

**N-SÜBSTİTÜE-PIRİDİLAMİN
FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN
BENZOTRİAZOL İLE REAKSİYONLARI
VE OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ
AYDINLATILMASI**

Ayşe ÇETİN
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Mayıs 2012

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1104F077**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Ayşe ÇETİN’in “N-Süstitüe-Piridil Amin Fosfazen Bileşiklerinin Benzotriazol ile Reaksiyonları ve Oluşan Ürünlerin Yapılarının Aydınlatılması” başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 20.04.2012 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 : Doç. Dr. MUHAMMET IŞIKLAN

.....

Üye : Yard. Doç. Dr. YASEMİN SÜZEN

.....

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-SÜBSTİTÜE-PIRİDİL AMİN FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN BENZOTRIAZOL İLE REAKSİYONLARI VE OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ AYDINLATILMASI

Ayşe ÇETİN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Hakan DAL
2012, 98 sayfa

Bu çalışmanın ilk aşamasında, metil sübstitüe aminopiridinler ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehitin kondenzasyon reaksiyonları sonucu on adet Schiff bazı elde edildi (**S1-S10**). Bu bileşiklerin sodyum borhidrür ile indirgenmesinden N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi on adet ligant hazırlandı (**L1-L10**). Daha sonra bu ligantlar ile heksaklorosiklotrifosfazenin, $N_3P_3Cl_6$, yer değiştirme reaksiyonları sonucunda halkalı *spiro*- türü fosfazen bileşikleri elde edildi. Son aşamada bu bileşiklerin benzotriazol, $C_6H_5N_3$, ile reaksiyonlarından full-sübstitüe fosfazen bileşikleri (**B1-B10**) sentezlendi. Tüm yeni bileşiklerin yapıları element analizi, FT-IR, 1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bileşik **B4**, **B6**, **B9** ve **B10**'un kristal yapıları X-ışınları kristallografisi yöntemi ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Halkalı *spiro*-full-sübstitüe fosfazen bileşikleri, Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları, Spektroskopik yöntemler.

ABSTRACT

Master Thesis

THE REACTION OF N-SUBSTITUE-PYRIDLY AMINE PHOSPHAZENE COMPOUNDS WITH BENZOTRIAZOLE AND CHARACTERIZATION OF THE PRODUCTS

Ayşe ÇETİN

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemistry Program

Supervisor: Assoc. Prof. Hakan DAL
2012, 98 pages

In this study, at first stage, ten Schiff bases (**S1-S10**) 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 ligands (**L1-L10**) were prepared with reduction of these Schiff bases with sodium borhydride. *Spiro*-phosphazenes were synthesized by nucleophilic substitution reactions of (**L1-L10**) ligands that were prepared with hexachlorocyclotriphosphazene ($N_3P_3Cl_6$). Finally, full-substitue phosphazene compounds (**B1-B10**) were synthesized with benzotriazole, $C_6H_5N_3$. The characterizations and spectral investigations of all compounds have been maden by elemental analyses, FT-IR, 1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR spectroscopic methods. In addition, crystal structures of compounds **B4**, **B6**, **B9** and **B10** were determined by the X-ray crystallography techniques.

Key words: Cyclo *spiro*-full-substitue phosphazene compounds, Nucleophilic substitution reactions, Spectroscopic methods.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesi esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Hakan DAL'a teşekkür ederim.

Bu çalışmamın her aşamasında ilgi ve yardımını esirgemeyen Sayın Yard. Doç. Dr. Yasemin SÜZEN 'e teşekkür ederim.

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

Bu süreçte benden yardım ve desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım D. Burçak BORUCU, Burcu ÇELİK ve Şenay DEMİRLİ ' ye teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana manevi destek veren canım aileme çok teşekkür ederim.

Ayşe ÇETİN

Mayıs 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
EKLER DİZİNİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL	2
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi.....	2
2.2. Fosfazenlerin Adlandırılması	3
2.3. Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi	7
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)	8
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Elde Edilişi	9
2.6. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	9
2.6.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları	9
2.6.2. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile reaksiyonları.....	11
2.6.3. Fosfazenlerin Friedel - Crafts reaksiyonları.....	13
2.6.4 Fosfazenleri hidroliz reaksiyonları.....	15
2.7. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri.....	17
2.8. Kiral Özelliklerinin İncelenmesinde Kullanılan Teknikler.....	20
2.8.1. X-ışını kırınımı tekniği.....	20
2.8.2. CSA (Kiral Çözücü Ajanı) veya CSR (Kiral Kaydırma Reaktifi) ilave edilmiş ³¹ P-NMR spektroskopisi.....	20
2.8.3. HPLC ve GC	21
2.9. Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri.....	22

	<u>Sayfa No</u>
2.9.1. IR spektroskopisi.....	22
2.9.2. ³¹ P-NMR spektroskopisi	23
2.9.3. ¹ H-NMR spektroskopisi.....	25
2.9.4. ¹³ C-NMR spektroskopisi.....	26
2.9.5. X-ışını kırınımı.....	26
2.10. Fosfazen Türevlerinin Toksik Özellikleri	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28
3.1. Genel İşlemler	28
3.2. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar	29
3.3. Yöntem	30
3.4. Schiff Bazlarının Sentezi (S1-S10).....	37
3.4.1. 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(3-metil(2-piridil)etenil] benzen-1-ol (S1)	37
3.4.2. 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(4-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S2), 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(5-metil(2-piridil)etenil] benzen-1-ol (S3), 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil] benzen-1-ol (S4).....	38
3.4.3. 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(6-metil(2-piridil)etenil] -4-klorobenzen-1-ol (S5)	38
3.4.4. 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil]- -4-klorobenzen-1-ol (S6)	38
3.4.5. 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(5-metil(2-piridil)etenil] -4-bromobenzen-1-ol (S7)	38
3.4.6. 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(6-metil(2-piridil)etenil] -4-bromobenzen-1-ol (S8), 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil] -4-bromobenzen-1-ol (S9), 2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(5-kloro(2-piridil)etenil] -4-bromobenzen-1-ol (S10)	39

3.5. Schiff Bazlarının İndirgenmesi ile N-Süstitüe-2-piridil- N-süstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevi Ligantların Hazırlanması (L1-L10).....	39
3.6. N-Süstitüe-2-piridil-N-süstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevi Trimer Bileşiklerinin Sentezi (B1-B10).....	41
3.6.1. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B1)	42
3.6.2. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B2), 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B3), 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B4).....	43
3.6.3. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin) -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B5).....	43
3.6.4. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin) -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B6)	44
3.6.5. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin) -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B7).....	45
3.6.6. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin) -2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)] (B8),	

4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin) -2,2-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - siklotrifosfazen)] (B9), 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-kloropiridin -2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - siklotrifosfazen)](B10).....	46
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	47
4.1. Sentezlerin Yorumları	47
4.2. Element Analizi Sonuçları	48
4.3. FT-IR Spektrumları	48
4.4. ³¹ P-NMR Spektrumları.....	50
4.5. ¹ H-NMR Spektrumları	51
4.6. ¹³ C-NMR Spektrumları	55
4.7. X-Işınlari Yapı Analizi.....	58
4.7.1. Bileşik B4 ve B6'nın X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapılarının incelenmesi	58
4.7.2. Bileşik B9 ve B10'un X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapılarının incelenmesi.....	63
KAYNAKLAR	68
EKLER	74

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
1.1. Bazı fosfazen bileşikleri	1
2.1. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi	4
2.2. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması	4
2.3. <i>Geminal</i> ve <i>non-geminal</i> yapıdaki fosfazen bileşiklerinde izomerlik.....	4
2.4. <i>Spiro</i> - ve <i>ansa</i> - yapıdaki fosfazen bileşikleri.....	5
2.5. <i>Spiro-ansa</i> ve <i>spiro-ansa-spiro</i> yapıdaki fosfazen bileşikleri	6
2.6. <i>Bino</i> - yapıdaki fosfazen bileşiği.....	6
2.7. <i>Geminal-dibino</i> - ve <i>non-geminal-dibino</i> - yapıdaki fosfazen bileşikleri.....	6
2.8. Trimerin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı	8
2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile aminlerin reaksiyonu	10
2.10. Trimer ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması.....	10
2.11. Trimer ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması.....	10
2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Friedel-Crafts reaksiyonu	14
2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu	15
2.14. Pentafenilklorsiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu	16
2.15. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı	17
2.16. Kiral özelliğe sahip moleküller	17
2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası	18
2.18. N-kiral merkezli fosfazen türevleri	19
2.19. Spermin köprülü fosfazen türevleri.....	19
2.20. Kiral piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri.....	20
2.21. NMR kaydırma reaktifleri.....	21
2.22. Süstitüe trimer bileşiğinin <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - izomerleri.....	22
3.1. (S1-S10) bileşiklerinin sentezi	37
3.2. (L1-L10) bileşiklerinin sentezi.....	39
3.3. (B1-B10) bileşiklerinin sentezi	41
4.1. (B1-B10) bileşiklerinin üzerindeki protonların numaralandırılması.....	51

4.2.	(B1-B10) bileşiklerinin üzerindeki karbonların numaralandırılması.....	55
4.3.	Bileşik B4'ün kristal yapısının ORTEP çizimi	59
4.4.	Bileşik B6'nın kristal yapısının ORTEP çizimi	59
4.5.	Bileşik B9'un kristal yapısının ORTEP çizimi	63
4.6.	Bileşik B10'un kristal yapısının ORTEP çizimi	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

2.1.	Halkalı bazı fosfazenlerin fiziksel özellikleri	3
2.2.	Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g/100g)	3
2.3.	Bazı fosfazen türevlerinin (P=N) (cm^{-1})	23
2.4.	Çeşitli fosfazen bileşikleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ (Hz) değerleri	25
2.5.	Fosfazenlerin yapısal özellikleri	26
3.1.	Kullanılan kimyasallar	29
3.2.	Kullanılan cihazlar ve özellikleri	29
3.3.	Sentezlenen Schiff bazlarının açık yapıları ve adları	30
3.4.	Sentezlenen N-süstitüe-2-piridil-N-süstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları	32
3.5.	Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları	33
3.6.	Sentezlenen Schiff bazları	37
3.7.	İndirgenmiş Schiff bazları	39
3.8.	İndirgenmiş Schiff bazlarının erime noktası ve verim değerleri	40
3.9.	Sentezlenen fosfazen bileşikleri	41
4.1.	Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analiz sonuçları	48
4.2.	N-süstitüe-2-piridil-N-süstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm^{-1})	49
4.3.	Fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrum verileri	50
4.4.	B1-B10 bileşiklerinin ^1H -NMR kimyasal kayma (δ , ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri	52
4.5.	B1-B10 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ , ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri	56
4.6.	Bileşik B4 ve B6'nın kristal verileri	59
4.7.	Bileşik B4 ve B6 için atomlar arası uzaklıklar ($\text{\AA}$)	61

	<u>Sayfa No</u>
4.8. Bileşik B4 ve B6'nın bazı bağ ve torsiyon açıları ($^{\circ}$)	62
4.9. Bileşik B9 ve B10'un kristal verileri	64
4.10. Bileşik B9 ve B10 için atomlar arası uzaklıklar ($\text{\AA}$)	65
4.11. Bileşik B9 ve B10'un bazı bağ ve torsiyon açıları ($^{\circ}$).....	66

EKLER DİZİNİ

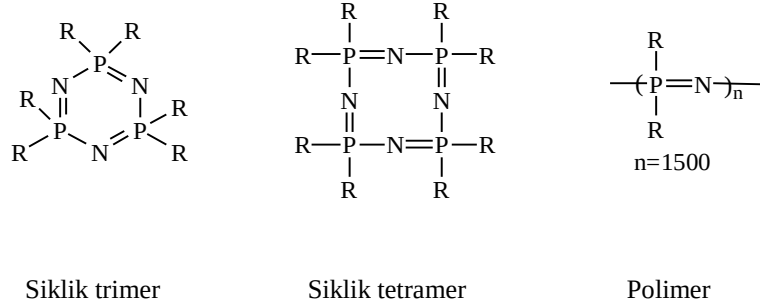
	<u>Sayfa No</u>
1. Bileşik B1'in ^{31}P -NMR Spektrumu	74
2. Bileşik B2'nin ^{31}P -NMR Spektrumu	75
3. Bileşik B3'ün ^{31}P -NMR Spektrumu	76
4. Bileşik B4'ün ^{31}P -NMR Spektrumu	77
5. Bileşik B5'in ^{31}P -NMR Spektrumu	78
6. Bileşik B6'nin ^{31}P -NMR Spektrumu	79
7. Bileşik B7'nin ^{31}P -NMR Spektrumu	80
8. Bileşik B8'in ^{31}P -NMR Spektrumu	81
9. Bileşik B9'un ^{31}P -NMR Spektrumu	82
10. Bileşik B10'un ^{31}P -NMR Spektrumu	83
11. Bileşik B1'in FT-IR Spektrumu.....	84
12. Bileşik B1' in ^1H -NMR Spektrumu	85
13. Bileşik B1' in açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	86
14. Bileşik B1' in ^{13}C -NMR Spektrumu	87
15. Bileşik B1' in açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	88
16. Bileşik B5'in FT-IR Spektrumu.....	89
17. Bileşik B5' in ^1H -NMR Spektrumu	90
18. Bileşik B5' in açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	91
19. Bileşik B5' in ^{13}C -NMR Spektrumu	92
20. Bileşik B5' in açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu	93
21. Bileşik B10'un FT-IR Spektrumu.....	94
22. Bileşik B10'un ^1H -NMR Spektrumu	95
23. Bileşik B10'un açılmış ^1H -NMR Spektrumu.....	96
24. Bileşik B10'un ^{13}C -NMR Spektrumu	97
25. Bileşik B10'un açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
e.n.	: Erime Noktası
°C	: Santigrad Derece
Å	: Angstrom
mmol	: Milimol
ml	: Mililitre
THF	: Tetrahidrofuran
R _f	: Retention Factor (Tutunma Faktörü)

1. GİRİŞ

Fosfor pentaklorür ile amonyağın reaksiyonlarından, fosfor-azot (-P-N-) bağı içeren ve fosfazen genel adı verilen bileşikler oluşur. Bu bileşikler düz zincirli (asiklik) veya halkalı (siklik) yapıdadırlar. Fosfor atomları üzerinde iki süstitüent bulunurken, azot atomları üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Fosfazenler $-N=PX_2-$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağılı olarak, küçük bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşiğı içine alan, inorganik makromoleküllerin en büyük sınıfını oluşturmaktadır. Bu maddelerin genel formülleri aşağıda verilmiştir (Şekil 1.1). Fosfora bağılı R grubu; halojen, alkoksi, amino, alkil, aril ve tiyol gibi organik gruplar olabilmektedir.



Şekil 1.1. Bazı fosfazen bileşikleri

Fosfazenler, organik çözücülerde çözünmeye özelliklerinden dolayı organik, $P=N$ çift bağına sahip olmalarından dolayı da anorganik karakter taşırlar. Birçok bilim adamı fosfazenleri organik ve inorganik kimya arasına koyar. Fosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarına farklı gruplar bağlanabilmektedir. Bağlanan gruplar fosfazenlere farklı özellikler vererek bileşikleri önemli yapmaktadır.

Fosfazen bileşikleriyle ilgili çalışmalar 19. yüzyılın son yıllarında halkalı fosfazenlerin elde edilmesi ile başlasa da esas olarak enstrümental tekniklerin gelişmesiyle 1950 yılından itibaren artmıştır.

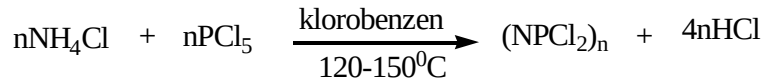
Fosfazen bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya karşı dayanıklı malzemelerin yapımında ve antikanserojen maddelerin üretiminde kullanılmaktadır.

2. KURAMSAL

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

1834 yılında Wohler ve Rose tarafından yapılan çalışmada, fosfor pentaklorür (PCl_5) ile amonyağın (NH_3) reaksiyona sokulmasıyla bir seri madde elde edilmiştir ve bunlara fosfazen adı verilmiştir (Rose, 1834). En basit formülü 1850 yılında NPCl_2 olarak belirlenen bileşiğin siklik ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) yapısı ise 19. yüzyılın sonlarına doğru ilk defa H. N. Stokes tarafından önerilmiştir. Siklotrifosfazen homologlarının ($(\text{NPCl}_2)_n$ $n = 3-7$) yapısının aydınlatılmasıyla bilimdeki yerini “Fosfazen Kimyası” olarak almıştır (Stokes, 1895).

1900’lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok yöntem geliştirilmiştir. Aşağıda verilen denklem üzerinden bu maddelerin ticari üretimi yapılmaktadır.



Reaksiyon sonucu, lineer ve halkalı fosfazenlerin karışımı elde edilmektedir. Halkalı bileşiklerin oranı; $(\text{NPCl}_2)_3$ (%40), $(\text{NPCl}_2)_4$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_5$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_6$ (%15) ve $(\text{NPCl}_2)_6$ (%5)’ dir.

1924 yılında Schenck ve Römer, günümüzde de halen kullanılmakta olan $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ ’ ün yüksek verimle elde edildiği sentez yöntemini geliştirmiştir. Bu bileşiklerin yapısı, X-ışını kristallografisi ile 1936 yılında aydınlatılmıştır (Meyer ve ark. 1936). 1943 yılında Brockway ve Bright, heksaklorosiklotrifosfazatrienin, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, elektron-difraksiyonunu çalışmışlardır (Brockway ve Bright, 1943). 1950’ li yıllarda enstrümental tekniklerin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960’lı yıllara kadar yapılan çalışmaların tümünde amaç, fosfazen bileşiklerine yenilerini katmak olmuştur. 1970 ten bugüne ise, NMR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu teknikleriyle fosfazenlerin yapısı daha detaylı incelenmiştir. Özellikle yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişimi ve fosfazenlerin organometalik kimyası üzerinde çalışmalar artmıştır. Son on yılda halkalı yapıdaki fosfazen bileşiklerinin kiral

özellik gösterdiğinin kanıtlanması, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır (Davies ve ark. 2000, Bilge ve ark. 2004a).

Audrieth, Steinmann ve Toy' a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Audrieth, Steinmann, 1942; Audrieth, Steinmann ve Toy, 1943) (Çizelge 2.1) ve (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.1. Halkalı bazı fosfazenlerin fiziksel özellikleri

	Yoğunluk (g/cm ³)	E.N. (°C)	Kristal Yapısı
Trimer	1,98	114	Rombik
Tetramer	2,18	123,5	Tetragonal
Pentamer	-	40,5-41	Rombik

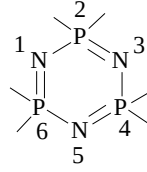
Çizelge 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g/100g)

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

2.2. Fosfazenlerin Adlandırılması

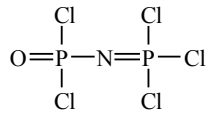
Fosfazen isimlendirme sisteminin temeli, tekrarlanan birimdeki fosfor-azot bağının sayısına dayanmaktadır. Organik bileşiklerin adlandırılmasındaki sistem kullanılmaktadır. N-P tek bağlı bileşiklere alkanlarda olduğu gibi “-an” son eki getirilerek fosfazan (H₂N – PH₄), çift bağlı olanlar alkenlerde olduğu gibi “-en” son eki getirilerek fosfazen (HN = PH₃), üçlü bağlı olanlar ise alkinlerdeki gibi “-in” son eki alarak fosfazin (N ≡ PH₂) adını almaktadır.

Polimerik bileşiklerin polimerleşme derecesi tri, tetra, penta ve poli gibi önekler kullanılarak ifade edilmektedir. Numaralandırma sistemi ise azot atomundan başlanarak yapılmaktadır (Allcock 1972) (Şekil 2.1).

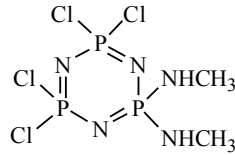


Şekil 2.1. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi

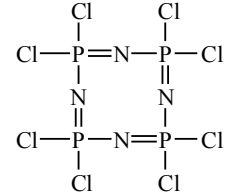
Yapıda süstitüent varsa önce onların yerleri ve cinsleri belirtilir. Daha sonra da $-N=P-$ grubu sayısına bağlı olarak di, tri, tetra ön eki konup, -fosfaza terimi eklenir. Halkalı fosfazenler söz konusu ise süstitüentlerin adından sonra -siklo ön eki kullanılır. Aşağıda birkaç bileşiğin adlandırılması gösterilmiştir.



1-diklorofosfinil-
2,2,2-triklorofosfazen



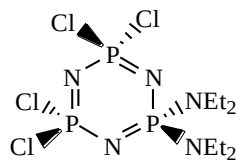
2,2,4,4-tetrakloro-6,6-
bis(metilamino)siklo-
2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfaza-1,3,5-trien



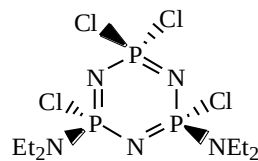
2,2,4,4,6,6,8,8-oktakloro-
tetrafosfaza-1,3,5,7-tetraen

Şekil 2.2. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması

Halkaya bağlanacak olan tek dişli süstitüentler aynı fosfor atomuna bağlı ise *geminal*-, farklı fosfor atomlarına bağlı ise *non-geminal* şeklinde ifade edilir. *Non-geminal*- türevde *cis*- ve *trans*- izomerliği gözlenebilir. İzomer türü isminin başına italik olarak gösterilir. (Allcock 1972a) (Şekil 2.3).



Geminal

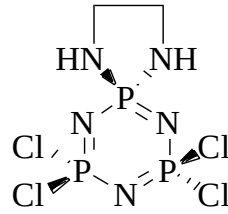


Non-geminal-cis

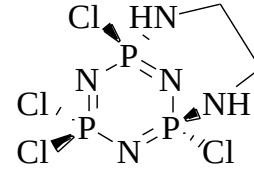
Şekil 2.3. *Geminal* ve *non-geminal* yapıdaki fosfazen bileşiklerinde izomerlik

Halkalı bileşiklerde IUPAC isimlendirme sistemi de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sistemde λ işareti kullanılır. Öncelikle bağlı bulunan süstitüentler yerleriyle birlikte yazılır. Azot atomlarının (fosfor-azot çift bağı) konumları belirtildikten sonra λ işareti kullanılır. Fosforların yerleri bu işaretin önüne n ($n\lambda$), fosforun kaç bağı yaptığı da bu işaretin sağ üst köşesine m (λ^m) yazılarak gösterilir ve son olarak da halkanın kaçlı olduğunu belirtecek şekilde fosfazen kelimesi eklenir.

Fosfazen halkasının aynı fosfor atomuna birden fazla fonksiyonlu gruba sahip nükleofillerin farklı atomları üzerinden bağlanması ile *spiro*-, farklı fosfora bağlanması ile *ansa*- izomerler oluşur (Allcock 1972a) (Şekil 2.4).



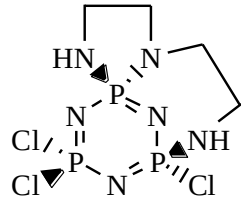
Spiro



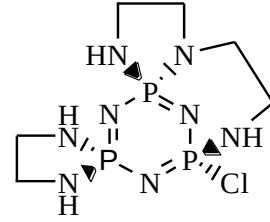
Ansa

Şekil 2.4. Spiro- ve ansa- yapıdaki fosfazen bileşikleri

İkiden fazla fonksiyonel grup içeren süstitüentlerin fosfazen bileşiğine bağlanmasıyla meydana gelen farklı bir durumdan da söz edilebilmektedir. Bu tür bir süstitüentin fonksiyonel grubunun iki ucunun aynı fosfora, diğerinin ise başka fosfora bağlanması sonucu oluşan bileşik *spiro-ansa* olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.5).



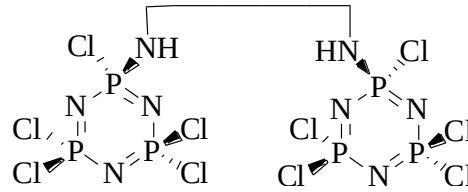
Spiro-ansa



Spiro-ansa-spiro

Şekil 2.5. *Spiro-ansa* ve *spiro-ansa-spiro* yapıdaki fosfazen bileşikler

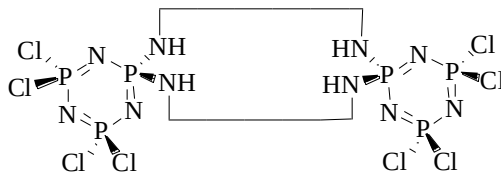
İki veya daha fazla dişli ligandların iki farklı fosfazen halkasına bağlanması sonucu oluşan molekül yapılarına *bino* adı verilir. Köprü ligantlarının sayısı iki olursa *dibino* şeklinde ifade edilir (Şekil 2.6).



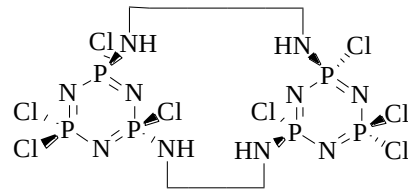
Bino

Şekil 2.6. *Bino*- yapıdaki fosfazen bileşiği

Buna göre *geminal-dibino* veya *nongeminal-dibino* bileşiğinin oluşması söz konusu olabilmektedir. Aynı fosfor üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış ise *geminal-dibino*, farklı fosforlar üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış ise *non-geminal-dibino* bileşiği olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.7).



Geminal-dibino



Non-geminal-dibino

Şekil 2.7. *Geminal-dibino*- ve *non-geminal-dibino*- yapıdaki fosfazen bileşikler

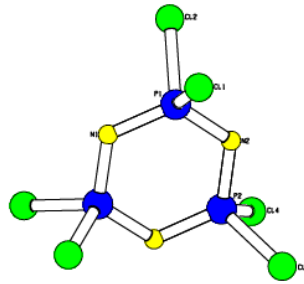
2.3. Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi

Son yıllarda fosfazenler ile ilgili çalışmalar, bazı ileri teknolojik malzemelerin temelini oluşturması nedeniyle hız kazanmıştır. Özellikle bu malzemeler endüstriyel, tıbbi (Allcock ve ark. 2006) ve askeri alanlarda kullanılmaktadır.

Fosfora bağlı gruplar çeşitli süstitüentlerden oluşabilmektedir. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin aziridin süstitüe fosfazenlerin DNA' yı parçalayarak kanser hücrelerinin büyümesini engellediği görülmüştür (Brandt ve ark. 2001). Siklofosfazenler; yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler (Allcock ve ark. 1996), biyomedikal membranlar (Singh ve ark. 2006), enerji depolama alanlarında katı elektrolitler, yarı iletkenler, sıvı kristal materyaller, non-lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar (Sullivan 1984, Kusuda 1992, Mariya 1995, Palma 1995), lityum pilleri (Allcock ve ark. 2007, Klein ve ark. 2007) ve sentetik kemik (Nair ve ark. 2004, Greish ve ark. 2005) olarak endüstriyel ve tıbbi uygulamalarda çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Ayrıca, bazı aminofosfazenlerin antikarsinojen (Brandt ve ark. 2001) ve antibakteriyel (Konar ve ark. 2000, Yılmaz ve ark. 2002) özelliklere sahip olduğu ve HIV virüsüne karşı aktiflik gösterdiği (Brandt ve ark. 2001) ve kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı (Beak ve ark. 2000) belirlenmiştir. Bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bilinmektedir (Mariya ve Kajiwara, 1995; Allcock, 1995). İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O₂, N₂, CO₂, He, CH₄, CO, SO₂, H₂S gazları ile denemeler yapılmıştır (Allcock, 1993; Peterson, 1993). Fosfazen türevlerinin O₂ (Manners, 1996) ve nem (Zerbi, 1996) için gaz sensör özelliği gösterdiği bulunmuştur.

2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)

Trimer beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir (Liebig, 1834). Erime noktası 114,6 °C, kaynama noktası 256 °C olup 55 °C de 0,1 mm Hg basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir, yoğunluğu 1,98 g/cm³ olup kristal yapısı rombiktir. Petrol eteri, hekzan veya heptanda iyi kristallenmektedir. Havada kararlılığı azdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz. Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli halkalı yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936` da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır (Meyer ve Lotmar, 1936). Trimerin yapısı (N₃Cl₃)₃ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir (Brockway ve ark. 1943) (Şekil 2.8). Tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre fosfazen halkası, fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Trimer, genellikle fosfor atomlarının düzgün dörtyüzlü geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir (1,581Å). N-P-N ve P-N-P bağ açıları sırası ile 118,40° ve 121,40°, dış bağ açısı (Cl-P-Cl), 101,40° dir. Bağın polarlığı, bu bağın azot atomu tarafından güçlü polarizlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bütün halka içi etkileşimler hesaba katıldığında dört rezonans yapısı ortaya çıkmaktadır (Steiner ve ark. 2002).



