

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BİS(FENOKSİ)FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARI

Fatih Mehmet DUMANOĞULLARI

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2006

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Zeynel Kılıç danışmanlığında, Fatih Mehmet Dumanogulları tarafından hazırlanan bu çalışma 25/07/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Nurcan Karacan, Gazi Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Zeynel Kılıç, Ankara Üniversitesi

Üye : Prof. Dr. Ali Osman Solak, Ankara Üniversitesi

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Tezin Adı: bis(fenoksi)Fosfazen türevlerinin sentezi ve yapıları

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ülkü Mehmetoğlu
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİS(FENOKSİ)FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARI

Fatih Mehmet DUMANOĞULLARI

Ankara Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Bu çalışmada, fenolik bileşik (1) ile trimer, $N_3P_3Cl_6$, (1:1) reaksiyona sokularak fosfazen bileşikleri (2) ve (3) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin 1,2-dihidroksibenzen ile reaksiyonundan (4), pirolidin ile reaksiyonundan (5) ve (6), 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan ile reaksiyonundan (7) ve (8) bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerden (4) ve (5)'in yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile aydınlatıldı. Bileşik (4) ve (5)'te molekül içi C-H ... N ve C-H ... O hidrojen bağları olduğu bulundu. Bileşik (5)'te iki fosfor atomunun stereojenik merkezler (R ve S, mezo-formu) olduğu görüldü. Sentezlenen yeni bileşiklerin (3 - 8) yapıları; element analizi, FTIR, 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ve MS spektrumları verilerinden faydalanılarak karakterize edildi.

2006, 155 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfazenler, fenoksifosfazenler, spiro, ansa-fosfazenler.

ABSTRACT

Master Thesis

THE SYNTHESIS AND STRUCTURE OF BIS(PHENOXY)PHOSPHAZENE DERIVATIVES

Fatih Mehmet DUMANOĞULLARI

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

In this study, the phenolic compound (**1**) was prepared, firstly. The reaction of (**1**) with trimer, ($N_3P_3Cl_6$) (1:1) yielded phosphazene derivatives (**2-3**). The reaction of compounds (**2**) and (**3**) with 1,2-dihydroxybenzene yielded (**4**), with pyrrolidine yielded (**5**) and (**6**), and with 1,4-dioxa-8-azaspiro[4,5]decane yielded (**7**) and (**8**), respectively. The solid state structure of compounds (**4**) and (**5**) were examined with X-ray crystallography method. Intramolecular C-H $\cdots$ N and C-H $\cdots$ O hydrogen bonds detected in the structure of compounds (**4**) and (**5**). In compound (**5**), the absolute configurations of two chiral P centres (P1 and P2), can be designated as R and S (meso-form). The structures of the compounds (**3-8**) were elucidated with elemental analyses and spectroscopic (FTIR, MS, 1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR) techniques.

2006, 155 pages

Key Words : Phosphazenes, spiro-, ansa-phosphazenes, phenolic phosphazenes.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, akademik çalışmalarım da bana öncü olan, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam, Prof. Dr. Sayın Zeynel KILIÇ'a teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında bana destek olan, değerli bilgileri ile bana yön veren, okul içinde ve dışında her zaman yakın ilgisini gördüğüm sevgili hocam Sayın Dr. Mustafa HAYVALI'ya şükranlarımı sunarım. Ayrıca, bilgi ve önerilerinden sıkça faydalandığım Elif Ece İLTER, Ahmet AYDIN, Nurcan ACAR ve Mehmet YILMAZ'a ilgilerinden ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Fatih Mehmet DUMANOĞULLARI

Ankara, Temmuz 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	6
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	6
2.2. Fosfazenlerin Adlandırılması	7
2.3. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları	10
2.3.1. Düz zincirli fosfazenler	10
2.3.2. Halkalı fosfazenler	11
2.4. Fosfazenlerin Sentezi	16
2.5. Polifosfazenlerin Sentezi	21
2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları	24
2.6.1. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları	24
2.6.2. Aminoliz Reaksiyonları	27
2.6.3. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları	42
2.6.4. Friedel-Crafts reaksiyonları	48
2.6.5. Fosfazenlerin organometalik bileşikleri	52
2.6.6. Fosfazenlerin koordinasyon bileşikleri	57
2.6.7. Kiral fosfazen bileşikleri	63
2.7. Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri	67
2.8. Polifosfazenler	73
2.8.1. Elde ediliş yöntemleri	74
2.8.2. Organik polimerlerde yan grup olarak bulunan fosfazen bileşikleri	76
2.9. Fosfazen Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri	77
2.10. Uygulama Alanları	79
3. MATERYAL ve YÖNTEM	81
3.1. Materyal	81
3.1.1. Kimyasal maddeler	81
3.1.2. Çözücüler	81
3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücülerin saflaştırılması	81
3.1.4. Kullanılan cihazlar	82
3.2. Yöntem	82
4. DENEYSEL BÖLÜM	85
4.1. 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) (1)	85
4.2. <i>cis-ansa</i> - 2,4 - [2,2'-Metilenbis (4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6 - tetraklorosiklo - 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien (2), <i>spiro</i> - 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetraklorosiklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -trifosfazatrien (3)	85

4.3. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6- <i>geminal-bis</i> (1,2-dihidroksibenzen) siklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (4)	86
4.4. 2,4 - [2,2' - Metilenbis (4-nitrofenoksi)] - 2,4 - dikloro - 6,6 - dipirolidinosiklo - 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - trifosfazatrien (5)	86
4.5. 2,2- [2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6- tetapirolidinosiklo- 2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 - trifosfazatrien hidrokloürür (6)	87
4.6. <i>cis- ansa-</i> 2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6 - tetra(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekano)siklo- 2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (7) ve <i>spiro-</i> 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetra(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekano)siklo- 2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien.....	87
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	88
5.1. Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar	88
5.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz ve Kütle Spektrum Sonuçları	89
5.3. IR Spektrumları ile İlgili Yorumlar	90
5.4. ³¹ P-NMR Spektrumlarının Yorumları.....	91
5.5. ¹ H NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar	93
5.6. ¹³ C-NMR Spektrumlarının Yorumları	94
5.7. X-Işınları Yapı Analizi	96
5.7.1. Bileşik (4)'ün X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi.....	96
5.7.2. Bileşik (5)'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi.....	100
5.8. Spektrumlar	104
5.8.1. Kütle spektrumları.....	104
5.8.2. IR spektrumları	110
5.8.3. ³¹ P-NMR spektrumları.....	112
5.8.4. ¹ H-NMR spektrumları	118
5.8.5. ¹³ C-NMR spektrumları	130
6. SONUÇLAR.....	140
KAYNAKLAR.....	142
ÖZGEÇMİŞ.....	155

SİMGELER DİZİNİ

A) Genel ve Fiziksel Semboller

Å	Angström
EI	Elektron Çarpması
e.n.	Erime Noktası
Hz	Hertz
İ	İkili
M ⁺	Moleküler İyon
mL	Mililitre
Mmol	Milimol
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
T	Tek
Pç	Pik çokluğu
B	Beşli
İi	İkilinin ikilisi
Ü	Üçlü
°C	Santigrad
(°)	Derece
COSY (¹ H- ¹ H)	Korrelasyon spektroskopisi
HETCOR (¹³ C - ¹ H)	Heteronükleer korrelasyon spektroskopisi

B) Kimyasal Kısaltmalar

DMF	Dimetilformamit
THF	Tetrahidrofuran
Ph	Fenil
Et ₃ N	Trietilamin

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Halkalı fosfazenlerin sentezi.....	6
Şekil 2.2. Fosfazan ve fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi	7
Şekil 2.3. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi.....	7
Şekil 2.4. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler	8
Şekil 2.5. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler	9
Şekil 2.6. Fosforun d ve azotun p orbitallerinin gösterimi.....	11
Şekil 2.7. Benzen halkasındaki $p\pi-p\pi$ örtüşmesi.....	12
Şekil 2.8. Fosfazen halkalarındaki $d\pi-p\pi$ örtüşmesi.....	12
Şekil 2.9. Fosfazen halkalarındaki atomik orbitallerin örtüşmesi.	13
Şekil 2.10. Üç merkezli ada modeli.....	14
Şekil 2.11. Trimerin yapısı.....	14
Şekil 2.12. Trimer halkasına ait rezonans yapıları	15
Şekil 2.13. Tetramerin K ve T konformasyonları.....	15
Şekil 2.14. Halkalı fosfazenler ve fosfazen polimerlerinin sentezi	16
Şekil 2.15. Klorofosfazen oluşum mekanizmasının birinci basamağı.....	18
Şekil 2.16. Halkalı ve düz zincirli klorofosfazenlerin oluşum mekanizması.....	19
Şekil 2.17. Fosfozenlerin halkalaşma mekanizması	19
Şekil 2.18. KSO_2F ile klorofosfazenlerden florofosfazemlerin sentezi	20
Şekil 2.19. Trimer ve NaF ile florofosfazen sentezi.....	20
Şekil 2.20. Poli(diklorofosfazen)'in trimerden sentezi.....	21
Şekil 2.21. $Cl_3PNSiMe_3$ bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi	21
Şekil 2.22. Hekzaflorosiklotrifosfazenden poli(diflorofosfazen) sentezi	22
Şekil 2.23. Poli[bis(trifloroetoksi)fosfazen].....	23
Şekil 2.24. Fosfazen polimerinin sentezi ve reaksiyonlarının özeti	23
Şekil 2.25. Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması.	24
Şekil 2.26. Fosfazen türevlerinin pridin/su ortamındaki hidrolizi.....	25
Şekil 2.27. Pridin/su ortamında hidroliz mekanizması.	25
Şekil 2.28. Su/sodyumhidroksit ortamında hidroliz.	26
Şekil 2.29. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı.....	26
Şekil 2.30. Aminofosfazenlerin oluşumu.....	27
Şekil 2.31. <i>nongeminal</i> - yer değiştirme reaksiyonu	28
Şekil 2.32. Farklı sübstitüentli türlerin reaksiyon yolları.....	32
Şekil 2.33. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları	33
Şekil 2.34. Geminal izomer oluşum mekanizması.	34
Şekil 2.35. Aminoliz reaksiyonlarına ilişkin hız ifadeleri	34
Şekil 2.36. <i>trans</i> - izomer oluşumu.....	35
Şekil 2.37. Trimer'de oluşabilecek <i>geminal-nongeminal</i> ve <i>cis-trans</i> izomerler.	36
Şekil 2.38. Tetramer'de oluşabilecek <i>geminal-nongeminal</i> ve <i>cis-,trans-</i> izomerler....	38
Şekil 2.39. <i>cis-,trans-</i> izomer dönüşümü.	39
Şekil 2.40. Optik izomer oluşabilecek yapılar.	39
Şekil 2.41. Kiral piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri.	40
Şekil 2.42. Bileşik(II)'in aktif (a) ve mezo (b) yapılarının X-ışınları yapıları.....	40
Şekil 2.43. Optikçe aktif bileşik oluşumu.	41
Şekil 2.44. Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları	42

Şekil 2.45. Alkollerin fosfazenlerle reaksiyonları	44
Şekil 2.46. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları	45
Şekil 2.47. Halka düzleminde nükleofil saldırısı	47
Şekil 2.48. Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu	47
Şekil 2.49. OR^- grubunun aksiyal bağlanması	48
Şekil 2.50. OR^- grubunun ekvatoryal bağlanması	48
Şekil 2.51. 2-(N-Difenilfosfinil)-2-fenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen	49
Şekil 2.52. Friedel-Crafts reaksiyonlarından elde edilen bileşikler	50
Şekil 2.53. Aminofosfazen türevine fenil bağlanma yolu	50
Şekil 2.54. Çift iyonize olmuş fosfazenyum oluşumu	51
Şekil 2.55. Fosfazenyum tuzundan fenil bileşiğinin oluşumu	51
Şekil 2.56. Azot atomunun bağ yapmamış elektronlarının etkisi	52
Şekil 2.57. Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonlarının genel gösterimi	52
Şekil 2.58. Fosfazenlerin arillityum bileşikleriyle reaksiyonları	53
Şekil 2.59. Bisiklik florofosfazen türevi	53
Şekil 2.60. Grignard bileşikleriyle $N_3P_3Cl_6$ 'nın reaksiyonları	55
Şekil 2.61. Tetramer'in Grignard bileşikleriyle reaksiyon ürünleri	55
Şekil 2.62. Tetramer halkasının daralma mekanizması	56
Şekil 2.63 Çözücü parçalanma ürünlerinin reaksiyona katılması	56
Şekil 2.64. Tetramerin Cu(III) ve Pt(II) kompleksleri	58
Şekil 2.65. Tetramerin W ve Cu kompleksleri	59
Şekil 2.66. Fosfazen-fosfin kompleksleri	59
Şekil 2.67. PNP-lariat eter bileşiğinin açık yapısı	60
Şekil 2.68. Ariloksi-süstitüe PNP-taç eter bileşikleriyle	62
Şekil 2.69. İki ve üç spiro halkalı fosfazen bileşikleriyle	64
Şekil 2.70. Süstitüe trimer bileşiğinin <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - izomerleri	65
Şekil 2.71. Spiran-köprülü siklofosfazen bileşikleriyle	66
Şekil 2.72. Binaftoksifosfazen bileşikleriyle	67
Şekil 2.73. A_2B_2 ve $AA'BB'$ ^{31}P -NMR spektrumları	71
Şekil 2.74. (a) 2,2,6,6- $N_4P_4Ph_4(NMe_2)_4$, (b) 2,2,4,4- $N_4P_4Ph_4(NMe_2)_4$ izomerin 100MHz. 1H -NMR spektrumu	72
Şekil 2.75. Halkalı fosfazen bileşiklerinden polimer sentezi	74
Şekil 2.76. Trimerin yan grup olarak bulunduğu polimerlere örnek	76
Şekil 2.77. Siklolineer polimerin sentezi	77
Şekil 2.78. Aziridin ve aziridin-süstitüe fosfazen bileşiği	80
Şekil 3.1. Bileşik (1)'in sentezi	82
Şekil 3.2. Bileşik (2) ve (3)'ün sentezi	83
Şekil 3.3. Bileşik (4)'ün sentezi	83
Şekil 3.4. Bileşik (5) ve (6)'nın sentezi	84
Şekil 3.5. Bileşik (7) ve (8)'in sentezi	84
Şekil 5.1. Bileşik (4)'ün kristal yapısının Ortep çizimi	96
Şekil 5.2. Bileşik (4) için fosfazen halkasının konformasyonu	97
Şekil 5.3. Bileşik (4) için fosfazen halkasına bağlı fenolik grubun konformasyonu	97
Şekil 5.4. Bileşik (4) için fosfazen halkasına bağlı makro grupların konformasyonları	97
Şekil 5.5. Bileşik (4) için fosfazen halkasına bağlı grupların konformasyonları	98
Şekil 5.6. Bileşik (5)'in kristal yapısının Ortep çizimi	100
Şekil 5.7. Bileşik (5)'te fosfazen halkasının konformasyonu	100
Şekil 5.8. Bileşik (5)'te klor atomlarının konumu	101

Şekil 5.9. Bileşik (5) için paketlenme diyagramı	101
Şekil 5.10. Bileşik (3)'ün kütle spektrumu	104
Şekil 5.11. Bileşik (4)'ün kütle spektrumu	105
Şekil 5.12. Bileşik (5)'in kütle spektrumu	106
Şekil 5.13. Bileşik (6)'nın kütle spektrumu	107
Şekil 5.14. Bileşik (7)'nin kütle spektrumu	108
Şekil 5.15. Bileşik (8)'in kütle spektrumu	109
Şekil 5.16. Bileşik (3)'ün FTIR spektrumu.....	110
Şekil 5.17. Bileşik (4)'ün FTIR spektrumu.....	110
Şekil 5.18. Bileşik (5)'in FTIR spektrumu.....	111
Şekil 5.19. Bileşik (6)'nın FTIR spektrumu.....	111
Şekil 5.20. Bileşik (7)'nin FTIR spektrumu.....	111
Şekil 5.21. Bileşik (3)'ün ^{31}P -NMR spektrumu	112
Şekil 5.22. Bileşik (4)'ün ^{31}P -NMR spektrumu	113
Şekil 5.23. Bileşik (5)'in ^{31}P -NMR spektrumu	114
Şekil 5.24. Bileşik (6)'nın ^{31}P -NMR spektrumu	115
Şekil 5.25. Bileşik (6)'nın açılmış ^{31}P -NMR spektrumu	116
Şekil 5.26. Bileşik (7)'nin ^{31}P -NMR spektrumu	117
Şekil 5.27. Bileşik (3)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	118
Şekil 5.28. Bileşik (3)'ün açılmış ^1H -NMR spektrumu.....	119
Şekil 5.29. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR spektrumu.....	120
Şekil 5.30. Bileşik (4)'ün açılmış ^1H -NMR spektrumu.....	121
Şekil 5.31. Bileşik (5)'in ^1H -NMR spektrumu	122
Şekil 5.32. Bileşik (5)'in açılmış ^1H -NMR spektrumu	123
Şekil 5.33. Bileşik (6)'nın ^1H -NMR spektrumu.....	124
Şekil 5.34. Bileşik (6)'nın açılmış ^1H -NMR spektrumu.....	125
Şekil 5.35. Bileşik (7)'nin ^1H -NMR spektrumu.....	126
Şekil 5.36. Bileşik (7)'nin açılmış ^1H -NMR spektrumu.....	127
Şekil 5.37. Bileşik (8)'in ^1H -NMR spektrumu.....	128
Şekil 5.38. Bileşik (8)'in açılmış ^1H -NMR spektrumu.....	129
Şekil 5.39. Bileşik (3)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	130
Şekil 5.40. Bileşik (3)'ün açılmış ^{13}C -NMR spektrumu.....	131
Şekil 5.41. Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	132
Şekil 5.42. Bileşik (4)'ün açılmış ^{13}C -NMR spektrumu.....	133
Şekil 5.43. Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	134
Şekil 5.44. Bileşik (5)'in açılmış ^{13}C -NMR spektrumu.....	135
Şekil 5.45. Bileşik (6)'nın ^{13}C -NMR spektrumu.....	136
Şekil 5.46. Bileşik (6)'nın açılmış ^{13}C -NMR spektrumu.....	137
Şekil 5.47. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	138
Şekil 5.48. Bileşik (7)'nin açılmış ^{13}C -NMR spektrumu.....	139
Şekil 5.49. Sterojenik fosfor atomu içeren fosfazen türevleri.....	141

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları.....	3
Çizelge 2.1. Bazı fosfazen türevlerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları	11
Çizelge 2.2. $N_4P_4Cl_8$ 'in kristallografik verileri	16
Çizelge 2.3. Halkalı ve düz zincirli fosfazen oluşumuna çözücü etkisi	18
Çizelge 2.4. Bazı aminofosfazen türevlerinin izomer dağılımları.....	29
Çizelge 2.5. Bazı fosfazen türevlerinin $\nu(P=N)$ (cm^{-1}) değerleri	68
Çizelge 2.6. Bazı fosfazen tuzlarının ve serbest bazlarının $\nu(P=N)$ (cm^{-1}) değerleri	69
Çizelge 2.7. Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{PNP}$ değerleri.	70
Çizelge 2.8. Bazı fosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri	78
Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları	89
Çizelge 5.2. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri	90
Çizelge 5.3. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR spektrum verileri.....	91
Çizelge 5.4. Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrum verileri	92
Çizelge 5.5. Bileşiklerin 1H -NMR spektrum verileri	93
Çizelge 5.6. Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum verileri	95
Çizelge 5.7. Bileşik (4)'ün kristal verileri.....	98
Çizelge 5.8. Bileşik (4) için atomlar arası uzaklıklar	99
Çizelge 5.9. Bileşik (4)'ün geometrik parametreleri	99
Çizelge 5.10. Bileşik (5)'in kristal verileri.....	102
Çizelge 5.11. Bileşik (5) için atomlar arası uzaklıklar	103
Çizelge 5.12. Bileşik (5)'in geometrik parametreleri	103
Çizelge 5.13. Bileşik (5) için hidrojen bağı geometrisi ($\text{\AA}$, $^\circ$)	103

1. GİRİŞ

Fosfazenler, yapılarında tekrarlayan $-P=N-$ birimleri bulunan düşük molekül kütelli oligomerlerden yüksek molekül kütelli polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan düz zincirli ve halkalı bileşiklerdir. Halkalı fosfazenlerin en bilinen üyeleri hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) bileşikleridir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N$ birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmektedir (Gleria and De Jaeger 2001).

Fosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalar 19. yüzyılın son yıllarında halkalı fosfazenlerin elde edilmesi ile başlasa da esas olarak enstrümental tekniklerin de gelişmesiyle 1950 yılından itibaren geniş ölçüde çalışılmaktadır (Allcock 1972). Siklofosfazenler organik çözücülerde çözünmeleri ile organik, $P=N$ zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar ve bundan dolayı organik kimya ile anorganik kimya arasında bileşiklerdir. Bu durum fosfazen bileşiklerini daha da ilgi çekici hale getirmiştir. Fosfazen bileşiklerinin en önemli özelliği fosfor atomuna çok farklı grupların bağlanabilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin çeşitli pratik uygulamalar için çok farklı özellikler gösterebilmesidir.

Son yıllarda halkalı yapıdaki bir kısım bileşiklerin kiral özelliklerinin çeşitli spektroskopik tekniklerle belirlenmesi (Davies et al. 2000) ve poli(diklorofosfazen)'in düşük sıcaklıklarda sentezlenmesiyle (Allcock et al. 1999), bu bileşiklere olan ilginin daha da artacağı düşünülmektedir.

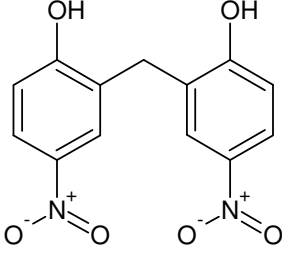
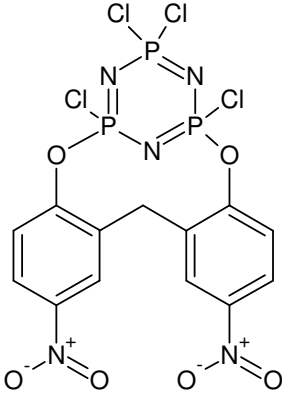
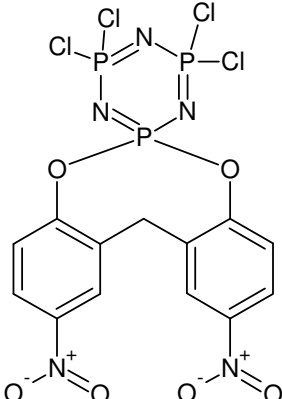
Halkalı yapıdaki fosfazen bileşikleri üzerindeki çalışmalar daha çok $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ bileşiklerinin yerdeğiştirme reaksiyonları ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması noktasında yoğunlaşmıştır. Bazı aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında anti-karsinojenik (Labarre *et al.* 1979) ve HIV virüsüne karşı (Brandt *et al.* 2001) biyolojik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan son

Çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı bildirilmiştir (Beak *et al.* 2000).

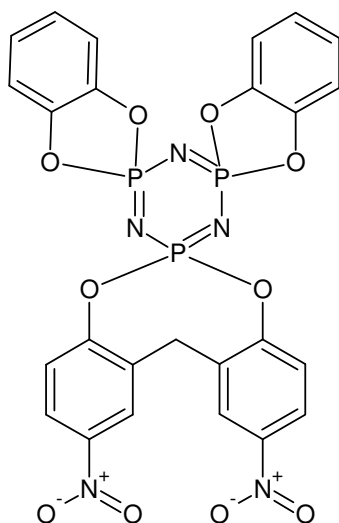
Yaklaşık olarak 700 fosfazen türevinin polimeri yapılmış ve bunların çeşitli özellikleri incelenmiştir. Polifosfazenlerin kullanım alanlarının bazıları, yakıt hücrelerinde membran malzemeleri, yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, yangın geciktiriciler (Walker 1972), filmler, biyolojik uyumlu materyaller (membranlar, medikal hidrojeller, kontrollü ilaç salınımı için matriksler , enzim immobilizasyonu ve organ mühendisliği alanları.), biyolojik aktiviteye sahip olan anti bakteriyel ve anti karsinojenik maddeler (Van Der Huizen 1984), enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, yarı iletkenler, sıvı kristal malzemeler, non-lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar olarak verilebilir.

Bu çalışma kapsamında, 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) (**1**), 4-nitrofenolün sülfirik asit ortamında formaldehit ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) trimer ile reaksiyona sokularak fosfazen türevleri (**2**) (**3**) sentezlenmiştir. (**2**) ve (**3**) bileşikleri 1,2-dihidroksibenzen reaksiyona sokularak (**4**), pirolidinle reaksiyona sokularak sırasıyla, (**5**) ve (**6**), 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan ile reaksiyona sokularak (**7**) ve (**8**) bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen tüm yeni bileşiklerin yapıları MS, IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR spektrumları ve element analizi verilerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları çizelge 1.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

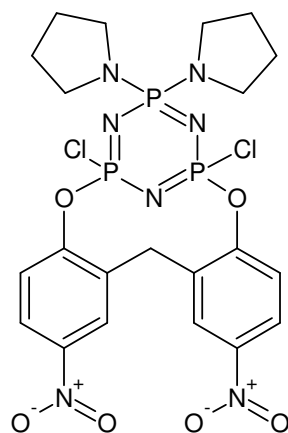
Bileşik No	Açık yapısı	Adı
(1)		2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol)
(2)		<i>cis-ansa-2,4 - [2,2' - Metilenbis (4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6 - tetraklorosiklo - 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵ - trifosfazatrien</i>
(3)		<i>spiro-2,2-[2,2' -Metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetraklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵ - trifosfazatrien</i>

(4)



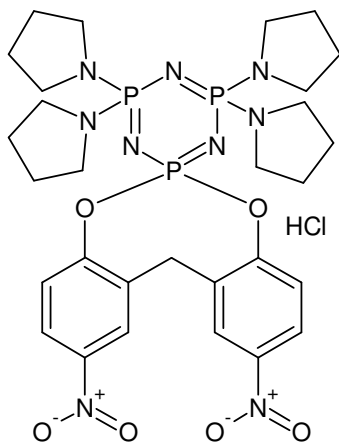
spiro-2,2-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 – bis(1,2-dihidroksibenzenato)siklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien

(5)



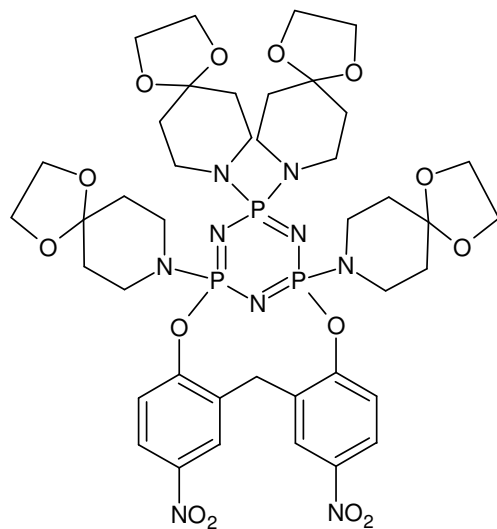
cis-ansa-2,4 - [2,2' – Metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 2,4 – dikloro – 6,6 – dipirolidinosiklo - 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵ - trifosfazatrien

(6)



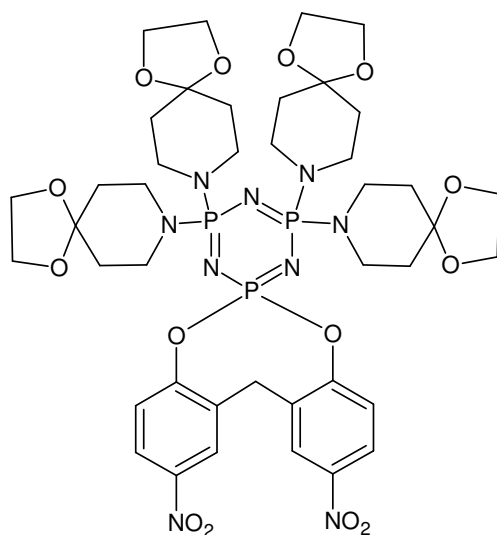
spiro-2,2-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6 - tripirolidinoklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien

(7)



cis-ansa-2,4 - [2,2' – Metilenbis
(4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6-
tetra(1,4-dioksa-8-
azaspiro[4,5]dekano)siklo-2 λ^5 ,
4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien

(8)



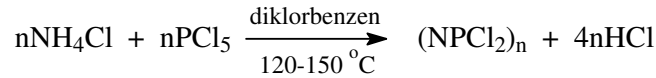
spiro-2,2 - [2,2' – Metilenbis (4-
nitrofenoksi)] - 4,4,6,6-tetra(1,4-
dioksa-8-azaspiro[4,5]dekano)
siklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Sentezlenen ilk fosfazen bileşiği, amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda, 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından elde edilen heksaklorosiklotrifosfazendir. Ancak, kristallendirdikleri bu bileşiğin yapısını açıklayamamışlardır (Liebig 1834). Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru Gerhardt, Laurent, Gladstone, Holmes ve Wichelhaus trimeri (NPCl₂)₃ izole ederek yapısını açıklamış ve mol kütesini bulmuşlardır Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, (NPCl₂)_n yapısındaki bu bileşiklerden n=4, 5, 6 ve 7 bileşiklerini ayırmış ve bunların halkalı yapıda olduklarını, ısıtıldıklarında ise elastomerik polimerlere dönüştüklerini bulmuştur. (Allcock 1972).

1924 yılında Schenck ve Römer, amonyumklorür ve fosforpentaklorürden çıkarak (NPCl₂)₃ ve (NPCl₂)₄ bileşiklerini yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır (Schenk ve Romer 1924). Bu yöntem günümüzde de kullanılmaktadır (şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Halkalı fosfazenlerin sentezi

Ketelaar ve De Viries 1930'lu yıllarda fosfazenlerin yapıları üzerine X-ışınları ile çalışmışlardır. 1943 yılında Brockway ve Bright elektron-difraksiyon yöntemiyle trimer üzerinde çalışmışlardır. İnfrared ve raman spektroskopisi ile çalışmaları 1959 yılında başlamıştır (Bartell 1959). 1960 yılında halofosfazenlerdeki halojenin organik gruplarla süstitüsyon reaksiyonları sonucunda birçok organofosfazen sentezlenmiştir. İlk polifosfazen bileşiği poli(diklorofosfazen), Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında

sentezlenmesinden sonra fosfazen polimerleri üretilmeye başlanmış ve bu konuya olan ilgi hızla artmıştır (Allcock and Kugel 1965). Daha sonraki yıllarda fosfazenlerin yerdeğiştirme (süstitüsyon), hidroliz ve polimerleşme reaksiyonlarının temelini oluşturacak çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Fluck 1967, Allcock 1968).

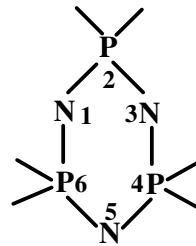
2.2. Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfor azot bileşiklerinin adlandırılmaları için dört farklı adlandırma sistemi mevcuttur. Ancak, bunlardan en çok tercih edileni fosfazen notasyonudur (Allcock 1972). Fosfor azot bileşiklerinin bu sistematığe göre adlandırılmasında karbon karbon bileşikleri örnek alınmıştır. N-P tek bağlı bileşiklere alkanlarda olduğu gibi -an soneki getirilerek fosfazan adı verilirken, çift bağlı olanlar alkenlerde olduğu gibi -en soneki getirilerek fosfazen adını alırlar (şekil 2.2.).



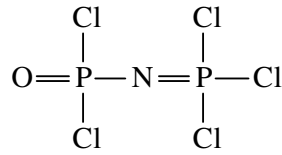
Şekil 2.2. Fosfazan ve fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi

Halkalı yapılar siklo, polimerleşme derecesi ise tri, tetra, penta,....., poli örnekleri ile ifade edilir. Numaralandırmaya azot atomundan başlanır (Allcock 1972) (şekil 2.3.).

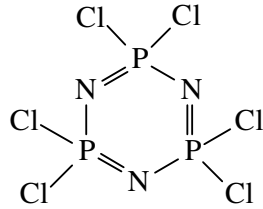


Şekil 2.3. Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi

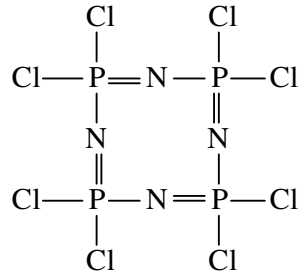
Fosfazen halkasına bağılı sübstitüentlerin yerleri ve sayısı belirtilir. Çift bağların sayısı Latince söylendikten sonra -en eki ilave edilir. Halkaya bağılı olan substitüentler aynı fosfor atomuna bağılı ise *geminal*-, farklı fosfor atomlarına bağılı ise *non-geminal*- ifadeleri ile izomer türü belirtilir. *non-geminal*- türevde ayrıca *cis*-, *trans*- izomerliğı de vardır. İzomer türleri isminin başında italik olarak yazılır (Allcock 1972) (şekil 2.4.).



1-Diklorofosfinil-2,2,2-trikloro-2λ⁵-fosfazen
N-(Diklorofosfinil)-P-trikloromonofosfazen



2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfazen
2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-
trien
(Trimer)



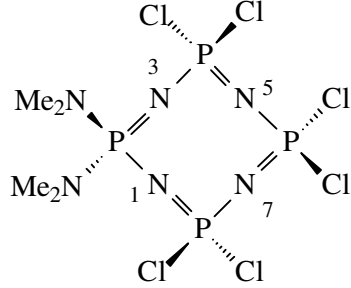
2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfazen
2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfaza-
1,3,5,7-tetraen
(Tetramer)

Şekil 2.4. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler

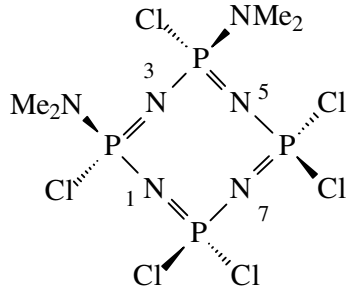
Fosfazen halkasının aynı fosfor atomuna birden fazla fonksiyonlu gruba sahip nükleofiller bağlanması ile *spiro*-, farklı fosfora bağlanması ile *ansa*- izomerler oluşur.

Ayrıca, fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra nλ^m ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çift bağ sayısı Latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir. Bu

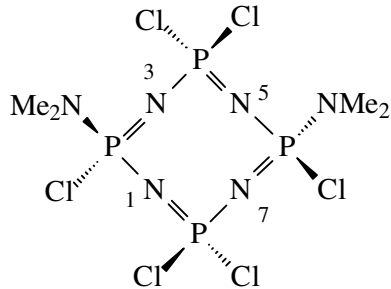
ifadede ($n\lambda^m$), n bileşikteki fosforun numarasını, λ fosfor atomlarının yerini, m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtmek için kullanılır (şekil 2.5.).



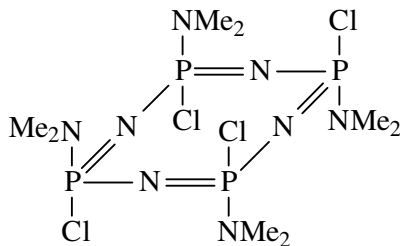
geminal-Dimetilamino-4,4,6,6,8,8-heksaklorosiklo- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$, $8\lambda^5$ -tetrafosfazatetraen



2cis-4-bis(dimetilamino)-2,4,6,6,8,8-heksaklorosiklo- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$, $8\lambda^5$ -tetrafosfazatetraen



2trans-6-bis(dimetilamino)-2,4,4,6,8,8-heksaklorosiklo- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$, $8\lambda^5$ -tetrafosfazatetraen



2cis-4,trans-6,trans-8-Tetrakis(dimetilamino)-2,4,6,8-tetraklorosiklotetrafosfazatetraen

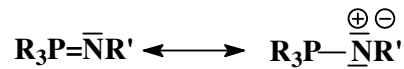
Şekil 2.5. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler

Daha farklı bir adlandırma sisteminde ise, ilk olarak halkalı ligandın bağlı olmadığı diğer fosfor atomları üzerindeki gruplar, daha sonra $(CH_2)_m$ grubunun ismi söylenir. Numaralandırmaya fosfazen halkasındaki azot atomundan başlanır. Azot atomlarının numaraları ve sayısı ifade edildikten sonra fosfor atomlarının numaraları, sayısı ve parantez içinde halkalı ligandın bağlı olduğu fosfor atomunun numarası ve koordinasyon sayısı belirtilir. İzomer türü belirtilir, ligandın bağlı olduğu fosfor atomu merkez kabul edilir, fosfor atomunu hesaba katmadan fosforun üzerindeki ve altındaki halkanın köşeleri sayılarak parantez içinde belirtilir ve son olarak çift bağların yerleri ve sayısı belirtilir.

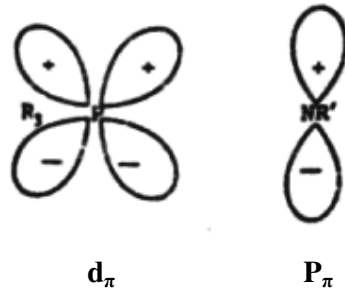
2.3. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları

2.3.1. Düz zincirli fosfazenler

Düz zincirli fosfazen moleküllerinde fosfor ve azot atomları ardışık bir sıra ile dizilirler. Fosfor atomları, sp^3 hibritleşmesi yapar ve hibrit orbitallerindeki elektronlardan dördünü diğer atomlar ile σ bağı oluşturmak için kullanırlar. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitallerinde bulunur. Azot atomları sp^2 hibritleşmesi yapar, bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ bağı oluşturmak için kullanır, diğer sp^2 hibrit orbitali üzerinde bir ortaklanmamış elektron çifti bulundurur ve diğer bağ yapmamış tek elektronunu da p_z atomik orbitali üzerinde bulundurur (şekil 2.6.).



sp^2 hibritleşmesi yapan azot atomunun p_y orbitali ile fosfor atomunun $d\pi_{(dxz, dxy)}$ orbitalinin üst üste çıkışması sonucunda çift bağ oluşur (Allen 1994).



Şekil 2.6. Fosforun d ve azotun p orbitallerinin gösterimi

Bazı fosfazen türevlerinin bağ uzunlukları ve bağ aççıları çizelge 2.1.'de verilmiştir.

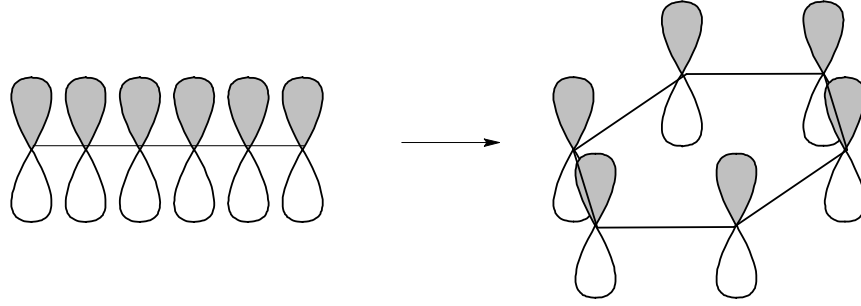
Çizelge 2.1. Bazı fosfazen türevlerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bileşik	PN (pm)	PNX (°)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{NMe}$	164.1	119.1 (X=C)
$\text{Ph}_3\text{P}=\text{NPh}$	160.2	130.4 (X=C)
$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NC}(\text{CF}_3)_2$	150.5	142.9 (X=C)
$(\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3)^-\text{MoCl}_6^-$	154,3	139 (X=P)

Atomik orbitallerin örtüşmesiyle oluşan π sisteminin elektron yoğunluğu, azot ve fosfor arasındaki elektronegatiflik farkı nedeniyle azot atomuna doğru kutuplanmıştır. Oluşan bağ önemli derecede polar karakterdedir. Fosforun yükü +0.73, azotun yükü -1.02 olarak bulunmuştur (Allen 1994).

2.3.2. Halkalı fosfazenler

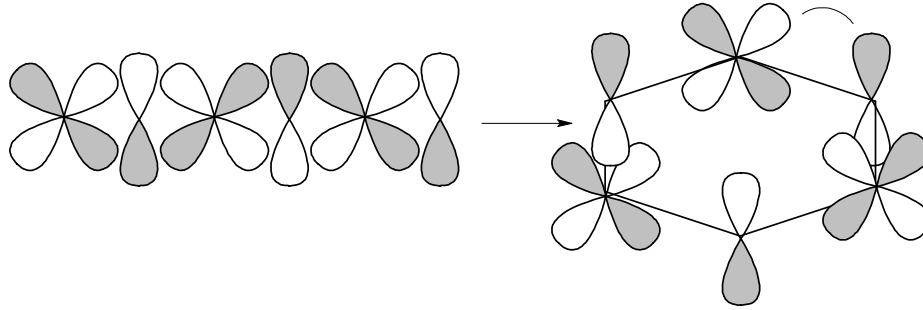
Aromatik bileşikler için verilebilecek en sade örnek olan benzende p_{π} - p_{π} etkileşimi vardır ve atomik orbitallerinin uygun simetride örtüşmesi ile (şekil 2.7.) elektron delokalizasyonu sağlanır.



Şekil 2.7. Benzen halkasındaki $p\pi$ - $p\pi$ örtüşmesi.

En küçük molekül kütleli halkalı fosfazen olan heksaklorosiklotrifosfazen altı üyeli halkalı yapıdadır ve altı tane π elektronu vardır. Hückel kuralına uyar ve aromatik yapıda olması beklenir. Ancak, benzendeki gibi bir aromatiklik yoktur.

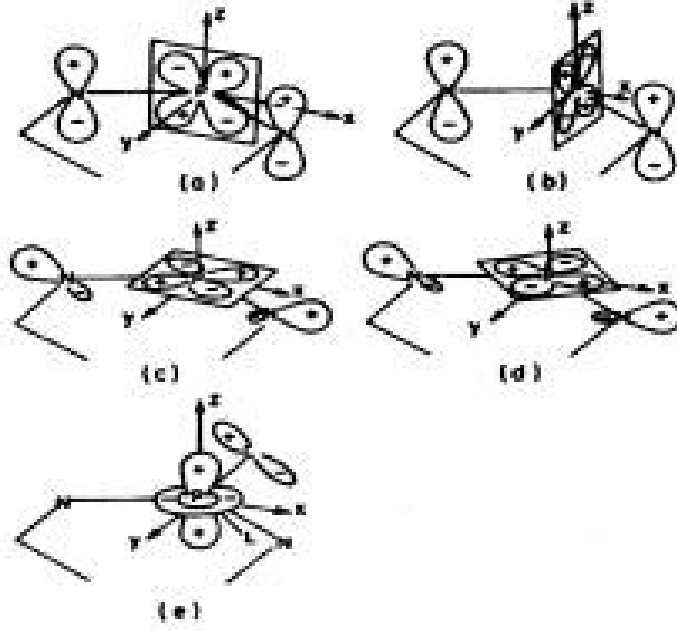
Fosfazenlerde d_{π} - p_{π} etkileşimi vardır ve altı üyeli trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için elektron delokalizasyonu yeterince sağlanamaz (şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Fosfazen halkalarındaki $d\pi$ - $p\pi$ örtüşmesi.

Fosfazen halkasındaki atomlar arasında üç farklı etkileşim vardır. İlki, fosfor ile azot atomları arasındaki σ bağıdır. Diğerleri düzlem içi (π^*) ve düzlem dışı (π) etkileşimlerdir. Fosfor atomunun d_{xy} orbitali ile azot atomunun p_z orbitalinin örtüşmesiyle iki elektronlu π bağı oluşur. Sonuçta, 6π elektronlu bir sistem oluşur. Ancak, aromatik delokalizasyon kesintiye uğrar. Çünkü halkalaşma esnasında son azot

orbitalinin artı (+) kutbu ile baştaki fosfor orbitalinin eksi (-) kutbu örtüşmektedir ve negatif örtüşme vardır (Allcock 1972) (şekil 2.9.).

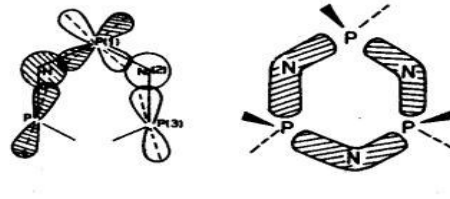


(a) d_{xz} , (b) d_{yz} , (c) d_{xy} , (d) $d_{x^2-y^2}$, (e) d_{z^2}

Şekil 2.9. Fosfazen halkalarındaki atomik orbitallerin örtüşmesi.

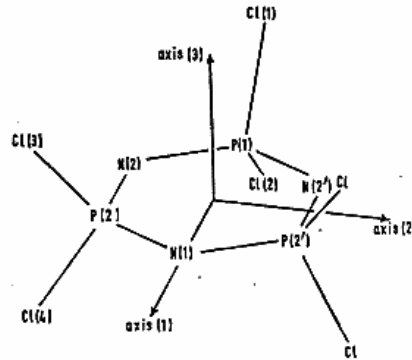
Fosforlara bağlı grupların elektronegatiflikleri arttıkça bu bağ uzunlukları azalır. Fosforlar üzerinde farklı atomlar ya da gruplar varsa halkada farklı uzunlukta P-N bağlarına ve düzlemsellikten sapmış halka yapısına rastlamak mümkündür. 2,2-N₃P₃X₄Y₂ yapısındaki bir bileşikte süstitüentin (Y) σ veya π elektron salma özelliği X den büyük ise PY₂ ye yakın olan P-N bağı büyük, diğeri küçük ve X₂PNPNX₂ kısmı ise trimerin bağ uzunluğuna yakındır. Yerdeğiştirme reaksiyonlarında, özellikle aminofosfazenlerde, azot atomunun geometrisi düzlemsel ise dış PN bağ uzunluğu kabul edilen tek bağdan oldukça kısadır. Eğer dış azot atomu pirazol, imidazol gibi delokalize bir sistemin parçası ise fosfora π elektronu verilmesi söz konusu olmaz. Benzer şekilde aziridin türevlerinde azot atomunun geometrisi düzlemsellikten piramidal geometriye kaydığı için eşleşmiş elektronları fosfora oldukça uzak konumdadır, bunun sonucunda elektron delokalizasyonu olmaz ve dış PN bağı uzar (Allen 1991).

Dewar tarafından önerilen bir modele göre, fosforun d_{xz} ve d_{yz} atomik orbitallerinin lineer örtüşmesiyle ikisi birden azotun p_z orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluştururlar (Dewar 1960). Bu modele “ada modeli” denilmiştir (şekil 2.10.). π bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olmuş ve fosfor üzerindeki elektron yoğunluğu düşmüştür. Bu model deneysel ve teorik çalışmalar ile desteklenmiştir (Cameron *et al.* 1994, Breza 2000).

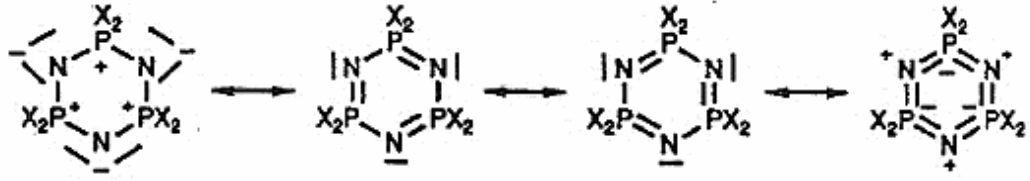


Şekil 2.10. Üç merkezli ada modeli

Trimerin yapısı: Altı üyeli fosfazen halkası (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. Trimerin yapısı şekil 2.11.’de verilmiştir. σ Bağının polarlığı, bu bağın azot atomu tarafından güçlü polarizlenmesinden kaynaklanmaktadır. Bütün halka içi etkileşimler hesaba katıldığında dört rezonans yapı ortaya çıkmaktadır (şekil 2.11.) (Steiner *et al.* 2002).



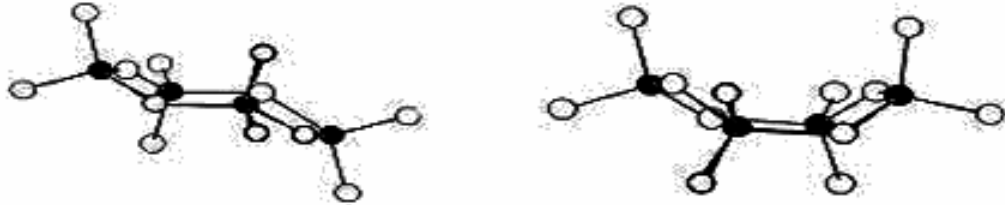
Şekil 2.11. Trimerin yapısı



Şekil 2.12. Trimer halkasına ait rezonans yapıları

Eğer sübstütie gruplar halka etrafında simetrik ise bütün fosfor-azot bağ uzunlukları eşittir. Halkada asimetrik ligandlar bulunması halinde ise bağ uzunlukları farklıdır (Allen 1994).

Tetramerin yapısı: Tetramer bileşikler fosfor atomlarına bağlı sübstütientlerin yapılarına göre yapısal farklılıklar gösterirler. Tetramerin iki konformasyonu vardır. Bunlar, sandalye konformasyonu (T formu) ve kayık konformasyonlarıdır (K formu) (şekil 2.13) (Wagner and Vos 1968).



Şekil 2.13. Tetramerin K ve T konformasyonları

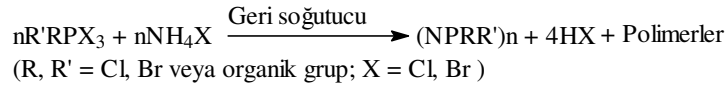
Sekiz üyeli oktaklorosiklotetrafosfazen halkasında atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğü halde benzendeki gibi bir aromatiklik söz konusu değildir. Fosfazenlerin elektronik yapılarını açıklamak için π bağı oluşumunda fosforun hangi d orbitalini ya da orbitallerini kullandığı konusunda birçok teorik çalışma yapılmıştır. Craig ve Paddock, fosforların d_{xz} orbitalleri ile azot atomlarının p_z orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüştüklerini ve bu örtüşme sonucu $d_{\pi}-p_{\pi}$ sistemi oluşarak halkanın kararlılık kazandığını belirtmişlerdir. Dewar tarafından önerilen diğer bir teoriye göre ise (Dewar *et al* 1960), fosforun d_{xz} ve d_{yz} atomik orbitallerinin lineer örtüşmesi ile ikisi birden azotun p_z orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluştururlar. Tetramer halkasının kristallografik verileri çizelge 2.2’de3 verilmiştir.

Çizelge 2.2. $N_4P_4Cl_8$ ’in kristallografik verileri

	T formu	K formu
Kristal sistemi	Tetragonal	Tetragonal
Uzay grubu	P42/n	P42/n
Z	4	2
P-N bağ uzunluğu (Å)	1,56	1,57
N-P-N bağ açıları (°)	120,5	121,2
P-N-P bağ açıları (°)	133,6	131,3
Cl-P-Cl bağ açıları (°)	103,1	102,8

2.4. Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenler, PX_3 , PX_5 gibi fosfor halojenürlerle amonyum halojenürlerin kaynama noktası yüksek organik çözücülerdeki (simetrik tetrakloroetan (s-TCE), klorbenzen) reaksiyonuyla sentezlenir (şekil 2.14.).



