

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SPIRO FOSFAZEN TÜREVİ BİLEŞİĞİN HİDROKSİ PİRİDİN TÜREVLERİ
İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

Büşra ÇIKAROĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Saliha BEGEÇ

OCAK 2026

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SPIRO FOSFAZEN TÜREVİ BİLEŞİĞİN HİDROKSİ PİRİDİN TÜREVLERİ
İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS

**Büşra ÇIKAROĞLU
(36223613922)**

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Saliha BEGEÇ

OCAK 2026

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

**Spiro Fosfazen Türevi Bileşiğin Hidroksi Piridin Türevleri ile Reaksiyonlarının
İncelenmesi**

Tezi Hazırlayan: Büşra ÇIKAROĞLU
Yüksek Lisans Tezi

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgemedi beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Saliha BEGEÇ' e,

Çalışmalarında ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi bu çalışmalarım süresince benden her türlü desteklerini aileme,

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP Birimine (FYL-2023-3388)

teşekkür ederim.



ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Spiro Fosfazen Türevi Bileşiğın Hidroksi Piridin Türevleri ile Reaksiyonlarının İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Büşra ÇIKAROĞLU



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. GİRİŞ	1
1.1.Fosfazenler.....	1
1.1.1. Düz zincirli fosfazen bileşikleri.....	2
1.1.2. Halkalı (Siklo) fosfazen bileşikleri	2
1.2. Fosfazenlerin Sentezi.....	5
1.2.1. Polifosfazen bileşiklerinin elde edilmesi.....	7
1.3. Fosfazen Türevi Bileşiklerin Ligant Olarak Kullanımı.....	8
1.4. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları.....	8
1.4.1. Siklofosfazen türevlerinin elektronik yapıları.....	8
1.5. Fosfazen Bileşiklerinin İsimlendirilmesi.....	9
1.6. Fosfazenlerin Uygulama Alanları.....	10
1.6.1. İlaç olarak uygulama alanları.....	11
1.7. Fosfazen Bileşiklerinin Spektral Özellikleri.....	11
1.7.1. IR spektroskopisi.....	11
1.7.2. ³¹ P Nükleer manyetik rezonans spektroskopi yöntemi.....	12
1.7.3. ¹³ C-NMR spektroskopisi.....	13
1.8. Piridin Türevleri ile Fosfazenlerin Reaksiyonları:	13
1.9. Piridiloksi Fosfazenlerin Metal Kompleksleri.....	16
1.10. Çalışmanın Amacı.....	17
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	19
2.1. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
2.1.Bileşiklerin (3,7-11) Sentezi:.....	22
2.1.1. Trimer (1) ile <i>N,N</i> -diizopropilpropan-1,3-diamin'in reaksiyonu.....	22
2.1.2 Monospiro- <i>N, N</i> -diizopropilpropan-1,3- <i>di</i> -amino-fosfazen (3) bileşiğinin 2 -hidroksi piridin ile reaksiyonu.....	23
2.1.3 Monospiro- <i>N,N</i> -diizopropilpropan-1,3- <i>di</i> -amino-fosfazen bileşiğinin 3-hidroksi piridin ile reaksiyonu.....	24
2.1.4 Monospiro- <i>N,N</i> -diizopropilpropan-1,3- <i>di</i> -amino-fosfazen bileşiğinin (3) 4-hidroksi piridin ile reaksiyonu.....	25
3. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	26
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile <i>N, N</i> -diizopropilpropan-1,3-diamin'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün yapı analizi.....	26
3.2. Monospiro- <i>N, N</i> -diizopropilpropan-1,3- <i>di</i> -amino-fosfazen (3) Bileşiğinin 2 -Hidroksi Piridin ile Reaksiyonu.....	30
3.2.1 (8) Bileşiğinin yapı analizi	31
3.2.2 (9) Bileşiğinin yapı analizi.....	36
3.3. Bileşik (3)'ün 3-hidroksipiridin ile tepkimesinden elde edilen bileşiğin (10) yapısal analizi.....	40
3.4. Bileşik (3)'ün 4-hidroksipiridin ile tepkimesinden elde edilen bileşiğin (11) yapısal analizi...44	
KAYNAKLAR.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 : Fosfazenlerin isimlendirilmesine ait örnekler	10
Çizelge 1.2 : Bazı fosfazenlerin $\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm^{-1}) değerleri	12
Çizelge 1.3 : Değişik fosfazen türevlerine ait ^{31}P -NMR kimyasal kayma (ppm) ve $^2J_{\text{PNP}}$ (Hz) değerleri.....	13
Çizelge 2.1:Tez çalışmasında hazırlanan ve yapısı aydınlatılan fosfazen türevleri..	20
Çizelge 3.1 : Bileşik (8)'in Element Analizi Verileri.....	32
Çizelge 3.2 : Bileşik (9)'un Element Analizi Verileri.....	37
Çizelge 3.3 : Bileşik (10)'un Element Analizi Verileri	40
Çizelge 3.4 : (11) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları.....	44



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 : Fosfazen türevi bileşikler.	1
Şekil 1.2 : Lineer fosfazen bileşiği.	2
Şekil 1.3 : Trimer ve tetramer'in yapısı.	3
Şekil 1.4: Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı.	3
Şekil 1.5 : Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin rezonans formülleri.	4
Şekil 1.6 : Difonksiyonlu Ligantlarla Fosfazenlerin oluşturduğu ürün türleri.	5
Şekil 1.7 : Fosfazenlerin Elde Edilme reaksiyonu.	5
Şekil 1.8 : Fosfazenlerin ticari olarak elde edilme reaksiyonu.	6
Şekil 1.9 : Fosfazenlerin sentezinin reaksiyon mekanizması.	6
Şekil 1.10 : Polifosfazenlerin sentezi.	7
Şekil 1.11 : Lineer fosfazen bileşiklerinin rezonans formülleri.	8
Şekil 1.12 : Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in elektronik	9
Şekil 1.13 : 2-piridiloksi fosfazen türevi bileşiğin sentezi.	13
Şekil 1.14 : 4-Metil-2-hidroksi piridin ile trimerin reaksiyonu.	14
Şekil 1.15 : Literatürde bulunan piridin türevi siklofosfazen türevleri ile ilgili örnekler.	15
Şekil 1.16 : Piridiloksifosfazenlerin metal kompleksleri.	17
Şekil 1.17 : (3) Bileşiğinin yapısı.	18
Şekil 2.1 : (3) Bileşiğinin reaksiyon şeması	22
Şekil 2.2 : (3) Bileşiğinin 2-hidroksi piridin ile reaksiyon şeması	23
Şekil 2.3 : (10) Bileşiğinin reaksiyon şeması	24
Şekil 2.4 : (11) Bileşiğinin reaksiyon şeması	25
Şekil 3.1 : (3) Bileşiğinin sentez şeması	26
Şekil 3.2 : (3) nolu bileşiğin ³¹ P NMR spektrumu.	27
Şekil 3.3 : (3) nolu bileşiğin ¹ H NMR spektrumu.	28
Şekil 3.4 : Sentezlenen (3) nolu bileşiğin ¹³ C NMR spektrumu.	29
Şekil 3.5 : Sentezlenen (3) nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.	29
Şekil 3.6 : (3) Bileşiği ile 2-hidroksipiridin'in reaksiyon şeması	30
Şekil 3.7 : (7) ve (8) Bileşiklerinin karışımının ³¹ P NMR spektrumu.	31
Şekil 3.8 : (8) Bileşiğinin yapısı.	31
Şekil 3.9 : (8) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.	33
Şekil 3.10 : (8) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	34
Şekil 3.11 : (8) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	35
Şekil 3.12 : (8) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	35
Şekil 3.13 : (9) Bileşiğinin yapısı.	36
Şekil 3.14 : (9) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.	37
Şekil 3.15 : (9) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	38
Şekil 3.16 : (9) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.	39
Şekil 3.17 : (9) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	39
Şekil 3.18 : (10) Bileşiğinin yapısı.	40
Şekil 3.19 : Bileşiğin (10) ³¹ P NMR spektrumu.	41
Şekil 3.20 : (10) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.	42
Şekil 3.21 : Bileşiğin (10) ¹³ C NMR spektrumu.	43
Şekil 3.22 : (11) Bileşiğinin sentez şeması.	44
Şekil 3.23 : Bileşiğin (11) ³¹ P NMR spektrumu.	45
Şekil 3.24 : (11) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.	46

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
¹³C	: Karbon Atomunun 13 Kütle Numaralı İzotopu
¹H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
³¹P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
%	: Yüzde
CDCl₃	: Deuterokloroform (NMR çözücüsü)
CHCl₃	: Kloroform
CHNS	: Elementel analiz (C, H, N, S)
DCM	: Diklorometan
THF	:Tetrahidrofur
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
m.p	: Erime noktası
TLC	: Thin layer Chromatography
δ	: Kimyasal Kayma
R_f	: Alıkonma zamanı
TRİMER	: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
e.n	: Erime noktası
°C	: Celcius cinsinden sıcaklık birimi
(°)	: Derece
Hz	: Hertz
Mmol	: Milimol
P=N	: Fosfor-azot çift bağı
P-N	: Fosfor-azot tek bağı
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
Hz	: Hertz
p-	: Para-aromatik halka sübstitüent konumu

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SPIRO FOSFAZEN TÜREVİ BİLEŞİĞİN HİDROKSİ PİRİDİN TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

BÜŞRA ÇIKAROĞLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

55+VIII sayfa

2026

Danışman: Prof. Dr. Saliha BEGEÇ

Bu çalışmada spiro-*N,N'*-diizopropilpropan-1,3-diamino-fosfazen türevi bileşiğin hidroksi piridin (2-hidroksi, 3-hidroksi-, 4-hidroksi piridin) türevleri ile reaksiyonlarının yapılarak, reaksiyon şartlarının belirlenmesi ve elde edilen yeni piridiloksi süstitüe fosfazen türevlerinin yapılarının karakterize edilmesi amaçlandı.

Bu amaç için, ilk olarak heksaklorosiklotrifosfazatrien ($N_3P_3Cl_6$) ile *N, N'*-diizopropilpropan-1,3-diaminin diklorometan içindeki reaksiyonundan başlangıç maddesi olarak kullanılan monospirofosfazen türevi bileşik elde edildi.

İkinci aşamada elde edilen monospirofosfazen türevi bileşik hidroksi piridin türevleri (2-hidroksi-, 3-hidroksi-, 4-hidroksi piridin) ile Cs_2CO_3 ' ın varlığında aseton içinde etkileştirildi. Bu reaksiyonların sonunda yeni piridiloksi süstitüe spirofosfazen türevi bileşikler sentezlendi. Sentezlenen bileşikler reaksiyon karışımlarından ince tabaka (TLC) ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak saflaştırıldı. Sentezi yapılan yeni spiro fosfazen türevi bileşiklerin yapısal karakterizasyonu için elementel analiz, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR ve FT-IR spektrumu tekniklerinden yararlanıldı.

Hazırlanan piridiloksi süstitüe fosfazen türevleri ilk olarak bu çalışmada sentezlenmiştir. Bu tür bileşikler çok merkezli koordinasyon ligantlarıdır. Bu ligantların değişik metaller ile kompleksleri hazırlanabilir ve değişik uygulama alanları belirlenebilir. Bu nedenle elde edilen bileşikler literatüre katkı sağlayacak önemli bileşiklerdir. Ayrıca reaksiyonların inert ortam kullanılmadan normal atmosfer koşullarında yapılmış olması da önem arz etmektedir.

Anahtar Kelimeler: Heksaklorosiklotrifosfazatrien, hidroksi piridin, *N, N'*-diizopropilpropan-1,3-diamin, Spiro

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF SPIROPHOSPHAZENE DERIVATIVE COMPOUND WITH HYDROXYPYRIDINE DERIVATIVES

BÜŞRA ÇIKAROĞLU

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Chemistry

55+VIII sayfa

2026

Supervisor: Prof. Dr. Saliha BEGEÇ

This study aimed to determine the reaction conditions of the spiro-*N,N'*-diisopropylpropan-1,3-diamino-phosphazene derivative compound with hydroxypyridine (2-hydroxy, 3-hydroxy-, 4-hydroxypyridine) derivatives and to characterize the structures of the newly obtained pyridyloxy-substituted phosphazene derivatives.

For this purpose, a monospirophosphazene derivative compound, used as a starting material, was first obtained from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene ($N_3P_3Cl_6$) with *N,N'*-diisopropylpropan-1,3-diamine in dichloromethane.

In the second stage, the obtained monospirophosphazene derivative compound was reacted with hydroxypyridine derivatives (2-hydroxy-, 3-hydroxy-, 4-hydroxypyridine) in acetone in the presence of Cs_2CO_3 . At the end of these reactions, new pyridyloxy-substituted spirophosphazene derivative compounds were synthesized. The synthesized compounds were purified from the reaction mixtures using thin-layer chromatography (TLC) and column chromatography techniques. Elemental analysis, 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, and FT-IR spectroscopy techniques were used for the structural characterization of the newly synthesized spirophosphazene derivative compounds.

The prepared pyridyloxy-substituted phosphazene derivatives were synthesized for the first time in this study. These types of compounds are polycentric coordination ligands. Complexes of these ligands can be prepared with various metals, and different application areas can be determined. Therefore, the obtained compounds are important compounds that will contribute to the literature. In addition, it is important that the reactions were carried out under normal atmospheric conditions without using an inert environment.

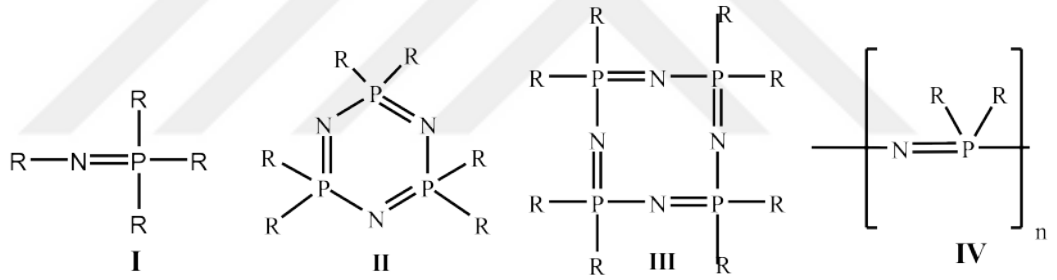
Keywords: Hexachlorocyclotriphosphazatriene, Hydroxy Pyridine, *N,N'*-diisopropylpropane-1,3-diamine, Spiro

1. GİRİŞ

1.1 Fosfazenler

Fosfazenler $-N=PX_2-$ yapısı bulunduran ve bu yapının tekrarlanması ile oluşan bileşikler olarak adlandırılır. Fosfazenler, $P=N$ çift bağı içerdikleri için inorganik, organik çözücülerde çözünme özellikleri için organik karakter taşırlar. Bu sebeble fosfazenler hem organik hem de inorganik kimya arasında yer alır.

Mono veya düz zincirli (lineer) (I), siklo (halkalı) (II, III), veya polimerik (IV) yapıda bulunabilen fosfazenler $-N=PX_2-$ biriminin molekül içindeki tekrar edilme sayısına bağlı olarak, küçük molekül yapısından polimerler yapısına kadar çok sayıda bileşiği kapsamakta, inorganik bileşiklerin en önemli grubunu oluşturmaktadır.

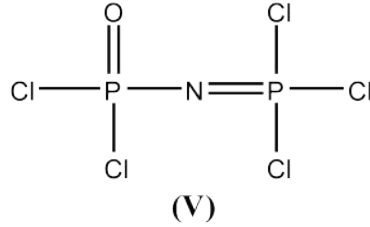


Şekil 1.1 : Fosfazen türevi bileşikler.

Bu bileşiklerde azot atomları üzerinde süstitüent bulunmazken fosfor atomları üzerinde iki süstitüent bulunur. Bu süstitüentler halojen (F, Cl, I) veya organik gruplar olabilir. Fosfazen fosforuna bağlı organik gruplar amin, azit, aril, alkil, halojen gibi gruplar olabilir [1, 2].

1.1.1 Düz zincirli fosfazen bileşikleri

P-triklor-N-diklorofosforilmonofosfazen (V)' lineer fosfazen bileşiklerinin en iyi bilinen örneğidir [3].



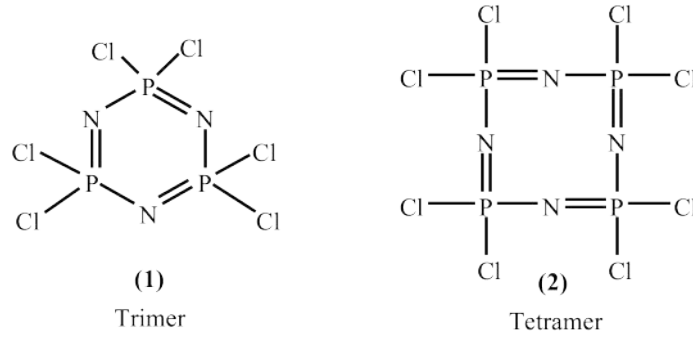
Şekil 1.2 : Lineer fosfazen bileşiği.

Monofosfazenler hava atmosfer ve neminden etkilendikleri için bu bileşiklerle ilgili çalışmalar daha zor ve sınırlıdır.

1.1.2. Halkalı (Siklo) fosfazen bileşikleri

Anorganik halkalı bileşikler arasında yer alan siklofosfazenler (NPCl₂)_n fosfazen bileşiklerinin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Stokes 20. yüzyılın başlarında bu bileşiklerden bahseden ve halkalı yapıları öneren ilk kişidir [4]. Siklofosfazenler fosfor ve azot atomları arasında ikili bağ bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşiklerde azot atomu üç değerli, fosfor atomları ise beş değerlidir. Bu bileşikler aktif P-halojen bağları içerirler ve ikili bağlar ardışık olarak tekrar edilirler. Bu nedenle değişik gruplar ile süstitüsyon reaksiyonları vererek çok değişik fosfazen bileşikleri oluşturdıkları için oldukça ilginçtirler. Fosfazenlerin halkalı türevleri yapı ve reaktivite bakımından en kararlı olanlarıdır. Bunların hemen hepsi hava oksijen ve nemine karşı kararlıdır. Bu bileşikler akademik ve bilimsel çalışmalarda ayrı bir öneme sahip olup üç, dört, beş, üyeli olabildikleri gibi fosfor azot atomları arasında daha fazla sayıda çit bağ içerebilirler. Fosfor ile azot arasında dörtten daha fazla P=N birimi içeren halkalı fosfazenlerin sayısı daha azdır.

Siklo fosfazenlerin en çok çalışma yapılan türevleri trimer (N₃P₃Cl₆, **1**) ve tetramer (N₄P₄Cl₈, **2**)'dir. Halkalı trimer ya da tetramerlerin büyük kısmı organik çözücülerde çözünebilen beyaz katılardır.



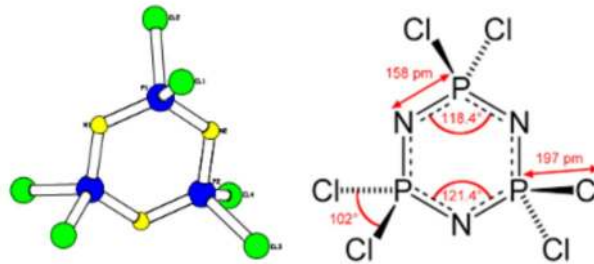
Şekil 1.3 : Trimer ve tetramer'in yapısı

Bu bileşiklerden en yoğun çalışılanı ise heksaklorosiklotrifosfazatrien (**1**, $(\text{NPCl}_2)_3$, trimer, HCCP) bileşiğidir. $(\text{NPCl}_2)_3$ molekül formülüne sahip bileşik ilk olarak Glodstone, Holmes ve Wichelhaus'un yaptığı buhar yoğunluğu ölçümleri ile tespit edilmiştir [5, 6].

Bu çalışmalar polifosfazenlerin tespiti ile daha da hızlanmış ve reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi, spektroskopik ve kristallografik yapılarının belirlenmesi ile bu güne kadar çok sayıda fosfazen türevi bileşik hazırlanmıştır [7, 8].

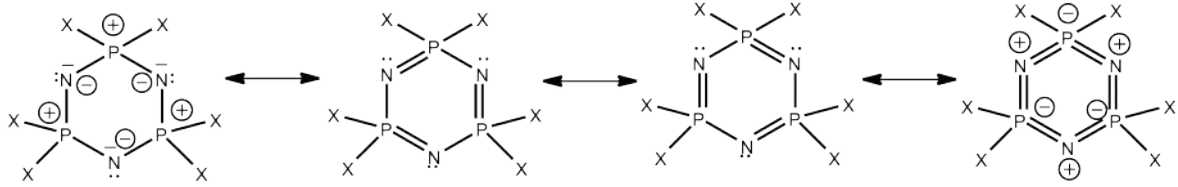
Hekzaklorosiklotrifosfazen kristal yapılı, beyaz renkli $114,6^\circ\text{C}$ da eriyen, 256°C da kaynayan, $0,1\text{ mm Hg}$ basıncında 55°C de süblimleşen, yoğunluğu $1,98\text{ g/cm}^3$, kristal yapısı rombik olan bir bileşiktir. Hekzan, heptan veya petrol eteri gibi organik çözenlerde iyi kristallenmektedir. Normal atmosferde az karardır. Çözelti ortamında hidroliz olabilen bir bileşiktir.

