

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MONO- VE BİS-*SPİRO* HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK VE STEREOJENİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ,
MOLEKÜLER VE KRİSTAL YAPILARININ BELİRLENMESİ

Hüseyin AKBAŞ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Hüseyin AKBAŞ tarafından hazırlanan “**Mono- ve bis-spiro halkalı fosfazen türevlerinin sentezi, spektroskopik ve stereojenik özelliklerinin incelenmesi, moleküler ve kristal yapılarının belirlenmesi**” adlı tez çalışması 08/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri :

Başkan : Prof. Dr. Perihan GÜRKAN
Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Selen BİLGE
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özer KOLSARICI
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MONO- VE BİS-*SPİRO* HALKALI FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
SPEKTROSKOPİK VE STEREOJENİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ,
MOLEKÜLER VE KRİSTAL YAPILARININ BELİRLENMESİ

Hüseyin AKBAŞ

Ankara Üniversitesi

Fen bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Bu çalışmada, 4-florbenzaldehit'in kuru MeOH ortamında sırası ile *N*-metiletilediamin, *N*-etiletilediamin ve *N*-metil-1,3-propandiamin ile etkileştirilmesinden Schiff bazları (**1-3**) ve salisilaldehidin kuru MeOH ortamında *N*-etiletilediamin ile etkileştirilmesinden Schiff bazı (**4**) elde edildi. Schiff bazlarının (**1-4**) kuru MeOH ortamında NaBH₄ ile indirgenmesinden diaminler (**5-8**) hazırlandı. NN-donör atomlu diaminlerin (**5-8**) heksaklorsiklotrifosfazen (N₃P₃Cl₆) ile kuru THF ortamındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu, kısmen substitue *spiro*-fosfazen türevlerini (**9, 10, 11** ve **18**) verdi. Kısmen substitue *spiro*-fosfazen bileşiklerinin (**9-11**) pirolidinin ve piperidinin aşırısı ile reaksiyonundan tetrakis(pirolidino) (**12-14**) ve tetrakis(piperidino) *spiro*-siklotrifosfazen türevleri (**15-17**) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapısı; element analizi, ESI-MS, FTIR, ¹H, ¹³C ve ³¹P NMR ve HSQC NMR verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Fosfazen türevlerinin (**11, 15, 18**) kristal yapısı, X-ışını kırınım metre yöntemi ile belirlendi.

Haziran 2011, 147 sayfa

Anahtar Kelimeler: Mono-*spiro* halkalı fosfazenler, NMR spektroskopisi, Kristal yapı

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESES AND THE INVESTIGATIONS OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES, SPECTROSCOPIC AND STEREOJENIC PROPERTIES OF MONO- AND BIS-*SPIRO* CYCLIC PHOSPHAZENE DERIVATIVES

Hüseyin AKBAŞ

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

Supervisor: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

In this study, Schiff bases (**1-3**) are obtained from the reaction of 4-flourobenzaldehyde with *N*-methylethylenediamine, *N*-ethylethylenediamine and *N*-methyl-1,3-propanediamine, respectively, in dry MeOH and Schiff base (**4**) is prepared by the reaction of salicylaldehyde with *N*-ethylethylenediamine in dry MeOH. The diamines (**5-8**) have been prepared by the reduction of the Schiff bases (**1-4**) with NaBH₄ in dry MeOH. The nucleophilic substitution reactions of *NN*-donör type diamines (**5-8**) with hexachlorocyclotriphosphazene (N₃P₃Cl₆) in dry THF produce partially substituted *spiro*-cyclotriphosphazene derivatives (**9, 10, 11** and **18**). Tetrakis(pyrrolidino) (**12-14**) and tetrakis(piperidino) *spiro*-cyclotriphosphazene (**15-17**) derivatives have been obtained from the reaction of the partially substituted *spiro*-phosphazenes (**9-11**) with the excess of pyrrolidine and piperidine. The structures of the compounds synthesized (**9-17**) have been determined using the data obtained from elemental analyses, ESI-MS, FTIR, ¹H, ¹³C and ³¹P NMR and HSQC NMR. Solid-state structures of phosphazene derivatives (**11, 15, 18**) are verified by X-ray diffraction technique.

June 2011, 147 pages

Key Words: Mono-*spiro* cyclic phosphazenes, NMR spectroscopy, Crystallography

TEŞEKKÜR

Bu konuyu Yüksek Lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, engin bilgi ve tecrübeler ile bana yön veren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü) şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan, laboratuarda ve laboratuvar dışında daima yakın ilgisini gördüğüm sevgili hocam Arş. Gör. Aytuğ OKUMUŞ'a (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü) teşekkür ederim.

Lisans eğitimim süresince bilgilerinden faydalandığım ve yüksek lisans eğitimime başlamamda yardımcı olan Kırıkkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN'a teşekkür ederim.

Sentezlenen bileşiklerin X-ışını kırınım metre yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasını sağlayan Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e ve NMR spektrumlarının kaydedilmesini sağlayan Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Hakan DAL'a teşekkür ederim.

Araştırmaların yürütülmesi sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Muzaffer CAN'a ve Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a, ayrıca çok yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Öğr. Gör. Dr. Esra FINDIK'a teşekkür ederim.

Hayatımın her anında tüm desteklerini devam ettirdikleri için sevgili annem Hatice AKBAŞ, babam İbrahim AKBAŞ, ablalarım Zeynep ASİL ve Şerife AKBAŞ'a ve bana moral kaynağı olan yeğenim Azra Elif ASİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hüseyin AKBAŞ

Ankara, Haziran 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
KISALTMALAR DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	8
2.1 Fosfazenlerin Tarihi.....	8
2.2 Fosfazenlerin Sınıflandırılması.....	9
2.3 Fosfazenlerin Adlandırılması	12
2.4 Fosfazenlerin Elektronik Yapısı	14
2.4.1 Trimerik fosfazenin (trimerin) geometrik yapısı	19
2.4.2 Tetramerik fosfazenin (tetramerin) yapısı	21
2.5 Fosfazenlerin Sentezi	23
2.5.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi	23
2.5.2 Halkalı fosfazenlerin sentezi	25
2.5.3 Polifosfazenlerin sentezi	32
2.6 Fosfazenlerin Reaksiyonları	37
2.7 Fosfazenlerin Stereojenik Özellikleri	44
3. MATERYAL VE YÖNTEM	50
3.1 Materyal	50
3.1.1 Kullanılan cihazlar	50
3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları	51
3.2 Çıkış bileşiklerinin (1-8) ve fosfazen türevlerinin (9-18) sentez yöntemi	53
4. DENEYSEL BÖLÜM	56
4.1 Schiff Bazları (1-4)	56
4.2 Diaminler (5-8)	56
4.3 Kısmen Süstitüe spiro-Fosfazen Türevleri (9-11, 18)	57
4.3.1 7,7,9,9-Tetraklor-1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza- 5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (9).....	57
4.3.2 7,7,9,9-Tetraklor-1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza- 5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (10)	58
4.3.3 2,2,4,4-Tetraklor-7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien (11).....	58

4.3.4 2,2,4,4',4',6',6'-Heptaklor-7-etil-7H,8H,9H,11H-spiro[4,17-epiazeno- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ ,17λ ⁵ [1,3,5,7,10,2,4,6,11]oksatetraazatetrafosfasikloundesino[6,7- b][1,3,2]benzoksazafosfinin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (18)	59
4.4 Tetrakis(pirolidino) ve Tetrakis(piperidino) spiro-Fosfazen Türevleri	59
4.4.1 1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-pirolidinil-1,4,6,8,10-pentaaza- 5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (12)	59
4.4.2 1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetra-1-pirolidinil-1,4,6,8,10-pentaaza- 5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (13)	60
4.4.3 7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,11-pentaaza- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien (14)	60
4.4.4 1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza- 5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (15)	61
4.4.5 1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza- 5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (16)	61
4.4.6 7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-2,2,4,4-tetra-1-piperidinil-1,3,5,7,11-pentaaza- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien (17)	62
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	63
5.1 Bileşiklerin Sentezi İle İlgili Yorumlar	63
5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Ve Kütle Spektrumu Verileri	63
5.3 IR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	65
5.4 ³¹ P NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	67
5.5 ¹³ C NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	68
5.6 ¹ H NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	70
5.7 X-Işın Kırınım Yöntemi İle Yapıların Aydınlatılması	74
5.7.1 2,2,4,4-Tetraklor-7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien (Bileşik 11)	76
5.7.2 1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza- 5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (Bileşik 15)	80
5.7.3 2,2,4,4',4',6',6'-Heptaklor-7-etil-7H,8H,9H,11H-spiro[4,17-epiazeno- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ ,17λ ⁵ [1,3,5,7,10,2,4,6,11]oksatetraazatetrafosfasikloundesino[6,7- b][1,3,2]benzoksazafosfinin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (Bileşik 18) ...	83
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	90
EKLER	97
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI	98
EK 2 IR SPEKTRUMLARI	103
EK 3 ³¹ P NMR SPEKTRUMLARI	118
EK 4 ¹³ C NMR SPEKTRUMLARI	127
EK 5 ¹ H NMR SPEKTRUMLARI	136
EK 6 HSQC NMR SPEKTRUMU	145
ÖZGEÇMİŞ	146

KISALTMALAR DİZİNİ

ESI-MS	Elektrospray İyonizasyon-Kütle Spektrometresi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
(MH) ⁺	Protonlanmış Molekül İyonu
P	Pirolidin
Pip	Piperidin
MeOH	Metil alkol
THF	Tetrahidrofuran
Et ₃ N	Trietilamin
Trimer	2, 2, 4, 4, 6, 6-Hekzalklorciklotrifosfazen
Ar	Aril
e.n.	Erime Noktası

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.a. $N_3P_3Cl_6$, trimer, b. $N_4P_4Cl_8$, tetramer	10
Şekil 2.2 Halkalı fosfazenler, a. 4-üyeli siklodifosfazen $N_2P_2(NR_2)_4$ R; i-Pr halkası, b. 24-üyeli permetil halkası $N_{12}P_{12}Me_{24}$	10
Şekil 2.3 Düz zincirli fosfazen polimerlerinin genel gösterimi.....	11
Şekil 2.4 Siklolineer polimer yapısı.....	11
Şekil 2.5 Siklomatriks polimer yapısı.....	12
Şekil 2.6 Fosfazan ve fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi	12
Şekil 2.7 Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi.....	13
Şekil 2.8 Geminal ve nongeminal fosfazen türevleri.....	14
Şekil 2.9 Düz zincirli fosfazenlerin rezonans sınır formülü	15
Şekil 2.10 Trimerin rezonans sınır formülü	16
Şekil 2.11 Üç merkezli ada modeli.....	17
Şekil 2.12 $(NPX_2)_3$ türü bileşiklerde yapılan matematiksel hesaplamalar sonucu halka üzerindeki elektron dağılımı.....	18
Şekil 2.13 Trimerin geometrik yapısı	19
Şekil 2.14.a. Zwitterionik model, b. Siklofosfazenlerin negatif hiperkonjugasyonu	19
Şekil 2.15 Hekzakersiklotrifosfazenin moleküler yapısı	19
Şekil 2.16 $(H_2PN)_4$ bileşiğinin farklı konformasyonları.....	22
Şekil 2.17 Staudinger reaksiyonu mekanizması.....	24
Şekil 2.18 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.....	25
Şekil 2.19 Halkalı fosfazenlerin elde edilme reaksiyonu mekanizması.....	26
Şekil 2.20 Fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün siklokondenzasyonu ile siklofosfazenlerin oluşumu.....	27
Şekil 2.21 Metallosiklofosfazen elde etmek için halkalaşma reaksiyonu.....	28
Şekil 2.22 Siklokarbofosfazen sentezi	28
Şekil 2.23 $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$ ve $[N(PCl_2NMe)_2BCl]^+$ 'nin sentezi	29
Şekil 2.24 $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$ 'nin iskelet süstitüsyon reaksiyonları	30
Şekil 2.25 Altı üyeli hibrid halka $(Ph_2PN)_2(NSCl)$	30
Şekil 2.26 Perhalojenli tiyofosfazenin, $(Cl_2PN)_2(NSCl)$, elde edilme reaksiyonu	31
Şekil 2.27 [5+1] halka eklenmesi yoluyla $(NPCl_2)_2[NS(O)Cl]^+$ 'nin sentezi.....	31
Şekil 2.28 $(NPCl_2)_3$ bileşiğinden siklotrifosfazen türevlerinin sentezi.....	32
Şekil 2.29 Polimerizasyon mekanizması	33
Şekil 2.30 Poliorganofosfazenlerin sentezi	34
Şekil 2.31 Halka açılması metodu ile $N_3P_3F_6$, $N_3P_3Br_6$ ve $N_3P_3(NCS)_6$ 'nın polimerizasyonu.....	34
Şekil 2.32 Poli(diklorfosfazen)'in alternatif sentezleri (a. Hornbaker ve Li 1980, b. DeJaeger 1983)	35
Şekil 2.33 Poli(diklorfosfazen)'in oda sıcaklığında sentezi.....	36

Şekil 2.34 Hekzakersiklotrifosfazen'in monofonksiyonlu ligandlar ile verdiği ürünlerin çubuk gösterimi	37
Şekil 2.35 Trimer'de oluşabilecek geminal-nongeminal ve cis-trans izomerlerin geometrik gösterimi	38
Şekil 2.36 Hekzakersiklotrifosfazen'in difonksiyonel ligandlar ile reaksiyonundan oluşması muhtemel yapılar	39
Şekil 2.37 N-kiral merkezli spiro-kripta fosfazen türevleri	40
Şekil 2.38 spiro-bino-spiro- ve spiro-kripta fosfazen türevleri	40
Şekil 2.39 Mono-spiro-fosfazen türevleri	41
Şekil 2.40 Trifonksiyonlu nükleofilden elde edilen fosfazen türevi.....	42
Şekil 2.41 Spiranın yapısı	42
Şekil 2.42 Tetrafonksiyonlu spermin fosfazen türevi.....	43
Şekil 2.43 Siklotrifosfazenlerin dispiroansa ve dispirobino spermin türevleri	43
Şekil 2.44 Siklotetrafosfazen türevlerinin sentezi	44
Şekil 2.45 Spirosiklik mono- ve bisferrosenilfosfazen türevleri	46
Şekil 2.46 Optik izomerlerin şematik gösterimi.....	46
Şekil 2.47 N/O <i>Spiro</i> halkalı fosfazen türevleri	47
Şekil 2.48.a. Kriptand, b. Tröger bazı.....	48
Şekil 2.49 <i>spiro</i> -Kripta fosfazen bileşiği ve kristal yapısı	49
Şekil 3.1 Çıkış maddelerinin (1-3, 5-7) ve fosfazen türevlerinin (9-17) sentez reaksiyonları	54
Şekil 3.2 Çıkış maddelerinin (4,8) ve fosfazen türevinin (18) sentez reaksiyonları	55
Şekil 5.1 Beş ve altı üyeli spiro halkalar.....	67
Şekil 5.2 Flor-benzenin kuramsal olarak hesaplanmış ¹³ C kimyasal kaymaları ve J_{CF} eşleşme sabitleri.....	69
Şekil 5.3 Flor-benzenin kuramsal olarak hesaplanmış ¹ H kimyasal kaymaları ve ¹ H eşleşme sabitleri.....	70
Şekil 5.4 Bileşik (11)'in ORTEP diyagramı	77
Şekil 5.5 Bileşik (11) in asimetrik birimde bulunan iki bağımsız molekülünün <i>spiro</i> halkalarının konformasyonları.....	77
Şekil 5.6 Bileşik (11)'in paketlenme diyagramı.....	78
Şekil 5.7 Bileşik (15)'in ORTEP diyagramı	80
Şekil 5.8 Bileşik (15)'de a. spiro halkanın, b. fosfazen halkasının konformasyonu	81
Şekil 5.9 Bileşik (15)'in paketlenme diyagramı.....	81
Şekil 5.10 Bileşik (18)'in ORTEP diyagramı	84
Şekil 5.11 Bileşik (18)'in a. makro halkanın (9 üyeli), b. fosfazen halkasının konformasyonu	84
Şekil 5.12 Bileşik (18)'de fosfazen halkalarının konformasyonu	85

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları	3
Çizelge 2.1 Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması	13
Çizelge 2.2 Hekzasklorotrifosfazenin, $N_3P_3Cl_6$, özellikleri	20
Çizelge 2.3 Trimerik fosfazen türevleri için önemli geometrik parametreler	21
Çizelge 3.1 Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar	50
Çizelge 3.2 Kullanılan maddeler ve çözücüler	52
Çizelge 4.1 Elde edilen diammin bileşiklerinin verimleri	57
Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi ve kütle spektrumu verileri	64
Çizelge 5.2 Çıkış maddelerinin (1-3 , 5-7) ve fosfazen türevlerinin (9-17) IR spektrumu verileri	66
Çizelge 5.3 Fosfazen türevlerinin (9-17) ^{31}P NMR spektrumu verileri (δ ppm, $CDCl_3$)	68
Çizelge 5.4 Fosfazen türevlerinin (7-15) ^{13}C NMR verileri ($CDCl_3$, δ ppm, p: pirolidin, pip: piperidin)	72
Çizelge 5.5 Fosfazen türevlerinin (7-15) 1H NMR verileri ($CDCl_3$, δ ppm, J Hz, p: pirolidin, pip: piperidin, i: ikili, ii: ikilinin ikilisi, ü: üçlü, ç: çoklu)	73
Çizelge 5.6 Fosfazen türevlerinin (11 , 15 , 18) kristallografik verileri	74
Çizelge 5.7 Hekzasklorotrifosfazenin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)	75
Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerde (11 , 15 , 18) fosfazen halkalarının bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları ($^\circ$)	75
Çizelge 5.9 Sentezlenen fosfazen türevlerinin (15 , 18) hidrojen bağı tablosu (Å, $^\circ$)	76
Çizelge 5.10 Bileşik (11)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	79
Çizelge 5.11 Bileşik (15)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	82
Çizelge 5.12 Bileşik (18)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri	86

1.GİRİŞ

Fosfazenler, fosfor-azot bileşiklerinin bir sınıfıdır ve fosfor ile azot arasında bir çift bağ bulunduran bileşiklerdir (Allcock 1972). Bu bileşikler düz zincirli fosfazenleri, halkalı fosfazenleri ve bu yapıların içinde $-N=PX_2-$ grubunun tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük molekülü bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşiği içerir (Allcock vd. 1984, Fincham vd. 1986).

1890'lı yıllarda başlayan fosfazen kimyası ile ilgili çalışmalar, 1960'lı yıllarda poli(diklorfosfazen) bileşiğinin sentezlenmesi ile hız kazanmış ve bugüne kadar birçok fosfazen bileşiği sentezlenmiştir.

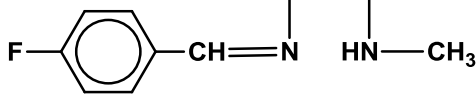
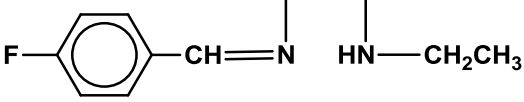
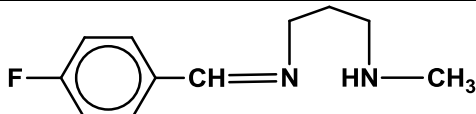
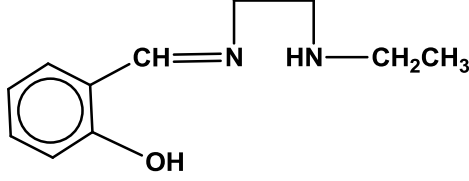
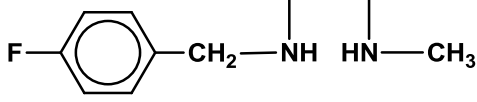
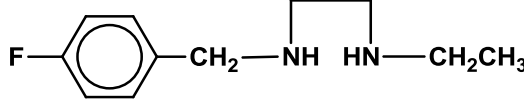
Fosfazen kimyasını önemli kılan, çok farklı gruplar (primer ve sekonder aminler, poliaminler, hidroksilaminler, ariloksitler, alifatik ve aromatik dioller, diaza-taç eterler, oligoetilenglikoller) ile süstitüsyon reaksiyonları verebilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin farklı özellikler kazanabilmesidir. Örneğin, bazı aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında antikarsinojen (Laberre vd. 1979) ve antibakteriyel özelliklere sahip oldukları ve HIV virüsüne karşı aktiflik gösterdikleri (Brandt vd. 2001) bulunmuştur. Bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı (Beak vd. 2000) belirlenmiştir. Tümör önleyici etkileri, halkalı etilendiamin bileşiği olan aziridin ve piroldin substituentleri içeren siklofosfazen türevlerini önemli kılmıştır. Siklofosfazenler, yüksek performanslı elastomerler (Allcock vd. 1996, 2006), yağlayıcı maddelerin üretimi (Zhu vd. 2007), şarj edilebilir bataryalar (Allcock vd. 2007, Klein vd. 2007, Xu vd. 2006, Morford vd. 2000), antikarsinojen (Siwmy vd. 2006), antibakteriyel reaktifler (Yılmaz vd. 2002, Konar vd. 2000), biyomedikal materyaller (sentetik kemik ve membranlar) (Greish vd. 2005, Nair vd. 2004) olarak endüstriyel ve tıbbi alanlarda önemli bir yer tutar. Ayrıca son birkaç yıldır agaroz jel elektroforezi ile elde edilen fosfazen bileşiklerinin pUC18 plasmid DNA (Işıklan vd. 2010, İlter vd. 2010), pBR322 plasmid DNA (Asmafiliz vd. 2009) ile etkileşimleri araştırılmış ve bu bileşiklerin tüberküloza (H37Rv) karşı antimikrobiyel özellik gösterdikleri gözlenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında özgün formülleri ve adlandırılmaları çizelge 1.1’de verilen 16’sı orijinal (**1-3, 5-7, 9-18**) olmak üzere toplam 18 bileşik sentezlendi:

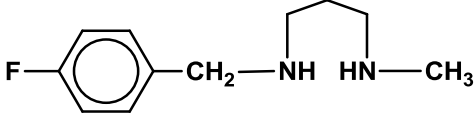
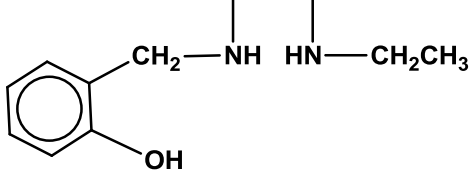
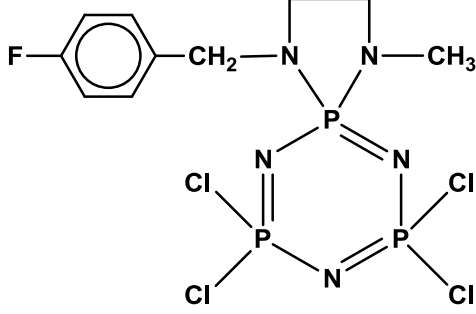
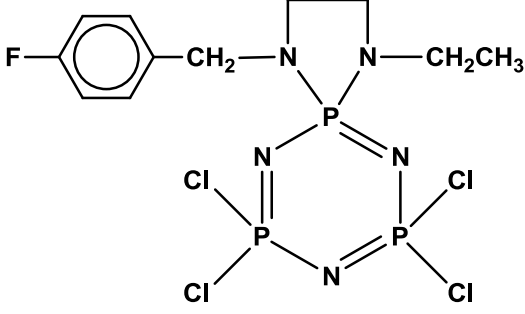
- i. 4 Schiff bazı bileşiği
- ii. 4 Diamin bileşiği
- iii. 4 Kısmen substitue spiro-fosfazen bileşiği
- iv. 3 Tamamen pirolidin substitue *spiro*-fosfazen bileşiği
- v. 3 Tamamen piperidin substitue *spiro*-fosfazen bileşiği

İlk olarak 4-florbenzaldehit’in ve salisilaldehit’in *NN*-donör tipi aminler ile etkileştirilmesi sonucunda Schiff bazları (**1-4**) elde edildi. Schiff bazlarının (**1-4**) NaBH₄ ile indirgenmesinden diaminler (**5-8**) hazırlandı. Hekzasklorotriphosfazen, N₃P₃Cl₆, ile diaminlerin etkileştirilmesi sonucunda kısmen süstitüe *spiro*-fosfazen türevleri (**9-11, 18**) sentezlendi ve bu bileşiklerin (**9-11**) pirolidin ve piperidinin aşırısı ile reaksiyonu sonucunda tetrakis(pirolidino) (**12-14**) ve tetrakis(piperidino) *spiro*-fosfazen türevleri (**15-17**) elde edildi. Sentezlenen fosfazen türevlerinin yapısı; element analizi ve spektroskopik (ESI-MS, FTIR, ¹H, ¹³C ve ³¹P NMR, HSQC NMR) yöntemler ile aydınlatıldı. Ayrıca fosfazen türevlerinin (**11, 15, 18**) moleküler ve kristal yapıları, X-ışını kırınım metre yöntemi ile belirlendi.