Şekil 2.8. Trimerin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Elde Edilişı

Fosforpentaklorür ile amonyumklorür arasında meydana gelen reaksiyon sonucu hekzaklorosiklotrifosfazen oluşmaktadır. Beyaz renkli, kararlı ve kristal yapıda bir bileşiktir. Reaksiyon klorobenzen veya tetrakloreten gibi halojenli bir çözücüde gerçekleşmektedir. Reaksiyon aşağıda gösterilmektedir.

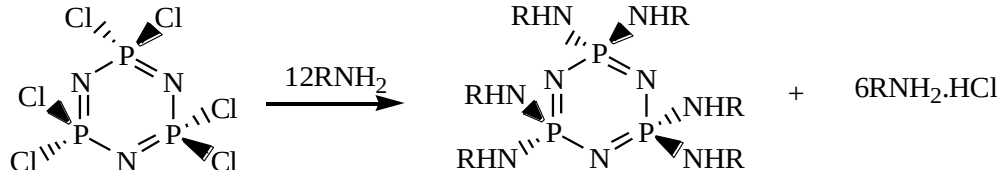


2.6. Fosfazenlerin Reaksiyonları

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

2.6.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları

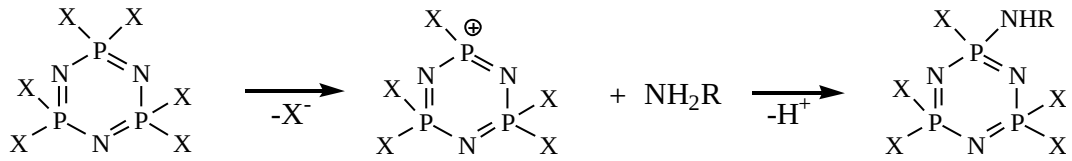
Fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyonlardan birisi aminoliz reaksiyonlarıdır. Halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomları primer veya sekonder aminler ile nükleofilik yer değiştirme tepkimesi vererek amino süstitüe fosfazenler elde edilmektedir (Allcock 1972a, Grampel 1992, Crandhasekhar 1993). Bu tepkime sırasında hidrojen halojenür çıkışı gerçekleşmektedir. Çıkan HX genel olarak aminin bir mol aşırısı veya trietilamin ve piridin gibi tersiyer bir amin kullanılarak tutulmaktadır. Bazı durumlarda, reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşmaktadır. Bu durum fosfazen bileşiklerinin elde edilmesinde zorluklara neden olmaktadır. Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile aminlerin reaksiyonuna bir örnek olarak aşağıdaki gibi denklemler verilebilir (Şekil 2.9). Burada 6 mol amin trimere bağlanırken diğer 6 mol amin tuzu şeklinde çöker. Reaksiyonda fazla amin kullanımına yol açan bu durumdan kurtulmak için ortama aminden daha bazik özellik gösteren trietilamin ilave edilir. Böylece 6 mol trietilamin HCl tuzu oluşmuş olur.



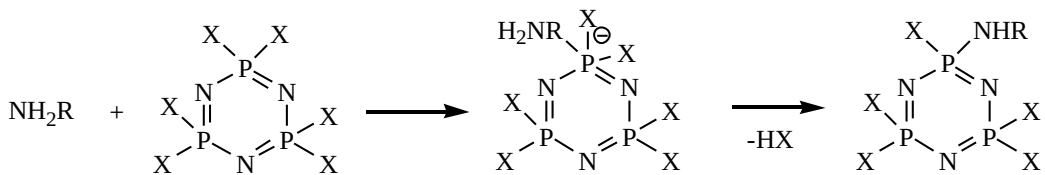
Şekil 2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile aminlerin reaksiyonu

İlk aminoliz deneyleri, Hoffman (Hoffman, 1884) ve Couldridge (Couldridge, 1888) tarafından gerçekleştirilmiştir. Birçok deney yapılmış ve aminoliz reaksiyonlarında süstitüe aminlerin büyüklüğünün etkin olduğu anlaşılmıştır.

Allcock ve arkadaşları bu reaksiyonların mekanizması üzerine bir seri çalışma yapmıştır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin S_N^1 ve S_N^2 reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen türevlerini oluşturdukları anlaşılmıştır (Allcock 1972a, Lensink ve ark. 1984) (Şekil 2.10 ve Şekil 2.11).



Şekil 2.10. Trimer ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması



Şekil 2.11. Trimer ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

Reaksiyon sırasında her iki mekanizmanın da gerçekleşmesi mümkündür. Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-bütülinin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir

(Lensink, 1984). Hacim olarak büyük ve kuvvetli elektron verici olan t-bütülinin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde “proton abstraction / chloro elimination” mekanizması önerilmiştir (Das, 1965; Lensink, 1984).

Aminoliz reaksiyonları asetonitril, benzen, toluen, kloroform, tetrahidrofuran ve dietileter gibi organik çözücülerde yapılabilir. Literatürde bazı aminlerin sulu çözeltileri ile de reaksiyon yapıldığı belirtilmiştir (John ve ark. 1960). Aminoliz reaksiyonlarının gerçekleşeceği çözücüde, reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorürler çözünmemeli fakat oluşan aminofosfazen çözünmelidir.

2.6.2. Fosfazenlerin alkoksit ve fenoksitler ile reaksiyonları

Fosfazenlerin alkol ve fenoller gibi reaktiflerle yer değiştirme reaksiyonları kolaylıkla gerçekleşmektedir. Alkoller ve fenoller ile olan süstitüsyon reaksiyonları nongeminal, tiyolatlarla olan süstitüsyon reaksiyonları ise genellikle geminal ürünler elde edilir. Bu tür reaksiyonlar genel olarak “Fenoliz Reaksiyonları” olarak adlandırılmaktadır. Fenoliz reaksiyonlarında, genellikle serbest alkollerin veya fenollerin ilk önce sodyum tuzları hazırlanmaktadır. Oluşan tuzlar trimer ile reaksiyona sokulmakta ve trimerin klorları ile sodyum klorür oluşumu gerçekleşmektedir (Kumar ve ark. 1983). Serbest alkol veya fenol kullanıldığı durumlarda bazen ortamdaki hidrojen halojenürleri uzaklaştırmak için trietilamin veya potasyum karbonat kullanılmaktadır (Sournies ve ark. 1989).

Halofosfazenin alkol veya fenollerle reaksiyonlarında ortamda baz olmadığı zaman reaksiyon yavaş ilerlemekte ve süstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar kuvvetli bir bazın varlığında gerçekleştirildiğinde daha hızlı olmaktadır. Bu durum reaksiyon sırasında reaktif türün EtONa değil, EtO⁻ olduğu, N₃P₃Cl₆ ve N₃P₃Cl₄(OBu)₂’nin sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında tespit edilmiştir (Allcock 1972).

Halofosfazen ile alkol veya fenol reaksiyona sokulmadan önce ortama baz veya sodyum tuzu konulmalıdır. Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları en iyi şekilde eter veya tetrahidrofuran çözeltilerine metalik sodyum ilavesiyle elde edilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan reaksiyonların olduğu durumlarda pek uygun değildir. Tuz tutucu olarak sodyum karbonat, piridin ve trietilamin kullanılması bu tür yan ürünlerin oluşmasına engel olabilmektedir. Kullanılan bazlar bazı durumlarda alkollerin veya fenollerin iyonlaşmasını katalizleyebilmektedir. Sodyum karbonat çok yavaş yürüyen bazı fenoliz reaksiyonlarında HCl tutucu olarak kullanışlı olabilmektedir.

Baz olarak piridin kullanılmasının bazı sakıncaları vardır. Bunların başında, çok az miktarda neme karşı duyarlı olması gelir. Ayrıca piridini çoğu zaman oluşan fosfazen bileşiğinden izole etmek güçtür ve kristal yapıya sahip bir bileşik oluşturmaktadır (Allcock, 1972).

Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Bunların başlıcaları THF, asetonitril, aseton, toluen, dioksan, ksilendir. Dikkat edilmesi gereken en önemli konu, fosfor-halojen bağlarının hidrolizini önlemek için oldukça kuru ortam gerekmektedir. Bu açıdan özellikle tetrahidrofuran, dioksan gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler iyice kurutulmalıdır. Ayrıca çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerindeki etkilidir. Bu etki reaksiyona göre değişmektedir. Polar çözücüler alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonlaşmasını kolaylaştırdığı için reaksiyon hızını arttırmaktadır.

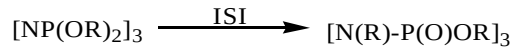
Zhivukhin, Tolstoguzov ve Lukashrvski potansiyometrik yöntem kullanarak birkaç farklı çözücülerde trimer ve sodyummetoksit reaksiyonun başlangıç hızı incelemiştir. Reaksiyon başlangıç hızı dimetilformamid çözücü ortamında aseton, dioksan, dioksan-aseton veya dioksan-metil etil keton karışımlarından çok daha hızlı olduğunu görülmüştür. Diğer çözücü sistemlerinde bütün halojen atomlarının yerdeğiştirmesi daha yavaş olmaktadır (Allcock, 1972).

Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yerdeğiştirme derecesinde etkilidir. Hekzaklorotrifosfazenlerde klorların yer değiştirmesi dallanmamış alkoksi

gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarından daha hızlı gerçekleşmektedir.

Trimerin süstitüsyon reaksiyonlarının hızı bağlanan ligantlar ile değişik özellik gösterir. Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw alkoksit iyonlarını kullanarak, $N_3P_3Cl_6$, $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$ alkolleme reaksiyonlarını incelemişler. Bu reaksiyonlarda, nükleofil olarak metoksit, etoksit ve n-propoksit kullanılmıştır. Süstitüsyon reaksiyonlarının kolay olması sırasının $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ şekilde olduğunu kanıtlamışlardır. Fenil grupları fosfor atomlarında süstitüsyon reaksiyonlarını azaltıcı etki göstermektedir (Allcock, 1972).

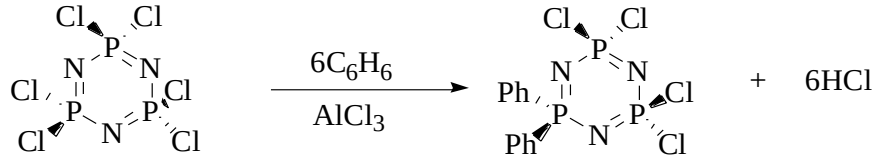
Klorofosfazen ile bazı flor içermeyen alkol veya alkoksitlerin reaksiyonları, alkoksiklofosfazenin bir oksofosfazene dönüşmesinden kaçınmak için uygulanabilmekte en düşük sıcaklıkta tamamlanmaktadır.



OR grubu metoksi veya etoksi olduğunda dönüşümler yavaş olarak oda sıcaklığında bile oluşmaktadır. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile sodyum metoksitin reaksiyonu benzen-metanol çözücü sisteminde ısıtmaya gerek kalmaksızın 0°C de tamamlanmaktadır. Diğer taraftan etanol, piridin ve hekzaklorosiklotrifosfazatrien etkileşmesi 0-5°C de gerçekleşebilmektedir. Etanol yerine n-bütanol kullanıldığında reaksiyonun oluşması için en az oda sıcaklığına ihtiyaç vardır.

2.6.3. Fosfazenlerin Friedel - Crafts reaksiyonları

Trimer üzerinde Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilmektedir. Halosiklofosfazenler alüminyumklorür varlığında arillenebilmektedir. Literatürde bu yöntemle alkilleme reaksiyonları belirtilmemiştir (Allcock 1972). Trimerin alüminyumklorür ile benzende gerçekleşen reaksiyonu sonucunda ilk fenil bileşiği (2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen) elde edilmiştir (Bode ve ark. 1942).



Şekil 2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Friedel-Crafts reaksiyonu

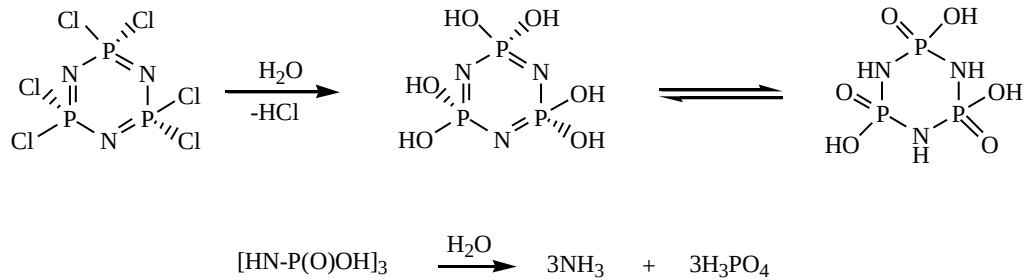
Tetrafenil bileşiği altı hafta gibi bir sürede %46 oranında, hekzafenil bileşiği ise aynı sürede % 6 verimle elde edilebilmiştir. Reaksiyon 150 °C’de otoklavda yapıldığında 48 saat sonra hekzafenil bileşiğinin verimi ancak %20 olmuştur (Allcock ve ark. 1964).

Friedel-Crafts reaksiyonlarının beraber yapılması ile en fazla dört flor atomunun yer değiştirmesi mümkün olmuştur (Allen, 1981). Bu reaksiyonlar sunucunda daha fazla *non-geminal* ürün oluşmuştur. Çok az miktarda da *geminal* ürün oluştuğu belirtilmiştir (Allen, 1968).

Friedel-Crafts reaksiyonları sonucu mono-, tris- veya pentakis- aril türevleri meydana gelmez. Trimerin benzen ortamında AlCl_3 ile reaksiyonundan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien elde edilmiştir. *Geminal* difenil veya tetrafenil gruplarının, arilleme reaksiyonunun hızını azaltıcı yönde etkilediği görülmüştür. Ph-P-Cl grubundaki bir fenilin Cl-P-Cl grubundaki bir klora göre ardışık fenilleme reaksiyonunun hızında arttırıcı etkisi daha büyük olmaktadır. Bu da elektron sağlayan fenil grubuna bağlı geminal P-Cl grubundaki klor atomunun ayrılıp, bağlanmanın bu fosfor atomu üzerinden gerçekleşmesini sağlamaktadır.

2.6.4. Fosfazenleri hidroliz reaksiyonları

İlk olarak 1890 yılında Stokes tarafından yapılan hidroliz reaksiyonları daha sonraki yıllarda fosfazen polimerlerin yapımında ve biyoaktif maddelerin sentezlenmesi temelini oluşturmuştur. Halkalı ve polimerik fosfazenlerin hidrolitik davranışları bileşiklerin biyomedikal uygulamaları açısından önemli sonuçlara ulaşılmasını sağlamıştır (Allcock ve Fuller 1982). Halosiklofosfazenler asidik, bazik ve nötral çözeltilerde kolayca hidroliz olmaktadır (Krishnamurthy ve ark. 1978). Halofosfazenler, hidroliz olma özellikleri $(N=PBr_2)_n > (N=PCl_2)_n > (N=PF_2)_n$ sırasıyla değişmektedir (Allcock 1972a). Diğer taraftan sulu ortama karşı kararlı olan organik gruplarla, $[(N=PR_2)_n]$, $(N=P(OR)_2)_n$ veya $(N=P(NHR)_2)_n$, yapıdaki klor atomlarının yer değiştirmesi sonucu elde edilen organofosfazenler bileşikleri de hidrolize karşı dayanıklılık göstermektedir (Stokes 1895). Ancak, siklofosfazen bileşiği uzun süre hidroliz edildiğinde bozunmaktadır. Fosfor-klor bağlarının hidrolizi ile ilk olarak hidroksifosfazen, daha sonra tautomerleşme ile hidroksioksofosfazen oluşmaktadır. Asidik ortamda hidroksifosfazen oluşumundan sonra hızlı bir şekilde halka parçalanarak fosforik asit ve amonyak oluşmaktadır (Şekil 2.13). Bazik ortamda ise hidroksioksofosfazen tuzu izole edilebilmektedir.

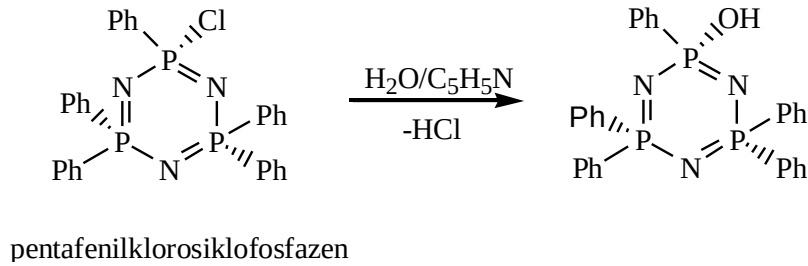


Şekil 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu

Florofosfazenlerin, $[(NPF_2)_3]$ ve $(NPF_2)_4$, su ile reaksiyonu yavaş gerçekleşmektedir. $N_4P_4F_8$ bazik metanol çözeltisinde oda sıcaklığında kolaylıkla hidroliz olmaktadır. $N_3P_3F_6$ ise 100 °C' ta kapalı bir tüpte kaynatılarak hidroliz edilebilmektedir. Klorofosfazenler, $[(NPCl_2)_3]$ ve $(NPCl_2)_4$, katı halde nem ve

suya karşı kararlıdırlar. Fakat çözelti ortamında ise hızla hidroliz olmaktadır. Bu bileşiklerin hidrolizi asidik, bazik ve nötral ortamlarda gerçekleşmektedir. Bazik ortamda en hızlı hidroliz olmaktadır. Tetramerik bileşikler, trimerik bileşiklere göre iki ile dört kat daha hızlı hidroliz olmaktadır (Krishnamurthy ve ark. 1978). Tetramerin hidrolizi sonucu oluşan hidroksioksofosfazen türevi $[(NH)_4P_4O_4(OH)_4]$, trimerin hidrolizi sonucu oluşan $[(NH)_3P_3O_3(OH)_3]$ türevinden daha kararlı yapıdadır.

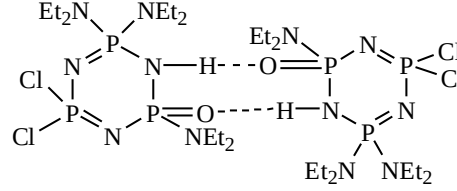
Organoklorosiklofosfazen bileşikler de benzer şekilde hidroliz olmaktadır. Örneğin, pentafenilklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3ClPh_5$), sulu piridin ortamında hidroliz olarak hidroksifosfazen türevini oluşturmaktadır (Kosch ve Becke-Goehring 1959) (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Pentafenilklorosiklotrifosfazenin hidroliz reaksiyonu

Trimerdeki klorların tümü alkil, aril, alkoksi, ariloksi ve amin gruplarıyla yer değiştirdiğinde oluşan fosfazen türevleri genel olarak hidrolize karşı dayanıklıdır. Bunun yanında aminofosfazen türevlerinden heksakis(imidazol)siklotrifosfazen bileşiğinin sulu THF ortamında hızlı bir şekilde hidroliz olduğu belirtilmiştir (Allcock ve Fuller 1981). Alkoksi fosfazenlerin %10'luk sulu HCl çözeltisinde ısıtıldığında bozundukları, buna karşın floroalkoksifosfazen $[NP(OCH_2CF_3)_2]_{3,4}$ türevlerinin derişik hidroklorik asit veya derişik sülfürik asitte kaynatıldığında bile bozunmadığı, fakat alkali hidroksitlerin alkoldeki çözeltilerinde parçalandığı belirtilmiştir (Allcock 1972). $[NP(NH_2)_2]_{3,4}$ yapısındaki bileşikler suda ya da sulu sodyumhidroksit ortamında ısıtıldıklarında hidroliz olmaktadır. $N_3P_3Cl_6$ 'nın dietilamin ile sulu benzendeki reaksiyonunda, Şekil 2.15 'de görüldüğü gibi $HN_3P_3OCl_2(NEt_2)_3$ bileşiğinin

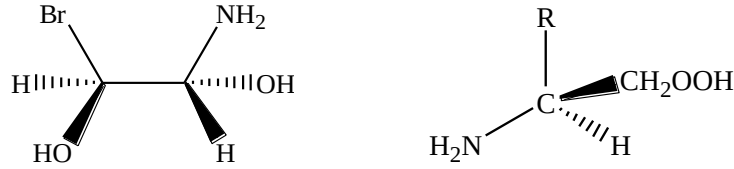
hidrojen bağlarıyla dimerleşerek katı bileşik oluşturduğu belirtilmiştir (Bullen ve ark. 1971).



Şekil 2.15. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı.

2.7. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri

Bir bileşiğinin kiral olduğu sp^3 hibritleşmesi yapan karbon atomuna dört farklı grubun bağlı olmasıyla anlaşılır. Bu tür moleküller ayna görüntüsüyle çakışmaz. Bu karbon atomuna “kiral (sterojenik) karbon atomu” ve böyle merkeze “kiral (sterojenik ya da asimetrik) merkez” adı verilir.

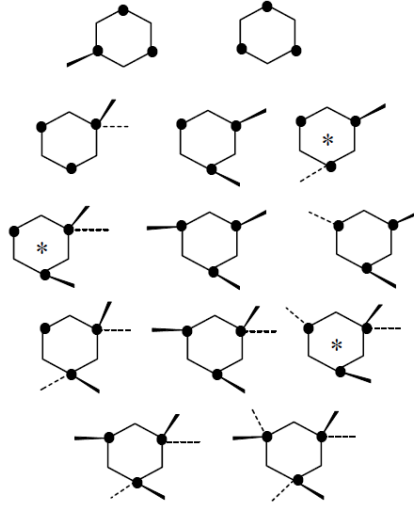


Şekil 2.16. Kiral özelliğe sahip moleküller

Halkalı fosfazenlerde $(NPXY)_n$ fosfor atomları dört koordinasyonlu ve dört değerliklidir. Bu nedenle fosfazen bileşikleri kiral bileşiklerdir. İlk olarak 1962’ de fosfazenlerin kiralite özellik gösterdiği ifade edilmiştir (Shaw 1962). Fosfazenlerin kiral özellik göstermesi bu bileşikleri daha ilgi çekici hale getirmiştir (Davies ve ark. 2000, Bilge ve ark. 2004a).

Trimer halkasındaki klor atomlarının ikinci bir süstitüent ile yer değiştirmesi sonucu oluşabilecek izomerler Şekil 2.17. de gösterilmiştir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hekzagonal şekilde, klor atomları gösterilmeyip ikinci süstitüentlerin konumları düz gösterilmiştir. Cis- ve trans

izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilmektedir (Shaw, 1962).

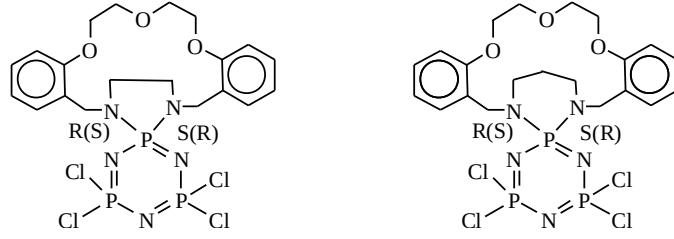


Şekil 2.17. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası

Fosfazenlerin kiral özellikleri, X-ışını kristallografi verileri ve kiral kaydırma reaktifi ilavesi ile alınan ^{31}P -NMR spektrumları kullanılarak belirlenmiştir (Porwolik-Czomperlik ve ark. 2002). Bu tekniklerin kullanılması ilk kez 2000 yılındaki bir makalede tartışılmıştır (Davies ve ark. 2000). Kullanılan kaydırma reaktifleri sayesinde rasemik formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye yarıldığı, *mezo* formun kimyasal kayma değerinde ise bir değişikliğin olmadığı veya çok az değişiklikler olduğu gözlenmiştir.

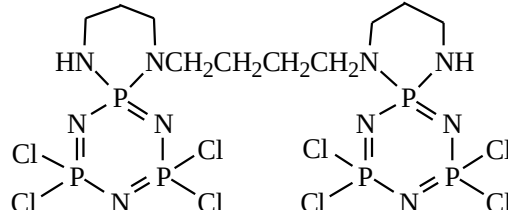
İlk olarak *cis*-1,3-[oksi(tetraetilenoksi)]-1,3,5,5-tetraklorsiklotrifosfazatrien bileşiğinin alifatik primer ve sekonder aminler ile [$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ $n=2,6,8,10,12$ piperazin vb.) reaksiyonlarından oluşan bileşiklerin yapısı, X-ışını kristallografisi ve ^{31}P -NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır (Davies ve ark. 2000). Daha sonra farklı sübstitüent içeren fosfazenler ile tetraetilenglikol ile reaksiyonlarından optikçe aktif fosfazen türevleri sentezlenmiştir (Czomperlik ve ark. 2002, Coles ve ark. 2004).

Bilge ve ark. (2004a), difonksiyonlu ligandlarla (diaza-taç eterler ile), N-kiral merkezli spiro kripta fosfazen türevleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. N-kiral merkezli fosfazen türevleri

Coles ve ark. (2002a), spermin köprülü siklotrifosfazenlerin kiral özelliğini incelemiştir. Bu amaçla, tetrafonksiyonlu fosfazen türevi sentezlemiştir (Şekil 2.19).



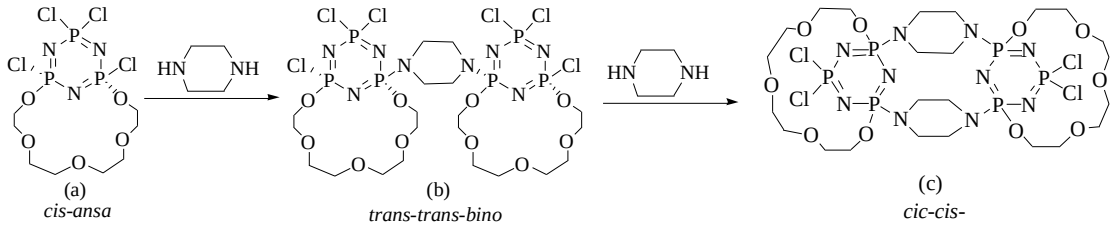
Şekil 2.19. Spermin köprülü fosfazen türevleri

Fosfazenlerdeki kiralite fosfor atomlarından kaynaklanabileceği gibi fosfora bağlı süstitüentlerin üzerindeki kiral merkezden de kaynaklanabilir (Vicente ve ark. 2003). Kiral fosfazen türevlerinin kiral özellikleri, spektroskopik olarak da incelenmiştir. (Beşli ve ark. 2002). Fosfazen kimyasında, fosfor üzerinde kiralite bulunan fosfazen türevleri üzerinde çalışılmasına rağmen; fosfora bağlı olan süstitüent üzerindeki kiralite ve hem fosfor atomu hem de fosfora bağlı olan süstitüent üzerindeki kiralite belli bir zamana kadar çalışılmamıştır. Bu tür kiralitelerle ilgili olan ilk çalışmalar, son yıllarda yapılmıştır (Bilge ve ark. 2004a, 2004b, İlter ve ark. 2004, Tercan ve ark. 2004a, 2004b).

2.8. Kiral Özelliklerinin İncelenmesinde Kullanılan Teknikler

2.8.1. X-ışını kırınımı tekniği

Fosfazen bileşiklerinde X-ışını kırınımı tekniği iki tip stereokimyasal bilgi edinilmesine katkı sağlamaktadır. Bunlardan ilki kiral merkezlerin bağlı konfigürasyonları belirlemekte, ikincisi ise mutlak konfigürasyonu tayin etmektedir (E.L. Eliel, 1994). Trimer, tetraetilenglikol ile reaksiyona sokulmuştur. Oluşan makrosiklik bileşiğin X-ışını kristalografisi ile *cis-ansa* (a) konfigürasyonunda olduğu ve grubun bağlı olduğu fosfor atomlarının kiral olmalarına rağmen, molekülün mezo formunda olduğu belirtilmiştir (Brandt ve ark. 1995). Bu makrosiklik bileşiğin piperazin ile reaksiyonunda elde edilen fosfazen türevlerinin ise *trans-trans* (b), *cis-cis* (c) konfigürasyonunda oldukları X-ışını kristalografisi ile belirlenmiştir.

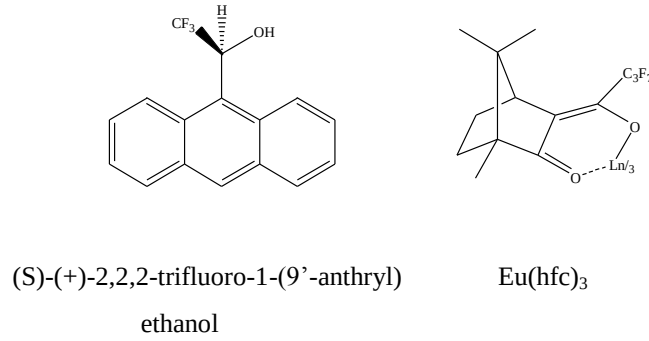


Şekil 2.20. Kiral piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri

2.8.2. CSA (Kiral Çözücü Ajanı) veya CSR (Kiral Kaydırma Reaktifi) ilave edilmiş ³¹P-NMR spektroskopisi

Kiral kaydırma reaktifi (CSR) veya kiral çözücünün (CSA) 'leri NMR spektroskopisinde molekülün kiral özelliklerini belirlemek için kullanılan başlıca kaydırma reaktifleridir (Şekil 2.23). Kaydırma reaktifleri ile maddelerin mutlak konfigürasyonu hakkında bilgiler edinilir. Bazı çalışmalarda, oluşan komplekslerin R ve S enantiyomerleri için bazı grupların NMR sinyallerinin daha yüksek veya daha düşük alana kaydığı görülmüştür. Kaydırma reaktifi kiral molekül ile kiral ligand arasında denge kompleksleşmesi yapar. Bu

kompleksleşme sonucu enantiyomerler, diastreomerlere dönüşür ve bu da NMR spektrumunun farklanmasına sebep olur. Genel olarak rasemik karışımların NMR sinyalleri eşit miktarda ikiye ayrılırken, mezo bileşiklerinde farklılık gözlenmemektedir (E.L. Eliel; 1994, Doktora tezi, Yeşilot; 2003).

