Key words: Cyclo *spiro-*, *ansa-*, full-substitue phosphazene compounds, Nucleophilic substitution reactions, Spectroscopic methods, The X-ray crystallography techniques.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren danışmanım Sayın Doç.Dr. Hakan DAL'a,

Tez İzleme Komitemde yer alan ve tez süresince değerli yardımları ve önerileri için Sayın Prof.Dr. Zeynel KILIÇ ve Prof.Dr. Bekir KARASU'ya,

Bu çalışmanın yürütülebilmesi için proje desteği sağlayan üniversitemiz Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı'na,

Çalışmam sırasında Fen Fakültesi olanaklarından yararlanmamı sağlayan Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölümü imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimya Bölüm Başkanlığı'na

Gerekli analizlerimin yapılmasını sağlayan BİBAM Müdürü Sayın Prof.Dr. Rıdvan SAY'a ve Güner SAKA'ya,

Hayatımın her aşamasında sevgi, emek ve desteğiyle yanımda olan canım aileme,

Bu süreçte benden yardım ve desteklerini esirgemeyen başta Yasemin ÇİMEN, Emel ERMİŞ ve Bilge ERDEM olmak üzere sevgili arkadaşlarıma,

Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Yasemin SÜZEN

Nisan 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET i

ABSTRACT ii

TEŞEKKÜR iii

İÇİNDEKİLER iv

ŞEKİLLER DİZİNİ xi

ÇİZELGELER DİZİNİ xv

EKLER DİZİNİ xvii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xxi

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL 14

2.1. Fosfazenlerin Tarihçesi 14

2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması 19

2.3. Fosfazenlerin Yapısı, Reaktivitesi ve Bağlanma Türleri 23

2.4. Fosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları 26

2.4.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları 29

2.4.2. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile reaksiyonları 40

2.4.3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları 46

2.4.4. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları 48

2.5. Fosfazenlerin Organometalik Bileşikleri 50

2.6. Fosfazenler ve Koordinasyon Kimyası 52

2.6.1. İyonik tuzlar 55

2.6.2. Halkalı fosfazen halkasındaki azot atomları ile koordinasyon 56

2.6.3. Halka fosforunun etkileşimi 59

2.7. Polifosfazenler 60

2.7.1. Polifosfazenlerin sentezi 60

2.7.2. Makromoleküler sübstitüsyon 63

Sayfa No

2.7.3. Polifosfazenlerin özellikleri 68
2.7.4. Polifosfazenlerin uygulama alanları 69
2.8. Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri 71
2.8.1. Infrared spektroskopisi 71
2.8.2. ^{31}P-NMR spektroskopisi 73
2.8.3. ^{1}H-NMR spektroskopisi 75
2.8.4. ^{13}C-NMR spektroskopisi 77

3. MATERYAL VE YÖNTEM **78**
3.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler 78
3.2. Aletler ve Analizler 78
3.3. Schiff Bazlarının Sentezi 80
3.3.1. 2-[(1*E*)-2-aza-2-(3-metil(2-piridil)etenil] benzen-1-ol (S1) 80
3.3.2. 2-[(1*E*)-2-aza-2-(4-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S2), 2-[(1*E*)-2-aza-2-(5-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S3), 2-[(1*E*)-2-aza-2-(6-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S4), 2-[(1*E*)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil benzen-1-ol (S5) 81
3.3.3. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4-metil-2-piridil)etenil]-4-kloro benzen-1-ol (S6) 81
3.3.4. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(5-metil-2 piridil)etenil]-4-kloro benzen-1-ol (S7),2-[(1E)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2-piridil) etenil]-4-klorobenzen-1-ol (S8) 81
3.3.5. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4-metil-2-piridil)etenil]-4-bromo benzen-1-ol (S9) 81
3.3.6. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(5-metil-2-piridil)etenil]-4-bromo benzen-1-ol (S10), 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(6-metil-2-piridil) etenil]-4-bromobenzen-1-ol (S11), 2-[(1E)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2-piridil)etenil]-4-bromo benzen-1-ol (S12) 82

Sayfa No

3.4. Schiff Bazlarının İndirgenmesi ile N-Sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevi Ligantların Hazırlanması 82

3.4.1. (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-3-metilpiridin) (L1) 83

3.4.2. (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin) (L2), (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (L3), (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-6-metilpiridin) (L4), (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino] -4,6-dimetilpiridin) (L5) 84

3.4.3. (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin) (L6), (N-[(4-kloro-2- hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (L7), (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil) amino]-4,6-dimetilpiridin) (L8), (N-[(4-bromo -2-hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin) (L9), (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (L10), (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil) amino]-6-metilpiridin) (L11), (N-[(4-bromo-hidroksi fenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin) (L12) 84

3.5. N-Sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevi Trimer Bileşiklerinin Sentezi 85

3.5.1. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin -2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin -2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (1) 86

3.5.2. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin -2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin -2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (2) 87

Sayfa No

3.5.3. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (3),
4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin
-2-il)*spiro* [1,3,2-benzoksiazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (4) 87

3.5.4. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$- siklotrifosfazen)] (5) 88

3.5.5. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-4-klorobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (6),
4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-4-klorobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (7),
4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-4-klorobenzoksazafosfinin
2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$- siklotrifosfazen)] (8)..... 88

Sayfa No

3.5.6. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (9),
4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (10),
4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-bromobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (11),
4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-4bromobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (12a),
2,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin
-2-il)*ansa*[1,3,2-(4-bromobenzoksiazafosfinin)
-2,4-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (12b) 89

3.5.7. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (13),
4,4,6,6-Tetramorfolin-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (14) 89

3.5.8. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin
-2-il)*spiro*[1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$- siklotrifosfazen)] (15),
4,4,6,6-Tetramorfolin-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin
-2-il)*spiro* [1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin
-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (16) 90

Sayfa No

3.5.9. 4,4-Tetrakloro-6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (17), 4,4-Tetrakloro-6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromobenzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (20) 91

3.5.10. 4,4,6,6-bis(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (18), 4,4,6,6-bis(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (21) 91

3.5.11. 4,4-Dipirolidin-6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (19), 4,4-dipirolidin-6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromobenzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (22) 92

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **94**

4.1. Sentezlerin Yorumları 94

4.2. Element Analizi Sonuçları 95

4.3. Kütle Spektrumu 97

4.4. FT-IR Spektrumları 99

4.5. ^{31}P-NMR Spektrumları 103

4.6. ^{1}H-NMR Spektrumları 110

4.7. ^{13}C-NMR Spektrumları 121

4.8. X-Işınları Yapı Analizi 131

Sayfa No

4.8.1. Bileşik 1'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi 131

4.8.2. Bileşik 4'ün X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi 135

4.8.3. Bileşik 5'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi 139

KAYNAKLAR **143**

EKLER **153**

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

1.1. Bazı fosfazen bileşikleri 1

2.1. Bazı siklotiyofosfazen bileşikleri 14

2.2. Halkalı fosfazen bileşikleri ve fosfazen polimerlerinin sentezi 15

2.3. Klorofosfazen oluşum mekanizmasının birinci basamağı. 16

2.4. Halkalı ve düz zincirli klorofosfazenlerin oluşum mekanizması 17

2.5. KSO_2F ile klorofosfazenlerden florofosfazen sentezi 18

2.6. Sodyum florür ile florosiklofosfazen sentezi 18

2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazenin polimerizasyonu 19

2.8. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması 20

2.9. Fosfazen bileşiklerinin izomer türlerine göre adlandırılması 20

2.10. Fosfazen bileşiklerinin kısa adlandırılması 21

2.11. *Spiro-* ve *ansa-* yapısındaki fosfazen bileşikleri 22

2.12. Fosfazen bileşiklerinin çubuk gösterimi 22

2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazenin moleküler yapısı 23

2.14. $P_3N_3Cl_6$'in sekonder iyonik bağları 24

2.15. Fosfor-azot d_{xz}-p_z bindirmesi 26

2.16. Difonksiyonel reaktifin bir ucunun fosfazen halkasına bağlanması ile oluşan dangling -halkalı fosfazenlerin genel gösterimi 27

2.17. Difonksiyonel reaktifin iki ucunun fosfazen halkasına bağlanması ile oluşan *spiro-* halkalı fosfazenlerin genel gösterimi 27

2.18. Difonksiyonel reaktifin iki ucunun fosfazen halkasına bağlanması ile oluşan *ansa-* halkalı fosfazenlerin genel gösterimi 28

2.19. Köprülü siklofosfazen bileşiklerinin genel gösterimi 28

2.20. Siklolineer fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi 28

2.21. *Geminal* ve *non-geminal* amino fosfazen bileşikleri 29

2.22. Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları 32

2.23. *Geminal* izomer oluşum mekanizması 33

2.24. *Trans-* izomer oluşumu 33

2.25. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarından *ansa-* ve *bino-* bileşiklerinin oluşumu 34

Sayfa No

2.26. Taç yapısındaki siklotrifosfazenlere aziridinil gruplarının bağlanması 34

2.27. *Full*-sübstitüe lariat (PNP-pivot) eter türevlerinin sentezi 36

2.28. Piridin türevli fosfazen bileşikleri 38

2.29. Farklı yollarla elde edilmiş piridin türevli fosfazen bileşikleri 39

2.30. Trimerin 2-aminoalkilpiridin ile reaksiyonları sonucu oluşan ürünler 39

2.31. Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonu 41

2.32. Tuz tutucu etkisiyle alkollerin iyonlaşması 42

2.33. Trimerin S_N^2 tipi fenoliz reaksiyonlarına birinci yaklaşım 43

2.34. Trimerin S_N^2 tipi fenoliz reaksiyonlarına ikinci yaklaşım 43

2.35. Siklotrifosfazenlerin ferrosenil alkol türevlerinin oluşumu 44

2.36. [2,2'-metilenbis(4-klorofenoksit)] bileşiğinin trimer ile reaksiyonu 45

2.37. $[NPCl_2]_n$'in 2,2'-dihidrokbisifenil ile reaksiyonu sonucu oluşan polimerler 46

2.38. Trimerin benzen ile reaksiyonundan $N_3P_3Ph_2Cl_4$ eldesi 46

2.39. Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması 47

2.40. Halkalı fosfazenlerin hidrolizi 48

2.41. Düz zincirli fosfazenlerin hidrolizi 49

2.42. Pentafenilklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu 49

2.43. Grignard reaktifleri ile trimerin eşleşme reaksiyonu 50

2.44. Fosforaniminlerin kondenzasyon reaksiyonları 51

2.45. $(CH_3)_3SiN{=}P(n\text{-}Pr)_2(OPh)$ bileşiğinin dinamik vakum termolizi 52

2.46. Florofosfazenlerin arillityum bileşikleri ile reaksiyonları 52

2.47. $P_3N_3Cl_6$ bileşiğinin $AlCl_3$ ile oluşturduğu kompleks için önerilen yapılar 53

2.48. $AlBr_3$ ile oluşan fosfazen kompleksleri 54

2.49. Protonlanmış fosfazen bileşiği 55

2.50. Halkalı fosfazen ve geçiş metal tuzlarının etkileşimi ile oluşan iyonik tuzlar 56

2.51. Geçiş metallerine azot atomları üzerinden koordine olmuş halkalı fosfazen bileşikleri 57

Sayfa No

2.52. Protonlanmış ve metale bağlanmış siklofosfazenlerin P-N bağ uzunluklarının karşılaştırılması 58

2.53. Hidridosiklofosfazenlerdeki halka fosforunun koordinasyonu 59

2.54. P-Fe bağı içeren siklofosfazenler 60

2.55. Polidiklorofosfazenin yapısı 61

2.56. Hekzaklorosiklotrifosfazenin polimerizasyonu için önerilen birinci mekanizma 62

2.57. Hekzaklorosiklotrifosfazenin polimerizasyonu için önerilen ikinci mekanizma 62

2.58. Fosforaniminlerin polimerizasyonu 63

2.59. Poli(diklorofosfazen)'in makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonu 64

2.60. Polifosfazenlerin *cis-trans* konformasyonu 65

2.61. $[PCl_2N]_n$'in depolimerizasyonu 68

2.62. Polimerleşebilen full-sübstitüe trimerik fosfazen bileşikleri 68

2.63. Çeşitli poli(organofosfazen) polimerleri 70

3.1. S1-S12 bileşiklerinin sentezi 80

3.2. L1-L12 bileşiklerinin sentezi 82

3.3. 1-22 bileşiklerinin sentezi 85

4.1. 1-14 bileşiklerinde metil sübstitüe piridinlerin ayrılması 98

4.2. 1-14 bileşiklerinde organik grubun yapıdan ayrılması 99

4.3. Bileşik 1-22 üzerindeki protonların numaralandırılması 114

4.4. Bileşik 1-22 üzerindeki karbonların numaralandırılması 124

4.5. Bileşik 14'ün çözelti ortamındaki stereoizomer yapısı 130

4.6. Bileşik 1'in kristal yapısının ORTEP çizimi 131

4.7. Bileşik 1'de fosfazen halkasının konformasyonu 132

4.8. Bileşik 4'ün kristal yapısının ORTEP çizimi 135

4.9. Bileşik 4'te *spiro*-siklik fosfazen halkasının konformasyonu *(a)*, altı üyeli N/O halkasının konformasyonu *(b)* 136

4.10. Bileşik 4'ün paketlenme diyagramı 139

4.11. Bileşik 5'in kristal yapısının ORTEP çizimi 139

Sayfa No

4.12. Bileşik 5'de fosfazen halkasının konformasyonu 140
4.13. Bileşik 5'de altı üyeli N/O halkasının konformasyonu..... 140
4.14. Bileşik 5'in paketlenme diyagramı 141

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

1.1. Sentezlenen Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları 3

1.2. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları 7

2.1. Halkalı ve düz zincirli fosfazen oluşumuna çözücü etkisi 16

2.2. Bazı polifosfazen bileşiklerinin uygulama alanları 69

2.3. Çeşitli fosfazen bileşiklerinin FT-IR titreşim frekansları (cm^{-1}) 71

2.4. Çeşitli amino sübstitüe fosfazen bileşiklerinde P=N bağına ait FT-IR titreşim frekansları (cm^{-1}) 72

2.5. Çeşitli fosfazen bileşikleri için ^{31P}-NMR kimyasal kayma (ppm) ve $^{2}J_{PNP}$ (Hz) değerleri 74

2.6. Fosfor-proton etkileşim sabitleri (Hz) 76

2.7. Dialkil sübstitüe gem- $N_3P_3Cl_4(Me)R$ siklotrifosfazenlerin $J(^{31}P\text{-}^{13}C)$ değerleri (Hz) 77

3.1. S1-S12 bileşikleri üzerindeki sübstitüentler 80

3.2. L1-L12 bileşikleri üzerindeki sübstitüentler 83

3.3. 1-22 bileşikleri üzerindeki sübstitüentler 86

4.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları 95

4.2. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri 97

4.3. Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1}) 100

4.4. N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1}) 102

4.5. Bileşik 1-22'nin ^{31}P-NMR spektrum verileri 104

4.6. Bileşik S1-S12'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri 111

4.7. Bileşik 1-22'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri 115

Sayfa No

4.8. Bileşik S1-S12'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) verileri 122

4.9. Bileşik 1-22'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri 125

4.10. Bileşik 15'in ^{1}H-^{13}C HETCOR ve HMBC korelasyonu 130

4.11. Bileşik 1'in kristal verileri 132

4.12. Bileşik 1 için atomlar arası uzaklıklar (Å) 133

4.13. Bileşik 1'in bazı bağ ve torsiyon açıları (°) 133

4.14. Bileşik 4'ün kristal verileri 136

4.15. Bileşik 4 için atomlar arası uzaklıklar (Å) 137

4.16. Bileşik 4'ün bazı bağ ve torsiyon açıları (°) 138

4.17. Bileşik 5'in kristal verileri 141

4.18. Bileşik 5'in bazı bağ uzunlukları (Å), bağ ve torsiyon açıları (°) 142

EKLER DİZİNİ

Sayfa No

1. Bileşik S2'nin FT-IR Spektrumu 153
2. Bileşik S2'nin ^{1}H-NMR Spektrumu 154
3. Bileşik S2'nin Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 155
4. Bileşik S2'nin 13C-NMR Spektrumu 156
5. Bileşik S2'nin Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 157
6. Bileşik S8'in FT-IR Spektrumu 158
7. Bileşik S8'in 1H-NMR Spektrumu 159
8. Bileşik S8'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 160
9. Bileşik S8'in ^{13}C-NMR Spektrumu 161
10. Bileşik S8'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 162
11. Bileşik S11'in FT-IR Spektrumu 163
12. Bileşik S11'in ^{1}H-NMR Spektrumu 164
13. Bileşik S11'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 165
14. Bileşik S11'in ^{13}C-NMR Spektrumu 166
15. S11'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 167
16. Bileşik L5'in FT-IR Spektrumu 168
17. Bileşik L9'un FT-IR Spektrumu 169
18. Bileşik 1'in ^{31}P-NMR Spektrumu 170
19. Bileşik 2'nin ^{31}P-NMR Spektrumu 171
20. Bileşik 3'ün ^{31}P-NMR Spektrumu 172
21. Bileşik 4'ün ^{31}P-NMR Spektrumu 173
22. Bileşik 5'in ^{31}P-NMR Spektrumu 174
23. Bileşik 6'nın ^{31}P-NMR Spektrumu 175
24. Bileşik 7'nin ^{31}P-NMR Spektrumu 176
25. Bileşik 8'in ^{31}P-NMR Spektrumu 177
26. Bileşik 9'un ^{31}P-NMR Spektrumu 178
27. Bileşik 10'un ^{31}P-NMR Spektrumu 179
28. Bileşik 11'in ^{31}P-NMR Spektrumu 180
29. Bileşik 12a'nın ^{31}P-NMR Spektrumu 181

Sayfa No

30. Bileşik 12b'nin ^{31}P-NMR Spektrumu 182
31. Bileşik 13'ün ^{31}P-NMR Spektrumu 183
32. Bileşik 14'ün ^{31}P-NMR Spektrumu 184
33. Bileşik 15'in ^{31}P-NMR Spektrumu 185
34. Bileşik 16'nın ^{31}P-NMR Spektrumu 186
35. Bileşik 17'nin ^{31}P-NMR Spektrumu 187
36. Bileşik 18'in ^{31}P-NMR Spektrumu 188
37. Bileşik 19'un ^{31}P-NMR Spektrumu 189
38. Bileşik 20'nin ^{31}P-NMR Spektrumu 190
39. Bileşik 21'in ^{31}P-NMR Spektrumu 191
40. Bileşik 22'nin ^{31}P-NMR Spektrumu 192
41. Bileşik 5'in FT-IR Spektrumu 193
42. Bileşik 5'in ^{1}H-NMR Spektrumu 194
43. Bileşik 5'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 195
44. Bileşik 5'in ^{13}C-NMR Spektrumu 196
45. Bileşik 5'in HETCOR Spektrumu 197
46. Bileşik 5'in Açılmış HETCOR Spektrumu 198
47. Bileşik 6'nın FT-IR Spektrumu 199
48. Bileşik 6'nın ^{1}H-NMR Spektrumu 200
49. Bileşik 6'nın Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 201
50. Bileşik 6'nın ^{13}C-NMR Spektrumu 202
51. Bileşik 6'nın Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 203
52. Bileşik 6'nın HETCOR Spektrumu 204
53. Bileşik 6'nın Açılmış HETCOR Spektrumu 205
54. Bileşik 11'in FT-IR Spektrumu 206
55. Bileşik 11'in ^{1}H-NMR Spektrumu 207
56. Bileşik 11'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 208
57. Bileşik 11'in ^{13}C-NMR Spektrumu 209
58. Bileşik 11'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 210
59. Bileşik 11'in HETCOR Spektrumu 211
60. Bileşik 11'in Açılmış HETCOR Spektrumu 212

Sayfa No

61. Bileşik 11'in Açılmış COSY Spektrumu 213
62. Bileşik 14'ün FT-IR Spektrumu 214
63. Bileşik 14'ün ^{1}H-NMR Spektrumu 215
64. Bileşik 14'ün Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 216
65. Bileşik 14'ün ^{13}C-NMR Spektrumu 217
66. Bileşik 14'ün Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 218
67. Bileşik 14'ün HETCOR Spektrumu 219
68. Bileşik 14'ün Açılmış HETCOR Spektrumu 220
69. Bileşik 14'ün COSY Spektrumu 221
70. Bileşik 14'ün Açılmış COSY Spektrumu 222
71. Bileşik 14'ün HMBC Spektrumu 223
72. Bileşik 14'ün Açılmış HMBC Spektrumu 224
73. Bileşik 17'nin FT-IR Spektrumu 225
74. Bileşik 17'nin ^{1}H-NMR Spektrumu 226
75. Bileşik 17'nin Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 227
76. Bileşik 17'nin ^{13}C-NMR Spektrumu 228
77. Bileşik 17'nin Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 229
78. Bileşik 17'nin HETCOR Spektrumu 230
79. Bileşik 17'ninAçılmış HETCOR Spektrumu 231
80. Bileşik 17'nin COSY Spektrumu 232
81. Bileşik 17'nin Açılmış COSY Spektrumu 233
82. Bileşik 19'un FT-IR Spektrumu 234
83. Bileşik 19'un ^{1}H-NMR Spektrumu 235
84. Bileşik 19'un Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 236
85. Bileşik 19'un ^{13}C-NMR Spektrumu 237
86. Bileşik 19'un Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 238
87. Bileşik 19'un HETCOR Spektrumu 239
88. Bileşik 19'un Açılmış HETCOR Spektrumu 240
89. Bileşik 19'un COSY Spektrumu 241
90. Bileşik 19'un Açılmış COSY Spektrumu 242
91. Bileşik 21'in FT-IR Spektrumu 243

Sayfa No

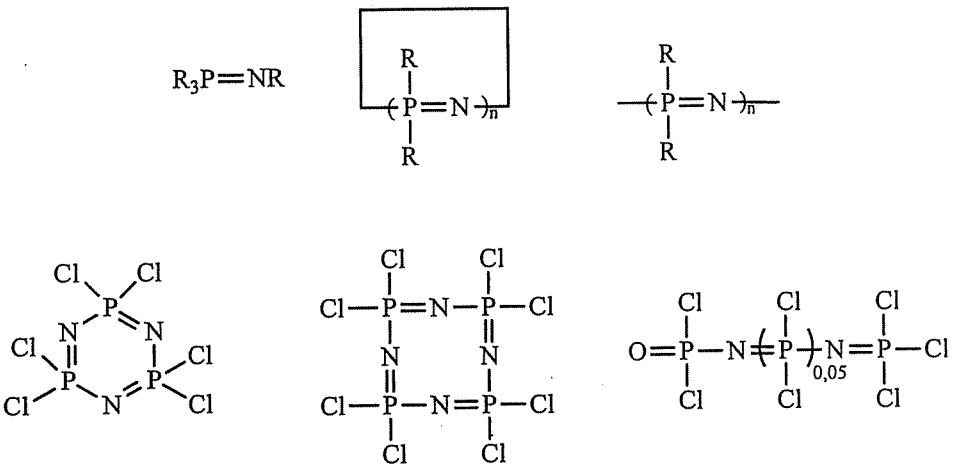
92. Bileşik 21'in ^{1}H-NMR Spektrumu 244
93. Bileşik 21'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu 245
94. Bileşik 21'in ^{13}C-NMR Spektrumu 246
95. Bileşik 21'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu 247
96. Bileşik 21'in HETCOR Spektrumu 248
97. Bileşik 21'in Açılmış HETCOR Spektrumu 249
98. Bileşik 5'in Kütle Spektrumu 250
99. Bileşik 6'nın Kütle Spektrumu 250
100. Bileşik 11'in Kütle Spektrumu 251
101. Bileşik 14'ün Kütle Spektrumu 251

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
MS	: Kütle Spektrometresi
HETCOR	: Heteronuclear Correlation (Heteronükleer Korelasyon)
COSY	: Corrrelation Spectroscopy (Korelasyon Spektroskopisi)
HMBC	: Heteronuclear Multiple Bond Correlation (Heteronükleer Çoklu Bağ Korelasyonu)
e.n.	: Erime Noktası
^{o}C	: Santigrad Derece
Å	: Angstrom
mmol	: Milimol
THF	: Tetrahidrofuran
s-TCE	: Simetrik tetrakloroetan
R_f	: Retention Factor (Tutunma Faktörü)

1. GİRİŞ

Fosfazenler, yapılarında tekrarlayan –P=N- birimleri bulunan düz zincirli, halkalı ve düşük mol kütleli oligomerlerden yüksek mol kütleli polimerlere kadar birçok bileşiği kapsamaktadır. Halkalı fosfazenler ve polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışılan fosfor-azot bileşikleridir. Halkalı ve düz zincirli fosfazenler $[-N=PR_2-]_n$ tekrarlayan birimi ile karakterize edilirler. Bu tür bileşiklerde azot üç bağ ve fosfor beş bağ yapmaktadır. Halkalı türevlerinde n=3-40 arasında değişirken, düz zincirli türevlerinde n=15000'e kadar çıkabilmektedir (Şekil 1.1) (Oakley ve ark. 1985; Allcock ve Kugel 1965). Halkalı fosfazenlerin en çok bilinen ve üzerinde çalışılanları hekzaklorosiklotrifosfazen ($P_3N_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($P_4N_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda -P=N birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmektedir (Gleria ve De Jaeger 2001).



Şekil 1.1. Bazı fosfazen bileşikleri

Halkalı fosfazenler, çeşitli sübstitüe fosfazen bileşiklerinin sentezlenmesinde temel teşkil etmelerinden dolayı kimya alanında önemli maddeler sınıfına girmektedir. Halkalı fosfazen türevleri ve organo halkalı fosfazenler son yüzyılda oldukça fazla ilgi çeken bileşikler olmuşlardır (Özgüç ve ark. 2005). Yirminci yüzyılın ortalarında özel amaçlarda kullanılmak üzere yeni

materyallere olan taleplerin artması fosfazenlerin sübstitüsyon ve polimerizasyon reaksiyonları üzerindeki araştırmaları hızlandırmıştır (Allcock 1972a).

Fosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalar, spektroskopik tekniklerin gelişimi ile birlikte, 1950 yılından itibaren artmıştır (Allcock 1972b). Halkalı fosfazenler organik çözücülerde çözünmelerinden dolayı organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar. Bu nedenle fosfazen bileşiklerinin sentezleri birçok amaçlı kullanılmak üzere dizayn edilebilmektedir.

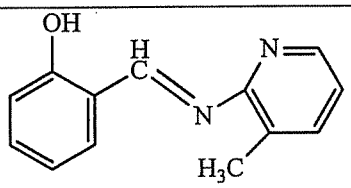
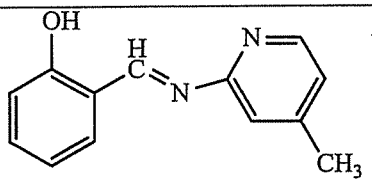
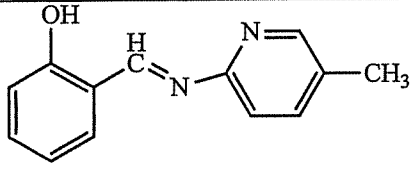
Halkalı fosfazen bileşikleri üzerindeki çalışmalar daha çok $P_3N_3Cl_6$ ve $P_4N_4Cl_8$ bileşiklerinin yer değiştirme reaksiyonları ile sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması noktasında yoğunlaşmıştır. Bazı aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında anti-karsinojenik ve HIV virüsüne karşı aktivite gösterdikleri belirlenmiştir (Brandt ve ark. 2001). Son yıllardaki çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksititeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı görülmüştür (Brandt ve ark. 2001). Bağlanan yan grupların özelliklerine göre sıcaklığa ve tutuşmaya dayanıklı bileşikler sentezlemek mümkündür (Walker 1972). Elektriksel olarak iletken veya yarı iletken bileşikler olmaları, geçiş metallerine bağlanarak katalizör olarak kullanılabilmeleri, bazı gazları seçimli olarak geçiren materyaller yapılabilmesi, lif ve iplik haline getirilebilmeleri çeşitli ligantlarla sübstitüsyon reaksiyonu sonucu elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik göstermesi fosfazenlerin önemini daha da artırmıştır. Sıvı kristal maddeler hesap makineleri, telefonlar, saatler, ofis ekipmanları, bilgisayar, minyatür televizyonlar ve otomobillerin ön tablosu panellerinde kullanılmaktadır. Ayrıca fosfazenlerin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda ivme kazanmıştır. Fosfazen polimer filmlerinin O_2 gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yapılan çalışmalar sonucunda, fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve refrektif indekse sahip olmaları nedeniyle kontak lens yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır.

Bu çalışma kapsamında metil sübstitüe aminopiridinler ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehitin kondenzasyon reaksiyonları sonucu on iki adet Schiff bazı (**S1-S12**) elde edilmiştir. Bu Schiff bazlarının sodyum borohidrür ile indirgenmesi sonucu N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-

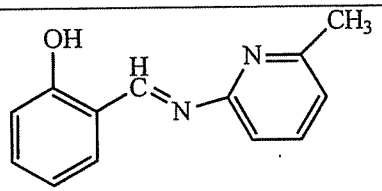
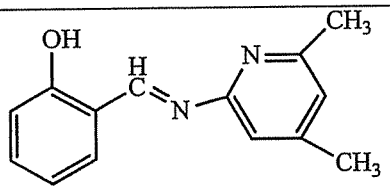
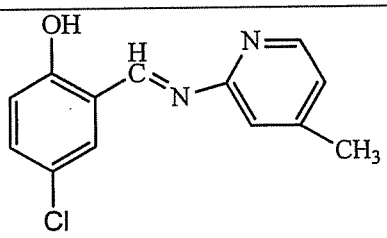
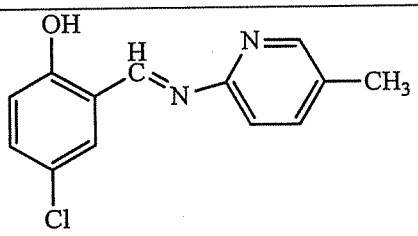
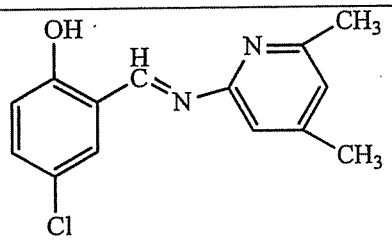
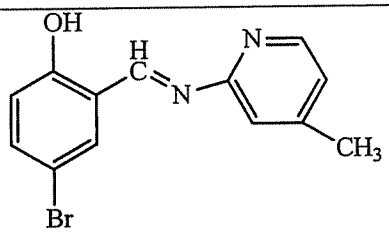
hidroksibenzil amin türevi oniki adet ligant (**L1-L12**) hazırlanmıştır. Elde edilen Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantlar ve adları Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Hazırlanan N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların hekzaklorosiklotrifosfazen ($P_3N_3Cl_6$) ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucu halkalı *spiro*- (**1-12a**) ve *ansa*- türü (**12b**) fosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin çeşitli primer aminler ile reaksiyona sokulmasından full-sübstitüe bileşikler (**13-16**) sentezlenmiştir. Daha sonraki aşamada trimerin 2,2'-dihidroksi bifenil ile reaksiyonu sonucu oluşan bir ve iki mol bağlanmış *spiro*- türevi bileşiklerin N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantlar ile reaksiyonlarından sırasıyla tetra- (**17**, **20**) ve full-sübstitüe (**18**, **21**) fosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Bileşik **17** ve **20**'nin primer aminlerle nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları sonucu full-sübstitüe bileşik **19** ve **22** elde edilmiştir. Sentezlenen tüm fosfazen bileşikleri (**1-22**) ve adları Çizelge 1.2'de verilmiştir.

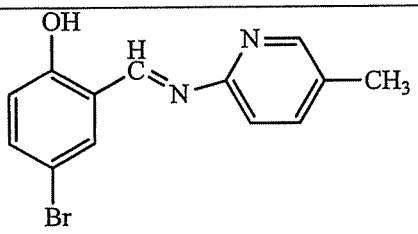
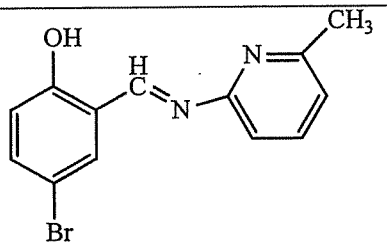
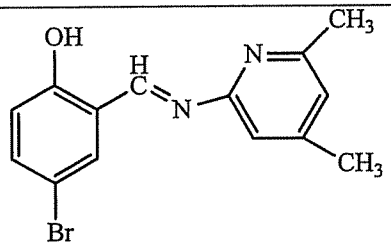
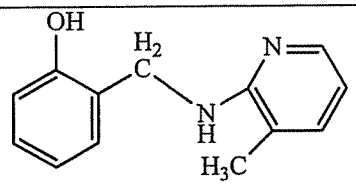
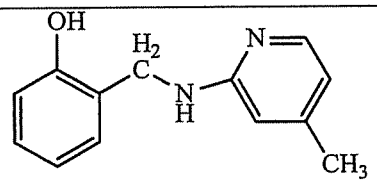
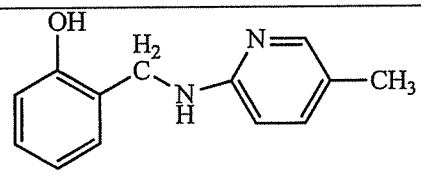
Çizelge 1.1. Sentezlenen Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
S1		2-[(1*E*)-2-aza-2-(3-metil (2-piridil)etenil]benzen-1-ol
S2		2-[(1*E*)-2-aza-2-(4-metil (2-piridil)etenil]benzen-1-ol
S3		2-[(1*E*)-2-aza-2-(5-metil (2-piridil)etenil]benzen-1-ol

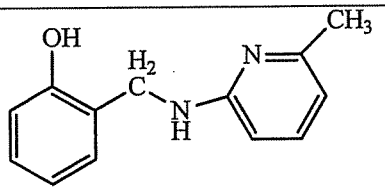
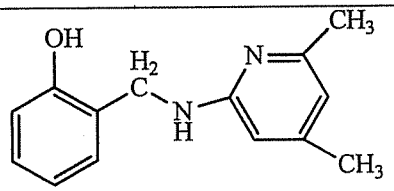
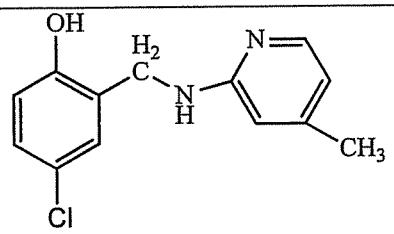
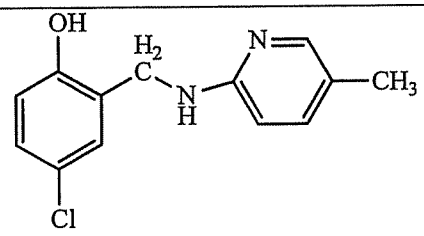
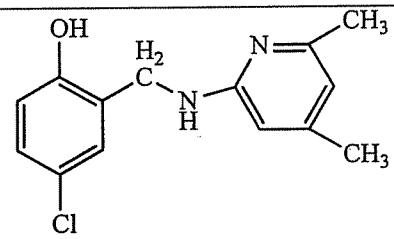
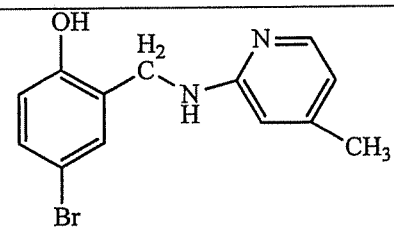
Çizelge 1.1. (Devam) Sentezlenen Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
S4		2-[(1*E*)-2-aza-2-(6-metil (2-piridil)etenil]benzen-1-ol
S5		2-[(1*E*)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2 piridil)etenilbenzen-1-ol
S6		2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4-metil-2 piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol
S7		2-[(1*E*)-2-aza-2-[(5-metil-2 piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol
S8		2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2 piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol
S9		2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4-metil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol

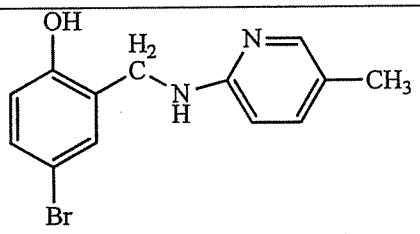
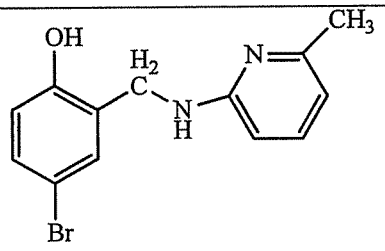
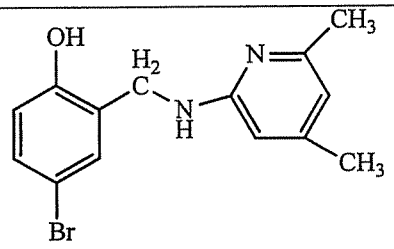
Çizelge 1.1. (Devam) Sentezlenen Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
S10		2-[(1*E*)-2-aza-2-[(5-metil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
S11		2-[(1*E*)-2-aza-2-[(6-metil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
S12		2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
L1		(N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-3-metilpiridin)
L2		(N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin)
L3		(N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin)

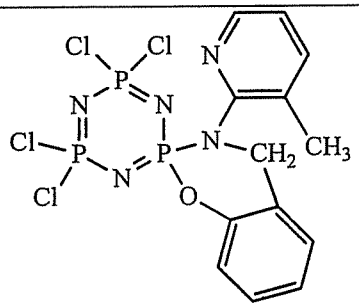
Çizelge 1.1. (Devam) Sentezlenen Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
L4		(N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-6-metilpiridin)
L5		(N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin)
L6		(N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin)
L7		(N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin)
L8		N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin)
L9		(N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin)

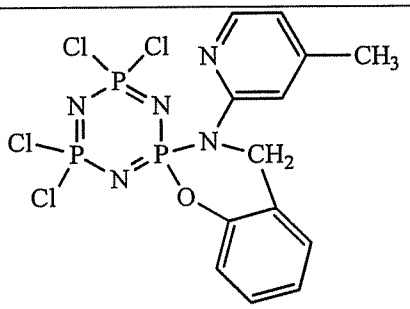
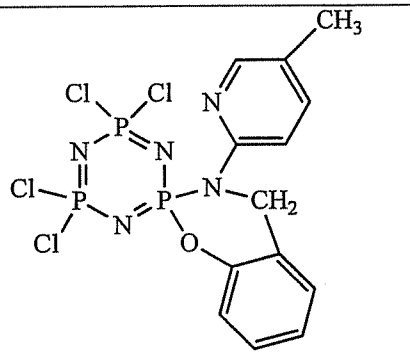
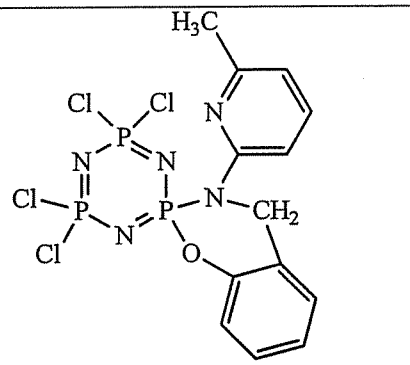
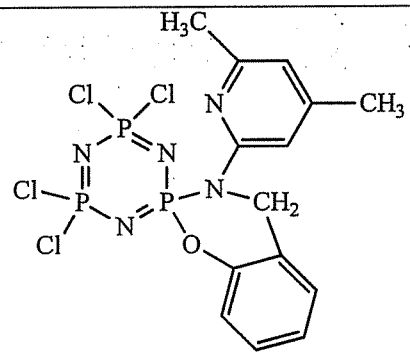
Çizelge 1.1. (Devam) Sentezlenen Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
L10		(N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin)
L11		(N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-6-metilpiridin)
L12		(N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin)

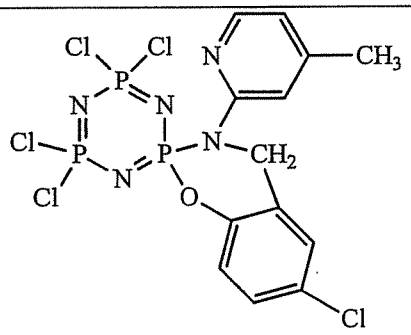
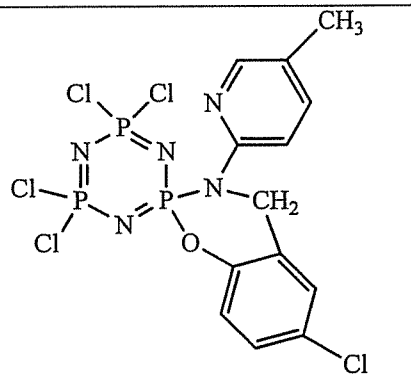
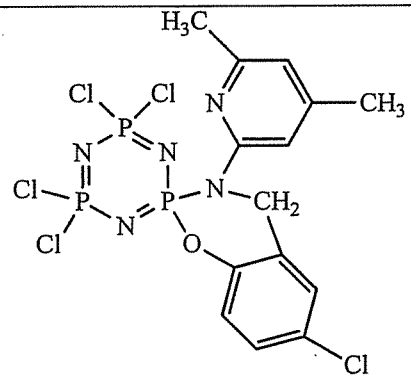
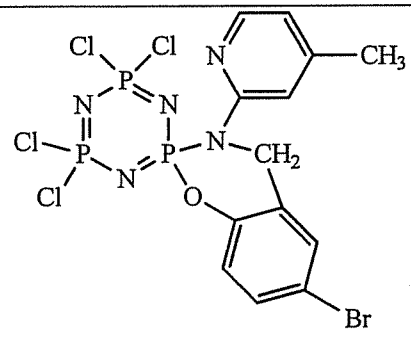
Çizelge 1.2. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
1		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]

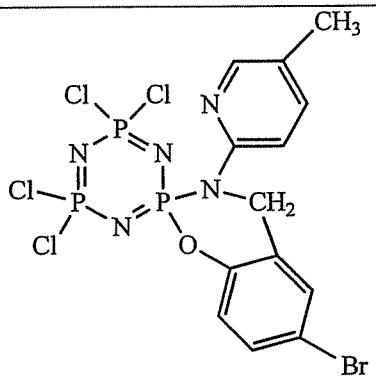
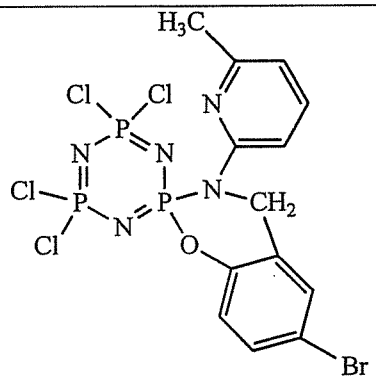
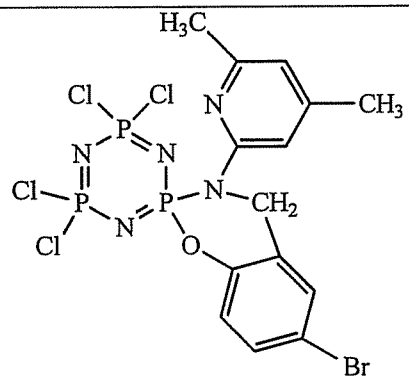
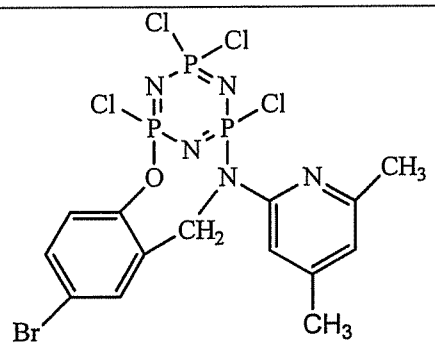
Çizelge 1.2. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
2		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
3		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
4		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
5		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]

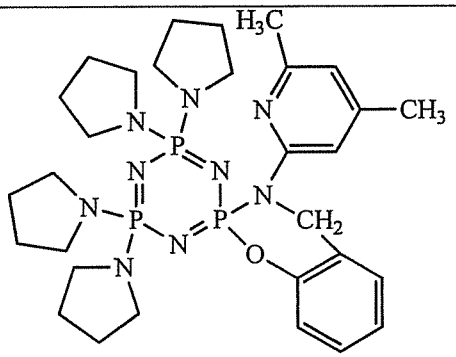
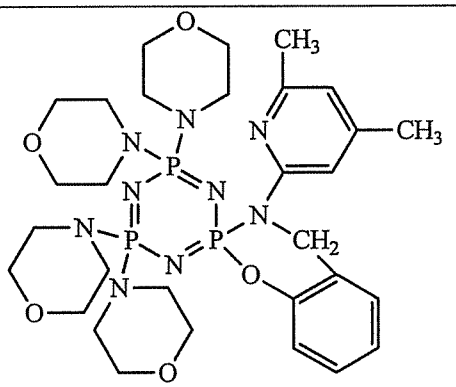
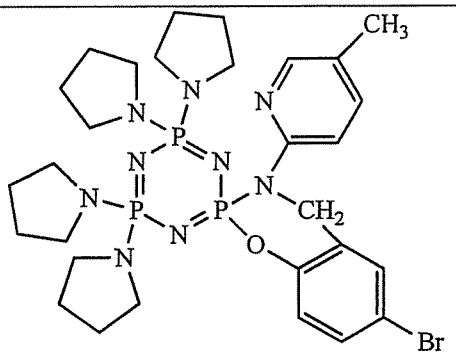
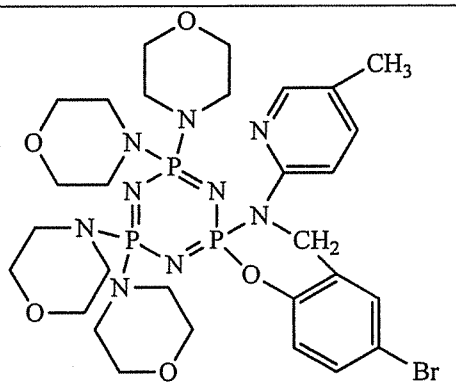
Çizelge 1.2. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
6		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]
7		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]
8		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]
9		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]

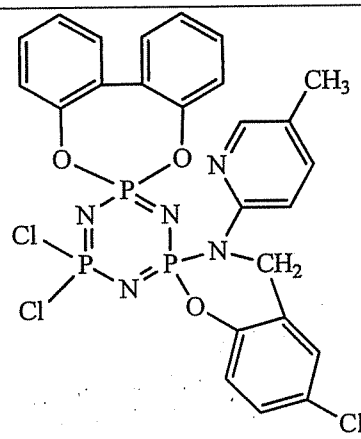
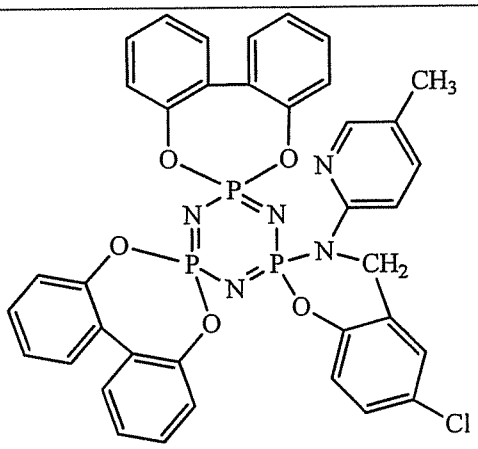
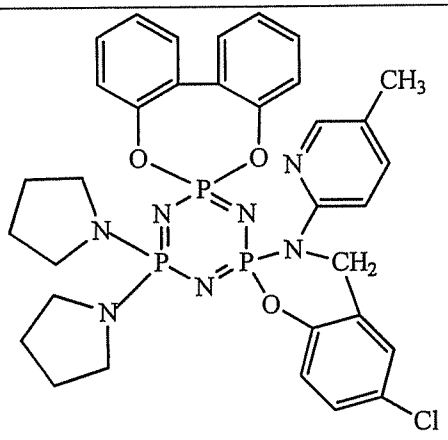
Çizelge 1.2. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
10		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
11		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
12a		4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
12b		2,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*ansa*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,4-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]

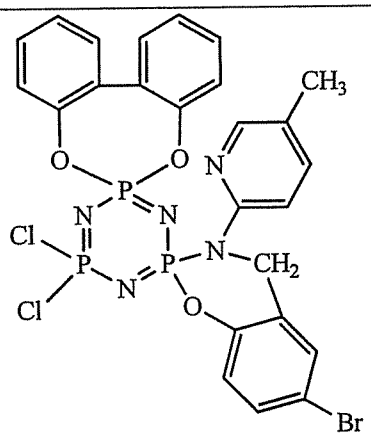
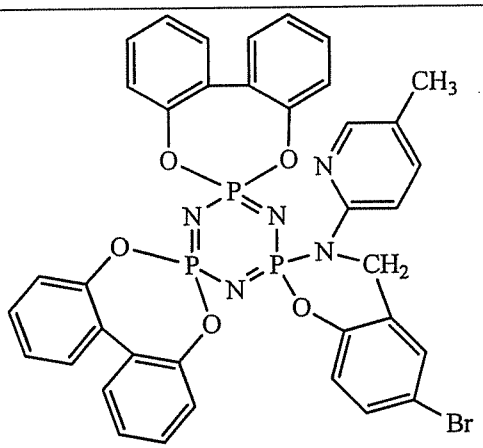
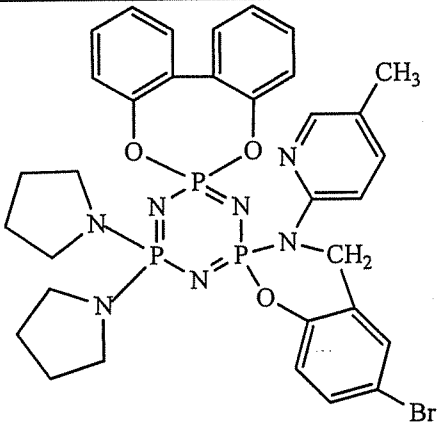
Çizelge 1.2. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
13		4,4,6,6-Tetrapirolidin-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*-[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]
14		4,4,6,6-Tetramorfolin-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*-[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]
15		4,4,6,6-Tetrapirolidin-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*-[1,3,2-(4-bromobenzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]
16		4,4,6,6-Tetramorfolin-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*-[1,3,2-(4-bromobenzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)]

Çizelge 1.2. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
17		4,4-Tetrakloro-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
18		4,4,6,6-bis(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]
19		4,4-dipirolidin-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)]

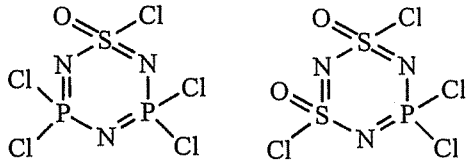
Çizelge 1.2. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
20		4,4-Tetrakloro-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)]
21		4,4,6,6-bis(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)]
22		4,4-dipirolidin-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)]

2. KURAMSAL

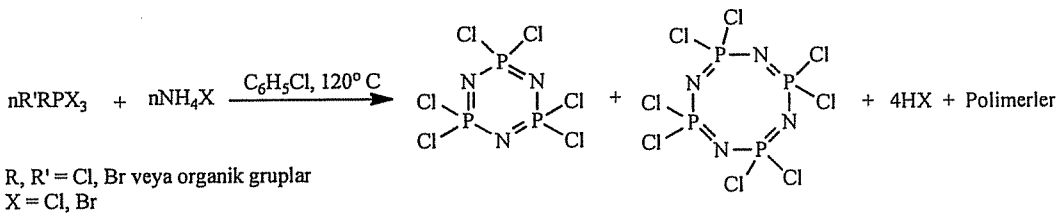
2.1. Fosfazenlerin Tarihçesi

Liebig (1834) ve Wöhler amonyak ile fosforpentaklorürün reaksiyonu sonucunda, yapısını aydınlatamadıkları, kristal yapıda bir bileşik elde etmişlerdir. Gerhardt (1846) tarafından bu bileşiğin ampirik formülü $NPCl_2$ olarak bulunmuştur. Gladstone ve Holmes tarafından bileşiğin molekül formülü, buhar yoğunluğu ölçümleri yapılarak, $P_3N_3Cl_6$ olarak belirlenmiştir. 1895'te Stokes bu bileşiğin halkalı yapıda olduğunu önermiştir ve bu halkalı yapıdaki klorosiklofosfazenlerin sübstitüsyon ve hidroliz reaksiyonları üzerine de çalışmalar yapmıştır. Ayrıca Wöhler amonyak ile fosforpentaklorürün reaksiyonu sonucu oluşan diğer bazı bileşiklerin de halkalı yapıda olduklarını ileri sürmüştür. 1963'de Van de Grampel ve grubu tarafından PCl_2 merkezlerinin SOR grubuyla yer değiştirdiği bir seri karışık halkalı bileşik elde edilmiştir. Bu bileşikler siklotiyofosfazenler olarak adlandırılırlar (Şekil 2.1) (Allcock 1972a).



Şekil 2.1. Bazı siklotiyofosfazen bileşikleri

1930 yılında Schenk ve Romer tarafından geliştirilen metod ile, fosforpentaklorür ile amonyum klorürün reaksiyonundan küçük moleküllü halkalı fosfazenler, yüksek verimle, elde edilmektedir. Bu halen kullanılmakta olan bir metotdur (Şekil 2.2) (Allcock 1972a).



Şekil 2.2. Halkalı fosfazen bileşikleri ve fosfazen polimerlerinin sentezi

Bu reaksiyon sonucunda genel olarak % 95 oranında halkalı bileşikler, % 5 civarında ise düz zincirli fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Halkalı bileşiklerin 2/3'ü trimer ve tetramerdir. Düz zincirli ve halkalı polimerik bileşikler petrol eterindeki çözünürlük farkları yardımı ile birbirinden ayrılabilir. Halkalı bileşiklerin birbirinden ayrılması, sülfirik asit ekstraksiyonu, ayrımsal kristallendirme ve ayrımsal damıtma metotlarından yararlanılarak yapılabilmektedir. Ürün verimini arttırmak için başka metodlar denenmiş ancak başarılı olunamamıştır. Genel olarak reaksiyon ürününün veriminin kullanılan çözücüye, reaktiflere, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olduğu görülmüştür (Emsley ve Udy 1971). Örneğin, kullanılan amonyum klorürün yüzey alanı arttırıldığında ve seyreltik çözeltilerde çalışıldığında oluşan halkalı fosfazenlerin veriminin arttığı görülmüştür. Bunun yanında fosfor pentaklorürün kuru ve saf olması gerekmektedir. Bu reaksiyonlarda kullanılan çözücü fosforpentaklorürü tamamen çözebilmeli ve yüksek kaynama noktasına sahip olmalıdır. Halkalı fosfazenlerin sentezinde en yaygın olarak kullanılan çözücüler klorobenzen, s-TCE, o-diklorobenzen ve 1,2,4-triklorobenzendir (Çizelge 2.1). Halkalı fosfazenlerin sentezi için en uygun çözücü s-TCE dir. Katalizör olarak Al, Zn, Fe, Ge gibi metallerin ve $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$ ve $MgCl_2$ gibi metal klorürlerinin kullanıldığı reaksiyonlarda M-N bağı oluşarak halkalaşmayı engellemektedir. Ortama $POCl_3$ eklenmesi ise trimer oranını arttırmaktadır (Emsley ve Udy 1971).

Çizelge 2.1. Halkalı ve düz zincirli fosfazen oluşumuna çözücü etkisi

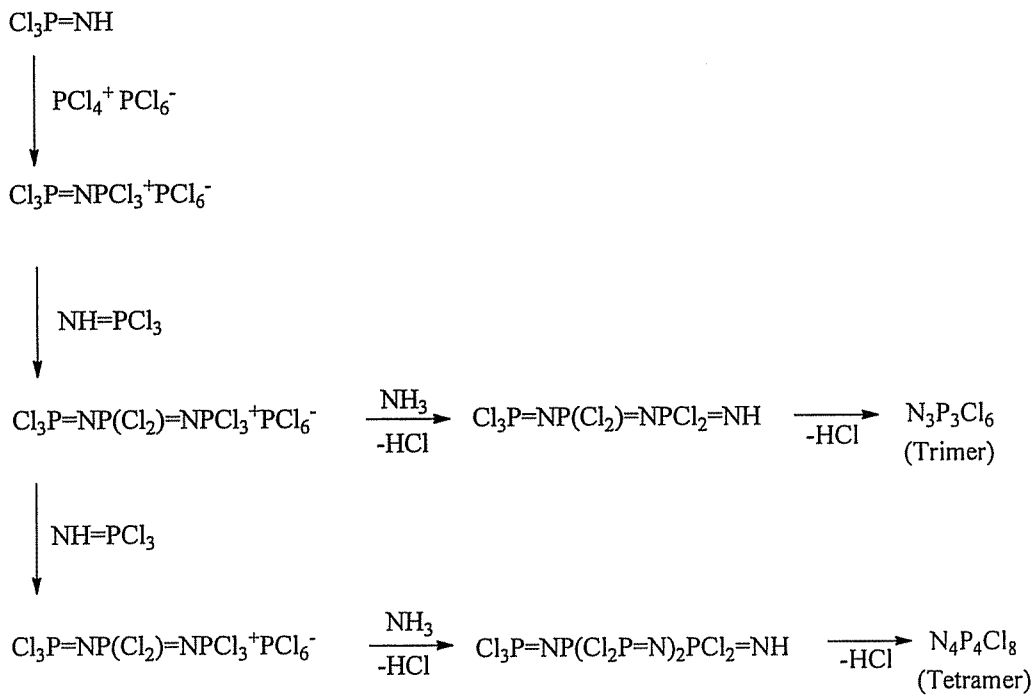
Çözücü	Kaynama Noktası (°C)	Reaksiyon yüzdesi	Düz zincirli/halkalı bileşik oranı	Reaksiyon süresi (dak.)
Klorobenzen	132	95	5/95	1800
s-TCE	146	90	4/96	210
o-Diklorobenzen	179	82	3/97	80
1,2,4-Triklorobenzen	213	74	4/96	27

Hala tam olarak anlaşılamamakla birlikte, reaksiyonun iki basamakta ilerlediği düşünülmektedir. Amonyum klorür ile fosfor pentaklorürün reaksiyonunda birinci basamakta PCl_4NH_2 ve PCl_3NH üzerinden $(Cl_3PNPCl_3)^+(PX_6)^-$ ara ürünü oluşmaktadır (Şekil 2.3).

$$PCl_5 + NH_4Cl \xrightarrow[\text{altında kaynatma}]{\text{geri soğutucu}} Cl_3P{=}N{-}\overset{+}{P}Cl_3\overset{-}{P}Cl_6 + 4HCl$$

Şekil 2.3. Klorofosfazen oluşum mekanizmasının birinci basamağı

s-TCE ortamında $(Cl_3PNPCl_3)^+(PX_6)^-$ ara ürününün çözünürlüğü oldukça düşük olduğundan kolaylıkla izole edilebilmektedir. Çözeltinin ısıtılması sonucu PCl_5 çözünerek $PCl_4^+PCl_6^-$ iyonik formu oluşur ve bu basamakta en aktif tür PCl_4^+ dır. Reaksiyon mekanizması aşağıda verilmiştir (Şekil 2.4)



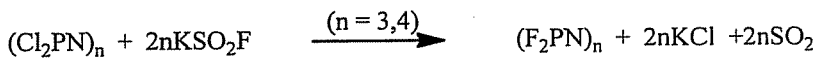
Şekil 2.4. Halkalı ve düz zincirli klorofosfazenlerin oluşum mekanizması

PCl_6^- iyonu tamamen tükendiğinde ortamda $Cl_3PNPPCl_3^+$, $Cl_3PNPCl_2NPCl_3^+$ ve $Cl_3P(NPCl_2)_2PCl_3^+$ katyonları bulunur. Bu katyonların zincir uçlarında imin grubu oluşarak birbirine bağlanması ile zincir uzamaktadır. Zincir uzama basamağında, çok uzun zincirler oluşması durumunda polimerleşme olmakta veya uçlardaki $NPCl_3^+$ gruplarının zincirin diğer ucundaki azot atomlarına bağlanıp, PCl_4^+ ayrılması ile halkalaşma olmaktadır.

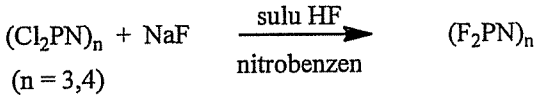
Bromosiklofosfazenler, klorosiklofosfazenlerde olduğu gibi, fosforpentabromür ile amonyumbromürün reaksiyonundan sentezlenmektedir. Bu bileşiklerin sentezinde s-TCE kullanılması durumunda yan ürün olarak klorobromosiklofosfazen türevleri de oluşabildiğinden, bromosiklofosfazen sentezinde 1,2-dibromoetan kullanımı tercih edilmektedir. (Zoer ve Wagner 1970). Reaksiyon ortamına PBr_3 ilave edilmesi $(NPBr_2)_3$ ve $(NPBr_2)_4$ bileşiklerinin verimini artırmaktadır.

Florlu siklofosfazen bileşikleri fosforpentaflorür ile amonyumflorürün reaksiyonundan elde edilememektedir. Florosiklofosfazenler, ilk olarak, potasyumflorosülfit (KSO_2F) ile klorofosfazenlerin tepkimesi sonucunda

sentezlenmiştir (Şekil 2.5). Daha sonraki yıllarda florofosfazenlerin sentezi için daha kolay ve daha yüksek verimli bir yöntem geliştirilmiştir (Şekil 2.6) (Moeller 1963).

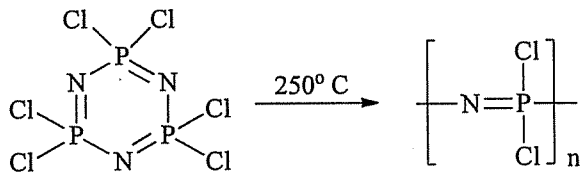


Şekil 2.5. KSO_2F ile klorofosfazenlerden florofosfazen sentezi



Şekil 2.6. Sodyum florür ile florosiklofosfazen sentezi

1800'lü yılların sonlarına doğru hekzaklorosiklotrifosfazenden, halka açılması polimerizasyon (Ring Opening Polymerization, ROP) reaksiyonu ile, poli(dikloro)fosfazen sentezlenmiştir. Elde edilen poli(dikloro)fosfazen bileşiği çapraz bağlı ve çözünmeyen bir yapıdadır. Bunu izleyen 30 yıl boyunca literatürde polifosfazenler üzerine pek çalışma yapılmamıştır. Allcock (1965), polimerleşme reaksiyonu % 50 dönüşüm gerçekleşecek şekilde sınırlandırılarak, çözünebilir özellikte polifosfazen sentezi hakkında bir seri makale yayınlamışlardır. Bu çalışmalarda, ortam şartları kontrol edilerek, hekzaklorosiklotrifosfazenin termal halka açılması reaksiyonu ile çözünebilen poli(diklorofosfazen) elde edilmiştir (Şekil 2.7). Ayrıca, poli(diklorofosfazen) bileşiklerindeki klor atomlarının çeşitli nükleofillerle makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonları sonucu yüksek mol kütleli, çözünebilen polimerler sentezlenebileceğini rapor etmişlerdir. Bu çalışmalar günümüzdeki modern polifosfazen kimyasının temelini oluşturmaktadır.

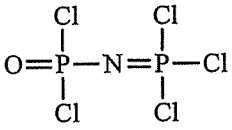


Şekil 2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazenin polimerizasyonu

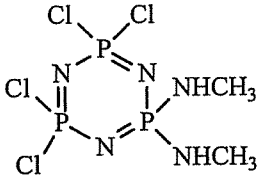
2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması

Fosfor-azot bileşiklerinin adlandırılmaları için önerilen adlandırma sistemlerinden arasında en çok tercih edilen "Fosfazen Notasyonu" dur (Allcock 1972a). Fosfor azot bileşiklerinin bu sistematiğe göre adlandırılmasında karbon-karbon bileşikleri örnek alınmıştır. Fosfor bileşikleri, fosfor-azot arasındaki bağ sayısına bağlı olarak ifade edilir. P-N tek bağlı bileşiklere alkanlarda olduğu gibi "-an" soneki getirilerek fosfazan (NH_2-PH_4), çift bağlı olanlar alkenlerde olduğu gibi "-en" soneki getirilerek fosfazen ($NH{=}PH_3$), fosfor ile azot arasında üçlü bağ olanlar ise alkinlerdeki gibi "–in" son eki alarak fosfazin ($N{\equiv}PH_2$) olarak adlandırılırlar.

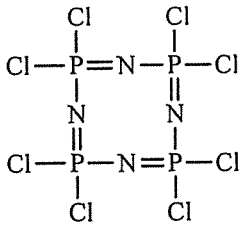
Fosfazenler adlandırılırken, numaralandırmaya azot atomundan başlanır ve önce sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir. Daha sonra da (-N=P-) grubu sayısına bağlı olarak di, tri ve tetra ön eki konup "fosfaza" terimi eklenir. Çift bağların yerleri ve sayısı Latince olarak belirtildikten sonra "–en" eki getirilir. Halkalı fosfazenlerde sübstitüentlerin isminden sonra "siklo" ön eki kullanılır. Aşağıda fosfazen bileşiklerinin isimlendirilmesine bazı örnekler görülmektedir (Şekil 2.8).



1-diklorofosfinil-
2,2,2-triklorofosfazen



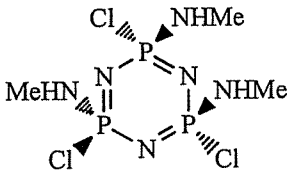
2,2,4,4-tetrakloro-6,6-
bis(metilamino)siklo-
$2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$-trifosfaza-
1,3,5-trien



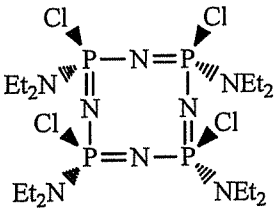
2,2,4,4,6,6,8,8-oktakloro
tetrafosfaza-1,3,5,7-tetraen

Şekil 2.8. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması

Aynı tür sübstitüentler aynı fosfor atomuna bağlanmış ise "*geminal*", farklı fosfor atomuna bağlanmış ise "*non-geminal*" bileşik olarak ifade edilir. *Non-geminal-* türevlerde *cis-*, *trans-* izomerliği de vardır. İzomer türleri isminin başında italik olarak yazılır (Şekil 2.9) (Allcock 1972a).



2,*cis*-4,*trans*-6,2,4,6-trikloro-2,4,6-*tris*(metilamino)-siklo-$2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$-1,3,5-trifosfazatrien

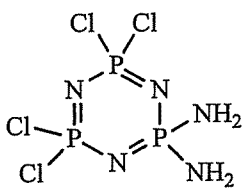


2,*cis*-4,*cis*-6,*cis*-8-2,4,6,8-tetrakloro-2,4,6,8-*tetrakis*(dietilamino)-siklo-tetrafosfaza-$2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5,8\lambda^5$-1,3,5,7-tetraen

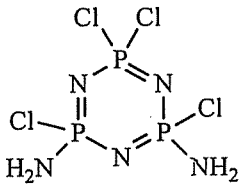
Şekil 2.9. Fosfazen bileşiklerinin izomer türlerine göre adlandırılması

Bu sistemde adlandırma uzun olmaktadır. Bu nedenle kısa, ancak sistematik olmayan, bir adlandırma sistemi geliştirilmiştir. Bu sistemde çift bağlar

konjuge durumda olduğundan azotlar da sübstitüent taşımadığı için, sübstitüentlerin yerleri ve çift bağ sayısı belirtilmez. Aşağıdaki şekilde bu sisteme göre adlandırılmış bazı bileşikler verilmiştir (Şekil 2.10).



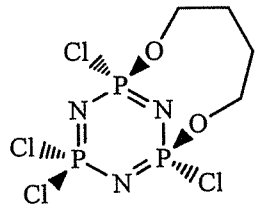
diamino-tetraklorosiklotrifosfazen
(*geminal*)



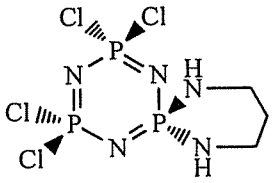
diamino-tetraklorosiklotrifosfazen
(*non-geminal -cis*)

Şekil 2.10. Fosfazen bileşiklerinin kısa adlandırılması

Birden fazla fonksiyonlu grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerle $(NPCl_2)_{3,4}$'ün reaksiyonundan iki veya daha fazla sayıda ürün oluşur. Aşağıdaki formüllerde görüldüğü gibi bifonksiyonel grubun iki ucunun aynı fosfora bağlanması ile "*spiro*", farklı fosforlara bağlanması ile "*ansa*" bileşikleri oluşmaktadır. İzomer türleri ismin başında italik olarak yazılır (Allcock 1972a). IUPAC'ın aldığı karar doğrultusunda, fosfazen bileşikleri adlandırılırken fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çifte bağın sayısı latince belirtildikten sonra "–en" eki ilave edilir. Bu adlandırmada n bileşikteki fosforun numarasını, λ^m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir (Şekil 2.11).



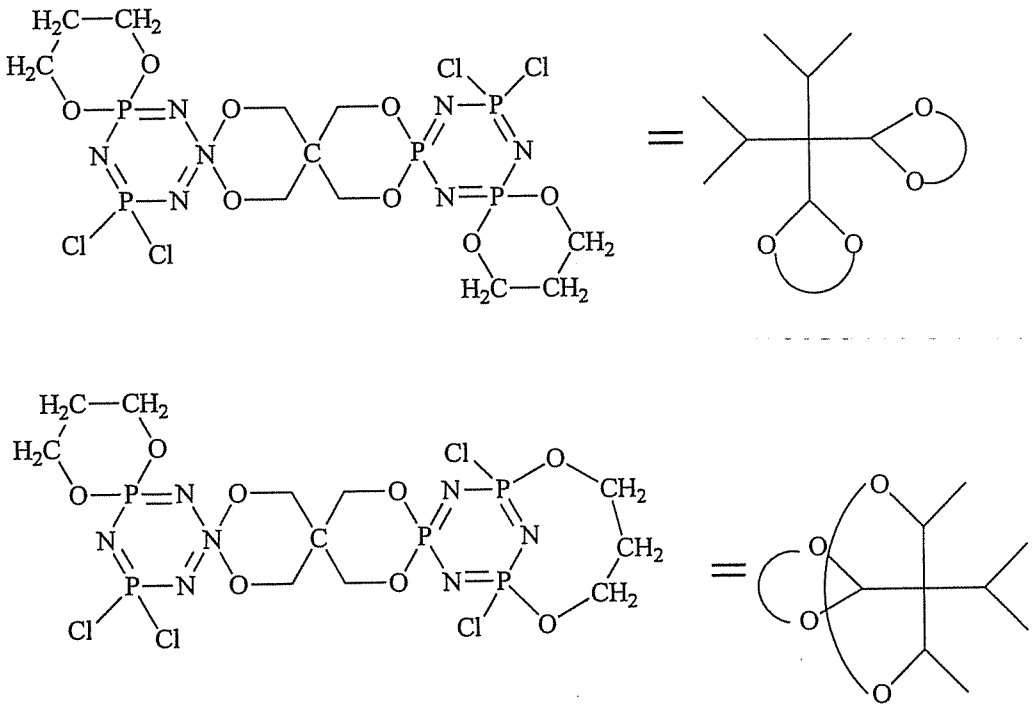
ansa-(bütan-1,4-dioksi)-tetrakloro-siklotrifosfazen
2,4-(bütan-1,4-dioksi)-2,4,6,6-tetrakloro-siklo- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$-trifosfazatrien



spiro-(propan-1,3-diamino)-tetrakloro-siklotrifosfazen
2,2-(propan-1,3-diamino)-4,4,6,6-tetrakloro-siklo-
$2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$-trifosfazatrien

Şekil 2.11. *Spiro*- ve *ansa*- yapısındaki fosfazen bileşikleri

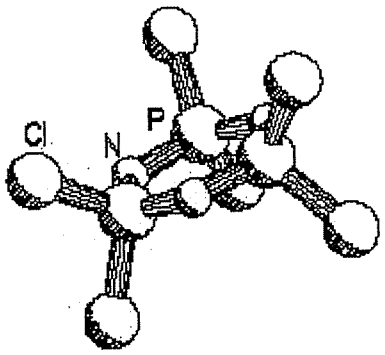
Fosfazen bileşiklerindeki izomer çeşitlerinin gösteriminde kolaylık sağlamasından dolayı trimer ve tetramerler çubuk şeklinde de gösterilirler (Şekil 2.12) (Allcock 1972a, Uslu ve ark. 2005).



Şekil 2.12. Fosfazen bileşiklerinin çubuk gösterimi

2.3. Fosfazenlerin Yapısı, Reaktivitesi ve Bağlanma Türleri

Polifosfazenlere ait ilk X-ışınları kristal yapı verileri 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından elde edilmiştir. $(NPCl_2)_n$'in zincir tekrarlama sayısına bağlı olarak yapılan çalışma ile X-ışınları kristal yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazenin moleküler yapısı

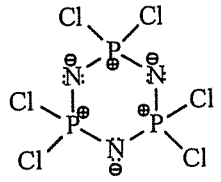
P-N tekli bağının uzunluğu yaklaşık 1,77-1,78 Å'dur (Allcock 1972a). Siklo- ve polifosfazenlerdeki P-N bağları ise, çift bağı destekler biçimde, 1,54-1,62 Å olarak ölçülmüştür (Allcock 2003). P-N bağı uzunluğunun bir aralık olarak gözlemlenmesi elektronegativite ile açıklanabilmektedir. Daha elektronegatif sübstitüentler içeren bileşiklerde P-N bağları daha kısa olmaktadır. Ayrıca, fosfazen halkası büyüdükçe P-N bağları kısalmaktadır. Örneğin, $P_4N_4Cl_8$ (tetramer) deki P-N bağları $P_3N_3Cl_6$ (trimer) deki bağlara göre daha kısadır.

Sübstitüentlere bağlı olarak yapının simetrisi de değişmektedir. $P_3N_3Cl_6$ bileşiğindeki tüm klorlar aynı sübstitüentle yer değiştirdiğinde tüm P-N bağlarının eşit uzunlukta oldukları saptanmıştır. Eğer klorların tamamı aynı sübstitüentle yer değiştirmez ise farklı uzunluklarda bağlar gözlenmektedir. Örneğin, $P_3N_3Ph_6$'un 1,60 Å değerinde eşit uzunlukta P-N bağları olduğu saptanmıştır. Bu sübstitüentlerin ikisi klorlarla yer değiştirdiğinde bağ uzunluklarının eşitliği bozulmaktadır (P_1-N_2: 1,556 Å; P_3-N_2: 1,609 Å; P_3-N_4: 1,578 Å) (Allcock 1972a).

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin hepsinde N-P-N bağ açıları 120 ° civarındadır. Siklofosfazenlerde açı halka geriliminden etkilenmektedir. Tetramerde N-P-N açıları 120,9 ° iken trimerde bu açı 118,4 ° dir. Halkadaki azot atomları daha esnektir ve P-N-P bağ açılarının 119,4-148,6 ° aralığında olmasını sağlamaktadır (Allcock 1972a). Halka büyüklüğünün artması ile açı değerleri de artmaktadır. Örneğin, oniki üyeli halkalarda açı değeri oldukça yüksektir. Halka dışındaki atomlar ile fosfor atomu arasındaki (Cl-P-Cl, RO-P-OR, RHN-P-NHR) bağ açılarının 95-104,4 ° aralığında oldukları saptanmıştır. $P_3N_3F_6$, $P_4N_4F_8$ ve $P_3N_3(NCS)_6$ bileşiklerinde F-P-F açısı 100 ° olarak ölçülmüştür. Sübstitüentlere bağlı olarak bu açı değeri 103-104 °'e çıkabilmektedir. Fakat, N-P-N bağ açılarının 120 °'den daha büyük olduğu gözlenmemiştir.

Fosfazen bileşiklerinde gözlenen yapısal özellikleri açıklamak için birçok bağlanma teorisi kullanılmıştır. Polifosfazenlerdeki bağlar organik polimerlerdeki bağlar gibi değildir. Fosfor atomları, sp^3 hibritleşmesi yapar ve hibrit orbitallerindeki elektronlardan dördünü diğer atomlar ile sigma bağı oluşturmak için kullanırlar. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitallerinde bulunur. Tekrarlanan her birimdeki fosfor atomu beş valans elektronuna sahiptir ve dört bağ yapmaktadır. Yapıdaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi yapar, bu hibrit orbitallerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile sigma bağı oluşturmak üzere kullanır. Sigma bağında sadece iki elektron kullanıldığından, azot atomları ortaklanmamış bir elektron çiftine sahiptir. Azot ve fosfor atomlarının her ikisinde de tek bir elektron kalmaktadır. Bu iki elektron bağlanma teorilerinin odak noktasıdır. d_π-p_π bağlanması ve zwitteriyonik yapı bu iki elektron üzerinden açıklanabilmektedir (Craig ve Paddock 1958, Dewar ve ark. 1960).

Tarihte $P_3N_3Cl_6$ için önerilen ilk bağlanma modeli zwitteriyonik tanımdır (Şekil 2.14) (Allcock 1972a).

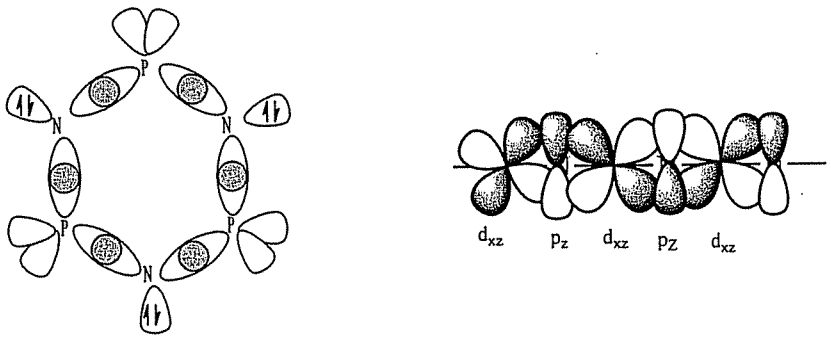


Şekil 2.14. $P_3N_3Cl_6$'in sekonder iyonik bağları

Modern zwitteriyonik tanıma göre azot atomu, fosfor veya klorun σ* orbitali ile geri bağlanma yaparak π-bağını oluşturmaktadır. Bu olgu "negatif hiperkonjugasyon" olarak adlandırılmaktadır (Allcock 2003). Zwitteriyonik/negatif hiperkonjugasyon tanımlamaları polifosfazenlerin esnekliğini açıklamaktadır. Fosfor atomları üzerindeki pozitif yükler arasındaki itme azot atomundaki bağların genişlemesine neden olmaktadır. Aralarındaki açı 109 °'den daha büyük olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, bu bağlanma teorileri fosfazenlerde gözlenen çoklu bağ karakterini desteklemektedir.

Bir fosfor merkezinin π-bağı yapma eğilimi ona bağlı olan ligandların elektron çekme kapasiteleri ile orantılıdır. Sübstitüentin elektronegatifliği fosforun π-bağı yapma derecesini arttırır. Yani, heterojen sübstitüe fosfazen bileşiğinde elektronegatif grubun bağlı olduğu fosfor ile halkadaki azot atomu arasındaki P-N bağı kısalırken, diğerleri uzar. Aynı sebepten dolayı homojen sübstitüe moleküllerde halka içindeki tüm P-N bağları eşit uzunluktadır. Halkada π-bağları üç atom boyunca delokalize olmasına rağmen, elektronlar tüm halka boyunca delokalize olamamaktadır. Fosfazen halkasında elektron yoğunluğunun olmadığı düğüm noktaları vardır. Bu teorinin kullanışlılığı tüm elektronların "adalar" olarak adlandırılmış bir bölgede toplanmış olmasından ileri gelmektedir (Şekil 2.15). Model "Adalar Modeli" olarak bilinmektedir. Bu adalar tüm halkadaki elektron delokalizasyonunu engellemekte ve elektronlar düğümlerle birbirinden ayrılmaktadır. Benzendekinin aksine, elektronlar halkanın π-sisteminde tamamen delokalize değildir. Düğüm noktaları olduğundan $P_3N_3Cl_6$ için delokalizasyon gözlenmemektedir. Bu π-bağlanması modeli çoğu polifosfazen bileşiğinin renksiz ve mükemmel yalıtkan özellikte olmalarını açıklamaktadır. Kromofor içeren yan gruplara veya π-konjugasyonuna sahip polimerler gibi bu kurala uymayan fosfazen bileşikleri de vardır.

Siklofosfazenlerin X-ışınları kristalografisi metodu ile bağ uzunlukları ve açılarındaki değişmeler kanıtlanmıştır. Günümüzde yapılan diğer teorik moleküler orbital hesaplamaları da fosforun 3d orbitallerinin endosiklik π-bağı yaptığını desteklemektedir (Ferris ve ark. 1988, Ferris ve Duke 1989).



Şekil 2.15. Fosfor-azot d_{xz}-p_z bindirmesi

2.4. Fosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları

Fosfazen halkasındaki P-Cl bağı zayıf karakterli olduğu için kolayca kırılarak klor ayrılmaktadır. Bundan faydalanılarak birçok yer değiştirme reaksiyonları yapılabilmektedir.

Yer değiştirme (sübstitüsyon) reaksiyonları sonucu birden çok ürün (izomer) meydana gelebilir. Aşağıda verildiği gibi, sübstitüsyon sırasındaki stereo/regio seçicilik ve kataliz incelemeleri sonucu çeşitli durumlar saptanmıştır:

(i) Sterik engelli grupların siklofosfazenlere bağlanması zorlayıcı reaksiyon koşulları gerektirmektedir (basınç, yüksek sıcaklık ve konsantrasyonu yüksek reaktifler vb.) ve bu reaksiyonlarda genellikle *non-geminal* ürünler oluşmaktadır (Allcock 1972a).

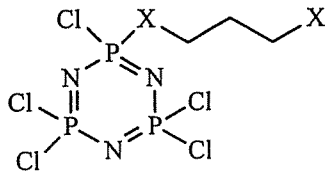
(ii) Yapı üzerinde elektron çekici gruplar bağlı ise, fosfor atomu üzerindeki kısmi pozitif yük arttığından daha aktif hale gelmesi sonucu genellikle bu tür reaksiyonlarda *geminal* ürünler oluşmaktadır (Allcock ve ark. 1988).

(iii) Reaktif gruplar olarak faz-transfer katalizörleri veya taç eterler kullanıldığında, grubun bazlığı arttığından klor sübstitüsyonu daha kolay gerçekleşmektedir (Wang ve Wu 1990).

Homojen sübstitüe siklofosfazen bileşikleri genellikle simetrik kristalin yapıda katılardır. Fosfazen halkasına iki ya da daha fazla grubun bağlanmasıyla halkanın moleküler simetrisi ve dolayısıyla kristal yapısı bozulur. Bundan dolayı çoğu hetero sübstitüe siklofosfazen bileşikleri yağımsı maddelerdir. Fosfazen

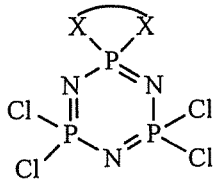
halkalarının *non-geminal* sübstitüsyon ürünleri de çoğu zaman kristalin yapıda değillerdir.

Halkalı fosfazen bileşiklerinin difonksiyonel reaktiflerle reaksiyonundan çeşitli ürünler oluşabilmektedir. Fosfazen halkasına reaktif grupların sadece bir ucunun bağlandığı durumlar olabilir (Şekil 2.16).



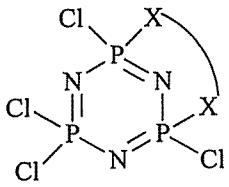
Şekil 2.16. Difonksiyonel reaktifin bir ucunun fosfazen halkasına bağlanması ile oluşan dangling - halkalı fosfazenlerin genel gösterimi

Reaktif grupların her ikisi de fosfazen molekülündeki aynı fosfor atomu ile etkileştiğinde *spiro-* ürün elde edilmektedir (Şekil 2.17) (Castera ve ark. 1985, Allcock ve ark. 1994).



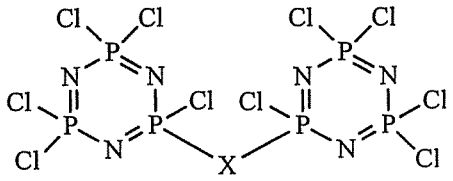
Şekil 2.17. Difonksiyonel reaktifin iki ucunun fosfazen halkasına bağlanması ile oluşan spiro-halkalı fosfazenlerin genel gösterimi

Reaktif grupların her iki ucunun iki fosfor atomuna bağlanması ile *ansa-* ürün oluşmaktadır (Şekil 2.18) (Guerch ve ark. 1982).

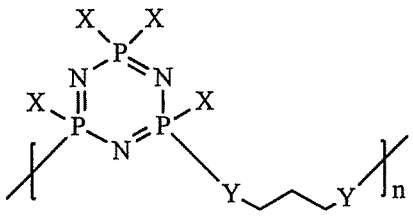


Şekil 2.18. Difonksiyonel reaktifin iki ucunun fosfazen halkasına bağlanması ile oluşan *ansa* halkalı fosfazenlerin genel gösterimi

Reaktif grupların bir ucunun bir fosfazen halkasına ve diğer ucunun başka bir fosfazen halkasına bağlanması ile köprülü *bino-* halkalı fosfazen bileşikleri elde edilmektedir (Şekil 2.19). Çoklu halkaların birbirine bağlanması sonucu ise siklolineer (Şekil 2.20) veya siklomatriks fosfazen bileşikleri elde edilmektedir (Allen 1993). Siklolineer materyaller, siklofosfazen halkalarının tekrarlayan birimin bir parçası olduğu, düşük mol kütleli bileşiklerdir. Bu sistemler fosfonitrilik halkada sadece iki reaktif grubun bağlı olduğu halkalı fosfazen bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu sübstitüentler başka bir difonksiyonel halka veya başka bir difonksiyonel reaktif ile etkileşebilmektedir.



Şekil 2.19. Köprülü siklofosfazen bileşiklerinin genel gösterimi



Şekil 2.20. Siklolineer fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi

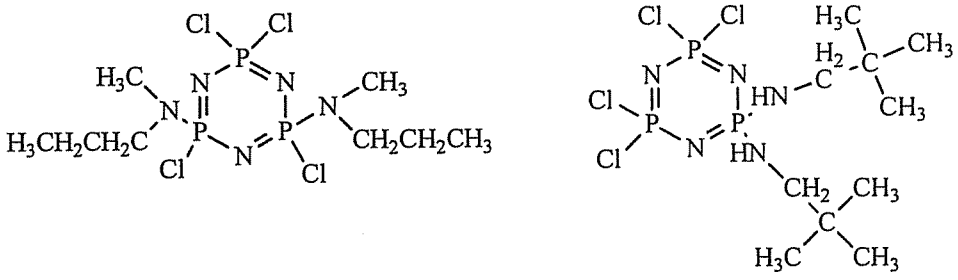
İkiden daha fazla sayıda reaktif gruba sahip olan siklofosfazen bileşiklerinin katılma reaksiyonları, ligandların yeniden düzenlenmesi veya

polikondenzasyon reaksiyonları sonucu üç-boyutlu ağ yapılar oluşmaktadır (Allcock 1972a). Elde edilen siklomatriks polimerler katı, çözünmeyen, yüksek kaynama noktalı, çapraz bağlı fosfonitrilik halkalardan oluşan sistemlerdir (Shaw 1989, Yakuchi ve ark. 1992).

Fosfazenlerin reaksiyonları; Aminoliz Reaksiyonları, Alkoliz Reaksiyonları, Friedel-Crafts Reaksiyonları ve Hidroliz Reaksiyonları olmak üzere başlıca dört grupta incelenmektedir.

2.4.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları

Fosfazenler ile primer ve sekonder aminlerin uygun ortamlardaki reaksiyonları sonucu aminofosfazenler oluşmaktadır (Allcock 1972a, Grampel 1992, Crandhasekhar 1993). Aminoliz reaksiyonları sonucu HX (X: Cl, Br, F) çıkmaktadır. Reaksiyon ortamındaki HX trietilamin, piridin gibi tersiyer aminler kullanılarak veya reaktif olan aminin aşırısı kullanılarak tutulur. Aminoliz reaksiyonları sonucu oluşacak ürün, aminlerin elektron verme eğilimine, sterik etkilere ve kullanılan çözücüye bağlı olarak değişmektedir. Genellikle halojen atomlarının primer aminlerle yer değiştirmesi sonucu "*geminal*", sekonder aminlerde ise sterik etkiler söz konusu olduğundan "*non-geminal*" bileşikler oluşmaktadır. Fakat istisnai durumlar da sözkonusudur. Örneğin hacimli bir amin olan tersiyer bütil aminin *nongeminal-* ürün vermesi beklenirken *geminal-* ürün verdiği bulunmuştur (Şekil 2.21).



non-geminal *geminal*

Şekil 2.21. *Geminal* ve *non-geminal* amino fosfazen bileşikleri

Trimer ($P_3N_3Cl_6$)'in metil amin, etil amin gibi primer aminler ile yer değiştirme reaksiyonları S_N^2 mekanizması üzerinden yürür. Reaksiyonda *non-geminal* ürünler oluşur. Amindeki sterik engellik arttıkça *geminal* ürünlerin oluşması artmaktadır. β-haloetil aminler ile gerçekleştirilen aminoliz reaksiyonlarında sterik etkilerin yanı sıra elektronik etkiler de devreye girer ve *geminal-* izomer oluşumu artar (Allen 1991).

Sekonder aminlerin birçoğu *nongeminal-* yer değiştirme reaksiyonu verir. Bu reaksiyonlar *stereo-* ve *regio-* seçicidir. Dimetilamin, dietilamin ve piperidin ile olan reaksiyonlarda genellikle *trans-bis* izomer baskın olarak oluşur. Reaksiyon ortamı değiştirilerek izomer oranı değiştirilebilmektedir. Bu bulguları açıklamak üzere "*cis-* etki" önerilmiştir (Keat ve Shaw 1966). Buna alternatif olarak kinetik verilere dayanılarak "sübstitüent-çözücü etkisi" önerilmiştir (Krishnamurthy ve ark. 1976). Dietilamin, dimetilaminden daha hacimli olmasına rağmen, *cis-bis* izomer dietilaminde *trans* izomere göre daha baskın olarak oluşur. İkinci klorun değişiminde, nükleofilin sterik etkisinin rolü çok azdır. N-Metilanilin ve dibenzilamin gibi zayıf nükleofillerde *cis-* etki oldukça azdır ve *trans-* izomer az oluşur. Üçüncü klor sübstitüsyonunda, *trans-nongeminal* izomer ana bileşendir. Fakat aromatik çözücüler kullanıldığında *geminal-* izomer de oluşabilmektedir (Shaw 1976). Sekonder aminlerde çözücü olarak asetonitril kullanılması durumunda *trans-nongeminal* izomer oluşmaktadır. Dördüncü klor değişiminde, dimetilamin ve dietilaminde öncelikle *cis-* ve *trans-* izomerlerin oluştuğu saptanmıştır. Az miktarda da olsa diğer stereoizomerler de oluşabilmektedir. Aziridin halkasının boyutunun küçük olması, nükleofilliğinin düşük olması ve bazik karakteri nedeni ile *geminal*-izomerler oluşmaktadır (Shaw 1976). Amonyak ve tert-bütilamin ile yapılan reaksiyonlarda da *geminal-* ürün elde edilmesi "proton katılması, klor ayrılması" mekanizması ile açıklanmıştır (Das ve ark. 1965). Penta sübstitüe pentakisaminomonoklorosiklotrifosfazen [$P_3N_3(NRR')_5Cl$] türevleri üzerine pek çalışılmamakla birlikte, primer amino grubundan elektron salınması sonucu klorun iyonlaşarak, S_N^1 mekanizması üzerinden, kolayca hekzaamino türevine dönüştüğü saptanmıştır (Krishnamutrhy ve ark. 1978). Disiklohekzilamin, dibenzilamin gibi çok fazla sterik aminler ve kuvvetli σ-donörü olan $NH{=}PPh_3$ gibi elektron salıcı aminlerle gerçekleştirilen

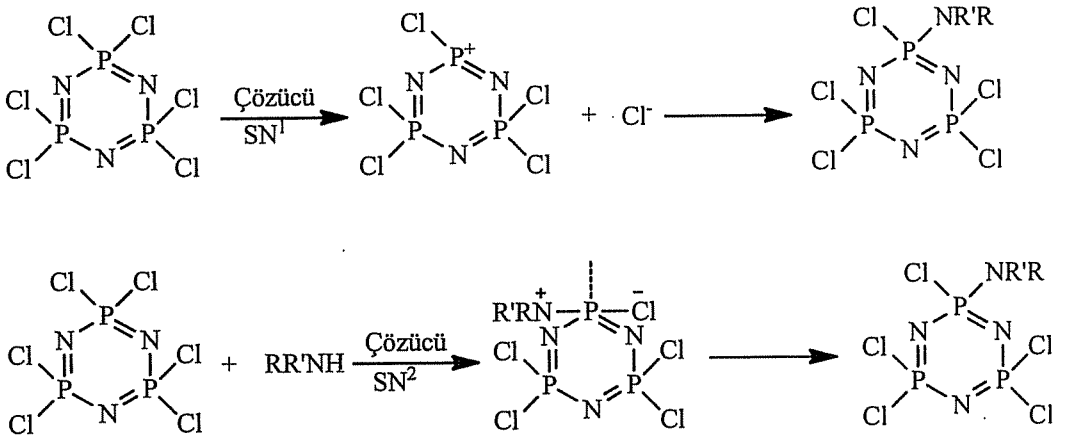
aminoliz reaksiyonlarında ikinci nükleofilin bağlanması gerçekleşmez (Allen 1991).

Hekzaflorosiklotrifosfazen ve hekzabromosiklotrifosfazen bileşiklerinin aminoliz reaksiyonları oldukça az çalışılsa da, bunların reaksiyonları da klorlu benzerleri ile aynı şekilde gerçekleşir.

Oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) ve daha büyük halkalı fosfazen bileşiklerinin aminoliz reaksiyonları hekzaklorosiklotrifosfazene (trimer) oranla daha az çalışılmıştır. Tetramerin halka büyüklüğü ve konformasyonu trimerinkinden farklı olduğundan, reaksiyonları daha hızlı ve daha komplekstir. İzomer sayısı da daha fazladır.

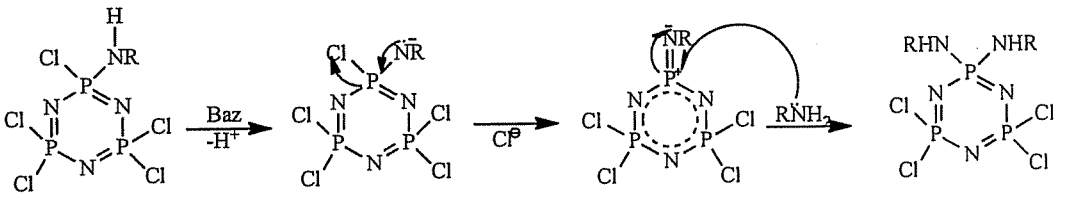
Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları üzerine çözücünün etkisi tam olarak anlaşılamamıştır. Fakat reaksiyonlarda kullanılan çözücü değiştirilerek istenilen izomer miktarı arttırılabilmekte ya da azaltılabilmektedir (Krishnamurty ve ark. 1977). Bu tür reaksiyonlar için reaksiyon sonucu oluşan aminofosfazen türevini çözebilen, reaksiyon sırasında oluşan amin tuzunu çözmeyen çözücüler kullanmak idealdir. Aminoliz reaksiyonlarında sıcaklığın etkisi de oldukça önemlidir. Yüksek sıcaklıklarda klorofosfazenlerin sübstitüsyon reaksiyonları hızlanmakta ve yer değiştiren klor sayısı artmaktadır.

Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları aşağıda verildiği gibi S_N^1 ve S_N^2 reaksiyon mekanizmaları üzerinden yürür (Allcock 1972a, Lensink ve ark. 1984) (Şekil 2.22).



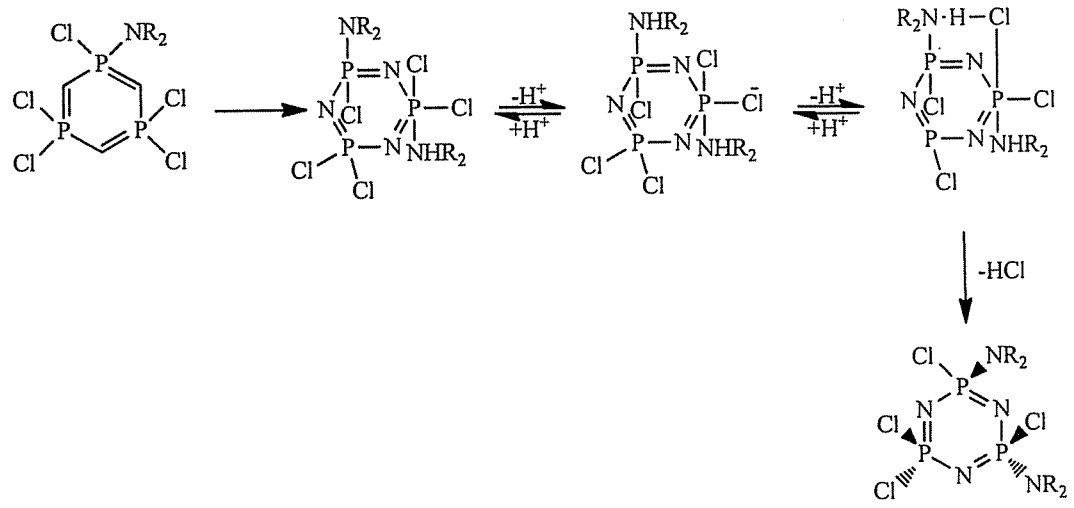
Şekil 2.22. Çeşitli aminofosfazen türevlerinin sentez mekanizmaları

Genel olarak nükleofilin bazlığı azaldıkça, aktivasyon enerjisinin artması sonucu disosiyatif (S_N1) mekanizma, çözücünün polarlığının artması ile de asosiyatif (S_N2) mekanizmaya kayma gözlenir (Allen 1991). Fosfazenden X^- iyonlaşması için reaksiyon koşulları uygun ise, X^- ayrılması sonucu fosfor atomunun sp^2 hibritleşmesi yaptığı düzlem üçgen geometriye sahip geçiş hali kompleksi oluşur. Bunu takiben katyona nükleofilin hızlı saldırısı gerçekleşir. Reaksiyon şartlarının X^- iyonlaşması için uygun olmadığı hallerde ise, sübstitüsyon fosfor atomunun beşli koordinasyona sahip olduğu üçgenbipiramit geometrideki geçiş halinin oluştuğu bimoleküler (S_N2) mekanizma üzerinden gerçekleşir. Primer aminler ile olan sübstitüsyon reaksiyonlarında birinci aminin değişimi şartlara bağlı olarak S_N1 veya S_N2 mekanizması üzerinden olabilmektedir. İkinci aminin bağlanmasında ise, *geminal-* izomer oluşumu disosiyatif (S_N1) mekanizma üzerinden , *nongeminal-* izomer oluşumu ise asosiyatif (S_N2) mekanizma üzerinden yürür. *Geminal*-izomer oluşumunda baz aminofosfazenden bir proton yakalar ve bunu Cl^- iyonunun çıkışı izler. Oluşan fosforimin bileşiğine aminin etkisi sonucu *geminal-* bileşik oluşur (Şekil 2.23). Bu mekanizma "Proton katılması, klor ayrılması" olarak adlandırılmaktadır. Reaksiyonda hız belirleyici basamak, fosforimin ara ürününün oluştuğu basamaktır (Gabay ve Goldschmith 1981).



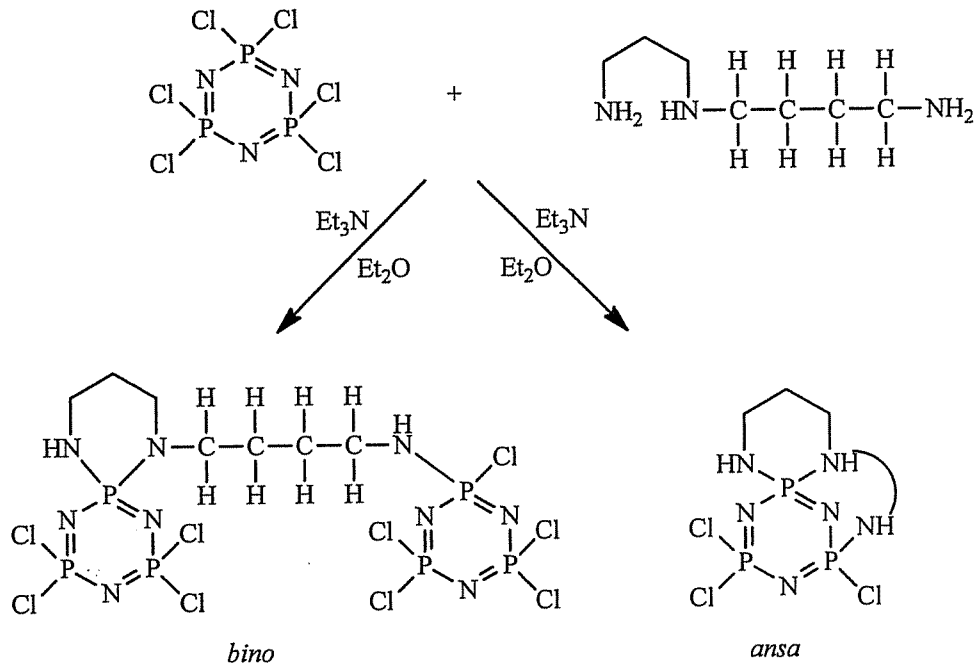
Şekil 2.23. *Geminal* izomer oluşum mekanizması

Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlerdeki *nongeminal-* izomer oluşumu ile aynı mekanizma üzerinden yürümektedir (Goldschmith ve Goldstein 1981). *Nongeminal-* sübstitüsyonda *trans-* veya *cis-* izomer oluşumu iki izomer arasındaki entropi farkına bağlı olmaktadır. Şekil 2.24'te *trans-* izomer oluşum mekanizması verilmiştir.



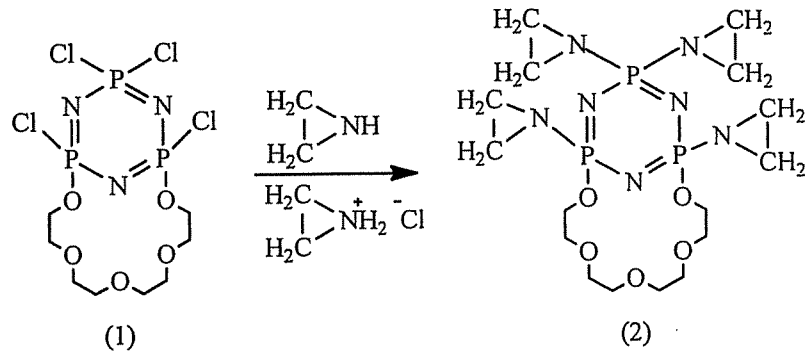
Şekil 2.24. *Trans-* izomer oluşumu

Fosfazenlerin çift dişli amin türü ligandlarla gerçekleştirdiği nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarında *spiro-*, *ansa-* bileşikleri ve iki trimer molekülünün köprü oluşturduğu *bino-* bileşikleri oluşabilmektedir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarından *ansa*- ve *bino*- bileşiklerinin oluşumu

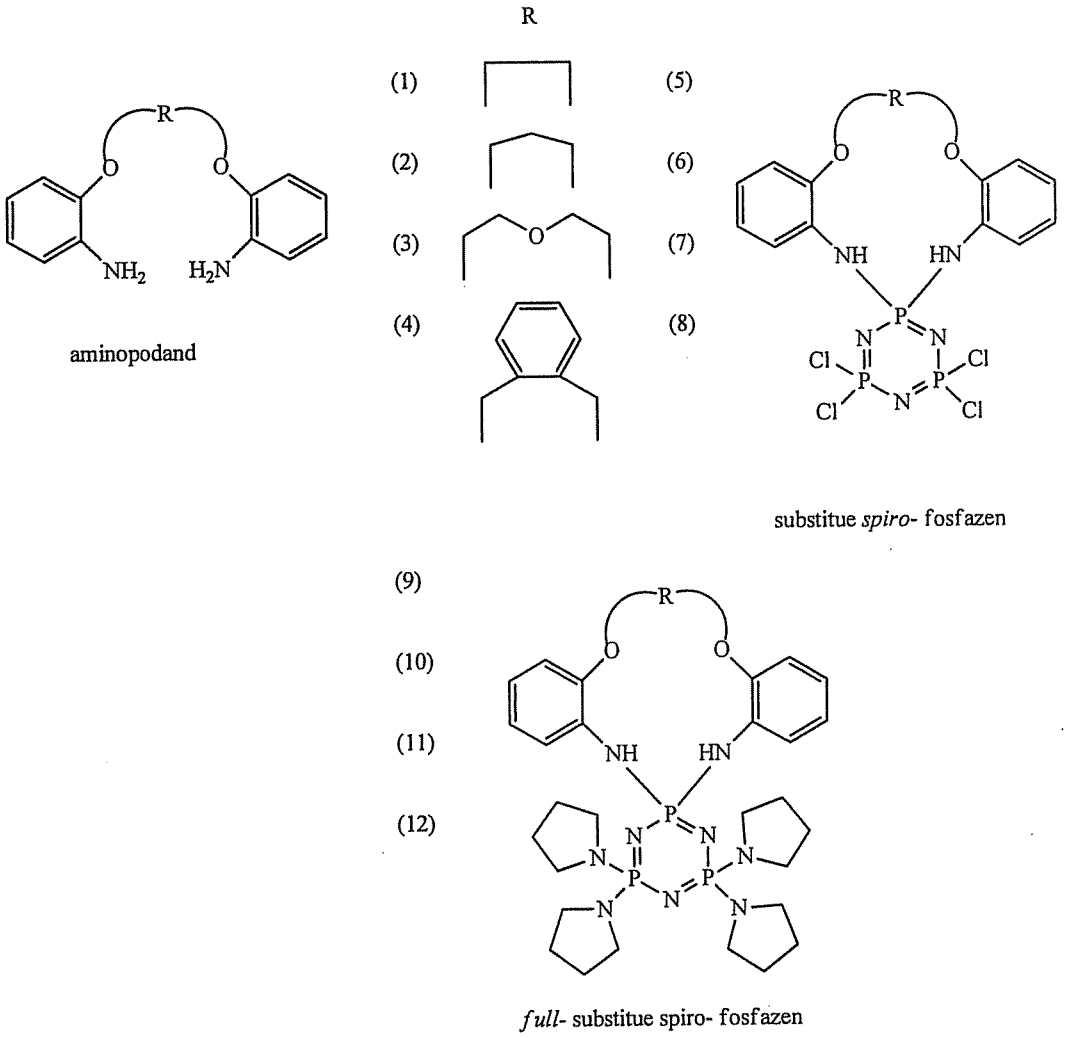
Aziridinil siklofosfazen türevleri güçlü antitümör ajanları olarak bilinirler. Fakat, kemik iliğinde birikerek toksik etki göstermeleri ve hücresel nükleofillerle reaksiyon vermeleri istenmeyen etkilere neden olmaktadır. Siklofosfazen halkasına çeşitli sübstitüentlerin bağlanması ile aziridinil siklofosfazenlerin istenmeyen bu etkileri minimuma indirilebilmiştir. Bu konudaki çalışmalardan biri, aziridinil gruplarının taç yapısındaki siklotrifosfazenlere bağlanması ile elde edilen ürünlerdir (Şekil 2.26) (Brandt ve ark. 2001).



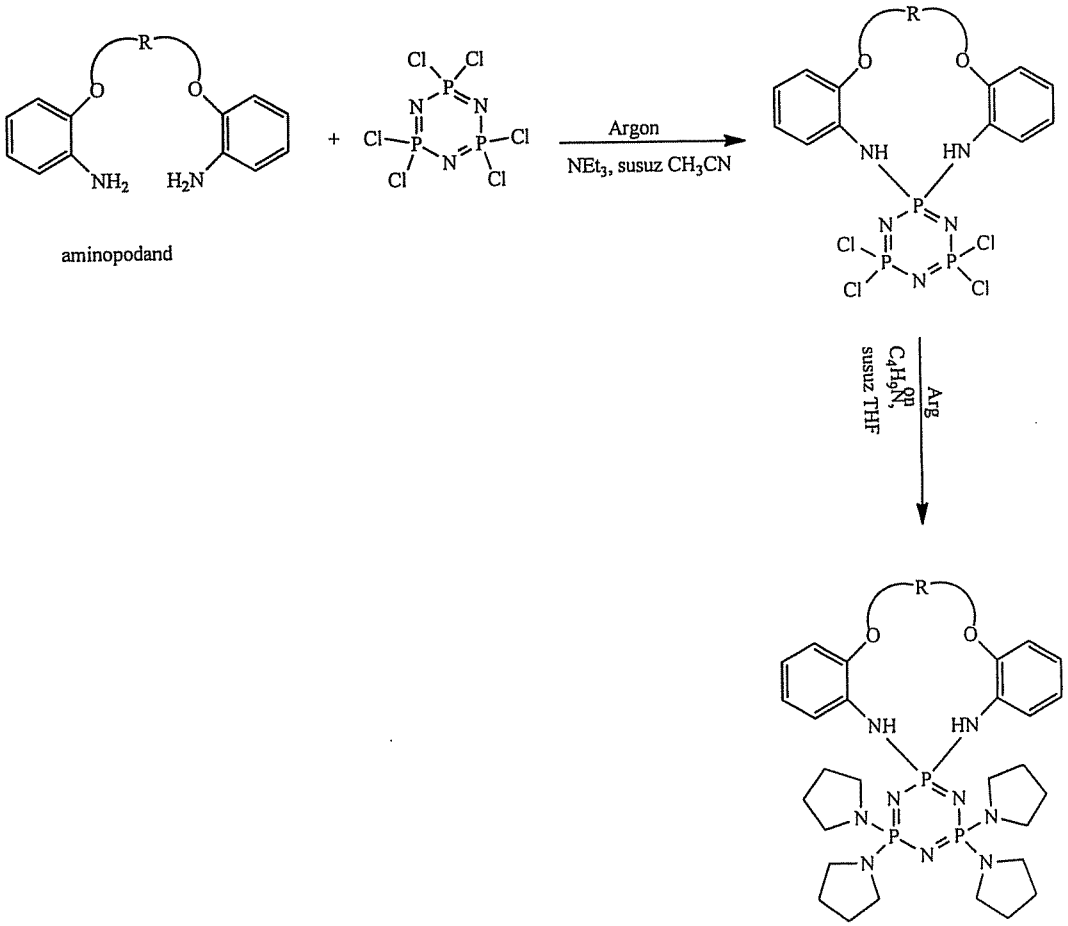
Şekil 2.26. Taç yapısındaki siklotrifosfazenlere aziridinil gruplarının bağlanması

Günümüzde, makrosiklik multidendat ligandlar olan lariat eterlerin dizaynı ve sentezi en çok uygulama alanı bulan çalışmalardandır. Bu ligandlar C, N, P gibi temel grup elementlerine bağlı pendant gruplardan oluşmaktadır (Bilge ve ark. 2005).

PNP siklofosfazenik lariat eterler üzerine yapılan çalışmalar sentetik ve mekanistik özellikleri yanında olağanüstü yapısal özelliklerinden dolayı ilginçtir. Bu bileşiklerin bir kısmı spektroskopik ve kristalografik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Aynı zamanda, fosfazenik lariat (PNP-pivot) eterlerin dizayn ve sentezleri, alkali-, toprak alkali-, ve geçiş metal katyonları için ligant olabilme özelliklerinden dolayı, önemlidir. Çok sayıda C- ve N- pivot lariat eteri sentezlenebilmesine karşın P- pivot eterlerinin sayısı oldukça azdır Son yıllarda, N_2O_X (x=2,3) donör grubuna sahip taç eterler büyük difonksiyonel aminopodandlar ve tetrafonksiyonel aminopodandlar içeren üç tip kısmen sübstitüe olmuş fosfazen türevleri geliştirilmiştir. Büyük aminopodand gruplarıyla kısmen sübstitüe olmuş fosfazen türevlerinin aşırı miktarda pirolidin ile reaksiyonundan yeni full sübstitüe *spiro*-fosfazen türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.27) (Özgüç ve ark. 2005).



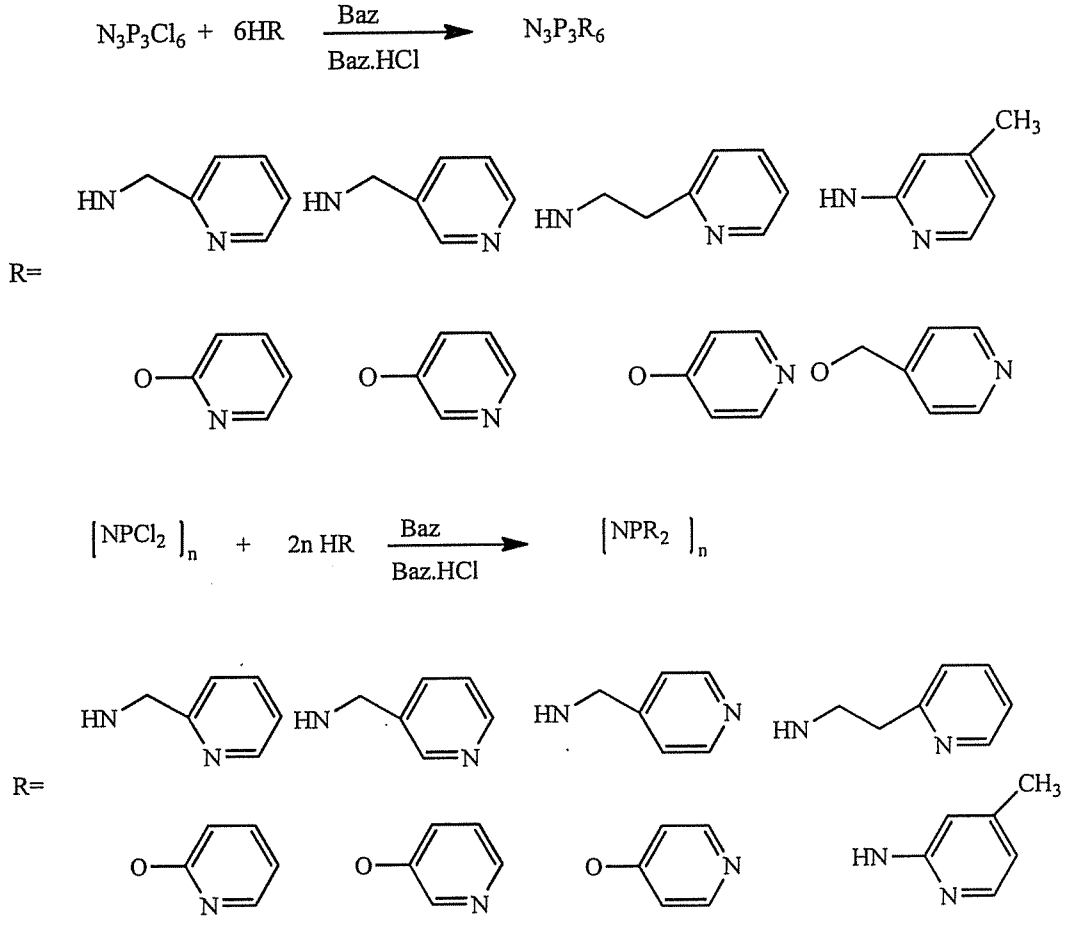
Şekil 2.27. *Full*-sübstitüe lariat (PNP-pivot) eter türevlerinin sentezi



Şekil 2.27. (Devam) *Full*-sübstitüe lariat (PNP-pivot) eter türevlerinin sentezi

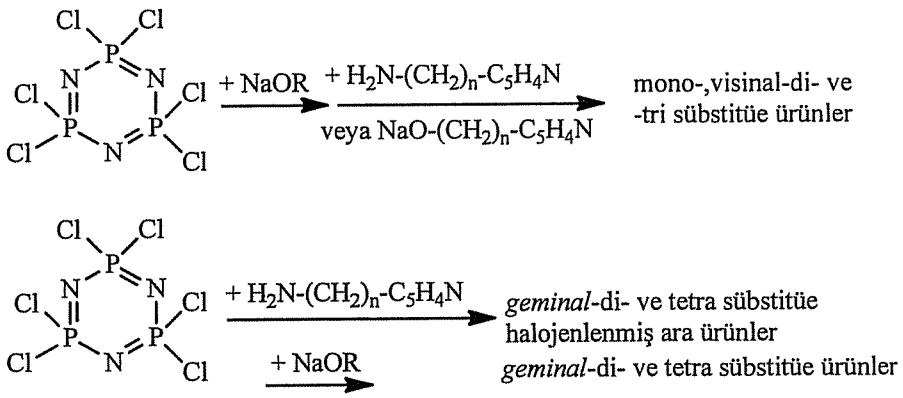
Son yıllarda, floro ve kloro fosfazenlerin bifonksiyonel reaktiflerle reaksiyonları üzerine birçok çalışma yapılmış ve bu reaksiyonlarda *ansa*-, *spiro*-, *ansa-spiro*- ve *bisansa*- sübstitüe floro siklofosfazen türevleri elde edilmiştir. Florlu veya flor içermeyen bazlar varlığında *ansa*- bileşiklerinin kolayca *spiro*- bileşiklerine dönüştüğü görülmüştür, fakat tetrakloro *ansa*- bileşiklerinde bu dönüşüm gözlenmemektedir. Bifonksiyonel aminopodandların (1-4) susuz THF ortamında $P_3N_3Cl_6$ ile reaksiyonunda baskın şekilde *spiro*- ürün oluşmaktadır. Birçok ürün olasılığı varken (*ansa*-, *bino*-, *spiro-ansa*-, *spiro-bino*-, *ansa-bino*-, *dispiro*-, *diansa*- ve *dibino*-) *spiro*- ürünün baskın olması, kolaylıkla oluşan hidrojen bağlarından ve reaksiyonlarda kullanılan aminlerin zincir uzunluklarından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, aminopodand $H_2NAr(OCH_2CH_2OCH_2)_2$-$ArNH_2$ ile gerçekleştirilen reaksiyonda ise *ansa*- ve *bino*- ürünlerin her ikisi de elde edilebilmiştir (Özgüç ve ark. 2005).

Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları sonucu piridin gruplarına sahip birçok halkalı ve polifosfazen bileşiği sentezlenmiştir. Nükleofilin aşırısı ile hekzaklorosiklotrifosfazen ($P_3N_3Cl_6$) veya poli(diklorofosfazen) ($[NPCl_2]_n$) reaksiyona sokularak *full-* sübstitüe türler elde edilebilmektedir. 2-, 3-, 4-piridilalkilamino- (Diefenbach 1999, Bloy ve ark. 2000, Diefenbach ve ark. 1994), 2-(4-metil)piridilamino- (Allcock ve ark. 1982), 2-, 3- ve 4-piridiloksi- (Carriedo ve ark. 1995, Cho ve ark. 1999, Sohn ve ark. 1995) ve 4-piridilmetoksi gruplu bileşikler bu yöntemle elde edilmiştir (Şekil 2.28).



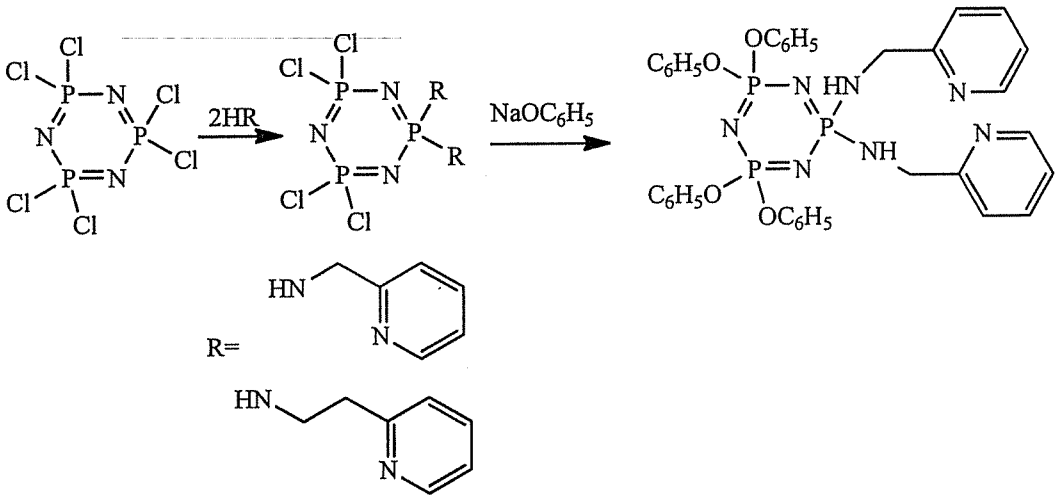
Şekil 2.28. Piridin türevli fosfazen bileşikleri

Farklı konumlarından kısmen sübstitüsyona uğramaları sonucu elde edilebilen halkalı türevler Şekil 2.29'da gösterilmiştir.

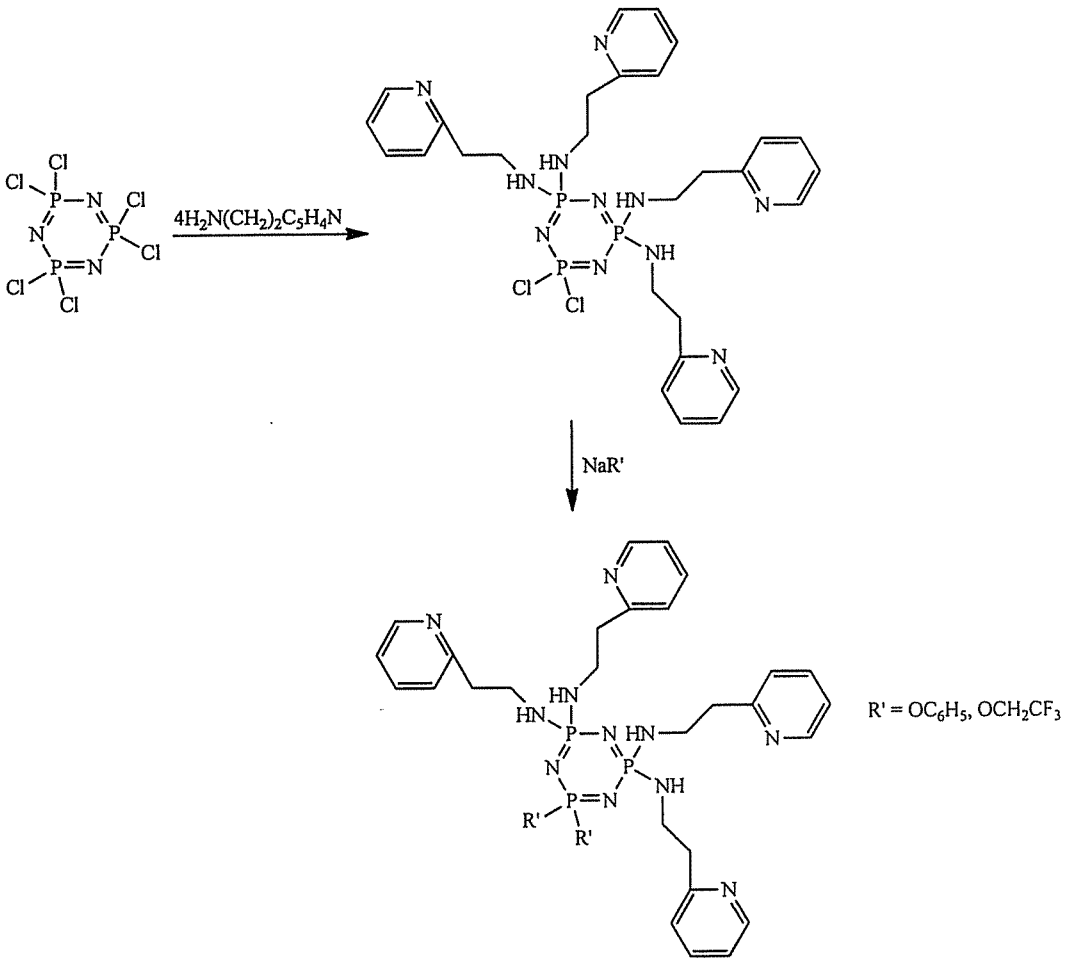


Şekil. 2.29. Farklı yollarla elde edilmiş piridin türevli fosfazen bileşikleri

Stokiyometrik olarak eşdeğer miktarda 2-aminoalkilpiridinin $P_3N_3Cl_6$ (trimer) ile uygun koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonları sonucu *geminal*-di ve – tetra sübstitüe türevler elde edilmektedir (Şekil 2.30) (Diefenbach ve ark. 1999, Bloy ve ark. 2000, Kretschmann ve Diefenbach 1998).



Şekil 2.30. Trimerin 2-aminoalkilpiridin ile reaksiyonları sonucu oluşan ürünler



Şekil 2.30. (Devam) Trimerin 2-aminoalkilpiridin ile reaksiyonları sonucu oluşan ürünler

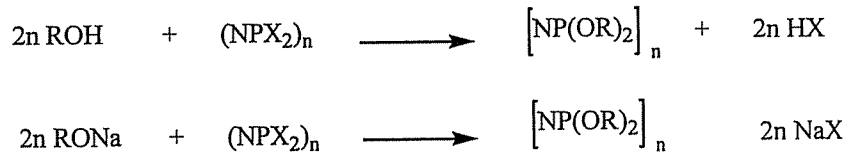
Bu reaksiyonların birinci basamağında oluşan bileşikler ara ürünlerdir. Moleküller arası donör-akseptör kompleks oluşma olasılığı yüksek olmasına rağmen, PN sistemine bağlı piridin grupları ile P-Cl arasında herhangi bir etkileşim olmadığı X-ışınları kristallografik yöntemleri ile saptanmıştır (Kretschmann ve Diefenbach 1998). Bu türler hidrolize karşı dayanıklıdır. Ara ürünler üzerindeki klor atomları sodyum fenoksit veya trifloroetoksit ile yer değiştirebilmektedir.

2.4.2. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile reaksiyonları

Halojen grupları içeren halkalı fosfazenlerin alkol ve fenol türü bileşikler ile reaksiyonları, fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyonlardandır. Bu

reaksiyonlarda yan ürün oluşumu azdır ve ürünler kolaylıkla saflaştırılabilen kararlı bileşiklerdir.

Alkoksit ve fenoksitler ile olan reaksiyonlarda genellikle serbest alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları hazırlanır ve reaksiyon ortamında sodyum klorür oluşur (Kumar ve ark. 1983). Serbest alkol veya fenol kullanıldığı durumlarda ortamdaki hidrojen halojenürleri uzaklaştırıp reaksiyonun aktifliğini arttırmak için trietilamin veya potasyum karbonat kullanılır (Sournies ve ark. 1989). Sodyum tuzları, alkol veya fenolün sodyumhidrür ile reaksiyona sokulması ya da reaksiyon ortamına susuz sodyum karbonat ilave edilmesi ile hazırlanabilmektedir.
Genel reaksiyon denklemleri aşağıda gösterilmiştir (Şekil 2.31).



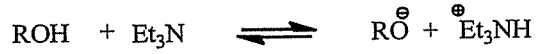
Şekil 2.31. Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonu

Alkoksit ve fenoksitler ile gerçekleştirilen reaksiyonları nükleofilin türü, çözücünün türü, hidrojenklorür tutucu bazın türü, molekül üzerindeki diğer sübstitüentlerin türü ve sıcaklık etkilemektedir.

Sterik engeli olmayan dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre daha kolay yer değiştirme reaksiyonu verirler. Bu tür reaksiyonlarda benzen, dietileter, dioksan, toluen, ksilen, tetrahidrofuran v.b. birçok susuz çözücü kullanılabilmektedir. Fosfor-halojen bağlarınının hidrolize uğramaması için özellikle tetrahidrofuran, dioksan gibi hidrofilik çözücülerin iyi kurutulmaları gerekmektedir. Çözücü polaritesi ve ortamda oluşan tuzların ortamdaki çözünürlüğü de önemli parametrelerdir. Eterler bu amaç için oldukça uygun çözücülerdir.

Alkoksit ve fenoksitler ile fosfazenlerin reaksiyonlarında tuz tutucu olarak sodyum karbonat, potasyum karbonat, piridin ve trietilamin kullanılabilmektedir. Kullanılan bu bazlar bazı durumlarda alkol ve fenollerin iyonlaşmasını

katalizleyebilir (Şekil 2.32). Yavaş yürüyen bazı reaksiyonlarda sodyum karbonat kullanılabilmektedir.

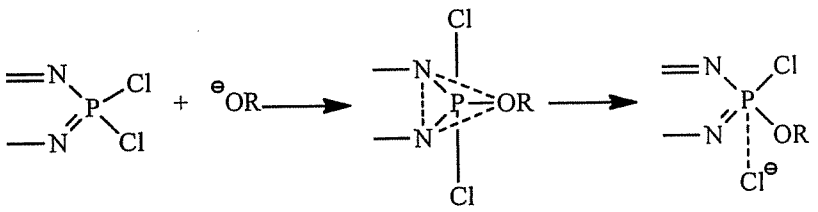


Şekil 2.32. Tuz tutucu etkisiyle alkollerin iyonlaşması

Moleküle sübstitüe olmuş gruplar türlerine göre farklı etkiler göstermektedir. *Geminal*-$P_3N_3Cl_4Ph_2$ ve *geminal*-$P_3N_3Cl_2Ph_4$ bileşiklerinin metoksit, etoksit ve n-propoksit ile reaksiyonlarında sübstitüsyon derecesinin $P_3N_3Cl_6 > P_3N_3Cl_4Ph_2 > P_3N_3Cl_2Ph_4$ şeklinde olduğu ve fenil gruplarının komşu fosforların reaktivitesini azalttığı tespit edilmiştir (Fitzsimmon ve ark. 1967).

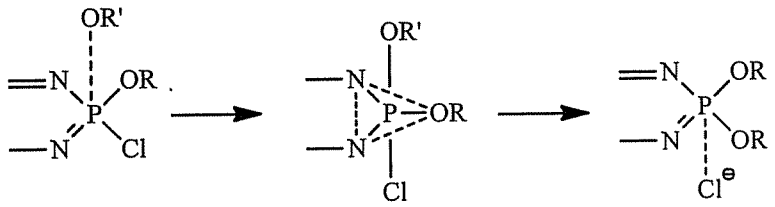
Tetramerdeki bütün klorların fenollerle yer değiştirmesi sonucu elde edilen ürünlerin verimi oldukça düşüktür. Bunun sebebi P-Cl bağlarının reaktivitesidir. Fosforlar üzerindeki bir klorun sübstitüsyona uğramasından sonra molekülde kalan diğer P-Cl bağları çok reaktif hale gelir ve multisübstitüe ürünler verir. Ayrıca, sekiz üyeli tetramerin yapısal gerginliği, altı üyeli trimer halkasından çok daha reaktif olmasına sebep olur.

Reaksiyon mekanizması aminoliz reaksiyonları ile benzerlik göstermektedir. P-Cl gruplarında fosfor ve klor atomlarının P^+Cl^- şeklinde iyonlaşması sonucunda S_N1 mekanizması üzerinden alkoksi veya fenoksi grupları elektron salar ve bu da reaksiyon hızını azaltmaktadır. Diğer bi öneri ise bu reaksiyonların S_N2 mekanizması üzerinden yürüdüğüdür. S_N2 mekanizmasına göre nükleofil fosfor atomuna iki şekilde yaklaşabilmektedir. İlkinde bağlanacak grup fosfora halka düzleminden yaklaşır ve ayrılan grubun karakterine bağlı olarak konfigürasyonda çevrilme olur. Bütoksi iyonlarının trimere bağlanmasının düşük entropide gerçekleşmesi bu tip mekanizmaya örnektir (Şekil 2.33).



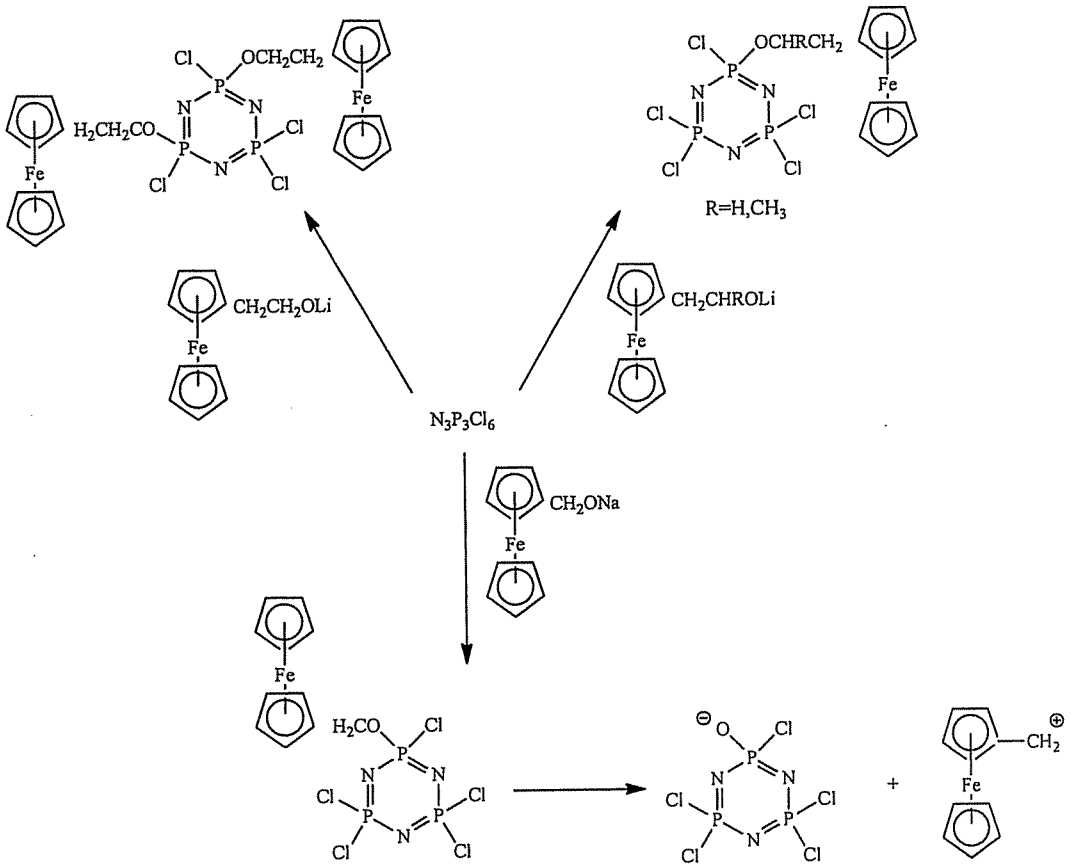
Şekil 2.33. Trimerin S_N^2 tipi fenoliz reaksiyonlarına birinci yaklaşım

İkincisinde nükleofil grubu trigonalbipiramit yapıya arkadan yaklaşır ve konfigürasyonda değişim olur. Konfigürasyon değişikliğinin sebebi henüz tam olarak saptanamamıştır. Nükleofil fosfor atomuna z ekseni boyunca boş dz^2 orbitali üzerinden yaklaşmaktadır. OH^- ve OMe^- nükleofilerinden *spiro*-siklikariloksifosfazenin oluşumu bu mekanizmaya örnek olarak gösterilebilmektedir. OR- grubu P-O-Ph gruplarının aksiyal konumunda olduğu için yaklaşamaz. Böylece kenardan yaklaşım mekanizması yasaklanmıştır (Şekil 2.34).



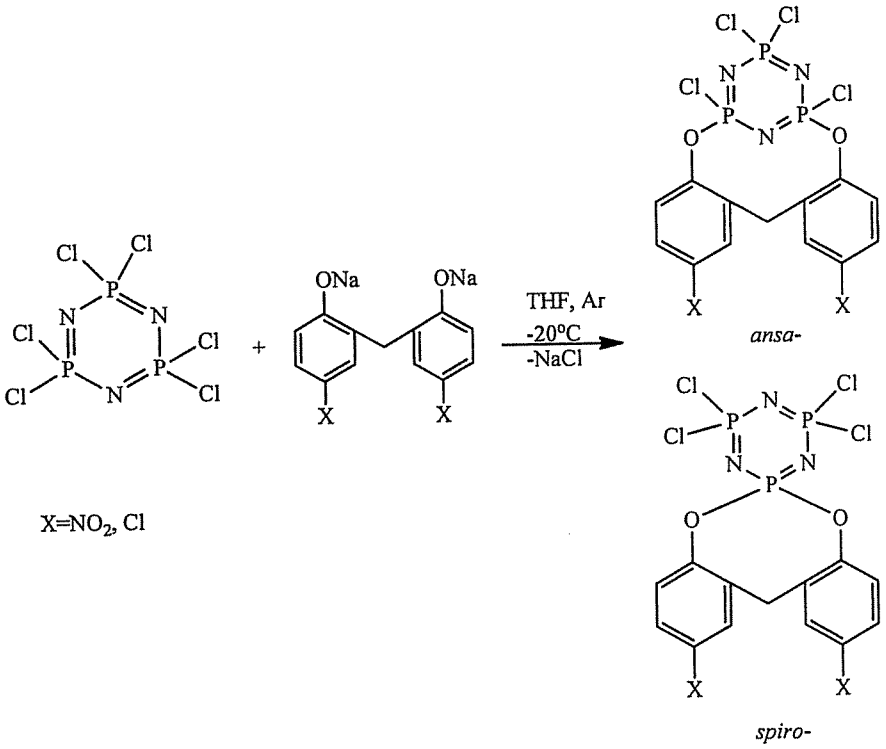
Şekil 2.34. Trimerin S_N^2 tipi fenoliz reaksiyonlarına ikinci yaklaşım

Ferrosenin fosfazen halkasına çeşitli metotlar kullanılarak bağlanmasıyla yeni fosfazen türevleri elde edilmiştir. Bunlardan biri de hekzaklorosiklotrifosfazenin ferrosenil alkol türevleridir. Hekzaklorosiklotrifosfazenin, düşük sıcaklıkta, alkolün lityum tuzlarıyla reaksiyonundan ferrosenil alkol türevleri elde edilmiştir (Nataro ve ark. 2001). Burada halkanın sübstitüsyon derecesi reaktantların molar oranlarıyla kontrol edilmiş, di-sübstitüeden daha büyük bileşiklerin elde edilemediği saptanmıştır (Şekil 2.35).



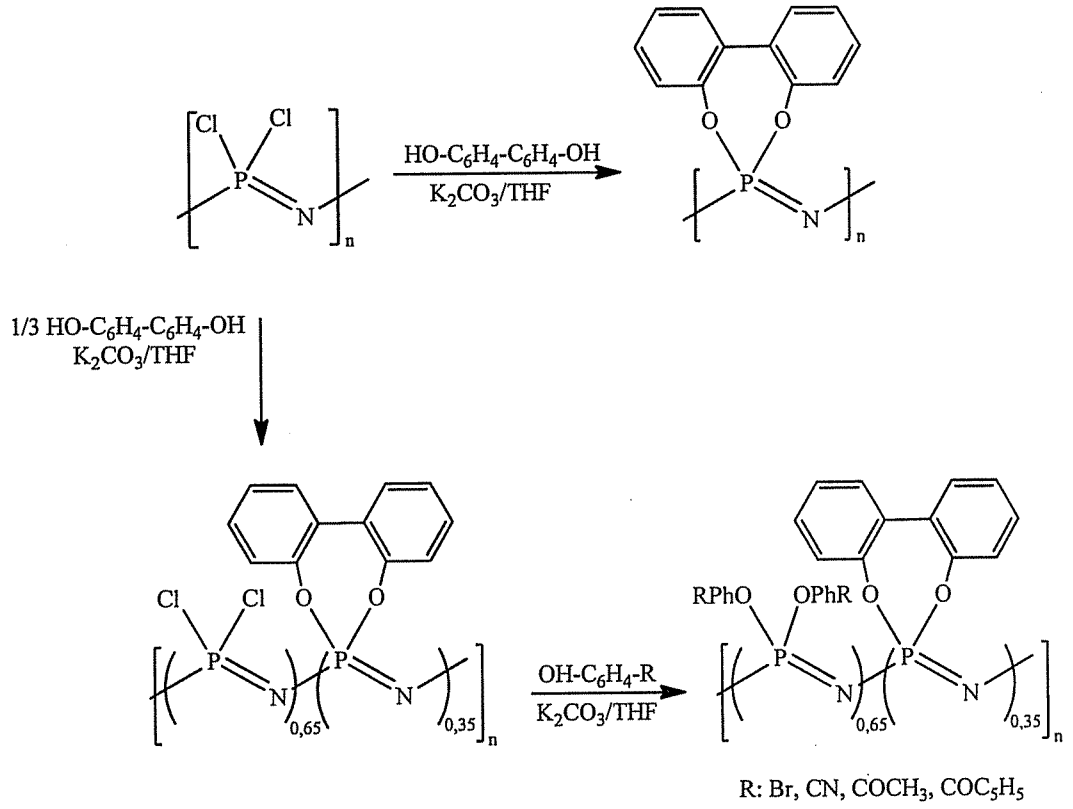
Şekil 2.35. Siklotrifosfazenlerin ferrosenil alkol türevlerinin oluşumu

Trimer ($P_3N_3Cl_6$) ve tetramerin ($P_4N_4Cl_8$) fenoksi türevleri yeni organosiklofosfazen bileşikleri (Allen 1994) ve polimerik fosfazen türevlerinin hazırlanmasında oldukça geniş uygulama alanı bulan bileşiklerdir. Sentezlenen fosfazen türevleri yüksek refraktif indis özelliği gösteren camlar , ferroelektrik ve düzlemsel olmayan optik polimerler, sıvı kristalin materyaller , biyomedikal materyaller olarak uygulama alanı bulmaktadır. Organik, inorganik veya organometalik yan gruplar polifosfazen polimerlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. ($P_3N_3(OAr)_6$), $P_3N_3Cl_{6-n}(OAr)_n$ gibi fenoksi türevlerinin kristal yapıları aydınlatılmıştır (Hökelek ve ark. 1996). Yapılan bir çalışmada, [2,2′-metilenbis(4-klorofenoksit)] bileşiğinin trimer ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş, orijinal *spiro-* ve *ansa-* fosfazen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 2.36) (Yıldız ve ark. 2005, Hökelek ve ark. 2001).



Şekil 2.36. [2,2′-metilenbis(4-klorofenoksit)] bileşiğinin trimer ile reaksiyonu

Trimerin 2,2′-dihidroksibifenil ile reaksiyonu sonucu mono-*spiro*, bis-*spiro* ve tris-*spiro* sübstitüe türevler oluşmaktadır. Bu diolün poli(diklorofosfazen) $[NPCl_2]_n$ ile reaksiyonundan $\{[NP(O_2C_{12}H_8]_{1-x}[NPCl_2]_x\}_n$ ve $[NP(O_2C_{12}H_8)]_n$ formüllerine sahip, çözünür özellikteki, polimerler elde edilmiştir (Şekil 2.37) (Carriedo ve ark. 1996)



Şekil 2.37. $[NPCl_2]_n$'in 2,2′-dihidroksibifenil ile reaksiyonu sonucu oluşan polimerler

2.4.3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonları

Fosfazenler ile Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilmektedir. Bu konu ile ilgili ilk yapılan çalışmalarda, aliminyum klorür varlığında, trimerin benzen ile reaksiyonundan 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklofosfazatrien ($P_3N_3Ph_2Cl_4$) elde edilmiştir (Şekil 2.38) (Bode ve Bach 1942).

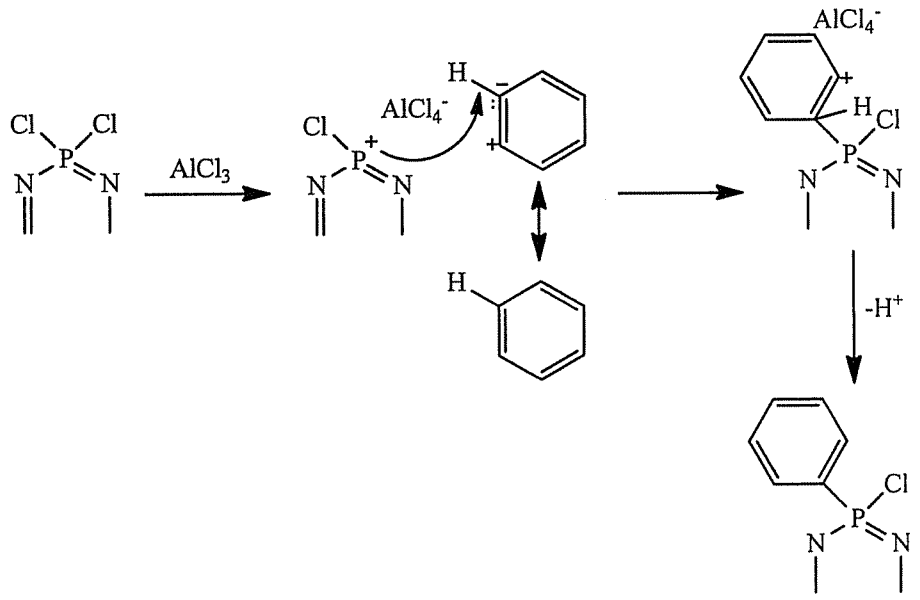
$$N_3P_3Cl_6 + PhH(\text{aşırı}) \longrightarrow N_3P_3Ph_nCl_{6-n}$$

Şekil 2.38. Trimerin benzen ile reaksiyonundan $P_3N_3Ph_2Cl_4$ eldesi

Shaw ve grubu daha sonraki yıllarda iki fenil grubundan daha fazla fenilin bağlanması için reaksiyonun daha yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde ve daha uzun sürede gerçekleşmesi gerektiğini ileri sürmüşler; Alüminyum

klorürün Friedel-Crafts reaksiyonlarında fazla miktarda kullanılmasının verimi arttırıcı yönde bir etkisi olmadığını bulmuşlardır (Shaw ve ark. 1962).

Friedel-Crafts reaksiyonlarında sübstitüsyon *geminal* yolla yürümektedir. *Geminal* difenil veya tetrafenil grupları, arilleme reaksiyonunun hızını azaltıcı yönde etkilemektedir. Cl-P-Cl grubundaki bir klora göre Ph-P-Cl grubundaki bir fenilin ardışık fenilleme reaksiyonunun hızında arttırıcı etkisi daha büyüktür. Bu etki elektron sağlayan fenil grubuna bağlı geminal P-Cl grubundaki klor atomunun ayrılıp, bağlanmanın bu fosfor atomu üzerinden gerçekleşmesini sağlamaktadır. Alüminyumklorür fosfor üzerindeki klorun koparılmasını sağlamaktadır. Reaksiyon mekanizması hakkında iki yol önerilmiştir. Bunlardan birincisi, $P_3N_3Cl_6.2Al_2Cl_6$ izolasyonu ve iki iyonlaşmış fosfor atomunun oluşması, ikinci yol ise aromatik moleküle elektrofilik bir saldırı sonucunda hidrojen klorürün alüminyum klorür halinde serbest kalmasıdır. Bu reaksiyonda fosfazenyum türevi ara ürün oluşmaktadır (Şekil 2.39) (Becke-Goehring ve John 1960).



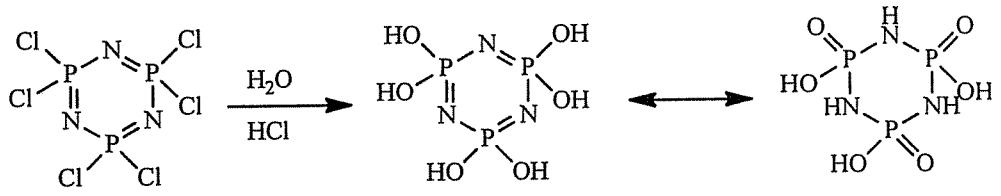
Şekil 2.39. Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması

Fosfazenlerin, elektron sağlayıcılığı fenil grubundan daha fazla olan aromatik bileşikler ile Friedel-Crafts reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi zordur.

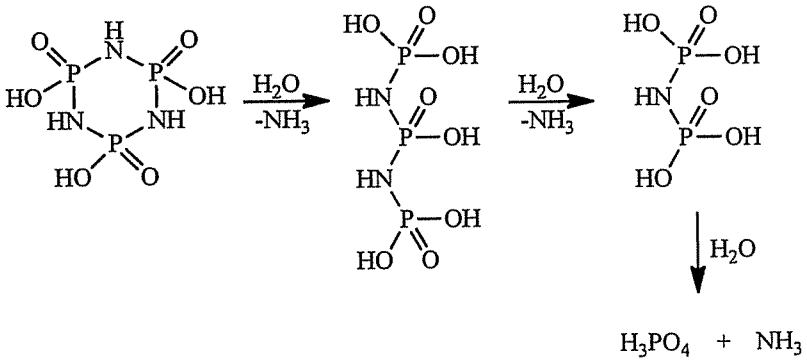
Bu tip bileşiklerle olan reaksiyonlar yavaştır ve zorlayıcı koşullar gerektirmektedir. Daha reaktif olan aromatik bileşikler katalizörler ile yan reaksiyonlar verebilmektedir (Thomas ve ark. 1941).

2.4.4. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları

Fosfazenlerle hidroliz reaksiyonları yavaş gerçekleşen reaksiyonlardır. Reaksiyon hızı, fosfor merkezlerine bağlı halojenlerin türüne, halka büyüklüğüne ve pH'a bağlı olarak değişmektedir. Halkalı ve polifosfazenlerde azot-fosfor bağları hidrolize karşı dayanıklıdır. Fosfazenlerde hidrolize dayanıklılık, moleküle bağlı yan grupların hidrolize gösterdikleri dayanıklılıkla artar. Yapıdaki klor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi ile elde edilen organofosfazenlerin, $[(N{=}PR_2)_n$, $(N{=}P(OR)_2)_n$ veya $(N{=}P(NHR)_2)_n]$, hidrolize karşı çok kararlı olduğu bilinmektedir (Stokes 1895). Klorofosfazenler florofosfazenlere kıyasla, ve tetramer ($P_4N_4F_8$) trimere ($P_3N_3F_6$)'e kıyasla daha hızlı hidroliz olur (Allcock 1972a). Klorofosfazenlerin hidrolizi asidik, bazik ve nötral reaksiyon koşullarında gerçekleşebilmektedir. Fosfor-klor bağlarının hidrolizi ile ilk önce hidroklorofosfazen, daha sonra proton göçü ile hidroksofosfazen elde edilmektedir. Hidroliz reaksiyonuna bir süre daha devam edilirse yapı amonyak ve fosforik asite parçalanır. Hekzaklorosiklotrifosfazenin su ile etkileşmesi sonucu dayanıksız $P_3N_3Cl_4(OH)_2$ hidroliz ürünü elde edilmektedir. Dihidroksi bileşiği eter ile muamele edilirse hekzahidroksi türevi ve hidroklorik asit elde edilmektedir. Hekzahidroksifosfazen asidik ortamda oldukça dayanıksızdır, proton göçü ile parçalanır ve molekülün iskeleti bozulur (Şekil 2.40).



Şekil 2.40. Halkalı fosfazenlerin hidrolizi



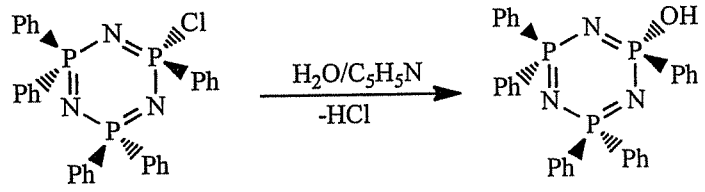
Şekil 2.40. (Devam) Halkalı fosfazenlerin hidrolizi

Monofosfazenlerin su ile reaksiyonları sonucunda fosforik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit ve amonyum klorüre parçalandıkları görülür (Şekil 2.41) (Haubold ve Becke-Goehring 1967).

$$Cl_3P{=}N\text{-}SO_2\text{-}N{=}PCl_3 + 10H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4 + 4HCl + H_2SO_4 + 2NH_4Cl$$

Şekil 2.41. Düz zincirli fosfazenlerin hidrolizi

Benzer reaksiyonlar ile organosiklotrifosfazenlerin hidrolizi de gerçekleştirilir. Örneğin, pentafenilklorosiklofosfazen bileşiğinin piridin/su karışımı ile hidrolizi sonucu elde edilen ürün Şekil 2.42'de gösterilmiştir (Kosch ve Becke-Goehring 1959).

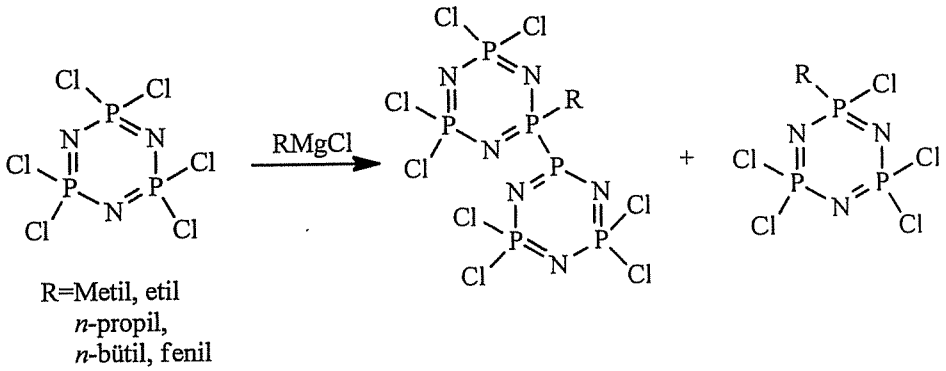


pentafenilklorosiklofosfazen

Şekil 2.42. Pentafenilklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu

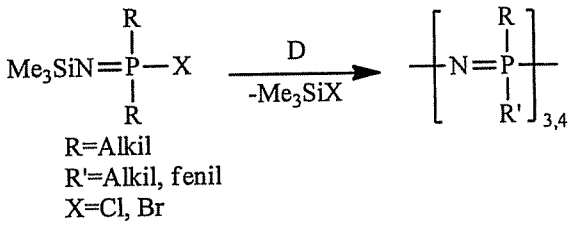
2.5. Fosfazenlerin Organometalik Bileşikleri

Halkalı fosfazenlerin Grignard veya organolityum bileşikleri ile sübstitüsyon reaksiyonları oldukça zor gerçekleşmektedir. Fosfor sübstitüsyonunun tamamlanamaması, fosfor-azot halka açılması, fosfor-fosfor eşleşmesi gibi birçok yan reaksiyon oluşabilmektedir (Harris ve ark. 1981). Bunlardan hangisinin gerçekleşeceği organometalik bileşiğe, fosfazenin türüne ve reaksiyonda kullanılan çözücüye bağlıdır. Floro-, kloro- ve bromofosfazenler Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında birbirlerinden farklı davranışlar sergilerler. Halkalı fosfazenlerin Grignard bileşiklerine karşı dayanıklılığı F>Cl>Br şeklindedir. Hekzaklorosiklotrifosfazenin, tetrahidrofuran ortamında, iki eşdeğer fenil Grignard veya çeşitli alkil Grignard bileşikleri ile gerçekleştirilen reaksiyonunda baskın ürünün, beklenilenin aksine tek sübstitüe değil, eşleşmiş ürünler olduğu görülmüştür (Şekil 2.43) (Allcock ve ark. 1985). Bu reaksiyonda ilk olarak metal-halojen etkileşmesi sonucu metallofosfazen ara bileşiği oluşur. Bunu takiben klor ile organik grup yer değiştirir.



Şekil 2.43. Grignard reaktifleri ile trimerin eşleşme reaksiyonu

Alkil ve fenil grupları içeren siklofosfazenlerin sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntem bir N-sililfosforanimin molekülünden Me_3SiX'in ayrılması şeklindedir (Şekil 2.44). Bu kondenzasyon metodu ile alkil ve aril fosfazenlerin sentezi gerçekleştirilmiştir (Wisian-Neilson ve Neilson 1980).

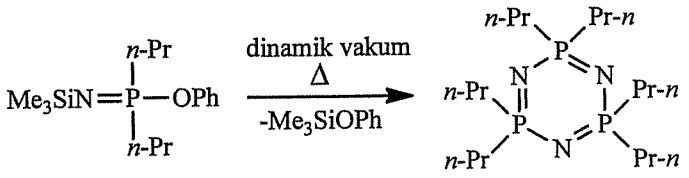


Şekil 2.44. Fosforaniminlerin kondenzasyon reaksiyonları

Halkalı fosfazenler elde edilmesine rağmen, daha büyük alkil grupları ile çalışıldığında bu prosesler yetersiz kalmaktadır. Bundan dolayı, birçok alkil ve aril türevi halkalı fosfazenlerin eldesinde sentetik kondenzasyon metodunu izlemek daha çok tercih edilmektedir (Neilson ve Wisian-Neilson 1988).

1989 yılında fosfazen bileşiklerindeki fosfor atomuna iki farklı alkil grubunun bağlı olduğu fosforaniminlerin hazırlanması için "Sealed Ampoule" termoliz reaksiyonları önerilmiştir. Oluşan polimerik ve halkalı yapıdaki dialkilfosfazenlerin çoğu organik çözücülerde çözünebilmektedir. Bununla birlikte, poli(di-*n*-bütilfosfazen) gibi fosfor atomu üzerinde aynı iki alkil grubu bulunduran bileşiklerin çözünürlükleri daha düşüktür. Poli(di-*n*-bütilfosfazen)'in alkil halkalarının birbirine sarıldığı kristal yapıda olduğu kabul edilmektedir ve bu yapısı çözünmesini engellemektedir. Büyük alkil zincirleri bağlı olan halkalı trimer bileşiklerinin de çözünmeleri zor gerçekleşmektedir (Jinkerson 1989).

Fosforaniminlerin "dinamik vakum" termoliz reaksiyonları sonucunda halkalı ürünlerin yüksek verimde elde edilebildiği belirtilmiştir, çünkü bu reaksiyonlarda Me_3SiOPh yapıdan uzaklaşmaktadır. Ayrıca bu metodun, sealed ampoule metoduna göre daha az zaman gerektirmesi avantaj sağlamaktadır. Halkalı fosfazenlerin sentezinde polimer oluşumlarının da gerçekleşmesinden dolayı sealed ampoule metodu pek tercih edilmemektedir. $(CH_3)_3SiN=P(n\text{-}Pr)_2(OPh)$ bileşiğinin, dinamik vakum termoliz metodu ile, $[N=P(n\text{-}Pr)_2]_3$'e dönüştürülmesi başarıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.45) (Klaehn ve ark. 2006).



Şekil 2.45. $(CH_3)_3SiN{=}P(n\text{-}Pr)_2(OPh)$ bileşiğinin dinamik vakum termolizi

Florofosfazenlerin arillityum bileşikleri ile reaksiyonlarının genel gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.46).



Şekil 2.46. Florofosfazenlerin arillityum bileşikleri ile reaksiyonları

Bu tür reaksiyonlarda bir veya iki flor atomunun yer değiştirdiği türevler oluşmaktadır. Bu metot ile diğer flor gruplarının değişimi oldukça zordur. Ancak, arillityum bileşikleri ile Friedel-Crafts reaksiyonlarının birlikte yapılması ile dört flor atomunun yer değiştirmesi başarılmıştır (Allen ve Toch 1981). Bu reaksiyonlarda baskın tür *nongeminal-cis-* bileşiklerdir. Florofosfazenlerin Grignard bileşikleri ile verdikleri reaksiyonlar sonucu bisiklik yapıda bileşikler oluşmaktadır.

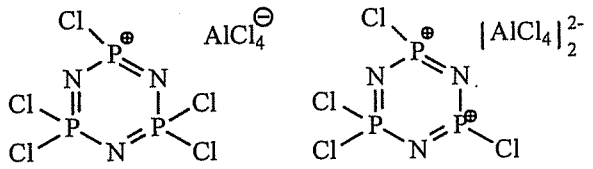
2.6. Fosfazenler ve Koordinasyon Kimyası

Halkalı fosfazenler geçiş metal iyonları için potansiyel koordinasyon ligandları olmaları açısından ilgi çekmektedirler (Chandrasekhar ve Nagendran 2001). Halkalı fosfazen iskeletindeki azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin varlığı ve lokalizasyonu bu bileşiklere koordinasyon ligandı olabilme özelliği kazandırmaktadır. Fosfor atomuna bağlı amino veya alkil grupları içeren halkalı fosfazenler oldukça bazik karakter taşırlar ve azot atomları üzerinden geçiş metallerine koordine olabilmektedirler. Aynı zamanda, diğer inorganik heterosiklik bileşiklerin aksine, fosfazen halkasının büyüklüğü veya fosfor atomu üzerindeki sübstitüentler kolaylıkla değiştirilebilmekte ve

koordinasyon özellikleri modifiye edilebilmektedir. Ayrıca, geçiş metalleri ile etkileştiklerinde niteliklerini kaybeden S-N halka sistemlerinin aksine, fosfazen iskeleti nispeten dayanıklıdır ve geçiş metallerine koordine olduklarında bozunmaya uğramazlar. Son zamanlarda halkalı fosfazen iskeletinin temel veya destek olarak kullanıldığı çeşitli koordinasyon üniteleri üzerine çalışmalara odaklanılmaktadır.

Halofosfazenlerdeki azot atomlarının zayıf birer Bronsted-Lowry bazı oldukları bilinmektedir. Lewis asitleri $[PCl_2N]_3$ ile ($[PCl_2N]_3.AlBr_3$, $[PCl_2N]_3.(AlCl_3)_2$, $[PCl_2N]_3.(SO_3)_3$, $[PCl_2N]_3.SbCl_5$, $[PCl_2N]_3.WCl_6$ ve $[PCl_2N]_3VOCl_3$) gibi kompleksler oluşturabilmektedir (Allcock 1972b). Bu kompleksler değişken stokiyometrilere sahiptir ve hepsi de havaya karşı hassastır. Bu bileşiklerin yapıları modern analiz yöntemleri ile karakterize edilebilmiş fakat kristal yapıları belirlenememiştir.

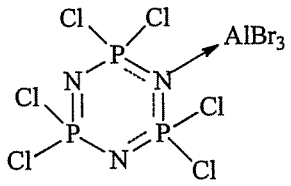
1942 yılında Bode ve arkadaşları tarafından, formülü $[PCl_2N]_3.2AlCl_3$ olan bir bileşik elde edilmiştir (Bode ve Bach 1942). Bu reaksiyonun bir fosfonyum iyonu, $[P_3Cl_5N_3]Cl$ (Lewis Asiti), üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. $[PCl_2N]_3AlCl_3$ ile etkileştiğinde klorür iyonu yapıdan koparak Friedel-Crafts Reaksiyonları sonucu $[P_3Cl_5N_3]AlCl_4$ veya $[P_3Cl_5N_3]_2[AlCl_4]_2$ gibi iyonik türlerin oluştuğu üzerine spekülasyonlar vardır (Şekil 2.47) (Allcock 1972c).



Şekil 2.47. $P_3N_3Cl_6$ bileşiğinin $AlCl_3$ ile oluşturduğu kompleks için önerilen yapılar

1969 yılında $P_3N_3Cl_6$ ile $AlBr_3$'ün reaksiyonundan bir kompleks elde edilmiştir (Sowerby ve Coxon 1969). CS_2 içinde, eşdeğer miktarlarda $P_3N_3Cl_6$ ve $AlBr_3$'ün reaksiyonundan renksiz kristalin yapıda bir bileşik sentezlenmiştir. Kristaller izole edilebilmiş fakat saflaştırılması başarılamamıştır. Bu maddenin atmosferin neminden etkilenerek hidroliz olduğu saptanmıştır. $P_3N_3Cl_6.AlBr_3$ kapalı bir cam tüpe yerleştirilerek vakum altında 180 °C'e ısıtıldığında, IR

spektrumunda 1300 cm^{-1}'de geniş bir bant gözlenmiştir. Bu sonuca dayanılarak $P_3N_3Cl_6AlBr_3$ formülüne sahip küçük bir polimer oluştuğu düşünülmüştür (Şekil 2.48).



Şekil 2.48. $AlBr_3$ ile oluşan fosfazen kompleksleri

Şekilde görüldüğü gibi trimerik fosfazenlerin $AlBr_3$ ile oluşturduğu bağların "yönelme" (N→Al) bağları olduğu düşünülmektedir. Fosfora bağlı sübstitüentlerin elektronegatif gruplar olması ve fosfazenin kuvvetli Lewis asitleri ile etkileşmesi durumunda bu tür etkileşimlerin gözlendiği sonucuna varılmıştır. Diğer yandan, sübstitüentler elektron veren gruplar ise daha zayıf Lewis asitleri ile kompleks bileşikleri meydana gelebilmektedir.

Fosfazen bileşikleri ile sentezlenen başka koordinasyon bileşikleri de vardır (Gleria ve De Jaeger 2004). 1948 yılında Bode tarafından formülü $P_3N_3Cl_6.HClO_4$ olan bir bileşik sentezlenmiştir. 1977'de Kravchenko $SbCl_5$ ve $TaCl_5$ Lewis asitlerinin trimer ile oluşturduğu iki kompleks elde etmiştir. Fakat bu iki bileşiğin karakterizasyonu tam olarak yapılamadığından bu çalışmalar hakkında bazı şüpheler oluşmuştur. $VOCl_3$ ile trimerin CH_2Cl_2 içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan $P_3N_3Cl_6.VOCl_3$ olan koordinasyon bileşiğinin elde edildiği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç FT-IR, ESR spektroskopileri ve elementel analiz sonuçları ile kanıtlanmıştır. Fakat bileşiğin yapısı NMR spektroskopisi ve X-ışınları kristallografisi teknikleri ile desteklenmemiştir. $P_3N_3Cl_6.VOCl_3$ bileşiğinin molekül orbital teorisi ile kararlılığı kanıtlanmış ve bağlanma enerjisi hesaplanmıştır. Özetle, zayıf bir baz olan $P_3N_3Cl_6$ bileşiğinin birçok kuvvetli Lewis asiti ve süper Bronsted asiti $HClO_4$ ile kompleks oluşturabildiği rapor edilmiştir. Bu komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında X-ışınları kristallografi, NMR spektroskopisi ve diğer modern teknikler kullanılmadığından yorumların doğrulukları hakkında şüpheler oluşmuştur.

Siklofosfazenler koordinasyon kimyasında;

(i) Protonasyon yolu ile iyonik tuzların oluştuğu reaksiyonlarda kullanılabilmektedir.

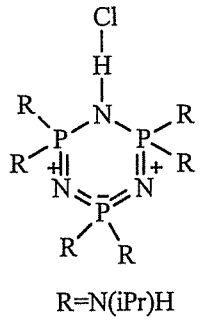
(ii) Halkadaki azot atomu üzerinden bir metale koordine olabilmektedir.

(iii) Halkadaki fosfor atomuna bir metal koordine olabilmektedir.

Bazı durumlarda, birinci ve ikinci etkileşimler kendiliğinden oluşabilmektedir. Üçüncü etkileşim fosfor atomunun bir geçiş metali ile kovalent bağ oluşturması şeklinde tanımlanabilir.

2.6.1. İyonik tuzlar

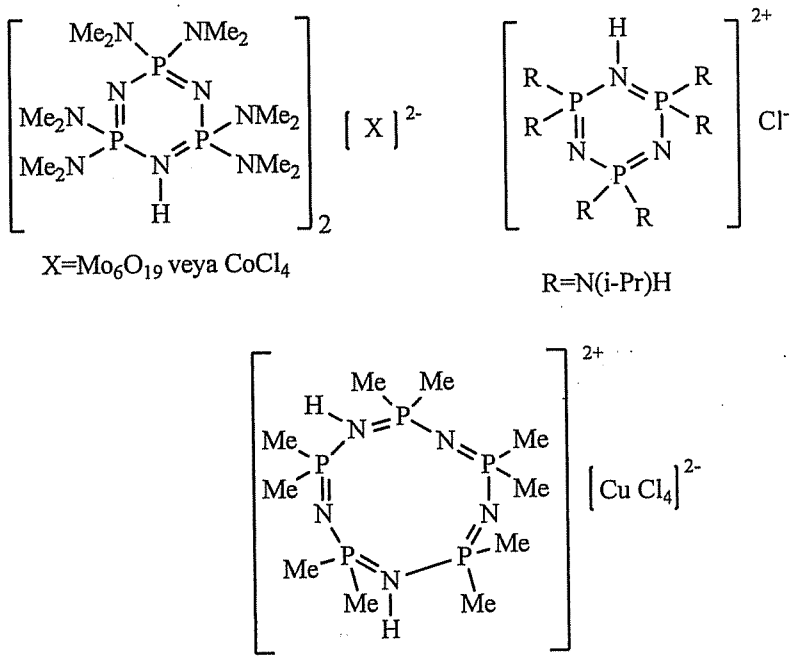
Bu kategoriye geçiş metal iyonu ile siklofosfazen halkası arasında doğrudan etkileşimin olmadığı bileşikler dahildir. Bu reaksiyonlar protonlanmış veya alkillenmiş fosfazen bileşikleri üzerinden gerçekleşir (Şekil 2.49) (Gleria ve De Jaeger 2004).



Şekil 2.49. Protonlanmış fosfazen bileşiği

Siklofosfazenlerin protonasyonları genellikle geçiş metalleri ile, metale direkt bağlı olmayan türler oluşturmak üzere, reaksiyonları şeklinde gerçekleşmektedir. Metal karşıt iyon görevini üstlenmektedir ve proton kaynağı metal reaktifin hidrolizi olmaktadır. Şekil 2.50'de bu duruma ilişkin üç örnek gösterilmektedir: $[HP_3N_3(NMe_2)_6]_2^+[X]^{2-}$ ($X=Mo_6O_{19}$ veya $CoCl_4$), $H[PR_2N]_3^+Cl^-$ ($R=N(i\text{-}Pr)H$) ve $[H_2P_5N_5(Me)_{10}]^{2+}[CuCl_4]^{2-}$. Bu bileşiklerde protonlanmış halka ile anyon etkileşimleri siklofosfazen halkasındaki N-H bağı üzerinden hidrojen

bağı ile gerçekleşmektedir. Bu yüzden, bu türler iyonik tuzlar olarak değerlendirilmektedir.

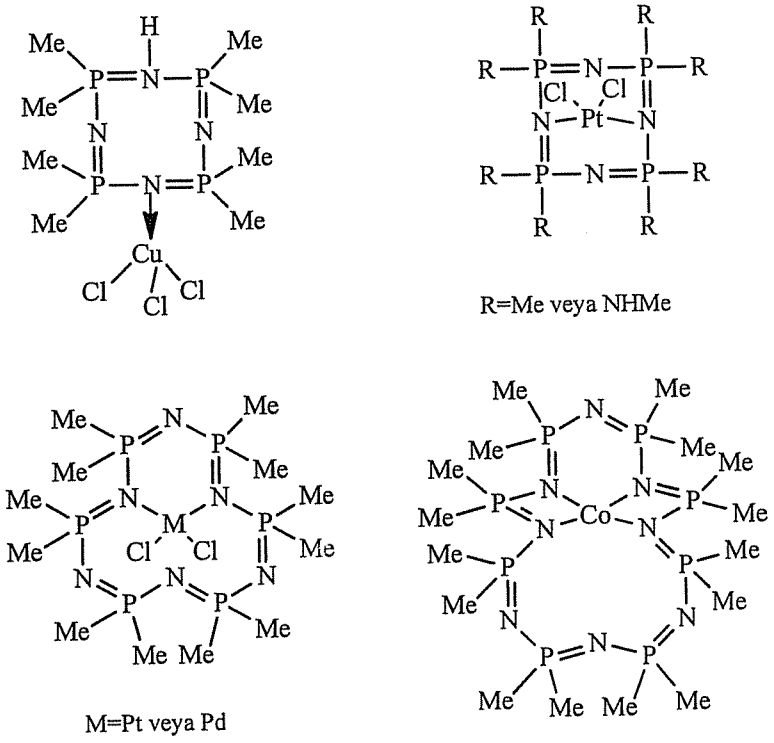


Şekil 2.50. Halkalı fosfazen ve geçiş metal tuzlarının etkileşimi ile oluşan iyonik tuzlar

2.6.2. Halkalı fosfazen halkasındaki azot atomları ile koordinasyon

Halkalı fosfazenlerdeki azot atomları ortaklanmamış elektron çiftlerini kullanarak geçiş metalleri ile etkileşebilmektedirler. Fosfor atomuna elektron verici sübstitüentlerin bağlı olması durumunda, halkadaki azot atomunun bazlığı artmaktadır. Çeşitli kompleks bileşikler için iskeletteki azot atomunun bazikliği karşılaştırılabilir. Örneğin, aminosiklofosfazenlerdeki, $[NP(NRR')_2]_3$, azot atomlarının bazik karakteri amino sübstitüentlerden daha fazladır. Halka büyüklüğünün artmasıyla, azot atomunun geçiş metalleri ile etkileşime girme yatkınlığı artar. Daha büyük halkalar daha esnektir ve geçiş metalleri ile koordinasyon bileşiği oluşturabilme yatkınlıkları da daha fazladır. Bu olgu $P_4N_4(NMe_2)_8$, $P_4N_4(NHMe)_8$, $P_4N_4(Me)_8$, $P_6N_6(Me)_{12}$, $P_6N_6(NMe_2)_{12}$ ve $P_8N_8(Me)_{16}$ gibi büyük halkalarda gözlemlenmiştir. Bu halkalı bileşikler geçiş metalleri ile kompleks oluşturmaktadırlar. Fakat $P_3N_3(NMe_2)_6$ veya $P_3N_3(NHMe)_6$

gibi bazı ligantların geçiş metallerine bağlanmadığı saptanmıştır. Bu durum sekiz üyeli halkalara kıyasla altı üyeli halkaların esnekliğininin sınırlı olmasından kaynaklanmaktadır. Sekiz üyeli $P_4N_4(Me)_8$ bileşiğinin $CuCl_2$ ile reaksiyonundan $[HP_4N_4Me_8CuCl_3]$ kompleks bileşiği elde edilmektedir (Şekil 2.51). $CuCl_3$ halkanın azot atomuna bağlanırken karşıdaki azot atomu protonlanmaktadır (Gleria ve De Jaeger 2004).

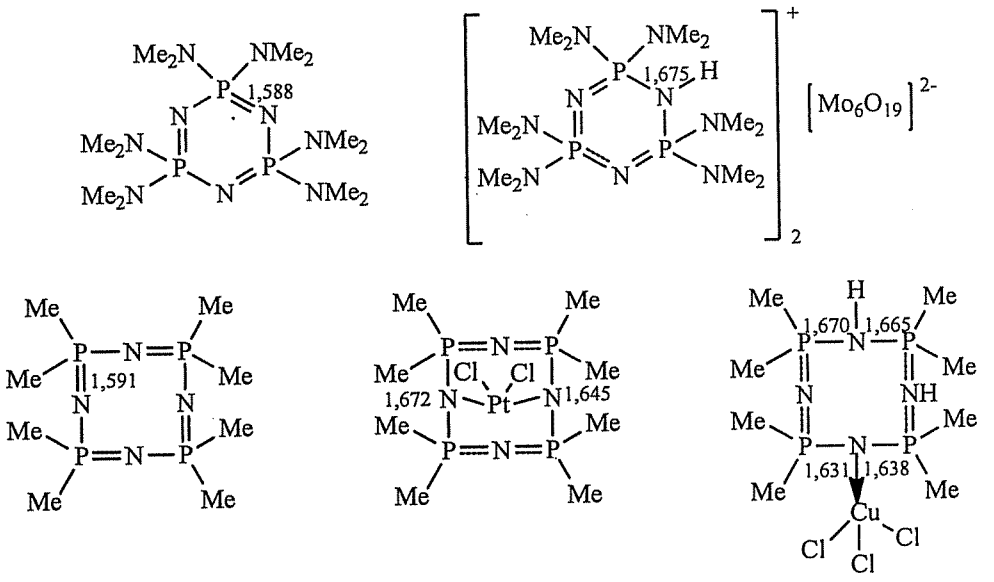


Şekil 2.51. Geçiş metallerine azot atomları üzerinden koordine olmuş halkalı fosfazen bileşikleri

$P_4N_4Me_8$ ve $P_4N_4(NHMe)_8$ halkaları bakıra karşı reaktivite göstermemesine rağmen $PtCl_2$ ile kompleks oluşturabilmektedirler. Platin iki azot atomuna koordine olmaktadır (Şekil 2.51). Ayrıca hekzamer, $P_6N_6Me_{12}$, bileşiği $PdCl_2$ ve $PtCl_2$ ile kompleks oluşturabilmektedir. Metal fosfazen halkasının iki azot atomuna koordine olarak şelat halkası oluşturmaktadır. $P_6N_6(NMe_2)_{12}$ halkalı bileşiği bakır ve kobalt metalleri karşısında ligant olarak davranabilmektedir. Bu bileşiklerde halkanın dört azot atomu metal ile etkileşerek koordinasyon bileşiğini oluşturmaktadır. Nitrato ligantlar sözkonusu olduğunda, kobalt atomu halkadaki dört azot atomu yanında nitrato grubundaki iki oksijen atomu ile de koordine

olmaktadır. Tüm fosfazen halkaları iyi birer ligant değildir (Gleria ve De Jaeger 2004).

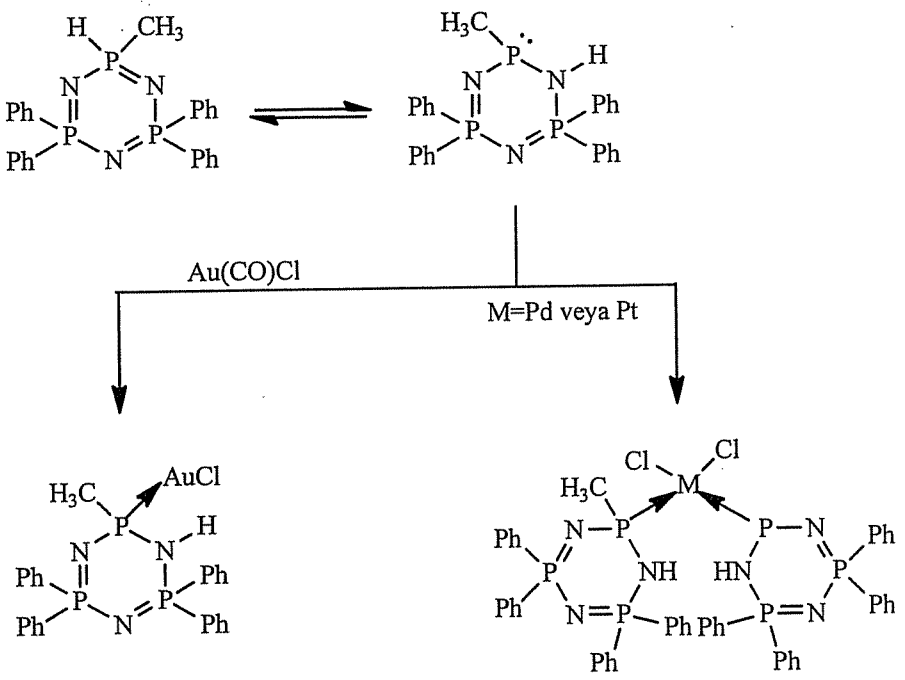
Bir fosfazen bileşiği protonlandığında veya bir metal ile kompleks oluşturduğunda halka yapısında bazı değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişimler bağ açıları ve bağ uzunlukları ölçülerek kanıtlanmıştır. Bağ uzunlukları ölçülerek protonlanmamış halkalarınkilerle karşılaştırılmıştır (Şekil 2.52). $P_3N_3(NMe_2)_6$ protonlanmamış halkalı bileşiğinin P-N bağ uzunluğu (1,579 Å) protonlanmış halkanınkinden (1,669 Å) daha kısadır (Allcock ve ark. 1973). Protonlanmış halkalı bileşiklerde çoklu bağ karakteri kaybolmaktadır. $P_4N_4Me_8.PtCl_2$ bileşiğinde P-N bağları, tekli bağ karakterini destekler biçimde, 1,672 ve 1,645 Å olarak ölçülmüştür. $[HP_4N_4Me_8CuCl_3]$ halkasında hem protonasyon hem de metale bağlanma gerçekleşmiştir ve P-N bağlarının daha uzun olduğu saptanmıştır. 1997 yılında, $[PR_2N]_3.AlF_3$ (R=H, OH) bileşiğinin bağlanma enerjisi ölçülmüştür. Sonuçlar bu kompleks bileşikteki en kuvvetli bağın Al-N bağı olduğunu göstermektedir (Waltman ve ark. 1997). Bu çalışma sonucunda, fosfazen halkasındaki azot atomlarının fosfor üzerindeki R grupları tarafından sterik engellemeye maruz kalmadığı durumlarda Lewis asitlerinin bu azot atomlarına bağlanmayı tercih ettiği belirlenmiştir.



Şekil 2.52. Protonlanmış ve metale bağlanmış halkalı fosfazenlerin P-N bağ uzunluklarının karşılaştırılması

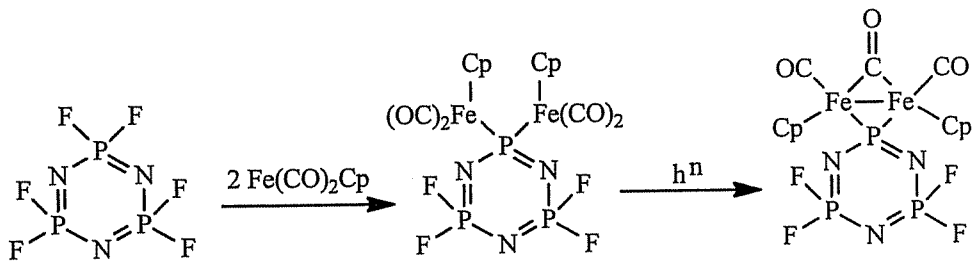
2.6.3. Halka fosforunun etkileşimi

Siklofosfazen halkası üzerindeki tetrakoordine, pentavalant fosfor atomları üzerinde ortaklanmamış elektron çifti bulundurmadığından geçiş metalleri ile koordinasyon bileşiği vermeleri beklenmez. Fakat bazı özel durumlarda halka fosforu metal ile koordinasyon bileşikleri verebilmektedir. $P_3N_3Ph_4Me$ gibi P-H bağlarına sahip hidiridosiklofosfazenler geçiş metalleri ile etkileştiğinde bileşiğin tautomerik formu üzerinden metale koordinasyon gözlenebilmektedir (Şekil 2.53) (Lappert ve Srivastava 1966).



Şekil 2.53. Hidridosiklofosfazenlerdeki halka fosforunun koordinasyonu

P-M türünde kovalent bağ içeren komplekslerin birçoğu organometalik anyon ve halojenosiklofosfazenlerin verdiği nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile oluşmaktadır. $P_3N_3F_6$ ile $[Fe(CO)_2Cp]^-$ in reaksiyonundan bis-sübstitüe ürün oluşur ve fotoliz sonucu bir mol CO_2 kaybederek Fe-Fe bağı içeren bir komplekse dönüşür (Şekil 2.54) (Allcock ve ark. 1981).



Şekil 2.54. P-Fe bağı içeren siklofosfazenler

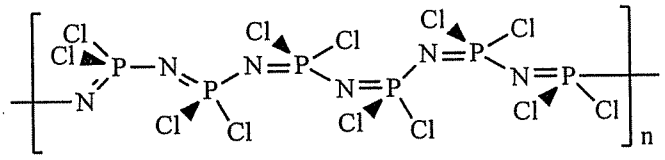
2.7. Polifosfazenler

Poli(organofosfazenler) inorganik-organik hibrit polimerlerin en geniş kapsamlı olarak bilinen sınıfıdır. Birbirini takip eden azot ve fosfor atomlarından oluşan bir iskelete sahiptirler. Bu yapılarda fosfor atomlarına iki yan grup bağlıdır. Polifosfazenler, mol kütleleri milyonlarla ifade edilen ve 15000 civarında birbirini tekrarlayan birimden oluşan çok büyük makromoleküllerdir. Diğer polimer türlerine benzer özellikleri taşımaları ile birlikte, bu sistemlerde bulunmayan özelliklere sahip olmak üzere biçimlendirilebilmeleri onları diğerlerinden farklı kılar. Polifosfazenlerin benzersiz özelliklerinden biri makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonları verebilmeleri olarak tanımlanabilir. Bu reaksiyonlarda, makromoleküle ait bir yan grup başka bir grupla yer değiştirmektedir. Bu özellik, polimerin kolaylıkla düzenlenmesine olanak verir. Yeryüzündeki organik, inorganik ve organometalik yan gruplar fosfazen iskeletine bağlanarak, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip 700'ün üzerinde polifosfazen bileşiği sentezlenebilmiştir (Allcock 2003).

2.7.1. Polifosfazenlerin sentezi

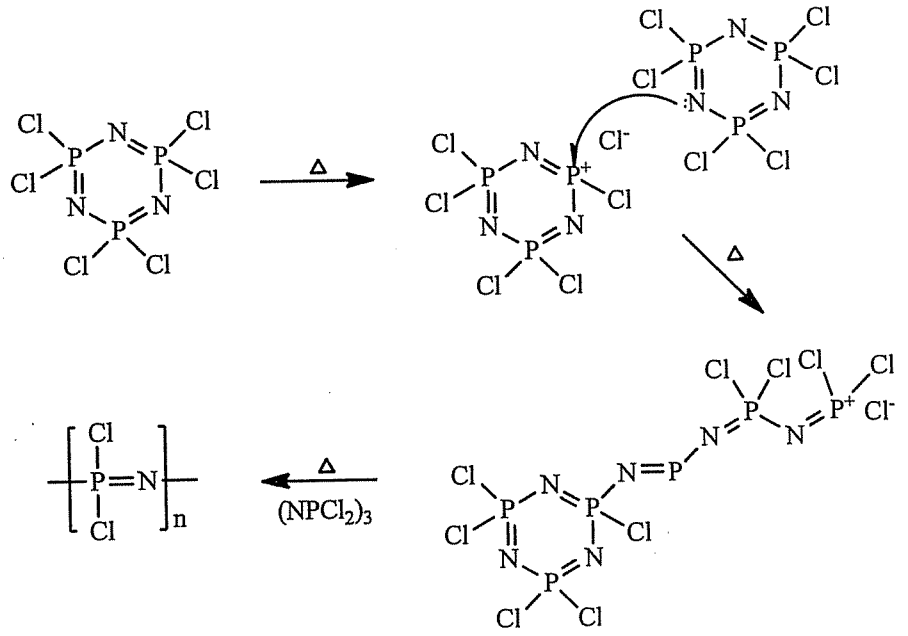
Poli(diklorofosfazen) eldesine ilişkin birçok metot bulunması ile birlikte bunların en yaygın olarak kullanılanı, hekzaklorosiklotrifosfazenin termal halka açılması (Ring Opening Polymerization, ROP) reaksiyonu olmuştur. Hekzaklorosiklotrifosfazenden çıkılarak yüksek mol kütleli poli(diklorofosfazen)'in sentezi 250 °C'de gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.55). Halka açılması polimerizasyonunun oldukça başarılı bir şekilde gerçekleşmesine

ve polimerleşmeden kalan halkalı trimerin süblimleştirme yöntemi ile kolayca ortamdan uzaklaştırılabilmesine rağmen, bu polimerizasyon sonucu farklı mol kütlelerine sahip polimerler elde edilmektedir. Poli(diklorofosfazen) organik çözücülerde çözünebilmektedir. Fakat yüksek reaktivite gösteren fosfor-klor bağlarından dolayı hidrolitik olarak kararsızdır. Polimer zinciri boyunca fosfor-klor bağlarının yüksek reaktivitesi poli(diklorofosfazen)'in makromoleküler ara ürün olarak kullanılabilmesine imkan tanımakta ve nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları ile birçok organik, inorganik ve organometalik yan-grubun klorun yerine geçmesi ile çeşitli polimerler hazırlanabilmektedir.