Hekzaklorosiklotrifosfazenin halkalı altı üyeli bir yapıda olduğunu ilk defa Stokes açıklamıştır. Fosfazenin ilk X-ışını yapısı ile ilgili çalışmaları 1936 yılında Meyer, Lotmar ve Pankow yapmıştır [9]. Fosfazen halkasının tek kristal X-ışını kırınımı yapısında görüldüğü gibi, fosfor atomları düzgündört-yüzlü yapıda olup düzlemseldir. Bileşikte P-N bağlarının uzunluğu aynıdır ($1,581\text{Å}$) [10]. Trimerin X-ışını kırınımı ile açıklanmış yapısı aşağıda verilmiştir [11].



Şekil 1.4 : Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını yapısı.

Fosfazen halkasında fosfor azot bağları polardır. Bu özellik azot atomunun polarizlenmesinden kaynaklanmaktadır. Trimer bileşiği için halka içi etkileşimler nedeni ile rezonans formülleri aşağıdaki gibi yazılabilir (**Şekil 1.5 :**) [12].



Şekil 1.5 : Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin rezonans formülleri.

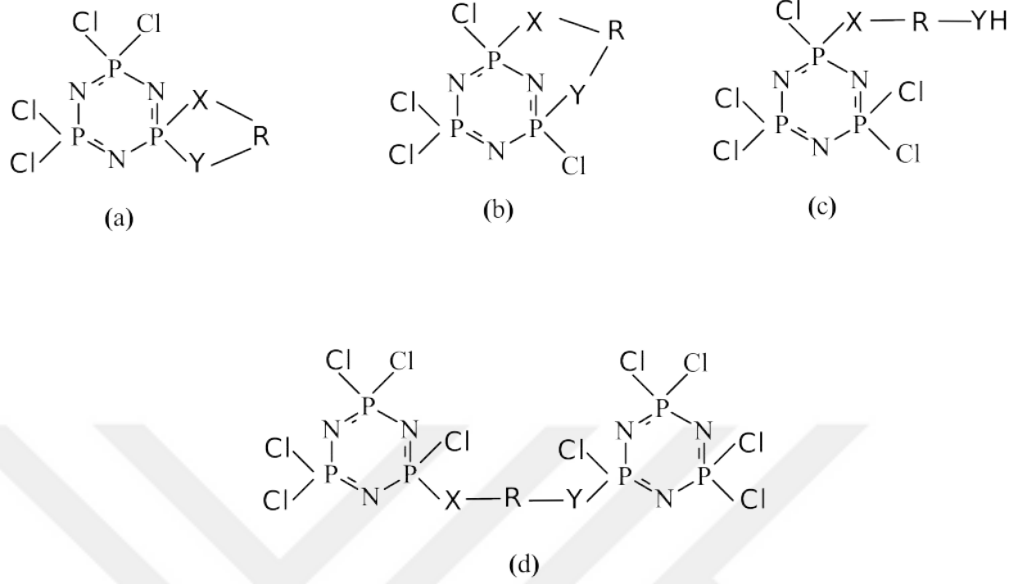
Fosfazen halkasında altı tane aktif P-Cl bağı bulunduğu için süstitüsyon reaksiyonlarında oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve bu bileşiğin reaksiyonları yoğun bir şekilde çalışılmaktadır [13-19]. Bu bileşikte Cl atomlarının süstitüentlerle yer değiştirmesi sonucunda pek çok izomer oluşmaktadır.

Fosfazenler, farklı fonksiyonel gruplar ile süstitüsyon reaksiyonları verebilirler ve süstitüe olan grupların yapısına bağı olarak göre çok çeşitli özellikler kazanabilirler. Yapılan çalışmalarda, halkalı fosfazenlerin bazılarının kiral özellik gösterdikleri [20-23], bazı fosfazen polimeri türevlerin düşük sıcaklıklarda da sentezlenebilmeleri [24] ve bu türevlerin çok çeşitli alanlarda uygulsnsbilirliklerinin olması bu bileşikler ile ilgili çalışmaların artmasına ve fosfazenlerin çeşitli kullanım alanlarının geliştirilmesine sebep olmuştur.

Aziridin bağı fosfazen bileşiklerinin bazılarının DNA'yı parçadığı ve kanser hücrelerinin büyümesini engel olduğu, HIV virüsüne karşı aktivite gösterdiği [25], amin bağı fosfazenlerin bazılarının antikarsinojen [26] ve antibakteriyal [27] etki gösterdiği ve düşük toksik etki göstermeleri nedeni ile kemoterapik işlemlerde avantajlı oldukları [28] görülmüştür. Fosfazenler bu özelliklerin dışında kontakt lens, ameliyatlarda kullanılan dikiş iplikleri, diş dolgu malzemeleri, yanmayan fiber, lityum pilleri, katı elktrolit, iyonik sıvı, sıvı kristal madde, kırılma indisi yüksek optik cam gibi malzemelerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır [29-34].

Literatürde trimer halkasının tek dişli ligantlarla farklı mol oranlarında sentezlenen yapıları aydınlatılan ve uygulama alanlarının belirlenmesi ile ilgili bir çok çalışma

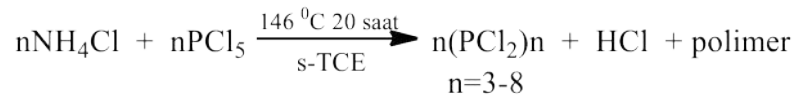
bulunmaktadır [35-37]. Trimerin iki ya da daha fazla dişli ligantlar ile reaksiyonu daha az incelendiği için bu ligantlar ile yapılan çalışmaların sayısı daha azdır [38-41].



Şekil 1.6 : Difonksiyonlu Ligantlarla Fosfazenlerin oluşturduğu ürün türleri.

1.2. Fosfazenlerin Sentezi

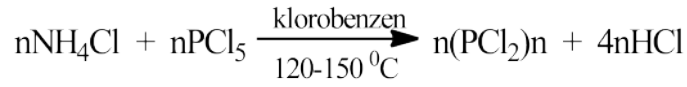
Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) in sentezi fosforpentaklorür ile amonyumklorür reaksiyonu ile yapılmaktadır. Trimer kararlı beyaz renktedir. Kristal yapısı rombik olan bir fosfazen türevidir. Tepkime halojenli çözümler olan klorbenzen veya tetrakloreten içinde gerçekleşir.



Şekil 1.7 : Fosfazenlerin Elde Edilme reaksiyonu

1830 yıllarında fosfazen bileşikleriyle alakalı ilk çalışmalar başlamıştır. Liebig ve Rose 1834 yılında ilk fosfazen bileşiğini amonyak ve fosforpentaklorür etkileştirerek sentezlemiştir [8, 42].

Klorofosfazenlerin sentezleri için 1900'lü yılların başından itibaren pek çok metod geliştirilmiştir. Fosfazenlerin ticari üretimi için kullanılan sentez yöntemi aşağıda verilmiştir.

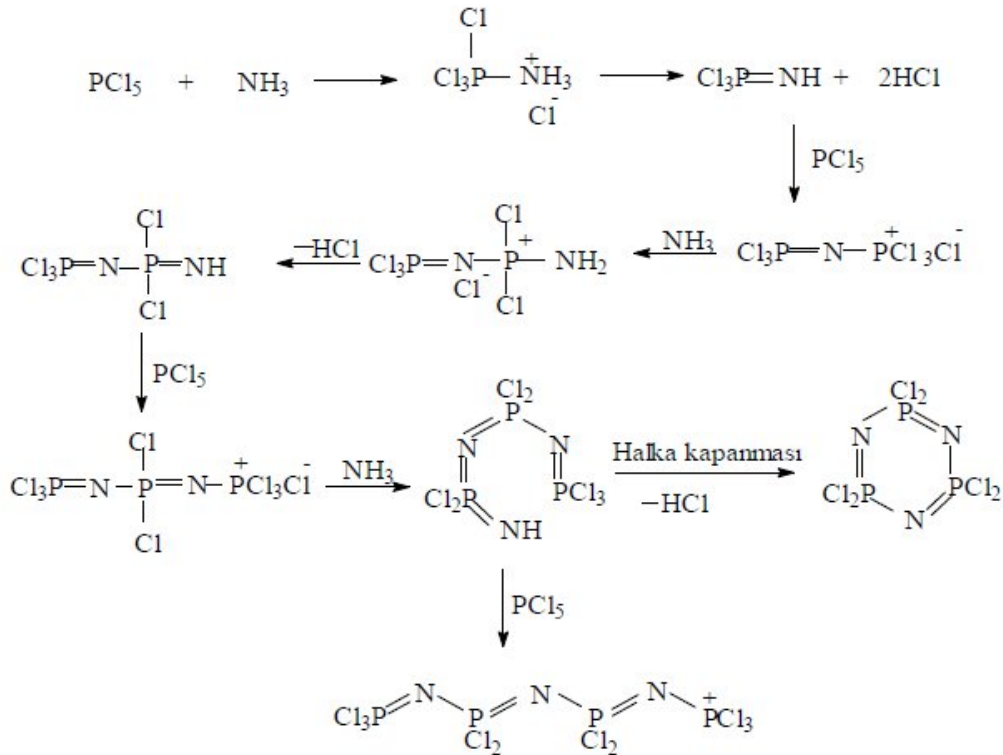


Şekil 1.8 : Fosfazenlerin ticari olarak elde edilme reaksiyonu.

Bu reaksiyonda düz zincirli ve halkalı fosfazen türevlerinin karışımı oluşmaktadır. Bu karışımda halkalı fosfazen türevleri $(\text{NPCl}_2)_3$ (%40), $(\text{NPCl}_2)_4$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_5$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_6$ (%15) ve $(\text{NPCl}_2)_6$ (%5)' oranlarında oluşmaktadır.

Halkalı fosfazen bileşikleri PCl_5 ve NH_4^+ tuzlarının kaynama noktası yüksek olan çözücüler içindeki reaksiyonundan hazırlanmıştır [43, 44].

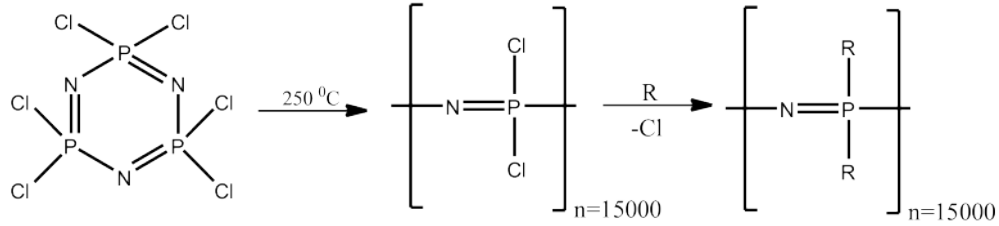
Klorofosfazenlerin elde edilmesi amacı ile değişik yöntemler geliştirilmiş bu yöntemler halkalı ve düz zincirli fosfazen türevlerinin sentezi için temel oluşturmuştur. Fosfazenlere değişik gruplar bağlanması, çoğunlukla fosfor atomları üzerinden gerçekleşir. Mevcut bilgilerin ışığında reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde (**Şekil.1.9 :**) yazılabilir.



Şekil 1.9 : Fosfazenlerin sentezinin reaksiyon mekanizması.

1.2.1. Polifosfazen bileşiklerinin elde edilmesi

Trimer ($N_3P_3Cl_6$) vakum altında $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de dört saat süresince polimerleştirilerek polidiklorofosfazen ($NPCl_2$) $_n$ elde edilir [7]. Elde edilen bu bileşikteki fosfor atomundaki klor atomlarının R (prokain, dopamin, $MeNH-$, $MeOCH_2CH_2O-$, C_6H_5O- , C_6H_5) grupları ile yer değiştirmesi sonucunda önemli bileşikler oluşur. Elde edilen bileşiklerde polimerizasyon derecesi $n=15000$ olabilir.



Şekil 1.10 : Polifosfazenlerin sentezi.

1.3. Fosfazen Türevi Bileşiklerin Ligant Olarak Kullanımı

Fosfazenler değişik fonksiyonel gruplarla yer değiştirme reaksiyonlarına girebilir.

Siklofosfazenlerin geçiş metallerine ligand olarak kullanımı, reaktif çevreleri ve çeşitli çok bölgeli koordinasyon ligandları oluşturmak için mükemmel bir platform oluşturan güçlü iskeletleri nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmektedir.

Piridiloksisiklofosfazenler, piridin ligantının fosfazen halkasında fosfor atomuna bağlandığı çok merkezli koordinasyon ligantlarıdır. Bu ligandlar geçiş metalleri veya ana grup metalleriyle birleştirildiğinde, zengin bir çeşitlilik ve potansiyel kimyasal ve biyolojik aktiviteler sergileyen bir dizi farklı kompleks kolayca hazırlanabilir. Literatür incelendiğinde bu bileşiklerin metal kompleksleri ile ilgili pek çok çalışmanın olduğu görülmektedir [45-52].

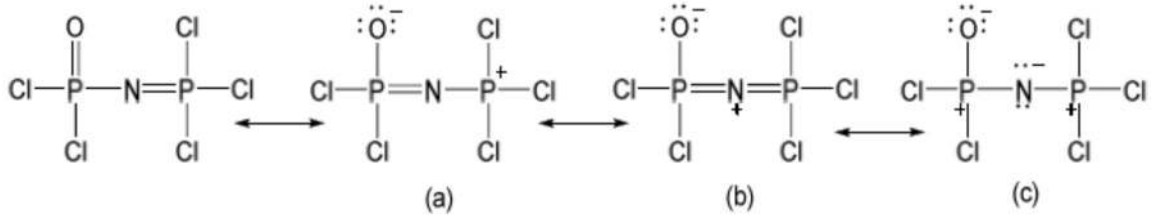
Bugüne kadar, çok sayıda organosiklotrifosfazen en çok çalışma yapılan ve oda şartlarında kararlı olan trimer ile fenol, alkol, amin, tiyol, Grignard ve organolityum bileşiklerinin reaksiyonlarından türetilmiştir.

Fosfazende P-X bağları reaktiftir, bu sebeple mono veya daha fazla dişli ligantlarla değişik siklotrifosfazen bileşiklerini hazırlamak için uygun bir yapıya sahiptir. Bunun dışında fosfor ve azot atomlarını içeren anorganik bileşiğin kararlı olması da bu bileşiklerle ilgili çalışmaları artırmaktadır.

Trimer'in (N=PCl₂)₃ tek dişli ligantlarla, değişik mol oranlarında tepkimesi ile hazırlanan ve değişik uygulama alanları araştırılan bir çok çalışma bulunmaktadır. Çift ve çok dişli ligantların ile heksaklorosiklotrifosfazatrien tepkimesi ile sentezlenen bileşikler ile ilgili çalışmalar daha azdır. İki dişli ligantlar ile fosfazen arasındaki tepkime sonucu spiro-, ansa-, düz zincirli- ve köprülü olarak isimlendirilen izomerler elde edilmektedir. Sentezi yapılan bileşikler, kolon kromatografisi yöntemi ile farklı çözgen sistemleri kullanılarak saflaştırıldı. Sentezlenen yeni fosfazen türevi bileşiklerin yapıları (7, 8, 9, 10, 11) elementel analiz, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR yöntemlerinden yararlanılarak tayin edildi.

1.4. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

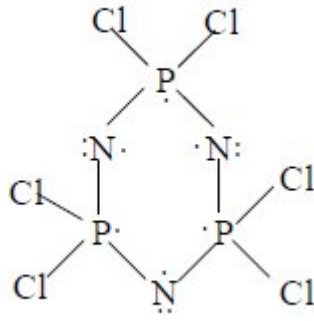
Fosfazen türevi bileşikler çift bağ oluştururken azot atomu sp² hibritleşmesi oluşturur. Bu bağ azot atomunun daha elektronegatif olmasından kaynaklanmaktadır. Bunun dışında azot atomunun ortaklanmamış elektronlarının da olması, yapıda delokalizasyon oluşturmakta fosfor-azot bağ uzunluğunu birbirine eşit olduğunu doğrulamaktadır (Allen, 1994) [53]. Lineer fosfazen bileşikleri için rezonans yapıları Şekil 1.11.'da verilmiştir.



Şekil 1.11 : Lineer fosfazen bileşiklerinin rezonans formülleri.

1.4.1. Siklofosfazen türevlerinin elektronik yapıları

Halkalı fosfazen türevleri halka elektronlarındaki delokalizasyondan dolayı çizgisel yapıdaki fosfazen türevlerine göre daha kararlılırlar [54]. Aşağıdaki şekilde Trimerin rezonans yapısı aşağıdaki gibi gösterilebilir (Şekil.1.12:).



Şekil 1.12 : Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer)'in elektronik yapısı.

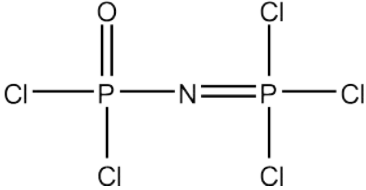
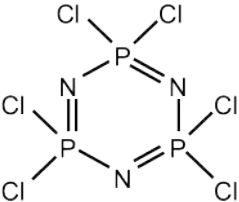
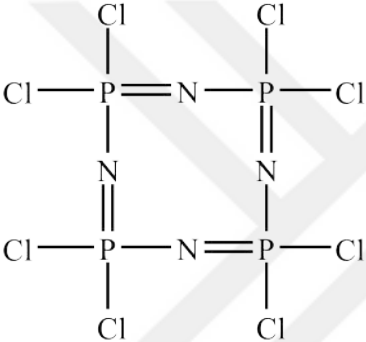
1.5. Fosfazen Bileşiklerinin İsimlendirilmesi

Fosfazen türevi bileşiklerde, fosfor ve azot atomlarının arasındaki bağ sayısı bir, iki ya da üç olabilir. Bu türevler, organik bileşiklerin adlandırılmasındaki gibi, fosfor azot arasında tek bağ varsa fosfazan ($\text{H}_2\text{N} - \text{PH}_4$), ikili bağ içeriyorsa fosfazen ($\text{HN} = \text{PH}_3$), üçlü bağ içeriyorsa fosfazin ($\text{N} \equiv \text{PH}_2$) olarak adlandırılır.

Stokes fosfazen türevlerinin adlandırılması ile ilgili ilk çalışmaları yapan kişidir. Bu bileşikler adlandırılırken halkaya bağlı olan grupların sayıları ve yerleri belirtilerek numaralamaya fosfor atomundan daha elektronegatif olan azot atomu ile başlanır [7]. Fosfazen bileşikleri adlandırılırken çift bağların Latince olarak yeri ve sayısı belirtildikten sonra -en son eki ilave edilir. Daha sonra ligantların yerleri ve türleri belirtilir, sonra $-\text{N}=\text{P}$ grubu sayısına bağlı olarak *di*, *tri*, *tetra* vb. ön ekleri konulup, '*fosfazen*' kelimesi ilave edilir.

Halkalı fosfazen türevlerinde ligantların isimlerinden sonra *siklo* ön eki ilave edilir. Bu adlandırma yönteminde bileşik adlarının yazılmasının uzun olması sebebi ile daha kısa bir teknik kullanılır. Bu adlandırma yönteminde ikili bağlar konjuge olduğu için yerleri ve sayıları belirtilmez. Visinal yapıda *cis* ve *trans* izomeri de söz konusudur. İzomerin çeşitleri ismin başında ve italik olarak yazılır. Çift bağ sayısı Latince olarak belirtilir ve son olarak en eki eklenir. Fosfazenlerin isimlendirilmesi ile ilgili birer örnek çizelge **1.1 :**'de verilmiştir.

Çizelge 1.1 : Fosfazenlerin isimlendirilmesine ait örnekler.

	1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen
	2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfazen 2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien (Trimer)
	2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfazen 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfaza-1,3,5,7-Tetraen (Tetraer)

1.6. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Fosfazen türevi bileşikler, temel ve uygulamalı bilim dallarının her ikisinde de büyük ilgi gören inorganik bileşiklerdir. Günümüze kadar 5000'in üzerinde farklı halkalı ve doğrusal zincirli fosfazen türevi sentezlenmiş ve yapıları detaylı şekilde ortaya konmuştur. Bu türevlerin uygulama alanları, üzerlerine bağlı olan süstitüent grupların kimyasal özelliklerine göre şekillenmektedir. Örneğin; bazı fosfazen türevleri sıvı kristal özellik gösterebilirken [55-57], alev geciktirici işlevler [58-62] üstlenebilmektedir. Bunun yanı sıra fosfazenler; yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin sentezinde, siklolineer ve siklomatriks yapıların oluşumunda, kemoterapötik ajan olarak kanser tedavisinde [63-68], organik ışık yayan diyotlar (OLED) [69-71] olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, supramoleküler yapılar oluşturma potansiyeli taşıyan önemli bileşiklerdir.