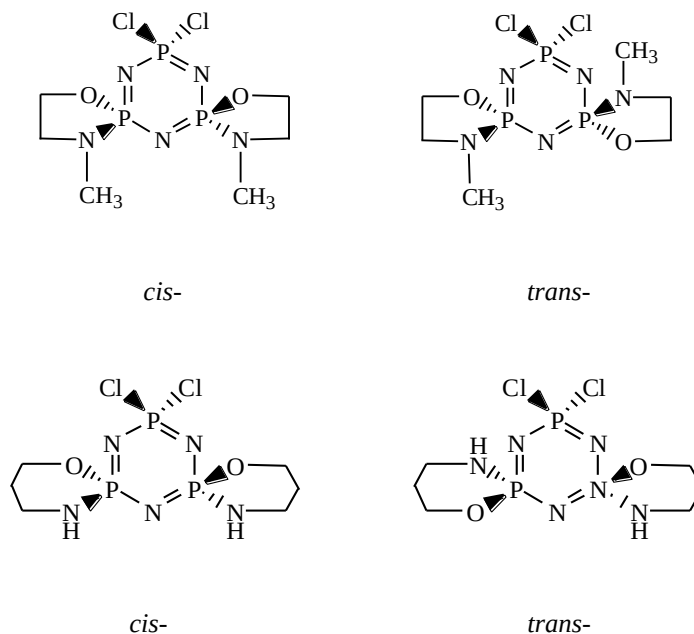


Şekil 2.21. NMR kaydırma reaktifleri

2.8.3. HPLC ve GC

Stereoizomerlerin ayrımı kromatografik teknikler kullanılarak yapılabilir. Ayrım yapılmadan önce enantiomer karışımlar belli aşamalardan geçirilerek HPLC ve GC kromatografik yöntemleriyle analiz edilmeye hazır hale getirilirler. İlk yöntem enantiomer karışımlar diastereomerik türevlere dönüştürülerek yapılmaktadır. Diğer bir yöntem ise enantiomerler kiral durgun fazda ayrılarak yapılmakta ve bu yöntem hem HPLC hem de GC de uygulanabilmektedir. HPLC’de akiral sabit faz ile kiral hareketli faz kullanılarak da enantiomerik analiz yapılabilmektedir. HPLC’de kolonlar kiral özellikte seçilerek mezo ve rasemik formların belirlenmesi sağlanmaktadır. Mezo formlar tek pik olarak, rasemik formlar ise iki ayrı pik olarak gözlenmektedir (Doktora tezi, Şahin; 2008).

Trimerin, N-metiletanolamin veya 3-amino-1-propanol ile olan reaksiyonları sonucunda *cis*- ve *trans*-N₃P₃Cl₂[O(CH₂)₂NCH₃]₂; *cis*-, *trans*-N₃P₃Cl₂[O(CH₂)₃NH]₂ izomerleri ayrı ayrı elde edilmiştir (Şekil 2.22.). *Cis*-izomer *trans*-izomerden daha önce ayrılmıştır. Bazı bileşiklerin yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenmiştir. Ayrıca kiral kaydırma reaktifi (CSR) veya kiral çözücünün (CSA) ortama ilave edilmesi ile NMR spektrumları ile kiral özellikler belirlenebilmektedir (Coles ve ark. 2004).



Şekil 2.22. Süstitüe trimer bileşiğinin *cis-* ve *trans-* izomerleri

2.9. Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri

2.9.1. IR spektroskopisi

Halkalı ve polimerik fosfazenler genellikle iki tane karakteristik IR bandı göstermektedir. 1200-1400 cm^{-1} bölgesinde P-N-P asimetric titreşimine karşılık gelen kuvvetli bir bant ve 700-950 cm^{-1} bölgesinde P-N-P simetric gerilmesine karşılık gelen bant gözlenmektedir. Asimetric gerilme titreşimine karşılık gelen bant trimerde, $(\text{NPCl}_2)_3$ 1218 cm^{-1} , tetramerde $(\text{NPCl}_2)_4$ ise 1315 cm^{-1} de gelmektedir. Simetric gerilmesine karşılık gelen bant trimer’de 885 cm^{-1} , tetramer’de 895 cm^{-1} ve polimerlerde 750 cm^{-1} bölgesindedir (Allcock 1972).

Bağlanan ligandın elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkilemektedir. Elektronegatifliği büyük olan ligantlar (F, Cl, NCS, CF_3 ya da OR) karakteristik P-N titreşim frekansını arttırmaktadır. Elektronegatifliği küçük olan ligantlar (Br, Me, Ph, NH_2 , NHR ya da NR_2) ise P-N titreşim frekansını azaltmaktadır. Bazı fosfazen bileşiklerinin karakteristik bantları aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3.Bazı fosfazen türevlerinin $\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm^{-1})

Bileşikler	n	
	3	4
$(\text{NPF}_2)_n$	1300	1436
$(\text{NPCl}_2)_n$	1218	1315
$(\text{NPBr}_2)_n$	1175	1275
$(\text{NPPH}_2)_n$	1190	1213
$(\text{NP}(\text{OMe})_2)_n$	1275	1337
$(\text{NPClPh})_n$	1180	-
$(\text{NPNMe}_2)_n$	1195	1265

2.9.2. ^{31}P -NMR spektroskopisi

^{31}P -NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında en çok başvurulan önemli bir yapı aydınlatma tekniğidir. Yapıya bağlanan ligantların bağlanma durumları hakkında ön bilgi edinilmektedir. Böylece trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı ^{31}P -NMR spektrumlarında tek sinyal piki gözlenmektedir. Bu tür spektrumlara A_n türü spektrum denilmektedir. Fosfor atomlarındaki klorlar ile çeşitli ligantlar yer değiştirdikçe 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 dönüşmektedir. Hidrojenle eşleşmiş (coupled) ^{31}P -NMR spektrumu ligantın bağlandığı fosforun kimyasal kayma değerini bulmamız konusunda yardımcı olmaktadır (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor atomu üzerine iki grup bağlanabilmektedir. Bu tür yapılar AB_2 veya AX_2 türü ^{31}P -NMR spektrumu vermektedir. Bunun yanında fosfor atomlarına bağlanan grupların sayısı arttıkça ABC , ABX veya AMX şeklinde daha kompleks ^{31}P -NMR spektrumları oluşmaktadır. Kimyasal kayma ve spin-spin eşleşme değerlerine bakılarak geminal, non-geminal, cis- ve trans- halleri belirlenebilmektedir (Davies ve ark. 2000). Örneğin; geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{R})_2$ ' nin protonla eşleşmemiş (decoupled) ^{31}P -NMR spektrumu alındığında, AB_2 türü bir spektrum elde edilmektedir. İki PCl_2

grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve PR_2 grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (doublet) pik görülmektedir.

Trimer yapısındaki fosfor-azot atomları arasındaki delokalizasyonda, fosfora bağlı R grubuna elektron akımı olmakta ve kimyasal kayma değerleri yüksek alana (pozitif alana) kaymaktadır. NH_2 grupları bir Cl grubuyla eşit kayma etkisine sahiptir. Fenil grupları ($\delta PClPh = -30$ ppm) dimetilamin gruplarına göre daha güçlü elektron çekici özelliktedir. Bromo bakıldığında ise ($\delta PClBr = + 7,8$ ppm) tüm gruplara göre pozitif değerlerde kimyasal kaymalar vermektedir. Geminal $N_3P_3Cl_4R_2$ yapısındaki R grubu yukarıda bahsedilen gruplarla yer değiştirdiğinde en fazla negatif kayma yüksek perdeleme özelliği olan bromda olduğu görülmektedir. Ardından sırasıyla NH_2 , $NHMe$ ve $Cl=Ph$ gelmektedir. Burada fenilin perdeleme etkisi olmayan ligant gibi davrandığı sonucu çıkarılabilmektedir. ^{31}P -NMR kayma değerlerini sadece ligandın elektronegatifliği ile açıklamak doğru değildir. Fosfor atomunda π orbitallerinin asimetrik konumu da önemli rol oynamaktadır.

Birçok fosfazen bileşiğinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri negatif bölgede çıkmaktadır. Fakat trimerin kimyasal kayma değerleri pozitif bölgede çıkmaktadır. Bu durum trimerin diğer fosfazen bileşiklerine göre daha az molekül bükülebilirliğinin olmasıyla açıklanabilmektedir. Halkadaki bağ açısı $P=N$ bağlarının simetrisini önemli derecede etkiler ve böylece perdelemeyi arttırmaktadır.

Fosfazen kimyası alanında sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen türevlerine ait ^{31}P -NMR incelemelerinde kimyasal kayma değerleri belirlenmiştir. Belirlenen bu değerlerden bazı bileşikler için olanları Çizelge 2.4 'da verilmiştir (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

Çizelge 2.4. Çeşitli fosfazen bileşikleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ (Hz) değerleri

Bileşik	$\delta(\text{PX}_2)$	$\delta(\text{PXR})$	$\delta(\text{PR}_2)$	$^2J_{\text{PNP}}$
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	19,3	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{F}_6$	13,9	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_6$	-49,5	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_5(\text{Me})$	21,3	39,2	-	7,8
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{Me})_2$	18,0	-	35,7	8,9
$\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$	6,7	-	-	-
$\text{P}_4\text{N}_4\text{F}_8$	-17,0	-	-	-
$\text{P}_4\text{N}_4\text{Br}_8$	-71,8	-	-	-
$\text{P}_3\text{N}_3\text{Br}_5(\text{NMe}_2)$	-39,3	4,5	-	18,0
$\text{P}_4\text{N}_4(\text{NMe}_2)_8$	-	-	9,6	-

2.9.3. ^1H -NMR spektroskopisi

^1H -NMR spektroskopisi ile yapıdaki farklı kimyasal çevreye sahip protonlar, $^3J_{\text{P-H}}$ etkileşim değerleri, *geminal-nongeminal* ve *cis-trans* izomerlerin kimyasal kaymaları ve üç bağdan daha uzaktaki atomların etkilerinin olup olmadığı belirlenebilmektedir. Genel olarak *geminal*- etkileşim sabitleri, *nongeminal*- etkileşim sabitlerinden daha düşüktür (Krishnamurthy ve ark. 1978).

Fosfazenlerin primer amin türevlerinde *geminal*- yapıdaki N-H protonu, *nongeminal*- yapıdakinden daha yüksek alanda rezonansa gelmektedir (Krishnamurthy ve Woods 1987). Bis(amino)tetraklorür bileşiklerinin *cis*- ve *trans*- izomerlerinin proton NMR spektrumları temelde aynıdır. Fakat *cis*- izomerde protonların fosfor tarafından üç bağ uzaklıktan daha fazla perdelenmesi durumunda izomerlerin farkedilmesinin mümkün olduğu belirtilmektedir (Krishnamurthy ve Woods 1987).

2.9.4. ^{13}C -NMR spektroskopisi

Siklofosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında ^{13}C -NMR spektroskopisi ile kimyasal kayma değerleri $\delta(\text{C})$ ve fosforla etkileşim değerleri ($J_{\text{P-C}}$) hakkında bilgi elde edilmektedir. Fosfor atomuna iki veya üç bağ uzaklıktaki karbon atomlarının pikleri ikili pik şeklinde görünür ve üç bağ uzaklıktan fosfor-karbon etkileşimi, iki bağ uzaklıktan etkileşime göre daha büyüktür (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

^{13}C -NMR spektroskopisi tautomerleşme (termal göçme) reaksiyonlarının incelenmesi için de faydalı bir yöntemdir. Örneğin; $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OMe})_6$ bileşiğinde göçme sonucu Nmetiloksosiklofosfazen bileşiğinin oluşumu NCH_3 karbonuna ait pikin şiddetinin reaksiyon ilerledikçe artması ile gözlenebilmektedir (Krishnamurthy ve Woods, 1987).

2.9.5. X-ışını kırınımı

X- ışını kırınımı çalışmaları; $(\text{NPR}_2)_{3-6}$ veya $(\text{NPR}_3)_2$ formülüne sahip bileşiklerin siklik, $(\text{NPR}_2)_n$ formülüne sahip kauçuk veya termoplastik türevlerin lineer tipli yüksek polimerler olduğunu göstermektedir. X - ışını kırınım ölçümlerinden bağ uzunluğu, bağ açısı ve moleküler düzenlemeler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir (Allcock, 1972) (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5. Fosfazenlerin yapısal özellikleri

Bileşik	P-N bağ uzunluğu ($\text{\AA}$)	N-P-N bağ açısı ($^\circ$)	P-N-P bağ açısı ($^\circ$)	R-P-R bağ açısı ($^\circ$)	İskelet yapısı
$(\text{NPF}_2)_3$	1.57	119.4	120.3	<99.9	Düzlemsel halka
$(\text{NPCI}_2)_3$	1.58	118.4	121.4	101.4	Düzlemsel
$(\text{NPCI}_2)_4$	1.57	121.2	131.3	102.8	Bükülmüş halka
$(\text{NPBr}_2)_3$	1.58	117	126.8	102.5	Bükülmüş halka
$(\text{NPPH}_2)_3$	1.60	117.8	122.1	103.8	Hafif sandalye şeklinde bükülmüş yapı

2.10. Fosfazen Türevlerinin Toksik Özellikleri

Siklotrifosfazenin, deri yoluyla alınması durumunda toksik bir etki yaratmadığı tavşanlar üzerinde yapılan deneyler sonucunda anlaşılmıştır. Fakat solunum yoluyla alındığında fareler üzerinde yapılan deneylerle akciğer ve böbreklerde hafif değişikliklere yol açtığı gözlenmiştir (Doktora tezi, Beşli 2000).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Genel İşlemler

Deneyler susuz çözücüde gerçekleştirilmiştir. Bütün reaksiyonlar, kuru azot (inert ortam) atmosferinde yapılmıştır. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmasına özen gösterilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan ürünler ince tabaka kromatografisi ile izlenmiştir ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak izole edilmiştir. Daha sonra uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırılmıştır. İndirgeme ve sentez aşamasında kullanılan çözücüler çeşitli saflaştırma ve kurutma yöntemlerine tabi tutulduktan sonra kullanılmıştır.

Asetonitril: Belirli oranda kalsiyum klorür ilavesiyle fraksiyonel damıtma yapılarak saflaştırılmıştır.

Metil Alkol: CaO üzerinden kurutulup, damıtılarak saflaştırılmıştır.

Trimer: *n*-heptanda kristallendirilerek saflaştırılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasal ve Cihazlar

Çizelge 3.1. Kullanılan Kimyasallar

2-amino-3-metilpiridin
2-amino-4-metilpiridin
2-amino-5-metilpiridin
2-amino-6-metilpiridin
2-amino-4,6-dimetilpiridin
2-amino-5-kloropiridin
5-bromosalisilaldehit
5-klorosalisilaldehit
Salisilaldehit
Asetonitril
Diklorometan
Etanol
Hekzaklorosiklotrifosfazen
Metanol
n-Hekzan
n-Heptan
Potasyum karbonat
Silika TLC (20x20 cm, F ₂₅₄)
Silikajel (kolon kromatografisi için) (0,063-0,2 mm)
Tetrahidrofuran

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

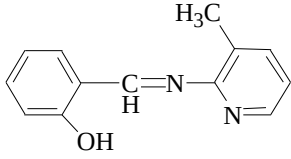
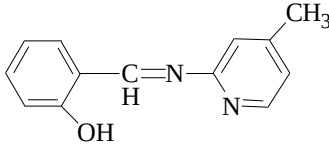
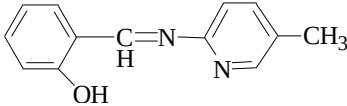
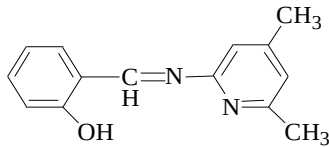
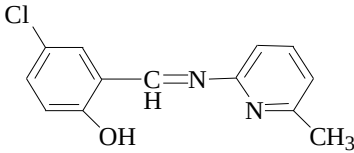
Çizelge 3.2. Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

Adı	Modeli	Özellikleri
Erime Noktası Tayin Cihazı	Gallen Kamp	Maksimum 350 °C
Infraed Spektrometresi (FTIR)	Perkin Elmer	-
¹ H-, ¹³ C- ve ³¹ P -NMR	Bruker BioSpin GmbH NMR Spektrometresi	500 MHz, C ₆ D ₆
X-Işınları	Bruker Marka SMART APEX II model Tek Kristal Difraktometresi	-
Elementel Analiz	Vario EL III Elementel Analiz Cihazı	-

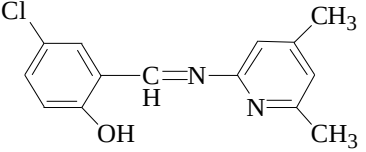
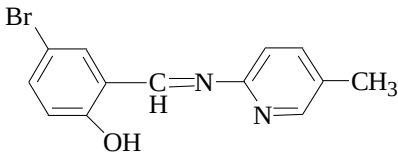
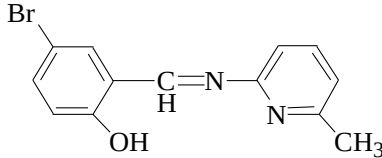
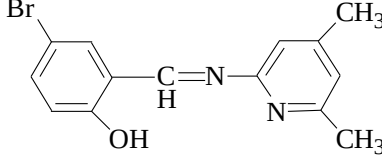
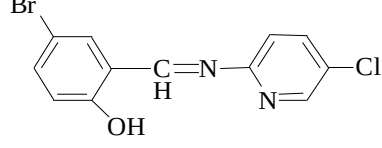
3.3. Yöntem

Sentezlenen Schiff bazları, indirgenmiş ligantlar ve fosfazen bileşikleri aşağıda çizelgelerde verilmiştir.

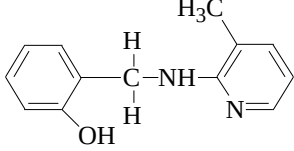
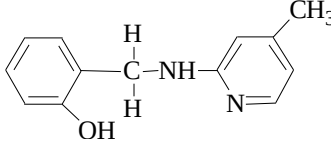
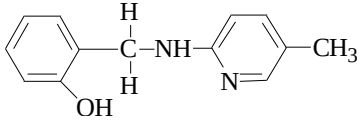
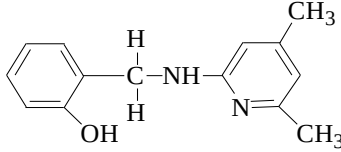
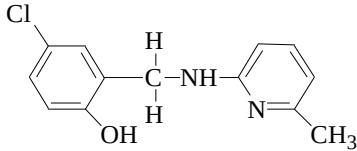
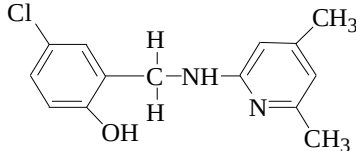
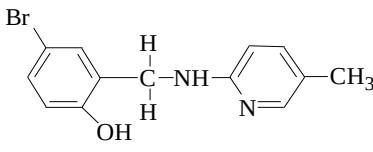
Çizelge 3.3. Sentezlenen Schiff bazlarının açık yapıları ve adları

Schiff Bazı No	Açık Yapı	Adı
S1		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(3-metil(2-piridil)etenil)]benzen-1-ol
S2		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(4-metil(2-piridil)etenil)]benzen-1-ol
S3		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(5-metil(2-piridil)etenil)]benzen-1-ol
S4		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil)]benzen-1-ol
S5		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-[(6-metil-2-piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol

Çizelge 3.3. (Devam) Sentezlenen Schiff bazlarının açık yapıları ve adları

Schiff Bazı No	Açık Yapı	Adı
S6		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2 piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol
S7		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-[(5-metil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
S8		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-[(6-metil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
S9		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-[(4,6-dimetil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
S10		2-[(1 <i>E</i>)-2-aza-2-[(5-klorometil-2 piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol

Çizelge 3.4. Sentezlenen N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları

Ligant No	Açık Yapı	Adı
L1		N-[(2-hidroksibenzil)-3-metil-2-aminopiridin]
L2		N-[(2-hidroksibenzil)-4-metil-2-aminopiridin]
L3		N-[(2-hidroksibenzil)-5-metil-2-aminopiridin]
L4		N-[(2-hidroksibenzil)-4,6-dimetil-2-aminopiridin]
L5		N-[(2-hidroksi-5-klorobenzil)-6-metil-2-aminopiridin]
L6		N-[(2-hidroksi-5-klorobenzil)-4,6-dimetil-2-aminopiridin]
L7		N-[(2-hidroksi-5-bromobenzil)-5-metil-2-aminopiridin]

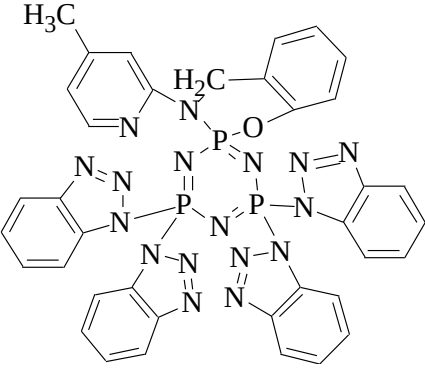
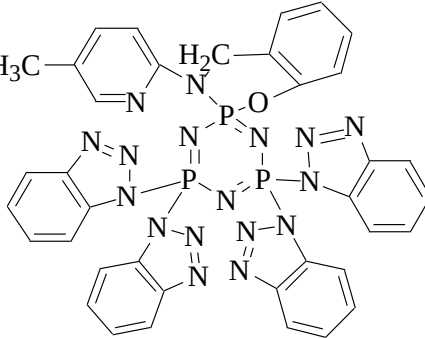
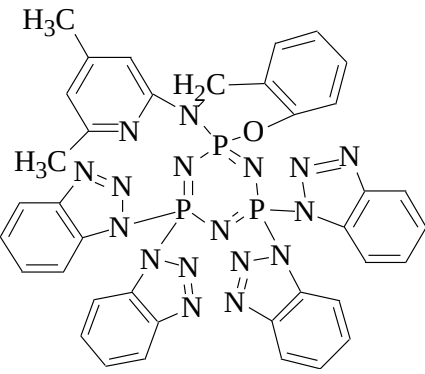
Çizelge 3.4. (Devam) Sentezlenen N-süstitüe-2-piridil-N-süstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi ligantların açık yapıları ve adları

Ligant No	Açık Yapı	Adı
L8		N-[(2-hidroksi-5-bromobenzil)-6-metil-2-aminopiridin]
L9		N-[(2-hidroksi-5-bromobenzil)-4,6-dimetil-2-aminopiridin]
L10		N-[(2-hidroksi-5-bromobenzil)-5-kloro-2-aminopiridin]

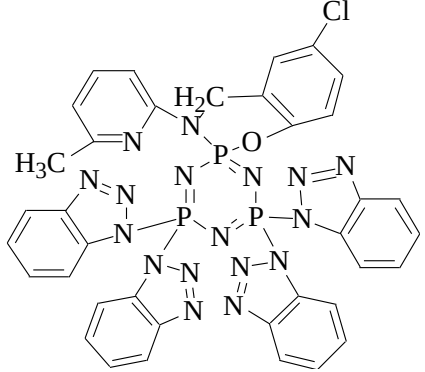
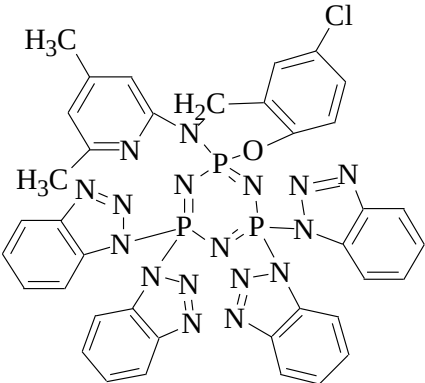
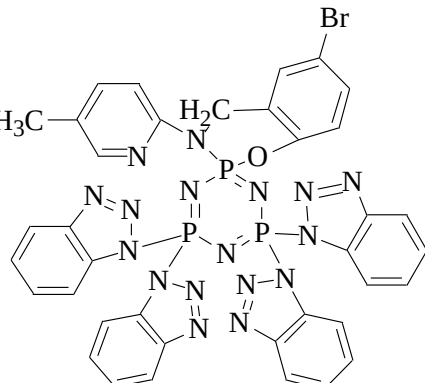
Çizelge 3.5. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapı	Adı
B1		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin-2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]

Çizelge 3.5. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapı	Adı
B2		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]
B3		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]
B4		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]

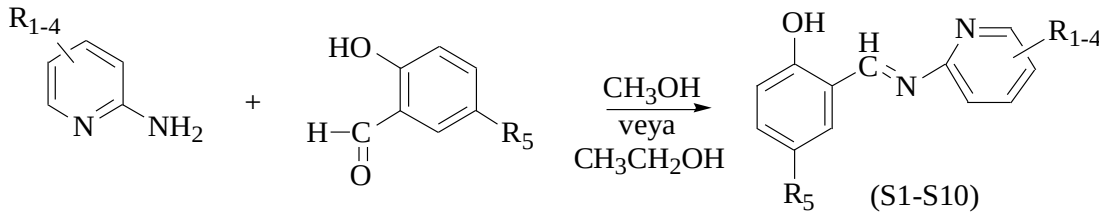
Çizelge 3.5. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapı	Adı
B5		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]
B6		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]
B7		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il) <i>spiro</i> [1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]

Çizelge 3.5. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapı	Adı
B8		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)spiro[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]
B9		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)spiro[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]
B10		4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-kloropiridin-2-il)spiro[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -siklotrifosfazen)]

3.4. Schiff Bazlarının Sentezi (S1-S10)



Şekil 3.1. (S1-S10) bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.6. Sentezlenen Schiff bazları

Schiff Bazı	<u>R₁</u>	<u>R₂</u>	<u>R₃</u>	<u>R₄</u>	<u>R₅</u>
S1	CH ₃	H	H	H	H
S2	H	CH ₃	H	H	H
S3	H	H	CH ₃	H	H
S4	H	CH ₃	H	CH ₃	H
S5	H	H	H	CH ₃	Cl
S6	H	CH ₃	H	CH ₃	Cl
S7	H	H	CH ₃	H	Br
S8	H	H	H	CH ₃	Br
S9	H	CH ₃	H	CH ₃	Br
S10	H	H	Cl	H	Br

3.4.1. 2-[(1E)-2-aza-2-(3-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S1)

Reaksiyonlar literatürde verilen yöntemle göre (Dal ve ark., 2007) sentezlenmiştir. Salisilaldehit (4,21 mL; 40,09 mmol) ve 2-amino-3-metilpiridin'in (4,32 g; 40,09 mmol) 50 mL metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ürün metanolde kristallendirilmiştir. Verim: 5,15 g (%76), e.n: 89 °C'dir.

**3.4.2. 2-[(1E)-2-aza-2-(4-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S2),
2-[(1E)-2-aza-2-(5-metil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S3),
2-[(1E)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil]benzen-1-ol (S4)**

Bileşikler, salisilaldehit ve uygun metil sübstitüe amino piridinler kullanılarak bileşik (S1)' deki yöntem ile sentezlenmiştir. Bileşiklerin verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; 6,61 g (%78), e.n: 101 °C (S2); 7,03 g (%83), e.n: 69 °C (S3); 2,40 g (%52), e.n: 93-94 °C (S4).

3.4.3. 2-[(1E)-2-aza-2-(6-metil(2-piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol (S5)

5-klorosalisilaldehit (4,01 g; 25,5 mmol) ve 2-amino-6-metilpiridin (2,7 g; 25,5 mmol) 50 mL etanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ürün etanolde kristallendirilmiştir. Verim: 4,68 g (%76), e.n: 154-155 °C.

3.4.4. 2-[(1E)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil]-4-klorobenzen-1-ol (S6)

5-klorosalisilaldehit (3,20 g; 20,5 mmol) ve 2-amino-4,6-dimetilpiridin (2,50 g; 20,5 mmol) 50 mL metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ürün metanolde kristallendirilmiştir. Verim: 4,36 g (%76), e.n: 145-146 °C.