Şekil 2.14. Halkalı fosfazenler ve fosfazen polimerlerinin sentezi

Fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu oldukça karmaşıktır. Genel olarak reaksiyon sonucunda yaklaşık % 95 halkalı bileşikler, %5 civarında düz zincirli bileşikler oluşur. Halkalı bileşikler 2/3 oranında trimer ve tetramer, 1/3 oranında diğer oligomerlerden oluşur. Halkalı ve düz zincirli polimerik bileşikler, petrol eterindeki çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrılır. Halkalı bileşiklerin, $(\text{PNC}_2)_{(3-8)}$ birbirinden ayrılması, ayrımsal kristallendirme, ayrımsal damıtma ve sülfirik asit ekstraksiyonu ile yapılabilir. Halkalı bileşiklerin veya istenilen türün oranını artırmak amacı ile birçok çalışma yapılmış fakat kaydadeğer bir sonuç elde edilememiştir. Reaksiyon mekanizması net olarak bilinmemektedir. Aynı reaksiyon şartları kullanılmasına rağmen farklı deneylerde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde bu bileşiklerin sentezi ile ilgili ayrıntılı çalışmalar vardır ve bunların büyük bir kısmı patentlidir. Genel olarak reaksiyon ürünlerinin verimi reaktiflere, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizörlere bağlıdır (Emsley and Udy 1971).

a) Reaktif etkisi: NH_4Cl genellikle ortamda çözünmeden kalır ve reaksiyon NH_4Cl 'ün yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle yüzey alanı oldukça önemlidir. Yüzey alanı ne kadar büyük olursa reaksiyon o kadar hızlı olur. Ayrıca PCl_5 'ün kuru ve saf olması gerekir. PCl_5 'ün nem alması durumunda POCl_3 oluşarak trimer oranı artar.

b) Çözücü etkisi: Reaksiyonda kullanılan çözücünün cinsi ve miktarı reaksiyon ürünlerinin bileşimini değiştirir. Reaksiyon, seyreltik ortamda yapıldığında halkalı bileşiklerin oranının arttığı belirtilmiştir (Emsley and Udy 1971). Bu reaksiyonlarda kullanılan çözücü PCl_5 ile reaksiyon vermemeli, PCl_5 'ü çok çözmeli ve kaynama noktası $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'un üzerinde olmalıdır. Bu sıcaklığın altında reaksiyon çok yavaş yürür ve yalnızca düz zincirli bileşikler oluşur. Bu şartlar klorlanmış hidrokarbonlar, klorbenzen, s-TCE, o-diklorobenzen ve 1,2,4-triklorobenzen gibi çözücülerde sağlanır. Bazı çözücülerin reaksiyona etkisi çizelge 2.3.'te verilmiştir.

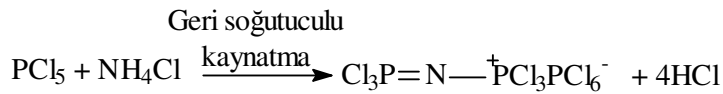
Çizelge 2.3. Halkalı ve düz zincirli fosfazen oluşumuna çözücü etkisi

Çözücü	Kaynama noktası (°C)	% Reaksiyon	Lineer/halkalı bileşik oranı(%)	Reaksiyon süresi(dak.)
Klorbenzen	132	95	5/95	1800
s-TCE	146	90	4/96	210
<i>o</i> -Diklorobenzen	179	82	3/97	80
1,2,4-Triklorobenzen	213	74	4/96	27

Halkalı fosfazenlerin sentezi için en uygun çözücü s-TCE'dır. Bu çözücünün tek dezavantajı parçalanarak HCl çıkması sonucu bir miktar çözücünün kaybolmasıdır. s-TCE'in diğer bir sakıncası, çözücü saflaştırılıp ikinci defa kullanıldığında (NPCl₂)₄ ve daha büyük halkalı bileşiklerin veriminin azalmasıdır.

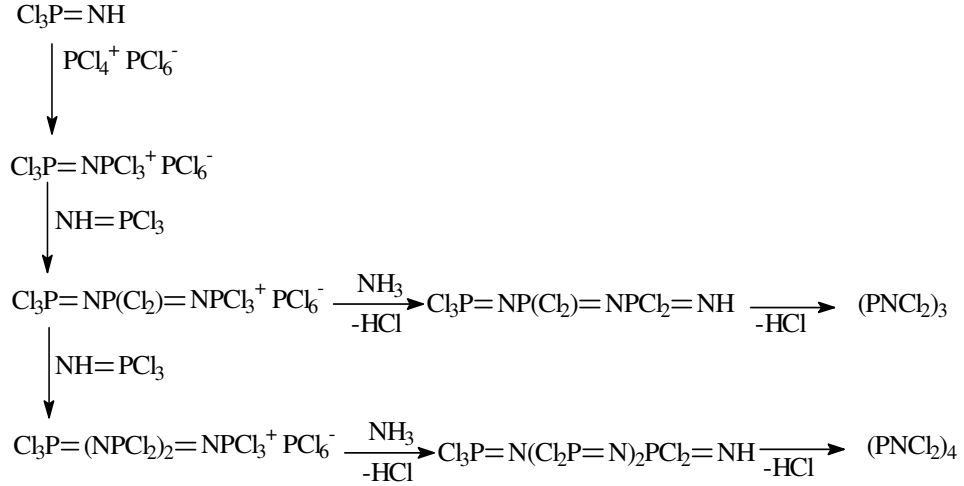
c) Katalizör etkisi: Al, Zn, Fe, Ge gibi metaller ve AlCl₃, ZnCl₂, TiCl₄ ve MgCl₂ gibi metal klorürlerinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda M-N bağı oluşarak halkalaşmayı engellediği, bunun yanında ortama POCl₃ ilave edilmesi ile trimer oranının arttığı belirtilmiştir (Emseley and Udy 1971).

Reaksiyon mekanizması: Reaksiyonun iki basamakta gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Reaksiyonun ilk basamağında Cl₃PNPCl₃⁺PCl₆⁻ oluşur (şekil 2.15).



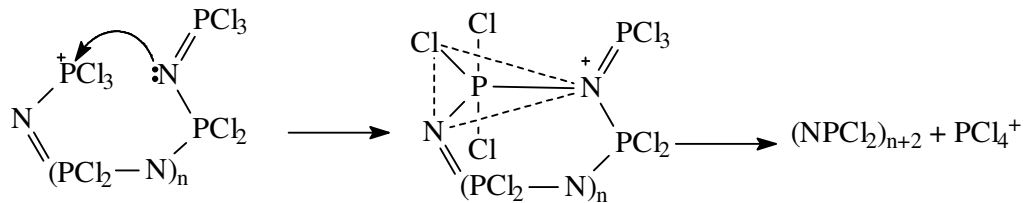
Şekil 2.15. Klorofosfazen oluşum mekanizmasının birinci basamağı

Simetrik tetrakloroetan ortamında bu bileşiğin çözünürlüğü düşük olduğu için kolayca izole edilebilmektedir. Çözeltinin ısıtılması ile birlikte PCl₅ çözünerek PCl₄⁺PCl₆⁻ iyonik formu oluşur ve PCl₄⁺ bu basamakta en aktif türdür. Reaksiyonun aşağıdaki gibi bir mekanizma izlediği kabul edilir (şekil 2.16.).



Şekil 2.16. Halkalı ve düz zincirli klorofosfazenlerin oluşum mekanizması

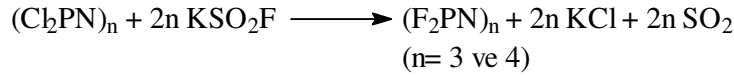
Bu basamakta oluşan $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ iyonik bileşiğinin (-) yüklü iyonu olan PCl_6^- ile NH_4Cl 'ün reaksiyona girmesi sonucu $\text{Cl}_3\text{PNH}_2^+$ ve $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ ara ürünlerinin oluştuğu kabul edilir. İkinci basamakta $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ 'ün $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$ katyonu ile etkileşmesi trimerik katyon, trimerik katyona yine aynı türün etki etmesi ile tetramerik katyon oluşur. Benzer reaksiyonlarla daha büyük zincirli türler oluşur. PCl_6^- tamamen bittiğinde ortamda muhtemelen $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3^+$, $\text{Cl}_3\text{PNPCl}_2\text{NPCl}_3^+$ ve $\text{Cl}_3\text{P}(\text{NPCl}_2)_2\text{PCl}_3^+$ katyonları bulunur. Bu türlerin zincir uçlarında imin grubu oluşarak birbirine bağlanması ile zincir uzaması gerçekleşir. Zincir uzaması basamağında çok uzun zincirler oluşarak polimerleşme ya da zincir uçlarındaki NPCl_3^+ gruplarının zincirin diğer ucundaki azot atomlarına bağlanması ile PCl_4^+ çıkması sonucu halkalaşma olur (şekil 2.17.). Lineer türlerden halkalı türlerin oluşması için, lineer türün zincir uzunluğunun oluşacak halkalı türden en az bir fosfor daha fazla olması gerekir.



Şekil 2.17. Fosfozenlerin halkalaşma mekanizması

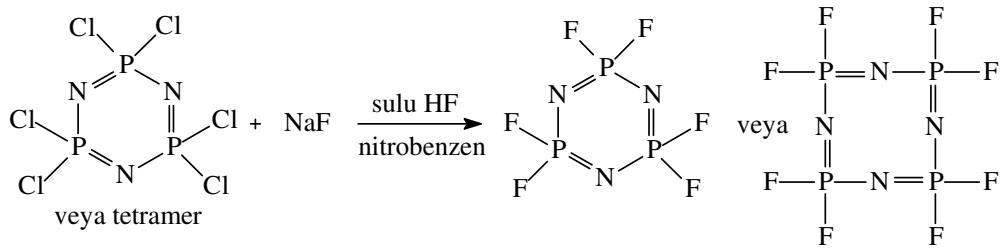
Bromosiklofosfazenler, PBr_5 ile NH_4Br 'ün reaksiyonundan sentezlenir. PBr_3 'ün ortama ilave edilmesi $(\text{NPBr}_2)_{3,4}$ türlerinin verimini artırır. Çözücü olarak 1,2-Dibromoetan kullanılması daha avantajlıdır. s-TCE kullanılması durumunda az miktarda klorobromosiklofosfazen türevleri oluşabilmektedir (Haudic 1970).

Florosiklofosfazenler fosforpentahalojenürler ile amonyumflorürün reaksiyonundan elde edilemezler. İlk olarak, 1955 yılında Sheel ve arkadaşları, potasyumflorosülfat (KSO_2F) ile klorofosfazenleri reaksiyona sokarak florofosfazenleri başarılı bir şekilde sentezlemiştir (şekil 2.18.). Ancak, bu metodun verimi verimi çok yüksek değildir (Sheel 1956).



Şekil 2.18. KSO_2F ile klorofosfazenlerden florofosfazemlerin sentezi

1961 yılında Moeller ve arkadaşları florofosfazen sentezlerinin verimini artırmıştır. Günümüzde de kullanılan bu metot, kolay, ekonomik ve yüksek verimlidir (şekil 2.19.) (Moeller 1961). Reaksiyon verimi florotrimer elde edilirken % 80'i bulmakta iken florotetramerde % 70'i geçmemektedir. Florofosfazenlerin P_3N_5 , CF_3SF_5 ve NF_3 gibi reaktifler ile de sentezi yapılmıştır. Ancak, oldukça etkin şartlar gerektirmeleri ve verimlerinin düşük olması nedeniyle pek tercih edilmezler (Mao 1959).



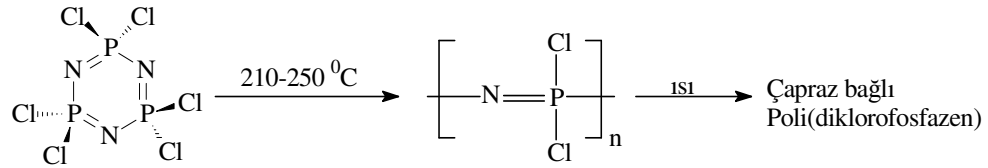
Şekil 2.19. Trimer ve NaF ile florofosfazen sentezi

İyodosiklofosfazenlerin sentezi henüz gerçekleştirilememiştir.

2.5. Polifosfazenlerin Sentezi

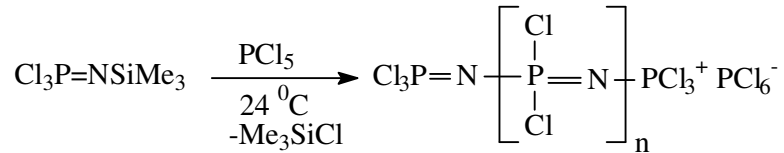
Fosfazen polimerlerinin çoğu poli(diklorofosfazen)'den çıkılarak sentezlenir. Aşağıda Poli(diklorofosfazen) sentezlemek için en çok kullanılan yöntemler verilmiştir.

a) Hekzaklorofosfazenin, $(\text{NPCl}_2)_3$, 210-250 °C arasındaki sıcaklıklarda termal polimerizasyonu ile (şekil 2.20.);



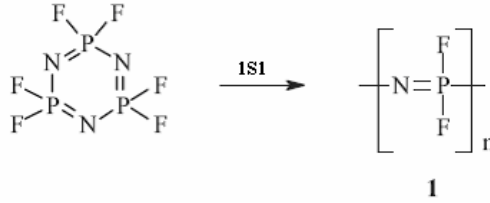
Şekil 2.20. Poli(diklorofosfazen)'in trimerden sentezi

b) Allcock ve ekibi yaptıkları çalışmalarda $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (N-sililfosfinimin) ve PCl_5 kullanarak poli(diklorofosfazen)'i oda sıcaklığında sentezlemişlerdir (şekil 2.21). Bu yöntemle, katı halde veya çözelti ortamında, oda sıcaklığında poli(alkil/arilfosfazen) sentezi de mümkün olmuştur (Allcock *et al.* 1999).



Şekil 2.21. $\text{Cl}_3\text{PNSiMe}_3$ bileşiğinden poli(diklorofosfazen) sentezi

Florlu fosfazen polimerleri, fosfazen polimerleri içerisinde oldukça önemli yer tutmaktadır. Poli(flороfosfazen) bileşiğı poli(diklorofosfazen)'e benzer şekilde hekzaflorofosfazenin termal polimerizasyonu ile elde edilebilmektedir (şekil 2.22.).



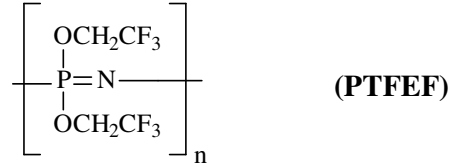
Şekil 2.22. Hekzaflorosiklotrifosfazenden poli(diflorofosfazen) sentezi

Poliflorofosfazenler, organometalik bileşikler veya Grignard reaktifleri gibi güçlü nükleofiller ile fosfor atomu üzerinden yer değıştirme reaksiyonları verebilirler. Örneğın poli[*bis*(fenil)fosfazen] sentezlenirken, poli(diklorofosfazen) kullanılınca organometalik bileşikler, poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki fosfor azot (PN) bağlarının kırılmasına sebep olur. Bu da polimerleşme derecesini düşürür. Bu nedenle poli(diklorofosfazen) kullanılabilmesine rağmen bu reaksiyon için daha çok poli(diflorofosfazen) tercih edilmektedir.

Flor atomu en elektronegatif atomdur. Flor atomlarının elektronegatifliğı fazla olduğı için fosfora bağı azot atomlarındaki elektronları kendisine çekerek oluşan elektron boşluğunu giderir. Fosfor ile azot arasındaki bağı kuvvetlenir. Organometalik bileşik bağı kıramaz ve polimerleşme derecesi yüksek olan polimerler elde edilir.

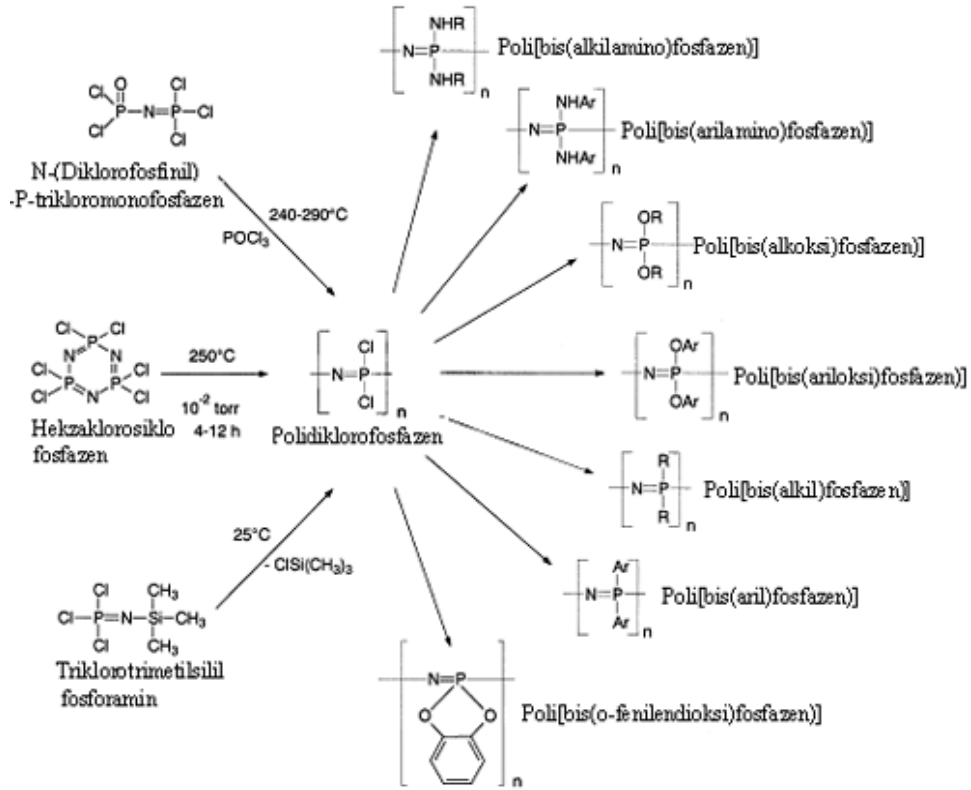
Üzerinde flor atomu bulunduran alifatik veya aromatik yan grupların, polimerlerin —P=N— iskeletindeki fosfor atomuna bağlandığı fosfazen polimerleri, camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) düşük, elastik, lif olarak çekilebilen, şeffaf film haline getirilebilen yapıda olmaları ve THF, etil asetat, etil metil keton gibi çözücülerde çözünmesine rağmen diğeri bir çok organik çözücüde çözünmemeleri ayrıca suya, alkollere, piridine ve asetik aside karşı dayanıklı olma özelliklerinden dolayı fosfazen polimerlerinin en kullanışlı olanlarını oluşturmaktadırlar (Allcock 1965, Gleria 2004).

Yan grubunda flor içeren fosfazen polimerlerine en iyi örnek poli[*bis*(trifloroetoksi)fosfazen] bileşiğidir (şekil 2.23.). Poli[*bis*(trifloroetoksi)fosfazen] bileşiği belki de üzerinde en çok araştırma yapılan fosfazen polimeridir.



Şekil 2.23. Poli[*bis*(trifloroetoksi)fosfazen]

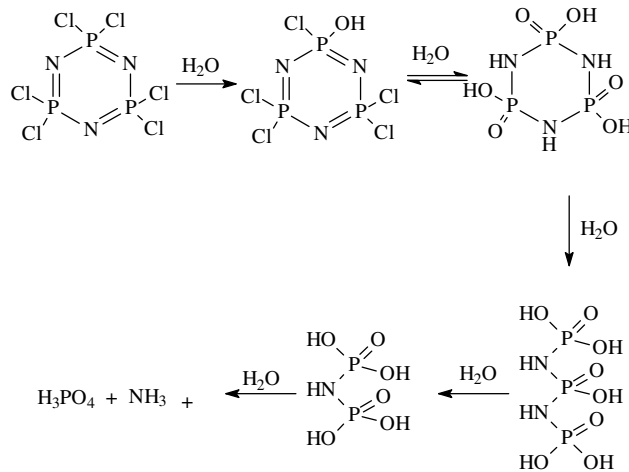
Fosfazen polimerleri ve fosfazen aşı kopolimerleri üzerinde halen yoğun çalışmalar sürdürülmektedir. Fosfazen polimerleri kolay modifiye edilebilme özelliklerinden dolayı polimer kimyacılarının ilgisini çekmektedir. Fosfazen polimerlerinin çeşitlendirilebilirliği Şekil 2.24.'te özetlenmiştir (Gleria 2004).



2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları

2.6.1. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları

Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları, fosfazen polimerlerinin yapımı ve biyoaktif maddelerin sentezinde önemlidir. Halkalı ve polimerik fosfazenlerin hidrolitik davranışları bu bileşiklerin biyomedikal uygulamaları açısından önemlidir (Allock and Fuller 1981). Halosiklofosfazenler asidik, bazik ve nötral çözeltilerde hızlı bir şekilde hidroliz olurlar (Krishnamurthy *et al* 1978). Hidroliz derecesi $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ şeklindedir. Hidroliz sırasında önce hidroksifosfazen, sonra tautomerleşme ile hidroksioksofosfazen oluşur. Asidik ortamda hidroksifosfazen oluşumundan sonra hızlı bir şekilde halka parçalanarak fosforik asit ve amonyak oluşur (şekil 2.25.), bazik ortamda ise hidroksioksofosfazen tuzu izole edilebilir.

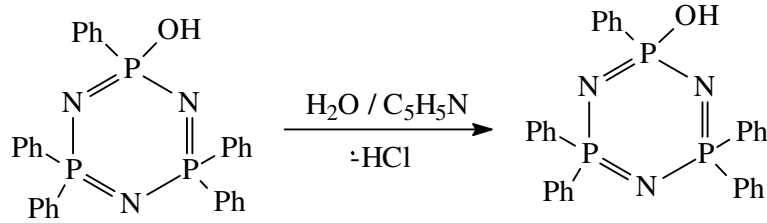


Şekil 2.25. Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması.

Florofosfazenlerin, $[(\text{NPF}_2)_3]$ ve $[(\text{NPF}_2)_4]$ su ile reaksiyonu yavaştır. $\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$ bazik metanol çözeltisinde oda sıcaklığında kolayca hidroliz olurken, $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$ ancak, 100°C ' ta kapalı bir tüpte kaynatılarak hidroliz edilebilir. Floroalkoksi ve ariloksisiklofosfazenlerin bazik hidrolizinde ilk olarak P-O bağı kırılır ve fenoksit gruplarının ayrılması *nongeminal*- mekanizma üzerinden yürür. Klorofosfazenler $[(\text{NPCl}_2)_3]$ ve $[(\text{NPCl}_2)_4]$ katı

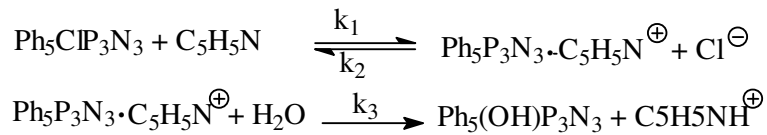
halde nem ve suya karşı kararlıdır. Çözeltide ise hızla hidroliz olurlar. Bu bileşiklerin hidrolizi asidik, bazik ve nötral ortamlarda gerçekleştirebilir. En hızlı hidroliz ise bazik ortamda olur. Tetramerik bileşikler, trimerik olanlara göre 2 ila 4 kat daha hızlı hidroliz olurlar (Krishnamurthy *et al* 1978).

Organoklorosiklofosfazen bileşikleri de benzer şekilde hidroliz olurlar. Örneğin, pentafenilchlorosiklotrifosfazen ($N_3P_3ClPh_5$), sulu pridin ortamında hidroliz olarak hidroksifosfazen türevini (şekil 2.26.) oluşturur.



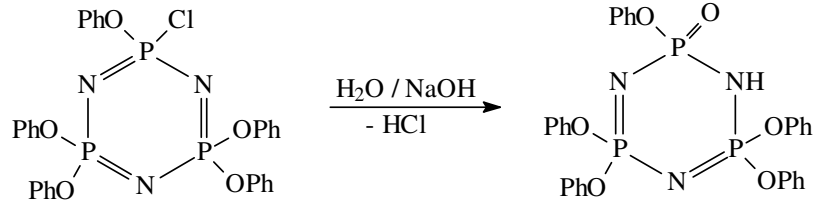
Şekil 2.26. Fosfazen türevlerinin pridin/su ortamındaki hidrolizi.

Pentafenilchlorosiklotrifosfazen bileşiğinin pridin-su ortamındaki hidroliz kinetiği incelenmiş, pseudo birinci derece olduğu ve reaksiyon hızının pridin derişimine bağlı ancak, su derişiminden bağımsız olduğu bildirilmiştir (Schmulbach 1968). Reaksiyon mekanizması ise şekil 2.27.'de verildiği gibidir.



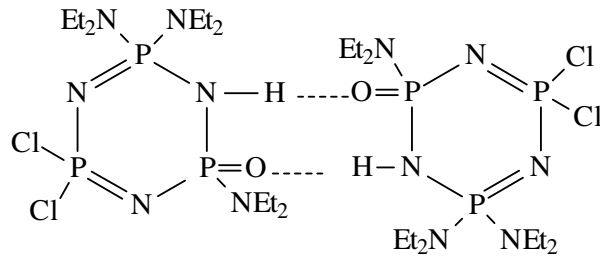
Şekil 2.27. Pridin/su ortamında hidroliz mekanizması.

Pentafenoksiklorosiklotrifosfazen [$N_3P_3Cl(OPh)_5$] bileşiğinin su-sodyumhidroksit ortamındaki hidrolizinde ise, fosfazadien bileşiği (şekil 2.28.) oluşur.



Şekil 2.28. Su/sodyumhidroksit ortamında hidroliz.

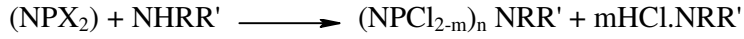
Klorların tamamının yer değiştirdiği alkil, aril, alkoksi, ariloksi ve aminofosfazen türevleri genel olarak hidrolize karşı dayanıklıdır. Bunun yanında aminofosfazen türevlerinden heksakis(imidazol)siklotrifosfazen bileşiğinin sulu THF ortamında hızlı bir şekilde hidroliz olduğu belirtilmiştir (Allcock and Fuller 1981). Alkoksi fosfazenlerin %10'luk sulu HCl çözeltisinde ısıtıldığında bozundukları, buna karşın fluoroalkoksifosfazen $[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_{3,4}$ türevlerinin derişik hidroklorik asit veya derişik sülfürik asitte kaynatılsa bile bozunmadığı, fakat alkali hidroksitlerin alkoldeki çözeltilerinde parçalandığı belirtilmiştir (Allcock 1972). $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3,4}$ yapısındaki bileşikler suda ya da sulu sodyumhidroksit ortamında ısıtıldıklarında hidroliz olurlar. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın dietilamin ile sulu benzendeki reaksiyonunda, şekil 2.29'da görüldüğü gibi $\text{HN}_3\text{P}_3\text{OCl}_2(\text{NEt}_2)_3$ bileşiğinin hidrojen bağlarıyla dimerleşerek katı bileşik oluşturduğu belirtilmiştir (Bullen *et al.* 1976).



Şekil 2.29. Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı.

2.6.2. Aminoliz Reaksiyonları

Fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyonlardan birisi aminoliz reaksiyonlarıdır. Primer ve sekonder aminlerin halo fosfazenler ile reaksiyonlarından HX çıkması sonucu aminofosfazenler oluşur (şekil 2.30.) Çıkan HX genel olarak aminin bir mol aşırısı veya trietilamin ve pridin gibi tersiyer bir amin kullanarak tutulur. Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur.



(X= F, Cl, Br; R= H, alkil, aril; R'= alkil, aril)

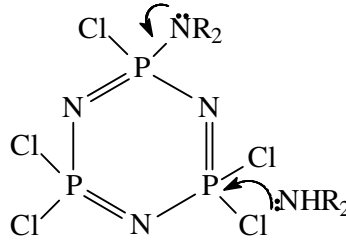
Şekil 2.30. Aminofosfazenlerin oluşumu

Birçok aminosiklofosfazen türevi kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler. Bazı özellik gösterirler. Sulu ortamlarda alkoksi ve ariloksi fosfazenlere göre daha az dayanıklıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda bozulma eğilimindedirler ve bu yüzden termal dayanıklılıkları sınırlıdır.

Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları dietileter, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. Literatürde bazı aminlerin sulu çözeltileri ile de reaksiyon yapıldığı belirtilmiştir (John *et al.* 1960). Sulu ortamda çıkış maddesinin veya ürünlerin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır. Klor atomlarının tamamının yer değiştirmesi için, aminin türüne bağlı olarak, etkin şartlar gerekebilmektedir.

Aminler ile halojenlerin yer değiştirmesi *geminal*- veya *nongeminal*- yoldan olabilir. Yer değiştirmenin hangi yolu izleyeceği, aminlerin elektron salma gücüne, sterik etkilere ve

çözücüye bağlıdır. Eğer *geminal*- ve *nongeminal*- izomer dağılımı varsa, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PClR) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir (şekil 2.31.). Bu durumda baskın olarak veya tamamen *nongeminal*- ürün oluşur.



Şekil 2.31. *nongeminal*- yer değiştirme reaksiyonu

Hacimli aminlerde sterik engeller aynı fosfora bağlanmayı güçleştirir ve *nongeminal*- yer değiştirme olur. Bu özellikler genel bir eğilim olmasına rağmen istisnai durumlar söz konusudur. Örneğin *t*-bütilamin gibi hacimli bir aminin *nongeminal*- yer değiştirme reaksiyonu vermesi beklenirken *geminal*- yer değiştirme reaksiyonu verir. Ayrıca fosfazene bağlanmış amino grubu ile, ikinci aminin hidrojen bağı oluşturması da *geminal*- yer değiştirme reaksiyonunu daha etkin yapar.

Trimer'in (N₃P₃Cl₆) Reaksiyonları: Trimer, amonyak ve primer aminlerle reaksiyonlarında oldukça farklı davranış gösterir. Amonyakta *geminal*- yoldan değişim olurken, metilamin, etilamin gibi primer aminlerde S_N2 mekanizması üzerinden *nongeminal*- yer değiştirme olur ve sterik engellilik arttıkça *geminal*- yerdeğiştirmede artış gözlenir. Sterik etkilerin yanında (β-haloetil)aminlerin reaksiyonlarında elektronik etkilerden dolayı *geminal*- izomerlerin oluştuğu da bulunmuştur (Allen and MacKay 1986). Bazı aminlerin izomer dağılımları çizelge 2.4.'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Bazı aminofosfazen türevlerinin izomer dağılımları

Amin	$N_3P_3Cl_{6-n}(NRR')_n$	n=2	n=3	n=4
NH_3	<i>geminal</i>	-	-	-
NH_2CH_3	<i>nongeminal</i> , <i>trans>cis</i>	-	-	-
$NH_2C_2H_5$	<i>nongeminal</i> , <i>trans>cis</i>	Az miktarda	<i>geminal</i>	
$NH(CH_3)_2$	<i>nongeminal</i> , <i>trans>cis</i>	<i>trans>cis</i> , <i>geminal</i>	<i>nongeminal^a</i> ,	
NHC_5H_{10}	<i>nongeminal</i> , <i>trans>cis</i>	<i>nongeminal^a</i> , <i>geminal</i>	<i>nongeminal</i> , <i>cis</i>	
NHC_4H_8	<i>nongeminal</i> , <i>trans>cis</i>	<i>nongeminal^a</i> , <i>geminal</i>	<i>nongeminal</i> , <i>cis>trans</i>	
$NH(CH_2C_6H_5)_2$	<i>nongeminal^a</i> ,	-	-	-

^a Literatürde (Allen 1991) *cis-trans*- oranı belirtilmemiştir

Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlerle kıyaslandığında uyum içerisindedir. Birçok sekonder amin *nongeminal*- yer değiştirme reaksiyonu verir. Bu reaksiyonlar *stereo* ve *regio* selektiftir. Dimetilamin, dietilamin ve piperidin genellikle *trans-bis* izomer baskın olarak oluşur. Reaksiyon ortamı değiştirilerek *geminal*-,*nongeminal*- oranı değişebilmektedir. Bu bulguları açıklamak için '*cis* etki' önerilmiştir (Keat *et al* 1966). Buna alternatif olarak kinetik verilere dayanılarak 'süstitüent çözücü etkisi' önerilmiştir (Goldschmidt and Licht 1972). N-Metilanilinde *cis*- ve *trans*- izomer karşılaştırılabilir oranlarda oluşur (Krishnamurthy *et al* 1976). Dietilamin, dimetilaminden daha hacimli olmasına rağmen, *cis-bis* izomer, dietilaminde *trans*'a göre daha fazladır. Buradan açıkça görüldüğü gibi ikinci klorun değişiminde, nükleofilin sterik etkisinin rolü çok azdır. N-Metilanilin ve dibenzilamin gibi zayıf nükleofillerde *cis*- etki oldukça azdır ve bu nedenle *trans*- izomer az oluşur (Hasan *et al* 1975).

Üçüncü klor değişiminde, *trans-nongeminal* izomer ana bileşendir. Bunun yanında aromatik çözücülerde *geminal*- izomerde oluşabilmektedir (Shaw 1976). Sekonder aminlerin reaksiyonlarında çözücü olarak asetonitrilin kullanılması durumunda *trans*-

nongeminal- izomer oluşur. Bunun yanında aynı çözücü ortamında N-metilanilinın reaksiyonunda *geminal*-tris izomer ana bileşendir.

Dördüncü klor değişiminde, dimetilamin ve dietilaminde *cis*- ve *trans*- izomer en fazla oranlarda oluşur ve az miktarda da diğer stereo izomerler oluşur. Aziridinde ise *geminal*- bileşikler oluşur. Burada, aziridin halkasının küçük olması, nükleofilliğinin düşük olması ve bazik karakteri etkilidir (Shaw 1976). Amonyak ve *tersiyerbütilamin* *geminal*- bileşik oluşturmaları "proton alınıp, klor salınması (Proton abstraction/chlorine elimination mechanisms)" ile açıklanmıştır (Das *et al* 1965).

Pentakisaminomonoklorosiklotrifosfazen $[N_3P_3(NRR')_5Cl]$ türevleri çok nadir olarak bulunur, hatta bu türde primeramino grubu bulunduran bileşikler izole edilememiştir. Amin grubundan elektron salınması sonucu klor iyonlaşarak, S_N1 mekanizması üzerinden, kolayca değişim gerçekleşerek hekzaamino türevine dönüşür (Krishnamurthy *et al.* 1978).

Disikloheksilamin, dibenzilamin gibi çok fazla sterik aminler ve $NH=PPh_3$ (kuvvetli σ donör) gibi kuvvetli elektron salıcı aminlerde ikinci nükleofilin bağlanması mümkün değildir (Allen 1991).

$N_3P_3X_6$ ($X=F, Br$) bileşiklerinin aminoliz reaksiyonları oldukça az çalışılmıştır. Fakat, bu bileşiklerin reaksiyonları heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonları ile paralellik gösterir. Aralarındaki temel fark fosfor halojen bağlarının kuvvetidir.

Oktaklorosiklotetrafosfazenin ($N_4P_4Cl_8$) reaksiyonları: Tetramer ve daha büyük halkalı fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları trimere göre az çalışılmıştır. Tetramerin halka büyüklüğü ve konformasyonu (sandalye, kayak) trimerinkinden (düzlem) farklı

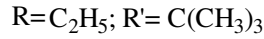
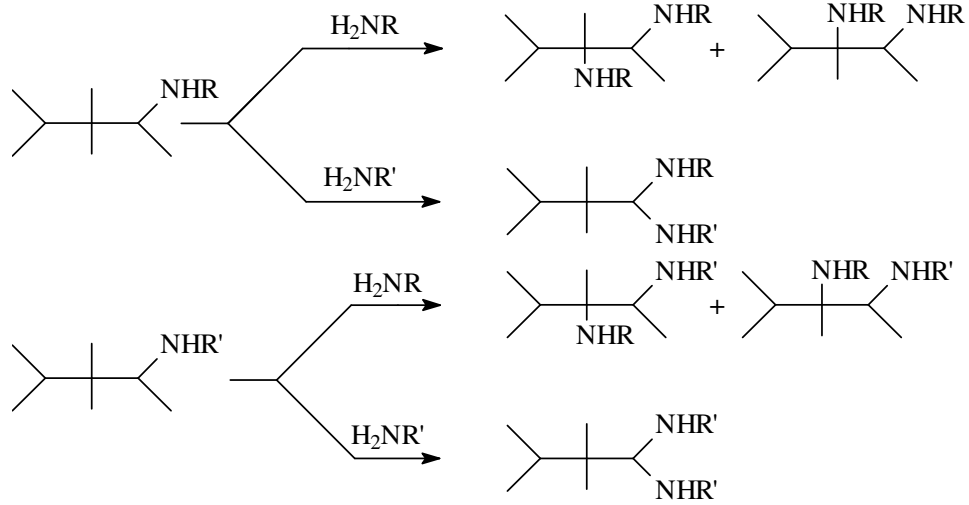
olduğundan, reaksiyonları daha hızlı, izomer sayısı daha fazla ve reaksiyonları daha komplekstir. Benzilamin, *t*-butilamin, N-metilanilin ve aziridin gibi reaktifliği az olan aminler 2,4 ve 2,6 süstitüsyon verirler, dimetilamin, metilamin ve etilamin gibi reaktif aminler büyük oranda 2,*trans*-6-disüstitüsyon verirler. Tris süstitüsyonda en fazla bilinen 2,*cis*-4,*trans*-6 izomerdir. Bu izomer dağılımının kinetik kontrollü mü yoksa termodinamik kontrollümü olduğu açık değildir. Etilamin ve *t*-bütilaminin reaksiyonları birçok yönden benzerlik gösterirler. Etilaminde, mono, *bis*(iki izomer), tris, tetrakis(iki izomer) ve oktakis izomer izole edilmiştir (Sau *et al.* 1977). *t*-Bütilaminde de aynı izomer dağılımı gözlenmiştir. Bunun yanında *t*-bütilaminde $N_4P_4(NHBU^t)_8.HCl$ tuzu da izole edilmiştir. *t*-Bütilaminde ikinci klor atomunun değişiminde 2,*cis*-4- ve 2,*trans*-6-*bis* türevler oluşmaktadır. Bu durum trimerdeki *geminal*- izomer oluşumu ile terslik göstermektedir. Bu farklılık tetramerin reaktifliğinin daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Tetramerin reaksiyonlarında aminin aşırısının kullanılması durumunda çapraz bağlanma sonucu reçine, bütün klorların yer değiştirdiği amino türevi ve çözücüye bağlı olarak bisiklik fosfazen oluşur (Krishnamurthy *et al.* 1979a).

Farklı amin grupları içeren siklofosfazen türevlerinin yapılarını belirlemek amacı ile yapılan çalışmalarda, $N_3P_3Cl_5(NHEt)$ ve $N_3P_3Cl_5(NHBU^t)$ türevlerinin iki mol etilamin ile reaksiyonunda *nongeminal*-, *t*-bütilamin ile reaksiyonunda ise *geminal*- bileşikler olduğu, reaksiyon mekanizmasını belirleyici grubun, bağlı olan değil, nükleofilin olduğu belirtilmiştir (şekil 2.32.) (Keat *et al.* 1968, Hasan *et al.* 1975, Shaw 1976).

Aminoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler

Çözücü etkisi: Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarına çözücünün etkisi kesin olarak anlaşılamamıştır. Bununla beraber çözücü değiştirilerek istenilen izomer miktarı arttırılabilir ya da azaltılabilir. Örneğin tetramerin *t*-bütilamin ile reaksiyonunda (1:4 mol oranı) 2,4-izomer seçimli olarak oluşur, asetonitrilde ise, 2,6-izomer ana üründür (Sau *et al.* 1977). Bu tür reaksiyonlar için reaksiyon sonucu oluşan aminofosfazen türevini çözen, fakat reaksiyon sırasında oluşan amin tuzunu çözmeyen çözücüler

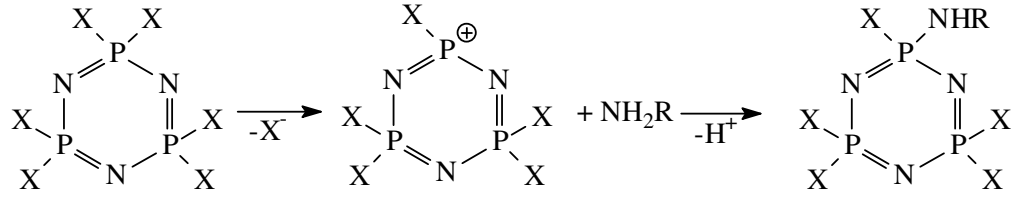
idealdir. Ayrıca çözücünün reaksiyon mekanizmasına etkisi de göz önünde bulundurulmalıdır.



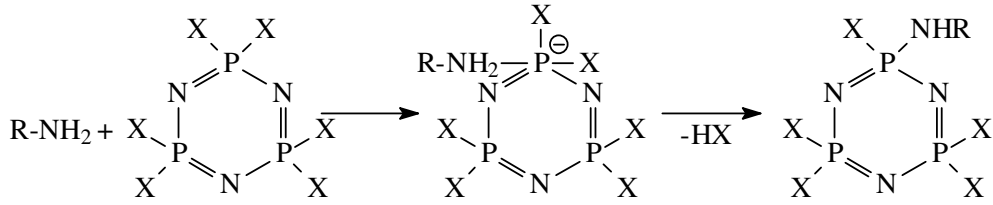
Şekil 2.32. Farklı süstitüentli türlerin reaksiyon yolları.

Sıcaklık etkisi: Yüksek sıcaklıklarda klorofosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonları hızlanır ve değişen klor sayısı artar. Reaksiyonun kontrollü bir şekilde yürümesi için düşük sıcaklıklarda reaksiyon başlatılarak yavaş yavaş yükseltilir. Mono ve bisamino türevlerinin oluşumu için oda sıcaklığı yeterlidir. Daha fazla yer değiştirmiş türevlerin sentezi için yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir. Bu tür reaksiyonlar için uygun kaynama noktalı çözücüler seçilmelidir.

Reaksiyon Mekanizmaları: Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları genel olarak unimoleküler (S_N1) (şekil 2.33.(a)) ve bimoleküler (S_N2) (şekil 2.33.(b)) mekanizmaları üzerinden yürür. Bu mekanizmalardan hangisinin etkin olduğu çözücüye ve nükleofilin elektronik ve sterik etkilerine bağlıdır. Bir reaksiyonda mekanizmalardan birisi ya da ikisi birden etkin olabilir.



(a)



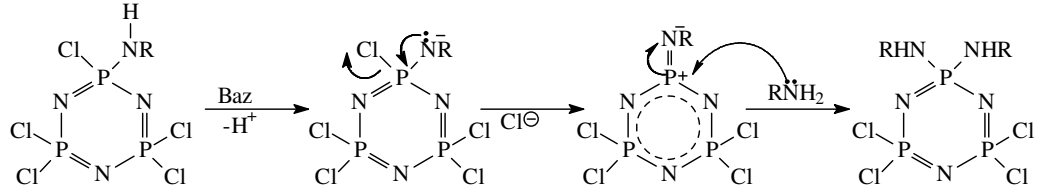
(b)

(a) S_N1 reaksiyon mekanizması

(b) S_N2 reaksiyon mekanizması

Şekil 2.33. Fosfazenerin aminoliz reaksiyonları

Genel olarak nükleofilin bazlığı azaldıkça aktivasyon enerjisinin artması sonucu disosiyatif mekanizma, çözücünün polarlığının artması ile de asosiyatif mekanizmaya kayma gözlenir (Allen 1991). Reaksiyon şartları fosfazenden x^- iyonlaşması için uygun ise, x^- ayrılması sonucu fosfor atomunun sp^2 hibritleşmesi yaptığı düzlem üçgen geometriye sahip geçiş hali kompleksi oluşur. Bunu takiben katyona nükleofilin hızlı saldırısı gerçekleşir. Reaksiyon şartlarının x^- iyonlaşmasına uygun olmadığı hallerde ise, süstitüsyon fosfor atomunun beşli koordinasyona sahip olduğu üçgen çiftpiramit geometrideki geçiş halinin oluştuğu bimoleküler (S_N2) mekanizma üzerinden gerçekleşir. Primer aminlerle olan yer değiştirme reaksiyonlarında birinci aminin değişimi yukarıda belirtildiği gibi, şartlara bağlı olarak S_N1 veya S_N2 olabilir. İkinci aminin bağlanmasında ise, *geminal*- izomer oluşumu disosiyatif mekanizma üzerinden, *nongeminal*- izomer oluşumu ise asosiyatif mekanizma üzerinden yürür. *geminal*-izomer oluşumunda baz aminfosfazenden bir proton yakalar ve bunu klor iyonunun çıkışı izler. Oluşan fosforimin bileşiğine aminin etkisi ile *geminal*- bileşik oluşur (şekil 2.34.).



Şekil 2.34. Geminal izomer oluşum mekanizması.

Bu mekanizma "proton abstraction/ chloride elimination" mekanizması olarak adlandırılır. Reaksiyonda hız belirleyici basamak, fosforimin ara bileşiğinin oluştuğu basamaktır. Tetrahidrofuran ortamında yapılan deneysel çalışmalarla (Gabay and Goldschmith 1981) hız ifadeleri bulunmuştur. Hız ifadesi, *geminal*- izomer, *nongeminal*- izomer ve bu iki eşitliğin taraf tarafa bölünmesi şekil 2.35.'te verilmiştir.

$$\frac{dgem}{dt} = k_1[\text{subsarat}][\text{baz}]$$

geminal izomer

$$\frac{dnongem}{dt} = k_2[\text{subsarat}][\text{amin}]$$

nongeminal izomer

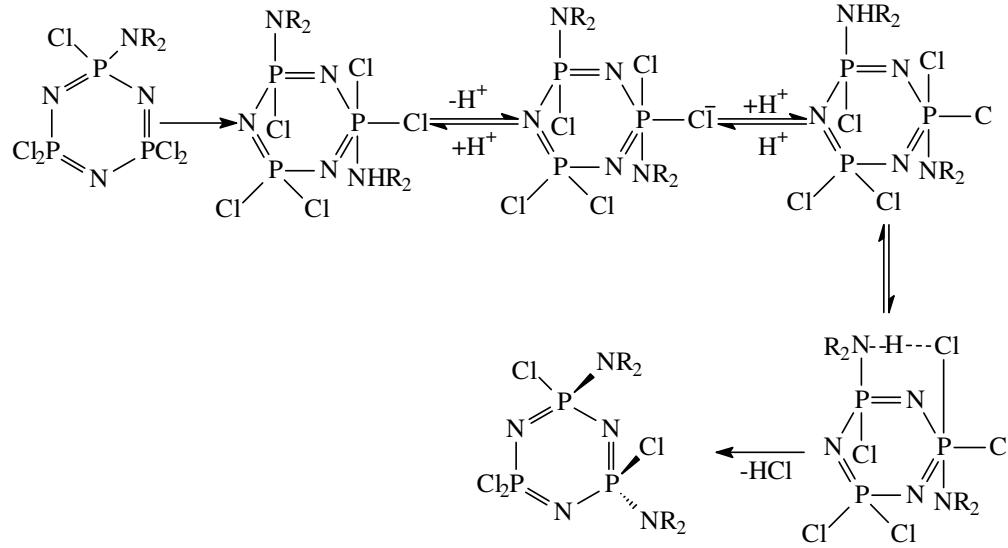
$$\frac{dgem}{dnongem} = k_3 [\text{baz}] / [\text{amin}]$$

geminal/nongeminal

Şekil 2.35. Aminoliz reaksiyonlarına ilişkin hız ifadeleri

Buna göre, *geminal*- izomer oluşumuna aminin derişimi, aminin cinsi ve çözücü etkilerin yanında tuz tutucu olarak kullanılan bazın derişimi de doğrudan etkilidir. İzomer oranı kullanılan bazın derişimi ile orantılıdır. Bunun yanında amin de baz olduğu için aminin bazlığı ve çözücünün bazlığı da etkilidir (Gabay and Goldschmith 1981).

Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlerdeki *nongeminal*- izomer oluşumu ile aynı mekanizma üzerinden yürür. Bu deneysel olarak kanıtlanmıştır (Goldschmith and Goldstein 1981). *nongeminal*- yer değiştirmede *trans*- izomerin tercihli olması *cis*- ve *trans*- izomer arasındaki $\Delta S^\ddagger$ 'e bağlıdır. *trans*- tercihi 'çözünme etkisi' ile açıklanmıştır. Reaksiyon gidişi şekil 2.35'te verilmiştir.

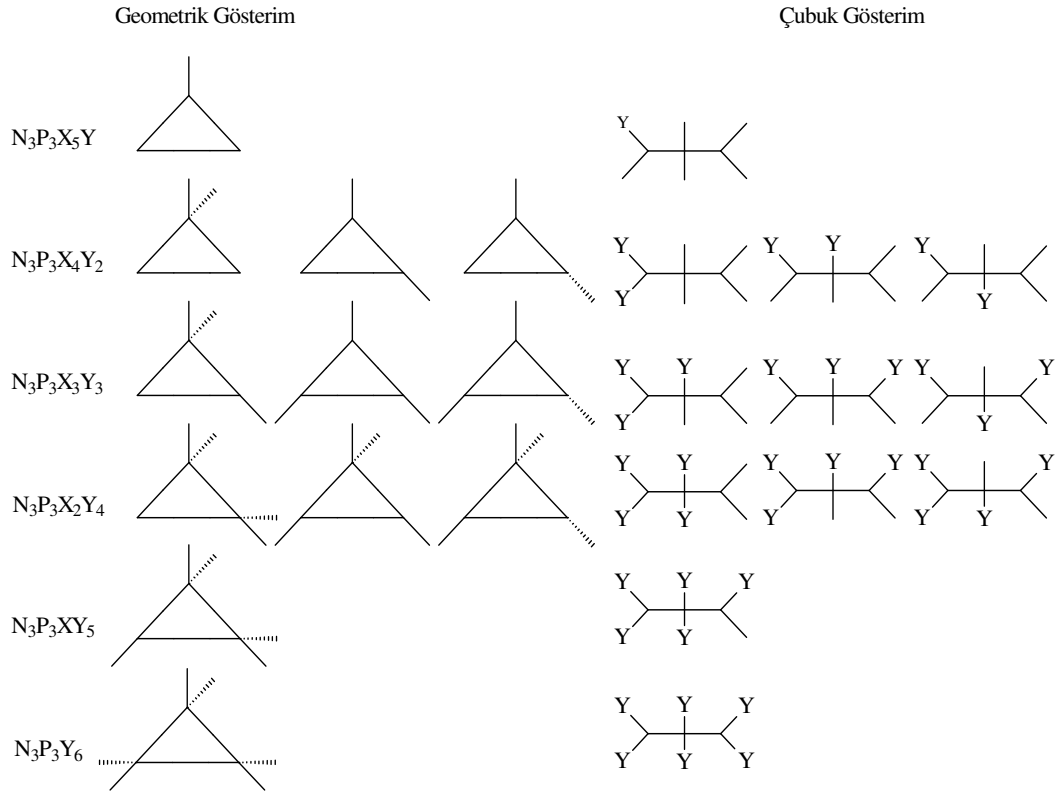


Şekil 2.36. *trans*- izomer oluşumu

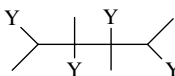
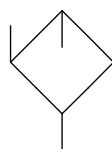
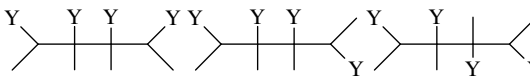
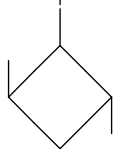
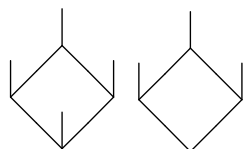
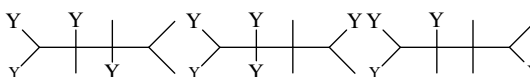
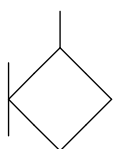
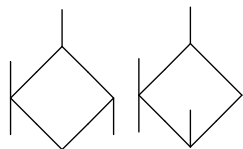
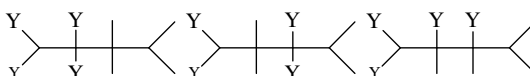
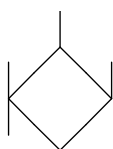
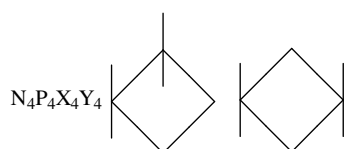
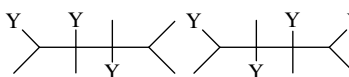
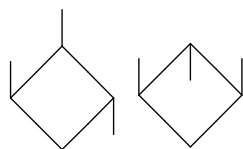
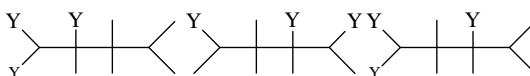
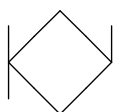
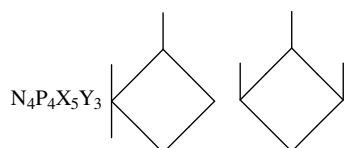
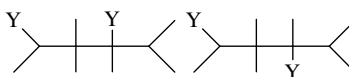
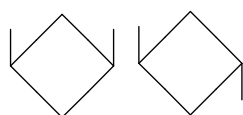
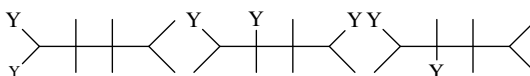
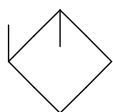
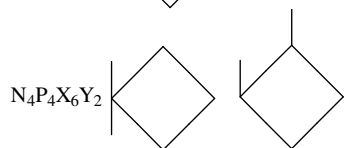
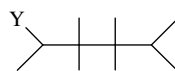
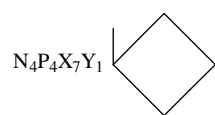
Daha önce belirtildiği gibi tetramerin reaksiyonları trimerin reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bu nedenle tetramer reaksiyonlarında S_N1 mekanizması pek etkin değildir. Örneğin tetramer ile *t*-bütilamin reaksiyon kinetiği incelenmiş (Krishnamurthy *et al.* 1982) ve S_N2 mekanizmasının geçerli olduğu bulunmuştur.