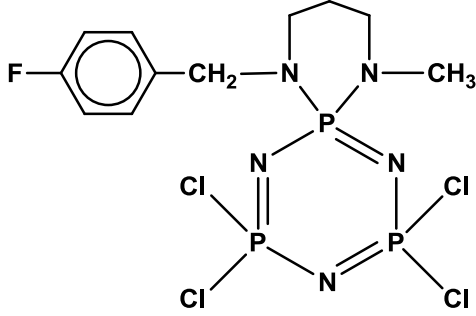
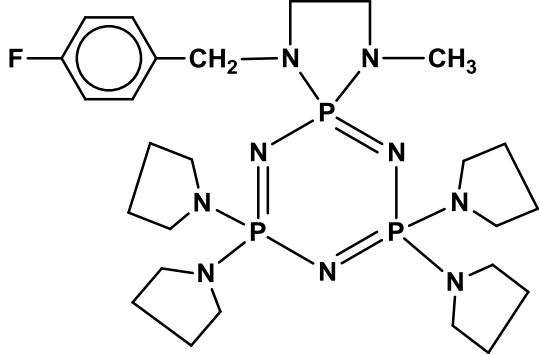
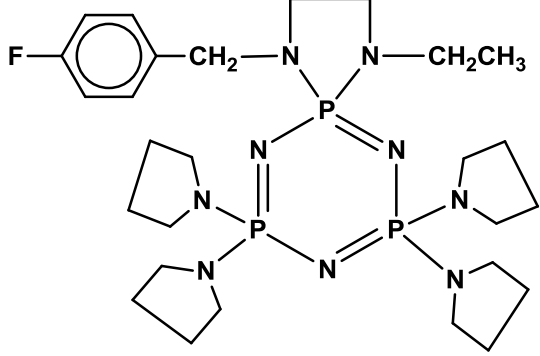
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adı
1	 <p><i>N</i>-[(4-florfenil)metilidin]-<i>N'</i>-metil-1,2-etandiamin</p>
2	 <p><i>N</i>-[(4-florfenil)metilidin]-<i>N'</i>-etil-1,2-etandiamin</p>
3	 <p><i>N</i>-[(4-florfenil)metilidin]-<i>N'</i>-metil-1,3-propandiamin</p>
4	 <p>2-([2-(etilamino)etil]imino)metilfenol</p>
5	 <p><i>N</i>-[(4-florfenil)metil]-<i>N'</i>-metil-1,2-etandiamin</p>
6	 <p><i>N</i>-[(4-florfenil)metil]-<i>N'</i>-etil-1,2-etandiamin</p>

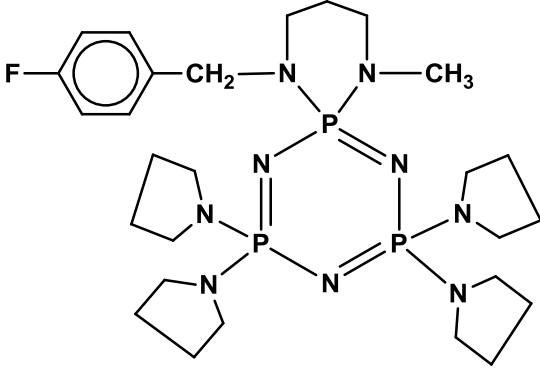
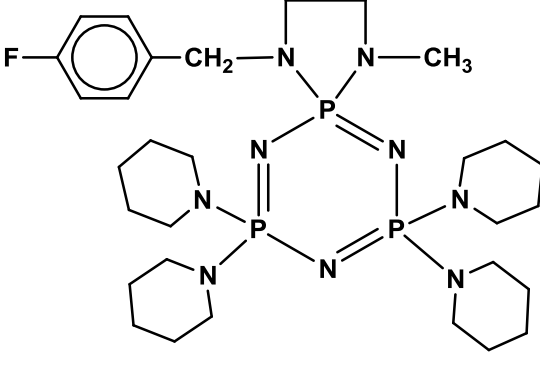
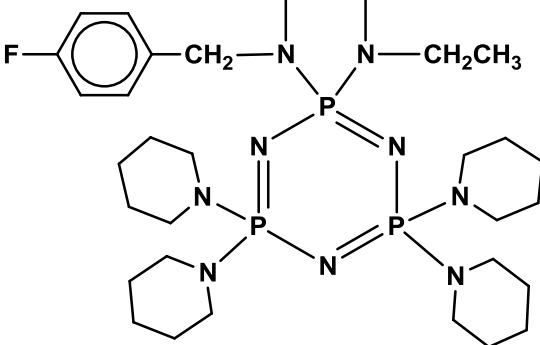
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

7	 <p><i>N</i>-[(4-florfenil)metil]-<i>N'</i>-metil-1,3-propandiamin</p>
8	 <p>2-([2-(etilamino)etil]amino)metil)fenol</p>
9	 <p>7,7,9,9-Tetraklor-1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ^5,7λ^5,9λ^5-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien</p>
10	 <p>7,7,9,9-Tetraklor-1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ^5,7λ^5,9λ^5-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien</p>

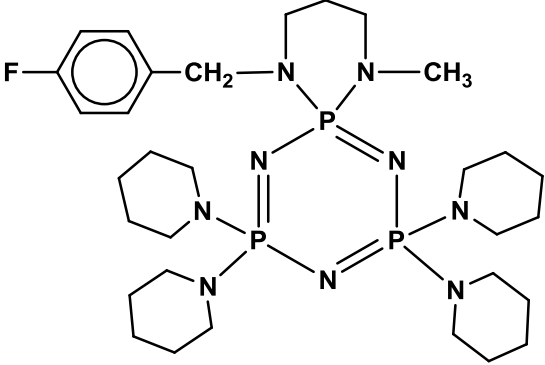
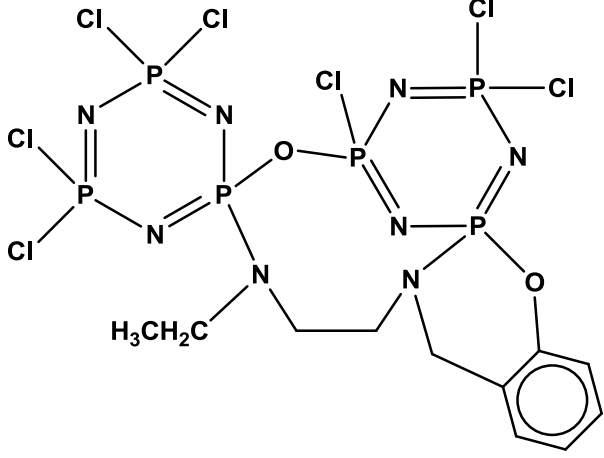
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

<p>11</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>2,2,4,4-Tetraklor-7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien</p>
<p>12</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-pirolidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ⁵,7λ⁵,9λ⁵-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien</p>
<p>13</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetra-1-pirolidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ⁵,7λ⁵,9λ⁵-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien</p>

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

<p>14</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfasp[5.5]undeka-1,3,5-trien</p>
<p>15</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ^5,7λ^5,9λ^5-trifosfasp[4.5]deka-5,7,9-trien</p>
<p>16</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ^5,7λ^5,9λ^5-trifosfasp[4.5]deka-5,7,9-trien</p>

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

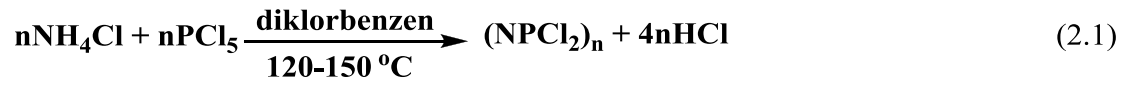
<p>17</p>	
	<p>7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-2,2,4,4-tetra-1-piperidinil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien</p>
<p>18</p>	
	<p>2,2,4,4',4',6',6'-Heptaklor-7-etil-7<i>H</i>,8<i>H</i>,9<i>H</i>,11<i>H</i>-spiro[4,17-epiazeno-2λ^5,4λ^5,6λ^5,17λ^5- [1,3,5,7,10,2,4,6,11]oksatetraazatetrafosfasikloundesino[6,7-<i>b</i>][1,3,2]benzoksazafosfinin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin]</p>

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Fosfazenlerin Tarihi

Fosfazenlerin tarihsel geçmişi ilk olarak 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından amonyum klorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda heksaklorsiklotrifosfazenin eldesi ile başlamıştır (Liebig 1834). Liebig ve Wöhler kristallendirdikleri bu bileşiğin yapısını açıklayamamışlardır. 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından fosfazenlerin ampirik formülü NCl_2 olarak açıklanmış ve 1865 yılında Gladstone ve Holmes tarafından fosfazen bileşiğinin molekül formülünün $(\text{NCl}_2)_3$ şeklinde olduğu kanıtlanmıştır (Gladstone ve Holmes 1865). 1895-1898 yılları arasında Stokes'ın yaptığı çalışmalarda, $(\text{NCl}_2)_n$ yapısındaki bu bileşiklerden $n= 4, 5, 6$ ve 7 olan bileşikleri ayırmış ve bunların halkalı yapıda olduklarını, ısıtıldıklarında ise elastomerik polimerlere dönüştükleri gözlenmiştir.

1924 yılında Schenck ve Römer günümüzde de kullanılan yöntem olan amonyumklorür ve fosfor pentaklorürden çıkarak halkalı $(\text{NCl}_2)_3$ ve $(\text{NCl}_2)_4$ bileşiklerini elde etmeye başlamışlardır (Reaksiyon 2.1) (Schenck ve Romer 1924).



Bu bileşiklerin yapısı ilk olarak 1936 yılında X-ışını kırınım metre yöntemi ile Meyer ve arkadaşları tarafından aydınlatılmıştır (Meyer vd. 1936). 1943 Yılında trimer olarak adlandırılan heksaklorsiklotrifosfazenin elektron difraksiyonunu çalışılmıştır (Brockway ve Bright 1943). 1959 Yılında İnfrared ve Raman spektroskopisi ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır (Bartell 1959).

İlk polifosfazen bileşiği olan poli(diklorfosfazen)'in 1965 yılında Allcock ve Kugel tarafından sentezlenmesi ile fosfazen polimerleri üretilmeye başlanmış ve bu bileşiklerin polimerleri konusunda çalışmalar hız kazanmıştır (Allcock ve Kugel 1965). Siklofosfazenlerin -P=N- zincirlerinden dolayı organik çözücülerde çözünebilmesi ve özellikle son yıllarda halkalı yapıdaki fosfazen bileşiklerinin kiral özellik göstermesi, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır (Davies vd. 2000, Bilge vd. 2004a).

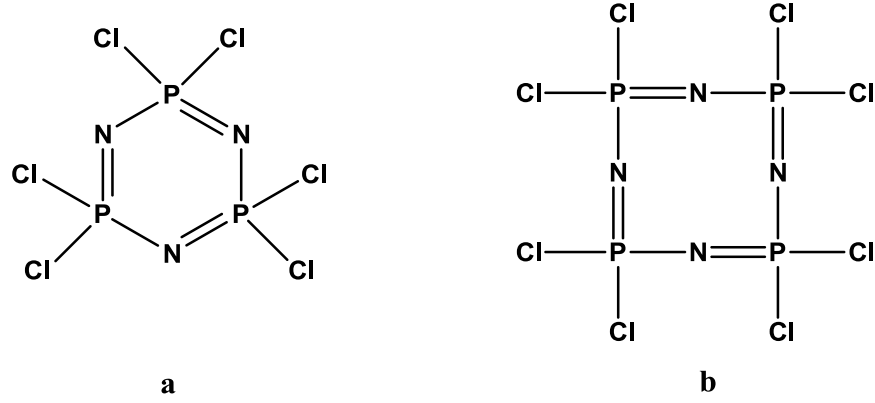
2.2 Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfor bileşikleri fosfor ile azot arasındaki bağ sayısına göre fosfazan (H_2N-PH_4), fosfazen ($HN=PH_3$) ve fosfazin ($N\equiv PH_2$) olarak adlandırılır. Fosfazenler üç sınıfa ayrılırlar:

- i. Düz zincirli (lineer),
- ii. Halkalı (siklo),
- iii. Polimerik.

Düz zincirli fosfazenler $(R)HN=PX_3$ veya $X_2P(Y)-N=PX_3$ (R:alkil; X:halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O, S) formülleri ile gösterilirken, bu yapıdaki fosfazenlere fosfor pentaklorür ile amonyum sülfattan sentezlenen P-triklor-N- diklorfosforilmonofosfazen örnek olarak verilebilir (Emsley vd. 1971).

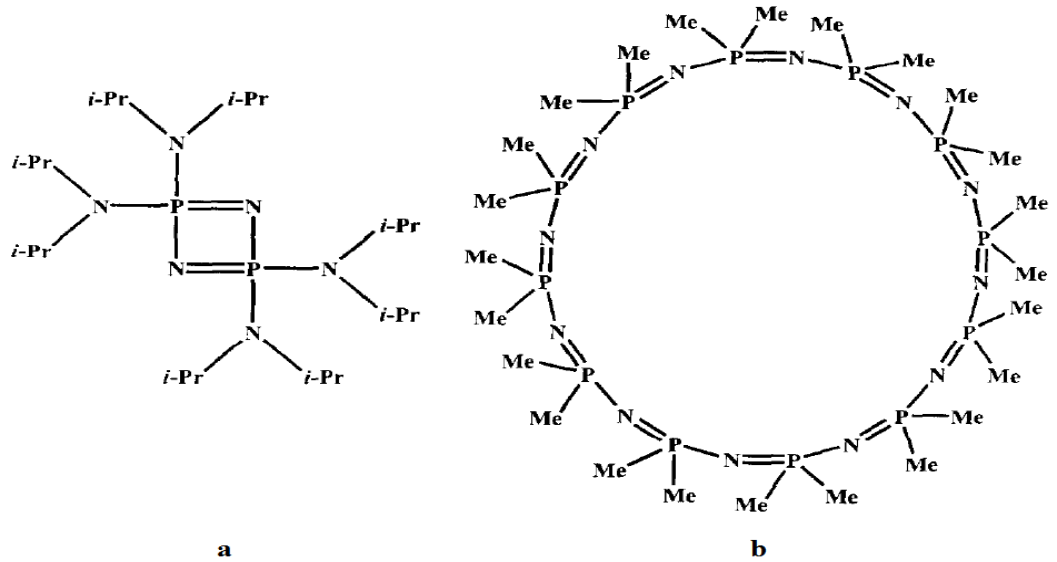
Halkalı fosfazenler $(NPX_2)_n$ (X:F, Cl, Br; n=3...12) genel formülü ile gösterilirken -P=N- biriminin üç kez tekrarlandığı heksaklorsiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) (Şekil 2.1.a) ve -P=N- biriminin dört kez tekrarlandığı oktaklorsiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) en bilinen halkalı fosfazenlerdir (Şekil 2.1.b).



Şekil 2.1.a. $N_3P_3Cl_6$, trimer, b. $N_4P_4Cl_8$, tetramer

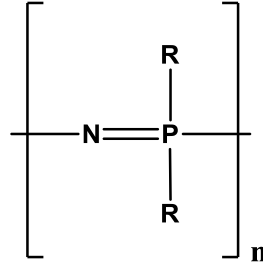
Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N-$ birimi içeren halkalı fosfazen bileşiklerine daha az rastlanmaktadır (Jaeger ve Gleria 1998).

İlk siklodifosfazen 1984 yılında sentezlenmiştir (Şekil 2.2.a) (Baceiredo vd. 1984). 24-üyelı permetil halkası tetraikosametildodekafosfazen, $N_{12}P_{12}Me_{24}$, 1985 yılında sentezlenmiştir (Şekil 2.2.b) (Oakley vd. 1985).



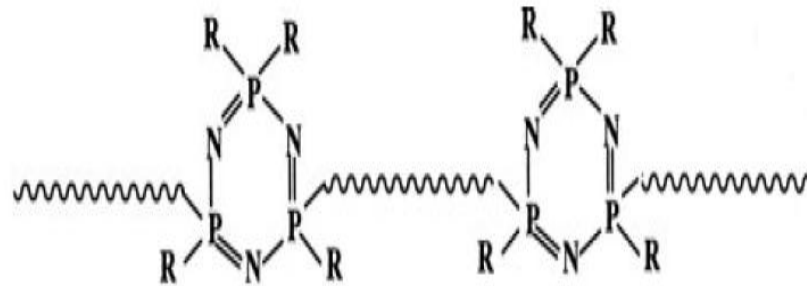
Şekil 2.2 Halkalı fosfazenler: a. 4-üyelı siklodifosfazen $N_2P_2(NR_2)_4$ R; i-Pr halkası
b. 24-üyelı permetil halkası $N_{12}P_{12}Me_{24}$

Düz zincirli fosfazen polimerleri ard arda gelen fosfor ve azot atomlarından oluşan anorganik iskelet yapısından oluşmuştur (Şekil 2.3). Yapıdaki her bir fosfor atomunda iki substituent (R) bulunmaktadır. Bu R grupları, alifatik (primer ve sekonder) ve aromatik (primer) aminler, alifatik ve aromatik alkoller, alkil ve aril grupları ve organometalik bileşikler olabilmektedir (Jaeger ve Gleria 1998).

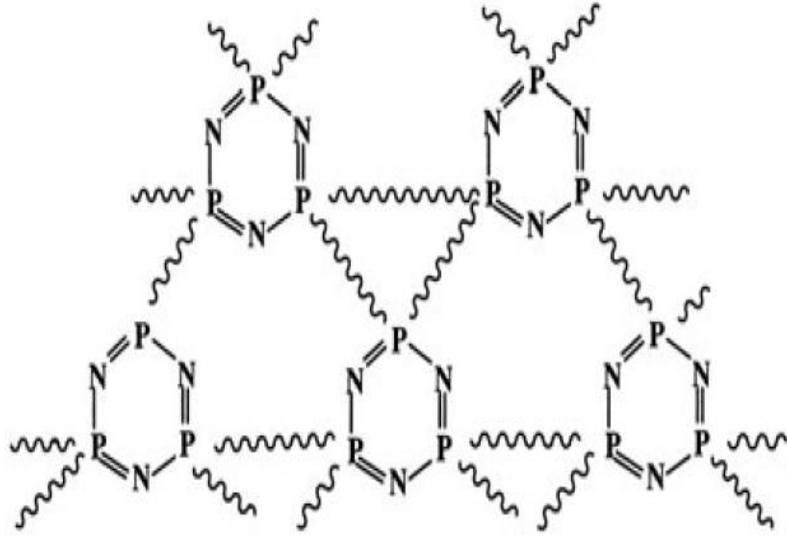


Şekil 2.3 Düz zincirli fosfazen polimerlerinin genel gösterimi

Siklolineer ve siklomatriks polimerler, siklofosfazen halkaları veya zincirlerinin halka dışı gruplara bağlanması ile elde edilmiştir (Şekil 2.4-2.5) (Jaeger ve Gleria 1998).



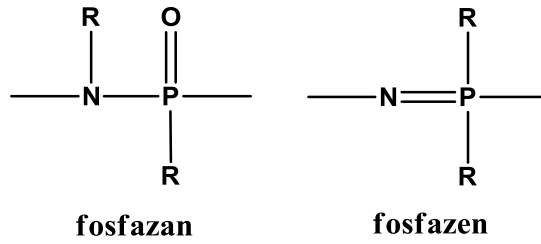
Şekil 2.4 Siklolineer polimer yapısı



Şekil 2.5 Siklomatriks polimer yapısı

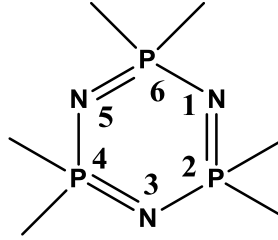
2.3 Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfor-azot bileşiklerinin adlandırılmasında karbon-karbon bileşikleri örnek alınmıştır. N-P tek bağlı bileşiklere alkanlarda olduğu gibi –an son eki getirilerek fosfazan adı verilirken, çift bağlı olanlar alkenlerde olduğu gibi –en son eki getirilerek fosfazen adını alır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Fosfazan ve fosfazen bileşiklerinin genel gösterimi

Halkalı yapılar ise siklo, polimerizasyon derecesi tri, tetra, penta,, poli ön ekleri ile ifade edilir. Numaralandırmaya fosfordan daha elektronegatif atom olan azot atomundan başlanır (Şekil 2.7).



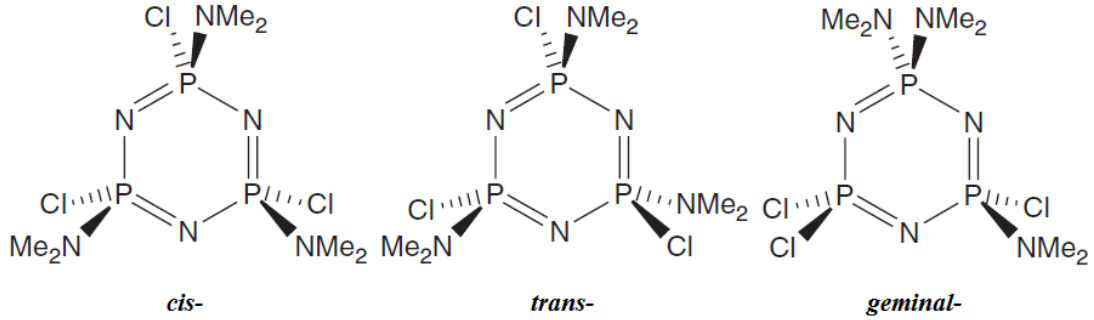
Şekil 2.7 Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi

Fosfazenler adlandırılırken önce süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir, daha sonra (-N=P-) grubu sayısına bağlı olarak di, tri ve tetra ön eki konulup fosfaza terimi eklenir. Çift bağların yerleri ve sayısı Latince olarak belirtildikten sonra -en son eki ilave edilir. Halkalı fosfazenlerde substituentlerin adından sonra -siklo ön eki getirilir. Çizelge 2.1’de fosfazen bileşiklerinin adlandırılması gösterilmektedir.

Çizelge 2.1 Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması

Molekül	Adı
	<p>Trimer</p> <p>2,2,4,4,6,6-Hekzalkorsiklotrifosfazen</p> <p>2,2,4,4,6,6-Hekzalkorsiklotrifosfaza-1,3,5-trien</p> <p>2,2,4,4,6,6-Hekzalkorsiklotrifosfaza-2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-1,3,5-trien</p>
	<p>Tetramer</p> <p>2,2,4,4,6,6,8,8-Oktalkorsiklotetrafosfazen</p> <p>2,2,4,4,6,6,8,8-Oktalkorsiklotetrafosfaza-1,3,5,7-tetraen</p> <p>2,2,4,4,6,6,8,8-Oktalkorsiklotetrafosfaza-2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵-1,3,5,7-tetraen</p>

Halkaya bağlı olan substituentler aynı fosfor atomuna bağlı ise *geminal*, farklı fosfor atomlarına bağlı ise *non-geminal* ifadeleri ile izomer türü belirtilir. *Non-geminal* türevde ayrıca *cis-*, *trans-* izomerliği de vardır. İzomer türleri isminin başında italik olarak yazılır (Şekil 2.8) (Allcock 1972).



Şekil 2.8 Geminal ve nongeminal fosfazen türevleri

Fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için substituentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çift bağ sayısı Latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir.

$n\lambda^m$ ifadesinde;

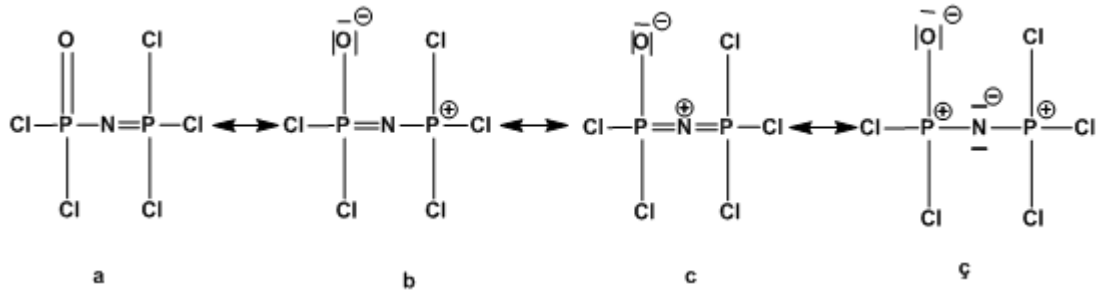
- i. n, bileşikteki fosforun numarasını,
- ii. λ , fosfor atomlarının yerini,
- iii. m, fosforun yaptığı bağ sayısını belirtmek için kullanılır (Çizelge 2.1)

2.4 Fosfazenlerin Elektronik Yapısı

P-N bağı kimyada en çok ilgi çeken bağlardan biridir; ancak bu bağların özellikleriyle ilgili tatmin edici açıklamalar hala beklenmektedir. Fosfazen bileşiklerindeki bu bağlarla ilgili bir takım deneysel veriler aşağıda verilmiştir:

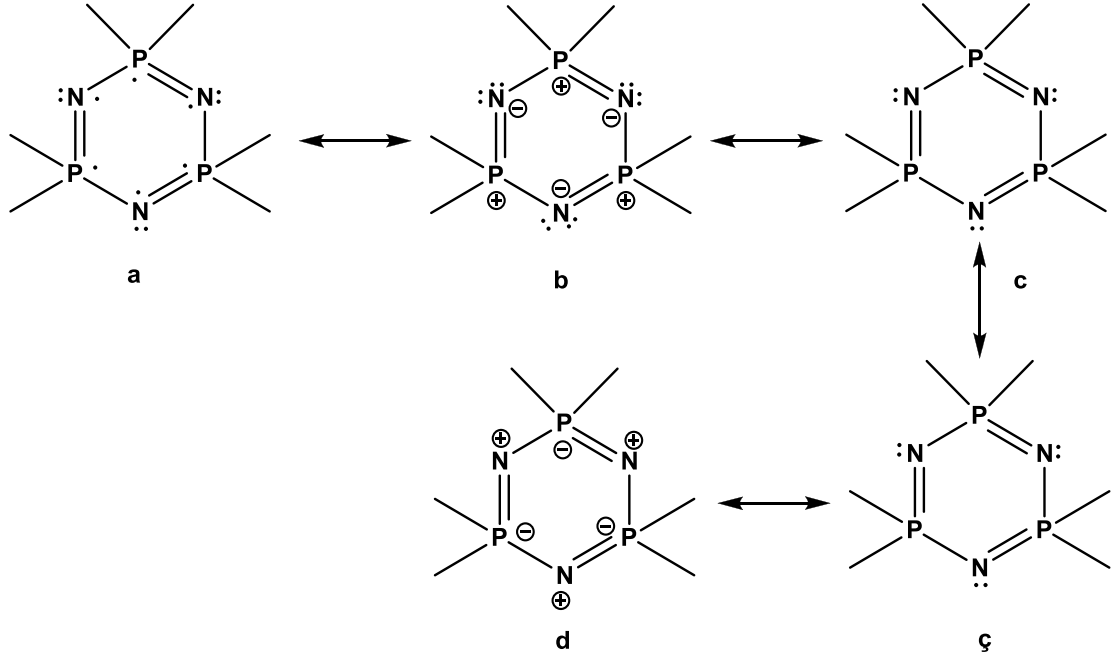
- i. Halka ve zincir bileşikleri çok kararlıdır,
- ii. $[PN]_n$ halkalarında bütün P-N uzunlukları $[PNX_2]_n$ bileşiklerinde eşittir,
- iii. P-N bağ uzunlukları doygun fosfazenlerden ($\sim 1.77 \text{ \AA}$) önemli derecede kısadır ($\sim 1.58 \text{ \AA}$),
- iv. P-N-P açısına ($120-150^\circ$) karşın, N-P-N açısı ($120 \pm 2^\circ$) çoğu halkada sabittir,
- v. Halkadaki N atomları zayıf Lewis bazları olarak davranabilir,
- vi. Fosfazenlerin birçok reaksiyonu fosfor üzerine nükleofilik ataklar içerir ve substituentlerden birini çıkarır (Luana vd. 2001).