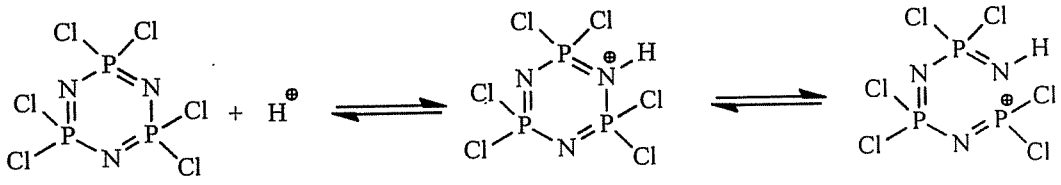
Şekil 2.55. Polidiklorofosfazenin yapısı

Hekzaklorosiklotrifosfazenin termal halka açılması polimerizasyonu (ROP) tam olarak anlaşılamamakla birlikte, iki farklı teori ile açıklanabilmektedir. Daha yaygın olarak kullanılan teoriye göre, P-Cl bağlarından biri kırılarak fosfonyum ve klorür iyonları oluşmaktadır. Farklı bir fosfazen halkasındaki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti fosfonyum katyonuna saldırırarak halka açılmasının tetiklemekte ve zincir oluşumu gerçekleşmektedir. Proses birçok kere tekrarlandığında PCl_2N tekrarlayan birimine sahip polimer elde edilmektedir (Şekil 2.56) (Allcock ve Best 1964).



Şekil 2.56. Hekzaklorosiklotrifosfazenin polimerizasyonu için önerilen birinci mekanizma

Önerilen ikinci mekanizmada iskeletteki azot atomu protonlanmakta , N-P bağı kırılarak halka açılmaktadır (Şekil 2.57). Ortamdaki su miktarı ROP için önemli bir parametre olduğundan ikinci mekanizma önerilmiştir (Emsley ve Udy 1972). Başlangıç basamakları dışında iki mekanizma benzerdir.

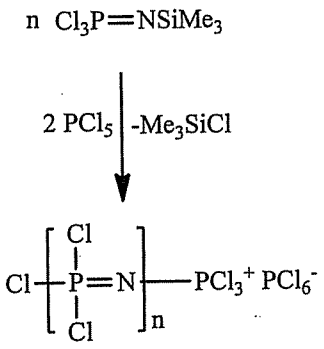


Şekil 2.57. Hekzaklorosiklotrifosfazenin polimerizasyonu için önerilen ikinci mekanizma

Serbest-radikal prosesine karşıt olarak, elekron-spin rezonans deneyleri sırasında ortamda serbest-radikal türlerinin bulunmadığı gözlemlenmiştir. Halojeno trimerlerin polimerlerinin oluşabilmesi için gereken sıcaklık, fosfor-halojen bağının kuvveti ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu da polimerizasyon sürecinde, fosfor-halojen bağ iyonizasyonunun önemli bir basamak olduğunu göstermektedir. Son olarak, yapının iletkenliği sıcaklıkla

artmaktadır ve bu da ortamda iyonik türlerin varlığına kanıttır (Allcock ve Best 1964).

Halka açılması polimerizasyonu poli(diklorofosfazen) sentezine yönelik en yaygın kullanılan metot olmasına rağmen; mol kütlesinin kontrolünün tam olarak yapılamaması, büyük oranda mol kütlesi dağılımı ve polimerleşme sıcaklığının oldukça yüksek olması gibi bazı dezavantajları vardır. Bu nedenle farklı polimerizasyon teknikleri üzerine araştırmalar yapılmıştır (Mujumdar ve ark. 1990). Lewis asit katalizörlerinin kullanıldığı çözelti ve eriyik polimerizasyonları geliştirilerek daha yüksek verimde daha düşük mol kütleli polifosfazenler elde edilmiştir. Oda sıcaklığında polimer sentezine yönelik bir metot geliştirilmiştir. Bu yöntemde fosfor pentaklorürden çıkılarak elde edilen bir fosforanimin monomeri kullanılmaktadır (Şekil 2.58) (Allcock ve ark. 1996). Polimerizasyon sıcaklığı çok düşüktür ve mol kütlesi kontrolü çok iyi bir şekilde yapılabilmektedir. Ayrıca, farklı başlangıç maddeleri kullanılarak çeşitli fosfazen/organik kopolimerler ve aşı kopolimerler elde etmek mümkün olmaktadır.

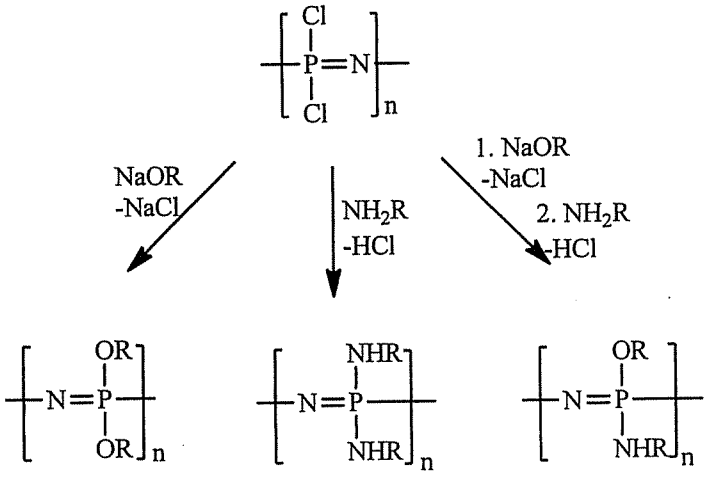


Şekil 2.58. Fosforaniminlerin polimerizasyonu

2.7.2. Makromoleküler sübstitüsyon

Poli(diklorofosfazen), hemen hemen tüm polifosfazenlerin temel öncüsü olmasına rağmen, hidrolitik olarak kararsız olması nedeniyle kullanım açısından önemli bir polimer olarak değerlendirilememektedir. Bununla birlikte, yüksek reaktivitesinden dolayı bu makromoleküler ara ürün çok değerli bir başlangıç

materyalidir. Yapısındaki klor atomları, aminler, alkoksitler ve ariloksitler gibi bir çok nükleofil ile sübstitüsyona uğrayarak, hidrolitik olarak kararlı polifosfazenler oluşturmaktadır. Fosforlar üzerindeki tüm klor atomları, polimer zincirinin uzunluğu ve yapısı değişmeksizin, nükleofillerle sübstitüsyon reaksiyonu verebilmektedir. Makromoleküler sübstitüsyonun genel gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 2.59). Bu proses, tek bir sübstitüsyon veya ardışık iki veya daha fazla grubun sübtitüsyonu ile co-sübstitüe polimer oluşumuna olanak vermekte, birçok uygulamada kullanılabilecek farklı özellikte polimerler sentezlenebilmektedir. Hidrofobiklik, hidrofiliklik, çözünürlük, camsı geçiş sıcaklığı, termal ve kimyasal kararlılık, iyonik iletkenlik, refraktif indis ve biyolojik davranış gibi özelliklere sahip polimerler oluşturmak üzere polimerler, bu yöntem kullanılarak, modifiye edilebilmektedir. Polifosfazenlerin organik polimerlere göre üstünlüğü polimer özelliklerinin kolayca biçimlendirilebilmesidir. Organik polimerlerin çoğu için reaktivitesi yüksek makromoleküler ara ürünlerin oluşumu gerçekleşmediğinden, bunlar için makromoleküler sübstitüsyon metodu kullanılamamaktadır. Organik polimerler sentezlenirken özelliklerin değiştirilmesi için kullanılacak yan gruplar, monomer aşamasındayken yapıya dahil edilmelidir. Fakat bu kullanışsız ve pahalı bir yöntemdir (Allcock 2003).

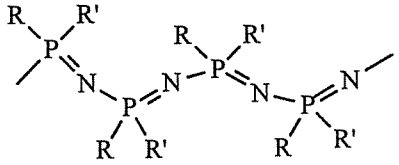


Şekil 2.59. Poli(diklorofosfazen)'in makromoleküler sübstitüsyon reaksiyonu

$[PCl_2N]_n$, polimerik yapı, ısıtılmaya devam edildiğinde çapraz bağlı ve organik çözücüler içinde çözünmeyen bir polimer elde edilmektedir. Hava ile temas ettiğinde hidrolize uğrayarak, bu süngerimsi yapı kırılgan bir materyale dönüşmektedir.

Bu polimerdeki klor grupları sübstitüsyon reaksiyonları vererek spesifik uygulamalarda kullanılmak üzere farklı özelliklere sahip polimerler elde edilebilmektedir. Klor atomlarının trifloroetoksi grupları ile yer değiştirmesi sonucu formülü $[P(OCH_2CF_3)_2N]_n$ olan bir polimerik yapı elde edilmektedir. Bu polimer $[PCl_2N]_3$ ile Na^+ $^-OCH_2CF_3$'in reaksiyonundan oluşmaktadır. Bu reaksiyonda NaCl çökmekte ve reaksiyon dengesini polimerin oluşması yönüne ilerletmektedir. $[P(OCH_2CF_3)_2N]_n$ bu şekilde elde edilen ilk polimerdir ve poli(organofosfazen) olarak adlandırılmıştır. Bu çalışmanın ardından, alkoksi veya ariloksi grupları ve amino grupları klor atomları ile sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirerek farklı özelliklerde çeşitli polimerler elde edilmiştir.

Polifosfazenleri eşsiz yapan özelliklerin en önemlilerinden biri "omurganın esnekliği" dir. Bu esneklik polimer iskeletindeki sübstitüentlerin düzeninden kaynaklanmaktadır. Fosfor atomları üzerindeki iki grubun birbirinden maksimum uzaklıkta olacak şekilde yönlendiği konformasyon "*cis-trans* planar" olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.60). Azot atomlarının üzerinde sübstitüent içermemesi bu atomların esnekliğini sağlamaktadır. Polifosfazenler organik polimerlerden daha esnek yapıdadır. Çünkü organik polimer iskeletleri üzerindeki her karbon atomu üzerinde sübstitüent içermektedir. Dolayısıyla sterik gerginlikten dolayı bu polimerlerde hareket kısıtlıdır. Organik polimerler istenilen özellik doğrultusunda biçimlendirilemediği halde polifosfazenler biçimlendirilebilirler.



Şekil 2.60. Polifosfazenlerin *cis-trans* konformasyonu

Çapraz bağlı $[PCl_2N]_n$ molekülü 350 °C'den daha yüksek bir sıcaklıklara ısıtıldığında depolimerize olarak $[PCl_2N]_3$ (trimer), $[PCl_2N]_4$ (tetramer) ve diğer oligomerler oluşmaktadır. Kuru ortamda lineer ve çapraz bağlı polimerlerin her ikisi de kararlı bileşiklerdir. Fakat havadaki nemin etkisi ile hidroliz olarak yavaş yavaş amonyak, fosfat ve hidroklorik asit oluşturmaktadırlar.

Katalizörsüz ortamda polimerizasyon 230 °C'nin altındaki sıcaklıklarda çok yavaş ilerlemektedir. Katalizörsüz ve çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen halka açılması polimerizasyonları (ROP) "Erime Polimerizasyonları" olarak adlandırılırlar. Bu yöntemde saf trimer, önceden boşaltılan cam bir tüp içine yerleştirilmektedir. Tüpün sıcaklığı 250 °C'ye çıkartılır. Reaksiyon 24-48 saat içinde tamamlanarak % 50-60 verimle renksiz polimer elde edilir. Reaksiyona girmeyen $P_3N_3Cl_6$ ise ROP çözücüsü olarak işlev yapmaktadır. $P_3N_3Cl_6$ derişimi azaldığında çapraz bağlanma başlar. Elastik lineer polimerin mol kütlesi yaklaşık 15000 civarındadır. Ayrıca $P_3N_3Cl_6$ ve $P_3N_3Cl_6$'in kloroformdaki çözeltileri 270-300 °C'de 36 saat boyunca ısıtıldığında mol kütleleri 130000 civarındaki polimerleri oluştururlar (Allcock 1972a).

En başarılı polimerizasyon reaksiyonları katalizör olarak BCl_3 veya $BCl_3.OPR_3$ kullanıldığında gerçekleşmektedir. Katalizör kullanımının polimerizasyona katkısını incelemek amacıyla bir takım deneyler yapılmıştır. Çalışmalarında katalizör olarak BCl_3, çözücü olarak triklorobenzen kullanmışlardır. Katalizörsüz ortamda 250 °C'de gerçekleşen reaksiyon, bu şartlar altında kapalı bir tüp içinde 210 °C'de 48 saatte tamamlanmıştır. Oluşan polimere eşdeğer miktarda trimer ilavesi ile mol kütlesi daha büyük olan (118000) bir polimer elde edilmiştir. Trimer ilavesi tekrarlandığında mol kütlesi $6x10^6$'a ulaşan polimerler sentezlenebilmiştir. Bu deneyler sırasında BCl_3 konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Bu sayede polimerin büyüklüğü kontrol altında tutulabilmiştir. Her adımda elde edilen polimer verimi % 95'den daha büyüktür. Mol kütleleri ışık dağılım ölçümleri ve polistiren standartlar kullanılarak jel nüfuz kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir (Allcock 1992).

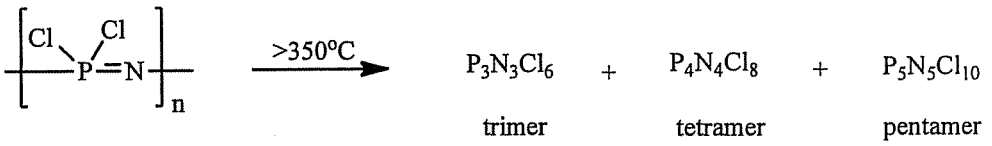
Erime polimerizasyonu tekrar edilemez bir prosestir. Hidroklorik asit veya su gibi eser miktarda safsızlıklar yöntemin tekrarlanamazlığından sorumludur ve bu problem polimerin endüstriyel üretimini engellemektedir. Saf trimer

kullanıldığında polimerizasyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Ayrıca, kuru oksijen gazının polimerleşme prosesinde katalizör etkisi yaptığı gözlemlenmiştir. Bu da araştırmacılara eser miktardaki safsızlıkların polimerizasyon prosesine yardımcı olduğu hatta katalizlediği fikrini vermiştir. Fakat safsızlığın miktarını kontrol etmek zordur ve etkisi hala tam olarak anlaşılamamıştır.

Katalizör olarak kullanılan başka materyaller de vardır. Bunlardan bazıları; kalay, sodyum, çinko, ketonlar, alkoller, karboksilik asitler ve tuzlarıdır. Bunların ortak özellikleri $P_3N_3Cl_6$'deki fosfor atomundan klor atomunu çıkararak fosfonyum iyonunu oluşturma kabiliyetidir. Başka bir halkanın azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti bu katyona saldırır ve polimerizasyonu başlatır.

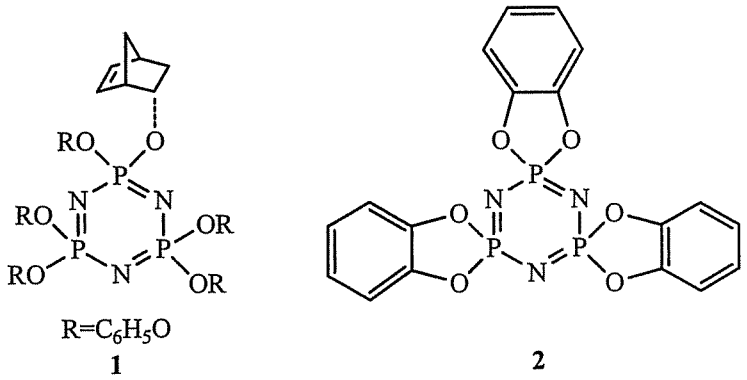
Son yıllarda, ROP metodunda trimer ve tetramerin bağıl reaktiviteleri incelenmiştir. $P_3N_3Cl_6$'in katalizörlü veya katalizörsüz ortamdaki polimerizasyon reaksiyonlarında $P_4N_4Cl_8$'e kıyasla daha reaktif olduğu belirlenmiştir. Çünkü trimerin halka karakteri daha fazladır ve halka açılması daha az enerji gerektirmektedir. Trimer içine çok az miktarda tetramer karıştığında polimerizasyon daha yavaş gerçekleşir. Bu sonuç $P_3N_3Cl_6$'in polimerizasyonunda halka karakterinin en önemli parametre olduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca, $P_5N_5Cl_{10}$ ve $P_6N_6Cl_{12}$ bileşiklerinin de çok yavaş polimerleştikleri gözlemlenmiştir.

$[PCl_2N]_n$ 350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda depolimerize olabilmektedir (Şekil 2.61). 600° C gibi daha da yüksek sıcaklıklarda, reaksiyon dengeye ulaştığı için, ortamda trimer, tetramer ve polimer karışımı oluştuğu belirlenmiştir. $[PCl_2N]_n$'in 180 °C'de depolimerize olarak tetramer oluşturduğu bilinmektedir. Yapıdaki halojenlerin tümünün organik gruplarla yer değiştirmesi durumunda herhangi bir sıcaklıkta polimerizasyon gerçekleşmez (Allcock 1972a). Full sübstitüe fenil- veya fenoksi- siklofosfazenlerin polimerleşme reaksiyonlarında katalizör kullanımı bile reaksiyonun başlatılmasında yetersiz kalmaktadır. Genellikle, bir trimerik halkanın polimerleşmesi için yapıda en azından dört halojenür bulunması gerekmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında alkoksi veya amino grupları içeren farklı halkalar oluşmakta ve polimerleşmek yerine bozunmaktadırlar.



Şekil 2.61. $[PCl_2N]_n$'in depolimerizasyonu

Literatürde, full-sübstitüe sadece birkaç siklofosfazen bileşiğinin polimerleştiği saptanmıştır (Şekil 2.62) (Allcock 1972a, Allcock 2003). Çeşitli teoriler olmasına rağmen, **2** bileşiğinin polimerleşme mekanizması hala tam olarak çözülemeyen bir olgudur.



Şekil 2.62. Polimerleşebilen full-sübstitüe trimerik fosfazen bileşikleri

2.7.3. Polifosfazenlerin özellikleri

Polimerlere bağlanan yan gruplar değiştirilerek farklı özellikte polimerler elde edilebildiğinden oldukça çok sayıda fosfazen polimeri bilinmektedir. Öncelikle, fosfazen iskeleti içeren polimerler yüksek enerjili radyasyondan etkilenmezler ve serbest-radikalik bozunmaya karşı dirençlidirler. Fakat karbon esaslı organik polimer sistemleri bu dirence sahip değillerdir (Allcock ve ark. 1988). İkinci olarak, genellikle 250 °C'nin üzerinde olan bozunma sıcaklıkları ile polifosfazenler termal ve oksidatif olarak kararlı sistemlerdir (Allcock 2003). Azot-fosfor iskeletinin tutuşmayı geciktirici etkisi de vardır (Chamberlain 1978). Üçüncü olarak, fosfazen iskeleti görünür bölge ve yakın infrared bölgesinde saydamdır ve bu özellik bu bileşiklere optik ve opto-elektronik uygulamalarda

kullanılabilme avantajı sağlamaktadır (Allcock 2003). Son olarak, azot-fosfor omurgasının esnekliği sayesinde bu materyallerin camsı geçiş sıcaklıkları çok düşük olarak belirlenmiştir. Öyle ki polifosfazenler, en esnek polimerik sistemler olan polisiloksanlarla rekabet halindedir.

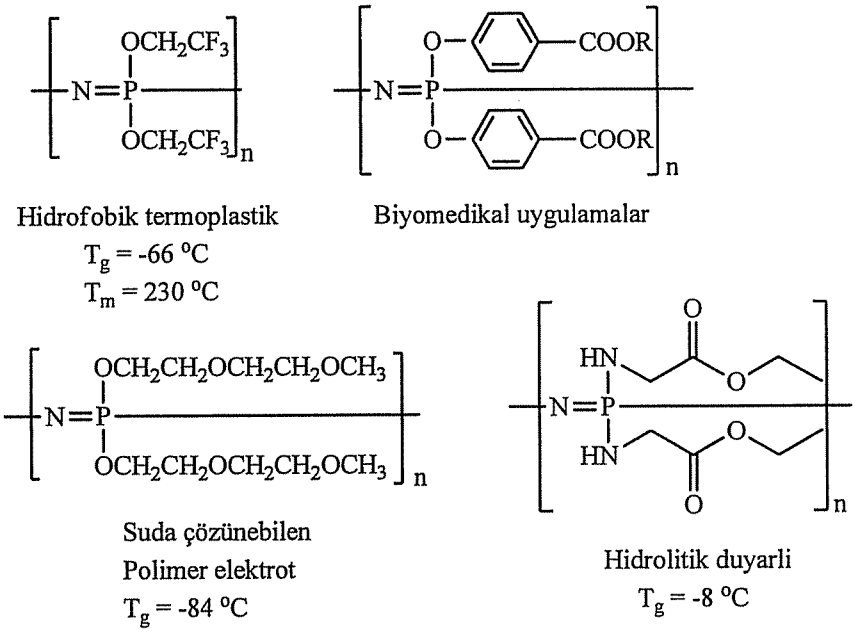
2.7.4. Polifosfazenlerin uygulama alanları

Fosfazen sisteminin kolayca biçimlendirilebilme özelliği azot-fosfor omurgasının sağladığı avantajlar ile birleştiğinde bu sistemlerin sayısız uygulama alanında kullanılabilmesini sağlamaktadır. Çizelge 2.2'de bazı fosfazen polimerleri ve kullanım alanları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı polifosfazen bileşiklerinin uygulama alanları

Formül	**Uygulama Alanı**
$[P(OCH_2CF_3)_2N]_n$	Su geçirmez fiberler
$[P(OCH_2CF_3)_2N]_n$ ve $[P(OC_6H_5)_2N]_n$	Kardiyovasküler yer değiştirmeler, kalp atışlarını düzenleyen cihaz kaplamalar v.b. cihazlar
$[P(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_2N]_n$ (MEEP)	Katı polimer elektrolit ve batarya teknolojisi
$[P(NHCH_3)_2N]_n$	Zar veya ilaç dağıtım sistemleri
$[P(OC_2H_5)_2N]_n$	Elastomerler
$[P(NHCH_2COOCH_2CH_3)_2N]_n$	Antitümör ajanı salan biyomedikal materyaller
$[P(O\text{-}(C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5))_2N]_n$	Optik Uygulamalar

Şekil 2.63'te görülen ilk polimer trifloroetoksi yan grupları içeren ve Tg=-66 °C ve Tm=230 °C ile mikrokristalin yapıda bir termoplastikdir. Poli[bis(trifloroetoksi)fosfazen] ultraviyole ve gamma radyasyon enerjisi karşısında oldukça dayanıklıdır ve yüksek florür içeriği ile bilinen en hidrofobik materyallerden biridir. Trifloroetoksi grupları ve daha büyük florlu alkoksi yan grupları içeren Eypel-F ve PN-F tipi floroelastomerler olarak bilinen polimerler, çözücülere karşı dayanıklı elastomerlerdir ve savunma sanayinde kullanılmaktadır. Benzer polifosfazen bileşiklerinin biyomedikal uygulamalarda biyolojik kararlılığa sahip elastomerler olarak kullanımı vardır (Allcock 2003).



Şekil 2.63. Çeşitli poli(organofosfazen) polimerleri

Şekilde görülen ikinci polimer polifosfazen halkası üzerinde benzoat ester grupları içermektedir ve polimerin serbest karboksilik asit formu olan poli(karboksifenoksi)fosfazen, PCPP, için bir öncü polimerdir. Divalent katyonlar varlığında PCPP'nin iyonotropik çapraz bağlanma gerçekleştirmektedir ve oluşan polimerik mikroküreler ilaç iletim uygulamalarında kullanılabilmektedir (Cohen ve ark. 1990).

Oligoetilenoksi grupları içeren polifosfazenler suda çözünebilen ve camsı geçiş sıcaklığı çok düşük olan polimer elektrotlardır. Bu polimerlerdeki eter gruplarının oksijen atomlarına çeşitli katyonlar gevşek bir şekilde koordine olabilmektedir. Bu bileşikler katı halde metal tuzlarının çözünebilmesi ve lityum katyonlarını iletebilme özelliklerinden dolayı lityum iyon pillerinde katı polimer elektrotlar olarak kullanılabilmektedirler (Blonsky ve ark. 1986).

Şekilde görülmekte olan son polimer, amino asit ester grupları içeren, hidrolitik olarak kararsız bir materyaldir. Poli(amino asit ester)fosfazenler, biyolojik indirgenme reaksiyonları ile, yumuşak karakterli ürünler olan amino asit, fosfat ve amonyağa dönüşmektedirler (Allcock ve ark. 1982). Amino asit ester sübstitüe fosfazen polimerleri ilaç iletim ve doku mühendisliği uygulamalarında kullanılmaktadır.

2.8. Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri

2.8.1. Infrared spektroskopisi

Halkalı ve polimerik fosfazen bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında, biri P-N-P asimetrik titreşimine, diğeri katı haldeki P-N-P simetrik gerilmesine karşılık iki tane kuvvetli bant beklenmektedir. Bu titreşimler sırasıyla 1200-1400 cm^{-1} ve 700-950 cm^{-1} bölgesinde gözlenir.Asimetrik gerilme titreşimleri trimer, $(NPCl_2)_3$, için 1218 cm^{-1}, tetramer, $(NPCl_2)_4$, için 1315 cm^{-1} olarak gözlenmektedir. P-N-P simetrik gerilmesinin gözlendiği bölge trimer için 885 cm^{-1}, tetramer için 895 cm^{-1} ve polimerler için 750 cm^{-1} civarıdır (Allcock, 1972a). Aşağıda çeşitli fosfazen bileşikleri için karakteristik asimetrik P-N-P titreşim frekansları verilmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Çeşitli fosfazen bileşiklerinin FT-IR titreşim frekansları (cm^{-1})

Bileşik	n				
	3	**4**	**5**	**6**	**≈ 15000**
$(NPCl_2)_n$	1218	1315	1298	1325	1230, 1275
$(NPBr_2)_n$	1175	1275	-	-	-
$(NPF_2)_n$	1300	1436	-	-	-
$(NPMe_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$(NPEt_2)_n$	1225	1320	-	-	-
$(NPPh_2)_n$	1190	1213	-	-	1200
$(NPClPh)_n$	1180	-	-	-	1290
$[NP(OMe)_2]_n$	1275	1337	1340	1335	1250
$[NP(OEt)_2]_n$	1225	1320	-	-	1240
$[NP(OBu)_2]_n$	1225	1323	-	-	-
$[NP(NHMe)_2]_n$	1180	-	-	-	-

Tetramerin karakteristik titreşim frekans değerleri trimerinkinden daha yüksektir. Bu da tetramerde elektron delokalizasyonunun daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıya bağlanan sübstitüentin elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkilemektedir. Elektronegatifliği büyük olan

ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını arttırırlar. Bağlanan ligand OR, F, Cl, CF_3 gibi elektronegativitesi yüksek olan gruplar olduğunda titreşim frekansı 1200 cm^{-1}'in üzerinde; NH_2, NHR, Ph ve Me gibi gruplarda ise 1200 cm^{-1}'in altında çıkmaktadır. Sübstitüent olarak flor kullanıldığında titreşim bandının 1300 cm^{-1}'e kadar çıktığı görülür. Bunun sebebi florun fosforların elektronlarını kuvvetlice çekmesi ve iskelet bağı üzerinde kuvvetli bir π-bağı meydana getirmesidir. Böylece azotun üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun d_{xz}, d_{yz} orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Yani halka düzleminin üzerinde ve altında d_π-p_π orbital bindirmesi kuvvetlenmiş olur. Me, Ph veya Br gibi daha elektropozitif atomlar iskelet bağını zayıflatırlar (Allcock, 1972a).

Amino türevi fosfazen bileşiklerinde, amin grubu üzerindeki azotun üzerindeki ortaklanmamış elektronların fosfora doğru yönelmesi sonucu azot ile fosfor arasındaki delokalizasyon derecesi azalmakta ve P-N-P gerilme titreşiminin frekansı düşmektedir. Aminofosfazen türevlerinin titreşim frekansı değerlerini tam olarak bulmak pek mümkün değildir. Aminoliz derecesi arttıkça gerilme frekans değeri azalıp, pikler keskinleşmektedir. Hatta ekzosiklik P-N gerilme titreşimlerine ait pikler ile çakışabilmektedir. Aminosiklofosfazen bileşikleri ile tuzları IR spektroskopisinde farklı frekanslarda titreşmektedirler. Tuzların gerilme titreşimleri serbest aminofosfazenlerden 40-60 cm^{-1} kadar yüksek frekans değerinde gözlenirler (Çizelge 2.4) (Dumanoğulları, 2006).

Çizelge 2.4. Çeşitli amino sübstitüe fosfazen bileşiklerinde P=N bağına ait FT-IR titreşim frekansları (cm^{-1})

Fosfazen tuzu	$\nu_{P=N}$ (cm^{-1})	Fosfazen bileşiği	$\nu_{P=N}$ (cm^{-1})
$P_3N_3(NMe_2)_6$.HCl	1253	$P_3N_3(NMe_2)_6$	1195
$P_3N_3(NHEt)_6$.HBr	1230	$P_3N_3(NHEt)_6$	1180
$P_3N_3(NHPr^n)_6$.HCl	1235	$P_3N_3(NHPr^n)_6$	1183
$P_3N_3Me_6$.HCl	1170,1230	$P_3N_3Me_6$	1180
$P_4N_4(NHBu^t)_8$.HCl	1300	$P_4N_4(NHBu^t)_8$	1235
$P_4N_4Me_8$.2HCl	1282,1322	$P_4N_4Me_8$	1220

2.8.2. ^{31}P-NMR spektroskopisi

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin yapı değerlendirmelerinde en çok başvurulan spektroskopi yöntemi ^{31}P-NMR spektrumlarıdır. ^{31}P çekirdeğinin ½ spinine sahip olması magnetik rezonansa gelmesini ve pikler vermesini sağlar. Böylece yapıya bağlanan sübstitüentlerin bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer olduğundan ^{31}P-NMR spektrumlarında tek sinyal piki gözlenir. Bu tür spektrumlara A_n türü spektrumlar denir. Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları sonucunda fosforlar eşdeğer olmaktan çıkmakta ve ^{31}P-NMR spektrumları değişmektedir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu AB, AB_2, ABC (veya AMX), ABCD, A_2B_2 türü spektrumlardan biri haline dönüşebilir. Böylece nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları saptanabilmektedir. Protonla eşleşmiş ^{31}P-NMR spektrumları ile fosforların değişen kimyasal kayma değerleri incelenip yapı analizleri yapılabilmektedir (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor merkezleri üzerine iki grup bağlanmıştır. Bu tür yapılar AB_2 veya AX_2 türü ^{31}P-NMR spektrumları verirler. Bağlanan grupların sayısı arttıkça, trimerik sistemlerde, ABC, ABX veya AMX şeklinde daha kompleks ^{31}P-NMR spektrumları elde edilmektedir. Kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimlerinden *geminal-nongeminal*, *cis-trans* ve kaydırma reaktifleri kullanılarak optik izomerler belirlenebilmekte ve halkanın elektronik yapısı hakkında bilgi edinilebilmektedir (Davies ve ark. 2000). Örneğin; *geminal* $P_3N_3Cl_4(SEt)_2$'nin protonla eşleşmemiş ^{31}P-NMR spektrumu alındığında, AB_2 türü bir spektrum elde edilir. İki PCl_2 grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve PR_2 grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (dublet) pik görülür. *Spiro*-$P_3N_3Cl_2R_2[NH(CH_2)_2X]$ (R=Ph, $NHBu^t$, X=NH, O) ve *ansa*-$P_3N_3Cl_3Me[NH(CH_2)_3O]$ bileşiklerinin ^{31}P-NMR spektrumları ABC, ABX veya AMX sisteminde gözlenmektedir. Tetramerik bileşiklerde ise ABCD, A_2B_2, AB_2C, AA'BB' spin sistemleri gözlenmektedir. $P_4N_4R_2X_6$ türündeki bileşiklerde (sırasıyla 2,2-, 2,4- ve 2,6- konumlardan sübstitüsyon gerçekleştiğinde) AB_2C, AA'BB', A_2B_2 tipi spektrumlar gözlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalardan

alınan çeşitli bileşiklere ait ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 2.5'te verilmiştir (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

Çizelge 2.5. Çeşitli fosfazen bileşikleri için ^{31}P-NMR kimyasal kayma (ppm) ve $^{2}J_{PNP}$ (Hz) değerleri

Bileşik	**$\delta(PX_2)$**	**$\delta(PXR)$**	**$\delta(PR_2)$**	**$^{2}J_{PNP}$**
$P_3N_3Cl_6$	19,3	-	-	-
$P_3N_3F_6$	13,9	-	-	-
$P_3N_3Br_6$	-49,5	-	-	-
$P_3N_3Ph_6$	-	-	15,2	-
$P_3N_3Cl_5(Me)$	21,3	39,2	-	7,8
$P_3N_3Cl_4(Me)_2$	18,0	-	35,7	8,9
$P_3N_3Cl_5(Pr^i)$	21,7	51,8	-	2,0
$P_3N_3F_5Bu^n$	9,5	50,2	-	63,4
$P_3N_3F_5(CH{=}CH_2)$	9,6	9,8	-	-
$P_3N_3Br_5(NMe_2)$	-39,3	4,5	-	18,0
gem-$P_3N_3Cl_4BrMe$	21,1	21,4	-	2,0
gem- $P_3N_3Cl_4Me(CH_2CH{=}CH_2)$	18,5	-	36,9	<2,0
gem- $P_3N_3Cl_4(NHPr^n)$	19,8	-	6,2	45,5
cis- $P_3N_3Cl_4(NHPr^n)$	21,9	19,0	-	48,8
trans- $P_3N_3Cl_4(NHPr^n)$	21,3	19,1	-	48,8
$P_4N_4Cl_8$	6,7	-	-	-
$P_4N_4F_8$	-17,0	-	-	-
$P_4N_4Br_8$	-71,8	-	-	-
$P_4N_4(NMe_2)_8$	-	-	9,6	-

Fosfazen bileşiklerinde fosfor-azot arasındaki delokalizasyonda, fosfordan R grubuna elektron akımı olmakta ve kimyasal kayma değerleri yüksek alana kaymaktadır. Aynı şekilde NH_2 grupları bir Cl grubuyla eşit şekilde kayma etkisi gösterir. Fenil grupları (δ_{PClPh}= -30ppm) dimetilamin gruplarıyla karşılaştırıldığında daha güçlü elektron çekicidir. Diğer taraftan brom (δ_{PClBr}= +7.8 ppm) bütün gruplara göre pozitif değerlerde kimyasal kaymalar verir. Sonuç olarak yapıdaki π elektronları, fosfor atomlarının kimyasal kayma değerlerini etkilemekte ve hatta bu etkinin P-R arasındaki σ bağlarından daha büyük olduğu

anlaşılmaktadır. *Geminal* $P_3N_3Cl_4R_2$ yapısı düşünüldüğünde R grubunun değişmesi ile negatif değerlere kayma sırasının Br>NH_2>NHMe>Cl=Ph olduğu görülür. Buradan bromun yüksek derecede perdeleme özelliği olduğunu, fenil grubunun ise perdeleme etkisi olmayan ligand gibi davrandığı sonucu çıkarılabilir. ^{31}P-NMR kayma değerlerini sadece ligandın elektronegatifliği ile açıklamak doğru değildir. Fosfor atomunda π orbitallerinin asimetrik konumu da önemli rol oynar.

Birçok fosfazen bileşiğinin ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri negatif bölgede çıkar. Trimerin kimyasal kayma değerleri, diğer fosfazen bileşiklerinin aksine pozitif bölgede çıkmaktadır. Bunun nedeni tetramer ve yüksek homolog yapıların molekül bükülebilirliğinin trimere göre daha fazla olmasıdır. Yapının bağ torsiyon açısı fosfor civarındaki π bağlarının simetrisini önemli derecede etkiler. Bu da perdelemeyi arttırır.

Sıcaklıkla, ^{31}P-NMR kimyasal kayma değerleri değişir. Yüksek polimerlerde sıcaklığın -80 °C'den +80 °C'e artmasıyla daha pozitif kaymalar gözlenir (δ kayma değerleri +4,7 ppm; +8,2 ppm). Yapıdaki bağların torsiyon açısı yüksek sıcaklıklarda artar (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

2.8.3. ^{1}H-NMR spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlanan yan grupların proton ^{1}H-NMR spektrumları yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgiler vermektedir. Bu spektroskopi yöntemi ile; bileşiklerde farklı kimyasal çevrelere sahip protonlar, bir-iki-üç bağ öteden fosforla etkileşen protonların etkileşme sabitleri ($^1J_{P-H}$, $^2J_{P-H}$, $^3J_{P-H}$), *cis-trans* ve *geminal-nongeminal* izomerlerin kimyasal kayma değerleri, fosfora üç bağdan daha uzak konumlarda konumlanmış protonların fosforla etkileşip etkileşmedikleri saptanabilmektedir.

Genellikle *geminal-* bileşiklerin etkileşme sabitleri nongeminal- etkileşme sabitlerinden düşüktür. *Cis-* ve *trans-* izomerlerin ^{1}H-NMR spektrumları temelde aynıdır fakat cis- izomerde protonların üç bağ uzaklıktan fosfor tarafından daha fazla perdelenmesi durumunda izomerler birbirinden ayırt edilebilmektedir (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

Aşağıda çeşitli fosfazen bileşiklerinde fosfor ile farklı mesafelerden etkileşen protonlara ait etkileşme sabitleri verilmiştir (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Fosfor-proton etkileşim sabitleri (Hz)

	Bileşik formülü	J_{P-H}
Tek bağ uzaklıktan olan etkileşimler	P(H)(R) (R=alkil, aril)	502-579
	P(H)(OR)	670-719
	$P(H)(NMe_2)$	553-611
İki bağ uzaklıktan olan etkileşimler	P(Me)(X) (X=Cl, Br, I)	16,5-17,5
	P(Me)(R) (R=alkil, aril)	13,5-16
	$P(N\underline{H}Bu^t)$	6-6,5
	$P(N\underline{H}Ar)$	8-12
Üç bağ uzaklıktan olan etkileşimler	$R_2PN\underline{H}P$	4-14,5
	P(alkil)X (X=Cl, Br, I)	23-29
	$P(F)(C_6H_5)$	15,5-16,5
	$P(C_6H_5)_2$	13
	$P(NC_2H_4)R$ (R=NC_2H_4,NRR′, OR)	15,5-17,5
	$P(NMe_2)_2$	10-14
	$P(NMe_2)F$	12-12,5
	$P(NMe_2)Cl$	15,5-17,5
Üç bağ uzaklıktan olan etkileşimler	$P(NMe_2)Br$	18-20
	$P(NMe_2)OR$	12-12,5
	$P(OMe)_2$	12-13
	P(OMe)Cl	15-15,5
Dört bağ uzaklıktan olan etkileşimler	$R_2\underline{P}NPC\underline{H}$	2-3
	$P\text{-}(CH{=}C{=}C\underline{H}_2)$	11,5-12,5
	$PF(C_6H_4X)$	3,5-4,5
	P(OCOMe)	2

2.8.4. ^{13}C-NMR spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında ^{13}C-NMR spektroskopisi de oldukça yararlı bir yöntem olmaktadır. Kimyasal kayma değerleri ve fosforla etkileşim sabitleri (J_{PC}) yapı hakkında açıklayıcı bilgiler sunmaktadır. Fosfor atomları iki veya üç bağ uzaklıktaki karbon atomları dublet pik vermektedirler ve üç bağ öteden fosfor-karbon etkileşiminin iki bağ uzaklıktan olana göre daha büyük olduğu saptanmıştır (Krishnamurthy ve Woods, 1987). Bazı dialkil sübstitüe, *gem*- $P_3N_3Cl_4(Me)R$, siklotrifosfazen bileşiklerine ait karbonların etkileşme sabitleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Dialkil sübstitüe gem- $P_3N_3Cl_4(Me)R$ siklotrifosfazenlerin $J(^{31}P-^{13}C)$ değerleri (Hz)

R	$^1J(P-CH_3)$	$^1J(P-C)$	$^2J(P-C-C)$	$^3J(P-C-C-C)$	$^3J(P-N-P-C)$
CH_3	94,0	-	-	-	3,7
CH_2CH_3	92,2	92,3	6,6	-	3,7; 3,3
$CH_2CH_2CH_3$	92,0	91,4	5,2	17,9	3,5; 3,3
$CH(CH_3)_2$	90,3	91,4	2,7	-	3,6; 3,0
$CH_2CH_2CH_2CH_3$	92,2	91,5	5,5	17,0	3,6; 3,3
$CH_2CH(CH_3)_2$	91,5	90,7	5,0	10,1	3,2; 3,5
$C(CH_3)_3$	88,1	90,2	-	-	3,5; 2,9
$CH_2CH=CH_2$	94,2	87,8	11,7	13,6	4,2; 2,7
$CH_2C\equiv CH$	98,5	88,8	14,8	9,5	4,2; 2,7
$CH=C=CH_2$	104,1	131,7	-	15,6	5,4; 2,9

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

Schiff bazlarının eldesi ve bu bileşiklerin indirgenmesi ile N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların hazırlanması aşamasında kullanılan reaktifler, firmalardan temin edildikleri gibi kullanılmıştır. 2-Amino-3-metilpiridin (%≥97, Fluka), 2-amino-4-metilpiridin (%99, Aldrich), 2-amino-5-metilpiridin (%99, Aldrich), 2-amino-6-metilpiridin (%98, Aldrich), 2-amino-4,6-dimetilpiridin (%98, Aldrich), salisilaldehit (%99, Merck), 5-bromosalisilaldehit (%98, Aldrich), 5-klorosalisilaldehit (%98, Aldrich), sodyum borohidrür (%96, Merck), 2,2'-dihidroksibifenil (%99, Aldrich) satın alınarak kullanılan reaktiflerdir. Hekzaklorosiklotrifosfazen (%99, Aldrich) n-heptandan kristallendirilerek; morfolin (%99,5, Riedel-de Haen) ve pirolidin (%99, Merck) vakum altında damıtılarak kullanılmıştır. Kolon kromatografisi ve kristallendirmede kullanılan çözücüler, diklorometan (%99, Aldrich), tetrahidrofuran (%99,9, Aldrich), n-hekzan (%95, Riedel-de Haen), petrol eteri (40-70 °C) (Riedel-de Haen), asetonitril (%99,9, Aldrich), etil asetat (%99,8, Merck) herhangi bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. İndirgeme ve sentez aşamasında kullanılan çözücüler çeşitli saflaştırma ve kurutma yöntemlerine tabi tutulduktan sonra kullanılmıştır.

Metil Alkol: CaO üzerinden kurutulup, damıtılarak saflaştırılmıştır.

Asetonitril: $CaCl_2$ üzerinden kurutulup, damıtılarak saflaştırılmıştır.

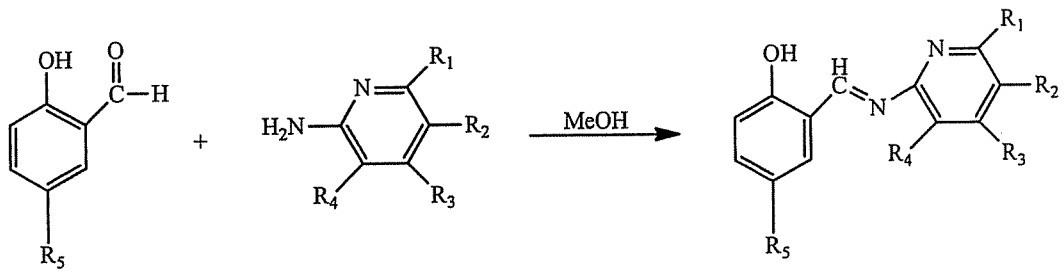
Benzen: İçine sodyum teli çekilerek kurutulup, damıtılarak saflaştırılmıştır.

3.2. Aletler ve Analizler

Tüm reaksiyonlar 250 mL'lik balonlarda manyetik ısıtıcı karıştırıcı (Corning/Velp) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir. Elementel analizleri Vario EL III Elementel Analiz cihazı ile, FT-IR spektrumları, KBr tabletler üzerinden, Jasco FT/IR-300E ve Perkin Elmer

Spektrum 100 cihazları ile kaydedilmiştir. ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, ^{31}P-NMR, HETCOR, COSY ve HMBC spektrumları Bruker 400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR/Bruker 500 MHz Ultrashield FT-NMR Spektrometreleri ile TÜBİTAK Atal'da ve AÜBİBAM'da kaydedilmiştir. Kütle spektrumları Agilent 1100 MSD (ESI-MS)/Thermo Finnigan PolarisQ MS Spektrometreleri ile kaydedilmiştir. X-ışınları yapısı Enraf-Nonius CAD4 ve Stoe IPDS II difraktometreleri ve SHELXS97, SHELXL97 (Sheldrick 1997) özel yazılımı ve Bruker Marka SMART APEX II model Tek Kristal Difraktometresi ile AÜBİBAM'da ile belirlenmiştir.

3.3. Schiff Bazlarının Sentezi



Şekil 3.1. S1-S12 bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.1. S1-S12 bileşikleri üzerindeki sübstitüentler

Schiff Bazı	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
S1	H	H	H	CH_3	H
S2	H	H	CH_3	H	H
S3	H	CH_3	H	H	H
S4	CH_3	H	H	H	H
S5	CH_3	H	CH_3	H	H
S6	H	H	CH_3	H	Cl
S7	H	CH_3	H	H	Cl
S8	CH_3	H	CH_3	H	Cl
S9	H	H	CH_3	H	Br
S10	H	CH_3	H	H	Br
S11	CH_3	H	H	H	Br
S12	CH_3	H	CH_3	H	Br

3.3.1. 2-[(1*E*)-2-aza-2-(3-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S1)

Salisilaldehit (4,14 mL, 39,70 mmol) ve 2-amino-3-metilpiridinin (4,29 g, 39,70 mmol) 50 mL susuz metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Çözelti süzülerek safsızlıklar uzaklaştırılır. Bileşik **S1** etanolden kristallendirilir. Bileşik için **S1** için verim 3,5 g (%82), e.n. 89 °C'dir.

3.3.2. 2-[(1*E*)-2-aza-2-(4-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S2), 2-[(1*E*)-2-aza-2-(5-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S3), 2-[(1*E*)-2-aza-2-(6-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S4), 2-[(1*E*) 2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenilbenzen-1-ol (S5)

Bu bileşikler, salisilaldehit ve uygun metil sübstitüe amino piridinler kullanılarak bileşik **S1**'deki yöntemle sentezlenir. Ürünler (**S2-S5**) metanol veya etanolden kristallendirilir. Bileşiklerin (**S2-S5**) verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; 5,6 g (%83), e.n. 101 °C (**S2**); 4,8 g (%78), e.n. 69 °C (**S3**); 6,3 g (%85), e.n. 105 °C (**S4**); 7,41 g (%82), e.n. 93-94 °C (**S5**)'dir.

3.3.3. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4-metil-2-piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol (S6)

5-Klorosalisilaldehit (3,35 g g; 21,37 mmol) ve 2-amino-4-metilpiridinin (2,31 g; 21,37 mmol) 50 mL metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Bileşik **S6** metanolden kristallendirilir. Bileşik **S6** için verim 4,00 g (%76), e.n. 156-157 °C'dir.

3.3.4. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(5-metil-2-piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol (S7), 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2-piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol (S8)

Bu bileşikler, 5-klorosalisilaldehit ve uygun metil sübstitüe amino piridinler kullanılarak bileşik **S6**'daki yöntem ile sentezlenir. Bileşikler (**S7-S8**) metanol veya etanolden kristallendirilir. Bileşiklerin (**S7**, **S8**) verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; 6,15 g (%78), e.n. 108 °C (**S7**) ve 4,36 g (%84), e.n. 145-146 °C (**S8**)'dir.

3.3.5. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4-metil-2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol (S9)

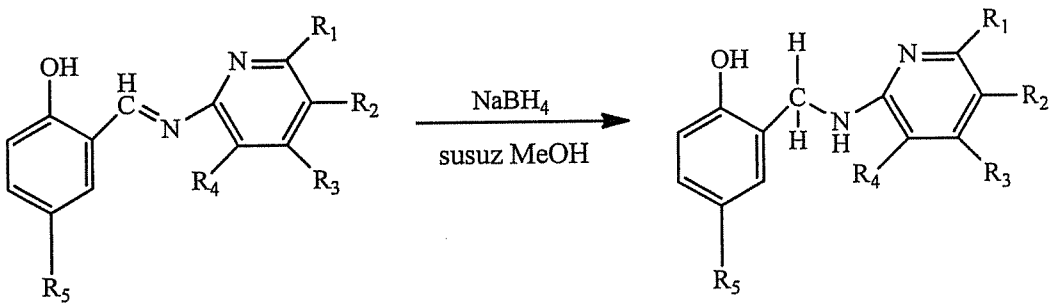
5-bromosalisilaldehit (4,27 g; 21,27 mmol) ve 2-amino-4-metilpiridinin (2,30 g; 21,27 mmol) 50 mL metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu

altında kaynatılır. Bileşik **S9** etanolden kristallendirilir. Bileşik **S9** için verim 5,45 g (%88), e.n. 159-161 °C'dir.

3.3.6. 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(5-metil-2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol (S10), 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(6-metil-2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol (S11), 2-[(1*E*)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol (S12)

Bu bileşikler, 5-bromosalisilaldehit ve uygun metil sübstitüe amino piridinler kullanılarak bileşik **S9**'daki yöntem ile sentezlenir. Bileşik (**S10-S12**) metanol veya etanolden kristallendirilir. Bileşiklerin (**S10-S12**) verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; 5,87 g (%81), e.n. 126 °C (**S10**); 3,49 g (%75), e.n. 158 °C (**S11**); 4,42 g (%80), e.n. 156 °C (**S12**)'dir.

3.4. Schiff Bazlarının İndirgenmesi ile N-Sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevi Ligantların Hazırlanması



Şekil 3.2. L1-L12 bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.2. L1-L12 bileşikleri üzerindeki sübstitüentler

N-Sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin Türevi Ligant	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
L1	H	H	H	CH_3	H
L2	H	H	CH_3	H	H
L3	H	CH_3	H	H	H
L4	CH_3	H	H	H	H
L5	CH_3	H	CH_3	H	H
L6	H	H	CH_3	H	Cl
L7	H	CH_3	H	H	Cl
L8	CH_3	H	CH_3	H	Cl
L9	H	H	CH_3	H	Br
L10	H	CH_3	H	H	Br
L11	CH_3	H	H	H	Br
L12	CH_3	H	CH_3	H	Br

3.4.1. (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-3-metilpiridin) (L1)

Bir balonda bileşik 2-[(1*E*)-2-aza-2-(3-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (**S1**) (6,36 g; 30,00 mmol)'in susuz metanol (50 mL) içindeki çözeltisi -5 °C'ye soğutulur. Eşdeğer miktarda sodyum borohidrür (1,13 g; 30,00 mmol) yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edilir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında iki saat kaynatılır. Karışım vakumda kuruluğa kadar evapore edilir. Kalan kısım diklorometanda çözülüp, su ile hidroliz edilir. Bileşik **L1** kloroform/n-hekzan (1:1) karışımından kristallendirilir. Bileşik **L1** için verim 5,45 g (%85), e.n. 98 °C'dir.

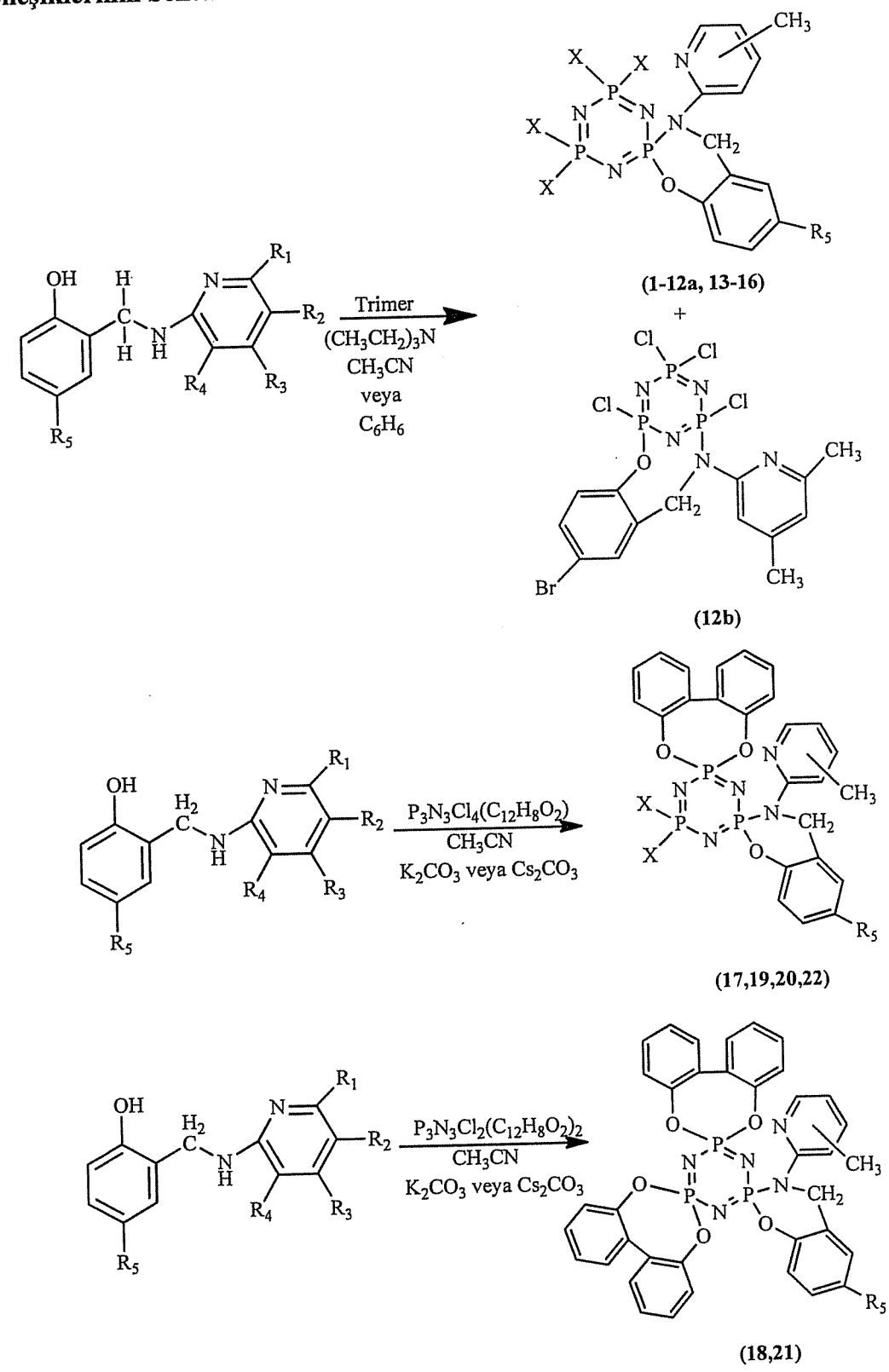
3.4.2. (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin) (L2), (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (L3), (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-6-metilpiridin) (L4) (N-[(2-Hidroksifenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin) (L5)

Bu bileşikler, **S2-S5** bileşikleri kullanılarak bileşik **L1**'deki yöntem ile elde edilir. Bileşikler (**L2-L5**) metanol veya etanolden kristallendirilir. Bileşiklerin (**L2-L5**) verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; 5,13 g (%80), e.n. 133 °C (**L2**); 3,85 g (%60), e.n. 141 °C (**L3**); 4,75 g (%74), e.n. 111 °C (**L4**); 6,00 g (%87), e.n. 110 °C (**L5**)'dir.

3.4.3. (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin) (L6), (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (L7), (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin) (L8), (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-4-metilpiridin) (L9), (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (L10), (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-6-metilpiridin) (L11), (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin) (L12)

Bu bileşikler, **S6-S12** bileşikleri kullanılarak bileşik **L1**'deki yöntem ile elde edilmiştir. Bileşikler (**L6-L12**) metanol veya etanolden kristallendirilmiştir. Bileşiklerin (**L6-L12**) verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; 3,43 g (%85), e.n. 151-152 °C (**L6**); 5,08g (%82), e.n 175 °C (**L7**); 3,64 g (%83), e.n. 114 °C (**L8**); 4,33g (%79) , e.n. 160 °C (**L9**); 5,02 g (%85), e.n. 178-180 °C (**L10**); 2,81 g (%80), e.n. 148-149 °C (**L11**); 3,60 g (%81), e.n. 110-112 °C (**L12**)'dir.

3.5. N-Sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevi Trimer Bileşiklerinin Sentezi



Şekil 3.3. 1-22 bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.3. 1-22 bileşikleri üzerindeki sübstitüentler

Trimer Bileşikleri	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	X
1	H	H	H	CH_3	H	Cl
2	H	H	CH_3	H	H	Cl
3	H	CH_3	H	H	H	Cl
4	CH_3	H	H	H	H	Cl
5	CH_3	H	CH_3	H	H	Cl
6	H	H	CH_3	H	Cl	Cl
7	H	CH_3	H	H	Cl	Cl
8	CH_3	H	CH_3	H	Cl	Cl
9	H	H	CH_3	H	Br	Cl
10	H	CH_3	H	H	Br	Cl
11	CH_3	H	H	H	Br	Cl
12a	CH_3	H	CH_3	H	Br	Cl
12b	CH_3	H	CH_3	H	Br	Cl
13	CH_3	H	CH_3	H	H	C_4H_8N
14	CH_3	H	CH_3	H	H	C_4H_8NO
15	H	CH_3	H	H	Br	C_4H_8N
16	H	CH_3	H	H	Br	C_4H_8NO
17	H	CH_3	H	H	Cl	Cl
18	H	CH_3	H	H	Cl	-
19	H	CH_3	H	H	Cl	C_4H_8N
20	H	CH_3	H	H	Br	Cl
21	H	CH_3	H	H	Br	-
22	H	CH_3	H	H	Br	C_4H_8N

3.5.1. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (1)

İki ağızlı bir balona (250 mL), N-[(2-hidroksifenil-metil)amino]-3-metil-piridin (**L1**) (1,29 g; 6,06 mmol)'in trietilamin (2,53 mL; 18,18 mmol) ve susuz benzen ilave edilir. Çözelti –5 °C'ye kadar soğutulur. Trimer ($P_3N_3Cl_6$) (2,10 g; 6,06 mmol)'in susuz benzendeki (40 mL) çözeltisi, damlatma hunisinden soğutulan karışıma 1 saat içinde damlatılır. Karışım oda sıcaklığına geldikten

sonra geri soğutucu altında 30 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)] ile kontrol edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edilir. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan CH_2Cl_2/n-hekzan (3:1) ile ayrılarak saflaştırılır. Bileşik **1** CH_2Cl_2/n-hekzan (1:1) karışımından kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **1** için verim 1,84 g (%58), e.n. 158 °C, R_f = 0,54 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)]'dir.

3.5.2. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (2)

İki ağızlı bir balona (250 mL) N-[(2-hidroksifenil-metil)amino]-4-metil-piridin (**L2**) (0,59 g; 2,76 mmol) trietilamin (1,20 mL; 8,28 mmol) ve susuz asetonitril (100 mL) ilave edilir. Çözelti –5 °C'ye kadar soğutulur. Trimer ($P_3N_3Cl_6$) (0,96 g; 2,76 mmol)'in susuz asetonitrildeki (40 mL) çözeltisi, damlatma hunisinden soğutulan karışıma 1 saat içinde damlatılır. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 30 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)] ile kontrol edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edilir. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan CH_2Cl_2/n-hekzan (3:1) ile ayrılarak saflaştırılır. Bileşik **2** CH_2Cl_2/n-hekzan (1:1) karışımından kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **2** için verim 0,73 g (%51), e.n. 239 °C, R_f = 0,60 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)]'dır.

3.5.3. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (3), 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (4)

Bu bileşikler, **L3**, **L4** bileşikleri kullanılarak, bileşik **1**'in sentez yöntemi ile elde edilir. Bileşikler (**3**, **4**) diklorometan/n-hekzan (1:1) karışımından kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşiklerin (**3**, **4**) verim, erime noktası ve tutunma

faktörü değerleri sırasıyla; 0,49 g (%53), e.n. 208 °C, R_f = 0,71 [THF/CH_2Cl_2/n-hekzan (2/1/1)] (**3**); 5,58 g (%60), e.n. 202 °C, R_f = 0,72 [CH_2Cl_2/n-hekzan (2/1)] (**4**)'dir.

3.5.4. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (5)

Bu bileşik, **L5** bileşiği kullanılarak, bileşik **2**'nin sentez yöntemi ile elde edilir. Bileşik **5** diklorometan/n-hekzan (1:1) karışımından kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **5** için verim 3,72 g (%72), e.n. 228 °C, R_f = 0,72 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)]'dir.

3.5.5. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-4-klorobenzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (6), 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-4-klorobenzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (7), 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-4-klorobenzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (8)

Bu bileşikler, **L6-L8** bileşikleri kullanılarak, bileşik **2**'nin sentez yöntemi ile elde edilir. Bileşikler diklorometan/n-hekzan (1:1) karışımından (**6**, **7**) ve asetonitrilden (**8**) kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşiklerin (**6-8**) verim, erime noktası ve tutunma faktörü değerleri sırasıyla; 2,23 g (%52), e.n. 248 °C, R_f = 0,54 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)] (**6**); 1,82 g (%48), e.n. 226 °C, R_f = 0,47 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)] (**7**); 1,60 g (%59), e.n. 276 °C, R_f = 0,67 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)] (**8**)'dir.

3.5.6. 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (9), 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (10), 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-bromobenzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (11), 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (12a), 2,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*ansa*[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,4-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (12b)

Bu bileşikler, **L9-L12** bileşikleri kullanılarak, bileşik **2**'nin sentez yöntemi ile elde edilir. Bileşikler (**9-12b**) diklorometan/n-hekzan (1:1) karışımından kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşiklerin (**9-12b**) verim, erime noktası ve tutunma faktörü değerleri sırasıyla; 1,76 g (%61), e.n. 262 °C, R_f = 0,80 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)] (**9**); 1,95 g (%54), e.n. 238 °C, R_f = 0,68 [CH_2Cl_2/n-hekzan (2/1)] (**10**); 2,30 g (%51), e.n. 254 °C, R_f = 0,75 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)] (**11**); 0,90 g (%34), e.n. 286 °C, R_f = 0,92 [CH_2Cl_2] (**12a**); R_f = 0,58 [CH_2Cl_2] (**12b**)'dir.

3.5.7. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (13), 4,4,6,6-Tetramorfolin-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (14)

İki ağızlı bir balona (250 mL) 4,4,6,6-Tetrakloro-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-İl)*spiro*[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (**5**) (2,17 g; 4,33 mmol), trietil amin (2,41 mL; 17,32 mmol) ve susuz asetonitril (100 mL) ilave edilir. Çözelti –5 °C'ye soğutulur. Pirolidin

(C_4H_9N) (1,44 mL; 17,32 mmol)'in susuz asetonitrildeki (20 mL) çözeltisi, damlatma hunisinden soğutulan karışıma 30 dakika içinde damlatılır. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 62 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [n-hekzan/THF (2/1)] ile kontrol edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edilir. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan n-hekzan/THF (2/1) ile ayrılarak saflaştırılır. Bileşik **13** tetrahidrofuran/n-hekzan (2:1) karışımından kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **14** aynı yöntemle morfolin kullanılarak elde edilir. THF/petrol eteri (k.n. 40-60 °C) (2:1) karışımından kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşiklerin (**13**, **14**) verim, erime noktası ve tutunma faktörü değerleri sırasıyla; 1,63 g (%59), e.n. 153 °C, R_f = 0,57 [n-hekzan/THF (2/1)] (**13**) ; 3,39 g (%51), e.n. 234 °C, R_f = 0,76 [n-hekzan/THF (1/2)] (**14**)'dır.

3.5.8. 4,4,6,6-Tetrapirolidin-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (15), 4,4,6,6-Tetramorfolin-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro* [1,3,2-4-bromobenzoksazafosfinin-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (16)

Bu bileşikler bileşik **13** ve **14**'ün sentez yöntemi ile elde edilirler. Bileşikler (**15**, **16**) asetonitrilden kristallendirilir. Bileşiklerin (**15**, **16**) verim, erime noktası ve tutunma faktörü değerleri sırasıyla; 0,71 g (%46), e.n. 179-181 °C, R_f = 0,84 [THF/n-heksan (2/1)] (**15**); 0,84 g (%43), e.n. 210 °C, R_f = 0,73 [THF/n-heksan (3/2)] (**16**)'tür.

3.5.9. 4,4-Tetrakloro-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-klorobenzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (17), 4,4-Tetrakloro-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromobenzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (20)

İki ağızlı bir balona (250 mL), N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin (**L7**) (0,24 g; 0,96 mmol), potasyum karbonat (0,26 g; 1,88 mmol) ve trietilamin (0,26 mL, 1,90 mmol) susuz asetonitril (20 mL) ilave edilir. Çözelti –5 °C'ye soğutulur. $P_3N_3(C_{12}H_8O_2)Cl_4$ (0,55 g; 0,96 mmol)'in (Carriedo ve ark. 1996) susuz asetonitrildeki (30 mL) damlatma hunisinden soğutulan karışıma 30 dakika içinde damlatılır. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 40 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [n-hekzan/THF (2/1)] ile kontrol edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edilir. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1) ile ayrılarak saflaştırılır. Bileşik **17** CH_3CN'den kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **17** için verim 0,26 g (%42), e.n. 253-254 °C, R_f = 0,73 [n-hekzan/THF (2/1)]'tür. Bileşik **20,** N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin (**L10**) kullanılarak bileşik **17**'nin sentez yöntemi ile elde edilir ve CH_3CN'den kristallendirilir. Bileşik **20** için verim 0,46 g (%47), e.n. 263-265 °C, R_f = 0,29 [CH_2Cl_2/n-hekzan (3/1)]'dur.

3.5.10. 4,4,6,6-bis(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-klorobenzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (18), 4,4,6,6-bis(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromobenzoksazafosfinin)-2,2-(2λ^5,4λ^5,6λ^5-siklotrifosfazen)] (21)

İki ağızlı bir balona (250 mL) N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin (**L7**) (0,10 g; 0,40 mmol), sezyum karbonat (0,20 g; 0,61 mmol) ve susuz asetonitril (25 mL) ilave edilir. Çözelti –5 °C'ye soğutulur. $P_3N_3(C_{24}H_{16}O_4)Cl_2$ (0,23 g; 0,40 mmol)'in (Carriedo ve ark. 1996) susuz

asetonitrildeki (25 mL) çözeltisi, damlatma hunisinden soğutulan karışıma 30 dakika içinde damlatılır. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 52 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [n-hekzan/etil asetat (3/2)] ile kontrol edilir. Oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edilir. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan n-hekzan/etil asetat (3/2) ile ayrılarak saflaştırılır. Bileşik **18** CH_3CN'de kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **18** için verim 0,12 g (%39) , e.n. 205-208 °C, R_f = 0,41 [n-hekzan/EtAc (3/2)]'dir. Bileşik **21** (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (**L10**) kullanılarak bileşik **18**'un sentez yöntemi ile elde edilir ve asetonitrilden kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **21** için verim 0,22 g (%41), e.n. 297-298 °C, R_f = 0,46 [n-hekzan/THF (2/1)]'dır.

3.5.11. 4,4-Dipirolidin-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-klorobenzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (19), 4,4-dipirolidin-6,6-(2,2′-dioksi-1,1′-bifenil)-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)*spiro*[1,3,2-(4-bromobenzoksazafosfinin)-2,2-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-siklotrifosfazen)] (22)

İki ağızlı bir balona (250 mL) (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (**L7**) (0,32 g; 1,28 mmol), potasyum karbonat (0,18 g; 1,30 mmol) ve susuz asetonitril (25 mL) ilave edilir. Çözelti –5 °C'ye soğutulur. $P_3N_3(C_{12}H_8O_2)Cl_4$ (0,74 g; 1,28 mmol)'in susuz asetonitrildeki (40 mL) çözeltisi, damlatma hunisinden soğutulan karışıma 30 dakika içinde damlatılır. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 40 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (TLC) [n-hekzan/THF (2/1)] ile kontrol edilmiştir. Bileşik **17**'nin oluştuğu gözlemlendiğinde çözelti -5 °C'ye soğutulur. Reaksiyon ortamına trietilamin (0,36 mL; 2,60 mmol) ilavesini takiben pirolidin (0,21 mL; 2,56 mmol) damlatma hunisinden soğutulan karışıma 15 dakika içinde damlatılır. Oluşan tuzlar süzülerek ayrılır ve süzüntü kuruluğa kadar evapore edilir. Kalan kısım sulu sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek 1 saat karıştırılır. Ürün diklorometan fazına çekilir. Magnezyum sülfat ilave edilerek çözeltideki su

uzaklaştırılır. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan n-hekzan/etil asetat (2/1) ile ayrılarak saflaştırılır. Bileşik **19** için verim 0,49 (%51), e.n. 212-213 °C, R_f = 0,46 [n-hekzan/etil asetat (2/1)]'dır. Bileşik **19** asetonitrilde kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **22**, (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) (**L10**) ve pirolidin kullanılarak bileşik **19**'un sentez yöntemi ile elde edilir ve asetonitrilden kristallendirilir (beyaz kristal). Bileşik **22** için verim 0,38 g (%49), e.n. 187-188 °C, R_f = 0,67 [n-hekzan /THF (3/1)'dir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlerin Yorumları

Çalışmanın ilk aşamasında metil sübstitüe aminopiridinler ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehitin susuz metanol ortamındaki reaksiyonundan oniki adet Schiff bazı elde edilmiştir (**S1-S12**). Bu bileşiklerin susuz metanol içinde sodyum borohidrür ile indirgenmesinden N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi oniki adet ligand hazırlanmış (**L1-L12**), çeşitli çözücülerde yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Bu ligandların susuz benzen veya asetonitril ortamında trimer, $P_3N_3Cl_6$, ile nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarından **1-12b** ile numaralandırılan bileşikler sentezlenmiştir. N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin sentezi sırasında ortamda oluşacak hidrojen klorürü tutmak amacı ile trietilamin, K_2CO_3 veya Cs_2CO_3 kullanılmış, oluşan trietilamin hidroklorür ve diğer tuzlar reaksiyon sonunda süzülerek ortamdan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra oluşan yan ürünlerden ayırmak için kolon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. **L1-L11** bileşiklerinin trimer ile reaksiyonlarında *spiro-* fosfazen (**1-11**) bileşikleri elde edilmiştir. **L12** ile gerçekleştirilen sübstitüsyon reaksiyonunda ortamda *spiro-* ürünün (**12a**) yanında *ansa-* ürünün (**12b**) de oluştuğu ^{31}P-NMR spektrumundan belirlenmiş ancak *ansa-* ürün tek başına izole edilememiştir. Bileşik **5** ve **10**'un susuz asetonitril içinde pirolidin ve morfolin ile reaksiyonlarından sırasıyla, full- sübstitüe **13**, **14** ve **15**, **16** bileşikleri elde edilmiştir. $C_{12}H_8Cl_4N_3O_2P_3$ (Carriedo ve ark. 1996) ve $C_{24}H_{16}Cl_2N_3O_4P_3$ (Carriedo ve ark. 1996) bileşiklerinin sırasıyla **L7** ve **L10** ligantları ile reaksiyonundan **17**, **20** ve **18**, **21** bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik **17**'nin pirolidin ile reaksiyonundan **19**, bileşik **20**'nin pirolidin ile reaksiyonundan **22** full-sübstitüe bileşikleri elde edilmiştir.

Schiff bazlarının (**S1-S12**) yapıları elementel analiz, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR; N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligandların yapıları elementel analiz, FT-IR; N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil

amin türevi trimer bileşiklerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, HETCOR, COSY, HMBC, ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR (**1-22**) ve MS (**1-14**) spektral yöntemlerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Bileşik **1**, **4** ve **5**'in X-ışınları kristalografi yöntemi ile katıhal yapıları incelenmiştir.

4.2. Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları ile hesaplanan değerlerin, hata payı sınırları içinde, önerilen yapılarla uyumlu oldukları gözlenmiştir. Bileşiklerin element analizi sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları

			Hesaplanan (Bulunan) %		
Bileşik No	**Kapalı Formülü**	**Mol Kütlesi ($gmol^{-1}$)**	**C**	**H**	**N**
S1	$C_{13}H_{12}N_2O$	212,25	73,56 (73,38)	5,70 (5,54)	13,20 (13,26)
S2	$C_{13}H_{12}N_2O$	212,25	73,56 (73,16)	5,70 (5,65)	13,20 (13,22)
S3	$C_{13}H_{12}N_2O$	212,25	73,56 (72,69)	5,70 (5,72)	13,20 (13,06)
S4	$C_{13}H_{12}N_2O$	212,25	73,56 (72,90)	5,70 (5,51)	13,20 (13,17)
S5	$C_{14}H_{14}N_2O$	226,27	74,31 (73,89)	6,24 (5,32)	12,38 (13,51)
S6	$C_{13}H_{11}ClN_2O$	246,69	63,29 (63,37)	4,49 (4,21)	12,38 (12,29)
S7	$C_{13}H_{11}ClN_2O$	246,69	63,29 (63,01)	4,49 (3,37)	11,35 (11,62)
S8	$C_{14}H_{13}ClN_2O$	160,72	64,49 (63,98)	5,03 (4,86)	10,74 (10,12)
S9	$C_{13}H_{11}BrN_2O$	291,14	53,63 (53,55)	3,81 (3,44)	9,62 (9,61)
S10	$C_{13}H_{11}BrN_2O$	291,14	53,63 (53,46)	3,81 (3,39)	9,62 (9,58)
S11	$C_{13}H_{11}BrN_2O$	291,14	53,63 (53,49)	3,81 (3,48)	9,62 (9,59)
S12	$C_{14}H_{13}BrN_2O$	305,17	55,10 (54,98)	4,29 (3,99)	9,18 (9,12)
L1	$C_{13}H_{14}N_2O$	214,26	72,87 (71,65)	6,59 (6,43)	13,07 (12,89)
L2	$C_{13}H_{14}N_2O$	214,26	72,87 (71,32)	6,59 (6,22)	13,07 (12,89)

Çizelge 4.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları

			Hesaplanan (Bulunan) %		
Bileşik No	**Kapalı Formülü**	**Mol Kütlesi ($gmol^{-1}$)**	**C**	**H**	**N**
L3	$C_{13}H_{14}N_2O_4$	214,26	72,87 (70,77)	6,59 (6,36)	13,07 (12,73)
L4	$C_{13}H_{14}N_2O$	214.26	72,87 (70,31)	6,59 (6,44)	13,07 (12,56)
L5	$C_{14}H_{16}N_2O$	228,29	73,66 (73,42)	7,06 (6,41)	12,27 (13,05)
L6	$C_{13}H_{13}ClN_2O$	248,71	62,78 (61,96)	5,27 (4,92)	11,26 (11.01)
L7	$C_{13}H_{13}ClN_2O$	248,71	62,78 (62,32)	5,27 (4,95)	11,26 (11,10)
L8	$C_{14}H_{15}ClN_2O$	262,73	64,00 (64,12)	5,75 (5,16)	10,66 (10,23)
L9	$C_{13}H_{13}BrN_2O$	293,16	53,26 (53,19)	4,47 (4,34)	9,56 (9,57)
L10	$C_{13}H_{13}BrN_2O$	293,16	53,26 (51,98)	4,47 (4,31)	9,56 (9,77)
L11	$C_{13}H_{13}BrN_2O$	293,16	53,26 (52,52)	4,47 (4,07)	9,56 (9,33)
L12	$C_{14}H_{15}BrN_2O$	307,19	54,74 (54,12)	4,92 (4,53)	9,12 (8,75)
1	$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$	488,90	31,93 (32,31)	2,47 (2,61)	14,32 (13,96)
2	$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$	488,90	31,93 (32,28)	2,47 (2,67)	14,32 (13,98)
3	$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$	488,90	31,93 (32,33)	2,47 (2,66)	14,32 (13,90)
4	$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$	488,90	31,93 (32,57)	2,47 (2,39)	14,32 (14,12)
5	$C_{14}H_{14}Cl_4N_5OP_3$	500,92	33,43 (34,32)	2,81(2,67)	13,92 (13,83)
6	$C_{13}H_{11}Cl_5N_5OP_3$	523,45	29,83 (30,03)	2,12 (1,83)	13,38 (13,45)
7	$C_{13}H_{11}Cl_5N_5OP_3$	523,45	29,83 (31,16)	2,12 (1,72)	13,20 (13,85)
8	$C_{14}H_{13}Cl_5N_5OP_3$	537,47	31,29 (34,14)	2,44 (2,18)	13,03 (12,50)
9	$C_{13}H_{11}BrCl_4N_5OP_3$	567,90	27,49 (28,30)	1,95 (1,96)	12,33 (12,17)
10	$C_{13}H_{11}BrCl_4N_5OP_3$	567,90	27,49 (27,80)	1,95 (1,07)	12,33 (12,16)
11	$C_{13}H_{11}BrCl_4N_5OP_3$	567,90	27,49 (27,28)	1,95 (1,94)	12,33 (11,98)
12a	$C_{14}H_{13}BrCl_4N_5OP_3$	581,92	28,90 (37,50)	2,25 (2,68)	12,03 (11,28)
12b	$C_{14}H_{13}BrCl_4N_5OP_3$	581,92	-	-	-
13	$C_{30}H_{46}N_9OP_3$	641,30	56,15 (56,54)	7,23 (7,10)	19,65 (19,41)
14	$C_{30}H_{46}N_9O_5P_3$	705,67	51,06 (51,62)	6,57 (6,26)	17,86 (18,51)
15	$C_{29}H_{43}BrN_9OP_3$	706,54	49,30 (49,13)	6,13 (5,98)	17,84 (16,88)

Çizelge 4.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları

			Hesaplanan (Bulunan) %		
Bileşik No	**Kapalı Formülü**	**Mol Kütlesi ($gmol^{-1}$)**	**C**	**H**	**N**
16	$C_{29}H_{43}BrN_9O_5P_3$	770,53	45,20 (41,93)	5,62 (5,23)	16,36 (14,19)
17	$C_{26}H_{23}Cl_3N_5O_3P_3$	652,77	47,84 (47,69)	3,55 (3,64)	10,73 (10,54)
18	$C_{37}H_{27}ClN_5O_5P_3$	750,02	59,25 (55,97)	3,63 (4,42)	9,34 (7,03)
19	$C_{36}H_{45}ClN_7O_3P_3$	752,16	57,49 (55,86)	6,03 (4,920)	13,04 (13,77)
20	$C_{26}H_{23}BrCl_2N_5O_3P_3$	697,22	44,79 (44,31)	3,32 (2,82)	10,04 (10,20)
21	$C_{37}H_{27}BrN_5O_5P_3$	794,47	55,94 (55,38)	3,43 (3,95)	8,82 (7,72)
22	$C_{36}H_{45}BrN_7O_3P_3$	796,61	54,28 (52,11)	5,69 (4,59)	12,31 (12,97)

4.3. Kütle Spektrumu

Bileşik **2-14**'ün kütle spektrometresi (EI-MS/MS) yöntemine göre alınan kütle spektrum verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

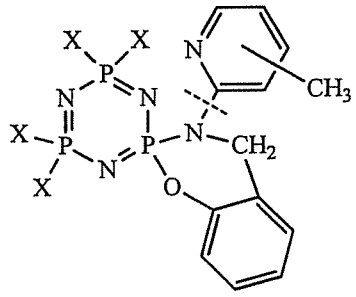
Çizelge 4.2. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri

Bileşik No	**Ayrılan Molekül Formülü**			
2	488,90 $[M]^+$	326,10 $[M-C_6H_7Cl_2N]$	-	-
3	488,90 $[M]^+$	397,20 $[M-C_6H_7N]$	195,2 $[M-C_{13}H_{12}ClN_3OP]$	93,6 $[M-C_{13}H_{12}Cl_3N_3OP_2]$
4	488,86 $[M]^+$	397,07 $[M-C_6H_7N]$	195,28 $[M-C_{13}H_{12}ClN_3OP]$	-
5	504,00 $[M+H]^+$	397,40 $[M-C_7H_9N]$	210,60 $[M-C_{14}H_{14}ClN_3OP]$	108,70 $[M-C_{13}H_{12}Cl_4N_2OP]$
6	523,96 $[M]^+$	431,18 $[M-C_6H_7N]$	229,06 $[M-C_{13}H_{11}ClN_3OP]$	93,99 $[M-C_{13}H_{11}Cl_5N_5OP]$

Çizelge 4.2. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri

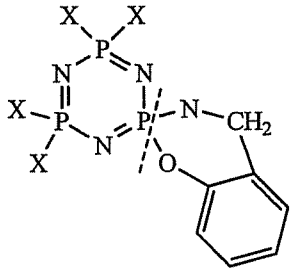
Bileşik No	**Ayrılan Molekül Formülü**			
7	523,91 $[M]^+$	431,12 $[M-C_6H_7N]$	230,76 $[M-C_{13}H_{11}ClN_3OP]$	94,08 $[M-C_{13}H_{11}Cl_5N_5OP]$
8	537,9 $[M]^+$	431,10 $[M-C_7H_9N]$	244,50 $[M-C_{14}H_{13}ClN_2OP]$	108,60 $[M-C_{14}H_{13}Cl_5N_2OP]$
9	566,70 $[M+H]^+$	474,90 $[M-C_6H_7N]$	274,50 $[M-C_{13}H_{11}BrN_2O]$	93,30 $[M-C_{13}H_{11}BrCl_4N_5OP]$
10	566,70 $[M+H]^+$	475,00 $[M-C_6H_7N]$	274,80 $[M-C_{13}H_{11}BrN_2O]$	94,20 $[M-C_{13}H_{11}BrCl_4N_5OP]$
11	566,70 $[M+H]^+$	475,00 $[M-C_6H_7N]$	275,20 $[M-C_{13}H_{11}BrN_2O]$	93,30 $[M-C_{13}H_{11}BrCl_4N_5OP]$
12a	581,83 $[M]^+$	475,02 $[M-C_7H_9N]$	288,60 $[M-C_{14}H_{13}BrN_2O]$	108,10 $[M-C_{14}H_{13}BrClN_2OP]$
13	642,10 $[M+H]^+$	502,50 $[M-C_8H_{16}N_2]$	430,70 $[M-C_{12}H_{24}N_3]$	315,20 $[M-C_{20}H_{35}N_3O]$
14	706,0 $[M]^+$	618,30 $[M-C_4H_8NO]$	534,70 $[M-C_8H16N_2O_2]$	169,30 $[M- C_{30}H_{46}N_5O_4P_3]$

N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi fosfazen bileşiklerinin (**1-14**) kütle spektrumu verilerine göre öncelikli olarak ayrılan grup metil sübstitüe piridinlerdir.



Şekil 4.1. 1-14 bileşiklerinde metil sübstitüe piridinlerin yapıdan ayrılması

Ardından yapıdan organik grubun tamamının ayrıldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2. 1-14 bileşiklerinde organik grubun yapıdan ayrılması

Kütle spektrumlarında gözlenen diğer pikler yapıdan sırayla klor atomlarının (**1-12a**) ayrıldığını göstermektedir. En son ise trimer halkasındaki P-N bağlarının kırılmasına karşılık gelen pikler görülmektedir. **13-14** bileşiklerinde, organik grupların ardından piridin ve morfolin gruplarının yapıdan ayrıldığı düşünülmektedir. Ardından yine trimer halkasındaki P-N bağlarının kırılmasına karşılık gelen pikler görülmektedir.

4.4. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen Schiff bazları (**S1-S12**) ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların (**L1-L12**) (Çizelge 4.3) ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin (**1-22**) (Çizelge 4.4) FT-IR spektrumlarındaki karakteristik eğilme ve gerilme titreşim pikleri çizelge haline getirilmiştir.

Schiff bazları (**S1-S12**) için C=N gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon frekans değerleri 1544-1613 cm^{-1} aralığında gözlenmiş ve bu değerlerin literatürlerdeki piridin-türevli schiff bazları ile uyumlu olduğu saptanmıştır (Capitan-Vallvey ve ark., 1982). N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi

ligandların (**L1-L12**) N-H bağına ait karakteristik gerilme titreşimleri 3313-3421 cm^{-1} aralığında keskin pikler olarak görülmüştür.

Çizelge 4.3. Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})

Bileşik No	υ N-H	υ C-H (Aromatik)	υ C-H (Alifatik)	υ C=C	υ C=N
S1	-	3042	2963; 2921	1554	1611
S2	-	3050	2919; 2854	1542	1596
S3	-	3082	2998; 2921	1563	1612
S4	-	3055	2920; 2858	1550	1611
S5	-	3061	2918	1544	1605
S6	-	3056	2963; 2922	1589	1613
S7	-	3032	2921; 2857	1555	1613
S8	-	3056	2956; 2920	1541	1609
S9	-	3049; 3029	2915	1587	1598
S10	-	3034; 3011	2944; 2909	1587	1610
S11	-	3065	2916	1591	1612
S12	-	3042; 3026	2956; 2920	1542	1607
L1	3391	3056	2923; 2854	1613	-
L2	3313	3058	2919; 2769	1585	-
L3	3343	3033	2915; 2863	1581	-
L4	3331	3034	2956; 2923	1589	-
L5	3421	3049	2958; 2924	1587	-
L6	3320	3156; 3025	2977; 2926	1578	-

Çizelge 4.3. (Devam) Schiff bazları ve N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})

Bileşik No	υ_{N-H}	$\upsilon_{C-H\ (Aromatik)}$	$\upsilon_{C-H\ (Alifatik)}$	$\upsilon_{C=C}$	$\upsilon_{C=N}$
L7	3321	3155; 3026	2978; 2926	1584	-
L8	3375	3046	2943; 2918	1574	-
L9	3337	3050	2968; 2920	1578	-
L10	3336	3155; 3035	2919, 2865	1575	-
L11	3364	3010	2954; 2923	1584	-
L12	3374	3048	2941; 2918	1582	-

N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerine ait FT-IR spektrumlarında ligantlara ait N-H pikleri kaybolmuştur ve bu da bağlanmanın N üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Fosfazen bileşiklerinde P=N- (**1-22**) ve P-Cl (**1-12a**) (**17, 20**) gruplarının gerilme titreşimlerinin sırasıyla, 1079-1255 cm^{-1}; 512-584 cm^{-1} aralığında gözlenmiş olması yapıları doğrulamaktadır ve fosfazen için literatürlerde verilen değerlerle uyum içindedir (Bilge ve ark., 2004). Ayrıca sentezlenen tüm bileşiklere ait aromatik ve alifatik C-H gruplarının gerilme titreşimleri 3010-3156 cm^{-1}, 2847-2998 cm^{-1}; C=C gruplarına ait titreşimler ise 1541-1612 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. (**17-22**) bileşikleri için P-O titreşim frekansları 1091-1095, 927-963 cm^{-1} aralığında değişmektedir.