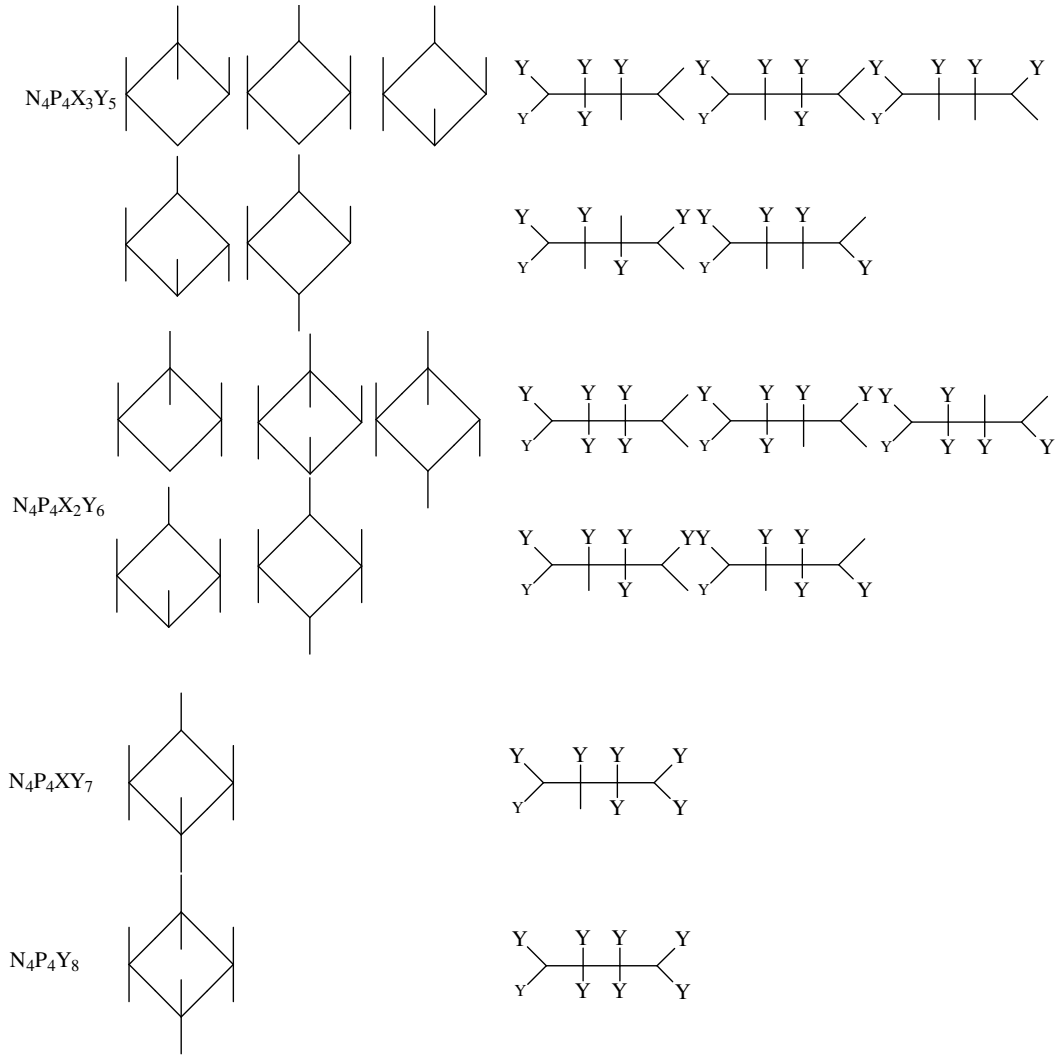
Aminoliz reaksiyonlarında oluşan izomer türleri: İkinci halojen atomunun süstitüsyonundan itibaren *geminal*- ve *nongeminal*- izomerlik, *nongeminal*- yerdeğiştirmede ise *cis*-,*trans*- izomerliği ortaya çıkar. Aminoliz reaksiyonlarının termodinamik verilerinden, *cis*- izomerin termodinamik olarak tercih edilen izomer olduğu, her hangi bir reaksiyon sonucunda bir izomer dağılımı söz konusu ise reaksiyon

termodinamik kontrollüden çok, kinetik kontrollü olduğu belirtilmiştir (Allen 1991). Sübstitüsyon reaksiyonlarında toplam olarak (*geminal-nongeminal* ve *cis-trans*-), trimerin reaksiyonlarında 12 (şekil 2.37.), tetramerin reaksiyonlarında ise 33 adet (şekil 2.38.) izomer oluşma olasılığı vardır.



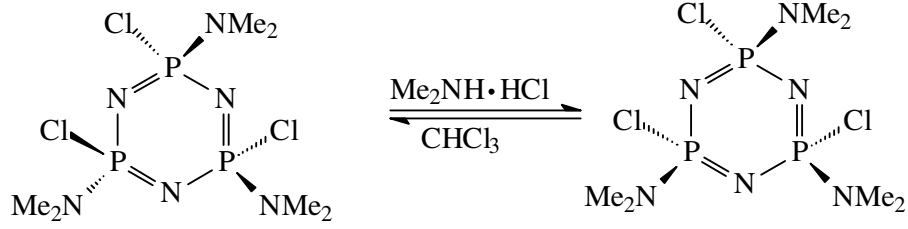
Şekil 2.37. Trimer’de oluşabilecek *geminal-nongeminal* ve *cis-trans* izomerler.





Şekil 2.38. Tetramer’de oluşabilecek *geminal*-,*nongeminal* ve *cis*-,*trans*- izomerler.

Bir reaksiyonda hangi tür izomerin oluşacağı, fosfazenin türüne, kullanılan çözücüye, reaksiyon ortamında bulunan türlere ve nükleofilin cinsine bağlıdır. Örneğin *trans*-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen kloroform ortamında ve dimetilaminin hidroklorik asit tuzu varlığında ısıtılırsa *cis*- ve *trans*- izomer karışımı oluşur (şekil 2.39.). *cis*- izomerden çıkıldığı zaman da aynı sonuç elde edilmiştir (Allcock 1972).



Şekil 2.39. *cis*-,*trans*- izomer dönüşümü.

Bu izomer dönüşümü asetonitril, kloroform ve pridin ortamında oluşurken, benzen ya da eter gibi çözücülerde oluşmamaktadır. Ayrıca amin tuzunun türü ve ortamdaki çözünürlüğü de önemlidir.

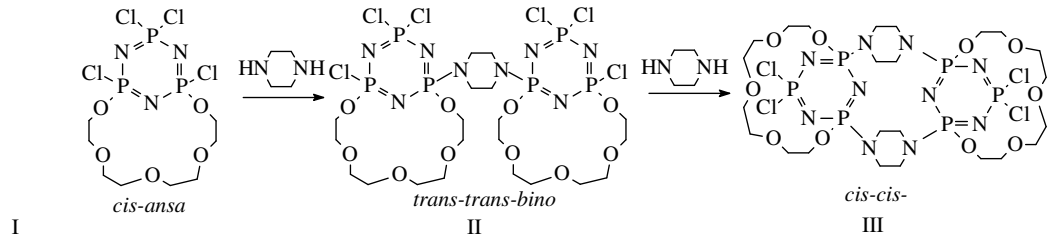
X ve Y gibi farklı iki grup içeren *geminal*- tri-sübstitüe bileşiklerde (şekil 2.40.a) ve *trans-nongeminal*- di-, ve tetra-sübstitüe bileşiklerde (şekil 2.40.b.) fosfor atomlarında kiral merkezler oluşmaktadır. Bu merkezler, R,S (mezo) veya R,R/S,S (rasemik) olabilir. Bu tür bileşiklerin optik izomerlerinin olabileceği ilk defa Shaw tarafından kuramsal olarak ortaya konulmuştur (Shaw *et al.* 1962).



Şekil 2.40. Optik izomer oluşabilecek yapılar.

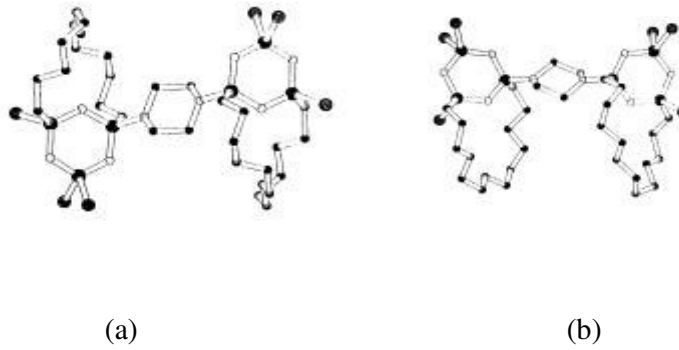
Deneyisel olarak ilk defa *cis*-1,3-[oksi(tetraetilenoksi)]-1,3,5,5-tetraklorosiklotri-fosfazatrien bileşiğinin (şekil 2.41.) alifatik primer ve sekonder aminler ile [H₂N-(CH₂)_n-NH₂, n=2,6,8,10,12, piperazin vb.] reaksiyonlarından oluşan bileşiklerin yapılarının X-ışınları kristalloğrafisi ve ³¹P-NMR yöntemleri ile aydınlatılması ile bulunmuştur (Davies *et al.* 2000). Daha sonra üzerinde farklı süstitüent taşıyan trimer türevlerinin ile reaksiyonlarından optikçe aktif bileşiklerin sentezlendiği belirtilmiştir (Coles *et al.* 2002a, Coles *et al.* 2002b, Czomperlik *et al.* 2002). Makrosiklik bileşiğin X-ışını kırınımı incelemelerinden makrosiklik halkanın *cis-ansa*- konfigürasyonunda

olduğu ve makrosiklik grubun bağlı olduğu fosfor atomları kiral fakat molekülün mezo formunda olduğu belirlenmiştir (Brandt *et al* 1995). Bu bileşiğin piperazin ile reaksiyonundan oluşan *bino*(piperazin) bileşiği (II) ve *bis-bino*(piperazin) bileşiği (III) iğne ve tabaka şeklinde iki farklı şekilde kristallenmiştir.



Şekil 2.41. Kiral piperazin türevi makrosiklik fosfazen bileşikleri.

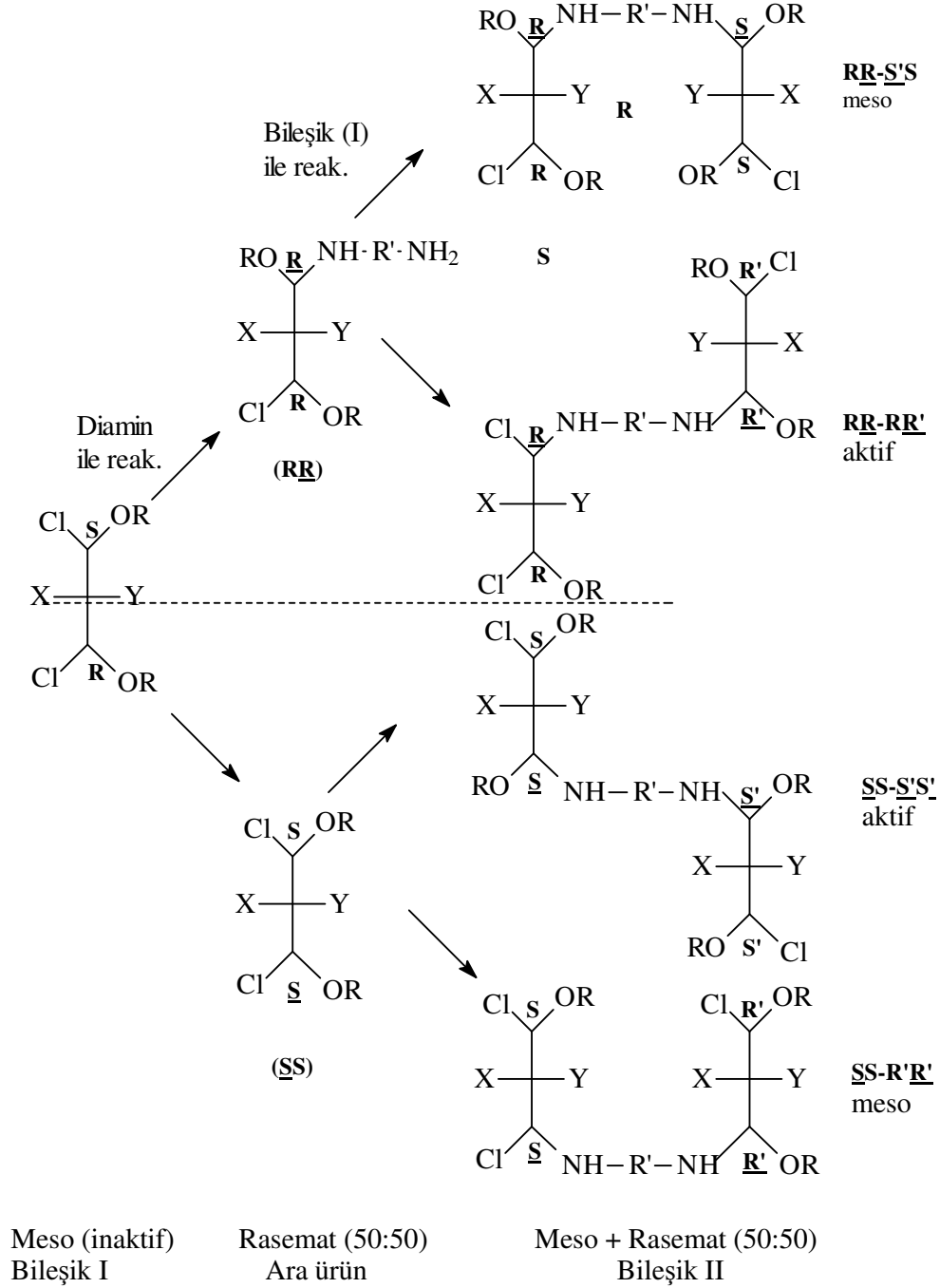
Bileşik (II) kristallerinin elle ayrılarak yapılarının X-ışını kırınımı incelemelerinden iğne şeklindeki kristallerin meso formunda olduğu (şekil 2.42.a.), tabaka kristallerin ise, RR ve SS türlerin rasemik hali (şekil 2.42.b.) olduğu belirlenmiştir. Bileşik (III)'ün piperazin ile reaksiyonundan oluşan *bis-bino*(piperazin) bileşiği de aynı şekilde mezo ve rasemik formları vardır ve kiralite gösterir.



Şekil 2.42. Bileşik(II)'in aktif (a) ve mezo (b) yapılarının X-ışınları yapıları.

Bileşik (I)'in primer ve sekonder aminler ile reaksiyonlarından oluşabilecek konfigürasyonlar şekil 2.43.'de özetlenmiştir. Bu tür izomerlerin ayrılmaları oldukça

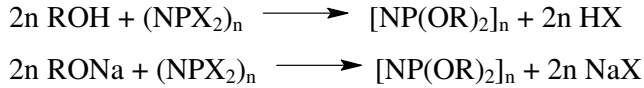
zordur. Ancak kromotografik çalışmaların ardından kristallendirme teknikleri kullanılarak farklı geometrilere kristallenmiş olan izomerler mikroskop altında elle tek tek ayrılabilirler.



Şekil 2.43. Optikçe aktif bileşik oluşumu.

2.6.3. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerinden birisidir. Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu özellikleri yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimer alanında çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Alkoksi ve ariloksi fosfazen türevleri siklohalofosfazenlerin organik bir çözücünde, (i) alkol veya fenollerin pridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileştirilmesinden, (ii) alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenir (Fitzsmmons *et.al.* 1967). Sodyum tuzları farklı yöntemlerle (alkol veya fenol sodyumhidrür ile reaksiyona sokularak, ya da reaksiyon ortamına susuz sodyumkarbonat ilave edilerek) hazırlanabilir. Reaksiyonlar genel olarak aşağıdaki gibi (şekil 2.44.) formüle edilebilir. Bu yolla birçok fosfazen türevi sentezlenmiştir (Allcock, 1972).



Şekil 2.44. Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları

Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler:

a) Nükleofilin türü: Dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre çok daha kolay reaksiyon verir. Örneğin, trimer, tetramer veya poli(dikloro)fosfazen ile metoksit, etoksit ve *n*-propoksit çok kolay reaksiyon verirken, fenoksit ile oldukça etkin şartlarda reaksiyon verir.

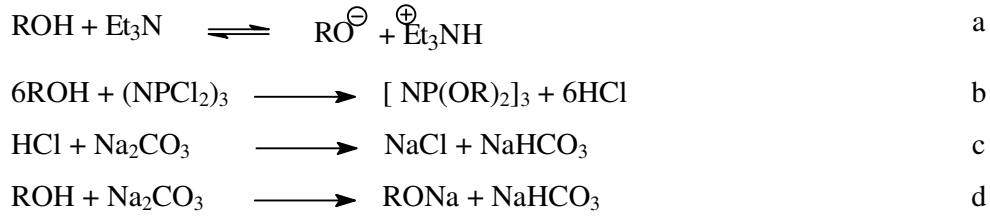
b) Diğer süstitüentlerin etkisi: Süstitüe olmuş grupların türüne göre etkileri farklıdır. Örneğin, *geminal*-N₃P₃Cl₄Ph₂ ve *geminal*-N₃P₃Cl₂Ph₄ bileşiklerinin metoksit, etoksit ve *n*-propoksit ile reaksiyonlarından süstitüsyon derecesinin N₃P₃Cl₆> N₃P₃Cl₄Ph₂>

$N_3P_3Cl_2Ph_4$ şeklinde olduğunu ve fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının reaksiyon verme gücünü azalttığı tespit edilmiştir (Fitzsimmon *et al.* 1967). 2,4-Diamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin trifloroetanol ile reaksiyonunda ise, bir, iki, üç ve dört klor atomunun da yer değiştirdiği bileşikler izole edilmiş ve amin gruplarının önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (Lenton *et al.* 1966).

c) Fosfazen halkası ya da zincir büyüklüğünün etkisi: Trimer, tetramer, diğer oligomerler ve polimerlerin süstitüsyon reaksiyonlarının içerisinde en kolay olan trimerin reaksiyonlarıdır. Örneğin trimerin bazik ortamda katekol ile reaksiyonundan spirociklotrifosfazen bileşiği kolayca elde edilebilirken, tetramer’de oldukça kritik şartlarda izole edilebilmiş, polimerin reaksiyonu sonucu ise parçalanmanın olduğu gözlenmiştir (Allcock 1972). Bununla beraber trimerde süstitüsyon birçok alkoksit ve fenoksitte 25 °C’ta ve oniki saatten az bir sürede tamamlanırken, poli(dikloro)fosfazende 70-80 °C’ ta en az on altı saatte tamamlanabilmektedir. Hacimli gruplar olduğunda bu şartların çok daha ağır olması gerekmektedir.

d) Çözücü etkisi: Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Bunlar, dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofuran, pridin vb., veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası da olabilir. Fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için oldukça kuru ortam gereklidir. Bu açıdan özellikle tetrahidrofuran, dioksan gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler iyice kurutulmalıdır. Çözücülerin seçimindeki diğer önemli noktalar çözücünün polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Genellikle çözücünün alkoksit veya ariloksiti çözmesi ve oluşan tuzları çözmemesi istenir. Eterler bu amaç için uygun çözücülerdir. Ayrıca çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerindeki etkilidir. Bu etki reaksiyona göre değişir. Fakat polar çözücüler alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonlaşmasını kolaylaştırdığı için reaksiyon hızını artırır. Genel olarak süstitüsyon derecesi dimetilformamit> diglim> tetrahidrofuran> benzen> dietileter şeklindedir. Bu eğilim Na^+ iyonunun beklenen solvasyon azalması ile paralellik gösterir.

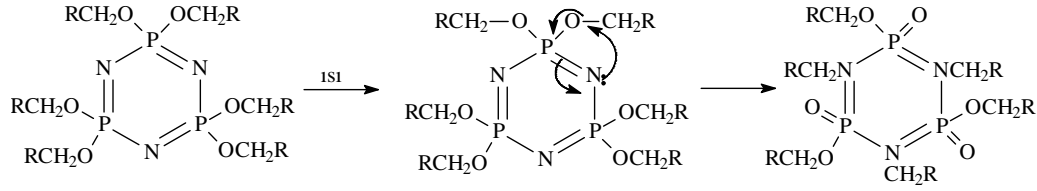
e) Bazın etkisi: Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı polifosfazenlerin sentezi hariç birçok reaksiyonda HCl tutucu bir baz reaksiyon başlatılmadan ortama ilave edilmelidir. Reaksiyon sırasında oluşan NaCl ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir. Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları eter veya tetrahidrofuran çözeltilerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan reaksiyonların olduğu durumlarda pek uygun değildir. Bu durumda en yumuşak şartlar, tuz tutucu olarak sodyum karbonat, pridin ve trietilamin kullanılarak sağlanabilmektedir. Kullanılan bazlar bazı durumlarda alkollerin veya fenollerin iyonlaşmasını katalizleyebilir. (şekil 2.45.a). Sodyum karbonat çok yavaş yürüyen bazı fenoliz reaksiyonlarında HCl tutucu olarak kullanışlı olabilmektedir (şekil 2.45.b-d).



Şekil 2.45. Alkollerin fosfazenlerle reaksiyonları

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

f) Sıcaklığın etkisi: Florlanmamış alkoksi fosfazen türevleri yalnız başlarına ya da bir alkil halejenür varlığında ısıtıldıklarında molekül içi göçme reaksiyonları sonucu okzosiklofosfazenlere dönüşürler (Fitzsimmons *et al.* 1964). Bu reaksiyonların, halka azotunun alkoksi grubunun α karbonuna, molekül içi veya moleküller arası etkisi ile oluştuğuna inanılmaktadır (şekil 2.46.).



Şekil 2.46. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları.

Bu mekanizma florofenoksi ve fluoroalkoksi türevlerinde oluşmaması ile de desteklenmiştir (Allcock and Wals, 1972). OR grubunun metoksi ve etoksi olduğu durumda bu reaksiyonlar oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu tür reaksiyonların oldukça düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir.

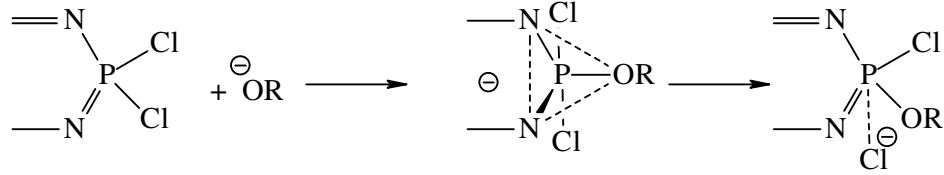
Hekzaklorosiklotrifosfazen'in sodyum ariloksitler ile reaksiyonlarında monosiklik yapıdaki bileşiklerin yanında bisiklik yapıda bileşiklerinde oluştuğu belirtilmiştir (Kılıç *et al.* 1996)

Reaksiyon mekanizması: Alkoliz veya fenoliz reaksiyonlarının mekanizmaları, hidroliz, aminoliz ve bozunma reaksiyon mekanizmaları ile benzerlik gösterir. Bu mekanizmalar ile ilgili bazı deneysel bulgular aşağıda verilmiştir.

- 1) Halofosfazen ile alkol veya fenolün reaksiyonunda ortamda bir baz yok ise, reaksiyon yavaştır ve süstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri verir. Alkoksit veya fenoksit ile birlikte kuvvetli bir bazın bulunduğu reaksiyonlar ise hızlıdır. Bu durum reaksiyon sırasında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksitlerin olduğunu gösterir. Reaktif türün EtONa değil, EtO⁻ olduğu, N₃P₃Cl₆ ve N₃P₃Cl₄(OBu)₂'nin sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında tespit edilmiştir (Allcock 1972). Etoksit iyonuna iyonlaşma polar çözücülerde daha hızlı olmakta ve bu da süstitüsyon hızını artırmaktadır.

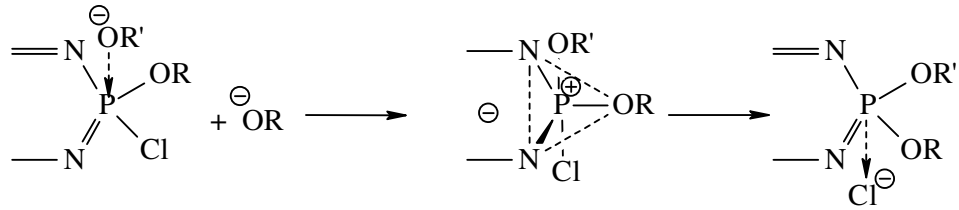
- 2) Sübstütüsyon derecesi ve mekanizması nükleofilin sterik karakterine bağlıdır ve dallanmış türlerin sübstütüsyonu zor gerçekleşir. Bu yüzden fenoksitlerin sübstütüsyonu genellikle *nongeminal*- yoldan gerçekleşir.
- 3) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde fosfora elektron verilmesi ile Cl-P-OR biriminin aktifliğinin Cl-P-Cl biriminin aktifliğin altına düşürölmesi sonucu *nongeminal*-değişim mekanizmasının gözlenmesi de mümkündür. Palorografik deneylerin sonuçlarından (Allcock and Birdsall 1971) bu etkinin fenil gruplarının rezonans etkisinden kaynaklandığı düşündürmektedir. Bununla beraber oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların fosfora doğru verilmesi de mümkündür.
- 4) Alkiltiyolat iyonlarının elektronegatiflikleri klor gruplarına göre düşük olmasına rağmen daha çok *nongeminal*- sübstütüsyon verir. Bu davranıştan Cl-P-SR gruplarının Cl-P-Cl gruplarından daha fazla kutuplanabilir olmasına bağlıdır.
- 5) *spirosiklofosfazenlerin* oluşumunda *geminal*- halkalaşma, fosforda beş, altı veya yedi üyeli halkalar olduğu zaman kolayca olur. Bu durum *geminal*-sübstütüsyonda sterik etkiler hariç, elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir.
- 6) Hekzaklorosiklotrifosfazende klorlar butoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde, reaksiyon hızı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBu}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBu})_3$ sırasında artarken, aktivasyon enerjileri sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde artar. Hızdaki bu azalma bütoksi gruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, $\text{S}_{\text{N}}1$ tipi mekanizmayı olanaksızlaştırır. Çünkü elektron sunulması P-Cl bağının iyonlaşmasını kolaylaştırır ve bunun sonucu hız artar.

- 7) Eğer reaksiyon S_N2 tipi mekanizmadan yürür ise geçiş haline ulaşmak için iki yol vardır. Birinci yolda (şekil.2.47.) nükleofil halka düzleminde fosfazen halkasına saldırır.



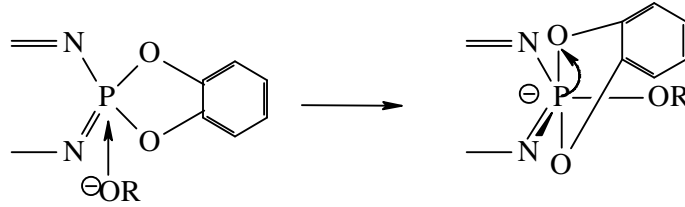
Şekil 2.47. Halka düzleminde nükleofil saldırısı

Konfigrasyonun inversiyonu ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Bütoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması mekanizmanın bu tip olduğuna kanıt olarak gösterilebilir. İkinci ve daha mantıklı diğer bir yolda ise, trigonal bipramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyon oluşmasıdır (şekil 2.48.). Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak OH⁻ ya da MeO⁻ gibi nükleofiller



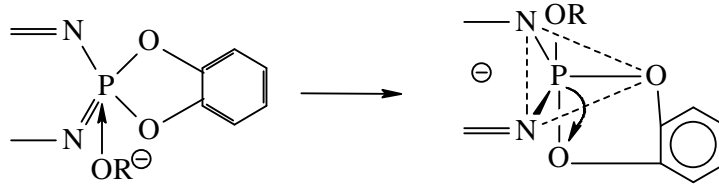
Şekil 2.48. Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu

ile spirosiklik ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir. RO⁻ tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-O-Ph birimini aksiyel pozisyonlara taşımak için kuvvet harcayan bir yol ile meydana gelmeyebilir (şekil 2.49.) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



Şekil 2.49. OR^- grubunun aksiyal bağlanması.

HO^- ve RO^- tarafından fosforda beş üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstituent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum beş üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları bulunmasının kolaylığını gösterir (şekil 2.50.) böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak $90-95^\circ$ olur. Bundan dolayı geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş üyeli halkanın varlığı ile düşer ve reaksiyon hızı artar. RO^- tarafından yapılan saldırının, OH^- tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür. Yani bir $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizmasıdır. OH^- ve RO^- arasındaki farklar R grubunun yüksek kutuplanabilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.



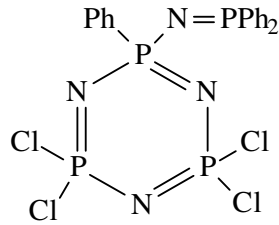
Şekil 2.50. OR^- grubunun ekvatoryal bağlanması

2.6.4. Friedel-Crafts reaksiyonları

Halosiklofosfazenler alüminyumklorür varlığında arillenebilirler. Literatürde bu yöntemle alkilleme reaksiyonları belirtilmemiştir (Allcock 1972). İlk fenil bileşiği (2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen), hexaklorosiklotrifosfazen, alüminyumklorür ile benzende kaynatılarak elde edilmiştir (Bode *et al.* 1942). Tetrafenil bileşiği altı hafta

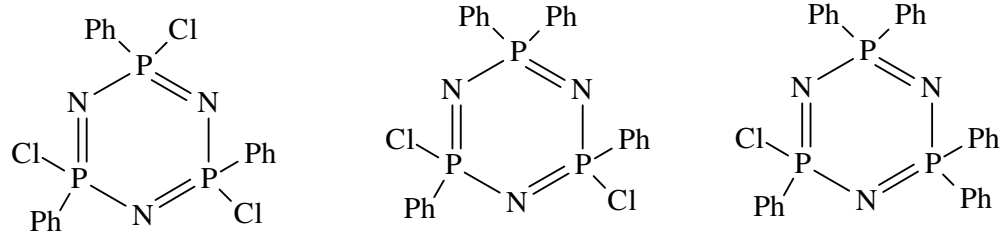
gibi bir sürede %46 oranında, hekzafenil bileşiği ise aynı sürede % 6 verimle elde edilebilmiştir. Reaksiyon 150 °C'ta otoklavda yapıldığında 48 saat sonra hekzafenil bileşiğinin verimi ancak %20 olmuştur. Benzer yöntemle bistolil, biskilil, tetraksilil ve *p*-klorofenil bileşikler elde edilmiştir (Acock *et al* 1964). Fakat bu reaksiyonlar için daha etkin şartlar gerekmektedir. Reaksiyon ortamına trietilamin ilave edilmesinin reaksiyon verimini arttırdığı, süresini ise kısalttığı belirtilmiştir (McBee *et al.* 1961).

Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen'in trietilamin ve alüminyumklorür varlığında benzende 48 saat kaynatılması sonucu düşük verimde bileşikler elde edilebilmiştir (Desai *et al.* 1968). Ayrıca bu reaksiyonda halka daralması mekanizması ile 2-(N-difenilfosfinil)-2-fenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin (şekil 2.51.) oluştuğu belirtilmiştir.



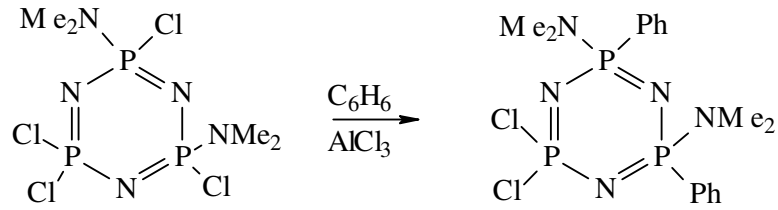
Şekil 2.51. 2-(N-Difenilfosfinil)-2-fenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen

Friedel-Crafts Reaksiyonlarına diğer sübstitüentlerin etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalarda (i) 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazen bileşiği, alüminyumklorürün 30-35 mol fazlası ile 3-6 saat kaynatılarak yüksek verimle *cis*- ve *trans*- tetrafenil bileşiği, alüminyumklorürün 15-20 mol fazlası ve katalizör ile 2-5 gün lük bir sürede pentafenil bileşiği elde edilmiştir (şekil 2.52.) (Trotter *et al.* 1970).



Şekil 2.52. Friedel-Crafts reaksiyonlarından elde edilen bileşikler

(ii) Amin gruplarının etkisini incelemek amacı ile 2,4-Dimetilamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin Friedel-Crafts reaksiyonu yapılmış, reaksiyon sonucu fenil gruplarının nongeminal *cis*- süstitüsyon verdiği belirtilmiştir (Allcock 1972).

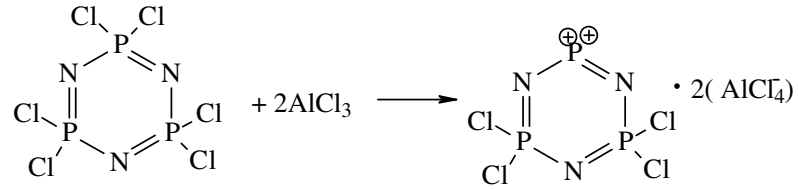


Şekil 2.53. Aminofosfazen türevine fenil bağlanma yolu.

(iii) fenilpentaflorosiklotrifosfazen bileşiğinin arilleme çalışmaları yapılmış ve klorofosfazenlerde olduğu gibi *geminal*- difenil ve tetrafenil türevlerinin oluştuğu belirtilmiştir (Allcock 1972).

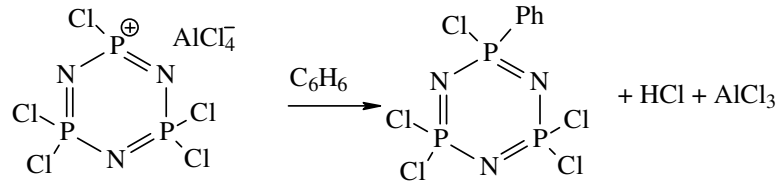
Friedel-Crafts reaksiyon mekanizması: Friedel-Crafts reaksiyonlarının $[N_3P_3Cl_5]^+$ $[AlCl_4]^-$ iyonik kompleks oluşumunu takip eden fosfazenyum katyonu tarafından aromatik moleküle elektrofilik bağlanma sonucu olduğu sanılmaktadır. $(NPCl_2)_3$ 'ün arilasyonu sırasında mono-, tris- ve pentakis türevlerinin oluşmaması, süstitüsyonun *geminal*- yoldan yürümesi, *geminal*- difenil ve tetrafenil türevlerinin arilasyonun da hızın ve verimin azalması, dimetilamin gruplarının aril gruplarını aynı fosfora yönlendirmesi ile açıklanabilir. $PClPh$ grubundaki fenil, heterolitik P-Cl kırılmasında

PCl_2 grubundan daha etkindir. Bu fenil grubundan elektron verilmesi P-Cl bağından klorun ayrılmasını kolaylaştırır. Dimetilamino türevleri ile yapılan çalışmalarda da fenil gruplarının *nongeminal*- bağlanması, benzer şekilde tolil gruplarında *nongeminal*- bağlanması da bu şekilde açıklanabilir. Ayrıca elektron çekici etkisi olan *p*-klorofenil ile yapılan reaksiyonlarda mono(*p*-klorofenil)pentaklorosiklo-fosfazen bileşiğinin oluşması da bu etkiyi açıklar. Alüminyumklorür bu reaksiyonların temel bileşenidir. Katalizör, fosfazenden klor iyonunun ayrılmasını kolaylaştırarak elektrofilik birim oluşmasını sağlar. Alüminyumklorürün etki mekanizması ile ilgili farklı araştırmacılar tarafından iki açıklama getirilmiştir. Birincisine göre, çift iyonize olmuş fosfazenyum yapısı reaktif ara üründür (şekil 2.54.).



Şekil 2.54. Çift iyonize olmuş fosfazenyum oluşumu.

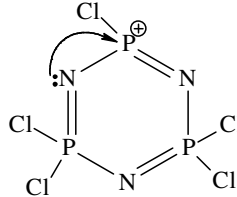
Buna $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4 \cdot 2\text{AlCl}_4$ kompleks yapısının izole edilmesi kanıt olarak gösterilmektedir. Diğerine göre ise, yalnızca bir klor iyonu ayrılarak (+1) yüklü fosfazenyum iyonu oluşarak aromatik moleküle etki eder ve HCl ile AlCl_3 oluşur (şekil 2.55.).



Şekil 2.55. Fosfazenyum tuzundan fenil bileşiğinin oluşumu.

(+1) yüklü fosfazenyum tipindeki ara ürünlerin varlığı, klorofosfazenlerin polimerleşmesi sırasında ara ürün olan benzer türlerin varlığı içinde önemli bir kanıt oluşturur. Reaksiyonların yavaş olması, fosfazenyum katyonunun büyüklüğü ve

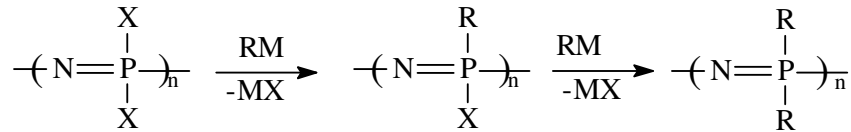
fosfazen halkasının elektronik karakteristiği ile ilgilidir. Bunun yanında fosfazenyum katyonunun elektrofilliği, fosfazen halkasındaki azot atomlarının bağ yapmamış elektronlarının etkisi ile (+) yükün dağılması da etkilidir (şekil 2.56).



Şekil 2.56. Azot atomunun bağ yapmamış elektronlarının etkisi.

2.6.5. Fosfazenlerin organometalik bileşikleri

Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonları otuz yıldan beri detaylı olarak çalışılmaktadır. Grignard veya organolityum bileşikleri ile reaksiyonları genel olarak şekil 2.57.'deki gibi gösterilebilir.

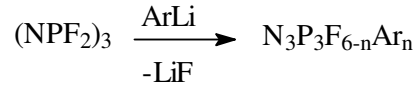


Şekil 2.57. Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonlarının genel gösterimi

Bu tür reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının yanında metal halojen değişim reaksiyonları, organik yan grupların proton yakalaması ve halka açılması gibi yan reaksiyonlarda olur. Bunlardan hangisinin oluşacağı organometalik bileşiğe, fosfazen türüne ve kullanılan çözücüye bağlıdır. Floro-, kloro- ve bromo fosfazenler Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında oldukça farklı davranış gösterirler. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6$ bileşiğinin Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında halkalı yapıda bileşikler izole edilememiştir (Allcock 1972). Fosfazen halkalarının Grignard

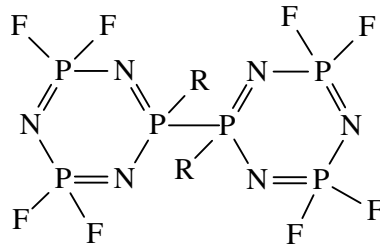
bileşiklerine karşı dayanıklılığı $F > Cl > Br$ şeklindedir. Florofosfazenlerin reaksiyonları, kloro- ve bromo- fosfazenlerin reaksiyonlarından oldukça farklıdır.

Florofosfazenlerin arillityum bileşikleri ile reaksiyonlarının genel gösterimi şekil 2.58’de verilmiştir.



Şekil 2.58. Fosfazenlerin arillityum bileşikleri ile reaksiyonları

Bu tür reaksiyonlarda en fazla bir veya iki flor atomunun yer değiştirdiği türevler oluşur. Diğer florların bu metot ile değişimi oldukça zordur. Ancak arillityum bileşikleri ile Friedel-Craft reaksiyonlarının beraber yapılması ile en fazla dört flor atomunun yer değiştirmesi mümkün olmuştur (Allen and Toch 1981). Bu reaksiyonlarda baskın olarak *nongeminal*- yoldan değişim gerçekleşir ve *cis*- izomer daha çok oluşur. Reaksiyon sırasında çok az miktarda da *geminal*- bileşik oluştuğu belirtilmiştir (Allen and Moeller 1968). Florofosfazenlerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları çok daha karmaşıktır ve bu reaksiyonlarda bisiklik yapıda bileşikler oluşur (şekil 2.59).

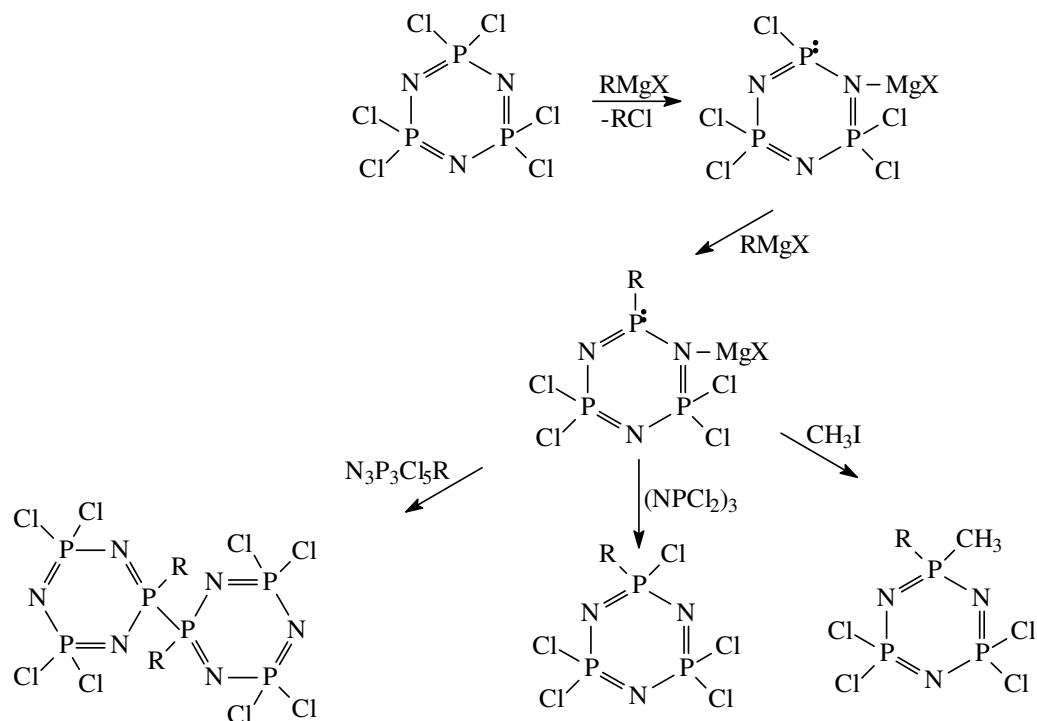


Şekil 2.59. Bisiklik florofosfazen türevi

Alkylitium bileşikleri ile florofosfazenlerin reaksiyonlarında büyük oranda yalnızca bir flor atomu yer değiştirir. Metil- ve *n*-bütilitium reaksiyonlarında çok az miktarda *geminal*- pozisyonda iki flor atomunun yer değiştirmiş olduğu bileşiğin olduğu belirtilmiştir (Ramachandran and Allen 1982). Metil- ve *n*-bütilitium bileşiklerinin reaksiyonlarında fosfazene bağlanmış olan grubun α - konumundan proton yakalanması sonucu bozunma reaksiyonları olur. $(\text{PNF}_2)_4$ ile metillitiumun reaksiyonundan baskın olarak *geminal*-2,2-dimetil- ve *geminal*-2,2,6,6-tetrametil bileşiklerinin olduğu belirtilmiştir (Ranganathan *et al.* 1973). Vinilik ya da asetilenik yapıdaki doymamış alkil lityum bileşiklerinin florofosfazenler ile reaksiyonlarında ise genel olarak *geminal*- bileşiklerin olduğu belirtilmiştir (Allen *et al.* 1984). Bu bileşiklerin α - konumundaki CH_3O yada $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ gibi elektron salıcı gruplar değişim derecesini artırır.

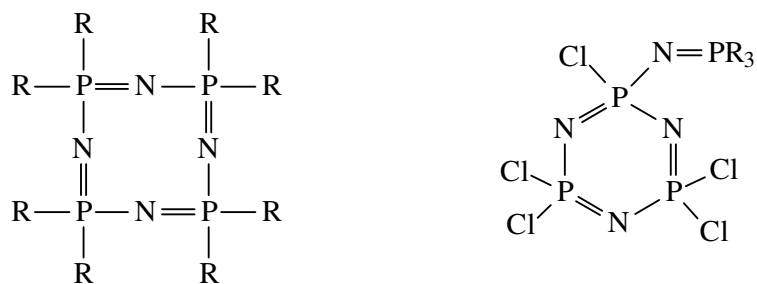
Halkalı klorofosfazenler Grignard bileşikleri ile florofosfazenler de olduğu gibi halka açılması, metal halojen değişimi, halka daralması gibi oldukça farklı reaksiyonlar verir. Hangi reaksiyonun olacağı; organometalilik bileşiğin türüne, fosfazen halkasının büyüklüğüne ve çözücüye bağlıdır. Yapılan ilk çalışmalarda trimer ile fenilmağnezyum bromürün reaksiyonlarından $(\text{NPPH}_2)_3$ bileşiğinin olduğu belirtilmiştir. Bu reaksiyonun dietiler ortamında yeniden çalışıldığında fosfazen halkasının açılarak düz zincirli bileşiklerin olduğu, halkanın yeniden kapanarak ancak %1-5 civarında $(\text{PNPh}_2)_3$ bileşiğinin olduğu belirtilmiştir (Biddlestone and Shaw 1970). Bunun yanında benzer reaksiyon THF ortamında yapıldığında herhangi bir parçalanma ürününe rastlanılmamış, bir klorun yer değiştirdiği ve iki fosfazen halkasının fosfor atomları üzerinden kenetlenmesi sonucu bisiklik bileşiğin olduğu belirtilmiştir (Allcock *et al.* 1983). Bu iki bileşiğin oranı RMgX 'teki organik grubun sterikliliğine bağlıdır. Alkil grubu büyüdükçe monosiklik bileşik yüzdesi artar.

Trimer ile Grignard bileşikleri arasındaki reaksiyonda ilk olarak metal halojen etkileşmesi sonucu metallofosfazen ara bileşiği oluşur. Bunu takiben klor ile organik grup yer değiştirir. Bu basamaktan sonra reaksiyon şartlarına göre, monosiklik ve bisiklik bileşikler oluşur (şekil 2.60.)



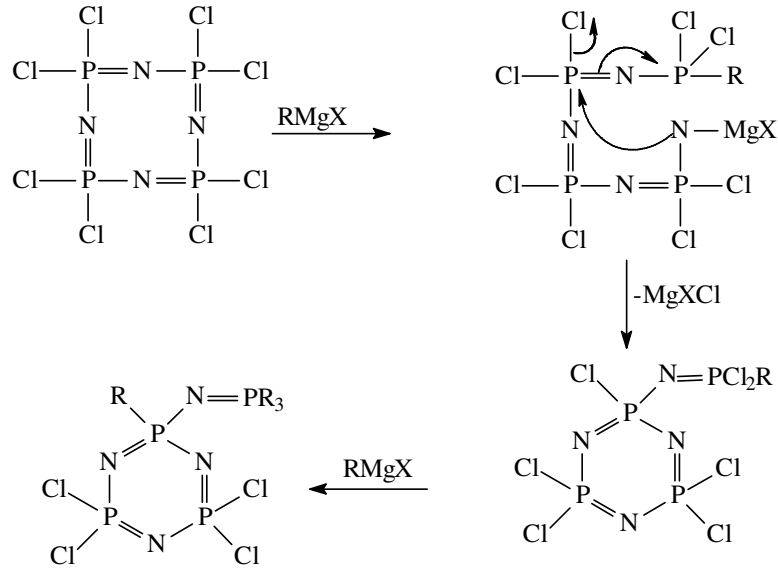
Şekil 2.60. Grignard bileşikleri ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın reaksiyonları

Tetramer ile Grignard bileşiklerinin reaksiyonlarında ve halka parçalanması klorun yerdeğiştirme reaksiyonları ve bunun sonucu olarak ortamda hem tetramerik yapıda bileşikler hem de trimerik yapıda bileşikler (şekil 2.61.) oluşur.



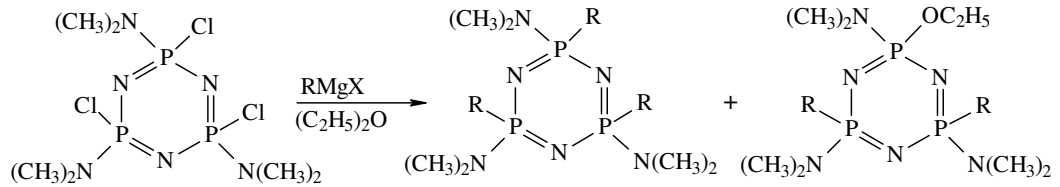
Şekil 2.61. Tetramer'in Grignard bileşikleri ile reaksiyon ürünleri.