Yapılan çeşitli çalışmalar, bazı fosfazen türevlerinin biyolojik sistemlerde tümör oluşumunu engelleyici özelliklere sahip olduğunu ortaya koymuştur [72]. Bu özelliklerinden dolayı, söz konusu bileşiklerin biyomedikal alanlardaki potansiyel uygulamaları üzerine

yoğun araştırmalar yürütülmektedir. Ayrıca 1988 yılında alınan bir patentte, tetrakis(aziridinil) diklorosiklotrifosfazenin alkilendiamin türevlerinin tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği rapor edilmiştir [24].

1.6.1. İlaç olarak uygulama alanları

Fosfazen türevi bileşikler değişik hastalıklara yol açan mikroorganizma ve bakterilere karşı etkili bileşiklerdir. Fosfazen türevi bileşiklerin bazılarının insektisit (böcek öldürücü) olarak kullanıldığı da bilinmektedir [72]. Fosfazen bileşiklerinin oksijen geçirgenliğinin ve kırılma indislerinin yüksek olması nedeni ile kontakt lens üretiminde kullanılmış ve bu alanda çeşitli patentler alınmıştır [73].

Hidrofobik karakter taşıyan gruplar içeren organofosfazen türevlerinin canlı dokularla reaksiyona girmemesi, onları kalp kapakçığı veya yapay organ yapımında uygun hale getirmektedir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde, fosfazen türevi bileşiklerin termal olarak kararlı yapıları, elektrofilik ve nükleofilik tepkimelerle kolaylıkla sentezlenebilmeleri ve sentezlenen bileşiklerin oksidatif ve kimyasal ile etkilere karşı dirençli olmaları sayesinde; elektro-lüminesan, biyolojik olarak aktif ve katalitik özelliklere sahip yeni malzemelerin geliştirilmesi gibi pek çok alanda araştırmalar yürütüldüğü görülmektedir. Bu çalışmaların ortak noktası, halkalı fosfazen bileşiklerinin daima merkezi çekirdek yapı olarak kullanılmasıdır. Bu çekirdek yapıya bağlı olarak, farklı özellikler kazandırmak amacıyla organik ya da inorganik sübstitüentler yan gruplar olarak eklenmiştir.

1.7. Fosfazen Bileşiklerinin Spektral Özellikleri

1.7.1. IR spektroskopisi

Polimerik ve halkalı fosfazen bileşiklerinde genel olarak karakteristik iki IR bandı gözlenir. 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 [7]. Bazı fosfazen türevlerine ait P=N bantları aşağıda verilmiştir (**Çizelge 1.2 :**).

Çizelge 1.2 : Bazı Fosfazenlerin $\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm^{-1}) değerleri.

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

1.7.2. ^{31}P Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi yöntemi

^{31}P -NMR spektroskopisi yöntemi fosfazen bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında başvurulan en önemli yapı aydınlatma yöntemidir. Bu yöntemde fosfazene bağlanan grupların bağlanma durumları ile ilgili bilgi edinilmektedir. Trimer ve tetramer türevi fosfazen bileşiklerinde eğer fosfor atomlarının tamamı eşdeğer ise ^{31}P -NMR spektrumlarında singulet pik gözlenir. Bu çeşit spektrumlar An türü spektrum olarak adlandırılır. Fosfazen bileşiğindeki fosfora bağlı klorlar ile farklı gruplar yer değiştirdiğinde fosfor atomları eşdeğer olmaktan çıkar bu durumda ^{31}P -NMR spektrumları değişir. Hidrojenle eşleşmiş (coupled) ^{31}P -NMR spektral verileri ligant bağlı olduğu fosfor atomuna ait δ (kimyasal kayma) değerini hesaplamamızı sağlar.

Halkalı fosfazen bileşiklerinin çoğunda fosfor atomuna iki grup bağlı olabilir. Bu tür bileşikler ^{31}P -NMR spektrumunda AX_2 ya da AB_2 türü sinyal verirler. Ayrıca fosfor atomlarına bağlı olan grup sayısı arttıkça ABX , ABC ya da AMX türünde karmaşık ^{31}P -NMR sinyalleri oluştururlar. İki PCl_2 grubunun fosforu nedeni ile bir üçlü (triplet) ve PR_2 grubunun fosforu nedeni ile de bir ikili (doublet) pik görülmektedir. NH_2 gruplarının kayma etkisi bir Cl grubunun kayma etkisine eşittir.

Bazı bileşikler için belirlenen değerler **Çizelge 1.3:** 'da verilmiştir [74].

Çizelge 1.3 : Değişik fosfazen türevlerine ait ^{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

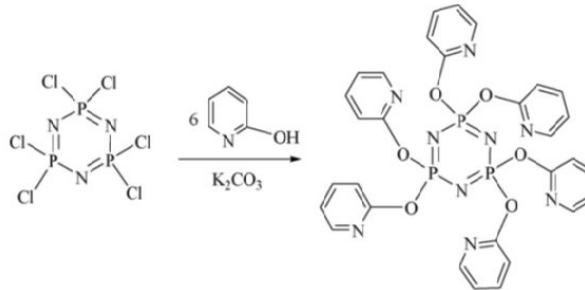
1.7.3. ^{13}C -NMR spektroskopisi

Fosfazen türevi bileşiklerin ^{13}C -Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopi yöntemi ile yapıları aydınlatılabilir. Ancak diğer spektumlara göre daha az çalışılmıştır. Fosfor atomuna iki ya da üç bağ öteden bağlı olan gruplardaki karbon atomu pikleri ikili pik şeklinde gözlemlenir. Ayrıca üç bağ öteden fosfor-karbon etkileşimi iki bağ öteden fosfor-karbon etkileşimine oranla daha büyüktür [71].

1.8. Piridin Türevleri ile Fosfazenlerin Reaksiyonları:

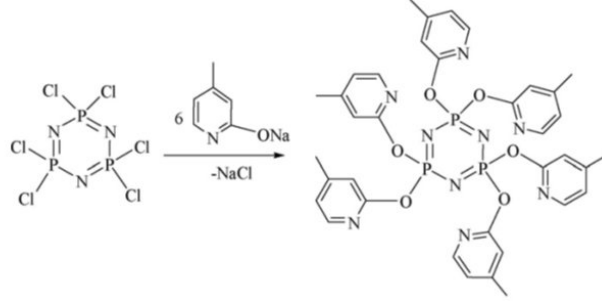
Piridiloksisiklofosfazenler piridin ligandının siklofosfazen halkasında fosfor atomuna bağlandığı çok merkezli koordinasyon ligandlarıdır . Piridiloksisiklofosfazenler ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [44-51].

Yapılan bir çalışmada 2-hidroksipiridin ile trimerin reaksiyonu K_2CO_3 ın varlığında gerçekleştirilmiş ve tamamen süstitüe olmuş bir ürün olduğu gözlenmiştir (**Şekil 1.13**) [75].



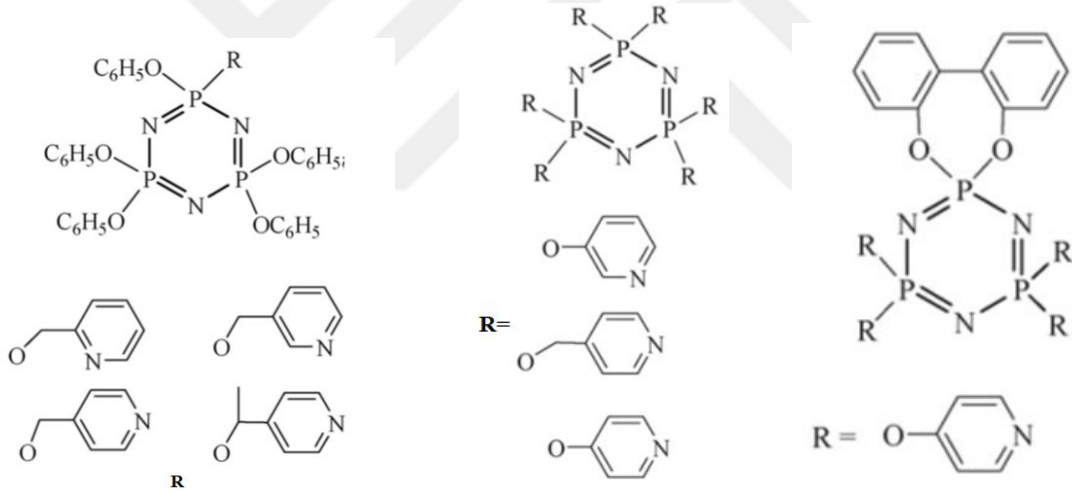
Şekil 1.13 : 2-piridiloksi fosfazen türevi bileşiğin sentezi.

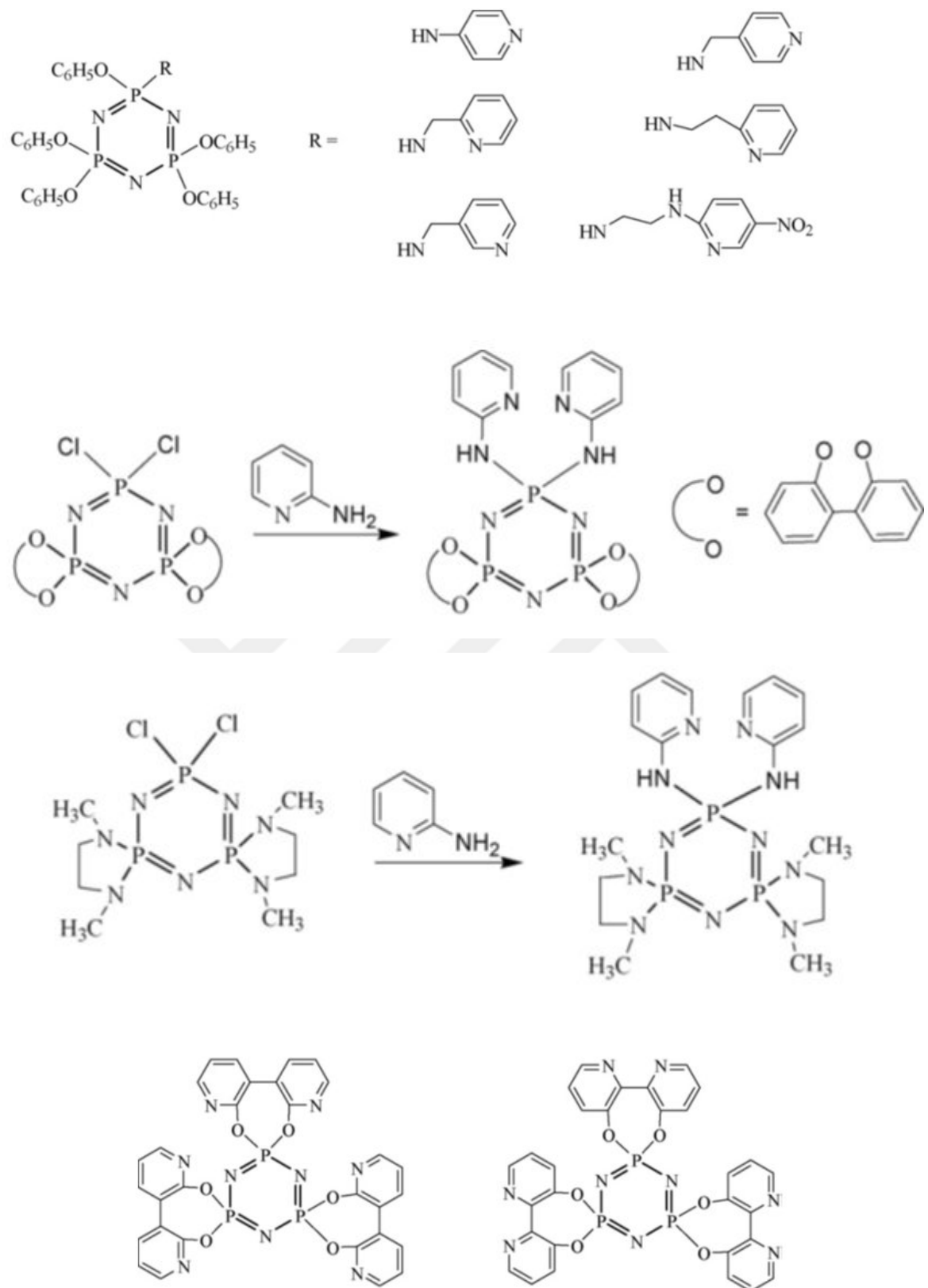
Yapılan bir başka çalışmada 2-hidroksi-4-metil piridin'in sodyum tuzu ile trimerin reaksiyonundan tamamen süstitüe olmuş fosfazen türevi bileşik elde edilmiştir (Şekil 1.14) [76].



Şekil 1.14 : 4-metil-2-hidroksi piridin ile trimerin reaksiyonu

Piridin türevi siklofosfazenler ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır (Şekil 1.15) [77-83].



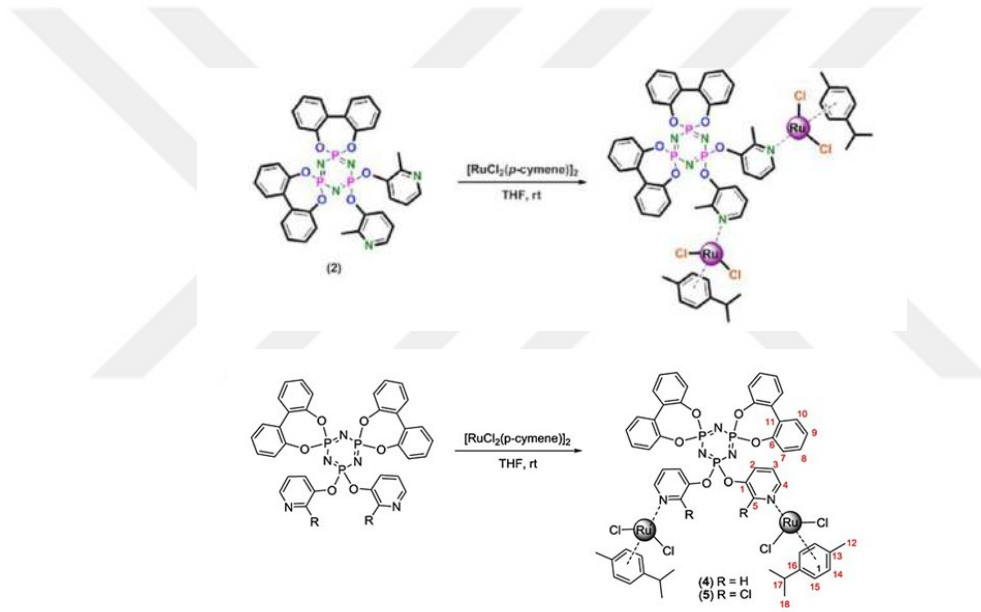


Şekil 1.15 : Literatürde bulunan Piridin türevi siklofosfazen türevleri ile ilgili örnekler.

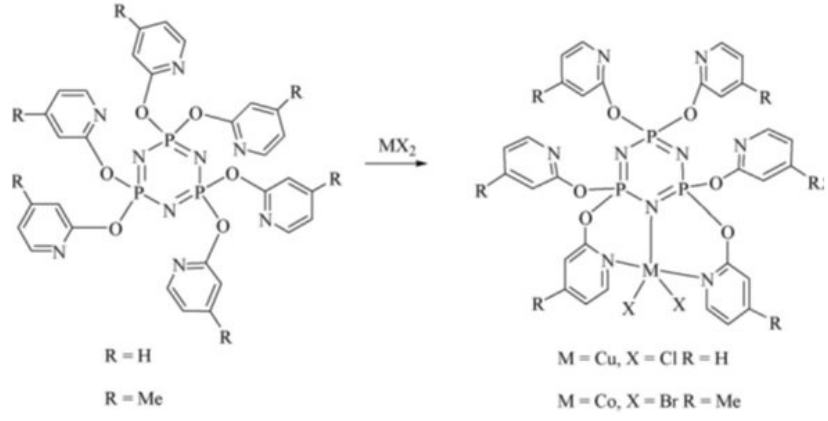
1.9. Piridiloksi Fosfazenlerin Metal Kompleksleri

Siklofosfazenler reaktif bir çevre ve güçlü iskelet yapısına sahip olmalarından dolayı değişik türlerde çoklu koordinasyon ligandları oluştururlar. Bu nedenle bu bileşikler araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Örneğin piridiloksisiklofosfazenler piridin ligandının siklofosfazen halkasında fosfor atomuna bağlandığı çok merkezli koordinasyon ligandlarıdır. Bu çeşit gruplarlar baş grup ya da geçiş metalleri metalleri ile etkileştiklerinde değişik kompleksler, katalizör ve biyolojik aktivite gösteren çeşitli metal kompleksi bileşikleri oluştururlar.

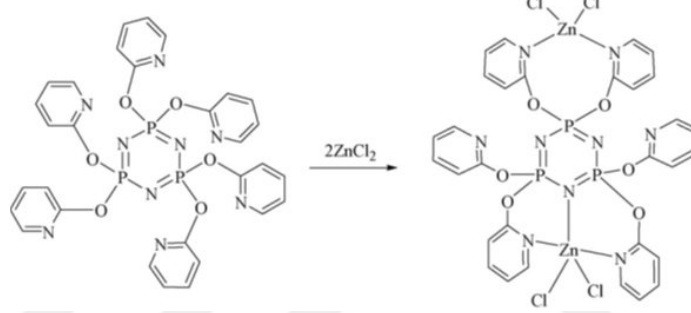
Piridiloksifosfazenlerin metal kompleksleri ile ilgili çalışmalara aşağıda birkaç örnek verilmiştir [48-49, 52, 76, 83].



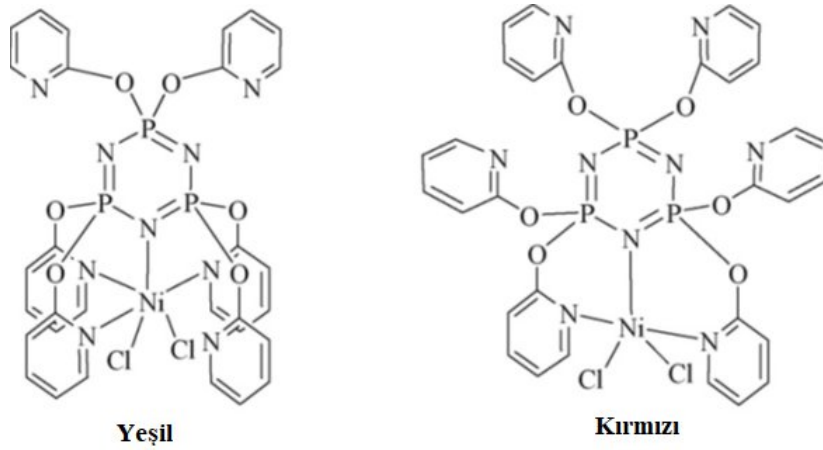
Şekil 1.16 : Rutenyum kompleksi fosfazen türevleri.



Şekil 1.17 : Bakır ve kobalt kompleksi fosfazen türevi.



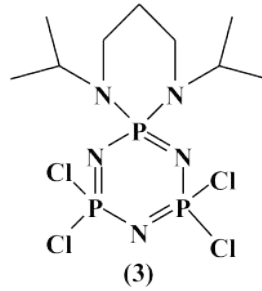
Şekil 1.28 : Çinko kompleksi fosfazen türevi.



Şekil 1.19 : Nikel kompleksi fosfazen türevi.

1.10. Çalışmanın Amacı

Bu tez çalışmasında başlangıç bileşiği olarak heksaklorosiklotrifosfazatrien (**1**, $N_3P_3Cl_6$, trimer) seçilmiştir. Çalışmada hem monofonksiyonel hem de difonksiyonel ligant süstitüe spiro fosfazen türevi bileşiklerin sentezi amaçlanmıştır. Bu amaç için difonksiyonel ligant olarak *N*, *N*-di-izopropilpropan-1,3-diamin monofonksiyonel ligant olarak ise hidroksi piridin (2-hidroksi, 3-hidroksi, 4-hidroksi piridin) türevleri seçilmiştir. Literatür incelendiğinde heksaklorosiklotrifosfazatrien (**1**) ile hidroksi piridinlerin reaksiyonlarının incelendiği görülmektedir. Ancak spiro- *N*, *N*-di-izopropilpropan-1,3-diamino siklotrifosfazen bileşiğinin piridin ve türevleri ile ilgili literatürde çok az çalışma bulunmaktadır []. Bu tez çalışmasında ilk kez sentezlenen bileşiklerin yapılarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç için spiro *N*, *N*-diizopropilpropan-1,3-diamino fosfazen bileşiği (**3**)'nin sentezlenmesi ve sentezlenen bu bileşiğin hidroksi piridin (2-hidroksi, 3-hidroksi, 4-hidroksi piridin) türevleri ile reaksiyonlarının incelenmesi ve elde edilecek yeni spiro fosfazen türevi bileşiklerin yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda, ilk olarak alifatik diamin (*N*, *N*-di-izopropilpropan-1,3-diamin ile trimer etkileştirilerek monospirofosfazen türevi bileşik (**3**) sentezlenmiştir. Sentezlenen (**3**) bileşiği daha sonra hidroksi piridin türevleri ile etkileştirilerek piridiloksi fosfazen türevi bileşikler sentezlenmiştir.