Çizelge 4.4. N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})

Bileşik No	$\upsilon_{C-H\ (Aromatik)}$	$\upsilon_{C-H\ (Alifatik)}$	$\upsilon_{C=C}$	$\upsilon_{P=N}$	υ_{P-Cl}	υ_{P-O}
1	3063	2912; 2854	1582	1214 - 1186	577; 520	-
2	3065	2921; 2869	1606	1247 – 1173	574; 520	-
3	3036	2920; 2851	1604	1244 - 1185	578; 519	-
4	3069	2957; 2922	1592	1247 - 1159	572; 517	-
5	3089	2950; 2853	1577	1228 - 1189	578; 516	-
6	3066	2923; 2876	1608	1239 - 1172	578; 519	-
7	3037	2925; 2874	1606	1233 - 1181	582; 519	-
8	3061	2919; 2850	1612	1240 - 1168	577; 517	-
9	3062	2923; 2875	1608	1239 - 1171	581; 519	-
10	3036	2956; 2923	1605	1241 - 1182	584; 519	-
11	3067	2922; 2853	1596	1237 - 1181	584; 519	-
12a	3053	2914; 2853	1607	1221 - 1168	547; 512	-
13	3040	2962; 2860	1606	1198 - 1170	-	-
14	3045	2956; 2847	1608	1255 - 1172	-	-
15	3055	2957; 2864	1608	1207 - 1079	-	-
16	3102; 3034	2961; 2848	1607	1210 - 1166	-	-
17	3068	2925; 2854	1606	1229 - 1178	562; 521	1095; 947
18	3067	2954; 2927	1606	1229 - 1172	-	1094; 967
19	3068	2929; 2854	1606	1235 - 1160	-	1091; 967

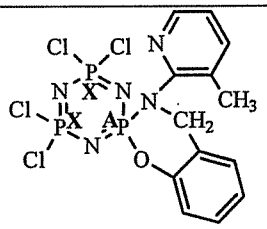
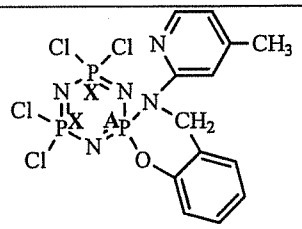
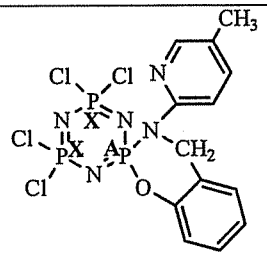
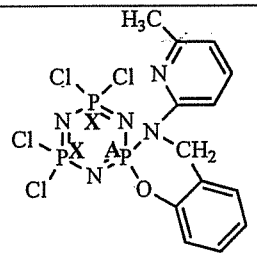
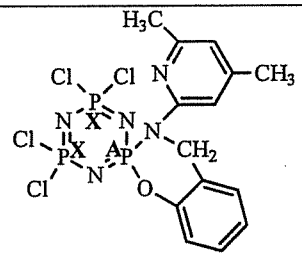
Çizelge 4.4. (Devam) N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})

Bileşik No	$\upsilon_{C-H\ (Aromatik)}$	$\upsilon_{C-H\ (Alifatik)}$	$\upsilon_{C=C}$	$\upsilon_{P=N}$	υ_{P-Cl}	υ_{P-O}
20	3066	2926; 2869	1606	1228 - 1179	557; 521	1094; 943
21	3067	2924; 2862	1608	1228 - 1171	-	1095; 927
22	3068	2928; 2868	1606	1224 - 1160	-	1091, 935

4.5. ^{31}P-NMR Spektrumları

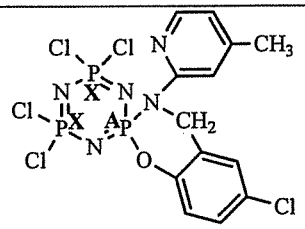
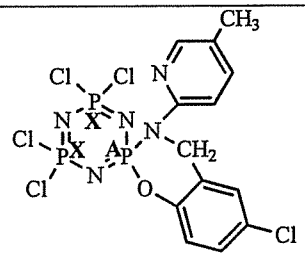
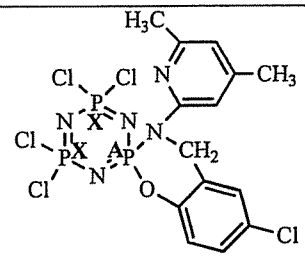
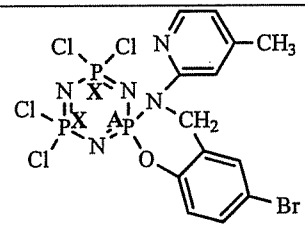
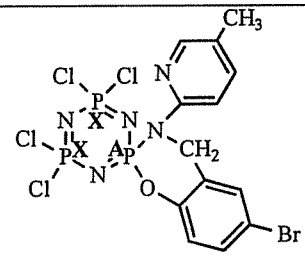
Sentezlenen **1-22** bileşiklerine ait fosforların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.5'te verilmiştir. ^{31}P-NMR spektrumları sübstitüe olmuş klor atomlarını ve sübstitüsyon türünü belirlemede önemlidir. Bu bileşiklerin ^{31}P-NMR spektrumlarının AX_2 (**1-12b, 13-16, 18, 21**) ve ABX (**17, 19, 20, 22**) türünde spektrumlar olduğu belirlenmiştir. **1-12b, 15-21** bileşikleri için alınan spektrumlar protonla eşleşmemiş, bileşik **13, 14** ve **22** için ise protonla eşleşmiş ^{31}P-NMR spektrumlarıdır ve $CDCl_3$ içerisinde alınmışlardır. Kimyasal kayma değerlerinin ekzosiklik NPN açılarına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (Shaw 1986, Bilge ve ark. 2005). Bununla birlikte, fosfor atomlarına ait kimyasal kayma değerlerinin metil gruplarının konumlarına bağlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. Bileşik **1-22**'nin ^{31}P-NMR spektrum verileri

Bileşik No	Molekül Formülü	$\delta(A)_{ppm}$	$\delta(B)_{ppm}$	$\delta(X)_{ppm}$	$^{2}J_{PNP,Hz}$
1		5,15 (ü)	-	26,32 (i)	57,3
2		2,76 (ü)	-	27,15 (i)	61,7
3		2,67 (ü)	-	27,09 (i)	62,1
4		1,66 (üü)	-	25,27 (i)	62,6
5		6,43 (ü)	-	29,89 (i)	62,8

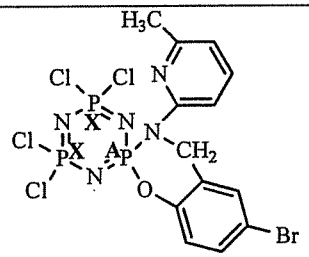
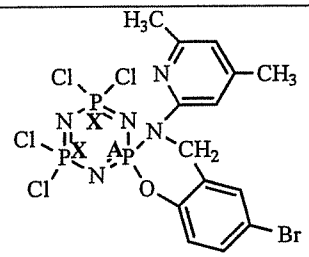
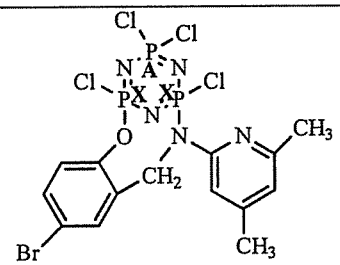
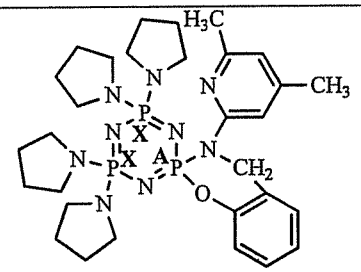
ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi

Çizelge 4.5. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{31}P-NMR spektrum verileri

Bileşik No	**Molekül Formülü**	$\delta(A)_{ppm}$	$\delta(B)_{ppm}$	$\delta(X)_{ppm}$	$^{2}J_{PNP,Hz}$
6		1,81 (ü)	-	26,03 (i)	61,4
7		1,62 (ü)	-	25,91 (i)	62,2
8		1,87 (üü)	-	26,23 (i)	61,1
9		1,73 (ü)	-	26,04 (i)	61,9
10		1,51 (ü)	-	25,88 (i)	62,2

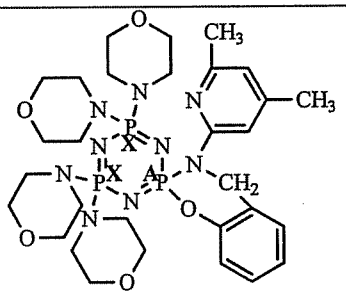
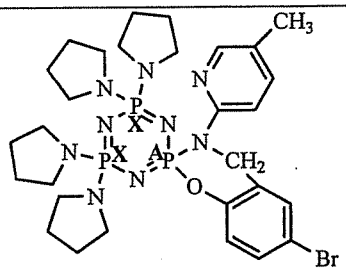
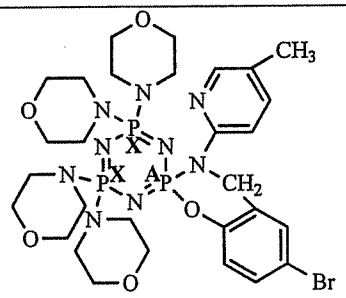
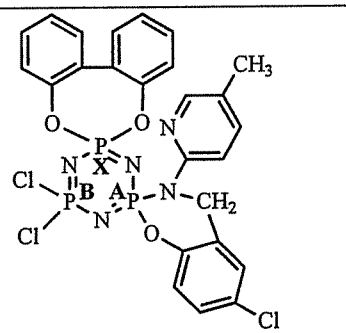
ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi

Çizelge 4.5. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{31}P-NMR spektrum verileri

Bileşik No	**Molekül Formülü**	$\delta(A)_{ppm}$	$\delta(B)_{ppm}$	$\delta(X)_{ppm}$	$^{2}J_{PNP,Hz}$
11		1,67 (ü)	-	25,28 (i)	63,1
12a		2,01 (ü)	-	25,33 (i)	62,9
12b		26,72 (ü)	-	7,86 (i)	63,4
13		13,22 (ü)	-	17,95 (i)	48,7

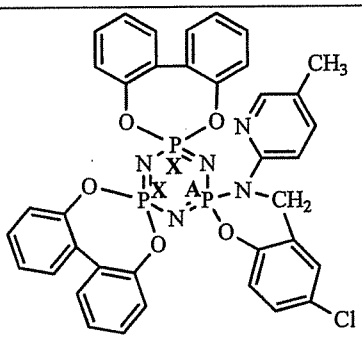
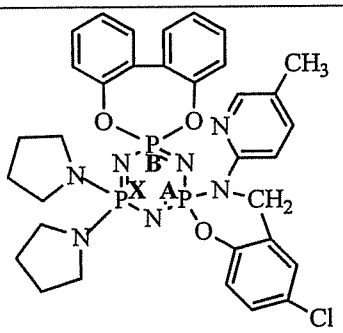
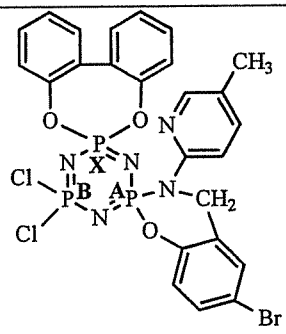
ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi

Çizelge 4.5. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{31}P-NMR spektrum verileri

Bileşik No	**Molekül Formülü**	$\delta(A)_{ppm}$	$\delta(B)_{ppm}$	$\delta(X)_{ppm}$	$^{2}J_{PNP,Hz}$
14		12,01 (üü)	-	19,90 (i)	49,7
15		12,45 (ü)	-	17,29 (i)	50,4
16		11,65 (ü)	-	20,35 (i)	52,1
17		7,35 (ii)	30,00 (ii)	22,15 (ü)	$80,8^{AB}$; $81,1^{AX}$; $80,6^{BX}$

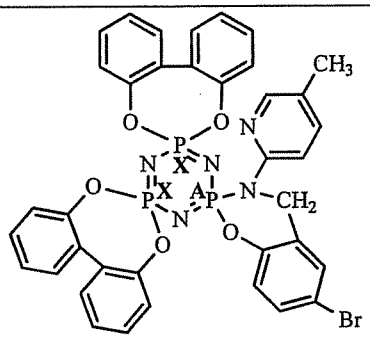
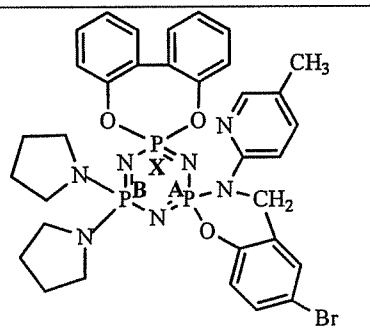
ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi

Çizelge 4.5. (Devam) Bileşik **1-22'** nin ^{31}P-NMR spektrum verileri

Bileşik No	**Molekül Formülü**	$\delta(A)_{ppm}$	$\delta(B)_{ppm}$	$\delta(X)_{ppm}$	$^{2}J_{PNP,Hz}$
18		12,35 (ü)	-	27,15 (i)	85,6
19		12,40 (ii)	18,95 (ii)	27,01 (ii)	$71,8^{AB}$; $80,3^{AX}$; $72,2^{BX}$
20		8,50 (ii)	29,95 (ii)	22,30 (ü)	$79,9^{AB}$; $80,3^{AX}$; $80,5^{BX}$

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi

Çizelge 4.5. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{31}P-NMR spektrum verileri

Bileşik No	Molekül Formülü	$\delta(A)_{ppm}$	$\delta(B)_{ppm}$	$\delta(X)_{ppm}$	$^{2}J_{PNP,Hz}$
21		12,45 (ü)	-	27,20 (i)	85,7
22		12,30 (ii)	26,95 (ii)	18,95 (ü)	$69,5^{AB}$; $63,2^{AX}$; $65,4^{BX}$

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi

Bileşik **2**'de A fosforuna ait üçlü pik 2,76 ppm'de gözlenirken, **5** bileşiğinde A fosforu 6,43 ppm'de rezonans olmaktadır. Tetrapirolidin (**13**, **15**), tetramorfolin (**14**, **16**) ve 2,2′-dioksi-1,1′-bifenil (**17-22**) sübstitüe bileşiklerde A fosforuna ait piklerin, bağlanan grupların etkisi ile, aşağı alana kaydığı görülmüştür. Tetrapirolidin ve tetramorfolin sübstitüe fosfazen bileşiklerinde (**13-16**) X fosforlarının ise, pirolidin ve morfolin gruplarının etkisi ile, bileşik **1-12b**'ye kıyasla daha yukarı alanda rezonans oldukları belirlenmiştir. δ(A) pikinin bileşik **13** ve **14** için bileşik **5**'e göre sırasıyla 6,79 ve 5,58 ppm, bileşik **15** ve **16** için ise bileşik **10**'a kıyasla 10,94 ve 10,14 ppm; aşağı alana kaydığı görülmektedir. Tetrapirolidin (**13**, **15**) ve tetramorfolin (**14**, **16**) sübstitüe δ(X)'e ait kimyasal kayma değerlerinin ise sırasıyla 11,94; 8,59 ve 9,99; 5,63 ppm yukarı alana kaydığı belirlenmiştir. Bu kayma,

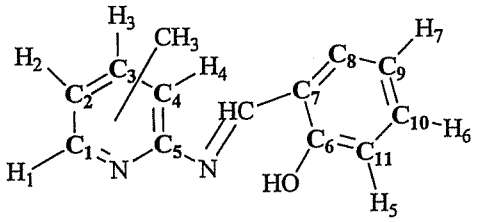
pirolidin ve morfolindeki azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinin fosfor atomuna elektron donörü etkilerinden kaynaklanmaktadır. 2,2′-dioksi-1,1′-bifenil türevi bileşiklerde (**17-22**), δ(A) piki bileşik **17**, **18** ve **19** için bileşik 7'ye göre sırasıyla 5,73; 10,73 ve 10,78 ppm, bileşik **20**, **21** ve **22** için ise bileşik **10**'a göre sırasıyla 6,99; 10,94 ve 10,79 ppm aşağı alana kaymıştır. 2,2′-dioksi-1,1′-bifenil gruplarının bağlı olduğu (**17-22**) fosforlar PCl_2 fosforlarına göre daha yukarı alanda rezonans olmaktadır.

Full- sübstitüe fosfazen bileşiklerine (**13-16**, **19**, **22**) ait eşleşme sabiti değerlerinin *spiro*-türevi bileşiklerine kıyasla (**5**, **10**, **17**, **20**) daha düşük oldukları görülmektedir.

4.6. ^{1}H-NMR Spektrumları

Bileşik **S1-S12**'e ait protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.6'da, **1-22** bileşiklerine ait protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.7'de verilmiştir. Alınan spektrumlar $CDCl_3$ içerisinde alınmıştır. Bileşiklerdeki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri beklenilen değerler ile uyum içindedir. Schiff bazlarının (**S1-S12**) CH_3 gruplarına ait pikler 2,38-2,62 ppm, fosfazen bileşiklerininki (**1-22**) 1,98-2,90 ppm değerleri arasında tekli olarak gözlenmektedir.

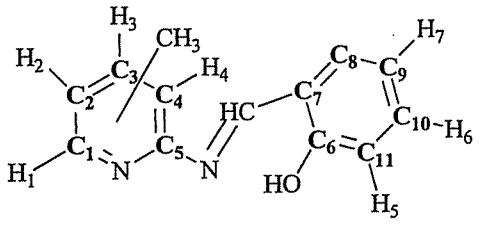
Çizelge 4.6. Bileşik **S1-S12**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri



	S1	**S2**	**S3**	**S4**
H_1	8,37 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=3,8	8,38 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=5,1	8,32 (i, 1H) $^4J_{H1-H3}$=1,6	-
H_2	7,17 (ii, 1H) $^3J_{H2-H3}$=7,6	7,04-7,06 (ç, 1H)	-	7,09 (i, 1H) $^3J_{H2-H3}$=7,6
H_3	7,63 (i, 1H) $^3J_{H3-H2}$=7,3	-	7,50 (ii, 1H) $^3J_{H3-H4}$=7,7 $^4J_{H3-H1}$=1,6	7,66 (ü, 1H) $^3J_{H3-H2,H4}$=7,7
H_4	-	7,17 (t, 1H)	7,24 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=7,9	7,13 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=7,9
H_5	7,06 (i, 1H) $^3J_{H5-6}$=8,5	7,04-7,06 (ç, 1H)	7,04 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,2	7,05 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,5
H_6	7,43 (üi, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,7 $^4J_{H6-H8}$=1,6	7,41 (üi, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,7 $^4J_{H6-H8}$=1,6	7,41 (üi, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,9 $^4J_{H6-H8}$=1,6	7,41 (üi, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=8,5 $^4J_{H6-H8}$=1,6
H_7	6,98 (ü, 1H) $^3J_{H7-H6,H8}$=7,4	6,97 (ü, 1H) $^3J_{H7-H6,H8}$=7,4	6,65 (ü, 1H) $^3J_{H7-H6,H8}$=7,4	6,97 (ü, 1H) $^3J_{H7-H6,H8}$=7,6
H_8	7,55 (ii, 1H) $^3J_{H8-H7}$=7,9 $^4J_{H8-H6}$=1,6	7,50 (ii, 1H) $^3J_{H8-H7}$=7,1 $^4J_{H8-H6}$=1,6	7,59 (ii, 1H) $^3J_{H8-H7}$=8,1 $^4J_{H8-H6}$=2,3	7,59 (ii, 1H) $^3J_{H8-H7}$=7,6 $^4J_{H8-H6}$=1,6
OH	13,78	13,52	13,56	13,61
CH	9,46 (t, 1H)	9,44 (t, 1H)	9,43 (t, 1H)	9,45 (t, 1H)
$CH_{3(1,2)}$	2,49 (t, 3H)	2,42 (t, 3H)	2,38 (t, 3H)	2,60 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

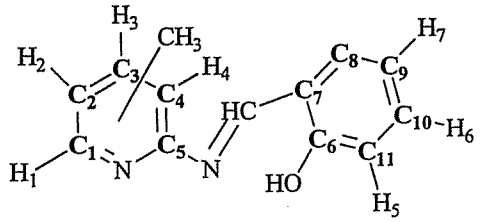
Çizelge 4.6. (Devam) Bileşik **S1-S12**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri



	S5	S6	S7	S8
H_1	-	8,41 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=4,8	8,35 (i, 1H) $^3J_{H1-H3}$=3,0	-
H_2	6,92 (t, 1H)	7,10 (t, 1H)	-	6,97-7,01 (ç, 1H)
H_3	-	-	7,26 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=8,1	-
H_4	6,94-6,98 (ç, 1H)	7,20 (t, 1H)	7,34 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=7,9	6,97-7,01 (ç, 1H)
H_5	7,04 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,8	7,02 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,7	6,99 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,8	6,97-7,01 (ç, 1H)
H_6	7,40 (üi, 1H) $^3J_{H7-H5,H6}$=7,8 $^4J_{H6-H8}$=1,4	7,38 (ii, 1H) $^3J_{H7-H5,H6}$=8,8 $^4J_{H6-H8}$=2,3	7,35 (ii, 1H) $^3J_{H7-H5,H6}$=8,6 $^4J_{H6-H8}$=2,7	7,35 (ii, 1H) $^3J_{H7-H5,H6}$=8,8 $^4J_{H6-H8}$=2,6
H_7	6,94-6,98 (ç, 1H)	-	-	-
H_8	7,51 (ii, 1H) $^3J_{H8-H7}$=7,6 $^4J_{H8-H6}$=1,6	7,49 (i, 1H) $^4J_{H8-H6}$=2,5	7,61 (i, 1H) $^4J_{H8-H6}$=2,4	7,50 (i, 1H) $^4J_{H8-H6}$=2,6
OH	13,68	13,54	13,61	13,64
CH	9,42 (t, 1H)	9,41 (t, 1H)	9,42 (t, 1H)	9,39 (t, 1H)
$CH_{3(1,2)}$	2,60 (t, 3H) 2,40 (t, 3H)	2,46 (t, 3H)	2,40 (t, 3H)	2,40 (t, 3H) 2,57 (t, 3H)

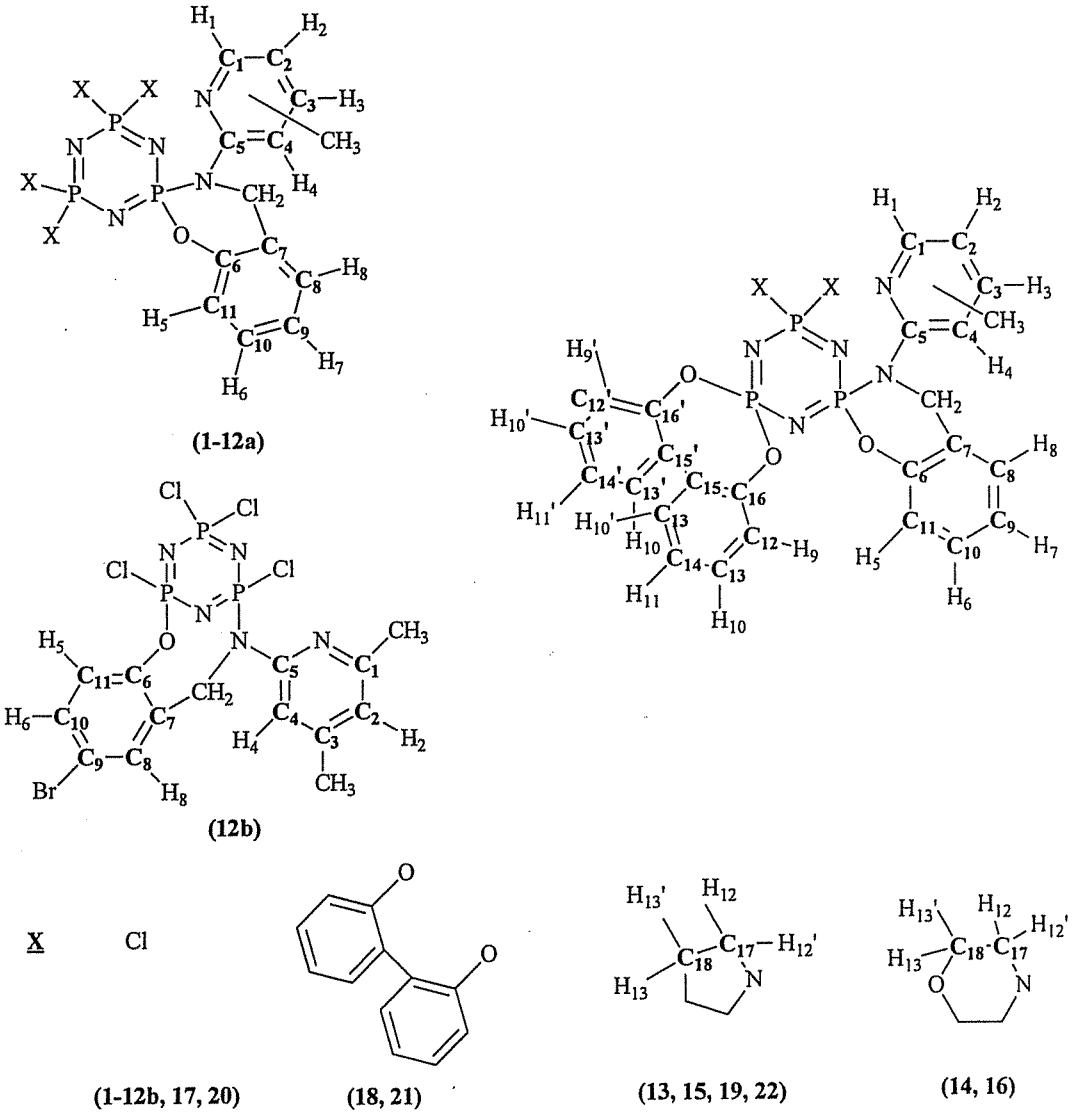
ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.6. (Devam) Bileşik **S1-S12**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri



	S9	S10	S11	S12
H_1	8,39 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=5,1	8,34 (i, 1H) $^4J_{H1-H3}$=2,2	-	-
H_2	7,10 (i, 1H) $^3J_{H2-H1}$=5,1	-	7,14-7,17 (ç, 1H)	6,92-6,96 (ç, 1H)
H_3	-	7,55-7,60 (ç, 2H)	7,70 (ü, 1H) $^3J_{H3-H2,H4}$=7,3	-
H_4	7,17 (t, 1H)	7,30 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,0	7,14-7,17 (ç, 1H)	6,92-6,96 (ç, 1H)
H_5	6,96 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,8	6,93 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,8	6,96 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,3	6,92-6,96 (ç, 1H)
H_6	7,49 (ii, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,8 $^4J_{H6-H8}$=2,5	7,55 (ii, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,8 $^4J_{H6-H8}$=2,5	7,50 (ii, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,8 $^4J_{H6-H8}$=2,4	7,46 (ii, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,8 $^4J_{H6-H8}$=2,5
H_7	-	-	-	-
H_8	7,61 (i, 1H) $^4J_{H8-H6}$=2,5	7,55-7,60 (ç, 2H)	7,67 (i, 1H) $^4J_{H8-H6}$=2,4	7,63 (i, 1H) $^4J_{H8-H6}$=2,5
OH	13,58	13,60	13,62	13,65
CH	9,39 (t, 1H)	9,50 (t, 1H)	9,42 (t, 1H)	9,38 (t, 1H)
$CH_{3(1,2)}$	2,45 (t, 3H)	2,40 (t, 3H)	2,62 (t, 3H)	2,38 (t, 3H) 2,55 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu



Şekil 4.3. Bileşik **1-22** üzerindeki protonların numaralandırılması

Çizelge 4.7. Bileşik **1-22**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	1	**2**	**3**	**4**
H_1	8,33 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=4,3	8,42 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=5,1	8,01 (t, 1H)	-
H_2	7,13-7,28 (ç, 1H)	7,05 (i, 1H) $^3J_{H2-H1}$=5,1	-	6,88 (i, 1H) $^3J_{H2-H3}$=7,5
H_3	7,60 (i, 1H) $^3J_{H3-H2}$=7,6	-	7,34 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=8,4	7,62 (ü, 1H) $^3J_{H3-H2,H4}$=8,1
H_4	-	6,97 (i, 1H) $^3J_{H4-H2}$=5,1	6,65 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,5	6,75 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,3
H_5	7,13-7,28 (ç, 1H)	7,42 (ii, 1H) $^3J_{H5-H6}$=7,4	7,02 (ii, 1H) $^3J_{H5-H6}$=7,4	7,21 (ii, 1H) $^3J_{H5-H6}$=7,4
H_6	7,30 (ü, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=6,6	7,48 (ü, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=4,6	7,18 (ü, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,9	7,40 (ü, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,8
H_7	7,13-7,28 (ç, 1H)	7,39-7,62 (ç, 1H)	7,07-7,09 (ç, 1H)	7,24-7,26 (ç, 1H)
H_8	7,13-7,28 (ç, 1H)	7,39-7,62 (ç, 1H)	7,07-7,09 (ç, 1H)	7,24-7,26 (ç, 1H)
$H_{9,9'}$	-	-	-	-
$H_{10,10'}$	-	-	-	-
$H_{11,11'}$	-	-	-	-
$H_{12,12'}$	-	-	-	-
$H_{13,13'}$	-	-	-	-
CH_2	4,70 (i, 2H) $^3J_{PH}$=16,9	5,02 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,8	4,58 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9	4,79 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9
$CH_{3(1,2)}$	2,31 (t, 3H)	2,61 (t, 3H)	2,11 (t, 3H)	2,60 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.7. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	5	**6**	**7**	**8**
H_1	-	8,23 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=5,1	8,20 (t, 1H)	-
H_2	6,57 (t, 1H)	6,85 (i, 1H) $^3J_{H2-H1}$=5,1	-	6,56 (t, 1H)
H_3	-	-	7,54 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=8,3	-
H_4	6,70 (t, 1H)	6,73 (t, 1H)	6,83 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,5	6,72 (t, 1H)
H_5	7,38 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=7,4	7,20 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,6	7,19 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,6	7,20 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,5
H_6	7,20 (ü, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,5	7,35 (i, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,7	7,34 (i, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,6	7,36 (i, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,2
H_7	7,25 (ç, 1H)	-	-	-
H_8	6,25 (ç, 1H)	7,28 (t, 1H)	7,26 (t, 1H)	7,29 (ç, 1H)
$H_{9,9'}$	-	-	-	-
$H_{10,10'}$	-	-	-	-
$H_{11,11'}$	-	-	-	-
$H_{12,12'}$	-	-	-	-
$H_{13,13'}$	-	-	-	-
CH_2	4,75 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9	4,78 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,8	4,75 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9	4,77 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9
$CH_{3(1,2)}$	2,68 (t, 3H) 2,46 (t, 3H)	2,40 (t, 1H)	2,31 (t, 3H)	2,34 (t, 3H) 2,53 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.7. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	9	**10**	**11**	**12a**
H_1	8,22 (i, 1H) $^3J_{H1-H2}$=5,1	8,21 (t, 1H)	-	-
H_2	6,86 (i, 1H) $^3J_{H2-H1}$=5,0	-	6,73 (i, 1H) $^3J_{H2-H3}$=8,3	6,55 (t, 1H)
H_3	-	7,56 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=8,5	7,61 (ü, 1H) $^3J_{H3-H2,H4}$=7,3	-
H_4	6,73 (t, 1H)	6,85 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,5	6,89 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=7,5	6,75 (t, 1H)
H_5	7,15 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,5	7,14 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,6	7,15 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,6	7,15 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,6
H_6	7,51 (i, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,5	7,50 (i, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,6	7,51 (i, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,6	7,50 (i, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,6
H_7	-	-	-	-
H_8	7,43 (t, 1H)	7,43 (t, 1H)	7,42 (t, 1H)	7,43 (t, 1H)
$H_{9,9'}$	-	-	-	-
$H_{10,10'}$	-	-	-	-
$H_{11,11'}$	-	-	-	-
$H_{12,12'}$	-	-	-	-
$H_{13,13'}$	-	-	-	-
CH_2	4,78 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9	4,78 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9	4,76 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9	4,78 (i, 2H) $^3J_{PH}$=13,1
$CH_{3(1,2)}$	2,40 (t, 3H)	2,31 (t, 3H)	2,58 (t, 3H)	2,35 (t, 3H) 2,50 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.7. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	12b	**13**	**14**	**15**
H_1	-	-	-	8,11 (t, 1H)
H_2	6,44 (t, 1H)	6,53 (t, 1H)	6,62 (t, 1H)	-
H_3	-	-	-	7,58 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=8,5
H_4	6,78 (t, 1H)	7,33 (t, 1H)	7,16 (t, 1H)	6,85 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,5
H_5	7,08 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,5	7,23 (ç, 1H)	7,25 (ç, 1H)	7,32 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,2
H_6	7,36-7,42 (ç, 1H)	7,03 (ü, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,4	7,07 (ü, 1H) $^3J_{H6-H5,H7}$=7,5	7,25 (ii, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,5 $^4J_{H6-H8}$=2,2
H_7	-	7,23 (ç, 1H)	7,25 (ç, 1H)	-
H_8	7,36-7,42 (ç, 1H)	6,95 (i, 1H) $^3J_{H8-H7}$=7,9	6,96 (i, 1H) $^3J_{H8-H7}$=8,2	7,37 (i, 1H) $^4J_{H8-H6}$=2,2
$H_{9,9'}$	-	-	-	-
$H_{10,10'}$	-	-	-	-
$H_{11,11'}$	-	-	-	-
$H_{12,12'}$	-	3,20 (ç)	3,05 (ç) 3,15 (ç)	3,04-3,20 (ç)
$H_{13,13'}$	-	1,82 (t) 1,73 (ç)	3,55 (ç) 3,69 (ç)	1,83 (ü) 1,73 (ü)
CH_2	5,05 (ü, 1H) $^3J_{PH}$=6,7	5,11 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,5	5,05 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,9	5,03 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,3
$CH_{3(1,2)}$	1,98 (t, 3H) 2,33 (t, 3H)	2,41 (t, 3H) 2,18 (t, 3H)	2,42 (t, 3H) 2,90 (t, 3H)	2,25 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.7. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	16	**17**	**18**	**19**
H_1	8,15 (t, 1H)	8,33 (t,1H)	8,39 (t, 1H)	8,21 (t, 1H)
H_2	-	-	-	-
H_3	7,38-7,41 (ç, 1H)	7,58 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=8,2	7,63 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=8,2	7,49-7,54 (ç, 1H)
H_4	6,87 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,5	6,94 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,4	6,84 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=7,0	6,95 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=7,9
H_5	7,38-7,41 (ç, 1H)	7,19 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=9,4	7,17-7,34 (ç, 1H)	7,05 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,1
H_6	7,38-7,41 (ç, 1H)	7,43-7,56 (ç,1H)	7,39-7,44 (ç, 1H)	7,44-7,47 (ii, 1H) $^3J_{H6-H5}$=8,5 $^4J_{H6-H8}$=2,2
H_7	-	-	-	-
H_8	7,38-7,41 (ç, 1H)	7,26 (t, 1H)	7,17-7,34 (ç, 1H)	7,24-7,30 (ç, 1H)
$H_{9,9'}$	-	7,28-7,56 (ç, 2H)	7,39-7,44 (ç, 1H)	7,39 (ü, 1H) $^3J_{H9,9'-H10,10'}$=7,7 7,33 (ü, 1H) $^3J_{H9,9'-H10,10}$=7,4
$H_{10,10'}$	-	7,28-7,42 (ç, 4H)	7,17-7,34 (ç, 8H)	7,24-7,30 (ç, 4H)
$H_{11,11'}$	-	7,43-7,56 (ç, 2H)	7,49-7,53 (ç, 4H)	7,49-7,54 (ç, 2H)
$H_{12,12'}$	3,05-3.13 (ç) 3,18-3,21 (ç)	-	-	3,11 (ü) 3,26 (ü)
$H_{13,13'}$	3,58 (ç) 3,68 (ç)	-	-	1,92 (ü) 1,76 (ü)
CH_2	5,02 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,3	4,80 (ç, 2H)	4,91 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,6	4,93 (ü, 1H) $^3J_{PH}$ =14,5 5,12 (ü, 1H) $^3J_{PH}$ =13,0
$CH_{3(1,2)}$	2,25 (t, 3H)	2,33 (t,3H)	2,34 (t, 3H)	2,31 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.7. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{1}H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	20	**21**	**22**
H_1	8,32 (t, 1H)	8,38 (t, 1H)	8,21 (t, 1H)
H_2	-	-	-
H_3	7,59 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=9,4	7,62 (i, 1H) $^3J_{H3-H4}$=9,5	7,46-7,53 (ç, 1H)
H_4	6,94 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=8,9	6,85 (i, 1H) $^3J_{H4-H3}$=7,1	6,95-7,05 (ç, 1H)
H_5	7,15 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=9,1	7,14 (i, 1H) $^3J_{H5-H6}$=8,5	6,95-7,05 (ç, 1H)
H_6	7,44-7,49 (ç, 1H)	7,39-7,49 (ç, 1H)	7,21-7,46 (ç, 1H)
H_7	-	-	-
H_8	7,44-7,49 (ç, 1H)	7,39-7,49 (ç, 1H)	7,21-7,46 (ç, 2H)
$H_{9,9'}$	7,28-7,32 (ç, 2H)	7,26-7,36 (ç, 4H)	7,21-7,46 (ç, 2H)
$H_{10,10'}$	7,33-7,41 (ç, 4H)	7,39-7,49 (ç, 8H)	7,21-7,46 (ç, 4H)
$H_{11,11'}$	7,51-7,54 (ç, 2H)	7,49-7,53 (ç, 4H)	7,46-7,53 (ç, 2H)
$H_{12,12'}$	-	-	3,10 (ü, 4H) 3,23 (ü, 4H)
$H_{13,13'}$	-	-	1,91 (ü, 4H) 1,73 (ü, 4H)
CH_2	4,80 (ç, 2H)	4,90 (i, 2H) $^3J_{PH}$ =12,6	4,92 (ü, 1H) $^3J_{PH}$ =12,5 5,12 (ü, 1H) $^3J_{PH}$ =15,6
$CH_{3(1,2)}$	2,32 (t, 3H)	2,35 (t, 3H)	2,31 (t, 3H)

ü: Üçlü, üü: Üçlünün üçlüsü, üi: Üçlünün ikilisi, i: İkili, ii: İkilinin ikilisi, t: Tekli, ç: Çoklu

Pirolidin ve morfolin grupları üzerindeki H_{12}, $H_{12'}$ (NCH_2) ve H_{13}, $H_{13'}$ (NCH_2CH_2) protonları sırasıyla 3,20 ve 1,82; 1,73 ppm (**13**), 3,05; 3,15 ve 3,55; 3,69 ppm (**14**), 3,04-3,20 ve 1,83; 1,73 ppm (**15**), 3,05–3,13; 3,18-3,21 ve 3,58; 3,68 ppm (**16**); 3,11; 3,26 ve 1,92; 1,76 ppm (**19**); 3,10; 3,23 ve 1,91; 1,73 (**22**) ppm değerlerinde rezonans olmaktadır. Fosfazen bileşikleri (**1-16**, **18**, **21**) üzerindeki CH_2

protonları fosfor atomları ile üç bağ uzaklıktan etkileşerek ikiye yarılmaktadır. Eşleşme sabitleri ($^3J_{PH}$) 12,3-16,9 Hz aralığında değişmektedir. Bileşik **12b**'de CH_2 protonları iki fosfor atomu ile etkileştiğinden triplet vermektedir ve eşleşme sabiti 6,7 Hz olarak gözlenmiştir. Bileşik **17** ve **20**'de CH_2 protonları multiplet, **19** ve **22** bileşiklerinde ise iki adet triplet vermektedir ve bu durumun optikçe aktif merkezin her iki formu (R veS) içermesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

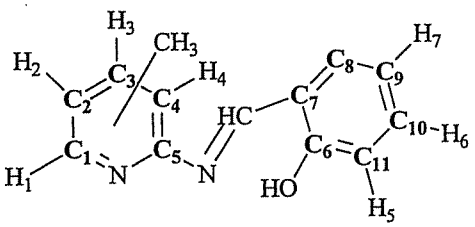
Fosfazen bileşiklerinde (**1-22**) aromatik bölgedeki H_1 protonu, piridin halkası üzerindeki azot atomunun etkisi ile 8,01-8,42 pm aralığında rezonans olmaktadır. Piridin halkası üzerindeki azot atomuna meta konumundaki H_2 ve H_4 protonları sırasıyla, 6,53-7,05 ve 6,65-7,33 ppm aralığında gözlenmektedir.

11 bileşiğinin H-H COSY spektrumundan (Ek-61) yararlanılarak, ^{1}H-NMR spektrumunda 6,73; 7,61; 7,15; 7,51 ppm'de gözlenen piklerin sırası ile H_2, H_3 ve H_5, H_6 protonlarına ait olduğu belirlenmiştir. 7,42 ppm de singlet olarak gözlenen pik COSY spektrumunda H-H korelasyonu göstermemektedir ve H_8 protonunun sinyalidir. 9,50 ppm civarında singlet olarak gözlenen pik CH=N protonuna aittir. Diğer fosfazen bileşikleri için de ^{1}H-NMR spektrum verileri benzer şekildedir. Fosfazen bileşiklerinin bir kısmı için alınan COSY spektrumları protonların yerlerini belirlemede kolaylık sağlamıştır.

4.7. ^{13}C-NMR Spektrumları

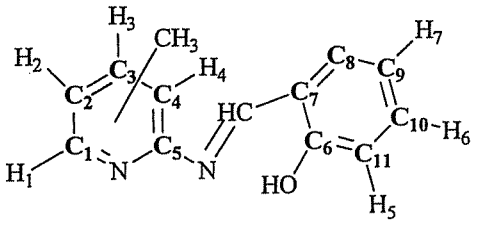
Sentezlenen Schiff bazlarına (**S1-S12**) ait ^{13}C-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.8'de, fosfazen bileşiklerine (**1-22**) ait değerler ise Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bileşiklere ait tüm karbonların kimyasal kayma değerleri beklenilen değerlerle uyum içindedir.

Çizelge 4.8. Bileşik **S1-S12**'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) verileri

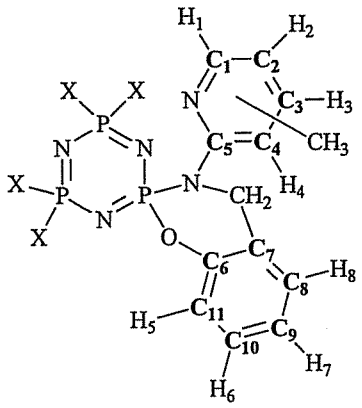


	S1	S2	S3	S4	S5	S6
C1	146,4	148,6	149,2	156,9	157,1	148,7
C2	122,7	123,6	132,4	122,2	123,2	124,0
C3	139,5	149,9	139,0	138,6	149,9	150,1
C4	128,6	119,1	117,2	119,1	117,2	118,9
C5	155,9	157,7	155,4	158,1	157,7	157,1
C6	162,1	161,9	161,8	161,9	161,9	160,5
C7	119,2	119,2	118,9	119,1	119,1	119,8
C8	133,4	133,4	133,3	133,5	133,3	132,2
C9	117,2	121,2	119,9	119,1	119,0	123,7
C10	133,8	133,7	133,6	133,7	133,5	133,5
C11	119,2	117,3	119,2	117,3	118,1	121,4
CH	163,9	164,6	163,8	164,4	164,3	163,4
$CH_{3(1,2)}$	17,7	20,9	18,2	24,5	24,2 20,9	20,9

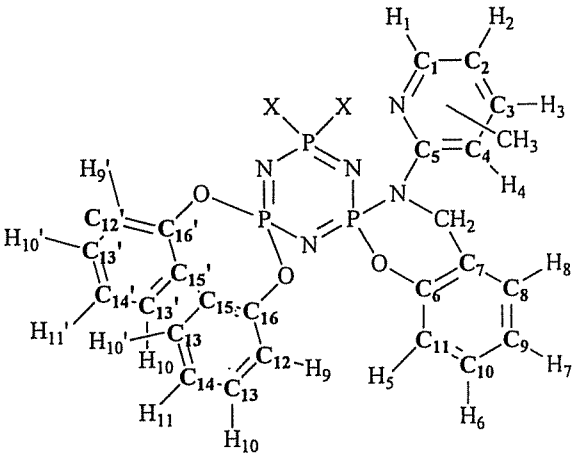
Çizelge 4.8. (Devam) Bileşik **S1-S12**'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) verileri

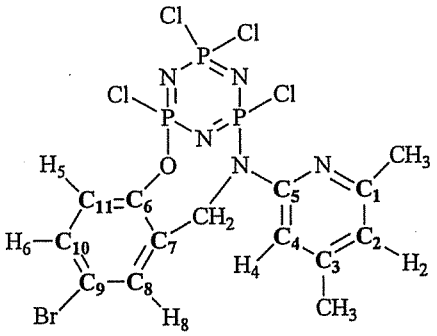


	S7	S8	S9	S10	S11	S12
C1	149,3	156,5	150,0	149,3	156,4	156,5
C2	132,9	123,6	123,7	132,9	122,6	123,6
C3	139,0	149,9	148,7	138,9	138,6	149,9
C4	120,1	118,3	119,8	120,0	119,3	119,3
C5	154,9	157,9	157,1	154,8	158,3	157,9
C6	160,4	160,5	160,9	160,8	160,9	160,9
C7	119,8	118,8	121,4	120,5	120,5	120,5
C8	132,1	132,2	135,2	135,3	135,3	135,2
C9	123,7	123,6	110,6	110,6	110,5	110,4
C10	133,3	133,3	136,3	136,1	136,2	136,0
C11	118,8	119,8	119,3	119,4	117,4	118,3
CH	162,4	163,0	163,3	162,4	163,1	162,9
$CH_{3(1,2)}$	18,2	24,2 20,9	20,9	18,2	24,4	24,2 20,8



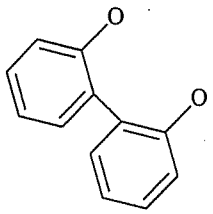
(1-12a)



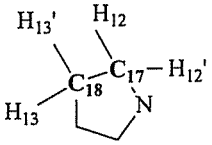


(12b)

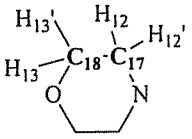
X Cl



(1-12b, 17, 20) (18, 21)



(13, 15, 19, 22)



(14, 16)

Şekil 4.4 . Bileşik **1-22** üzerindeki karbonların numaralandırılması

Çizelge 4.9. Bileşik **1-22**'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
C1	148,5	147,6	148,1	157,6	157,3	150,1
C2	117,5	119,4	127,4	117,9	119,2	119,3
C3	138,6	150,5	139,5	138,4	149,7	147,6
C4	-	109,6 $^3J_{PC}$=6,3	108,4 $^3J_{PC}$=6,1	106,0 $^3J_{PC}$=8,9	107,1 $^3J_{PC}$=6,3	109,3 $^3J_{PC}$=6,4
C5	124,6	124,7 $^2J_{PC}$=7,8	124,7 $^2J_{PC}$=7,6	124,8 $^2J_{PC}$=7,4	124,9 $^2J_{PC}$=7,6	126,2 $^2J_{PC}$=7,4
C6	151,4 $^2J_{PC}$=4,1	150,5 $^2J_{PC}$=4,3	153,0 $^2J_{PC}$=4,3	154,6 $^2J_{PC}$=4,2	154,7	154,5 $^2J_{PC}$=4,8
C7	-	149,4 $^3J_{PC}$=8,1	149,4 $^3J_{PC}$=8,3	149,1 $^3J_{PC}$=8,2	149,2 $^3J_{PC}$=8,3	147,7 $^3J_{PC}$=8,2
C8	118,8 $^4J_{PC}$=6,8	119,6 $^4J_{PC}$=6,5	119,7 $^4J_{PC}$=6,0	119,1 $^4J_{PC}$=6,4	119,2	126,9
C9	127,6	127,2	127,2	126,8	126,8	130,4
C10	129,8	130,1	130,1	129,7	129,7	129,8
C11	126,3	125,5	125,5	125,1	125,2	120,6 $^3J_{PC}$=6,5
C12,12'	-	-	-	-	-	-
C13,13'	-	-	-	-	-	-
C14,14'	-	-	-	-	-	-
C15,15'	-	-	-	-	-	-
C16,16'	-	-	-	-	-	-
C17,17'	-	-	-	-	-	-
C18,18'	-				-	-
CH_2	43,0	47,5	47,6	47,7	47,7	46,6
$CH_{3(1,2)}$	21,8	22,5	19,4	22.0	24,2 20,8	21,6

Çizelge 4.9. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	7	**8**	**9**	**10**	**11**	**12a**
C1	147,8	154,4	150,2	147,6	157,8	157,4
C2	130,3	119,5	119,3	127,6	118,2	120,4
C3	139,3	149,8	147,5	139,5	138,5	132,0
C4	108,3 $^3J_{PC}$=5,4	107,3 $^3J_{PC}$=6,4	109,4	108,6 $^3J_{PC}$=5,5	106,2 $^3J_{PC}$=6,4	107,3 $^3J_{PC}$=6,4
C5	126,1 $^2J_{PC}$=7,3	126,8	126,6 $^2J_{PC}$=7,3	126,5 $^2J_{PC}$=7,3	127,9 $^2J_{PC}$=7,3	129,7 $^2J_{PC}$=5,5
C6	152,4 $^2J_{PC}$=4,3	157,4	154,5 $^2J_{PC}$=5,5	152,2 $^2J_{PC}$=4,5	154,4 $^2J_{PC}$=4,5	154,4 $^2J_{PC}$=4,6
C7	147,7 $^3J_{PC}$=8,2	147,9 $^3J_{PC}$=8,2	148,3 $^3J_{PC}$=8,2	148,3 $^3J_{PC}$=8,2	148,4 $^3J_{PC}$=9,1	149,8
C8	126,9	126,8	129,8	129,8	129,7	129,8
C9	127,4	130,3	117,8	117,8	117,8	117,8
C10	129,7	129,7	132,8	132,7	132,8	132,7
C11	120,6 $^2J_{PC}$=6,4	120,5 $^2J_{PC}$=6,4	121,0 $^2J_{PC}$=6,4	120,9 $^3J_{PC}$=7,3	120,9 $^3J_{PC}$=7,3	120,9 $^3J_{PC}$=6,4
C12,12'	-	-	-	-	-	-
C13,13'	-	-	-	-	-	-
C14,14'	-	-	-	-	-	-
C15,15'	-	-	-	-	-	-
C16,16'	-	-	-	-	-	-
C17,17'	-	-	-	-	-	-
C18,18'	-	-	-	-	-	-
CH_2	46,9	47,3	46,6	46,9	47,3	47,2
$CH_{3(1,2)}$	17,6	24,2 21,3	21,6	17,6	24,4	21,3 24,2

Çizelge 4.9. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	12b	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**
C1	156,4	155,7	156,5	147,1	147,7	147,90
C2	119,2	117,3	118,5	125,8	126,9	127,2
C3	131,9	146,8	147,4	136,7	137,4	138,9
C4	111,6	112,0	112,9	119,9	119,7 $^4J_{PC}$=6,4	109,1 $^4J_{PC}$=5,2
C5	127,1 $^2J_{PC}$=3,3	128,0 $^2J_{PC}$=6,3	128,5	129,3 $^2J_{PC}$=6,4	131,5	126,5 $^2J_{PC}$=7,2
C6	149,6 $^2J_{PC}$=4,0	155,1	154,8 $^2J_{PC}$=8,8	153,3 $^2J_{PC}$=9,1	152,8 $^2J_{PC}$=9,1	152,9 $^2J_{PC}$=5,5
C7	148,4	151,7 (d) $^3J_{PC}$=8,9	151,2 $^3J_{PC}$=8,9	150,8 $^3J_{PC}$=9,1	150,3 $^3J_{PC}$=9,1	148,3 $^3J_{PC}$=7,7
C8	129,7	117,6 (d) $^4J_{PC}$=5,9	117,9 $^4J_{PC}$=6,4	129,4	114,4	128,8
C9	116,7	127,0	127,2	115,3	116,2	121,4
C10	132,7	123,2	123,6	136,5	130,1	129,9
C11	120,4	128,1	128,6	131,0	128,9 $^2J_{PC}$=6,4	120,7 $^3J_{PC}$=6,6
C12,12'	-	-	-	-	-	126,3 $^3J_{PC}$=9,1
C13,13'	-	-	-	-	-	122,1
C14,14'	-	-	-	-	-	129,5
C15,15'	-	-	-	-	-	128,6
C16,16'	-	-	-	-	-	147,8
C17,17'	-	46,1 $^2J_{PC}$=15,4	44,7 $^2J_{PC}$=12,4	46,0	44,7	-
C18,18'	-	26,4	67,1	26,4	67,2	-
CH_2	46,5	46,5	47,2	46,2	46,6	46,9
$CH_{3(1,2)}$	23,9 20,8	24,3 26,4	24,2 21,4	17,6	25,6	17,5

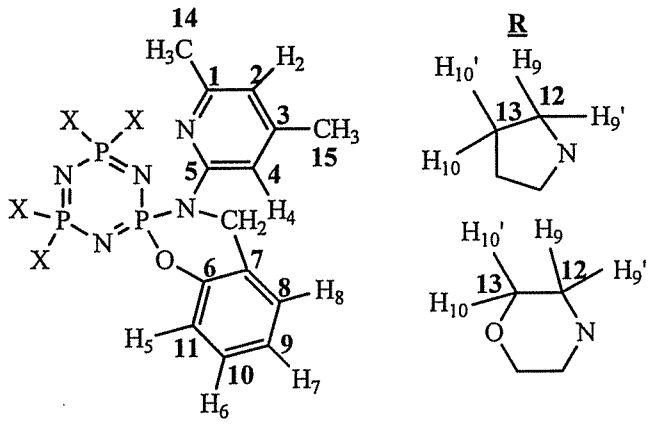
Çizelge 4.9. (Devam) Bileşik **1-22**'nin ^{13}C-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	18	**19**	**20**	**21**	**22**
C1	148,2	147,6	147,8	147,8	146,5
C2	127,1	126,9	127,2	138,6	126,7
C3	138,5	137,5	138,9	138,6	137,5
C4	121,4 $^{4}J_{PC}$=6,81	121,9 $^{4}J_{PC}$=4,2	109,3 $^{3}J_{PC}$=4,9	110,9	114,1
C5	127,2 $^{2}J_{PC}$=6,4	128,4 $^{2}J_{PC}$=6,4	126,9 $^{2}J_{PC}$=7,2	127,6 $^{2}J_{PC}$=6,1	128,8
C6	148,9 $^{3}J_{PC}$=8,4	152,9 $^{2}J_{PC}$=8,9	152,8 $^{2}J_{PC}$=5,3	152,9 $^{2}J_{PC}$=6,4	152,8
C7	147,9	147,7 $^{3}J_{PC}$=8,5	148,8 $^{3}J_{PC}$=8,2	149,4 $^{3}J_{PC}$=7,5	148,6
C8	120,1	127,0	128,7	128,9	129,5
C9	110,1	114,1	117,3	116,8	116,2
C10	130,1	129,8	132,4	132,4	131,4
C11	129,5	119,6 $^{3}J_{PC}$=6,6	120,9 $^{3}J_{PC}$=6,8	120,6 $^{3}J_{PC}$=6,4	120,1 $^{3}J_{PC}$=6,7
C12,12'	129,9 $^{3}J_{PC}$=9,2	129,2 $^{3}J_{PC}$=10,2	126,3 $^{3}J_{PC}$=8,2	125,9 $^{3}J_{PC}$=7,2	125,5
C13,13'	126,1	125,6	121,4	122,1	122,1
C14,14'	129,3	128,5	129,9	129,6	129,9
C15,15'	129,1	128,8	128,9	129,0	128,9
C16,16'	147,7	148,8	147,9	148,4	147,3
C17,17'	-	46,10	-	-	46,2 $^{2}J_{PC}$=10,9
C18,18'	-	26,3	-	-	26,0
CH_2	46,6	46,5	46,8	46,8	46,3
$CH_{3(1,2)}$	17,6	17,8	17,8	17,7	17,5

Üzerinde proton bulunduran karbonların yerleri Heteronükleer Korelasyon (HETCOR) spektrumları ile kolaylıkla belirlenebilmektedir. Fosfazen bileşiklerindeki karbonların yerlerinin belirlenmesinde HETCOR spektrumlarından yararlanılmıştır. Bileşik **14**'ün ^{13}C-NMR spektrumunda (Ek 66) 118,5; 112,9; 117,9; 127,2; 123,6; 128,5; 44,7 ve 67,1 ppm'de gözlenen piklerin C_2, C_4, C_8, C_9, C_{10}, $C_{12,12'}$ ve $C_{13,13'}$ karbonlara ait olduğu HETCOR spektrumundan (Ek 68) belirlenmiştir. HETCOR spektrumunda iz düşümü olmayan 156,5; 147,4; 128,5; 151,2 ($^2J_{PC}$=8,9 Hz) ve 154,8 ($^2J_{PC}$=8,2 Hz) ppm'de gözlenen sinyaller C_1, C_3, C_5, C_7 ve C_6'ya aittir. Bu karbonlar piridin halkası üzerindeki protonsuz karbonlardır. Piridin halkasındaki daha elektronegatif azot atomuna komşu C_1 atomu, piridin halkasındaki diğer karbon atomları ve C_5 karbonuna kıyasla, daha aşağı alanda gözlenmektedir. Bununla birlikte, heteroatoma para- konumda konumlanan C_3 karbonu meta- konumundaki C_2 ve C_4 atomlarından daha yüksek kimyasal kayma değerlerinde rezonans olmaktadır. Üzerinde proton olmayan C_5 karbonu C_1 ve C_3 atomlarından daha çok perdelenmektedir. Tersiyer karbonlar olan C_1, C_3, C_5, C_7 ve C_6 karbonları HMBC tekniği yardımı ile, karbon proton etkileşimleri ($^2J_{CH}$ veya $^3J_{CH}$) incelenerek, belirlenmiştir (Çizelge 4.10). HETCOR ve HMBC (Ek 72) sonuçlarından bileşik **14**'ün çözelti ortamındaki ($CDCl_3$) olası konformasyonu çizilmiştir (Şekil 4.5).

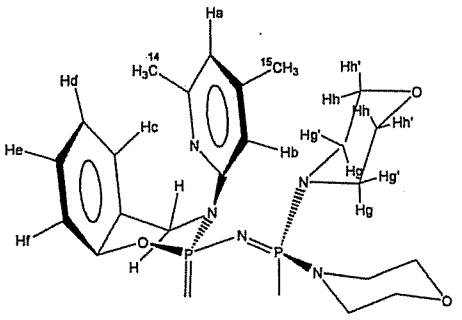
Diğer fosfazen bileşiklerine ait karbonların yerini belirlemede de HETCOR spektrumlarından yararlanılmıştır.

Çizelge 4.10. Bileşik **14**'ün ^{1}H-^{13}C HETCOR ve HMBC korelasyonu



Atom	HETCOR	HMBC [J(C,H)]			
	^{1}J	^{2}J	^{3}J	^{4}J	$^{m.i.}J$
H_2	C_2	C_1, C_3	C_{14}, C_{15}	-	$C_{13,13'}$
H_4	C_4	-	C_{15}	-	C_8, C_6, C_{14}
H_8	C_8	C_7, C_9	C_{10}, CH_2	-	C_{14}
H_7	C_9		C_7	-	C_{14}, CH_2
H_6	C_{10}	C_9, C_{11}	C_8	C_6	C_{14}
H_5	C_{11}	-	C_7	-	C_{14}, CH_2
$H_{9,9'}$	C_{12}	C_{13}	-	-	C_{14}
$H_{10,10'}$	C_{13}	C_{12}	-	-	-
CH_2	CH_2	C_7	C_5	C_{10}	C_{14}, C_{15}
$CH_{3(1)}$	C_{14}	C_1	-	-	$C_4, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}$
$CH_{3(2)}$	C_{15}	C_3	C_4, C_2	-	C_{12}

m.i.: moleküliçi etkileşim



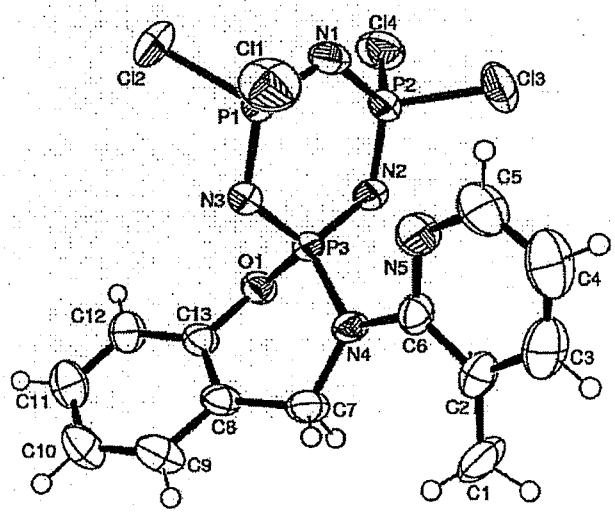
Şekil 4.5. Bileşik **14**'ün çözelti ortamındaki stereoizomer yapısı

4.8. X-Işınları Yapı Analizi

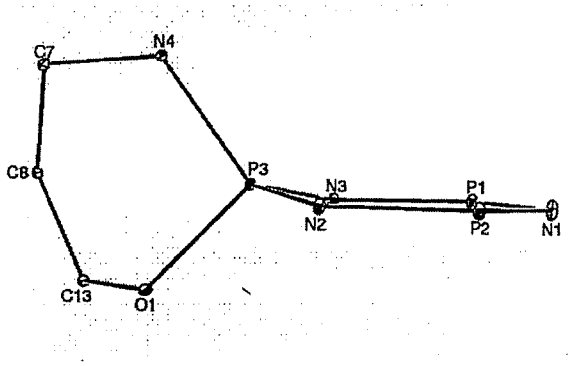
Bileşik **1**, **4** ve **5**'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapılarının incelenmesi bu bölümün alt başlıklarında verilmiştir.

4.8.1. Bileşik 1'in X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapısının incelenmesi

Bileşik **1**'in x-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapısının incelenmesi sonucu elde edilen ORTEP çizimi ve halkaların konformasyonu Şekil 4.6, Şekil 4.7, kristal verileri Çizelge 4.11, atomlar arası uzaklıkları Çizelge 4.12, geometrik parametreleri ise Çizelge 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.6. Bileşik **1**'in kristal yapısının ORTEP çizimi



Şekil 4.7. Bileşik **1**'de fosfazen halkasının konformasyonu

Çizelge 4.11. Bileşik **1**'in kristal verileri

Bileşik	$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$
Renk/biçim	Renksiz/çubuk
Kristal Şekli	Monoklinik
Kristal Boyutu (mm)	0,35x0,15x0,15
Mol Kütlesi ($gmol^{-1}$)	488,99
Uzay grubu	P21/n
Sıcaklık (K)	296(2)
Hücre sabitleri	a=10,7906(10) Å, b=8,5625(17) Å, c=21,187(5) Å, β=91,298(12)°
Hücre hacmi ($Å^3$)	1957,1(6)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
$D_{hesaplanan}$ (Mgm^{-3})	1,660
$\mu_{hesaplanan}$ (mm^{-1})	7,960
Ölçülen yansıma sayısı	4168
Kullanılan yansıma sayısı	2746 [I >2 s(I)]
R	0,0642
R_w	0,1641
Parametre sayısı	236
$\Delta\rho_{maks}$ ($e\ Å^{-3}$)	0,819
$\Delta\rho_{min}$($e\ Å^{-3}$)	0,631
θ_{maks} (°)	74,25

Çizelge 4.12. Bileşik **1** için atomlar arası uzaklıklar (Å)

P1-N1	1,571(4)	P3-N2	1,597(4)
P1-N3	1,564(3)	P3-N3	1,589(4)
P1-Cl1	2,001(2)	P3-N4	1,660(3)
P1-Cl2	1,991(2)	P3-O1	1,586(3)
P2-N1	1,580(4)	O1-C13	1,404(5)
P2-N2	1,569(3)	N4-C6	1,417(5)
P2-Cl3	1,997(2)	N4-C7	1,481(5)
P2-Cl4	2,000(2)	C7-C8	1,502(6)

X-ışınları ile yapı analizi sonucunda bileşik **1**'de fosfazen A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) halkası düzlemsel olmadığı [Q_T=0,503(15) Å] ve düzlemselleşmiş kayık konformasyonunda [ϕ_2=125,9(1,2)^o ve θ_2=59,0(3)^o] olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7). Fosfazen halkası, torsiyon açılarının değerlerinden de anlaşıldığı üzere (Çizelge 4.13), N1 ve P3 atomlarından geçen psödo (gerçek olmayan)-ayna düzlemine sahiptir. N1, N2 ve N3 atomları bu düzlemde fosfor atomları arasında sırasıyla -0,030(4), 0,103(4) ve 0,131(3) Å konumlarında yer almaktadır. Altı üyeli halka B(P3/N4/C7/C8/C13/O1) burkulmuş-kayık formundadır [ϕ_2=-157,6(4)^o; θ_2=104,7(5)^o; 0,616(4) Å].

Çizelge 4.13. Bileşik **1**'in bazı bağ ve torsiyon açıları (^{o})

C2-C6-N4	124,2(4)	C7-N4-C6-N5	-145,1(4)
C6-N4-C7	121,0(3)	C7-N4-C6-C2	38,5(7)
C6-N4-P3	117,2(3)	C12-C13-C8-C7	177,0(5)
C7-N4-P3	119,6(3)	N1-P2-N2-P3	-7,5(4)
C8-C13-O1	117,1(3)	N1-P1-N3-P3	10,0(4)
Cl3-C8-C7	119,5(4)	N2-P3-O1-C13	178,1(3)
Cl3-O1-P3	114,7(3)	N2-P3-N4-C6	58,2(4)
Cl2-P1-Cl1	100,5(9)	N2-P3-N4-C7	-138,4(4)
Cl3-P2-Cl4	100,7(8)	N2-P3-N3-P1	-15,2(4)
N1-P1-Cl1	108,3(2)	N2-P2-N1-P1	1,8(5)
N1-P1-Cl2	107,4(2)	N3-P3-O1-C13	-57,5(3)

Çizelge 4.13. (Devam) Bileşik **1**'in bazı bağ ve torsiyon açıları (°)

N1-P2-Cl3	108,4(2)	N3-P3-N2-P2	13,7(3)
N1-P2-Cl4	108,1(2)	N3-P3-N4-C6	-77,2(4)
N2-P2-Cl3	109,4(2)	N3-P3-N4-C7	86,3(4)
N2-P2-Cl4	108,2(2)	N3-P1-N1-P2	-3,0(5)
N2-P2-N1	120,3(2)	N4-P3-O1-C13	61,4(3)
N2-P3-N4	112,3(2)	N4-P3-N2-P2	-120,3(3)
N3-P1-Cl1	1109,9(2)	N4-C7-C8-C9	-146,7(5)
N3-P1-Cl2	108,7(1)	N4-C7-C8-C13	34,8(6)
N3-P1-N1	119,3(2)	N4-P3-N3-P1	118,2(3)
N3-P3-N2	116,6(2)	O1-C13-C8-C9	179,0(4)
N3-P3-N4	113,9(2)	O1-P3-N2-P2	131,6(2)
N4-C7-C8	114,1(3)	O1-P3-N4-C6	169,4(3)
N5-C5-C4	122,9(6)	O1-P3-N4-C7	-27,2(4)
N5-C6-C2	123,1(4)	O1-C13-C8-C7	-2,4(6)
N5-C6-N4	112,5(4)	O1-P3-N3-P1	-132,2(3)
O1-P3-N2	105,2(2)	P3-O1-C13-C12	129,9(4)
O1-P3-N3	106,6(2)	P3-O1-C13-C8	-50,8(5)
O1-P3-N4	100,3(2)	P3-N4-C7-C8	-15,4(6)
P1-N1-P2	119,8(2)	P3-N4-C6-N5	18,1(5)
P2-N2-P3	120,5(2)	P3-N4-C6-C2	-158,3(4)
P1-N3-P3	121,8(2)		

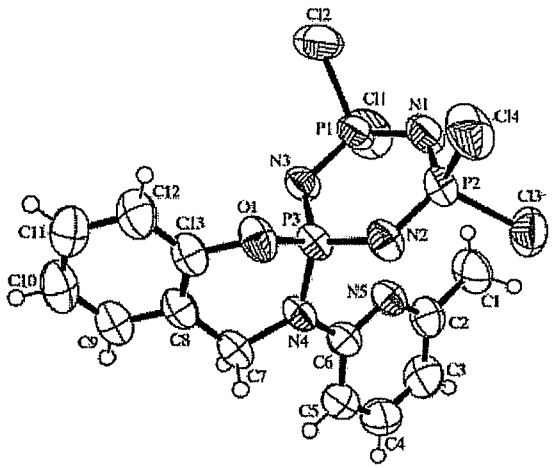
Fosfazen halkasında ortalama P-N bağ uzunluğu 1.578(4) Å'dur ve ekzosiklik P3-N4 [1,660(3) Å] bağından daha kısadır. P-N bağ uzunlukları 1.564(3)-1.597(4) Å değerleri arasındadır ve halkadaki P3 atomundan uzaklığına göre düzensiz bir değişim göstermektedir (P3-N2>P3-N3>P2-N1>P1-N1≈P2-N2>P1-N3) (Çizelge 4.13). P-N bağ açıları ve halkanın düzlemsellikten sapması bu molekülün, fosfazenler için önerilen "Ada Delokalizasyonu" modeli ile uyumlu olduğunu göstermektedir (Dewar ve ark., 1960). Ada delokalizasyonuna sahip basit siklotrifosfazenler zwitteriyon formuna yakın oldukça polarize sistemlerdir (Ferris ve ark., 1988). Zwitteriyon form fosfazen halkasındaki P-N bağlarının çok polar olduğu anlamına gelmektedir. Bu kavram P ve N atomlarının P^{+}-N^{-} karakterinde olduğunu ve P-N bağlarının kısaldığını belirtir. *Spiro-*

siklik sübstitüent kabul edilen zwitteriyonik formun oluşması için ekstra bir güç sağlamaktadır. N4 atomu çevresindeki bağ açılarının toplamı [357,8(3)°] N4 atomunun geometrisinin düzlemsele yakın olduğunu göstermektedir.

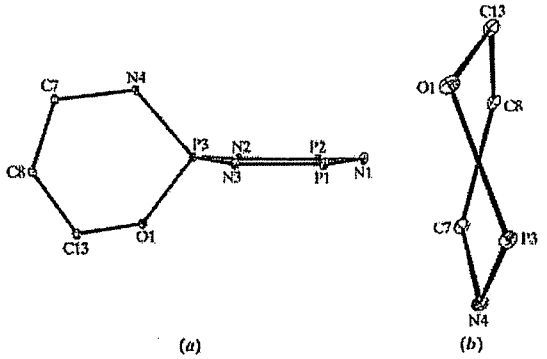
Fosfazen halkasında N2-P3-N3 [116,6(2) °] açısı, standart trimer bileşiğinde de olduğu gibi, ekzosiklik O1-P3-N4 [100,3(2) °] açısından daha küçüktür.(Bullen 1971). Bu veriler bileşik **1** üzerindeki sübstitüentlerin elektron verici ve elektron çekici etkileri ile uyum içindedir. Trimerde bu açıların değerleri sırası ile 118,3(2), 118,5(3) ve 101,2(1), 101,6(1) °'dir. Bileşik **1**'de P2-N2-P3 ve P3-N3-P1 bağ açıları 120,5(2) ve 121,8(2) ° olarak gözlenirken, N3-P3 halkasının elektron verici ve elektron çekici etkileri (Kılıç ve ark.,1996) sonucu P1-N1-P2 açısının değerinde [119,8(2) °] bir artış görülmektedir. Trimer için literatürde belirtilen açı değeri 121,4(3) °'dir (Bullen, 1971).

4.8.2. Bileşik 4'ün X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapısının incelenmesi

Bileşik **4**'ün X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapısının incelenmesi sonucu elde edilen ORTEP çizimi ve halkaların konformasyonu Şekil 4.8, Şekil 4.9, paketlenme diyagramı Şekil 4.10, kristal verileri Çizelge 4.14, atomlar arası uzaklıkları Çizelge 4.15 ve geometrik parametreleri ise Çizelge 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Bileşik **4**'ün kristal yapısının ORTEP çizimi



Şekil 4.9. Bileşik 4'te *spiro*-siklik fosfazen halkasının konformasyonu *(a)*, altı üyeli N/O halkasının konformasyonu *(b)*

Çizelge 4.14. Bileşik 4'ün kristal verileri

Bileşik	$C_{13}H_{12}Cl_4N_5OP_3$
Renk/biçim	Renksiz/prizma
Kristal Şekli	Triklinik
Kristal Boyutu (mm)	0,40x0,25x0,20
Mol Kütlesi ($gmol^{-1}$)	488,99
Sıcaklık (K)	293(2)
Hücre sabitleri	a=8,9834(1) Å, b=9,5110(2) Å, c=11,9857(2) Å, α=82,131(2) °, β=87,598(1)°, γ=81,992(2)°
Hücre hacmi ($Å^3$)	1004,26(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	2
$D_{hesaplanan}$ (Mgm^{-3})	1,617
$M_{hesaplanan}$ (mm^{-1})	7,76
Ölçülen yansıma sayısı	4003
Kullanılan yansıma sayısı	2661 [I>2 s(I)]
R	0,063
R_w	0,166
Parametre sayısı	236
$\Delta\rho_{maks}$ ($e Å^{-3}$)	0,44
$\Delta\rho_{min}$($e Å^{-3}$)	-0,37
θ_{maks} (°)	11-23

X-ışınları ile yapı analizi sonucunda bileşik **4**'te fosfazen A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) halkasının düzlemsel olmadığı (Q_T=0,078(2) Å) ve düzlemselleşmiş kayık konformasyonunda [ϕ_2=64,3(116)° ve θ_2=96,1(16)°] olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.9*(a)*). Fosfazen halkası, torsiyon açılarının değerlerinden de anlaşıldığı üzere, N1 ve P3 atomlarından geçen yalancı-ayna düzlemine sahiptir. Altı üyeli halka B(P3/N4/C7/C8/C13/O1) burkulmuş-kayık formundadır [ϕ_2=-138,6(4)°, θ_2=104,4(14)°; 0,480(2) Å] (Şekil 4.9*(b)*) (Cremer ve Pople, 1975). N4 atomunun çevresindeki bağ açılarının toplamı [359,6(2)°] bu halka konfigürasyonunun düzlemsel olduğunu göstermektedir.

Fosfazen halkasında P-N bağ uzunluğu 1,558(3)-1,584(3) Å arasındadır ve ekzosiklik P3-N4 (1,660(3) Å) bağından daha kısadır. P-N bağ uzunlukları 1,564(3)-1,597(4) Å değerleri arasındadır ve halkadaki P3 atomundan uzaklığına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermektedir (P3-N3≈P3-N2>P1-N1≈P2-N1>P2-N2≈P1-N3). Fosfazen halkasındaki P-N bağları çift bağ karakteri taşır (Çizelge 4.15). Bununla birlikte ekzosiklik P3-N4 bağı [1,642(3)] Å tekli bağa göre daha kısadır. Fosfazen bileşiklerinde, P-N tekli ve çiftli bağları genellikle sırasıyla 1,628-1,691 ve 1,571-1,604 Å aralığında değişmektedir (Allen ve ark., 1987). Bileşik **4**'teki P3-N4 bağının kısalığı N4 atomununun ortaklanmamış elektron çiftlerinden fosfazen halkasına elektron verildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.15. Bileşik **4** için atomlar arası uzaklıklar (Å)

P1-N1	1,576(3)	P3-N4	1,642(3)
P1-N3	1,558(3)	P3-O1	1,576(2)
P2-N1	1,573(3)	O1-Cl3	1,406(4)
P2-N2	1,565(3)	N4-C6	1,408(4)
P3-N2	1,582(3)	N4-C7	1,494(4)
P3-N3	1,584(3)		

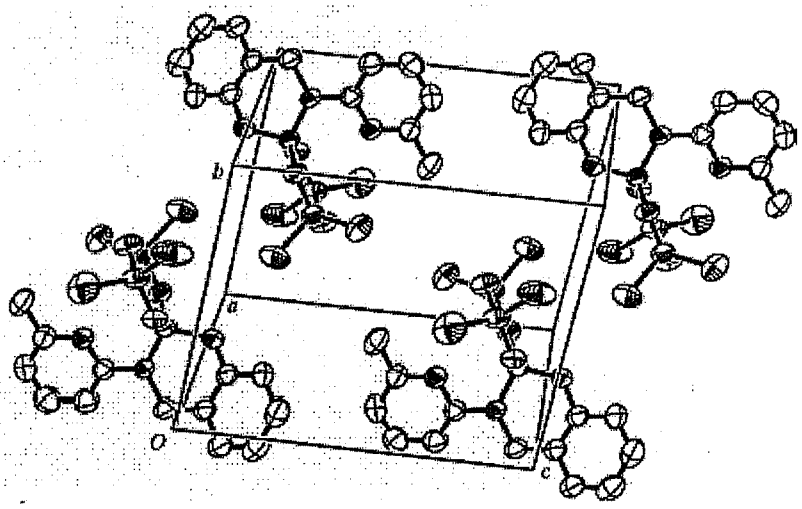
Fosfazen halkasında, endosiklik N2-P3-N3 [116,45(14) °] açısı, standart trimer bileşiğinde de olduğu gibi, ekzosiklik O1-P3-N4 [101,66(13) °] açısından daha küçüktür (Bullen 1971). Bu veriler bileşik **4** üzerindeki sübstitüentlerin elektron verici ve

elektron çekici etkilerinden beklenen şekildedir. Bileşik **4**'te P2-N2-P3 ve P3-N3-P1 bağ açıları 122,13(18)-122,24(17) ° aralığında gözlenirken, N3-P3 halkasının elektron verici ve elektron çekici etkileri sonucu P1-N1-P2 açısının değerinde [119,66(19) °] bir artış görülmektedir (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16. Bileşik **4**'ün bazı bağ ve torsiyon açıları (°)

C6-N4-C7	116,4(3)	N1-P2-N2-P3	0,4(3)
C6-N4-P3	120,3(2)	N1-P1-N3-P3	-1,4(3)
C7-N4-P3	122,9(2)	N2-P3-N3-P1	6,5(3)
Cl3-O1-P3	120,0(2)	N2-P2-N1-P1	5,0(4)
N2-P2-N1	119,49(16)	N3-P3-N2-P2	-6,0(3)
N2-P3-N4	112,85(15)	N3-P1-N1-P2	-4,5(3)
N3-P1-N1	119,54(15)		
N3-P3-N4	111,88(14)		
O1-P3-N2	103,82		
O1-P3-N3	108,64(16)		
O1-P3-N4	101,66		
P1-N1-P2	119,66(19)		
P2-N2-P3	122,13(18)		
P1-N3-P3	122,24(17)		

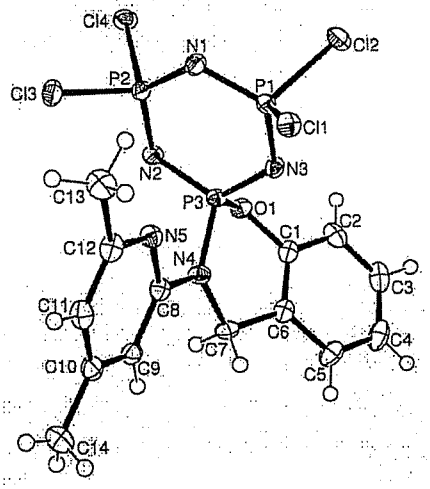
Bileşik **4**'ün paketlenme diyagramında görüldüğü üzere, moleküller *c* eksenine paralel olarak sürmekte ve *a* ekseni boyunca istiflenmektedir (Şekil 4.10). Moleküler paketlenmede dipol-dipol kuvvetleri ve Van der Waals etkileşimleri de etkilidir.



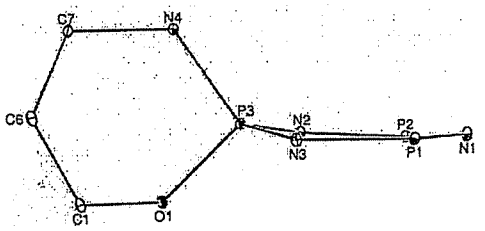
Şekil 4.10. Bileşik **4**'ün paketlenme diyagramı

4.8.3. Bileşik 5'in X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapısının incelenmesi

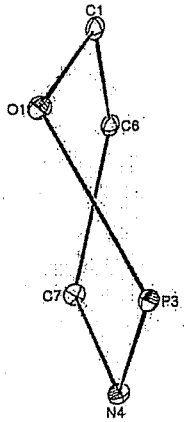
Şekil 4.11'de bileşik **5**'in moleküler yapısı görülmektedir. Fosfazen halkasının düzlemsel olmadığı (Q_T=0,134(1) Å) ve düzlemsel kayık konformasyonunda [ϕ=76,3(6)° ve θ=106,9(6)°] olduğu belirlenmiştir (Cremer ve Pople, 1975) (Şekil 4.12). Altı üyeli halka B(P3/O1/C1/C6/C7/N4) 0,605(3) Å'luk toplam düzlemsellikten sapmaya sahiptir ve, burkulmuş-kayık formundadır [ϕ=11,3,6(1,4)° ve θ=36,3(5)°] (Şekil 4.13).



Şekil 4.11. Bileşik **5**'in kristal yapısının ORTEP çizimi



Şekil 4.12. Bileşik **5**'te fosfazen halkasının konformasyonu

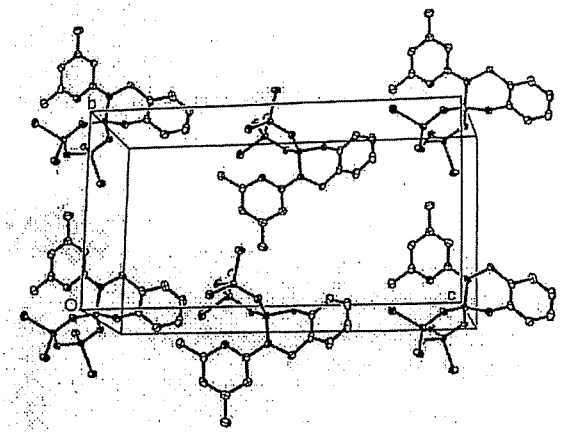


Şekil 4.13. Bileşik **5**'te altı üyeli N/O halkasının konformasyonu

Fosfazen halkasında P-N bağ uzunluğu 1,564(2)-1,592(2) Å arasındadır. Fosfazen halkasındaki P-N bağları çift bağ karakterine sahiptir. Ancak, P3-N4 ekzosiklik bağının (1,657(2) Å) tekli bağa göre daha kısa olduğu görülmüştür. Bileşik **5**'teki P3-N4 bağının kısalığı N4 atomununun ortaklanmamış elektron çiftlerinden fosfazen halkasına elektron verildiğini göstermektedir (Çaylak ve ark., 2005).

C7···C9 [2,838(4) Å], H71(C7)···H91(C9) [2,431(3) Å], H72(C7)···H91(C9) [2,246(3) Å] ve Cl3···H13A(C13) [3,075 Å] atomları arasındaki yakın etkileşimler fosfazen halkası ve hacimli sübstitüentler arasında sterik gerginliğe sebep olmaktadır ve sübstitüe benzende (Ackerman ve ark., 1969) ve imidazolde de (Hökelek ve ark., 2002) gözlendiği gibi grupların dönmesi engellidir. Fosfazen piridin halka düzlemleri arasındaki dihedral açı 80,63(6) °'dir. P3 atomunun stereojenik olması muhtemeldir ve ve mutlak konfigürasyon, S, Flack parametresinin iyileştirilmesi ile doğrulanmıştır (Flack 1983).

Paketlenme diyagramından da görüldüğü gibi Bileşik **5**'in molekülleri *c* eksenine paralel olarak uzamış ve *a* ekseni boyunca istiflenmiştir (Çaylak ve ark., 2005) (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. Bileşik **5**'in paketlenme diyagramı

Bileşik **5**'e ait kristal verileri Çizelge 4.17, geometrik verileri Çizelge 4.18'de verilmektedir.

Çizelge 4.17. Bileşik **5**'in kristal verileri

Bileşik	$C_{14}H_{14}Cl_4N_5OP_3$
Renk/biçim	Renksiz/blok
Kristal Şekli	Ortorombik
Kristal Boyutu (mm)	0,35x0,28x0,20
Mol Kütlesi ($gmol^{-1}$)	503,01
Sıcaklık (K)	100(2)
Hücre sabitleri	a=7,9310(5) Å, b=11,9091(10) Å, c=21,3948(15) Å
Hücre hacmi ($Å^3$)	2020,8(3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı	4
$D_{hesaplanan}$ (Mgm^{-3})	1,653
$\mu_{hesaplanan}$ (mm-1)	0,84
Ölçülen yansıma sayısı	9087

Çizelge 4.17. (Devam) Bileşik **5**'in kristal verileri

Kullanılan yansıma sayısı	3874 [$I>2$ s(I)]
R	0,030
R_w	0,074
Parametre sayısı	276
$\Delta\rho_{maks}$ (e Å^{-3})	0,32
$\Delta\rho_{min}$(e Å^{-3})	-0,45
θ_{maks} (°)	27,1°

Çizelge 4.18. Bileşik **5**'in bazı bağ uzunlukları (Å), bağ ve torsiyon açıları (°)

P1-N1	1,584(2)	P3-O1	1,5875(17)
P1-N3	1,5643(19)	P3-N2	1,584(2)
P2-N1	1,579(2)	P3-N3	1,592(2)
P2-N2	1,5743(19)	P3-N4	1,657(2)
N3-P1-N1	119,42(12)	N2-P3-N4	112,83(11)
N2-P2-N1	120,52(11)	N3-P3-N4	111,85(12)
O1-P3-N3	107,80(10)	P2-N1-P1	118,89(13)
O1-P3-N4	101,54(9)	P2-N2-P3	121,04(14)
N2-P3-O1	104,94(11)	P1-N3-P3	122,09(13)
N2-P3-N3	116,38(11)	O1-P3-N2-P2	-130,47(14)
N3-P1-N1-P2	-3,4(2)	N3-P3-N2-P2	-11,4(2)
N1-P1-N3-P3	-7,6(2)	N4-P3-N2-P2	119,84(15)
N2-P2-N1-P1	6,7(2)	N2-P3-N3-P1	14,8(2)
N1-P2-N2-P3	1,0(2)		

KAYNAKLAR

Ackerman, J.H., Laidlaw, G.M. ve Snyder, G.A. (1969), "Restricted rotational isomers I. Hindered triiodoisophthalic acid derivatives" *Tetrahedron Lett.*, **10**, 3879-3882.

Allcock, H.R. (1972a), "Phosphorus-nitrogen compounds. Cyclic, linear and high polymeric systems", *Academic Press, Inc.*, New York.

Allcock, H.R. (1972b), "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry", *Chem. Rev.*, **72**, 315-356.

Allcock, H.R. (1972c), "Friedel-Crafts substitutions, phosphorus-nitrogen compounds", *Academic: New York*, Chapter 10.

Allcock, H.R. (1992), "Polyphosphazenes", *Journal of İnorganic and Organometallic Polymers*, **2**, 197-211.

Allcock, H.R. (2003), "Chemistry and applications of polyphosphazenes", *Wiley&Sons*, New York, Chapter 12 .

Allcock, H.R., Austin, P.E., Neenan, T.X. (1982), "Phosphazene high polymers with bioactive substituent groups: Prospective anesthetic aminophosphazenes", *Macromol.*, **15**, 689.

Allcock, H.R., Best, R.J. (1964), "Phosphonitrilic compounds: Part 1. The mechanism of phosphonitrilic chloride polymerization capacitance, conductance, and electron-spin resonance studies", *Can. J. Chem.*, **42**, 447-455.

Allcock, H.R., Bissell, E.C., Shawl, E.T. (1973), "Crystal and molecular structure of a new hexamolybdate-cyclophosphazene complex", *İnorg. Chem.*, **12**, 2963-2968.

Allcock, H.R., Brennan, D.J., Dunn, B.S., Parvez, M. (1988), "Organo-silicon organophosphazene chem. 4. cyclotriphosphazenes with geminal (trimethylsilyl)methyl and alkyl or aryl side groups", *İnorganic Chemistry*, **27**, 3226-3233.

Allcock, H.R., Crane, C.A., Morrissey, C.T., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H., Manners, I. (1996), "Living cationic polymerization of phosphoranimines as an ambient temperature route to polyphosphazenes with controlled molecular weights", *Macromol.*, **29**, 7740-7747.

Allcock, H.R., Desorcie, J.L., Wagner, L.J. (1985), "Reactions between alkyl Grignard reagents and aminophosphazenes: synthesis of alkylchlorocyclotriphosphazenes", *İnorg. Chem.*, **24**, 333-340.

Allcock, H.R., Diefenbach, U., Pucher, S.R. (1994), "New Monospirocyclotriphosphazenes and trispirocyclotriphosphazenes from the reactions of $(NPCL_2)_3$ with aromatic ortho dinucleophiles", *Inorganic Chemistry*, **33**, 3091-3095.

Allcock, H.R., Fuller, T.J., Matsumura, K. (1982), "Hydrolysis pathways for amino phosphazenes", *İnorg. Chem.*, **21**, 515-521.

Allcock, H.R., Greigger, P.P., Wagner, C.J., Bernheim, M.Y. (1981), "Synthesis and molecular structure of two cyclotriphosphazenes with phosphorus-iron bonds", *İnorg. Chem.*, **20**, 716-722.

Allcock, H.R., Kugel, R.L. (1965), "Synthesis of high polymeric alkoxy-and aryloxyphosphonitriles", *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4216.

Allcock, H.R., Kugel, R.L. (1966), "Phosphonitrilic compounds. VII. High molecular weight poly(diaminophosphazenes)", *İnorg. Chem.*, **5**, 1716-1718.

Allcock, H.R., Kugel, R.L., Valan, K.J. (1966), "Phosphonitrilic compounds. VI. High molecular weight poly(alkoxy-and aryloxy phosphazenes)", *İnorg. Chem.*, **5**, 1709-1715.

Allcock, H.R., Kwon, S., Riding, G.H., Fitzpatrick, R.J., Bennet, J. (1988), Hydrophilic polyphosphazenes as hydrogels - radiation cross-linking and hydrogel characteristics of poly[bis(methoxyethoxyethoxy)phosphazene", *Biomaterials*, **9**, 509-513.

Allen, F. H., Kennard, O.,Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987), "Tables of bond lengths determined by *X*-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds", *Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1-19.

Allen C.W., (1994) "Linear, cyclic and polymeric Phosphazenes", *Coord. Chem. Rev.*, **130**, 137-173.

Allen, C.W. (1991), "Regio and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes", *Chem. Rev.*, **91**, 119-135.

Allen, C.W. (1993), "The use of phosphazenes as fire-resistant materials", *J. Fire Sci.*, **11**, 320-328.

Allen, C.W., Toch, P.L. (1981), "Organophosphazenes. 13. Reactions of hexafluorocyclotriphosphazene with p-(dimethylamino)phenyl Grignard and lithium reagents", *İnorg. Chem.*, **20**, 8-11.

Becke-Goehring, M., John, K. (1960), "Zur kenntnis der phosphornitrilchloride. III. Die phenylierung des trimeren phosphornitrilchlorids und die reaktionen des diphenylderivats", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **304**, 126-136.

Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z., Hökelek, T. (2004), "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-benzoxazaphosphorine-2,2'λ^5-[4λ^5,6 λ^5] [1,3,5,2,4,6]triazatriphosphorine]", *Helvetica Chim. Acta*, **87**, 2088-2099.

Bilge, S., Özgüç, B., Safran, S., Demiriz, Ş., İşler, H., Havyalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. (2005), "Phosphorus–nitrogen compounds: Novel fully substituted *spiro*-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrapyrrolidino-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ^5,4λ^5,6λ^5-triphosphazene and 4,4,6,6-tetrapyrrolidino-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ^5,4λ^5,6λ^5-triphosphazene. Part XI", *J. Mol. Struct.*, **748**, 101-109.

Blonsky, P.M., Shriver, D.F., Austin, P., Allcock, H.R. (1986), "Complex-formation and ionic-conductivity of polyphosphazene solid electrolytes", *Solid State İonics*, **19**, 258-264.

Bloy, M., Kretschmann, M., Scholz, S., Teichert, M., Diefenbach, U. (2000), "Synthese, komplexbildung und kristallstrukturen von cyclotriphosphazenen mit pyridylalkylaminogruppen", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **626**, 885.

Bode, H., Bach, H. (1942), "Über phosphornitril-verbindungen, I. Mitteil.: phenylderivate des triphosphornitrilchlorides", *Chem. Ber.* ,**75,** 215-226.

Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T.J. and Czomperlik, I.P. (2001), "AIDS–related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action", *Inorg. Chim. Acta.*, **322**, 138-144.

Bullen, G.J. (1971), " An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilic chloride)", *J. Chem. Soc. A*, 1450-1453.

Capitán-Vallvey, L. F., Salinas, F., Jiménez, C. ve. Cuadros, L. (1982), "Étude des bases de Schiff dérivées de la salicylaldehyde et de la 2-aminopyridine. Propriétés et capacité de complexation", *Can. J. Chem.*,**60**, 1706-1712.

Carriedo, G.A., Gómez-Elipe, P., Garciá Alonso, F.J., Fernández-Catuxo, L., Dias, M.R., Garciá Granda, S. (1995), "Synthesis, X-ray structure and coordination to $Mn(CO)_3(bipy)^+$ of the cyclotriphosphazenes $N_3P_3(OC_5H_4N\text{-}2)_6$ and $N_3P_3(OC_5H_4N\text{-}4)_6$", *J. Organomet. Chem.*, **498**, 207-212.

Carriedo, G.A., Fernández-Catuxo, L., Garciá Alonso, F.J, Gómez-Elipe, P., Gonza'les, P.A. (1996), "Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2′-Dioxybiphenyl Groups", *Macromol.*, **29**, 5320-5325.

Castera, P., Faucher, J.P., Guerch, G., Lahana, R., Mahmoun, A., Sournies, F., Labarre, J.F. (1985), "An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes .7. Neither spiro nor ansa - the binodicyclotriphosphazenes, $N_3P_3Cl_5[HN\text{-}(CH_2)N\text{-}NH]Cl_5P_3N_3$", *İnorg. Chim. Acta – Bioinorganic Chemistry*, **108**, 29-33.

Chamberlain, D.L. (1978), "Flame retardancy of polymeric materials", **4**, *Marcel Dekker*: New York.

Chandrasekhar, V., Nagendran, S. (2001), "Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands", *Chem. Soc. Rev.*, 30, 193-203.

Cho, Y.H., Baek, H., Sohn, Y.S. (1999), "Thermal polymerization of hexakis(pyridinoxy)cyclotriphosphazenes: Ring-opening polymerization of ring-strain-free cyclic trimers fully substituted by organic groups", *Macromol.*, **32**, 2167-2172.

Cohen, S., Bano, M.C., Visscher, K.B., Chow, M., Allcock, H.R., Langer, R. (1990), "Ionically cross-linkable polyphosphazene - a novel polymer for microencapsulation", *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 7832-7833.

Craig, D.P. ve Paddock, N.L. (1958), "A novel type of aromaticity", *Nature*, **181**, 1052-1053.

Crandhasekhar, V. ve Thomas, K.R.J. (1993), "Recent aspects of the structure and reactivity of cyclophosphazenes", *Structure and Bonding*, **81**, 41-115.

Cremer, D., Pople, J.A. (1975), "General definition of ring puckering coordinates", *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1354-1358.

Çaylak, N., Hökelek, T., Büyükgüngör, O., Dal, H., Süzen, Y. ve Kılıç, Z. (2005), "4,4′,6,6′-Tetrachloro-3-(4,6-dimethylpyridin-2-yl)-3,4-dihydrospiro[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2′-($2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-cyclotriphosphazene]", *Acta Cryst. Section E*, **61**, 1557-1560.

Das, S.K., Shaw, R.A., Smith, B.C. (1965), "Phase studies and compound formation in the phosphazene and 1,3,5-triazine systems", *Chem. Commun. (London)*, **9**, 176-177.

Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C. ve Whitehead, M.A. (1960), "The structure of the phosphonitrilic halides", *J. Chem. Soc.*, 2423-2429.

Diefenbach, U. (1999), "Multifunktionelle cyclo- und polyphosphazene: synthese, koordinationschemie eigenschaften", *Wissenschaft und Technik Verlag*, Berlin.

Diefenbach, U., Kretschmann, M., Çavdarcı, Ö. (1994), "Synthesis, structure, and complex formation of phosphazenes with pyridine side groups", *Phosphorus Sulfur Silicon*, **93**, 415-416.

Dumanoğulları, F.M., (2006), "Bis(fenoksi)fosfazen türevlerinin sentezi ve yapıları", *Yüksek lisans tezi,* Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 155 sayfa.

Emsley, J., Udy, P. (1972), Polymerization of hexachlorophosphonitrile", *Polymer*, **13**, 593-594.

Emsley, J., Udy, P. (1971), "Factors influencing the preparation of the cyclic phosphonitrilic chlorides", *J. Chem. Soc. A,* 768-772.

Ferris, K.F. ve Duke, C.B. (1989), "Chemical bonding in phosphonitrilic systems-comparison of the electronic-structures of $(F_2PN)_3$, $(F_2PN)_4$, and $OP(F_2)NP(F_2)NPF_3$", *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, **23**, 397.

Ferris, K.F., Friedman, P. ve Friedrich, D.M. (1988), "Electronic-structure of the phosphonitrilic trimer-role of d-orbitals in chemical bonding", *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp*, **22**, 207-218.

Fitzsimmons, B.W., Hewlet, C., Hills, K., Shaw,R.A. (1967), "Phosphorus–nitrogen compounds. Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some cyclotriphosphazadienes and a cyclotriphosphazene", *J. Chem. Soc.*, **A**, 679.

Gabay, Z., Goldschmidt, J.M.E. (1981), "Studies in cyclophosphazenes. Part 11. Geminal amination of (alkylamino)pentachlorocyclotriphosphazenes via a conjugate-base mechanism", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1456.

Gerhardt, C. (1846), "Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote", *Compt. Rend. Hebd. Sèances Acad. Sci.*, **22**, 858.

Gladstone, J.H., Holmes, J.D. (1864), "On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition", *J. Chem. Soc.*, **17**, 225-237.

Gleria, M. and De Jaeger, R. (2001), "Aspects of phosphazene research", *J. Inorg. and Organometal. Polymers*, **11**, 1-45.

Gleria, M., De Jaeger, R. (2004), "Phosphazenes: A worldwide insight", *Nova Science Publishers*, Hauppauge, New York.

Goldschmidt, J.M.E., Goldstein, R. (1981), " Studies in cyclophosphazenes. Part 10. The mechanism for trans-isomer preference in the non-geminal diamination of hexachlorocyclotriphosphazene", *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 247.

Grampel,De J.C. (1992), "Selected chemistry of cycylophosphazenes and cyclothiaphosphazenes", *Coordination Chem. Rev.*, **112**, 247.

Guerch, G., Labarre, J.F., Roques, R., Sourmes, F. (1982), "An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes .2. $N_3P_3Cl_4[HN-(CH_2)_4-NH]$", *J. Mol. Struct.*, **96**, 113-120.

Harris, P.J., Desorcie, J.L., Allcock, H.R. (1981), "Formation of bicyclic phosphazenes *via* he reactions of methyl- and phenyl-magnesium chloride with hexachlorocyclotriphosphazene", *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*,16, 852-853.

Haubold, W. ve Becke-Goehring, M. (1967), "Über phosphorstickstoffverbindungen XXIII. Hydrolyse von verbindungen, die die trichlorphosphazo-gruppe enthalten", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**, 113-121.

Hökelek, T., Dal, H. ve Kılıç, Z. (2001), "Cis-ansa-2,4-Dichloro-2,4-[2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy)]-6,6-diphenylcyclo-$2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$-triphosphazatriene", *Acta Cryst. Section E*, **57**, 1063-1066.

Hökelek, T., Dinçer, S. ve Kılıç, E. (2002), " Crystal Structure of 5,6-Dinitrobenzimidazole.monohydrate", *Cryst. Res. Technol.*, **37**, 1138-1142.

Hökelek, T., Kılıç, A., Begeç, S., Kılıç, Z., Yıldız, M. (1996) "2-(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,4,6,6,8,8-heptachlorocyclo-$2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5,8\lambda^5$-tetraphosphazatetraene", *Acta Crystallogr.*, **C552**, 3243-3246.

Jinkerson, D.L. (1989), "Alkyl/arylphosphazenes: New polymers, cyclic analogs, and precursors", Ph.D., *Texas Christian University*, , 153 sayfa.

Keat, R., Shaw, R.A.(1966), "*Cis*-effect in the nucleofilic substitution of cyclotriphosphazenes", *J. Chem. Soc.*, **A**, 908.

Klaehn, J.R., Peterson, E.S., Luther, T.A., Larsen, R.D. (2006), "Synthesis and characterization of hexa-n-propylcyclotriphosphazene", *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 1697-1700.