Fosfazen bileşiğinde PN birimindeki azot atomu sp^2 hibritleşmesi yapar ve azot atomunun p_y orbitali ile fosfor atomunun d_π (d_{xz} , d_{xy}) orbitalinin üst üste çakışması ile çift bağ oluşur. Azot ve fosfor arasındaki elektronegatiflik farkından dolayı π bağı sistemi azot atomuna doğru polarizlenir ve oluşan bu bağ dipolar karakterde olup fosforun yükü $+0.73$, azotun yükü ise -1.02 olarak hesaplanmıştır (Allen 1994).



Şekil 2.9 Düz zincirli fosfazenlerin rezonans sınır formülü

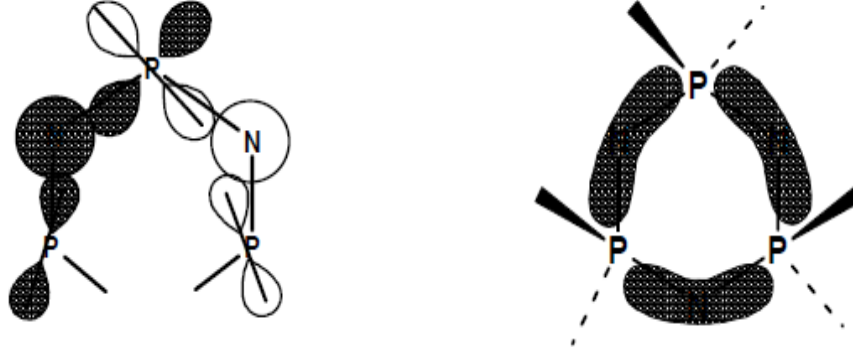
Halkalı fosfazenler elektron delokalizasyonundan dolayı daha kararlı yapıya sahiptirler (Dewar vd. 1960, Allen 1991). π bağlarının azot atomları üzerine doğru polarizlendiği ve fosfor atomları üzerindeki π elektron yoğunluğunun düştüğü şekil 2.10'da görülmektedir.



Şekil 2.10 Trimerin rezonans sınır formülü

Fosfazenlerin elektronik yapılarını açıklamak için π bağı oluşumunda fosforun hangi d orbitalini ya da orbitallerini kullandığı konusunda pek çok çalışma yapılmıştır. Craig, fosfor atomlarının d_{xz} orbitallerinin azot atomlarının p_z orbitalleri ile fosfazen halka düzleminde örtüşüklerini ve böylece halkanın kararlı hale geldiğini belirtmiştir (Craig 1962). Dewar ise azotun sp^2 hibrit orbitali ile fosforun sp^3 hibrit orbitalinin P-N iskeletindeki σ bağı oluşturduğu ve fosforun d_{xy} , d_{xz} orbitalleri ile komşu azot atomunun p_z orbitallerinin örtüştüğü ileri sürmektedir. Böylece iki fosfor ve bir azot atomundan oluşan birbirinden bağımsız üç merkezli π bağı sistemi (P-N-P sistemi) oluşmaktadır (Dewar 1960). Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronları bulunduran sp^2 hibrit orbitallerinin fosfor atomunun d_{xy} ve d_{xz} orbitalleri ile örtüşmesi sonucu düzlem içinde π' etkileşiminin olduğunu ve bütün bu etkileşimlerin sonucu fosfazen halkalarının “ada” modelinde olduğunu belirtmiştir (Şekil 2.11). Ada modeline göre π bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olarak fosfor üzerindeki π elektron yoğunluğunu düşürmektedir. Düzlem dışı π bağları, azotun p_y

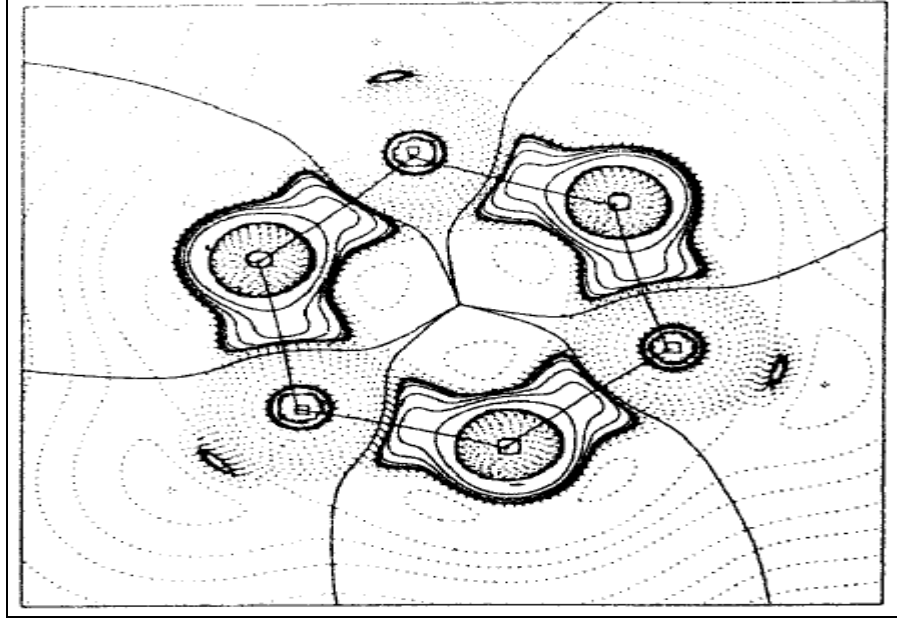
orbitali ile fosforun her iki d_{xy} ve d_{xy} orbitalinin örtüşmesi ile üç merkezli olarak meydana gelir (Breza 2000).



Şekil 2.11 Üç merkezli ada modeli

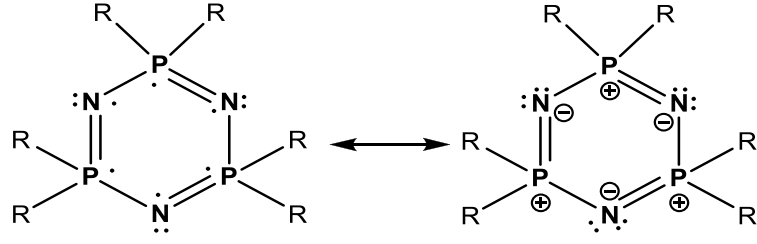
2005 yılına kadar fosfazenlerdeki bağ yapısı sp^2 hibritleşmesi yapan azot atomunun P_y orbitali ile fosfor atomunun $d\pi$ (d_{xz} , d_{xy}) orbitalinin üst üste çakışması ile oluşan çift bağ yapısından olduğu kabul edilirken, 2005 yılından sonra fosfazenlerin elektronik yapılarını daha iyi anlayabilmek için Zwitteriyonik bağlanma modeli seçilmiştir. Bu bileşiklerin elektronik yapıları bağ yapıcı orbital analizi (natural bond orbitals, NBO) ve topolojik elektron yoğunluk analizi kullanılarak araştırılmıştır ve bağ yapıcı orbitallerin doluluk oranları belirlenmiştir.

2001 yılında siklofosfazenlerdeki kimyasal bağların topolojisi çalışılmıştır (Luana vd. 2001). Yapılan bu çalışmaya göre PN bağı güçlü, oldukça polarize ve fosfordan azota geniş bir elektron transferi içerir. Fosfor atomları üzerindeki yük X substituentinin elektronegatifliğine bağlıdır ve halkadaki azot atomları bütün siklotrifosfazenlerde neredeyse kararlılığını sürdürür. Halkadaki N ve P atomları sırasıyla elektronca zengin ve elektronca fakir bölgeler olup elektrofilik ve nükleofilik ataklara uğramaya hazırdırlar. Siklofosfazenlerde elektron yoğunluğu dağılımının topolojik analizi P-N bağlarında önemli iyonik karakterin olduğunu ortaya çıkarmıştır.

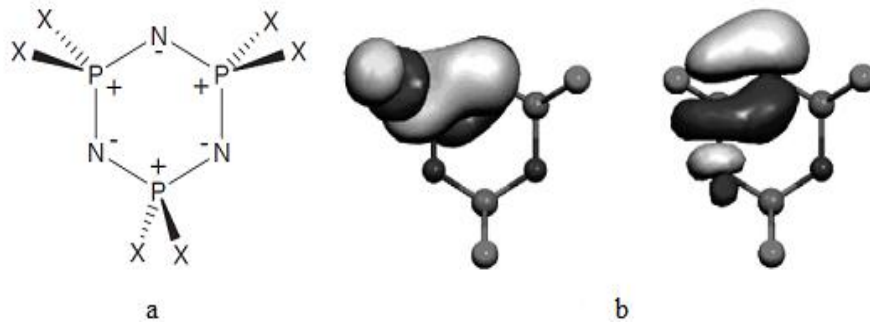


Şekil 2.12 (NPX₂)₃ türü bileşiklerde yapılan matematiksel hesaplamalar sonucu halka üzerindeki elektron dağılımı

Fosfazen halkasında azot atomu üzerinde bağı katılmayan elektron çifti düzleme paralel bir konumdadır ve azot atomunun üzerinde kalan tek elektron fosfordaki tek elektron ile π bağı oluşturur (Şekil 2.13). Zwitteriyonik bağlanma modeline göre fosfazen halkasını meydana getiren fosfor atomundan azot atomuna elektron transferi olur ve P-N arasındaki bağ uzunluğunun kısalması ve bu atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı bu modelle açıklanabilir. Fosfor atomları bağ yapımı için 3d orbitallerine ihtiyaç duymamaktadır (Şekil 2.14.a). Yüksek valanslı (hypervalent) moleküllerdeki çoklu bağ karakterine negatif hiperkonjugasyonun katkı sağladığı düşünülmektedir. İlk araştırmaları Reed ve Schleyer (1990) bu bağ türleri için yapmıştır ve çalışmalarda genel formülleri X₃AY (F₃CF, F₃NO, O₃CIF, O₃PS³⁻, F₃SN, vb.) olan bileşikler kullanılmıştır. Bu moleküllerdeki σ ve π bağlarının, güçlü polarizlenmiş σ^*_{AX} orbitalleri ile π_Y orbitallerindeki eşleşmemiş elektronların etkileşmesinden meydana geldiği bulunmuş ve buna negatif hiperkonjugasyon adı verilmiştir. Bağ yapıcı orbital (NBO) analizine göre, negatif hiperkonjugasyon ile bağ kuvvetinin artması sağlanır. Şekil 2.14.b, sırasıyla $\sigma^*(P-N)$ ve $\sigma^*(P-X)$ orbitalleriyle düzlem içi ve düzlem dışı ortaklanmamış elektron orbitallerinin etkileşimini içerir (Chaplin vd. 2005).



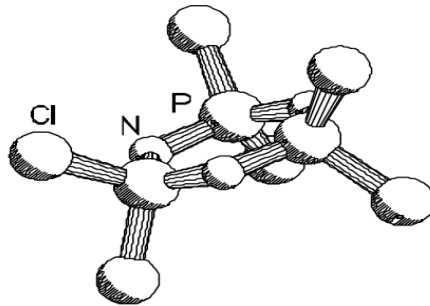
Şekil 2.13 Trimerin geometrik yapısı



Şekil 2.14.a. Zwitterionik model, b. Siklofosfazenlerin negatif hiperkonjugasyonu

Sonuç olarak, siklofosfazenlerdeki bağlanma yalnızca valans d orbitallerinin katkısıyla değil, iyonik katkılar ve negatif hiperkonjugasyonun bileşimi ile en iyi tarif edilmiştir.

2.4.1 Trimerik fosfazenin (trimerin) geometrik yapısı



Şekil 2.15 Hekzaklorsiklotrifosfazenin moleküler yapısı

Beyaz, kristalin bir katı olan hegzaklorsiklotrifosfazen (trimer) atmosfere dayanıklı, indirgenmiş basınçta yaklaşık 50°C'de süblimleşebilmekte ve organik çözücülerde çözünmektedir (Allcock vd. 1972). Hegzaklorsiklotrifosfazenin, N₃P₃Cl₆, özellikleri çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Hegzaklorsiklotrifosfazenin, N₃P₃Cl₆, özellikleri

Lineer Formülü	Mol Kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (g/mL)	Erime Noktası (°C)	Kristal Yapısı	Simetri Grubu
(N ₃ P ₃ Cl ₆) ₃	347.66	1.98	112-115	rombik	D _{3h}

Trimer genellikle fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır ve bağ açısı 120° civarındadır. Burada fosfor atomu sp³, azot atomu ise sp² hibritleşmesi yapmaktadır. Halka üzerindeki bağ uzunlukları asimetrik bir bağ düzenlenmesi olmadıkça birbirine eşittir. Trimer D_{3h} nokta grubundadır ve fosfazen halkasının düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır (Breza, 2000).

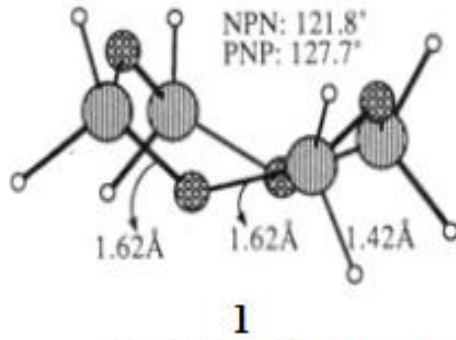
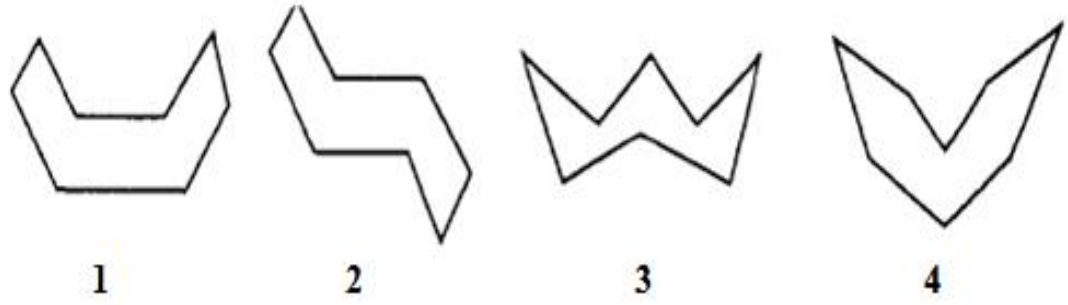
Fosfazen halkasındaki P-N ve P-R bağ uzunlukları ve R-P-R açısı, fosfora bağlı substituentlerin elektronegatifliğine göre değişiklik gösterir. Düzlemsel yapı bağlardaki uzunluğa bağlı olarak değişir. Fosfor atomuna elektronegatif substituentler bağlandığında bu P-N bağı, diğer P-N bağlarından daha kısa olur. Aminler gibi elektron verici gruplar fosfazen halkasına bağlandığında bu gruplardan gelen π elektronları, önemli elektronik değişikliklere neden olur. Aminsiklofosfazenlerde halka dışı azot atomları, π elektronlarını fosfor atomlarına doğru vererek fosfazen halkasının geometrik yapısını etkiler. R₁ substituenti, R₂ substituentinden daha fazla elektron veriyorsa, R₁P-N bağı R₂P-N bağından daha uzun olur. N-PR₂ bağı, R₂P-N-PR₂ veya R₁P-N-PR₁ gibi simetrik substituentlerdeki P-N bağından kısadır. Çeşitli substituentlerle yapılan çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlara göre trimerik fosfazen türevlerinin bağ uzunlukları ve açılardaki değişimler çizelge 2.3'de verilmiştir (Chaplin vd. 2005).

Çizelge 2.3 Trimerik fosfazen türevleri için önemli geometrik parametreler

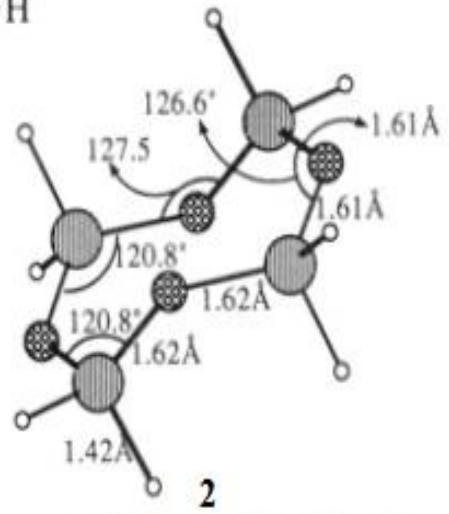
Bileşik	P-N Bağ Uzunluğu, Å	P-N-P Bağ Açısı, Derece	N-P-N Bağ Açısı, Derece	P-X Bağ Uzunluğu, Å	X-P-X Bağ Açısı, Derece
[N ₃ P ₃ H ₆]	1.606	121.3	118.7	1.406	101.0
[N ₃ P ₃ F ₆]	1.576	120.8	119.2	1.551	98.2
[N ₃ P ₃ Cl ₆]	1.589	121.3	118.7	2.040	101.6
[N ₃ P ₃ Br ₆]	1.593	124.4	118.6	2.226	102.4
[N ₃ P ₃ (CH ₃) ₆]	1.611	122.5	117.5	1.821	103.4
[N ₃ P ₃ (CF ₃) ₆]	1.593	120.1	119.8	1.887	103.9
[N ₃ P ₃ (NC ₂ H ₄) ₆]	1.597, 1.610	123.2	116.7	1.688	98.9

2.4.2 Tetramerik fosfazenin (tetramerin) yapısı

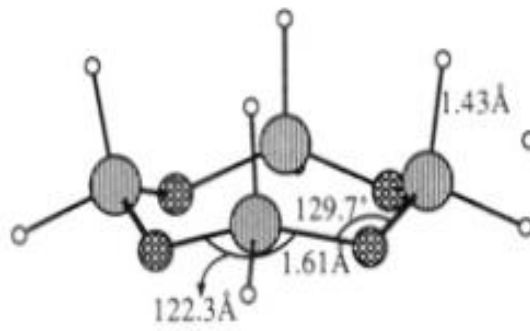
Sekiz üyeli halka olan tetramer trimer gibi düzlemsel değildir. Tetramer halkasında gerginliğin olmasıyla P-N-P bağının oldukça yüksek esnekliğinden dolayı, halka kararlılığını koruyabilmektedir. Bağların bu esnekliği ile yapı sandalye, kayak, taç ve semer gibi farklı konformasyonlara sahip olmaktadır (Şekil 2.16) (Barton vd. 1993).



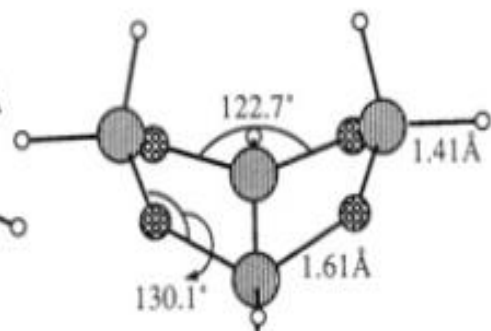
1
kayık konformasyonu



2
sandalye konformasyonu



3
taç konformasyonu



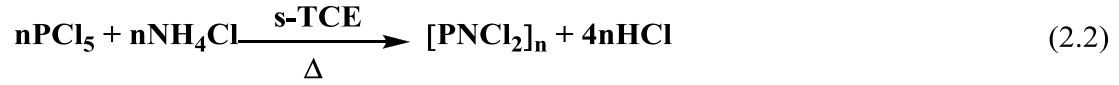
4
semer konformasyonu

Şekil 2.16 (H₂PN)₄ bileşiğinin farklı konformasyonları

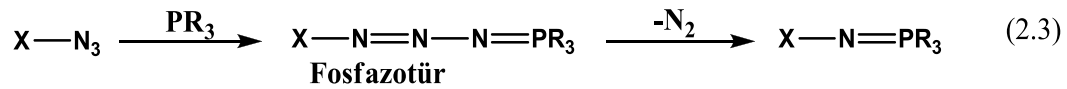
2.5 Fosfazenlerin Sentezi

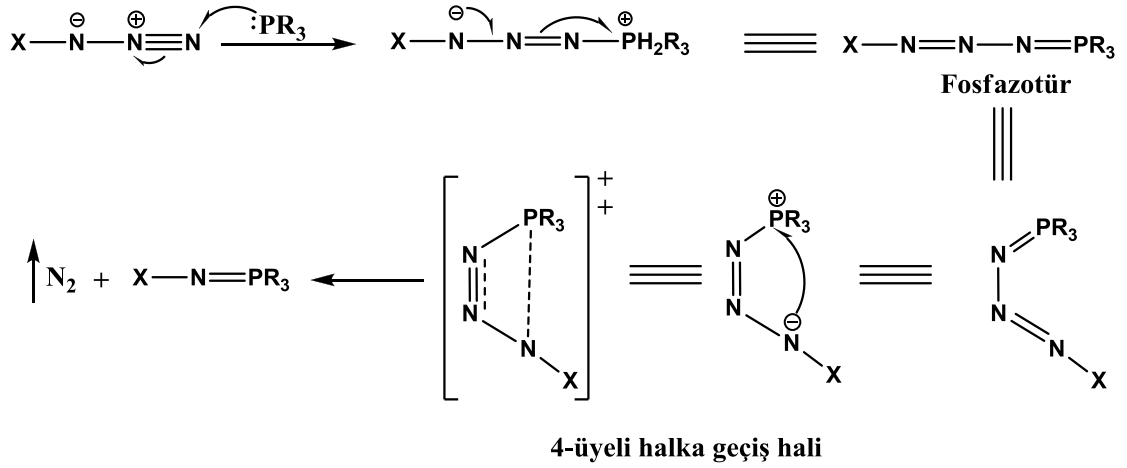
2.5.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

Düz zincirli fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün s-tetrakloreten gibi kaynama noktası yüksek olan çözücülerdeki reaksiyonundan elde edilmiştir (Reaksiyon 2.2) (Emsley *et al.* 1971). Reaksiyon sonucunda düz zincirli fosfazenler (%5) ile halkalı fosfazenler (%95) birlikte oluşmaktadır. Halkalı fosfazenlerde %40 oranında trimer ve %20 oranında tetramer oluşmaktadır. Halkalı bileşiklerin birbirinden ayrılmasında petrol eterinden fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon, derişik sülfirik asit ile n-heptan veya petrol eterinden ekstraksiyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır (Allcock vd. 1972).



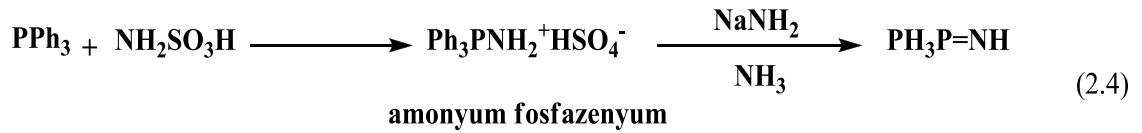
Düz zincirli fosfazenlerin eldesinde kullanılan diğer bir yöntem ise organik azotürler ile tersiyer fosfinlerin (örneğin, Ph_3P) reaksiyonu ile fosfazo bileşiklerinin (örneğin, iminofosfaranlar) elde edildiği Staudinger reaksiyonudur (Reaksiyon 2.3) (Li 2009). Reaksiyonun mekanizması şekil 2.17’de gösterilmiştir.





Şekil 2.17 Staudinger reaksiyonu mekanizması

Staudinger reaksiyonları ile koordinasyon sayısı üçten küçük olan fosfor (III) türevlerinden, koordinasyon sayısı dörtten küçük olan fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Amonyumfosfazenyum iyonu elde edilerek monofosfazen elde etmek mümkündür (Reaksiyon 2.4) (Zanin vd. 1991).