Şekil 1.20 : (**3**) Bileşiğinin Yapısı.

Daha sonra, bu bileşik hidroksi (2-hidroksi, 3-hidroksi, -4-hidroksi-) piridin türevleri ile etkileştirilmiş ve (**7-11**) bileşikler sentezlenmiştir.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1. MATERYAL VE YÖNTEM

Bütün reaksiyonlar argon atmosferi kullanılmaksızın normal atmosfer koşullarında gerçekleştirildi.

Hazırlanan yeni fosfazen türevi bileşiklerin saflaştırılma işlemleri kromatografik (ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi) yöntemler kullanılarak yapıldı. İnce tabaka incelemeleri için ninhidrin çözeltisi veya UV lamba kullanıldı.

Ninhidrin çözeltisinin hazırlanması: Ninhidrin (0.3 g), *n*-bütanol (100 ml) ve asetik asitten (5 ml) oluşan çözücü karışımı, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırarak çözüldü.

Trimer *n*-hekzanda kristallendirildikten sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

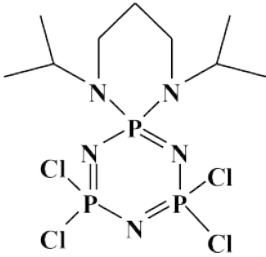
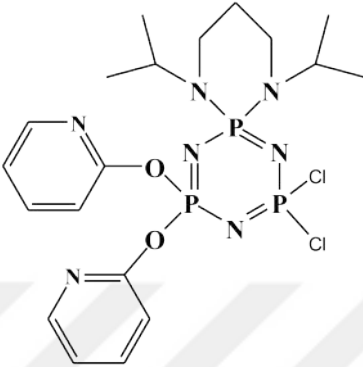
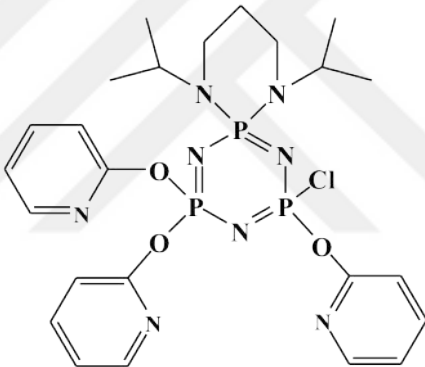
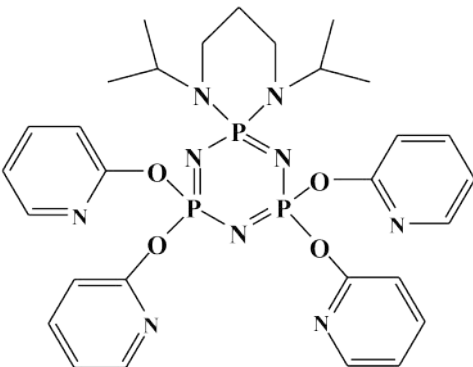
Reaksiyonlarda kullanılan kimyasallar hazır olarak satın alındı. Tetrahidrofuran (THF), *n*-hekzan, kloroform, aseton, diklorometan (DCM), 2-hidroksipiridin, 3-hidroksipiridin, 4-hidroksipiridin, Merck ya da Aldrich firmalarından temin edildi.

Elde edilen fosfazen türevlerinin saf olup olmadıkları spektroskopik yöntemler kullanılarak belirlendi. ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR spektrumları Bruker Avance 400 NMR spektrometresinde, sırasıyla 400, 101 ve 162 MHz' de alındı. Element analizleri, LECO 932 CHNS aleti ile yapıldı. Elektrotermal erime noktası cihazı ile erime noktaları belirlendi.

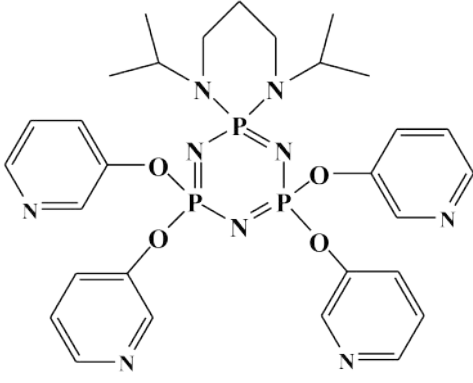
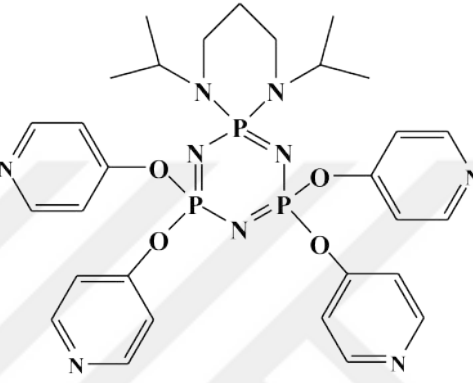
Bu tez kapsamında sentezi yapılan fosfazen türevi bileşiklerin yapıları (**Çizelge 2.1 :**) de molekül numaraları verilmektedir.

Çizelge 2.1 : Tez çalışmasında hazırlanan ve yapısı aydınlatılan fosfazen türevleri.

BİLEŞİK NO	MOLEKÜL YAPISI
------------	----------------

3	
7	
8	
9	

Çizelge 2.1 : (Devam) : Tez çalışmasında hazırlanan ve yapısı aydınlatılan fosfazen türevleri.

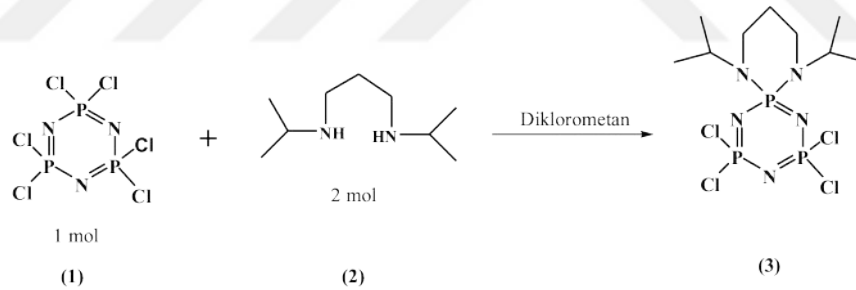
10	
11	

2.1. Bileşiklerin (3, 7-11) Sentezi:

Bu çalışmada başlangıç bileşiği olarak kullanılan spiro-*N,N*-diizopropilpropan-1,3-diamino-2,2-4,4 tetraklorosiklotrifosfazatrien (**3**) literatür metodu modifiye edilerek sentezlendi [38].

2.1.1. Trimer (1) ile *N, N*-diizopropilpropan-1,3-diamin'in reaksiyonu

0.69 g (1.98 mmol) $N_3P_3Cl_6$ 25 mL diklorometan (DCM) içinde çözüldü. Bu çözeltiye 25 ml DCM içinde çözülen *N, N*-diizopropilpropan 1,3-diamin (0.63 g; 3.98 mmol) yavaş yavaş eklendi. Reaksiyon karışımı 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözelti üzerinde biriken sarımtırak tuz tipi maddeler süzülerek ayrıldı. Reaksiyon karışımının çözgeni evaporatörle uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımında ürün olduğunu görmek ve kolon kromatografisi için uygun çözgen sistemini tayin etmek amacıyla ince tabaka kromatografisi (TLC)' si tekniğinden yararlanıldı. DCM: *n*-hekzan (1:1) karışımının kolon kromatografisinin eluenti olarak uygun olduğu tespit edildi. Reaksiyon karışımı silikajel doldurulmuş kolon içinden elue edildiği zaman (**3**) bileşiği (e.n : 152°C) elde edildi. Kristal yapıda olan beyaz renkli ürünün molekül yapısı elementel analiz, 1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopisi teknikleri kullanılarak açıklandı (Şekil 2.1 :).



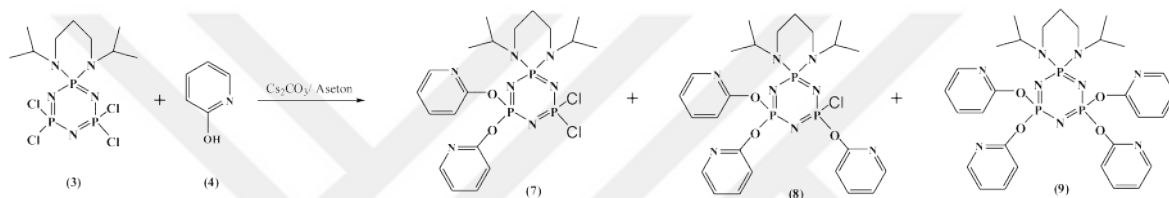
Şekil 2.1 : (**3**) Bileşiğinin reaksiyon şeması.

Bileşik (**3**)'ün Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>
Bulunan :	24.79	4.68	14.99
Hesaplanan :	24.96	4.65	16.17

2.1.2 Monospiro- *N, N*-diizopropilpropan-1,3-di-amino-fosfazen (**3**) bileşiğinin 2 - hidroksi piridin ile reaksiyonu

0.43 g (0.99 mmol) **(3)** Bileşiği 20 mL aseton içinde çözüldü. Ardından 20 mL asetonunda çözülmüş 2-hidroksi piridin (0.38 g; 3.97 mmol) yavaş yavaş eklendi. Karışım 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 2 saat katynatıldı. Çöken kısım süzülerek ayrıldı. Reaksiyon karışımında başlangıç maddelerinin ve ürünün olup olmadığını belirlemek ve kolon kromatografisi için kullanılacak çözgen karışımını tayin etmek amacıyla ince tabaka kromatografisi ile inceleme yapıldı. İnce tabaka kromatografisi ile reaksiyon sonunda üç ürünün oluştuğu tespit edildi. Reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumundan **7**, **8** ve **9** yapısındaki bileşiklerin oluştuğuna ilişkin pikler gözlemlendi.



Şekil 2.2 : (3) Bileşiğinin 2-hidroksi piridin ile reaksiyon şeması.

TLC incelemesi sonunda kloroform : tetrahidrofuran (3:1) karışımının kolon kromatografisi eluenti olarak uygun olduğu belirlendi. Reaksiyon karışımı kolon içinden elue edildiğinde ilk tüplerde **(7)** ve **(8)** bileşikler karışım halinde geldi. Daha sonraki tüpler kontrol edildiğinde önce **(8)** bileşiği ardından **(9)** bileşiği saf halde (viskoz yağimsı bir madde) izole edildi.

Bileşik **(8)**' nin Elementel Analiz Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>
Bulunan :	47.85	5.86	18.55
Hesaplanan :	47.34	5.30	18.40

Bileşik **(9)**' un Elementel Analiz Sonuçları

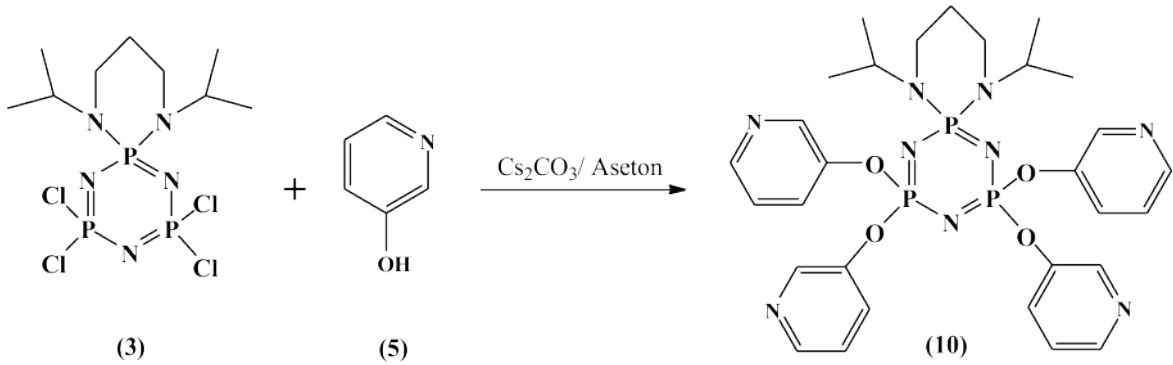
<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>
-----------	-----------	-----------

Bulunan	: 52.45	5.86	18.95
Hesaplanan	: 52.18	5.44	18.88

2.1.3 Monospiro- *N,N*-diizopropilpropan-1,3-*di*-amino-fosfazen bileşiğinin 3-hidroksi piridin ile reaksiyonu

0.43 g (0.99 mmol) **(3)** Bileşiği 20 mL aseton içinde çözüldü. Ardından 20 mL asetonunda çözülmüş 2-hidroksi piridin (0.38 g; 3.97 mmol) yavaş yavaş eklendi.

Reaksiyon 2 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 3 gün kaynatıldı. Çöken kısım süzülerek ayrıldı. Kalıntıda kaç tane ürün olduğunun ve başlangıç maddelerinin bulunup bulunmadığını ve kolon kromatografisi için çözücü sisteminin tayin edilmesi için ince tabaka kromatografisi ile inceleme yapıldı. İnceleme sonunda tetrahidrofuran (THF) : kloroform (CHCl₃) : (5:2) karışımının kolon kromatografisi için uygun olduğu belirlendi. Reaksiyon karışımı THF : CHCl₃ (5:2) çözgen sistemi ile elue edildiğinde karışımın bileşenlerine ayrılmadığı gözlemlendi. Bu nedenle THF : *n*-hekzan (5:3) sisteminde sisteminde tekrar kolon çalışıldı.



Şekil 2.3 : (10) Bileşiğinin reaksiyon şeması.

(10) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>
Bulunan	: 52.04	5.78	18.66

Hesaplanan : 53.62

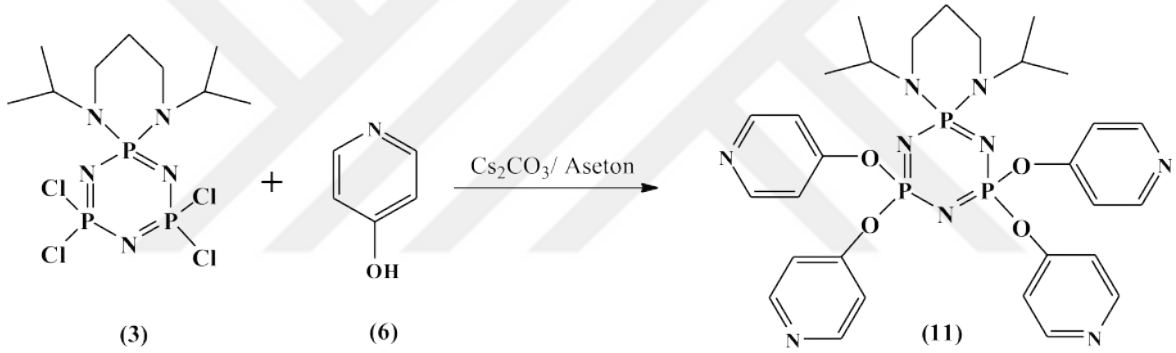
5.55

19.41

2.1.4 Monospiro- *N,N*-diizopropilpropan-1,3-*di*-amino-fosfazen bileşiğinin (3) 4-hidroksi piridin ile reaksiyonu

0.43 g (0.99 mmol) (3) Bileşiği 20 mL aseton içinde çözüldü. Ardından 20 mL asetonunda çözülmüş 2-hidroksi piridin (0.38 g; 3.97 mmol) fosfazen çözeltisine yavaş yavaş eklendi.

Reaksiyon 48 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 3 gün kaynatıldı. Çöken kısım süzülerek ayrıldı. Kalıntıda kaç ürün karışımını tayin etmek için t.l.c ile incelemesi yapıldı. CHCl₃ : THF (2:3) sisteminde kolon çalışıldı. (10) Bileşiği viskoz halde izole edildi.

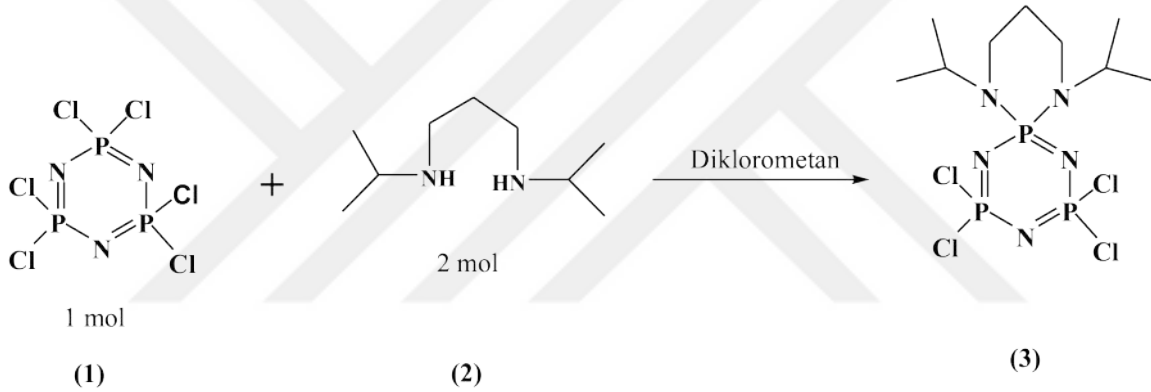


Şekil 2.4 : (11) Bileşiğinin reaksiyon şeması.

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile *N, N*-diizopropilpropan-1,3-diamin'in reaksiyonu sonucu oluşan ürünün yapı analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile *N, N*-diizopropilpropan-1,3-diamin'in reaksiyonu sonucunda başlangıç maddesi olarak kullanılan spiro-*N, N*-diizopropilpropan-1,3-diaminofosfazen türevi bileşik (3) elde edildi. (3) Bileşiğinin yapısı FT-IR, elementel analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR incelemelerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



Şekil 3.1: (3) Bileşiğinin sentez şeması.

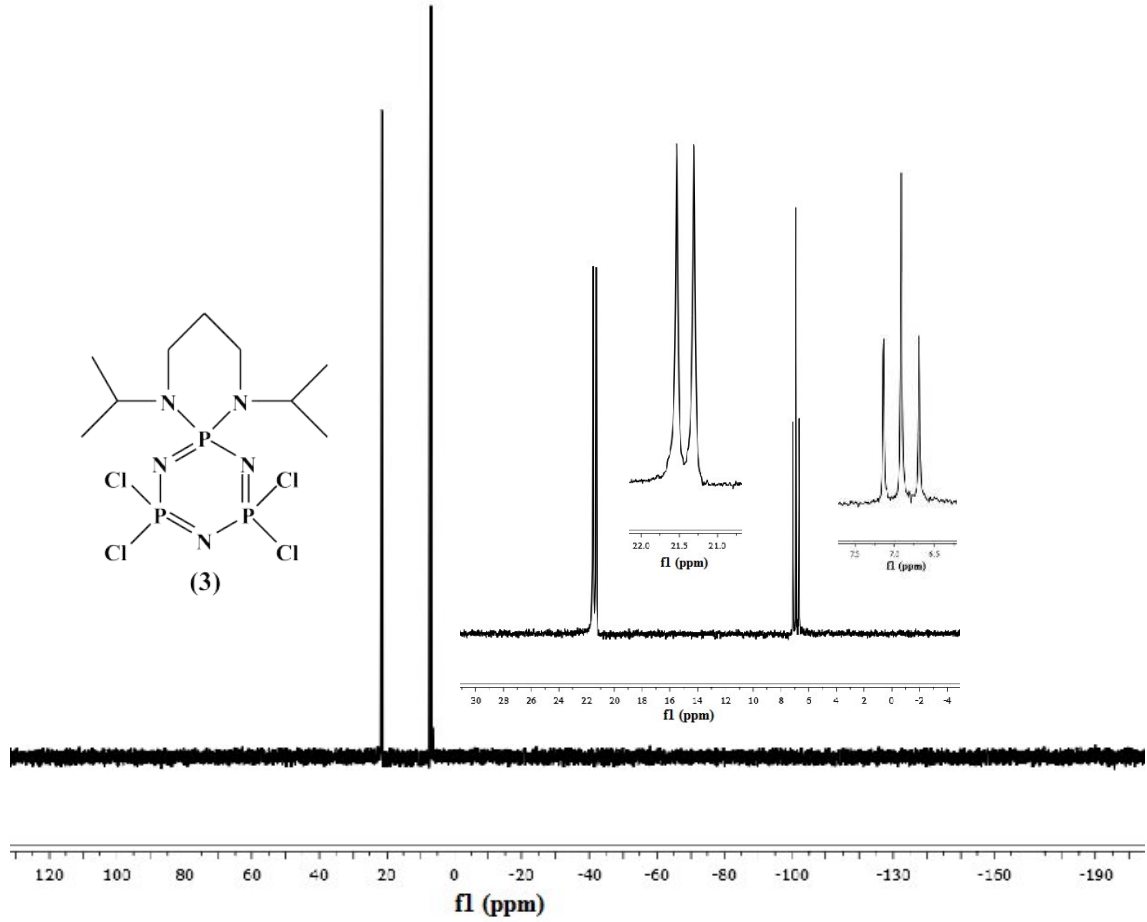
Beyaz, katı kristal olan (3) bileşiğinin erime noktası 152 °C'dır. Bu bileşiğin ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, ölçümleri CDCl_3 çözücüsünde yapıldı.