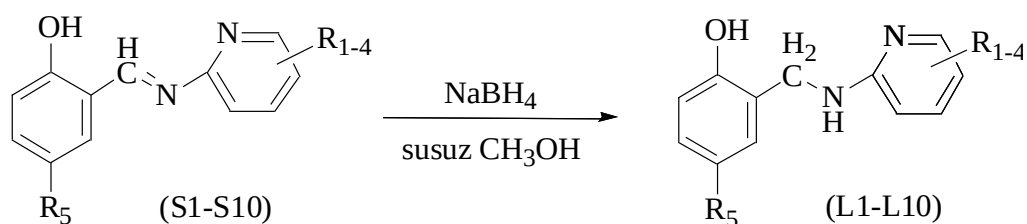
3.4.5. 2-[(1E)-2-aza-2-(5-metil(2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol (S7)

5-bromosalisilaldehit (4,01 g; 19,9 mmol) ve 2-amino-5-metilpiridin (2,05 g; 19,9 mmol) 50 mL metanoldeki çözeltileri 2 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Ürün metanolde kristallendirilmiştir. Verim: 4,86 g (%88), e.n: 126 °C.

**3.4.6. 2-[(1E)-2-aza-2-(6-metil(2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol (S8),
2-[(1E)-2-aza-2-(4,6-dimetil(2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
(S9), 2-[(1E)-2-aza-2-(5-kloro(2-piridil)etenil]-4-bromobenzen-1-ol
(S10)**

Bileşikler, 5-bromosalisilaldehit ve uygun metil sübstitüe amino piridinler kullanılarak bileşik (S7)' deki yöntem ile sentezlenmiştir. Bileşiklerin verim ve erime noktası değerleri sırasıyla; 4,63 g (%74), e.n: 158 °C (S8); 4,29 g (%72), e.n: 156 °C (S9); 5,41 g (%68), e.n: 162-163 °C (S10).

3.5. Schiff Bazlarının İndirgenmesi ile N-Sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil Amin Türevi Ligantların Hazırlanması (L1-L10)



Şekil 3.2. (L1-L10) bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.7. İndirgenmiş Schiff bazları

Ligant	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
L1	CH ₃	H	H	H	H
L2	H	CH ₃	H	H	H
L3	H	H	CH ₃	H	H
L4	H	CH ₃	H	CH ₃	H
L5	H	H	H	CH ₃	Cl
L6	H	CH ₃	H	CH ₃	Cl
L7	H	H	CH ₃	H	Br
L8	H	H	H	CH ₃	Br

Çizelge 3.7. (Devam) İndirgenmiş Schiff bazları

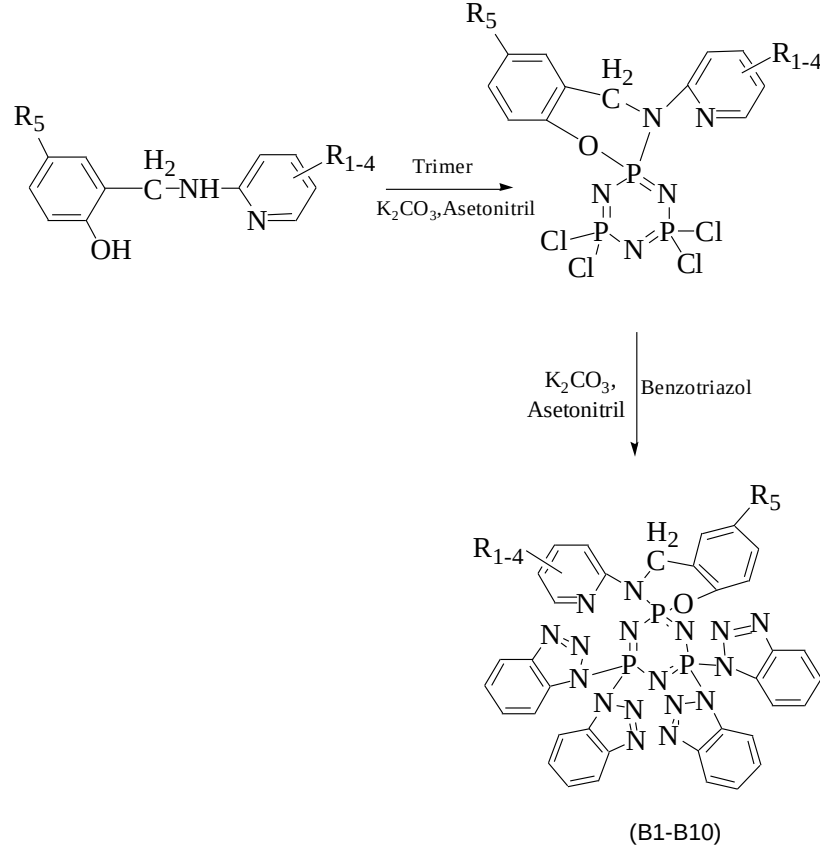
Ligant	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
L9	H	CH ₃	H	CH ₃	Br
L10	H	H	Cl	H	Br

Reaksiyonlar literatürde verilen yönteme göre (Dal ve ark., 2007) sentezlenmiştir. Schiff bazının susuz metanol (50 mL) çözeltisi -20°C' e soğutulmuştur. Daha sonra reaksiyon ortamına sodyum borhidrür yavaş yavaş ilave edilmiştir. İndirgenme reaksiyonuna iki saat devam edilmiştir. Çözücü vakumda kuruluğa kadar distillenmiştir. Kalan kısım metanolde çözülmüş ve su ile hidroliz edilmiştir. Ürün metanolde kristallendirilmiştir. (**S1-S10**) bileşikleri indirgenerek (**L1-L10**) bileşikleri elde edilmiştir. Çizelge 3.8.'de elde edilen (**L1-L10**) bileşiklerine ait erime noktası ve verim değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.8. İndirgenmiş Schiff bazlarının erime noktası ve verim değerleri

Ligand	Erime noktası (°C)	Verim (%)
L1	98	85
L2	133	82
L3	141	83
L4	110	87
L5	161-163	85
L6	114	83
L7	184-186	80
L8	178-180	81
L9	110-112	83
L10	148-149	80

3.6. N-Süstitüe-2-piridil-N-süstitüe-2-hidroksibenzil Fosfazen Bileşiklerinin Benzotriazol ile Reaksiyonları (B1-B10)



Şekil 3.3. (B1-B10) bileşiklerinin sentezi

Çizelge 3.9. Sentezlenen fosfazen bileşikleri

Trimer Bileşikleri	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
B1	CH ₃	H	H	H	H
B2	H	CH ₃	H	H	H
B3	H	H	CH ₃	H	H
B4	H	CH ₃	H	CH ₃	H
B5	H	H	H	CH ₃	Cl
B6	H	CH ₃	H	CH ₃	Cl

Çizelge 3.9. (Devam) Sentezlenen fosfazen bileşikleri

Trimer Bileşikleri	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
B7	H	H	CH ₃	H	Br
B8	H	H	H	CH ₃	Br
B9	H	CH ₃	H	CH ₃	Br
B10	H	H	Cl	H	Br

3.6.1. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(3-metilpiridin-2-il) spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)] (B1)

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1.00g, 2.87 mmol), 100 mL susuz asetonitrilde azot atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda çözülmüştür. Reaksiyon karışımı, buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutulup ve K₂CO₃ (0.3969g, 2.87 mmol) eklenmiştir. Ardından reaksiyon ortamına iki dişli N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin ligantının (0.6155 g, 2.87 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla, 15 dakika süreyle ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, 80 °C' ye ısıtılmış ve ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek izlenmiştir. Üç günün sonunda reaksiyon ortamına buz banyosunda K₂CO₃ (0.7938g, 5.74 mmol) eklenmiştir. Damlatma hunisi yardımıyla, reaksiyon ortamına damla damla benzotriazolün (1.3706g, 11.5 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, dört gün geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım süzülerek benzotriazol tuzları ayrılmıştır. Süzüntü evapore edilerek distillenmiştir. Oluşan beyaz renkli ürün 4M NaOH çözeltisi ile yıkama yapılmıştır. Daha sonra NaOH çözeltisinde çözünen benzotriazolün aşırısından kurtulmak için vakumda süzme yapılmıştır. Süzgeç kağıdının üzerinde kalan ham ürün kurutulmuştur ve *n*-hekzan: THF (1:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) yürütülmüş ve bileşik **(B1)** izole edilmiştir. Bileşik **(B1)** için verim 1,45g (%62), e.n. 242-243 °C. Rf. 0,55 [*n*-hekzan: THF (1:1)].

- 3.6.2. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4-metilpiridin-2-il) spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)] (B2),**
4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il) spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)] (B3),
4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il) spiro[1,3,2-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)] (B4)

Bileşik (B2), (B3) ve (B4) ün sentezinde Bileşik (B1) in sentez yöntemi kullanılmıştır. Bileşik (B2) için verim 1,28 (%54), e.n: 147-149°C, Rf: 0,73 [*n*-hekzan: THF (1:2)]. Bileşik (B3) için verim 1,24 g (%52), e.n: 256-257°C, Rf : 0,67 [*n*-hekzan: THF (1:1)]. Bileşik (B4) için verim 1,36g (%56), e.n: 238 °C, Rf : 0,52 [*n*-hekzan: THF (1:1)].

- 3.6.3. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il) spiro[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)] (B5)**

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1.00g, 2.87 mmol), 100 mL susuz asetonitrilde azot atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda çözülmüştür. Reaksiyon karışımı, buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu ve K₂CO₃ (0.3969g, 2.87 mmol) eklenmiştir. Ardından reaksiyon ortamına (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-6-metilpiridin) ligantının (0.7131 g, 2.87 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla, 15 dakikada reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek üç gün 80 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına buz banyosunda K₂CO₃ (0.7938g, 5.74 mmol) eklenmiştir. Ardından damlatma hunisi yardımıyla, 15 dakikada reaksiyon ortamına damla damla benzotriazolün (1.3706g, 11.5 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, ince tabaka

kromatografisi ile kontrol edilerek 4 gün 80 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karışmaya devam edilmiştir. Karışım süzülerek benzotriazol tuzları ayrılmıştır. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar distillenmiştir. Ürün diklorometanda çözülerek 4M NaOH çözeltisinde yıkama yapılmıştır. Ardından reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: THF (1:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) izole edildi. Bileşik **(B5)** için verim 1,57g (%64), e.n. 218-220 °C, Rf : 0,82 [*n*-hekzan: THF (1:1)].

3.6.4. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il) spiro[1,3,2-(4-kloro-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfazen)] (B6)

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1.00g, 2.87 mmol), 100 mL susuz asetonitrilde azot atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda çözülmüştür. Reaksiyon karışımı, buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutulmuş ve K₂CO₃ (0.3969g, 2.87 mmol) eklenmiştir. Ardından reaksiyon ortamına (N-[(4-kloro-2-hidroksifenilmetil)amino]-4,6-dimetilpiridin) ligantının (0.7533 g, 2.87 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla, 15 dakikada reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek üç gün 80 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına buz banyosunda K₂CO₃ (0.7938g, 5.74 mmol) eklenmiş. Ardından damlatma hunisi yardımıyla, 15 dakikada reaksiyon ortamına damla damla benzotriazolün (1.3706g, 11.5 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek 4 gün 80 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karışmaya devam edilmiştir. Karışım süzülerek benzotriazol tuzları ayrılmıştır. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar distillenmiştir. Ürün diklormetanda çözülerek 4M NaOH çözeltisinde yıkama yapılmıştır. Ardından reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: THF (1:2) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) izole edilmiştir. Bileşik **(B6)** için verim 1,61g (%65), e.n. 160-163 °C, Rf : 0,45 [*n*-hekzan: THF (1:2)].

**3.6.5. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-metilpiridin-2-il)
spiro[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-
siklotrifosfazen)] (B7)**

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1.00g, 2.87 mmol), 100 mL susuz asetonitrilde azot atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda çözülmüştür. Reaksiyon karışımı, buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu ve K₂CO₃ (0.3969g, 2.87 mmol) eklenmiştir. Ardından reaksiyon ortamına (N-[(4-bromo-2-hidroksifenilmetil)amino]-5-metilpiridin) ligantının (0.8406 g, 2.87 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla, 15 dakikada reaksiyon ortamına damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı, ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek üç gün 80 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına buz banyosunda K₂CO₃ (0.7938g, 5.74 mmol) eklenmiştir. Ardından damlatma hunisi yardımıyla, 15 dakikada reaksiyon ortamına damla damla benzotriazolün (1.3706g, 11.5 mmol) 40 ml asetonitrildeki çözeltisi eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek 4 gün 80 °C sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karışmaya devam edilmiştir. Karışım süzülerek benzotriazol tuzları ayrılmıştır. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar distillenmiştir. Ürün diklormetanda çözülerek 4M NaOH çözeltisinde yıkama yapılmıştır. Ardından reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: THF (2:3) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) izole edildi. Bileşik (**B7**) için verim 1,23g (%47), e.n: 237 °C, Rf: 0,44 [*n*-hekzan: THF (2:3)].

- 3.6.6. 4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(6-metilpiridin-2-il)
spiro[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -
siklotrifosfazen)] (B8),
4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(4,6-dimetilpiridin-2-il)
spiro[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -
siklotrifosfazen)] (B9),
4,4,6,6-Tetrabenzotriazol-3,4-dihidro-3-(5-kloropiridin-2-il)
spiro[1,3,2-(4-bromo-benzoksazafosfinin)-2,2-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -
siklotrifosfazen)] (B10)

Bileşik (B8), (B9) ve (B10) ün sentezinde Bileşik (B7) nin sentez yöntemi kullanılmıştır. Bileşik (B8) için verim 1,28 (%54), e.n: 147-149°C, Rf: 0,73 [*n*-hekzan: THF (1:2)]. Bileşik (B9) için verim 1,24 g (%52), e.n: 255-257°C, Rf: 0,67 [*n*-hekzan: THF (1:1)]. Bileşik (B10) için verim 0,64g (%24), e.n. 217°C, Rf: 0,58 [*n*-hekzan: THF (1:2)].

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlerin Yorumları

Çalışmanın ilk aşamasında metil sübstitüeaminopiridinler ile salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehitin susuz metanol ortamındaki reaksiyonundan on adet Schiff bazı elde edilmiştir (**S1-S10**) (Dal ve ark., 2007). Bu bileşiklerin susuz metanol içinde sodyum borhidrür ile indirgenmesinden, N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevli on adet ligant hazırlanmıştır (**L1-L10**). Sentezlenen tüm bileşikler fosfazen ile reaksiyonlarından önce çeşitli çözücülerde yeniden kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Bir seri denemeler sonucunda reaksiyonlar için en ideal susuz ortam çözücüsünün asetonitril olduğu görülmüştür. Trimer, $P_3N_3Cl_6$, ile çift dişli bu ligantların nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları sırasında zaman zaman ^{31}P -NMR spektrumu alınmış ve yalnızca *spiro*- ürünlerin oluştuğu anlaşılmıştır. Tez kapsamı içinde Full-sübstitüe ürünlerin elde etmek için, stokiometrik hesaplaması yapılan benzotriazol çözeltisi reaksiyon ortamına eklenmiştir. N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin sentezi sırasında ortamda oluşacak hidrojen klorürü tutmak için (tuz tutucu olarak) K_2CO_3 kullanılmıştır. Ortamda reaksiyona girmeyen benzotriazolün aşırısı ise NaOH çözeltisi ile muamele edilmiş ve sodyum tuzu haline getirilmiştir. Elde edilen ürünleri daha bir saf halde elde etmek için kolon kromatografisi yöntemi kullanılmıştır. Bu reaksiyonlar sonucunda, **B1-B10** kodlu fosfazen bileşikleri elde edilmiştir.

N-sübstitüe-2-piridil-N-sübstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi trimer bileşiklerinin yapıları elementel analiz, FT-IR, 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR spektral yöntemlerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, uygun kristalleri elde edilen bileşik **B4**, **B6**, **B9** ve **B10**'un X-ışınları kristalografi yöntemi ile katıhal yapıları aydınlatılmıştır.

4.2. Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları ile hesaplanan değerlerin, hata payı sınırları içinde, önerilen yapılarla uyumlu oldukları gözlenmiştir. Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin (**B1-B10**) element analizi sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analiz sonuçları

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (gmol ⁻¹)	Hesaplanan (Bulunan) %		
			C	H	N
B1	C ₃₇ H ₂₈ N ₁₇ OP ₃	818,91	54,21 (53,98)	3,42(3,88)	29,06 (27,20)
B2	C ₃₇ H ₂₈ N ₁₇ OP ₃	818,91	54,21 (54,04)	3,42 (4,30)	29,06 (25,62)
B3	C ₃₇ H ₂₈ N ₁₇ OP ₃	818,91	54,21 (54,45)	3,42 (4,36)	29,06 (28,00)
B4	C ₃₈ H ₃₀ N ₁₇ OP ₃	832,91	54,74(54,42)	3,60(4,05)	28,57 (27,46)
B5	C ₃₇ H ₂₇ ClN ₁₇ OP ₃	853,36	52,02(53,22)	3,16(3,83)	27,88(25,00)
B6	C ₃₈ H ₂₉ ClN ₁₇ OP ₃	867,36	52,57(51,76)	3,34(3,58)	27,43 (25,10)
B7	C ₃₇ H ₂₇ BrN ₁₇ OP ₃	897,81	49,45(49,17)	3,00(3,21)	26,50 (26,00)
B8	C ₃₇ H ₂₇ BrN ₁₇ OP ₃	897,81	49,45 (49,21)	3,00 (3,20)	26,50 (26,59)
B9	C ₃₈ H ₂₉ BrN ₁₇ OP ₃	911,81	50,01 (49,87)	3,18 (3,23)	26,10 (26,00)
B10	C ₃₆ H ₂₄ BrClN ₁₇ OP ₃	918,26	47,04 (47,23)	2,61 (2,85)	25,91 (25,30)

4.3. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen N-süstitüe-2-piridil-N-süstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi fosfazen bileşiklerinin (**B1-B10**) FT-IR spektrumlarındaki karakteristik eğilme ve gerilme titreşim değerleriÇizelge 4.2’ de verilmiştir.

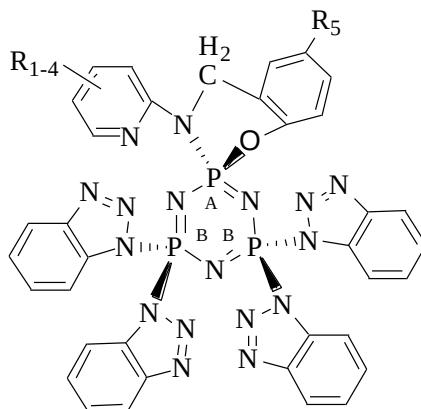
Çizelge 4.2. N-süstitüe-2-piridil-N-süstitüe-2-hidroksibenzil amin türevi fosfazen bileşiklerinin karakteristik FT-IR spektrum verileri (cm⁻¹).

Bileşik No	$\nu_{\text{C-H(Aromatik)}}$	$\nu_{\text{C-H (Alifatik)}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{P-O}}$
B1	3099	2935;2852	1608	1205	1101;955
B2	3068	2943;2856	1607	1212	1094;950
B3	3098	2922;2853	1607	1201	1104;937
B4	3058	2923;2858	1612	1207	1060;941
B5	3093	2965; 2858	1589	1214	1029;937
B6	3076	2922;2857	1610	1211	1121; 942
B7	3098	2921;2848	1606	1248	1114;937
B8	3094	2922; 2853	1632	1212	1118; 934
B9	3072	2926; 2857	1611	1186	1112; 959
B10	3095	2919;2850	1585	1211	1122;937

Reaksiyon sonunda, ligantların bağlandığının en önemli göstergesi 3400 cm⁻¹ görülen N-H gerilme piklerinin kaybolmasıdır. Buradan bağlanmanın N atomu üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Diğer taraftan fosfazen bileşiklerinde P=N- grubuna ait gerilme titreşimlerinin 1186-1248 cm⁻¹ aralığında gözlenmiş olması fosfazen türevli bileşikler için en önemli göstergedir(Bilge ve ark., 2004). Sentezlenen bileşiklere ait aromatik ve alifatik C-H gruplarının gerilme titreşimleri 3058-3099 cm⁻¹, 2848-2965 cm⁻¹; C=C gruplarına ait titreşimler 1585-1632 cm⁻¹ aralığında; P-O titreşim bandları ise 1029-1122, 934-959 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir.

4.4. ^{31}P -NMR Spektrumları

Sentezlenen **B1-B10** bileşiklerine ait fosforların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.



Çizelge 4.3. Fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrum verileri

Bileşik	$\delta(\text{A})$	$\delta(\text{B})$	$^2J_{\text{PNP}}$ (Hz)
B1	10,60 (ü)	-0,3 (i)	64,92
B2	7,10 (ü)	0,7 (i)	64,13
B3	7,06 (ü)	0,7 (i)	63,80
B4	6,90 (ü)	-0,8 (i)	64,47
B5	7,02 (ü)	-0,7 (i)	64,45
B6	7,14 (ü)	-0,7 (i)	64,46
B7	7,30 (ü)	0,7 (i)	63,70
B8	6,95 (ü)	-0,7 (i)	64,50
B9	7,25 (ü)	-0,7 (i)	64,40
B10	6,45 (ü)	0,5 (i)	65,18

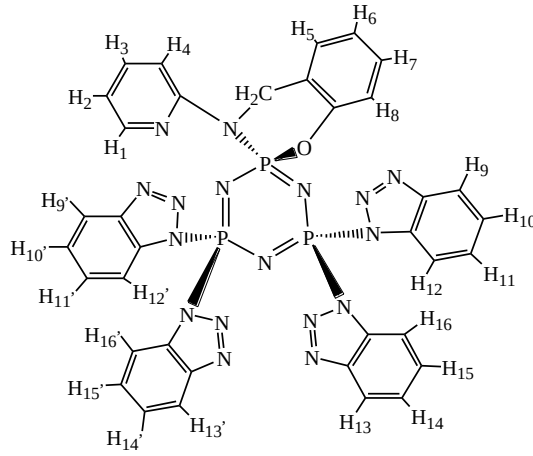
ü: Üçlü, i: İkili

Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMRspektrumları AB_2 türü spektrumlardır. Spektrumlar incelendiğinde, üçe yarılmış olan A grubu fosfor piki çift dişli ligantın bağlı olduğu fosforu gösterir. Benzotriazollerinbağlı olduğu B grubu fosfor ise beklendiği gibi ikiye yarılmıştır. Çizelge 4.3. incelendiğinde üçe yarılmış olan A grubu fosforların 6,45 ile 10,60 ppm arasında; B grubu fosforların -0,3 ile 0,7 ppm arasında kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu görülmektedir.

İki bağ öteden P-P eşleşme sabitleri ise 63,70 ile 65,18 Hz arasında değişmektedir. Çizelge 4.3 kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında bileşik **B1** in kimyasal kayma değeri diğer bileşiklere göre daha aşağı alanda gelmiştir. Bu durum, indirgenmiş Schiff bazına bağlı olan metil grubunun konumundan kaynaklanmaktadır. Metil grubu pridin halkasındaki azot atomuna göre orto pozisyonundadır ve fosfazen halkasına elektron vermesi kolaydır. Bu da bağlı olduğu fosfor atomunun kimyasal kayma değerini aşağı alana kaydırır. Diğer taraftan, $^2J_{\text{PNP}}$ değerlerine bakıldığında metil grubunun P-P etkileşme sabitine bir etkisinin olmadığı açıkça görülmektedir.

4.5. ^1H -NMR Spektrumları

Bileşik **B1-B10**'a ait protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri Çizelge 4.4'de verilmiştir. Tüm spektrumlar CDCl_3 içerisinde alınmıştır.



Şekil 4.1. **B1-B10** bileşiklerinin üzerindeki protonların numaralandırılması

Çizelge 4.4. B1-B10 bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	B1	B2	B3	B4
H₁	8,35 (i, 1H) ³ J _{H1-H2} =8,3	8,33 (i, 1H) ³ J _{H1-H2} =8,4	8,34 (i, 1H) ⁴ J _{H1-H2} =8,4	-
H₂	5,98 (ü, 1H) ³ J _{H2-H1} =5,2	5,76 (i, 1H) ³ J _{H2-H1} =5,1	-	5,85 (i, 1H)
H₃	6,88 (i, 1H) ³ J _{H3-H2} =7,1	-	6,98 (i, 1H) ³ J _{H3-H4} =8,5	-
H₄	-	5,71 (i, 1H) ³ J _{H4-H2} =5,1	5,52 (i, 1H) ³ J _{H4-H3} =2,1	6,57 (i, 1H)
H₅	6,03 (i, 1H) ³ J _{H5-H6} =4,4	6,54 (i, 1H) ³ J _{H5-H6} =5,1	6,61 (i, 1H) ³ J _{H5-H6} =8,4	7,28-7,57 (ç, 1H)
H₆	7,25-7,54 (ç, 1H)	7,33-7,50 (ç, 1H)	7,32-7,51 (ç, 1H)	7,28-7,57 (ç, 1H)
H₇	7,25-7,54 (ç, 1H)	7,33-7,50 (ç, 1H)	7,32-7,51 (ç, 1H)	7,28-7,57 (ç, 1H)
H₈	7,25-7,54 (ç, 1H)	7,33-7,50 (ç, 1H)	7,32-7,51 (ç, 1H)	7,20 (i, 1H) ³ J _{H8-H7} =8,0
H_{9,9'}	8,06 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,3	8,09 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,3	8,16 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,3	8,07 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,5
H_{10,10'}	7,25-7,54 (ç, 2H)	7,33-7,50 (ç, 2H)	7,28- 7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{11,11'}	7,25-7,54 (ç, 2H)	7,33-7,50 (ç, 2H)	7,28- 7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{12,12'}	7,25-7,54 (ç, 2H)	7,33-7,50 (ç, 2H)	7,28- 7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{13,13'}	8,09 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} = 8,4	8,18 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} =8,4	8,20 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} =8,3	8,20 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} =8,5
H_{14,14'}	7,25-7,54 (ç, 2H)	7,33-7,50 (ç, 2H)	7,28- 7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{15,15'}	7,25-7,54 (ç, 2H)	7,33-7,50 (ç, 2H)	7,28- 7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{16,16'}	8,01 (i, 2H) ³ J _{H16- H15} =8,1	7,99 (i, 2H) ³ J _{H16- H15} =8,3	7,99 (i, 2H) ³ J _{H16- H15} =8,3	7,99 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,0
CH₂	4,73 (i, 2H) ³ J _{PH} =17,4	4,92 (i, 2H) ³ J _{PH} =12,4	4,88 (i, 2H) ³ J _{PH} =12,6	5,02 (i, 2H) ³ J _{PH} =13,0
CH_{3(1,2)}	2,20 (t, 3H)	2,00 (t, 3H)	1,87 (t, 3H)	2,06 (t, 3H) 1,45 (t, 3H)

ü: Üçlü, i: İkili, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.4. (Devam) B1-B10 bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	B5	B6	B7
H₁	-	-	8,30 (i, 1H) ³ J _{H1-H2} =8,2
H₂	6,73 (i, 1H) ³ J _{H2-H3} =8,2	5,87 (i, 1H)	-
H₃	7,19 (ü, 1H) ³ J _{H3-H2,H4} =8,2	-	6,96 (i, 1H) ³ J _{H3-H4} =8,6
H₄	6,04 (i, 1H) ³ J _{H4-H3} =8,3	6,54 (i, 1H)	5,53 (i, 1H)
H₅	7,26-7,51 (ç, 1H)	7,35-7,50 (ç, 1H)	6,58 (i, 1H) ⁴ J _{H5-H7} =8,4
H₆	-	-	-
H₇	7,26-7,51 (ç, 1H)	7,35-7,50 (ç, 1H)	7,34-7,57 (ç, 1H)
H₈	7,15 (i, 1H) ³ J _{H8-H7} =8,6	7,28 (i, 1H) ³ J _{H8-H7} =8,4	7,21 (i, 1H) ³ J _{H8-H7} =8,6
H_{9,9'}	8,07 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,2	8,07 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,3	8,08 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,
H_{10,10'}	7,26-7,51 (ç, 2H)	7,35-7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{11,11'}	7,26-7,51 (ç, 2H)	7,35-7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{12,12'}	7,26-7,51 (ç, 2H)	7,35-7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{13,13'}	8,16 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} =8,4	8,15 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,2	8,13 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} =8,0
H_{14,14'}	7,26-7,51 (ç, 2H)	7,35-7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{15,15'}	7,26-7,51 (ç, 2H)	7,35-7,50 (ç, 2H)	7,28-7,57 (ç, 2H)
H_{16,16'}	8,00 (i, 2H) ³ J _{H16- H15} =8,2	8,00 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,2	7,99 (i, 2H) ³ J _{H16- H15} =8,0
CH₂	4,98 (i, 2H) ³ J _{PH} =12,9	4,99 (i, 2H) ³ J _{PH} =13,2	4,84 (i, 2H) ³ J _{PH} =12,8
CH_{3(1,2)}	1,88 (t, 3H)	2,34 (t, 3H) 2,04 (t, 3H)	1,37 (t, 1H)