Kosch, G. ve Becke-Goehring, M. (1959), "Zur kenntnis der phosphornitrilchloride," *Chem. Ber.*, **92**, 1188-1195.

Kretschmann, M., Diefenbach, U. (1998), "Syntheses, molecular structures, and complex formation of geminal di(2-pyridylmethylamino)-substituted cyclotriphosphazenes", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **624**, 335-341.

Krishnamurthy, S.S., Sau, A.C., Murthy, A.R.V., Keat, R., Shaw, R.A., Woods, M. (1977), "Studies of phosphazenes. Part 4. Reactions of octachlorocyclotetraphosphazatetraene with tert-butylamine", *Dalton. Trans.: İnorg. Chem.*, **20**, 1980-1985.

Krishnamurthy, S.S., Sau, A.C. ve Woods, M. (1978), "Cyclophosphazenes", *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, **21**; 41-113.

Krishnamurthy, S.S., Woods, M. (1987), "Nuclear magnetic resonance of cyclophosphazenes", *Academic Press Inc.*, London.

Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.H. (1983), "Bis-maleimidophenoxy, tris-maleimidophenoxy, and tetrakis-maleimidophenoxy-triphenoxycyclotriphosphazene resins for fire-resistant and heat-resistant applications", *J. Polym. Sci., Polm. Chem. Ed.*, **21**, 3155-3167.

Lappert, M.F., Srivastava, G. (1966), "Metal halide complexes of hexamethylcyclotriphosphazatriene", *J. Chem. Soc. A.*,210-211.

Lensink, C., Bartelled,De R., Grampel,De J.C. (1984), "Geminal bis[(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes synthesis: substitution reactions, and nuclear magnetic resonance spectra", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1521–1526.

Liebig, J. (1834),"Über eine verbindung des phosphors mit dem stickstoff", *Ann. Chem.*, **11**, 139-151.

Mcbee, E.T., Okuhara, K., Morton, C. (1966), "Reactions of hexachloro- and 2,2,4,4-tetrachloro-6,6-diphenylcyclotriphosphazatrienes with sodium phenoxide", *J. İnorg. Chem.*, **5**, 450-457.

Meyer, K.H., Lotmar, W.ve Pankow, G.W.(1936), "Sur le chlorure de poly-phosphornitrile caoutchouc inorganique", *Helv. Chim. Acta,* **19**, 930-948.

Moeller, T. and Kokalis, S.G. (1963), "The relative rates of reaction of trimeric and tetramericphosphonitrilic halides with n-propylamine", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 1397-1400.

Mujumdar, A.N., Young, S.G., Merker, R.L., Magill, J.H. (1990), "A study of solution polymerization of polyphosphazenes", *Macromol.*, **23**, 14-21.

Nataro, C., Myer, C.N., Cleaver, W.M., Allen, C.W.(2001), "Synthesis and characterization of ferrocenylalcohol derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene. X-ray crystal structure of $N_3P_3Cl_5OCH_2CH_2C_5H_4FeCp$", *J. Organometallic Chem.*, **637-639** , 284-290.

Neilson, R. H., Wisian-Neilson, P. (1988), "Poly(alkyl/arylphosphazenes) and their precursors", *Chem. Rev.*, **88,** 541-562.

Oakley, R.T., Rettig, S.J., Paddock, N.L. ve Trotter, J. (1985), "Preparation and conformations of the medium-ring dimethylphosphazenes ($NPMe_2$) 9-12: Crystal and molecular structures of octadecamethylcyclononaphosphazene, eicosamethylcyclodeca phosphazene, docosamethylcycloundecaphosphazene, and tetracosamethylcyclododecaphosphazene", *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6923.

Özgüç, B., Bilge, S., Çaylak, N., Demiriz, Ş., İşler, H., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T. (2005), "Phosphorus–nitrogen compounds: novel *spiro*-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-$2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-triphosphazene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-$2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$-triphosphazene. Part X", *J. Mol. Struct.*, **748**, 39-47.

Shaw, R.A., Fitzsimmons, B.W., Smith, B.C. (1962), "The Phosphazenes (Phosphonitrilic compounds)", *Chem. Rev.*, **62**, 247-281.

Shaw, R.A. (1976), " The reactions of halocyclophosphazenes with nitrogenous bases", Z. Naturforsch, **31b**, 641-667.

Shaw, R.A. (1986), "The phosphazenes-structural parameters and their relationships to physical and chemical properties", *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the related elements*, **28**, 99-128.

Shaw, R.A. (1989), "The reactions of phosphazenes with difunctional and polyfunctional nucleophilic-reagents", *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **45**, 103-136.

Sohn, Y.S, Cho, Y.H., Baek, H., Jung, O.S. (1995), "Synthesis and properties of low molecular weight polyphosphazenes", *Macromol.*, **28**, 7566-7568.

Sournies, F., El Bakılı, A., Labarre, J.F. ve Perly, B. (1989), "An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes 12. The 1st mega-spiro and mega-ansa species from trioxodiamines", *J. Mol. Struct.*, **196**, 201-207.

Sowerby, D., Coxon, G. (1969), "Cyclic inorganic compounds. Part VIII. Aluminium tribromide addition compounds of hexabromo- and hexachloro-triphosphonitriles", *J. Chem. Soc*, **A**, 3012-3014.

Thomas, C.A., Moshier, M.B., Morris, H.E., Moshier, R.W. (1941), "Anhydrous aluminium chloride in organic chemistry", *Reinhold Publishing Corporation.*

Walker, D.I., Bloor, K., Williams, G., Gillie, I. (1972), "Inflammatory aneurysms of the abdominal aorta", *Br. J. Surg.*, **59**, 609-614.

Waltman, R.J., Lengsfield, B., Pacansky, J.(1997), "Lubricants for rigid magnetic media based upon cyclotriphosphazenes: Interactions with Lewis acid sites", *J. Chem. Mater.*, **9**, 2185-2196.

Wang, M.L., Wu, H.S. (1990), "Effects of mass-transfer and extraction of quaternary-salts on a substitution-reaction by Phase-transfer catalysis", *J. Org. Chem.*, **55**, 2344-2350.

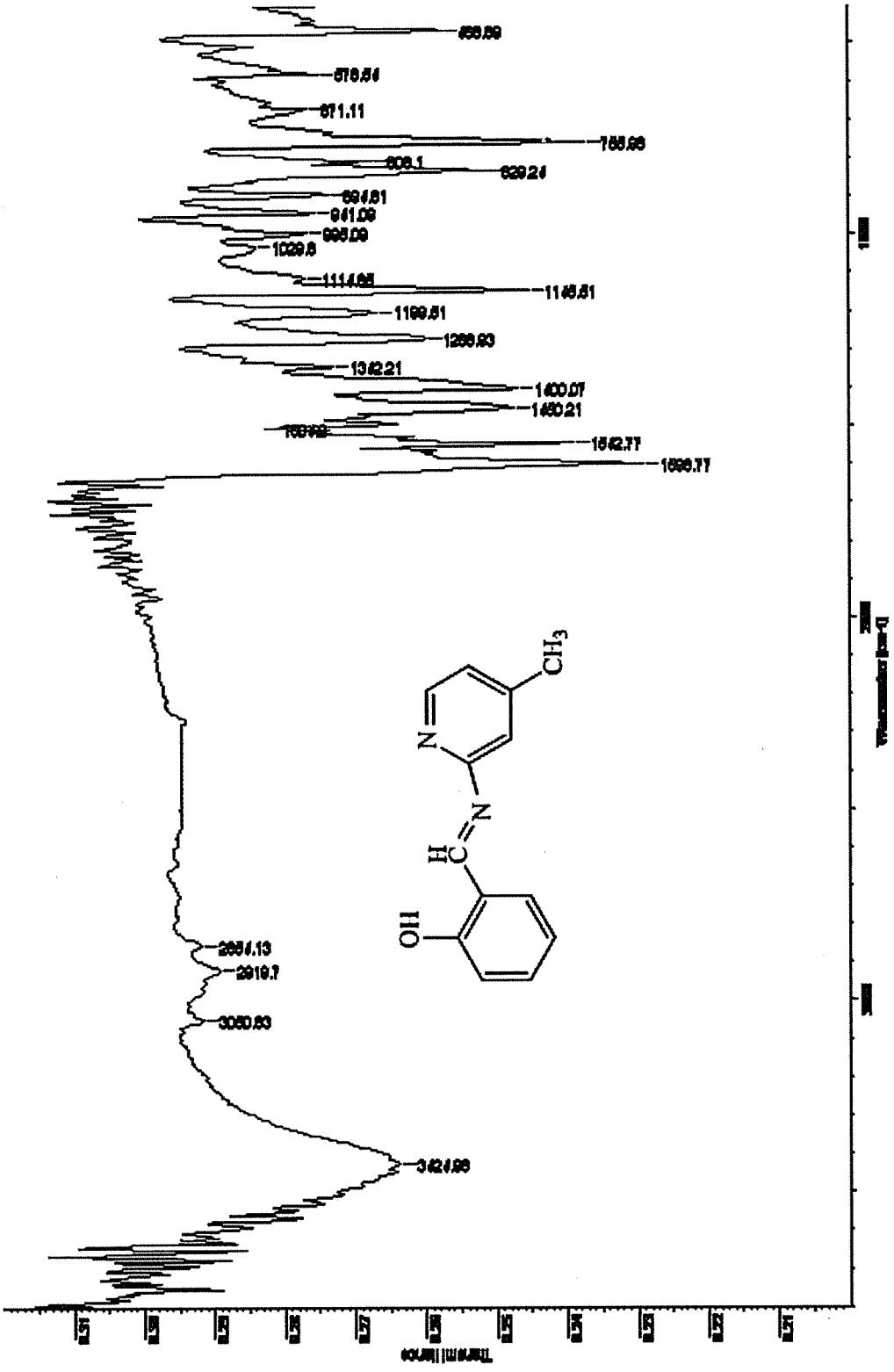
Wisian-Neilson, P.; Neilson, R. H. (1980), "Synthesis of new N-silylphosphinimines: Phosphazene precursors", *Inorg. Chem.*, **19**, 1875-1878.

Yaguchi, A., Morı, S., Kitayama, M., Onda, T., Kurahashı, A., Ando, H. (1992), "The characteristics of cyclic phosphazene and its applications for hard coatings", *Thin Solid Films*, **216**, 123-125.

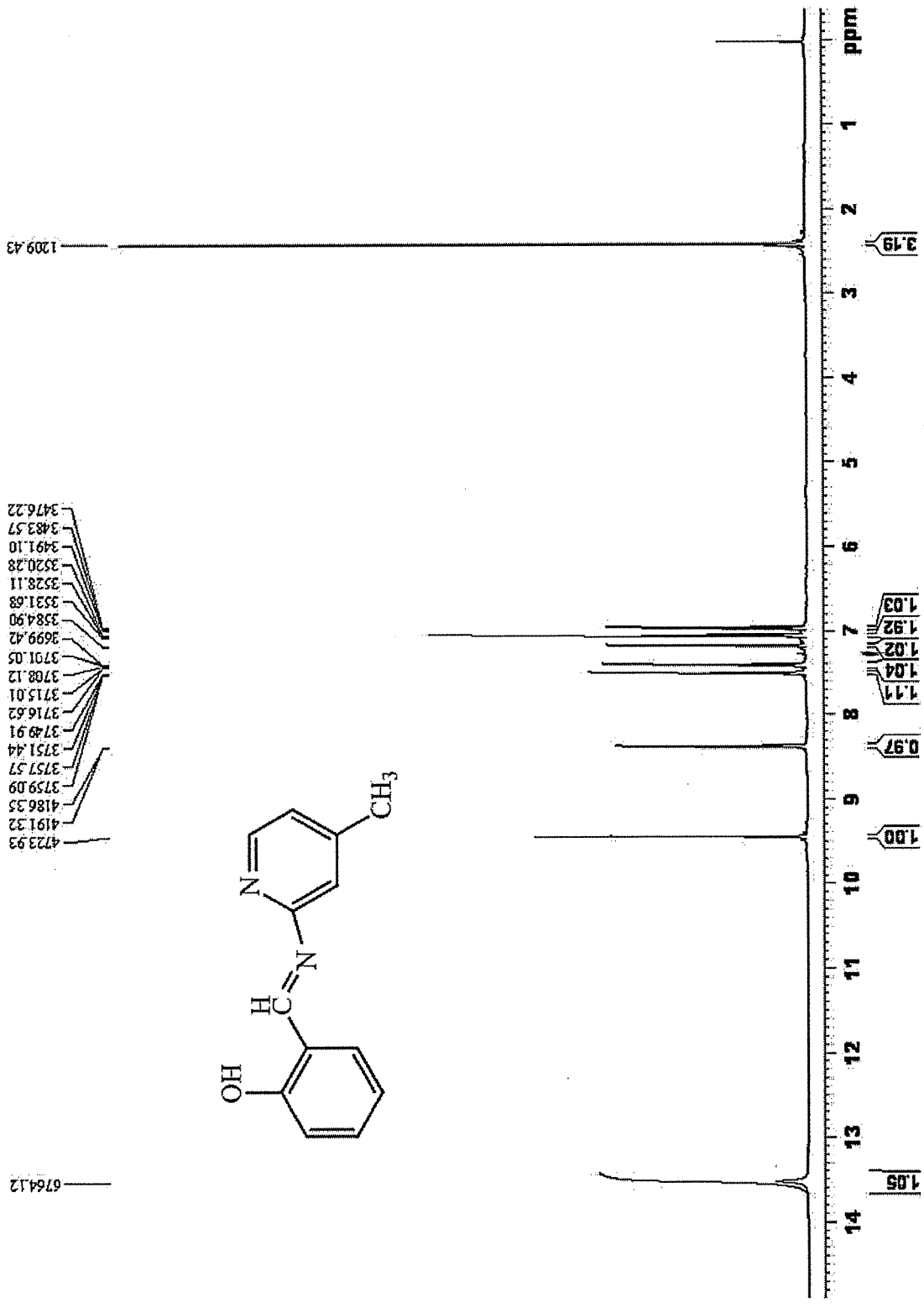
Yıldız, M., Erdener, D., Ünver, H., Ocak İskeleli, N. (2005), "Structure of 2,2-[2,2′-methylenebis(4-chlorophenoxy)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-$2\lambda^5$,$4\lambda^5$,$6\lambda^5$ triphosphazatriene (spiro)," *J. Mol. Struct.*, **753**, 165-172.

Zoer, H., Wagner, A.J. (1970), "The crystal structure of compounds with $(N\text{-}P)_n$ rings. VII. Refinement of the crystal structure of hexabromocyclotriphosphazene $N_3P_3Br_6$", *Acta Cryst.*, B**26**, 1812-1819.

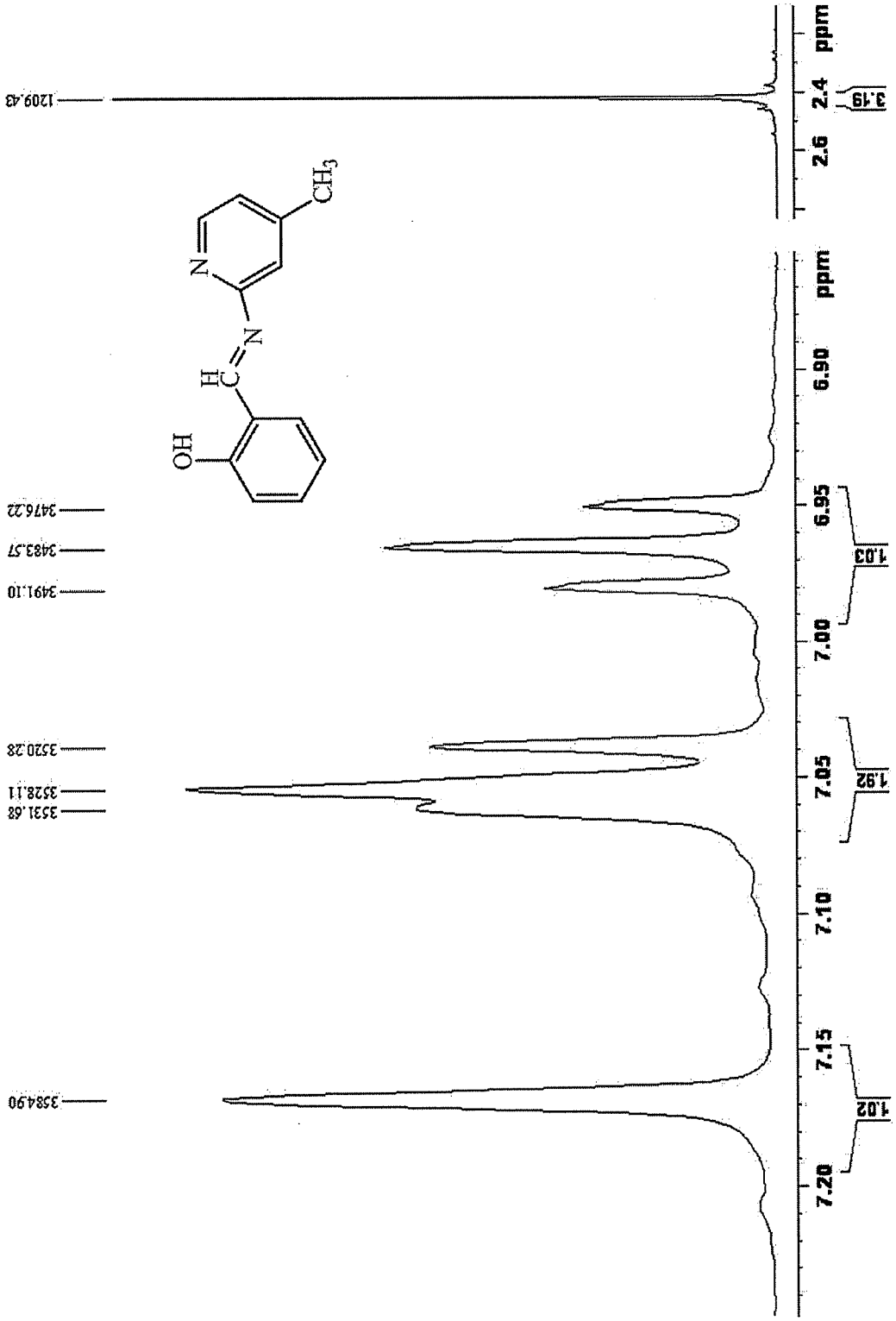
Ek 1. Bileşik **S2**'nin FT-IR Spektrumu



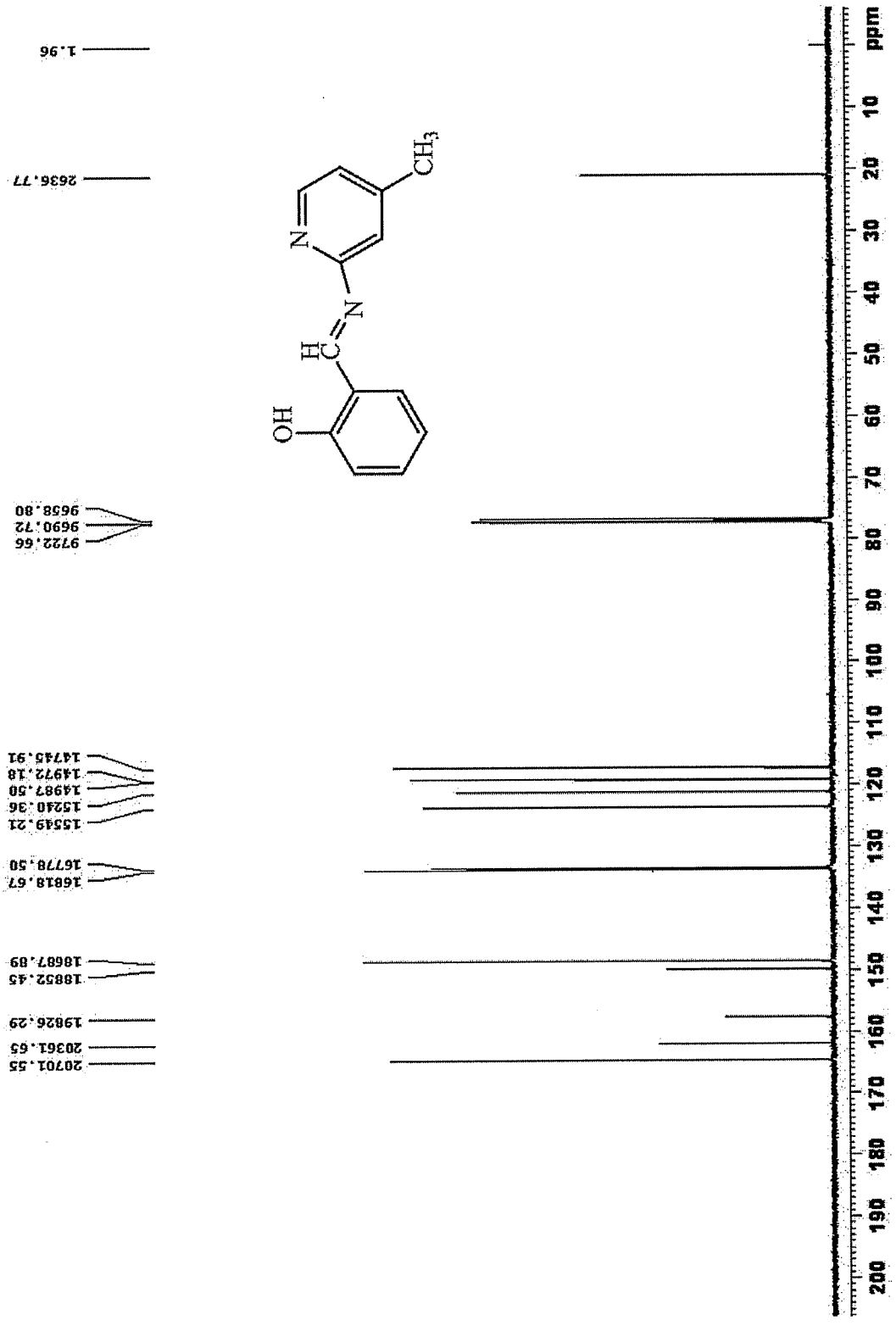
Ek 2. Bileşik **S2**'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



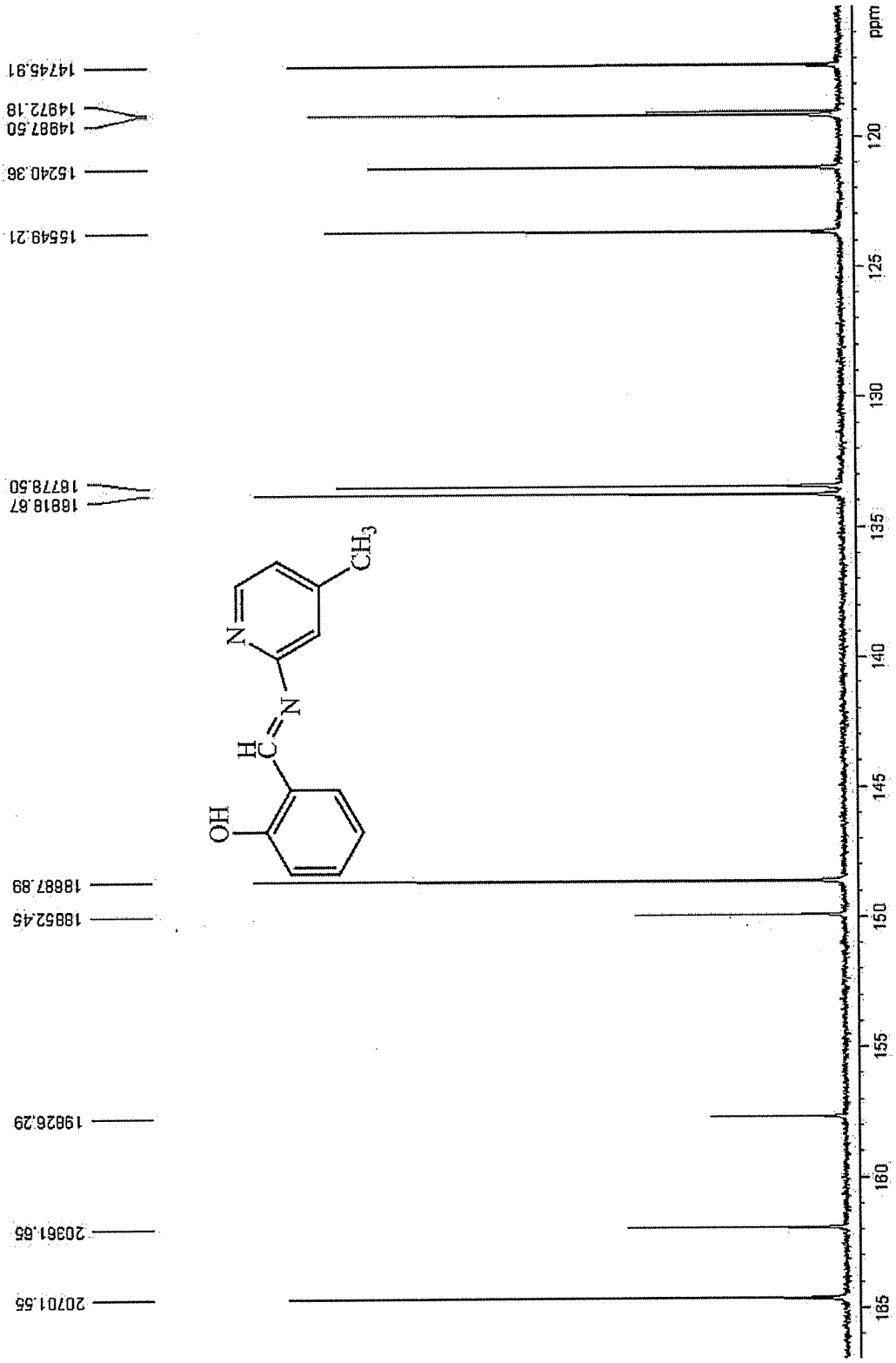
Ek 3. Bileşik **S2**'nin Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



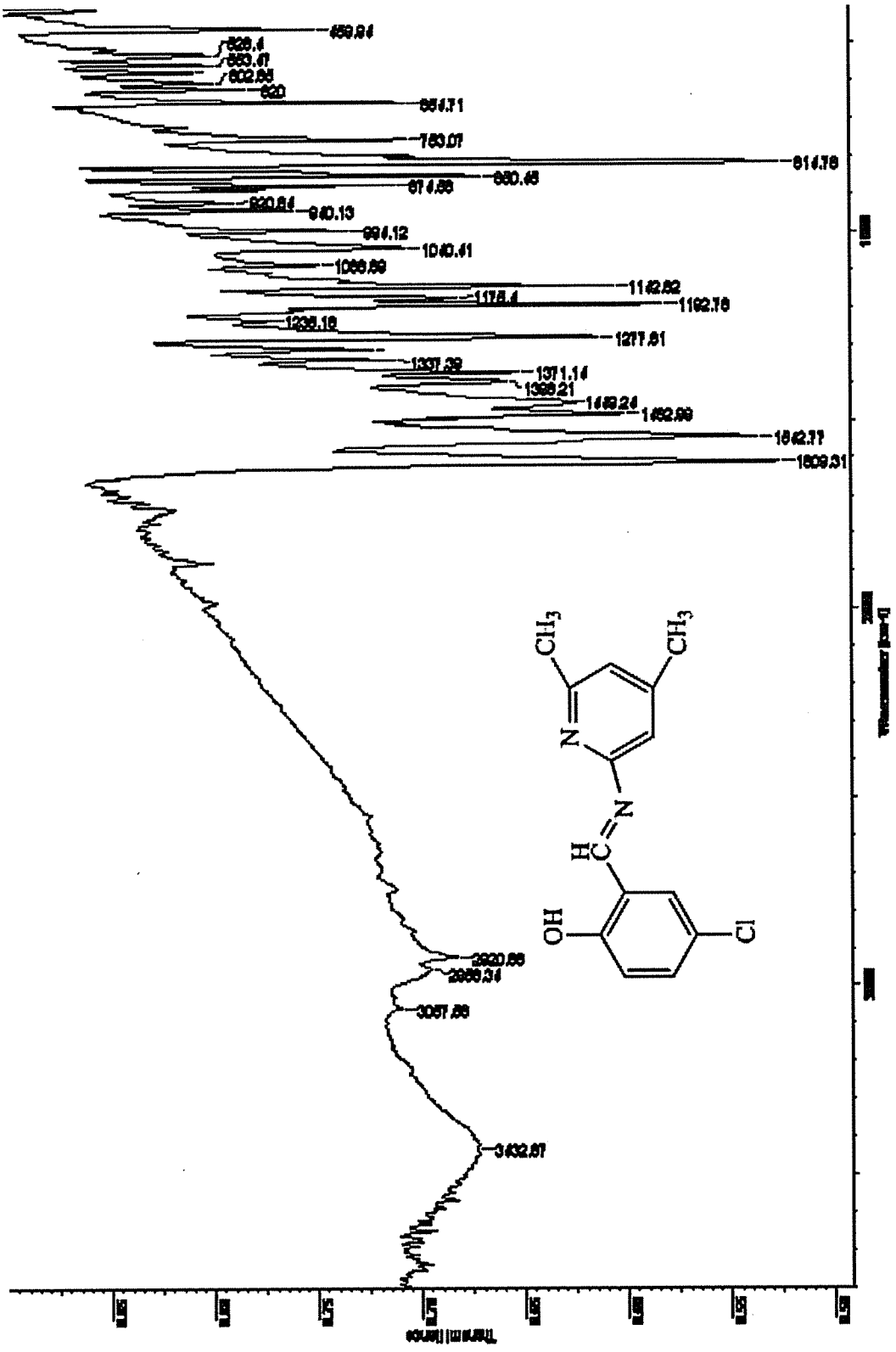
Ek 4. Bileşik **S2**'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



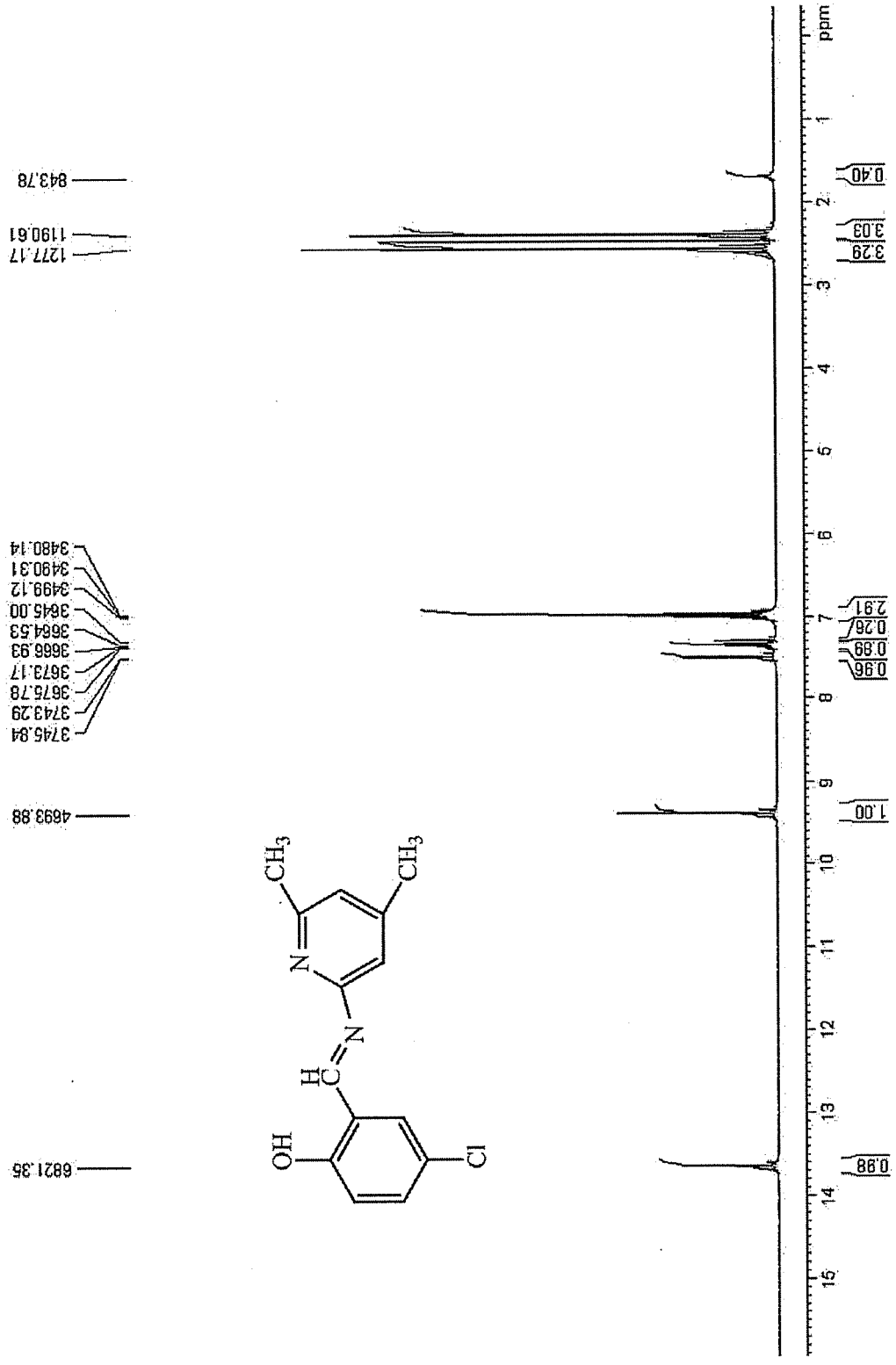
Ek 5. Bileşik **S2**'nin Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



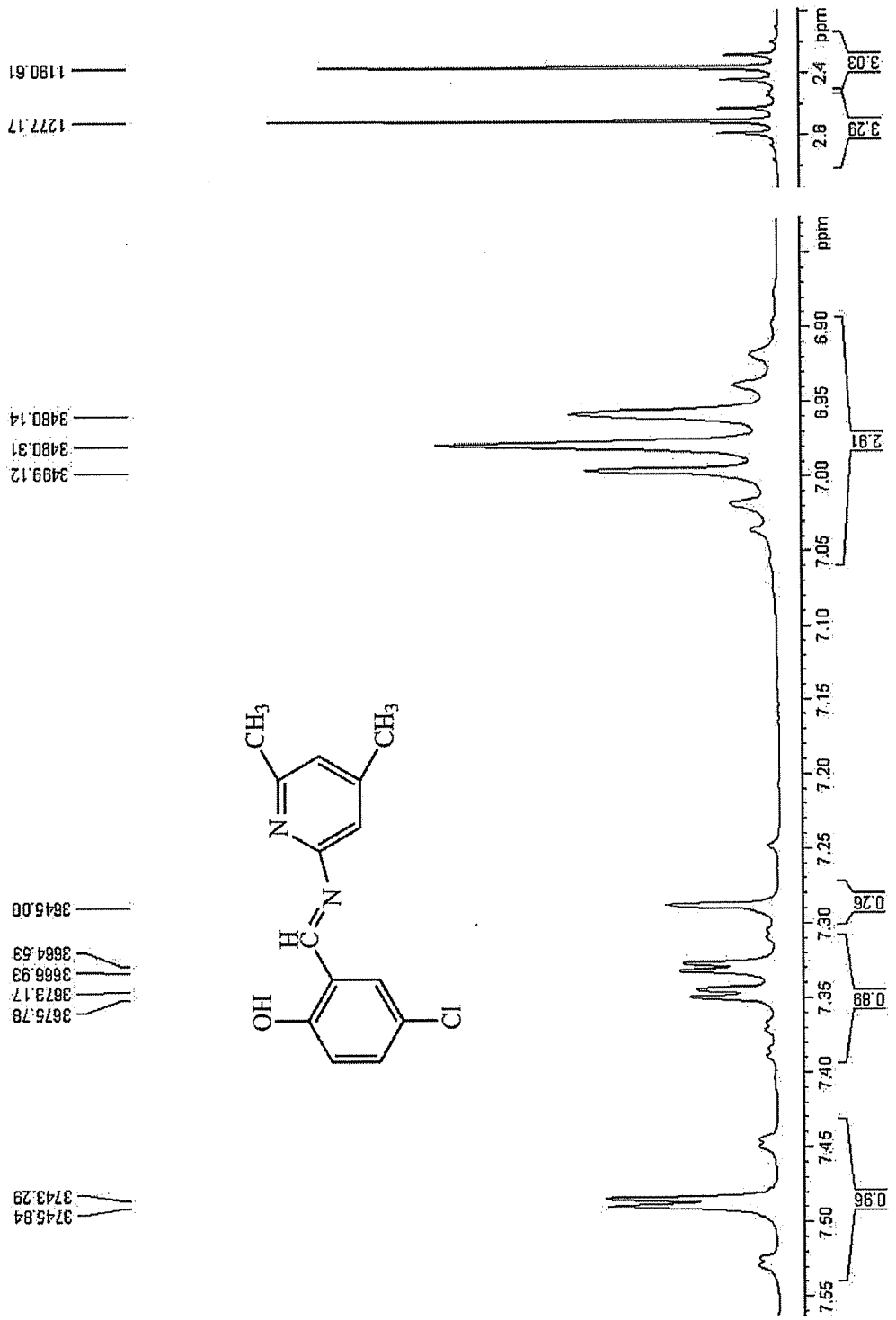
Ek 6. Bileşik **S8'** in FT-IR Spektrumu



Ek 7. Bileşik **S8**'in ^{1}H-NMR Spektrumu



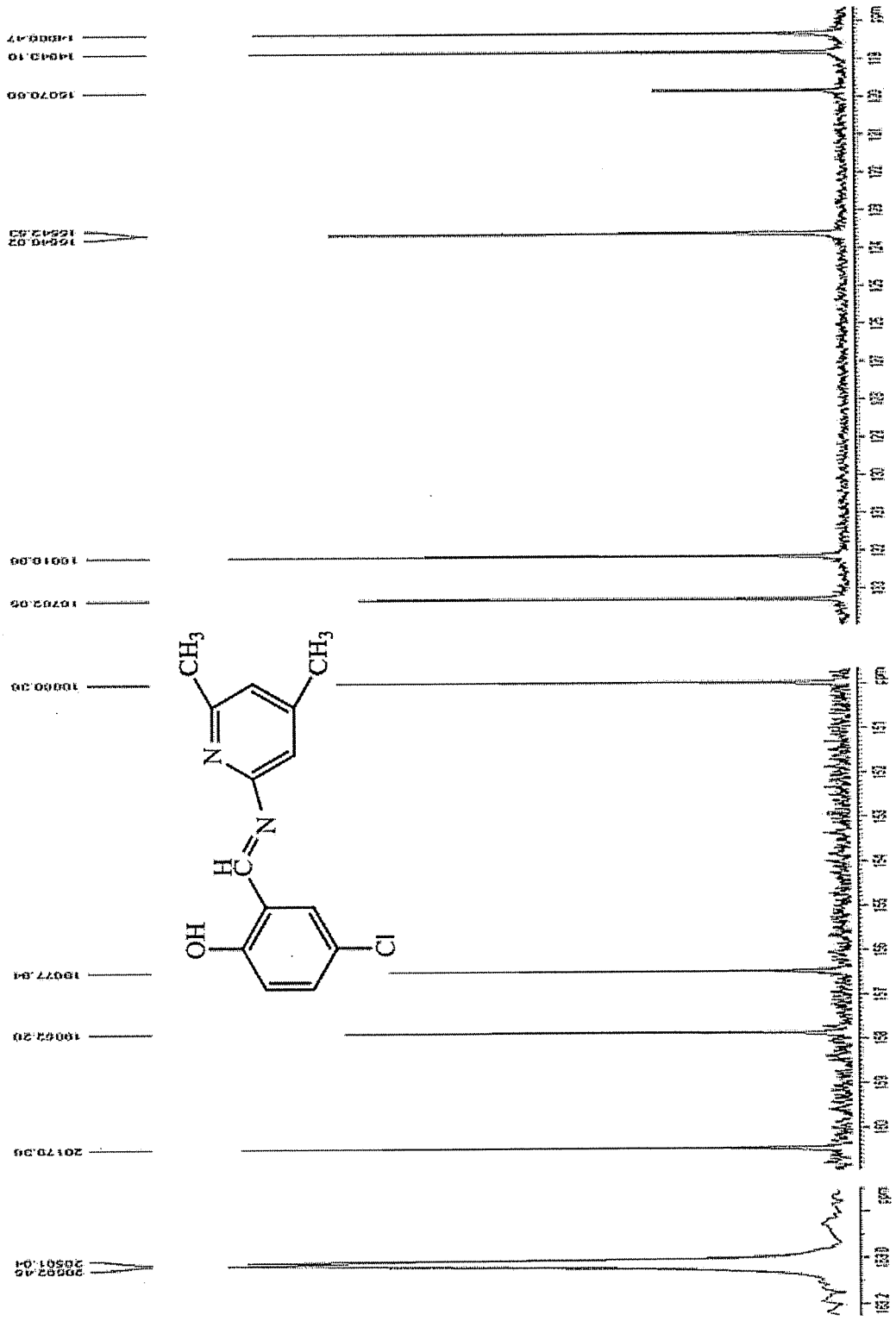
Ek 8. Bileşik **S8**'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



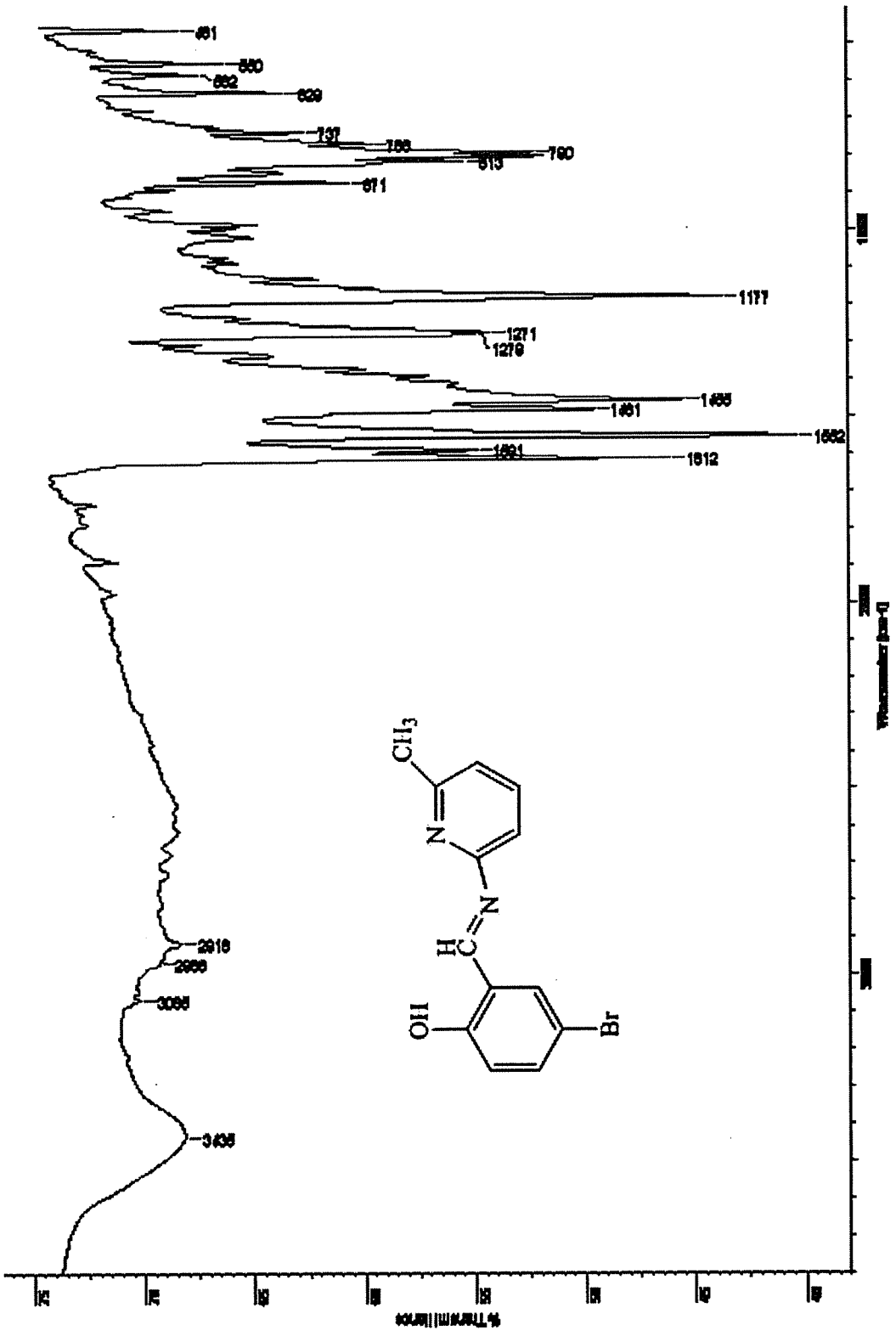
Ek 9. Bileşik **S8**'in ^{13}C-NMR Spektrumu



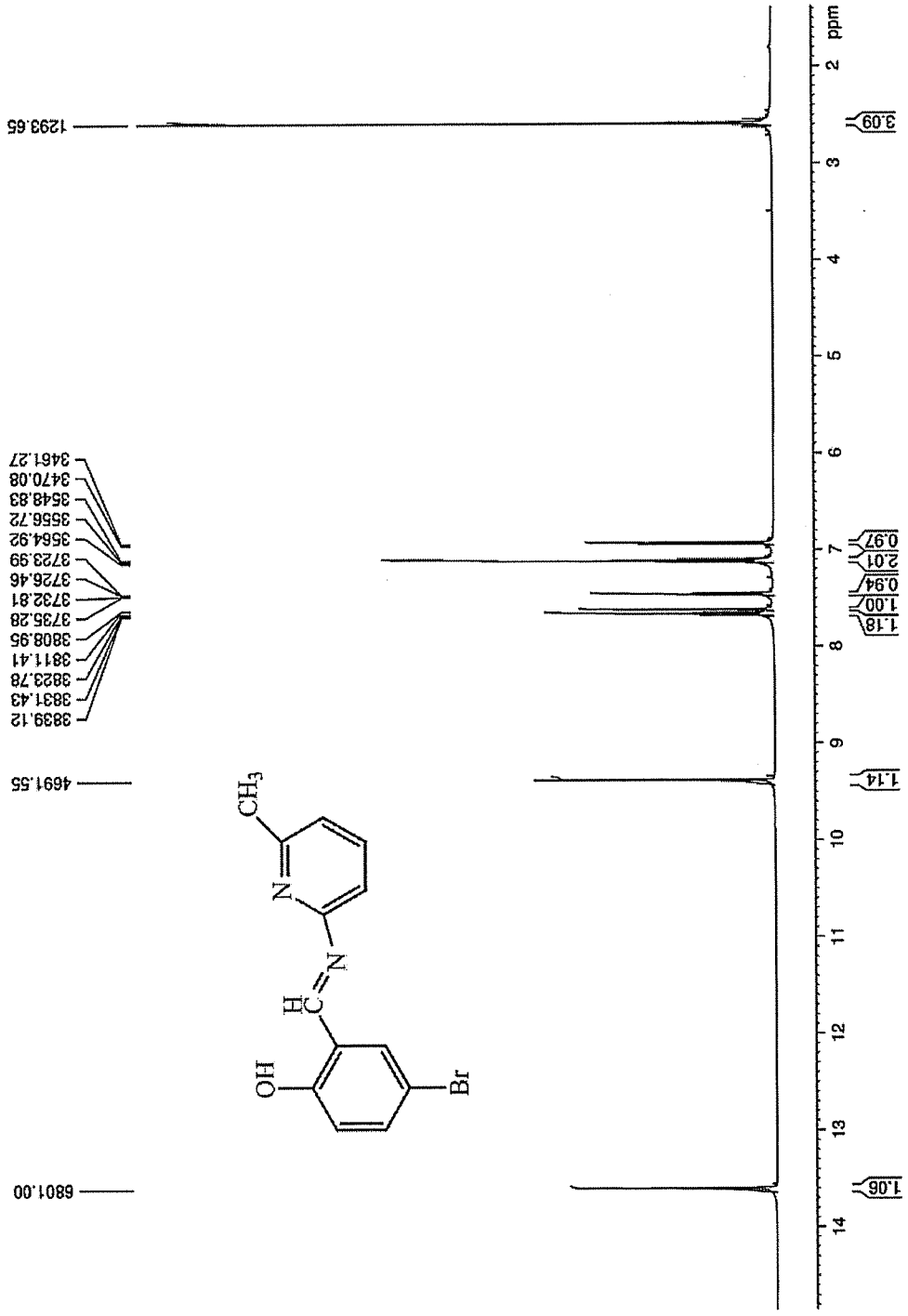
Ek 10. Bileşik **S8**'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



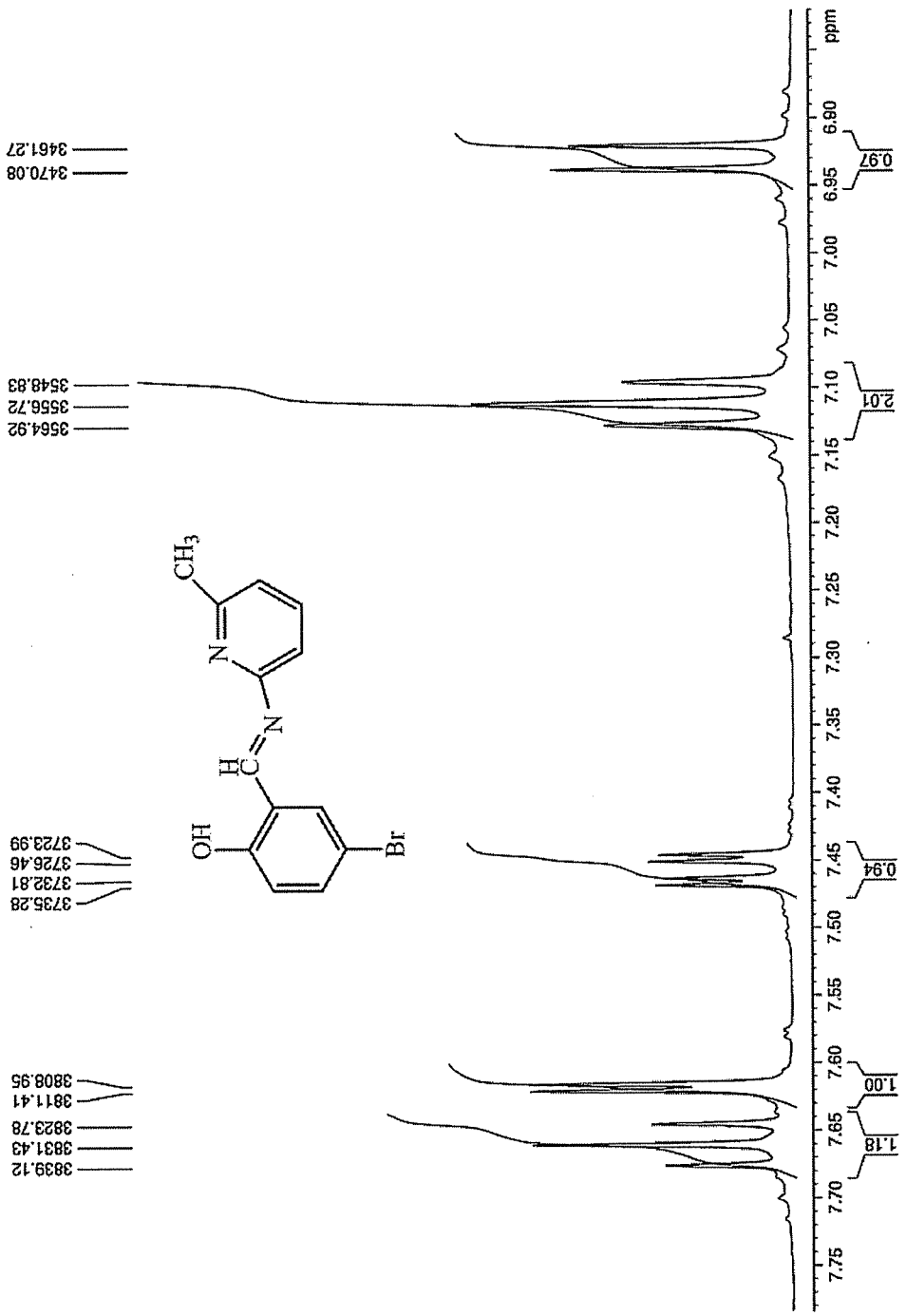
Ek 11. Bileşik **S11**'in FT-IR Spektrumu



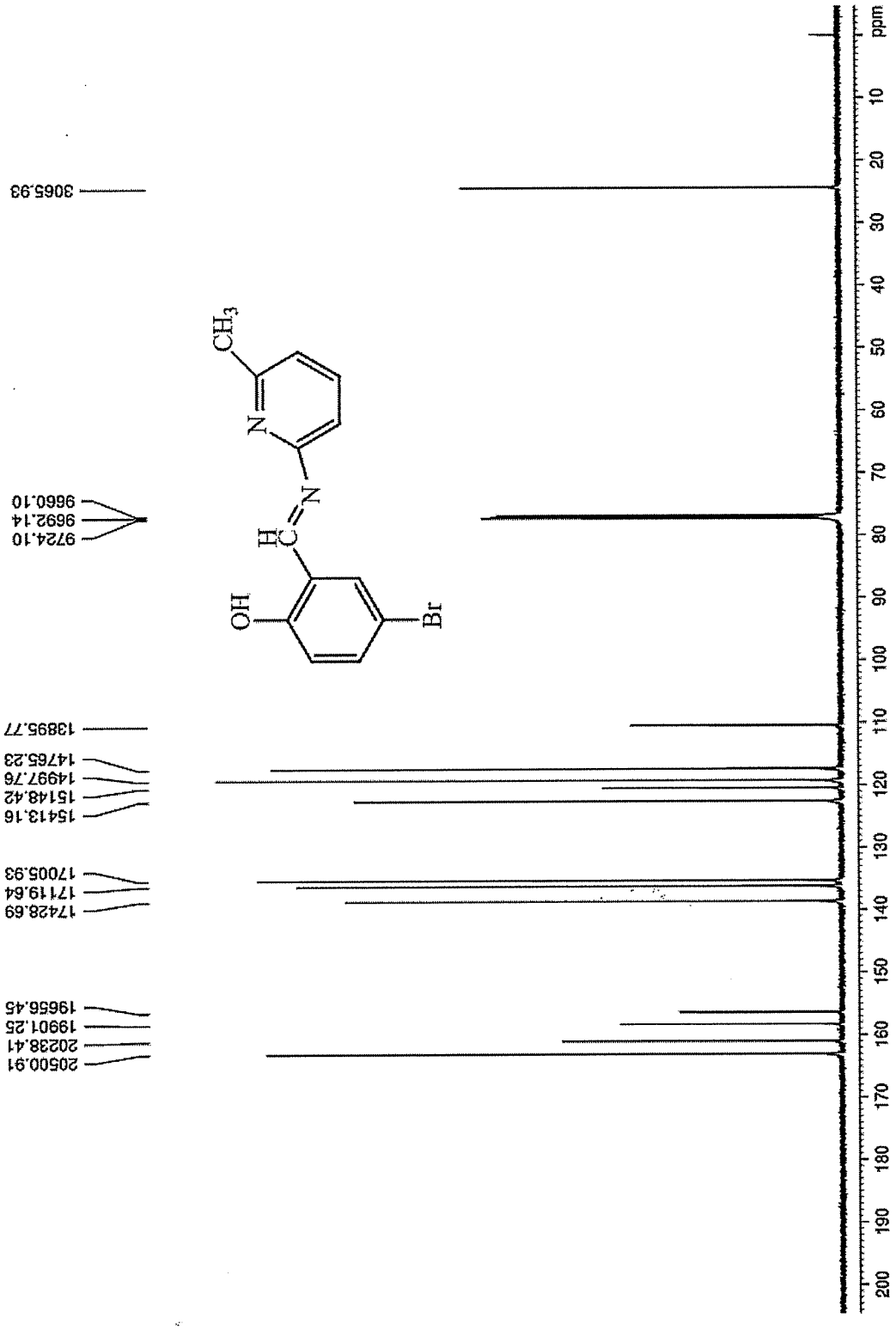
Ek 12. Bileşik **S11**'in ^{1}H-NMR Spektrumu



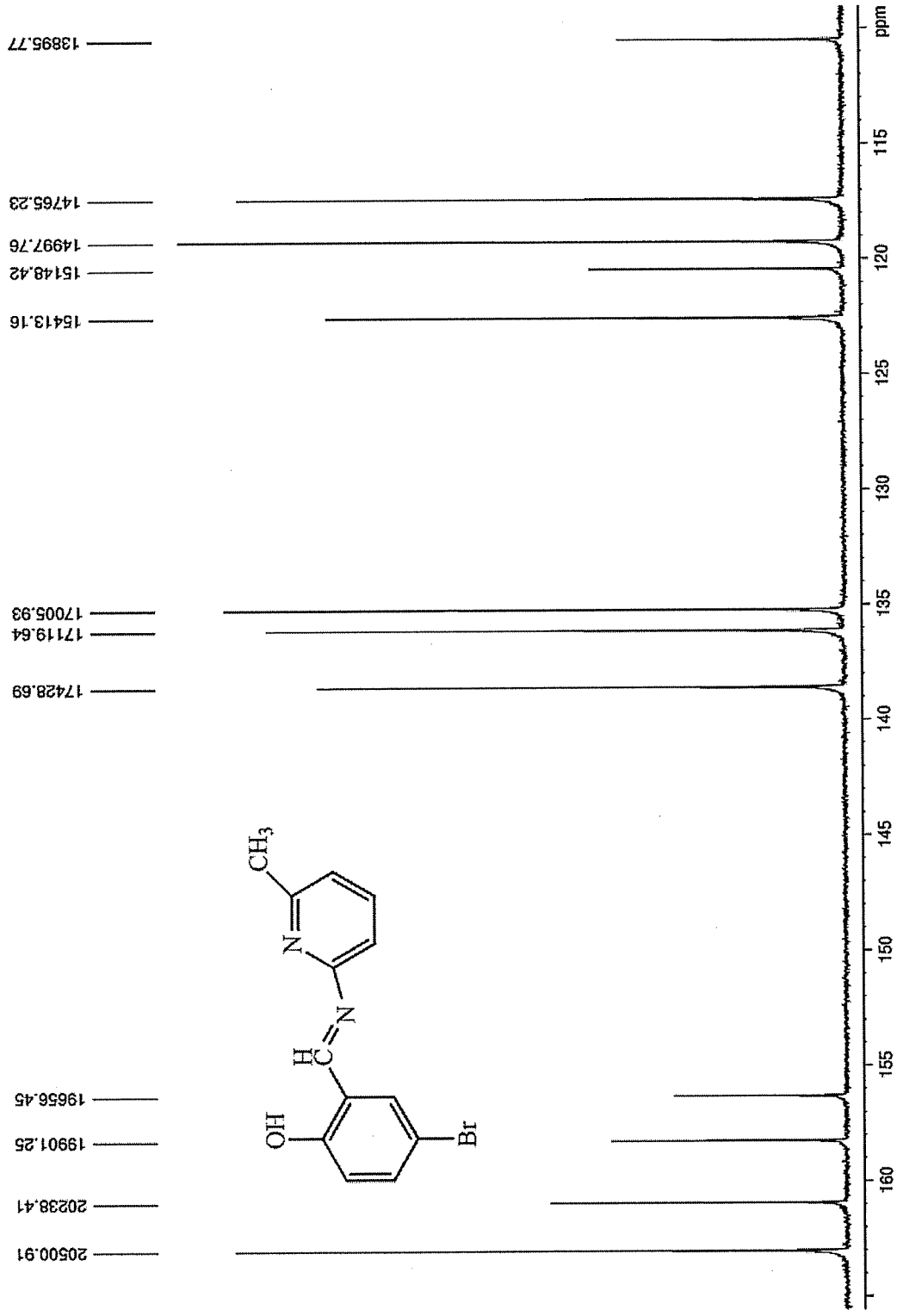
Ek 13. Bileşik **S11**'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



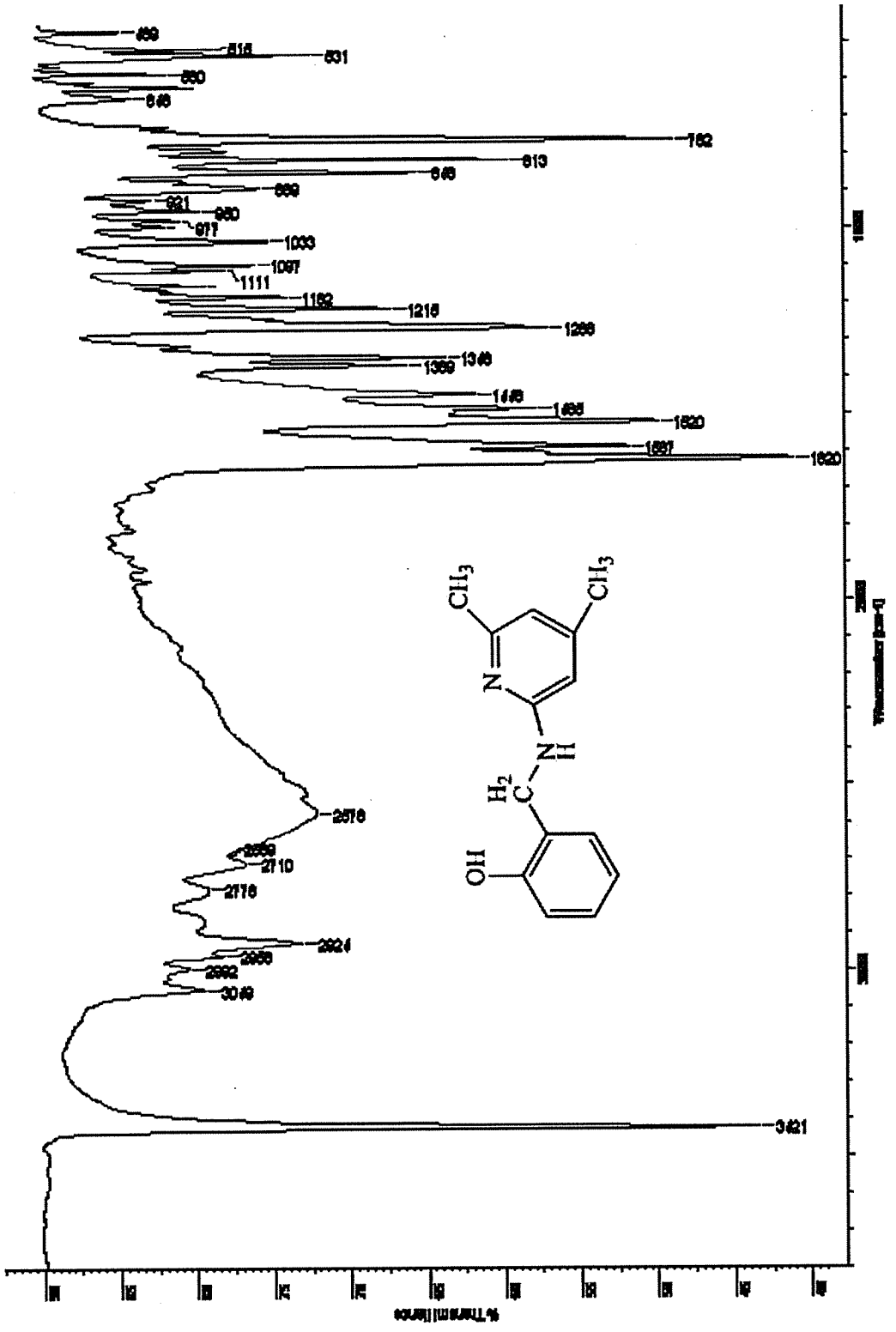
Ek 14. Bileşik **S11**'in ^{13}C-NMR Spektrumu



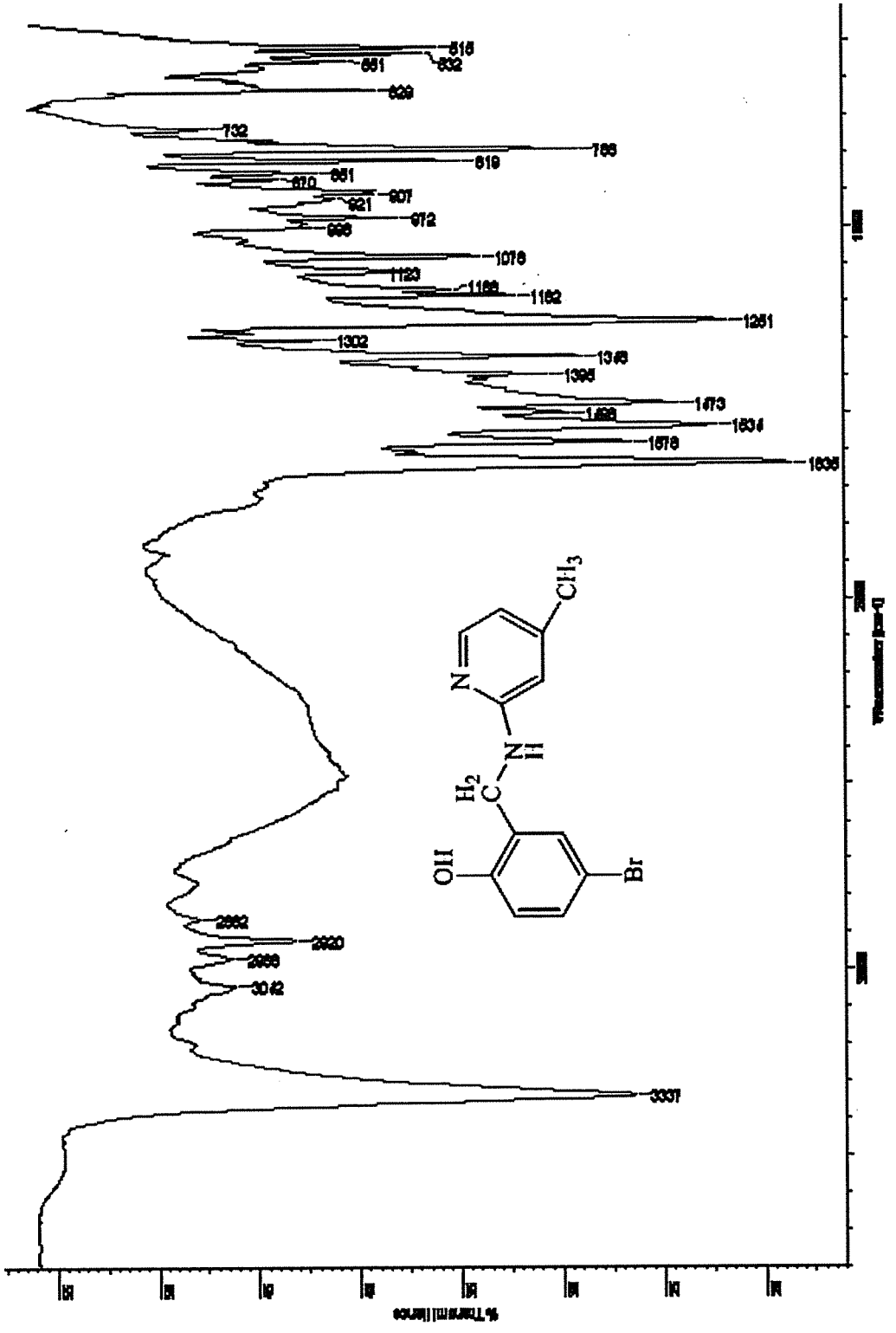
Ek 15. Bileşik **S11**'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



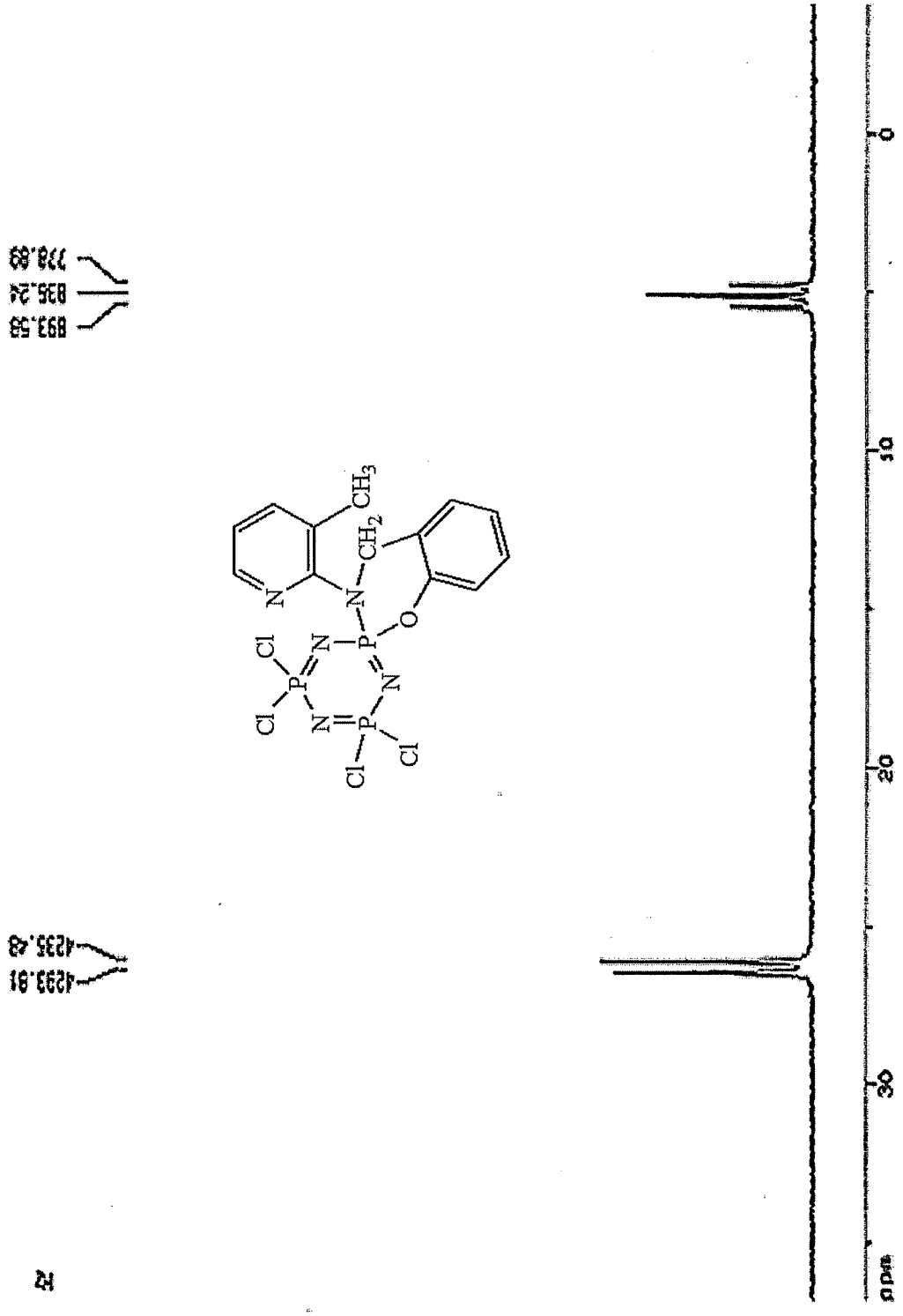
Ek 16. Bileşik **L5**'in FT-IR Spektrumu



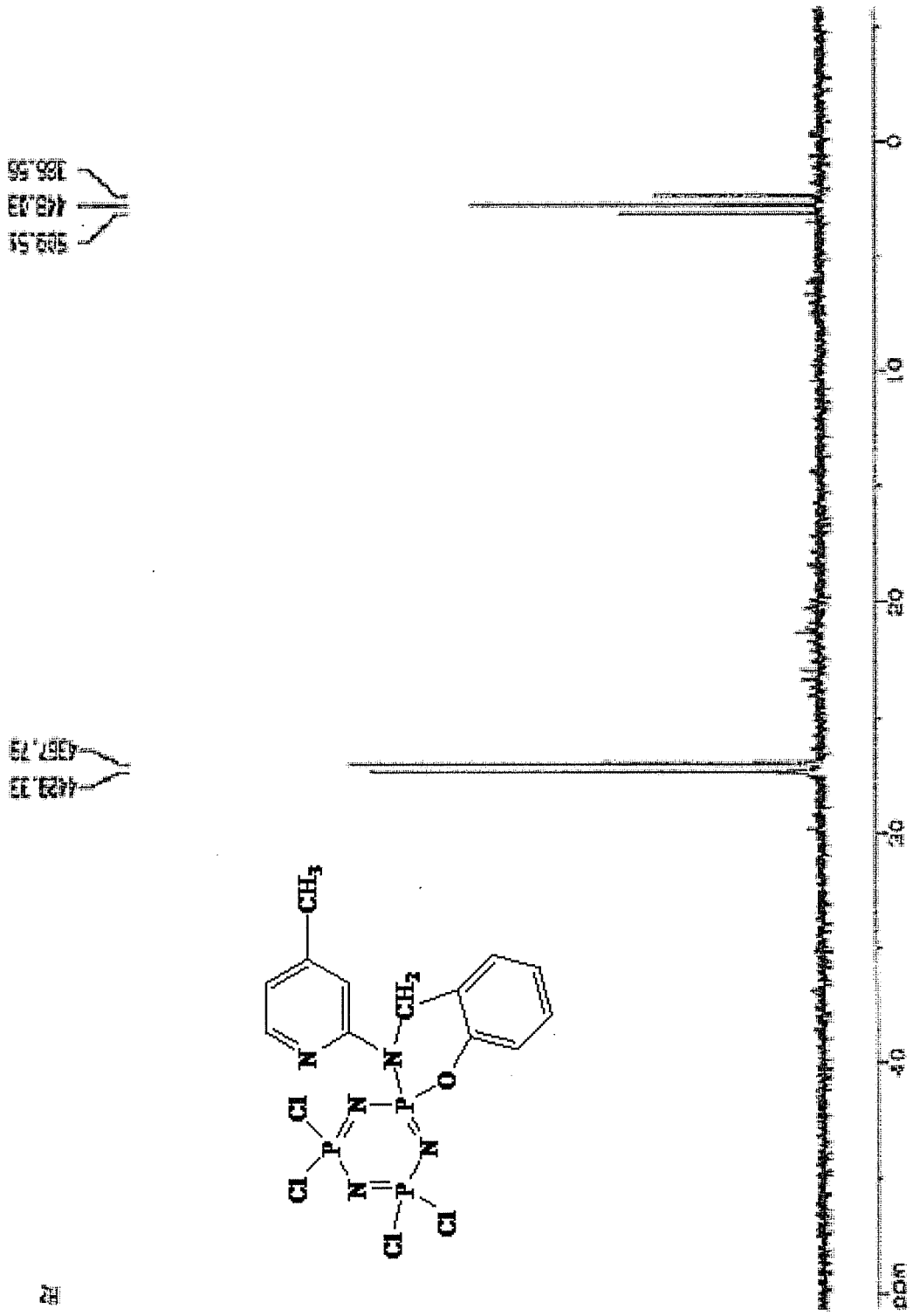
Ek 17. Bileşik **L9**'un FT-IR Spektrumu



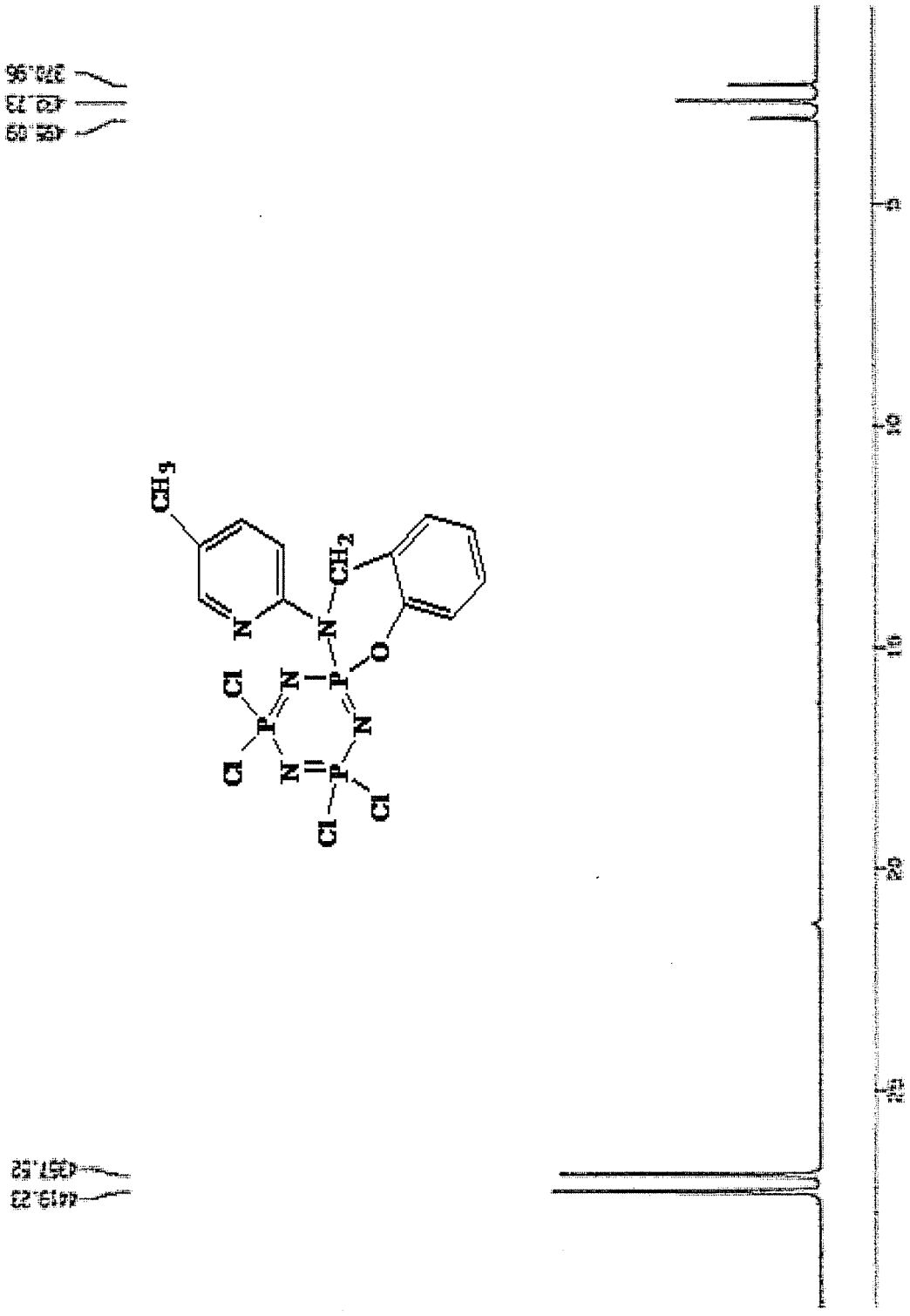
Ek 18. Bileşik **1**'in ^{31}P-NMR Spektrumu



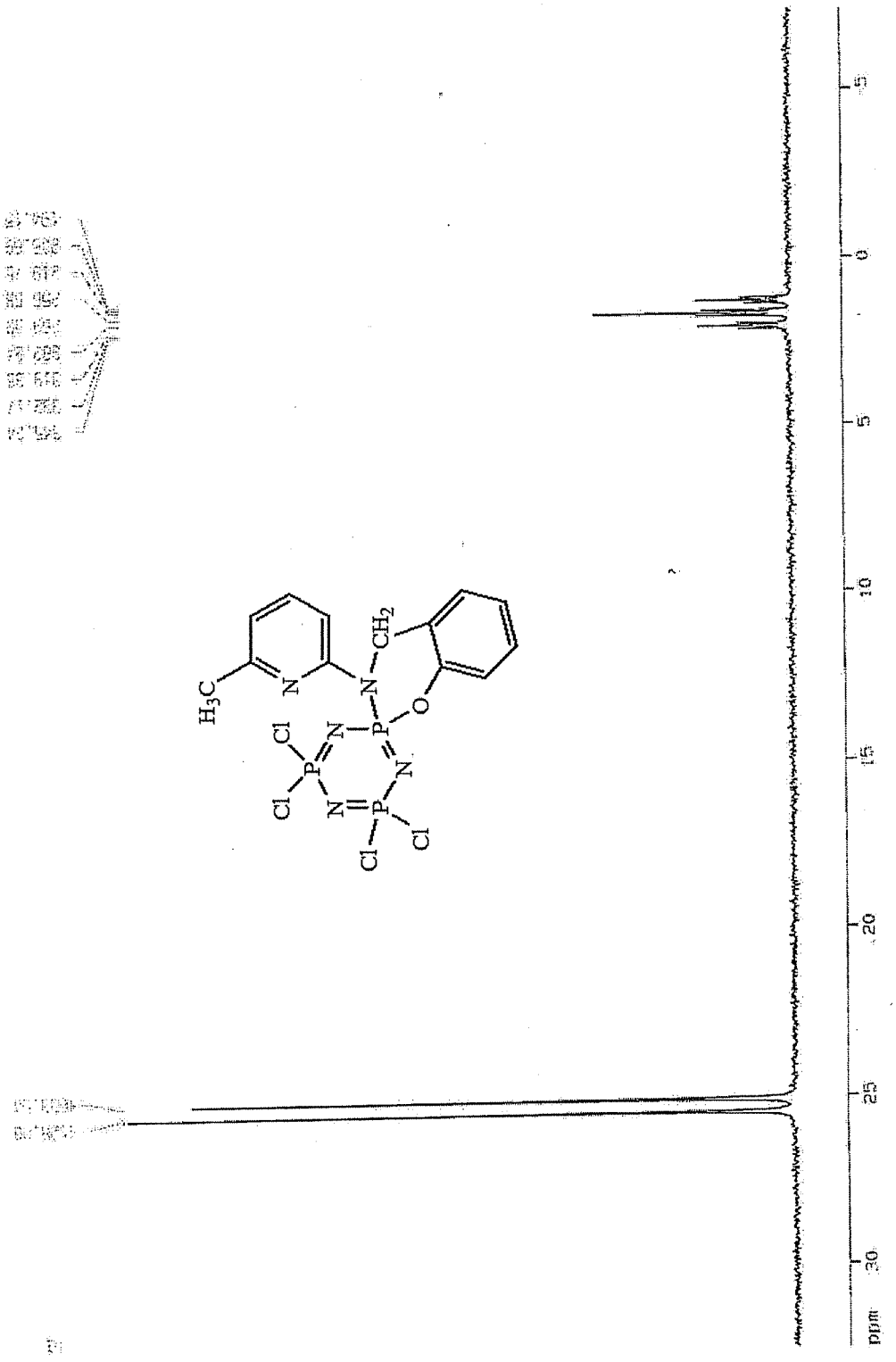
Ek 19. Bileşik **2**'nin ^{31}P-NMR Spektrumu



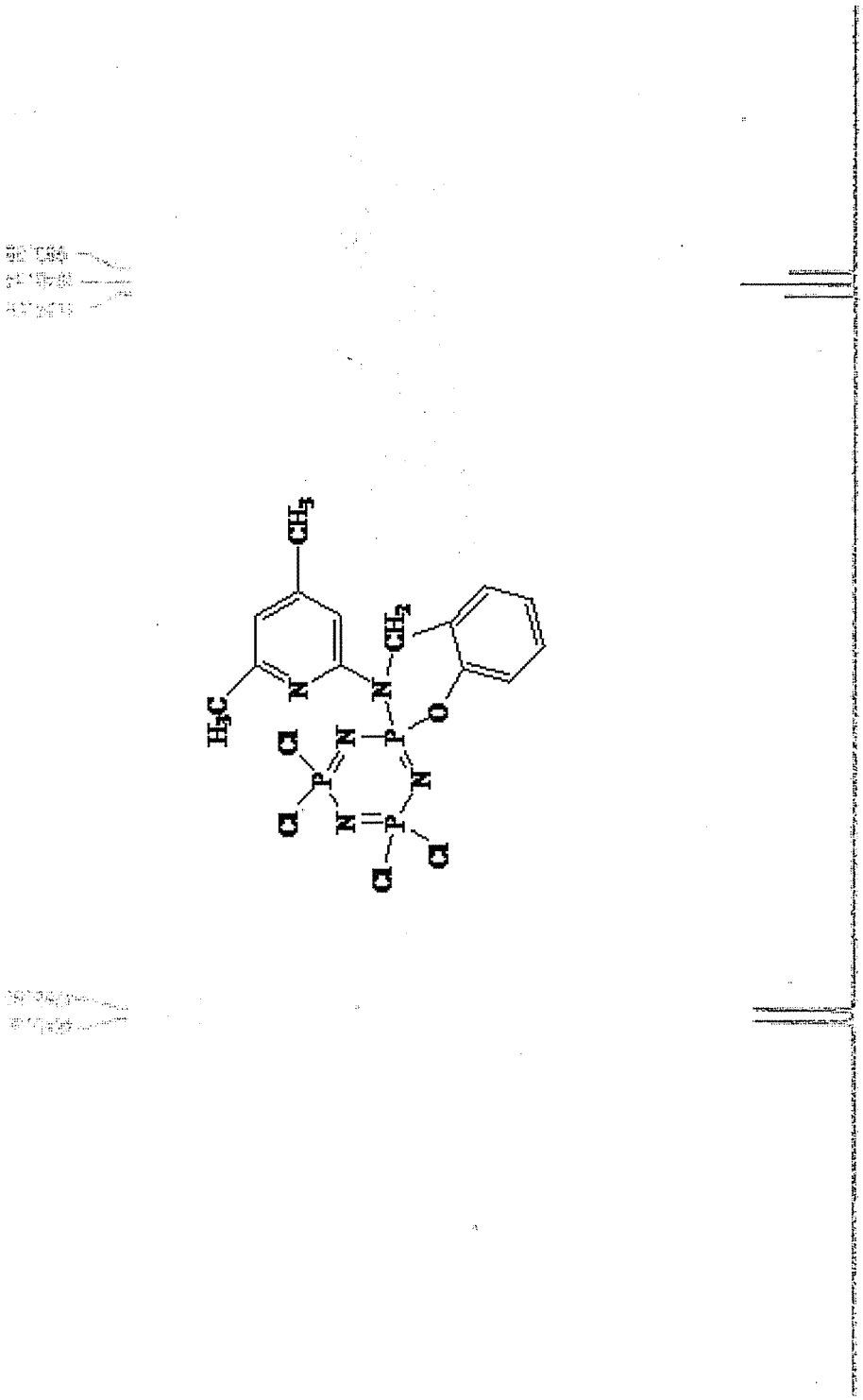
Ek 20. Bileşik **3**'ün ^{31}P-NMR Spektrumu



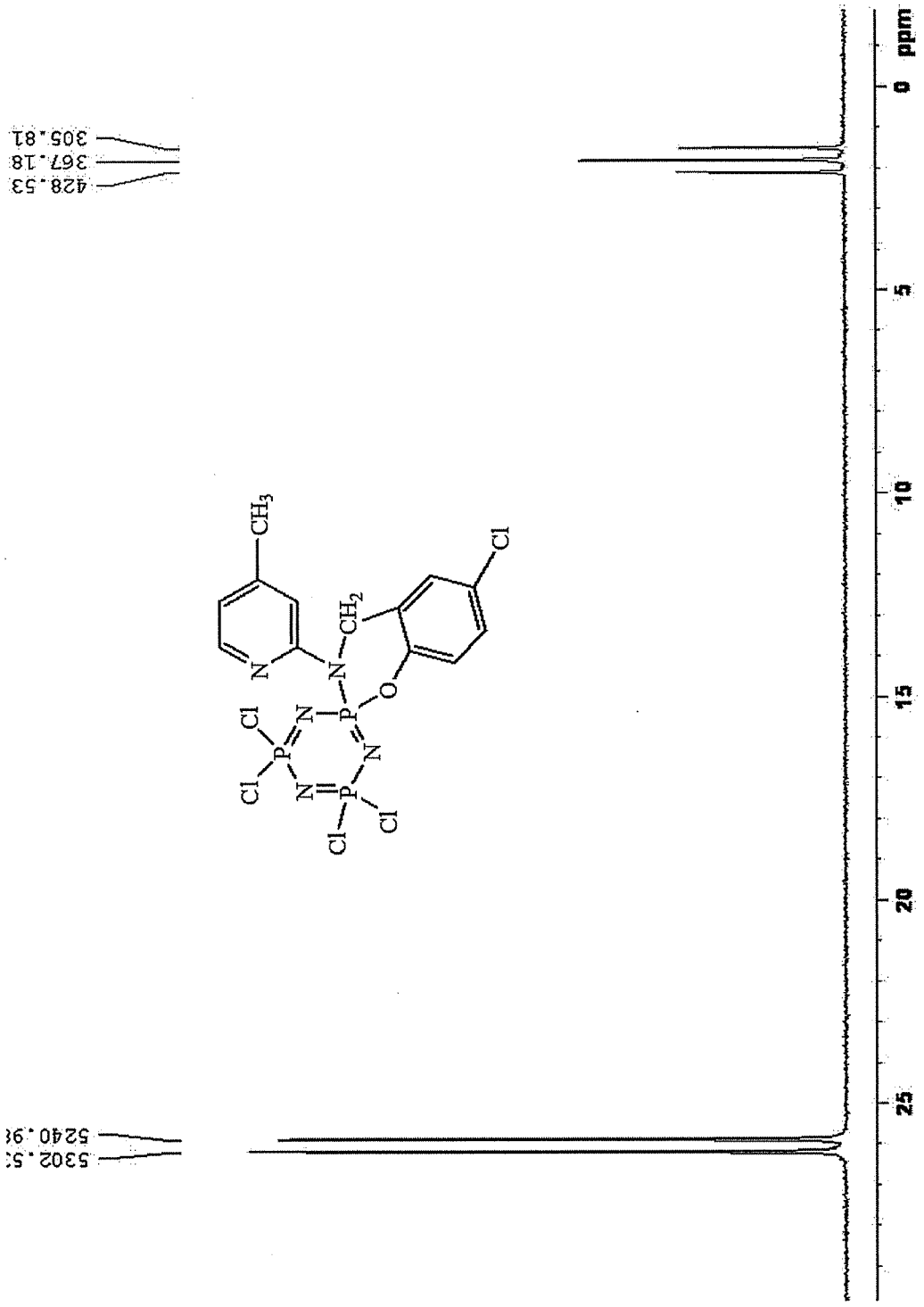
Ek 21. Bileşik **4**'ün ^{31}P-NMR Spektrumu



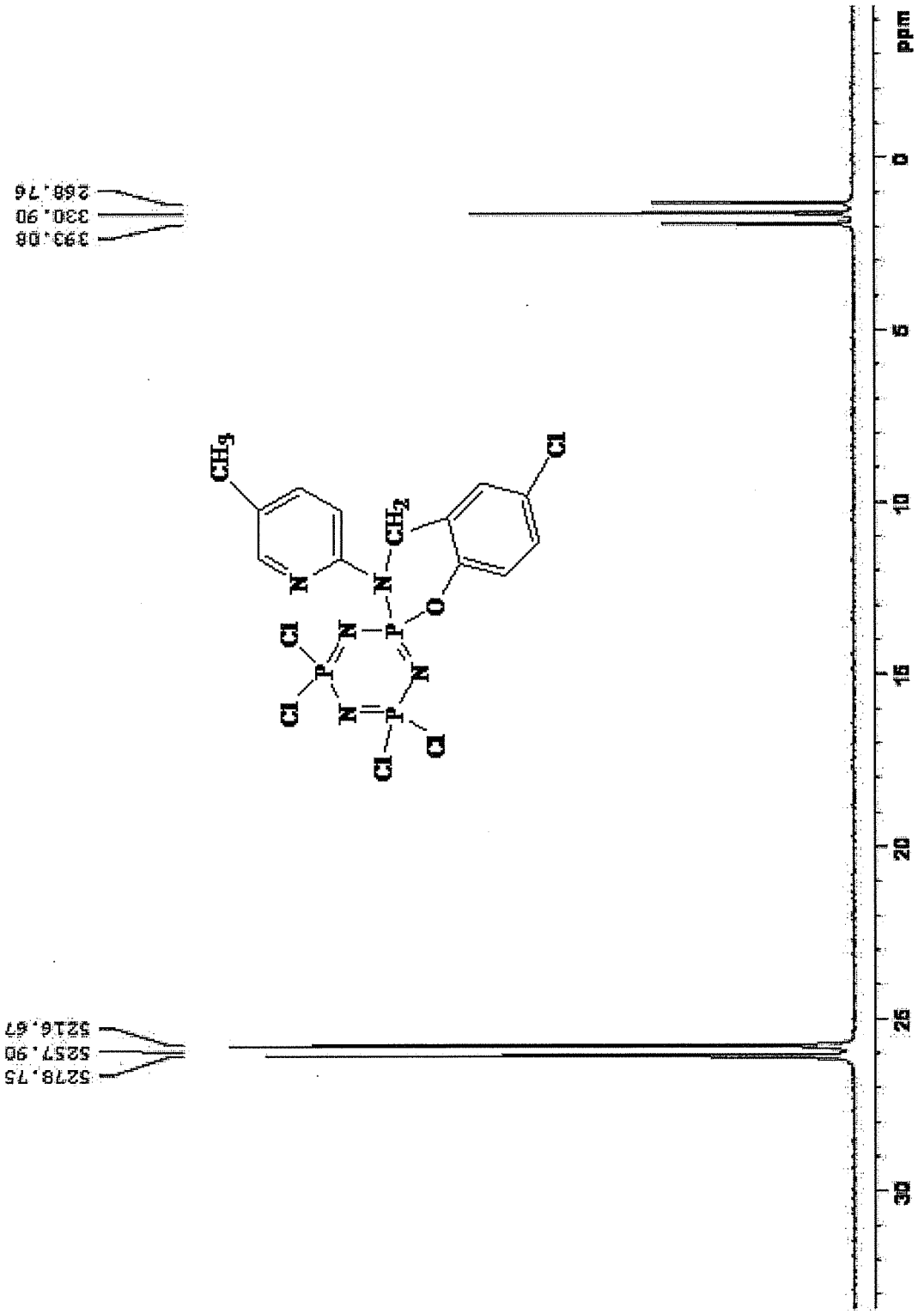
Ek 22. Bileşik **5**'in ^{31}P-NMR Spektrumu