Tetramerin halka daralması reaksiyonunun mekanizması Biddlestone ve Shaw (1970) tarafından önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre (şekil 2.62.), önce tetramer halkası parçalanır, daha sonra 1,6-pozisyonlarından nükleofilik yer değişimi ile halka kapanır.



Şekil 2.62. Tetramer halkasının daralma mekanizması.

Klorofosfazenlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonlarında çözücünün parçalanması sonucu oluşan ara ürünlerin fosfazene bağlandığı bileşiklere de rastlanılmaktadır. Örneğin 2,4,6-dimetilamino-2,4,6-triklorosiklotrifosfazen bileşiğinin dietil eter ortamındaki RMgBr ile reaksiyonundan klorların R grupları ile yer değiştirdiği bileşiğin yanında, dietelelerin parçalanmasından oluşan OC_2H_5 grubunun bağlanmış olduğu bileşiğin de (şekil 2.63.) izole edildiği belirtilmiştir. (Allcock *et al.* 1985).



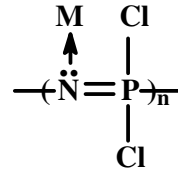
Şekil 2.63 Çözücü parçalanma ürünlerinin reaksiyona katılması.

2.6.6. Fosfazenlerin koordinasyon bileşikleri

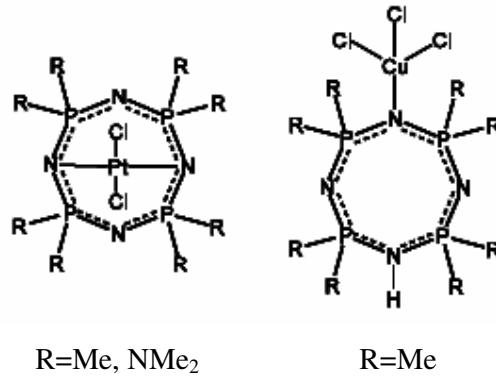
Esas olarak halkalı fosfazen kimyası fosfor atomundaki halojen atomlarının farklı nükleofiller ile olan yer değiştirme reaksiyonları ile ilgili olmasına rağmen son zamanlarda fosfazenlerin metallerle etkileştirilmesine dayanan önemli çalışmalar yapılmıştır (Allen 1991).

Fosfazenler geçiş metalleri için potansiyel bir donör atomu olan azot atomlarını içeren bir iskeletten oluşur. Ayrıca donör atomları içeren yan gruplar da bu iskelete bağlanabilmektedir (Cho *et al.* 1999). Fosfazen bileşiklerinin geçiş metalleri için ligand olarak kullanılabilmesi araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Geçiş metallerinin bu bileşikler ile oluşturabildikleri yapı türleri şu şekildedir:

- Fosfazen türevlerindeki iskelet azot atomlarının elektronlarının kullanılmasıyla,

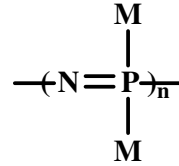


Sekiz üyeli halkanın Pt(II) kompleksinin kare düzlem yapısında olduğu bulunmuştur. Koordinasyon bileşiğindeki PN bağları M-N etkileşiminin olmadığı durumdan yaklaşık 6 pm daha uzundur. Fosfazenlerin halka içi azot atomları baziktir ve düşük pH değerinde kolaylıkla proton bağlanabilmektedir. Aynı fosfazen bileşiğinin bakır metali ile olan koordinasyon bileşiğinde, azot atomu bir proton bağlarken karşı azot atomu CuCl_3 birimini bağlamaktadır (şekil 2.64.). Bu yapıdaki proton bağlı azot atomu etrafındaki PN bağ uzunluğu (167pm) Cu atomu ile koordinasyona giren azot atomu çevresindekinden (163 pm) biraz uzundur (Steiner *et al.* 2002) .

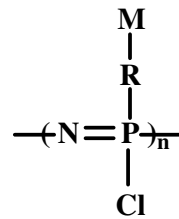


Şekil 2.64. Tetramerin Cu(III) ve Pt(II) kompleksleri

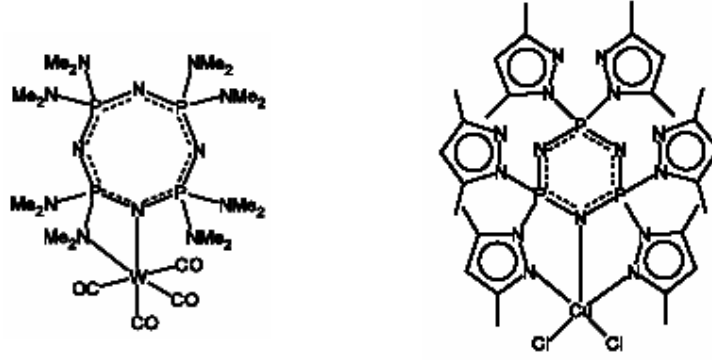
- İskelet fosfor atomuna metalin kovalent bağla bağlanması (Cho *et al.* 1999),



- Fosfor atomuna yan grup olarak bağlanan ligandın fonksiyonlu grubuna metalin bağlanması şeklindedir (Cho *et al.* 1999).



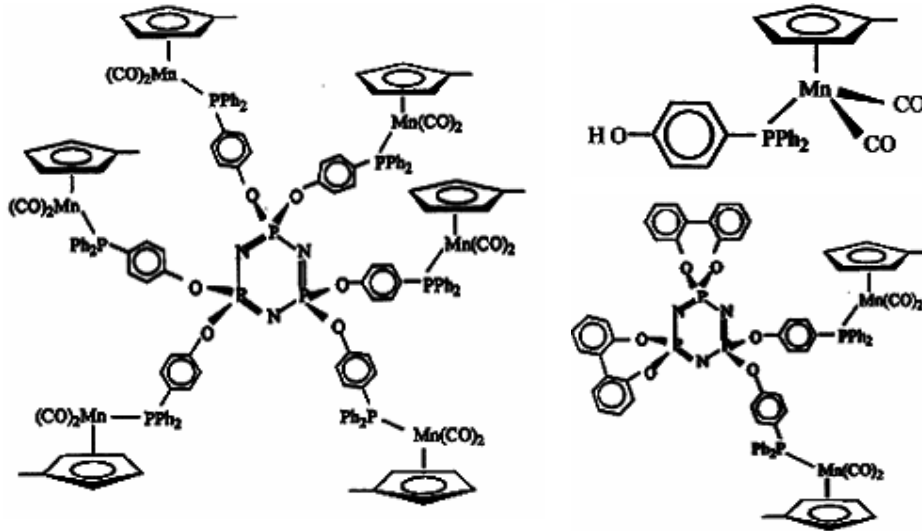
Fosfazen bileşiğindeki fosfor atomlarına bağlı gruplar ile nötral ligandlar oluşmaktadır ve bu ligandlar bir veya iki metal bağlayabilmektedir (şekil 2.65.) (Steiner *et al.* 2002).



Şekil 2.65. Tetramerin W ve Cu kompleksleri

Elde edilen bileşiklerin büyük bir kısmı metalin fosfor atomuna bağlı grup ile etkileştiği yapılardır.

Trimer ve $[N_3P_3(O_2C_{12}H_8)_2Cl_2]$ gibi fosfazen türevlerinin difenilfosfin fenol kompleksinin, $\{Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_4Me)[PPh_2(C_6H_4-OH)]\}$, reaksiyonları ile fosfazen-fosfin kompleksleri, $\{N_3P_3[OC_6H_4PPh_2-Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_4Me)]_6\}$ ve $\{N_3P_3(O_2C_{12}H_8)_2[OC_6H_4PPh_2-Mn(CO)_2(\eta^5-C_5H_4Me)]_2\}$, elde edilmektedir (Şekil 2.66.) (Carriedo *et al.* 1999, Carriedo *et al.* 2002a, Carriedo *et al.* 2002b).

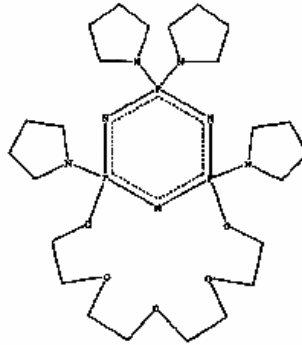


Şekil 2.66. Fosfazen-fosfin kompleksleri

Komplekslerde ligand yükünün yüksek ve donör azot atomu sayısının fazla olması ligand molekülünün metale bağlanmasını kolaylaştırdığı bulunmuştur. Liganda bağlanan metal atomlarının sayısı ilave süstitüentler ile artırılabilir (Steiner *et al.* 2002).

Kriptand bileşiklerinin kompleksleşme reaksiyonlarında ligand esnekliği çok önemlidir. Bu durum ligand üzerinde metal atomu yükü nötralleştirecek kadar belli sayıda donör atomu bulundurmasına büyük ölçüde bağlıdır (Carriedo *et al.* 2002a).

Fonksiyonlu makrohalkalı bileşikler sodyum hidrür varlığında (oluşan HCl'ü tutmak için) tetra- ve penta-etilenglikol ile heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonları ile elde edilmektedir. Genel formülü $N_3P_3Cl_4[O(CH_2CH_2O)_n]$ ($n=4,5$), olan makro süstitüentli siklofosfazenlerin *spiro*- ve *ansa*- izomerleri elde edilmiş ve ayrılmıştır (Brandt *et al.* 1995). Ansa türevlerinde taç eter yapısında sert anyon olan oksijen atomları ile beraber zayıf B-tipi donör olan azot atomu da bulunmaktadır ve bu nedenle Ag^+ ve Cu^{2+} gibi B-tipi kasyonlarla çok iyi kompleks oluşturabilmektedir. Buradaki esnek lariat eterlerindeki karbon iskeletinin rijid konformasyon veya sterik engellilik oluşturmamasından ziyade donörler arasında bağlayıcı görevi vardır. PNP-lariat eterler iki kısımdan oluşmaktadır. İlki siklofosfazen halkası, diğeri ise fosfor halkasından uzak olan oksijenlerin oluşturduğu halkadır (şekil 2.67.) (Kruszynski *et al.* 2001).

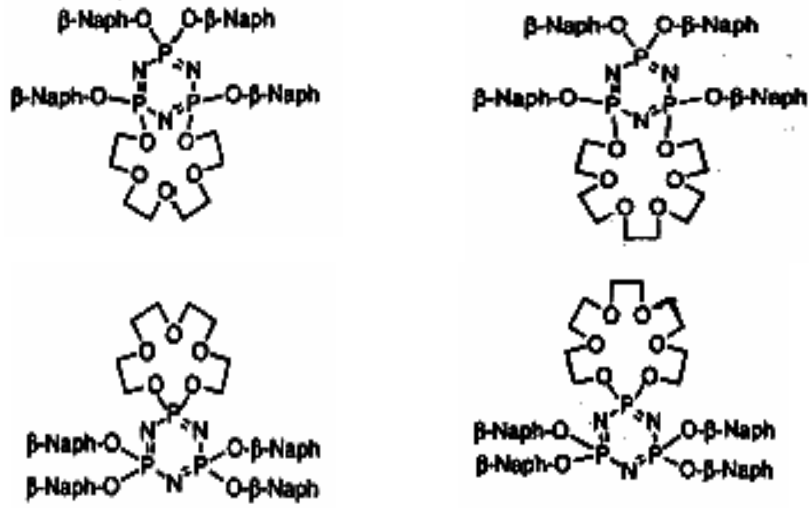


Şekil 2.67. PNP-lariat eter bileşiğinin açık yapısı

Pirolidin-sübstitüe siklofosfazen PNP-ta eter bileşiği ile yapılan çalışmalar sonucunda bu bileşiğin metal atomları ile kompleksleşebildiği belirlenmiştir. Çalışılan katyonlar arasında en iyi kompleksi K^+ ve Ag^+ iyonlarının verdiği bulunmuştur (Brandt *et al.* 2001b). Metal atomu PNP lariat eter yapısında şu üç bölgeye bağlanabilir:

- (i) Makrosiklik PNP-ta iskeletinin polieter oksijen atomları,
- (ii) Pirolidin sübstitüentinin halka dışı azot atomları,
- (iii) Siklofosfazen halkasının halka içi azot atomları.

Fosfor atomuna kuvvetli elektron verici gruplar bağlandığında halka içi azot atomunun bazlığı artmaktadır. Bu durum geçiş metallerinin siklofosfazen halkasındaki azot atomlarına bağlanma olasılığını arttırmaktadır. Alkali metal katyonları göz önüne alındığında oksijen atomlarına göre azot atomları zayıf donrlerdir, fakat Na^+ ve K^+ türü katyonların her ikisi de azot ve oksijen atomlarıyla elektrostatik olarak etkileşebilmektedir. Ag^+ iyonu ise azot atomu ile kovalent bağ oluşurmaktadır (Brandt *et al.* 2001b). Pirolidin-sübstitüe siklofosfazen türevlerinin güçlü bazlar oldukları bilinmektedir. Ligandın KI ile olan kompleksinin 1H -NMR spektrumundan kompleksleşmeye hem polieter hem de pirolidin azot atomlarının katıldığı belirlenmiştir. Ancak, yapısında klor atomları bulunduran PNP-ta eter bileşiğinin kompleksleşme reaksiyonu ile birlikte yan tepkimeler de meydana gelmektedir ve bu önemli bir dezavantaj olarak görülmektedir. Bunu engellemek için ta eter içeren türev ariloksi bileşiklerine dönüştürülmektedir (şekil 2.68.). Bu şekilde kararlı türevler oluşmaktadır (Brandt *et al.* 1995).



Şekil 2.68. Ariloksi-süstitüe PNP-tağ eter bileşikleri

N_3P_3 halkasının hem naftalin ham de tağ etere bağlı olduğu türevin reaksiyonlarında naftalin halkasının neden olduğu kararlı radikal anyon meydana gelmektedir. Ayrıca çıplak anyon da oluşmaktadır. Bu anyonların her ikisi de anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında önemli rol oynamaktadır. Diğer yandan, β -naftoksi siklofosfazenler bazı ışığa duyarlı maddeler için fotostabilizör olarak kullanılmaktadır. Naftoksi-siklofosfazen tağ eter türevleri fotoooksidatif ve hidrolitik koşullar altında yürüyen çeşitli metotlarda faz-transfer katalizörleri ve metallerle olan kompleksleşme reaksiyonlarında ligand olarak kullanılabilir (Brandt *et al.* 1995).

Yer değiştirme reaksiyonunun yüksek verimle sonuçlanması ve klor atomlarının ariloksi grupları ile tamamen ve kolayca yer değiştirmeleri, bu reaksiyonların sodyum katyonunun yardımı ile meydana geldiğini düşündürmektedir (Brandt *et al.* 1995).

Fosfazen polimerlerinin de bazı metal türevleri elde edilmiştir. Bunlardan biri tetramerin Pt (II) kompleksinin polimeridir ve bu polimerin antikarsinojen aktivitesi olduğu bulunmuştur. Düz zincirli veya dallanmış polieter yan zinciri içeren polifosfazenler lityum tuzlarında çözünmektedir. Oluşan polimerik elektrot düşük camsı

geçiş sıcaklığı ve yüksek elektriksel iletkenlik göstermektedir. Poli(etilen)oksitin lityum bataryaları olarak yakıt hücrelerinde kullanılmaları önemli bir noktadır (Steiner *et al.* 2002).

2.6.7. Kiral fosfazen bileşikleri

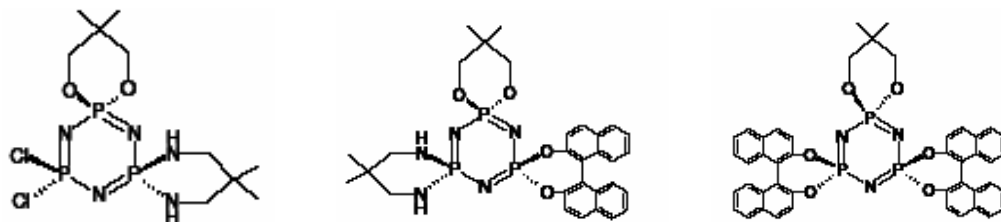
Kiral siklofosfazen bileşikleri ilk olarak hidroksil içeren siklotrifosfazenlerden sentezlenmiştir (Gleria and Jaeger 2001). Trimerin 2,2'-dioksibifenil ve 2,2''-dioksi-*bis*-2-naftil bileşiklerinin sodyum tuzları ile olan reaksiyonları sonucunda *spiro*- türev elde edilmiştir (Carriedo *et al.* 1996). 2,2'-dioksibifenil bileşiğinin oda sıcaklığında R ve S izomerleri vardır, 2,2''-dioksi-*bis*-2-naftil bileşiği ise iki tane kararlı atropizomer içermektedir. Trimerin 2,2'-dioksibifenil ile etkileştirilmesi ile sadece *mezo*-izomer, $N_3P_3Cl_2(OR^1O)_2$ ($R^1=C_6H_4-C_6H_4$), elde edilirken, 2,2''-dioksi-*bis*-2-naftil bileşiğinin rasem karışımı (R ve S) ile olan reaksiyonu sonucunda yine *mezo*-izomer, $N_3P_3Cl_2(OR^2O)_2$ ($R^2=C_{10}H_6-C_{10}H_6$), oluşmaktadır (Gleria and Jaeger 2001).

Kiral siklotrifosfazenler [(R,R) ve (S,S)], trimerin 2,2''-dioksi-*bis*-2-naftil türevinin sırasıyla saf R ve S izomerinin etkileştirilmesi sonucunda elde edilebilmektedir. Trimer ve 2,2'-dioksibifenil arasındaki reaksiyon ile oluşan *mezo*- izomerdeki, $N_3P_3Cl_2(OR'O)_2$ ($R'=C_6H_4-C_6H_4$), diğer klor atomlarının 4-metoksifenoksi anyonu ile yer değiştirmesi bir fosfor merkezinde konfigürasyonun farklılaşmasına neden olmaktadır. Sonuçta kiral siklotrifosfazen türevinin rasem karışımı, $N_3P_3(OR^3O)_2(OR^1O)_2$ [(R,R) ve (S,S)]($R^3=OC_6H_4=CH_3$) oluşmaktadır. Bu durum *mezo* formu için geçerli değildir, *mezo*- $N_3P_3Cl_2(OR^2O)_2$ ($R^2=C_{10}H_6-C_{10}H_6$) izomerindeki klor atomlarının aminler (susuz amonyak veya metilhidrazin) ile süstitüsyon reaksiyonları sonucunda yine *mezo*-izomer, $N_3P_3(NXR^4)_2(OR^2O)_2$ ($R^4=X=H$; $R^4=CH_3$, $X=NH_2$) oluşmaktadır (Gleria and Jaeger 2001).

Kiral siklotrifosfazenin (R,R) izomeri ile 4-metoksifenolatın etkileştirilmesi ile saf enantiyomer, $N_3P_3(OR^3O)_2(OR^2O)_2$ (R,R), elde edilmektedir. Bu izomerin ve

$N_3P_3(OR^3O)_2(OR^1O)_2$ [(R,R) ve (S,S)]($R^3=OC_6H_4=CH_3$) rasem karışımının BBr_3 ile muamele edilmesi ve daha sonra hidroliz olması ile hidroksil türevli siklofosfazen, $N_3P_3(OC_6H_4OH)_2(OR^1O)_2$ ve $N_3P_3(OC_6H_4OH)_2(OR^2O)_2$ elde edilmektedir. Daha sonra bu bileşiklerin polimerleşme reaksiyonları ile poliüretanlar sentezlenmektedir (Gleria and Jaeger 2001).

Asimetrik sentezde kullanılabilir olmaları nedeniyle asimetrik süstitüe siklofosfazen bileşikleri çok ilgi çekmektedir. Birçok tris-*spiro*- halkalı siklotrifosfazenler elde edilmesine rağmen son zamanlarda iki ve üç farklı difonksiyonlu gruplar ile süstitüe bileşikler sentezlenmektedir (şekil 2.69.) (Kumar and Kumara Swamy 2004).



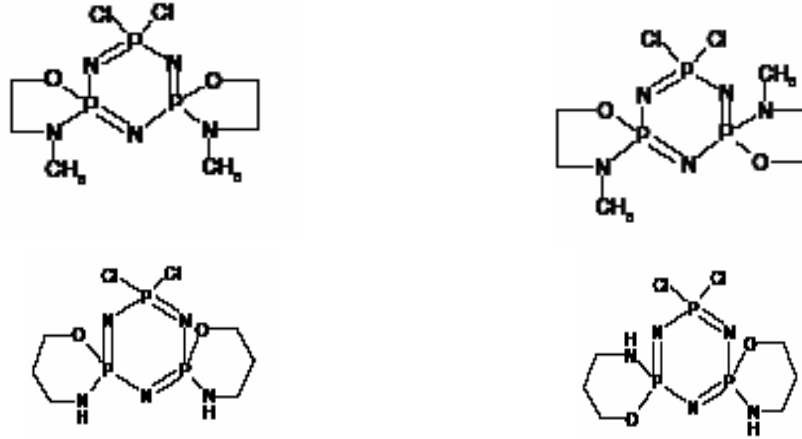
Şekil 2.69. İki ve üç spiro halkalı fosfazen bileşikleri

Ayrıca bu tür bileşikler yapıdaki bağ uzunluklarının karşılaştırılması için yararlıdır. Asimetrik fosfazen bileşiklerindeki belirlenen PN bağ uzunlukları sırasıyla, $Cl_2P-N < O_2P(spiro-)-N < N_2P(spiro-)-N$ şeklindedir (Kumar and Kumara Swamy 2004).

Siklofosfazenlerdeki dört koordinasyonlu fosfor atomunun yükseltgenme basamağı +5'dir ve kuvvetli stereomerkezlerdir. *cis*-1,3 türevlerinde bir simetri düzleminin bulunmasından dolayı optikçe aktif olmadıkları fakat *trans*-1,3-disüstitüe türevlerinin kiral olabilecekleri yani siklofosfazenlerde optik izomerin olabileceği yıllar önce düşünülmüştür (Shaw *et al.* 1962).

Hekzaklorosiklotrifosfazenin N-metiletanolamin veya 3-amino-1-propanol ile olan reaksiyonları sonucunda *cis*- ve *trans*- $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_2NCH_3]_2$; *cis*-, *trans*-

$N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3NH]_2$ izomerleri ayrı ayrı elde edilebilmiştir (şekil 2.70.). *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 ve bu ilave edilmiş halinin NMR spektrumları ile kiral özellikler belirlenebilmektedir (Coles *et al.* 2004).



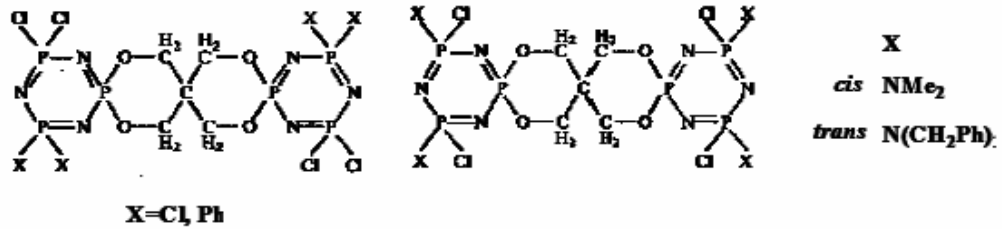
Şekil 2.70. Sübstitüe trimer bileşiğinin *cis*- ve *trans*- izomerleri

X-ışınları kristallografi tekniği ile *cis*-izomerlerin *mezo*, *trans*- $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_2NCH_3]_2$ türevinin ise *rasemat* olduğu bulunmuştur (Coles *et al.* 2004).

Simetrik sübstitüe *bin*o-siklofosfazenlerin stereojenik özellikleri araştırılmış ve X-ışınları kristallografi yöntemi ve/veya ^{31}P -NMR spektroskopisi ile diastereomerlerin (*mezo*- ve *rasem*-) olduğu bilinmektedir (Davies *et al.* 2000, Coles *et al.* 2004) , fakat simetrik olmayan *bin*o-siklofosfazenlerde iki *rasem*- formu oluşmaktadır (Porwolik-Czomperlik *et al.* 2002). Sübstitüe grupların stereojenik özellikte olduğu halkalı optikçe aktif asiklik bileşikler stereojenik fosfazen bileşiklerine örnektir (Amato *et al.* 2002, Carriedo *et al.* 2002) .

Ayrıca, birbirlerine bağlı iki halkadan oluşan karbosiklik spiranların kiral bileşikler oldukları bilinmektedir. Spiran bileşiklerinin süstitüe olarak bulundukları siklofosfazen türevlerinde, iç taraftaki iki halka; karbondan oluşmuştur ve simetriktir, dışarıda ise iki tane fosfazen halkası vardır. Bu yapıdaki siklofosfazen halkasında meydana gelen süstitüsyon reaksiyonları ile kiral bileşikler elde edilmiştir (Coles *et al.* 2004).

Trimerin pentaeritritol, $[C(CH_2OH)_4]$, ile etkileştirilmesi sonucunda spiran köprülü siklofosfazen türevi elde edilmiştir. Bu yapıda dört tane 6-üyeli halka vardır, her biri tetrahedral geometrideki bir atom (fosfor veya karbon) ile başka bir halkaya bağlanmakta ve her bir halka komşusuna ortogonal durumdadır. Fosfazen halkasında klor atomlarının bulunduğu yapıda üç simetri düzlemi vardır ve kiral değildir. Fakat, klor atomlarının farklı gruplarla süstitüsyon reaksiyonları sonucunda kiral bileşikler oluşabilmektedir ve izomer sayısı da artmaktadır. Spiran-köprülü disüstitüe siklofosfazen bileşiklerinin dört farklı türevi sentezlenmiştir (Şekil 2.71.). Bu bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları kullanılarak ve kiral çözücü ilavesi ile rasemat halde oldukları belirlenmiştir (Coles *et al.* 2004).

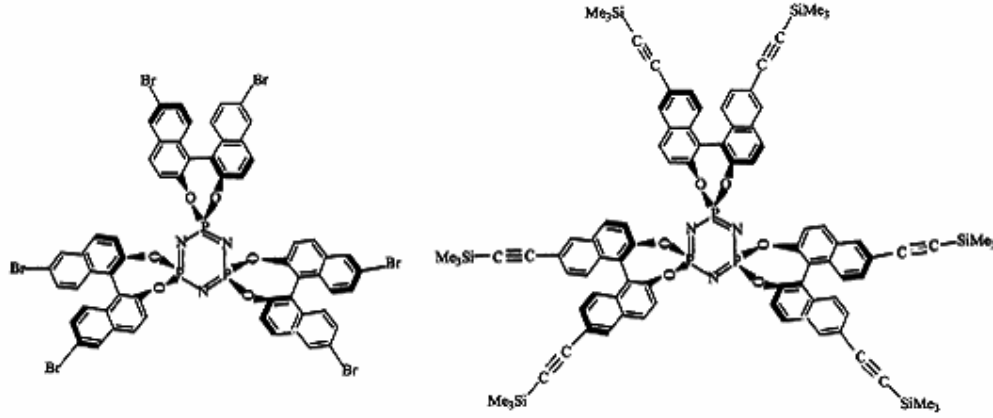


Şekil 2.71. Spiran-köprülü siklofosfazen bileşikleri

Ayrıca, siklofosfazen halkasındaki optikçe aktif asiklik bileşikler veya stereojenik süstitüe gruplar kiral türevlerin oluşmasına neden olmaktadır.

Bunların yanında trimerin R-2,2'-dihidroksi-6,6'-dibromo-1,1'-binaftil ve R-2,2'-dihidroksi-6,6'-bis(trimetilsililasetilen)-1,1'-binaftil ile etkileştirilmesi sonucunda 6,6'

yerlerinde Br ve trimetilsililasetilen grupları bulunan binaftoksifosfazenler elde edilmiştir (şekil 2.72.). Oluşan bileşikler $R,R,R-[N_3P_3(O_2C_{20}H_{10}Br_2)_3]$ ve $R,R,R-[N_3P_3(O_2C_{20}H_{10}(C\equiv CSiMe_3)_2)_3]$, kiral siklofosfazen türevleridir (Carriedo *et al.* 2005).



Şekil 2.72. Binaftoksifosfazen bileşikler

2.7. Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri

IR spektroskopisi: Halkalı ve polimerik fosfazenler genellikle iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. 1200-1400 cm^{-1} bölgesinde P-N-P asimetrik titreşimine karşılık gelen kuvvetli bir bant ve 700-950 cm^{-1} bölgesinde P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelen bant gözlenir. Asimetrik gerilme titreşimine karşılık gelen bant trimer’de, $(NPCl_2)_3$ 1218 cm^{-1} , tetramerde $(NPCl_2)_4$ ise 1315 cm^{-1} de gözlenir. Simetrik gerilmesine karşılık gelen bant trimer’de 885 cm^{-1} , tetramer’de 895 cm^{-1} ve polimerlerde 750 cm^{-1} bölgesindedir (Allcock 1972).

Trimerden tetramere gidildiğinde karakteristik bağ frekansları artar. Bunun nedeni tetramerde elektron delokalizasyonunun daha fazla olmasıdır. Bununla beraber $n=(4-6)$ arasında sabit kalır ve daha büyük halkalarda düşer. Genel olarak süstitüentlerin elektronegatifliklerinin artması ile $\nu(P=N)$ artar. Örneğim trimere F, Cl, NCS, CF_3 ya da

OR gibi elektronegativitesi yüksek gruplar bağlandığında gerilme titreşimleri 1200 cm^{-1} in üzerinde, Br, Me, Ph, NH_2 , NHR yada NR_2 grupları bağlandığında ise gerilme titreşimleri 1200 cm^{-1} 'in altına düşer. Florun elektronegatifliği yüksek olduğu için fosfor üzerindeki elektronları üzerine çekmesi sonucu azot üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru yönelerek $d\pi-p\pi$ etkileşimini güçlendirir ve bunun sonucu bağ kuvveti artar. Bazı fosfazen bileşiklerinin karakteristik bantları çizelge 2.5.'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Bazı fosfazen türevlerinin $\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm^{-1}) değerleri

	$\text{N}_3\text{P}_3\text{R}_6$	$\text{N}_4\text{P}_4\text{R}_8$
F	1300	1436
Cl	1218	1315
Br	1175	1275
Ph	1190	1213
OMe	1275	1337
NHPi^n	1183	1266
NMe_2	1195	1265

Aminofosfazen türevlerinde amin azotu üzerindeki bağ yapmamış elektronların fosfora doğru yönelmesi ile halka azotu ile fosfor arasındaki elektron delokalizasyonun azalması sonucu halkadaki P-N-P gerilme titreşiminin frekansı düşer. Fakat dibenzilamin gibi zayıf elektron salma karakteri ve sterik etkisi olan sübstitüentlerde önemli bir değişim olmaz. Aminofosfazen türevlerinin $\nu(\text{P}=\text{N})$ değerlerini tam olarak bulmak genellikle pek mümkün değildir. Çünkü aminoliz derecesi arttıkça gerilme frekansı azalır, pikler keskinleşir ve ekzosiklik P-N gerilme titreşimleri ile çıkarılır. IR verilerinden *geminal*- ve *nongeminal*- izomerleri ayırt etmek mümkündür. *geminal*-izomerlerin P=N gerilme titreşimleri *nongeminal*- izomerlerinkine göre daha kolay analiz edilebilir (Chapman *et al.* 1961).

IR spektroskopisi ile aminosiklofosfazenlerin tuzları ile serbest bazları ayırt edilebilir. Genel olarak tuzların gerilme titreşimleri serbest bazlara göre 40-60 cm^{-1} dalga sayısı kadar yüksek değere kayar (Çizelge 2.6). Bundan başka tuzların IR spektrumunda 915-935 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli, 2300-2650 cm^{-1} bölgesinde zayıf yada orta şiddette bantlar gözlenir. Bazı aminofosfazen bileşiklerinin ve tuzlarının (P=N) titreşim dalga sayıları çizelge 2.6.'da verilmiştir.

Çizelge 2.6. Bazı fosfazen tuzlarının ve serbest bazlarının $\nu(\text{P}=\text{N})$ (cm^{-1}) değerleri

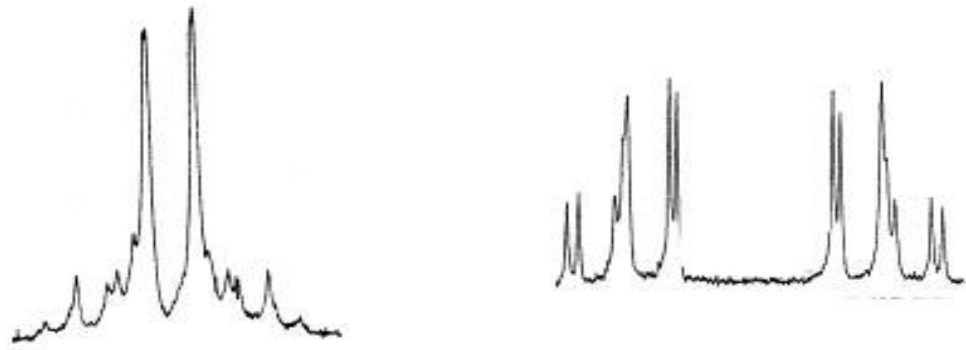
Fosfazen tuzu	$\nu(\text{P}=\text{N})$	Fosfazen	$\nu(\text{P}=\text{N})$
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6.\text{HCl}$	1253	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_6$	1195
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHET})_6.\text{HBr}$	1230	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHET})_6$	1180
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n)_6.\text{HCl}$	1235	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n)_6$	1183
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Me}_6.\text{HCl}$	1170,1230	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Me}_6$	1180
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHBu}^t)_8.\text{HCl}$	1300	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHBu}^t)_8$	1235
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Me}_8.2\text{HCl}$	1282, 1322	$\text{N}_4\text{P}_4\text{Me}_8$	1220

³¹P-NMR Spektroskopisi : ³¹P-NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında önemli bir yapı aydınlatma tekniğidir. ³¹P çekirdeğinin spin kuantun sayısı ½ olduğu için proton ve flor gibi yan grupların bulunduğu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli faydalar sağlar. Bu alanda yapılan bazı çalışmalardan elde edilen kimyasal kayma ve spin-spin etkileşim değerleri seçilerek çizelge 2.7.'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{\text{PNP}}$ değerleri

Bileşik	δPX_2	δPClR	δPR_2	$^2J_{\text{PNP}}$
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	19,3	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	13,9	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6$	-49,5	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	6,7	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$	-17,0	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Br}_8$	-71,8	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Me}$	21,3	39,2	-	7,8
<i>gem</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Me}_2$	18,0	-	31,6	3,6
<i>gem</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Me}_2$	-	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHPr}^n)$	20,4	17,0	-	46,5
<i>gem</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^n)_2$	19,8	-	6,2	45,5
<i>Cis</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^n)_2$	21,9	19,0	-	48,8
<i>trans</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^n)_2$	21,3	19,1	-	48,8
<i>Cis</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)_2$	21,0	21,0	-	-
<i>trans</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)_2$	21,0	21,0	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NC}_4\text{H}_8)_6$	-	-	17,8	-
2- <i>trans</i> -6- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_6$	-	4,4	9,9	47,1
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NMe}_2)_8$	-	-	9,6	-
2- <i>trans</i> -6- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHET})_2$	-3,4	-4,9	-	46,0
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHET})_8$	-	-	4,3	-
2- <i>trans</i> -6- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHBu}^t)_2$	-5,8	-10,6	-	38,1
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHBu}^t)_8$	-	-	-3,1	-
$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHBu}^t)_8.\text{HCl}$	-	-	-5,0	-

Kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimlerinden *geminal-nongeminal*, *cis-trans* ve kaydırma reaktifleri kullanılarak optik izomerler (Davies *et al.* 2000) belirlenebilmekte ve ayrıca halkanın elektronik yapısı hakkında da bilgi edinilebilmektedir. Birçok siklotrifosfazen yalnız iki farklı tür fosfor merkezi içerir ve AB_2 veya AX_2 spin sistemindedir. ABC, ABX ve AMX tipindeki spin sistemlerine nadir olarak rastlanır. Tetramerik sistemde ise ABCD, A_2B_2 , AB_2C , AA'BB' spin sistemlerine rastlanır. Örneğin, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHBu}^t)_2$ izomerlerinden geminal izomer AB_2C , 2-*trans*-6.izomer A_2B_2 , 2-*cis*-4 izomer ise AA'BB' (şekil 2.73.) türünde spektrum verir. Bu tür bileşiklerin HCl tuzları da AA'BB' spektrumu verir (Krishnamurthy *et al.* 1978).



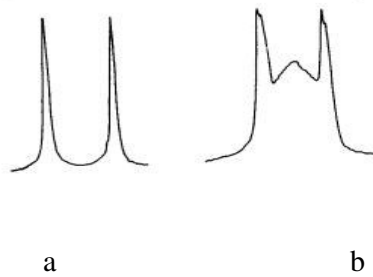
Şekil 2.73. A_2B_2 ve $AA'BB'$ ^{31}P -NMR spektrumları

Asimetrik süstitüe olmuş bir çok siklofosfazen türevi kompleks spin sistemi oluşturur ve bu bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları nadiren birinci dereceden spektrumdur. Fosfor atomlarının kimyasal kaymaları, aynı tür süstitüentlerde süstitüentin elektronegatifliği ile doğru orantılı olarak artar. Örneğin halojenlerde, $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, aminlerde ise, $\text{Bu}^t > \text{Pri} > \text{Pr} > \text{Et} > \text{Me}$ şeklindedir. Benzer şekilde süstitüsyon arttıkça kimyasal kaymalar değişir. Süstitüe olan grup elektron çekici ise yüksek alana kayma ($\delta\text{PCl}_2 > \delta\text{PClR} > \delta\text{PR}_2$), elektron salıcı ise düşük alana kayma ($\delta\text{PCl}_2 < \delta\text{PClR} < \delta\text{PR}_2$) gözlenir. Süstitüsyonun artması ile eşleşme sabitleri de artar. Bu artış da kimyasal kayma değerleri ile paralellik gösterir.

^1H -NMR Spektroskopisi: Proton NMR spektroskopisi fosfazen türevlerinin yapılarının aydınlatılmasında faydalı ve en çok kullanılan yöntemlerden birisidir. Proton NMR spektroskopisi ile (a) yapıdaki farklı kimyasal çevreye sahip protonlar, (b) $^3\text{J}_{\text{P-H}}$ etkileşim değerleri, (c) *geminal-nongeminal* ve *cis-trans* izomerlerin kimyasal kaymaları ve (d) üç bağdan daha uzaktaki atomların etkilerinin olup olmadığı belirlenebilir. Genel olarak *geminal*- etkileşim sabitleri, *nongeminal*- etkileşim sabitlerinden daha düşüktür (Krishnamurthy *et al.* 1978). Fosfazenlerin primer amin türevlerinde *geminal*- yapıdaki N-H protonu, *nongeminal*- yapıdakinden daha yüksek alanda rezonansa gelir (Krishnamurthy and 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 belirtilmiştir (Krishnamurthy and Woods 1987).

Siklofosfazen türevlerinin bir çoğunun (özellikle tetrafosfazen türevleri) proton spektrumu çoklu spin sisteminden dolayı ikinci derece spektrumdur ve birinci derece spektrumlarına göre daha fazla pik çıkar. Bu pikler bazı durumlarda geniş pik olarak görünür ve spektrumların analiz edilmesi oldukça zordur. Fakat bu spektrumlar bazı durumlarda daha yararlı olabilir. Örneğin *geminal*-2,2,6,6-N₄P₄Ph₄(NMe₂)₄ ve *geminal*-2,2,4,4-N₄P₄Ph₄(NMe₂)₄ bu şekilde farkedilabilir (Şekil 2.74.).



Şekil 2.74. (a) 2,2,6,6-N₄P₄Ph₄(NMe₂)₄, (b) 2,2,4,4-N₄P₄Ph₄(NMe₂)₄ izomerin 100MHz. ¹H-NMR spektrumu

Aminosiklofosfazen türevlerinin HX tuzlarında serbest bazlarından proton NMR spektroskopisi yöntemi ile ayırt edilebilir (Sau *et al* 1977). HX tuzlarında halka dışındaki azot atomları üzerindeki elektron yoğunluğunun düşmesi ile bu atomlara bağlı olan N-H veya N-R grubu protonlarının kimyasal kayması daha düşük alana kayar. Çoğu durumda halka azotuna bağlanmış olan protonun tespit edilmesi pek mümkün değildir.

¹³C-NMR Spektroskopisi: Siklofosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında ¹³C-NMR spektroskopisi çok faydalı bir yöntem olmasına rağmen, ¹H, ³¹P ve ¹⁹F-NMR spektroskopisi yöntemlerine göre oldukça az çalışılmıştır. Bir çok durumda spektrumlar iyi analiz edilebilir, $\delta(C)$ ve J_{P-C} değerleri belirlenebilir. 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 (Kılıç et al 1987).

¹³C-NMR spektroskopisi termal göçme (tautomerleşme) reaksiyonlarının incelenmesi için de faydalı bir yöntemdir. Örneğin; $N_3P_3(OMe)_6$ bileşiğinde göçme sonucu N-metiloksosiklofosfazen bileşiğinin oluşumu NCH_3 karbonuna ait pikin şiddetinin reaksiyon ilerledikçe artması ile gözlenebilir (Krishnamurthy and Woods 1987).

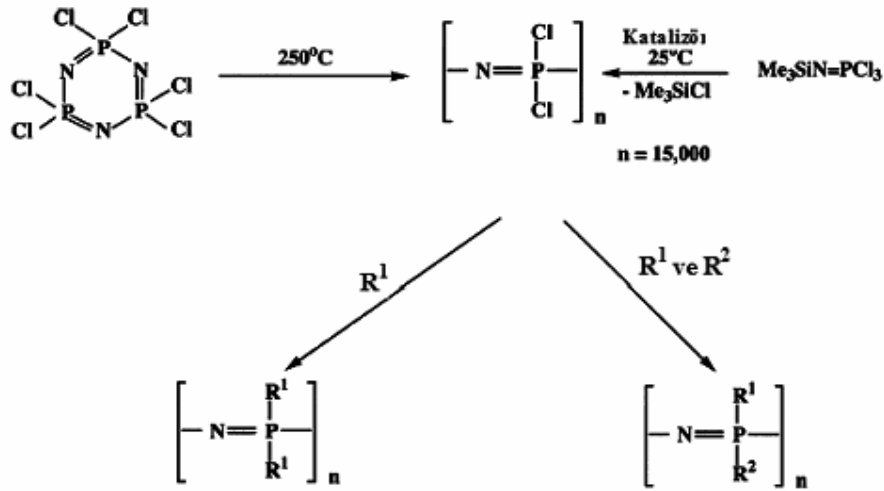
¹⁹F-NMR Spektroskopisi: Florosiklofosfazenlerdeki ya da flor içeren süstitüentlerin flor kimyasal kaymaları -18 ile -72 ppm arasında çıkar. P-F etkileşim sabitlerinin çok büyük olmasından dolayı, [$J_{P-F} \cong 840-1056$ Hz], spektrumlar oldukça karmaşıktır ve birinci dereceden analiz pek mümkün değildir.

2.8. Polifosfazenler

Küçük molekülü fosfazen halkaları polifosfazenlerin sahasının gelişmesinde önemli rol oynamıştır. Düz zincirli ve halkalı fosfazen türevleri polimer sentezinde monomer bileşikler olmakla beraber polimerler için model bileşiklerdir. Aynı zamanda küçük molekülü siklofosfazen halkaları düz zincirli polimerlere süstitüe grup olarak bağlanabildiği gibi siklolineer polimerlerinde ana zinciri içerisinde de yer alabilmektedir ve bu şekilde inorganik-organik polimerler elde edilmektedir (Allcock and Kugel 1965).

2.8.1. Elde ediliş yöntemleri

Halka Açılma Polimerizasyonu: 1897 yılında heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında çözünmeyen, hidrolitik olarak kararsız ve “inorganik kauçuk” olarak isimlendirilen polimerik bir maddeye dönüştüğü bulunmuştur. Ancak çapraz bağ içeren bu polimer daha sonraki reaksiyonlarda kullanılamamıştır. 1965-1966 yılında Allcock ve çalışma arkadaşları trimerin çapraz bağ oluşturmada termal olarak polimerleşebilmesi için uygun bir yöntem geliştirmiştir ve oluşan polidiklorofosfazen, $(\text{NPCl}_2)_n$, sonraki reaksiyonlarda rahatlıkla kullanılabilmiştir (Allcock and Kugel 1965). Ayrıca, bu polimerin çözünebildiği belirlenmiştir. Oluşan ilk polimerdeki halojen atomlarının organik veya organometalik gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucunda farklı polimerler sentezlenebilmektedir (şekil 2.75.). Organik gruplar olarak genellikle alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler kullanılmaktadır (Allcock 2004) .



Şekil 2.75. Halkalı fosfazen bileşiklerinden polimer sentezi

Polimerleşmenin fosfordan klor atomunun ayrılması ve bunu takip eden katyonik zincir büyümesi şeklinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Dolayısıyla burada iki nokta çok önemlidir. Birincisi, polimerleşme işleminin başlaması için yapıdan ayrılacak olan halojen atomlarının halkada bulunması gerekmektedir. Bu nedenle bir, iki veya üç

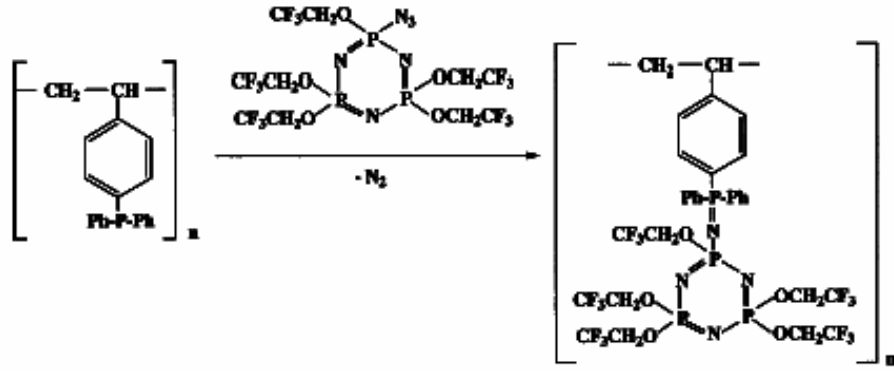
organik yan grup içeren halkalı bileşikler kolaylıkla polimerleşebilirken, altı organik yan grubun bulunduğu trimer bileşiklerinin, halka gerginliği nedeniyle inorganik yapısı kararsız hale gelmedikçe polimerleşemedikleri belirlenmiştir. Halkadaki gerginliğe karbon, sülfür gibi heteroelementlerin veya *trans*-annüler (çapraz bağlar) organik veya organometalik (Manners *et al.* 1989, Allcock and Turner 1993) yan grupların yapıda bulunması neden olmaktadır. Halka gerginliğinin söz konusu olmadığı trimer ve tetramer bileşiklerinde halka büyümesi meydana gelmekte, polimerleşme gerçekleşmemektedir .

Birçok *spiro*-siklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldıklarında polimerleşmeye karşı direnç gösterdikleri belirlenmiştir. Farklı siklofosfazen türevlerinin halka açılması polimerleşme reaksiyonları sonucunda çapraz bağ içermeyen polimerler oluşmaktadır. (Allcock 2004).

Makromoleküler Yer Değiştirme Reaksiyonları: Polimerlerin sentezlenmesinde anahtar basamak makromoleküldeki klor veya flor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesidir. Bütün halojen atomları organik gruplarla yer değiştirmelidir, çünkü yapıda kalan klor veya flor atomları polimerin kararsız olmasına neden olmaktadır. Bu demektir ki, 15000 tekrarlanan birimden meydana gelen bir polimer için 30000 halojen atomu yer değiştirmelidir. Eğer klor grupları ile yer değiştirecek grup trifloroetoksit, *n*-propoksit veya metoksietoksietanolün sodyum tuzu gibi küçük yapılar ise her bir zincir boyunca bütün halojen atomlarının bu gruplar ile tamamen süstitüsüyonu mümkündür. Fakat, gelen nükleofil dietilamin, sodyum-2-feniloksit gibi büyük gruplar ise sterik engellilikten dolayı bütün halojen atomlarının bu nükleofiller ile tamamen yer değiştiremedikleri belirlenmiştir. Bu gruplar genellikle bir halojen atomunun yerine geçebilir, diğer halojen atomları küçük ve daha reaktif olan alkoksit veya amin grupları ile yer değiştirirler ve sonuçta karışık süstitüentli polimerler elde edilir (Allcock 2004).

2.8.2. Organik polimerlerde yan grup olarak bulunan fosfazen bileşikleri

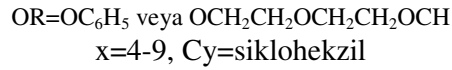
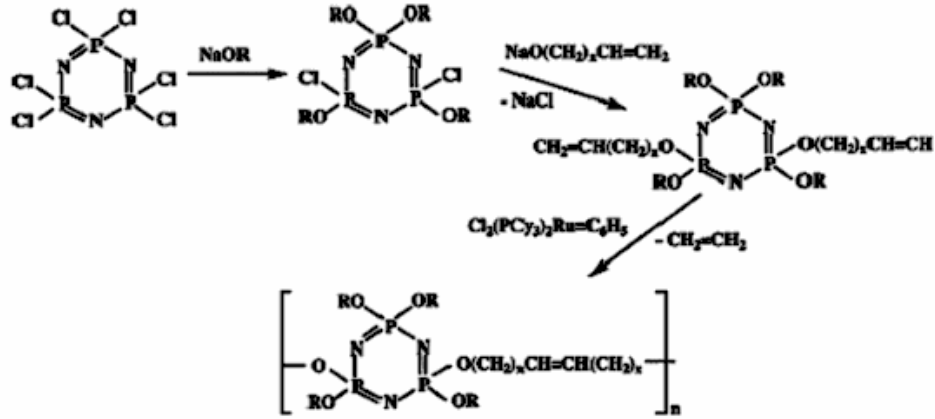
Siklofosfazen halkasının bağlı bulunduğu organik polimerler vinil veya aril-süstitüe siklofosfazenlerin polimerleşmesi ile elde edilmektedir (Allen 1994). Allcock ve çalışma arkadaşları halkalı fosfazen birimlerinin organik polimer zincirine yan grup olarak bağlı olduğu polimerleri sentezlemek için iki farklı metot geliştirmiştir. İlki, aril halkasının para yerinde difenilfosfin birimlerini taşıyan polistiren molekülü ile mono-azido-penta-organo-siklofosfazen bileşiği arasındaki reaksiyondur (şekil 2.76.) (Allcock 2004).



Şekil 2.76. Trimerin yan grup olarak bulunduğu polimerlere örnek

İkincisi ise, organik grupların süstitüent olarak bulunduğu fosfazen bileşiğindeki doymamış organik halkalarının halka açılma polimerleşmesidir (Allcock 2004).

Sikloneer polimerler ise asiklik dien polimerleşme yöntemine göre elde edilmektedir. Bu polimerler sentezlenerek elde edilebildikleri gibi ana zincirdeki doymamışlık içeren organik grupların indirgenmesi ile de elde edilebilmektedir (şekil 2.77.) (Allcock *et al.* 2001, Allcock 2004).