ü: Üçlü, i: İkili, t: Tekli, ç: Çoklu

Çizelge 4.4. (Devam) B1-B10 bileşiklerinin ¹H-NMR kimyasal kayma (δ, ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

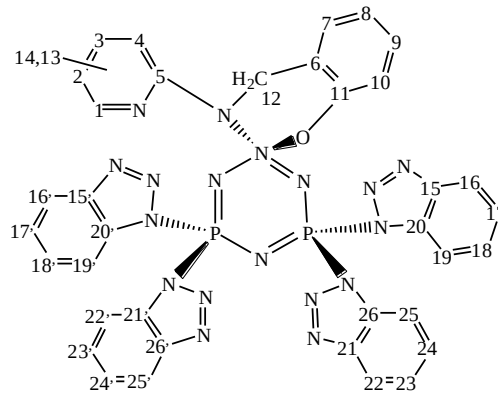
	B8	B9	B10
H₁	-	-	8,25 (i, 1H) ⁴ J _{H1-H3} =8,3
H₂	6,70 (i, 1H)	5,84 (i, 1H)	-
H₃	7,21 (ü, 1H) ³ J _{H3-H4} =8,2	-	7,16 (i, 1H) ³ J _{H3-H4} =7,6
H₄	6,00 (i, 1H)	6,51 (i, 1H)	5,75 (i, 1H)
H₅	7,29-7,53 (ç, 1H)	7,25-7,48 (ç, 1H)	6,68 (i, 1H) ⁴ J _{H5-H7} =8,7
H₆	-	-	-
H₇	7,29-7,53 (ç, 1H)	7,25-7,48 (ç, 1H)	7,38-7,60 (ç, 1H)
H₈	7,06 (i, 1H) ³ J _{H9- H10} =8,4	7,12 (i, 1H) ³ J _{H8-H7} =88,4	7,21 (i, 1H) ³ J _{H8-H7} =8,3
H_{9,9'}	8,00 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,4	8,03 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,0	8,10 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,0
H_{10,10'}	7,29-7,53 (ç, 2H)	7,25-7,48 (ç, 2H)	7,38-7,60 (ç, 2H)
H_{11,11'}	7,29-7,53 (ç, 2H)	7,25-7,48 (ç, 2H)	7,38-7,60 (ç, 2H)
H_{12,12'}	7,29-7,53 (ç, 2H)	7,25-7,48 (ç, 2H)	7,38-7,60 (ç, 2H)
H_{13,13'}	8,15 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} =8,0	8,14 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,4	8,25 (i, 2H) ³ J _{H13- H14} =8,2
H_{14,14'}	7,29-7,53 (ç, 2H)	7,25-7,48 (ç, 2H)	7,38-7,60 (ç, 2H)
H_{15,15'}	7,29-7,53 (ç, 2H)	7,25-7,48 (ç, 2H)	7,38-7,60 (ç, 2H)
H_{16,16'}	7,96 (i, 2H) ³ J _{H16- H15} =8,0	7,96 (i, 2H) ³ J _{H9- H10} =8,0	8,04 (i, 2H) ³ J _{H16- H15} =8,0
CH₂	4,94 (i, 2H) ³ J _{PH} =13,2	4,95 (i, 2H) ³ J _{PH} =13,2	4,75 (i, 2H) ³ J _{PH} =12,9
CH_{3(1,2)}	1,84 (t, 3H)	2,34 (t, 3H) 2,04 (t, 3H)	-

ü: Üçlü, i: İkili, t: Tekli, ç: Çoklu

Bileşiklerdeki protonlara ait kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri beklenen değerler ile uyum içindedir. Fosfazen bileşiklerindeki CH₃ gruplarına ait pikler 1,45-2,34ppm değerleri arasında tekli olarak gözlenmektedir. **B1-B10** kodlu maddelerde üzerindeki CH₂ protonları fosfor atomları ile üç bağ uzaklıktan etkileşerek ikiye yarılmaktadır. B1 Kodlu maddede üç bağ öteden ³J_{PH} Eşleşme sabitleri 17,4 Hz iken diğer tüm bileşiklerde bu değer, 12,4-13,2 Hz aralığında değişmektedir. Bu durum, ³¹P spektrumda açıklandığı gibi CH₃ grubunun konumundan kaynaklanan elektron verici özelliği ile yorumlanabilir. Fosfazen bileşiklerindearomatik bölgedeki H₁ protonu, piridin halkası üzerindeki azot atomunun etkisi ile 8,25-8,35ppm aralığında rezonans olmaktadır. Piridin halkası üzerindeki azot atomuna meta konumundaki H₂ ve H₄ protonları sırasıyla, 5,76-6,73 ve 5,52-6,54ppm aralığında gözlenmektedir. Benzotriazol grupları üzerindeki H_(9,9'),H_(13,13')ve H_(16,16') protonları sırasıyla 8,06-8,10; 8,09-8,25 ve 7,99-8,04 ppmdeğerlerinde rezonans olmaktadır. Ayrıca benzotriazol gruplarındaki H_(10,10') - H_(15,15')protonları sırasıyla 7,25-7,60 ppm değerleri aralığında gözlenmektedir.

4.6. ¹³C-NMR Spektrumları

Sentezlenen fosfazen bileşiklerine (**B1-B10**) ait karbon atomlarının numaralanması Çizelge 4.5'teverilmiştir.



Şekil 4.2. **B1-B10** bileşiklerinin üzerindeki karbonların numaralandırılması

Çizelge 4.5. B1-B10 ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ , ppm) ve eşleşme sabiti (J, Hz) verileri

	B1	B2	B3	B4	B5
C1	143,5	144,6	144,9	154,6	157,6
C2	118,8	118,5	127,2	119,3	118,4
C3	139,6	149,6	138,6	150,3	139,1
C4	123,3 $^3J_{\text{PC}}=4,8$	108,7 $^3J_{\text{PC}}=6,2$	107,6 $^3J_{\text{PC}}=6,7$	107,5	106,7 $^3J_{\text{PC}}=6,5$
C5	127,1 $^2J_{\text{PC}}=7,7$	124,3 $^2J_{\text{PC}}=7,5$	124,2 $^2J_{\text{PC}}=7,6$	127,9	127,3 $^2J_{\text{PC}}=7,6$
C6	150,7 $^3J_{\text{PC}}=7,6$	149,2 $^3J_{\text{PC}}=8,7$	149,2 $^3J_{\text{PC}}=7,5$	148,3	148,79 $^3J_{\text{PC}}=8,2$
C7	120,8	119,3 $^3J_{\text{PC}}=6,2$	119,2 $^3J_{\text{PC}}=6,2$	119,9	127,9
C8	126,4	127,2	126,6	133,1	131,4
C9	129,2	129,9	129,8	130,6	130,6
C10	124,2	125,4	125,4	126,1	121,3
C11	153,5	154,6 $^2J_{\text{PC}}=3,7$	152,4 $^2J_{\text{PC}}=3,7$	157,1	155,3
C12,12'	48,9	47,4	47,6	47,3	48,0
C13,13'	17,3	21,2	16,2	21,2	21,3
C14,14'	-	-	-	21,1	-
C15,15'	146,1	146,3	146,2	146,6	147,1
C16,16'	120,1	120,6	120,3	120,9	120,4
C17,17'	125,1	125,3	125,3	126,1	126,1
C18,18'	129,4	129,4	129,5	130,2	130,4
C19,19'	113,3	113,3	113,4	114,1	113,9
C20,20'	134,5	134,9	135,0	135,7	135,6
C21,21'	145,7	145,7	145,5	146,0	146,6
C22,22'	119,5	119,7	119,6	120,4	120,5
C23,23'	124,9	125,0	125,0	126,0	125,9
C24,24'	128,9	129,2	129,3	130,0	130,3
C25,25'	112,4	112,7	112,3	113,5	113,4
C26,26'	134,1	134,4	134,5	135,0	135,0

Çizelge 4.5. (Devam) B1-B10 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ , ppm) ve eşleşme sabiti (J,Hz) verileri

	B6	B7	B8	B9	B10
C1	154,4	145,8	154,3	154,2	144,7
C2	119,6	127,5	119,6	118,7	126,9
C3	149,8	139,5	138,1	149,4	138,7
C4	107,3 $^3J_{\text{PC}}=6,3$	108,6 $^3J_{\text{PC}}=6,5$	105,9 $^3J_{\text{PC}}=6,5$	107,0 $^3J_{\text{PC}}=6,2$	110,2 $^3J_{\text{PC}}=6,4$
C5	126,9 $^2J_{\text{PC}}=7,2$	127,1 $^2J_{\text{PC}}=7,4$	126,9 $^2J_{\text{PC}}=7,4$	126,6 $^2J_{\text{PC}}=7,1$	126,5 $^2J_{\text{PC}}=7,6$
C6	147,9 $^2J_{\text{PC}}=8,3$	149,2 $^2J_{\text{PC}}=7,8$	148,0	147,8	149,0 $^2J_{\text{PC}}=7,9$
C7	127,1	130,9	130,0	127,0	130,9
C8	130,6	118,7	132,6	130,4	119,0
C9	129,9	133,6	129,9	129,6	133,8
C10	120,6 $^3J_{\text{PC}}=6,6$	121,6 $^3J_{\text{PC}}=6,5$	120,7 $^3J_{\text{PC}}=6,8$	120,6 $^3J_{\text{PC}}=6,5$	121,7 $^3J_{\text{PC}}=6,7$
C11	156,3	153,0 $^2J_{\text{PC}}=3,9$	156,5	156,1	153,5 $^2J_{\text{PC}}=4,3$
C12,12'	48,1	47,0	47,5	47,6	47,8
C13,13'	21,3	16,7	21,0	20,9	-
C14,14'	21,1	-	-	20,7	-
C15,15'	146,2	147,2	146,0	146,0	147,2
C16,16'	120,2	121,1	120,1	120,1	121,7
C17,17'	125,2	126,1	125,2	125,2	126,2
C18,18'	129,6	130,9	129,4	129,3	130,5
C19,19'	113,5	113,9	113,0	113,1	113,6
C20,20'	134,9	135,8	134,6	134,6	136,0
C21,21'	145,8	146,7	145,5	145,6	146,6
C22,22'	119,8	120,3	119,6	119,6	120,8
C23,23'	125,1	125,8	125,0	124,9	126,1
C24,24'	129,5	130,2	129,3	129,2	130,4
C25,25'	112,8	113,3	112,5	112,5	113,2

Çizelge 4.5. (Devam) B1-B10 bileşiklerinin ^{13}C -NMR kimyasal kayma (δ , ppm) ve eşleşme sabiti (J,Hz) verileri

	B6	B7	B8	B9	B10
C26,26'	134,1	135,2	134,0	134,1	135,1

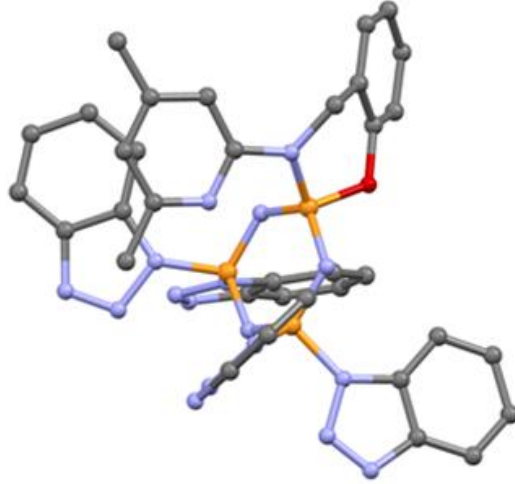
Fosfazen bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumlarındaki karbon sayıları ve yerleri yapılarla uyum halindedir. Bileşik **B1**, **B2**, **B3** ve **B4** için metil grubu bağlı olan karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri daha aşağı alanda gelmiştir. Piridin halkasındaki daha elektronegatif azot atomuna komşu **C₁** karbonu piridin halkasındaki diğer karbon atomları ve **C₅** karbonuna kıyasla, daha aşağı alana kaydığı görülmüştür. Bileşiklerdeki CH_2 'ye ait (**C₁₂**)pik 47,0-49,5 ppm' de gözlenmiştir. Piridin halkasına bağlı olan metil grupları (**C₁₃**; **C₁₄**) ise 16,2-21,3; 21,1 ppm' de pik vermiştir. **C₁₁** karbonuna elektronegatif oksijen atomu bağlı olduğu için diğer karbonlara kıyasla daha aşağı alanda gelmiştir. **C₅** karbonu için iki bağ öteden fosfor karbon eşleşme sabitleri $^2J_{\text{pc}}$ 7,2-7,6 civarında bulunmuştur.

4.7. X-Işınları Yapı Analizi

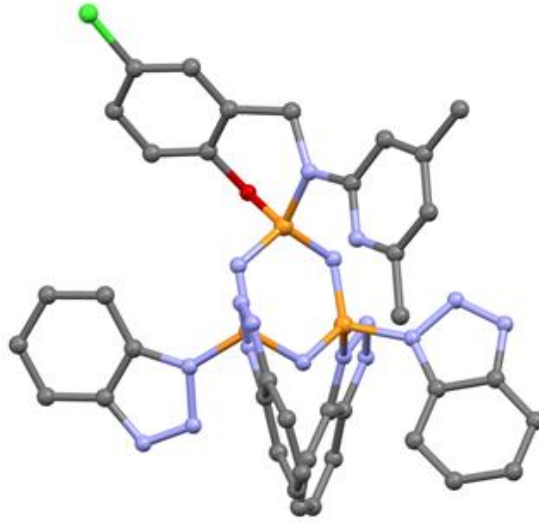
Bileşik **B4**, **B6**, **B9** ve **B10**'un X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapılarının incelenmesi bu bölümün alt başlıklarında verilmiştir.

4.7.1. Bileşik B4 ve B6'nın X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapılarının incelenmesi

Bileşik **B4** ve **B6**'nın x-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapılarının incelenmesi sonucu elde edilen ORTEP çizimleri Şekil 4.3, Şekil 4.4, kristal verileri Çizelge 4.6, atomlar arası uzaklıkları Çizelge 4.7, geometrik parametreleri ise Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Bileşik **B4**'ün kristal yapısının ORTEP çizimi



Şekil 4.4. Bileşik **B6**'nın kristal yapısının ORTEP çizimi

Çizelge 4.6. Bileşik **B4**ve **B6**'nın kristal verileri

Bileşik	B4	B6
Molekül formülü	C ₃₈ H ₃₂ N ₁₇ O P ₃	C ₃₈ H ₃₀ Cl N ₁₇ O P ₃
Renk/biçim	Renksiz/blok	Renksiz/blok
Kristal Şekli	Ortorombik	Monoklinik

Çizelge 4.6.(Devam) Bileşik **B4**ve **B6**'nın kristal verileri

Bileşik	B4	B6
Kristal Boyutu (mm)	0,44x0,38x0,37	0,30x0,30x0,22
Mol Kütlesi (gmol ⁻¹)	845.80	880.24
Sıcaklık (K)	100(2)	100(2)
Hücre sabitleri (Å)	a=11.2706(8) b= 18.0877(12) c=19.3587(13)	a=10.4435(2) b= 24.4087(5) c= 15.4908(3)
Hücre hacmi (Å ³)	3946.4(5)	3873.62(13)
Z	4	4
D _{hesaplanan} (Mgm ⁻³)	1,424	1.509
ρ _{hesaplanan} (mm ⁻¹)	0,209	0,283
Ölçülen yansıma sayısı	9714	9628
Kullanılan yansıma sayısı	7535 [<i>I</i> > 2 s(<i>I</i>)]	6467 [<i>I</i> > 2 s(<i>I</i>)]
R _{int}	0,029	0,071
R _[F² > 2σ (F²)]	0,050	0,048
Parametre sayısı	534	543
Δρ _{maks} (e Å ⁻³)	0,35	0,45
Δρ _{min} (e Å ⁻³)	-0,45	-0,39
θ _{maks} (°)	28,4°	28,4

X-ışınları ile yapı analizi sonucunda bileşik **B4**'te fosfazen A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) halkası düzlemsel olmadığı ve düzlemselleşmiş kayak konformasyonunda olduğu belirlenmiştir. Altı üyeli halka B(P1/N4/C12/C6/C11/O1) burkulmuş-kayık formundadır. Bileşik **B6**'da fosfazen A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) halkasının düzlemsel olmadığı ve düzlemselleşmiş kayak konformasyonunda olduğu belirlenmiştir. Altı üyeli halka B(P1/N4/C12/C6/C11/O1) burkulmuş-kayık formundadır.

Çizelge 4.7. Bileşik **B4** ve **B6** için atomlar arası uzaklıklar (Å)

Bileşik	B4	B6
P1-N1	1.593(2)	1.5995(19)
P1-N3	1.590(2)	1.5866(19)
P2-N1	1,567(19)	1,5559(17)
P2-N2	1,578(2)	1,5813(18)
P3-N2	1,577(2)	1,5789(19)
P3-N3	1,567(2)	1,5595(18)
N4-C5	1,409(3)	1,407(3)
N4-C12	1,490(3)	1,487(3)
P1-N4	1,644(2)	1,6547(19)
P1-O1	1,588(18)	1,5881(16)
P2-N9	1,685(2)	1,701(2)
P2-N12	1,691(2)	1,6949(19)
P3-N6	1,683(2)	1,692(2)
P3-N15	1,695(2)	1,696(2)
O1-Cl1	1,414(3)	1,413(3)

Fosfazen halkasında P-N bağ uzunluğu 1,567(19)-1,593(2) Å arasındadır ve halkadaki P1 atomundan uzaklığına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermektedir (P1-N1>P1-N3>P2-N2>P3-N2>P3-N3=P2-N1). Fosfazen halkasındaki P-N bağları çift bağ karakteri taşır. Bununla birlikte ekzosiklik P1-N4 bağı [1,644 (2)] 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 **B6** için fosfazen halkasında P-N bağ uzunluğu 1,5559(17)-1,5995(19) Å arasındadır ve halkadaki P1 atomundan uzaklığına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermektedir (P1-N1>P1-N3>P2-N2>P3-N2>P3-N3>P2-N1). Fosfazen halkasındaki P-N bağları çift bağ karakteri taşır. Bununla birlikte ekzosiklik P1-N4 bağı [1,6547(19)] Å tekli bağa göre daha kısadır. Bileşik **B4** ve **B6**'daki P1-N4 bağlarının kısıtlılığı N4 atomunun ortaklanmamış elektron çiftlerinden fosfazen halkasına elektron verildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.8. Bileşik **B4** ve **B6**'nın bazı bağ ve torsiyon açıları (°)

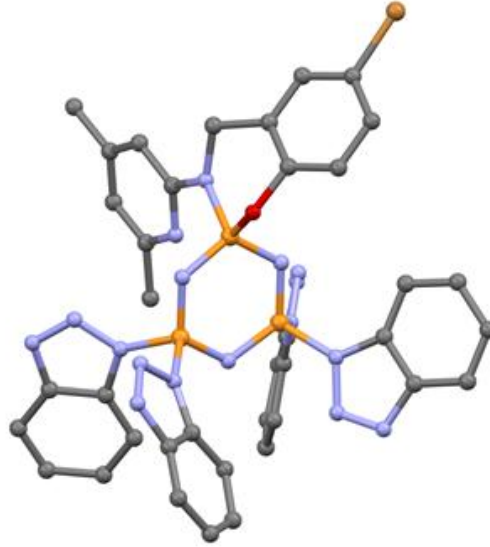
Bileşik	B4	B6
O1-P1-N1	109,17(10)	106,90(9)
O1-P1-N3	103,49(11)	105,54(9)
O1-P1-N4	101,34(10)	101,14(9)
N1-P1-N3	115,76(10)	116,26(9)
N1-P1-N4	109,87(11)	113,60(10)
N1-P2-N2	119,25(11)	121,07(10)
N1-P2-N9	108,72(10)	107,88(10)
N1-P2-N12	107,37(10)	109,36(9)
N2-P2-N9	110,07(11)	106,57(9)
N2-P2-N12	109,10(10)	107,03(10)
C11-O1-P1	119,59(16)	116,11(14)
P1-N1-P2	122,29(12)	121,47(11)
P1-N3-P3	121,77(13)	121,34(12)
P2-N2-P3	118,52(12)	117,56(11)
N3-P1-N4	115,77(11)	111,75(10)
N3-P3-N6	110,89(11)	111,23(10)
N3-P3-N15	105,33(11)	107,04(10)
N2-P3-N3	119,34(10)	121,36(10)
N2-P3-N6	108,57(11)	106,40(10)
N2-P3-N15	110,55(11)	107,19(10)
C5-N4-C12	121,70(2)	120,46(18)
N6-P3-N15	100,48(10)	101,84(10)

Fosfazen halkasında, endosiklik N3-P1-N1 [115,76(10) °] açısı, standart trimer bileşiğinde de olduğu gibi, ekzosiklik O1-P1-N4 [101,34(10) °] açısından daha küçüktür (Bullen 1971). Bu veriler bileşik **B4** üzerindeki süstitüentlerin elektron verici ve elektron çekici etkilerinden beklenen şekildedir. Fosfazen halkasındaki P2 ve P3 atomlarına klor atomları bağlı olduğunda P3-N3-P1 ve P1-N1-P2 bağ açıları 122,13(18)-122,24(17) ° aralığında gözlenirken, N1-P1 halkasının elektron verici ve elektron çekici etkileri sonucu P2-N2-P3 açısının değerinde [119,66(19) °] bir artış görülmektedir (Tercan ve ark., 2004). Bileşik **B4**'te P2 ve P3 atomlarına benzotriazol bağlandığında P3-N3-P1 ve P1-N1-P2 bağ açıları 121,77(13)-122,29(12) ° aralığında gözlenirken, P2-N2-P3 açısının değeri

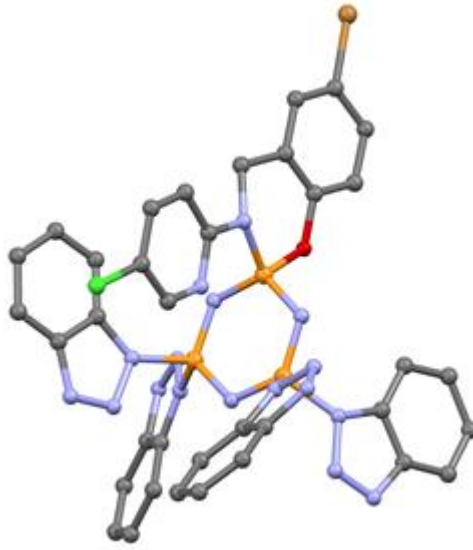
de 118,52(12) ° olarak görülmektedir. Bileşik **B6** için fosfazen halkasında, endosiklik N3-P1-N1 [116,26(9) °] açısı, standart trimer bileşiğinde de olduğu gibi, ekzosiklik O1-P1-N4 [101,14(9) °] açısından daha küçüktür. Fosfazen halkasındaki P2 ve P3 atomlarına benzotriazol bağlandığında P3-N3-P1 ve P1-N1-P2 bağ açıları 121,34(12)-121,47(11)° aralığında gözlenirken, P2-N2-P3 açısının değeri de 117,56(11)° olarak görülmektedir.

4.7.2. Bileşik **B9** ve **B10**'un X-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapılarının incelenmesi

Bileşik **B9** ve **B10**'un x-ışınları kristallografisi yöntemi ile yapılarının incelenmesi sonucu elde edilen ORTEP çizimi Şekil 4.5, Şekil 4.6, kristal verileri Çizelge 4.9, atomlar arası uzaklıkları Çizelge 4.10, geometrik parametreleri ise Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.5. Bileşik **B9**'un kristal yapısının ORTEP çizimi



Şekil 4.6. Bileşik **B10**'un kristal yapısının ORTEP çizimi

Çizelge 4.9. Bileşik **B9** ve **B10**'un kristal verileri

Bileşik	B9	B10
Molekül formülü	C ₃₈ H ₂₉ Br N ₁₇ O P ₃	C ₃₆ H ₂₄ BrClN ₁₇ OP ₃
Renk/biçim	Renksiz/blok	Renksiz/blok
Kristal Şekli	Monoklinik	Monoklinik
Kristal Boyutu (mm)	0,25x0,20x0,15	0,47x0,31x0,21
Mol Kütlesi (g mol ⁻¹)	912.59	918.99
Sıcaklık (K)	293(2)	100(2)
Hücre sabitleri (Å)	a=10.48440(10) b= 24.3716(3) c= 15.5826(2)	a= 10.7359(6) b= 12.7629(8) c=14.9490(8)
Hücre hacmi (Å ³)	3910.71(8)	1852.01(18)
Z	4	2
D _{hesaplanan} (Mg m ⁻³)	1.550	1,648
μ _{hesaplanan} (mm ⁻¹)	1,233	1,372
Ölçülen yansıma sayısı	9759	9354

Çizelge 4.9.(Devam) Bileşik **B9** ve **B10**'un kristal verileri

Bileşik	B9	B10
Kullanılan yansıma sayısı	6938 [$I > 2 s(I)$]	5491 [$I > 2 s(I)$]
R_{int}	0,065	0,070
$R_{[F^2 > 2\sigma(F^2)]}$	0,042	0,055
Parametre sayısı	541	532
$\Delta\rho_{\text{maks}}(\text{e } \text{\AA}^{-3})$	0,87	1,48
$\Delta\rho_{\text{min}}(\text{e } \text{\AA}^{-3})$	-0,51	-0,99
$\theta_{\text{maks}}(^{\circ})$	28,4 ^o	28,6

X-ışınları ile yapı analizi sonucunda bileşik **B9**'da fosfazen A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) halkası düzlemsel olmadığı ve düzlemselleşmiş kayak konformasyonunda olduğu belirlenmiştir. Altı üyeli halka B(P1/N4/C12/C6/C11/O1) burkulmuş-kayık formundadır. Bileşik **B10**'da fosfazen A(P1/N1/P2/N2/P3/N3) halkası düzlemsel olmadığı ve düzlemselleşmiş kayak konformasyonunda olduğu belirlenmiştir. Altı üyeli halka B(P1/N4/C12/C6/C11/O1) burkulmuş-kayık formundadır.

Çizelge 4.10. Bileşik **B9** ve **B10** için atomlar arası uzaklıklar (Å)

Bileşik	B9	B10
P1-N1	1,598(2)	1,591(3)
P1-N3	1,584(2)	1,590(3)
P2-N1	1,556(19)	1,559(3)
P2-N2	1,583(2)	1,571(3)
P3-N2	1,574(2)	1,589(3)
P3-N3	1,563(3)	1,565(3)
N4-C5	1,410(3)	1,417(5)
N4-C12	1,483(3)	1,483(5)
P1-N4	1,658(2)	1,665(3)
P1-O1	1,589(17)	1,571(3)

Çizelge 4.10. (Devam) Bileşik **B9** ve **B10** için atomlar arası uzaklıklar (Å)

Bileşik	B9	B10
P2-N9	1,727(2)	1,704(3)
P2-N12	1,715(2)	1,696(3)
P3-N6	1,706(2)	1,690(3)
P3-N15	1,738(3)	1,693(3)
O1-Cl1	1,411(3)	1,397(4)

Bileşik **B9**'daki fosfazen halkasında P-N bağ uzunluğu 1,556(19)-1,598(2) Å arasındadır ve halkadaki P1 atomundan uzaklığına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermektedir (P1-N1>P1-N3>P2-N2>P3-N2>P3-N3>P2-N1). Fosfazen halkasındaki P-N bağları çift bağ karakteri taşır. Bununla birlikte ekzosiklik P1-N4 bağı [1,658 (2)] Å tekli bağa göre daha kısadır. Bileşik **B10** için fosfazen halkasında P-N bağ uzunluğu 1,559(3)-1,591(3) Å arasındadır ve halkadaki P1 atomundan uzaklığına bağlı olarak düzenli bir değişim göstermektedir (P1-N1>P1-N3>P3-N2>P2-N2>P3-N3>P2-N1). Fosfazen halkasındaki P-N bağları çift bağ karakteri taşır. Bununla birlikte ekzosiklik P1-N4 bağı [1,665(3)] Å tekli bağa göre daha kısadır. Bileşik **B9** ve **B10**'daki P1-N4 bağının kısalığı N4 atomunun ortaklanmamış elektron çiftlerinden fosfazen halkasına elektron verildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.11. Bileşik **B9** ve **B10**'un bazı bağ ve torsiyon açıları (°)

Bileşik	B9	B10
O1-P1-N1	106,90(10)	107,64(17)
O1-P1-N3	105,60(10)	104,13(17)
O1-P1-N4	101,06(9)	103,36(15)
N1-P1-N3	116,45(11)	116,51(16)
N1-P1-N4	113,38(11)	111,11(17)
N1-P2-N2	120,90(11)	120,06(17)
N1-P2-N9	108,48(10)	107,85(17)

Çizelge 4.11. (Devam) Bileşik **B9** ve **B10**'un bazı bağ ve torsiyon açıları (°)

Bileşik	B9	B10
N1-P2-N12	109,57(10)	109,72(16)
N2-P2-N9	106,25(10)	107,50(17)
N2-P2-N12	107,23(10)	107,84(17)
C11-O1-P1	116,75(15)	128,7(3)
P1-N1-P2	121,42(13)	119,66(19)
P1-N3-P3	122,24(11)	122,24(17)
P2-N2-P3	122,13(11)	122,13(18)
N3-P1-N4	111,79(11)	112,82(17)
N3-P3-N6	110,65(11)	106,63(17)
N3-P3-N15	107,46(11)	111,69(17)
N2-P3-N3	121,31(11)	119,55(17)
N2-P3-N6	106,88(11)	107,53(17)
N2-P3-N15	107,10(11)	109,65(17)
C5-N4-C12	120,32(19)	116,2(3)
N6-P3-N15	101,62(10)	100,07(17)

Fosfazen halkasında, endosiklik N3-P1-N1 [116,45(11) °] açısı, standart trimer bileşiğinde de olduğu gibi, ekzosiklik O1-P1-N4 [101,06(9) °] açısından daha küçüktür (Bullen 1971). Bu veriler bileşik **B9** üzerindeki süstitüentlerin elektron verici ve elektron çekici etkilerinden beklenen şekildedir. Bileşik **B9**'da P3-N3-P1 ve P1-N1-P2 bağ açıları 122,24(11)-121,42(13) ° aralığında gözlenirken, P2-N2-P3 açısının değeri de 122,13(11) ° olarak görülmektedir. Bileşik **B10** için endosiklik N3-P1-N1 [116,51(16) °] açısı, standart trimer bileşiğinde de olduğu gibi, ekzosiklik O1-P1-N4 [103,36(15) °] açısından daha küçüktür. Bu veriler bileşik **B10** üzerindeki süstitüentlerin elektron verici ve elektron çekici etkilerinden beklenen şekildedir. Bileşik **B10**'da P3-N3-P1 ve P1-N1-P2 bağ açıları 122,24(17)-119,66(19) ° aralığında gözlenirken, P2-N2-P3 bağ açısı 122,10(10) ° değerinde görülmektedir.