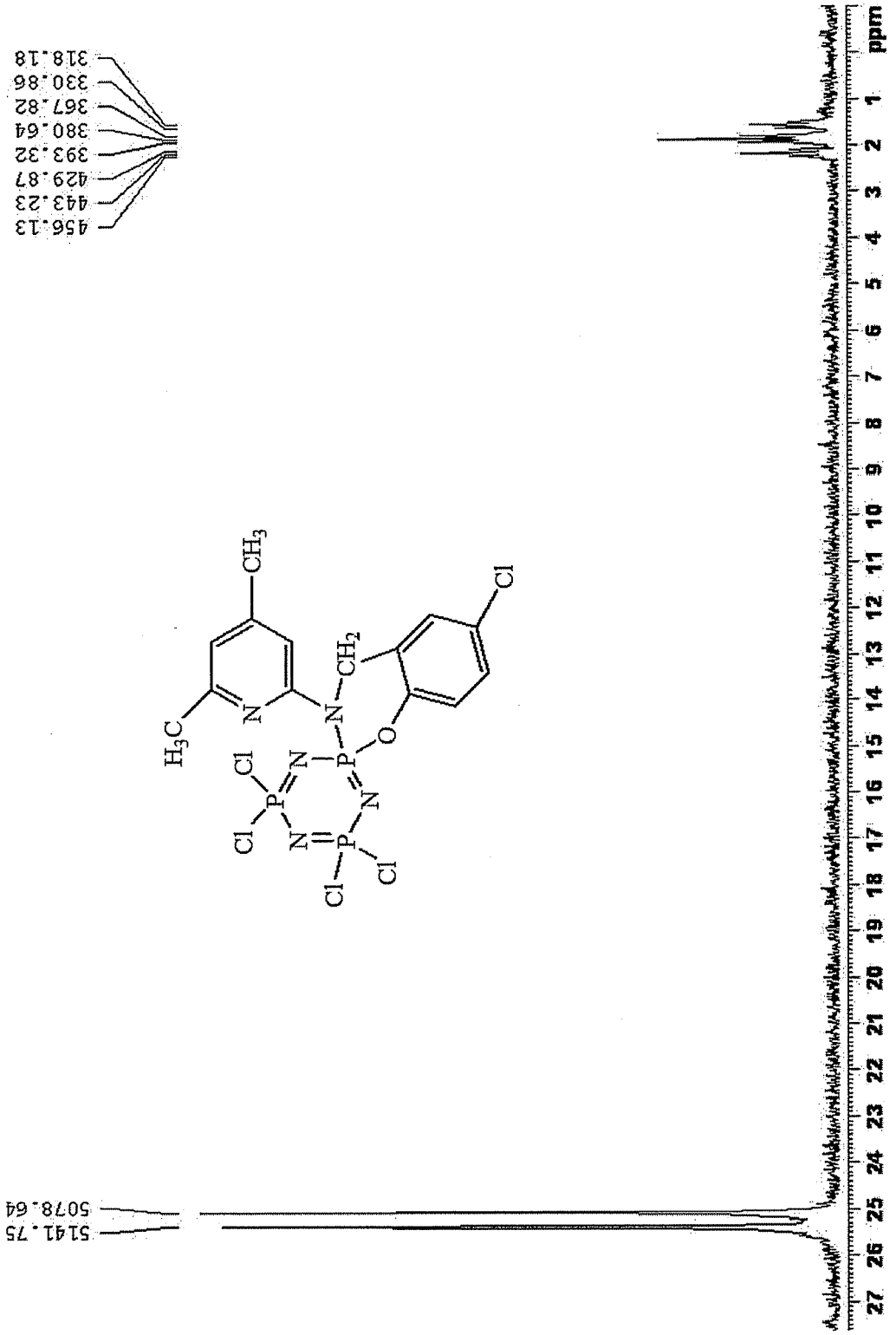
Ek 23. Bileşik **6**'nın ^{31}P-NMR Spektrumu



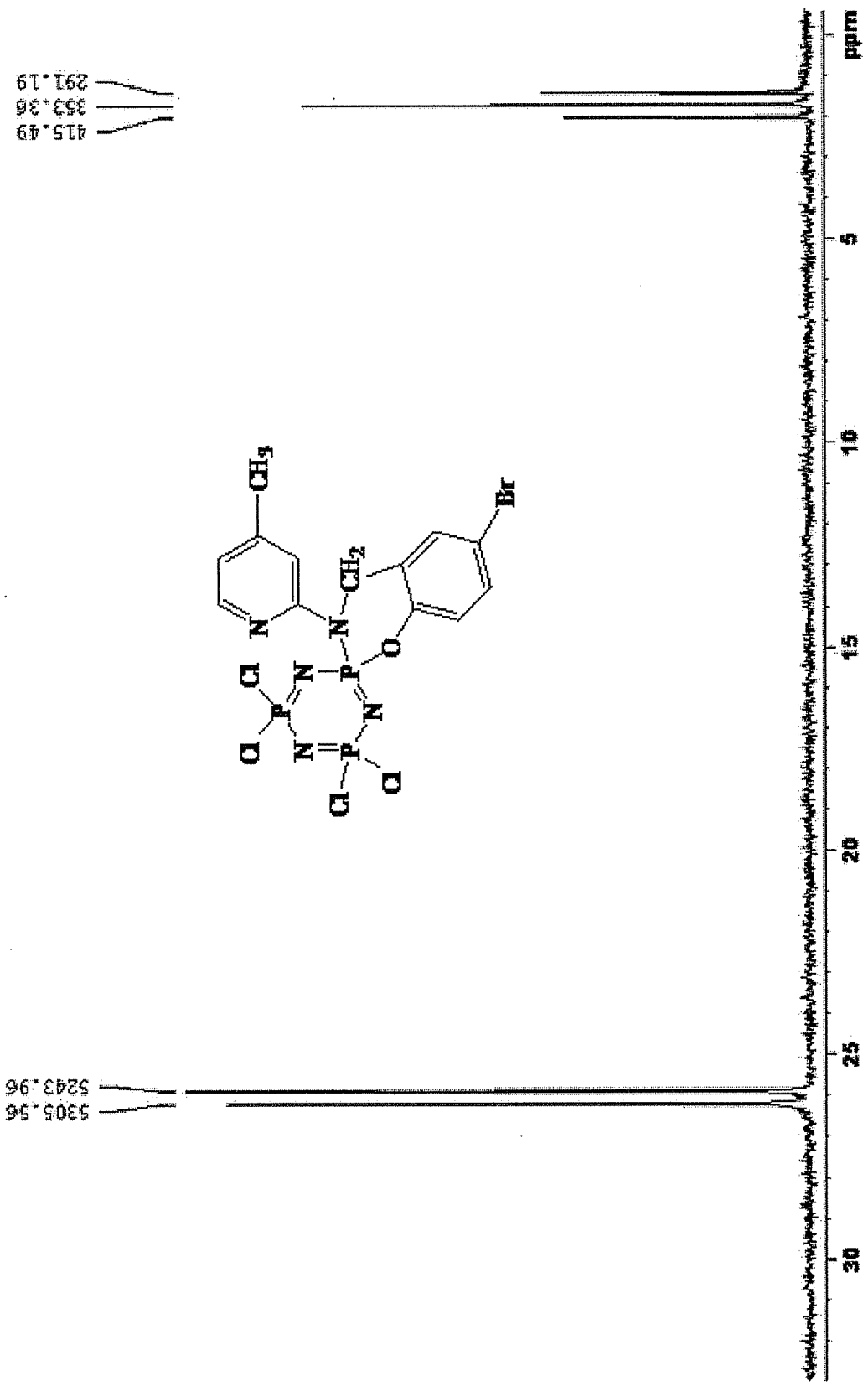
Ek 24. Bileşik 7'nin ^{31}P-NMR Spektrumu



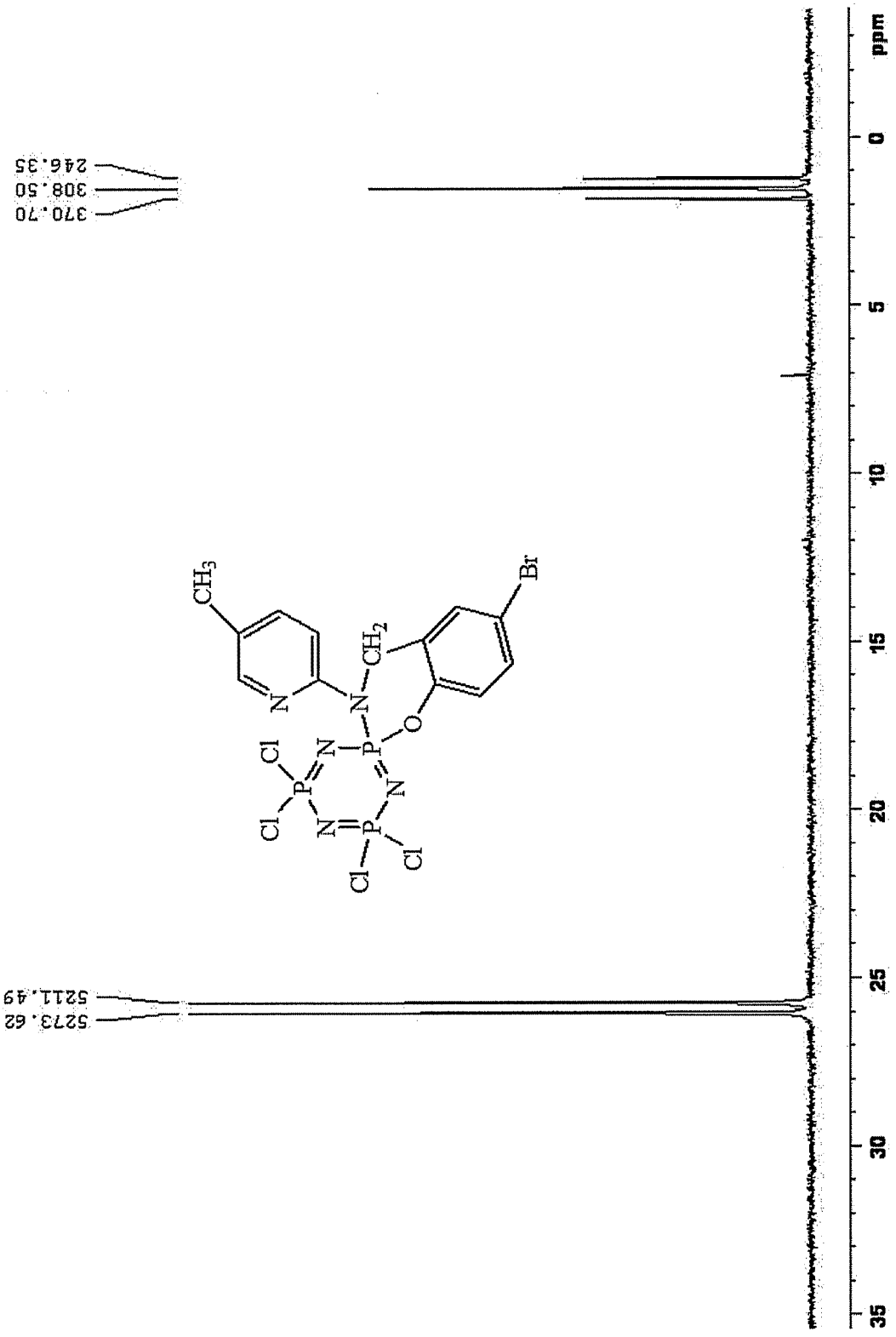
Ek 25. Bileşik **8**'in ^{31}P-NMR Spektrumu



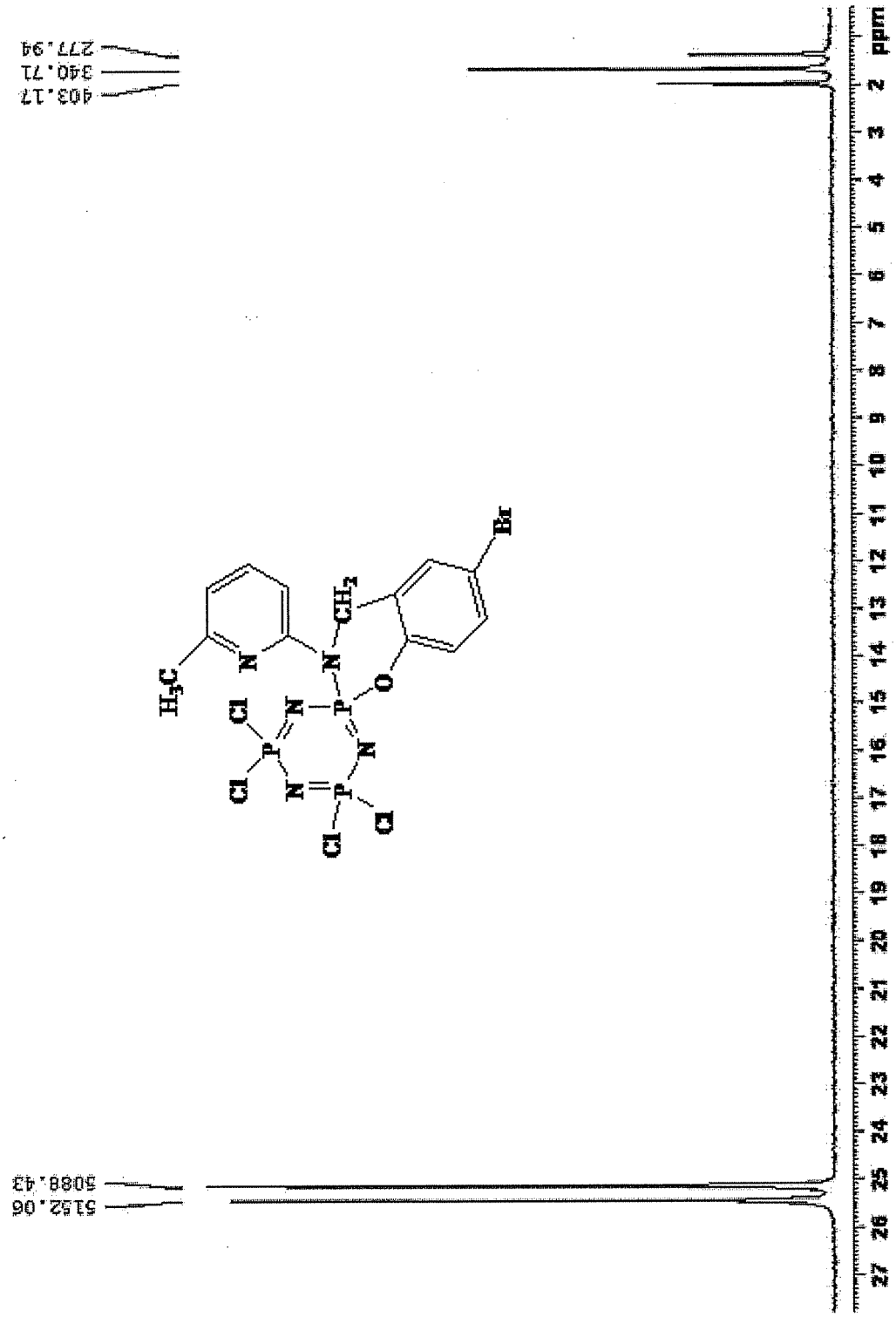
Ek 26. Bileşik **9**'un ^{31}P-NMR Spektrumu



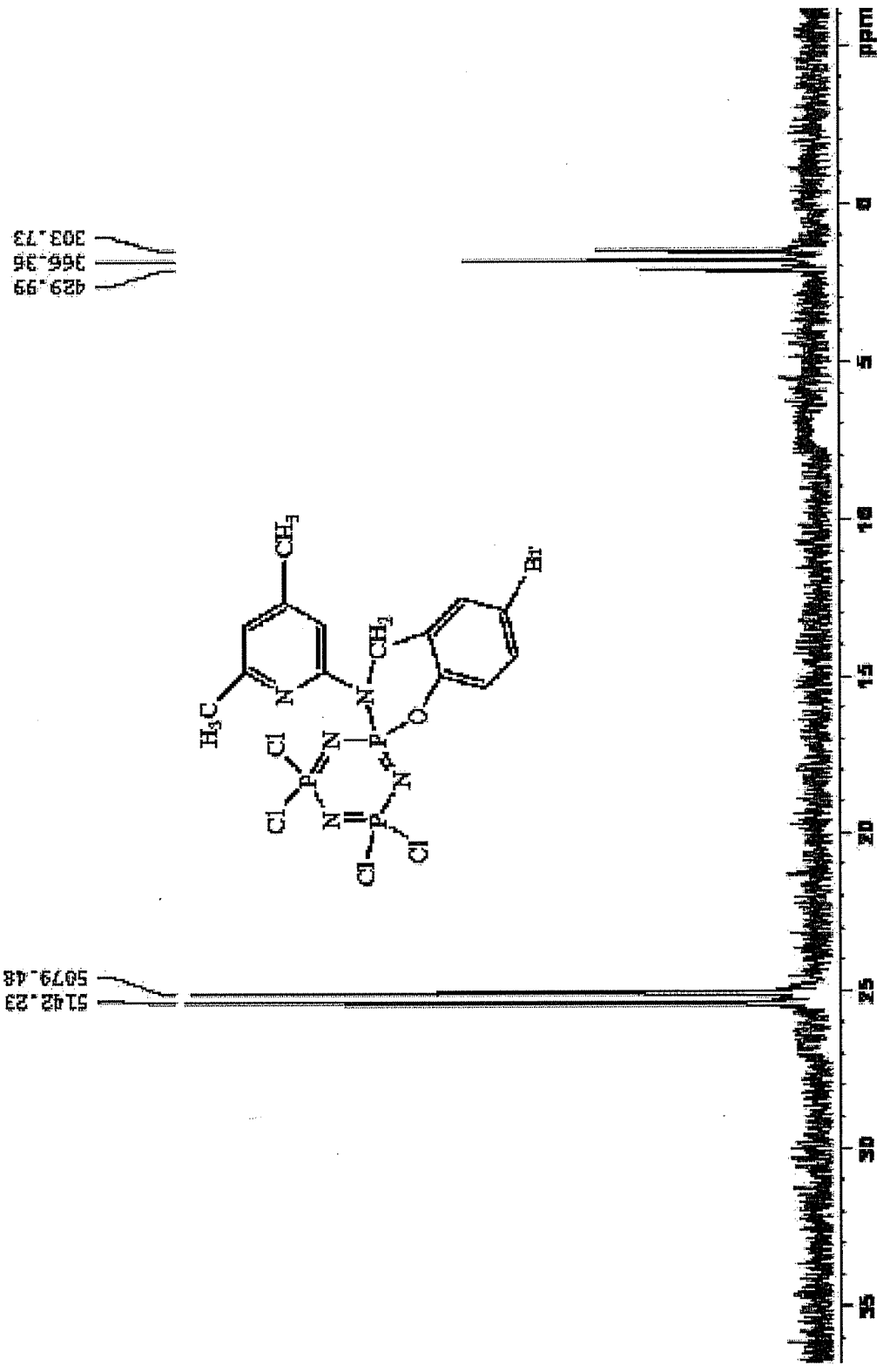
Ek 27. Bileşik **10**'un ^{31}P-NMR Spektrumu



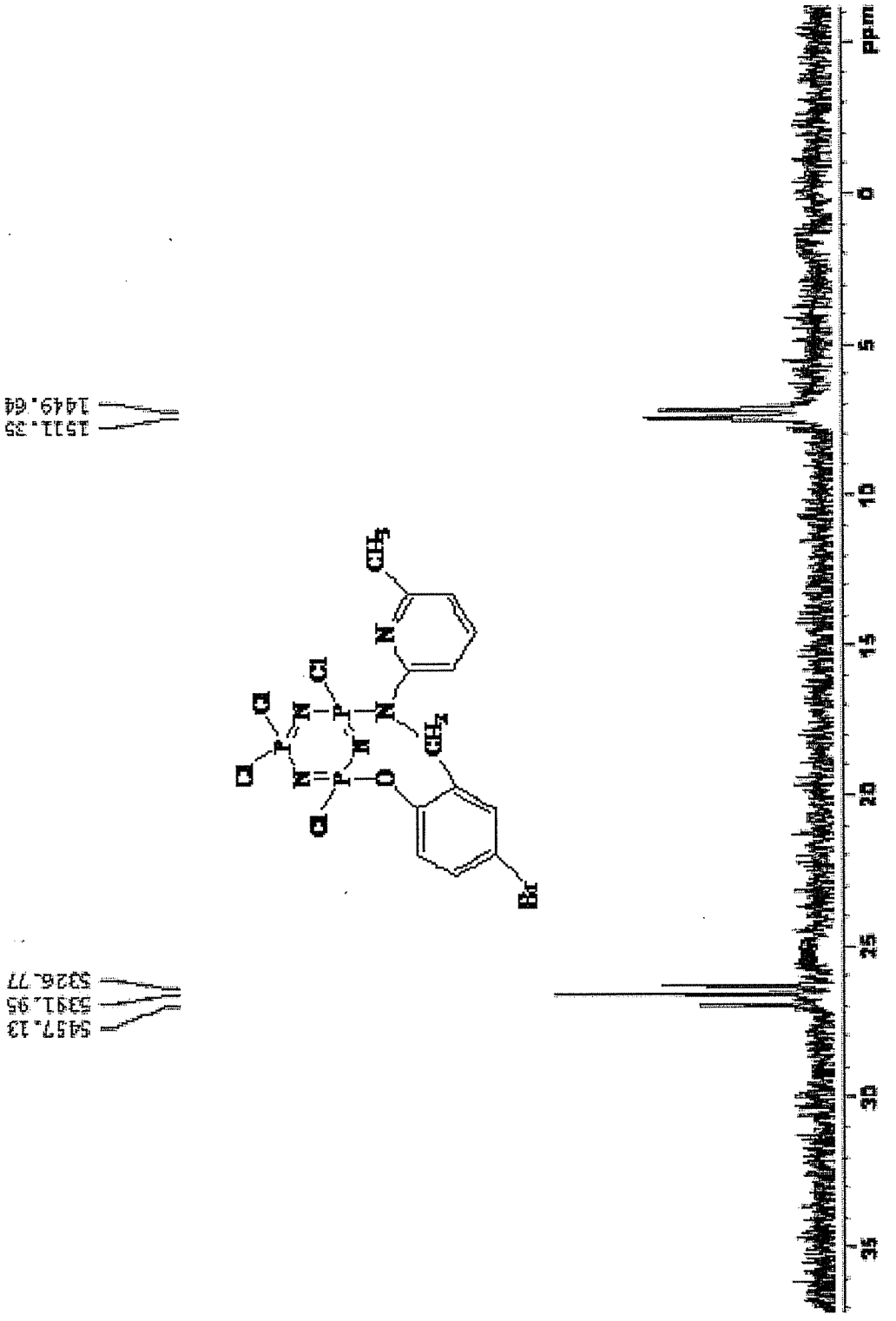
Ek 28. Bileşik **11**'in ^{31}P-NMR Spektrumu



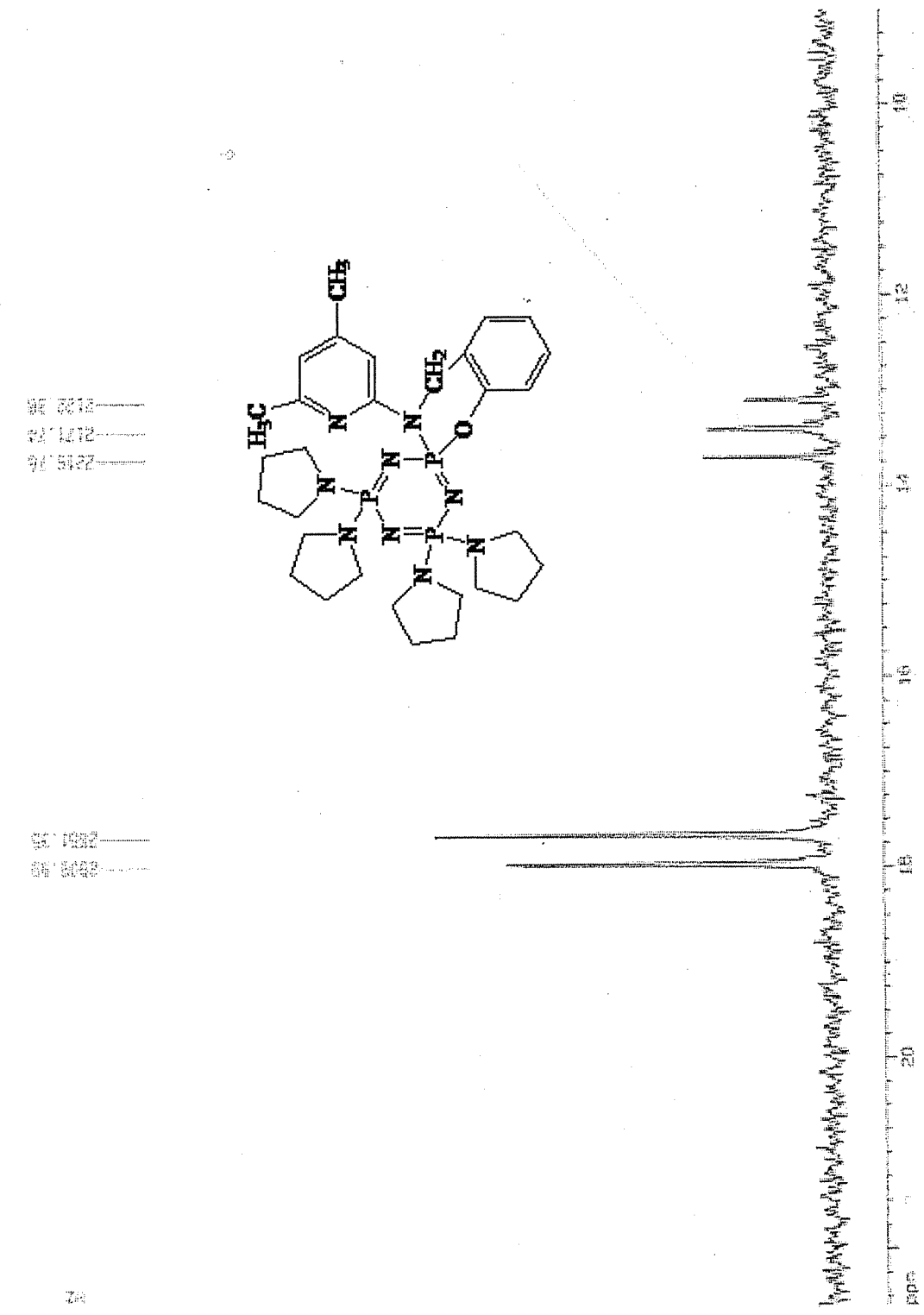
Ek 29. Bileşik **12a**'nın ^{31}P-NMR Spektrumu



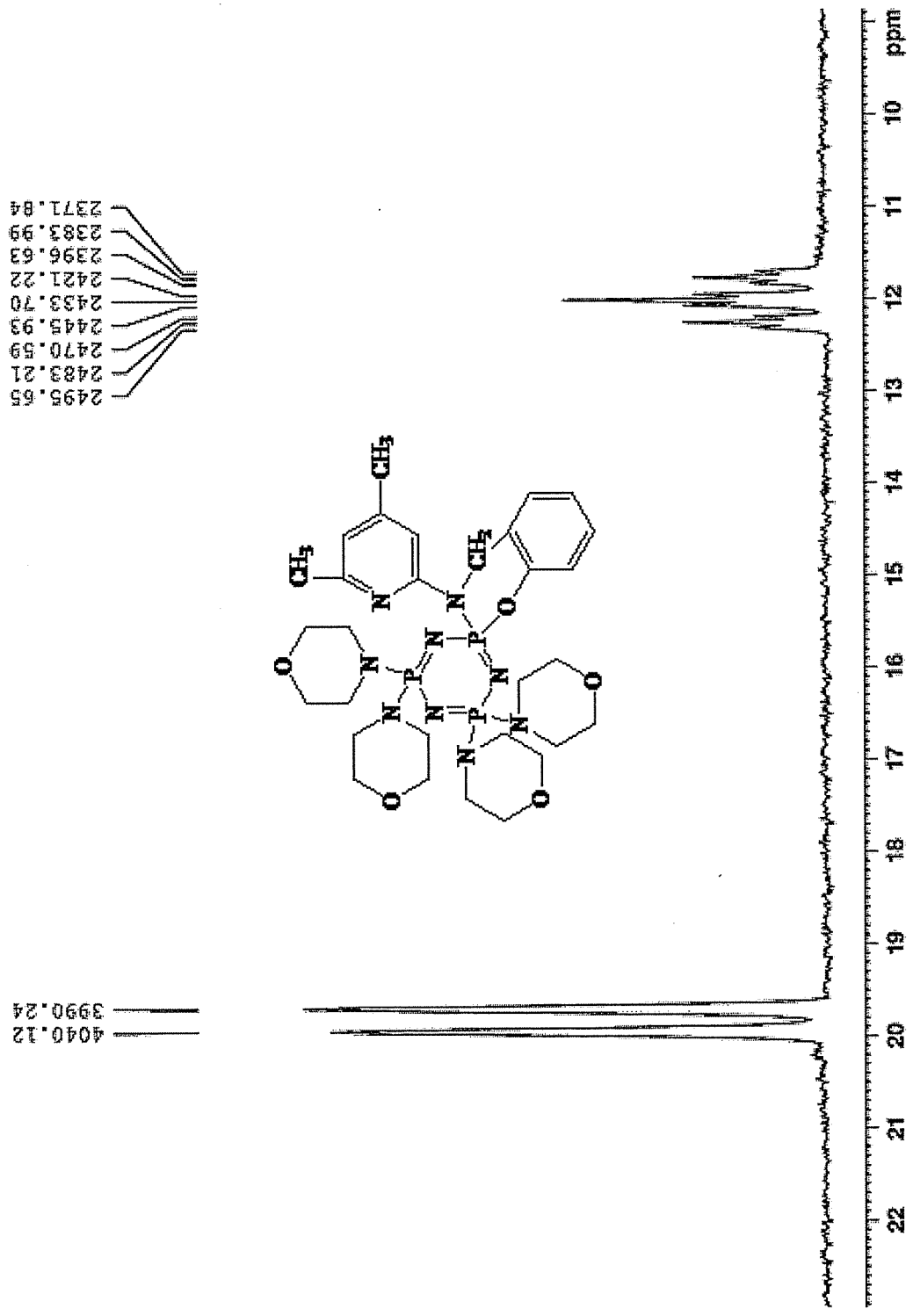
Ek 30. Bileşik **12b**'nin ^{31}P-NMR Spektrumu



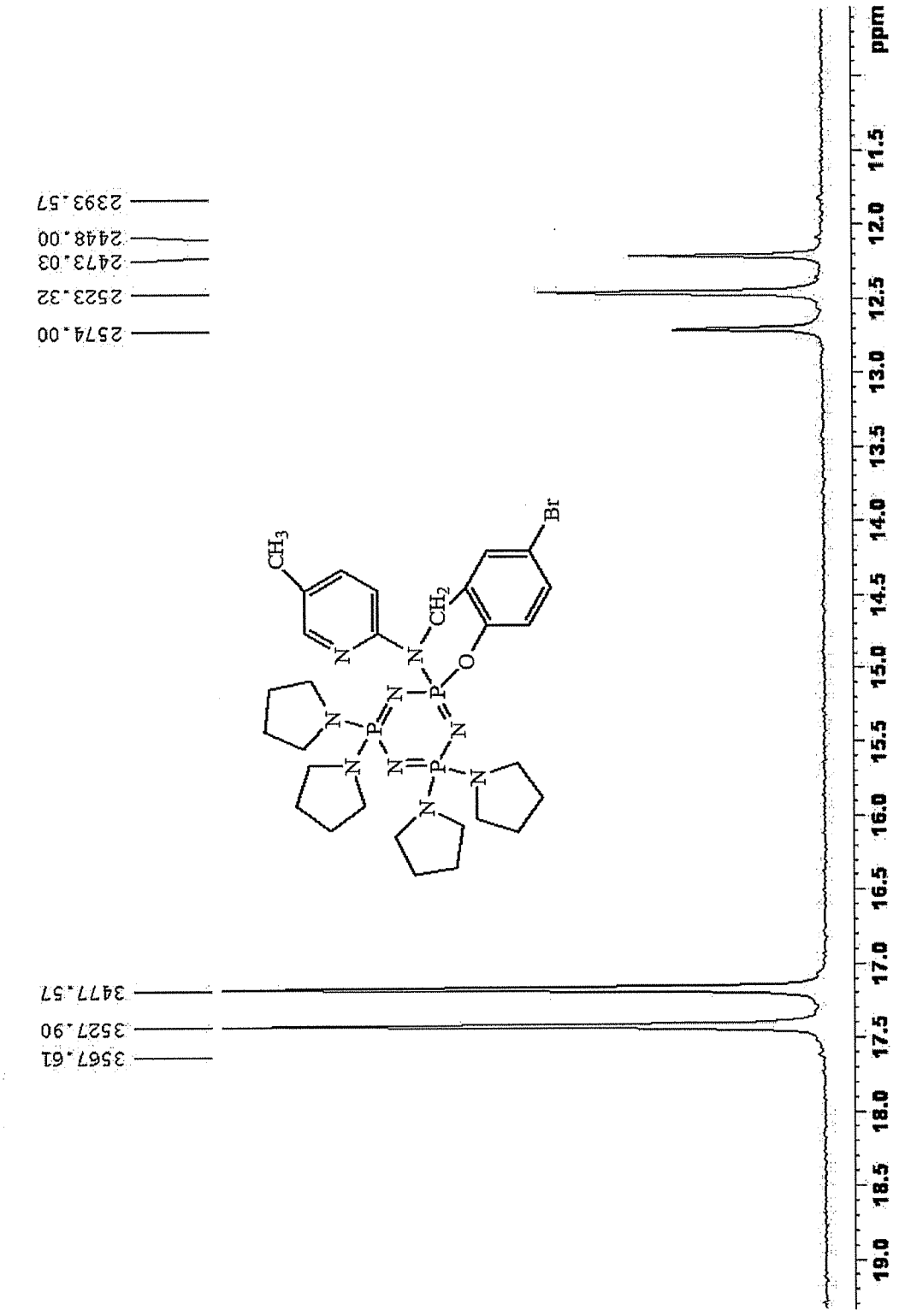
Ek 31. Bileşik **13**'ün ^{31}P-NMR Spektrumu



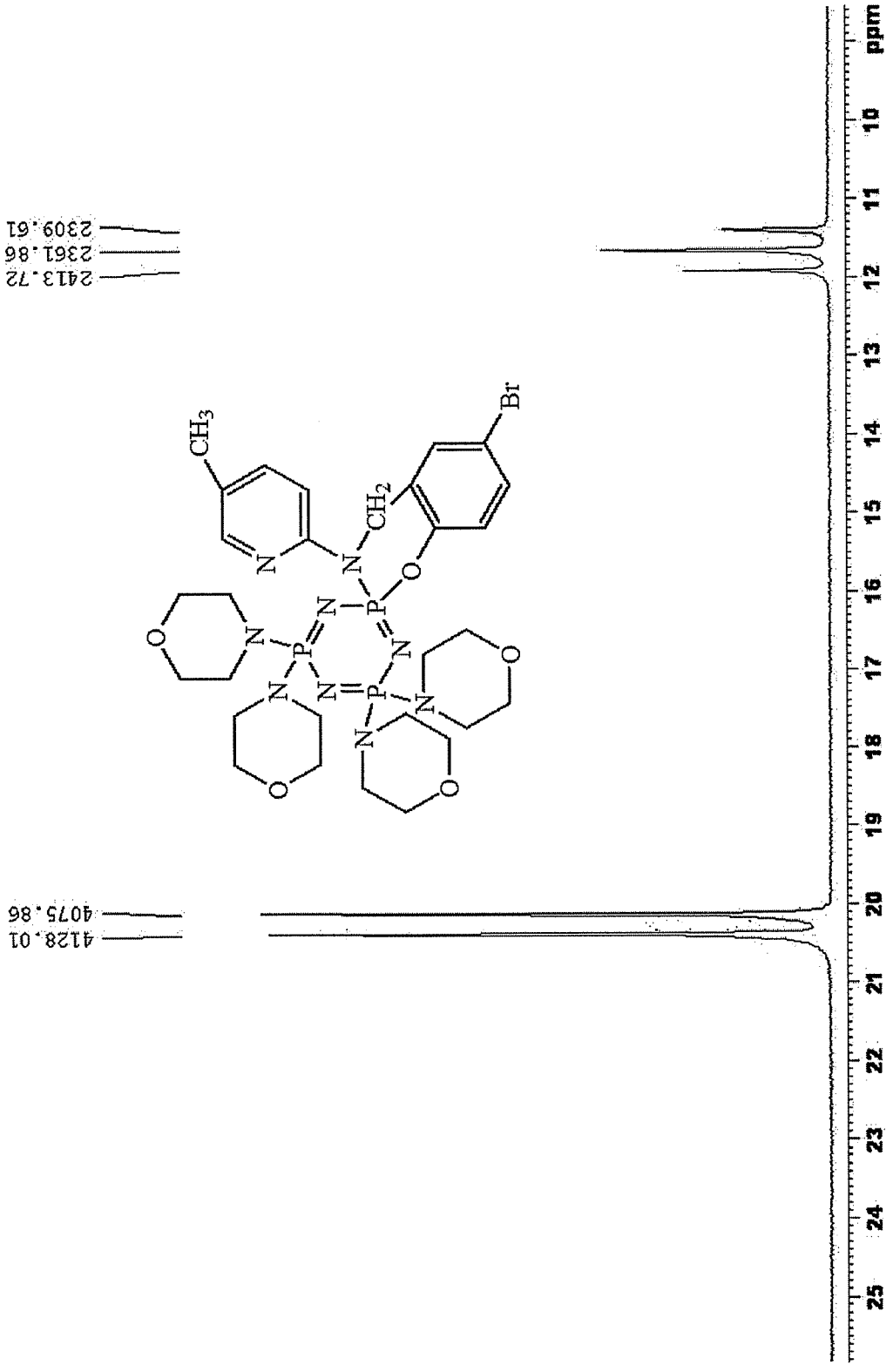
Ek 32. Bileşik **14**'ün ^{31}P-NMR Spektrumu



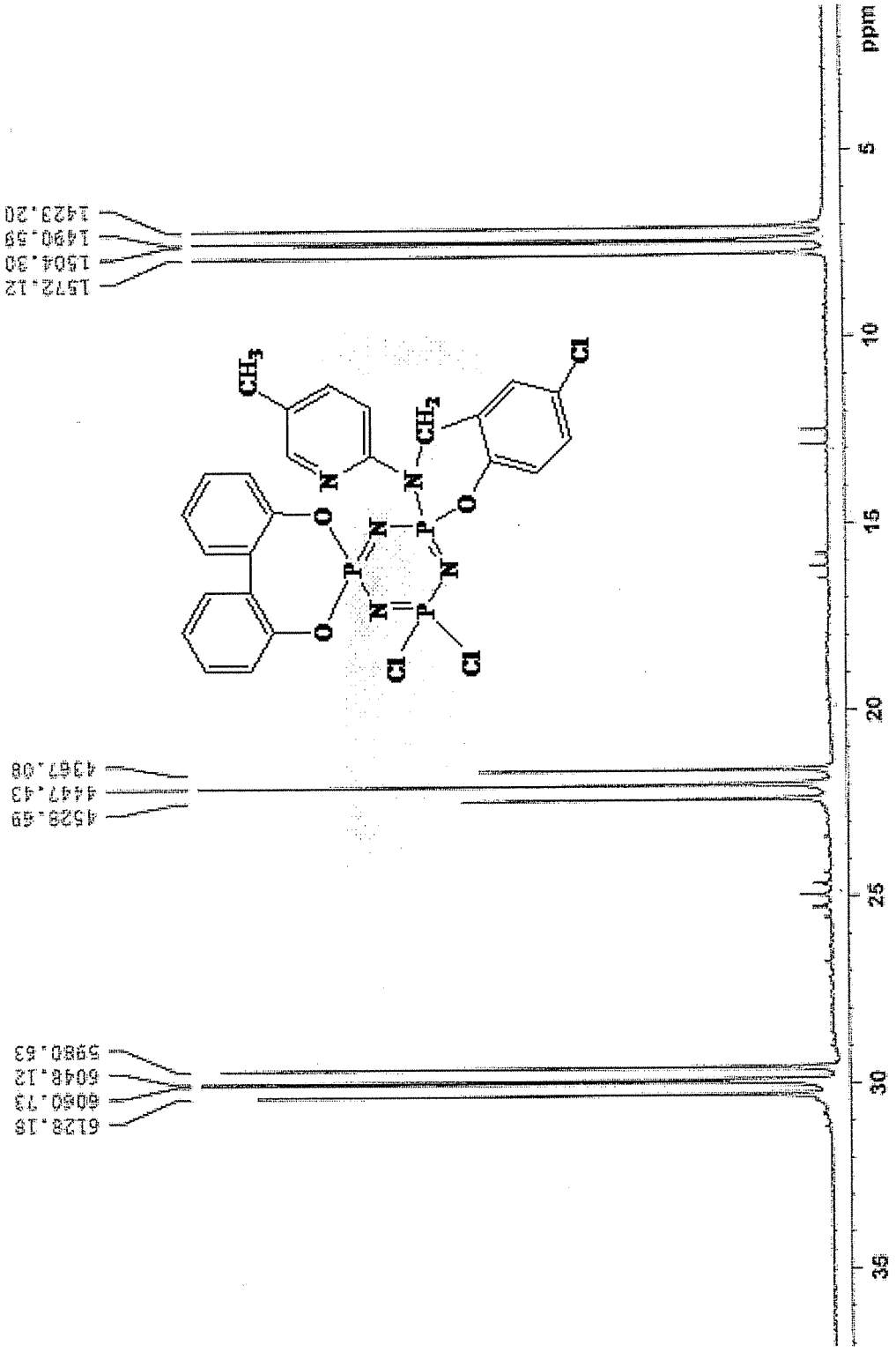
Ek 33. Bileşik **15**'in ^{31}P-NMR Spektrumu



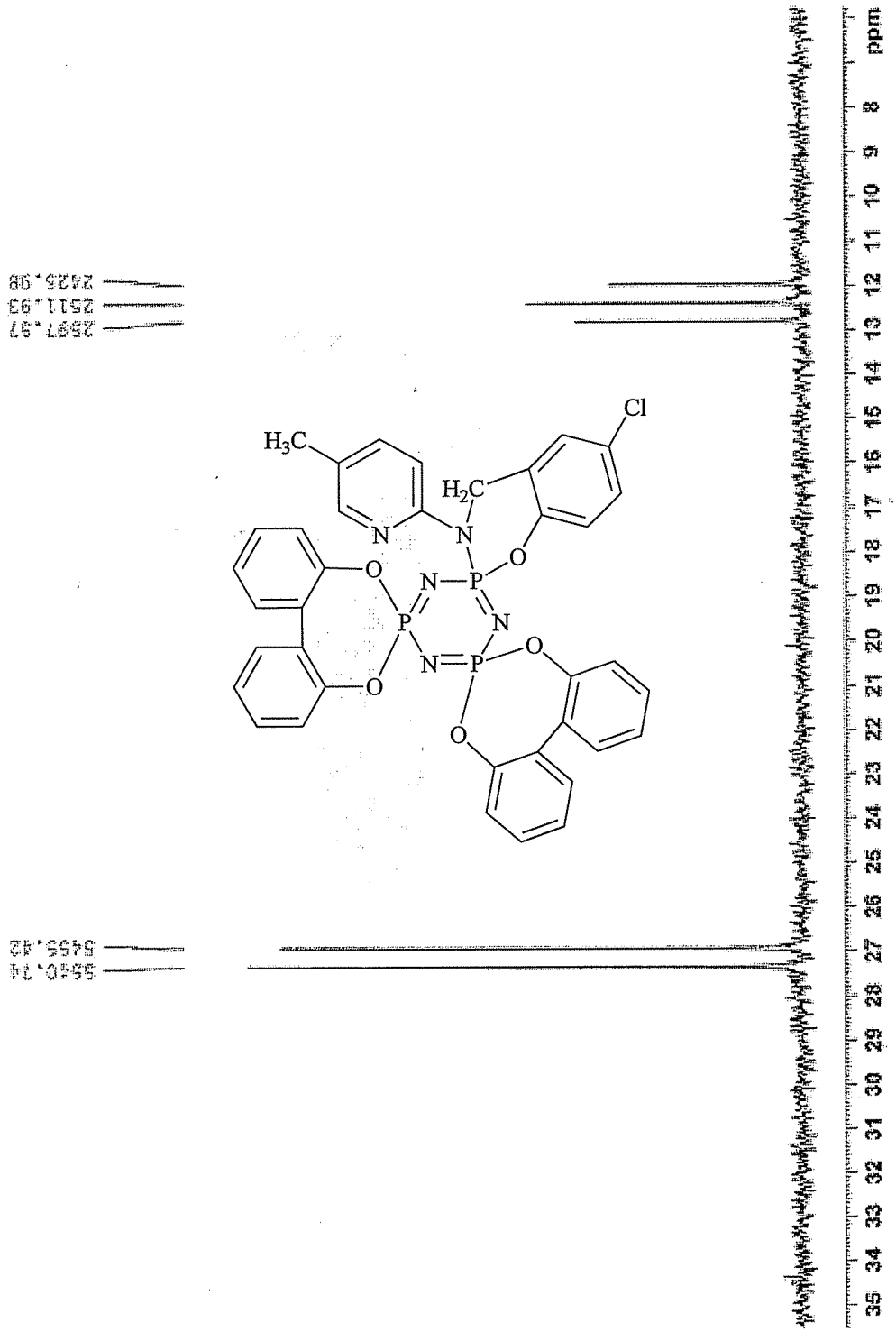
Ek 34. Bileşik **16**'nın ^{31}P-NMR Spektrumu



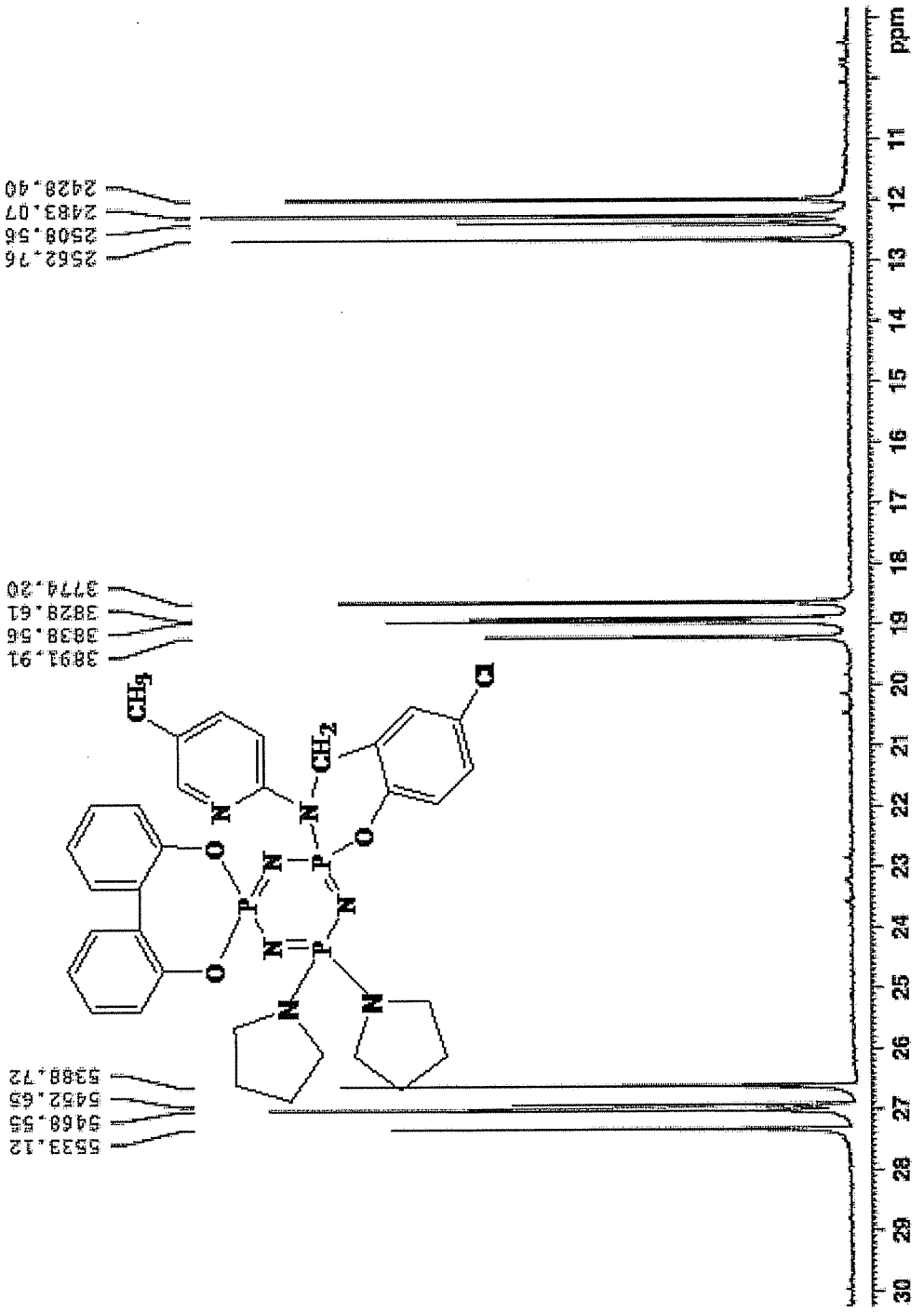
Ek 35. Bileşik **17**'nin ^{31}P-NMR Spektrumu



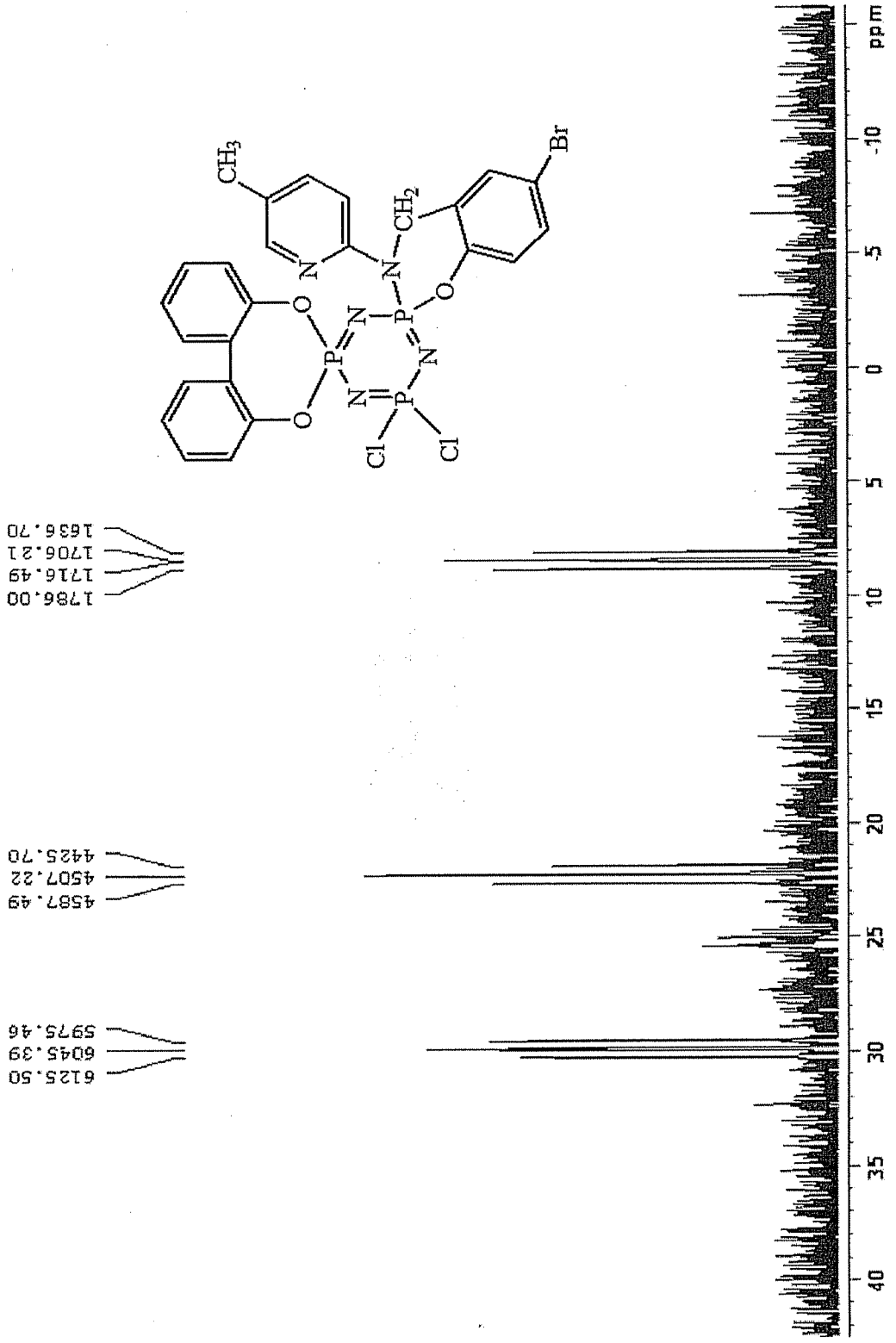
Ek 36. Bileşik **18**'in ^{31}P-NMR Spektrumu



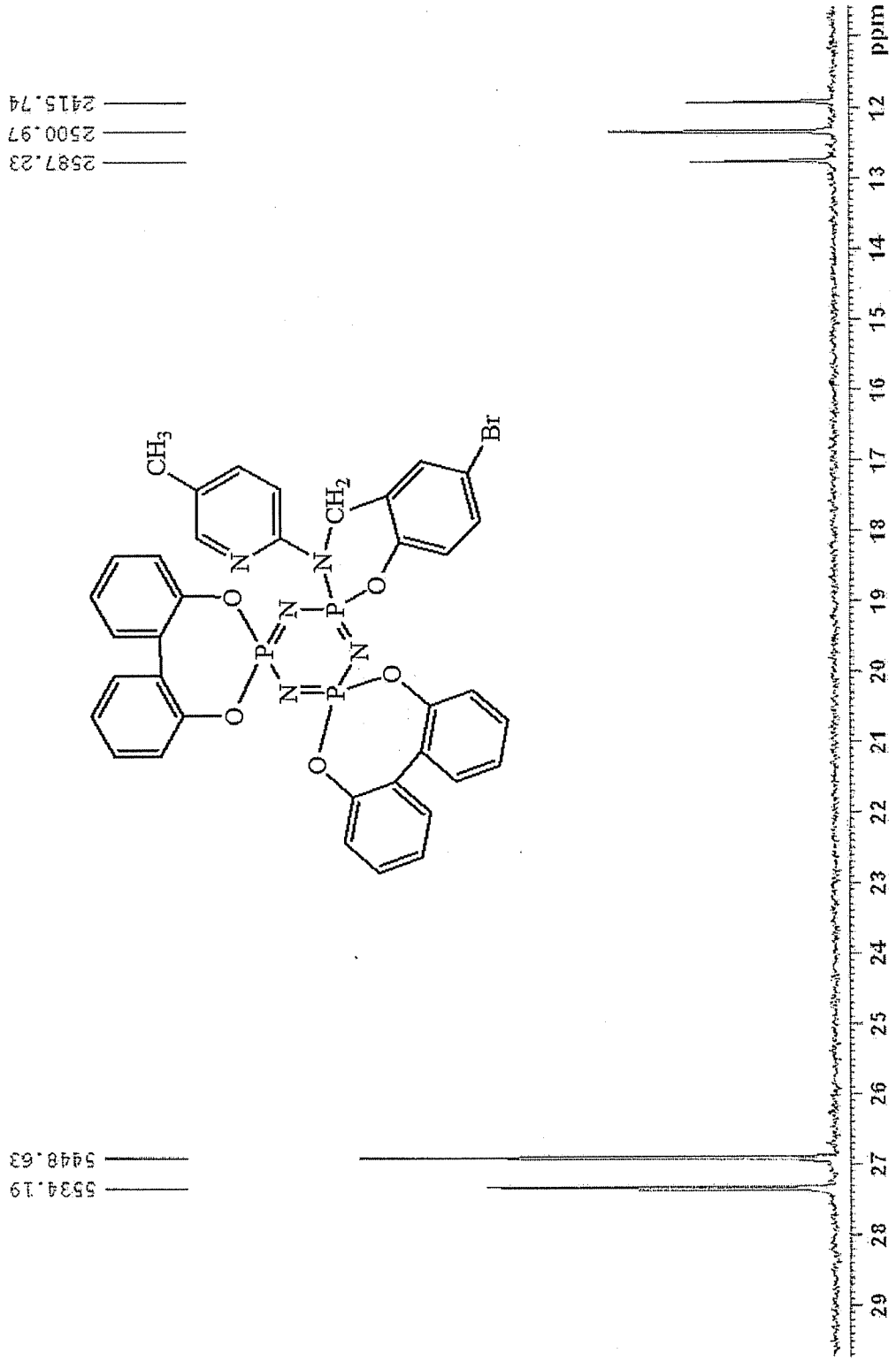
Ek 37. Bileşik **19**'un ^{31}P-NMR Spektrumu



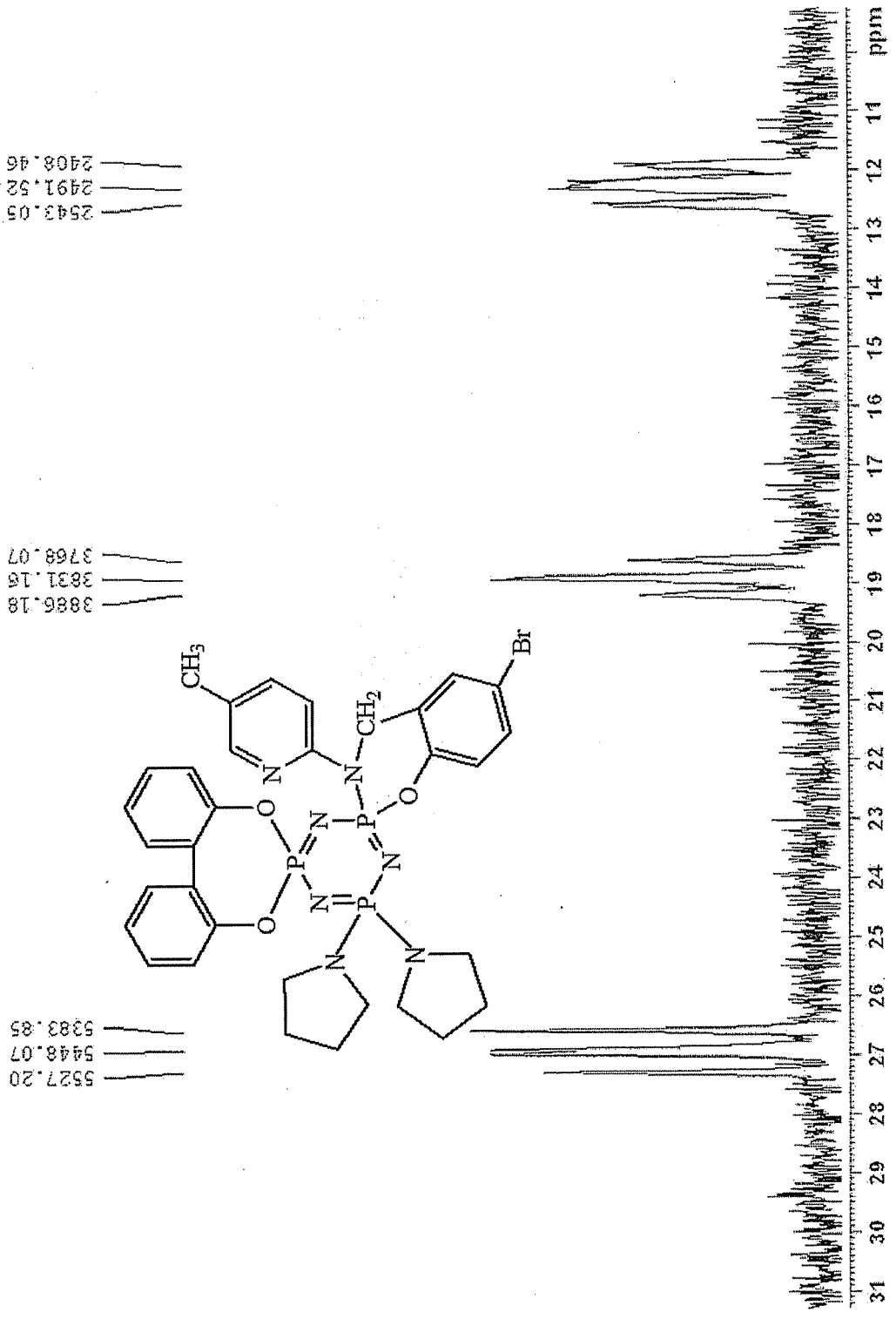
Ek 38. Bileşik **20**'nin ^{31}P-NMR Spektrumu



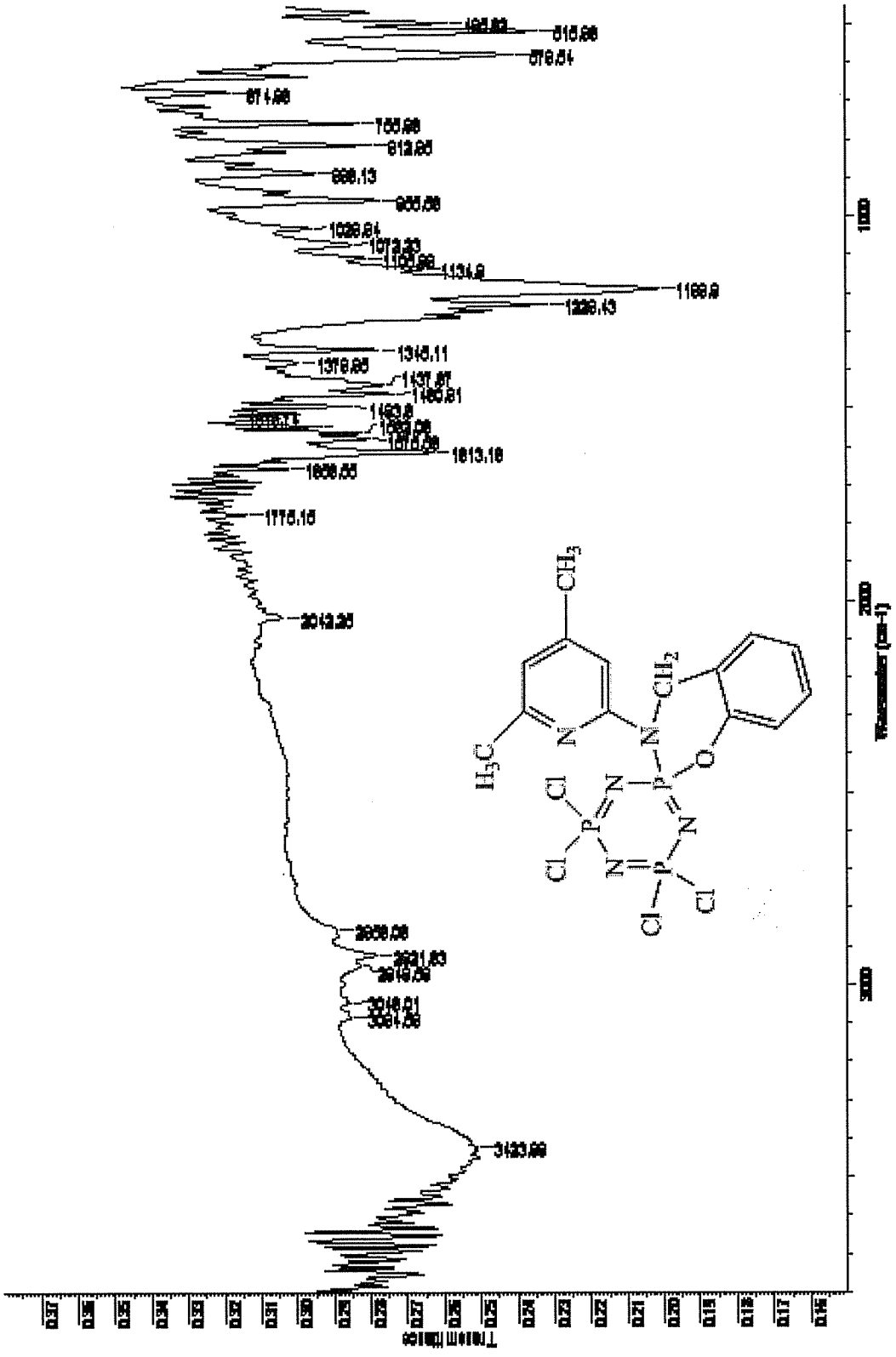
Ek 39. Bileşik **21**'in ^{31}P-NMR Spektrumu



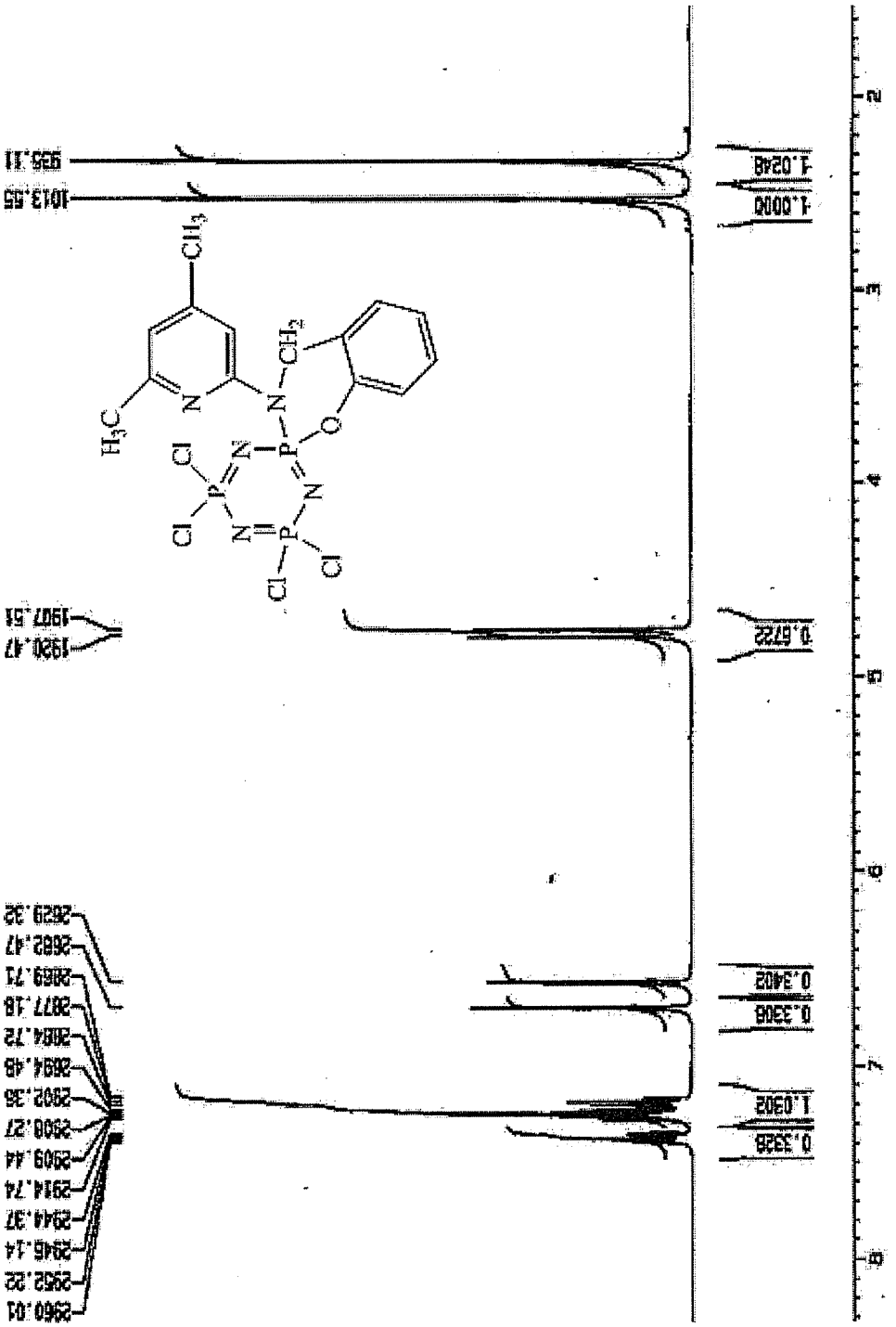
Ek 40. Bileşik **22**'nin ^{31}P-NMR Spektrumu



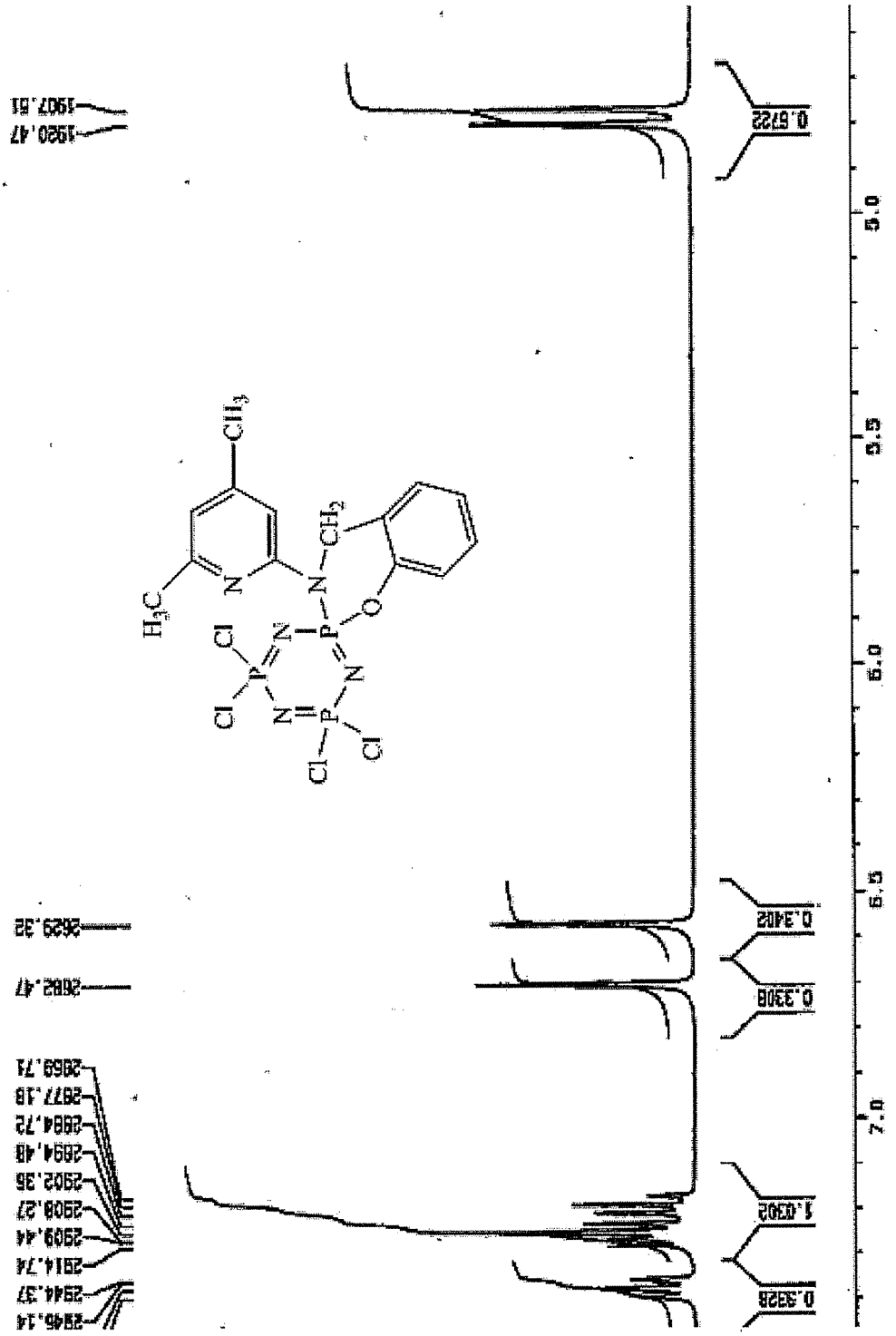
Ek 41. Bileşik **5**'in FT-IR Spektrumu



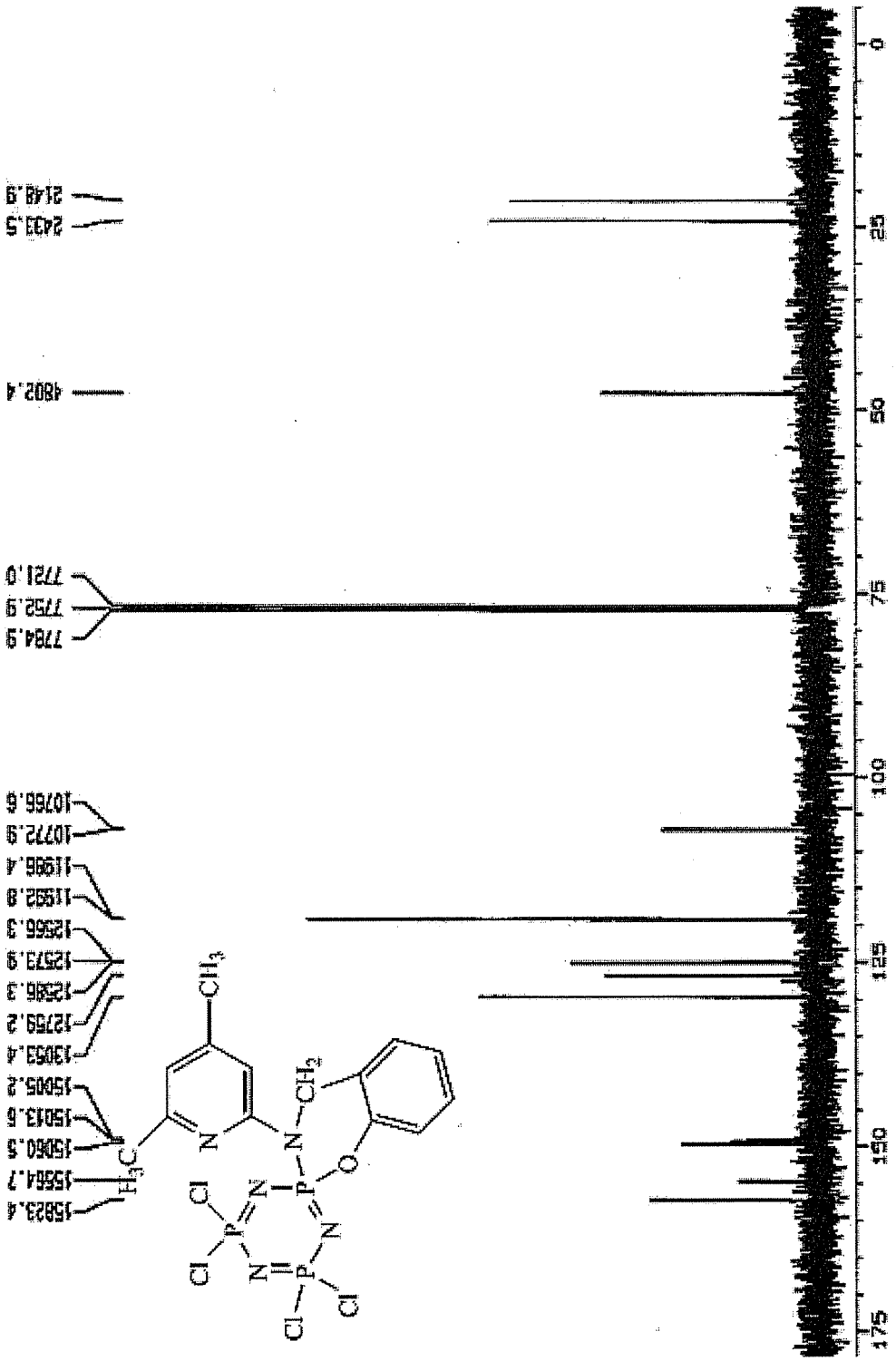
Ek 42. Bileşik **5**'in ^{1}H-NMR Spektrumu



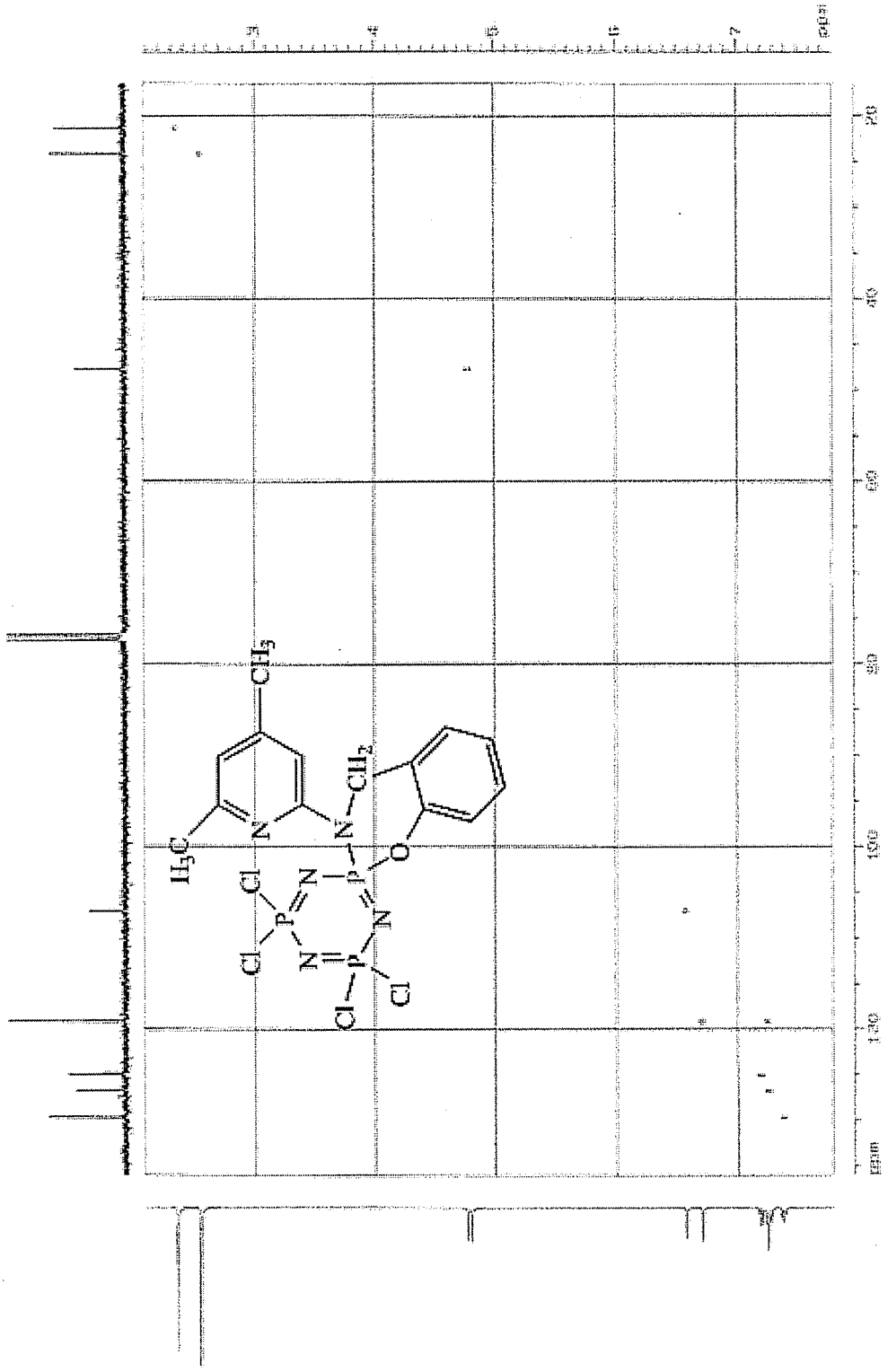
Ek 43. Bileşik **5**'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



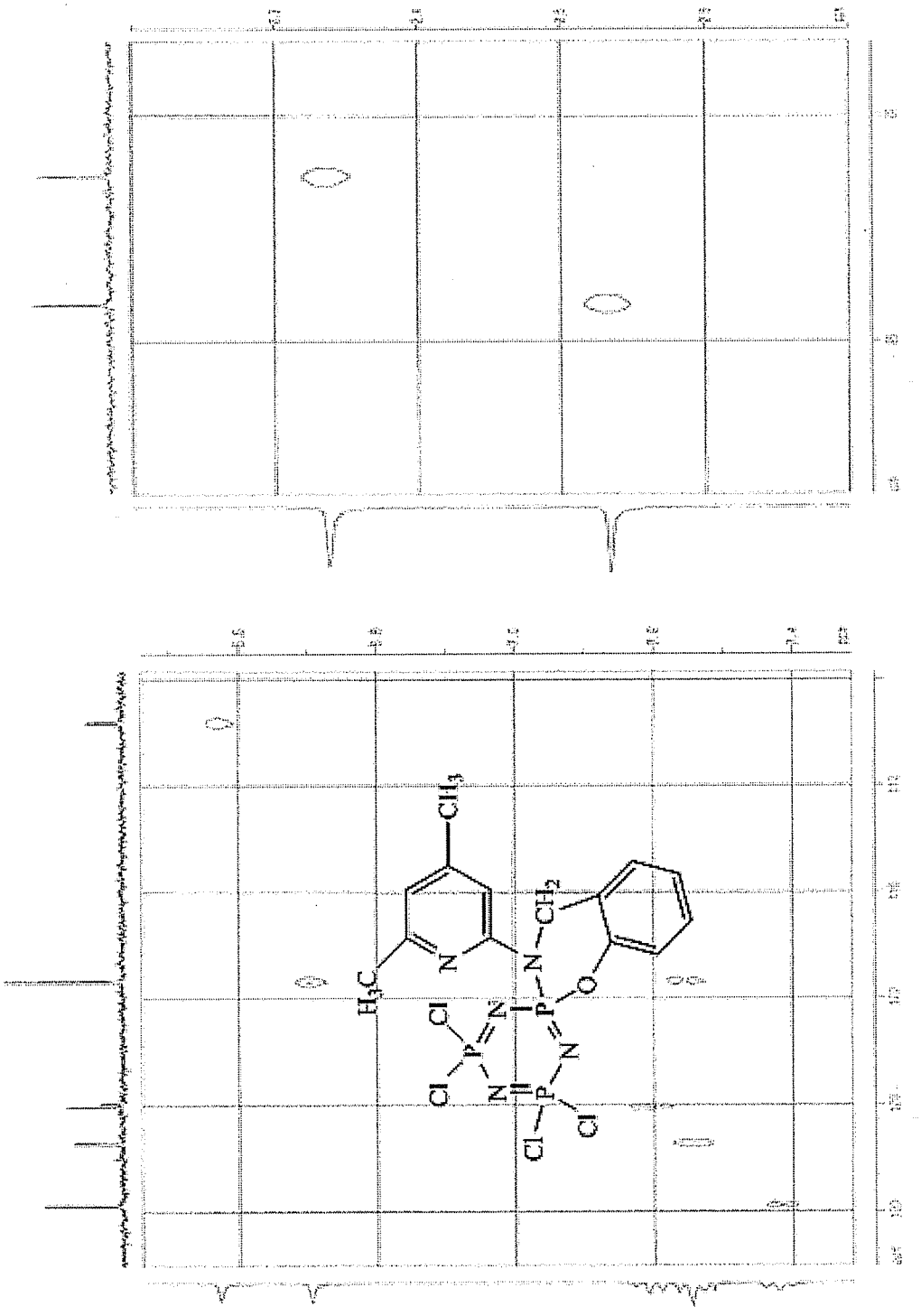
Ek 44. Bileşik **5**'in ^{13}C-NMR Spektrumu



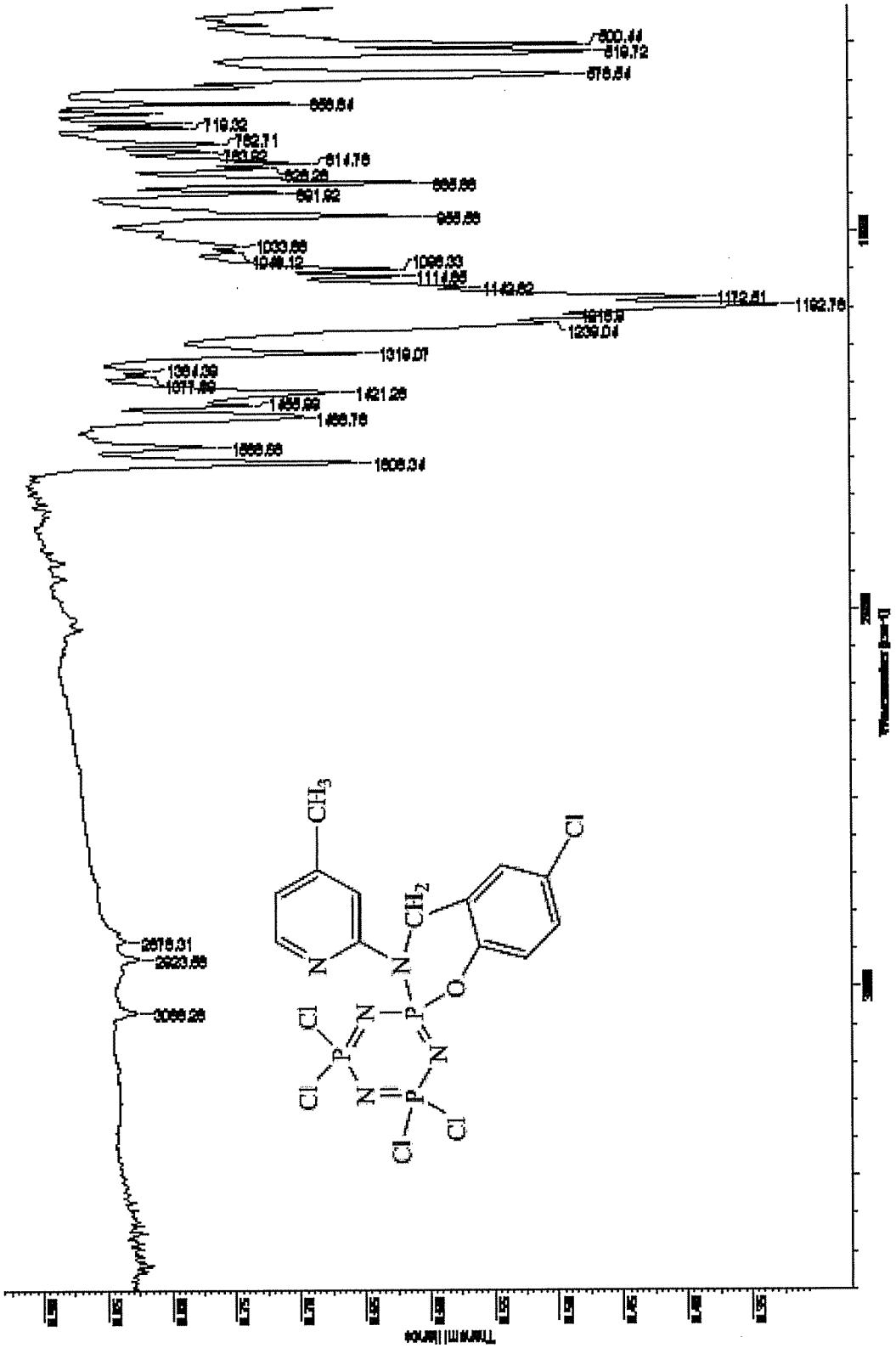
Ek 45. Bileşik **5**'in HETCOR Spektrumu



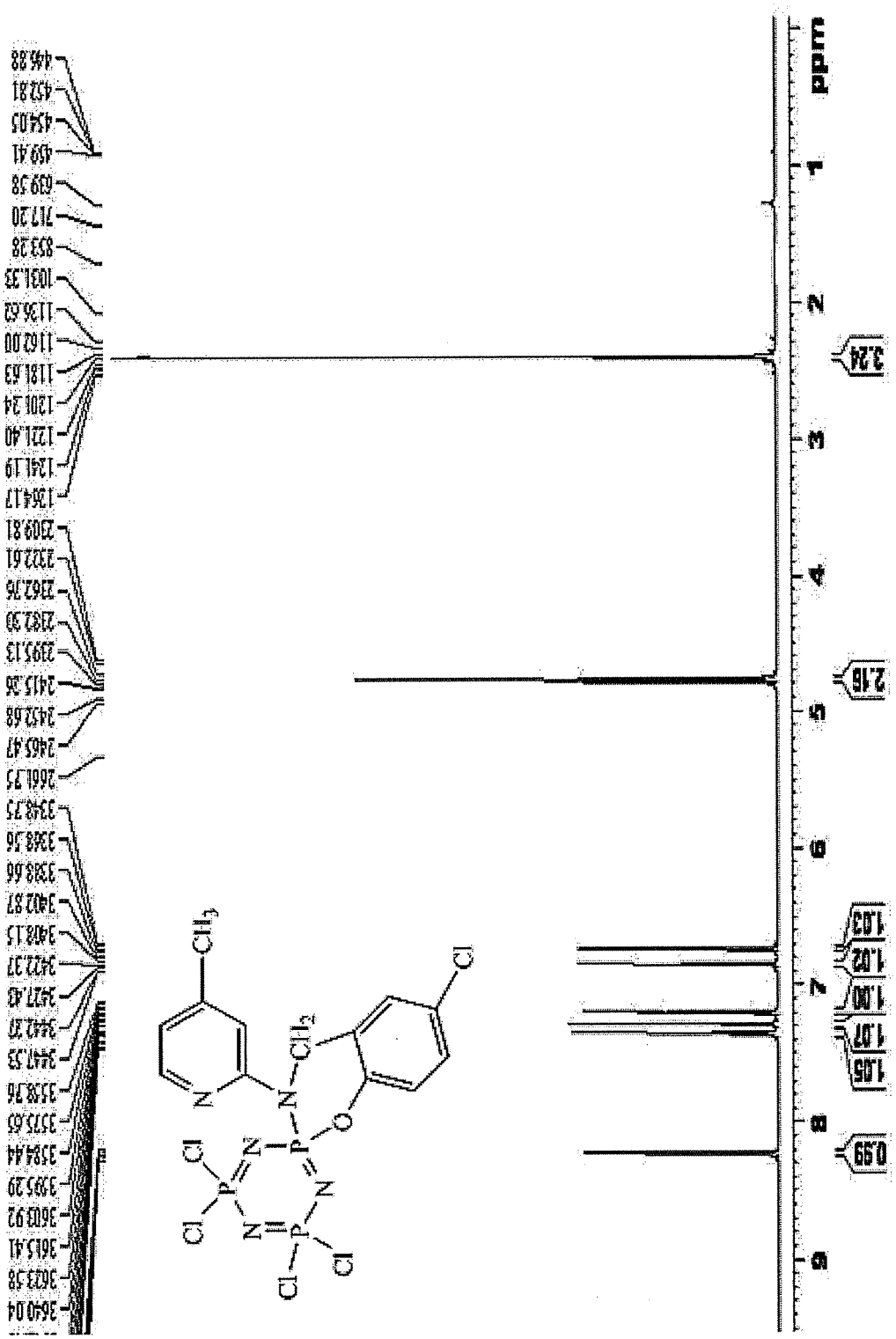
Ek 46. Bileşik **5**'in Açılmış HETCOR Spektrumu



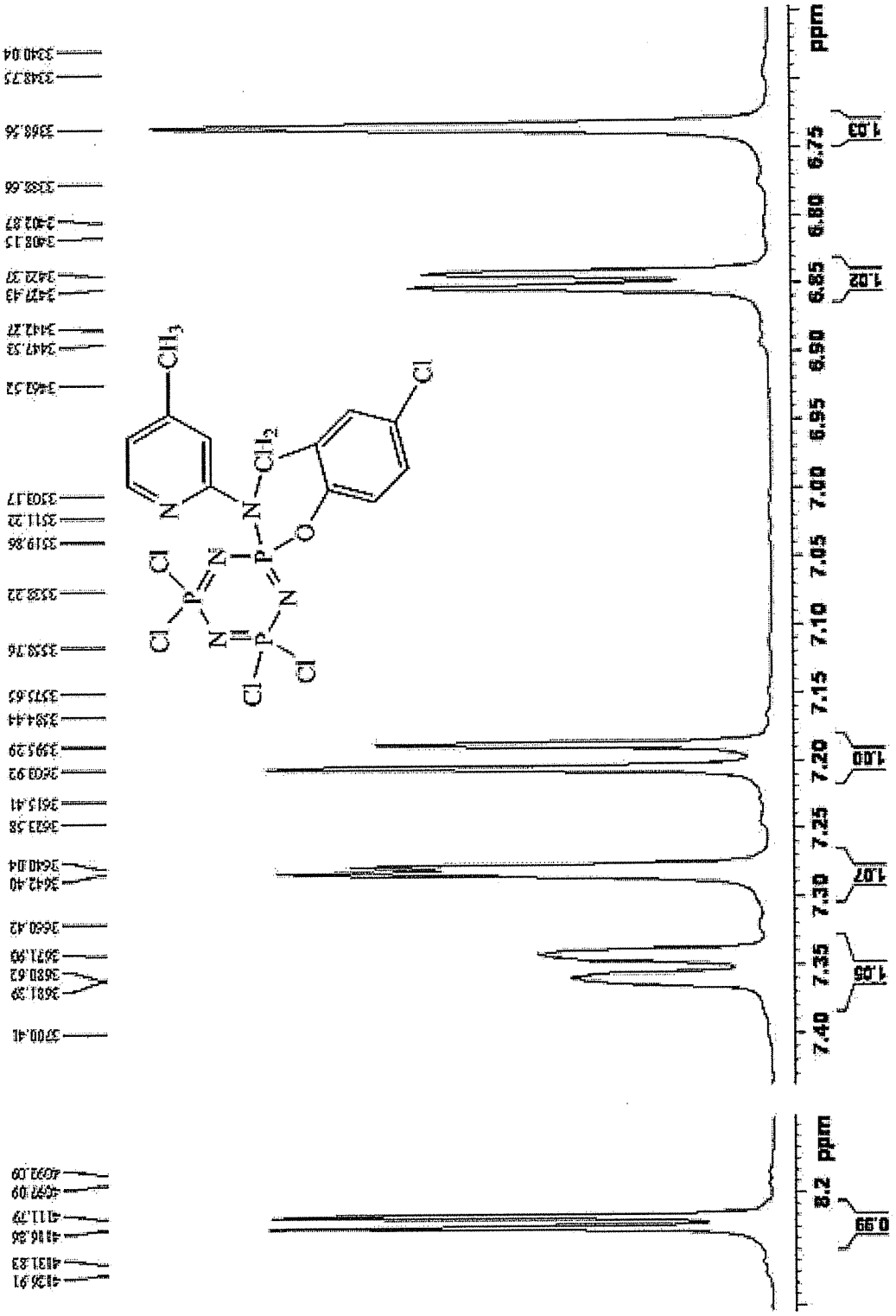
Ek 47. Bileşik **6**'nın FT-IR Spektrumu