Şekil 2.77. Siklolineer polimerin sentezi

2.9. Fosfazen Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Bazı siklofosfazen bileşiklerinin fiziksel özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Bu bileşiklerin IR spektrumundaki PN gerilme titreşimleri halka büyüklüğü ve süstitüentlerin elektronegatifliğine bağlı olarak değişmektedir. Trimer için PN gerilme titreşimi 1200cm⁻¹ civarındadır, tetramer için ise yaklaşık 1300-1400 cm⁻¹'dir (Allcock 1972, Allen 1994).

Trimer, erime noktası 114 °C olan beyaz kristal halde bir katıdır. Havaya karşı kararlıdır, ~50 °C'ta düşük basınçta süblimleştirilebilmekte ve organik çözücülerde çözünmektedir. Tetramerin ise erime noktası 124 °C'tur ve trimerle benzer özellikler taşımaktadır fakat birçok çözücüde daha az çözünmektedir. Daha yüksek sayılı oligomerler erime noktaları daha düşük olan katı veya yağmsı haldeki maddelerdir. Düz zincirli fosfazen bileşikleri halkalı yapılara göre hidrolize karşı daha dayanıklıdır (Allcock 1972, Allen 1994).

NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında geniş olarak kullanılmaktadır. ^{31}P -NMR spektrumunda fosforun karakteristik kimyasal kayma değerleri fosfor atomu çevresindeki kimyasal çevreye bağlı olarak değişmektedir (çizelge 2.8.).

Çizelge 2.8. Bazı fosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri

Bileşik	δPCl_2	δPClR	δPR_2	$^2J_{\text{PNP}}$
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	19,3	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	13,9	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6$	-49,5	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	6,7	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$	-17,0	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Br}_8$	-71,8	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Me}$	21,3	39,2	-	7,8
<i>gem</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Me}_2$	18,0	-	31,6	3,6

Difraksiyon çalışmaları birçok siklofosfazen bileşiğinin halkalı yapısını, kristal ve moleküler özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Trimerin elektron difraksiyon araştırmalarına ilk olarak 1943 yılında başlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda trimer halkasının yaklaşık olarak düzlemsel olduğu ve P-N bağ uzunluğunun 1.65Å olduğu bulunmuştur. Tetramer bileşiğinin ise sandalye ve kayık konformasyonları olduğu belirlenmiştir. P-N bağ uzunlukları eşittir ve bu bağ uzunluğu P-N tek bağından daha kısadır. Halkaya elektron çekici grup (flor) bağlandığında P-N bağının kısaldığı belirlenmiştir (Allcock 1972, Allen 1994).

Siklofosfazen bileşiklerindeki bütün süstitüentler aynı olduğunda molekül simetrik olmakta ve maddenin erime noktası 0 °C'un üzerindedir ama farklı kimyasal yapıdaki gruplar bulunması durumunda molekül simetrisi ve kristal yapısının bozulmasından dolayı bu bileşikler sıvı veya yağimsıdır (Allcock 1972, Allen 1994).

2.10. Uygulama Alanları

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin her ikisi de temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir (Jaeger and Gleria 1998).

Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin kullanım alanları (Davies *et al.* 1996, Jaeger and Gleria 1998, Brandt *et al.* 1999, Davies *et al.* 2000, Hertzsch *et al.* 2002,), yüksek mol kütleli polifosfazenler, siklolineer ve/veya siklomatriks fosfazen bileşikleri için çıkış maddeleri, karbon iskeletinden oluşan polimerlerde süstitüe grup olmaları, inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, kemoterapik tedavide antikanser araçları, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri olarak, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında faz transfer katalizörleri, dendrimerler için anahtar bileşikler olarak, anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında termal başlatıcılar, serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında ışıkla indüklenen başlatıcılar, iyon seçici substratlar olarak verilebilmektedir. Ayrıca, supramoleküler bileşikler oluşturabilecek potansiyel bir kaynak olarak da bakılmaktadır.

Aminofosfazenlerin tetraپیrolidin türevlerinin anti-bakteriyel ve HIV virüsüne karşı aktiviteye sahip maddeler oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir. Tümör önleyici etkisi nedeniyle halkalı etilendiamin bileşiği olan aziridin ve پیrolidin süstitüentleri içeren siklofosfazen türevleri özellikle önem kazanmaktadır (şekil 2.78.). Bu bileşiklerin, diğer aziridinil içeren hücresel aktif bileşikler gibi kemik iliklerinde birikerek zehir etkisi göstermesi ve hücresel nükleofillerle olan tesadüfi reaksiyonlar gibi dezavantajları vardır. Bu istenmeyen durumları ortadan kaldırmak ve aziridinilsiklofosfazen türevlerinin tedavi edici etkisini artırmak amacıyla çalışmalar devam etmektedir. Labarre ve grubu (1982) poliaminlerden elde edilen doğrudan tümör üzerinde etkili bileşikler ile seçiciliği artırmayı hedeflemektedir. van de Grampel ve çalışma arkadaşları (1983, 1986)



Şekil 2.78. Aziridin ve aziridin-sübstitüe fosfazen bileşiği

hücrel aktivitenin R sübstütientlerinin elektron verme gücü ile orantılı olduğunu belirlemişlerdir. Aromatik oksi ve amino gruplar azridinilfosfazenlerin hücrel özelliklerini sübstütientler arasındaki molekül içi elektronik etkileşimler yolu ile değiştirmektedir. Anı zamanda 1-aziridinil gruplarının DNA ile etkileşme yapabilen karbokatyonlara dönüşümlerini kolaylaştırmaktadır. Karbokatyon oluşumu aziridinil içeren ilaçların hücrel aktifliklerini daha çok artırmaktadır (Brandt *et al.* 2001c).

Lif ve iplik haline getirilebilmeleri, sıvı kristal özellik göstermeleri son zamanlarda fosfazenlerin önemini daha da arttırmıştır.

Bugüne kadar 700'den fazla polimer ve kopolimer sentezlenmiştir. Bu polimerler, ısıya karşı dayanıklı makromoleküller, biyomateryaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), membranlar, sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid malzemeler, katalizörler, yüksek performanslı elastomerler, lityum iyon- ve proton- ileten membranlar (bataryalar ve yakıt hücreleri), elektronik malzemelerde biyosensör ve organometalik kimyada reaktif olarak kullanım alanları vardır. Ayrıca bu türevler kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır (Allcock 2004).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kimyasal maddeler

Bu çalışmada kullanılan 4-nitrofenol, formaldehit, 1,2-dihidroksibenzen, pirolidin, sodyum hidroksit, 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan ve silikajel hazır olarak Merck; trimer Otsuka firmasından temin edildi.

3.1.2. Çözücüler

THF, toluen, diklormetan, n-heptan, petrol eteri (40-60), asetonitril Merck; firmasından temin edildi.

3.1.3. Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücülerin saflaştırılması

Trimer: Petrol eterinden (40-60°C) kristallendirilerek saflaştırıldı.

Tetrahidrofuran: CaH₂ üzerinden destillendikten sonra sodyum teli çekilerek kurutuldu.

Diklormetan: Fosfor pentaoksit üzerinde bir gece bekletildikten sonra destillendi.

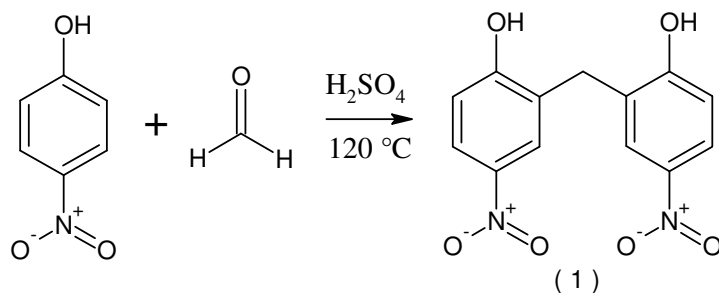
Asetonitril: CaH₂ üzerinden destillendi

3.1.4. Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edildi. IR spektrumları KBr tabletleri üzerinden Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedildi. Bileşiklerin element analizleri, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, kütle spektrumları TÜBİTAK Araştırma Merkezi'nde alındı. Element analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile, ^1H -NMR (400 MHz SiMe_4 iç standart), ^{31}P -NMR (161.99 MHz CDCl_3 , %85 H_3PO_4 dış standart) spektrumları Bruker Avance DPX-400-NMR spektrometresi ile, kütle spektrumları Agilent 1100 MSD cihazı ile kaydedildi. X-Işınları yapısı Enraf-Nonius CAD4 ve Stoe IPDS II difraktometreleri ve özel yazılımı (CAD4 software, version 1.1,1997) ile belirlendi.

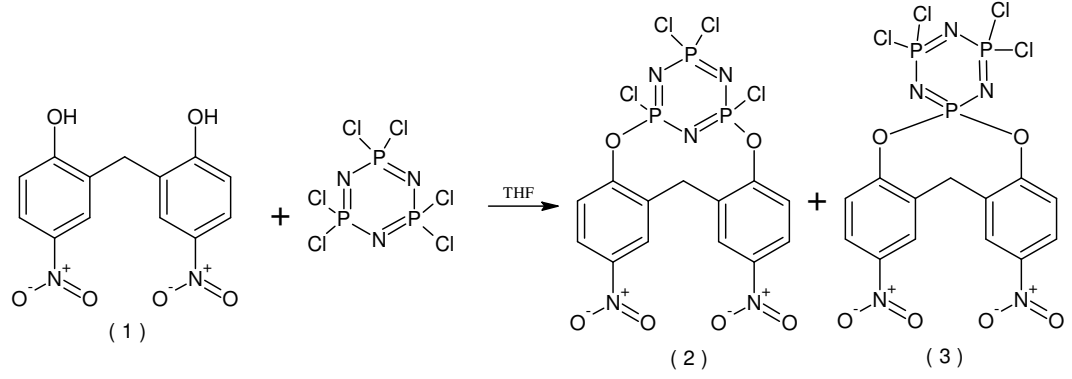
3.2. Yöntem

4-Nitrofenol ile formaldehitin H_2SO_4 ortamındaki reaksiyonundan bileşik (1) sentezlendi (şekil 3.1).



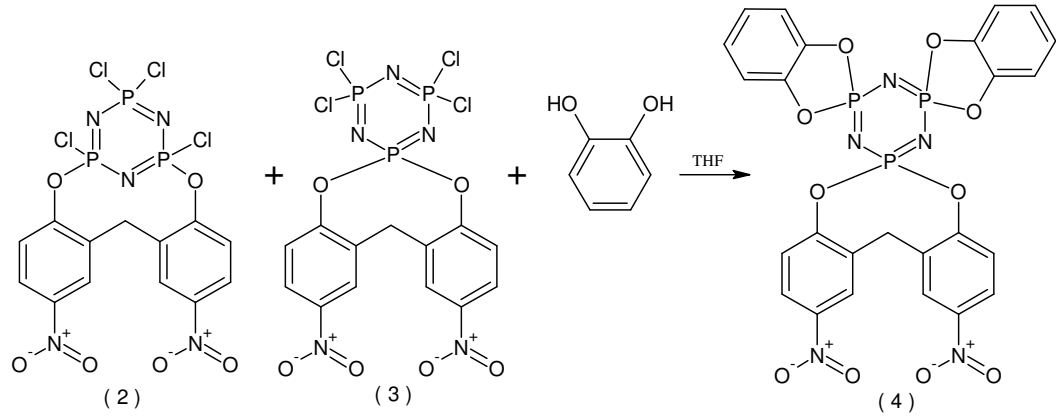
Şekil 3.1. Bileşik (1)'in sentezi

Bu bileşik trimer ile THF ortamında etkileştirilerek *ansa*- (2) ve *spiro*- (3) kısmen süstitüe fosfazen türevleri elde edildi (şekil 3.2.).



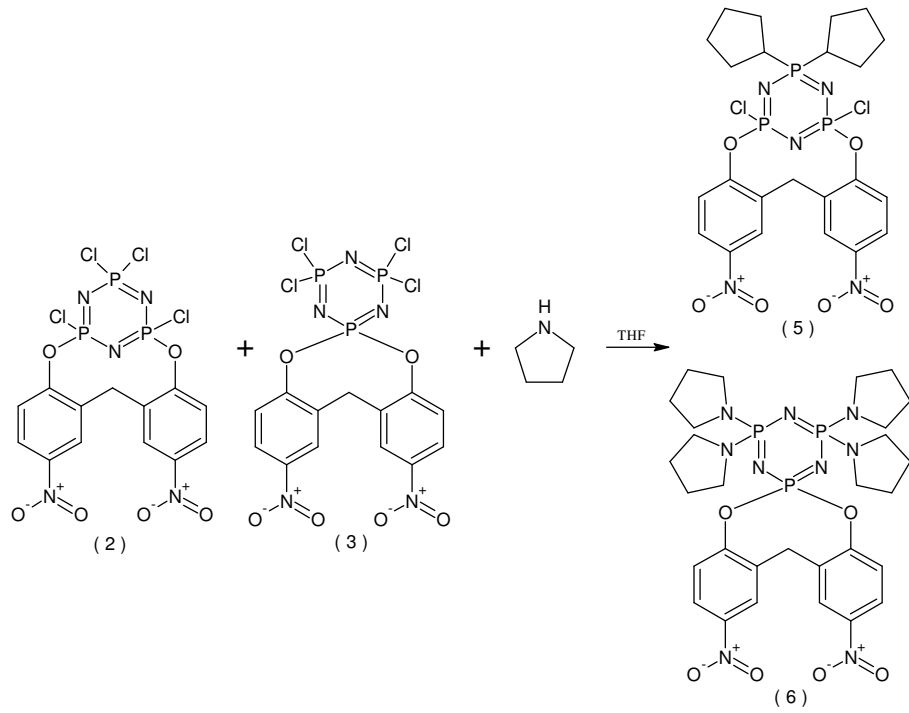
Şekil 3.2. Bileşik (2) ve (3)'ün sentezi

Spiro- ve *ansa-bis*(fenoksi)fosfazen türevleri karışımı soğukta 1,2-dihidroksibenzen ile reaksiyona sokularak tüm klorları yerdeğiştirmiş bileşik (4) elde edildi (şekil 3.3.).



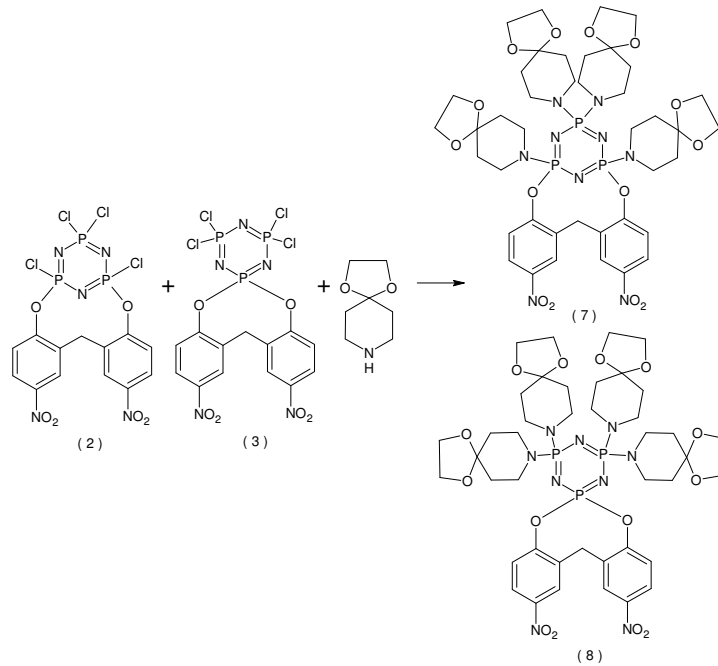
Şekil 3.3. Bileşik (4)'ün sentezi

Spiro- ve *ansa-bis*(fenoksi)fosfazen türevleri karışımı soğukta pirolidin ile reaksiyona sokularak klorları kısmen yerdeğiştirmiş bileşik (5) ile tüm klorları yerdeğiştirmiş bileşik (6) elde edildi (şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Bileşik (5) ve (6)'nın sentezi

Spiro- ve *ansa-bis*(fenoksi)fosfazen türevleri karışımı 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan ile reaksiyona tüm klorları yerdeğiştirmiş bileşik (7) ve (8) elde edildi (şekil 3.5.).



Şekil 3.5. Bileşik (7) ve (8)'in sentezi

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) (1)

İki ağızlı bir balona 4-nitrofenol (38,00 g ; 0,27 mol) ve su (5 mL) konulup 75 °C'a kadar ısıtılır. Bir behere formaldehit (10 mL, % 40'lık; 0,13 mol) , su (5 mL) ve sülfürik asit (24 mL) konularak 80 °C' a kadar ısıtıldı. Beherdeki çözelti hızlı bir şekilde balona boşaltıldı. Balon karıştırılarak sıcaklık 120 °C civarında 30 dakika ısıtıldı. Reaksiyon sonunda su üzerinde yüzen yarı katı yeşilimsi bir kütle oluştu. Katı kütle üzerine % 4' lük NaOH ilave edilerek çözüldü. Çözelti, çözünmeyen katı kısımdan ayrıldı. Süzüntü üzerine seyreltik HCl ilave edilerek önce polimerler ardından asıl ürün çöktürüldü. Oluşan çökelek süzüldü ve saf su ile yıkandı. Alkol-su karışımından kristallendirildi, e.n. 276 °C, verim 20 g (% 52) (Lit.e.n. 268 °C, verim % 93, Chattaway and Goepp, 1933).

4.2. *cis-ansa* - 2,4 - [2,2'-Metilenbis (4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6 – tetraklorosiklo - 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵- trifosfazatrien (2), *spiro* - 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetraklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (3)

Tek ağızlı bir balona 100 ml THF konularak üzerine susuz K₂CO₃ (1 g, 7,24 mmol) ilave edildi. Çözelti bir süre karıştırıldıktan sonra buz banyosuna konuldu ve sıcaklık - 5 °C'a düşürüldükten sonra ortama heksaklorosiklofosfazatrien (N₃P₃Cl₆) (1,2 g 3,45 mmol) ilave edildi. Heksaklorosiklofosfazatrienin (N₃P₃Cl₆) tamamı çözüldükten sonra ortama 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) (1,0 g 3,46 mmol) ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücüsü uçuruldu ve reaksiyon karışımı silika jel dolgulu (50 g) kolondan toluenle yürütülerek bileşenlerine ayrıldı. Ayrılan ürünler *cis-ansa* - 2,4 - [2,2' – Metilenbis (4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6 – tetraklorosiklo - 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵- trifosfazatrien (2) 0,47 g (% 23) Rf: 0,47 (silika /toluen), e.n: 241 °C, *spiro*- 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (3) 0,40 g (% 20) Rf: 0,45 (silika /toluen), e.n: 203-205 °C, kristallendirilmek üzere beherlerde toplandı.

4.3. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6-geminal-bis(1,2-dihidroksibenzen) siklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (4)

250 ml'lik bir balona 100 ml THF konuldu. Üzerine susuz potasyum kabonat (0,2 g) ilave edildi. Çözelti bir süre karıştırıldıktan sonra buz banyosunda -5 °C'a soğutuldu ve 1,2-dihidroksi benzen (0,055 g 0,5 mmol) ardından da heksaklorosiklofosfazatrienin (N₃P₃Cl₆) ile 2,2'-metilenbisp-nitrofenol bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilen *ansa*-2,4- [2,2' – Metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6 – tetraklorosiklo - 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien (**2**), *spiro*-2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (**3**) izomer karışımı (0,281 g 0,5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. *spiro*- izomer reaksiyon verirken *ansa*- izomerin reaksiyon vermediği gözlemlendi ve ortamdaki *spiro*- izomer tükenene kadar reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sona erdirildikten sonra çözücü uçuruldu. Silika jel dolgu maddesi ile (50 g) yürütücü olarak toluen kullanılarak ürün elde edildi. Verim: 0,07 g (% 22) Rf: 0,20 (silika /toluen), e.n: 272-273 °C.

4.4. 2,4 - [2,2' – Metilenbis (4-nitrofenoksi)] - 2,4 – dikloro – 6,6 - dipirolidinosiklo - 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - trifosfazatrien (5)

250 ml'lik bir balona 100 ml THF konuldu ve 0,36 ml (0,31 g; 42,48 mmol) pirolidin ilave edildi. Buz banyosunda 0 °C sıcaklığa soğutulan çözeltiye, 0,30 g (5,31 mmol) *cis-ansa*-2,4 - [2,2'–Metilenbis(4-nitrofenoksi)]- 2,4,6,6 – tetraklorosiklo - 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien ilave edildi. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Ortamdaki *cis-ansa*- 2,4 - [2,2'–Metilenbis(4-nitrofenoksi)]- 2,4,6,6 – tetraklorosiklo - 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien tükeninceye kadar reaksiyona devam edildi. Ürün silika dolgulu (40 g) kolon ile, yürütücü olarak toluen kullanılarak ayrıldı. Verim: 0,19 g (%55), Rf: 0,20 (silika/toluen), e.n: 246 °C.

4.5. 2,2- [2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6- tetra(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekano)siklo- 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵- trifosfazatrien hidrokloürür (6)

250 ml'lik bir balona 100 ml THF konuldu ve üzerine pirolidin (0.28 g 4 mmol; 0,33 ml) eklendi. Çözelti bir süre karıştırıldıktan sonra buz banyosunda -5 °C'a soğutuldu ve ardından *cis-ansa- 2,4- [2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]- 2,4,6,6 - tetraklorosiklo - 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵- trifosfazatrien (2)*, *spiro- 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetraklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (3)* izomer karışımı (0,28 g 0,5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdirildikten sonra çözücü uçuruldu. Silika jel dolgu maddesi ile (50 g) yürütücü olarak toluen/THF (10:1) karışımı kullanılarak ürün elde edildi. Verim: 0,08 g (%29), Rf:0,25 (silika/toluen/THF (10:1)), e.n: 265-266 °C.

4.6. *cis- ansa- 2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 2,4,6,6 - tetra(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekano)siklo- 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (7) ve spiro- 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetra(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekano)siklo- 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien*

250 ml'lik bir balona 100 ml THF konuldu ve üzerine 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan (0,1 g 7 mmol) eklendi. Çözelti bir süre karıştırıldıktan sonra buz banyosunda -5 °C'a soğutuldu ve ardından *cis-ansa- 2,4- [2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]- 2,4,6,6 - tetraklorosiklo - 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵- trifosfazatrien (2)*, *spiro- 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] - 4,4,6,6 - tetraklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (3)* izomer karışımı (0,25 g 0,4 mmol) ilave edildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdirildikten sonra çözücü uçuruldu. Silika jel dolgu maddesi ile (50 g) yürütücü olarak benzen/THF (1:2) karışımı kullanılarak bileşik (7) ve bileşik (8) elde edildi. Verim: Bileşik (7) 0,06 g (%14), Rf:0,78 (silika/benzen/THF (1:2)), e.n: 207 °C, Bileşik (8) 0,03 g (%8), Rf:0,66 (silika/benzen/THF (1:2)), e.n: 268-270 °C

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar

Bu çalışmada, 4-nitrofenolün formaldehitte sülfirik asit ortamında reaksiyonundan bileşik (1) sentezlendi. Bu bileşiğin $N_3P_3Cl_6$ ile THF ortamındaki reaksiyonundan (2) ve (3) bileşiği elde edildi. Bileşik (2)'nin verimi (3) bileşiğinin veriminden daha yüksektir. Bileşik (2) ve (3)'ün Rf değerleri birbirine çok yakın olduğundan kolon kromatografisi ile ayrılmaları oldukça zordur. Bundan dolayı, kimyasal ayırma yöntemlerine başvuruldu. Bileşik (2) ve (3) izomer karışımının 1,2-dihidroksibenzen ile yapılan reaksiyonunda (2) bileşiğinin oda koşullarında reaksiyon vermediği (3) bileşiğinin ise 4 klorunun da yerdeğiştirdiği gözlemlendi. Bu reaksiyonda oluşan HCl'ü tutmak için baz olarak K_2CO_3 kullanıldığında, *spiro*-izomer tamamen reaksiyon verdiği için reaksiyon vermeyen *ansa*-izomer çözeltide kalmakta ve geri kazanılıp saflaştırılabilmektedir. Baz olarak trietilamin kullanıldığında ise hiçbir ürün izole edilememiştir. Bileşik (2) ve (3)'ün, soğukta pirolidin ile yapılan reaksiyonunda, (2) bileşiği *geminal*-ürün (5), (3) bileşiği ise sadece bütün klorlarının yer değiştirdiği fosfazen türevi (6)'ya dönüştü. Pirolidinin aşırısı ile THF'nin kaynama sıcaklığında bile Bileşik (5)'in *cis-ansa*-klorlarının beklenen bir yerdeğiştirme ürünün izole edilemediği gözlemlendi. Bileşik (2) ve (3) izomer karışımının 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan ile soğukta başlayıp kademeli olarak sıcaklığın arttırıldığı reaksiyonundan (7) ve (8) izomer bileşikler elde edildi. Oluşan ürünlerin yapıları spektral analiz (IR, ^{31}P , ^{13}C -, 1H -NMR, MS ve element analizi verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Ayrıca, bileşik (4) ve (5)'nin X-ışınları kristallografi yöntemi ile katı hal yapıları incelendi. Bileşik (4) ve (5)'te molekül içi C-H ... N ve C-H ... O hidrojen bağları olduğu bulundu. Bileşik (5)'te Flack mutlak yapı parametresinin $x = 0.00(6)$ olması *ansa*-fosfor atomlarının stereojenik merkezler (R ve S, *mezo*-formu) olduğunu gösterdi. Çözeltilerde gözlenen yapılarla katı hal yapılarının uyum içinde olduğu bulundu.

5.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz ve Kütle Spektrum Sonuçları

Bileşiklerin element analiz ve kütle spektrum sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Alınan sonuçlar sentezlenen bileşikler için düşünülen yapıları doğrulamıştır. Bileşiklerin element analiz sonuçları çizelge 5.1.'de, verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve element analizi sonuçları

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol kütlesi (Hesaplanan)	Hesaplanan (Bulunan) (%)		
			C	H	N
3	$C_{13}H_8Cl_4N_7O_6P_3 \cdot 1/3x$	564,97	30,92 (32,43)	1,80 (1,98)	11,76 (11,46)
4	$C_{25}H_{16}N_5O_{10}P_3 \cdot 2x$	639,34	56,87 (57,26)	3,92 (4,00)	8,50 (8,51)
5	$C_{21}H_{24}Cl_2N_7O_6P_3$	634,29	39,77 (40,32)	3,81 (4,60)	15,46 (15,04)
6	$C_{29}H_{40}N_9O_6P_3 \cdot HCl$	740,06	47,06 (47,21)	5,58 (4,06)	17,03 (16,80)
7	$C_{41}H_{56}O_{14}N_9P_3$	991,86	49,65(50,71)	5,65(2,66)	12,71(11,69)
8	$C_{41}H_{56}O_{14}N_9P_3$	991,86	49,65 (44,39)	5,65 (-)	12,71 (9,89)

X: Toluen

Bileşik (3) ve (4) yürütücü olarak toluen kullanılarak, kolon kromatografisi ile izole edilmiştir. Bileşik (3)'ün 1/3 mol toluen, bileşik (4)'ün ise iki mol toluen hapsettiği ve element analizinin bu bulguları doğruladığı görülmektedir.

Bileşik (3), (4), (5), (6), (7) ve (8)'in elektrosprey kütle spektrometresi (EIMS) yöntemine göre alınan kütle spektrum yorumları çizelge 5.2'de, spektrumlar bölüm 5.8.1.'de, şekil 5.11., 5.12., 5.13., 5.14., 5.15. ve 5.16.'da verilmiştir.

Çizelge 5.2. Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrum verileri

Bileşik No	M ⁺ ^a	İyon	Ayrılan Grup	Bağıl bolluk / %
3	548 ^b	[M-OH] ⁺	OH	100,0
	286	[M-(N ₃ P ₃ Cl ₆ +2H)] ⁺	N ₃ P ₃ Cl ₄ +2H	33,0
4	641	[M+2H] ⁺		32,1
	640	[M +H] ⁺		100,0
5	635	[M+H] ⁺		26,3
	634	[M] ⁺		100,0
	565	[M-C ₄ H ₇ N] ⁺	C ₄ H ₇ N	33,7
6	666	[M-H] ⁺		29,6
	665	[M-2H] ⁺		100,0
7	993	[M+H] ⁺		11,2
	992	[M] ⁺		27,8
	144	[C ₇ H ₁₂ NO ₂ +2H] ⁺	C ₃₄ H ₄₂ N ₈ O ₁₂ P ₃	100,0
8	993	[M+H] ⁺		44,2
	992	[M] ⁺		100,0

^a: M⁺, ³⁵Cl izotopu esas alınarak bulunan değerdir, ^b bileşik (3) için moleküler iyon piki gözlenemedi.

Bileşik (5), (7) ve (8) için [M]⁺ piki, bileşik (6) için [M-H]⁺, bileşik (4) için [M+H]⁺ piki gözlenmiştir. Bileşik (3) için ise [M-OH]⁺ piki gözlenebilmiştir.

5.3. IR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları bölüm 5.8.2.'de sırasıyla şekil 5.17., 5.18., 5.19., 5.20. ve 5.21.'de verilmiştir. IR spektrumlarının gözlenen karakteristik pikleri çizelge 5.3.'te listelenmiştir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR spektrum verileri

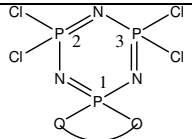
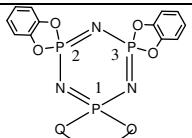
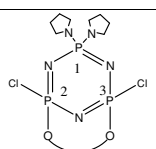
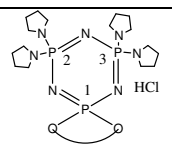
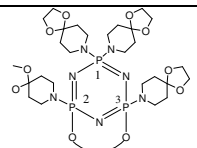
Bileşik	ν_{C-H} (aromatik)	ν_{C-H} (alifatik)	$\nu_{C=C}$	ν_{NO_2}	$\nu_{P=N}$	ν_{P-Cl}
3	3100;3073	2921;2851	1587	1529;1350	1209	599; 537
4	3076;3044	2919;2855	1585	1525;1350	1223	-
5	3085;3017	2971;2842	1583	1525;1352	1221	-
6	3102;3078	2963;2865	1587	1525;1348	1223	-
7	-	2953;2875	-	1529;1350	1211	-

Bu çizelgeye göre, fonksiyonlu grupların pikleri önerilen yapıları doğrulamaktadır. Bileşik 3'te gözlenip, 4, 5, 6 ve 7'de P-Cl₂ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin gözlenememesi klorların yerdeğiştirdiğine işarettir.

5.4. ³¹P-NMR Spektrumlarının Yorumları

Sentezlenen bileşiklerin ³¹P-NMR spektrumları bölüm 5.8.3.'te, Şekil 5.22., 5.23., 5.24., 5.25., 5.26. ve 5.27.'de verilmiştir. yapılarıdaki fosforların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 5.4.'te verilmiştir. Alınan spektrumlar protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumlarıdır ve CDCl₃ içerisinde alınmıştır.

Çizelge 5.4. Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrum verileri

Bileşik	Spektrum türü	Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm) ve eşleşme sabitleri ($^2J_{\text{PNP}}$)		
		P1	P2,P3	$^2J_{\text{PNP}}$ (Hz)
	AB ₂	-3,7	23,7	73,77
	AB ₂	7,5	32,1	100,17
	AB ₂	15,7	19,4	50,69
	ABC	10,2	17,9(P2);20,8(P3)	49,30 (P2-P3) 39,80 (P1-P2) 30,30 (P1-P3)
	AB ₂	19,5	17,7	-

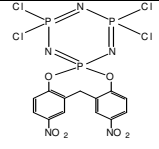
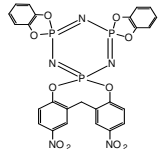
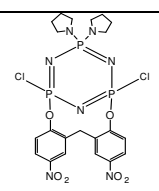
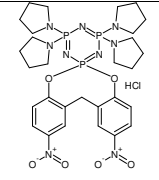
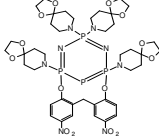
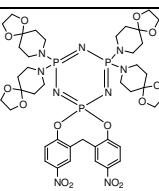
Sentezlenen bileşiklerden (2), (3), (4), (5) ve (7) AB₂ türünde, (6) ise ABC türündedir.

Bileşiklerin kimyasal kaymaları -3,7 ila 32,1 ppm arasında değişmektedir.

5.5. ¹H NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları bölüm 5.8.4.'te, Şekil 5.28., 5.29., 5.30., 5.31., 5.32., 5.33., 5.34., 5.35., 5.36., 5.37., 5.38., 5.39. ve 5.40.'ta verilmiştir. yapılarıdaki fosforların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 5.5.'da verilmiştir. Alınan spektrumlar protonla eşleşmemiş ¹H-NMR spektrumlarıdır ve CDCl₃ içerisinde alınmıştır.

Çizelge 5.5. Bileşiklerin ¹H-NMR spektrum verileri

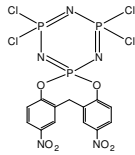
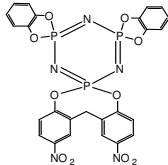
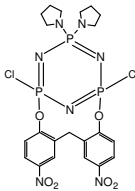
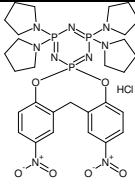
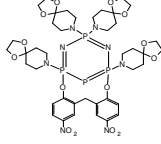
Bileşik	Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm) (Eşleşme sabitleri Hz)				
	Ar-H	Ar-CH ₂ -Ar	N-CH ₂	N-CH ₂ -CH ₂	O-CH ₂
	7,0-8,2	4,3 ⁵ J _{P-H} =1,68	-	-	-
	6,9-8,4	4,3	-	-	-
	7,2-8,2	5,5-3,9	3,2 ² J _{H-H} =3,93	1,9	-
	7,0-8,2	4,2-3,5 ² J _{H-H} =18,28 ² J _{H-H} =12,37	3,0	1,7 ² J _{H-H} =3,16	-
	6,9-8,3	5,5-?	3,3	1,7	4,0 ² J _{H-H} =5,37
	7,3-8,2	4,3	3,4 ² J _{H-H} =17,05	1,7	4,0 ² J _{H-H} =7,1

^1H -NMR spektrumları tahmin edilen yapılarla uyum içerisinde. Aromatik halka protonları 6,9 ile 8,3 ppm civarında çıkmıştır. İki fenolik halka arasındaki metilen köprüsünün iki hidrojeni *spiro*-moleküllerde farklanmazken *ansa*-moleküllerde farklanmıştır ve *spiro*-moleküllerde 4,3 ppm civarında çıkarken *ansa*-moleküllerde iki hidrojen farklanmış ve 3,9 ppm ile 5,5 ppm aralığında çıkmıştır. Bileşik (5) ve (6)'da pirolidin halkası azotuna bağlı $-\text{CH}_2-$ grup hidrojenleri sırasıyla 3,2 ve 3,0 ppm'de çıkmıştır. Pirolidin halkarındaki azota bağlı olmayan $-\text{CH}_2-$ protonları için kimyasal kayma değerleri (5) ve (6) bileşikleri için sırasıyla 1,9 ppm ve 1,7 ppm'dir. Bileşik (7) ve (8)'in spektrumları arasında sadece iki fenolik halka arasındaki metilen protonlarının farklı olduğu görülmektedir.

5.6. ^{13}C -NMR Spektrumlarının Yorumları

Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları bölüm 5.8.5.'te, Şekil 5.40., 5.41., 5.42., 5.43., 5.44., 5.45., 5.46., 5.47., 5.48. ve 5.49'da verilmiştir. yapılarıdaki fosforların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 5.6.'da verilmiştir. Alınan spektrumlar protonla eşleşmemiş ^1H -NMR spektrumlarıdır ve CDCl_3 içerisinde alınmıştır.

Çizelge 5.6. Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrum verileri

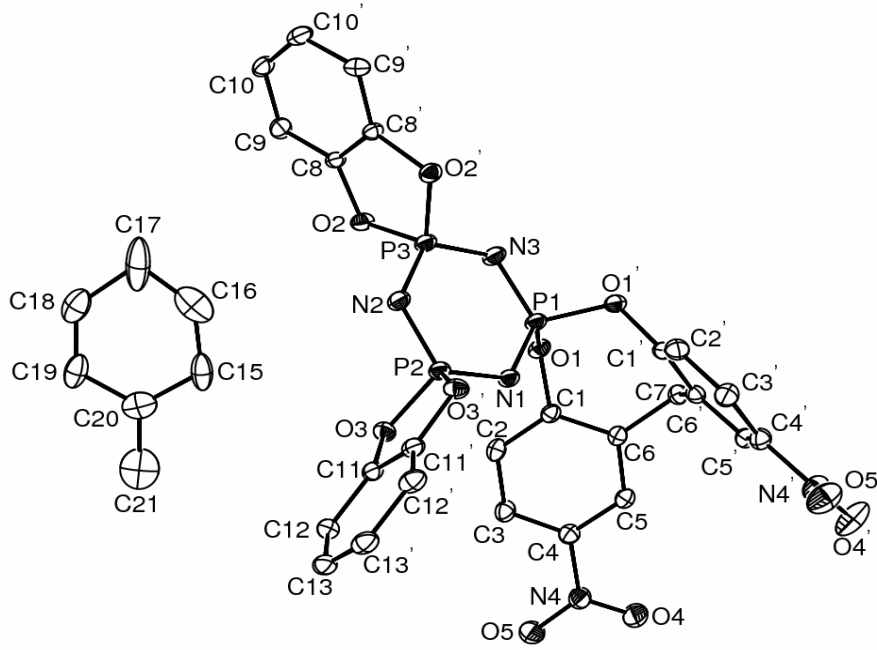
Bileşik	Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm)				
	Ar-CH ₂ -Ar	ArC	N-CH ₂	N-CH ₂ -CH ₂	O-CH ₂
	30	124,5-153,3	-	-	-
	30	113,0-153,7	-	-	-
	26,6	123,5-146,0	46,4-46,6	26,3-26,4	-
	26,5	124,4-161,2	46,5-46,6	26,3-26,4	-
	32	107,3-153,3	43,0	35,3-35,5	64,7

^{13}C -NMR spektrum verileri tahmin edilen yapılarla uyum içerisinde dir. Fenolik halkalar arasındaki metilen karbonu 26,5 ppm ile 32 ppm arasında çıkmıştır. Aromatik karbonlar 107,3 ppm ile 161,2 ppm aralığındadır. Azot atomuna bağlı CH₂ grupları 43,0 ppm ile 46,6 ppm aralığında iken komşu -CH₂- grupları 26,3 ppm ile 35,5 ppm aralığında çıkmıştır. Oksijen atomuna bağlı -CH₂- grubu ise beklenildiği gibi 64,7 ppm'de çıkmıştır.

5.7. X-Işınlari Yapı Analizi

5.7.1. Bileşik (4)'ün X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi

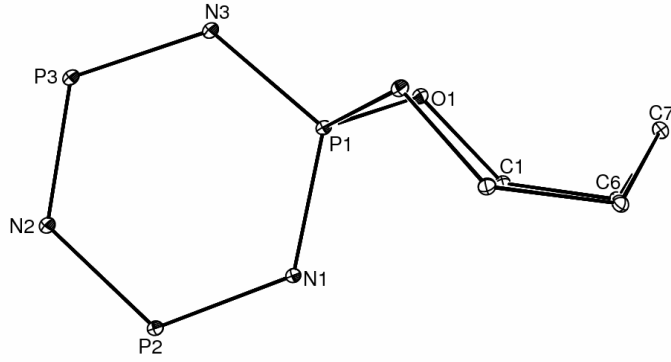
Bileşik (4)'ün x-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi sonucu elde edilen ORTEP çizimi ve halkaların konformasyonları şekil 5.1., 5.2., 5.3.,5.4. ve 5.5., kristal verileri çizelge 5.7., atomlar arası uzaklıkları çizelge 5.8., geometrik parametreleri ise çizelge 5.9.'da verilmiştir.



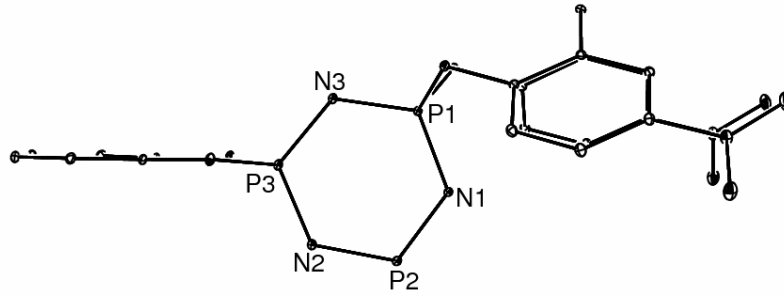
Şekil 5.1.Bileşik (4)'ün kristal yapısının Ortep çizimi



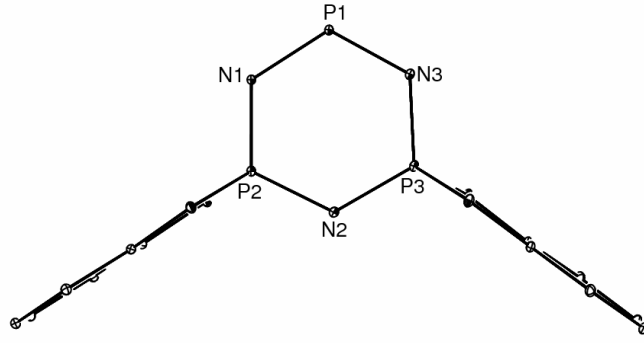
Şekil 5.2. Bileşik (4) için fosfazen halkasının konformasyonu



Şekil 5.3. Bileşik (4) için fosfazen halkasına bağlı fenolik grubun konformasyonu



Şekil 5.4. Bileşik (4) için fosfazen halkasına bağlı makro grupların konformasyonları



Şekil 5.5. Bileşik (4) için fosfazen halkasına bağlı grupların konformasyonları

Çizelge 5.7. Bileşik (4)'ün kristal verileri

Bileşik	C_{19,5}H₁₆N_{2,5}O₅P_{1,5}^a
Formül ağırlığı	411,80^b
Kristal sistemi	rombik
Uzay grubu	
Hücre uzunlukları	$a=11,082(2)\text{Å}$ $b=17,801(3)\text{Å}$ $c=20,053(4)\text{Å}$
Hücre hacmi	$3956,0(13)\text{Å}^3$
D_x	$1,383\text{ g/cm}^3$
$\mu(\text{Cu K}\alpha)$	$4,291\text{ mm}^{-1}$
$\lambda(\text{Cu K}\alpha)$	$1,54184\text{ Å}$
R	0,0621
wR	0,1625
Ölçülen yansıma sayısı	3624
Kullanılan yansıma sayısı	2099 [$I > 2\sigma(I)$]
Parametre sayısı	268
$(\Delta/\sigma)_{\text{maks}}$	0,000
$(\Delta\rho)_{\text{maks}}$	$0,332\text{ eÅ}^{-3}$
$(\Delta\rho)_{\text{min}}$	$-0,260\text{ eÅ}^{-3}$
$2\theta_{\text{maks}}$	$148,58^\circ$

$C_{25}H_{16}N_5O_{10}P_3$ bileşiğinin asimetrik birimi düzlemsel trimerik fosfazen halkası ve 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi) yan grubu ve diğer fosforlara *geminal* bağlı iki tane 1,2-dihidroksibenzen içerir. Hücre parametreleri $a = 11,082(2)$ Å, $b = 17,801(3)$ Å, $c = 20,053(4)$ Å olarak ölçülmüştür.

Çizelge 5. 8.'de verilen x-ışınları analiz sonuçlarına göre metilen hidrojenleri ve aromatik hidrojenler için C-H bağı uzunluğu sırasıyla 0,97 ve 0,93 Å olarak ölçülmüştür. Halka içi N-P-N açıları N1-P2-N2 [116,1(2)], N3-P3-N2 [117,4(2)], N3-P1-N1 [118,7(3)], P-N-P açıları P2-N1-P1 [122,7(3)] P3-N2-P2 [123,6(3)] P3-N3-P1 [121,5(3)] değerleri ile düzlem altıgen yapısına yakındır. Altı üyeli fosfazen halkası düzlemsel yapıdadır.

Çizelge 5.8. Bileşik (4) için atomlar arası uzaklıklar

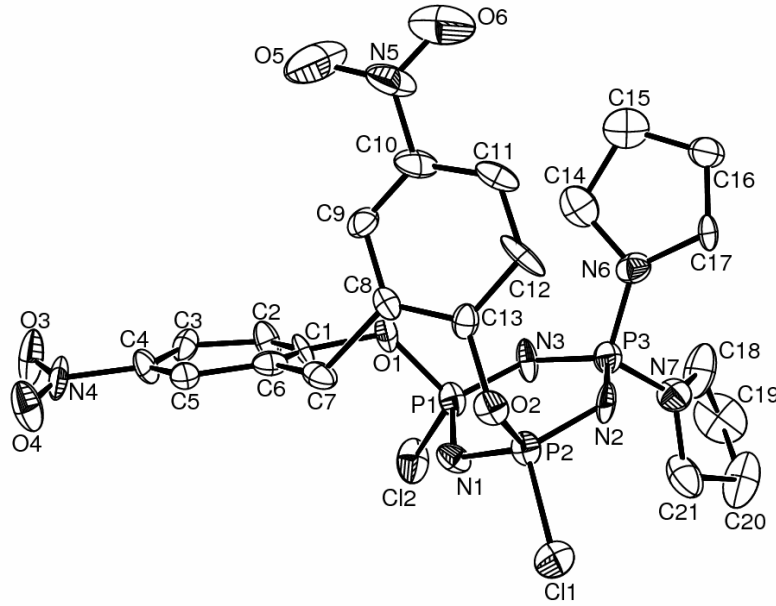
P1	N1	1,569(4)
P1	N3	1,564(4)
P1	O1	1,585(3)
P2	N1	1,560(4)
P2	N2	1,575(4)
P2	O3	1,604(3)
P3	N2	1,573(4)
P3	N3	1,562(5)
P3	O2	1,573(4)
C2	H2	0,9300
C7	H7A	0,9700
C7	H7B	0,9700
C19	H19	0,9300

Çizelge 5.9. Bileşik (4)'ün geometrik parametreleri

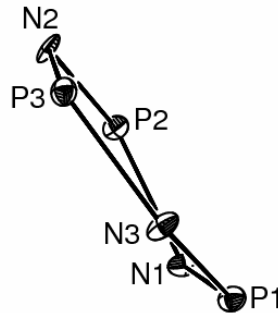
N1-P1-O1	109,84(14)	N3-P3-O2	111,28(15)
N1-P2-O3	110,87(14)	N3-P1-N1	118,7(3)
N1-P2-N2	116,1(2)	N3-P3-N2	117,4(2)
N1-P2-O3	110,87(14)	P2-N1-P1	122,7(3)
N1-P2-O3'	110,07(15)	P3-N2-P2	123,6(3)
N1-P1-O1	109,84(14)	P3-N3-P1	121,5(3)
N2-P2-O3	110,07(15)	O1-P1-O1'	104,2(2)
N2-P3-O2	109,17(16)	O2-P3-O2'	96,62(18)
N3-P1-O1	106,62(14)	O3-P2-O3'	97,2(2)

5.7.2. Bileşik (5)'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi

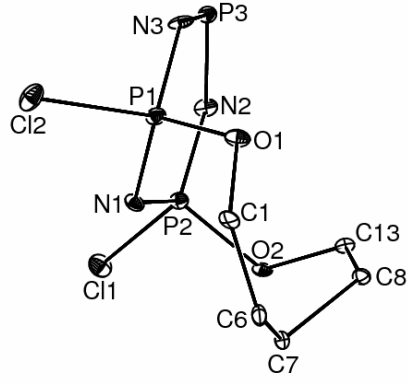
Bileşik (5)'in x-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi sonucu elde edilen ORTEP çizimi ve halkaların konformasyonları şekil 5.1., 5.2., 5.3.,5.4. ve 5.5., kristal verileri çizelge 5.10., atomlar arası uzaklıkları çizelge 5.11., geometrik parametreleri çizelge 5.12. ve hidrojen bağı geometrisi çizelge 5.13'te verilmiştir.



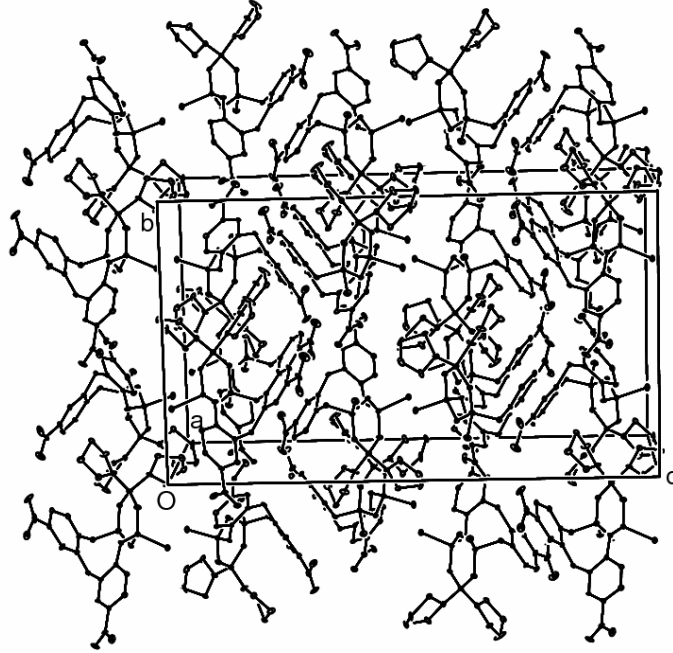
Şekil 5.6. Bileşik (5)'in kristal yapısının Ortep çizimi



Şekil 5.7. Bileşik (5)'te fosfazen halkasının konformasyonu



Şekil 5.8. Bileşik (5)'te klor atomlarının konumu



Şekil 5.9. Bileşik (5) için paketlenme diyagramı

Çizelge 5.10. Bileşik (5)'in kristal verileri

Bileşik	C₂₁H₂₄Cl₂N₇O₆P₃
Formül ağırlığı	634,28
Kristal sistemi	ortorombik
Uzay grubu	<i>P cab</i> Z=8
Hücre uzunlukları	<i>a</i> =11,467(5) Å <i>b</i> =16,553(2) Å <i>c</i> =28,542(7) Å
Hücre hacmi	5418(3) Å ³
<i>D_x</i>	1,555 g/cm ³
$\mu(\text{Cu K}\alpha)$	4,291 mm ⁻¹
$\lambda(\text{Cu K}\alpha)$	1,54184 Å
<i>R</i>	0,0633
<i>wR</i>	0,1471
Ölçülen yansıma sayısı	4770
Kullanılan yansıma sayısı	2357 [<i>I</i> > 2 $\sigma(I)$]
Parametre sayısı	703
(Δ/σ) _{maks}	0.000
($\Delta\rho$) _{maks}	0,403 eÅ ⁻³
($\Delta\rho$) _{min}	-0,418 eÅ ⁻³
2 θ _{maks}	148,40°

C₂₁H₂₄Cl₂N₇O₆P₃ bileşiğinin asimetrik birimi düzlemsel olmayan trimerik fosfazen halkası ve 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi) yan grubu, birbirine *cis* konumda iki klor atomu ve iki *geminal* pirolidin içerir ve iki molekülden oluşur. 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi) yan grubunda, fenil halkaları arasındaki dihedral açı 81,8(2)°'dir. Fosfazen halkası düzlemsel değildir ve konformasyonu burkulmuş kayıktır. Fosfazen halkasındaki P-N bağ uzunluklarının ortalaması 1,584(5) Å'dur. İki *ansa*-P atomunun stereojenik olması beklenir (mezo). *P cab* uzay grubuna dahildir ve hücre parametreleri *a*= 11,467(5), *b*= 16,553(2), *c*= 28,542(7) Å olarak ölçülmüştür.