KAYNAKLAR

- Allcock, H.R. ve Siegel, L.A. (1964), "Phosphonitrilic compounds. III. Molecular inclusion compounds of tris (o-phenylenedioxy)phosphonitrile trimer", *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5140-5144.
- Allcock, H.R. (1972), "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) Chemistry", *Chem. Rev.*, **72**, 4-315.
- Allcock, H.R. (1972a), "Phosphorus-nitrogen compounds. Cyclic, linear and high polymeric systems", *Academic Press, Inc.*, New York.
- Allcock, H.R., Fuller, T.J., Matsumura, K. (1982), "Hydrolysis pathways for amino phosphazenes", *Inorg. Chem.*, **21**, 515-521.
- Allcock, H. R., Austin, P. E., Kwon, S. (1986), US Patent No: 4,880,622.
- Allcock, H.R. ve Turner, M.L. (1993), "Ring expansion and polymerization of transannular bridged cyclotriphosphazenes and their spirocyclic analogs", *Macromolecules*, **26**, 3-10.
- Allcock, H. R., Klingenberg E.H. (1995), *Macromolecules*, **28**, 4351.
- Allcock, H. R., Morrissey, C. T., Way, W. K., Winograd, N. (1996), "Controlled Formation of Carboxylic Acid Groups at Polyphosphazene Surfaces; Oxidative and Hydrolytic Routes", *Chem. Mater.*, **8**, 2730-2738.
- 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", *Macromolecules.*, **29**, 7740-7747.
- Allcock, H.R. (2003), "Chemistry and Applications of Polyphosphazenes", *John Wiley and Sons*.
- Allcock, H.R. (2006), *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **10**, 231.
- Allcock, H.R., Kellam, E.C., Morford, R.V., Conner, D.A., Welna, D.T., Chang, Y., Allcock, H.R. (2007), *Macromolecules* **40**, 322.

- Allen C. W., Faught J.B., Moeller T., Paul I.C. (1968), "Aryl-substituted phosphonitric fluorides. IV. The crystal and molecular structure of 1,1-diphenylphosphonitric fluoride trimer", *Inorg. Chem.*, **8**, 1719-1727.
- 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.
- Audrieth F., Schirmer F.B., Steinman R. (1942), *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2377.
- Audrieth F., Toy A.D.F., Steinman R. (1943), *Chem. Rev.* **32**, 109.
- Singh, A., Krogman, N.R., Sethuraman, S., Nair, L.S., Sturgeon, J.L., Brown, P.W., Laurencin, C.T., Allcock, H.R. (2006), *Biomacromolecules*, **7**, 914-918.
- Beak, H., Cho, Y., Lee, C. ve Shon, Y. (2000), "Synthesis and Antitumor Activity of Cyclotriphosphazene-(diamine) Platinum(II) Conjugates", *Anti Cancer Drugs*, **11**, 715-725.
- Bešli, S., Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J. Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Çiftçi, G.Y. ve Yeşilot, S. (2002), *J. Am. Chem. Soc.* **125(16)**, 4943.
- Bešli, S. (2000), "Mono ve difonksiyonlu bileşiklerin tetraetilenglikol türevi fosfazenler ile reaksiyonları", *Doktora tezi*, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 114 sayfa.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. ve Hökelek, T. (2004a), "Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel spiro-Crypta-phosphazenes. Structure of {Pentane-3-oxa- N,N'-bis(1,5-oxybenzyl)-spiro(propene-1',3'-diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo- 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazatriene}", *Part IX. J. Molecular Structure.*, **707**, 139-146.
- Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z. ve Hökelek, T. (2004b), "Phosphorus-Nitrogen Compounds : Novel spiro-Cyclic Phosphazene Derivatives. Structure of N,N'-Propane-bis{[spiro-2-(2-oxybenzylamino)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazatriene}", *Part VIII. Helv. Chim. Acta.*, **87**, 2088-2099.
- Bode, H., Bach, H. (1942), "Über phosphornitril-verbindungen, I. Mitteil.: phenyl-derivat-destriphosphornitrilchlorides", *Chem. Ber.*, **75**, 215-226.
- Brandt, K., Kupka, T., Drodz, J., van de Grampel, J.C., Meetsma, A. and Jekel,

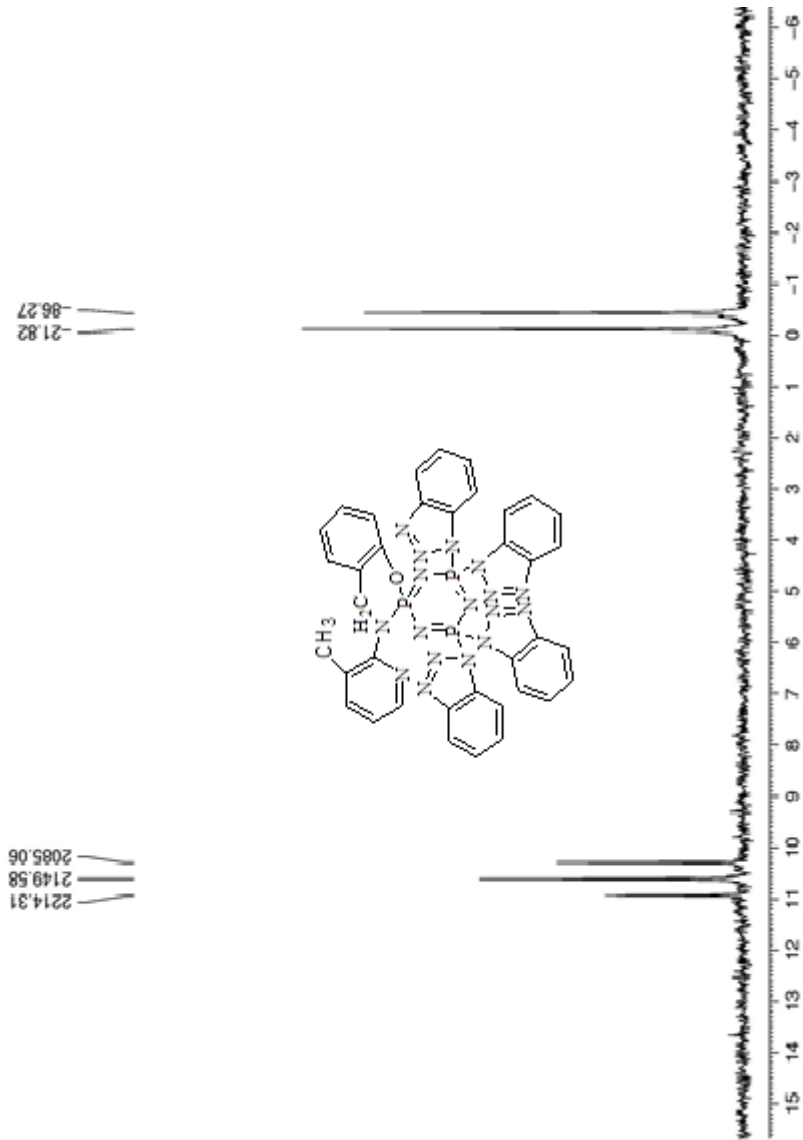
- A.P.(1995), "New DioxytetraethyleneoxyMacrocyclicCyclophosphazene Derivatives", *Inorg. Chim. Acta.*,**228**, 187-192.
- Brandt, K.,Kruszynski, R., Bartczak, T. J., Czomperlik, I. P. (2001), "AIDS-relatedLymphomaScreenResultsandMolecularStructureDetermination of a New CrownEtherBearingAziridinylcyclophosphazene, potentiallyCapeble of Ion-Regulated DNA Cleavage Action", *InorganicaChimicaActa*, **322**, 138-144.
- Brockway L.O. ve Bright, W.M. (1943), *J. Am. Chem. Soc.*,**65**, 1551.
- Bullen G. J. (1971), "An improveddetermination of the crystalstructure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosponitrilicchloride) ",*J.ChemSoc. A*,1450–1453.
- Chandrasekhar V.,Thomas K.R. (1993), "Coordinationandorganometallicchemistry of cyclophosphazenesandpolyphosphazenes", *J. Appl. Organomet.Chem.*,**7**, 1-31.
- Coles, S.J.,Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin, Ş., Uslu, A. ve Yeşilot, S. (2004), "Stereogenicproperties of 1,3-disubstitue derivatives of cyclotriphosphazatrienecis(mezo) andtrans (racemic) isomers", *anorg.Chem.Communications*, **7**, 657-661.
- Dal, H.,Süzen,Y., Şahin, E. (2007), "Synthesis, spectralstudies of salicylidine-pyridines: Crystalandmolecularstructure of 2-[(1*E*)-2-aza-2-(5-methyl (2-pyridyl)ethenyl)]-4-bromobenzen-1-ol", *SpectrochimicaActaPart A*,**67**, 808–814.
- Das, S. K.,Keat B., Shaw R. A. ve Smith B. C. (1965), "Phosphorus–nitrogenCompounds.Part XVI. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatrienewitht-butylamine", *J. Chem. Soc.*, 5032-5036.
- Davies, D.B.,Clayton T. A., Eaton E. A., Shaw R. A. (2000), "ChiralConfigurations of Cyclophosphazenes",*J. Am. Chem. Soc.*,**122(50)**, 12447-12457.
- Eliel, E.L.,Wilén, S.H. ve Mander, L, (1994), *Stereochemistry Of OrganicCompounds*Wiley: London.

- Grampel, DE J.C. (1992), "Selected chemistry of cyclophosphazenes and cyclothiaphosphazenes", *Coordination Chem. Rev.*, **112**, 247.
- Greish, Y.E., Bender, J.D., Lakshmi, S., Brown, P.W., Allcock, H.R., Laurencin, C.T. (2005), *Biomaterials*, **26**, 1.
- Hoffman, A.W. (1884), *Ber.*, **17**, 1909.
- İlter, E.E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. ve Hökelek, T. (2004), "Phosphorus-nitrogen Compounds. *spiro-* and crypta-Phosphazene Derivatives: Synthesis and Spectral Investigations. Structure of Butane-N,N'-bis(1,4-oxybenzyl)-spiro(propane-1,3-diamino)tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5-triphosphazatriene", *Part VII.J. Mol. Struct.*, **697**, 119-129.
- John K. ve Moeller, J. (1960), *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2647.
- Klein, R., Welna, D.T., Weikel, A., Allcock, H.R., Runt, J. (2007), *Macromolecules*, **40**, 3990.
- Konar, V., Yılmaz, O., Ozturk, A.I., Kirbag, S., Arslan, M. (2000), "Antimicrobial Effects of Bomphos and Phomphos on Bacterial and Yeast Cells", *Bioorganic Chemistry*, **28**, 214-225.
- Kosch, G. ve Becke-Goehring, M. (1959), "Zur Kenntnis der phosphornitrilchloride," *Chem. Ber.*, **92**, 1188-1195.
- 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., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 3155-3167.
- Kusuda, T., Hakozaiki, S. ve Kajiwar, N. C.A. (1992), *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP*, **121**, 94-272.
- Lensink, C., Bartel, R., Grampel, De J.C. (1984), "Geminal bis[(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes

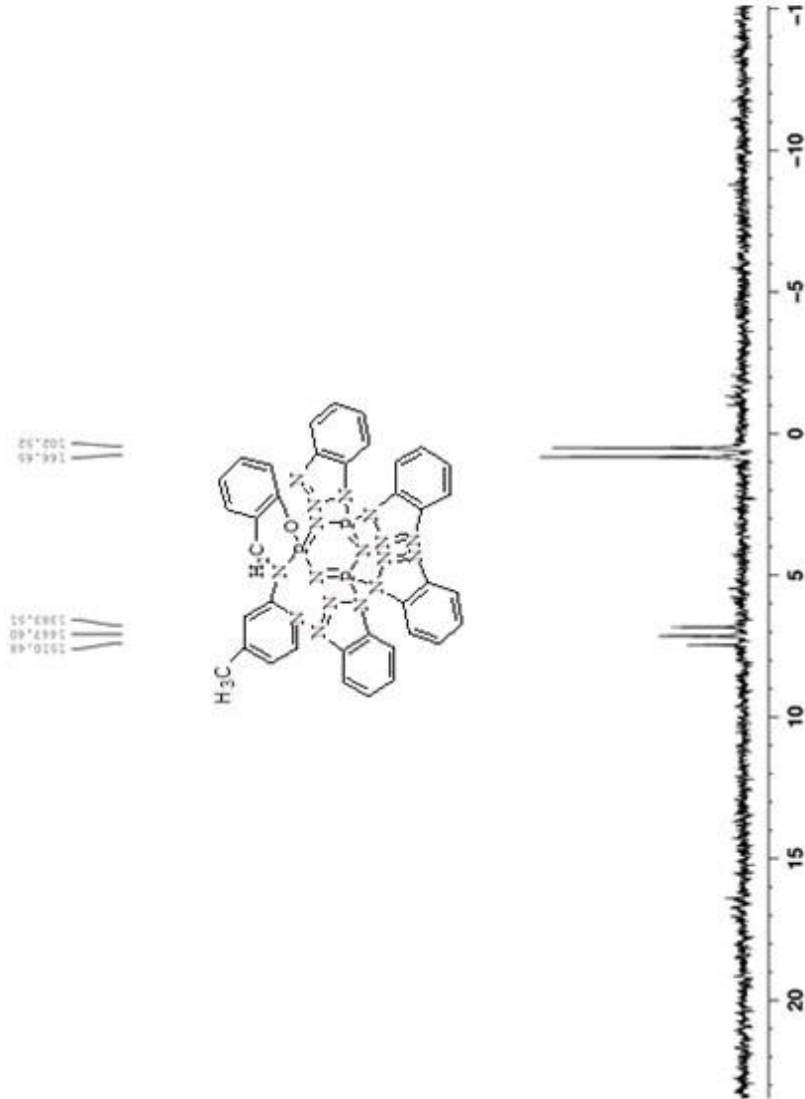
- ntesis: substitution reactions, and nuclear magnetic resonance spectra”, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **8**, 1521–1526.
- Liebig J. V. (1834), “Übereine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff – Nachtrag”, *Annalen*, **11**, 139–151.
- Nair, L., Bhattacharyya, S., Bender, J.D., Greish, Y.E., Brown, P.W., Allcock, H.R., Laurencin, C.T. (2004), *Biomacromolecules*, **5**, 2212.
- Manners, I., Winnik, M.A., Coll, J.B., Masoumi, Z., Yekta, A., Gu, Z.P. (1996), *Advanced Materials*, **8 (9)**, 768.
- Mariya, K., Mizusaki, H., Kato, M., Yano, S. ve Kajiwar, H. (1995), *Liquid Crystals*, **18(5)**, 795.
- Meyer, K.H., Lotmar, W. ve Pankow, G.W. (1936), *Helv. Chim. Acta*, **19**, 930.
- Palma, G., Valenti, F., Parnigotto, P.P., Calicet, P., Veronese, F.M., Lora, S., Langone, F. (1995), *Biomaterials*, **16(5)**, 347.
- Peterson, E.S., Stone M.L., McCaffrey R.R., Cummings D.G. (1993), *Seperation Science and Technology*, **28 (1-3)**, 425.
- Porwollik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, A.T., Davies, D.B., Eaton, R.J., Shaw, R.A. (2002), “Diastereoisomeric singlycyclophosphazene-macrocyclic Compounds”, *Inorg. Chem.*, **41**, 4944-4951.
- Rose, H. (1834), *Ann.*, **11**, 131.
- Shaw, R.A., Fitzsimmons, B.W. ve Smith, B.C. (1962), “The phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)”, *Chem. Rev.*, **62**, 247-281.
- Steiner, A., Zacchini, S. ve Richards, P.I. (2002), “From neutral iminophosphorane to multianionic phosphazenes. The coordination chemistry of imino-aza-P(V) ligands”, *Coord. Chem. Rev.*, **227**, 193-216.
- Stokes, H. N. (1895), *Am. Chem. J.*, **17**, 275.
- Sullivan, J.M. ve Medina, R. C. A. (1984), *Def. Publ. U.S. Pat. Off. T.S.*, **133**, 105-605.
- Şahin, Ş. (2008), “Spiran köprülü siklofosfazen bileşiklerinin sentezi ve stereokimyasal özelliklerinin incelenmesi”, *Doktora tezi*, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 94 sayfa.

- Tercan, B., Hökelek, T., Dal, H., Süzen, Y. ve Kılıç, Z. (2004), “4',4',6',6'-Tetrachloro-3,4-dihydro-3-(6-methylpyridin-2-yl)spiro[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosphazene)”, *Acta Cryst.*, **60(C)**, 639-641.
- Tercan. B., Hökelek, H., Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş. ve Kılıç, Z. (2004a), “6'-Dichloro-3,3',4''-tetrahydro-2H-1,3-benzoxazine-2-spiro-2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosphazene)-4'-spiro-2''-2H-1,3-benzoxazine”, *Acta Cryst.*, **60(E)**, 795-797.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş. ve Kılıç, Z. (2004b), “4,4,6,6-Tetrachloro-1',3'-[2,2'-(3-oxapentane-1,5-dioxy)dibenzyl]-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosphazene-2-spiro-2'-1,3,2-diazaphospholanebenzenehemisolvate”, *Acta Cryst.*, **60(E)**, 1369-1372.
- Yeşilot, S. (2003), “Yeni tip fosfazen bileşiklerinin sentezi ve kiral özelliklerinin incelenmesi”, *Doktora tezi*, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yılmaz, O., Aslan, F., Öztürk, A.I., Vanlı, N.S., Kırbağ, S., Arslan, M. (2002), *Bioorg. Chem.* **30**, 303.
- Weber, E. (1989), *Crownethers and analogs*. John Wiley and Sons Ltd. Great Britain.
- Welna, Y., Allcock, H.R., Kellam, E.C., Morford, R.V., Conner, D.A., Chang, D.T., Allcock, H.R. (2007), *Macromolecules*, **40**, 322.
- Vicente, V., Fruchier, A. ve Cristau, H.J. (2003), “Determination of ³¹P, ³¹P coupling constants in cyclotriphosphazenes and their influence on ¹H and ¹³C NMR spectra of phosphorus substituents”, *J. Mag. Reson. Chem.*, **41**, 183-192.
- Zerbi, G., Sberveglieri, G., Gallazi, M.C., Faglai, G., Anchisini, R. (1996), *Int. Meeting on Chem. Sensors*, 8.

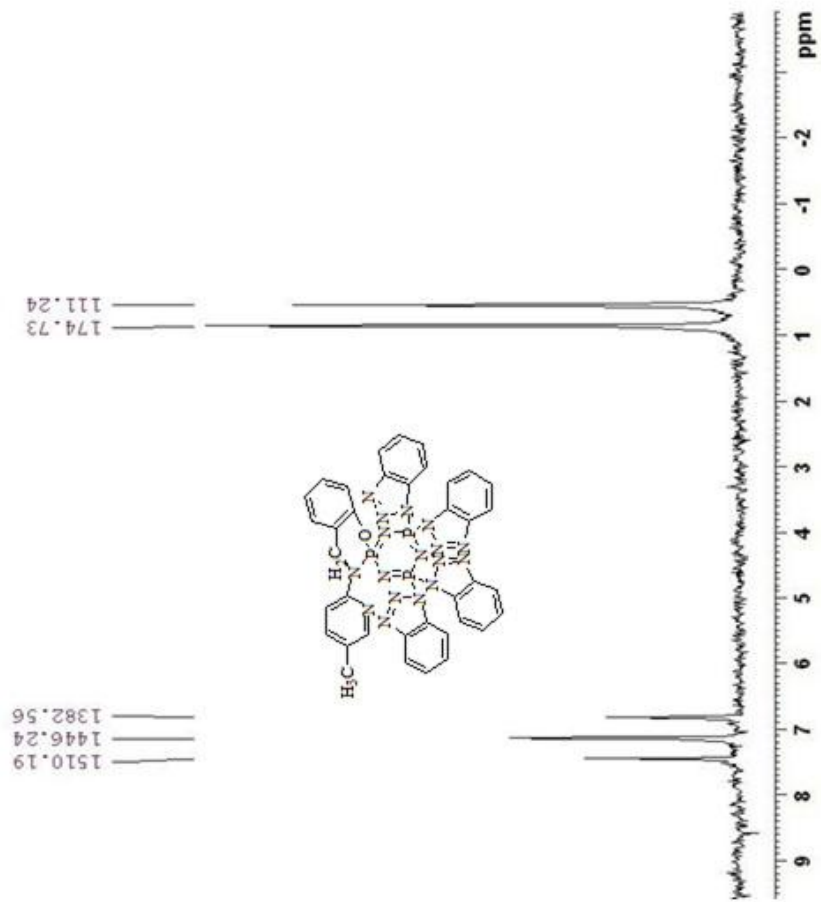
Ek 1. Bileşik **B1**'in ^{31}P -NMR Spektrumu



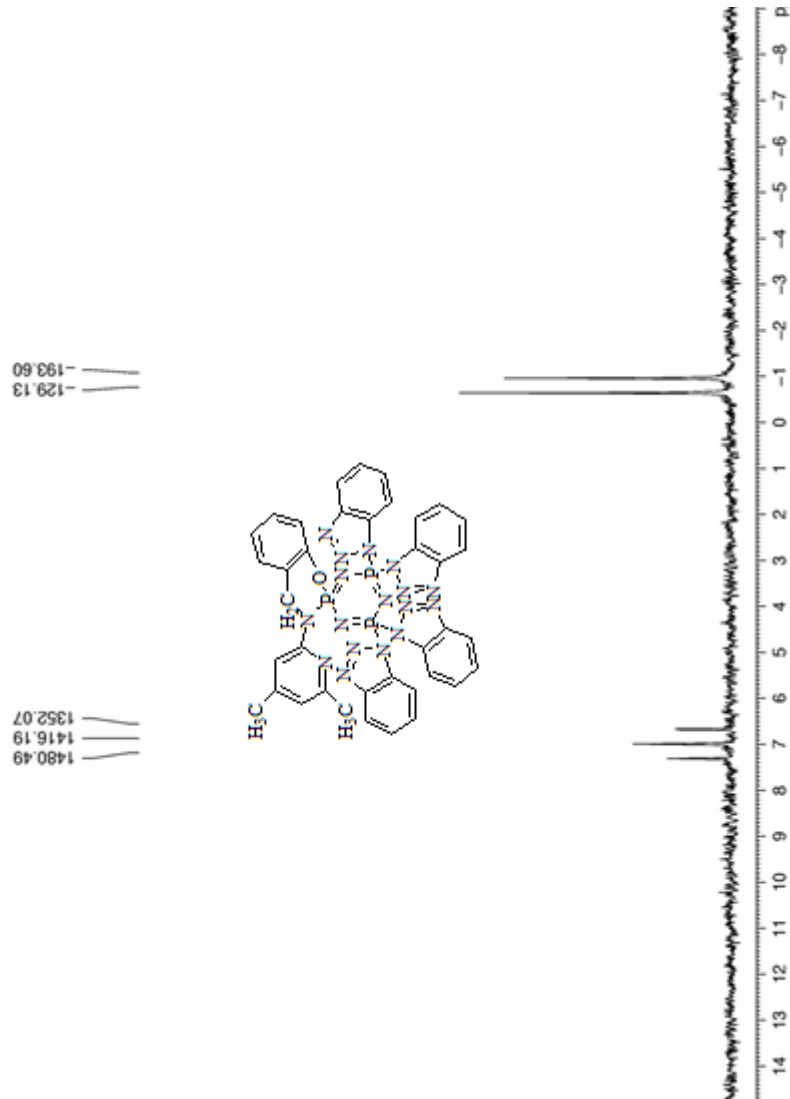
Ek 2. Bileşik **B2**'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



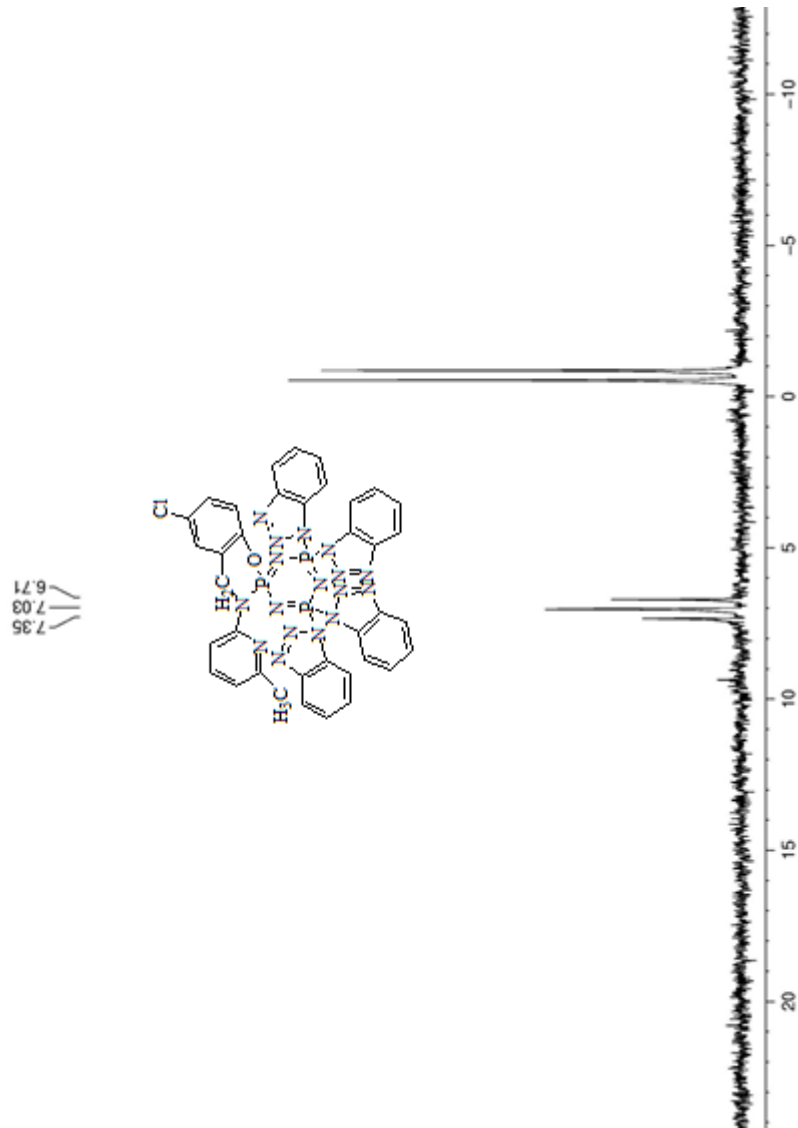
Ek 3. Bileşik B3'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