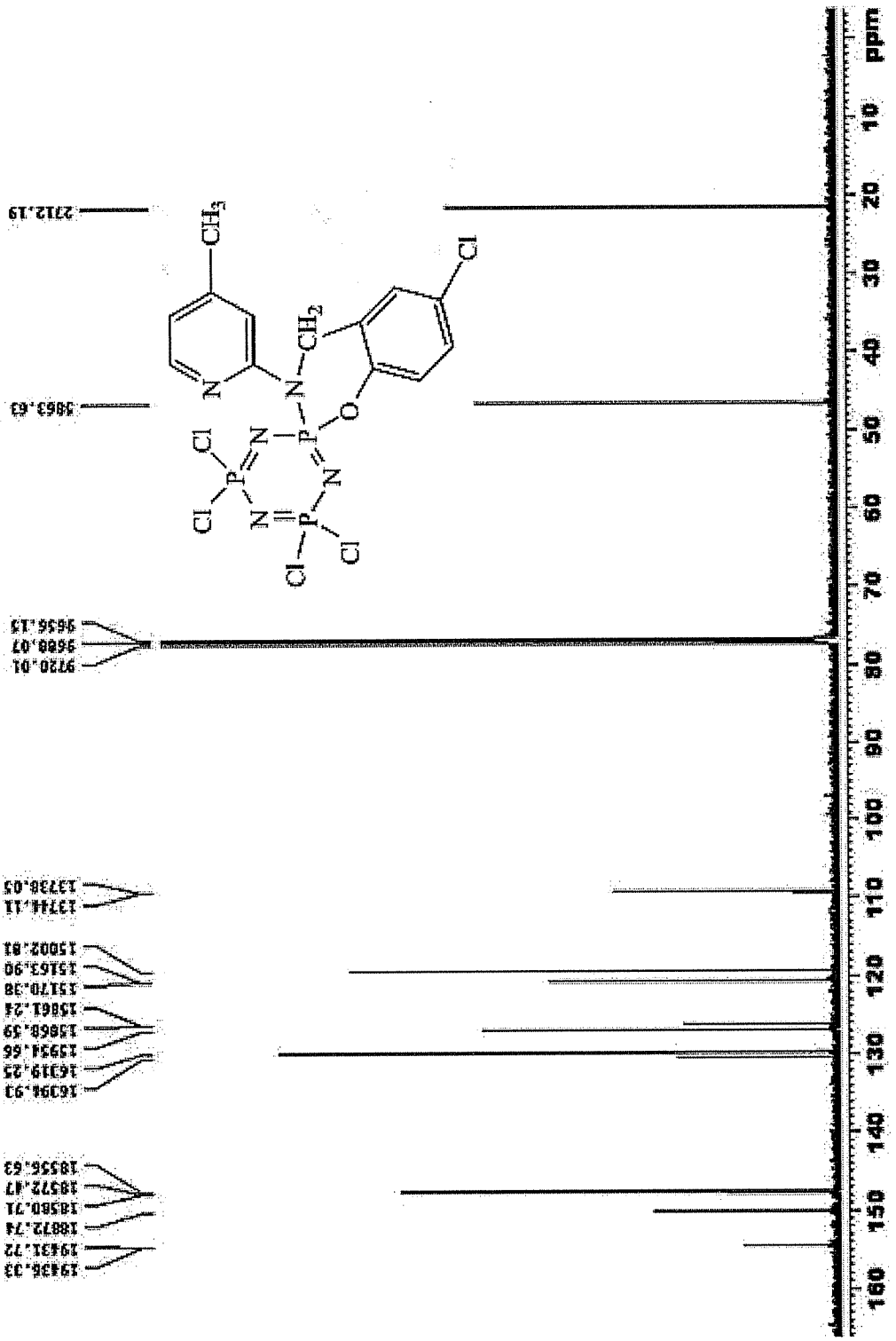
Ek 48. Bileşik **6**'nın ^{1}H-NMR Spektrumu



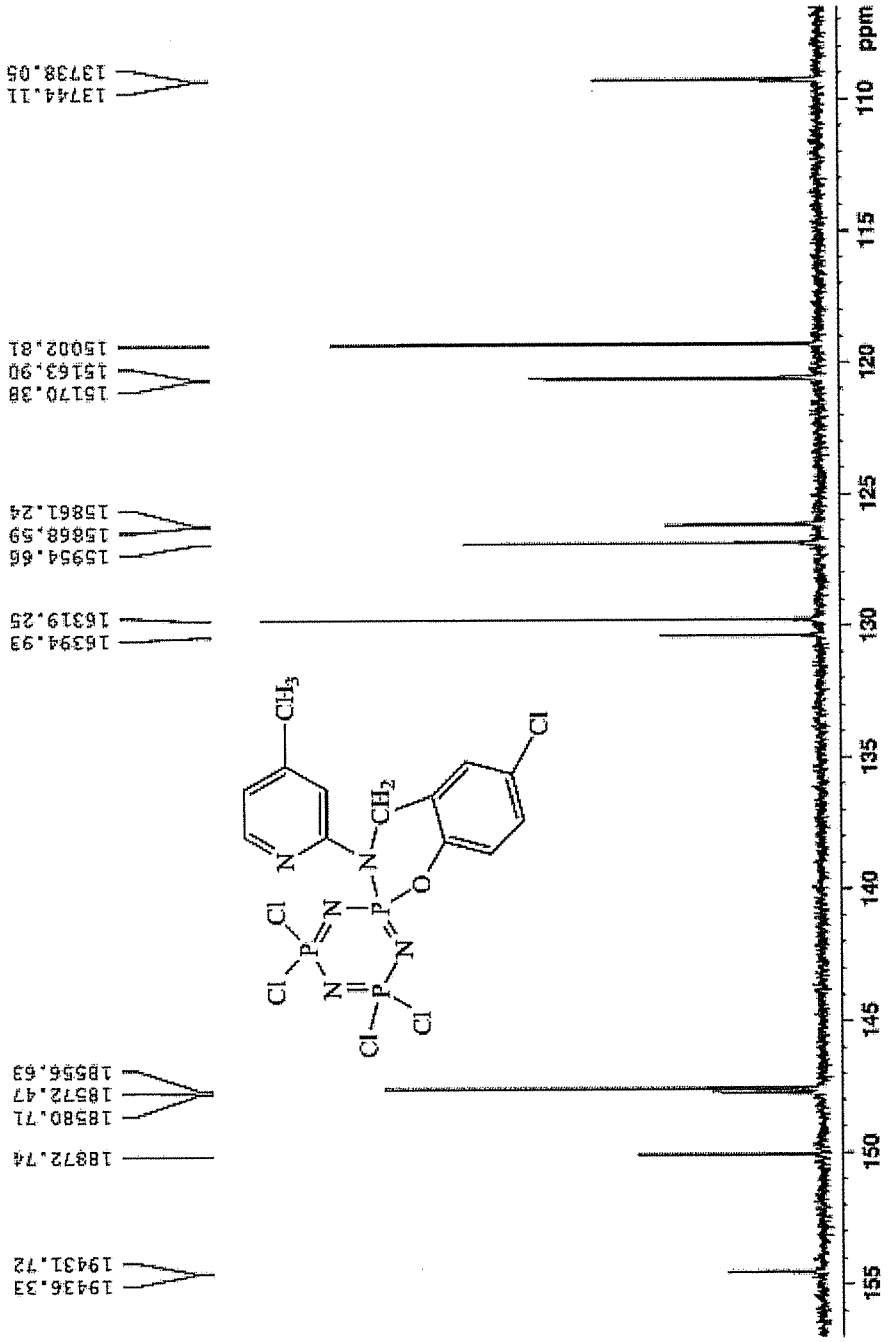
Ek 49. Bileşik **6**'nın Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



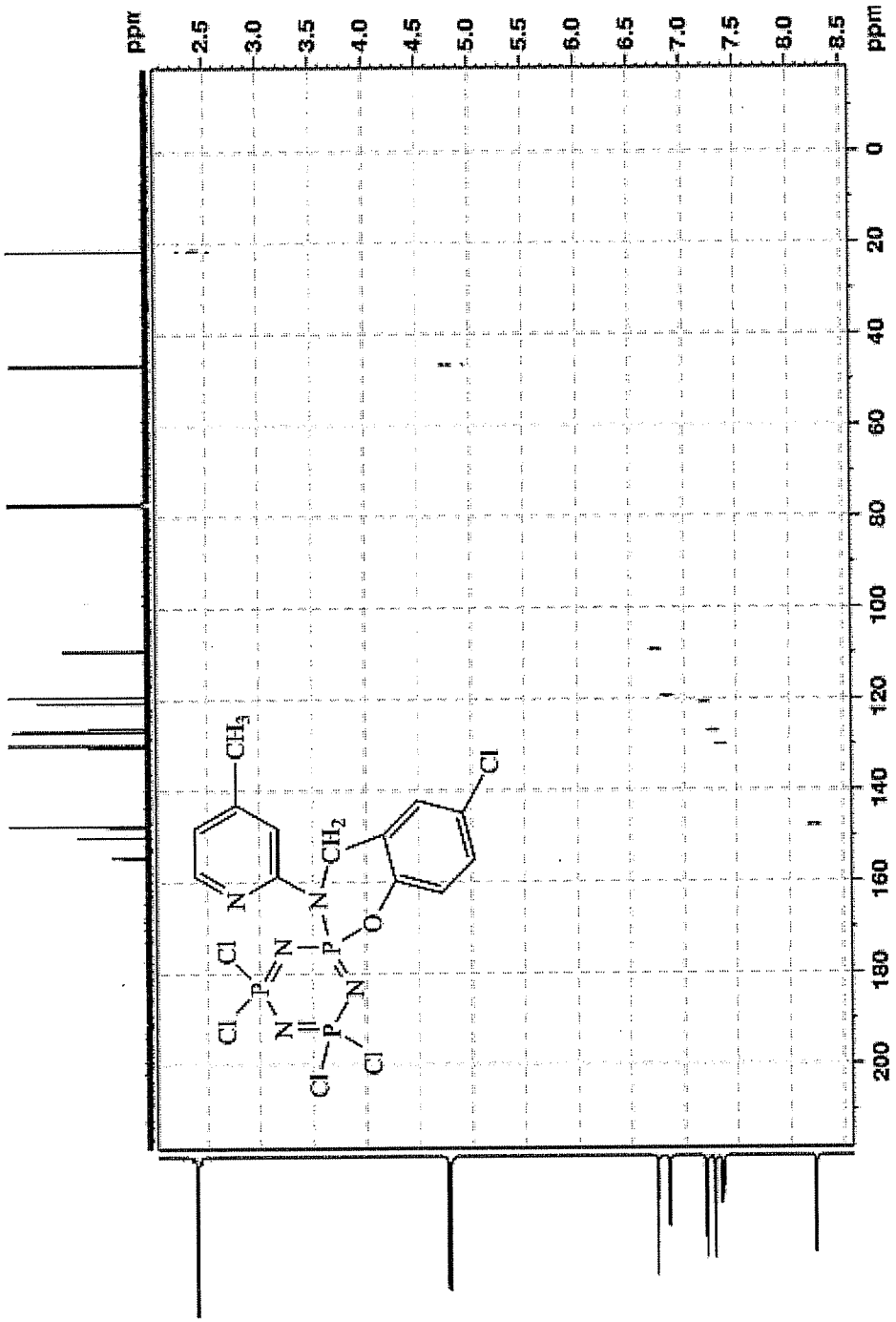
Ek 50. Bileşik **6**'nın ^{13}C-NMR Spektrumu



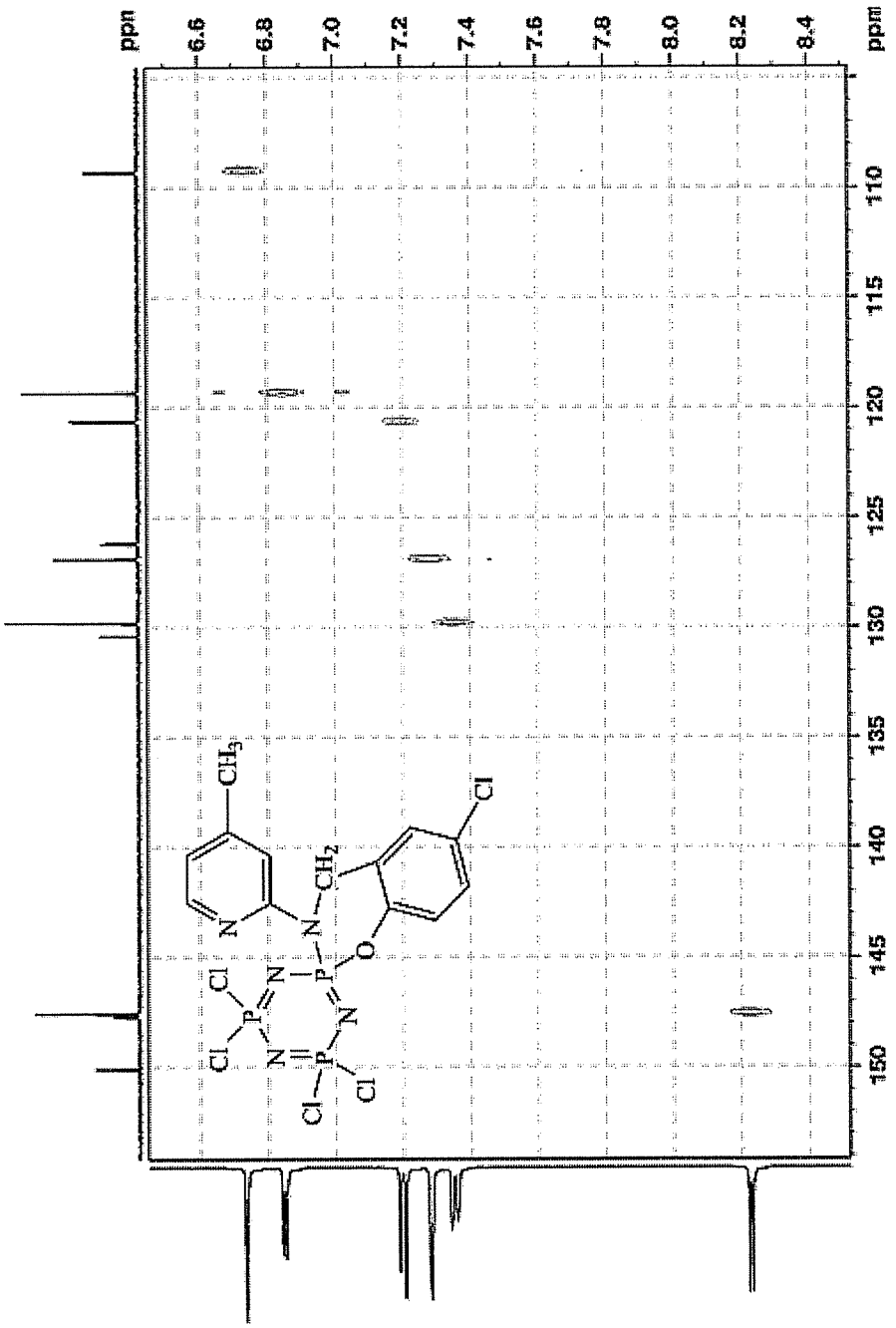
Ek 51. Bileşik **6**'nın Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



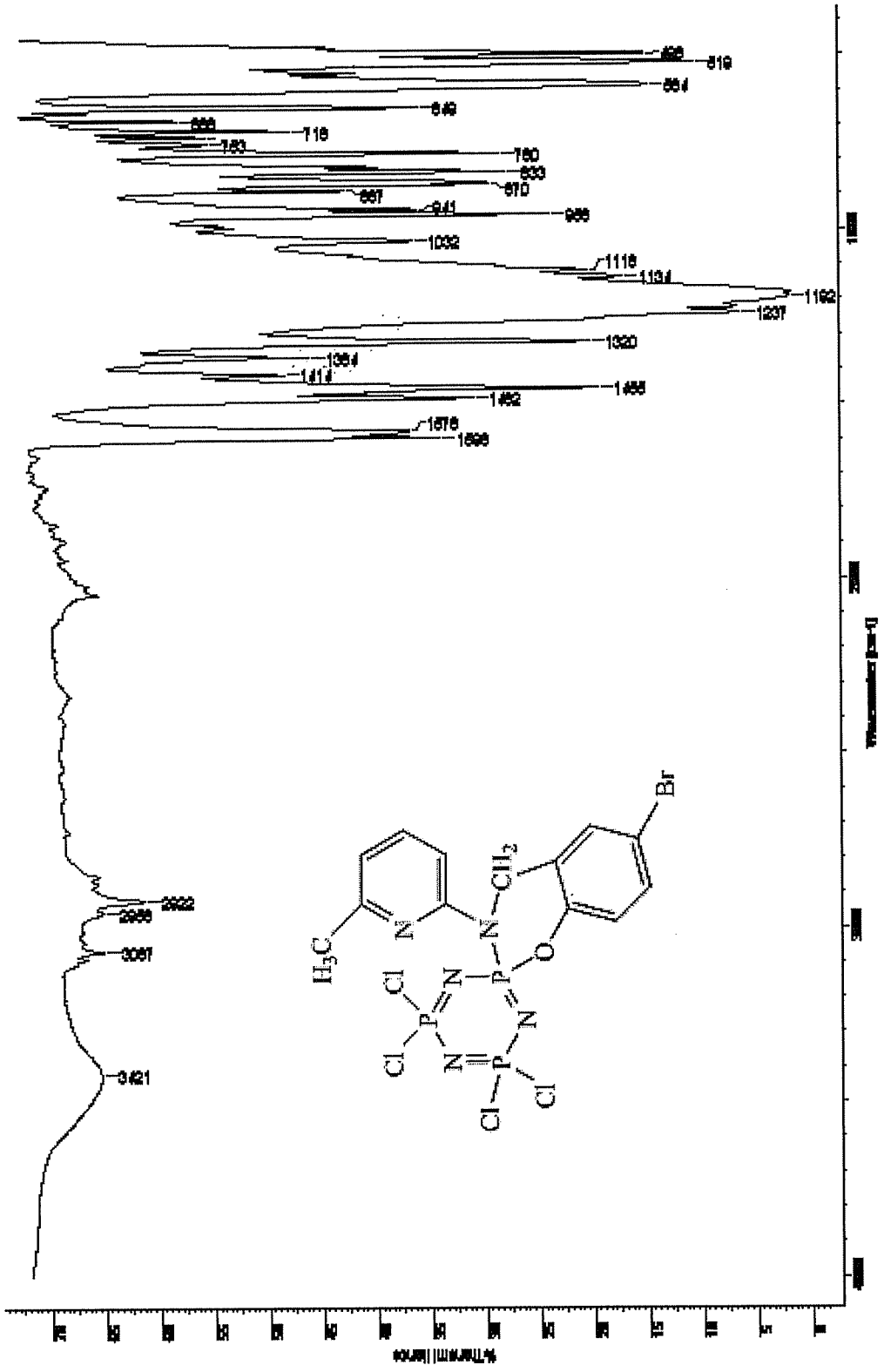
Ek 52. Bileşik **6**'nın HETCOR Spektrumu



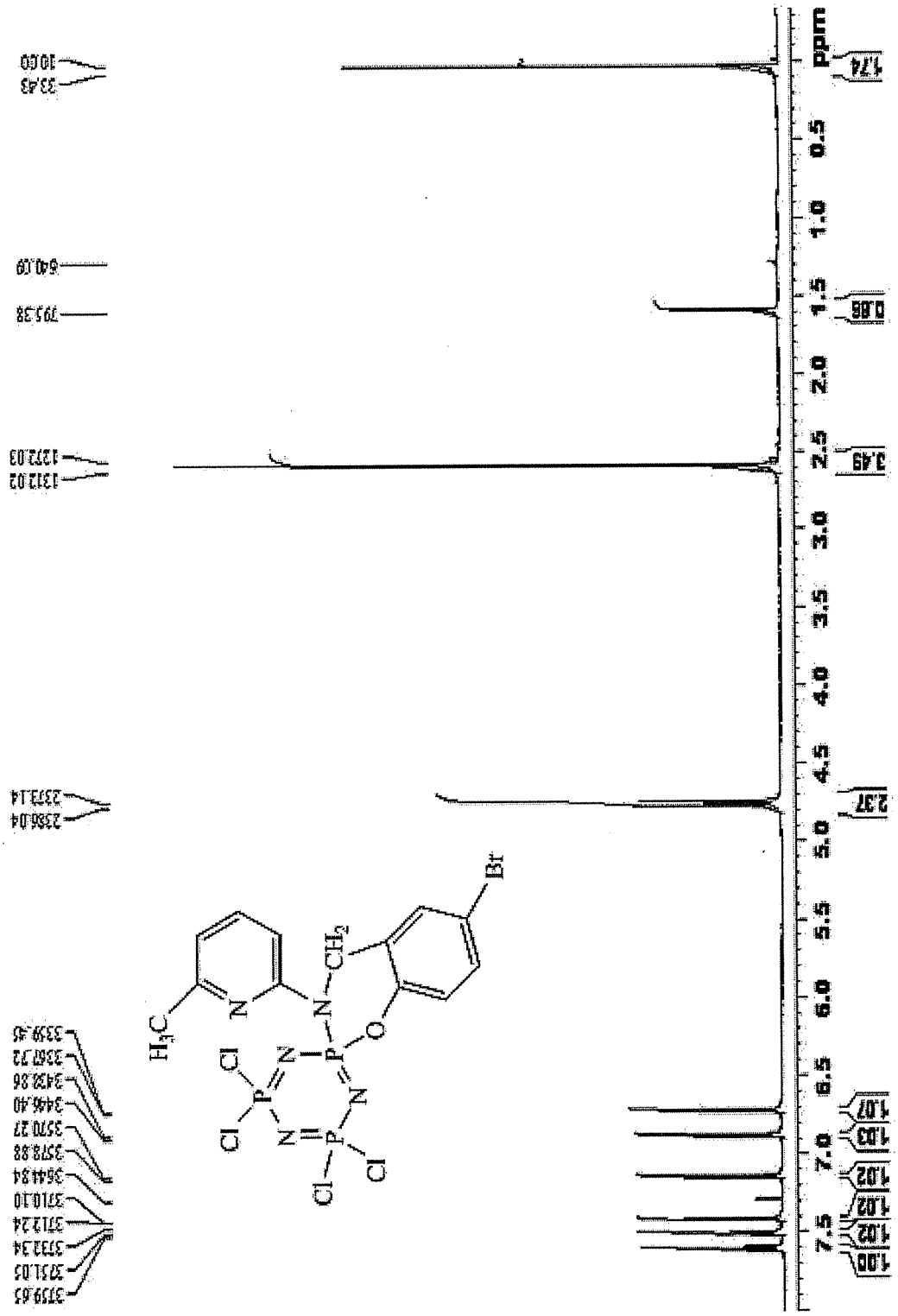
Ek 53. Bileşik **6**'nın Açılmış HETCOR Spektrumu



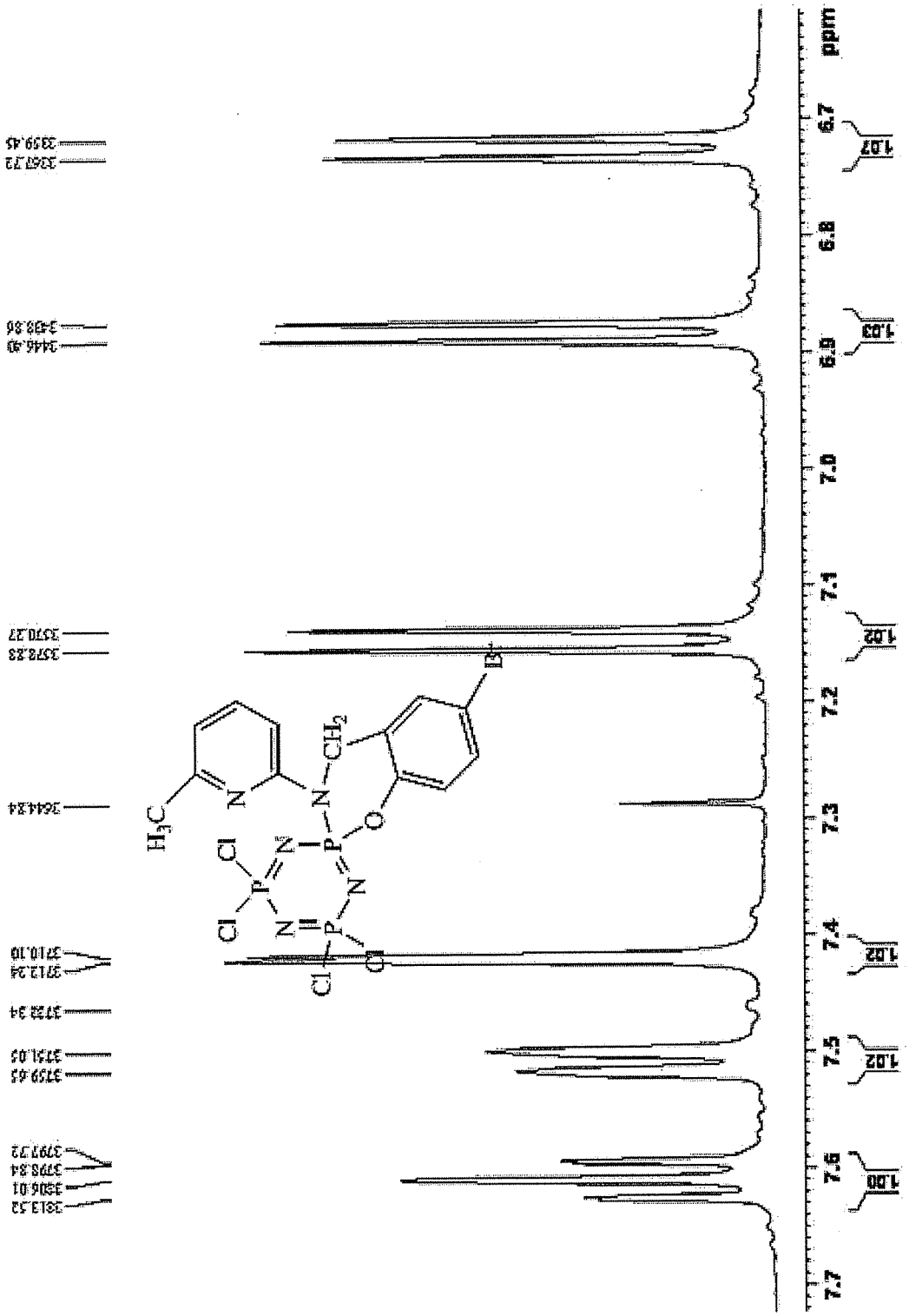
Ek 54. Bileşik **11**'in FT-IR Spektrumu



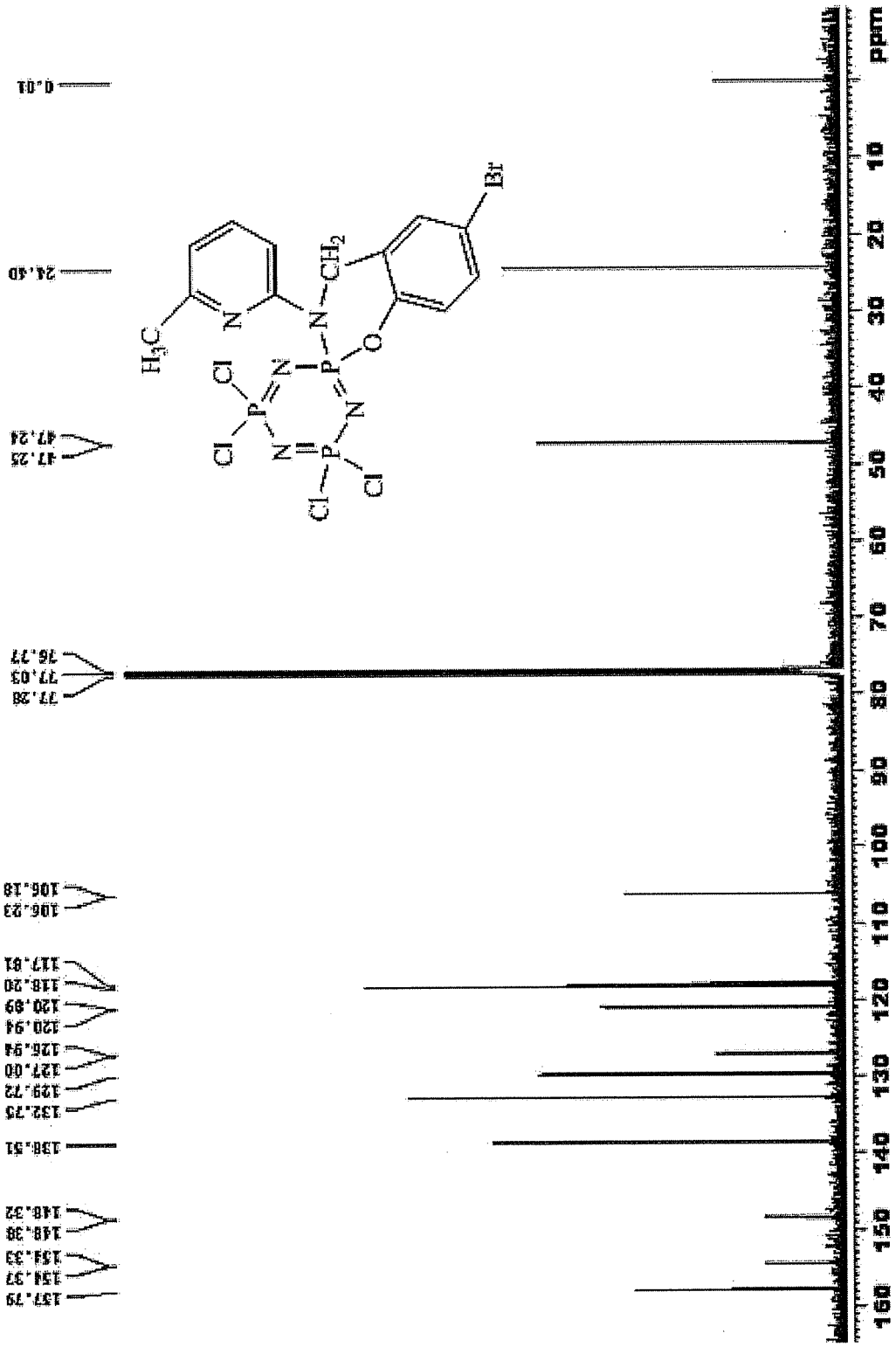
Ek 55. Bileşik **11**'in ^{1}H-NMR Spektrumu



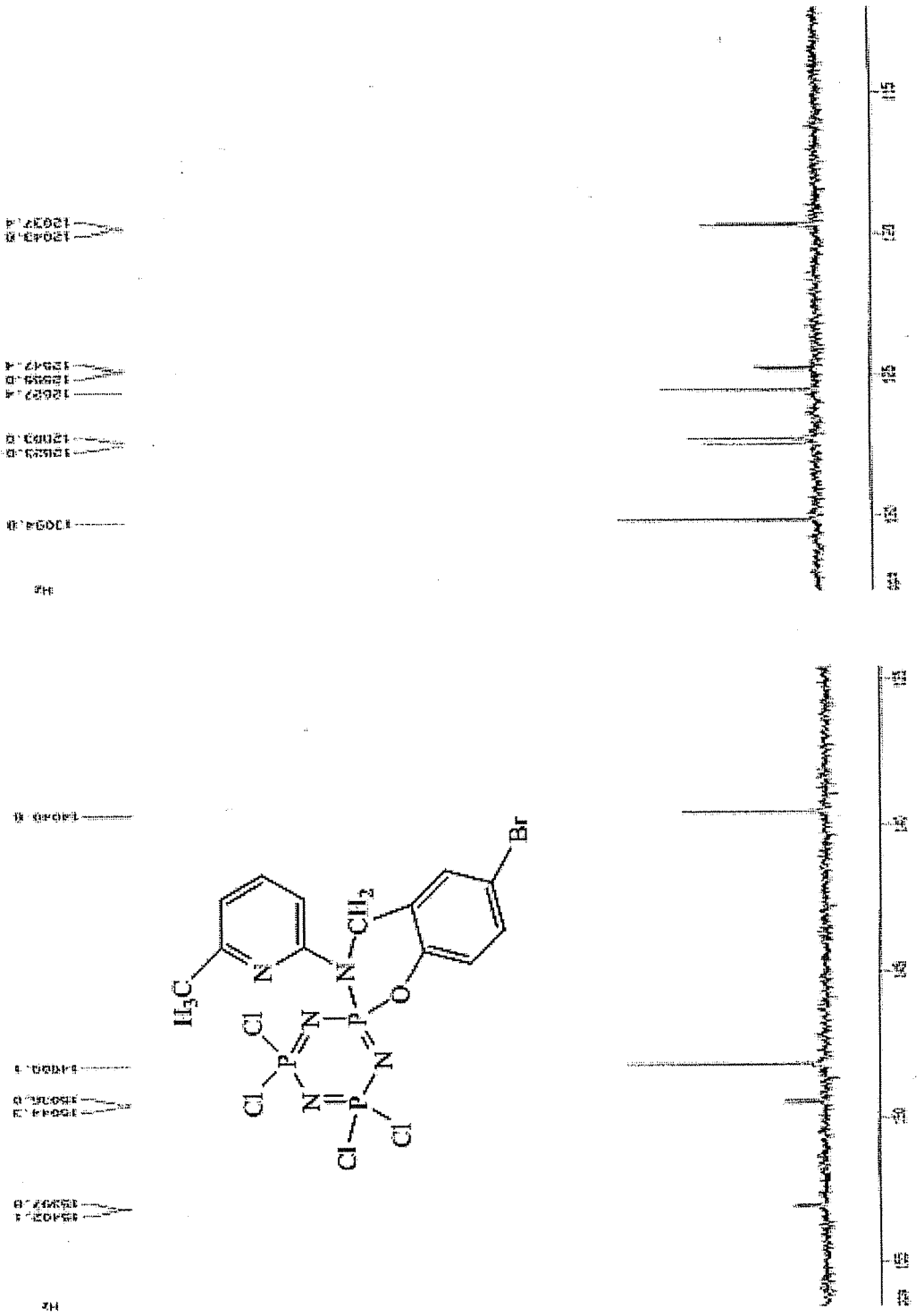
Ek 56. Bileşik **11**'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



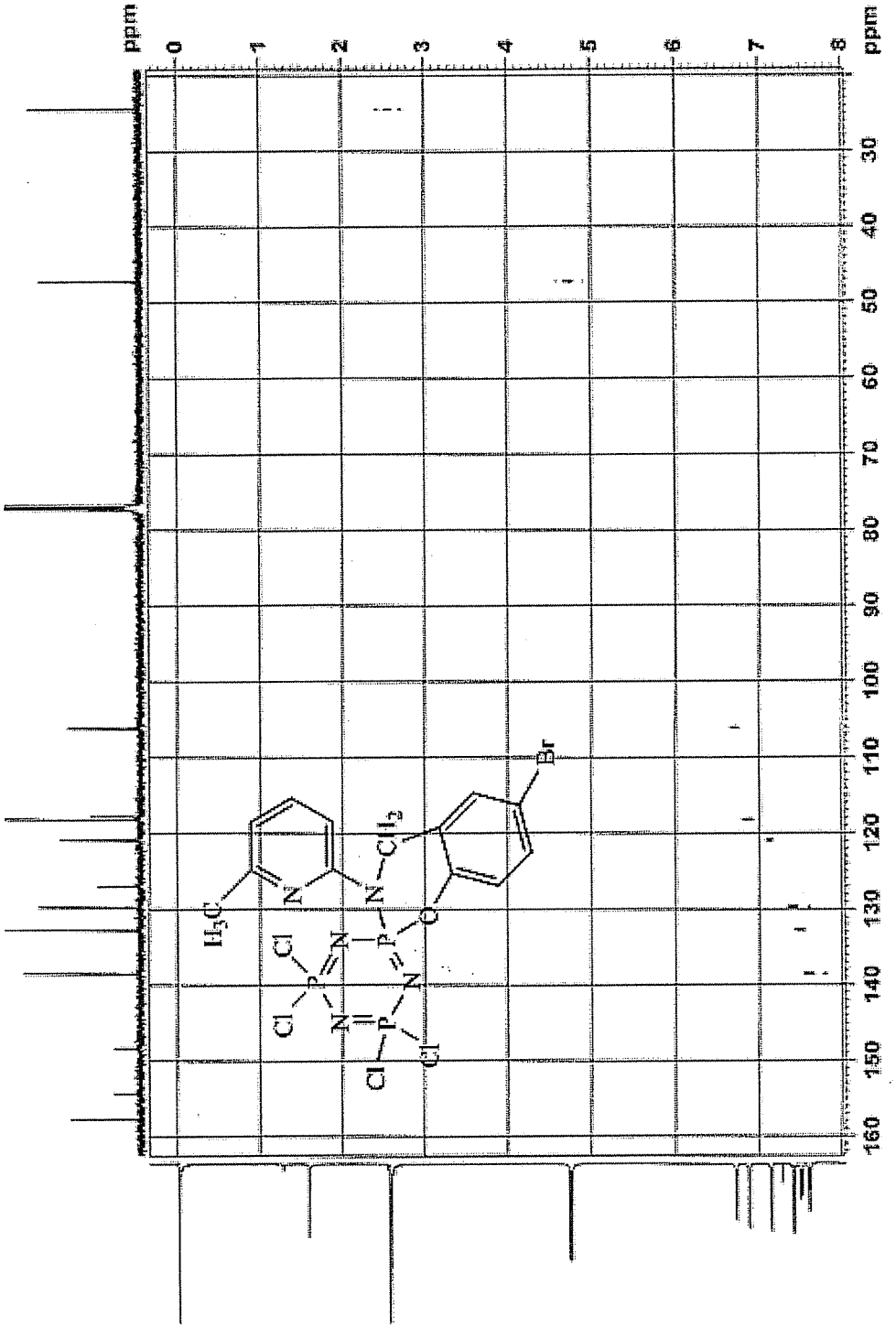
Ek 57. Bileşik **11**'in ^{13}C-NMR Spektrumu



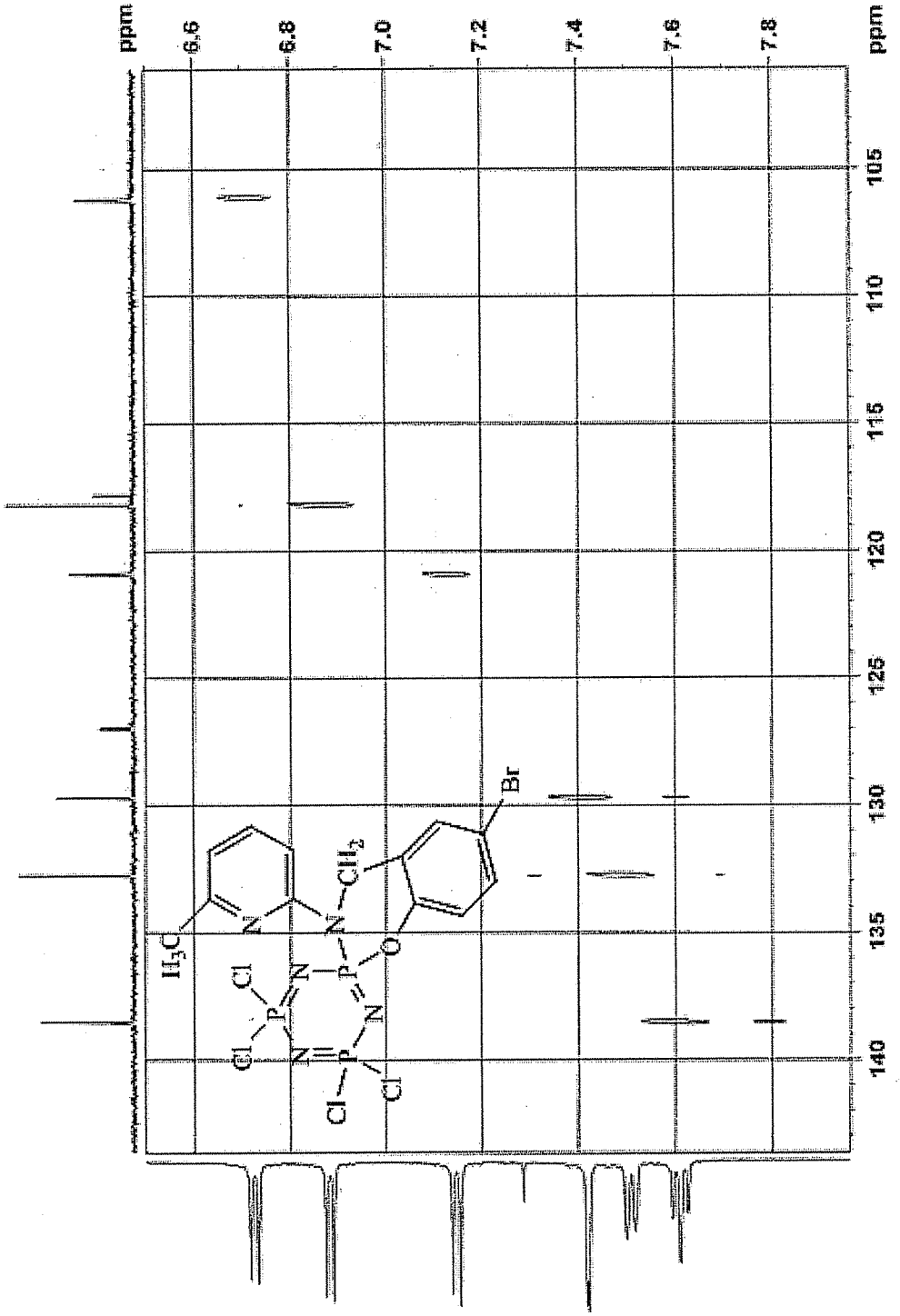
Ek 58. Bileşik **11**'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



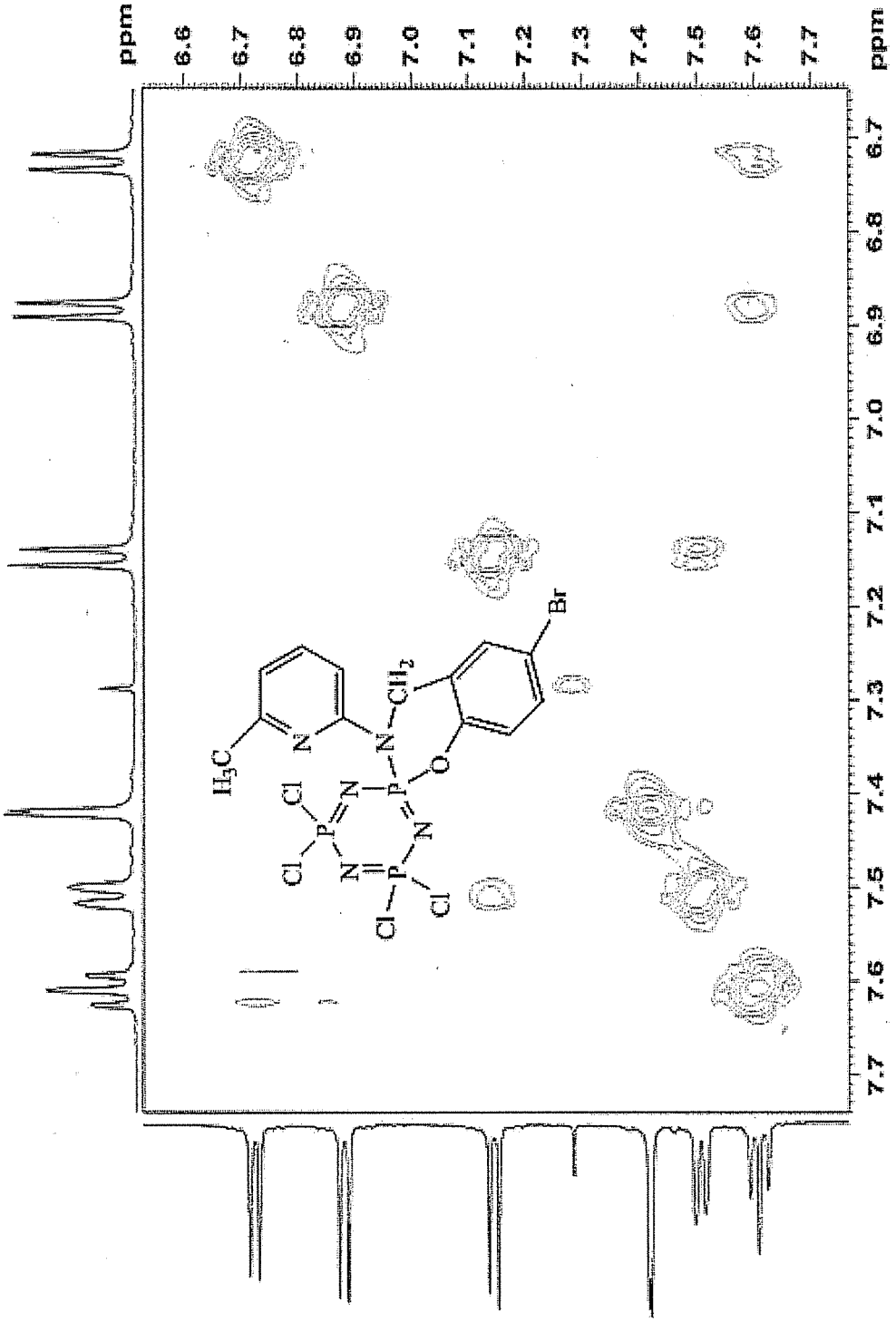
Ek 59. Bileşik **11**'in HETCOR Spektrumu



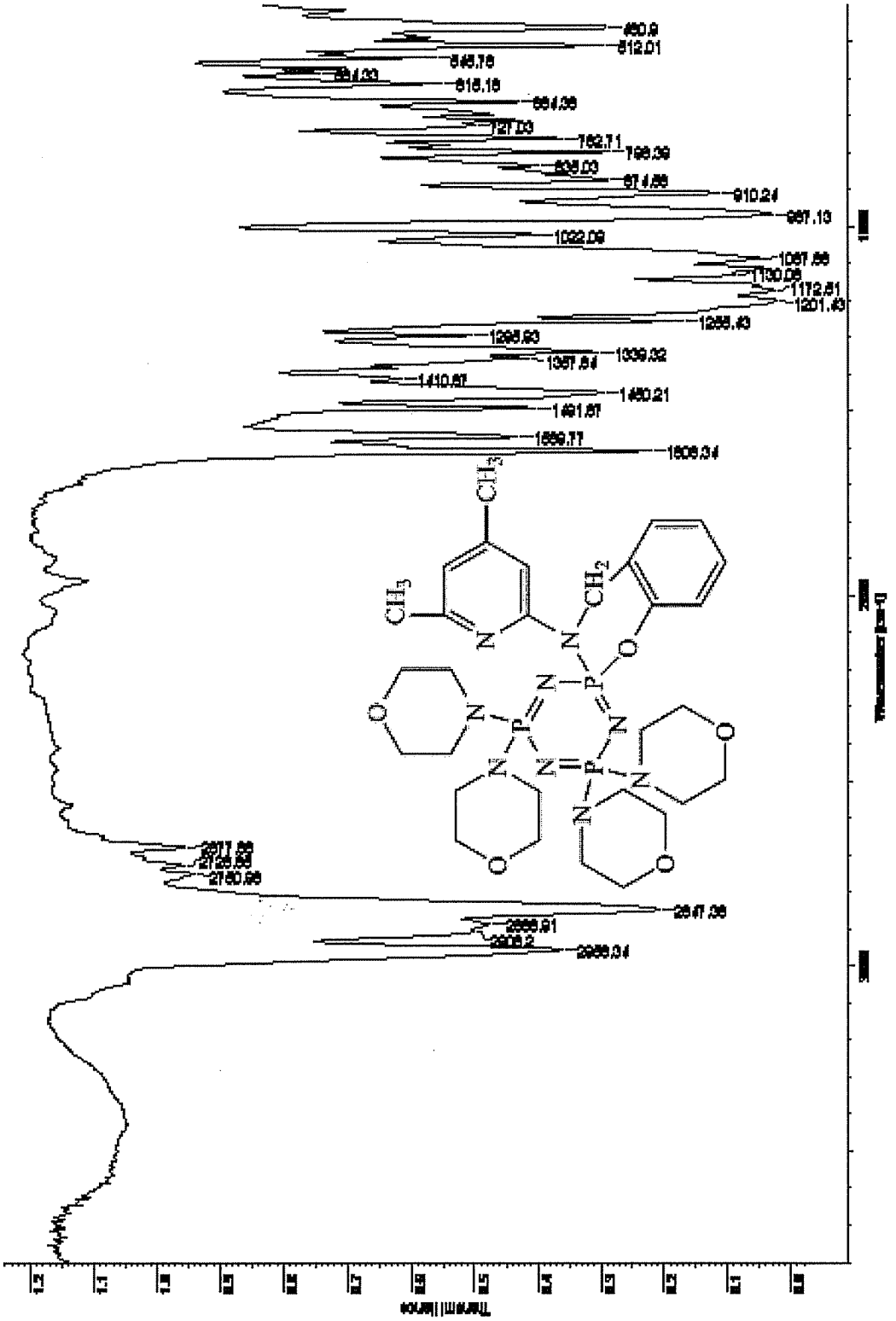
Ek 60. Bileşik **11**'in Açılmış HETCOR Spektrumu



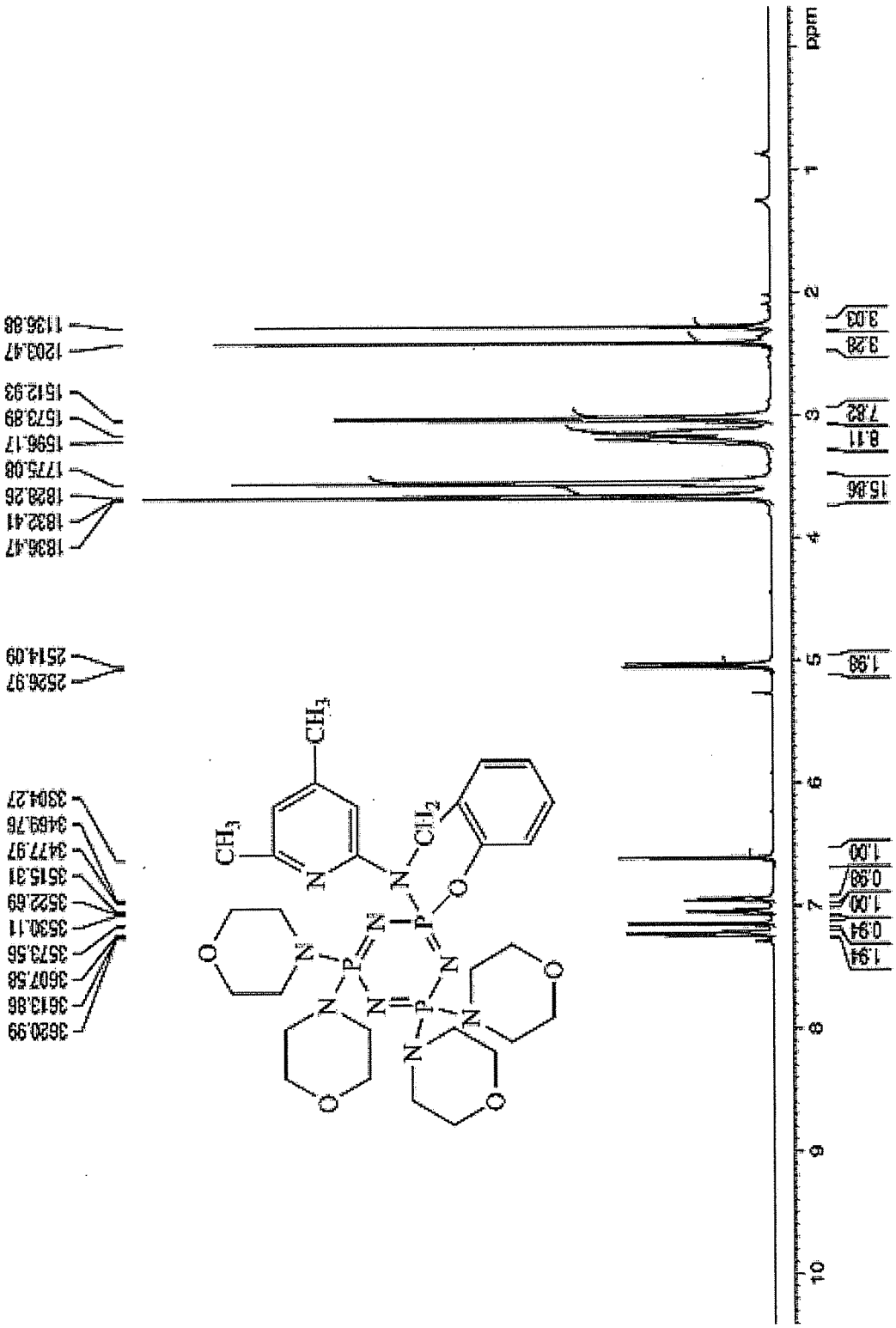
Ek 61. Bileşik **11**'in Açılmış COSY Spektrumu



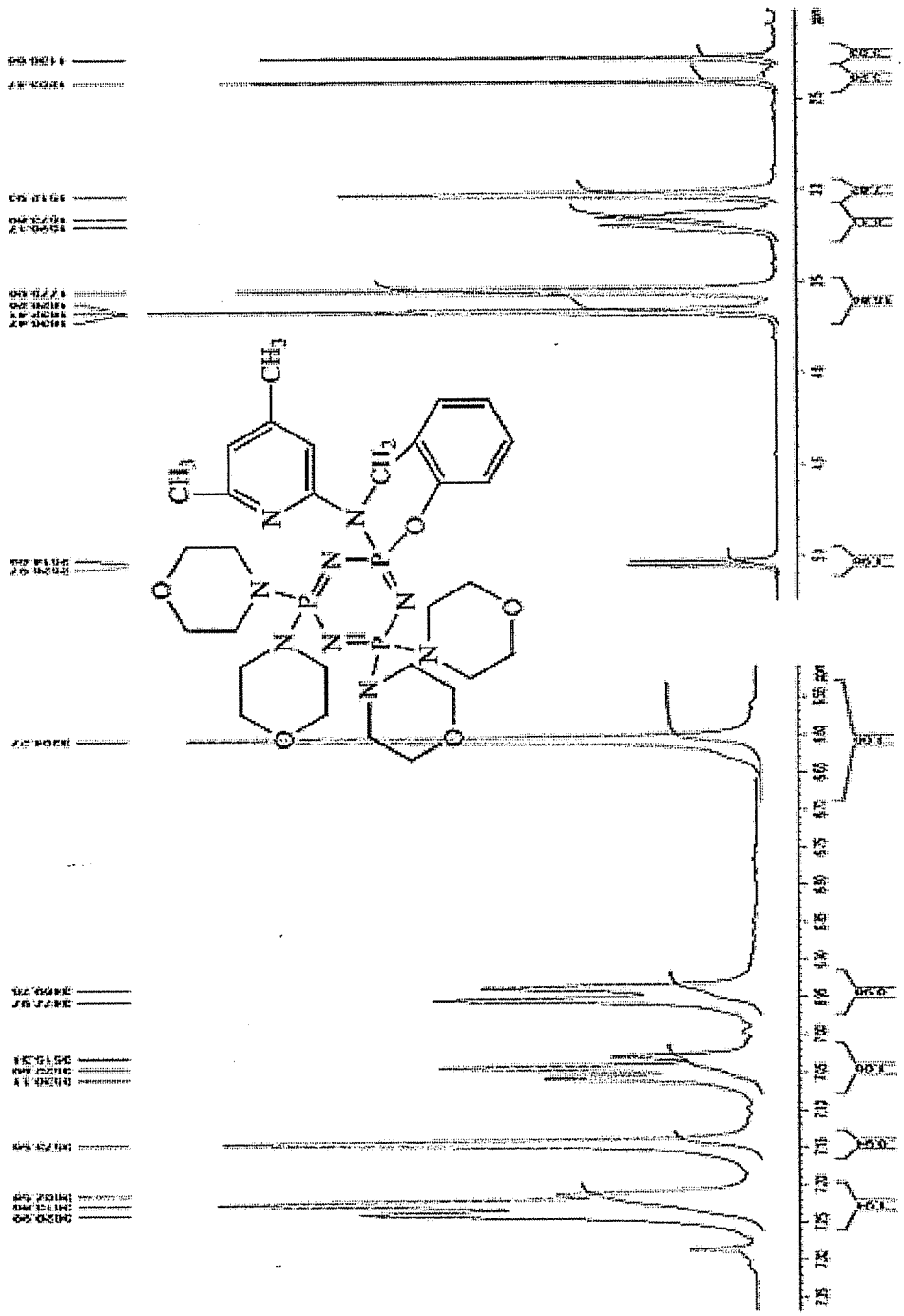
Ek 62. Bileşik **14**'ün FT-IR Spektrumu



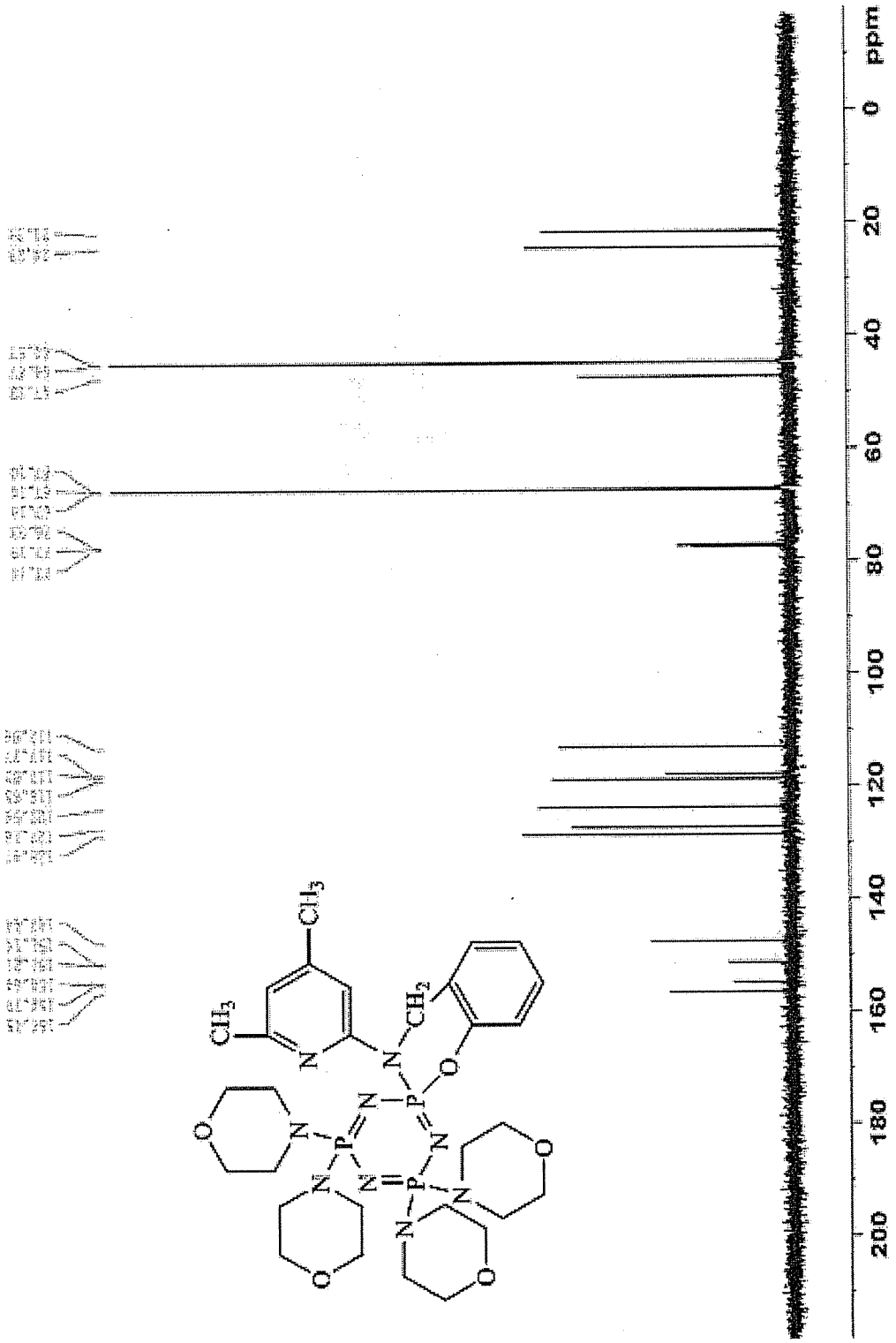
Ek 63. Bileşik **14**'ün ^{1}H-NMR Spektrumu



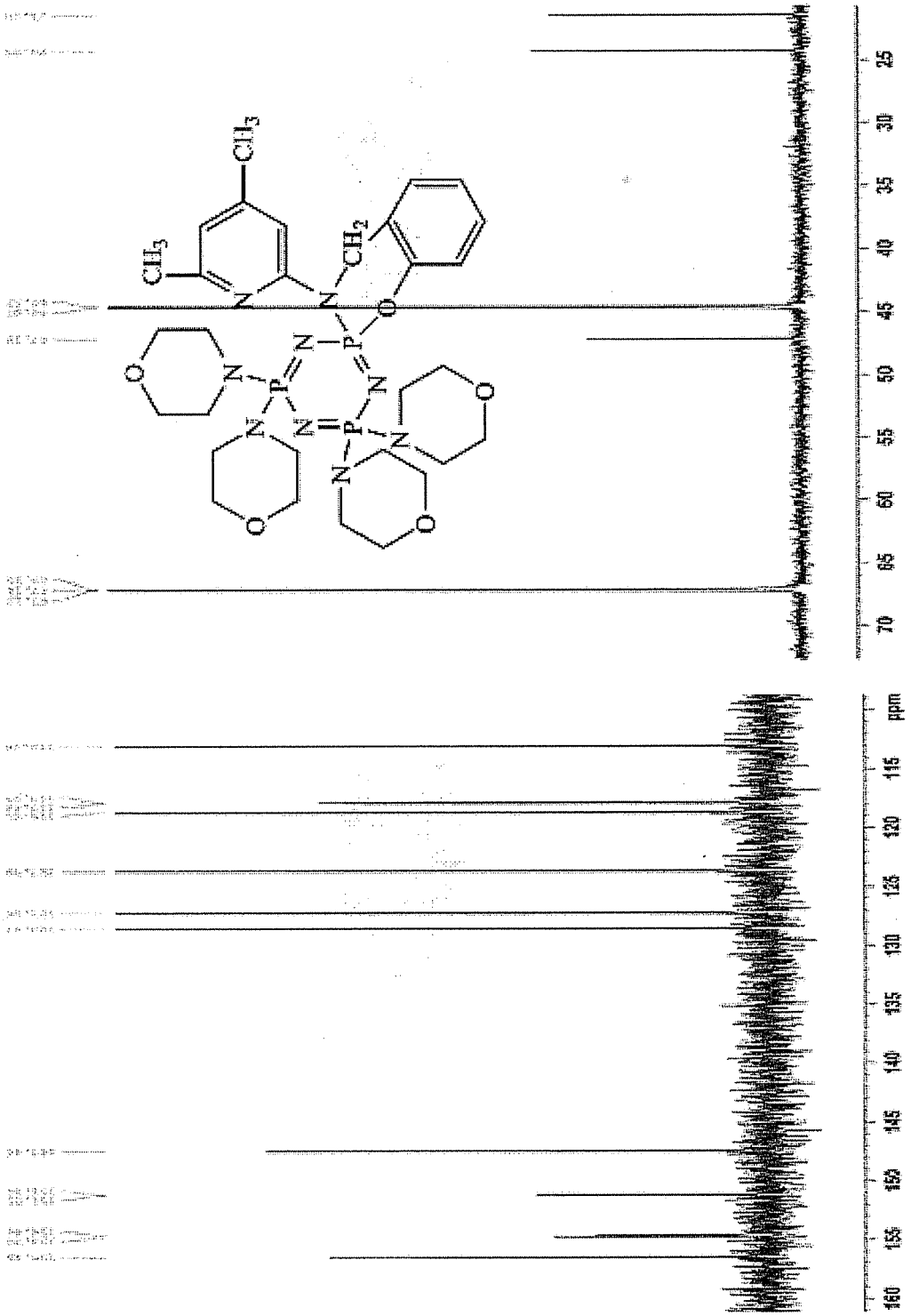
Ek 64. Bileşik **14**'ün Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



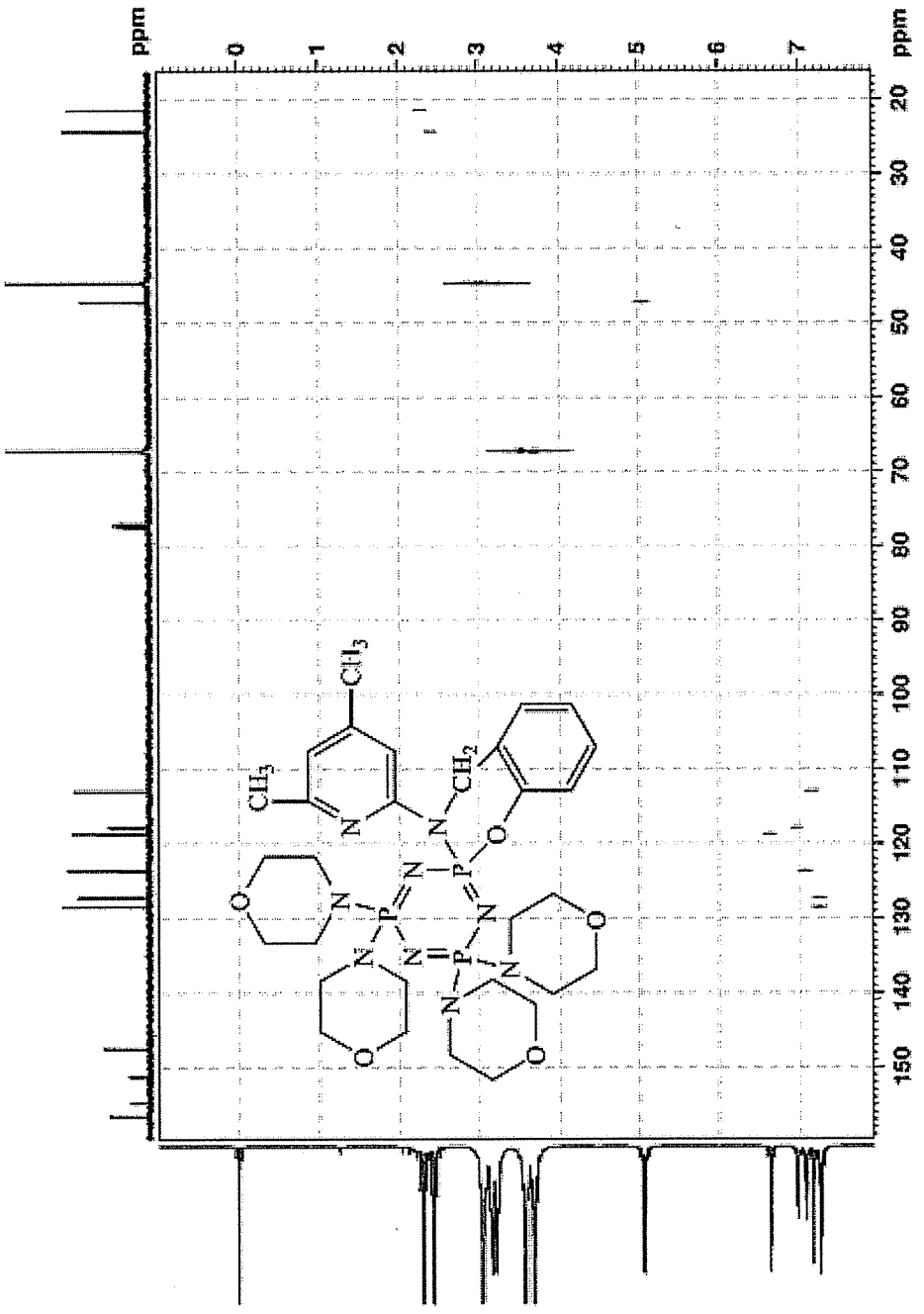
Ek 65. Bileşik **14**'ün ^{13}C-NMR Spektrumu



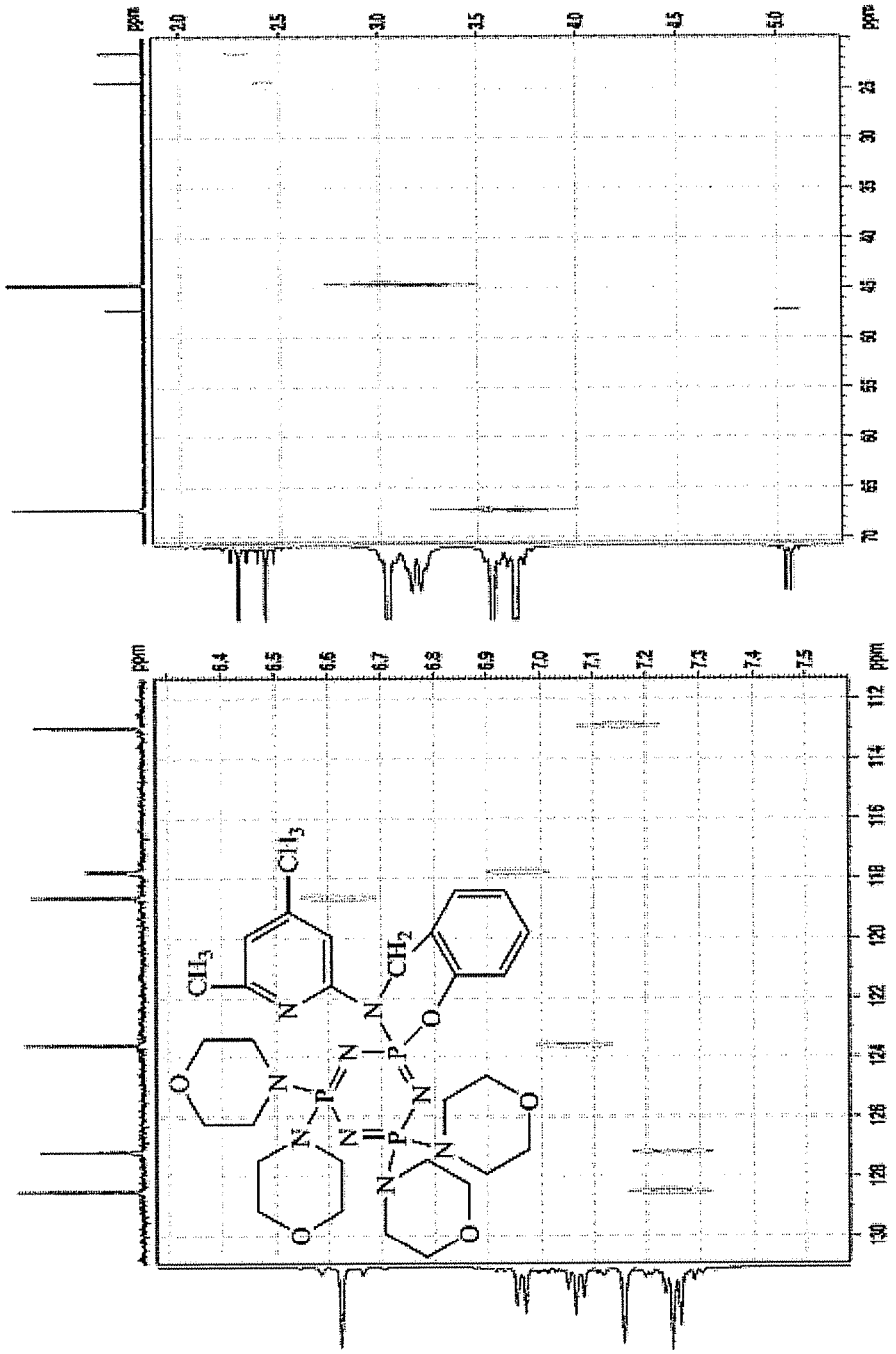
Ek 66. Bileşik **14**'ün Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



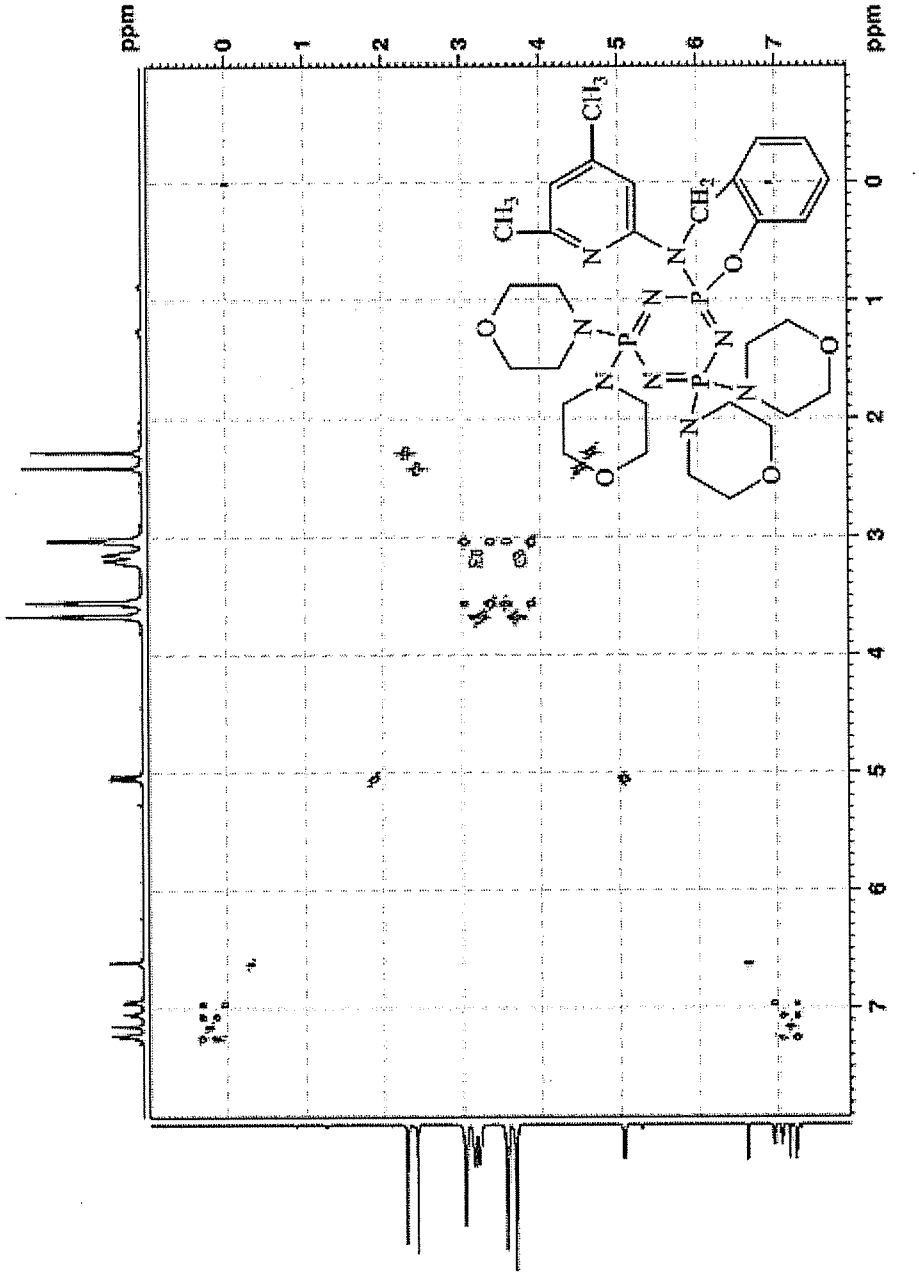
Ek 67. Bileşik **14**'ün HETCOR Spektrumu



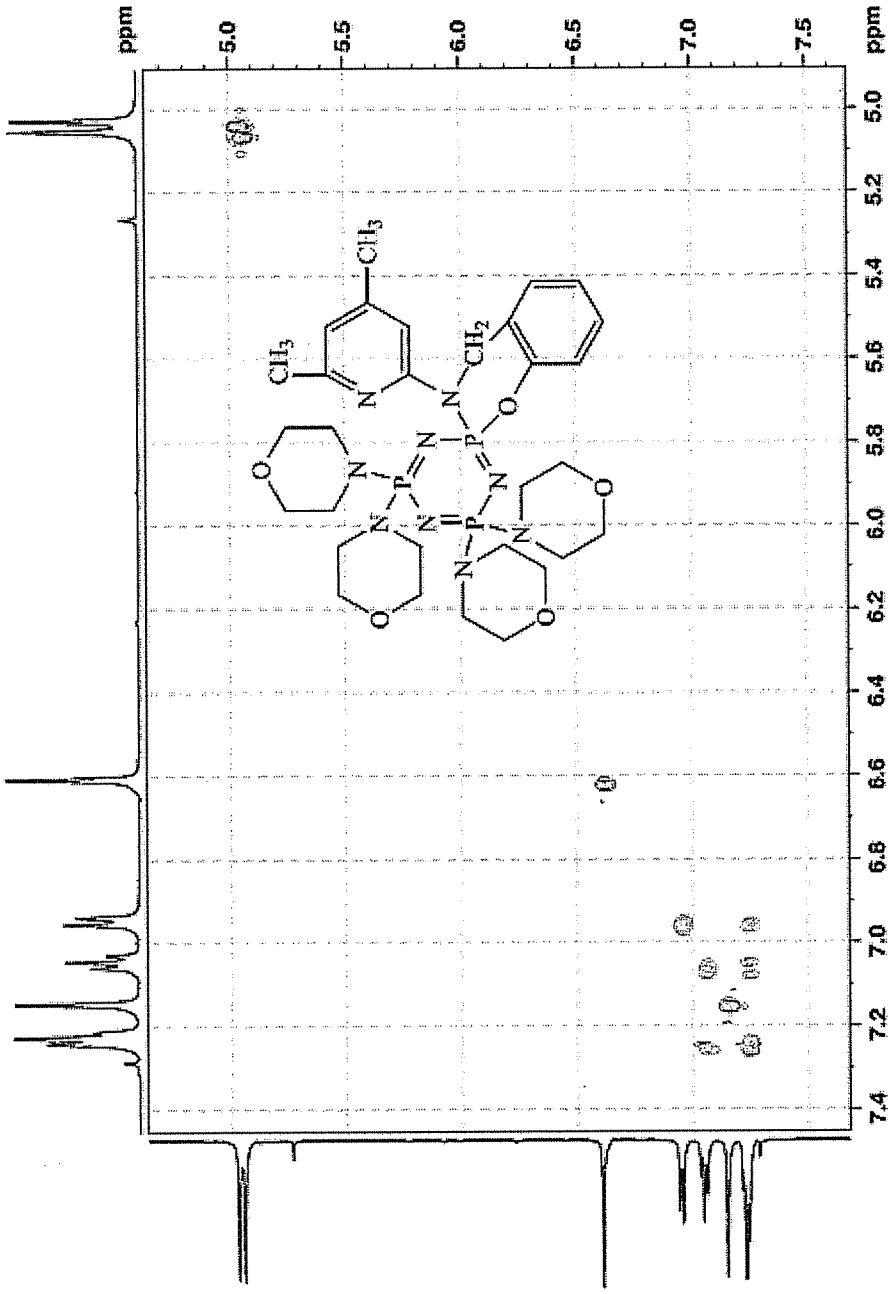
Ek 68. Bileşik **14**'ün Açılmış HETCOR Spektrumu



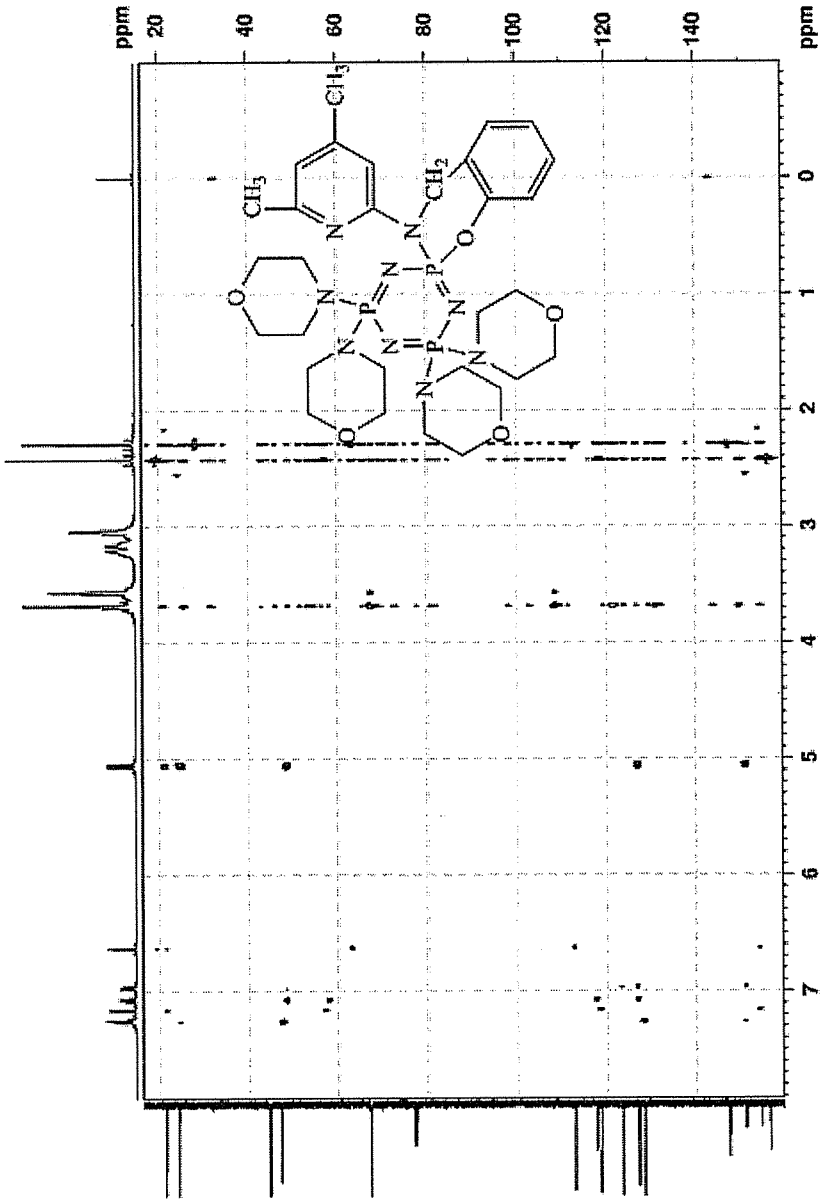
Ek 69. Bileşik **14**'ün COSY Spektrumu



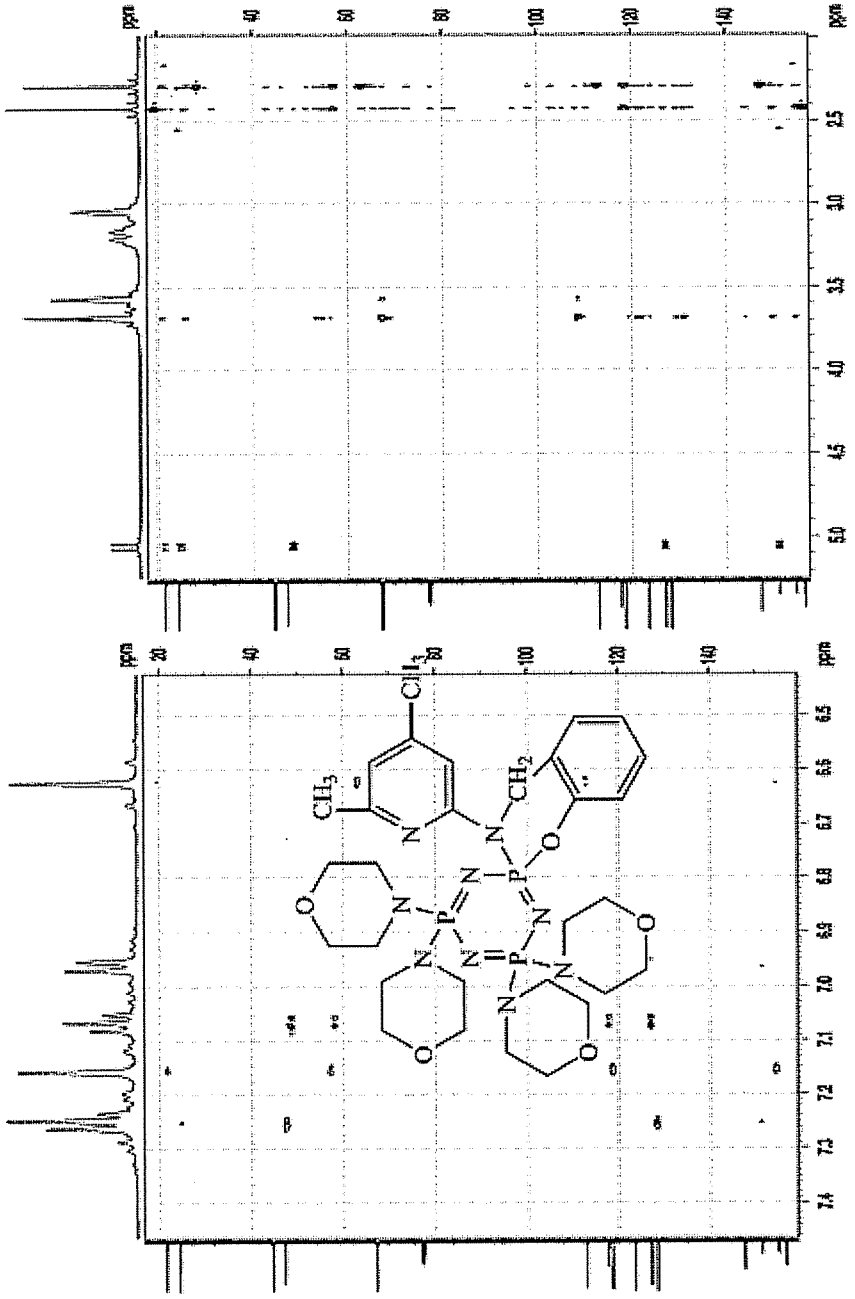
Ek 70. Bileşik **14**'ün Açılmış COSY Spektrumu



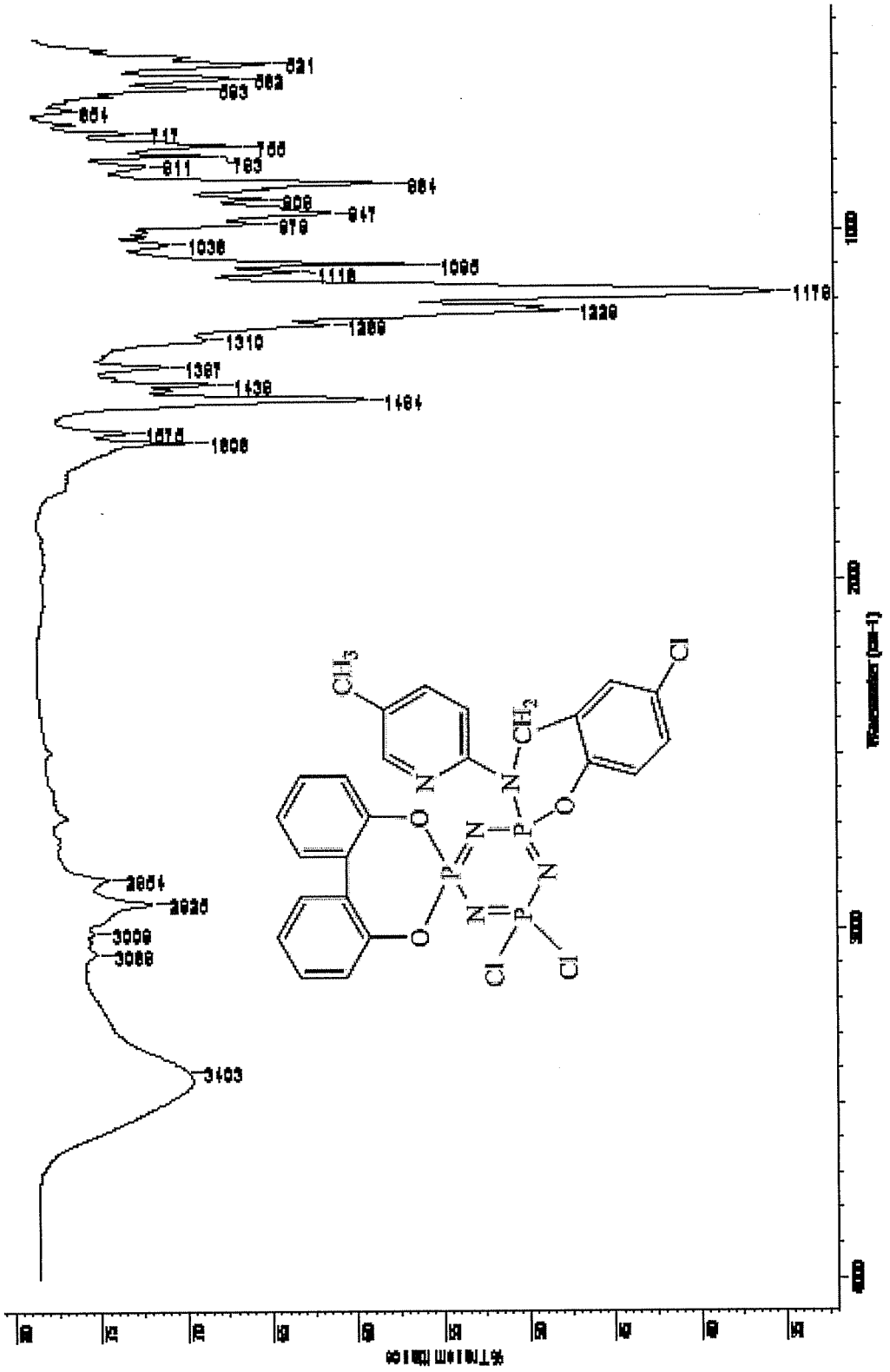
Ek 71. Bileşik **14**'ün HMBC Spektrumu



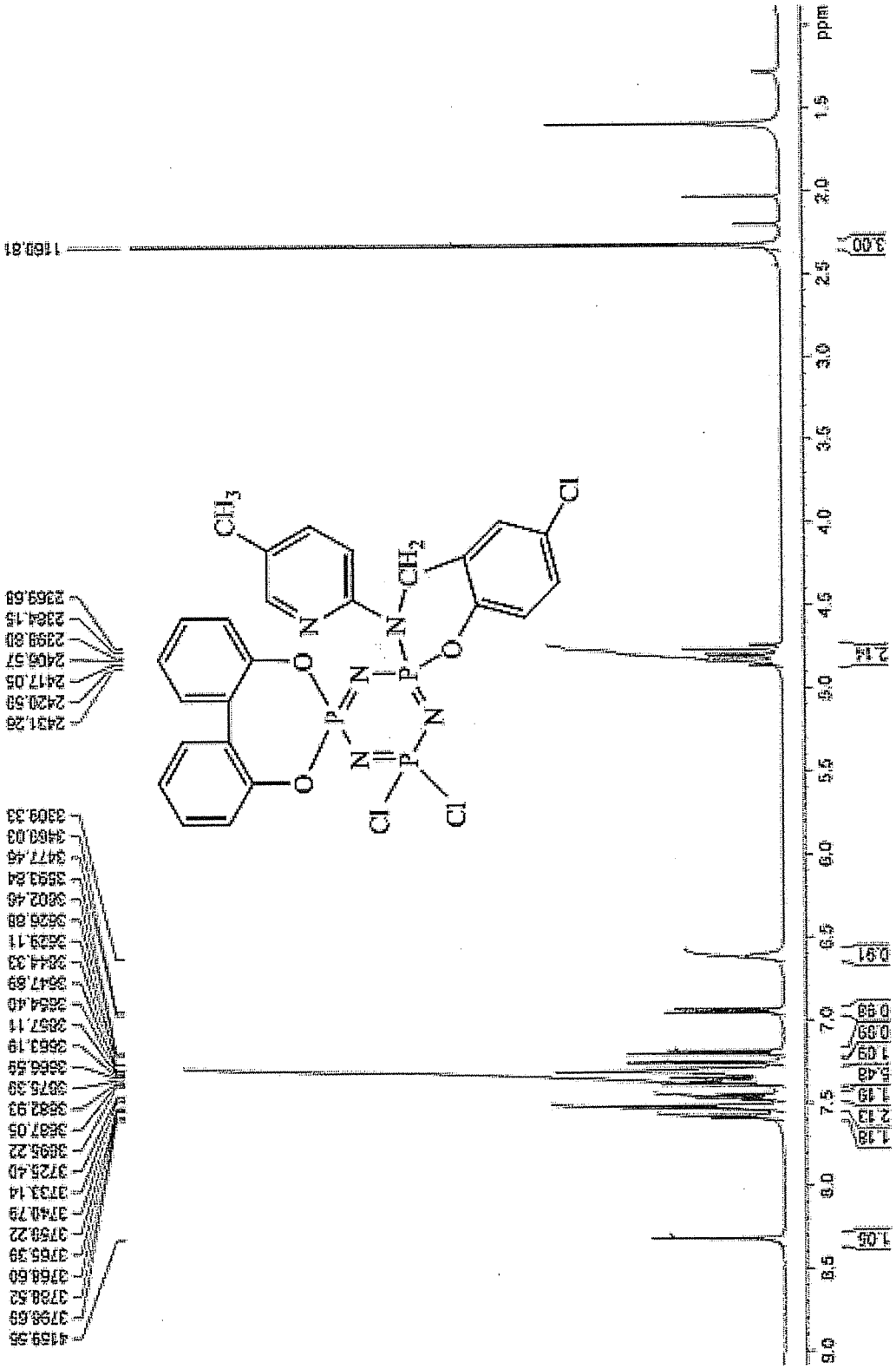
Ek 72. Bileşik **14**'ün Açılmış HMBC Spektrumu