Bileşiğin (3) ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2.) $\delta = 6.91$ (t, $J = 36.4$ Hz) ppm de PN_2 spiro fosforuna ait, $\delta = 21.41$ (d, $J = 36.4$ Hz) ppm de ise PCl_2 fosforlarına ait pikler gözlemlendi. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu bileşikte iki farklı çevreye sahip fosfor atomlarının varlığını kanıtladı.

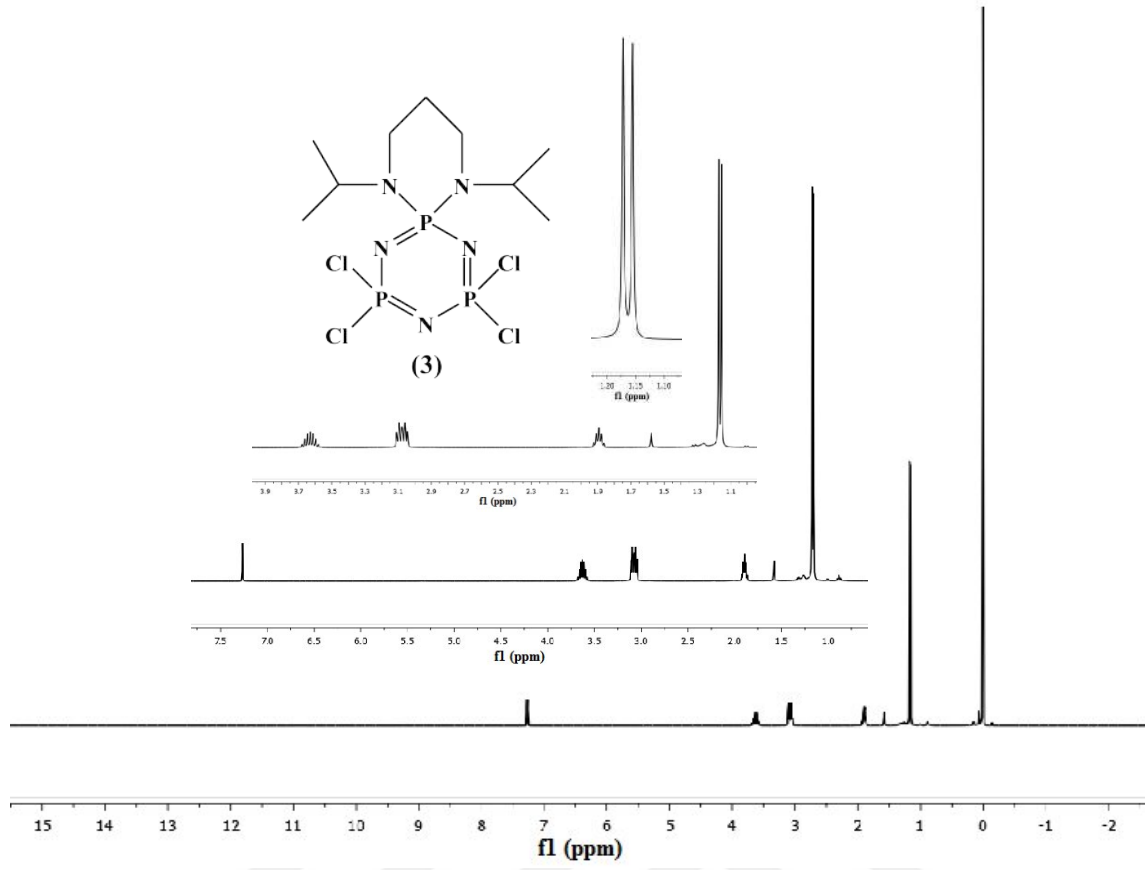
Bileşiğin (3) ^1H NMR spektrumunda (Şekil 3.3 :) $\delta = 1.16$ ppm de CH_3 protonlarına ait dublet ($J = 6.7$ Hz) bir pik $\delta = 1.89$ ppm de CCH_2 hidrojenlerine ait, $\delta = 3.08$ ppm de NCH_2 protonlarına ait, $\delta = 3.62$ ppm de ise CHMe_2 protonlarına ait multipler pikler gözlemlendi.

Bileşiğin (3) ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.4 :) incelendiğinde $\delta = 19.89$ (d, $J = 4.0$ Hz), 26.18 (d, $J = 3.2$ Hz), 38.29 (d, $J = 1.4$ Hz), 45.71 (d, $J = 4.4$ Hz) ppm'de *N,N*-diizopropilamin grubu karbonlarının pikleri gözlemlendi.

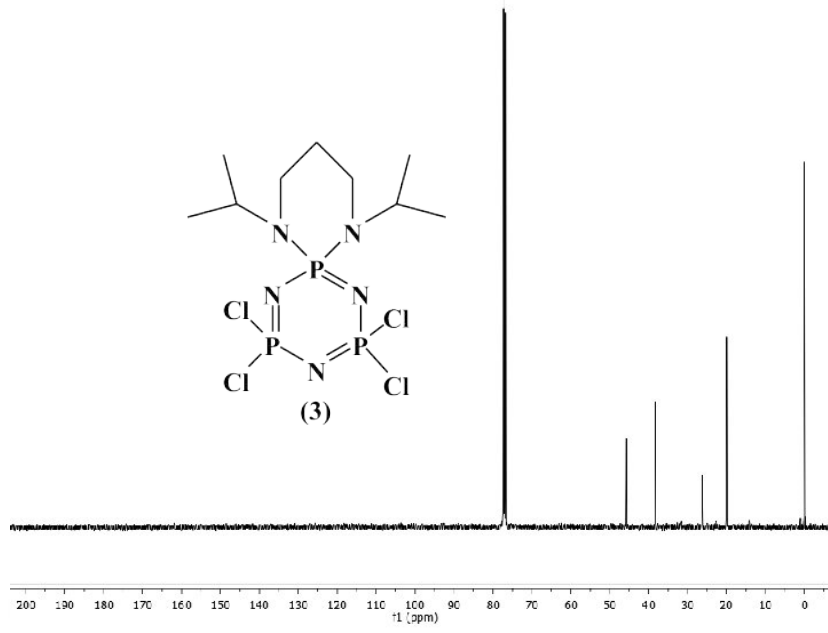
Bileşiğin (3) FT-IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) spektrumu (Şekil 3.5 :) incelendiğinde ν (C-H alifatik) 2974- 2878, ν (C-N) 1474, ν (P=N) 1171-1236, ν (P-Cl) 575 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir.



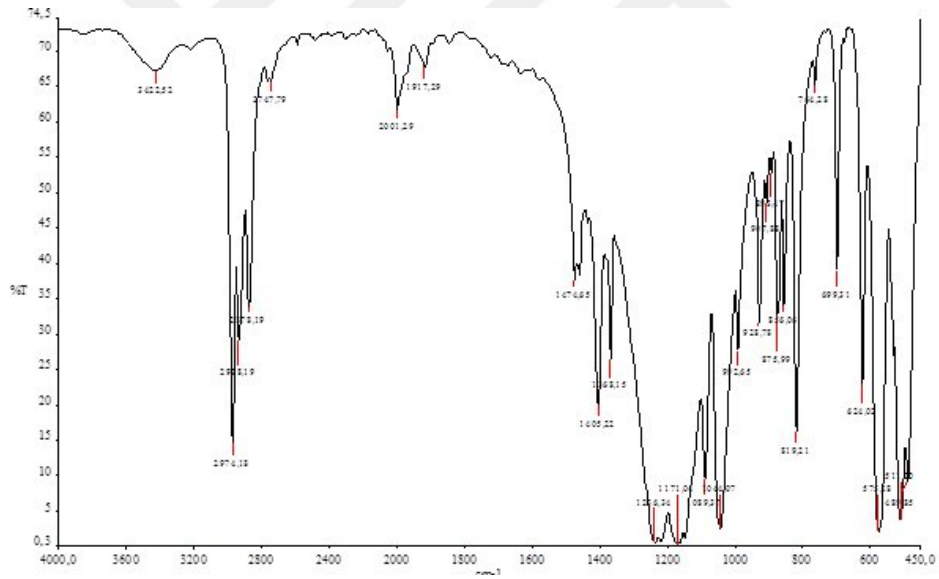
Şekil 3.2 : (3) nolu bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 3.3 : Bileşik (3)'ün ^1H NMR spektrumu.



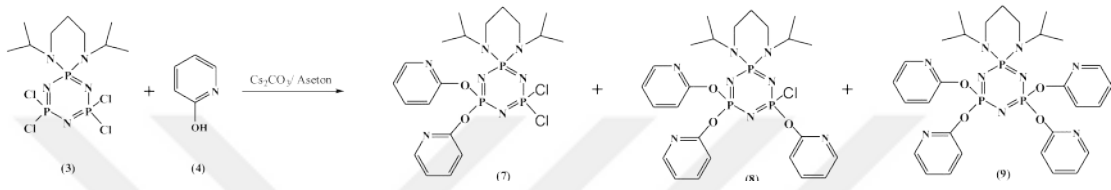
Şekil 3.4 : Sentezlenen (3) nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.5 : Sentezlenen (3) nolu bileşiğin FT-IR spektrumu.

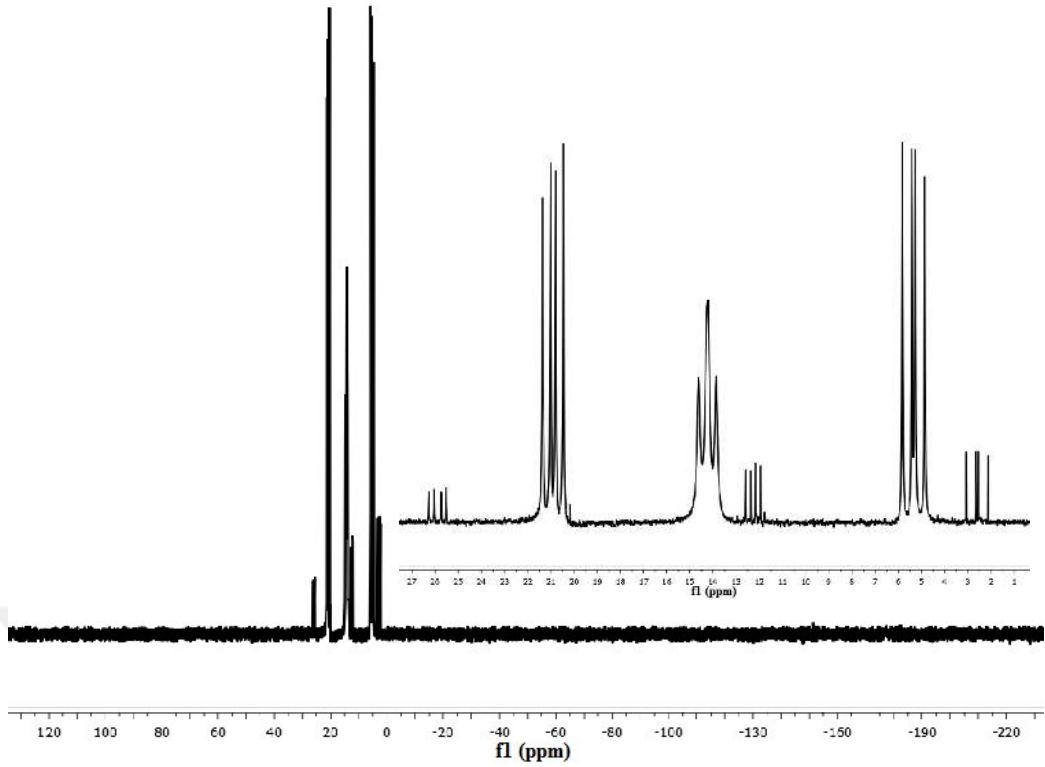
3.2 Monospiro- *N, N*-diizopropilpropan-1,3-di-amino-fosfazen (3) Bileşiğinin 2 - Hidroksi Piridin ile Reaksiyonu

Monospirofosfazen türevi bileşik ile 2-hidroksi piridin reaksiyonu sonucu, üç farklı ürünün oluştuğu gözlemlendi. Bu bileşiklerin; spirofosfazen bileşiğine iki tane piridin bağlandığı (7), üç tane piridin bağlandığı (8), dört tane piridin bağlandığı (9) bileşiklerinin olduğu anlaşıldı.



Şekil 3.6 : (3) Bileşiği ile 2-hidroksipiridin reaksiyon şeması.

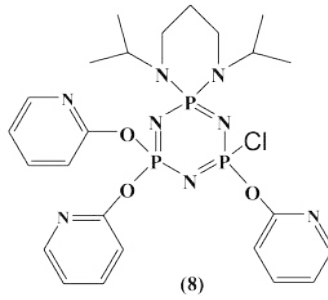
Kolon kromatografisinden alınan ilk tüplerde (7) ve (8) bileşiklerinin karışık olarak geldiği görüldü. Bu nedenle (7) bileşiğinin yapısı sadece (7) ve (8) bileşiklerinin karışımının ^{31}P NMR spektrumu ile öngörülebildi. Kolon kromatografisi ile (7) Bileşiği saf olarak elde edilemediği için ileri analizler yapılamadı.



Şekil 3.7 : (7) ve (8) Bileşiklerinin karışımının ^{31}P NMR spektrumu.

3.2.1 (8) Bileşiğinin yapı analizi

Monospirosiklotrifosfazatrien (**3**)'ün 2-hidroksipiridin ile tepkimesi sonunda, bir spirofosfazen bileşiğine 3 tane 2-hidroksipiridin bağlı olan kısmen süstitüe olmuş bir ürün (**8**) elde edilmiştir. Bu bileşik kolon kromatografisi ile viskoz sıvı olarak elde edildi. Bileşiğin element analizi sonucu fosfazen halkasına 3 tane piridinini bağlandığını gösterdi.



Şekil 3.8 : (8) Bileşiğinin Yapısı.

Bileşiğin (8) ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9 :); Bileşikteki üç farklı fosfor çevresinden dolayı bileşiğin AMX tipinde sinyal verdiği gözlemlendi. $\delta = 5.08$; $\delta = 13.75$ ve $\delta = 20.65$ ppm de üç farklı fosfor çevresine ait sinyaller gözlemlendi.

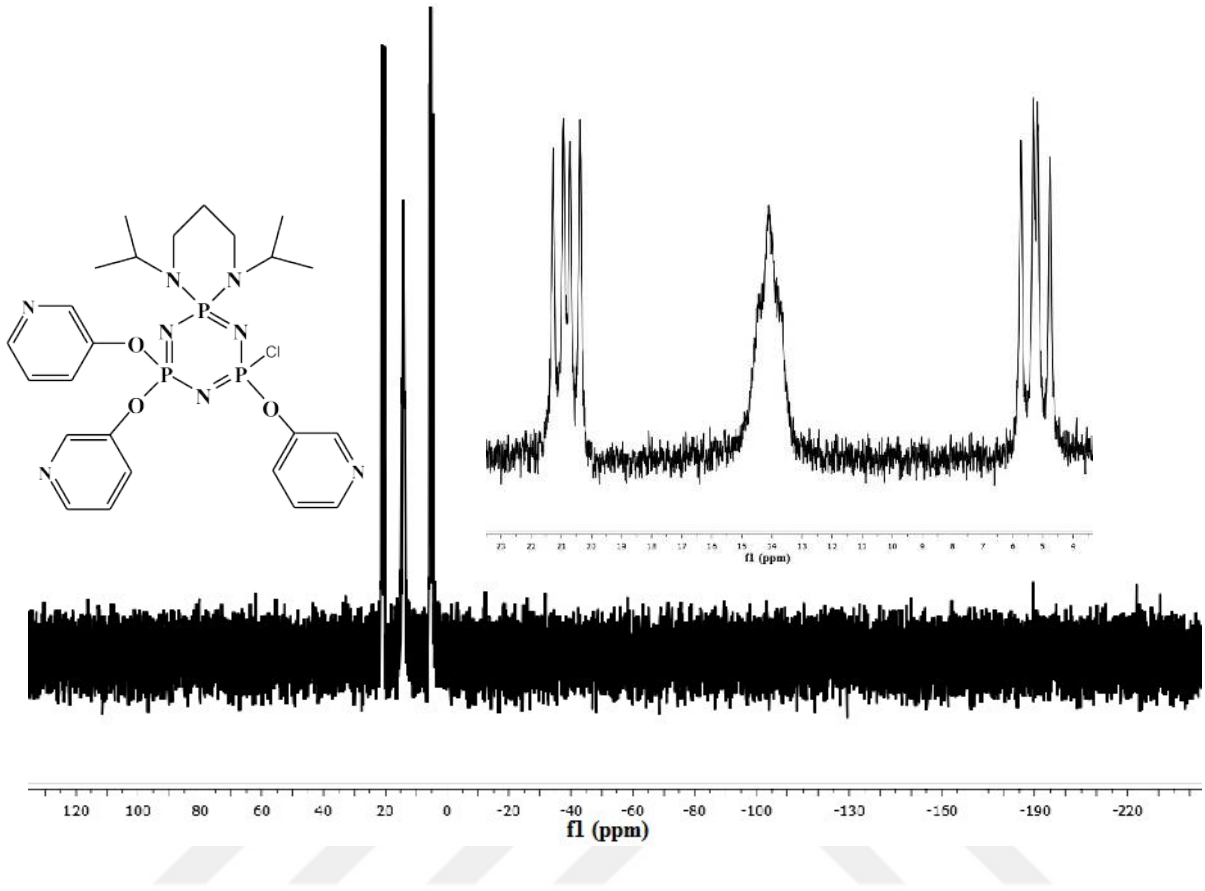
Bileşiğin (8) ^1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10 :); $\delta = 1.04$ (m, CH_3 , 12 H) ppm de $-\text{CH}_3$ protonlarına ait bir pik; $\delta = 1.73$ (m, CCH_2 , 2H) ppm de CCH_2 protonlarına ait; $\delta = 2.97$ (m, NCH_2 , 4H) NCH_2 protonlarına ait; $\delta = 3.85$ (m, CHMe_2 , 2H), $-\text{CHMe}_2$ pikler gözlenmektedir. 7.05 (m, piridin H^4 , H^5 , 2H), 7.58 (m, piridin (H^6), 1H), 8.16 (m, piridin (H^3)), protonlarına ait bir pikler gözlenmektedir.

Bileşiğin (8) ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.11 :); ^{13}C NMR 20.35 (m, CH_3 , 4C) ppm de CH_3 karbonlarına ait multipler bir pik, 26.78 (s, C) ppm de CCH_2 karbonuna ait singulet bir pik, 37.72 (d, $J = 9.4$ Hz, 2C) ppm de NCH_2 karbonlarına ait dublet bir pik, 44.80 (d, $J = 4.4$ Hz, 2C) ppm de CH karbonlarına ait dublet bir pik gözlemlendi. 114.61 (m, piridin C^4 , 1C), 120.53 (m, piridin C^5 , 1C), 139.39 (m, piridin C^3 , 1C), 147.78 (m, piridin C^6 , 1C), 157.99 (m, piridin, ipso-C, 1C) karbonlarına ait bir pikler gözlenmektedir.