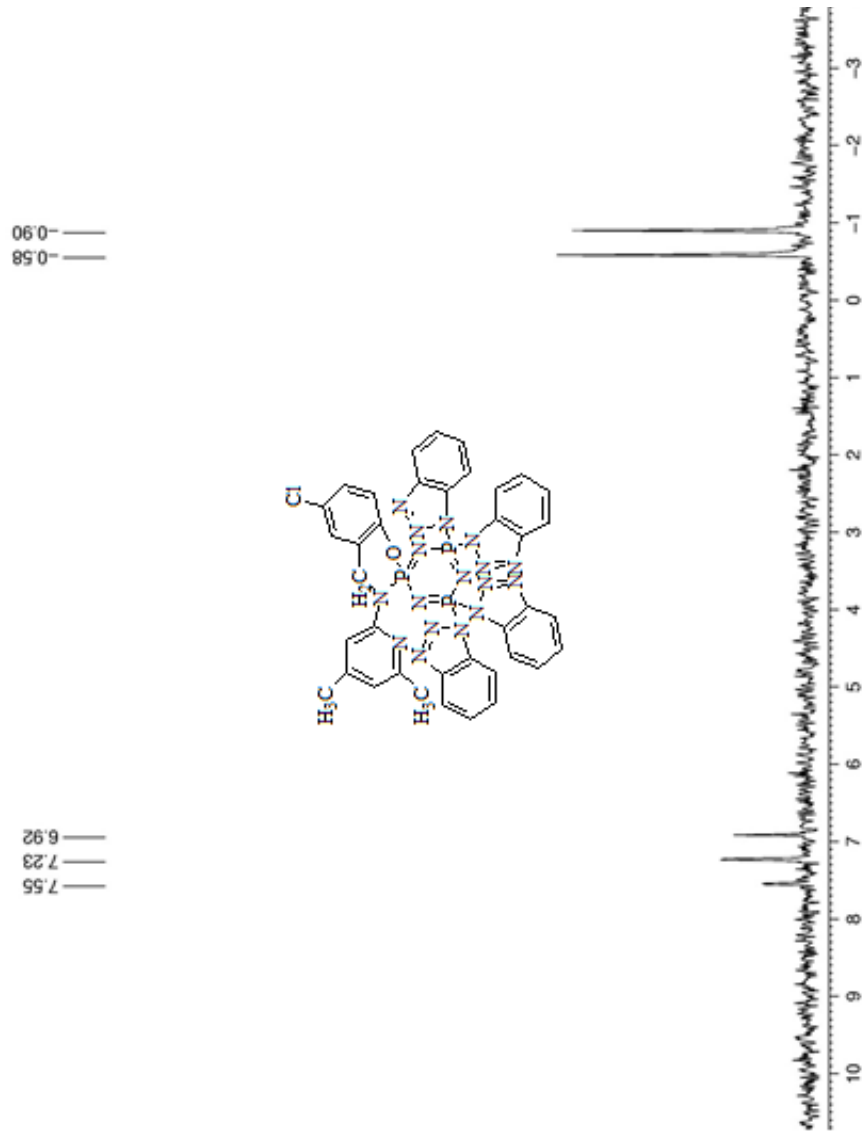
Ek 4. Bileşik **B4**'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



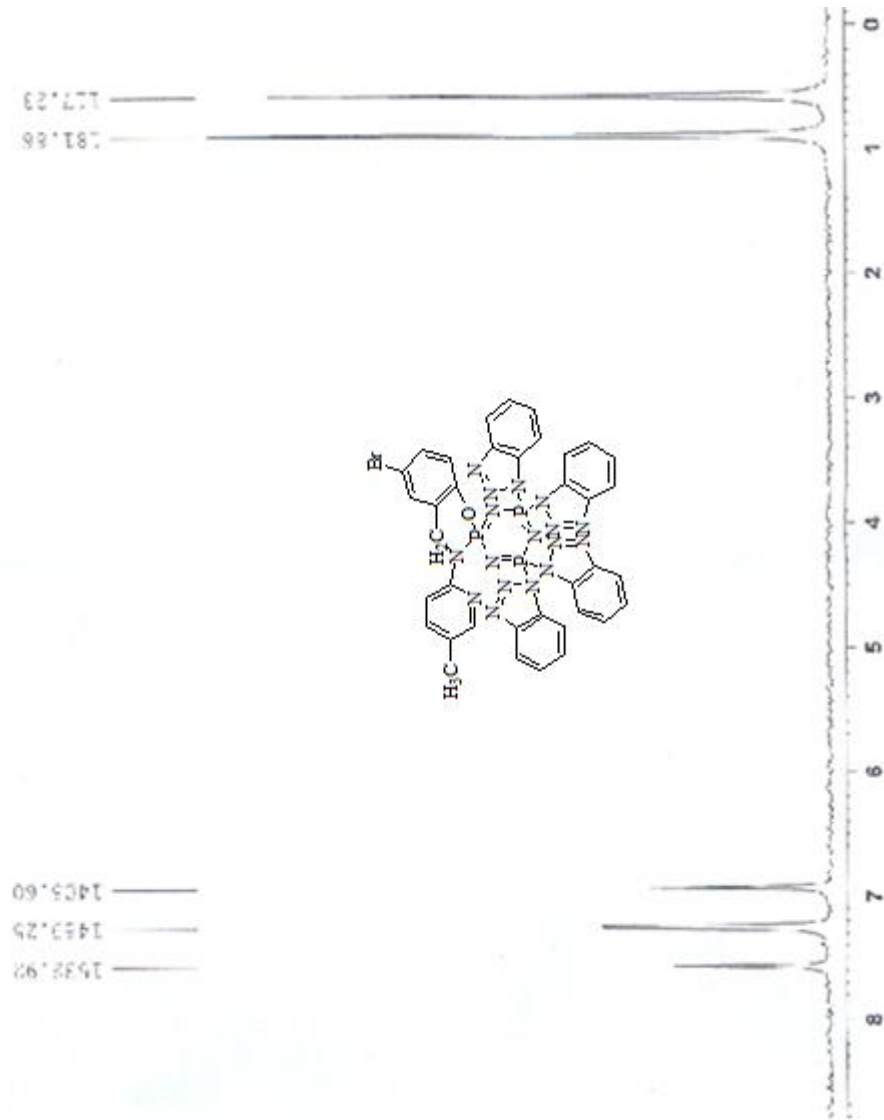
Ek 5. Bileşik **B5**'in ^{31}P -NMR Spektrumu



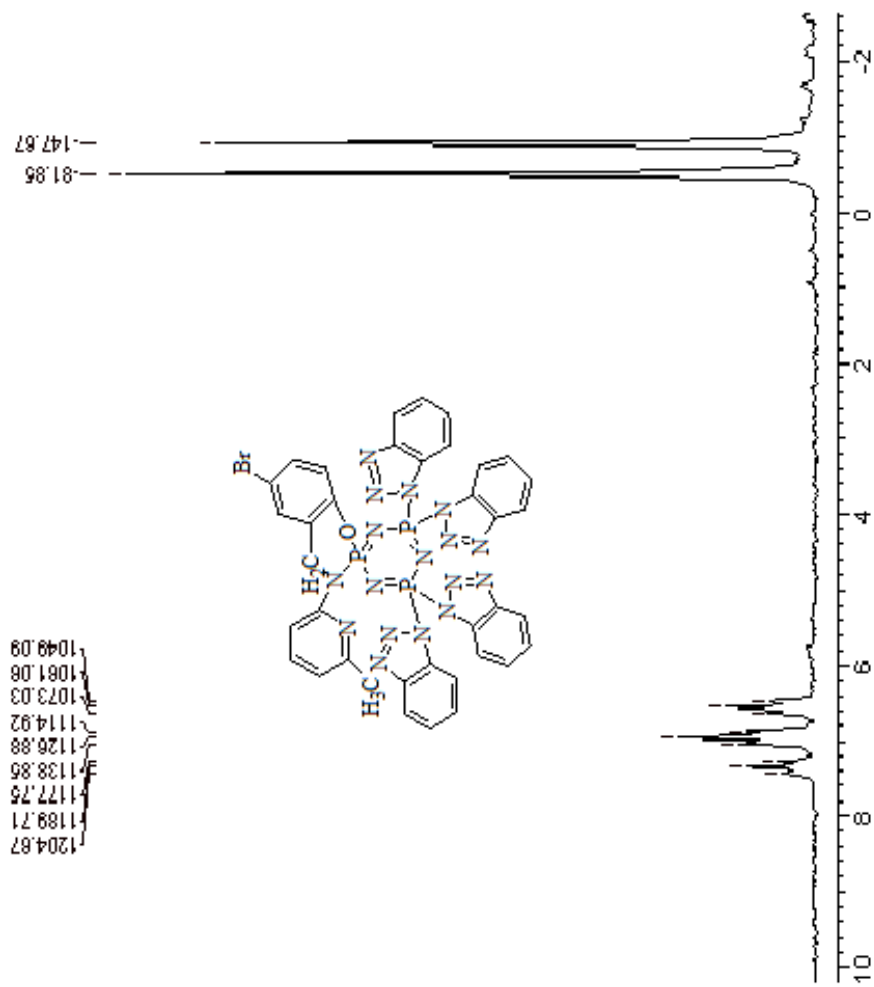
Ek 6. Bileşik **B6**'nın ^{31}P -NMR Spektrumu



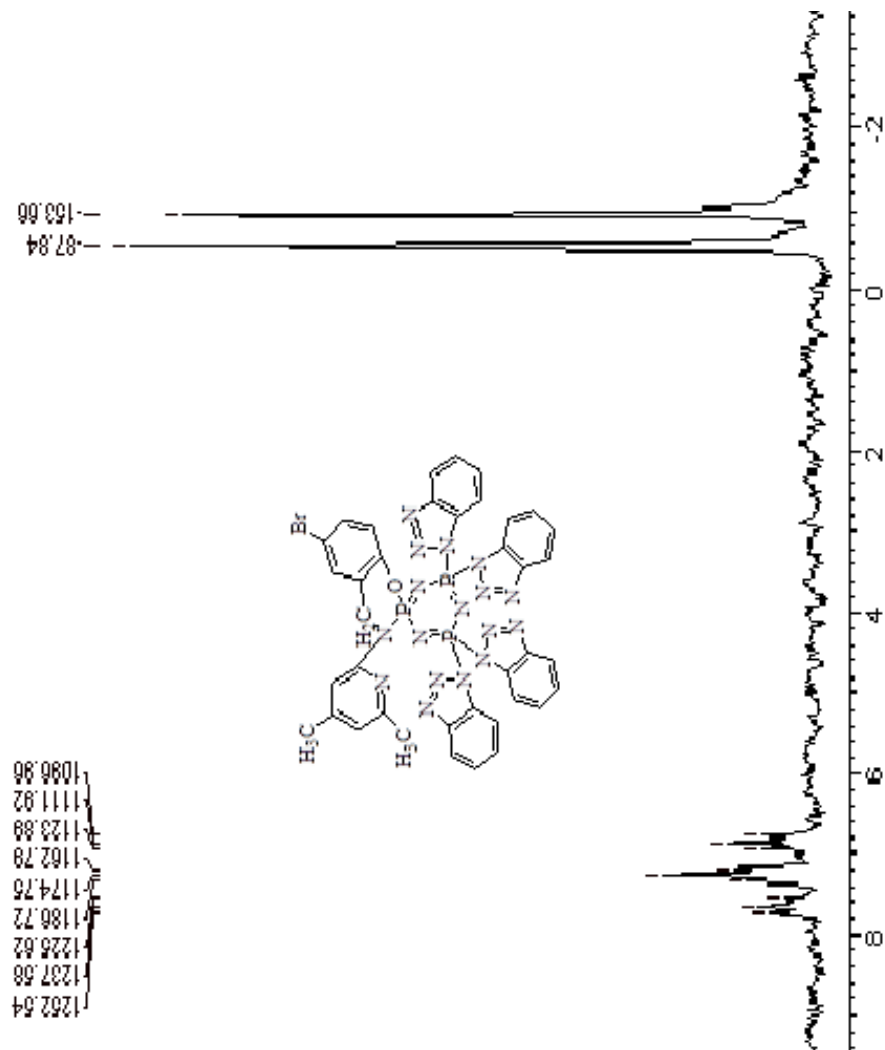
Ek 7. Bileşik B7'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



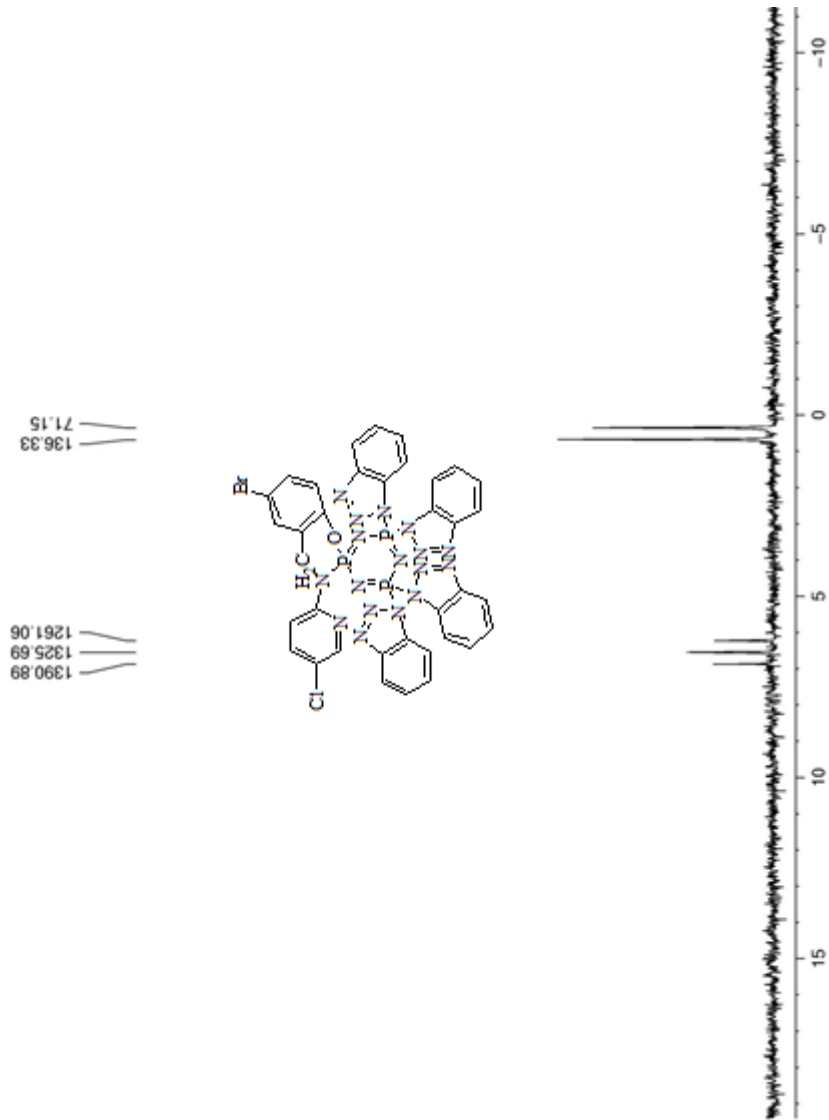
Ek 8. Bileşik B8'in ^{31}P -NMR Spektrumu



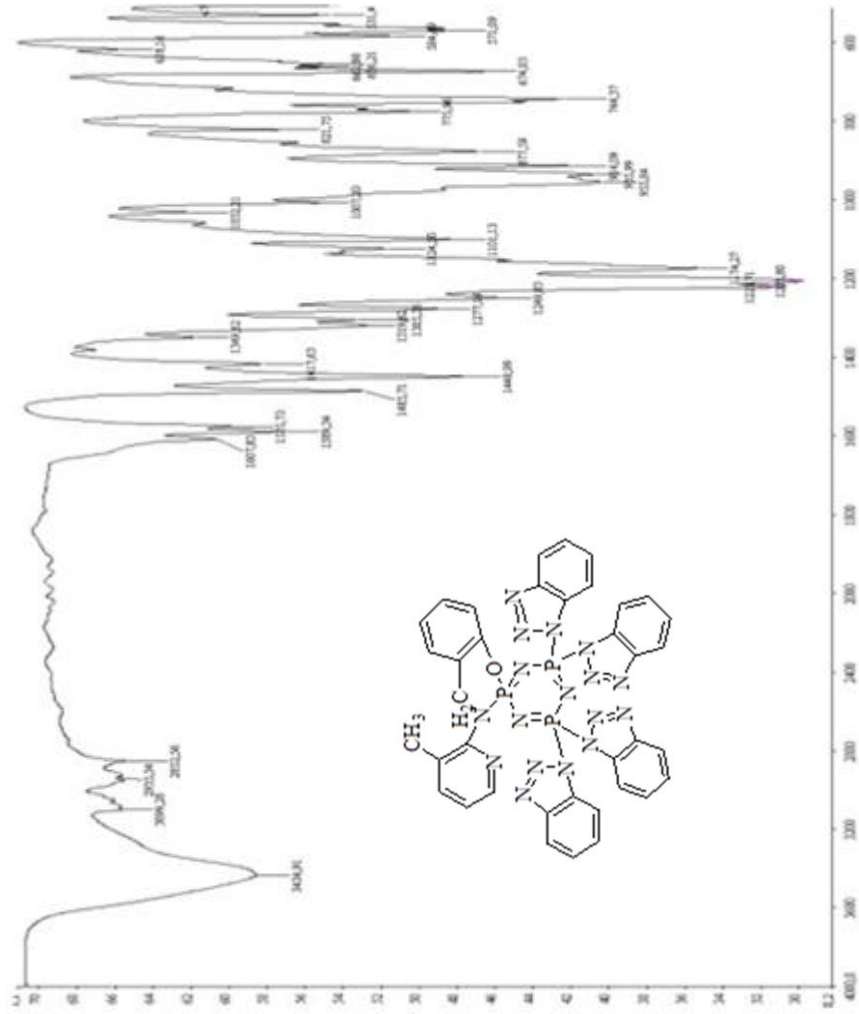
Ek 9. Bileşik **B9**'un ^{31}P -NMR Spektrumu



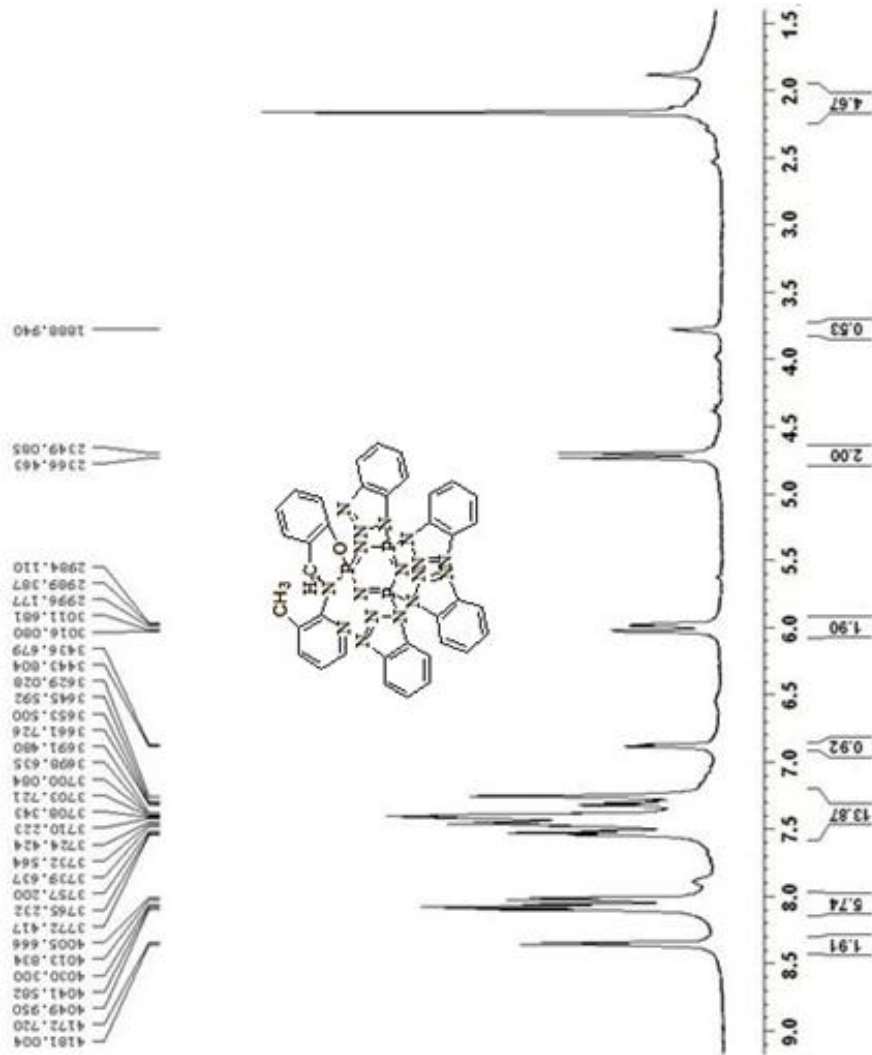
Ek 10. Bileşik **B10**'un ^{31}P -NMR Spektrumu



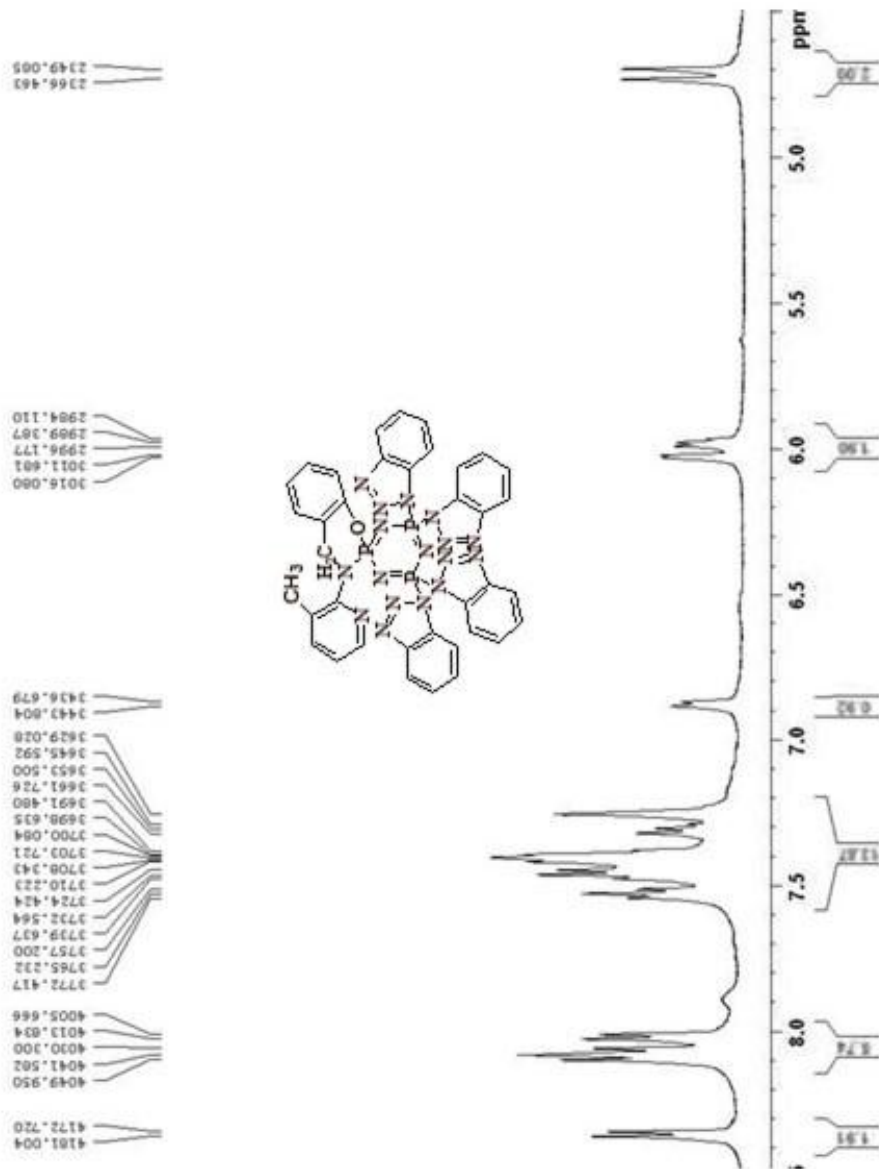
Ek 11. Bileşik **B1**'in FT-IR Spektrumu



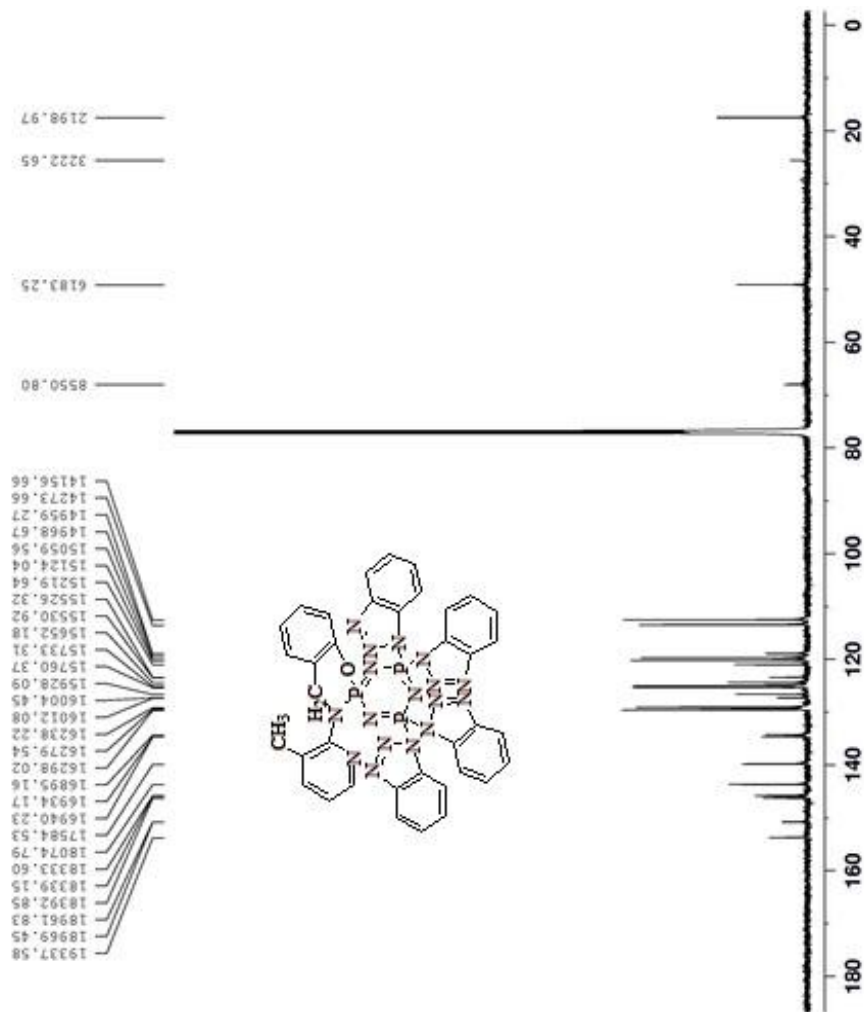
Ek 12. Bileşik B1'in ^1H -NMR Spektrumu



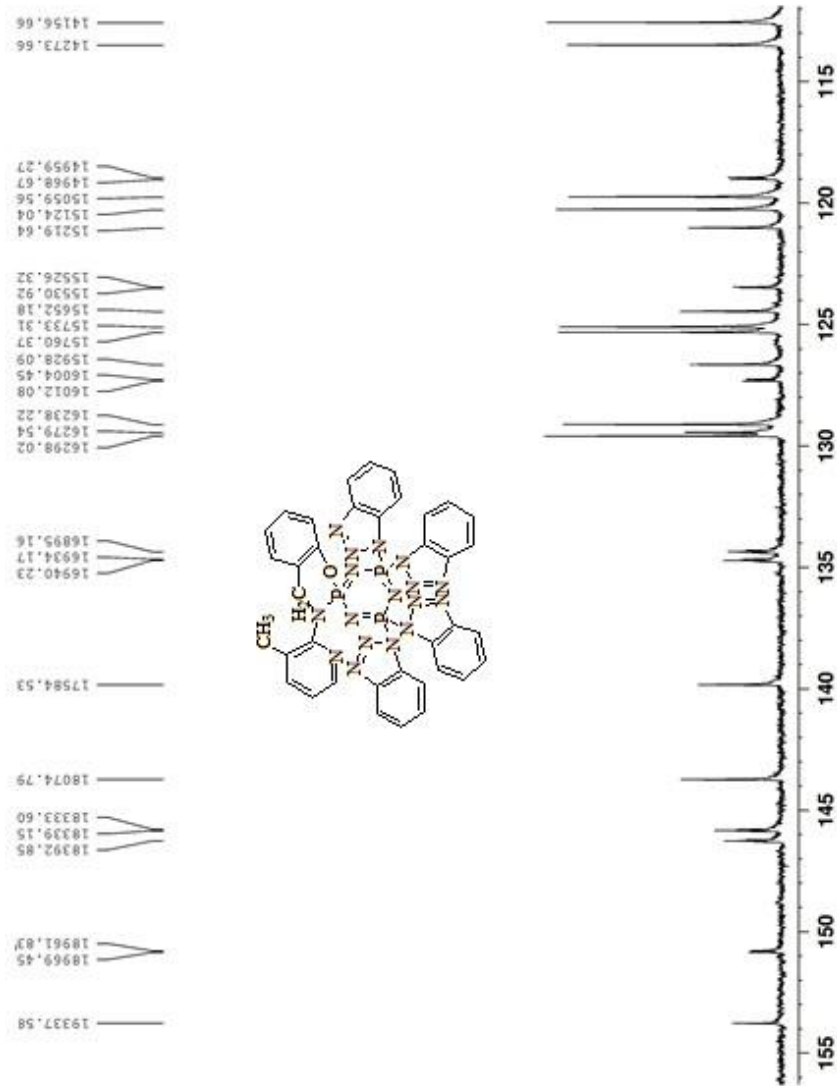
Ek 13. Bileşik **B1**'in açılmış ^1H -NMR Spektrumu