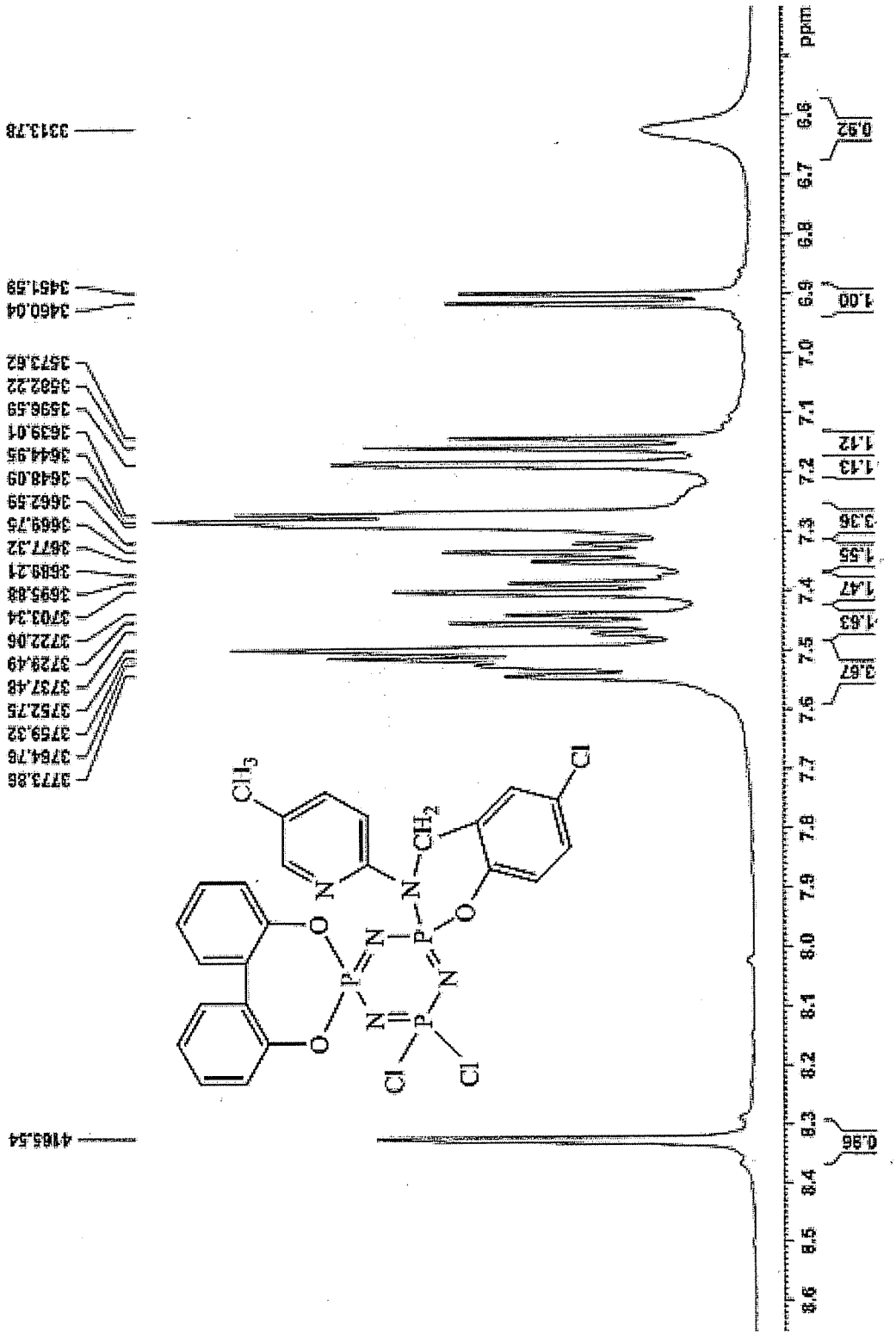
Ek 73. Bileşik **17**'nin FT-IR Spektrumu



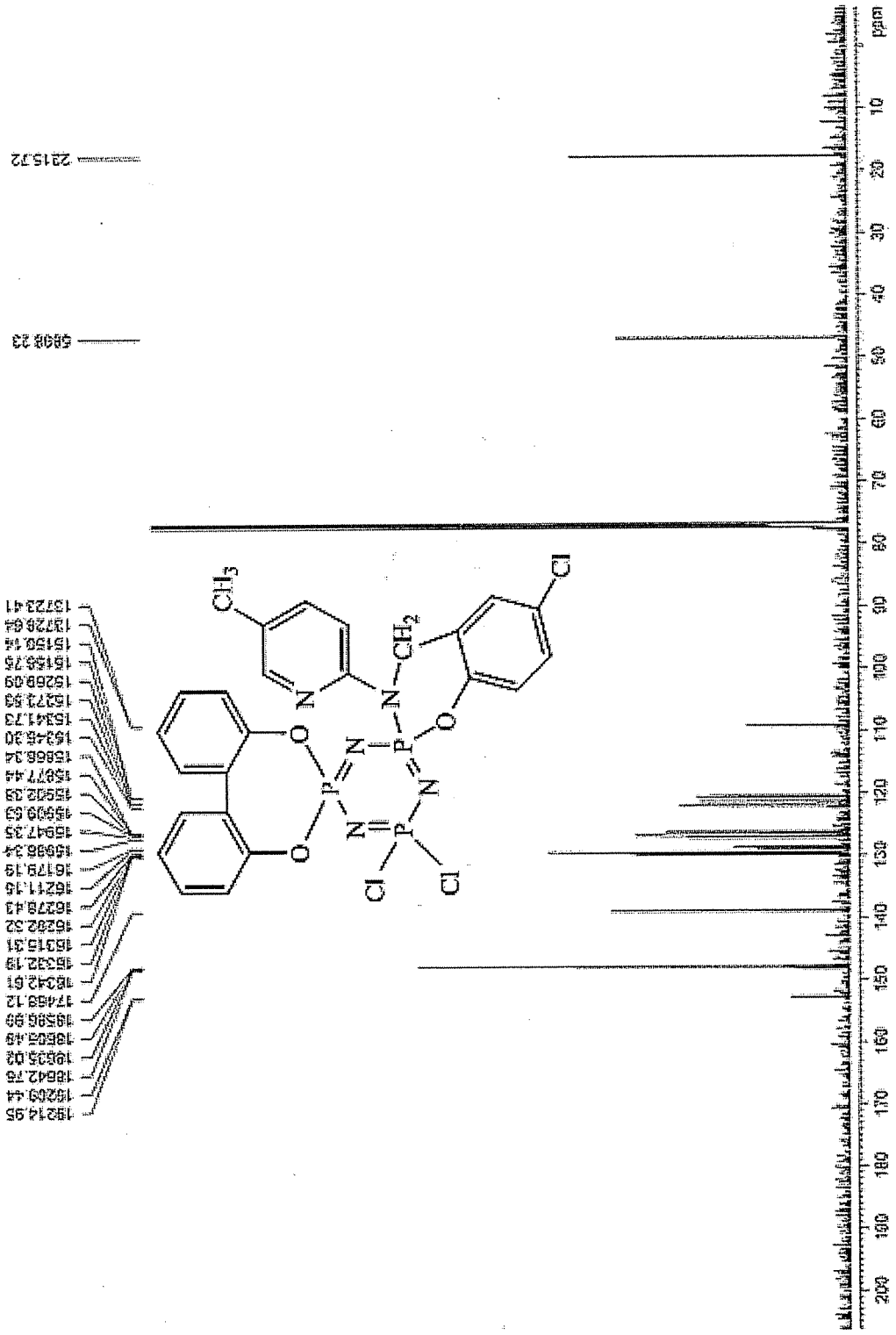
Ek 74. Bileşik **17**'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



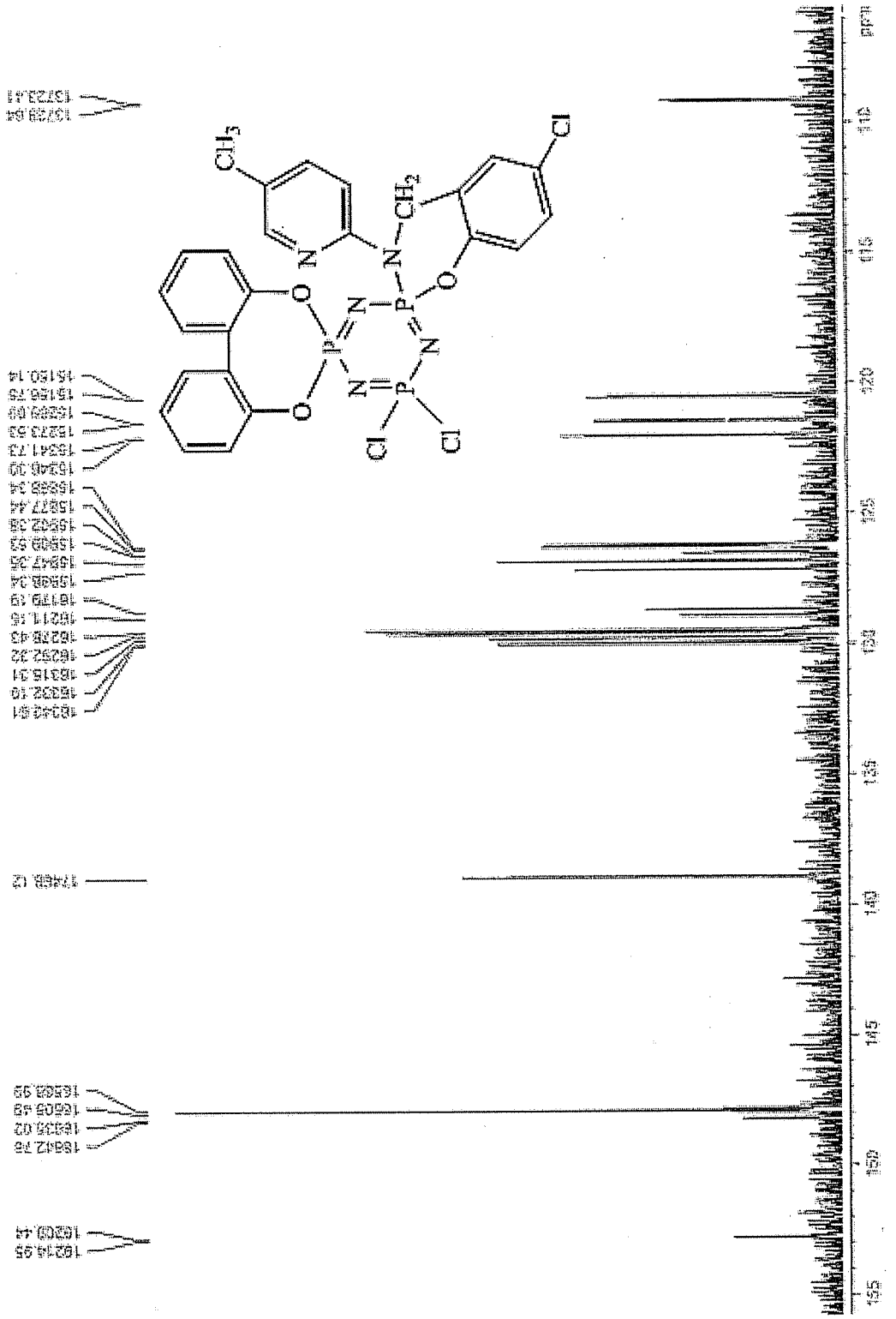
Ek 75. Bileşik **17**'nin Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



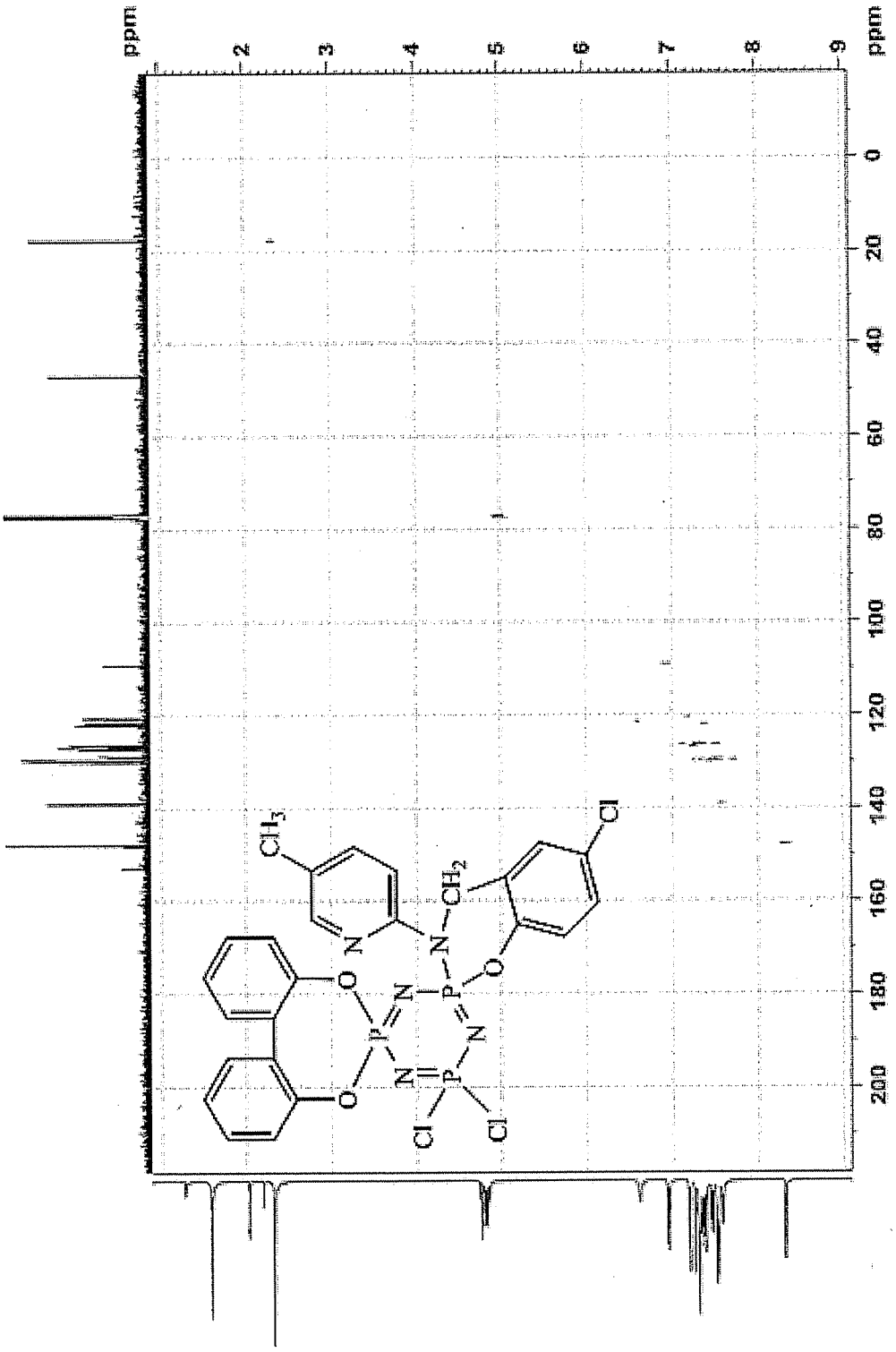
Ek 76. Bileşik **17**'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



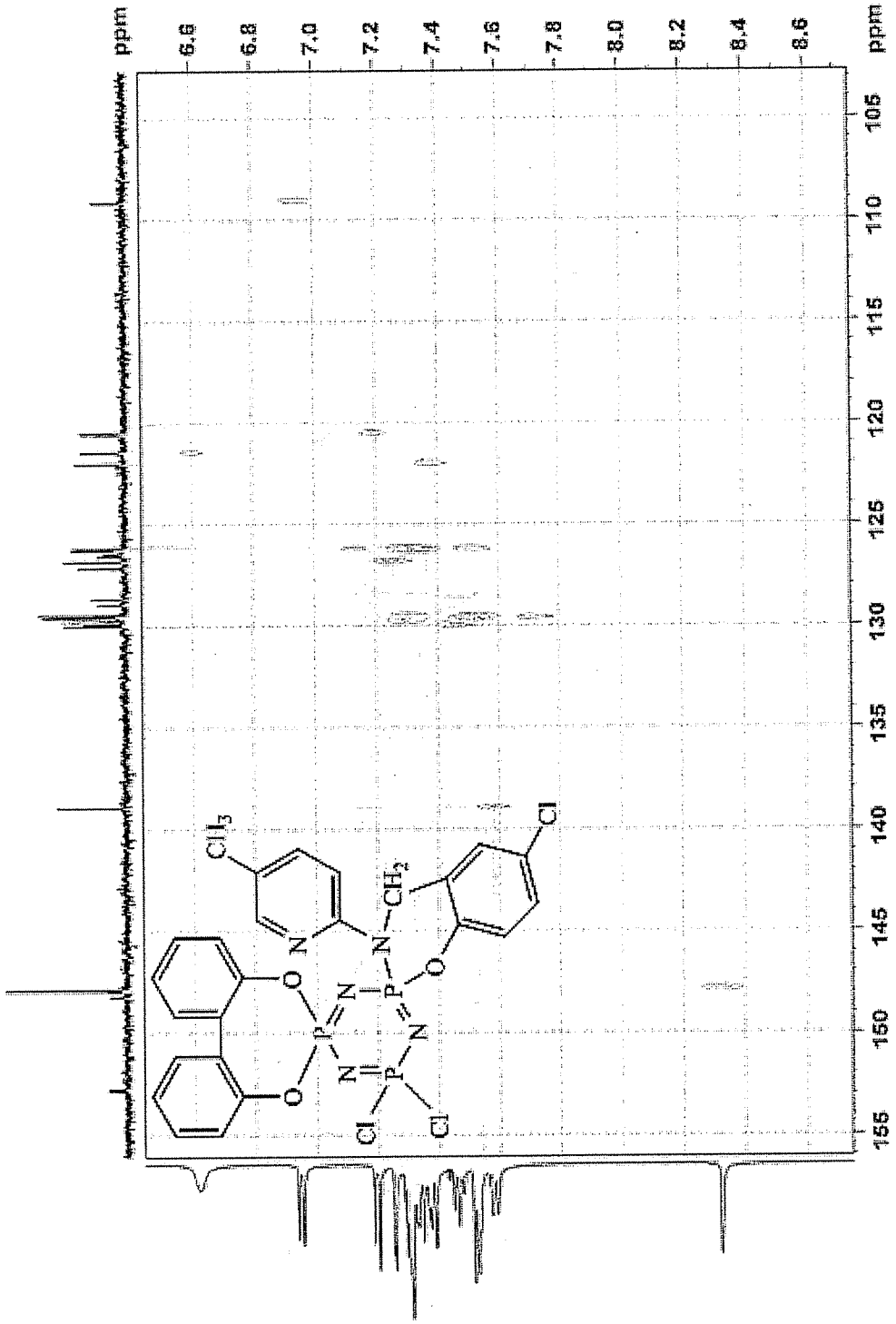
Ek 77. Bileşik **17**'nin Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



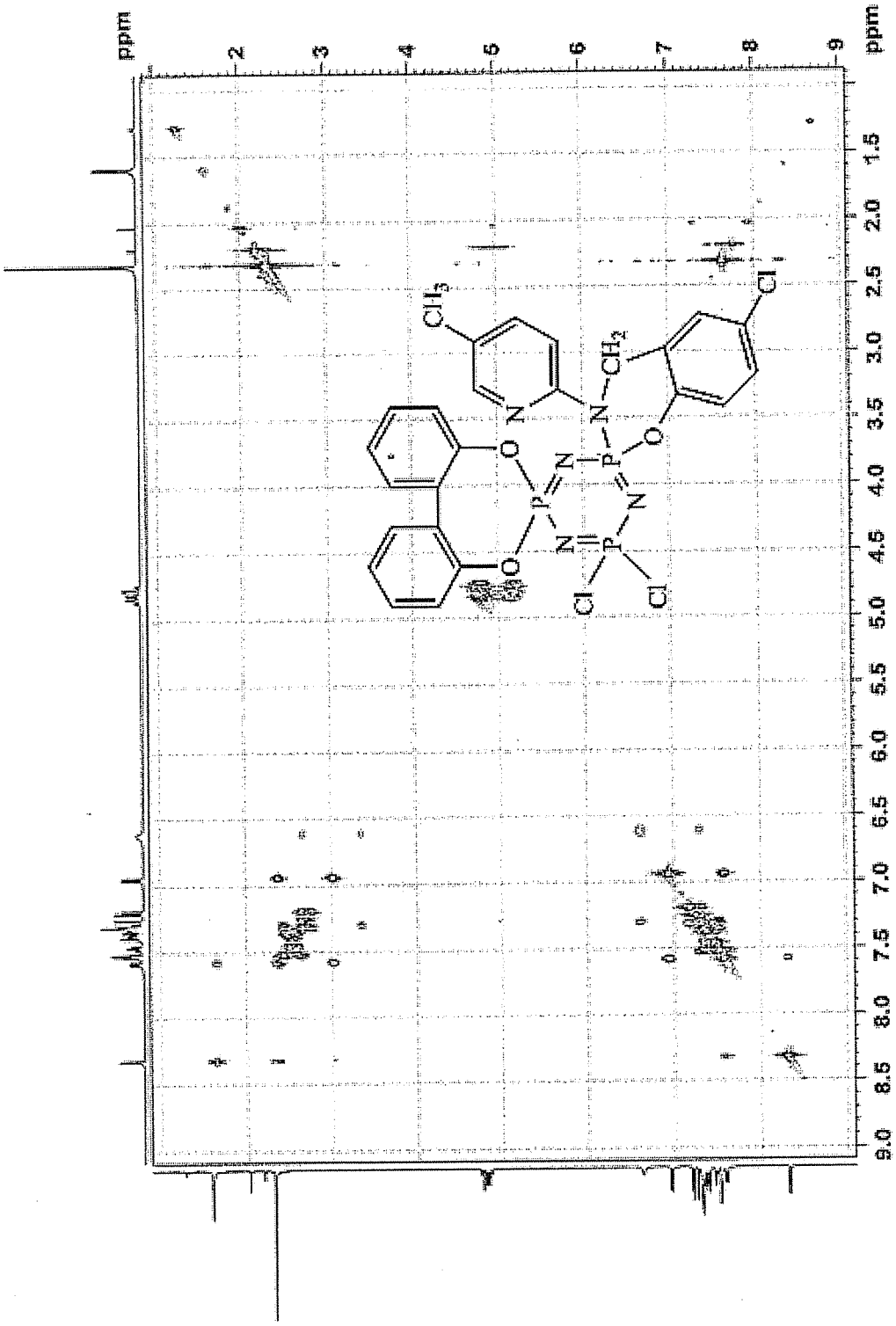
Ek 78. Bileşik **17**'nin HETCOR Spektrumu



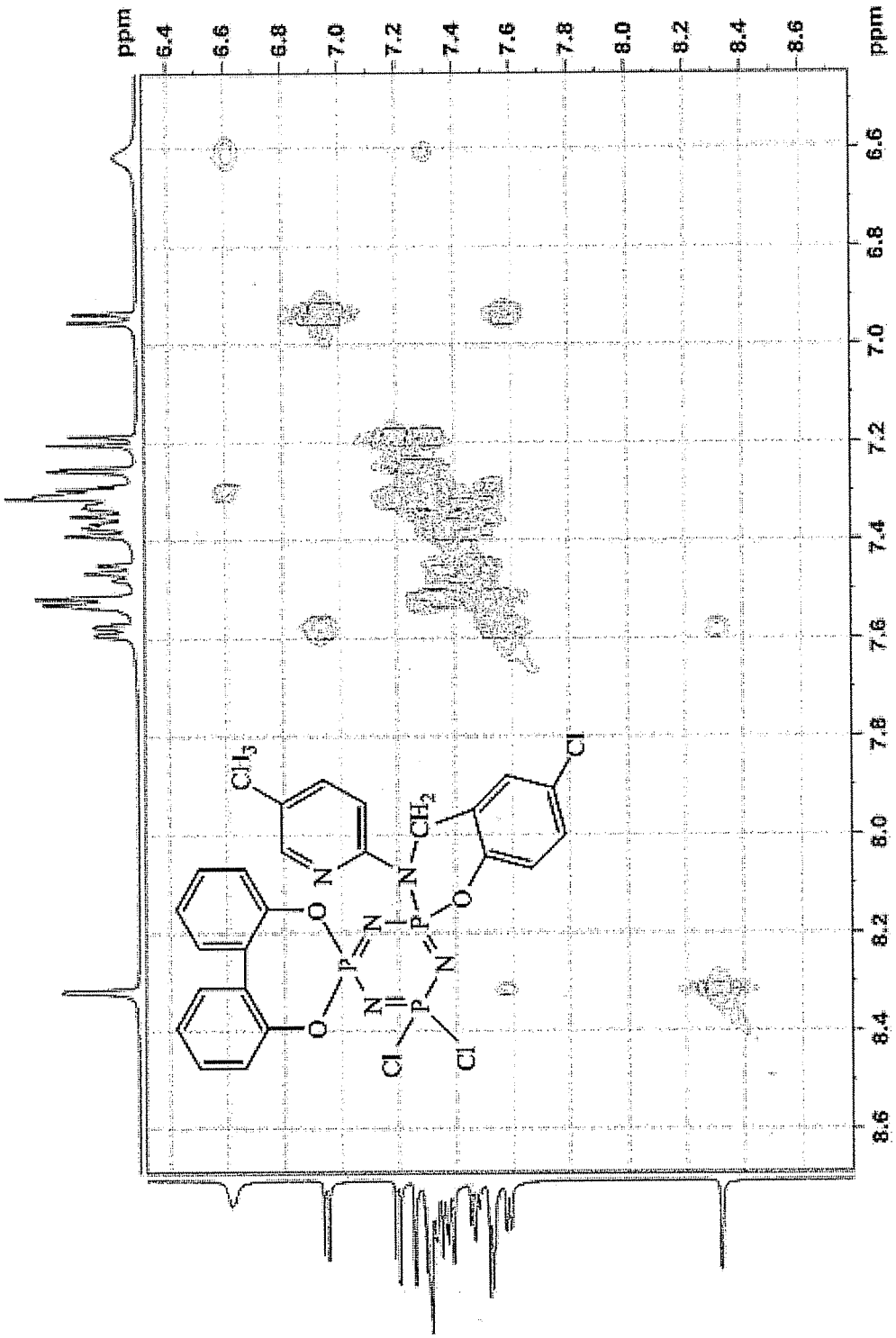
Ek 79. Bileşik **17**'nin Açılmış HETCOR Spektrumu



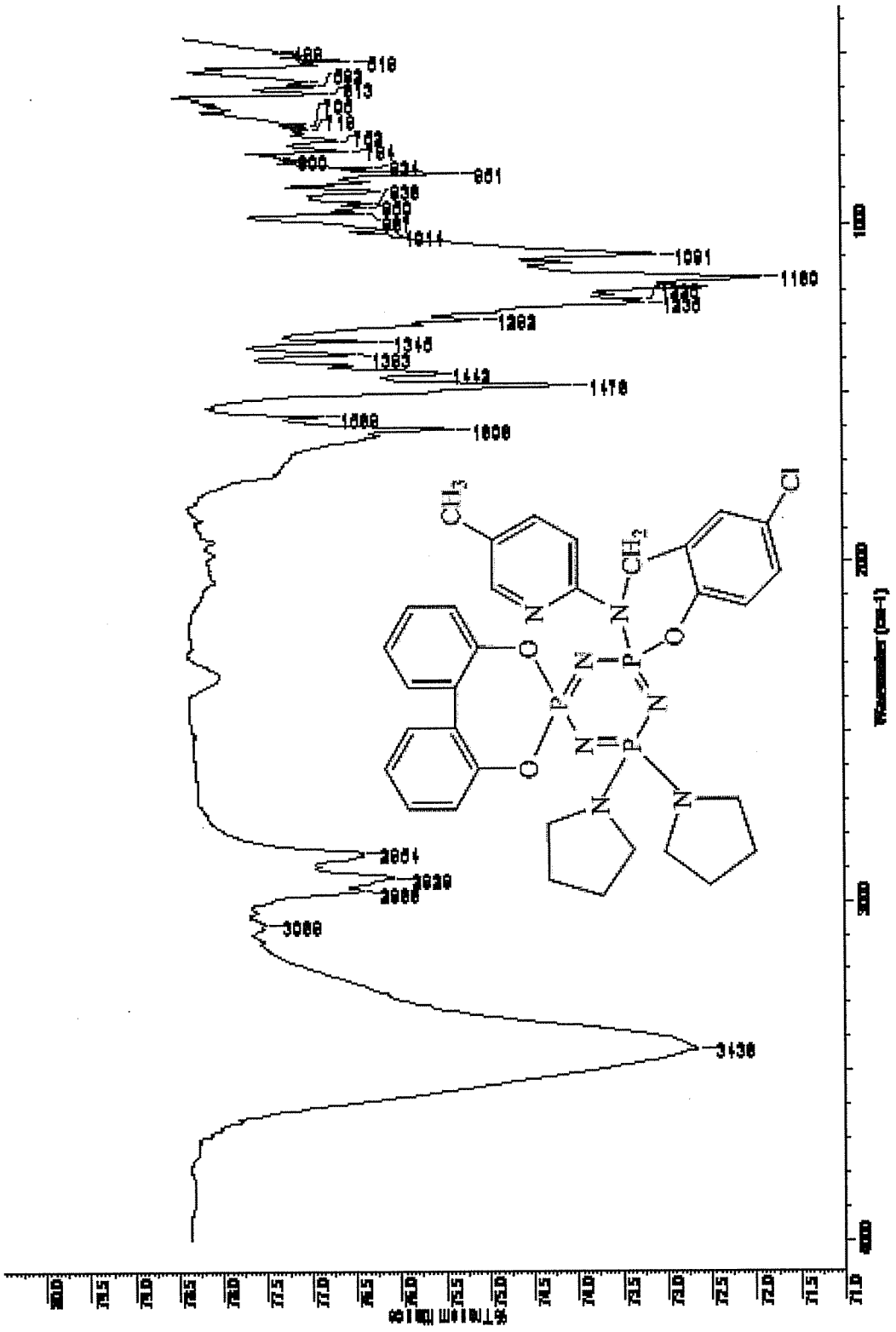
Ek 80. Bileşik **17**'nin COSY Spektrumu



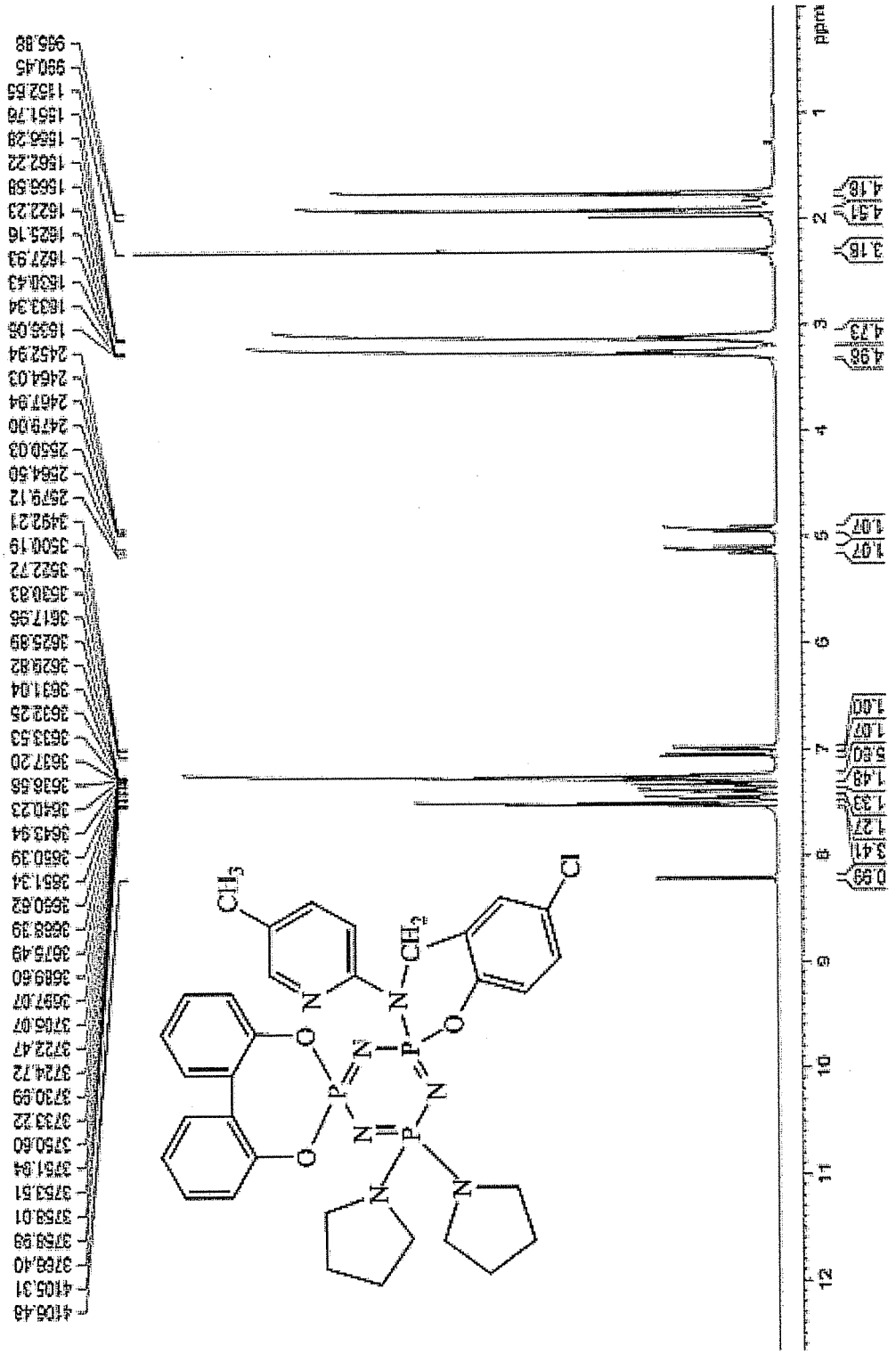
Ek 81. Bileşik **17**'nin Açılmış COSY Spektrumu



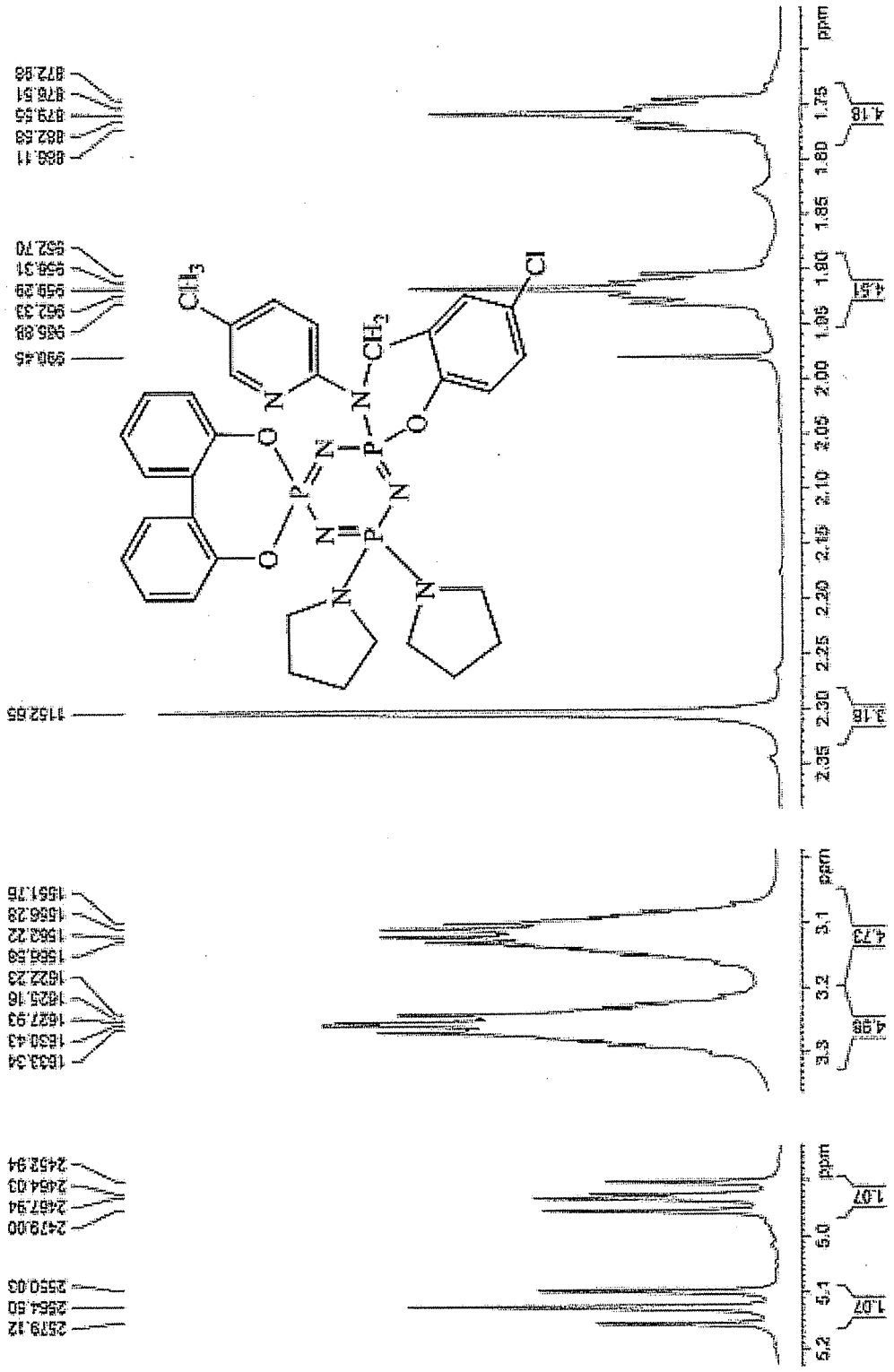
Ek 82. Bileşik **19**'un FT-IR Spektrumu



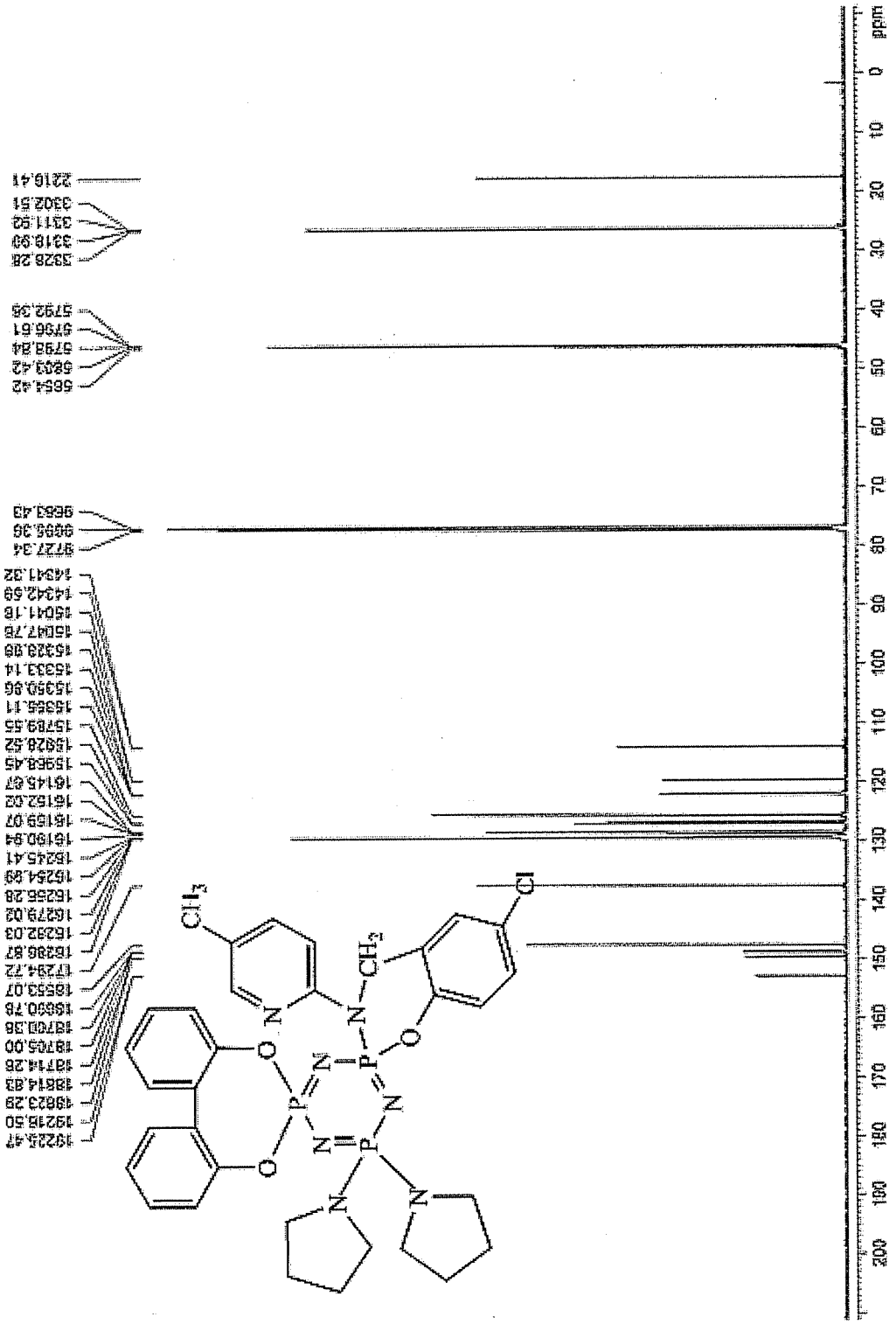
Ek 83. Bileşik **19**'un ^{1}H-NMR Spektrumu



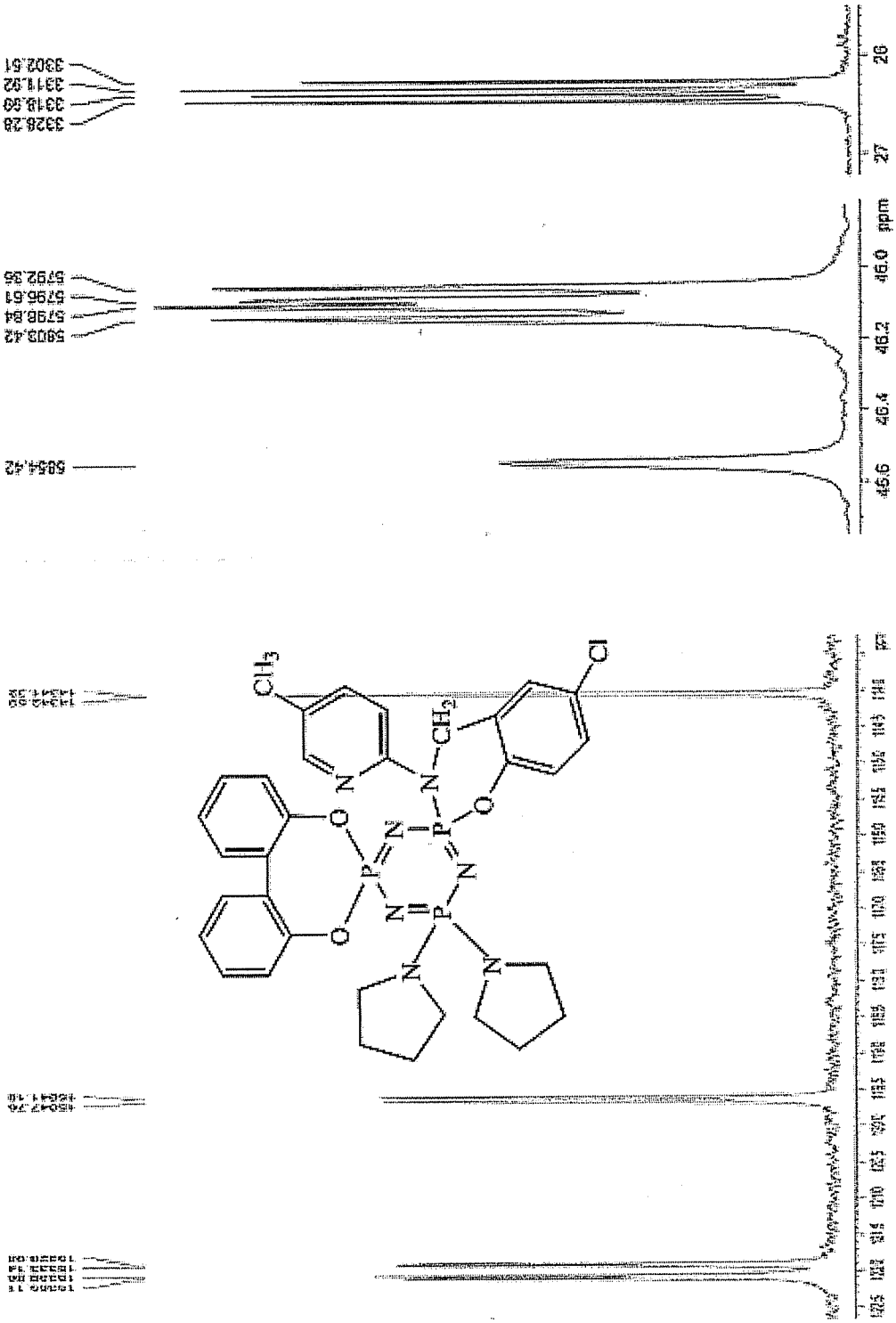
Ek 84. Bileşik **19**'un Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



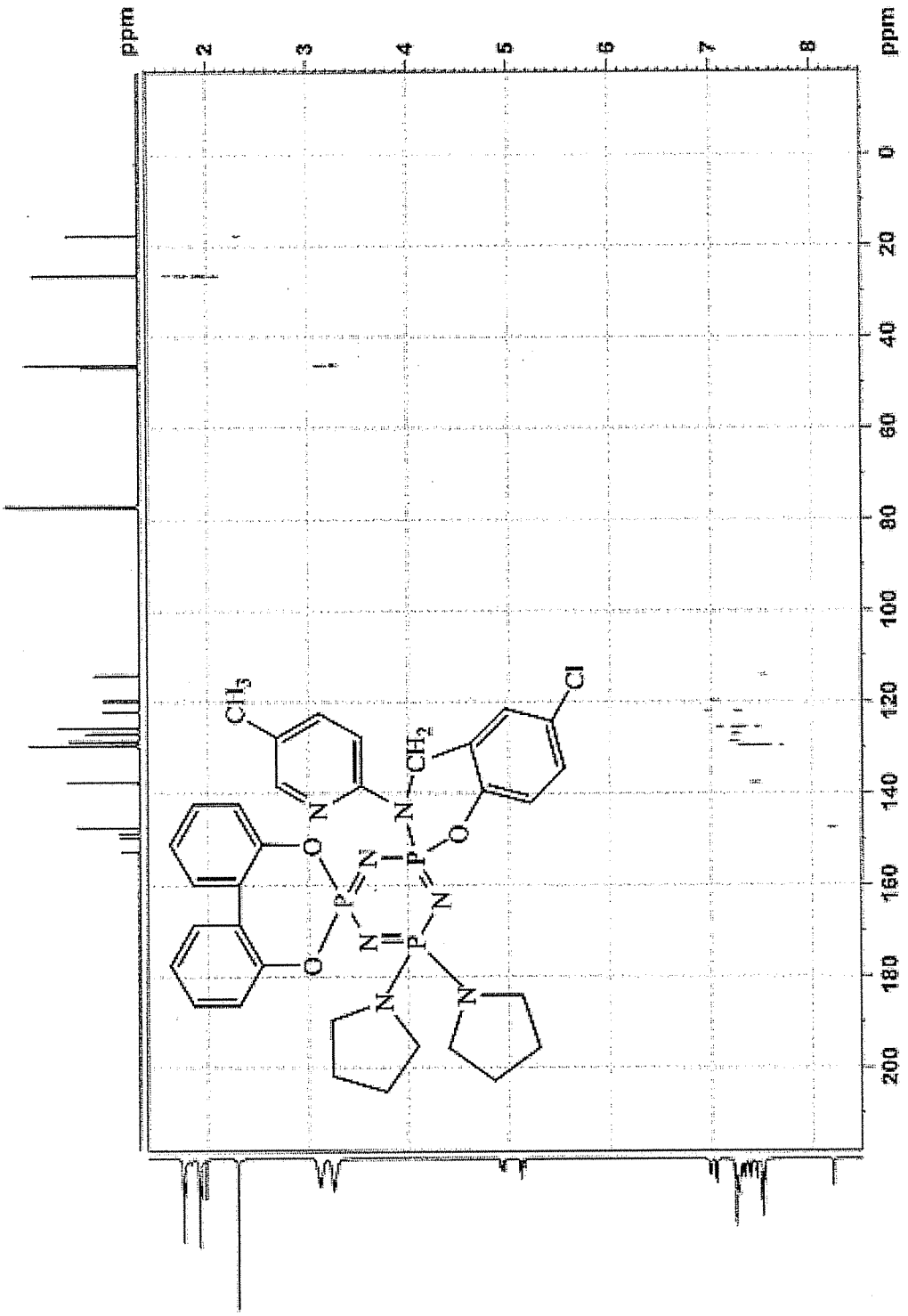
Ek 85. Bileşik **19**'un ^{13}C-NMR Spektrumu



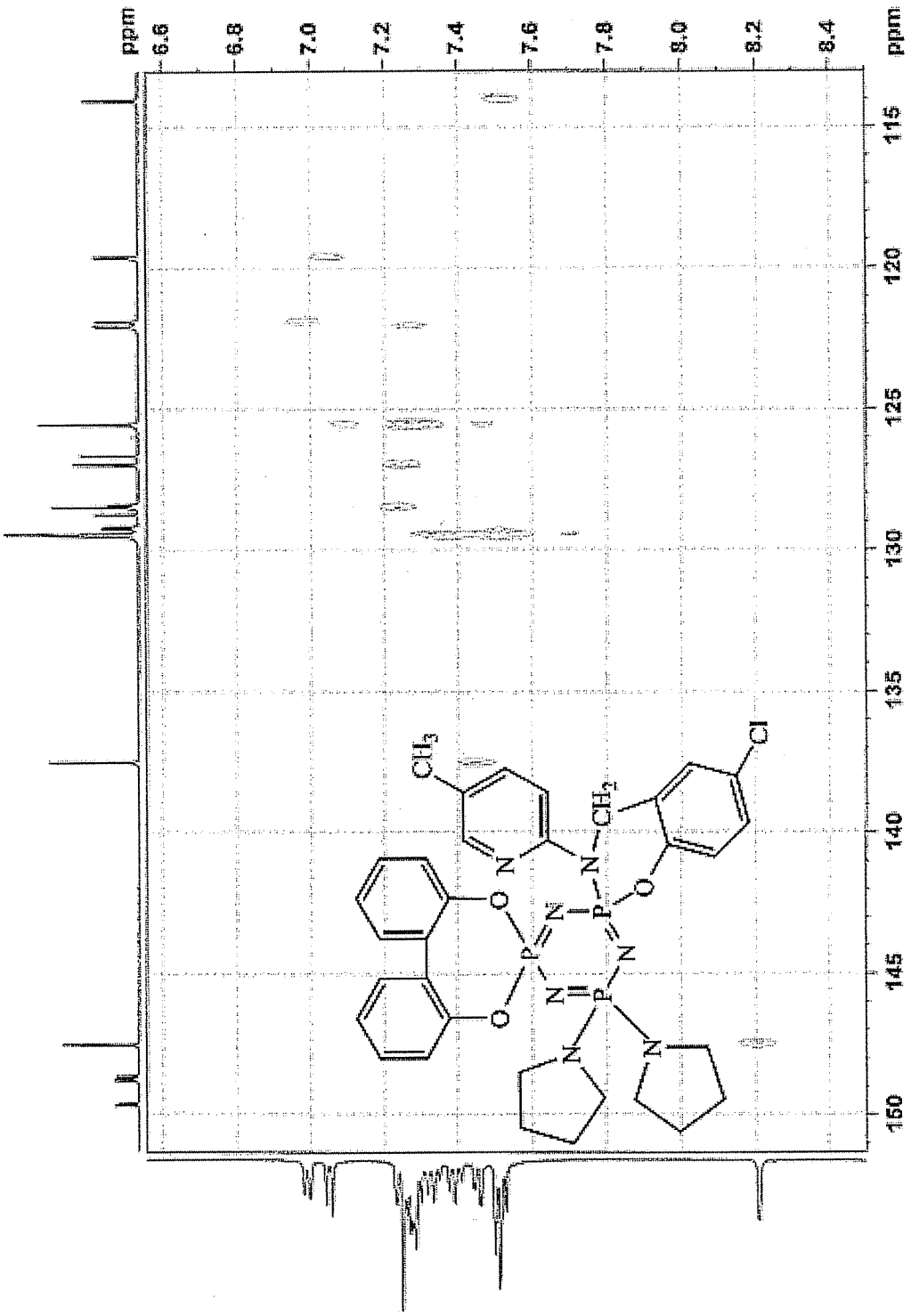
Ek 86. Bileşik **19**'un Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



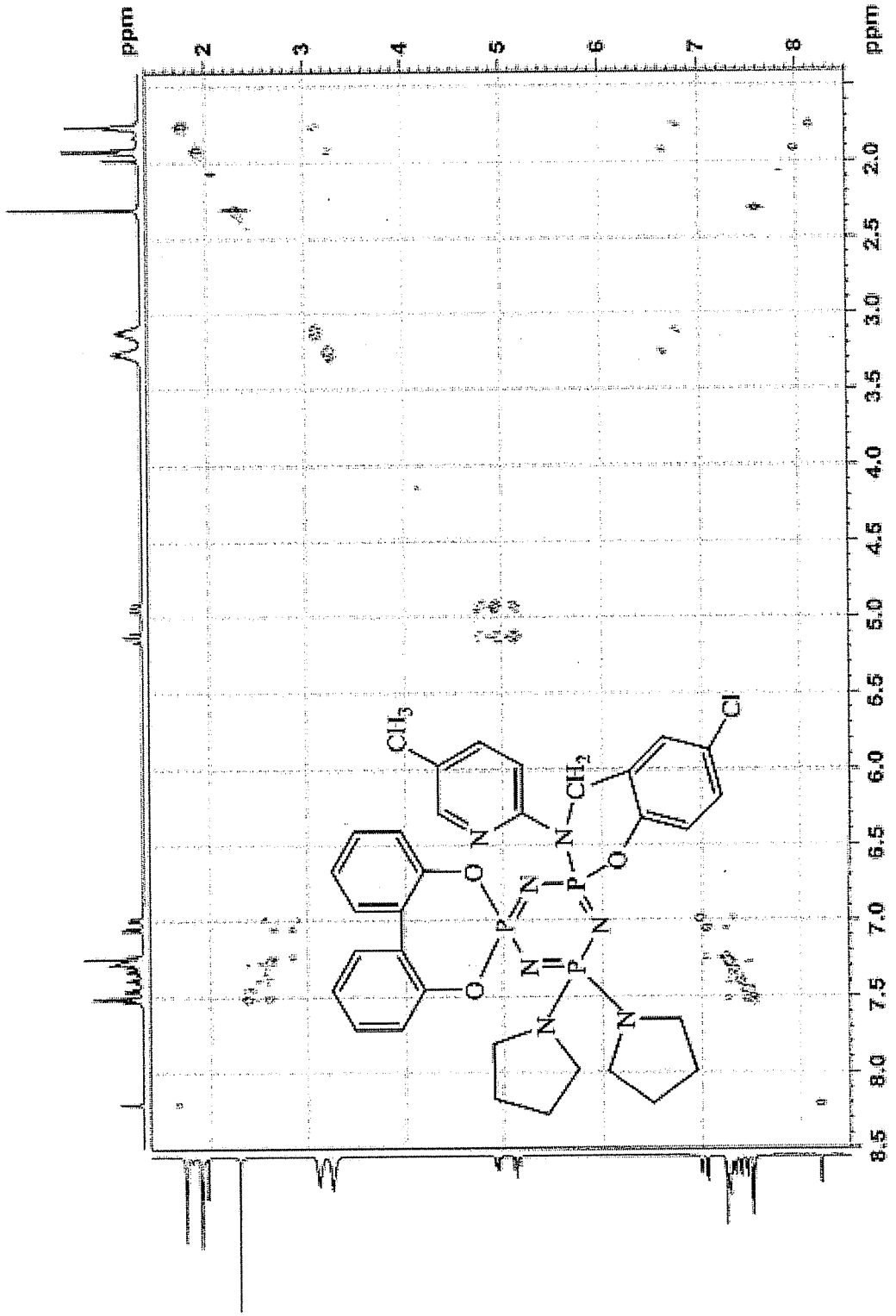
Ek 87. Bileşik **19**'un HETCOR Spektrumu



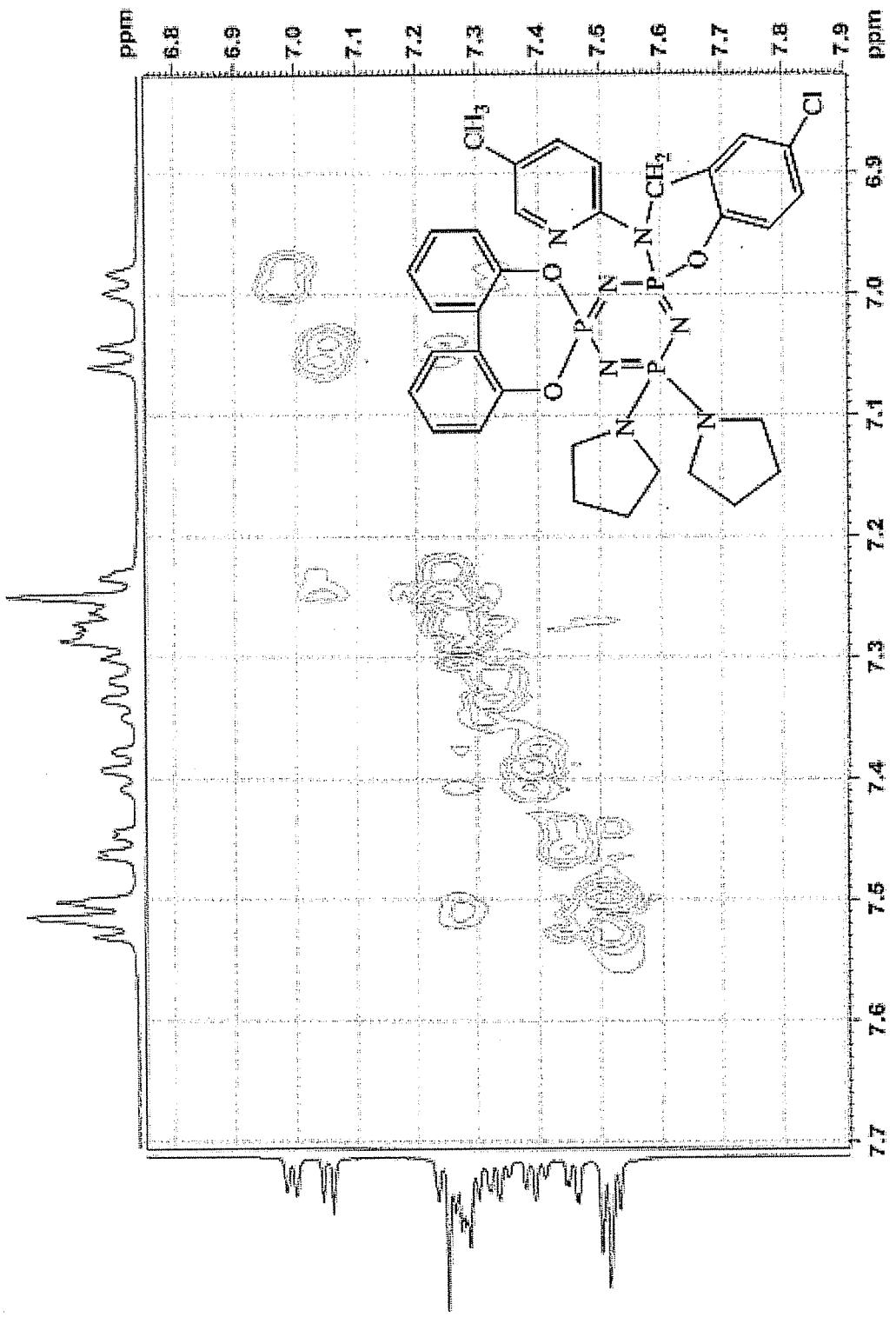
Ek 88. Bileşik **19**'un Açılmış HETCOR Spektrumu



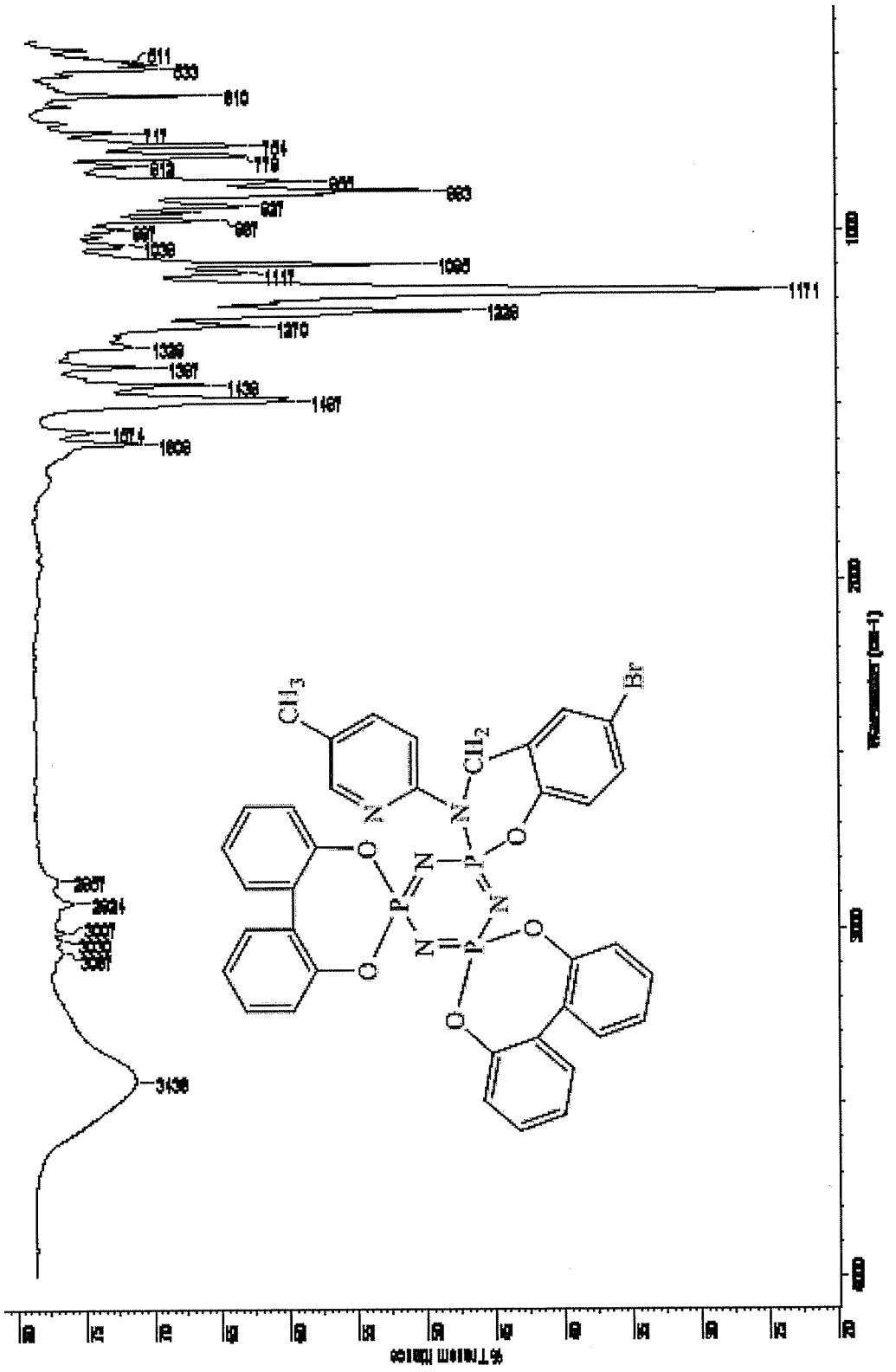
Ek 89. Bileşik **19**'un COSY Spektrumu



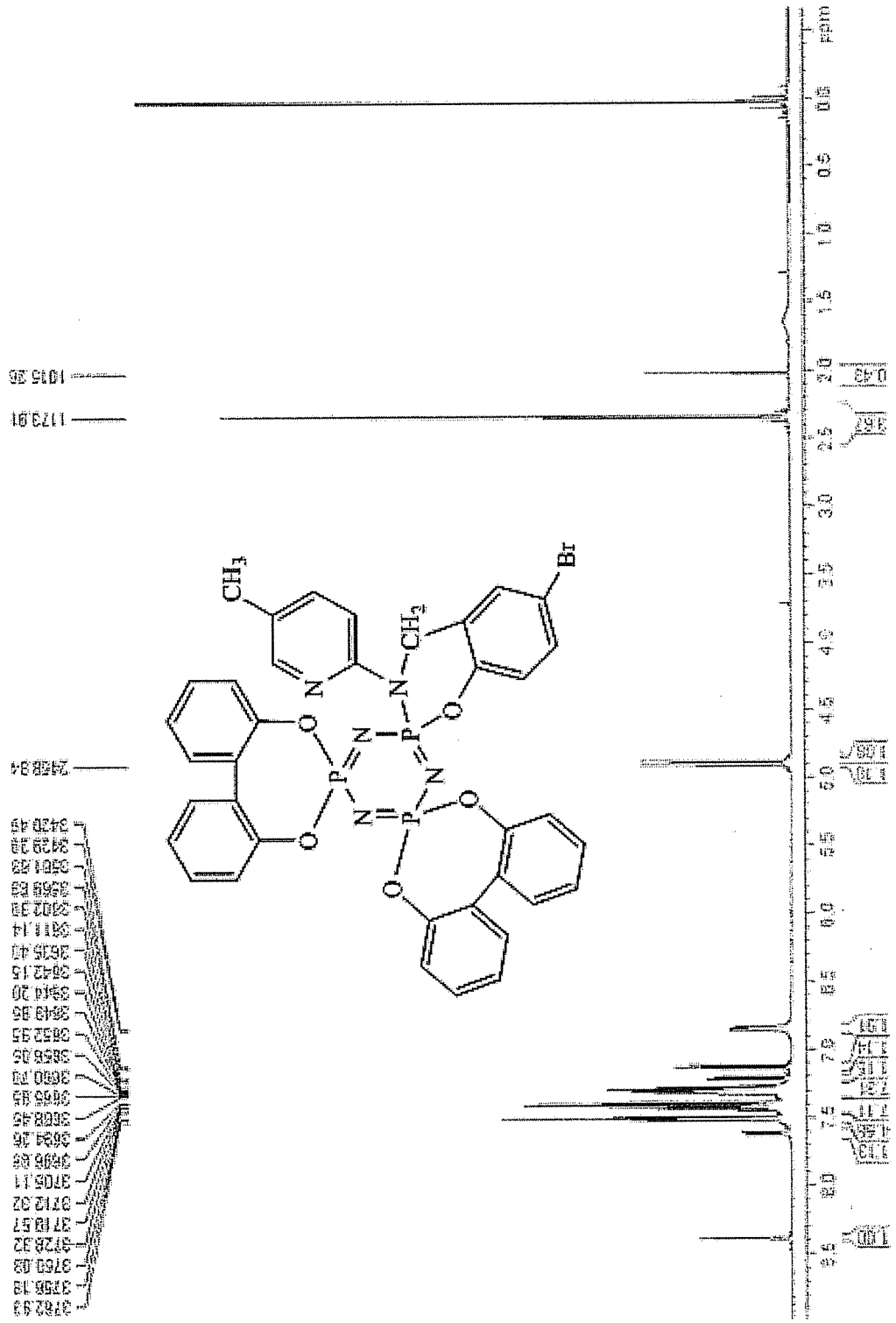
Ek 90. Bileşik **19**'un Açılmış COSY Spektrumu



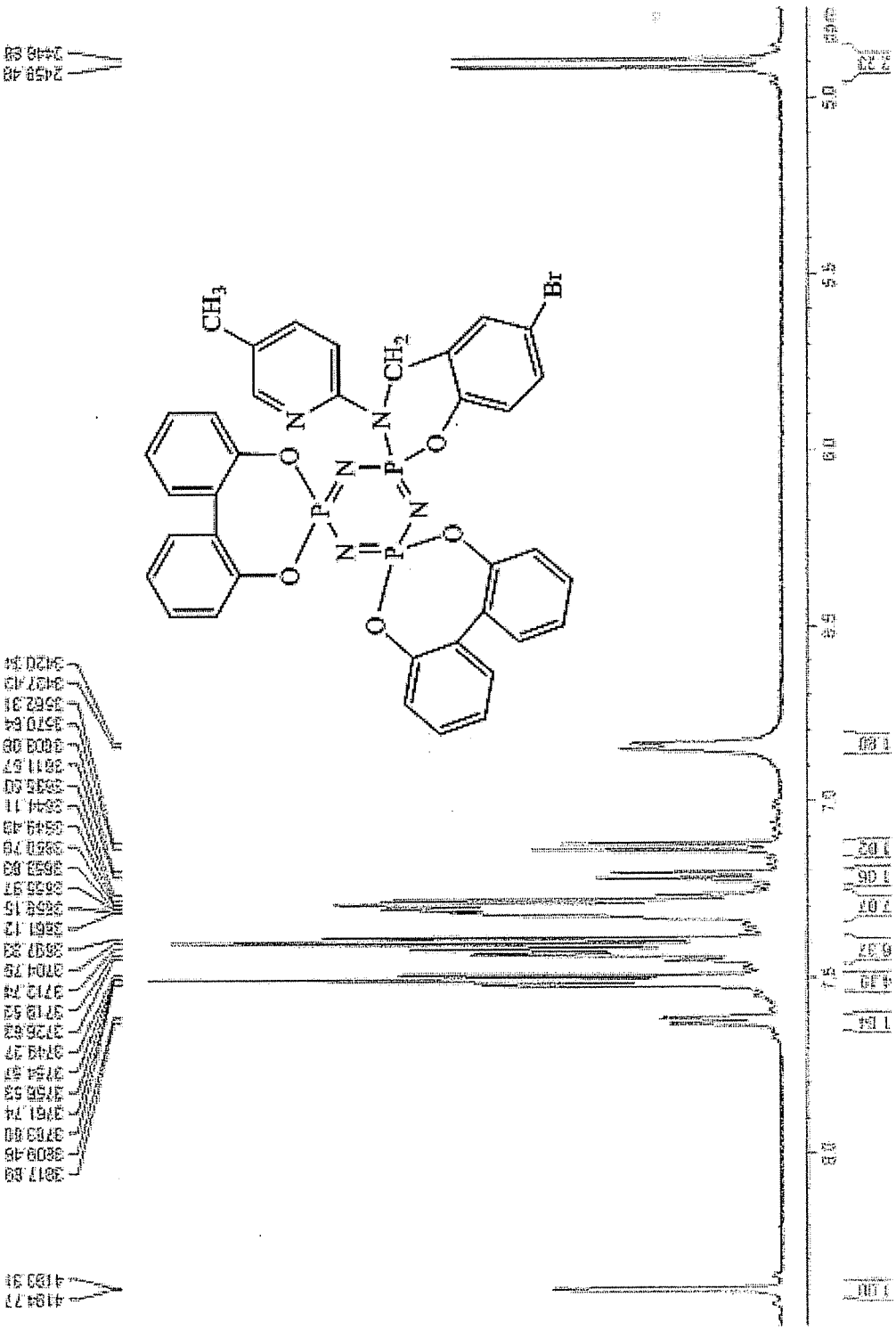
Ek 91. Bileşik **21**'in FT-IR Spektrumu



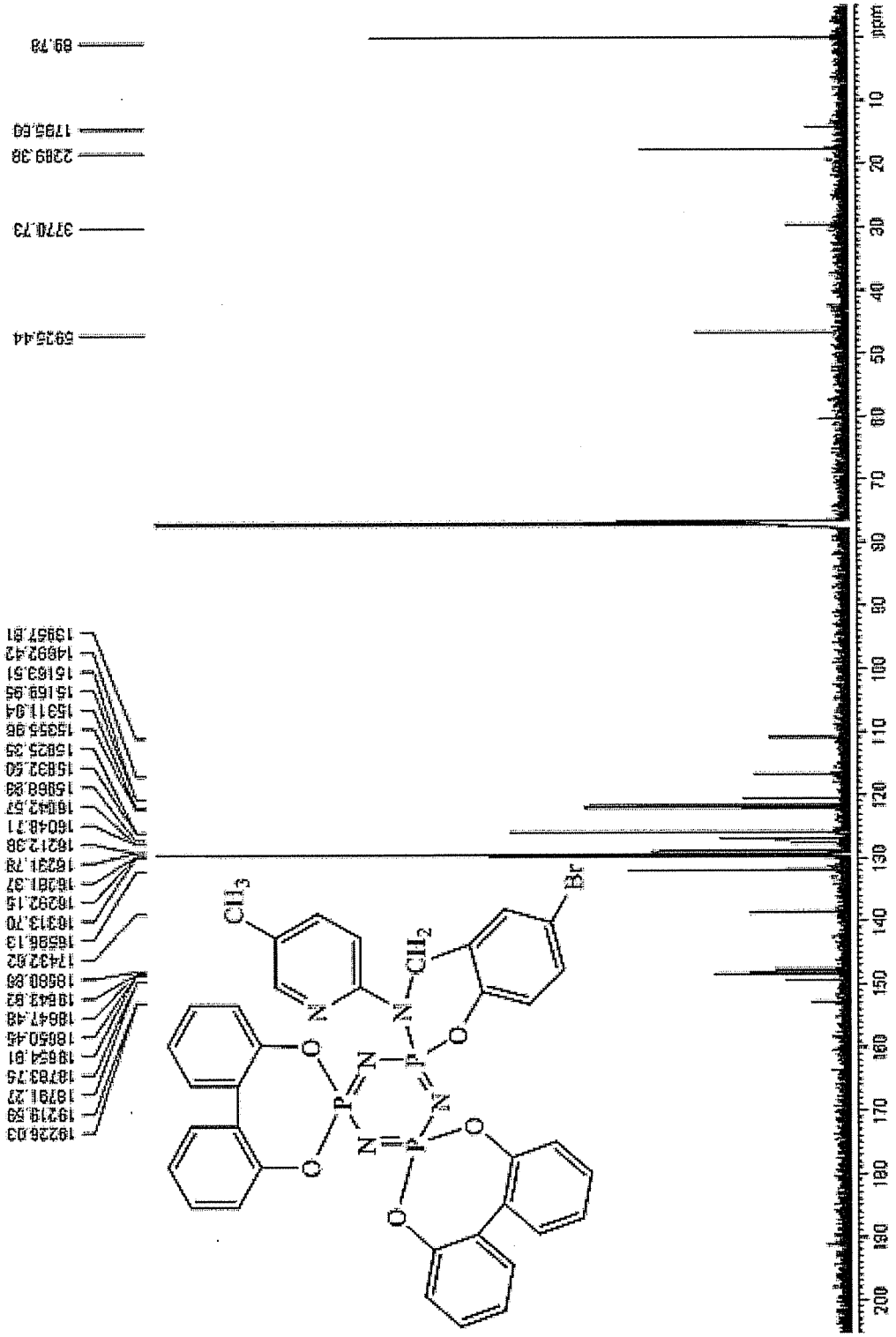
Ek 92. Bileşik **21**'in ^{1}H-NMR Spektrumu



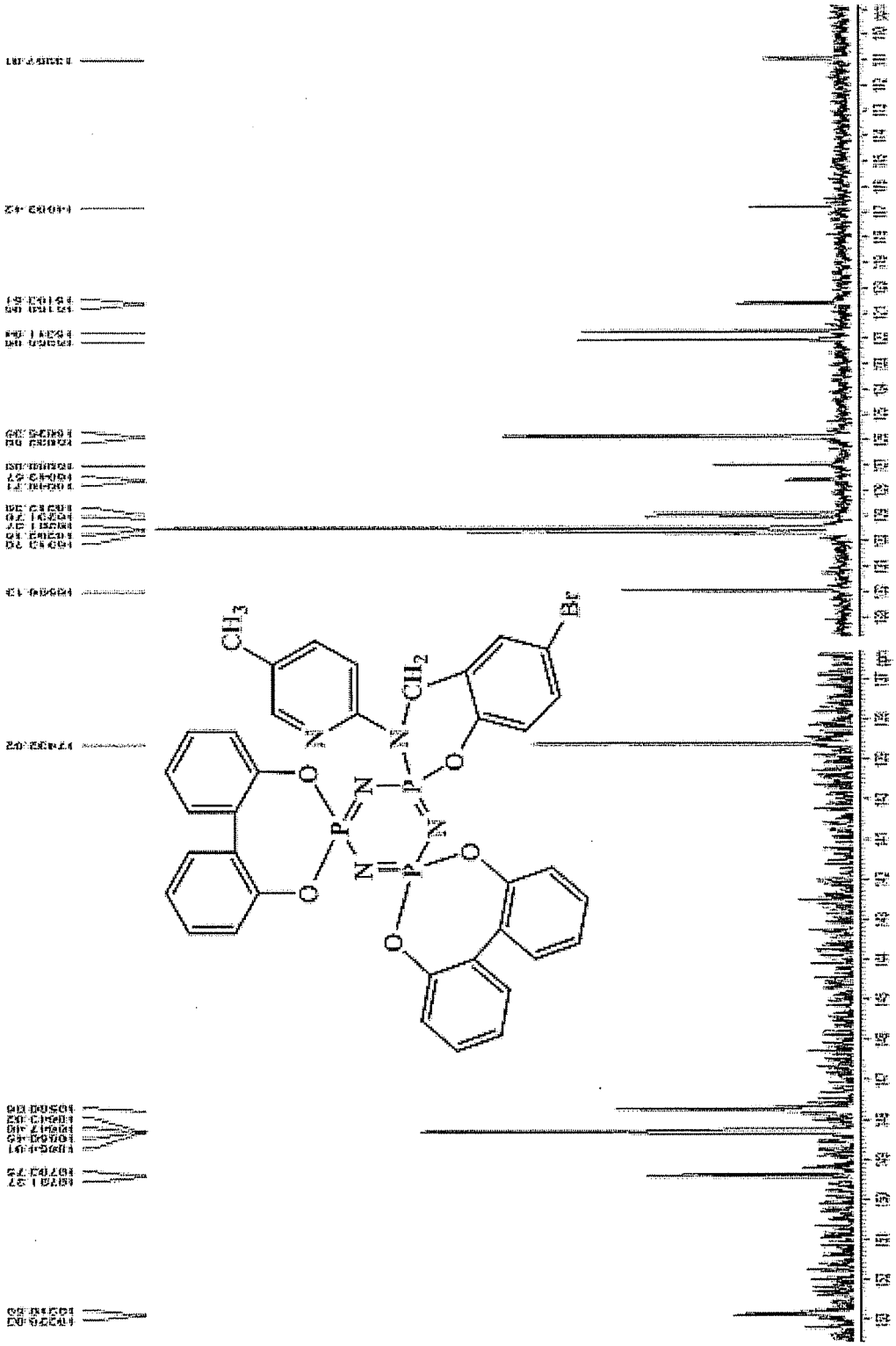
Ek 93. Bileşik **21**'in Açılmış ^{1}H-NMR Spektrumu



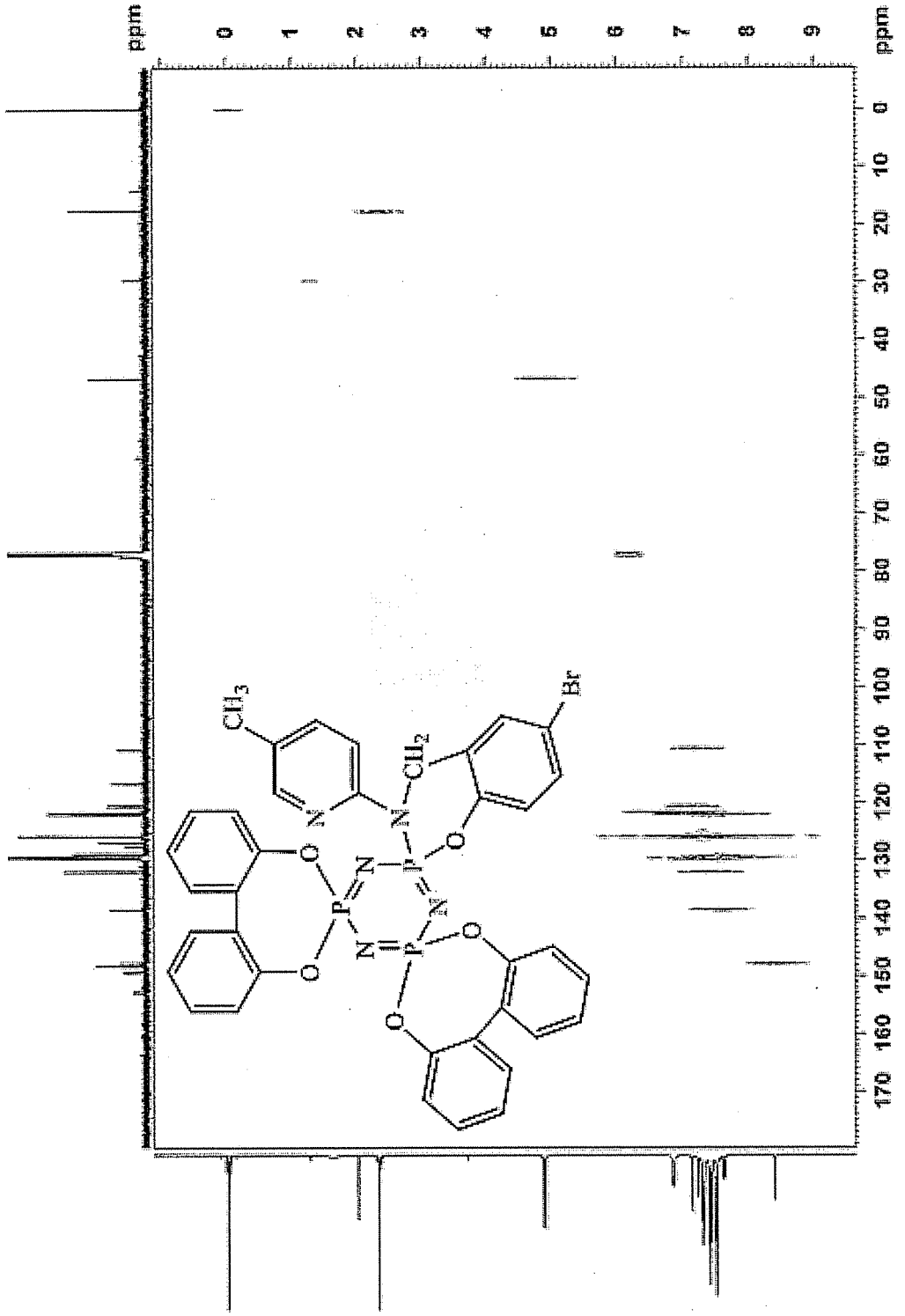
Ek 94. Bileşik **21**'in ^{13}C-NMR Spektrumu



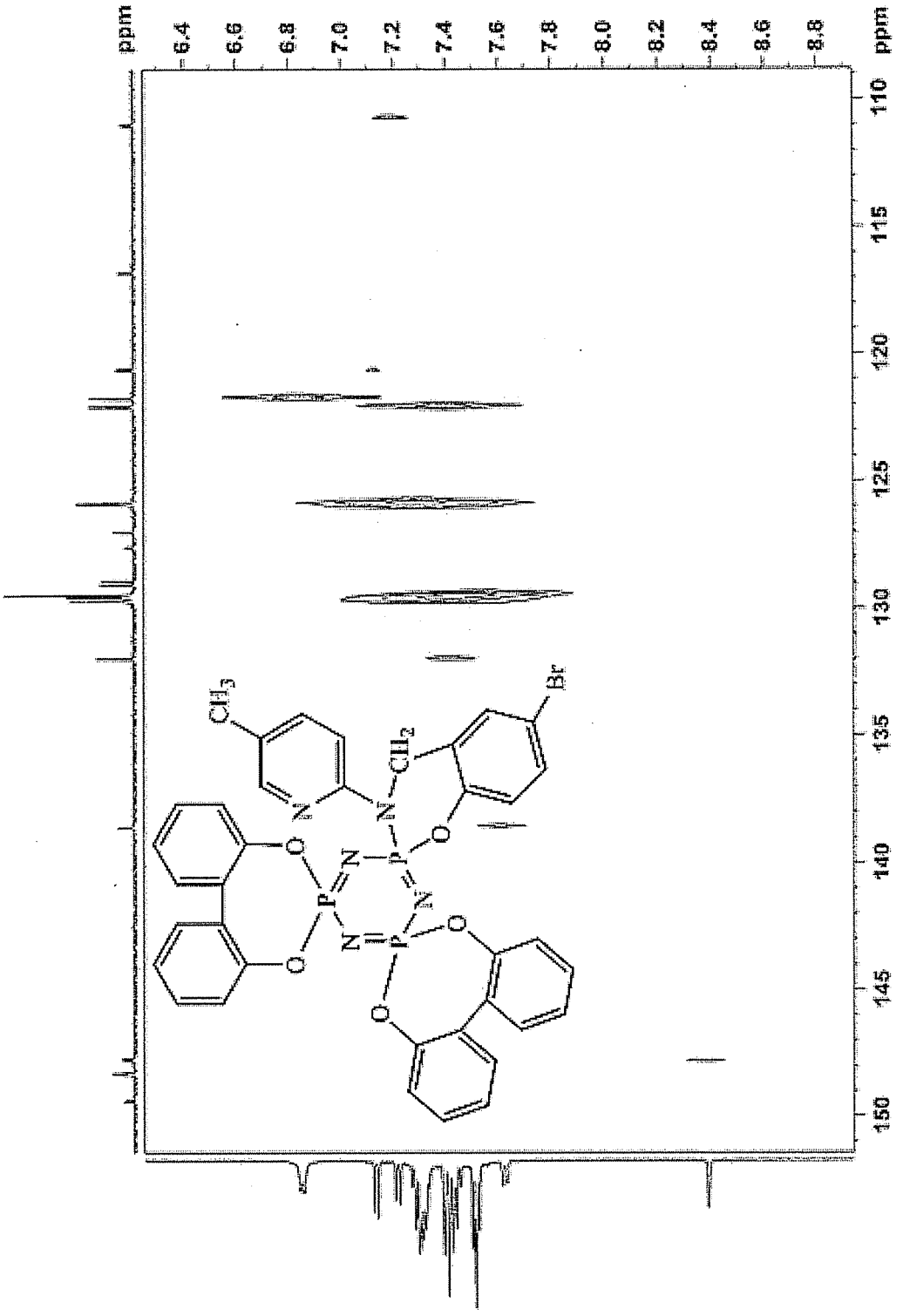
Ek 95. Bileşik **21**'in Açılmış ^{13}C-NMR Spektrumu



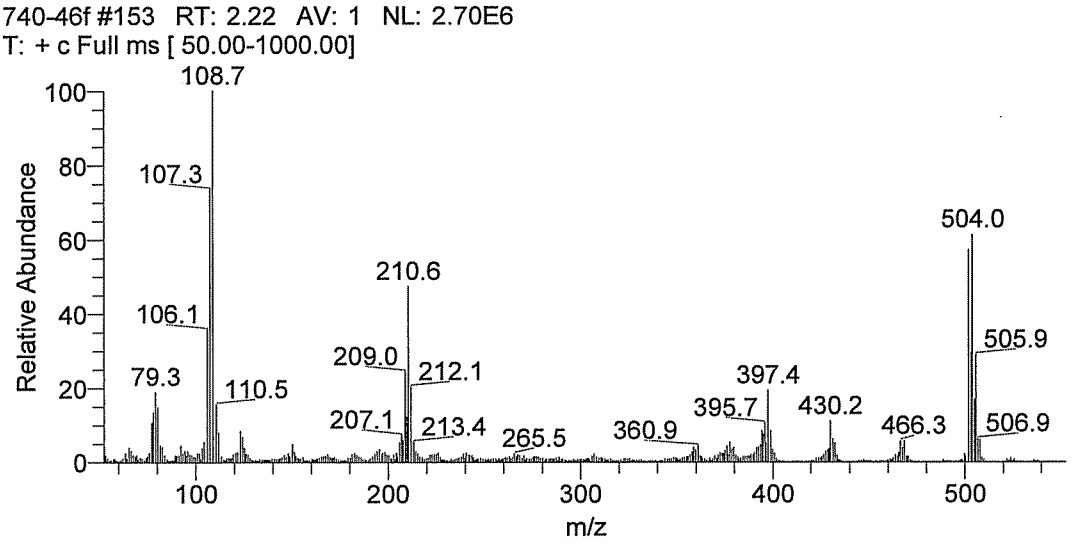
Ek 96. Bileşik **21**'in HETCOR Spektrumu



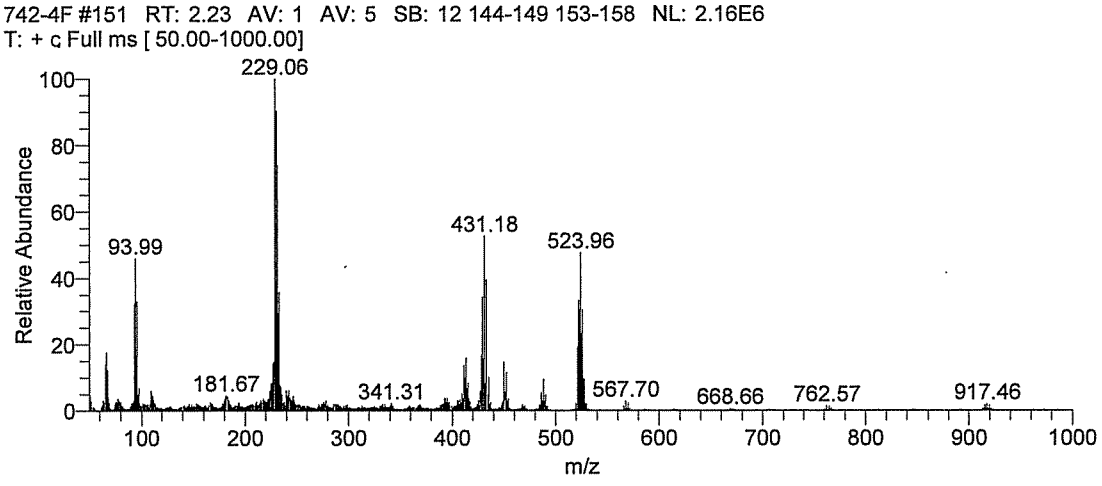
Ek 97. Bileşik **21**'in Açılmış HETCOR Spektrumu



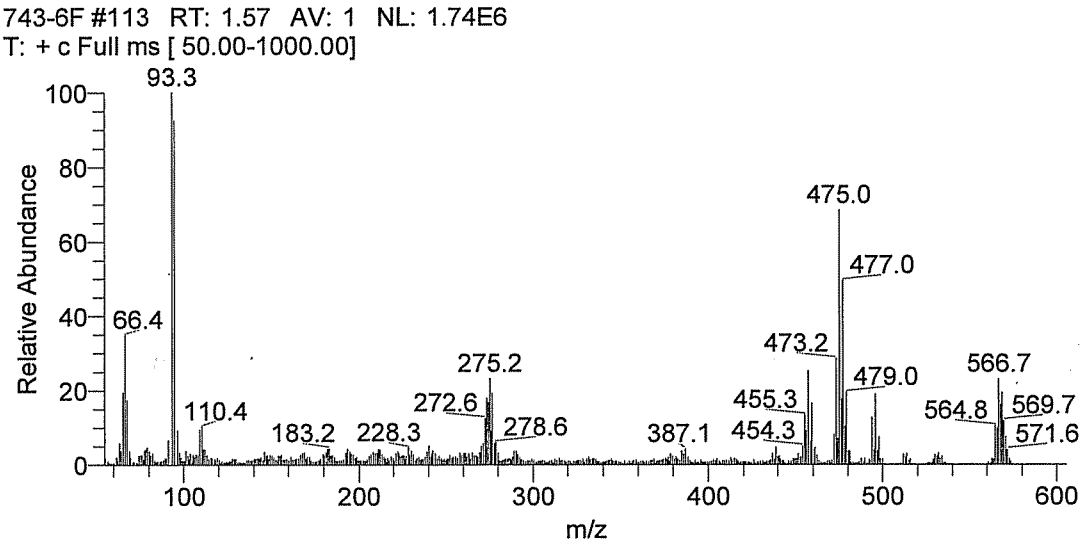
Ek 98. Bileşik **5**'in Kütle Spektrumu



Ek 99. Bileşik **6**'nın Kütle Spektrumu



Ek 100. Bileşik **11**'in Kütle Spektrumu



Ek 101. Bileşik **14**'ün Kütle Spektrumu