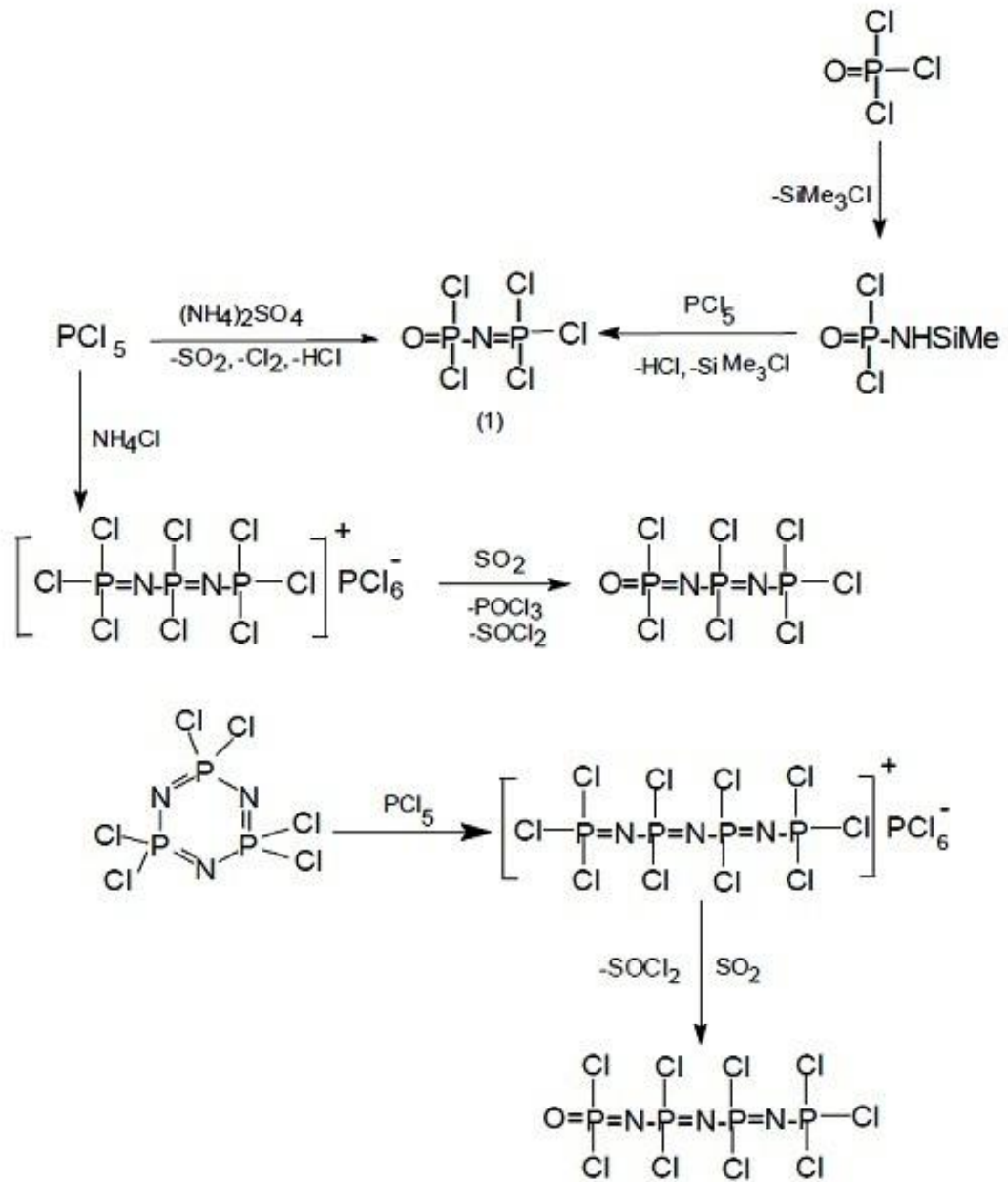


Kirsanov reaksiyonu ile genellikle dimerik yapıda elde edilen monofosfazenler, fosfor(V) bileşikleri kullanılarak primer aminlerin halojen içeren fosforan bileşikleri ile reaksiyonundan elde edilir. Genel reaksiyon aşağıdaki gibidir (Reaksiyon 2.5) (Allcock vd. 1972).



Burada R; Cl, F, Ph ve R'; Ph, OH, SO₃H, SO₂Ph içeren gruplar olabilir.

İki, üç ve dört fosfor içeren düz zincirli fosfazenlerin sentezi şekil 2.18'de verilmiştir.

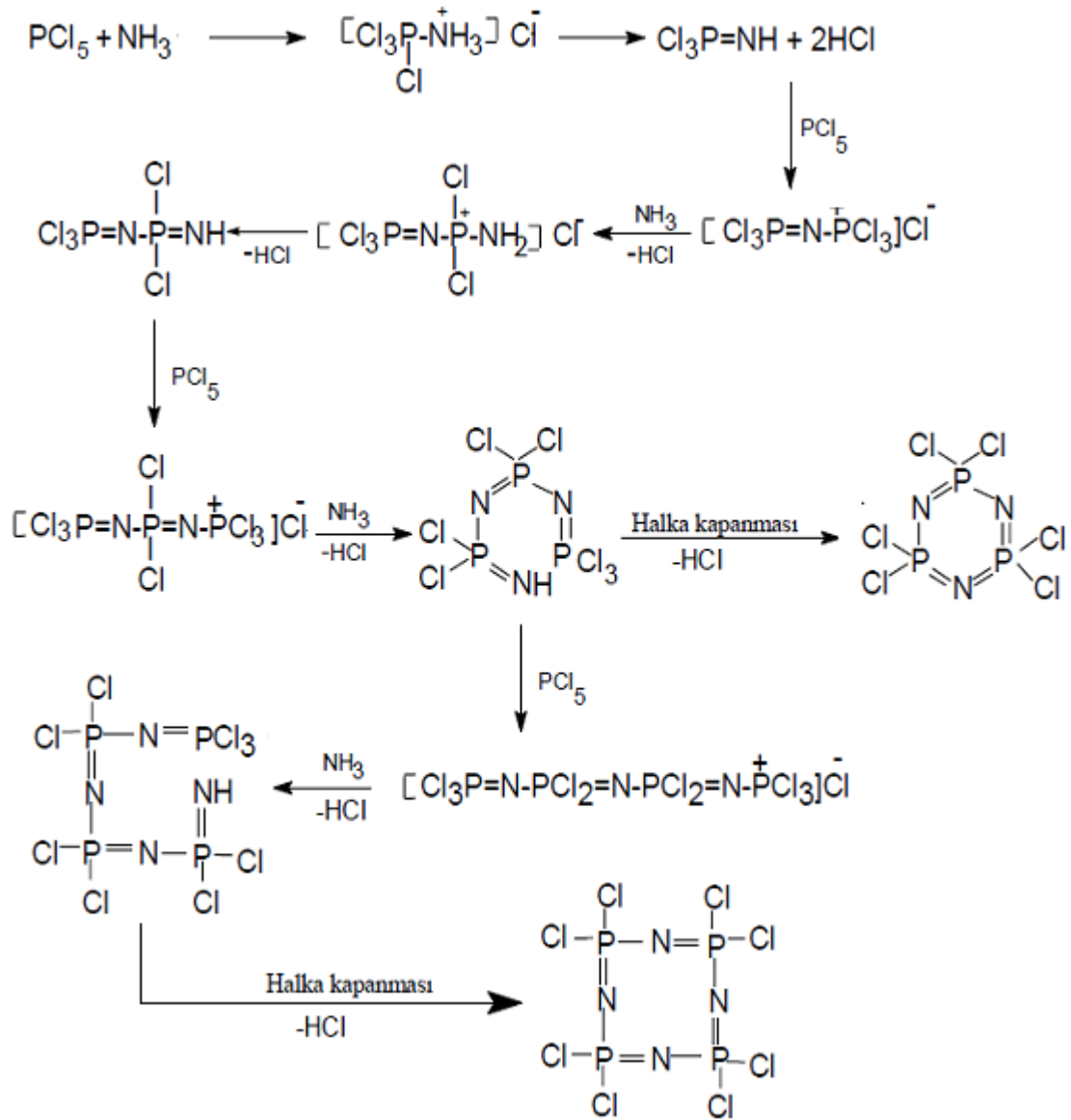
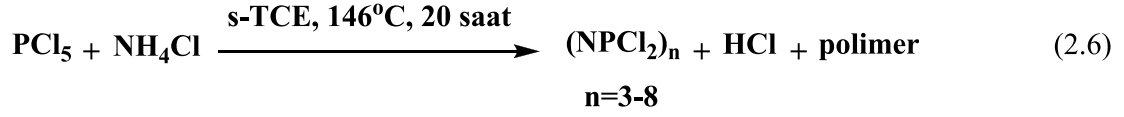


Şekil 2.18 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

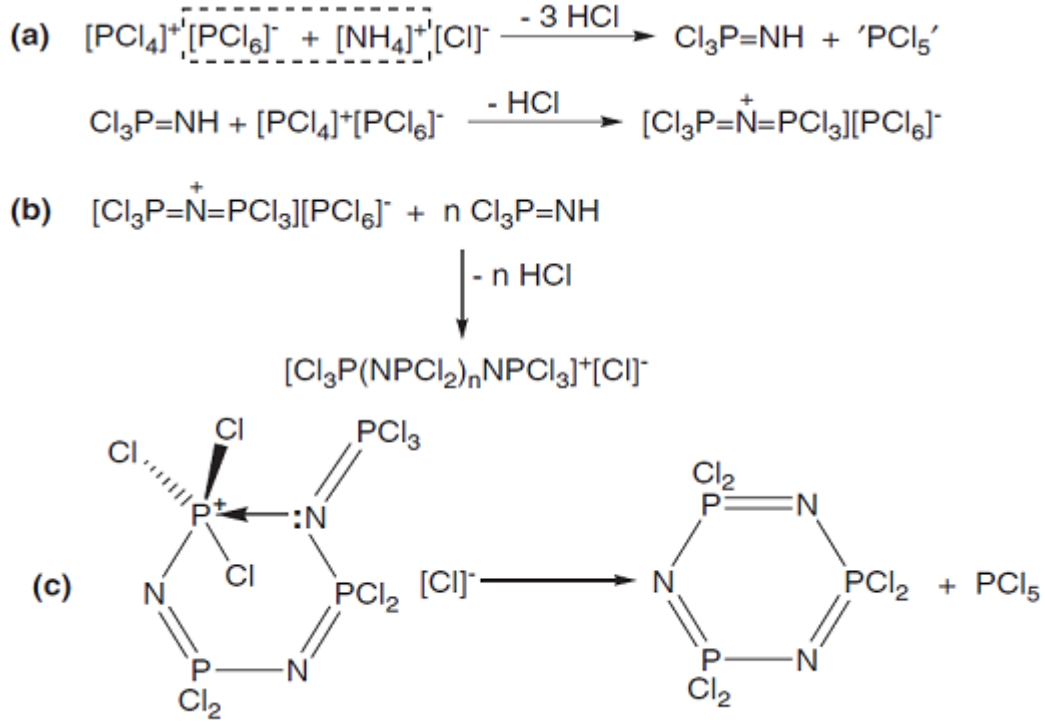
2.5.2 Halkalı fosfazenlerin sentezi

Halkalı fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün s-tetrakloreten gibi halojen içeren bir çözücü içerisinde kaynatılması ile elde edilmiştir (Reaksiyon 2.6). Bu

reaksiyona ait mekanizma şekil 2.19’da verilmiştir. Burada reaksiyon ortamında amonyağın, amonyum klorürden oluştuğu varsayılır (Shaw vd. 1962, Walker 1972).

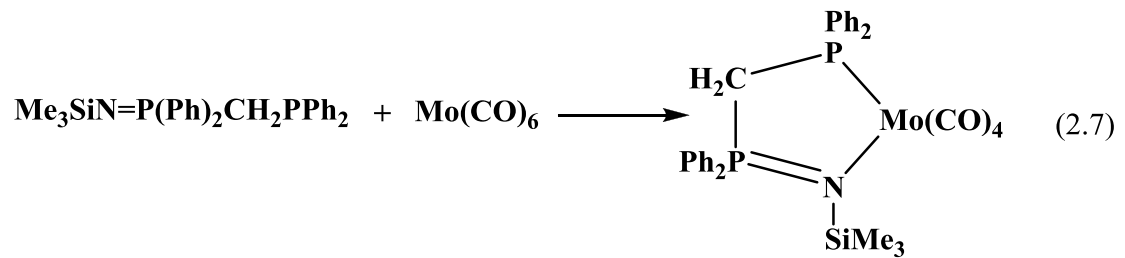


Şekil 2.19 Halkalı fosfazenlerin elde edilmiş reaksiyonu mekanizması

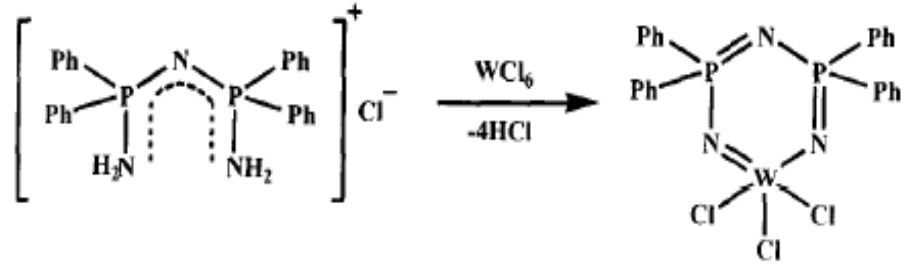


Şekil 2.20 Fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün siklokondenzasyonu ile siklofosfazenlerin oluşumu, a. $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ tuzunun oluşumu, b. Zincir büyümesi, c. Moleküller arası halkalaşma.

Düz zincirli fosfazenlerin halkalaşma reaksiyonları ile heterosiklofosfazenler elde edilmiştir (Reaksiyon 2.7) (Allen 1994). Elde edilen fosfazen halkasında en az bir fosfazen birimi bulunmaktadır. Diğer halka atomları geçiş metali, karbon veya kükürttür.

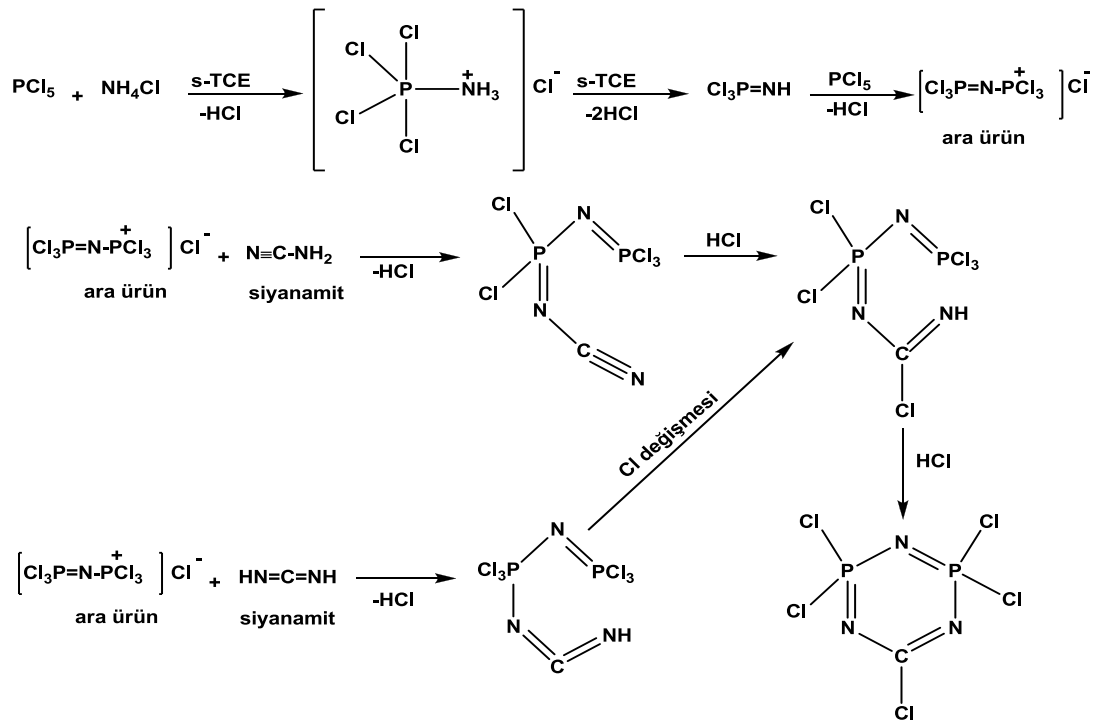


Siklofosfazen iskeleti içerisinde geçiş metali içeren metallosiklofosfazenler Bezman tuzu ($[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NP}(\text{NH}_2)\text{Ph}_2]^+\text{Cl}^-$) kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 2.21) (Bezman ve Smalley 1963).



Şekil 2.21 Metallosiklofosfazen elde etmek için halkalaşma reaksiyonu

Siklokarbofosfazenin, $N_3P_2CCl_5$, sentezi ara ürün oluşturularak gerçekleştirilir (Şekil 2.22). (Emsley vd. 1971) Reaksiyonda zehirli bir madde olan siyanamid kullanıldığından reaksiyonun çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir.

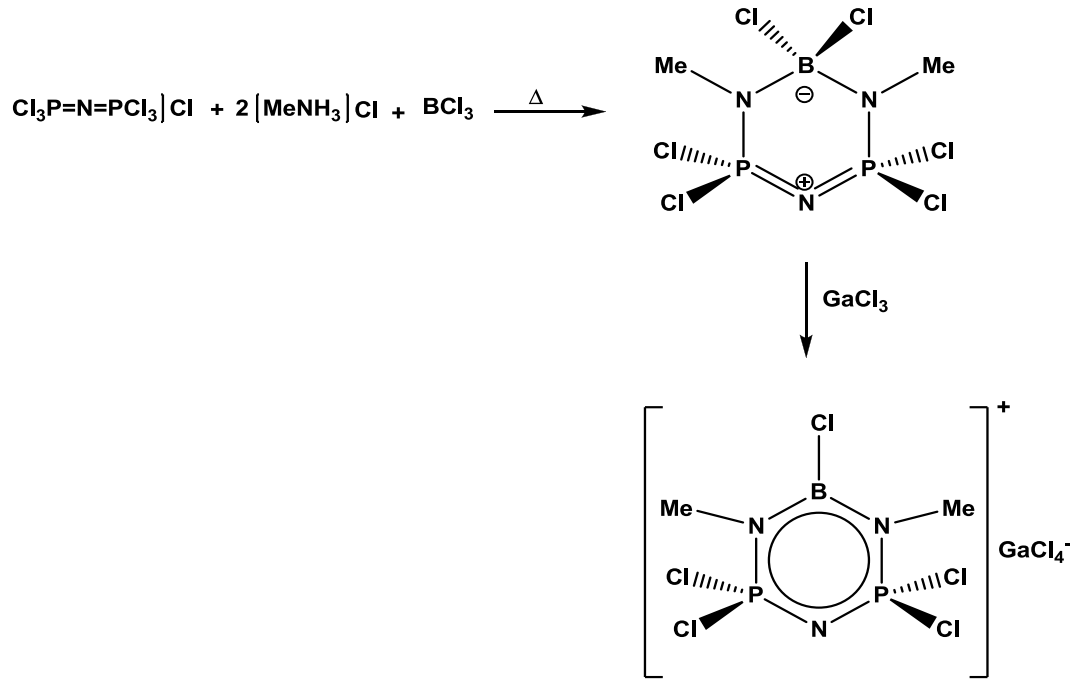


Şekil 2.22 Siklokarbofosfazen sentezi

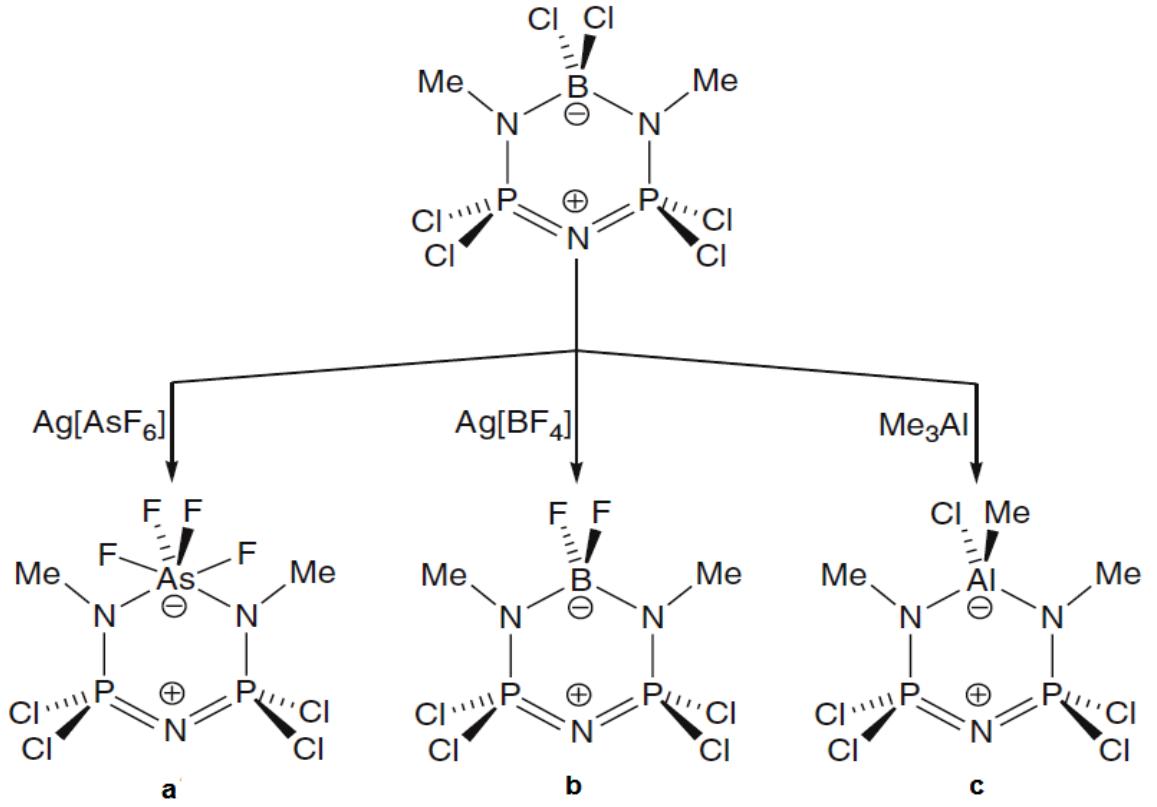
Perhalojenli boratofosfazen, $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$, $[MeNH_3]Cl$ ile $[Cl_3P=N=PCl_3][BCl_4]$ reaksiyonundan hazırlanmıştır (Şekil 2.23) (Gates vd. 1994). $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$ 'deki bor atomu diğer atomların oluşturduğu beşli halkanın yaklaşık 0.39\AA dışındadır ve B-Cl

bağları diğerlerinden önemli ölçüde uzundur; hibrit borazin fosfazen katyonu $[N(PCl_2NMe)_2BCl]^+$, klor iyon alıcıları MCl_3 ($M=Al, Ga$) ile boratofosfazenin etkileştirilmesinden elde edilmiştir. Bu katyondaki BN_3P_2 halkası yaklaşık düzlemsel ve B-N bağ uzunlukları 1.43\AA 'dur.

Boratofosfazenin, $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$, gümüş tuzlarıyla $Ag[MF_6]$ ($M=As, Sb$) süstitüsyon reaksiyonu ile heterofosfazenler oluşur ve BCl_2 birimi $P_2N_3M(V)$ halkasını vermek için MF_4 grubuyla yer değiştirir (Şekil 2.24.a) (Gates vd. 1997; 1998). Bunların tersine, $Ag[BF_4]$ ile $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$ 'nin reaksiyonu ile şekil 2.24.b'deki bileşiği elde etmek için flor ile BCl_2 merkezinde klorların yer değiştirmesi gerekir. Şekil 2.24.c'deki bileşik, $AlMe_3$ ile $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$ 'nin reaksiyonundan $Al(Me)Cl$ grubu ile BCl_2 nin süstitüsyon reaksiyonu ile elde edilir (McWilliams vd. 2002, Rivard vd. 2005).

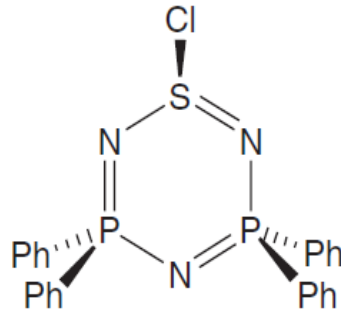


Şekil 2.23 $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$ ve $[N(PCl_2NMe)_2BCl]^+$ 'nin sentezi



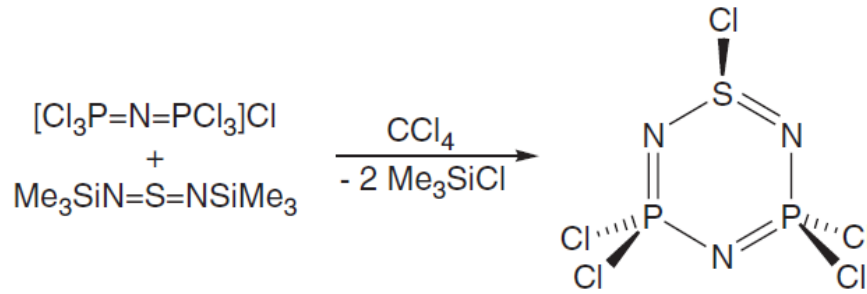
Şekil 2.24 $N(PCl_2NMe)_2BCl_2$ 'nin iskelet süstitüsyon reaksiyonları

Üç veya dört koordinasyon sayılı kükürt içeren halkalı fosfazenler çeşitli yöntemlerle hazırlanırlar. S_4N_4 ile Ph_2PCl nin 3:1 molar oranda asetonitrilde kaynatılmasıyla yüksek verimle altı üyeli hibrid halka $(Ph_2PN)_2(NSCl)$ elde edilir (Şekil 2.25). Bu altı üyeli halkadaki kükürt atomu P_2N_3 düzleminin dışında yaklaşık $0.3A^\circ$ ve uzun S-Cl bağı kısmi iyonik karakter gösterir.