P ... P mesafeleri 2,701(5) - 2,798(4) Å arasında değişir. Halka içi N-P-N, N'-P'-N' ve P-N-P, P'-N'-P' açıları beklenmedik bir biçimde 113,3(3)° - 120,1(3)° ve 117,0(3)° - 123,8(3)° gibi geniş bir aralıkta değişir. Pirolidin halkalarının fosfazen halkasına

elektron salma özelliği halka içi N2-P3-N3 [113,3(3)°] açısını (çizelge 5.12.) daraltır. Molekül içi C-H ... N hidrojen bağının (çizelge 5.13.) P1-N1-P2 [117,0(3)°] (çizelge 5.12.) açısını daralttığı düşünülebilir.

Çizelge 5.11. Bileşik (5) için atomlar arası uzaklıklar

P1	N1	1,578(5)	P3	N2	1,1618(5)
P1	N3	1,557(6)	P3	N3	1,609(5)
P1	O1	1,590(4)	P3	N6	1,630(5)
P2	N1	1,589(5)	P3	N7	1,613(6)
P2	N2	1,554(5)	O1	C1	1,414(6)
P2	O2	1,599(4)	O2	C13	1,1,408(7)

Çizelge 5.12. Bileşik (5)'in geometrik parametreleri

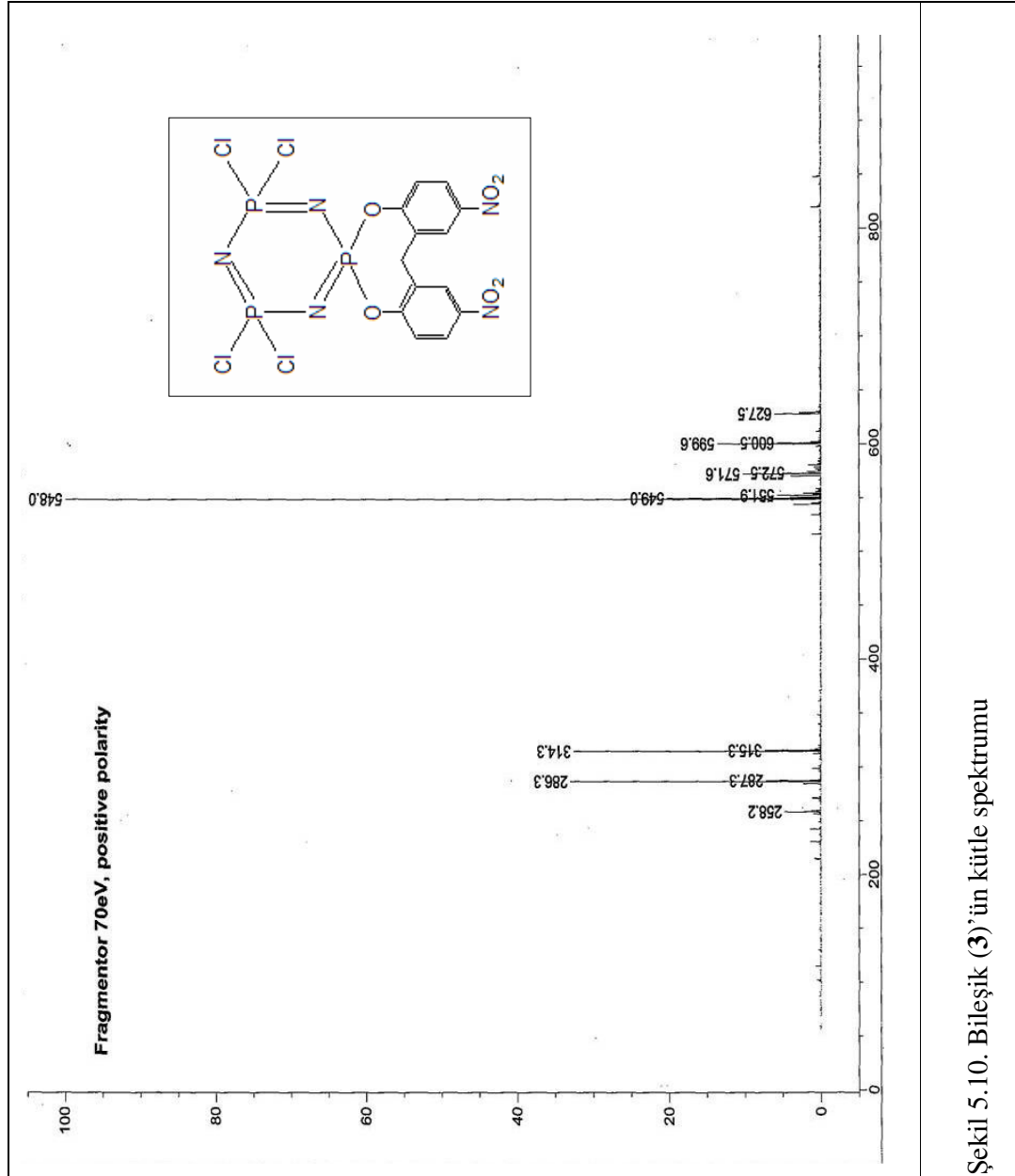
O1-P1-N1	111,4(2)	N3-P3-N6	114,5(3)
O1-P1-N3	106,2(3)	N3-P3-N7	105,5(3)
N1-P1-N3	120,1(3)	N6-P3-N7	104,2(3)
O2-P2-N1	109,5(2)	P1-N1-P2	117,0(3)
O2-P2-N2	111,2(3)	P2-N2-P3	123,8(3)
N1-P2-N2	118,9(3)	P1-N3-P3	123,1(3)
N2-P3-N3	113,6(9)	P1-O1-C1	126,3(4)
N2-P3-N6	105,1(3)	P2-O2-C13	116,7(3)
N2-P3-N7	114,2(3)		

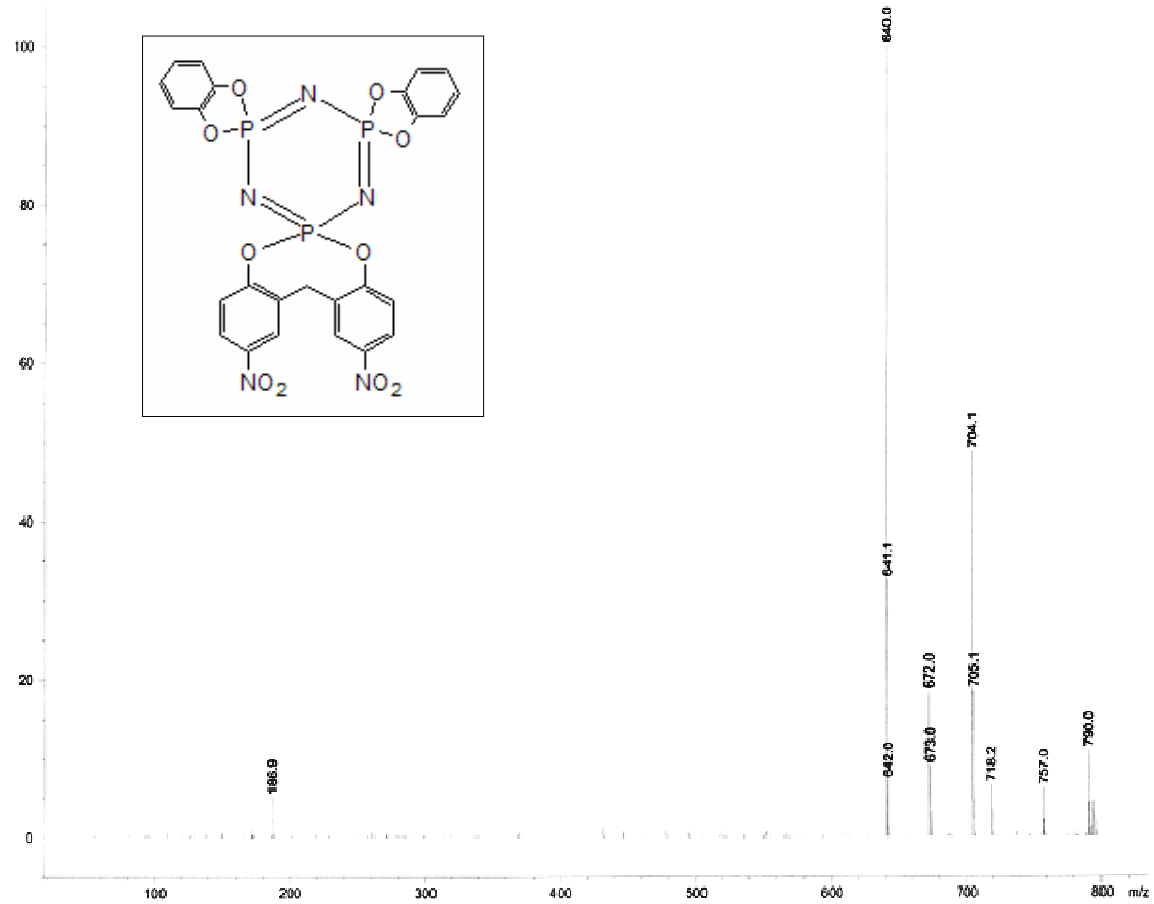
Çizelge 5.13. Bileşik (5) için hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

D-H ...A	D-H	H ...A	D...A	D-H...A
C7 H72... N1	0,95(6)	2,37(5)	3,078(9)	131(4)

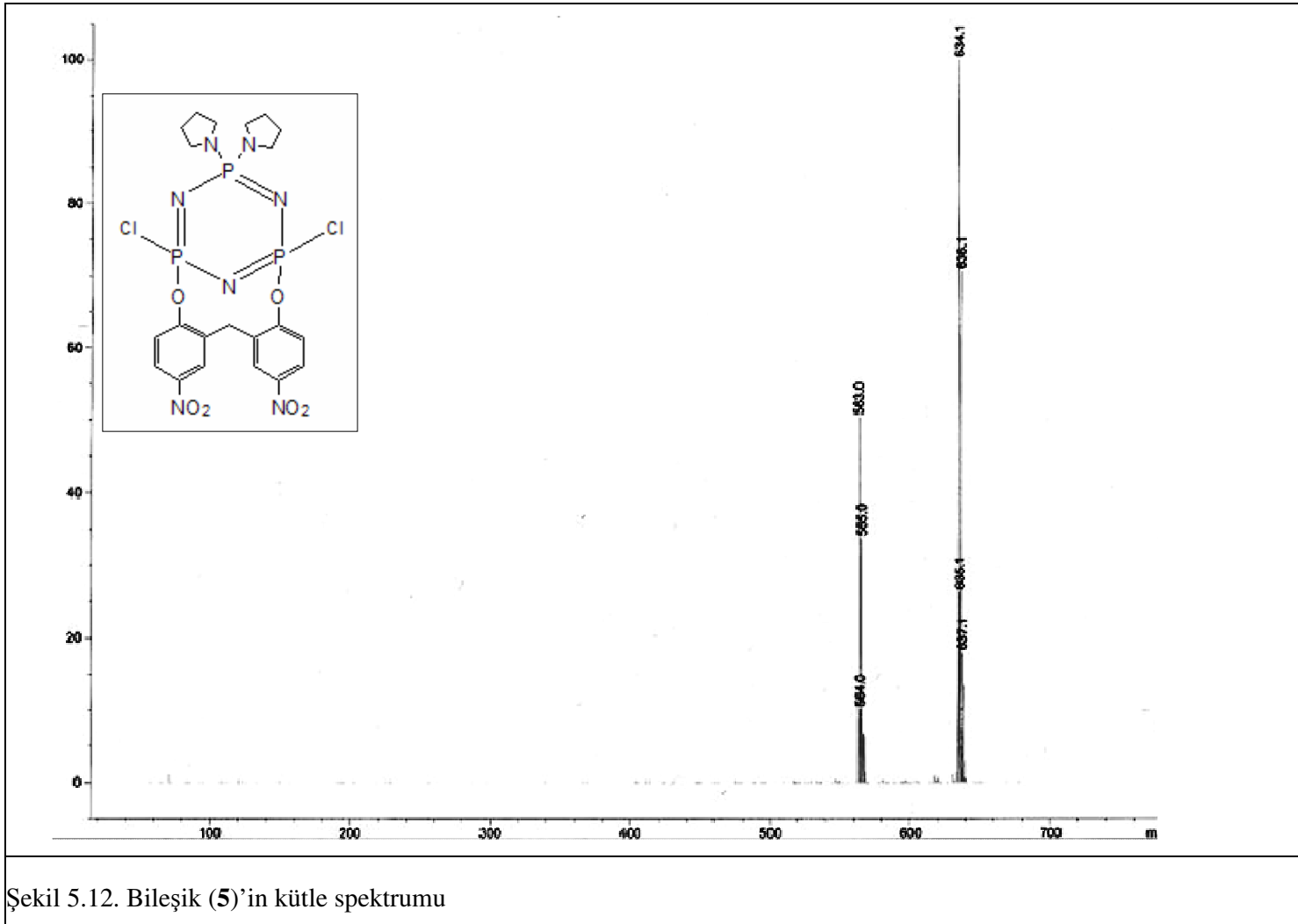
5.8. Spektrumlar

5.8.1. Kütle spektrumları

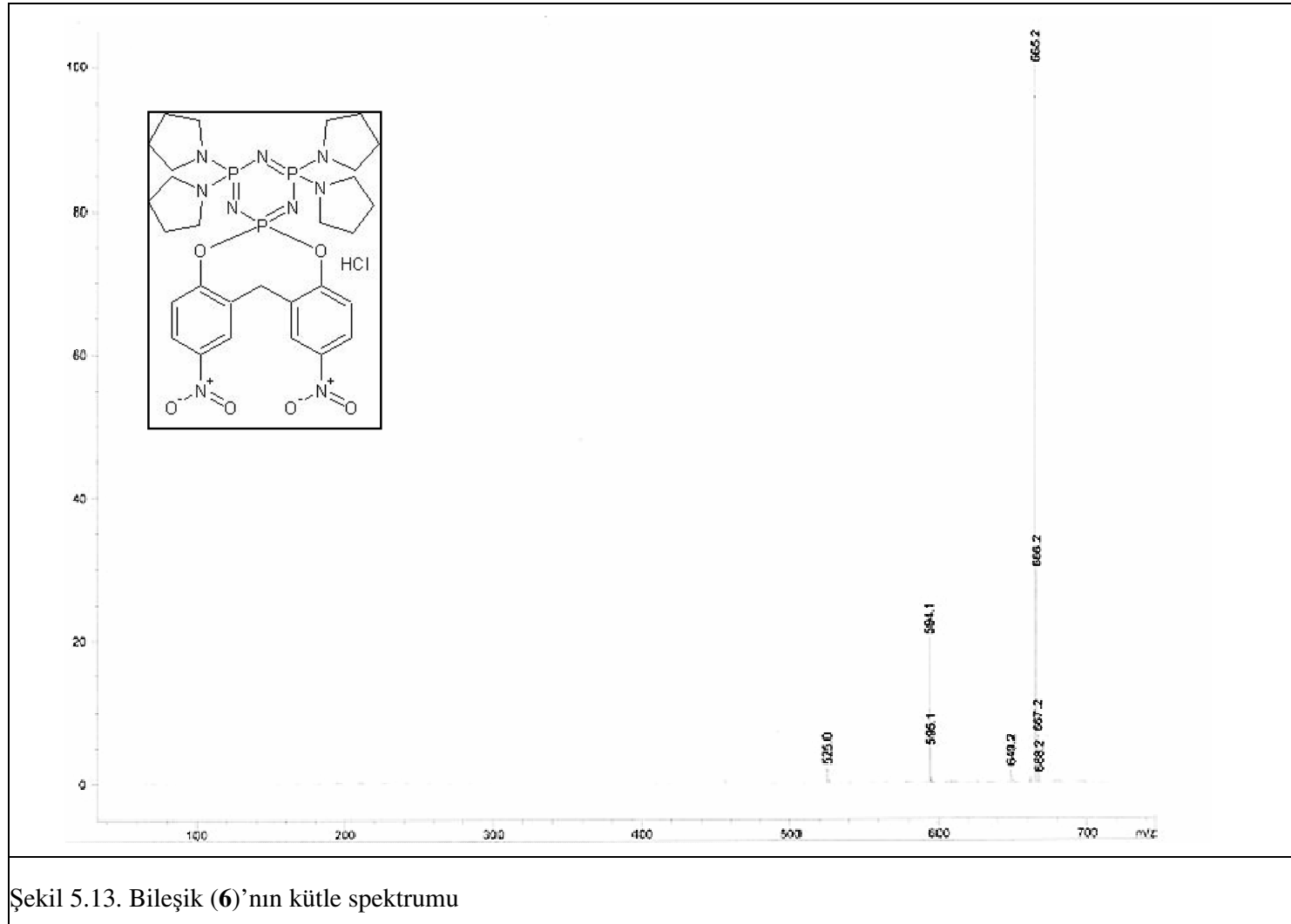


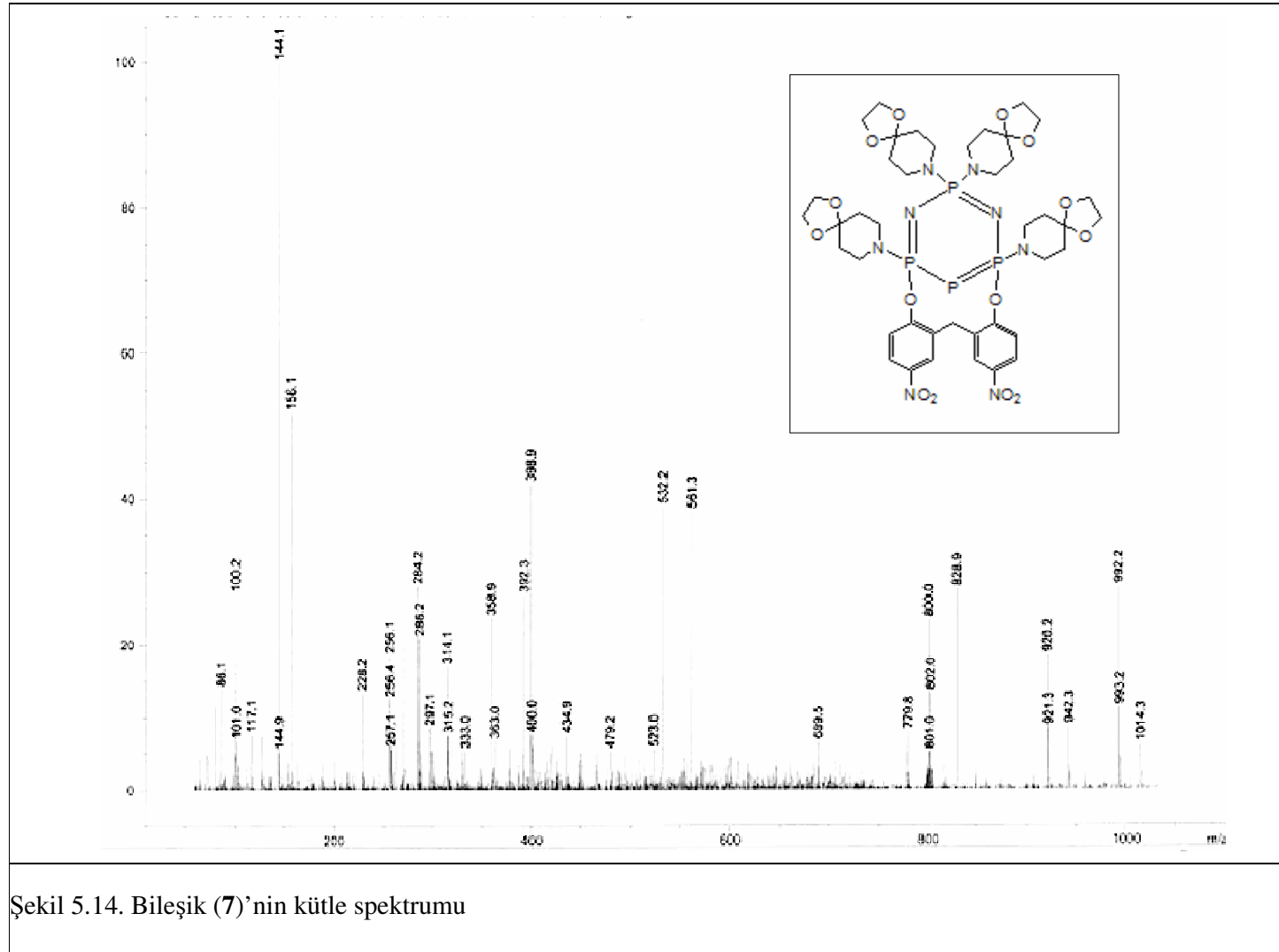


Şekil 5.11. Bileşik (4)'ün kütle spektrumu

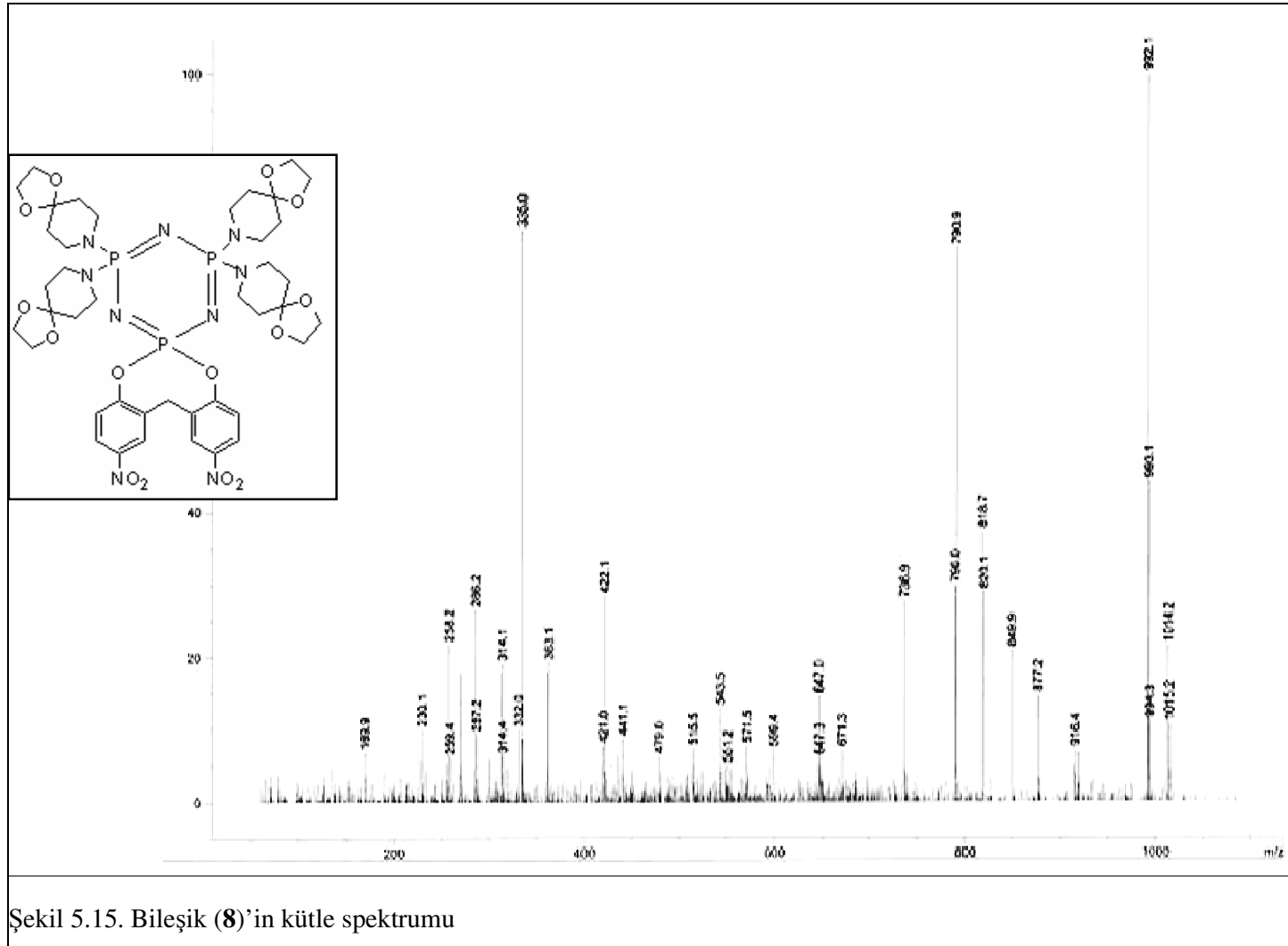


Şekil 5.12. Bileşik (5)'in kütle spektrumu



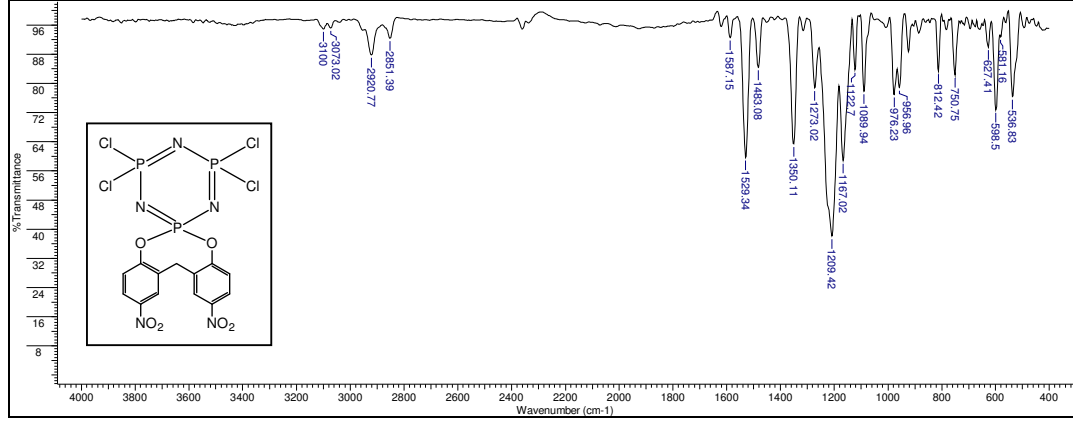


Şekil 5.14. Bileşik (7)'nin kütle spektrumu

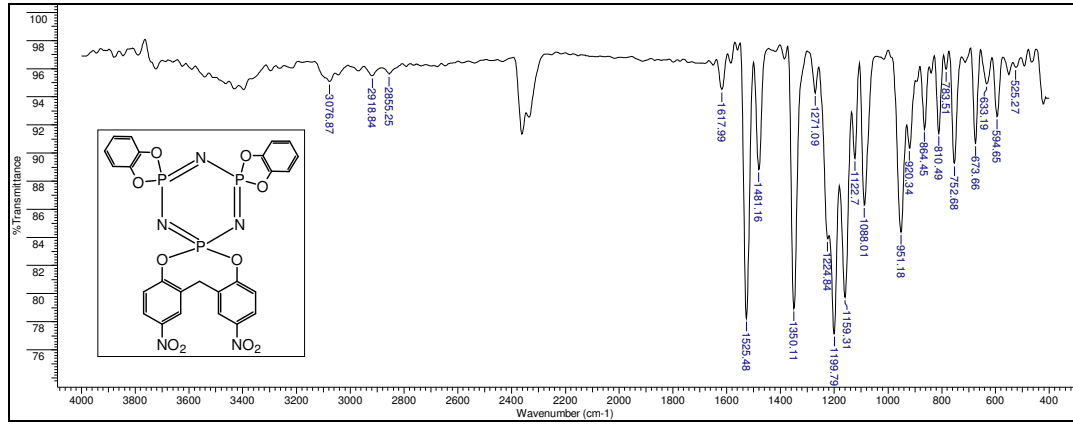


Şekil 5.15. Bileşik (8)'in kütle spektrumu

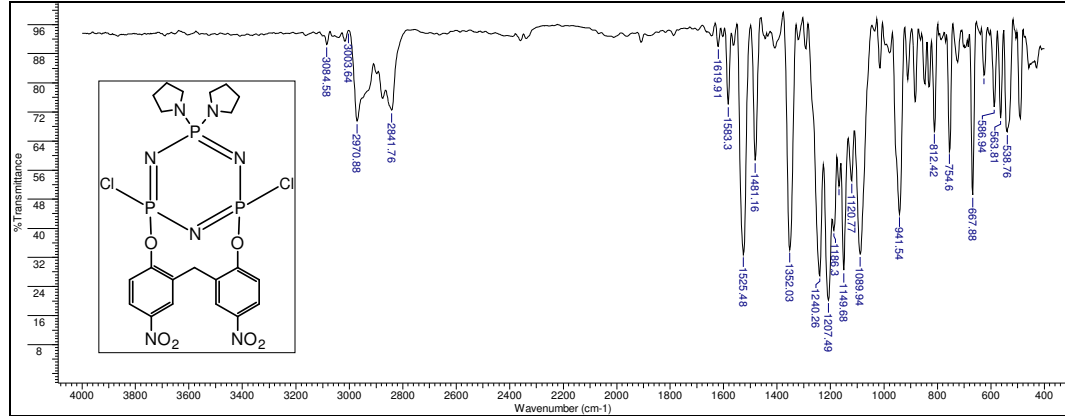
5.8.2. IR spektrumları



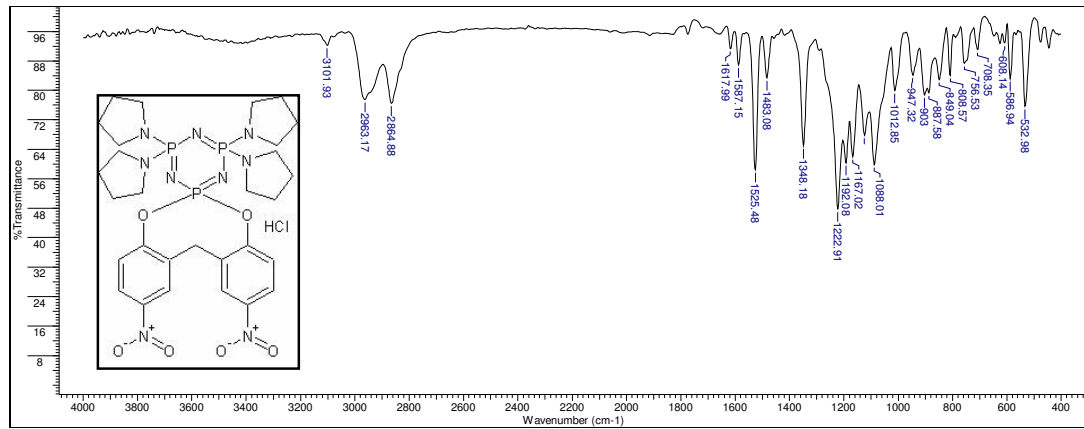
Şekil 5.16. Bileşik (3)'ün FTIR spektrumu



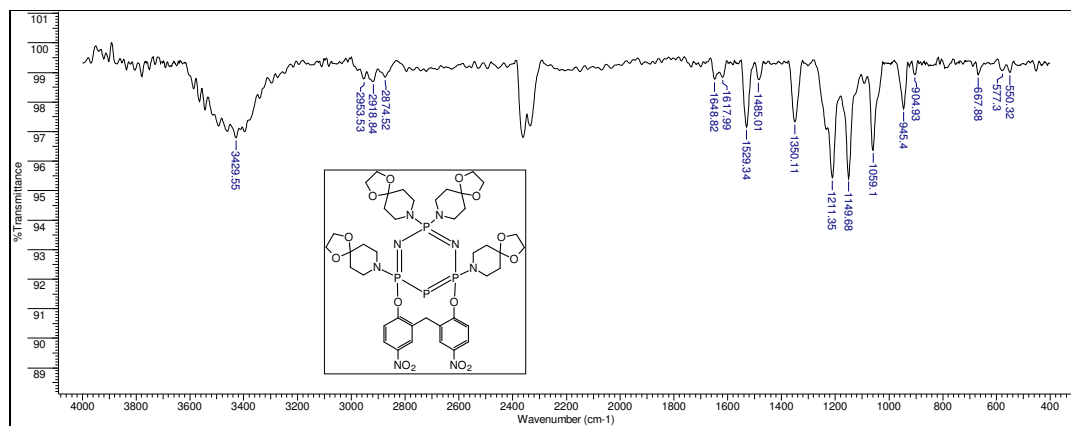
Şekil 5.17. Bileşik (4)'ün FTIR spektrumu



Şekil 5.18. Bileşik (5)'in FTIR spektrumu

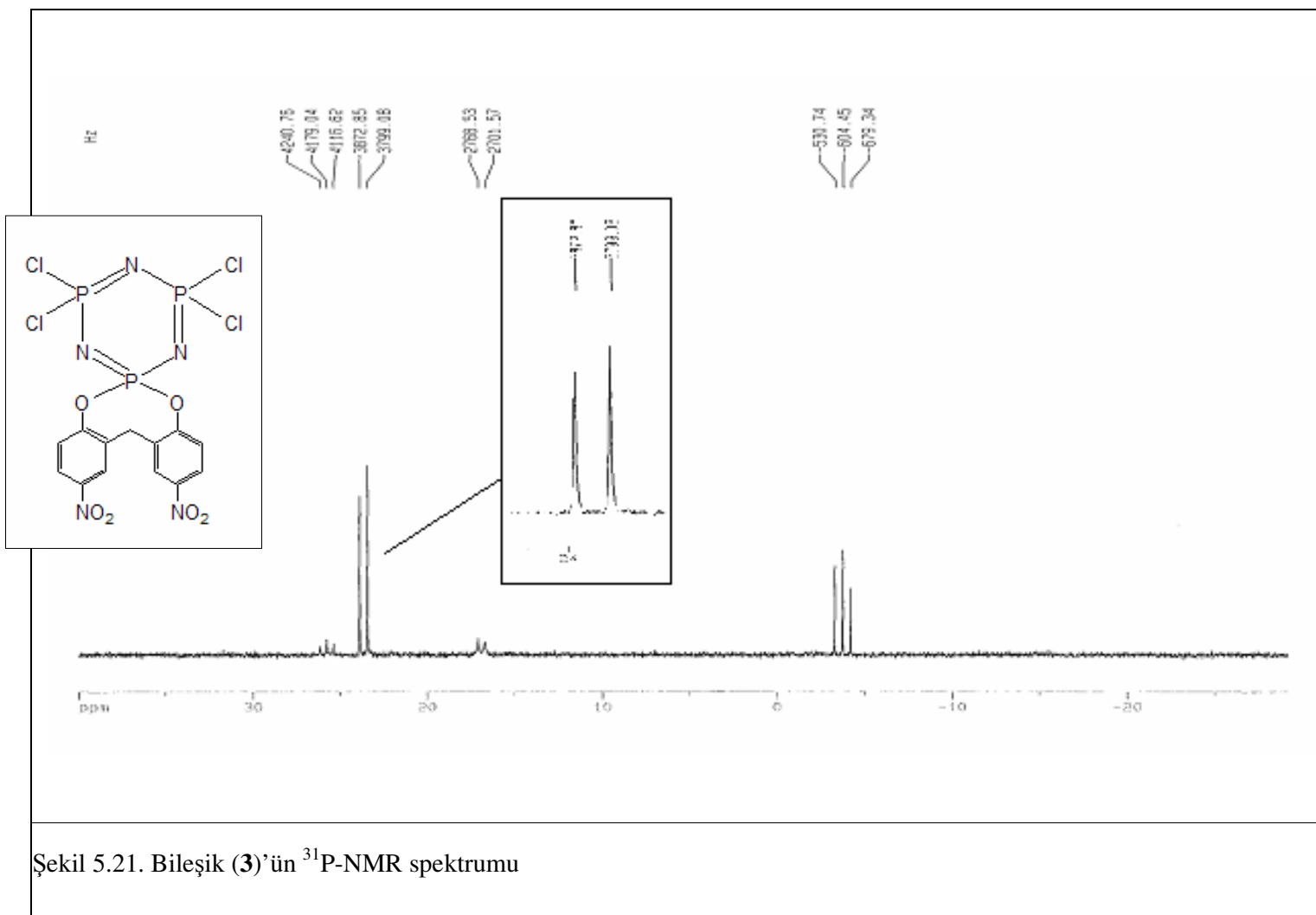


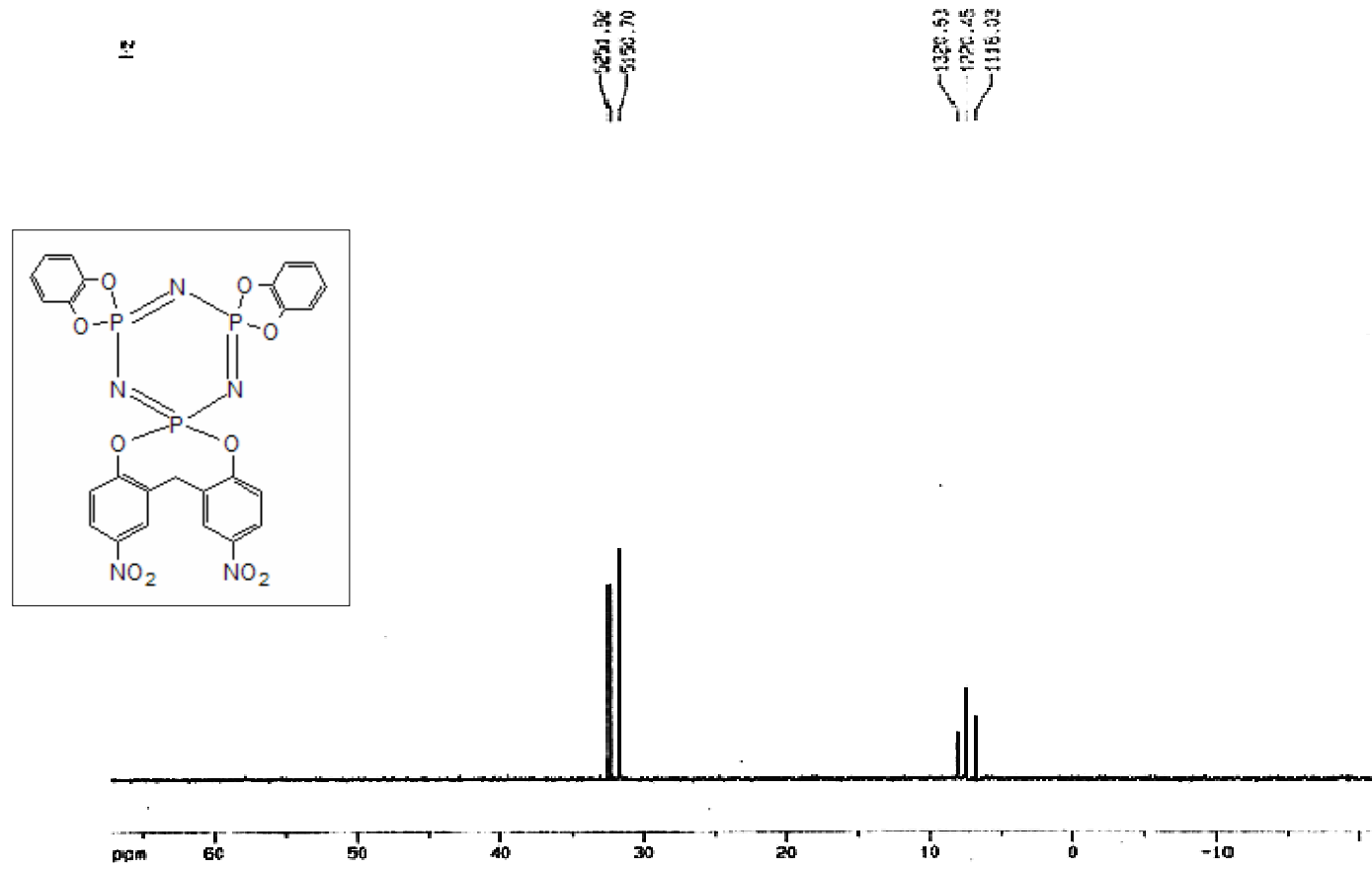
Şekil 5.19. Bileşik (6)'nın FTIR spektrumu



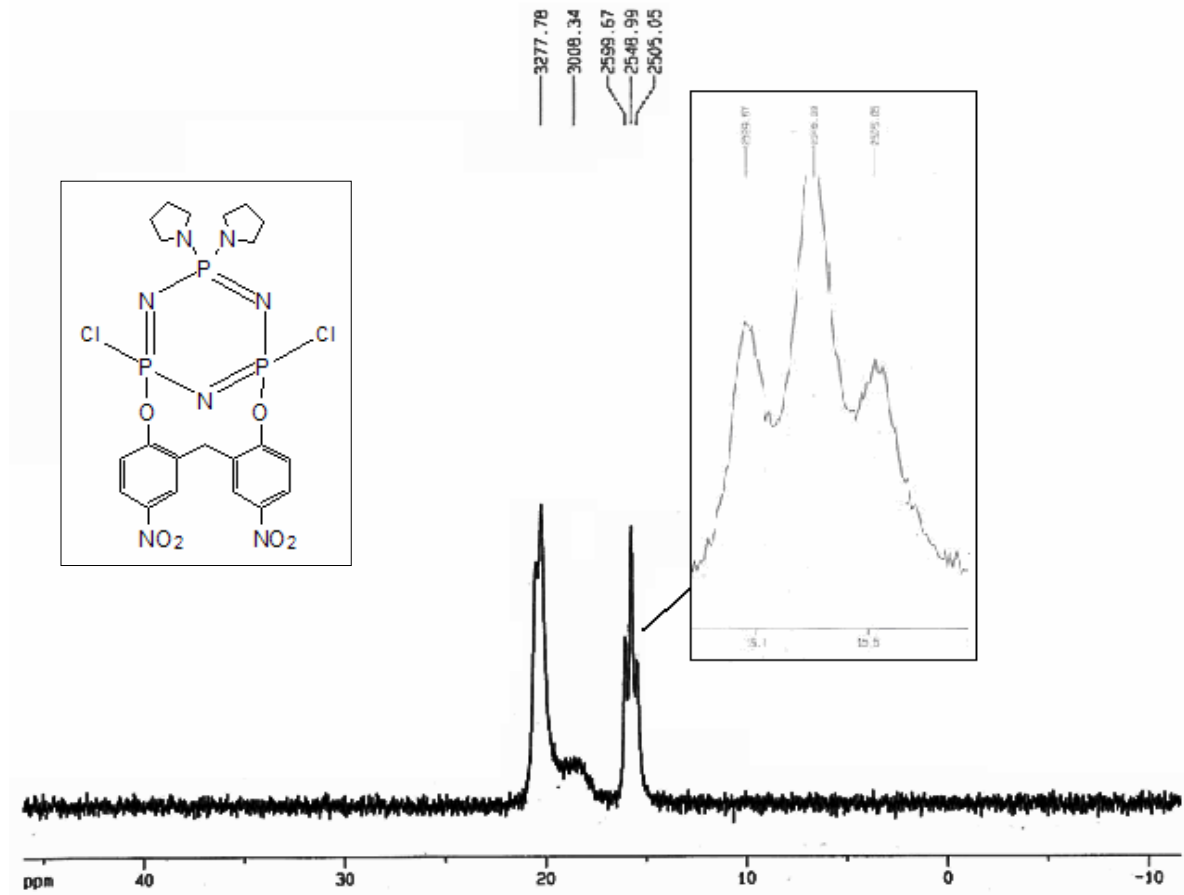
Şekil 5.20. Bileşik (7)'nin FTIR spektrumu

5.8.3. ^{31}P -NMR spektrümleri

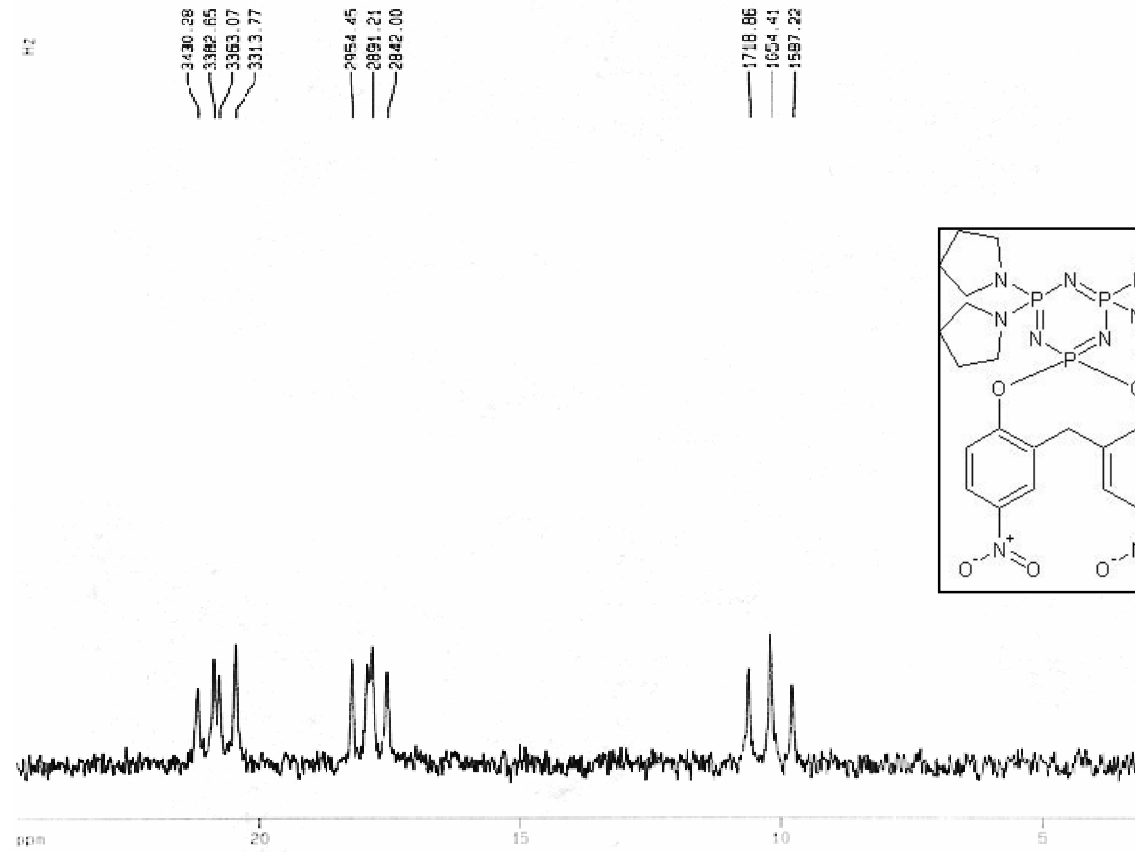




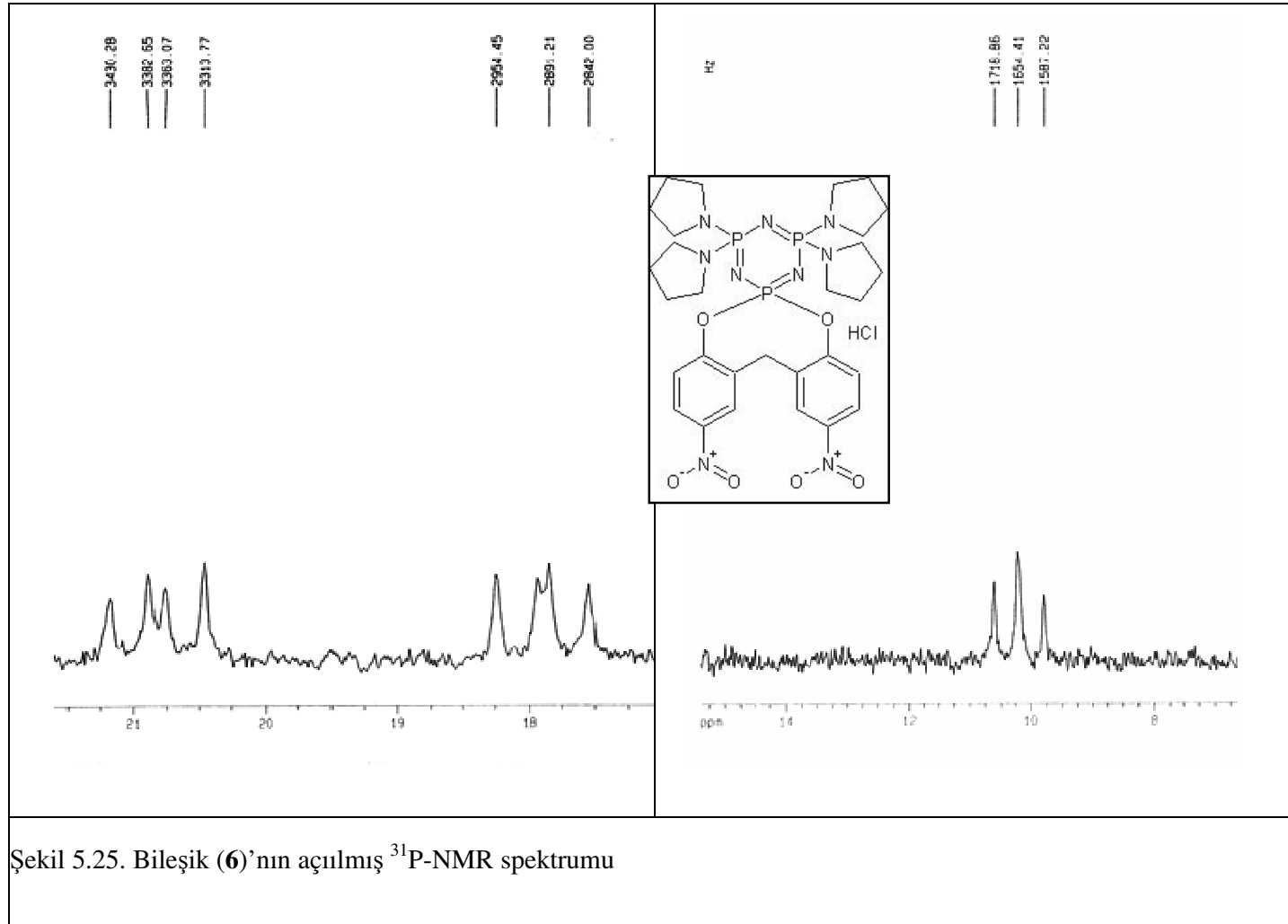
Şekil 5.22. Bileşik (4)'ün ^{31}P -NMR spektrumu