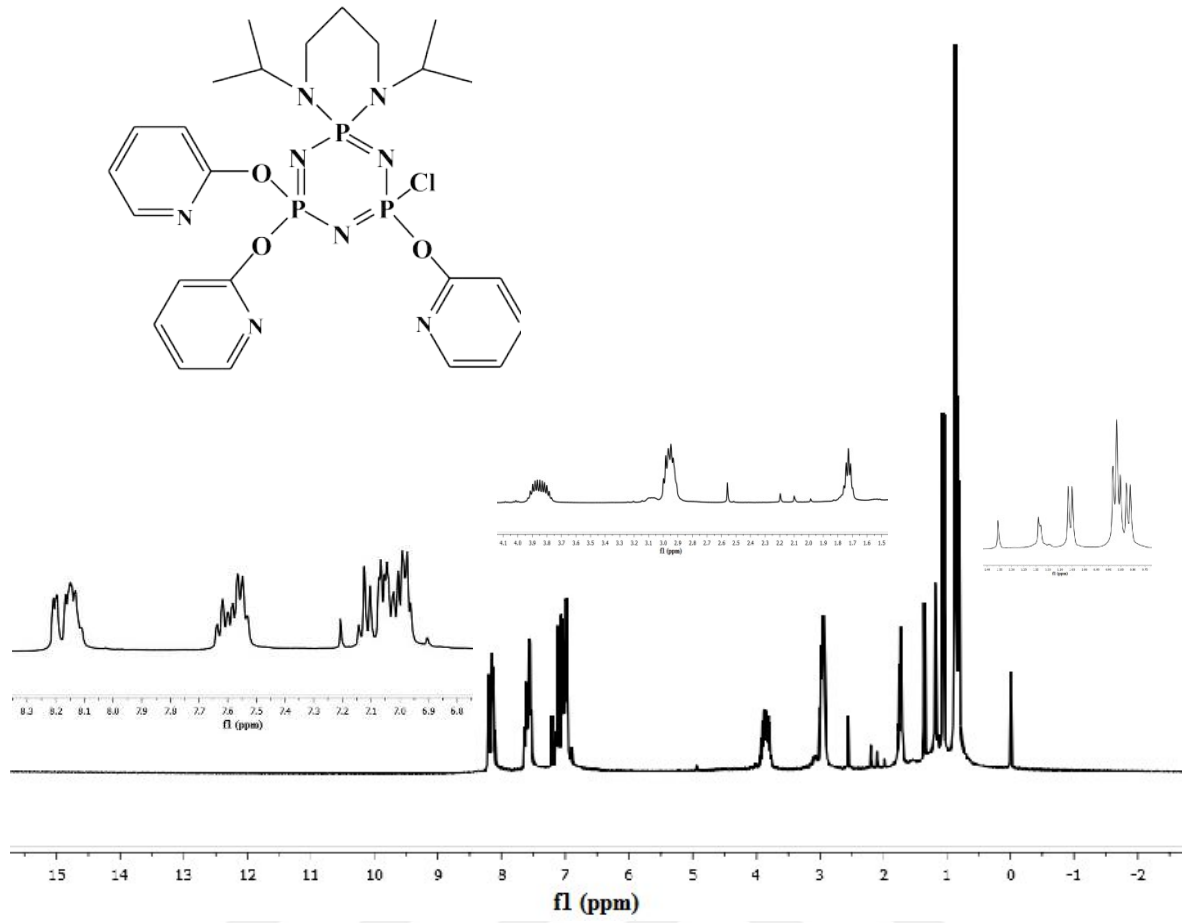
Bileşiğin (8) FT-IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) spektrumu (Şekil 3.12 :) incelendiğinde ν (C- $\text{H}_{\text{alifatik}}$) 3038-2967, ν (C-N) 1473, ν (P=N) 1159-1201, (P-O-C) 1098 cm^{-1} , ν (P-Cl) 574 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir.

Çizelge 3.1 : Bileşik (8)'un Element Analizi Verileri.

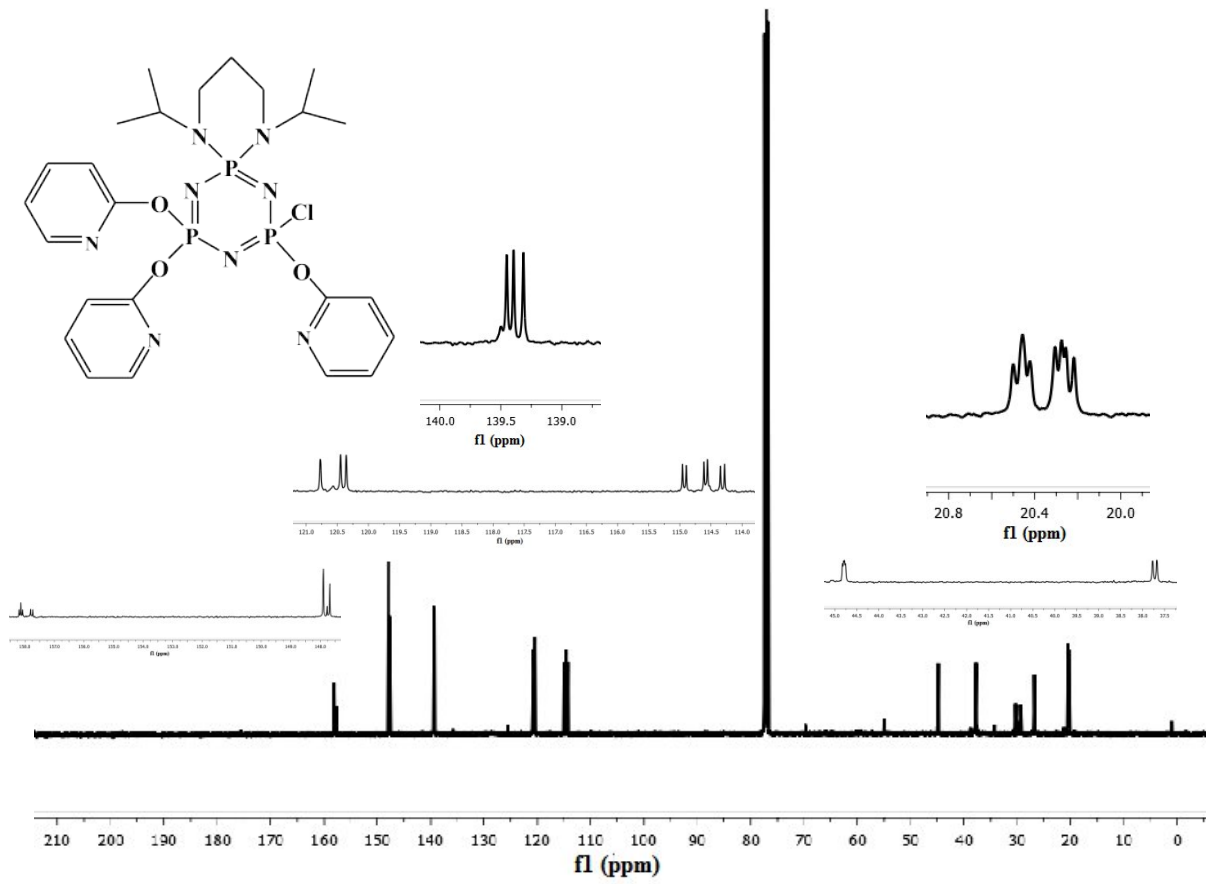
Element	% C	%H	%N
Bulunan	47.85	5.86	18.55
Hesaplanan	47.34	5.30	18.40



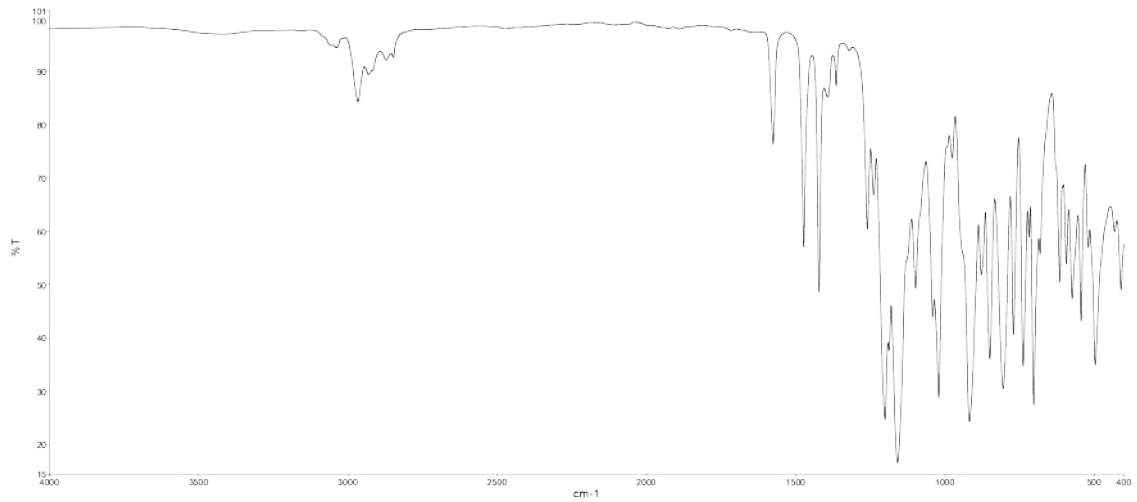
Şekil 3.9 : (8) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 3.10 : (8) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



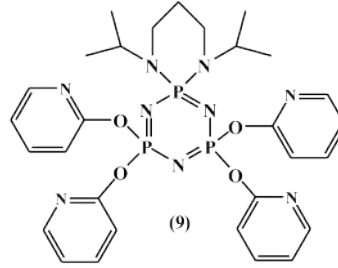
Şekil 3.11 : (8) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.12 : (8) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3.2.2 (9) Bileşiğinin yapı analizi

Monospirosiklotrifosfazatrien (**3**)'in 2-hidroksipiridin tepkimesi sonucunda, ayrıca bir spirofosfazen bileşiğine dört tane 2-hidroksipiridin bağlı tamamen süstitüe olmuş bir ürün (**9**)' de elde edilmiştir.



Şekil 3.13 : (9) Bileşiğinin Yapısı.

Bileşiğin (**9**) ^{31}P NMR spektrumunda (**Şekil 3.14**); $\delta = 7.33$ (d, $J = 65.6$ Hz) ppm de $\text{P}_{(\text{Piridin})}$ fosforlarına ait, $\delta = 16.55$ (t, $J = 65.6$ Hz) ppm de ise PN_2 spiro fosforuna ait pikler gözlemlendi. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu bileşikte iki farklı çevreye sahip fosfor atomlarının varlığını kanıtladı.

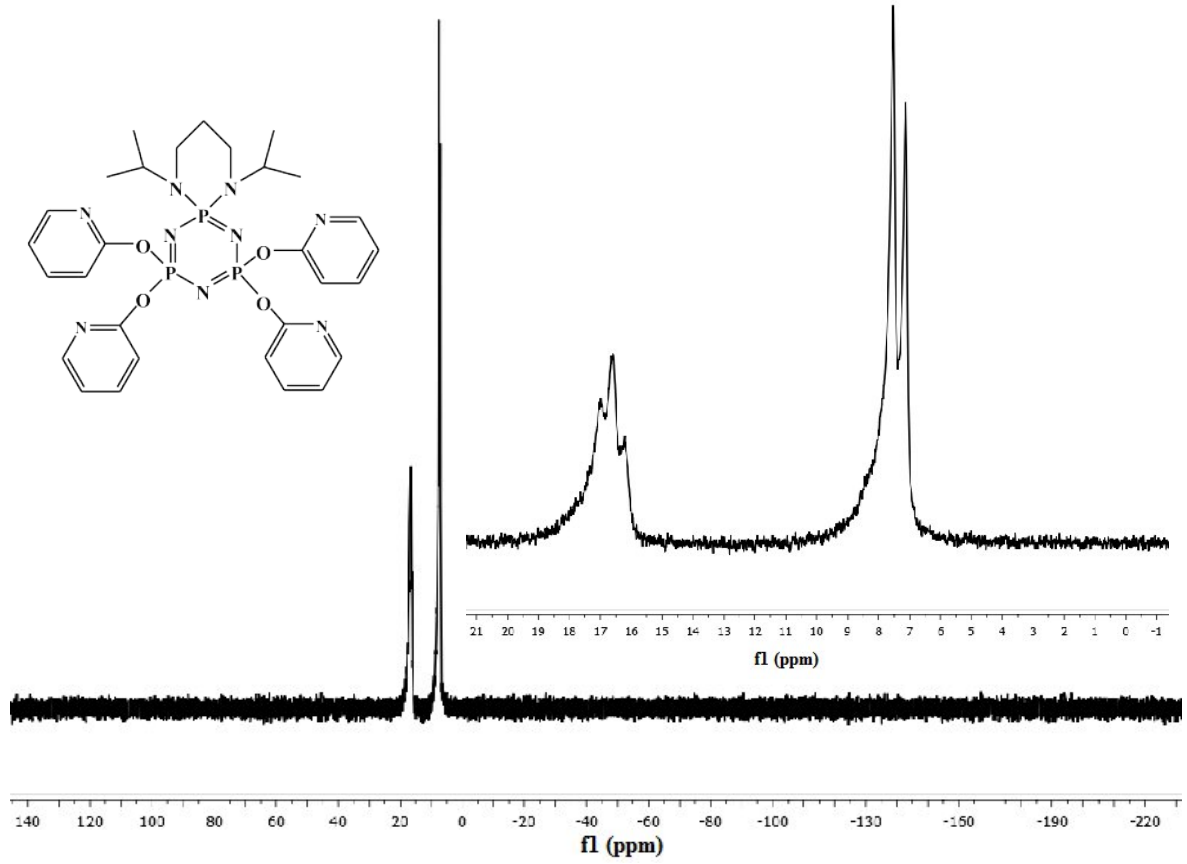
Bileşiğin (**9**) ^1H NMR spektrumunda (**Şekil 3.15**); $\delta = 0.87$ (d, $J = 5.2$ Hz), CH_3 , 12H) ppm de $-\text{CH}_3$ hidrojenlerine ait bir pik; $\delta = 1.74$ (s, CCH_2 , 2H) ppm de CCH_2 protonlarına ait; $\delta = 2.97$ (dd, $J = 8.3, 5.6$ Hz, NCH_2 , 4H) NCH_2 protonlarına ait; $\delta = 3.78$ (s, CHMe_2 , 2H), $-\text{CHMe}_2$ pikler gözlenmektedir. 7.02 (d, $J = 4.1$ Hz, piridin (H^5), 1H), 7.23 (m, piridin (H^3), 1H), 7.62 [(d, $J = 5.8$ Hz, piridin (H^6)], 8.21 (s, piridin (H^4) piridin protonlarına ait bir pikler gözlenmektedir.

Bileşiğin (**9**) ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (**Şekil 3.16**); 20.51 (d, $J = 3.9$ Hz, CH_3 , 4C) ppm de CH_3 karbonlarına ait dublet bir pik, 27.00 (s) ppm de CCH_2 karbonuna ait singulet bir pik, 37.46 (s) ppm de NCH_2 karbonlarına ait singulet bir pik, 44.71 (d, $J = 3.9$ Hz) ppm de CH karbonlarına ait dublet bir pik gözlenmektedir. 114.64 (t, $J = 2.6$ Hz, piridin C^5 , 1C), 120.16 (s, piridin C^3 , 1C), 139.17 (s, piridin C^4 , 1C), 147.85 (s, piridin C^6 , 1C), 158.21 (t, piridin C^2 , ipso-C, 1C) karbonlarına ait bir pikler gözlenmektedir.

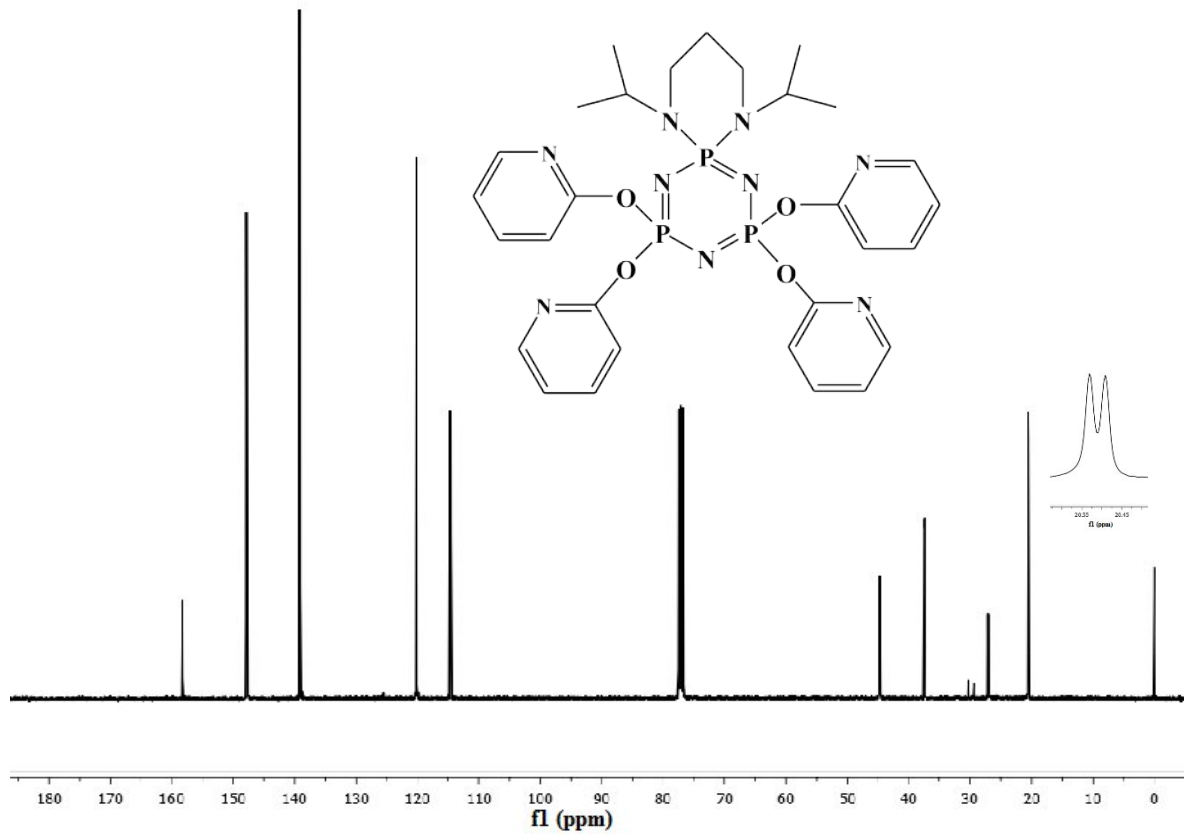
Bileşğin (9) FT-IR (KBr, $\nu_{\max}$, cm^{-1}) spektrumu (Şekil 3.17 :) incelendiğinde ν (C-H_{alifatik}) 3055-2969, ν (C-N) 1463, ν (P=N) 1156-1201, (P-O-C) 1094 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir.

Çizelge 3.2. Bileşik (9)'un Element Analizi Verileri.

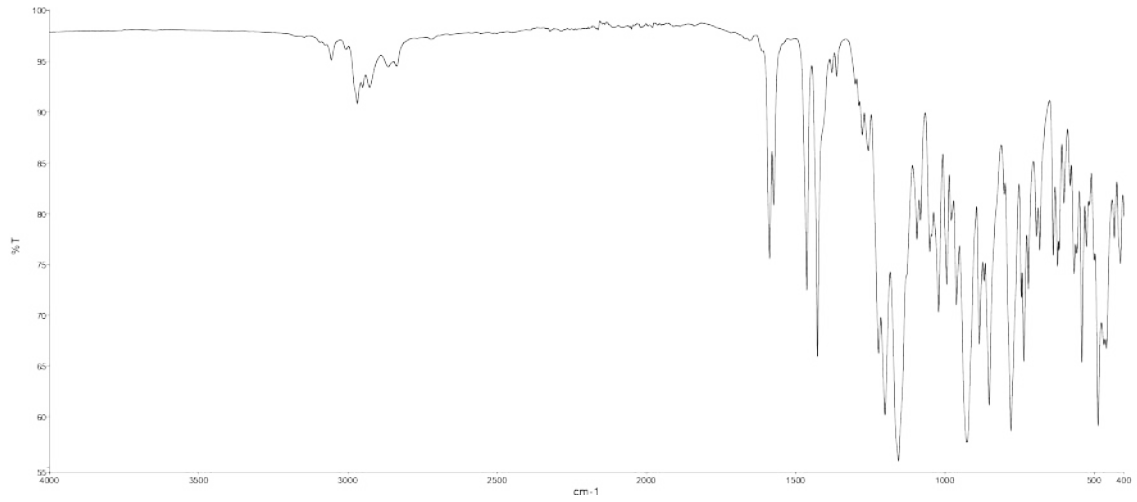
Element	% C	%H	%N
Bulunan	51.45	5.86	18.55
Hesaplanan	52.18	5.44	18.88



Şekil 3.14 : (9) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.



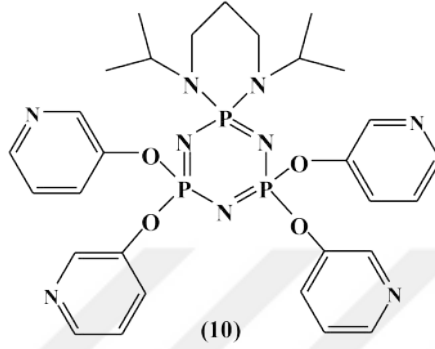
Şekil 3.16 : (9) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 3.17 : (9) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

3.3. Bileşik (3)'ün 3-hidroksipiridin ile tepkimesinden elde edilen bileşiğin (10) yapısal analizi

Monospirofosfazenin 3-hidroksipiridin ile reaksiyonundan, bir fosfazen halkasına 4 tane 3-hidroksipiridin bağlı tamamen süstitüe olmuş viskoz bir ürün (10) elde edilmiştir. Bileşiğin (10) yapısı FT-IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemi kullanılarak tayin edildi.



Şekil 3.18 : (10) Bileşiğinin yapısı.

Çizelge 3.3 : Bileşik (10)'nin Element Analizi Verileri.