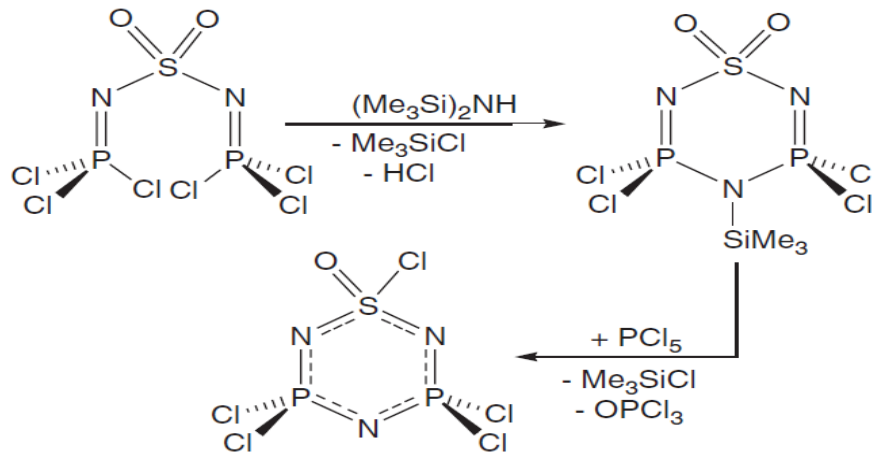
Şekil 2.25 Altı üyeli hibrid halka $(Ph_2PN)_2(NSCl)$

Perhalojenli tiyofosfazen, $(Cl_2PN)_2(NSCl)$, neme duyarlı renksiz bir sıvı olarak $[Cl_3P=N=PCl_3]Cl$ ile bis(trimetilsilil)kükürt dimidin $[3+3]$ siklokondenzasyonu ile elde edilir (Şekil 2.26) (Dodge vd. 1990). Siklotiyofosfazen $(Cl_2PN)_2(NSCl)$ düşük sıcaklıklarda ($\sim 90^\circ C$) siklotrifosfazenden polimerleşir.



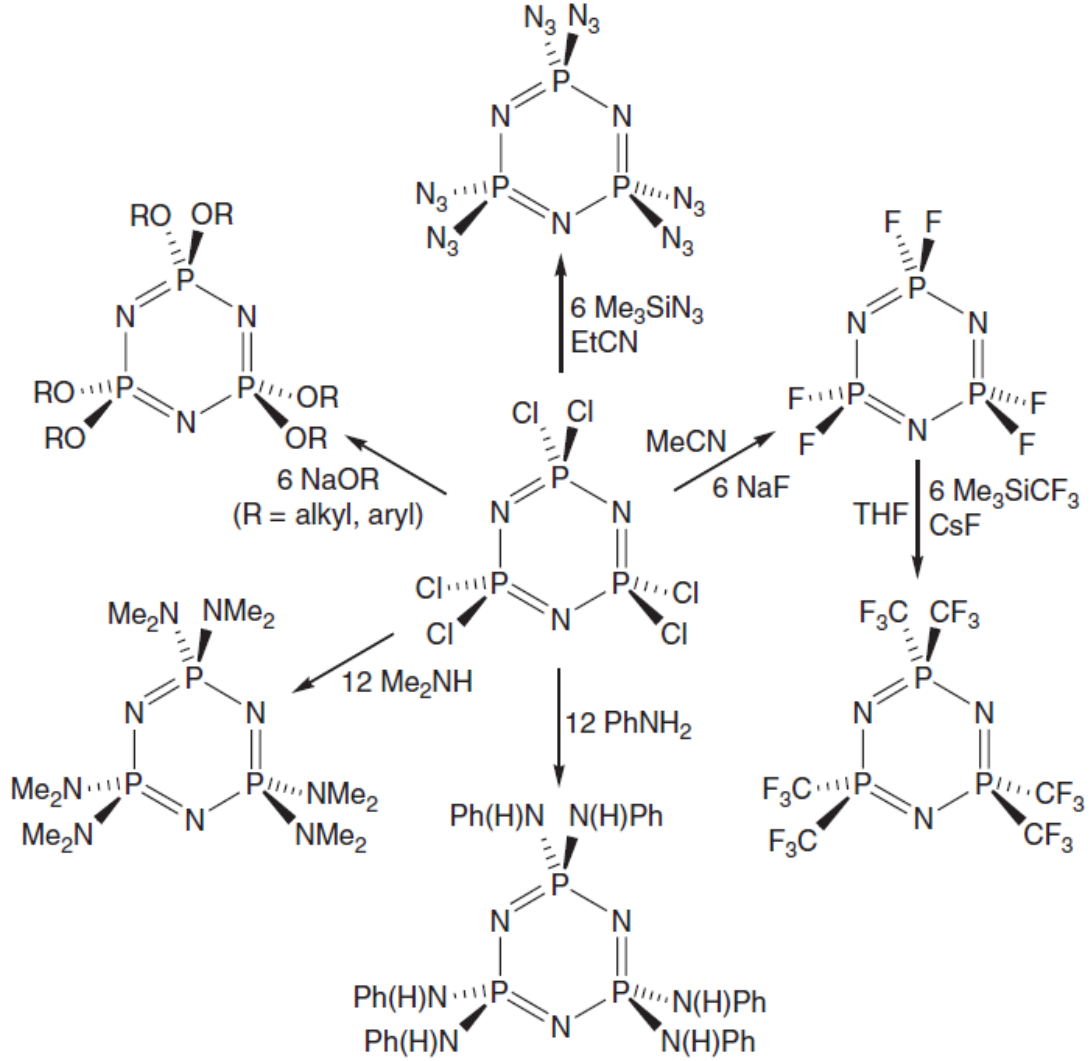
Şekil 2.26 Perhalojenli tiyofosfazenin, $(Cl_2PN)_2(NSCl)$, elde edilme reaksiyonu

$(NPCl_2)_{3-n}[NS(O)Cl]_n$ ($n=1, 2$) tipindeki hibrid fosfazen-sülfanürik halka sistemleri 1960'ların başından beri bilinmektedir (Grampel 1992). İlk halkalı $(NPCl_2)_2[NS(O)Cl]$ 'nin sentezi, heksametildisilazan ile bis(fosfazo)sülfonun, $Cl_3P=N-SO_2-N=PCl_3$, $[5+1]$ siklokondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleşir (Şekil 2.27) (Suzuki vd. 1983).



Şekil 2.27 $[5+1]$ halka eklenmesi yoluyla $(NPCl_2)_2[NS(O)Cl]$ 'nin sentezi

Özellikle ilgi çekici olan $(Cl_2PN)_3$ ve trimetilsilil azotürden elde edilen hekzaazido türevinin sentezidir. Azotca zengin bu bileşik (molekül formülü P_3N_{21}) oldukça şoka duyarlı, bozunma sıcaklığı $220^\circ C$ 'dir (Şekil 2.28) (Ni vd. 1995).

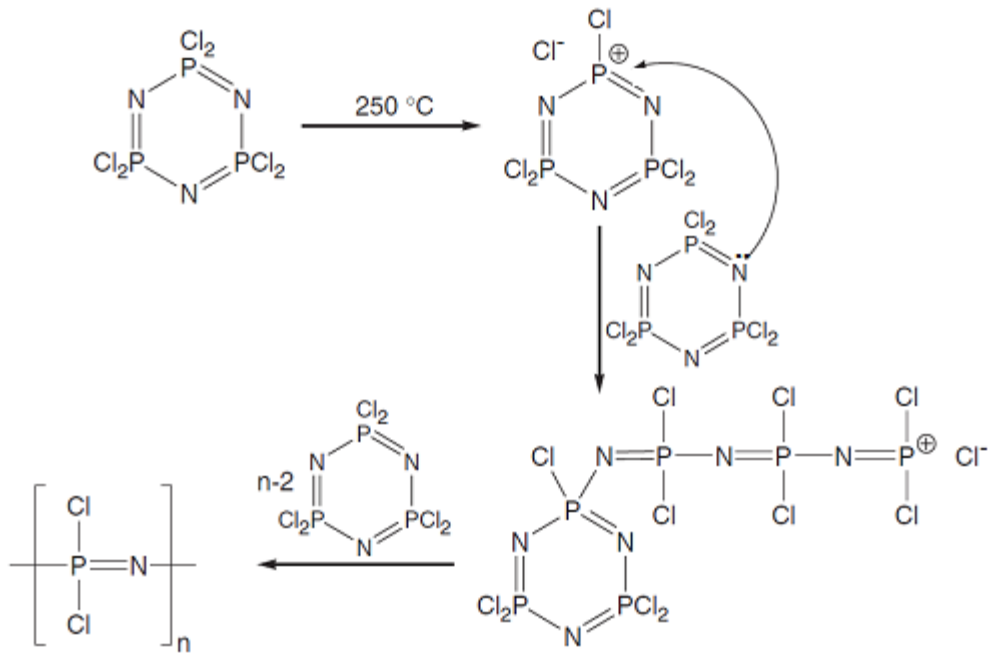
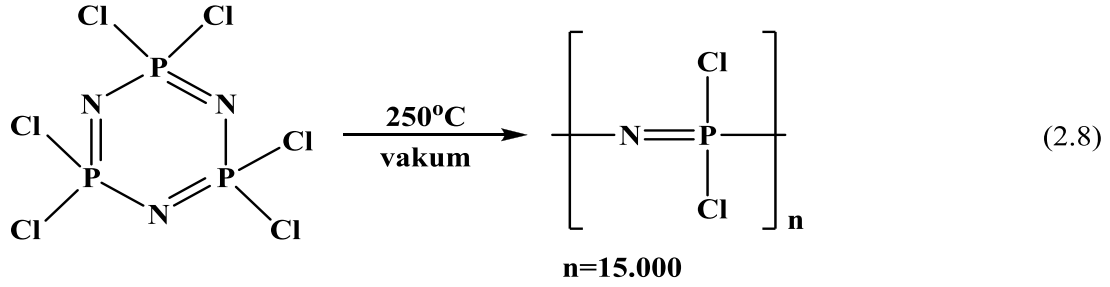


Şekil 2.28 $(NPCl_2)_3$ bileşiğinden siklotrifosfazen türevlerinin sentezi

2.5.3 Polifosfazenlerin sentezi

Polifosfazenler halkalı fosfazenlerin termal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Hekzasklorosiklotrifosfazenin, $(NPCl_2)_3$, vakum altında $250^\circ C$ 'de termal polimerizasyonu

ile çapraz bağlı poli(diklorfosfazen) elde edilmiştir (Reaksiyon 2.8) ve polimerizasyon mekanizması şekil 2.29'da gösterilmiştir. Poli(diklorfosfazen)'deki fosfor atomuna bağlı klor gruplarının R ile yer değiştirmesi sonucu önemli bileşikler elde edilir ve polimerizasyon derecesi $n=15000$ 'e kadar uzanabilir.

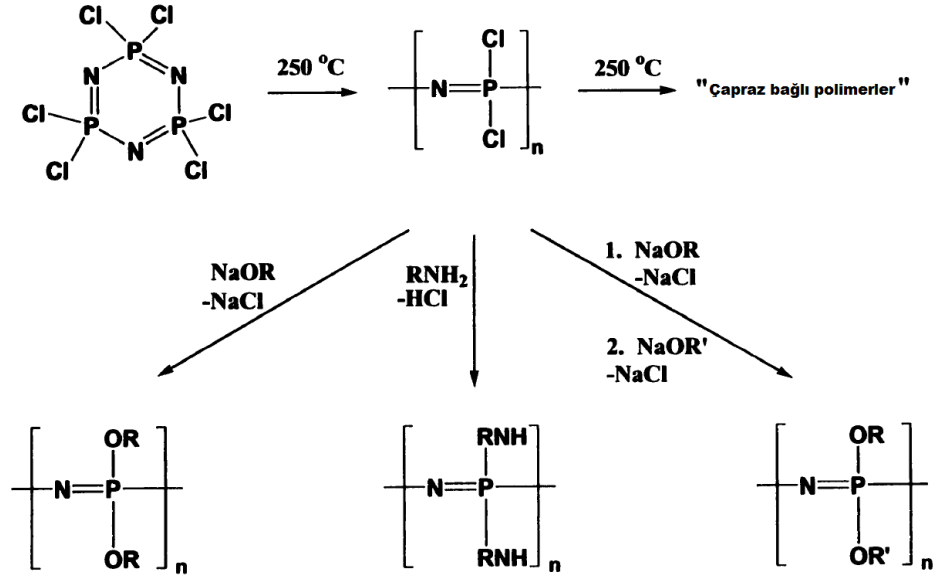


Şekil 2.29 Polimerizasyon mekanizması

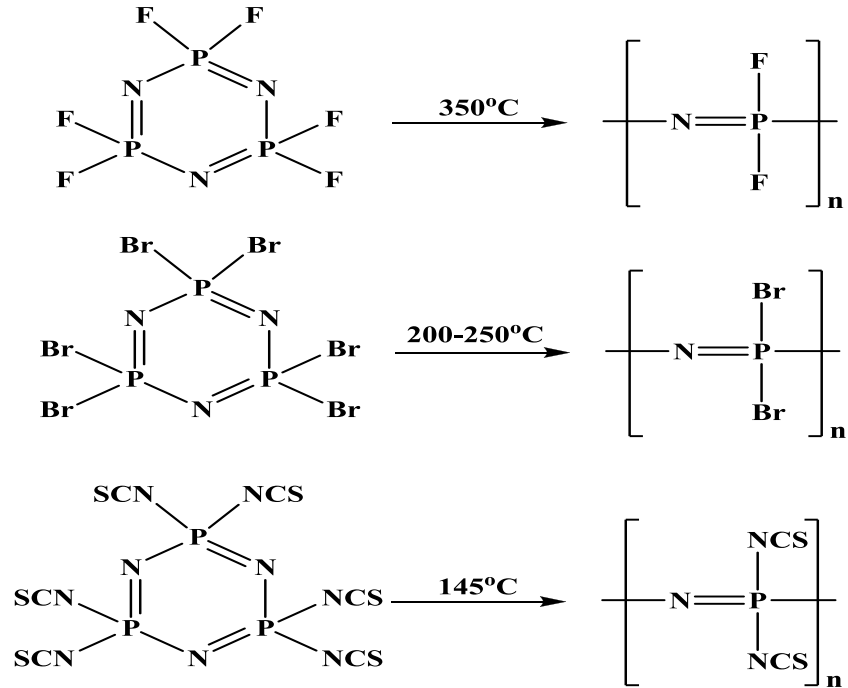
Poli(organo) fosfazenler iki metot ile sentezlenir;

- i. Halka açılması reaksiyonu metodu (ısı, ışık veya perasitler katalizörlüğünde),
- ii. Polimerleşebilen organik gruplar taşıyan fosfazenlerin, organik polimerizasyon metodu.

Aşağıda poli(organo)fosfazenlerin sentezi gösterilmektedir (Şekil 2.30)

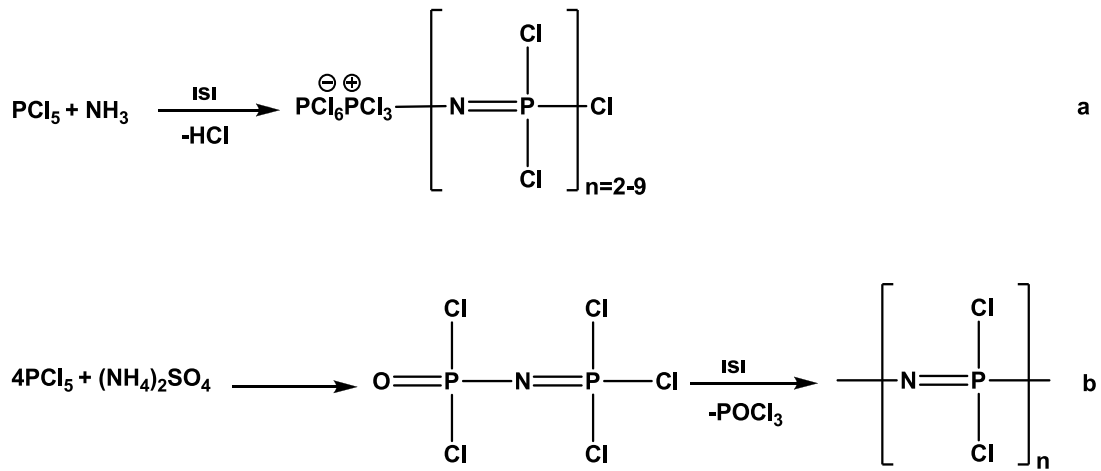


Şekil 2.30 Poliorganofosfazenlerin sentezi



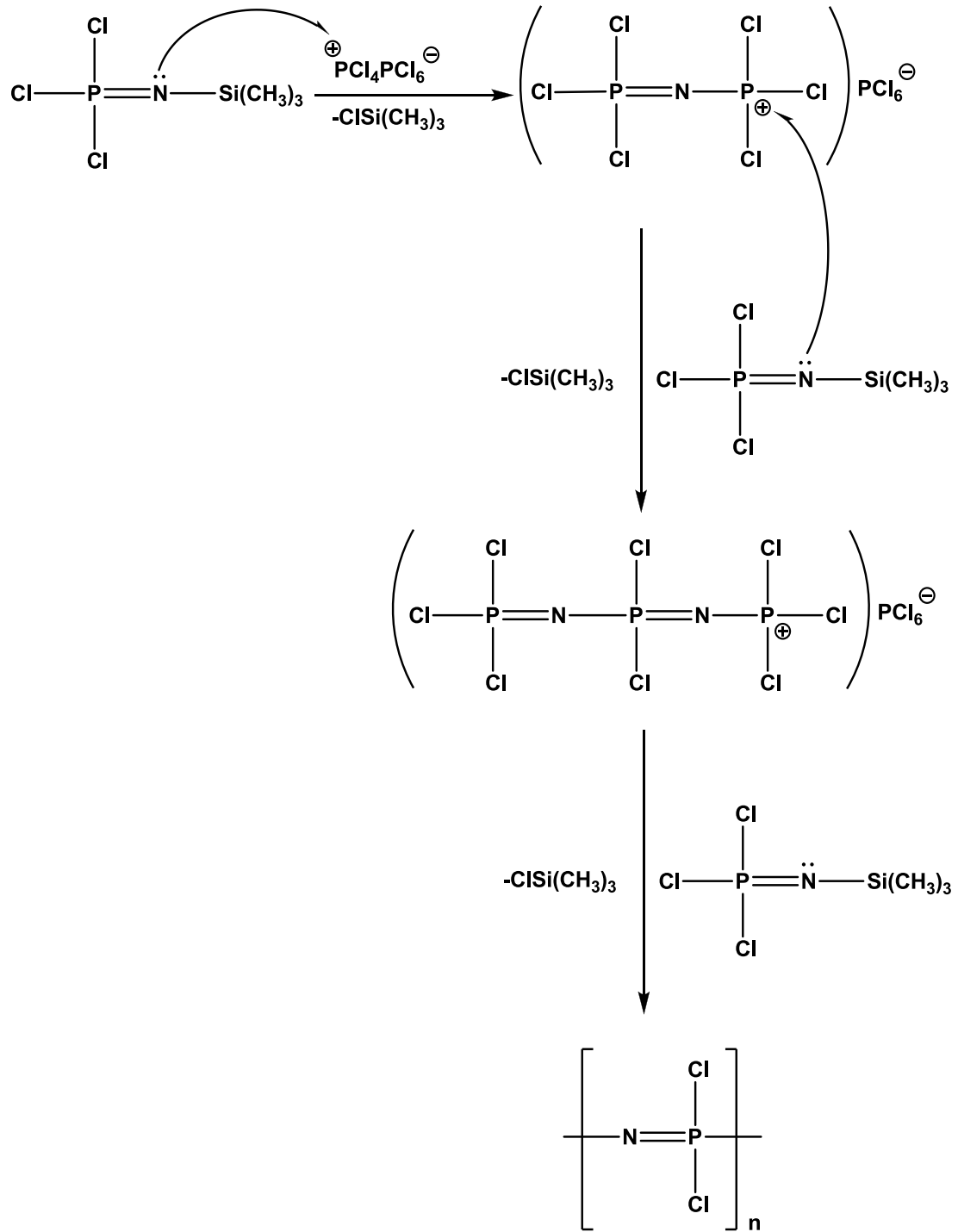
Şekil 2.31 Halka açılması metodu ile $N_3P_3F_6$, $N_3P_3Br_6$ ve $N_3P_3(NCS)_6$ 'nin polimerizasyonu

Poli(diklorfosfazen)'in sentezi için heksaklorosiklotrifosfazenin halka açılması polimerizasyonundan başka diğer sentetik yöntemler vardır. Bu metotlar kondenzasyona veya çeşitli monomerlerin polimerizasyonun eklenmesine dayalıdır. Hornbaker ve Li, amonyak ve fosfor pentaklorürden yüksek sıcaklıklarda oligomerik lineer yapıların sentezlendiği metodu geliştirmişlerdir (Şekil 2.32.a). Ayrıca, DeJaeger ve çalışma arkadaşları amonyum sülfatla fosfor pentaklorürün reaksiyonundan yüksek sıcaklıklarda kondenzasyonla fosforil klorüre dayalı yapılar sentezlemeyi içeren bir proses geliştirmişlerdir (Şekil 2.32.b).



Şekil 2.32 Poli(diklorfosfazen)'in alternatif sentezleri (a. Hornbaker ve Li 1980, b. DeJaeger 1983)

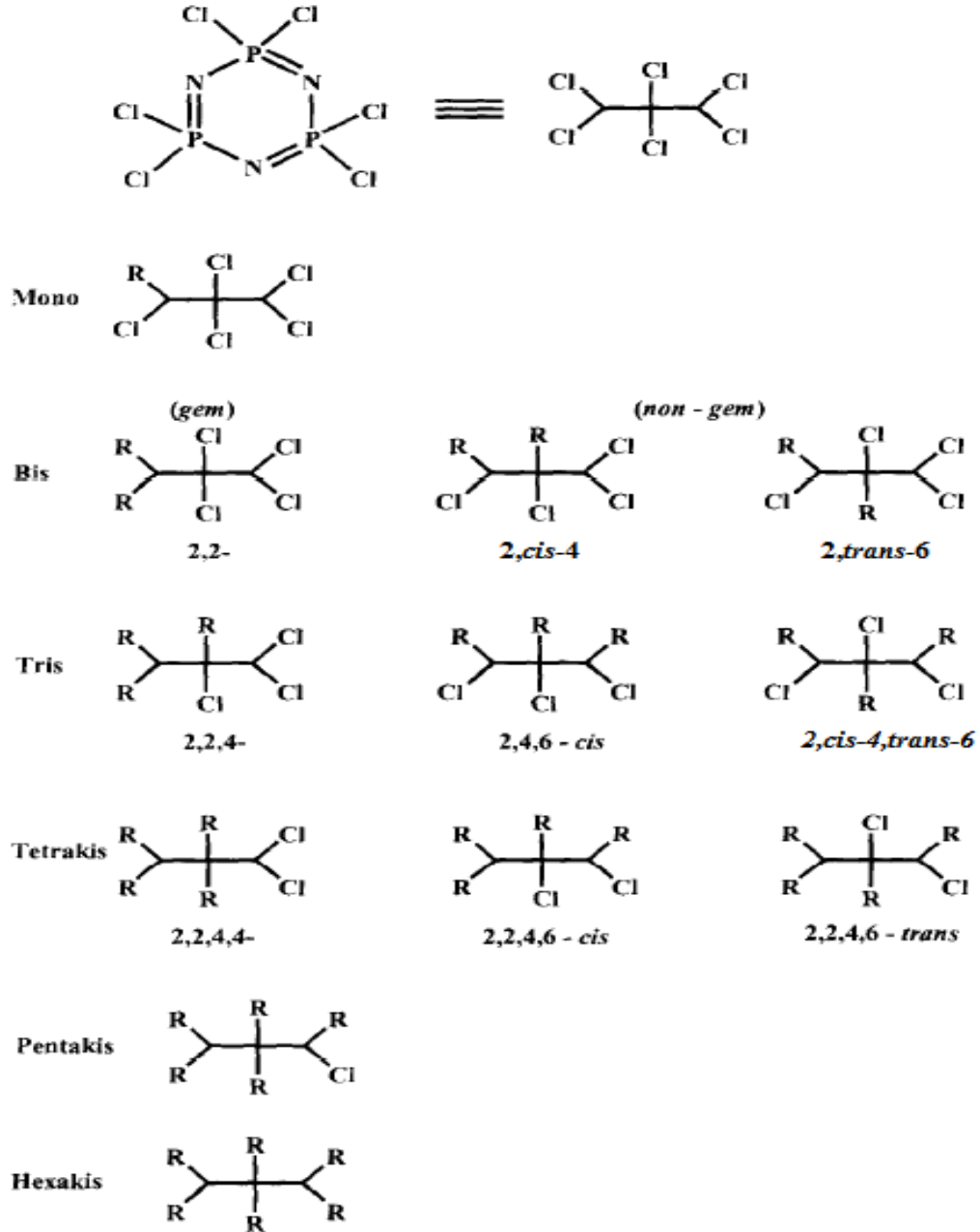
Yukarıdaki metotlar yüksek sıcaklıklar gerektirmektedir. 1995 yılında fosforaniminin oda sıcaklığında polimerizasyonu geliştirildi (Honeyman vd. 1995, Allcock vd. 1996). Bu sentezde fosforanimin, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSi}(\text{CH}_3)_3$, bir 'canlı' katyonik rota yoluyla poli(diklorfosfazen)'i elde etmek için PCl_5 ile başlatılır. Polimerizasyonun katyonik karakteri, çözeltide $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$ iyon çifti olarak bulunan PCl_5 den kaynaklanır. PCl_4^+ fosforiminin azotu üzerindeki elektron çiftine elektrofilik olarak saldırır ve Cl^- iyonu trimetilsililchlorürü, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$, oluşturmak için ayrılır. P-N-P zinciri net bir pozitif yüke sahiptir ve PCl_6^- karşıt anyon olarak kullanılır. Aşağıda poli(diklorfosfazen)'in oda sıcaklığında sentezi gösterilmektedir (Şekil 2.33).