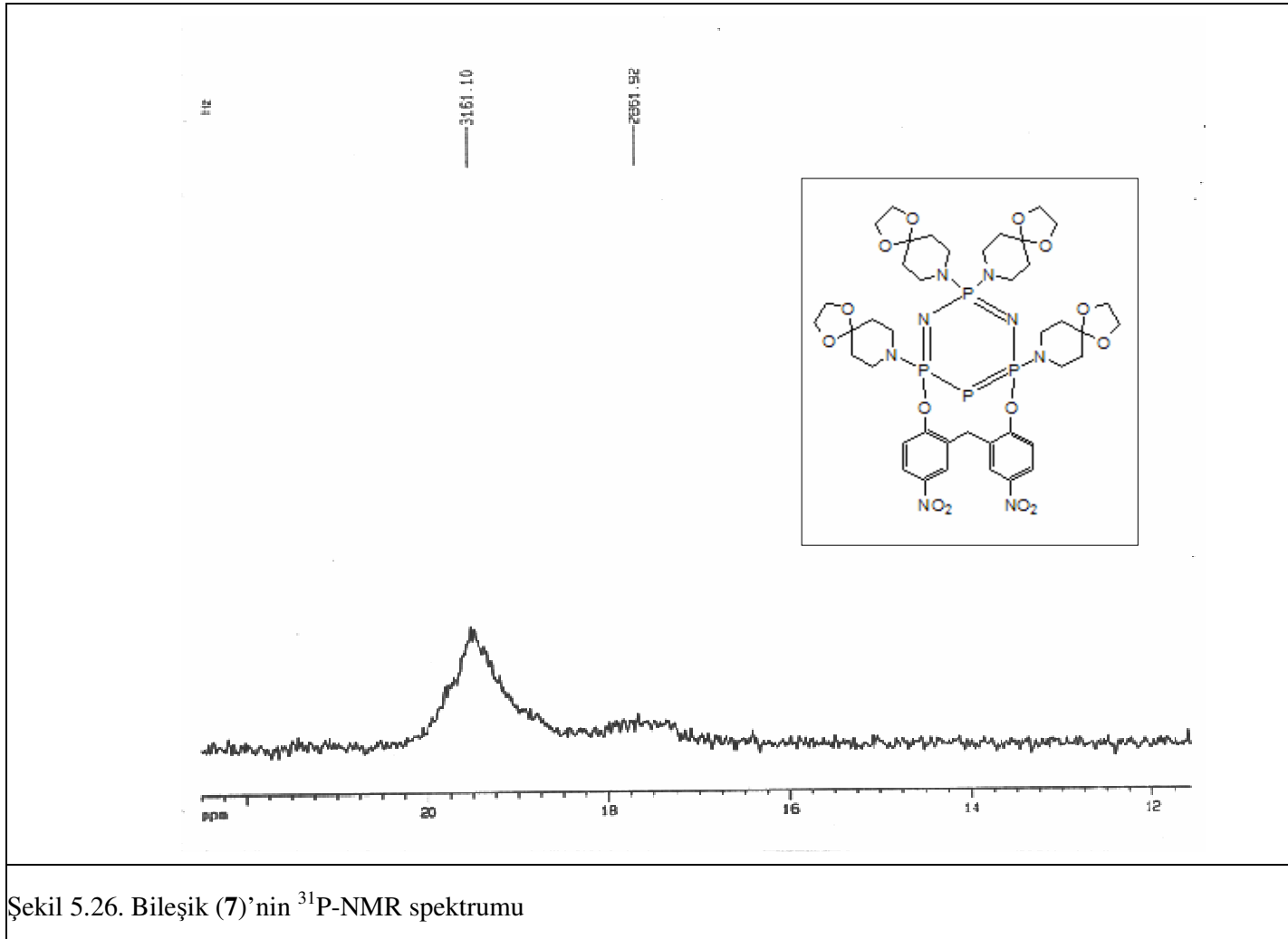


Şekil 5.23. Bileşik (5)'in ^{31}P -NMR spektrumu



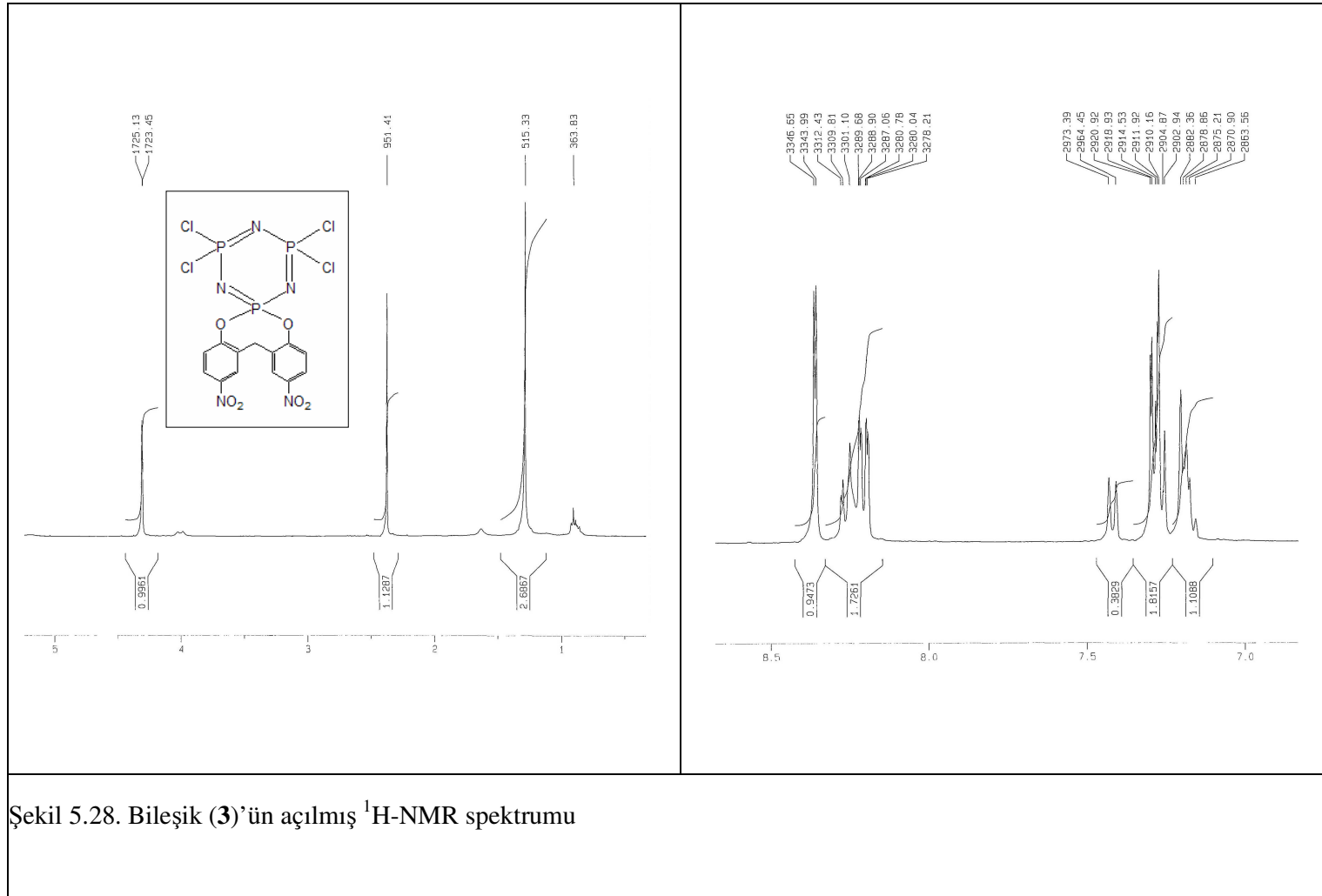
Şekil 5.24. Bileşik (6)'nın ^{31}P -NMR spektrumu



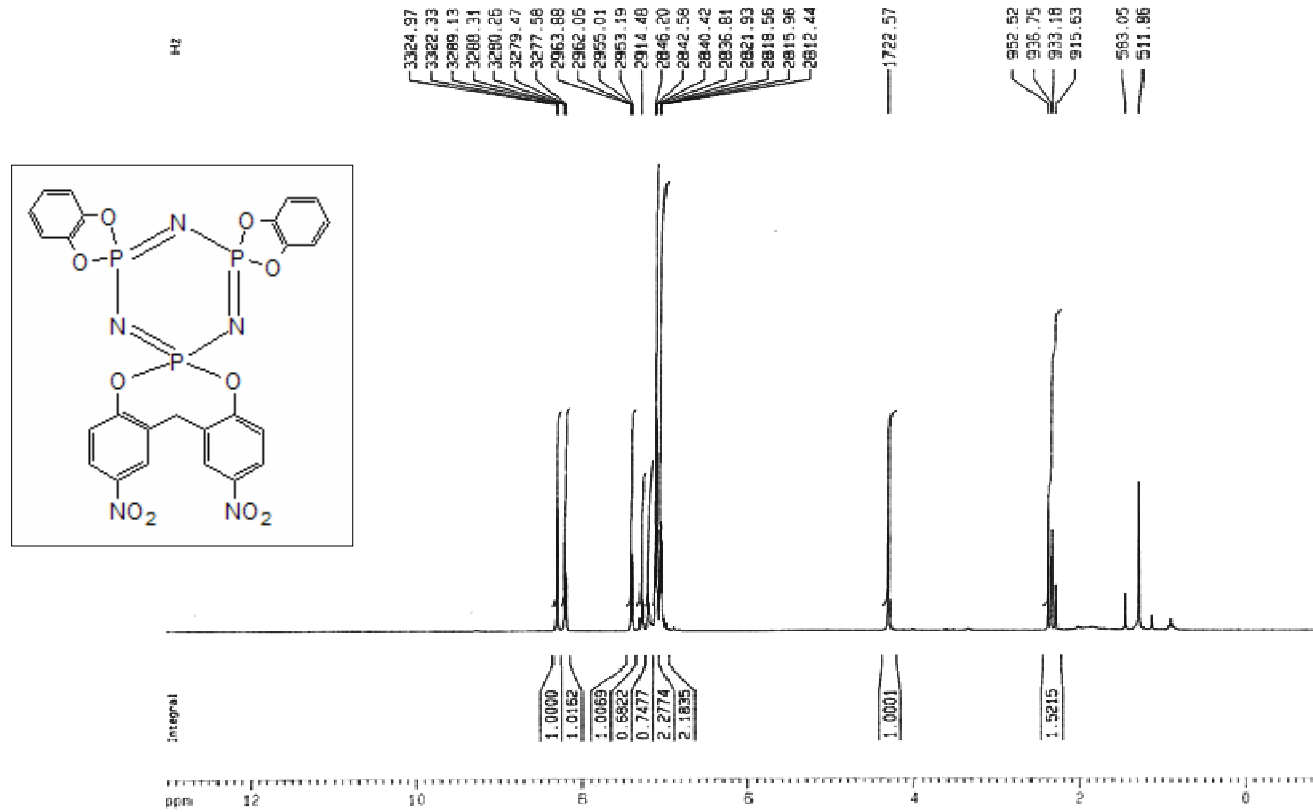


The figure displays the ¹H-NMR spectrum of compound (3). The chemical structure of compound (3) is shown in the inset: a central phosphorus atom (P) is bonded to two chlorine atoms (Cl) and two oxygen atoms (O). The oxygen atoms are part of a 1,2-bis(methylphenyl)phosphine oxide moiety, where the methyl groups are at the 3 and 5 positions of the phenyl rings, and the phosphorus atom is bonded to the 1 and 2 positions of the rings. The spectrum shows several peaks in the aromatic region (6.5-8.5 ppm) and a broad peak in the aliphatic region (2.5-3.5 ppm). The x-axis is labeled 'ppm' and ranges from 0 to 10. The y-axis is labeled 'Intensity'.

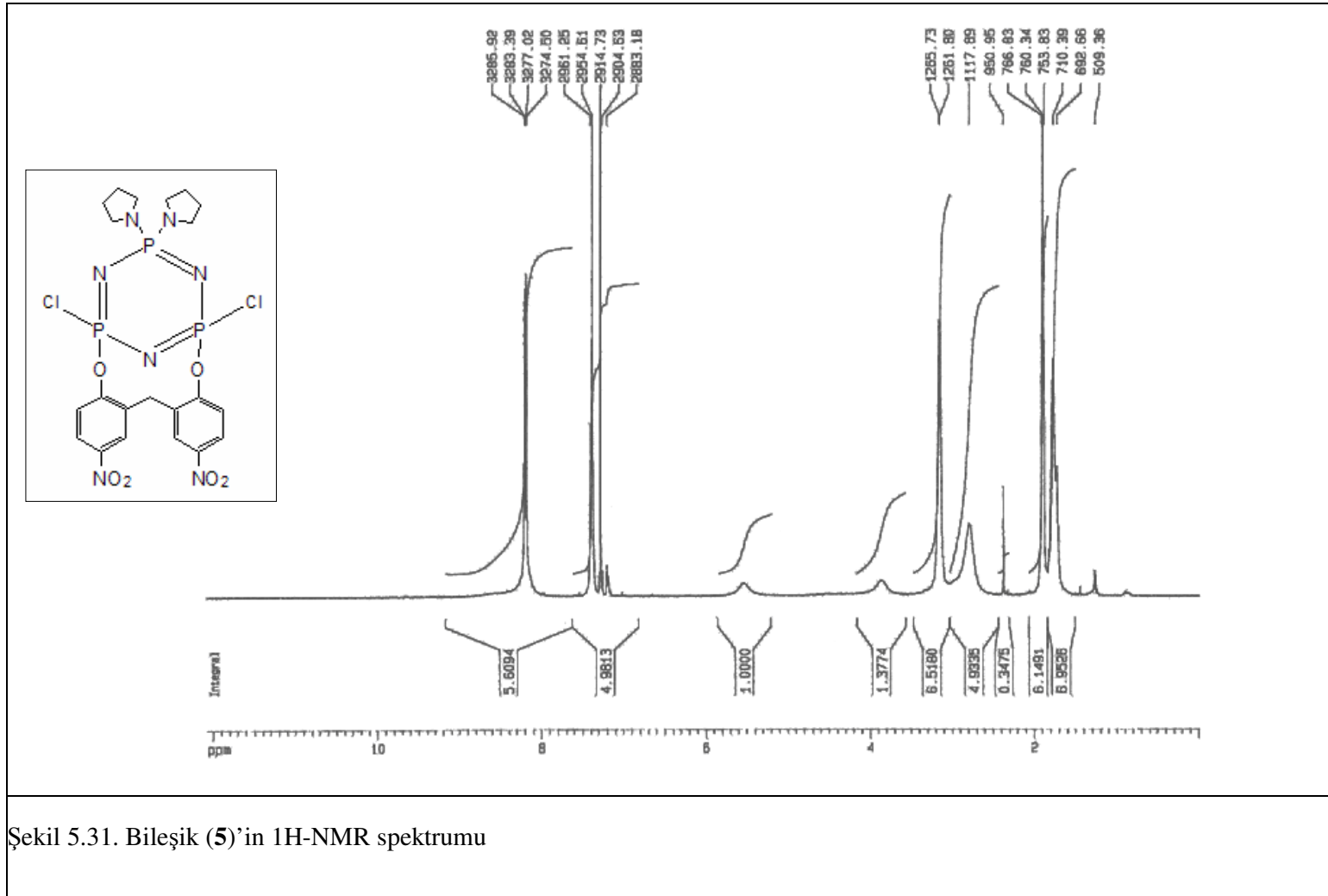
Chemical Shift (ppm)	Integration
~8.2	0.9473
~8.1	1.7261
~7.5	0.9829
~7.4	1.6157
~7.3	1.1068
~4.5	0.9061
~2.5	1.1267
~2.2	2.6367



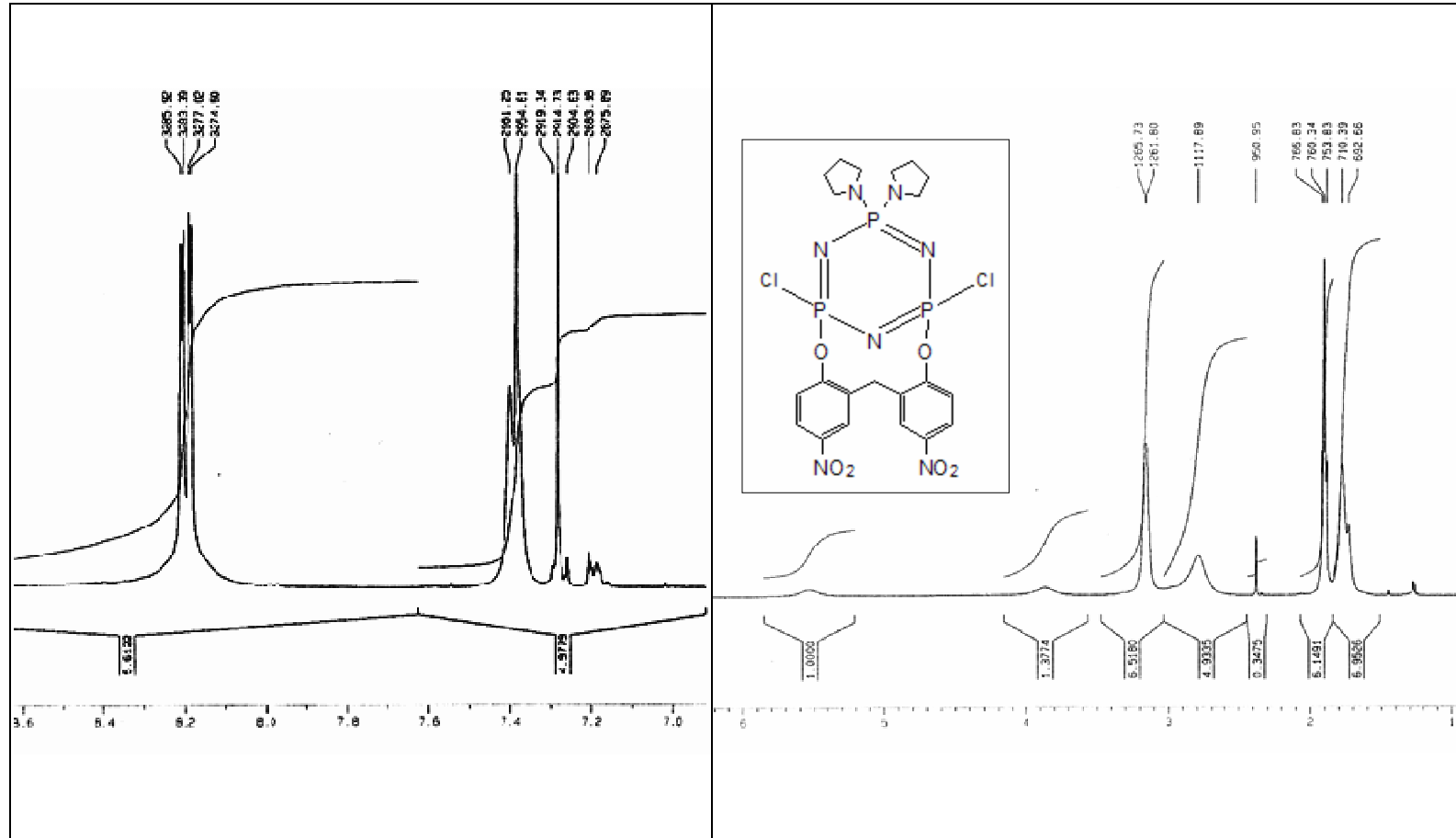
Şekil 5.28. Bileşik (3)'ün açılmış ¹H-NMR spektrumu



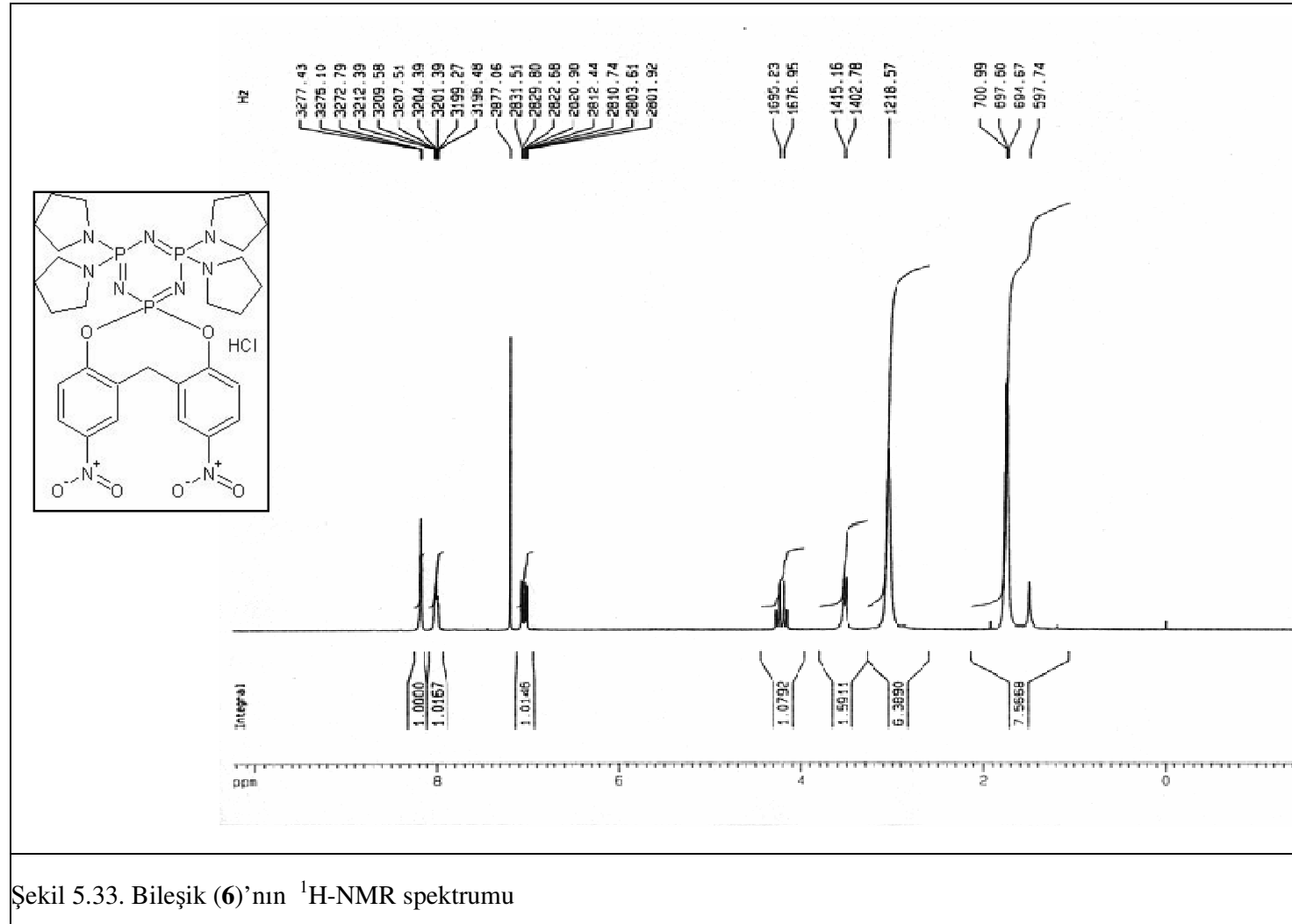
Şekil 5.29. Bileşik (4)'ün ¹H-NMR spektrumu

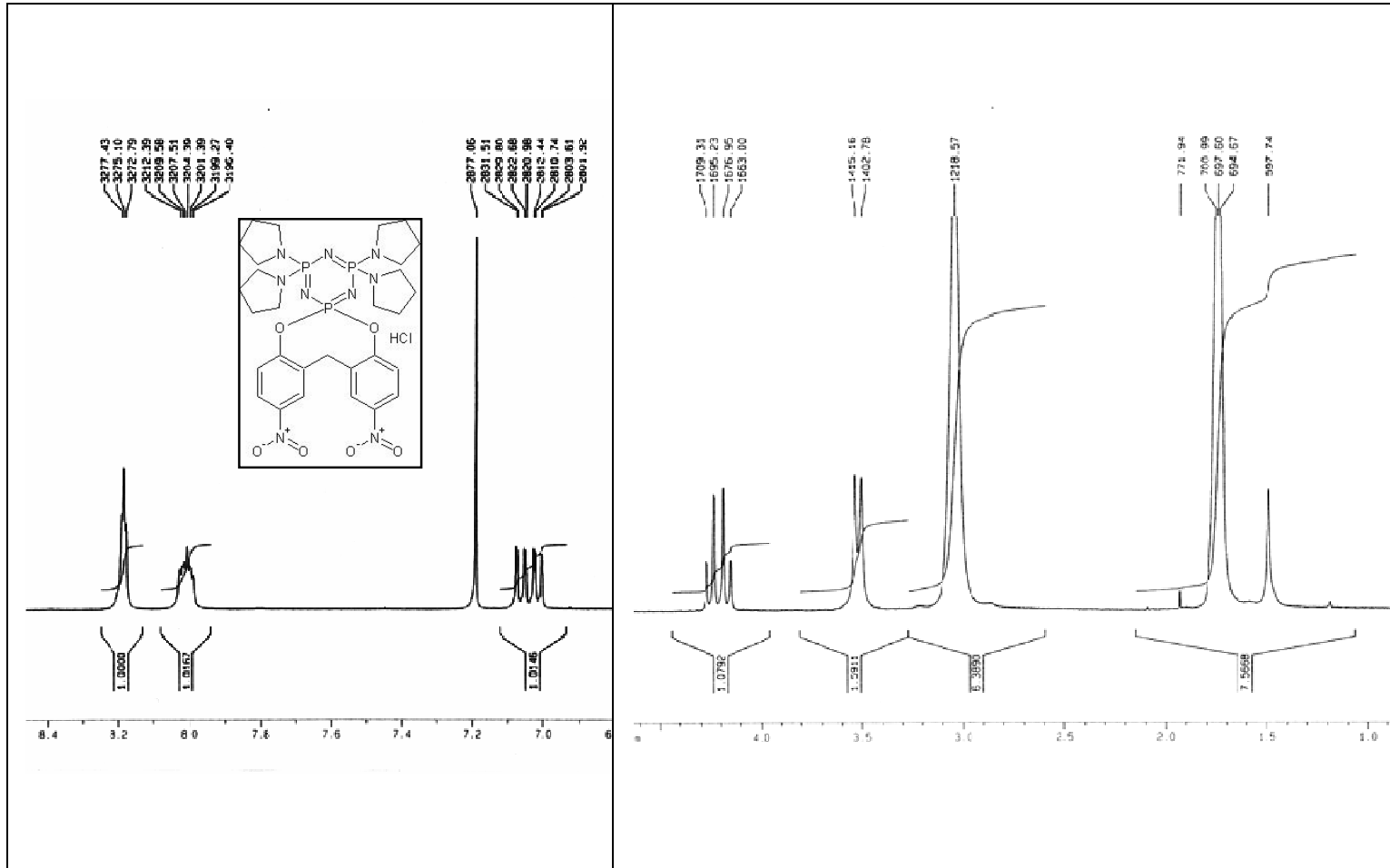


Şekil 5.31. Bileşik (5)'in ¹H-NMR spektrumu

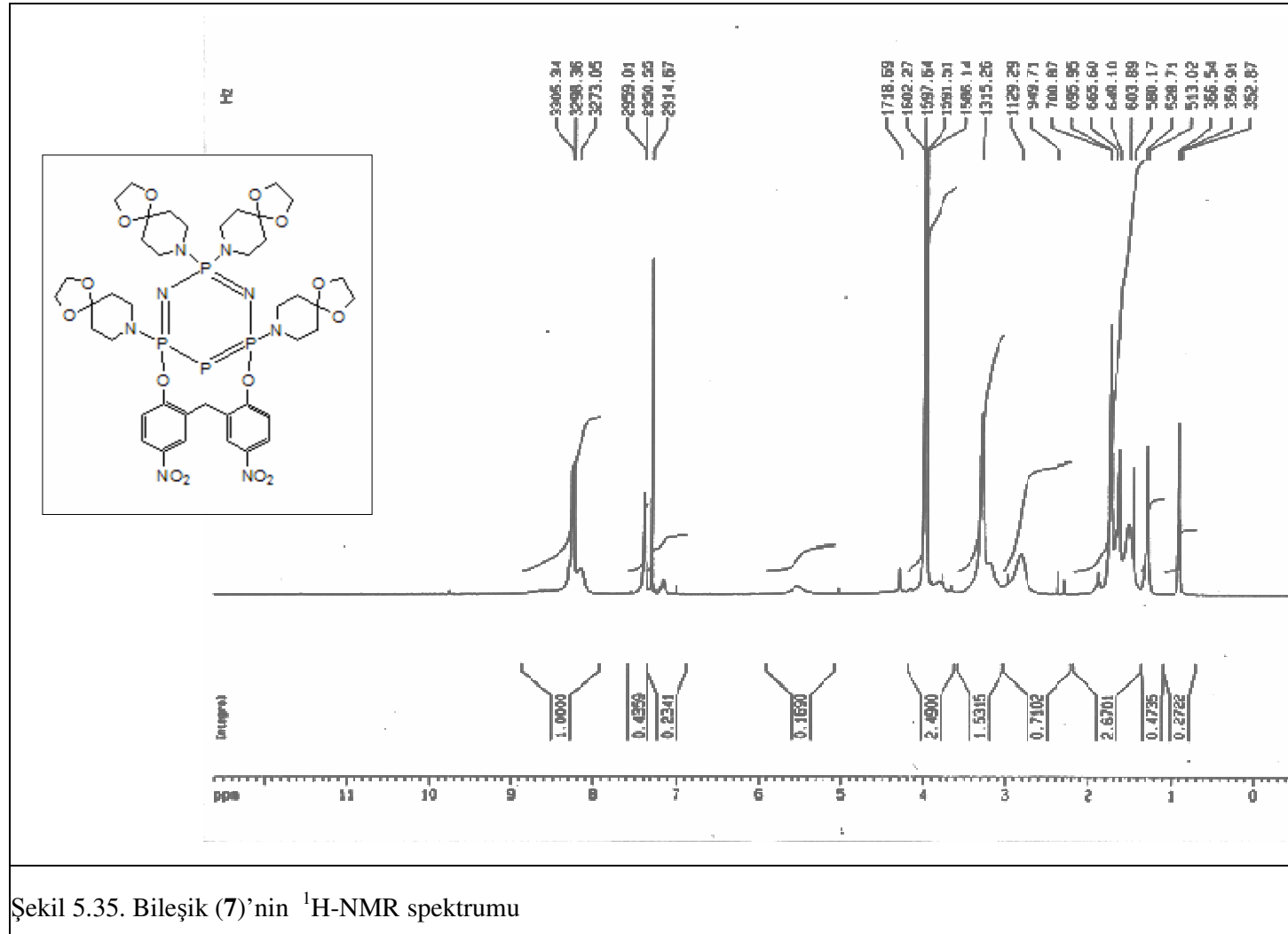


Şekil 5.32. Bileşik (5)'in açılmış ¹H-NMR spektrumu

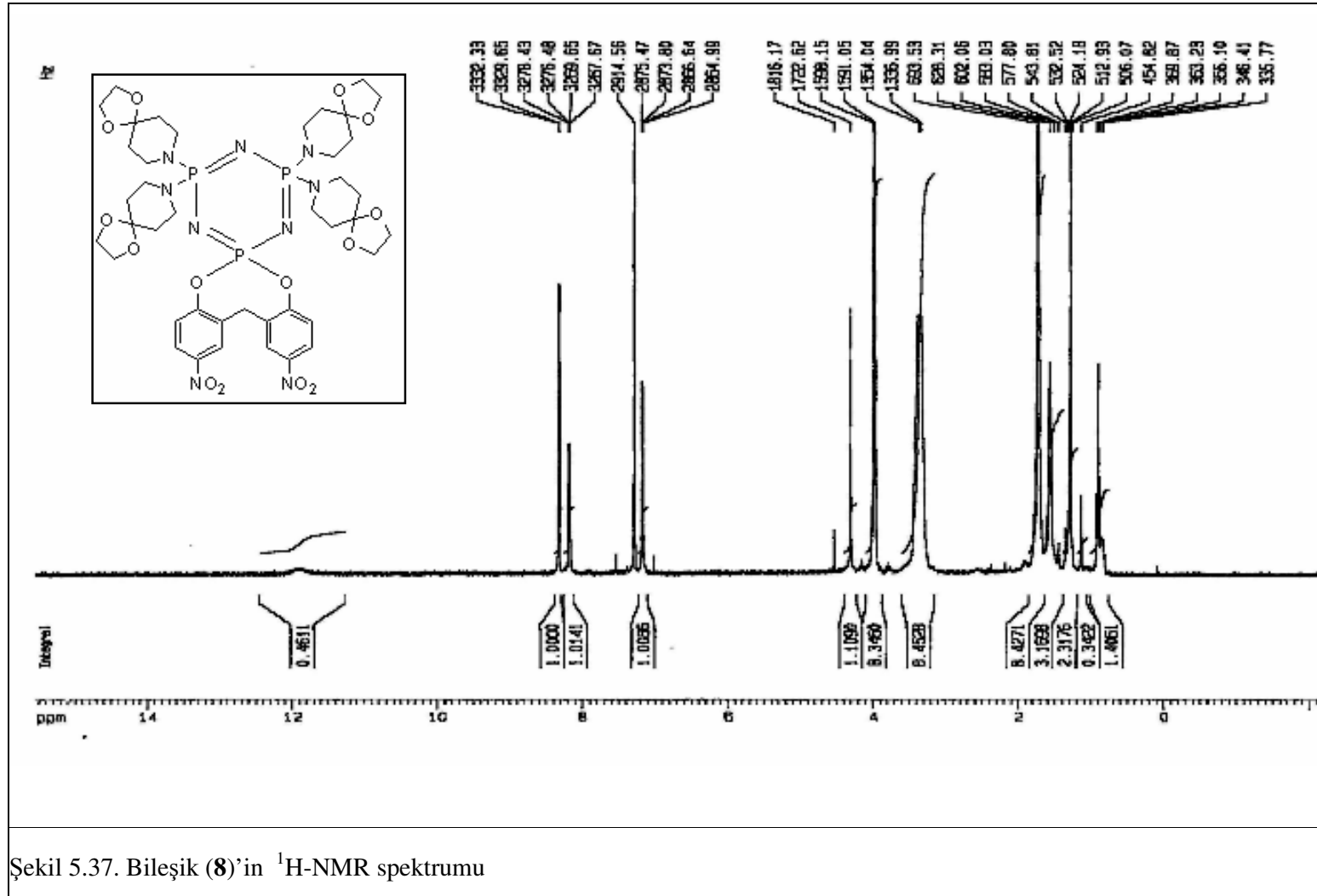




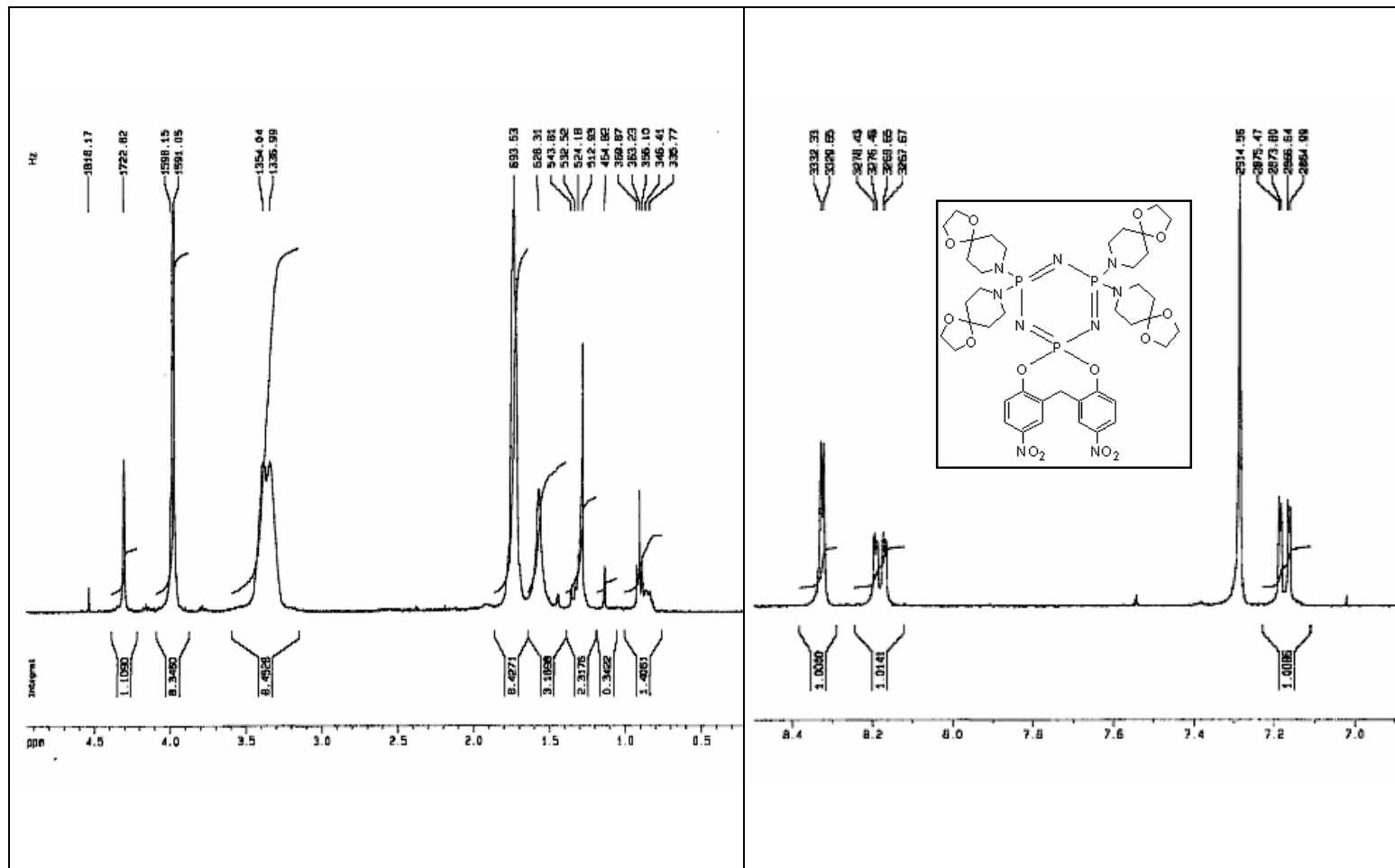
Şekil 5.34. Bileşik (6)'nın açılmış ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.35. Bileşik (7)'nin ^1H -NMR spektrumu

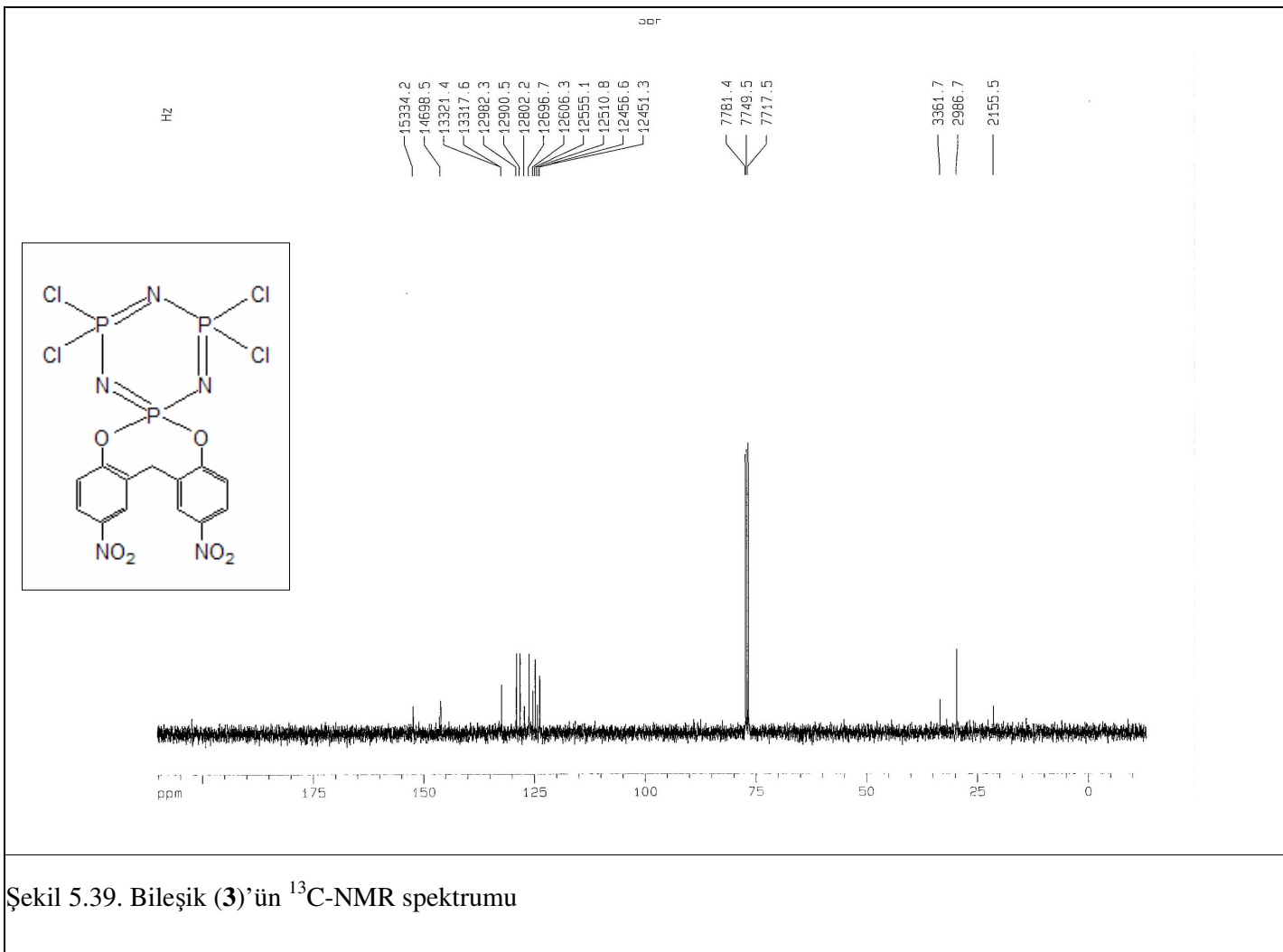


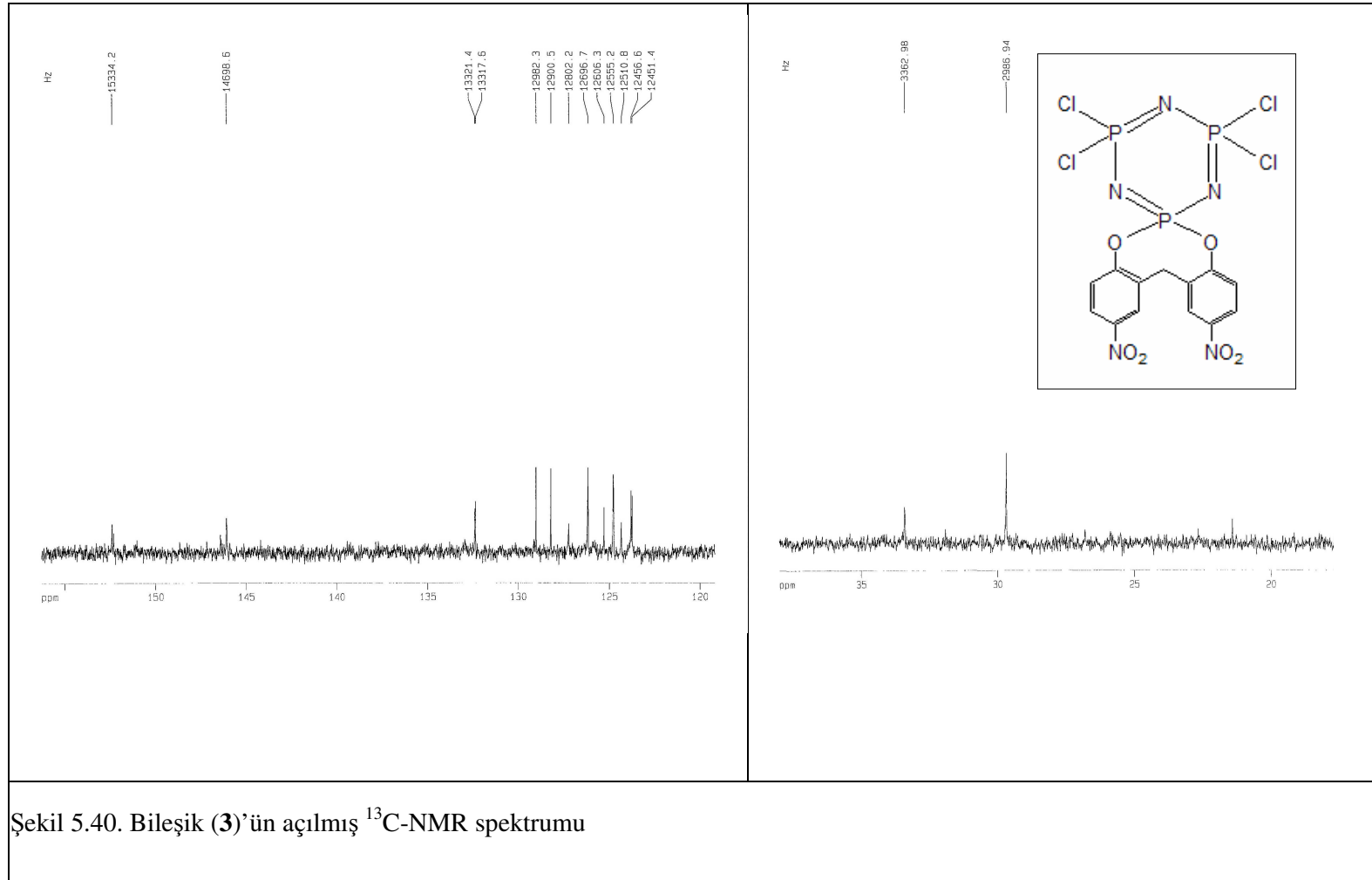
Şekil 5.37. Bileşik (8)'in ^1H -NMR spektrumu



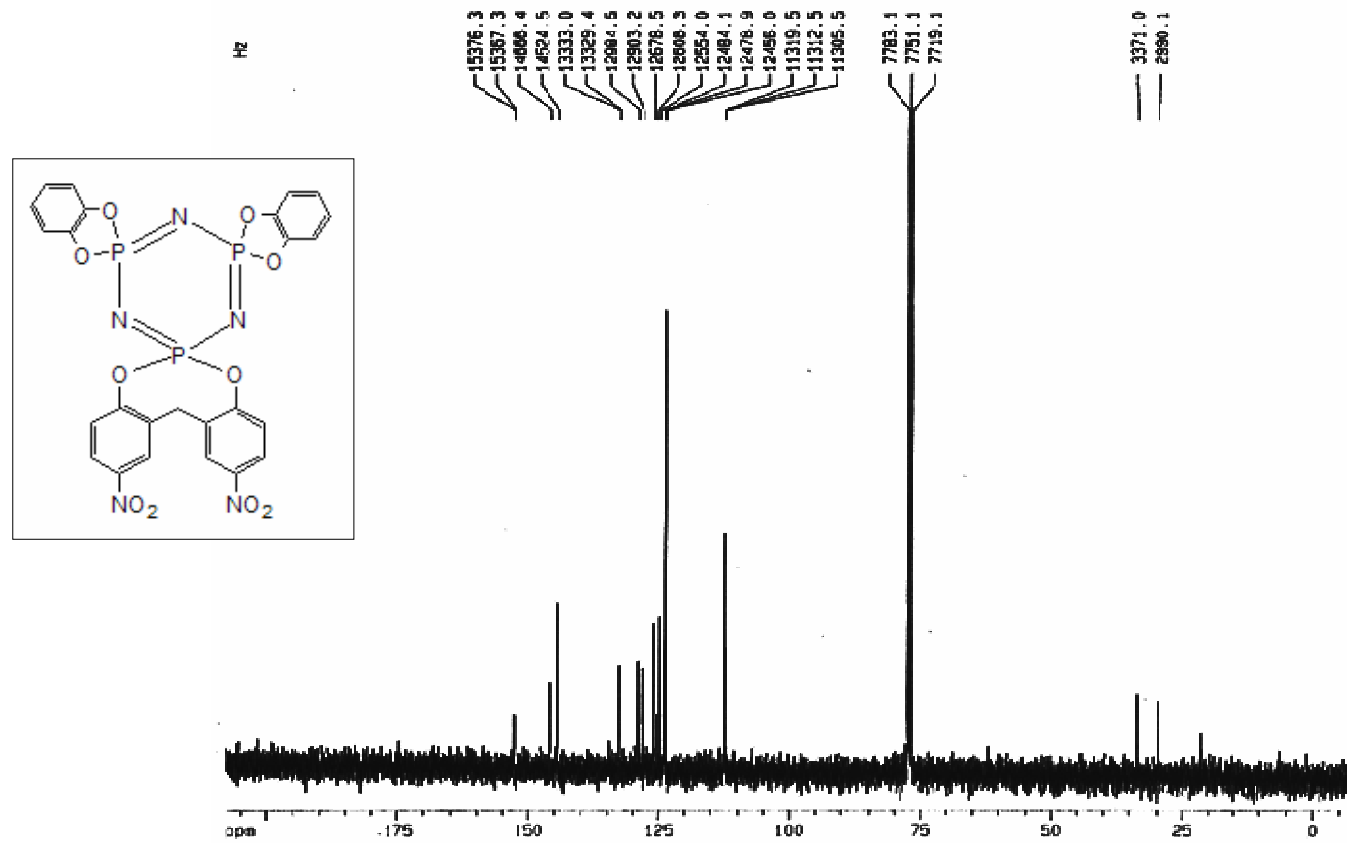
Şekil 5.38. Bileşik (8)'in açılmış ¹H-NMR spektrumu