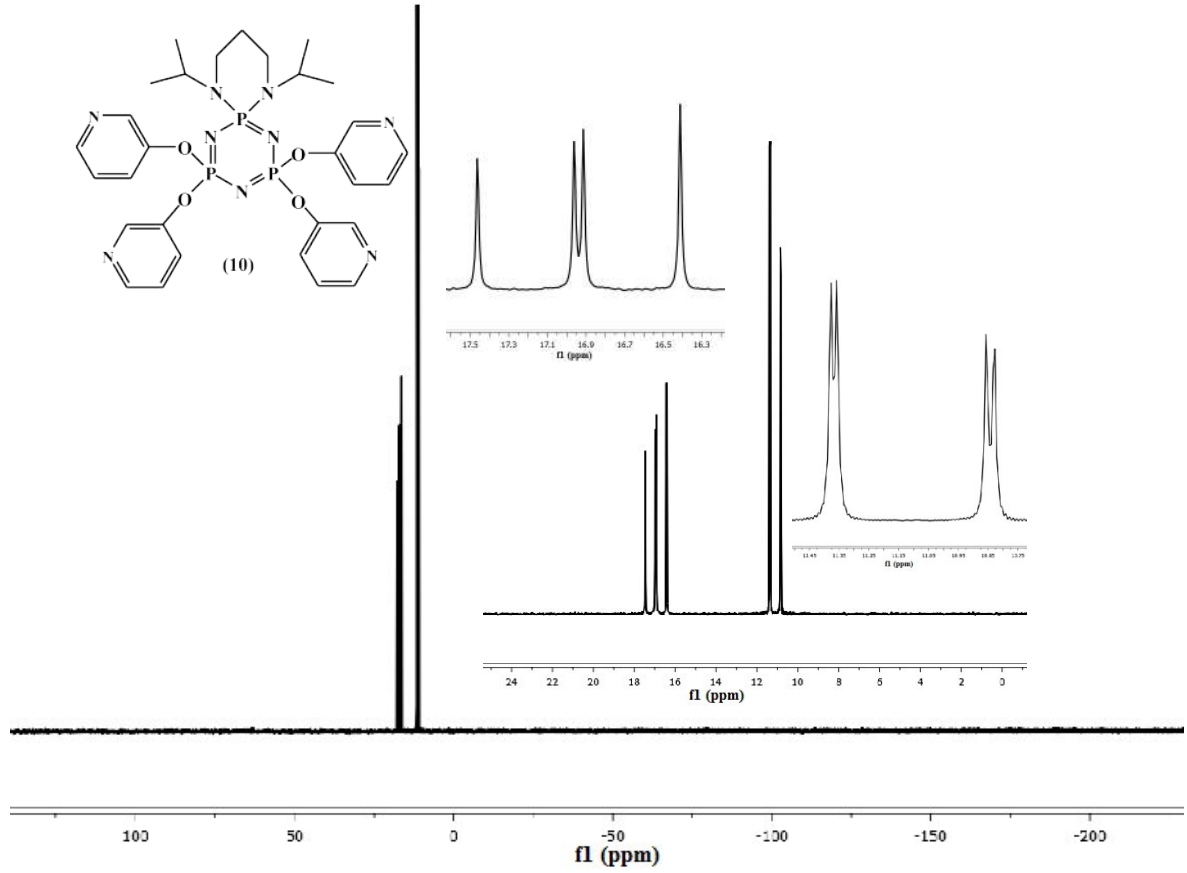
Element	% C	%H	%N
Bulunan	52.45	5.86	18.55
Hesaplanan	52.18	5.44	18.88

Bileşiğin (10) yapısı ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopisi ve element analizi teknikleri ile aydınlatıldı.

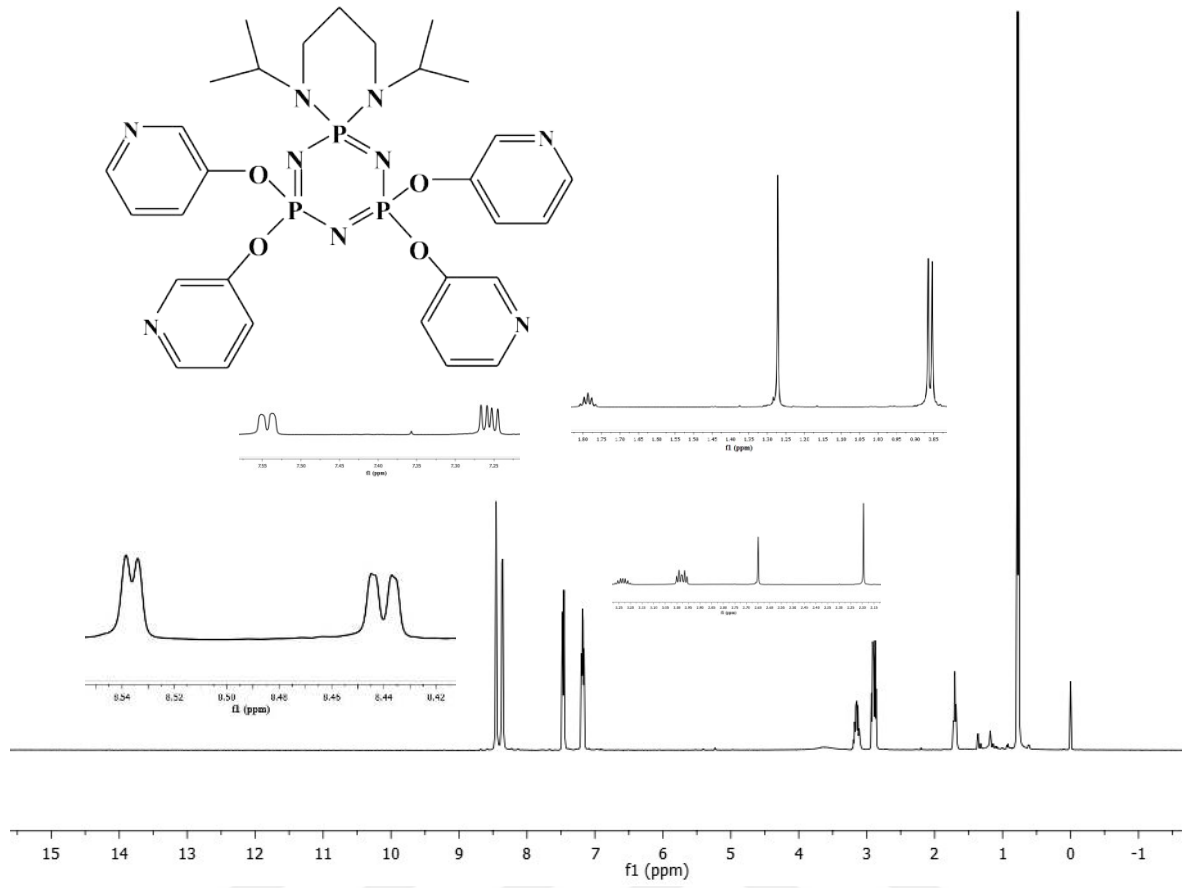
Bileşiğin (10) ^{31}P NMR spektrumunda (Şekil 3.19 :); $\delta = 11.11$ ppm de piridin halkalarının bağlı olduğu fosforlara ait sinyal gözlenirken, $\delta = 16.94$ ppm de ise PN_2 spiro fosforuna ait pik gözlemlendi. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu bileşikte iki farklı çevreye sahip fosfor atomlarının varlığını kanıtladı.

Bileşiğin (10) ^1H NMR spektrumunun incelenmesi sonucunda (Şekil 3.20); $\delta = 0.77$ (d, $J = 6.7$ Hz, CH_3 , 12 H) ppm de $-\text{CH}_3$ protonlarına ait bir pik; $\delta = 1.70$ (m, CCH_2 , 2H) ppm de CCH_2 protonlarına ait; $\delta = 2.85\text{-}2.94$ (m, NCH_2 , 4H) NCH_2 protonlarına ait; $\delta = 3.15$ (m, CHMe_2 , 2H), $-\text{CHMe}_2$ protonlarına ait pikler gözlenmektedir. $\delta = 7.15\text{-}7.21$ (m, piridin H^4 , H^5 , 2H), ve $\delta = 7.47$ (d, d, $J = 8.4$ Hz, piridin H^6 , 1H), $\delta = 8.34\text{-}8.48$ (m, piridin H^2 , 1H), ppm de ise piridin hidrojenlerine ait multipler sinyaller gözlemlendi.

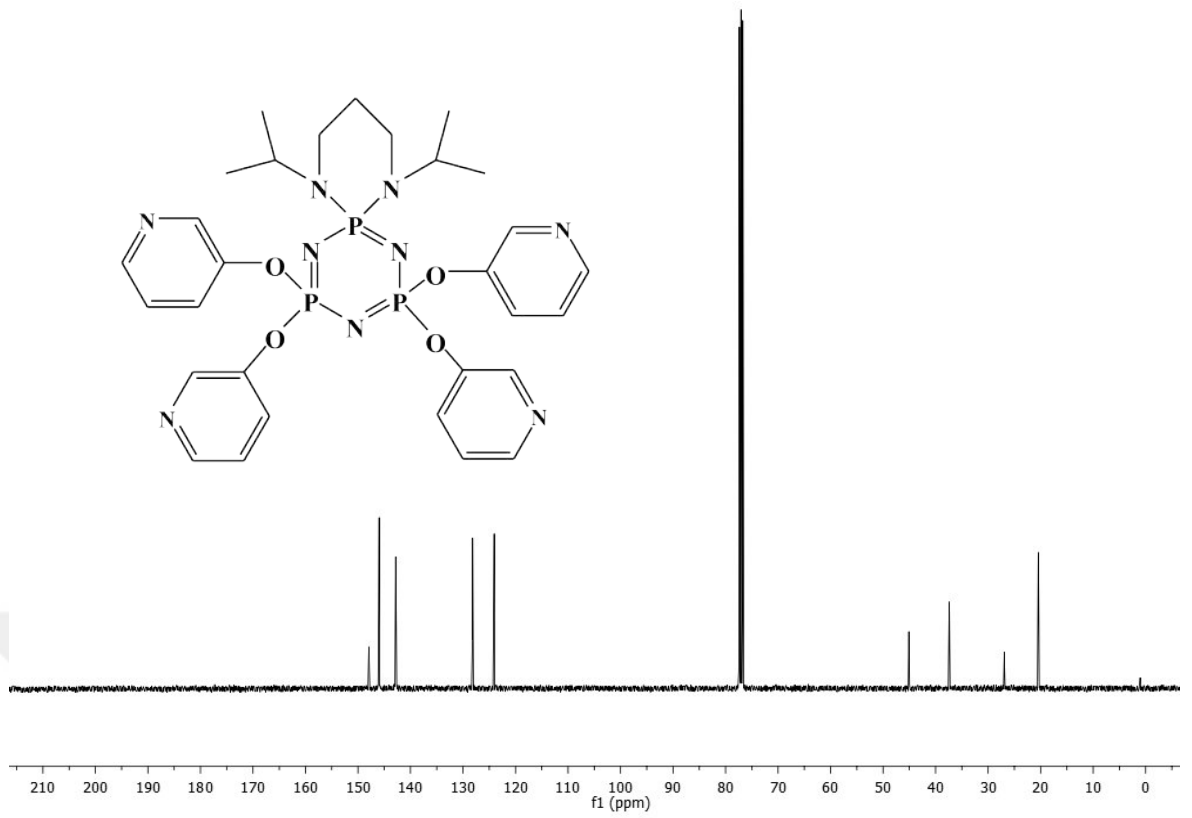
Bileşiğin (10) ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21);) 20.35 (m, CH_3 , 4C) ppm de CH_3 karbonlarına ait dublet bir pik, 26.78 (s, C) ppm de CCH_2 karbonuna ait singulet bir pik, 37.72 (d, $J = 9.4$ Hz, 2C) ppm de NCH_2 karbonlarına ait singulet bir pik, 44.80 (d, $J = 4.4$ Hz, 2C) ppm de CH karbonlarına ait dublet bir pik gözlemlendi. 124.05 (m, piridin C^4 , 1C), 128.17 (t, $J = 2.1$ Hz, piridin C^5 , 1C), 142.81 (t, $J = 2.1$ Hz, piridin C^2 , 1C), 145.96 (s, piridin C^6 , 1C), 147.91 (s, piridin C^3 , ipso-C, 1C) karbonlarına ait bir pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.19 : Bileşiğin (10) ^{31}P NMR spektrumu.



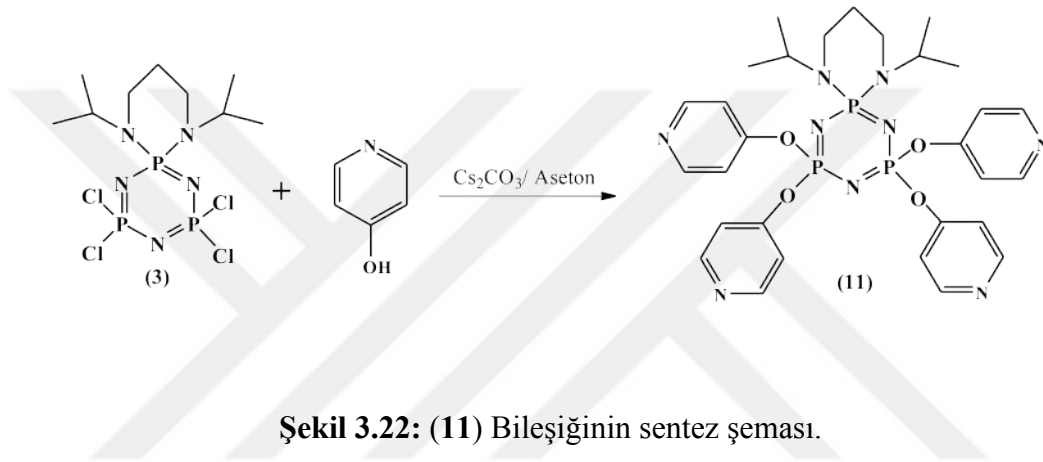
Şekil 3.20 : (10) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.21 : Bileşiğin (10) ^{13}C NMR spektrumu.

3.4. Bileşik (3)'ün 4-hidroksipiridin ile tepkimesinden elde edilen bileşiğin (11) yapısal analizi

Monospirofosfazen (3)'in 4-hidroksipiridin ile tepkimesi sonunda fosfazen halkasına 4 tane 4-hidroksipiridin bağlı tamamen sübstitüe olmuş ürünün (11) oluştuğu ^{31}P NMR spektrumunda gözlemlendi. Bileşiğin element analizinin hesaplanan element analizinden biraz farklı olması bileşiğin tam saf olmadığını göstermektedir. ^{31}P NMR spektrumunda bir başka ürünün oluştuğu da görülmektedir. Bu bileşiğin saflaştırma işlemleri devam etmektedir. Bileşik (11)'in yapısı ^{31}P NMR, FT-IR spektroskopisi ve element analizi teknikleri ile aydınlatıldı.



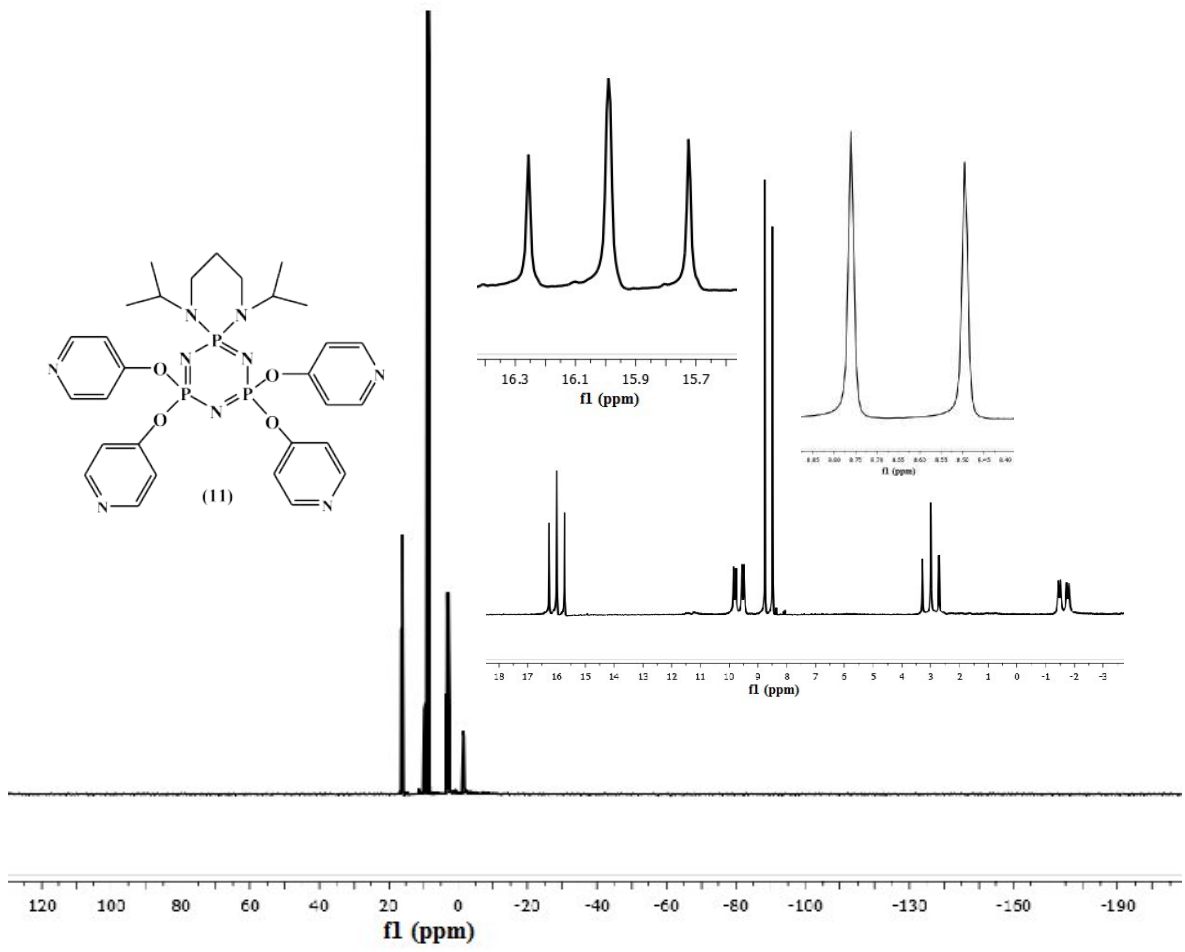
Şekil 3.22: (11) Bileşiğinin sentez şeması.

Çizelge 3.4 : (11) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları.

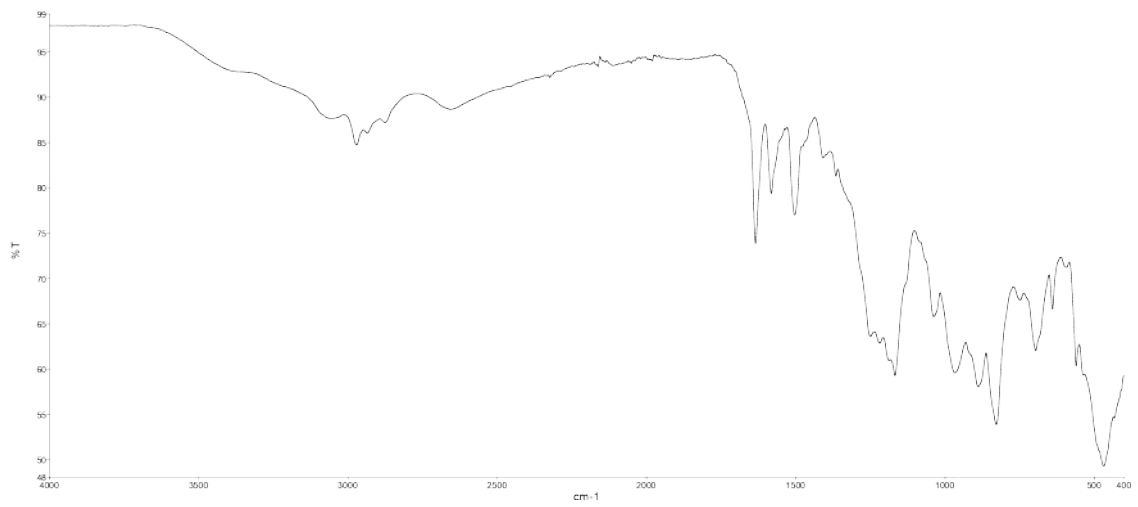
Element	% C	%H	%N
Bulunan	53.72	5.58	18.85
Hesaplanan	52.18	5.44	18.88

Bileşiğin (11) ^{31}P NMR spektrumunda (Şekil 3.23 :); $\delta = 8.63$ (d, $J = 64.7$ Hz) ppm de piridin halkalarının bağlı olduğu fosforlara ait dublet bir sinyal gözlenirken, $\delta = 15.99$ (t, $J = 64.7$ Hz) ppm de ise PN_2 spiro fosforuna ait triplet bir pik gözlemlendi. Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu bileşikte iki farklı çevreye sahip fosfor atomlarının varlığını kanıtladı.