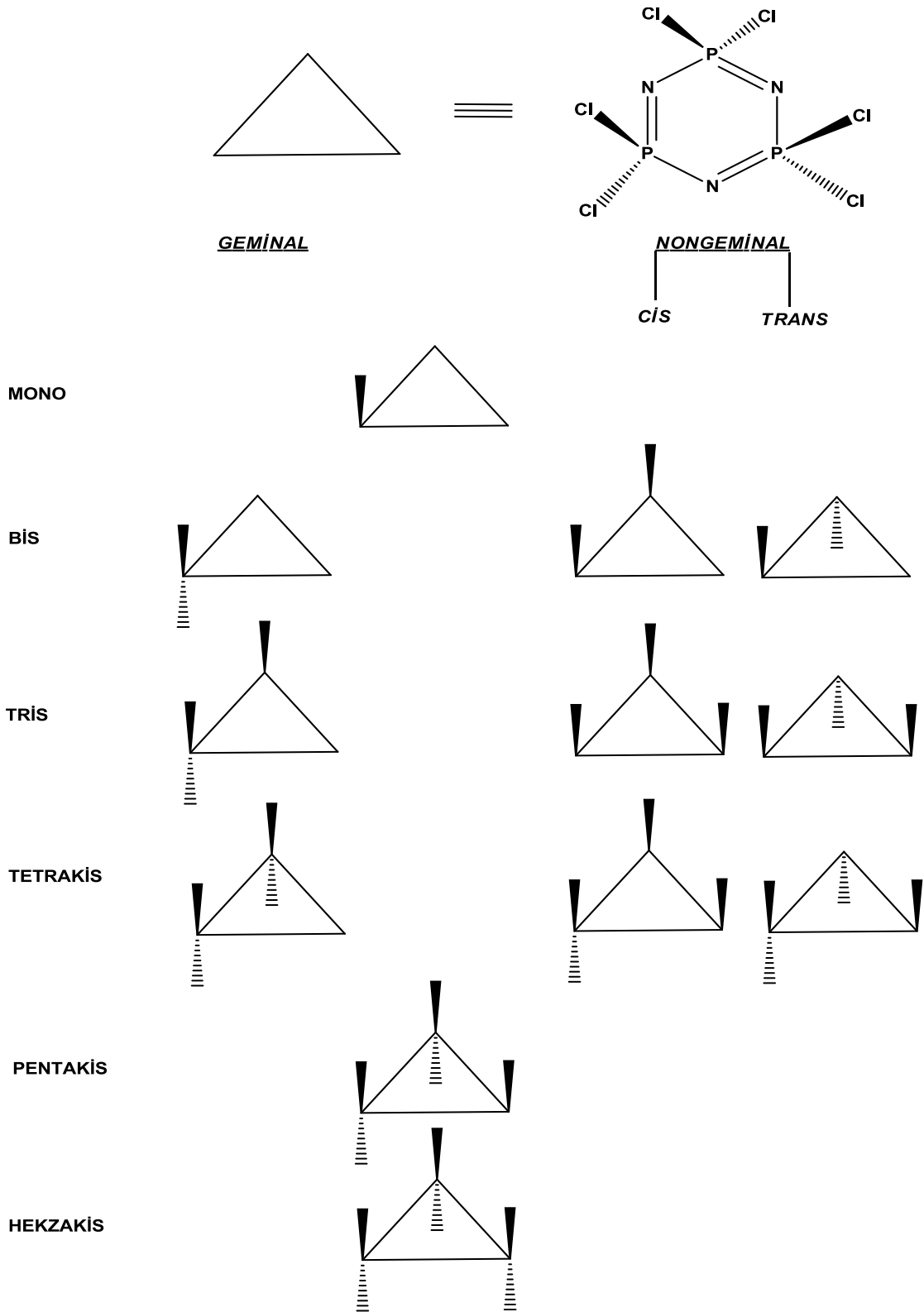
Şekil 2.33 Poli(diklorfosfazen)'in oda sıcaklığında sentezi

2.6 Fosfazenlerin Reaksiyonları

Hekzasklorsiklotrifosfazenin, monofonksiyonlu ligandlarla olan reaksiyonunda kullanılan ligandın oranına göre mono-, di-, tri-, tetra-, penta- ve hekza-sübstitüe ürünler oluşur (Şekil 2.34-2.35).

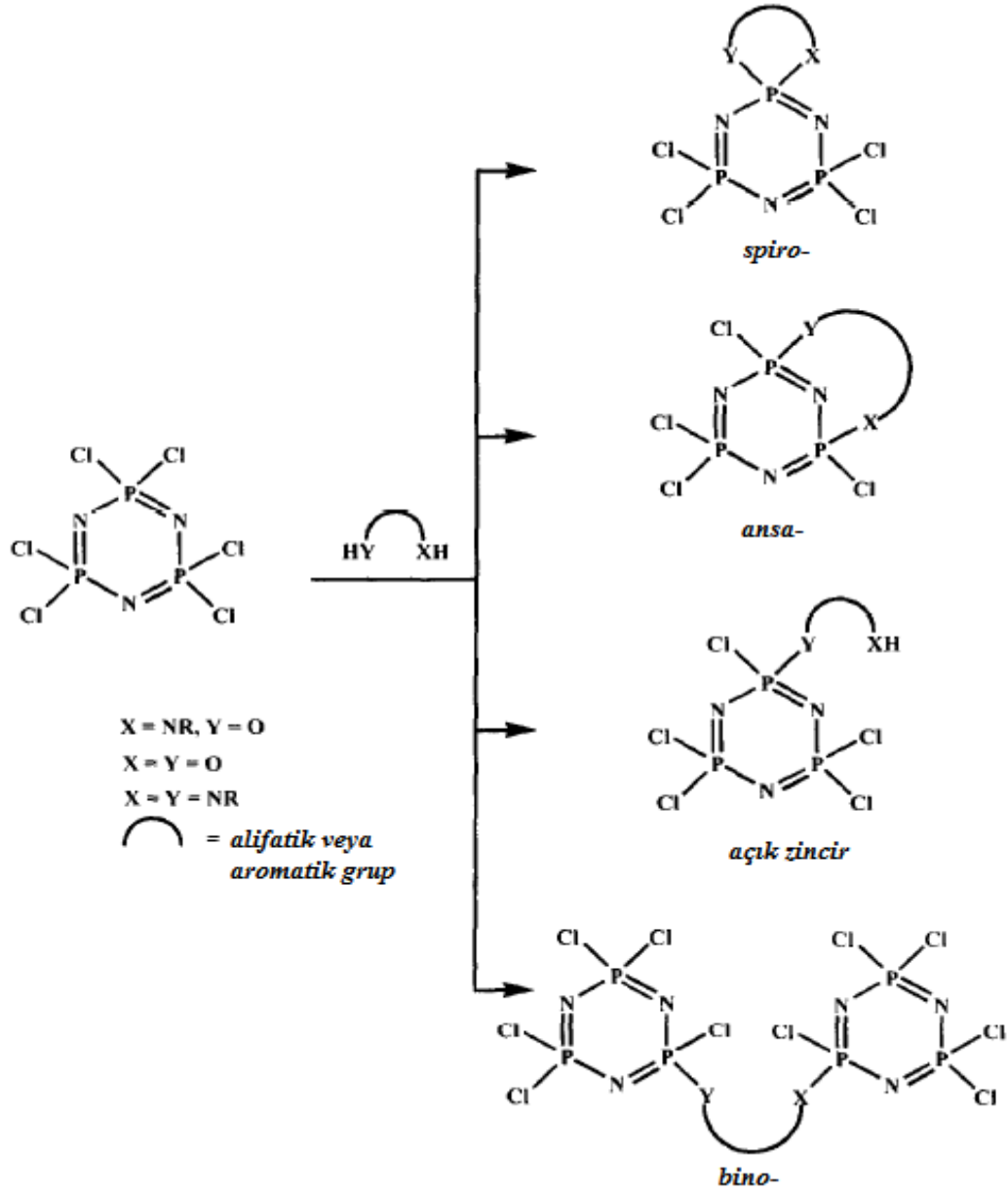


Şekil 2.34 Hekzasklorsiklotrifosfazen'in monofonksiyonlu ligandlar ile verdiği ürünlerin çubuk gösterimi



Şekil 2.35 Trimer’de oluşabilecek *geminal-nongeminal* ve *cis-trans* izomerlerin geometrik gösterimi

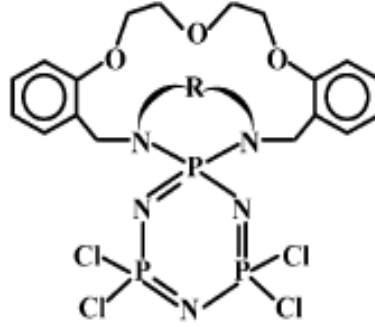
Hekzaklorsiklotrifosfazen'in alifatik veya aromatik dioller, daiminler veya aminoalkoller gibi difonksiyonel ligandlar ile olan reaksiyonu sonucunda oluşması muhtemel ürünler şekil 2.36'da verilmiştir (Allcock vd. 1994).



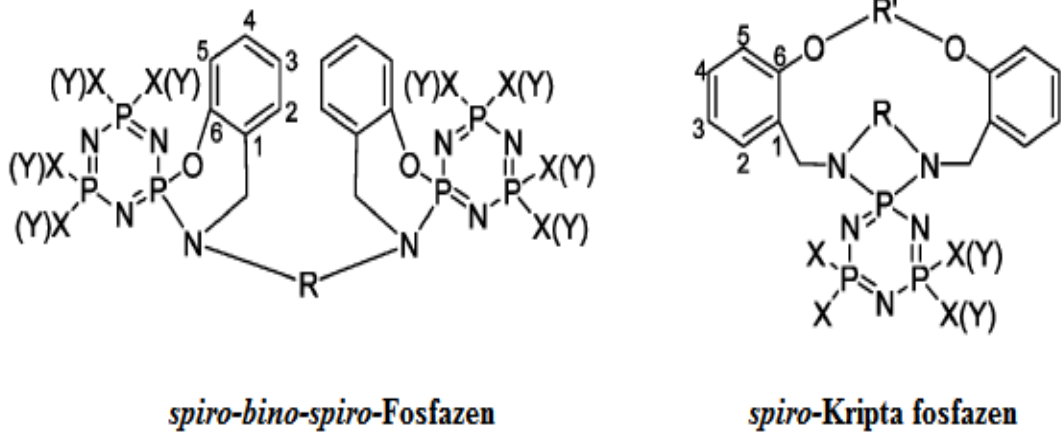
Şekil 2.36 Hekzaklorsiklotrifosfazen'in difonksiyonel ligandlar ile reaksiyonundan oluşması muhtemel yapılar

Difonksiyonlu diaza-taç eterler kullanılarak N-kiral merkezli *spiro*-kripta fosfazen türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.37) (Bilge vd. 2004a). Ayrıca, Bilge ve arkadaşları

tarafından iki farklı yeni spiro-bino-spiro- ve spiro-kripta fosfazen türevleri, aminopodand ve dibenzo-diaza-taç eterler ile $N_3P_3Cl_6$ 'nin kondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir (Şekil 2.38) (Bilge vd. 2006).

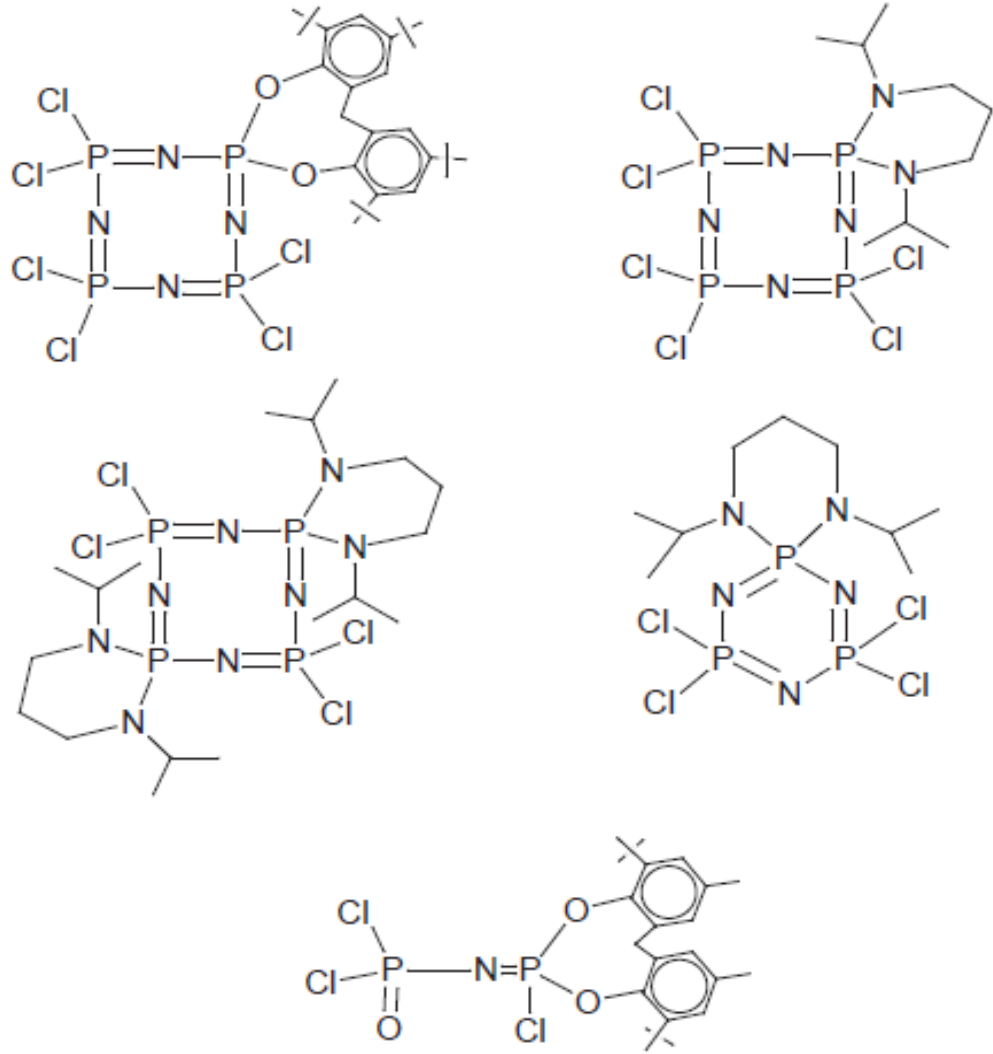


Şekil 2.37 N-kiral merkezli *spiro-kripta* fosfazen türevleri



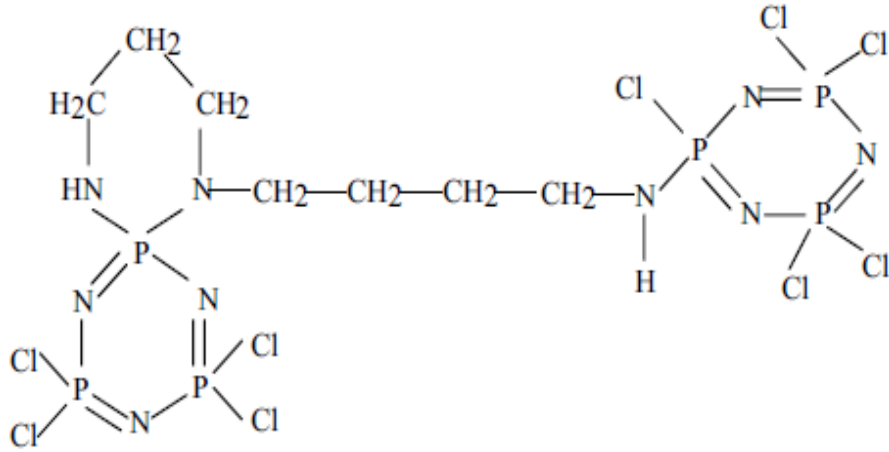
Şekil 2.38 *spiro-bino-spiro-* ve *spiro-kripta* fosfazen türevleri

Diaminler ve difenoller ile trimerik ve tetramerik fosfazenin reaksiyonundan oluşan *spiro-fosfazen* türevleri şekil 2.39'da verilmiştir (Kumaraswamy vd. 1999).



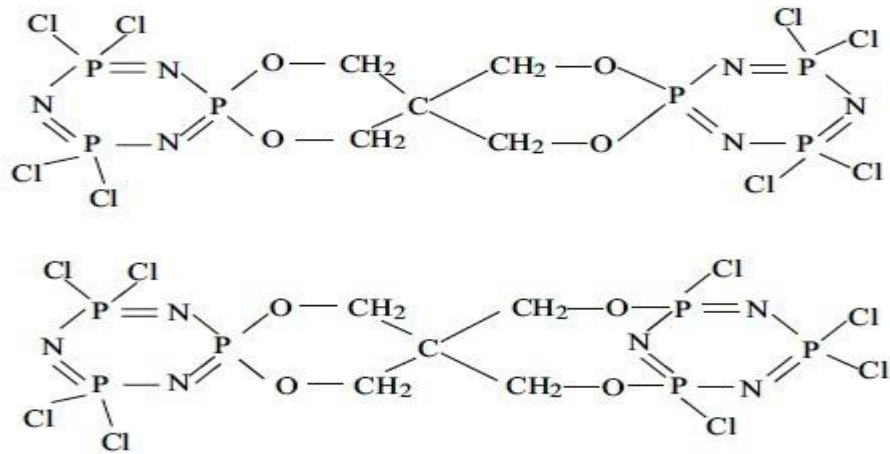
Şekil 2.39 Mono-*spiro*-fosfazen türevleri

Trimerik fosfazenin bir triamin olan spermidin, $(H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH_2)$, ile olan reaksiyonu Labarre ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Reaksiyon sonucunda tek ürün elde edilmiş ve X-ray kristalografisi ile 6-üyelı spiro halkası içeren köprülü fosfazen türevinin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.40) (Labarre vd. 1984).



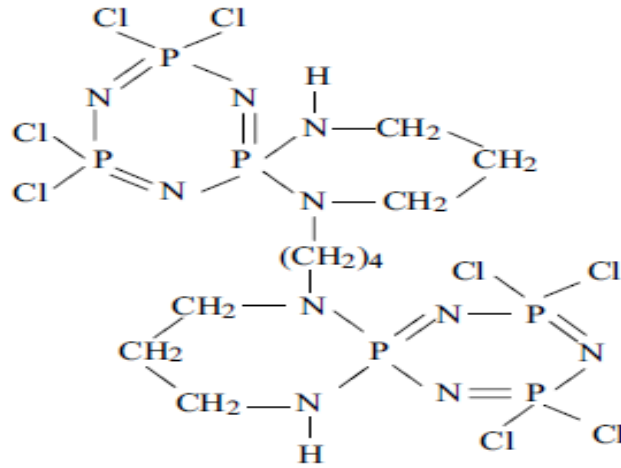
Şekil 2.40 Trifonksiyonlu nükleofilden elde edilen fosfazen türevi

Shaw ve arkadaşları trimer ile bir triol olan gliserolün reaksiyonundan yağmsı bir kristal ürün elde etmişlerdir. Yağmsı ürünün, $N_3P_3Cl_4(O_3C_3H_6)$, 5-üyelı spiro yapıda olduğu gözlenmiştir. Trifonksiyonlu nükleofiller ile trimerik fosfazenin reaksiyonlarından triollerin 5-üyelı *spiro* halkalarını, triaminlerin ise 6- veya 7- üyelı *spiro* halkalarını tercih ettiği gözlenmiştir. Bir tetrafonksiyonel alkol olan pentaeritritolün, $(HOCH_2)_4C$, trimerle olan reaksiyonu incelenmiş ve reaksiyon sonucunda üç ürün izole elde edilmiştir. Ana ürün olan spiranın kristal yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 2.41).

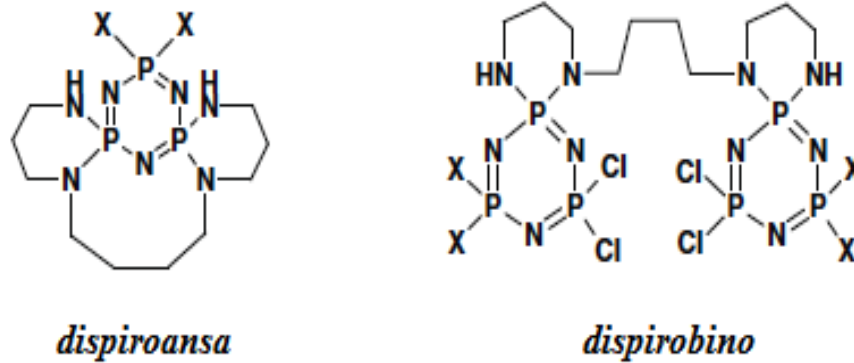


Şekil 2.41 Spiranın yapısı

Trimerin bir tetraamin olan spermin, $[H_2N(CH_2)_3NH(CH_2)_4NH(CH_2)_3NH_2]$, ile reaksiyonu Labarre ve arkadaşları tarafından incelenmiş ve 6-üyelı spiro halkalı ve tetrametilen zincir köprülü tek ürünün oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.42). Çiftçi ve arkadaşları ise siklotrifosfazenlerin yeni dispirobino ve dispiroansa spermin türevlerini elde etmişlerdir (Şekil 2.43) (Çiftçi vd. 2010).

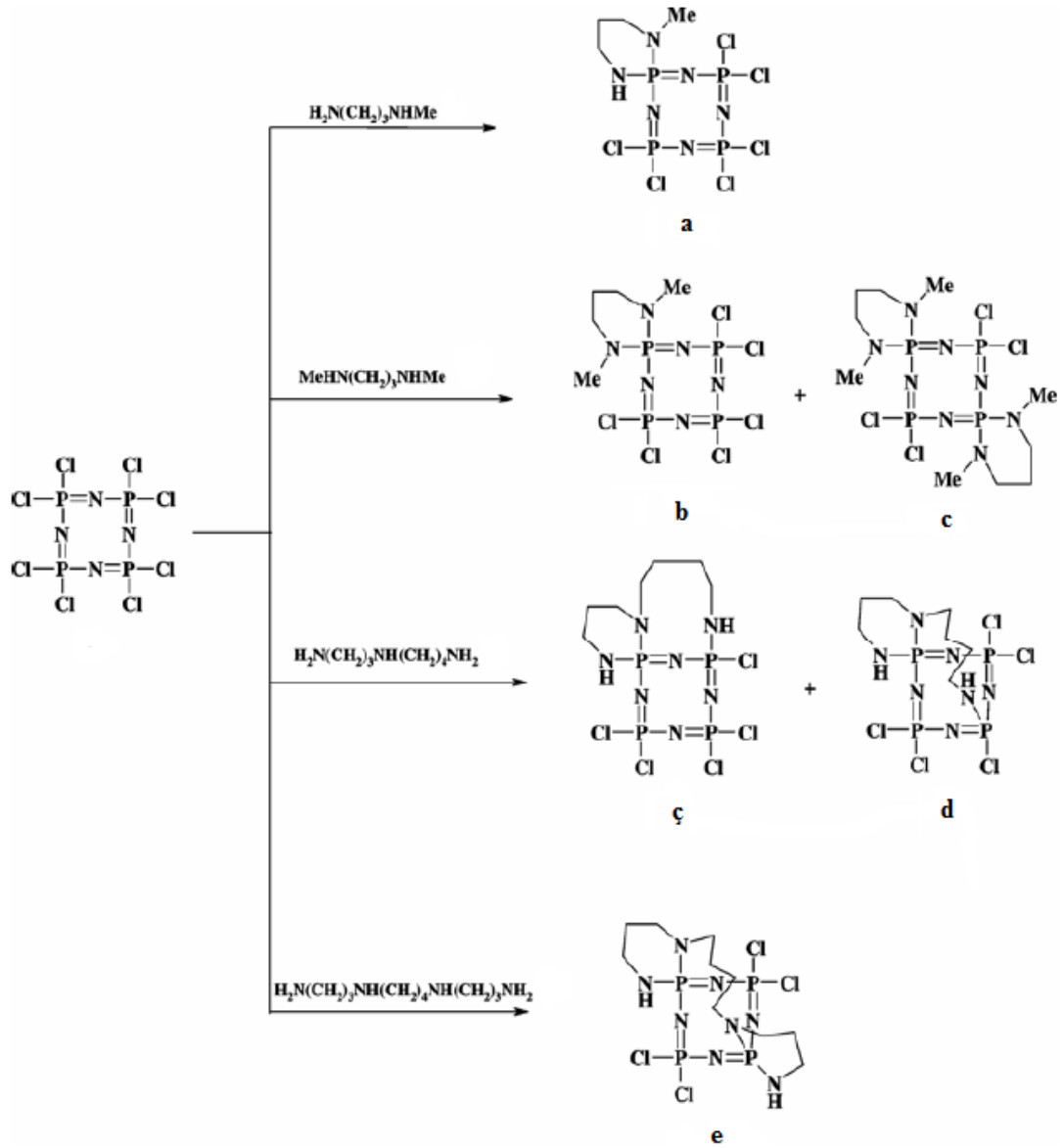


Şekil 2.42 Tetrafonksiyonlu spermin fosfazen türevi



Şekil 2.43 Siklotrifosfazenlerin dispiroansa ve dispirobino spermin türevleri

Polifonksiyonel aminlerle oktaoklorsiklotetrafosfazatetraenin, $N_4P_4Cl_8$, reaksiyonundan mono-spiro (Şekil 2.44.a,b), mono-bis-spiro (Şekil 2.44.c) ve spiro-ansa (Şekil 2.44.ç,d), di-spiro-ansa (Şekil 2.44.e) fosfazenler elde edilmiştir (İbişoğlu vd. 2009).



Şekil 2.44 Siklotetrafosfazen türevlerinin sentezi

2.7 Fosfazenlerin Stereojenik Özellikleri

Halkalı fosfazenlerde fosfor atomları dört bağ yaptıklarından dolayı kiral özellik göstermeleri beklenmektedir. Fosfazenlerin kiral özellik göstermesi bu bileşiklere olan ilgiyi artırmış ve fosfazenlerin kiral özelliklerinin araştırılması ve belirlenmesi son yıllarda önem kazanmıştır. Fosfazenlerin kiral özellik gösterdiği 1962 yılında yapılan bir çalışmada ilk olarak ifade edilmiştir (Shaw 1962).