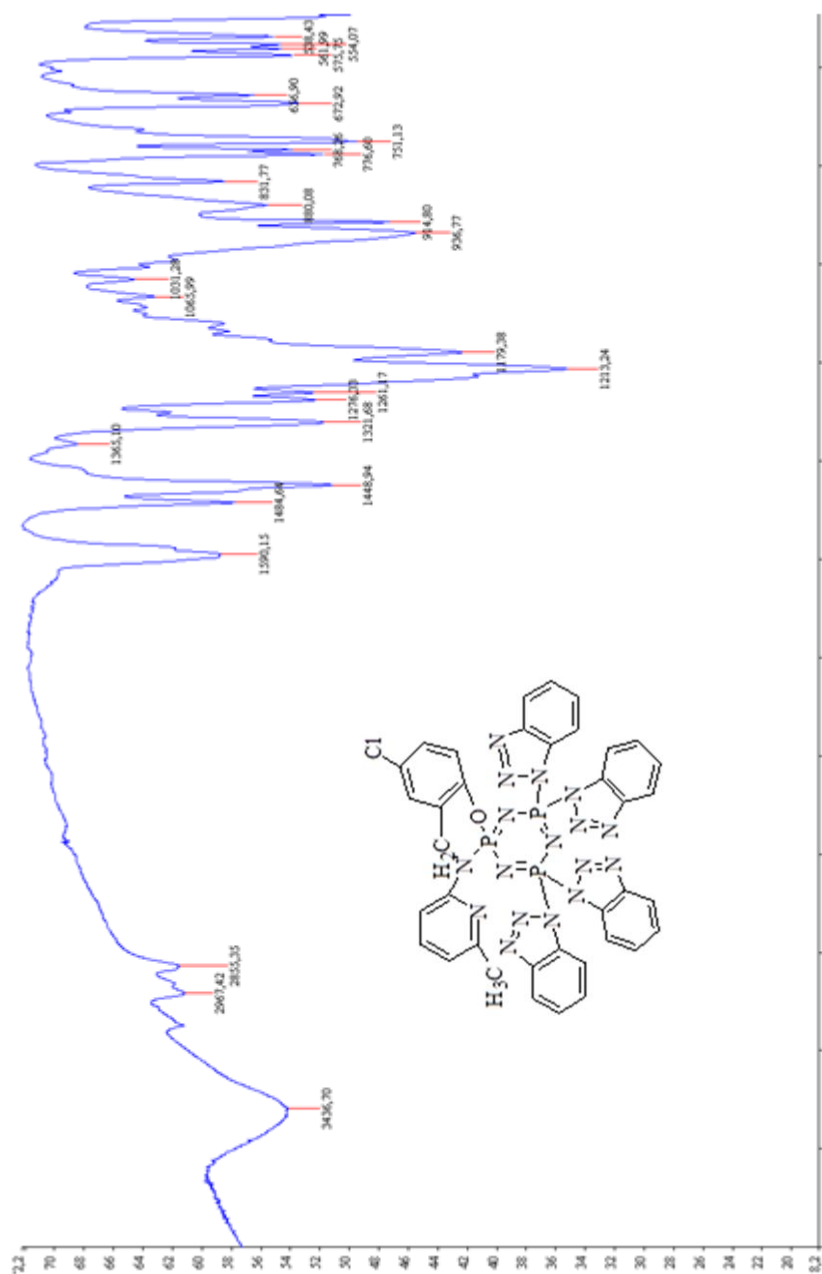
Ek 14. Bileşik B1'in ^{13}C -NMR Spektrumu



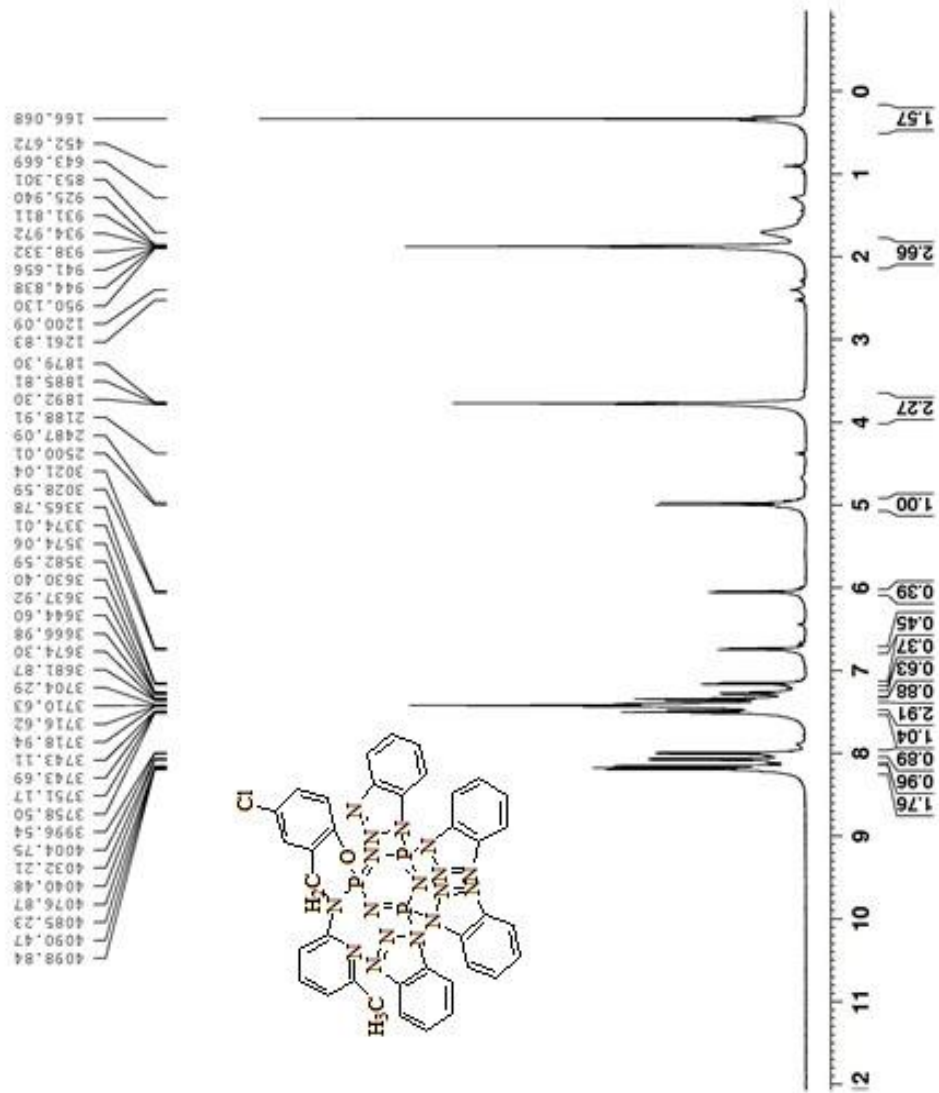
Ek 15. Bileşik B1'in açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



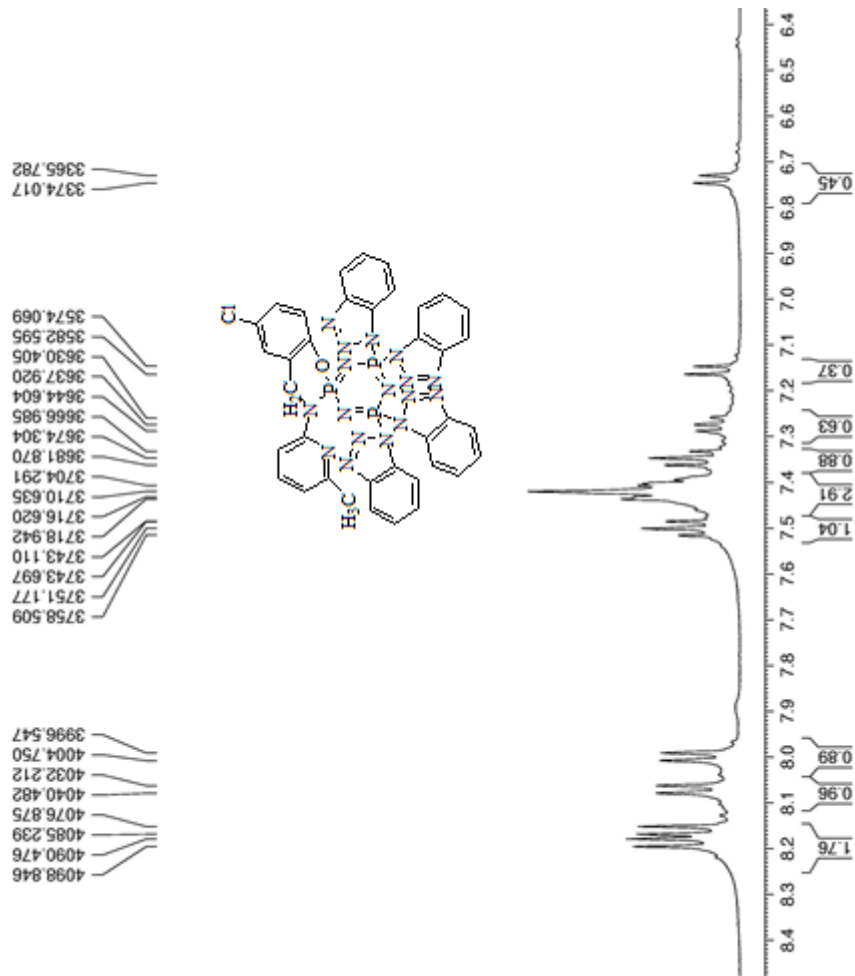
Ek 16. Bileşik **B5**'in FT-IR Spektrumu



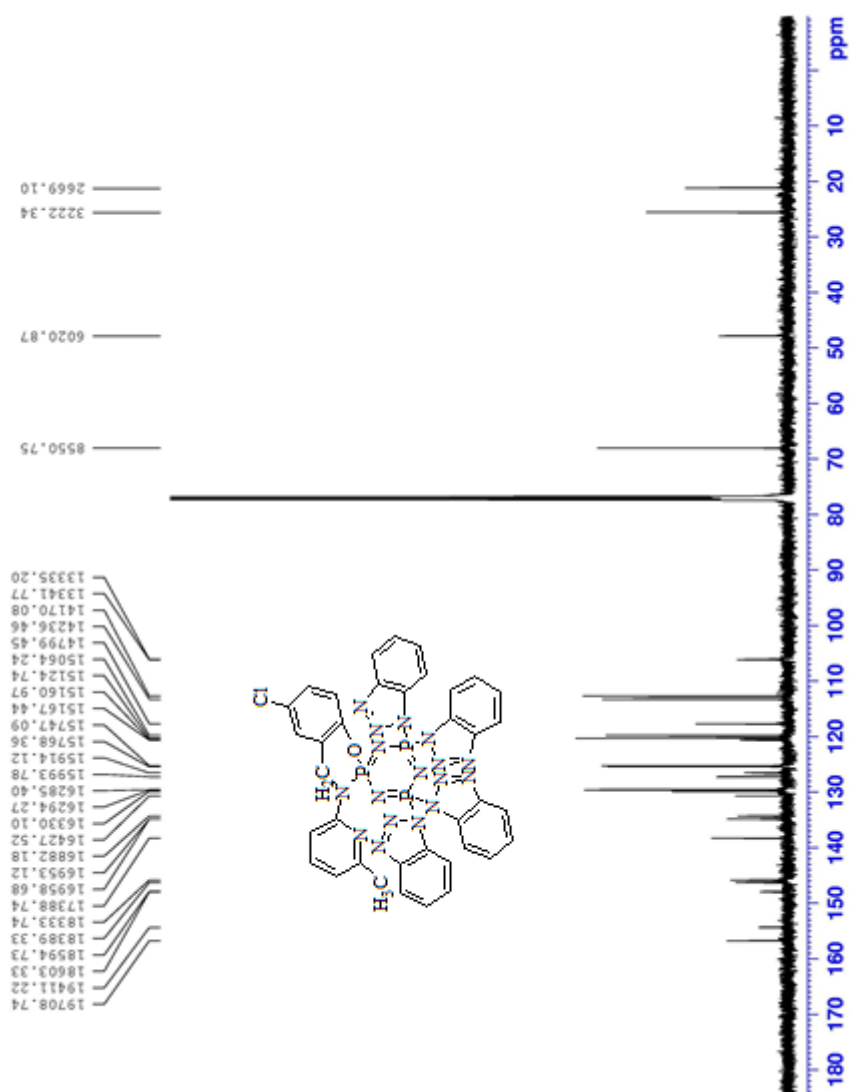
Ek 17. Bileşik B5'in ^1H -NMR Spektrumu



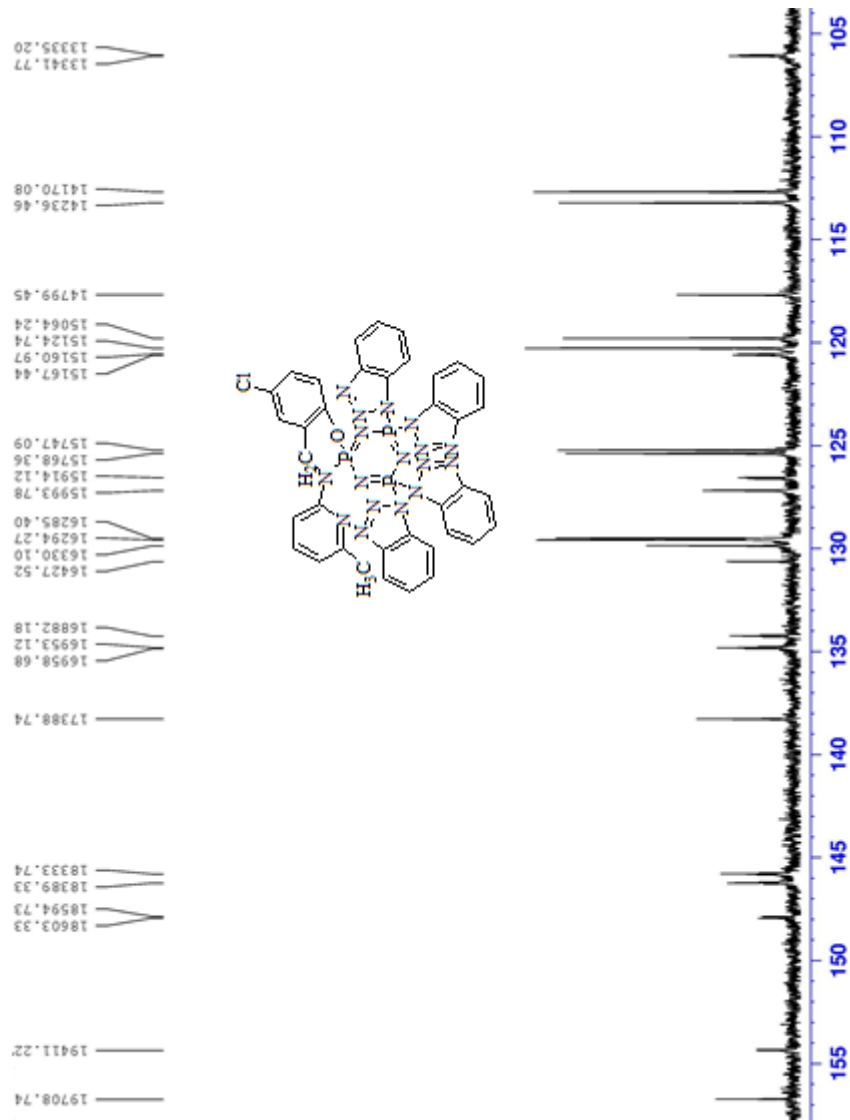
Ek 18. Bileşik **B5**'in açılmış ^1H -NMR Spektrumu



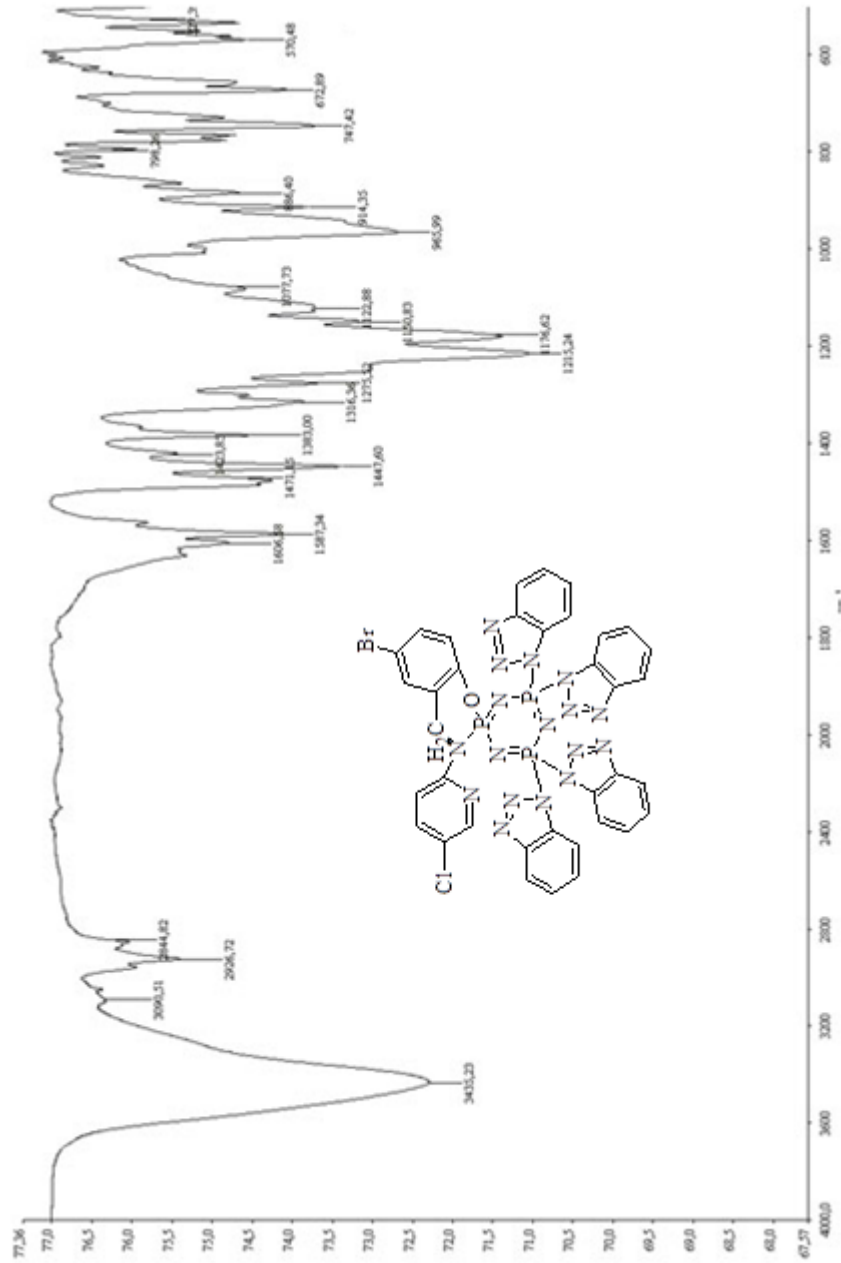
Ek 19. Bileşik B5'in ^{13}C -NMR Spektrumu



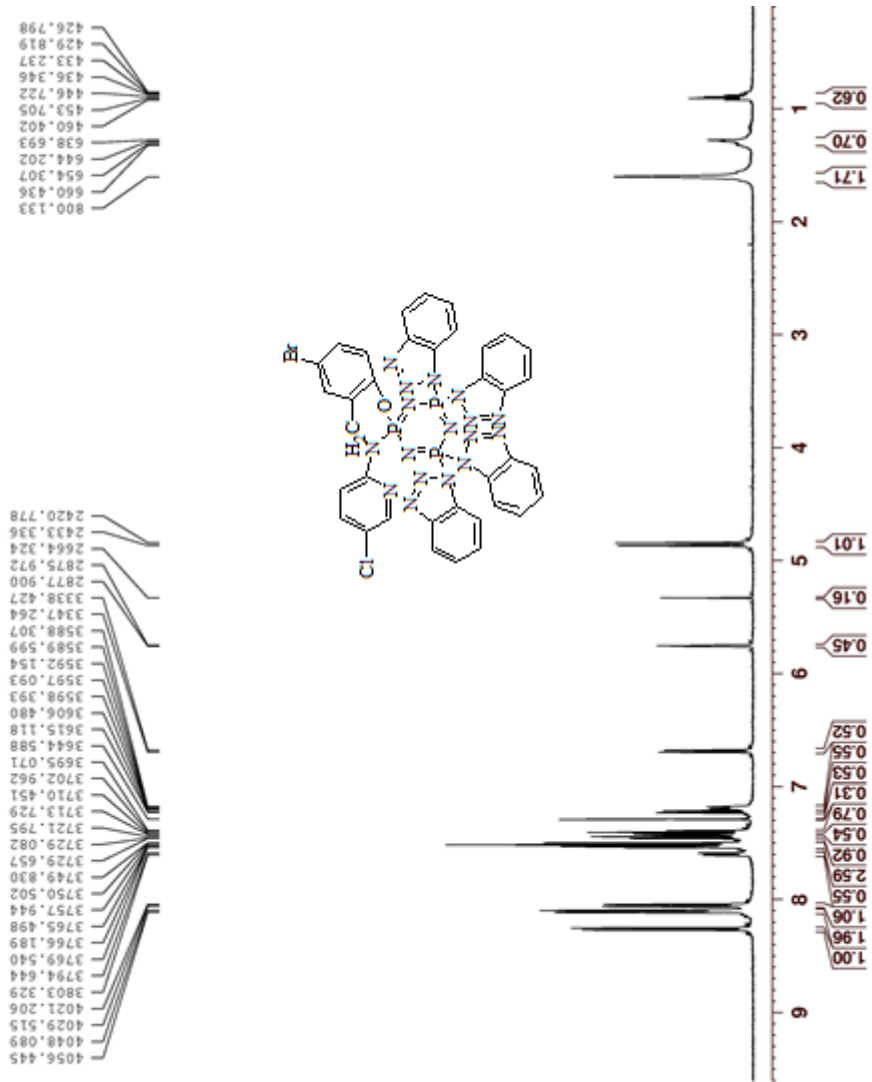
Ek 20. Bileşik **B5**'in açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu



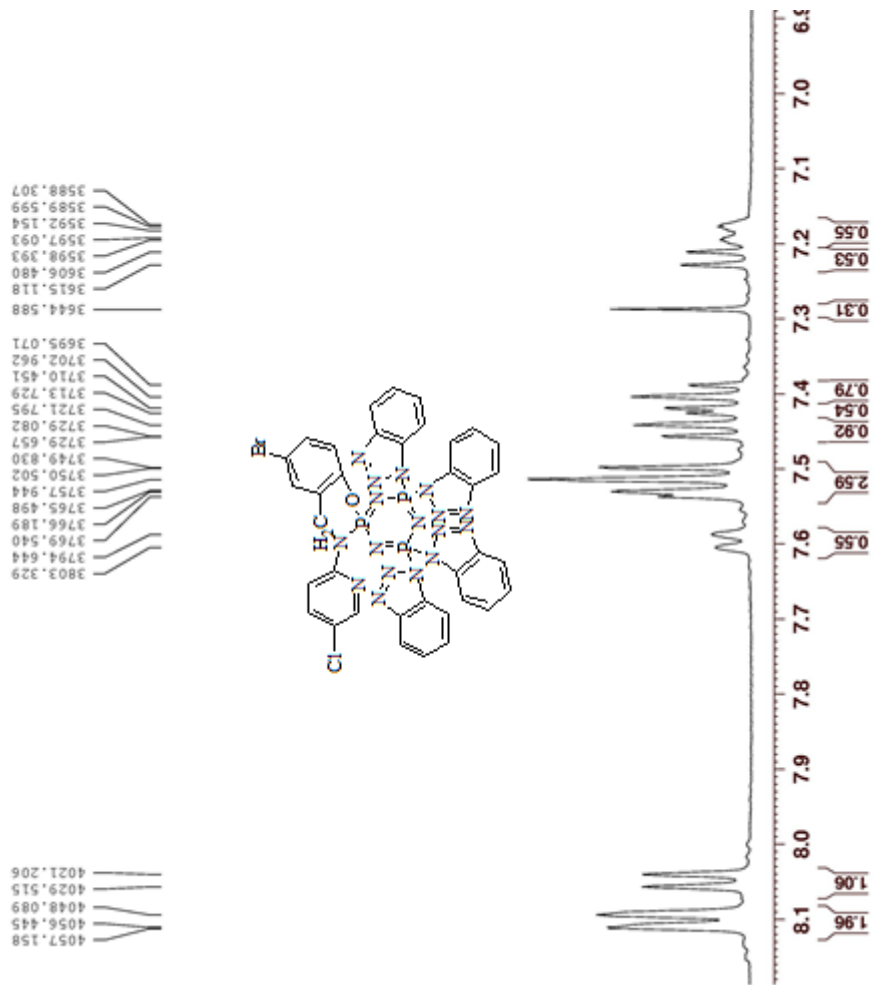
Ek 21. Bileşik B10'un FT-IR Spektrumu



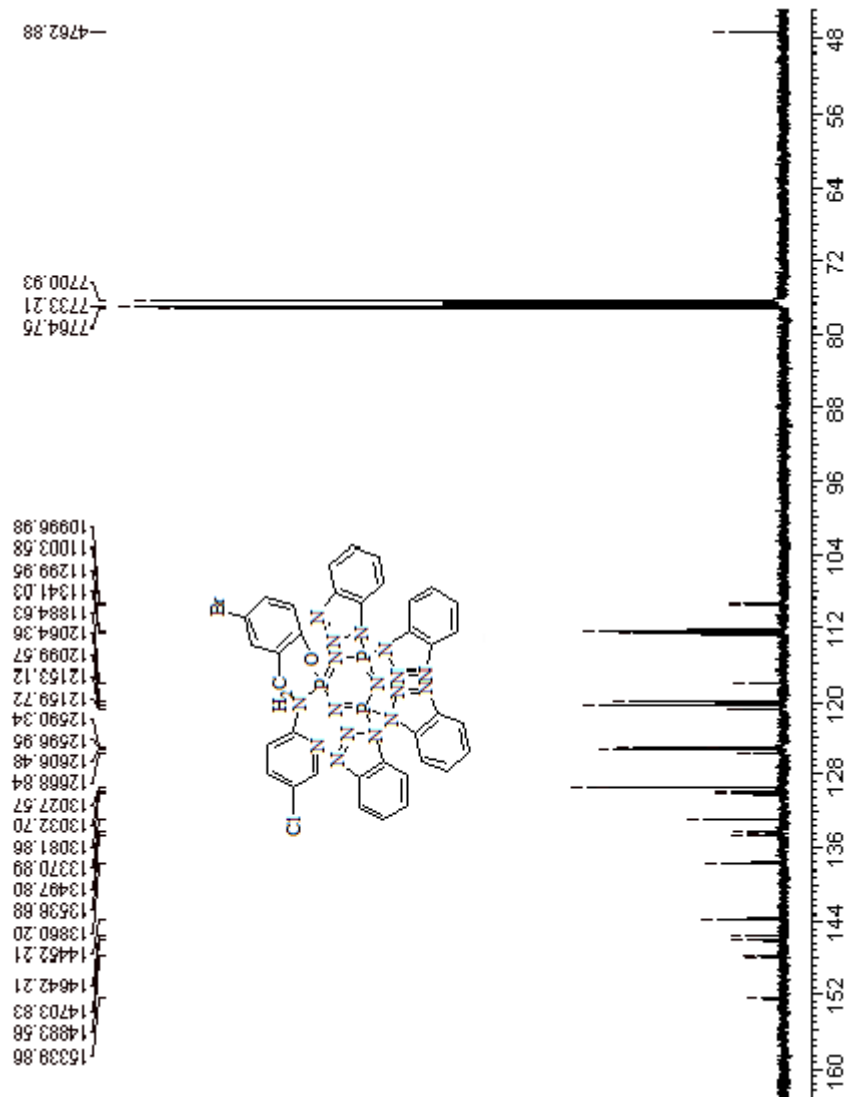
Ek 22. Bileşik **B10**'un ^1H -NMR Spektrumu



Ek 23. Bileşik **B10**'un açılmış ^1H -NMR Spektrumu



Ek 24. Bileşik **B10**'un ^{13}C -NMR Spektrumu



Ek 25. Bileşik **B10**'un açılmış ^{13}C -NMR Spektrumu