Bileşiğin (9) FT-IR (KBr, ν_{max} , cm^{-1}) spektrumu (Şekil 3.24 :) incelendiğinde; ν (C-H_{alifatik}) 2971, ν (C-N) 1503, ν (P=N) 1167, (P-O-C) 1037 cm^{-1} de pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.23 : (11) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 3.24 : (11) Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezinde yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bulguları şu şekilde açıklayabiliriz:

1. Bu çalışmanın sonucunda literatürde olmayan piridiloksi süstitüe spirofosfazen türevi bileşikler sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır.
 2. Piridin içeren siklofosfazenler çok merkezli koordinasyon ligantlarıdır ve değişik metal komplekslerinin hazırlanması için oldukça önemlidir. Bu açıdan bakıldığında hazırlanan bileşiklerin değişik metallerle kompleksleri hazırlanabilir.
 3. Piridin içeren siklofosfazen türevlerinin katalitik aktivite gösterdiği bilinmektedir. Dolayısıyla ileriki aşamalarda bu bileşiklerin metal kompleksleri hazırlanarak katalitik aktiviteleri incelenebilir.
 4. Sentezlenen bütün bileşikler inert ortam kullanılmadan normal atmosfer koşullarında hazırlanmıştır. Bu yönüyle de bu çalışma önem arz etmektedir.
- Bütün bu özellikler düşünüldüğünde bu çalışmanın literatüre önemli katkı sağlayacağı açıktır.

KAYNAKLAR

- [1] Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W. ve Smith, B.C. (1962). The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chem. Rews.*, **62**, 242-281.
- [2] Jaeger, R. ve Gleria, M. (1998). Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. *Prog. Poly. Sci.*, **23**, 179-276.
- [3] Emsley, J. Moore, J. ve Udy, P.B. (1971). A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride. *J. Chem. Soc.*, (A), 2863-2864.
- [4] Stokes H. N. (1895). On the chloronitrides of phosphorus. *American Chem. J.*, Vol. **17**, 275-290.
- [5] Gladstone, J. H. ve Holmes, J. D. (1864), On chlorophosphures of nitrogen, and its products of decomposition, *J. Chem. Soc., Chem.*, **17**, 225.
- [6] Wichelhaus, H. (1870), Ueber Chlorphosphorstickstoff, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **3**, 163-166.
- [7] Allcock, H.R. (1972). Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 315-356.
- [8] Liebig, J. (1834), Nachtrag der Redaction, *Liebigs Annalen*, **11**, 139-150.
- [9] Meyer, K.H., Lotmar, W. ve Pankow, G.W. (1936). Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganic. *Helv. Chim. Acta.*, **19**, 930-948.
- [10] Allcock H. R. Arcus R. A. ve Stroh E. G. (1979), X-ray Diffraction Analysis of The Structure of Poly(dichlorophosphazene), *Macromolecules*, **13**, 919-928.
- [11] Brockway, L. O. ve Bright W. M. (1943). The structure of the trimer of phosphonitrile chloride, $P_3N_3Cl_6$. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1551-1554.
- [12] Steiner, T. (2002). The whole palette of hydrogen bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 48-76.
- [13] Tümer Y. (2022). Synthesis, structural, and stereogenic characterizations of new trispirocyclotriphosphazenes. *Journal of the Chinese Chemical Society.*, **69**, 1897-1907.
- [14] Akbas H. (2024). (2-Furanylmethyl)spiro(N/N)cyclotriphosphazenes and some quaternized derivatives: syntheses, structural elucidation and free radical scavenging activity studies, *Inorg. Chim. Acta*, **569**, 122116.
- [15] Akbas H. (2020). Spectroscopic, crystallographic and thermal characterizations of monospiro(N/N)cyclotriphosphazenes with 9-ethyl-3-carbazolyl pendant arm, *J. Mol. Struct.*, **1200**, 127079.

- [16] Binici A, (2025). Indolyl-3-spiro(N/N)cyclotriphosphazenes: syntheses, spectral, crystallographic and thermal analyses, *Inorganica Chim. Acta.*, **587**, 122836.
- [17] Tümer, Y. Yüksektepe, Ç. Batı, H. Çalışkan, N. Büyükgüngör, O. (2010). Preparation and Characterization of Hexakis[2-methoxy-4-(2,3-dimethylphenylimino) phenylato] cyclotriphosphazene, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, **185**, 2449-2454.
- [18] Begeç, S. (2024). The syntheses of 2-hydroxybenzothiazole substituted cyclotriphosphazenes: Spectroscopic characterizations, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **199** (4), 277-282.
- [19] Kumar, D. ve Gupta, A. D. (1995). Aromatic Cycloliner Phosphazene Polyimides Based on a Novel Bis-Spiro-Substituted Cyclotriphosphazene Diamine, *Macromolecules* **28**, 6323-6329.
- [20] Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, R.J., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, G.D., Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M. ve Brandt, K. (2000). Chiral configurations of cyclotriphosphazatrienes, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 12447-12457.
- [21] 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*(propane-1',3'-diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5-triphosphazatriene. Part IX., *J. Mol. Struct.* **707**, 139-146.
- [22] Bilge, S. Natsagdorj, A. Demiriz, Ş. Çaylak, N. Kılıç, Z. ve Hökelek, T. (2004b). Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel Spirocyclic Phosphazene Derivatives. Structure of 3,3''-Propane-1,3-diylbis[4',4',6',6'-tetrachloro-3,4-dihydrospiro[1,3,2-benzoxazaphosphorine-2,2'λ⁵-[4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6] triazatriphosphorine]]Part VIII. *Helv. Chim. Acta.*, **87**, 2088-2099.
- [23] Allen, C.W. (1991). Regio and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes, *Chem. Rev.*, **91**, 119-135.
- [24] Allcock, H.R., Crane, A.C., Morissey, T.C. ve Olshavsky, A. (1999). A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, Cl₃P:NSiMe₃ and (NPCl₂)₃. *Inorg. Chem.*, **38**, 280-283.
- [25] Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T.J. ve Czomperlik, I.P. (2001). AIDS - related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action, *Inorg. Chim. Acta.*, **322**, 138-144.
- [26] Laberre, J.F., Bovin, O.J. ve Galy, J. (1979). The crystal structure of a new antitumour agent: 2,2,4,4,6,6,8,8-octapyrrolidinylcyclotetra(phosphazene), N₄P₄(NC₄H₈)₈. *Acta Cryst.*, **35**, 1182-1186.
- [27] Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kirbağ, S. ve Arslan, M. (2000). Antimicrobial Effects and Biological Effects of BOMPHOS and PHOMPHOS on Bacterial and Yeast Cells, *Bioorg. Chem.*, **28**, 214-225.
- [28] 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.

- [29] Sullivan, J.M. ve Medina, R. (1984). C. A. (Vol 133, 177559k) Def. Publ. U.S. Pat. Off. T.S. **105**, 605.
- [30] Kusuda, T., Hakozaiki, S. ve Kajiwaru, N. (1992). C.A. (Vol 121, 302264k) Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 06, 136, 272 [94, 136, 272].
- [31] Mariya, K., Mizusaki, H., Kato, M., Yano, S. ve Kajiwaru, M. (1995). Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene, *Liq. Cryst.*, **18**, 795-800.
- [32] Palma, G. Valenti, F. Parnigotto, P.P. Calicet, P. Veronese, F.M. Lora, S. Ve Langone, F. (1995). Peripheral nerve repair using a poly(organo)phosphazene tubular prosthesis, *Biomaterials*, **16**, 347- 353.
- [33] Harrup, M. K. Gering, K. L. Rollins, H. W. Sazhin, S. V. Benson, M. T. Jamison, D. K. Michelbacher, C. J. Ve Luther, T. A. (2012). *ESC Trans.*, **41**, 13-25.
- [34] Rollins, H. W. Harrup, M. K. Dufek, E. J. Jamison, D. K. Sazhin, S. V. Gering, K.L. ve Daubaras, D. L. (2014). Fluorinated phosphazene co-solvents for improved thermal and safety performance in lithium-ion battery electrolytes, *J. Power Sources*, **263**, 66-74.
- [35] Begeç. S. (2023). “Synthesis and structural characterization of *N,N*-s piro cyclotriphosphazene derivatives with one stereogenic center, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.*, **198**, 15-20.
- [36] Sun, J. Wang, X. ve Wu. D. (2012). “Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 4047-4061.
- [37] Balci, C. M. ve Palabiyik, D. (2022). “4-triphenylmethylaniline substituted cyclotriphosphazene derivatives assisted by multiple phenyl rings”, *Journal of the Chinese Chemical Society.*, **69**, 812-821.
- [38] Kumaraswamy, S. Vijjulatha, M. Muthiah, C. Kumara Swamy, K. C. ve Engelhardt, U. (1999). Synthesis, reactivity and structures of spirocyclic products derived from octachlorocyclotetraphosphazene: comparison with spirocyclic cyclotriphosphazenes and linear phosphazenes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **6**, 891-900.
- [39] Tümer Y. (2022). Synthesis, structural, and stereogenic characterizations of new trispirocyclotriphosphazenes., *Journal of the Chinese Chemical Society*, **69**, 1897-1907.
- [40] Begeç, S. (2022). Synthesis and characterization of new spiro cyclotriphosphazene derivatives. *Inorg. Chem. Commun.*, **140**, 109457.
- [41] Kommana, P. Kumaraswamy, S. ve Kumara Swamy, K. C. (2003). A novel paddle-wheel shaped spirocyclic cyclotetraphosphazene from the thermolysis of a P(III) azide, *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 394-397.
- [42] Rose, H. (1834), Ueber eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff, *Liebigs Annalen*, **11**, 129-139.
- [43] Shaw, R.A. Fitzsimmon, B.W. ve Smith, B.C. (1962). The phosphazenes(Phosphonitrilic Compounds), *Chem. Rev.*, **62**, 242-281.

- [44] Walker, B.J. (1972). Organophosphorus Chemistry, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, 120-124, England.
- [45] Chandrasekhar, V. Thilagar, P. ve Pandian, B.M (2007). Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands, *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 1045-1074.
- [46] V. Chandrasekhar, B.M. Pandian, R. ve Azhakar, B. (2008). Synthesis, structure and metallation of spiro- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N}-2)_4$: A heptacoordinate Co(II) in the molecular structure of $\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N}-2)_4 \text{Co}(\text{NO}_3)_2$, *Polyhedron*, **27**, 255-262.
- [47] Ainscough, E.W. Brodie, A.M. Depree, C.V. Jameson, G.B. ve Otter, C.A. (2005). Polymer Building Blocks: Self- Assembly of Silver (I) Cyclotriphosphazene Cationic Columns, *Inorg. Chem.* **44**, 7325-7327.
- [48] Chandrasekhar, V. Pandian, M. ve Azhakar, B. (2006). Di- and Trinuclear Complexes Derived From Hexakis (2-pyridyloxy) cyclotriphosphazene. Unusual P-O Bond Cleavage in the Formation of $[\{(\text{L}'\text{CuCl})_2(\text{Co}(\text{NO}_3))\}\text{Cl}]$ [$\text{L}' = \text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N})_5(\text{O})$], *Inorg. Chem.* **45**, 3510-3518.
- [49] Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Depree, C.V., Jameson G.B., ve Otter, C.A. (2006). Divalent cobalt, nickel and zinc halide complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform: A structural study, *Polyhedron*, **25**, 2341-2352.
- [50] Michael Kretschmann ave Ursula Diefenbach (1998). Syntheses, Molecular Structures, and Complex Formation of Geminal Di(2-pyridylmethylamino)-substituted Cyclotriphosphazenes, *Z. anorg. allg. Chem.*, **624**, 335-341
- [51] Erdener Çıralı, D. Ve Dayan, O. (2015). Synthesis of tetranuclear ruthenium (II) complex of pyridyloxy-substituted 2,2- dioxybiphenyl-cyclotriphosphazene platform and its catalytic application in the transfer hydrogenation of ketones, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **190**, 1100-1107.
- [52] Erdener Çıralı, D., Uyar, Z. Koyuncu, İ., ve Hacıoğlu, N. (2015). Synthesis, characterization and catalytic, cytotoxic and antimicrobial activities of two novel cyclotriphosphazene-based multisite ligands and their Ru(II) complexes, *Appl. Organometal. Chem.*, **29** 536-542.
- [53] Allen, C.W. (1994). Linear, cyclic and polymeric phosphazenes, *Coord. Chem. Rev.*, **130**, 137-173.
- [54] Dewar, M. J. S., Lucken, E. A. C. ve Whitehead, M.A. (1960). The structure of the phosphonitrilic halides, *J. Chem. Soc.*, 2423-2429.
- [55] Moriya K, Suzuki T, Yano S, Miyajima S. (2001). ^{31}P and ^{13}C NMR studies of a liquide crystalline cyclotriphosphazene derivative: orientational characteristics and contrasting shielding anisotropies for inorganic and organic moieties, *The Journal of Physical Chemistry B.*, **105**, 7920-7927.
- [56] Barberá J, Bardají M, Jiménez J, Laguna A, Martínez J, Serrano L, et al. (2005). Columnar mesomorphic organizations in cyclotriphosphazenes. *Journal of the American Chemical Society.*, **127**, 8994-9002. Sıvı kristal

- [57] Jiménez, J. Laguna, A. Gascon, E. Sanz, J.A. Serrano, J.L. Barberá, J. Oriol, L. (2012). New Liquid Crystalline Materials Based on Two Generations of Dendronised Cyclophosphazenes *Chem. Eur. J.*, **18**, 16801-16814.
- [58] Bai, Y. Wang, X. Ve Wu, D. (2012). Novel Cycloliner Cyclotriphosphazene-Linked Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Characterization, and Flammability Characteristics *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 15064-15074.
- [59] Shan, X. Song, L. Xing, W. Hu, Y. ve Lo, S. (2012). Effect of Nickel-Containing Layered Double Hydroxides and Cyclophosphazene Compound on the Thermal Stability and Flame Retardancy of Poly(lactic acid), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 13037- 13045.
- [60] Jian, S. Xiaodong, W. Ve Dezheng, W. (2012). Novel Spirocyclic Phosphazene-Based Epoxy Resin for Halogen-Free Fire Resistance: Synthesis, Curing Behaviors, and Flammability Characteristics *ACS Appl. Mater.*, **4**, 4047-4061.
- [61] Hu, X. Hoong Wong, K. Gavin Lai, N.Y. Yu, H. Li, J. (2023). Effects of hexa (ethyl lactate)-cyclotriphosphazene on flame retardancy and mechanical properties of polylactic acid, *Sustainable Materials and Technologies.*, **38**, e00708.
- [62] Zhang, G. Dong, Y. Yao, M. Cui, Y. Meng, W. Wang, S. Qu, H. Xu, J. (2023). Preparation of a MOF flame retardant containing phosphazene ring and its effect on the flame retardant of epoxy resin, *Reactive and Functional Polymers.*, **191**, 105670.
- [63] Siwy, M. Sek, D. Kaczmarczyk, B. Jaroszewicz, I. Nasulewicz, A. Pelczynska, D. Nevozhay, M. Opolski, A. (2006). Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives, *J. Med. Chem.*, **49**, 806-810.
- [64] Yıldırım, T. Bilgin, K. Ciftci, G.Y. Ecik, E.T. Senkuytu, E. Uludag, Y. Tomak, L. Kılıc, A. (2012). ‘Synthesis, cytotoxicity and apoptosis of cyclotriphosphazene compounds as anti-cancer agents, *Eur. J. Med. Chem.*, **52**, 213-220.
- [65] Ciftci, G.Y. Ecik, E.T. Yıldırım, Bilgin, T. K. Senkuytu, E. Yuksel, F. Uludag, Y. Kılıc, A. (2013). Synthesis and characterization of new cyclotriphosphazene compounds, *Tetrahedron*, **69**, 1454-1461.
- [66] Isıklan, M. Asmafiliz, N. Ozalp, E. E. Ilter, E.E. Kılıc, Z. Cosut, B. Yesilot, S. Kılıc, A. Ozturk, A. Hokelek, T. Bilir, Y.K. Acık, L. Akyuz, E. (2010). Phosphorus-Nitrogen Compounds. 21. Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives. The NMR Behaviors of Chiral Phosphazenes with Stereogenic Centers upon the Addition of Chiral Solvating Agents, *Inorg. Chem.*, **49**, 7057-7071.
- [67] Elmas, G. Okumus, A. Kılıc, Z. Hokelek, T. Acık, L. Dal, H. Ramazanoglu, N. L.Y. Koc, L.Y. (2012). ‘Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 24. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic and Stereogenic Properties, Biological Activities, and DNA Interactions of Novel Spiro-ansa-spiro- and Ansa-spiro-ansa-cyclotetraphosphazenes, *Inorg. Chem.* **51**, 12841-12856.

- [68] Schrogel, P. Hoping, M. Kowalsky, Hunze, W. A. Wagenblast, G. Lennartz, C. Strohmriegl, P. (2011). Phosphazene-Based Host Materials for the Use in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, *Chem. Mater.*, **23**, 4947-4953.
- [69] Cosut, B. Hacivelioglu, F. Durmus, M. Kilic, A. Yesilot, S. (2009) The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphazeny-substituted cyclic and polymeric phosphazenes, *Polyhedron*, **28**, 2510-2516.
- [70] Rao, M. R. Bolligarla, R. Butcher, R. J. Ravikanth, M. (2010). Hexa Boron-Dipyrromethene Cyclotriphosphazenes: Synthesis, Crystal Structure, and Photophysical Properties, *Inorg. Chem.*, **49**, 10606-10616.
- [71] Mulder, N.H., De Vries, G.E., Timmer-Boscha, H. and Van de Grampel, J.C. (1986). Bone-marrow toxicity of cyclophosphazenes is related to their structure and the treatment schedule. *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.*, **22**, 195-198.
- [72] Gleria M. and Roger De Jaeger J., (2001). *Inorg. and Organometallic Polymers*, **11**, 1.
- [73] Sullivan, J.M. ve Medina, R. C. A. (1984). *Def. Publ. U.S. Pat. Off. T.S.*, **133**, 105-605.
- [74] Krishnamurthy, S.S., Woods, M. (1987). Nuclear magnetic resonance of cyclophosphazenes, *Academic Press Inc.*, London
- [75] Carriedo, G.A. Elipe, P.G. Alonso, F.J.G. Catuxo, L.F. Diaz, M. R. Granda, S.G. (1995). Synthesis, X-ray structure and coordination to $Mn(CO)_3(bipy)^+$ of the cyclotriphosphazenes $N_3P_3(OC_5H_4N-2)_6$ and $N_3P_3(OC_5H_4N-4)_6$ *J. Organomet. Chem.*, **498**, 207-212.
- [76] Ainscough, E. W. Brodie, A. M. Depree, C. V. Moubaraki, B. Murray, K. S. Otter, C. A. (2005). Copper (II) chloride complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform. *Dalton Trans.*, **20**, 3337-3343.
- [77] U. Diefenbach, in: M. Gleria, R. De Jaeger (Eds.), (2004). *Applicative Aspects of Cyclophosphazenes*, Nova Science, New York, 185.
- [78] Cho, Y. Baek, H. Sohn, Y. S. (1999). Thermal Polymerization of Hexakis (pyridinoxy) cyclotriphosphazenes: Ring-Opening Polymerization of Ring-Strain-Free Cyclic Trimers Fully Substituted by Organic Groups, *Macromolecules*, **32**, 2167-2172.
- [79] Sohn, Y. S. Cho, Y. H. Baek, H. Jung, O. S. (1995). Synthesis and Properties of Low Molecular Weight Polyphosphazenes, *Macromolecules*, **28**, 7566-7568.
- [80] Inoue, K. Itaya, T. Azuma, N. (1998). Self-assembly through hydrogen bonding of cyclotriphosphazenes. Formation of cylindrical structures *Supramol. Sci.* **5**, 163-166.
- [81] Jung, O. S. Kim, Y. T. Lee, Y. A. Kim, Y. J. Chae, H. K. (1999). Trinucleating Bipyridyl Ligands; Synthesis and Structure of Cobalt-Benzoquinone Complex of Cyclotriphosphazenes Bearing Dioxybipyridine Groups, *Inorg. Chem.* **38**, 5457-5460.

- [82] Diefenbach, U. Adamaszek, P. Bloy, M. Kretschman, M. Scholz, S. (1998). Synthese und Kristallstrukturen von Quecksilber(II)-iodid-Komplexen mit 3- und 4-pyridylmethylamino- sowie 4-pyridylmethoxy-substituierten Cyclophosphazen-Liganden, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **624**, 1679-1685.
- [83] Erdener Cıralı, D. Dayan, O. Ozdemir, N. Hacıoglu, N. (2015). A new phosphazene derivative, spiro- $\text{N}_3\text{P}_3[(\text{O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8)_2(\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_3)_2]$, and its Ru(II) complex: Syntheses, crystal structure, catalytic activity and antimicrobial activity studies, *Polyhedron*, **88**, 170-175.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Büşra ÇIKAROĞLU

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, İnönü Üniversitesi , Fen Edebiyat, Kimya
- **Yüksek Lisans** : Mezuniyet yılı, İnönü Üniversitesi, Anabilim Dalı, Program
- **Doktora** : Mezuniyet yılı, İnönü Üniversite, Anabilim Dalı, Program

MESLEKİ DENEYİM:

YÜKSEK LİSANS VEYA DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN ÇALIŞMALAR
(Makaleler, Bildiriler, Patentler v.b.)