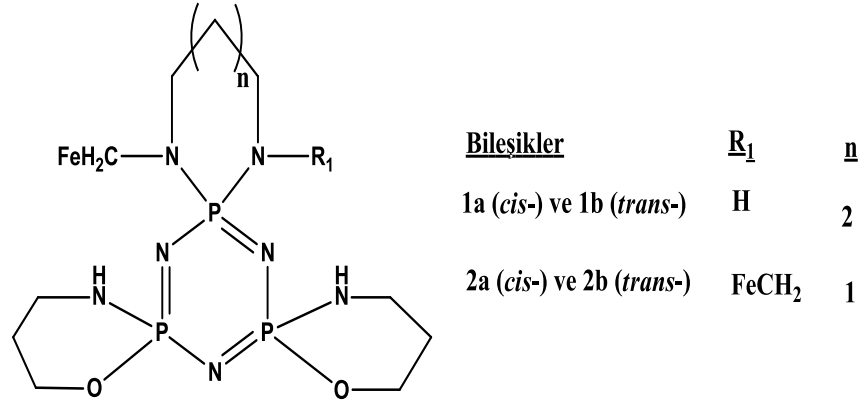
Halkalı fosfazende üç tür stereojeniklik gözlenir:

- i. Fosfor atomunun dört farklı kimyasal çevreye sahip olmasıyla oluşan stereojeniklik (Asmafiliz vd. 2007),
- ii. Binaftil ve bifenil bileşikleri gibi sübstitüentlerin bağlanması sonucu meydana gelen stereojeniklik (Dez vd. 1999, Mathew vd. 2000, Beşli vd. 2006),
- iii. Substitue azot atomlarının üç farklı kimyasal çevreye sahip olması ve elektron çiftinin dönmesinin engellenmesi ile meydana gelen stereojeniklik (Beşli vd. 2003)

Bu tür kiral bileşikler kristallografik tekniklerle, ayrıca kiral kaydırma reaktifleri (CSR) ve kiral çözücü eklenerek (CSA, (*S*)-(+)-2,2,2-triflor-1-(9'-antril)-etanol) ³¹P-NMR spektrumunda meydana gelen kaymalar vasıtasıyla incelenmektedir. Fosfazenerin kiral özellikleri, X-ışını kristallografi verileri ve kiral kaydırma reaktifi ilaveli ³¹P-NMR spektrumları kullanılarak belirlenmiştir (Porwolik-Czomperlik vd. 2002). Genellikle NMR kaydırma reaktifleri kullanıldığında *rasemik* formun NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye yarıldığı, *mezo* formun ise kimyasal kayma değerinde herhangi bir değişikliğin olmadığı veya kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler olduğu gözlenmiştir.

Fosfazenerin kiral konfigürasyonu, X-ışınları kırınım metre yönteminden ve ³¹P-NMR spektroskopisinde kimyasal kaymaların izomerler ile ilişkisi incelenerek bulunmuştur. 2009 yılında Asmafiliz ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada *cis* izomerleri (Şekil 2.45 1a,2a) PON P atomları ikili ve P(*spiro*) atomları üçlü pik vermiştir; oysaki *trans* izomerlerindeki (Şekil 2.45 1b,2b) üç P atomu ikilinin ikilisi piki vermiştir. *Cis* ve *trans* izomerler bu şekilde kolayca ayırt edilmiştir. Spiro halkalı biferrosenilfosfazenerde (Şekil 2.45 2a,2b) iki P atomu ve monoferosenilfosfazenerde (Şekil 2.45 1a, 1b) üç P atomu stereojenik özelliğe sahiptir. *Spiro* halkalı biferrosenilfosfazen bileşiğinin *cis* (Şekil 2.45 2a) ve/veya *trans* (Şekil 2.45 2b) geometrik izomerler, *cis* (meso) ve/veya *trans* (rasemik) karışımlar olacağı düşünülmüştür. Diğer taraftan, *spiro* halkalı ferrosenilfosfazen bileşiğinin enantiyomerik karışımlar olabileceği ve bu bileşikler *cis* (Şekil 2.45 1a) ve *trans* (Şekil 2.45 1b) geometrik izomerler şeklinde bulunduğu ifade

edilmiştir (Şekil 2.46). Kiral fosfazenlerin enantiyomerleri CSA ilaveli ^{31}P -NMR spektrumundaki değişiklikler ile belirlenmiştir.



Şekil 2.45 Spirosiklik mono- ve bisferrosenilfosfazen türevleri

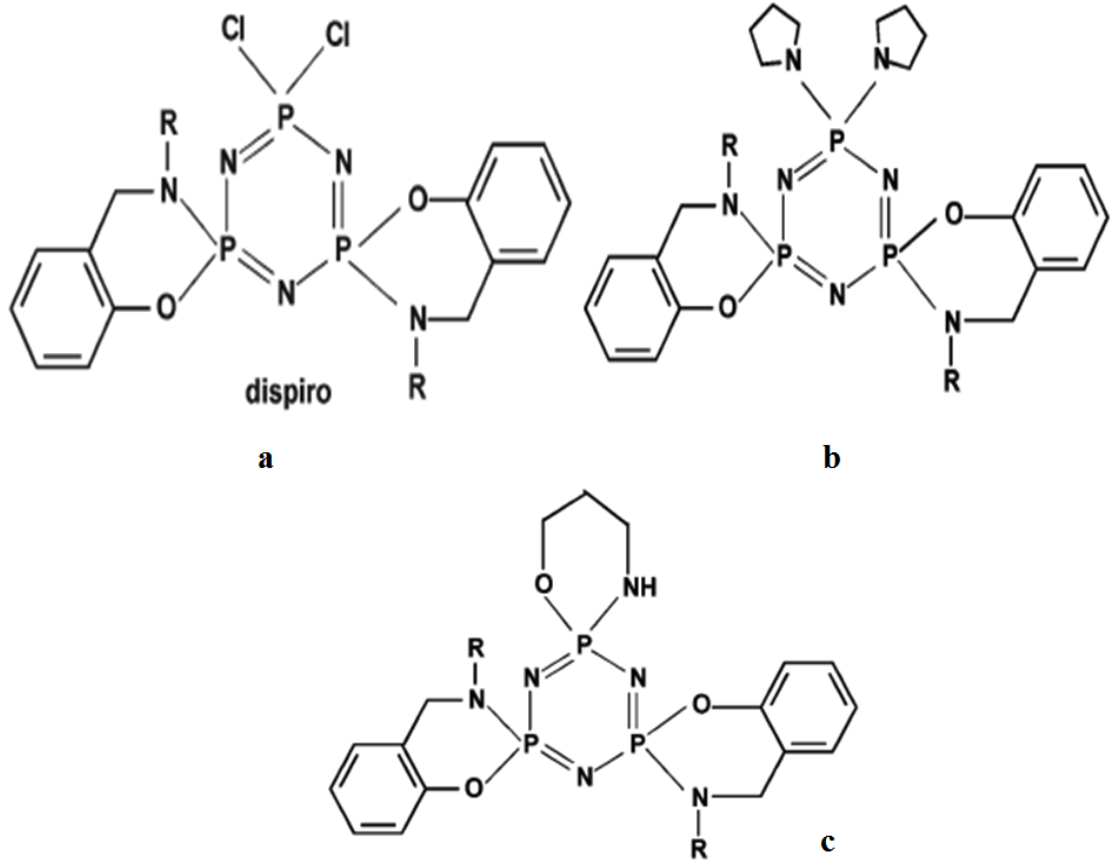
Bileşik	Stereojenik P atomları (n)	Enantiyomerler	Enantiyomerler sayısı, $(2)^n$	İzomer sayıları
1	3		8	4 (<i>cis</i>) 4 (<i>trans</i>)
2	2		4	1 (<i>cis</i>) 2 (<i>trans</i>)

↔ enantiyomerler (e)
— diastereoizomerler

Şekil 2.46 Optik izomerlerin şematik gösterimi

2010 yılında Işıklan ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, elde ettikleri fosfazen bileşikleri iki stereojenik P atomuna sahip olduğu bulunmuş ve bu bileşiklerin cis

(meso) ve trans (rasemik) geometrik izomerler olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.47.a,b). Burada hem δP kaymaları ve $^2J_{PP}$ eşleşme sabitlerindeki değişiklikler izlenmiştir. *Trans* trispirohalkalı bileşikler üç tane stereojenik P atomuna sahiptir (Şekil 2.47.c).

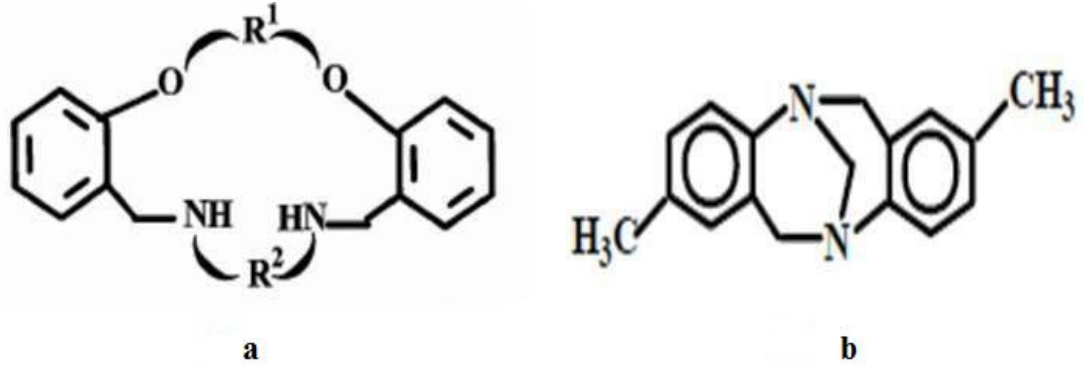


Şekil 2.47 N/O Spiro halkalı fosfazen türevleri

Fosfor atomu üzerinde kiralite bulunan fosfazen türevleri üzerinde çalışılmış olmasına rağmen fosfora bağlı olan substituent üzerindeki kiralite ve hem fosfor atomu hem de fosfora bağlı olan substituent üzerindeki kiralite çalışılmamıştır. Bu tür kiralitelerle ilgili olan ilk çalışmalar, son yıllarda yapılmıştır (Bilge vd. 2004a,b, 2006, İlter vd. 2004, Tercan vd. 2004a,b, Asmafiliz vd. 2008, Kılıç vd. 2009). Fosfazen halkasına bağlı olan azot atomu veya atomları üzerindeki stereojeniklik incelenmiş ve azot atomu veya atomlarının stereojenik merkez olabilmesi için bazı şartların sağlanması gerektiği vurgulanmıştır. Azotlu bir molekülde stereojenikliğin olabilmesi için:

- i. Azot atomuna bağlı olan substituentlerin birbirinden farklı olması,
- ii. Azot atomu üzerindeki elektron çifti için dönme engelliliđinin olması,
- iii. Azot atomu üzerinde piramidalliğin olması (bu atomların etrafındaki valans açılıarı toplamı 360° den küçük olmalı) gerekmektedir.

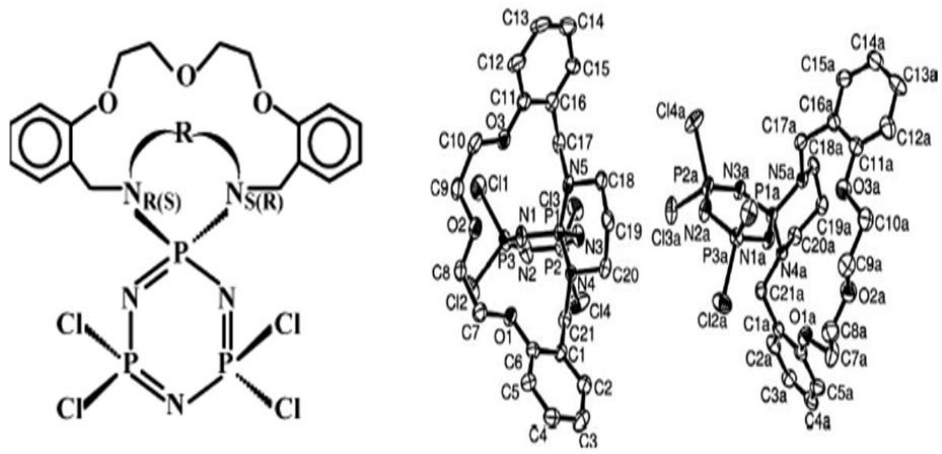
Kristal halde kiral bileşiklerin kristallografik yöntemler ile yapıları aydınlatılmış ve Flack parametreleri dikkate alınarak mutlak konfigürasyonları belirlenmiştir (Bilge vd. 2004a). Piramidal yapıya sahip olan azot atomu veya atomları üç farklı gruba bağlı olduğunda (dördüncü grup azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti), bir diğer değişle tervalent azot olduğunda, stereojeniklik gösterebilir (Bilge vd. 2004a). Bu tür bileşiklerde, azot üzerindeki elektron çiftinin hızlı bir şekilde yer değiştirmesi (piramidal inversiyon) söz konusudur. Bundan dolayı enantiyomerlerin rezolüsyonu oldukça zordur. Ancak, köprü başında azot atomlarına sahip olan moleküllerde piramidal inversiyon engellenmiş olduğundan rezolüsyon gerçekleştirilebilmiştir. Tröger bazı bu tür optikçe aktif bileşiklerin en eski örneklerinden biridir (Şekil 2.48.b) (March 1992).



Şekil 2.48.a. Kriptand, b. Tröger bazı

Flack parametresi, mutlak konfigürasyonun belirlenmesinde kullanılan bir parametredir ve 0 ile 1 arasında değişen değerlere sahiptir (Flack 1983). Bir bileşik X-ışını kırınımında bir Flack parametresi veriyorsa, o bileşikte kiral merkez veya merkezlerin varlığı söz konusudur. Ancak, X-ışını kırınımında her kiral bileşik bir Flack parametresi verecek diye bir durum söz konusu değildir. Flack parametresi sıfır veya sıfıra çok yakın bir değer ise X-ışını kristallografi resmine bakılarak bulunan

konfigürasyon gerçek konfigürasyondur. Flack parametresi bir veya bire yakın olduğunda ise X-ışını kristallografi resmine bakılarak bulunan konfigürasyonun tam tersi olan konfigürasyon geçerlidir. Şekil 2.49’da X-ışını kırınım metre yöntemi ile Flack parametresi 0.04(7) bulunan ve azot atomlarının stereojenik olduğu *spiro*-kripta fosfazen bileşiği verilmiştir. Şekil 2.49’da asimetrik birimde iki molekül içeren *spiro*-kripta fosfazen bileşiği için mutlak konfigürasyonlar, Cahn–Ingold–Prelog (CIP) kuralından (Cahn vd. 1976) yararlanılarak ve $PN_3 > CH_2Ph > CH_2CH_2$ sırası dikkate alınarak (R ve S) ve (S ve R) olarak belirlenmiştir (Bilge vd. 2004a).



Şekil 2.49 spiro-Kripta fosfazen bileşiği ve kristal yapısı

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Gallenkamp (Kapiler tüpler kullanılarak tayin edildi)	A.Ü.F.F Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı
IR Spektrumu Kayıt Cihazı	Jasco FT/IR-430 Spektrometresi (KBr disk, 4000-400 cm ⁻¹ aralığında kaydedildi ve Jascow32 programı ile değerlendirildi)	G.O.P. Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı
Element Analizi Tayin Cihazı	LECO CHNS-932	Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL)
Kütle Spektrumu Kayıt Cihazı	Agilent 1100 MSD cihazı	Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL)
¹ H NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	500 MHz UltraShield NMR	Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM)
¹³ C NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	500 MHz UltraShield NMR	Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM)
³¹ P NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	500 MHz UltraShield NMR	Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM)
X-ışını Yapı Tayini Cihazı	BRUKER SMART APEXII CCD Dedektör, Özel yazılımı (CAD4 soft ware, version SHELXS97)	Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (AÜBİBAM)

3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları

Kullanılan madde ve çözücüler, çizelge 3.2’de verilmiştir. Sentez amaçlı kimyasal madde kullanılmadan önce ve çözücüler için yapılan genel işlemler aşağıda sıralanmıştır:

Salisilaldehit

Vakum altında destillendikten sonra kullanıldı.

MeOH

150°C’de kurutulmuş CaO ile geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldı, bir gece bekletildi ve fraksiyon başlığı kullanılarak destillendikten sonra kullanıldı.

THF

Sodyum teli çekildikten sonra destillendi ve 300°C’ye kadar kızdırılmış moleküler elek içerisine ilave edilerek kullanıldı.

Benzen

Destillendikten sonra kullanıldı.

K₂CO₃

Kullanılmadan önce 300°C’ye kadar kızdırıldı.

Na₂SO₄

Kullanılmadan önce 250°C’ye kadar kızdırıldı.

CaO

150°C’de kurutuldu.

N₃P₃Cl₆

Kullanılmadan önce n-hekzan’da kristallendirildi.

Silikajel

Kullanılmadan önce 150°C’de aktive edildi.

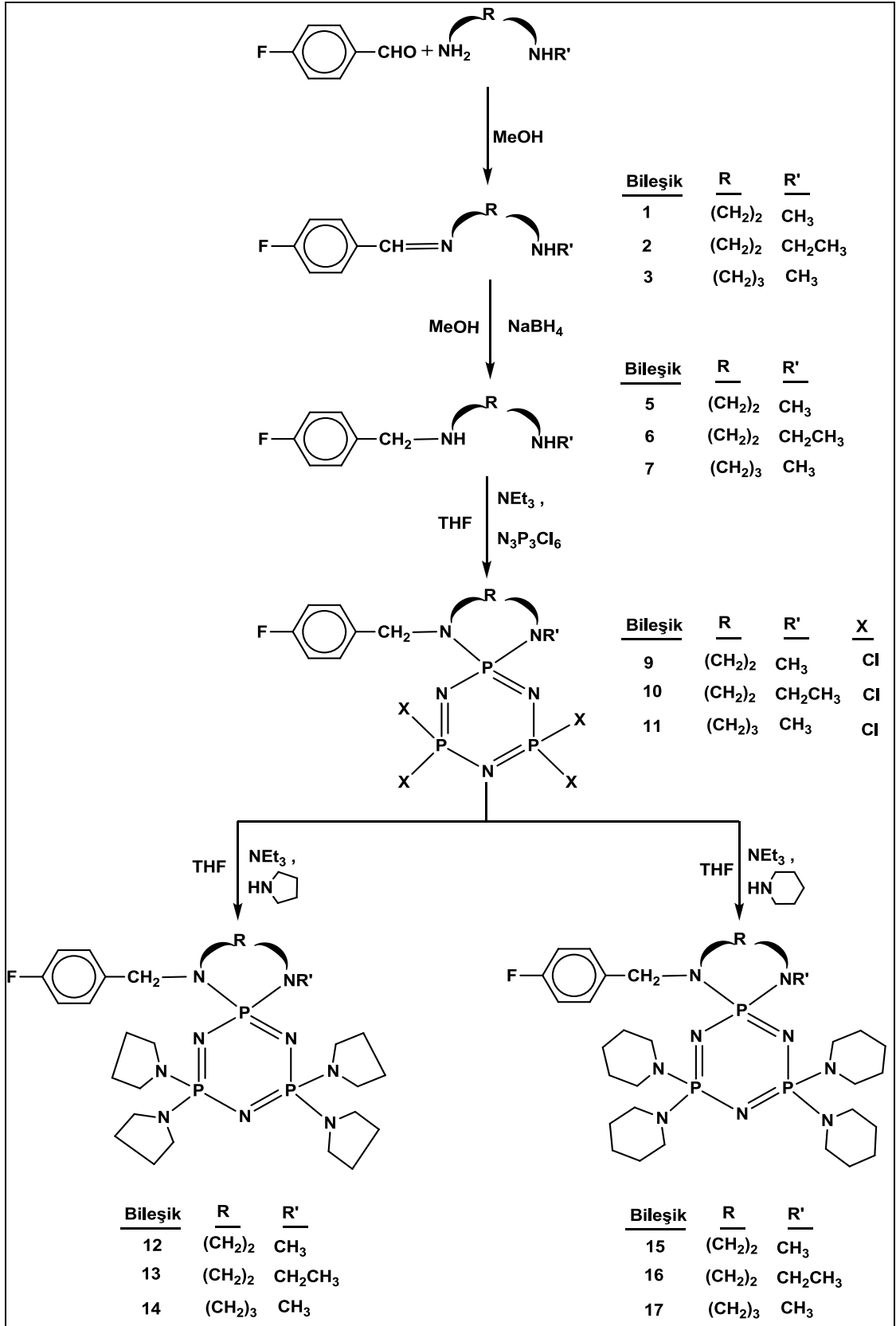
Çizelge 3.2 Kullanılan maddeler ve çözücüler

Adı	Üretici Firma	Katalog No
4-florbenzaldehit	Merck	818537
Salisilaldehit	Merck	800640
<i>N</i> -metiletilendiamin	Aldrich	127019-100G
<i>N</i> -etiletilendiamin	Aldrich	127000
<i>N</i> -metil-1,3-propandiamin	Aldrich	127027-100G
Pirolidin	Fluka	83240
Piperidin	Merck	822299
Sodyum borhidrür (NaBH ₄)	Merck	806373
Hekzalklorsiklotrifosfazen(N ₃ P ₃ Cl ₆)	Aldrich	230286-100G
Trietilamin (Et ₃ N)	Merck	808352
Potasyum karbonat (K ₂ CO ₃)	Merck	104924
Sodyum sülfat (Na ₂ SO ₄)	Merck	106649
MeOH	Merck	106008
Tetrahidrofuran (THF)	Merck	822306
Benzen	Merck	101782
n-Hekzan	Merck	104368
Asetonitril	Merck	100030
Kloroform (CH ₃ Cl)	Merck	102431
Toluen	Merck	108323
Silikajel (230-400 mesh)	Merck	109385

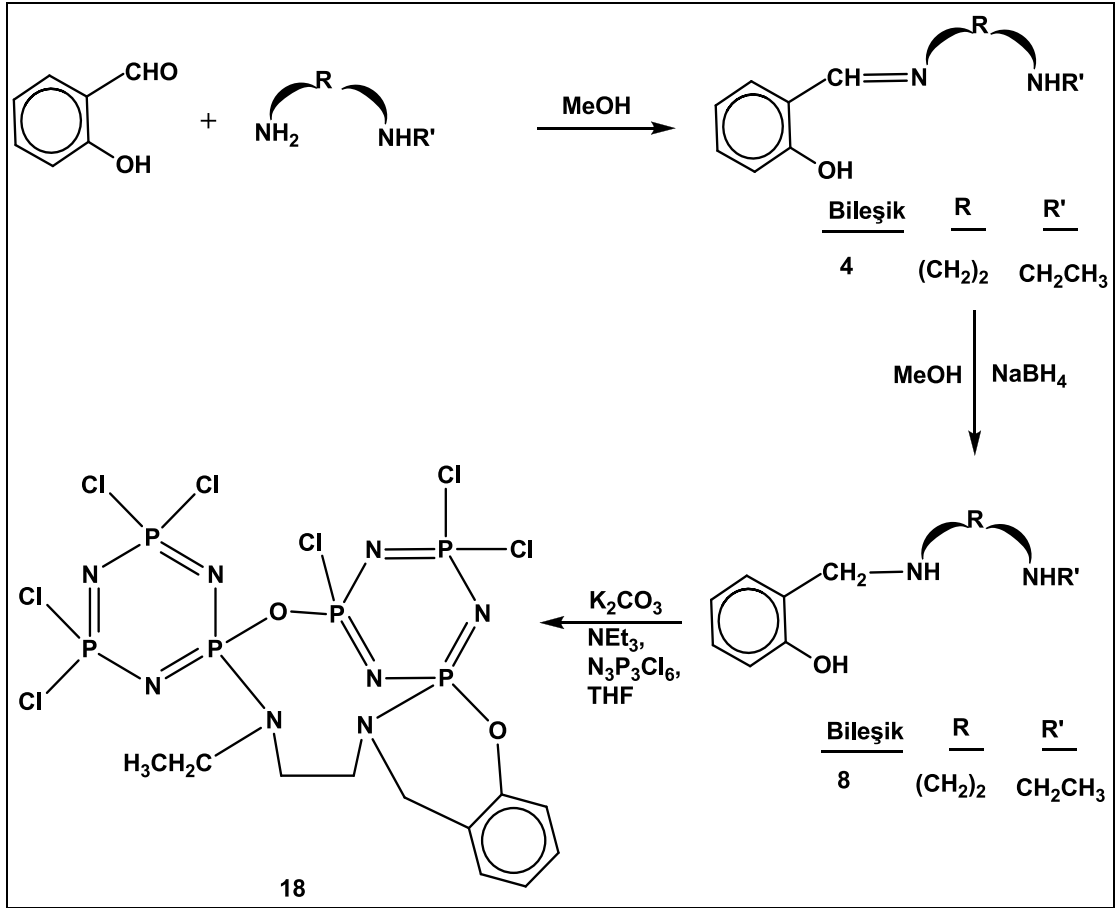
3.2 Çıkış bileşiklerinin (1-8) ve fosfazen türevlerinin (9-18) sentez yöntemi

Schiff bazları (1-4), diaminler (5-8) ve fosfazen türevlerinin (9-18) sentez reaksiyonları şekil 3.1 ve şekil 3.2'de verilmiştir.

Schiff bazları (1-3) sırası ile 4-florbenzaldehit'in *N*-metiletilendiamin, *N*-etiletilendiamin ve *N*-metil-1,3-propandiamin ile, Schiff bazı (4) salisilaldehit'in *N*-etiletilendiamin ile kuru metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Bu bileşiklere karşılık gelen Schiff bazlarının (1-4) kuru MeOH ortamında NaBH₄ ile indirgenmesinden diaminler (5-8) elde edildi. Sentezlenen bu diaminlerin (5-7) NEt₃ varlığında kuru THF ortamında trimer ile etkileştirilmesinden kısmen substitue *spiro*-fosfazen türevleri (9-11) elde edildi. Kısmen substitue *spiro*-fosfazenlerin kuru THF ortamında pirolidin ve piperidinin aşırısı ile reaksiyonundan tetrakis(pirolidino) (12-14) ve tetrakis(piperidino) *spiro*-fosfazenler (15-17) elde edildi. Diamin (8) bileşiğinin kuru THF ortamında K₂CO₃ ile elde edilen potasyum tuzunun NEt₃ varlığında trimer ile reaksiyonundan bileşik (18) elde edildi.