5.8.5. ¹³C-NMR spektrumları

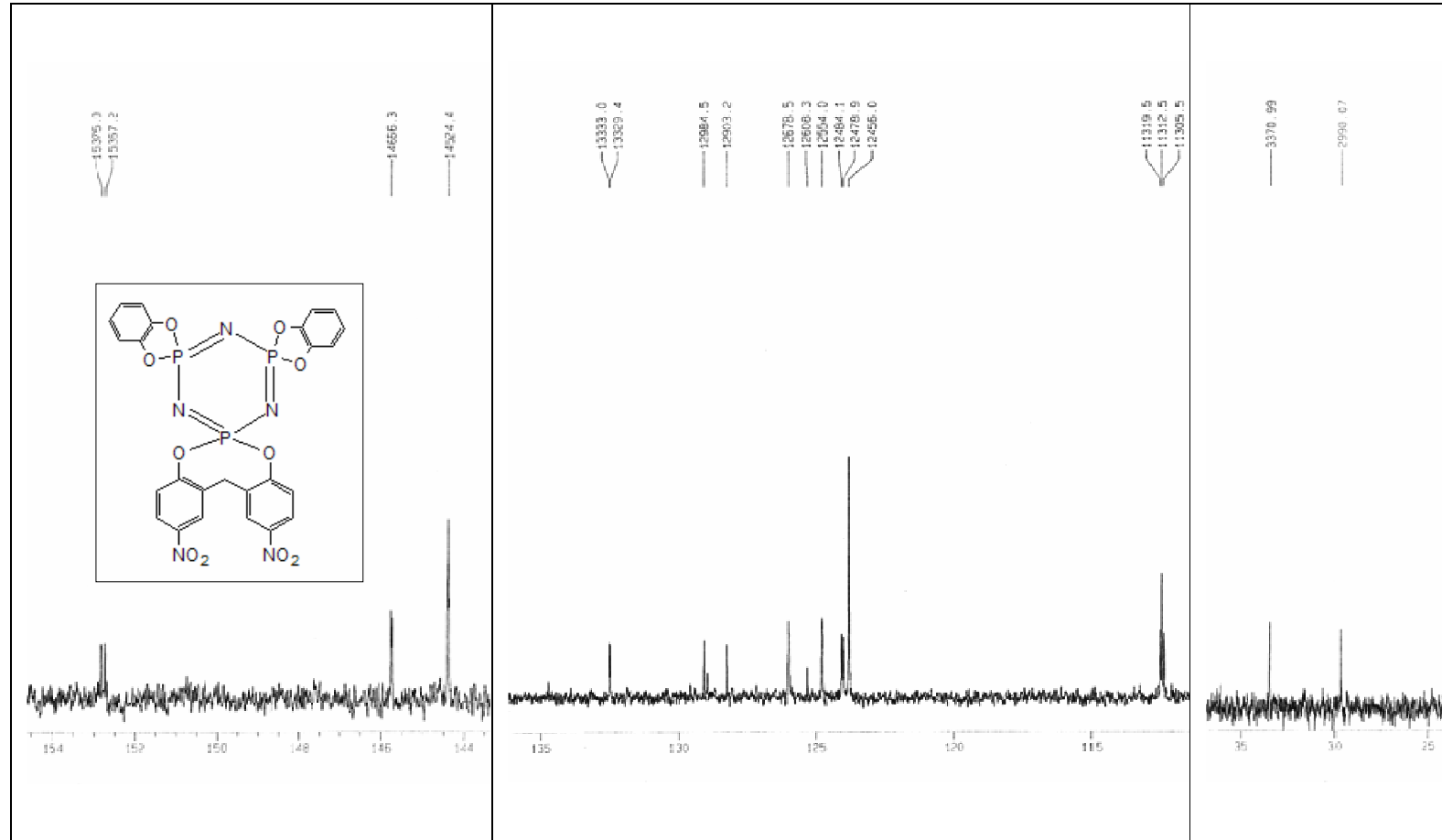




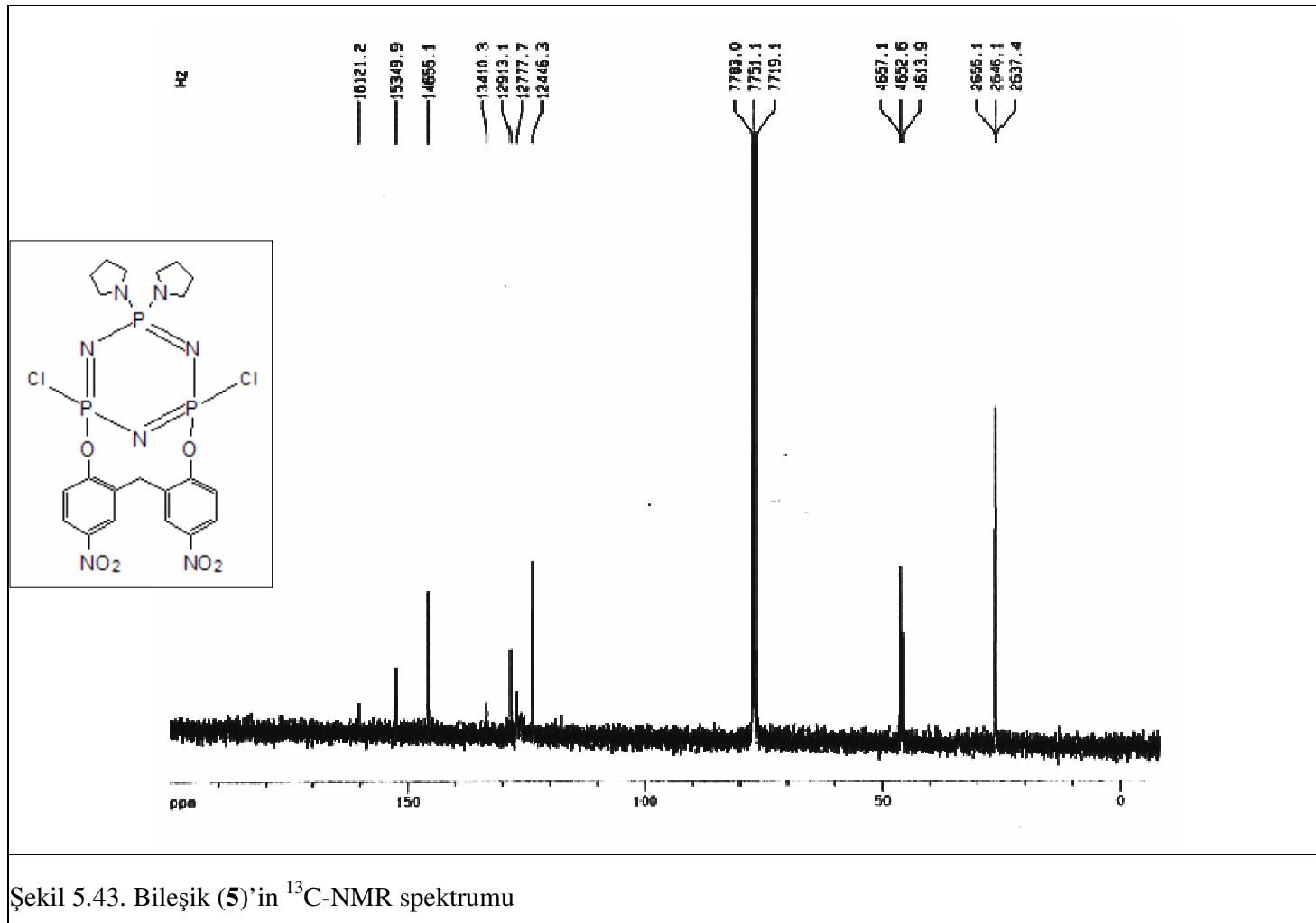
Şekil 5.40. Bileşik (3)'ün açılmış ^{13}C -NMR spektrumu



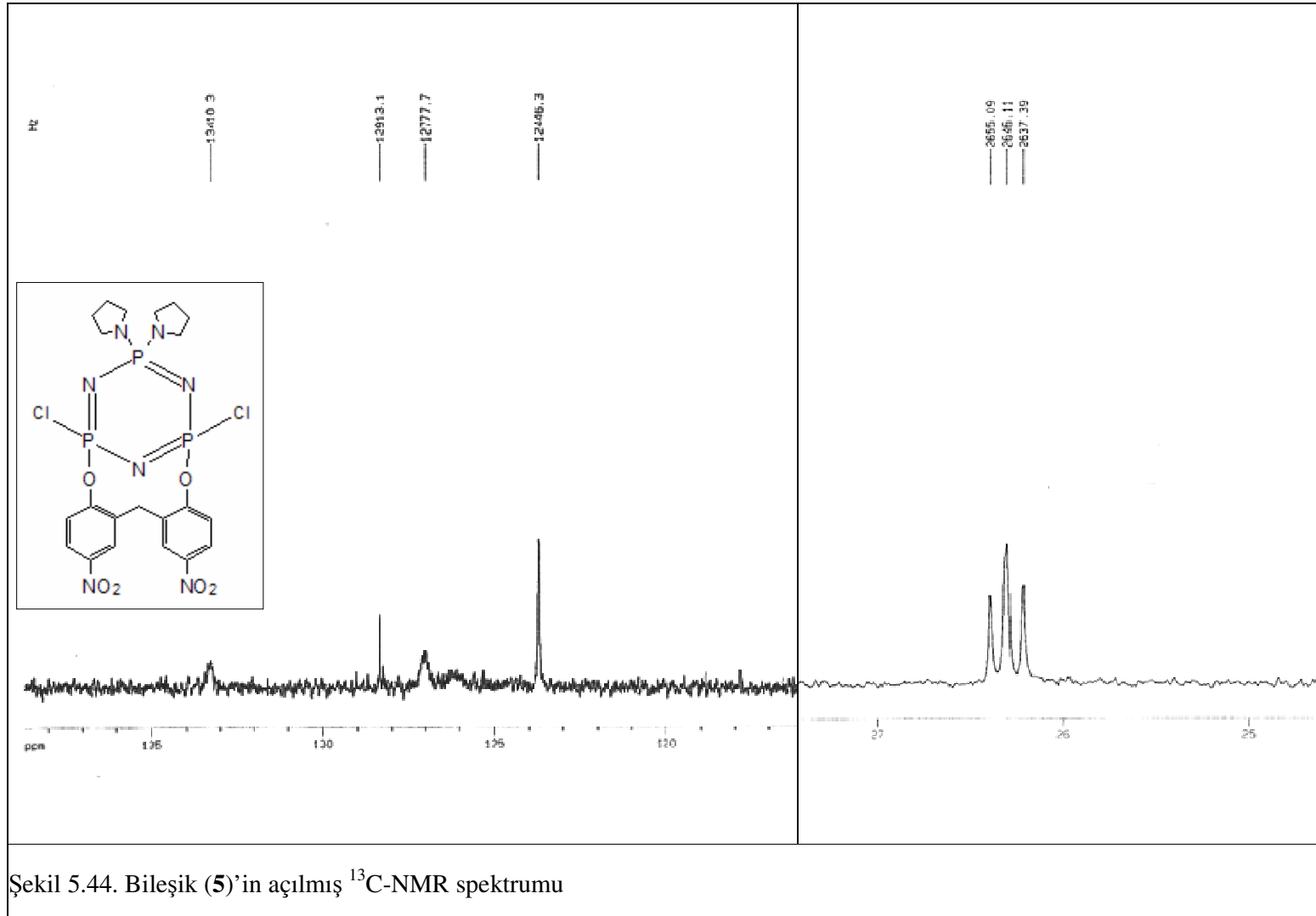
Şekil 5.41. Bileşik (4)'ün ¹³C-NMR spektrumu

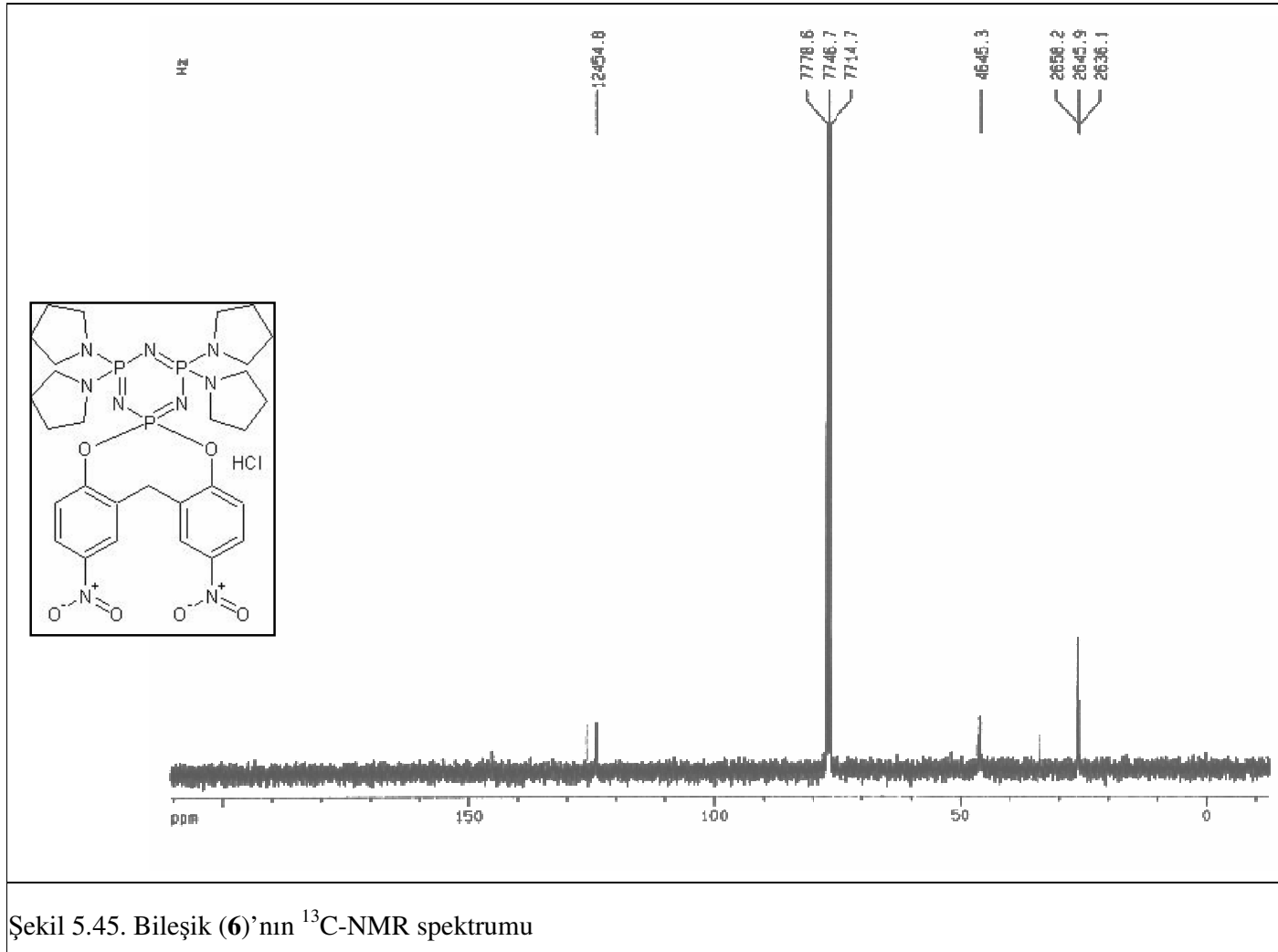


Şekil 5.42. Bileşik (4)'ün açılmış ^{13}C -NMR spektrumu

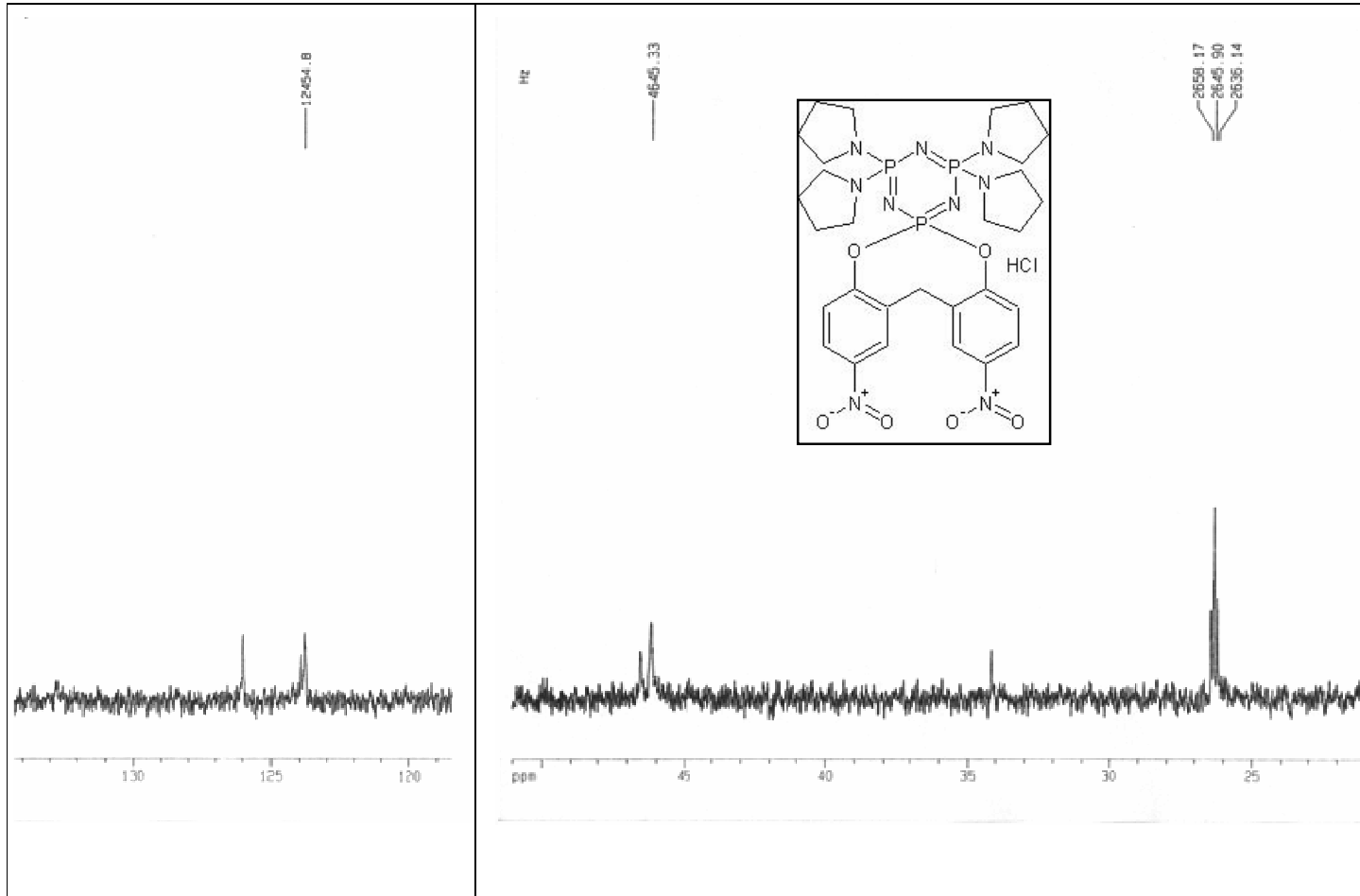


Şekil 5.43. Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR spektrumu

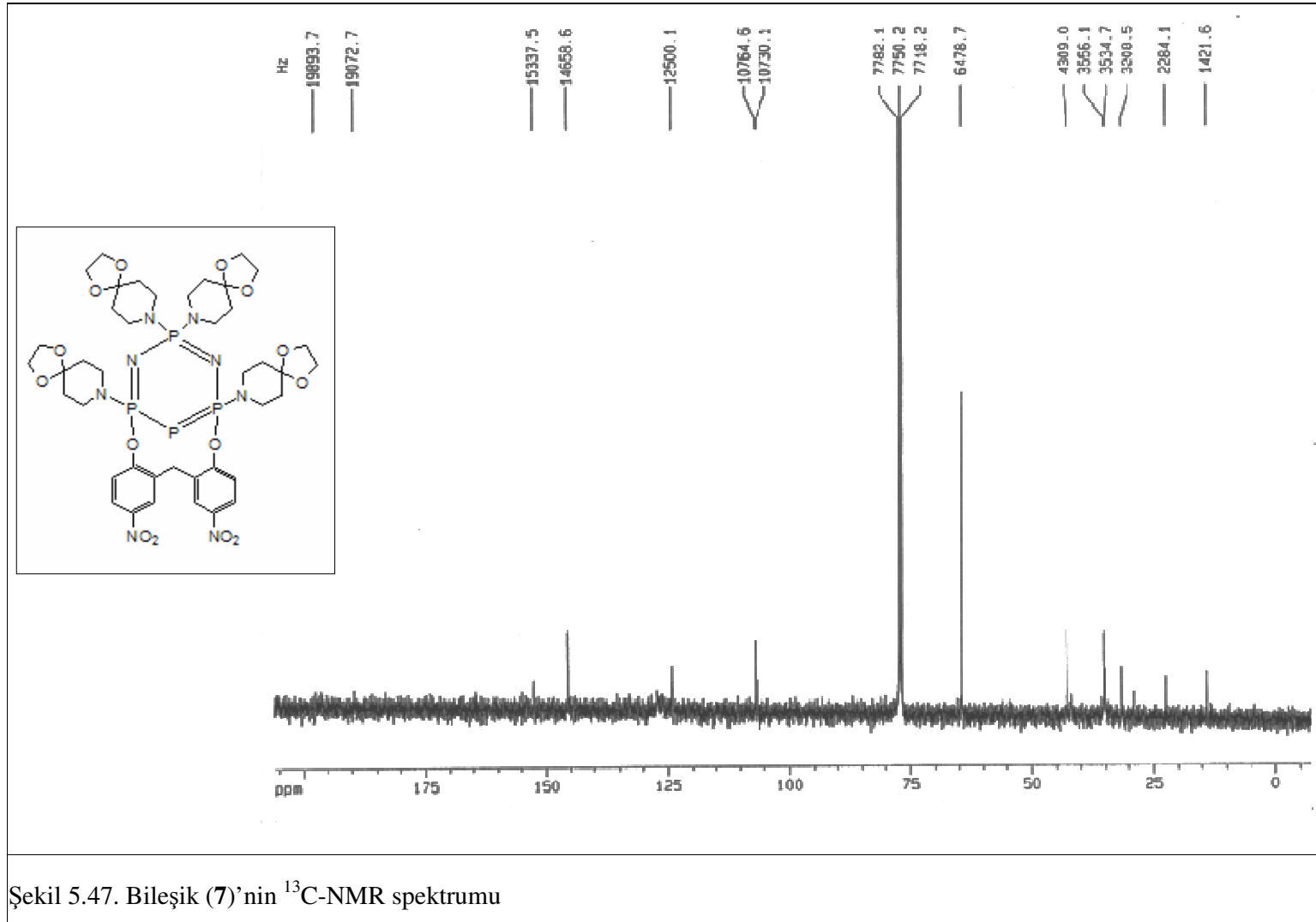




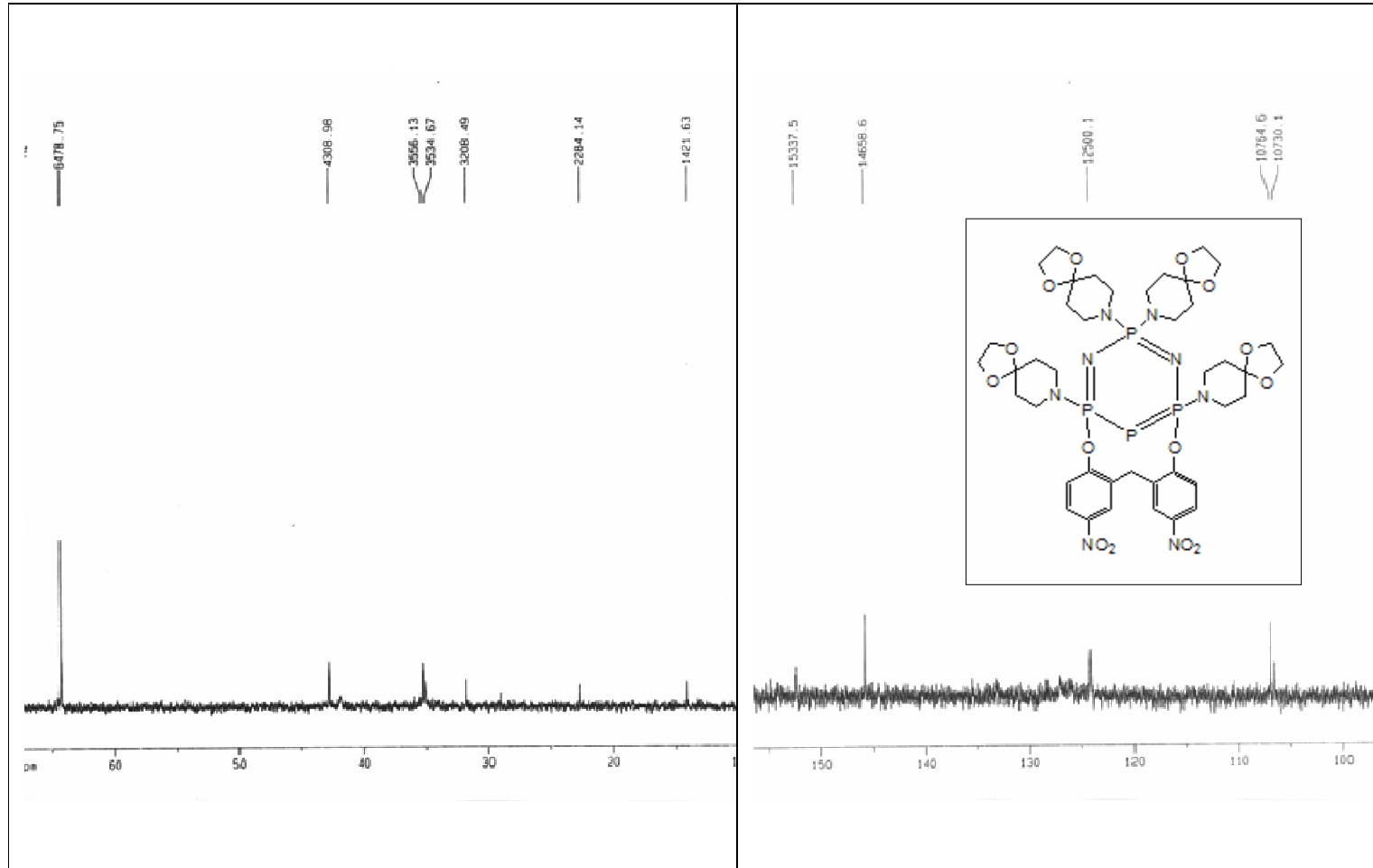
Şekil 5.45. Bileşik (6)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.46. Bileşik (6)'nın açılmış ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.47. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.48. Bileşik (7)'nin açılmış ^{13}C -NMR spektrumu

6. SONUÇLAR

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışma sonucunda şu genel değerlendirmeler yapılabilir:

Trimer, $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) ile tepkimesinden *bin-* ürün oluşmamakta, *spiro-*, *ansa-* fosfazen türevleri oluşmaktadır. *ansa-* izomerde, *ansa-* klorları daima birbirine *cis* konumdadır.

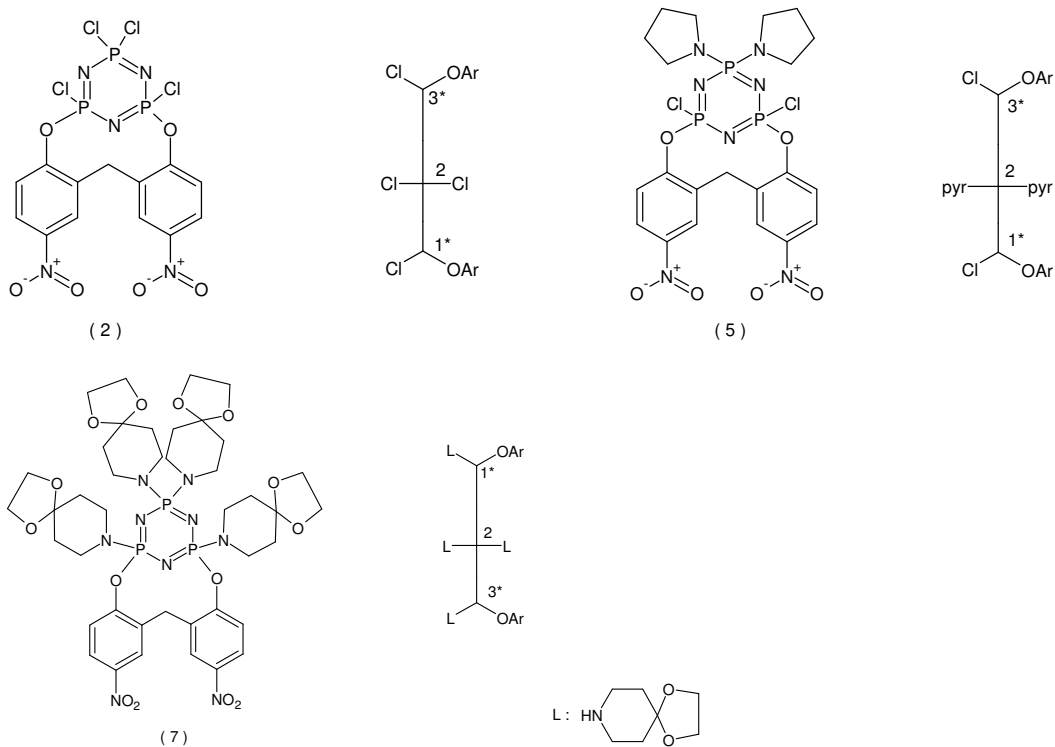
2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) bileşiğinin trimer ile reaksiyonundan elde edilen *spiro-* ve *ansa-* izomerlerden *ansa-* olanın izole edilmesi daha kolaydır aynı zamanda *ansa-* izomer daha kararlı bir moleküldür. Bu izomerlerin R_f değerleri birbirine çok yakın olduğundan kolon kromatografisi ile ayrılmaları çok zordur. Kimyasal ayırma yöntemlerine başvurulabilir. Reaksiyon sıcaklığı ayarlanarak sadece *spiro-* izomerin reaksiyon vermesi sağlanabilir ve *ansa-* izomer reaksiyon ortamından alınabilir. Fosfazen bileşiklerinin izomerlerini birbirlerinden ayırmak için kimyasal ayırma yöntemleri üzerine kinetik ve termodinamik çalışmalar yapılabilir.

Bu bileşikler, bünyelerindeki nitro grupları ve oksijen atomları nedeniyle potansiyel patlayıcı maddeler olarak araştırılabilirler.

ansa- izomerin pirolidin ile soğukta yapılan reaksiyonundan optikçe aktif (**5**) bileşiği elde edilir. Bu bileşiğin fosfor atomlarından ikisi optikçe aktiftir ve mezo yapısındadır. Literatürde, pirolidinin fosfazen halkasına çoğunlukla *non-geminal* bağlandığı bilinmektedir. Ancak, bu tez çalışması kapsamında sentezlenen ve yapısı aydınlatılan bu bileşikte pirolidin halkaları fosfazen halkasına *geminal-* bağlandığı görülmüştür.

Elde edilen fosfazen türevlerinin metal kompleksleri hazırlanıp yapıları incelenebilir.

Sentezlenen *ansa*- fosfazen türevleri (2), (5) ve (7) stereojenik fosfor atomları içermektedir. Ancak bu bileşikler mezo yapısındadır (şekil 5.49.).



Şekil 5.49. Stereojenik fosfor atomu içeren fosfazen türevleri

Bileşik (2) ve (5) klor atomlarına sahiptir ve bu klorlar farklı nükleofillerle yerdeğiştirebilir. Bu sayede optikçe aktif yeni bileşikler sentezlenebilir.

KAYNAKLAR

- Adam, K.R., Clarkson, C., Leong, A.J., Lindoy, M.M., Powell, H.R. and Smith, S.V. 1994a. Interaction of transition and post-transition metal ions with oxygen-nitrogen donor macrocycles incorporating pendant hydroxyethyl and carbamoylethyl groups. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*; 2791-2798.
- Adam, K.R., Arshad, S.P.H., Baldwin, D.S., Duckworth, P.A., Leong, A.J., Lindoy, L.F., McCool, B.J., McPartlin, M., Taylor, B.A. and Tasker, P.A. 1994b. Structure-function relationship in the interaction of zinc(II) and cadmium(II) with an extended range of 16- to 19-membered macrocycles incorporating oxygen, nitrogen and sulfur donor atoms. *Inorg. Chem.*, 33; 1194-1200.
- Ahearn, M.A., Kim, J., Leong, A.J., Lindoy, L.F., Matthews, O.A. and Meehan, G.V. 1996. Metal-ion recognition. The interaction of copper(II), silver(I) and lead(II) with 22-membered macrocycles incorporating O_4N_2 -, $O_2S_2N_2$ - and S_4N_2 -donor sets. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*; 3591-3594.
- Allcock, H.R. and 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. and Kugel, R.L., 1965. Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87; 4216-4217.
- Allcock, H.R. 1972a. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 315-356.

- Allcock H.R., Cook, W.J. and Mack, D.P. 1972. Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes). *Inorg. Chem.*, 11; 2584-2590.
- Allcock, H.R. 1972b. Phosphorus-Nitrogen compounds, Academic press, New York.
- Allcock, H.R., Tollefson, N.M., Arcus, R.A. and Whittle, R.R. 1985. Conformation, bonding and flexibility in short-chain linear phosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 107;5166-5177.
- Allcock, H.R. and Turner, M.L. 1993. Ring expansion and polymerization of transannular bridged cyclotriphosphazenes and their spirocyclic analogs. *Macromol.*, 26; 3-10.
- Allcock, H.R., Coley, S.M., Manners, I., Visscher, K.B., Parvez, M., Nuyken, O. and Renner, G. 1993. Reactivity and polymerization behavior of a pentachlorocyclo carbophosphazene. *Inorg. Chem.*, 32; 5088-5094.
- Allcock, H.R., Diefenbach, V. and Pucher, S.R. 1994. New mono- and trisspirocyclotriphosphazenes from the reactions of $(\text{NPCl}_2)_3$ with aromatic ortho dinucleophiles. *Inorg. Chem.*, 33; 3091-3095.
- Allcock, H.R., Kellam, E.C. and Hoffmann, M.A. 2001. Synthesis of cyclolinear phosphazene-containing polymers via ADMET polymerization. *Macromol.*, 34; 5140-5146.
- Allcock, H.R. 2004. Development of new polymers. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 179; 661-671.
- Allen, C.W. 1991. Regio and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes, *Chem. Rev.*, 91; 119-135.

- Allen, R.W., O'Brien, J.P. and Allcock, H.R. 1977. Phosphorus- nitrogen compounds. 31. Crystal and molecular structure of a platinum - cyclophosphazene, complexicis - dichloro[octa(methylamino)cyclotetra phosphazene-N,N']platinum(II). *J. Am. Chem. Soc.*, 99; 3987-3991.
- Allen, C.W. 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, 130; 137-173.
- Amato, M.E., Carriedo, A.G., Garcia Alonso, F.J., Garcia-Alvarez, J.L., Lombardo, G.M. and Pappalardo, G.C. 2002. Stereochemistry in solution of spiro- 2,2'- dioxibiphenyl-cyclotriphosphazenes: an NMR spectroscopic study combined with molecular dynamics simulations. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*; 3047-3053.
- Atkinson, I.M., Baillie, P.J., Choi, N., Fabbrizzi, L., Lindoy, L.F., McPartlin, M. and Tasker, P.A. 1996. Comparative study of the interaction of 'lop-sided' 14- to 17-membered tetraaza macrocycles containing fused dibenzo substituents with nickel(II). *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*; 3045-3051.
- Bakili, A.E., Castera, P., Faucher, J.P., Sournies, F. and Labarre, J.F. 1989. An answer to the spiro versus ANSA dilemma in cyclophosphazenes: Part XI. The first macro-SPIRO and macro-ANSA species from dioxodiamines. *J. Mol. Struct.*, 195; 21-31.
- Beer, P.D., Chen, Z., Drew, M.G.B. and Pilgrim, A.J. 1994. Electrochemical recognition of groups 1 and 2 metal cations by redox-active ionophores. *Inorg. Chim. Acta*, 225; 137-144.
- Bertani, R., Giacano, F. and Gleria, M. 1989. Organometallic and coordination chemistry on phosphazenes. Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) complexes on Schiff base-containing cyclophosphazenes. *Inorg. Chim. Acta*, 73; 165.

- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, T. 2004. Phosphorus - nitrogen compounds: Novel *spiro*- crypta- phosphazenes. Structure of { Pentane-3-oxa-N,N'-bis(1,5-oxybenzyl)- *spiro* (etane-1',2'-diamino)- 4, 4, 6, 6- tetrachlorocyclo- $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ triphosphazatriene}.
- Brandt, K. and Jedlinski, Z. 1980. Synthesis of *spiro*[arylenedioxy] derivatives from dinucleophiles and cyclophosphazenes. *Inorg. Chem.*, 14; 2831-2837.
- Brandt, K., Czomperlik, I.P., Kupka, T., Olejinik, A., Shaw, R.A. and Davies, D.B. 1995. New lariat ether-type macrocycles with cyclophosphazene subunits. *J. Org. Chem.*, 60;7433-7438.
- Brandt, K., Czomperlik, I.P., Olejinik, A., Shaw, R.A., Davies, D.B., Hursthouse, M. B. and Sykara, D.G. 1996. Regioselective sodium cation-assisted synthesis of the first bis-transannular cyclotriphosphazatriene derivatives of a chiral ligand type. *J. Am. Chem. Soc.*, 118; 4496.
- Brandt, K., Czomperlik, I.P., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R.A., Davies, D.B., Hursthouse, M.B. and Sykara, D.G. 1997. Thermodynamic vs supramolecular effects in the regiocontrol of the formation of new cyclotriphosphazene-containing chiral ligands with 1,1'-binaphthyl units; *spiro* vs *ansa* substitution at the N_3P_3 ring. *J. Am. Chem. Soc.*, 119; 12432.
- Brandt, K., Czomperlik, I.P., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R.A., Ture, S., Clayton, A., Davies, D.B., Hursthouse, M.B. and Sykara, D.G. 1999. A regioselective route to new polytopic receptors by diaminolysis of chlorocyclotriphosphazatriene- containing crown ethers. *J. Org. Chem.*, 64; 7299.

- Brandt, K., Siwy, M., Porwolik - Czomperlik, I. and Silberring, J. 2001a. Supramolecular assistance to regioselectivity in the reactions of chlorocyclophosphazenes with sodium oxyanions: Macrocyclic effect and anion dependence. *J. Org. Chem.*, 66; 5701-5712.
- Brandt, K., Seliger, P., Grzejdzia, A., Bartczak, T., Kruszynski, R., Lach, D., and Silberring, J. 2001b. Structure-property relationships of a tetrapyrrolidiny PNP-lariat ether and its complexes with potassium, sodium and silver cations. *Inorg. Chem.*, 40; 3704-3710.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartczak, T.J. and Czomperlik, I.P. 2001c. 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.
- Breza, M. 2000. The electronic Structure of planar phosphazene rings. *Polyhedron.*, 19; 389-397.
- Bullen, G.J. 1971. An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilicchloride). *J. Chem. Soc. (A)*, 1450-1453.
- Cameron, T.S., Borecka, B. and Kwiatkowski, W. 1994. Observed and theoretical deformation density studies of the aziridiny, benzene and phosphazene rings in the crystal structure of the benzene solvate of hexaaziridinylcyclotriphosphazene. *J. Am. Chem. Soc.*, 116; 1211-1219.
- Carriedo, G.A., Fernandez-Catuxo, L., Alonso, G., Gomez-Elip, P. and Gonzalez, P.A. 1996. Preparation of a new type of phosphazene high polymers containing 2,2'-Dioxyphenyl groups. *Macromol.*, 29; 5320-5325.

- Carriedo, G.A., Garcia Alonso, F.J., Gonzalez, P.A. and Elipe, P.G. 1999. Direct synthesis of cyclic and polymeric phosphazenes bearing diphenylphosphine groups and their complexes with $[W(CO)_5]$ fragments. *Polyhedron*, 18; 2853.
- Carriedo, G.A., Garcia Alonso, F.J., Gonzalez, P.A., Valenzuela and C.D., Saez, N.Y. 2002a. Synthesis and spectroscopic characterization of cyclic and polymeric phosphazenes bearing phosphine complexes. *Polyhedron*, 21; 2579-2586.
- Carriedo, G.A., Garcia Alonso, F.J., Alvarez, G., Valenzuela, C.D. and Saez, N.Y. 2002b. Synthesis and spectroscopic properties of a new high molecular weight poly-spirophosphazene-oxypiridine copolymer and its complexes with $[W(CO)_5]$ fragments. *Polyhedron*, 21,; 2587.
- Carriedo, G.A., Garcia Alonso, F.J., Garcia Alvarez, J.L. and Soto, A.P. 2005. Cyclic and high molecular weight chiral binaphthoxy - phosphazene polymers carrying Br or trimethylsilyl-acetylene groups. *Inorg. Chim. Acta*, 358; 1850-1856.
- Chandrasekhar, V. and Venkatasubbaiah, K. 2002. Advances in the chemistry of cyclophosphazenes. *Adv. Inorg. Chem.*, 53; 159.
- Chang, M.S. and Matuszko, A.J. 1960. Synthesis of triphosponitrilic diamidetetraazide. *J. Am. Chem. Soc.*, 82; 5756-57.
- Chang, Y., Powell, E.S., Allcock, H.R., Park, S.M. and Kim, C. 2003. Thermosensitive behavior of poly(ethyleneoxide)-poly[bis (methoxy ethoxyethoxy)-phosphazene] block copolymers. *Macromol.*, 36; 2568-2570.

- Coles, S.J., Davies, D.B., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Mayer, A.T., Shaw, R.A., and Yenilmez, G. 2002. Chiral configurations of spermine – bridged cyclotriphosphazenes. J. Chem. Soc., Dalton Trans.; 365-370.
- Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin, Ş., Uslu, A. and Yeşilot, S. 2004. Stereogenic properties of 1,3-disubstituted derivatives of cyclotriphosphazene: cis(meso) and trans (racemic) isomers. Inorg. Chem. Com., 7; 657-661.
- Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A. and Uslu, A. 2004. Chiral configurations of spirane-bridged cyclotriphosphazenes. Eur. J. Org. Chem.; 1881-1886.
- Cremer, D. and Pople, J.A. 1975. General definition of ring puckering coordinates. J. Am. Chem. Soc., 97; 1354-1358.
- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, E.R., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, D.G., Czomperlik, I.P., Siwy, M. and Brandt, K. 2000. Chiral configurations of cyclophosphazenes. J. Am. Chem. Soc., 122; 12447-12457.
- Duckworth, P.A., Adam, K.R., Arshad, S.P.H., Baldwin, D.S., Leong, A.J., Lindoy, L.F., McCool, B.J., McPartlin, M., Tailor, B.A. and Tasker, P.A. 1994. Structure-function relationship in the interaction of zinc(II) and cadmium(II) with an extended range of 16- to 19- membered macrocycles incorporating oxygen, nitrogen and sulfur donor atoms. Inorg. Chem., 33; 1194-1200.
- Ford, C.T., Dickson, F.E. and Bezman, I.I. 1965. Positional and *cis-trans* N-Methylaminotriphosphonitriles. The use of ^1H Nuclear Magnetic Resonance in configurational analysis. Inorg. Chem., 4; 890-893.

- Gleria, M. and Jaeger, R. 2001. Aspects of phosphazene research. J. Inorg. and Organometal. Polymers, 11; 1-45.
- Gokel, G.W. 1991. Crown ethers and cryptands; The Royal Society of Chemistry: London, England.
- Gokel, G.W. 1992. Crown ethers and cryptands; University of Coral Gables, Florida, USA.
- Grushkin, B., Sanchez, M.G. and Rice, R.G. 1964. Phenylphosphonitriles. I. *cis* and *trans*-2,4,6-Trichloro-2,4,6-triphenyltriphosponitriles. Inorg. Chem., 3; 623-625.
- Hancock, R.D., Maumela, H. and Sousa, A.S. 1996. Macrocyclic ligands with pendent amide and alcoholic oxygen donor groups. Coord. Chem. Rev., 148; 315-347.
- Head, J.D. 1956. Preparation of 1,3-bis (arylmethyl)-2-arylimidazolidine compounds. US Patent, 481, 713.
- Hertzsch, T., Budde, F., Weber, E. and Hulliger, J. 2002. Supramolecular-wire confinement of I₂ molecules in channels of the organic zeolite tris-(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene. Angew. Chem. Int. Edn., 41; 2281-2284.
- Honeyman, C.H., Manners, I., Morrissey, C.T. and Allcock, H.R. 1995. Ambient temperature synthesis of poly(dichlorophosphazene) with molecular weight control. J. Am. Chem. Soc., 117; 7035-7036.
- Hökelek, T., Akduran, N., Kaya, E.E. and Kılıç, Z. 2000. Crystal structure of 2,6-dioxo-14,18-diazatricyclo[18,4,0,0^{7,12}]-tetracos-7,9,11,20,22,24(1)-hexaene. Anal. Sci., 16; 997-998.

- Hökelek, T., Kaya, E.E. and Kılıç, Z. 2001. 2, 7- Dioxo- 15, 19 - diazatricyclo [19,4,0,0^{8,13}]- pentacos-8,10,12,21,23,25(1)-hexaene. Acta Cryst., E57; o309-o311.
- Işıklan, M., Kılıç Z., Akduran N. and Hökelek, T. 2003. Phosphorus - nitrogen compounds. Part VI. Aminolysis of octachlorocyclotetraphosphaza tetraene and the crystal structure of 2- trans- 6- bis (n-propylamino) 2,4,4,6,8,8-hexakis- tert-butylaminocyclo- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 - tetraphosphazetetraene. J. Mol. Struct., 660; 167-179.
- Itoh, T., Takagi, Y., Murakami, T., Hiyama, Y. and Tsukube, H. 1996. Crown ethers regulators of enzymatic reactions: Enhanced reaction rate and enantioselectivity in lipase-catalyzed hydrolysis of 2-cyano- 1-methylethyl acetate. J. Org. Chem., 61; 2158-2163.
- İlter, E.E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2004. Phosphorus-nitrogen compounds. Spiro- and cryptaphosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane- N, N'- bis (1,4-oxybenzyl)- spiro (propane- 1, 3-diamino) tetrachloro cyclo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 - triphosphazatriene. Part VII. J. Mol. Struct., 697; 119-129.
- Jaeger, R. and Gleria, M. 1998. Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. Prog. Poly. Sci., 23; 179-276.
- Kaya, E.E. 1999. Makrosiklik lariat eterlerin sentezi, geçiş ve alkali metal komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı, 96 sayfa, Ankara.

- Kılıç, Z. 1983. Bazı yeni makrosiklik ligandların ve komplekslerin sentezi ve yapılarının incelenmesi. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı, 111 sayfa, Ankara.
- Kommana, P., Kumaraswamy, S. and Swamy, K.C. 2003. A novel paddle- wheel shaped spirocyclic cyclotetraphosphazene from the thermolysis of a P(III) azide. *Inorg. Chem. Com.*, 6; 394-397.
- Kostyanovsky, R.G., Rudchenko, V.F., Shtamburg, V.G., Charvin, I.I. and Nasibov, S.S. 1981. Asymmetrical nonbridgehead nitrogen. XXV I: Synthesis, configurational stability and resolution of N, N-dialkoxyamines into antipodes. *Tetrahedron*, 37; 4245-4254.
- Krishnamurthy, S.S., Sau, A.C. and Woods, M. 1978. Cyclophosphazenes. *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.*, 21; 41-113.
- Kruszynski, R., Bartczak, T., Brandt, K. and Lach, D. 2001. Change of the crown ether geometry by complexation in tetrapyrrolidinyl PNP-lariat ether. Crystal structure of the complex of tetrapyrrolidinyl PNP-lariat ether with sodium iodide. *Inorg. Chim. Acta*, 321; 185-192.
- Kumar, N.S. and Kumara Swamy, K.C. 2004. Synthesis and structures of unsymmetrical bis- and tris- cyclotriphosphazenes. *Polyhedron*, 23; 979-985.
- Kumaraswamy, S., Vijulatha, M., Muthiah, C., Swamy, K.C. and Engelhardt, U. 1999. Synthesis, reactivity and structures of spirocyclic products derived from octacyclotetraphosphazene; comparison with spirocyclic cyclotriphosphazenes and linear phosphazenes. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 891-899.

- Lindoy, L.F. and Armstrong, L.G. 1975. Studies involving nitrogen- oxygen donor macrocyclic ligands. I. Nickel (II) complexes of a new series of cyclic ligands derived from salicylaldehyde. *Inorg. Chem.*, 14; 1322-1326.
- Lehn, J.M., Dietrich, B. and Sauvage, J.P. 1969a. Diaza-polyoxa- macrocycles et macrobicycles. *Tetrahedron Lett.*, 34; 2885-2888.
- Lehn, J.M., Dietrich, B. and Sauvage, J.P. 1969b. Les cryptates. *Tetrahedron Lett.*, 34; 2889-2892.
- Lensink, C., de Bartelled, R. and de Grampel, J.C. 1984. Geminal Bis [(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes; Synthesis substitution, reactions and nuclear magnetic resonance spectra. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*; 1521- 1526.
- Manners, I., Riding, G.H., Dodge, J.A. and Allcock, H.R. 1989. Role of ring strain and steric hindrance in a new method for the synthesis of macrocyclic and high-polymeric phosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3067-3069.
- Mendoza, J., Hafez, Y., Torres, T., Echegoyen, L., Lawson, R.C. and Lopez, C. 1994. Synthesis and electrochemical complexation studies of 1,8-bis (azacrownether)antraquinones. *J. Org. Chem.*, 59; 3814-3820.
- Moeller, T. and Kokalis, S.G. 1963. The relative rates of reaction of trimeric and tetramericphosphonitrilic halides with n-propylamine. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25; 1397-1400.
- Murr, N.E., Lahana, R., Labarre, J.F. and Declerq, J.P. 1984. An answer to the spiro versus ANSA dilemma in cyclophosphazenes: Part V. The *dispiro* $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_{3,4}NH]_2$ and *trispiro* $N_3P_3[HN(CH_2)_3NH]_3$ derivatives. *J. Mol. Struct.*, 117; 73-85.

- O'Brien, J.P., Allen, R.W. and Allcock, H.R. 1979. Crystal and molecular structure of two cyclophosphazene -platinum compounds: $[\text{N}_4\text{P}_4(\text{CH}_3)_8]\text{PtIICl}_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ and $[\text{H}_2\text{N}_4\text{P}_4(\text{CH}_3)_8]\text{PtCl}_4$. *Inorg. Chem.*, 18; 2230-2235.
- Pedersen, C.J. 1970. New macrocyclic polyethers. *J. Am. Chem. Soc.*, 92; 391-394.
- Porwolik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, T.A., Davies, D.B., Eaton, R.J. and Shaw, R.A. 2002. Diastereomeric singly bridged cyclophosphazene - macrocyclic compounds. *Inorg. Chem.*, 41; 4944-4951.
- Schall, F.O. and Gokel, W.G. 1994. Molecular boxes derived from crown ethers and nucleotide bases: Probes for Hoogsteen vs Watson-Crick H-bonding and other base-base interactions in self-assembly processes. *J. Am. Chem. Soc.*, 116; 6089-6100.
- Shaw, R.A., Fitzsimmons, B.W. and Smith, B.C. 1962. The phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chem. Rev.*, 62; 247-281.
- Steiner, A., Zacchini, S. and Richards, P.I. 2002. From neutral iminophosphoranes to multianionic phosphazenes. The coordination chemistry of imino-aza-P(V) ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 227; 193-216.
- Tercan, B., Hökelek, T., Büyükgüngör, O., Asmafiliz, N., İlter, E.E., Kılıç, Z. 2005. 7, 11- [Butane-1,4-diyl-dioxydi-o-phenylene-dimethylene]- 6,6- dichloro- 4,4-bis(pyrrolidino)-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphaza-1,3,5,7,11-pentaaza spiro [5.5]-undeca-1,3,5-triene. *Acta Cryst. E*61; baskıda.
- Wagner, A.J. and Vos, A. 1968. The crystal structure of compounds with (N-P) $_n$ rings IV. The stable modification (T Form) of tetrameric phosphonitrilic chloride, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$. *Acta Cryst.*, B24; 707-713.

Weber, E. 1989. Crown ethers and analogs. John Wiley and Sons Ltd., Great Britain.

Yenilmez Çiftçi, G. 2004. Synthesis and characterization of per-substituted spermine-bridged cyclophosphazene derivatives: the first example of *syn/anti* conformational cyclophosphazene derivatives : the first example of *syn/anti* conformational polymorphism in a bridged cyclophosphazene. Inorg. Chem.. Commun. 7; 1258-1260.

Yıldız, M., Kılıç, Z. ve Hökelek, T. 1999. Phosphorus-nitrogen compounds. Part IV. New podand and lariat ether-type macrocycles with cyclophosphazenes. Structure of 2,2'- (Triethyleneglycolbis(phenylether-2-amino)-2,2',4,4',4',6,6,6',6'- decachlorobicyclo-2(5,2'(5,4(5,4'(5,6(5,6'(5-triphosphaza triene. J.Mol.Struct. 510, 227-235.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Fatih Mehmet Dumanogulları

Doğum Yeri : Sırçasaray / Ankara

Doğum Tarihi : 20/09/1979

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Polatlı Lisesi, 1997

Lisans : Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü, 2003

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006