Şekil 3.1 Çıkış maddelerinin (1-3, 5-7) ve fosfazen türevlerinin (9-17) sentez reaksiyonları



Şekil 3.2 Çıkış maddelerinin (**4**, **8**) ve fosfazen türevinin (**18**) sentez reaksiyonları

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Schiff Bazları (1-4)

100 mL'lik üç adet balon alındı ve her bir balona 4-florbenzaldehit'in (0.50 g, 4 mmol) kuru metanoldeki (50 mL) çözeltisi konuldu. Buz banyosunda soğutulan bu çözeltilere sırası ile *N*-[(4-florofenil)metilidin]-*N'*-metil-1,2-etandiamin (**1**) elde etmek için *N*-metiletilendiamin (0.30 g, 4 mmol) , *N*-[(4-florofenil)metilidin]-*N'*-etil-1,2-etandiamin (**2**) elde etmek için *N*-etiletilendiamin (0.36 g, 4 mmol) ve *N*-[(4-florofenil)metilidin]-*N'*-metil-1,3-propandiamin (**3**) elde etmek için *N*-metil-1,3-propandiamin (0.36 g, 4 mmol) eklendi. Çözeltiler oda sıcaklığında 2 gün karıştırıldı.

2-([2-(etilamino)etil]imino)metilfenolü (**4**) elde etmek için 100 mL'lik bir balon alındı ve içerisine salisilaldehit' in (0.61 g, 5 mmol) kuru metanoldeki (30 mL) çözeltisi konuldu. Çözeltiye *N*-etiletilendiamin (0.45 g, 5 mmol) eklendi ve çözelti 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı (Ray vd. 2004).

4.2 Diaminler (5-8)

İki gün boyunca oda sıcaklığında karışan çözeltiler (**1-3**) ve 3 saat geri soğutucu altında kaynatılan çözelti (**4**) 250 mL'lik balonlara alındı ve kuru MeOH ile 200 mL'ye seyreltildi. Çözeltilere NaBH₄ eklendi. İndirgenme işleminin tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edildi. NaBH₄ ilavesi bittikten sonra çözeltiler 5 saat boyunca karıştırıldı. MeOH reaksiyon karışımından vakum altında uzaklaştırıldı. 200 mL saf suyun ilavesi ile oluşan süspansiyon CH₃Cl ile (3x100 mL) ekstrakte edildi. CH₃Cl fazı susuz Na₂SO₄ ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürünler 1 gece vakum etüvünde bekletildi. Ürünlerin verimleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Elde edilen diamin bileşiklerinin verimleri

Bileşik	Adı	Verim
5	<i>N</i> -[(4-florfenil)metil]- <i>N'</i> -metil-1,2-etandiamin	% 85 (0.68 g)
6	<i>N</i> -[(4-florfenil)metil]- <i>N'</i> -etil-1,2-etandiamin	% 94 (0.80 g)
7	<i>N</i> -[(4-florfenil)metil]- <i>N'</i> -metil-1,3-propandiamin	% 89 (0.76 g)
8	2-([2-(etilamino)etil]amino)metilfenol	% 50 (0.52 g)

4.3 Kısmen Süstitüe *spiro*-Fosfazen Türevleri (9-11, 18)

4.3.1 7,7,9,9-Tetraklor-1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ ⁵,7 λ ⁵,9 λ ⁵-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (9)

250 mL'lik bir balona bileşik (5)'in (0.68 g, 3,74 mmol) 150 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Buz banyosunda soğutulan bu çözeltiliye sırası ile Et₃N (0.76 g, 7,50 mmol) ve kuru THF'de çözülen N₃P₃Cl₆'nın (1.30g, 3.74 mmol) çözeltisi eklendi. Çözelti 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı ve süzüntüdeki THF'nin döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Benzen çözücüsü varlığında silika jel (35 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Bileşik (9) kolondan ayrıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile geride kalan katı toluenden kristallendirildi, verim % 61 (1.04 g), en: 110-113°C.

4.3.2 7,7,9,9-Tetraklor-1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ ⁵,7 λ ⁵,9 λ ⁵-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (10)

250 mL'lik bir balona bileşik (6)'nin (0.80 g, 4.10 mmol) 150 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Buz banyosunda soğutulan bu çözeltiye sırası ile Et₃N (0.83 g, 8.20 mmol) ve kuru THF'de çözülen N₃P₃Cl₆'nın (1.42 g, 4.10 mmol) çözeltisi eklendi. Çözelti 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı ve süzüntüdeki THF'nin döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Benzen çözücüsü varlığında silika jel (35 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Bileşik (10) kolondan ayrıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile geride kalan katı toluenden kristallendirildi, verim % 69 (1.32 g), en: 60°C.

4.3.3 2,2,4,4-Tetraklor-7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2 λ ⁵,4 λ ⁵,6 λ ⁵-trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien (11)

250 mL'lik bir balona bileşik (7)'nin (0.76 g, 3.88 mmol) 150 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Buz banyosunda soğutulan bu çözeltiye sırasıyla Et₃N (0.78 g, 7.76 mmol) ve kuru THF'de çözülen N₃P₃Cl₆'nın (1.35 g, 3.88 mmol) çözeltisi eklendi. Çözelti 3 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı ve süzüntüdeki THF'nin döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Benzen çözücüsü varlığında silika jel (35 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Bileşik (11) kolondan ayrıldı. Çözücünün uzaklaştırılması ile geride kalan katı n-hekzan'da kristallendirildi, verim % 70 (1.28 g), en: 118-121°C.

4.3.4 2,2,4,4',4',6',6'-Heptaklor-7-etil-7*H*,8*H*,9*H*,11*H*-spiro[4,17-epiazeno-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,17 λ^5 [1,3,5,7,10,2,4,6,11]oksatetraazetatetrafosfasikloundesino[6,7-*b*][1,3,2]benzoksazafosfinin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (18)

250 mL'lik bir balona bileşik (8)'in (0.52 g, 2.49 mmol) 150 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Çözelti geri soğutucu altında kaynamaya başladıktan sonra K₂CO₃ (1.37 g, 9.96 mmol) ilave edildi ve çözelti 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Buz banyosu ile soğutulan çözeltiliye sırasıyla Et₃N (2.02 g, 19.92 mmol) ve N₃P₃Cl₆'nın (0.87 g, 2.49 mmol) 50 ml kuru THF içerisindeki çözeltisi ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında 2 gün boyunca karıştırıldı. Çözelti süzüldü ve THF'nin döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı, benzen/diklormetan karışımında (5/1) çözüldü ve aynı çözücü karışımı varlığında silika jel (100 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı (18) asetonitril ile kristallendirildi, verim: % 6 (0.1 g), en:242°C.

4.4 Tetrakis(pirolidino) ve Tetrakis(piperidino) spiro-Fosfazen Türevleri (12-17)

4.4.1 1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-pirolidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspino[4.5]deka-5,7,9-trien (12)

250 mL'lik bir balona bileşik (9)'un (1.00 g, 2.20 mmol) 150 mL'deki kuru THF' deki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiliye sırasıyla Et₃N (0.89 g, 8.75 mmol) ve pirolidin (1.87 g, 26.30 mmol) ilave edildi. Çözelti 35 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı bir miktar benzen/THF karışımında (1:1) çözüldü ve silika jel (70 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı n-hekzanda kristallendirildi, verim: % 70 (0.92 g), en:150-153°C.

4.4.2 1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetra-1-pirolidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ ⁵,7 λ ⁵,9 λ ⁵-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (13)

250 mL'lik bir balona bileşik (**10**)'un (1.00 g, 2.10 mmol) 150 mL'deki kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiye sırasıyla Et₃N (0.86 g, 8.50 mmol) ve pirolidin (1.81 g, 25.50 mmol) ilave edildi. Çözelti 35 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı bir miktar benzen/THF karışımında (1:1) çözüldü ve silika jel (70 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı n-hekzanda kristallendirildi, verim: % 75 (0.97 g), en:157-160°C.

4.4.3 7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,11-pentaaza-2 λ ⁵,4 λ ⁵,6 λ ⁵-trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien (14)

250 mL'lik bir balona bileşik (**11**)'in (1.00 g, 2.10 mmol) 150 mL'deki kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiye sırasıyla Et₃N (0.86 g, 8.50 mmol) ve pirolidin (1.81 g, 25.50 mmol) ilave edildi. Çözelti 35 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı bir miktar benzen/THF karışımında (1:1) çözüldü ve silika jel (70 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı n-hekzanda kristallendirildi, verim: % 78 (1.00 g), en: 88-91°C.

4.4.4 1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (15)

250 mL'lik bir balona bileşik (9)'un (1.00 g, 2.20 mmol) 150 mL'deki kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiye sırasıyla Et₃N (0.89 g, 8.75 mmol) ve piperidin (2.24 g, 26.30 mmol) ilave edildi. Çözelti 35 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı bir miktar benzen/THF karışımında (4:1) çözüldü ve silika jel (70 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı n-hekzanda kristallendirildi, verim: % 67 (0.96 g), en:158-161°C.

4.4.5 1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (16)

250 mL'lik bir balona bileşik (10)'un (1.00 g, 2.10 mmol) 150 mL'deki kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiye sırasıyla Et₃N (0.86 g, 8.50 mmol) ve piperidin (2.17 g, 25.50 mmol) ilave edildi. Çözelti 35 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı bir miktar benzen/THF karışımında (4:1) çözüldü ve silika jel (70 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı n-hekzanda kristallendirildi, verim: % 64 (0.90 g), en: 160-163°C.

4.4.6 7-[(4-florfenil)metil]-11-metil-2,2,4,4-tetra-1-piperidinil-1,3,5,7,11-pentaaza-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien (17)

250 mL'lik bir balona bileşik (**11**)'in (1.00 g, 2.10 mmol) 150 mL'deki kuru THF'deki çözeltisi konuldu. Bu çözeltiye sırasıyla Et₃N (0.86 g, 8.50 mmol) ve piperidin (2.17 g, 25.50 mmol) ilave edildi. Çözelti 35 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan tuzlar süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı bir miktar benzen/THF karışımında (4:1) çözüldü ve silika jel (70 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı n-hekzanda kristallendirildi, verim: % 66 (0.93 g), en: 133°C.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezi İle İlgili Yorumlar

Bu çalışmada, 4-florbenzaldehit'in kuru MeOH ortamında sırası ile *N*-metiletilendiamin, *N*-etiletilendiamin ve *N*-metil-1,3-propandiamin ile etkileştirilmesinden Schiff bazları (**1-3**) ve salisilaldehit'in kuru MeOH ortamında *N*-etiletilendiamin ile etkileştirilmesinden Schiff bazı (**4**) elde edildi. Schiff bazlarının (**1-4**) kuru MeOH ortamında NaBH₄ ile indirgenmesinden diaminler (**5-8**) hazırlandı. *NN*-donör atomlu diaminlerin (**5-8**) heksazlorsiklotrifosfazen, N₃P₃Cl₆, ile kuru THF ortamındaki nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu, kısmen substitue *spiro*-fosfazen türevlerini (**9-11**, **18**) verdi. Kısmen substitue *spiro*-fosfazen bileşiklerinin (**9-11**) piroolidin ve piperidinin aşırısı ile reaksiyonundan tetrakis(piroolidino) (**12-14**) ve tetrakis(piperidino) *spiro*-fosfazen türevleri (**15-17**) elde edildi.

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Ve Kütle Spektrumu Verileri

Sentezlenen bileşiklerin element analizi ve kütle spektrumu verileri çizelge 5.1'de verilmiştir. Fosfazen türevlerinin (**9-17**) ESI-MS spektrumları sayfa 102'de verilmiştir. Bileşiklerin element analizi sonuçları ile hesaplanan değerler arasında büyük bir yakınlık vardır. ESI-MS spektrumlarında bileşiklerin protonlanmış molekül iyon pikleri gözlenmiştir. Bu durum, sentezlenen bileşikler için önerilen yapıların doğruluğunu göstermektedir.

Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi ve kütle spektrumu verileri

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi	Bulunan (Hesaplanan)			Molekül iyon piki [MH] ⁺ , (³⁵ Cl' e göre % Ir)
			%N	%C	%H	
(9)	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₄ FN ₅ P ₃	456.98	15.28 (15.33)	26.62 (26.28)	2.93 (2.87)	m/z 456 (% 79)
(10)	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₄ FN ₅ P ₃	471.00	14.75 (14.87)	28.41 (28.05)	3.25 (3.21)	m/z 470 (% 79)
(11)	C ₁₁ H ₁₅ Cl ₄ FN ₅ P ₃	471.00	14.73 (14.87)	28.98 (28.05)	3.34 (3.21)	m/z 470 (% 81)
(12)	C ₂₆ H ₄₅ FN ₉ P ₃	595.62	20.96 (21.16)	52.36 (52.43)	7.49 (7.62)	m/z 596 (% 100)
(13)	C ₂₇ H ₄₇ FN ₉ P ₃	609.64	20.47 (20.68)	52.98 (53.19)	7.75 (7.77)	m/z 610 (% 100)
(14)	C ₂₇ H ₄₇ FN ₉ P ₃	609.64	20.21 (20.68)	53.40 (53.19)	7.53 (7.77)	m/z 610 (% 100)
(15)	C ₃₀ H ₅₃ FN ₉ P ₃	651.72	19.28 (19.34)	55.44 (55.29)	7.95 (8.20)	m/z 652 (% 100)
(16)	C ₃₁ H ₅₅ FN ₉ P ₃	665.75	18.56 (18.94)	56.42 (55.93)	7.87 (8.33)	m/z 666 (% 100)
(17)	C ₃₁ H ₅₅ FN ₉ P ₃	665.75	18.58 (18.94)	56.29 (55.93)	8.23 (8.33)	m/z 666 (% 100)

5.3 IR Spektrumu İle İlgili Yorumlar

Çıkış maddelerinin (1-3, 5-7) ve fosfazen türevlerinin (9-17) IR spektrumları sırası ile sayfa 107’de ve spektrumlarda gözlenen karakteristik pikler çizelge 5.2’de verilmiştir.

IR spektrumunda C=N gerilme titreşimi, Schiff bazları için karakteristik özellik taşımaktadır. Ar-CH=N- bağına ait gerilme titreşimi Schiff bazlarında (1-3) keskin bir pik halinde $\sim 1645 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Diaminler (5-7) Schiff bazlarının indirgenmesinden elde edildiği için Schiff bazlarının IR spektrumunda görülen C=N bağlarına ait gerilme titreşimleri, diaminlerin IR spektrumunda kaybolmaktadır; ancak iki farklı N-H piki $3406-3300$ ve $3296-3215 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenmektedir. Elde edilen tüm bileşikler aromatik halka içerdiğinden IR spektrumlarında aromatik C-H protonlarının asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırası ile $3078-3061 \text{ cm}^{-1}$ ve $3047-3028 \text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Sentezlenen tüm bileşiklerde aromatik C=C gerilmesi $1605-1601 \text{ cm}^{-1}$ ’de ve C=C iskelet gerilmesi $1510-1504 \text{ cm}^{-1}$ ’de, alifatik C-H protonları $2974-2916 \text{ cm}^{-1}$ ve $2889-2812 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Halkalı fosfazen bileşikleri (9-17) için P=N ve P-Cl gerilme titreşimleri karakteristiktir. Tüm fosfazen bileşikleri P=N bağına ait iki çeşit absorpsiyon bandı $1198-1169 \text{ cm}^{-1}$ ve $1227-1214 \text{ cm}^{-1}$ göstermektedir. Diaminlerde gözlenen N-H gerilme titreşimleri, kısmen substitue *spiro* fosfazenlerin (9-11) IR spektrumunda görülmemektedir. Bu da diaminlerin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ halkasına bağlandığını göstermektedir. Kısmen substitue fosfazen türevlerinde PCl_2 bağlarına ait asimetric ve simetric gerilme titreşimleri sırasıyla $582-573 \text{ cm}^{-1}$ ve $513-507 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Tetrakis(pirolidino) (12-14) ve tetrakis(piperidino) (15-17) fosfazen türevlerinde P-Cl bağlarının yerini P-N bağları aldığı için PCl_2 bağlarına ait gerilme titreşimleri beklenildiği gibi gözlenmemektedir.

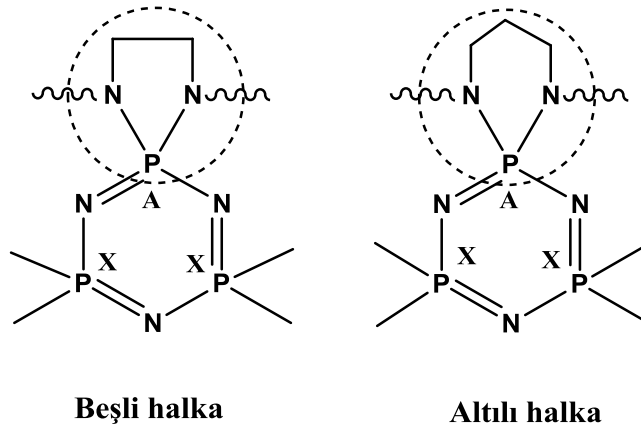
Çizelge 5.2 Çıkış maddelerinin (1-3, 5-7) ve fosfazen türevlerinin (9-17) IR spektrumu verileri

Bileşik No	ν_{N-H}	$\nu_{C-H(arom.)}$	$\nu_{C-H(alif.)}$	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{P=N}$	$\nu_{C-F(arom.)}$	ν_{P-Cl}
(1)	3348	3068, 3043	2944, 2843	1645	1605, 1510	-	1034	-
(2)	3381	3066, 3041	2970, 2889	1647	1603, 1508	-	1034	-
(3)	3408	3068, 3043	2945, 2843	1645	1605, 1510	-	1055	-
(5)	3300, 3215	3066, 3041	2947, 2841	-	1603, 1508	-	1043	-
(6)	3454, 3294	3066, 3041	2916, 2848	-	1603, 1508	-	1039	-
(7)	3406, 3296	3066, 3041	2939, 2840	-	1603, 1508	-	1051	-
(9)	-	3078, 3043	2929, 2881	-	1603, 1510	1223, 1169	1034	580, 507
(10)	-	3070, 3043	2933, 2889	-	1603, 1508	1225, 1178	1056	573, 513
(11)	-	3064, 3045	2960, 2862	-	1601, 1508	1227, 1169	1045	582, 511
(12)	-	3076, 3028	2958, 2858	-	1603, 1510	1214, 1188	1038	-
(13)	-	3066, 3039	2962, 2839	-	1604, 1510	1219, 1186	1049	-
(14)	-	3061, 3034	2945, 2845	-	1601, 1504	1217, 1184	1043	-
(15)	-	3064, 3047	2927, 2812	-	1604, 1510	1216, 1191	1030	-
(16)	-	3064, 3047	2974, 2845	-	1604, 1510	1219, 1190	1028	-
(17)	-	3064, 3045	2927, 2819	-	1604, 1508	1219, 1198	1028	-

5.4 ^{31}P NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Fosfazen türevlerinin (9-17) ^{31}P NMR spektrumları sırası ile sayfa 122'de ve kimyasal kayma değerleri çizelge 5.3'de verilmiştir.

Genellikle aynı grupların bağlı olduğu fosfor atomları eşdeğerdir ve aynı kimyasal kayma değerinde sinyal vermektedir. Bütün bileşiklerin spin sistemi AX_2 olarak gözlenmiştir. Spektrumda, şekil 5.1'de işaretlenmesi yapılan P_A fosforları üçlü, P_X fosforları ise ikili pik vermiştir. Ayrıca, P_A ve P_X fosforları arasındaki eşleşme sabitleri beşli halkada ortalama $^2J_{\text{PP}}=41.9$ Hz, altılı halkada ortalama $^2J_{\text{PP}}=37.3$ Hz dir ve beşli halkadan altılı halkaya geçişte eşleşme sabitlerinde yaklaşık olarak 5 Hz azalma gözlenmiştir. Beklenildiği gibi pirolidin ve piperidin gruplarının elektron verici bir grup olması dolayısı ile pirolidindeki ve piperindeki azot atomları üzerindeki elektron çiftinin fosfor atomuna doğru verilmesi ile P_X fosforlarının kimyasal kayma değeri daha düşük ppm değerinde çıkmaktadır.



Şekil 5.1 Beş ve altı üyeli *spiro* halkalar

Çizelge 5.3 Fosfazen türevlerinin (9-17) ^{31}P NMR spektrumu verileri (δ ppm, CDCl_3)

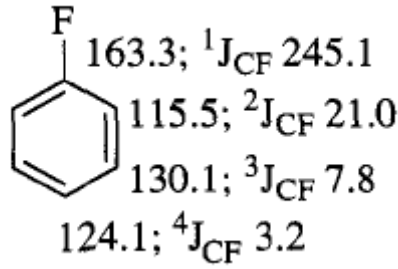
Bileşik No	Spin sistemi	δP_A	δP_X	$^2J_{\text{PP}}$
(9)	AX_2	19.22	24.17	42.2
(10)	AX_2	17.72	23.78	42.0
(11)	AX_2	14.34	22.71	36.4
(12)	AX_2	27.17	18.55	42.4
(13)	AX_2	27.14	18.39	42.4
(14)	AX_2	23.96	17.52	37.8
(15)	AX_2	27.62	22.93	41.1
(16)	AX_2	27.68	22.96	41.0
(17)	AX_2	23.45	21.02	37.8

5.5 ^{13}C NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Fosfazen türevlerinin (9-17) ^{13}C NMR spektrumları sırası ile sayfa 131’de ve kimyasal kayma değerleri çizelge 5.4’de verilmiştir.

Bütün fosfazen türevlerinde (9-17) aromatik karbonlar (C_1 , $C_{2,6}$, $C_{3,5}$, C_4) $\delta=114-163$ ppm aralığında gözlenmiştir. Süstitüe aril karbonunun kimyasal kayma değeri, substituentin elektronegatifliğine bağlıdır. F atomundan dolayı, ortalama 162 ppm de görülen C_1 karbonunun şiddetinin düşük olduğu görülmektedir. Aynı şekilde ortalama 134 ppm de görülen C_4 karbonun da bağlı olduğu gruptan dolayı şiddeti düşük gözlenmiştir.

Flor-benzenin kuramsal olarak hesaplanmış ^{13}C kimyasal kaymaları ve J_{CF} eşleşme sabitleri şekil 5.2’de verilmiştir (Pretsch vd. 2000).



Şekil 5.2 Flor-benzenin kuramsal olarak hesaplanmış ^{13}C kimyasal kaymaları ve J_{CF} eşleşme sabitleri

Spiro halkalı fosfazenlerde (**9-17**) aromatik karbon atomları ve fosfor atomları arasında beklenen eşleşmeler C_4 karbonu için gözlemlendi ve bu eşleşme (${}^3J_{PC}$ 5.9-11.3) dörtlü pik olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak diğer aromatik karbonlar ($C_{2,6}$, $C_{3,5}$, C_4) ile fosfor atomu arasında herhangi bir eşleşme gözlenmedi. F atomunun aromatik karbonlar ile eşleşmesi C_4 karbonu için ${}^4J_{FC}$ 2.7-2.9, $C_{3,5}$ karbonu için ${}^3J_{FC}$ 7.7-8.1, $C_{2,6}$ karbonu için ${}^2J_{FC}$ 21.1-21.6, C_I karbonu için ${}^1J_{FC}$ 244.0-246.0 Hz arasındadır. Flor atomu ile karbon atomu arasındaki uzaklık arttıkça eşleşme sabitlerinin düştüğü gözlenmiştir.

Flor-benzen halkası için kuramsal ile deneysel değerler arasında uyum olduğu gözlemlenmiştir. F atomunun para konumuna substituent olarak bağlı olması her bir karbonun ayrı ayrı belirlenebilmesinde etkili olmuştur.

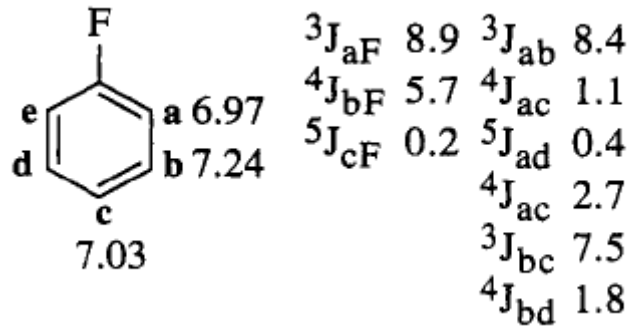
Aril karbonuna bağlı CH_2N karbon atomları ikili pik olarak eşleşme sabitleri ortalama 5.7 Hz ve kimyasal kayma değerleri 47.7-51.0 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.

Beş üyeli *spiro* halkalı fosfazen bileşiklerinde (**9, 10, 12, 13, 15, 16**) ortalama ${}^2J_{PC}$ 9.7 Hz olup çok büyüktür. Ancak altı üyeli *spiro* halkalara sahip fosfazenlerde (**11, 14, 17**) ortalama ${}^2J_{PC}$ 3.3 Hz dir ve çok küçüktür. Bu durum muhtemelen beş ve altı üyeli *spiro* halkanın konformasyonu ile ilgili olabilir. Benzeri durum NCH_3 karbonları içinde söylenebilir. Beş üyeli *spiro* halkalı fosfazen bileşiklerinde (**9, 12, 15**) ortalama ${}^2J_{PC}$ 4.4 Hz dir; fakat altı üyeli *spiro* halkalara sahip fosfazenlerde (**11, 14, 17**) ortalama ${}^2J_{PC}$ yarımları gözlenememiştir.

5.6 ^1H NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Fosfazen türevlerinin (9-17) ^1H NMR spektrumu sırası ile sayfa 140'da ve kimyasal kayma değerleri çizelge 5.5'de verilmiştir.

Aşağıda flor-benzenin kuramsal olarak hesaplanmış ^1H kimyasal kaymaları ve ^1H eşleşme sabitleri verilmiştir (Pretsch vd. 2000) (Şekil 5.3).

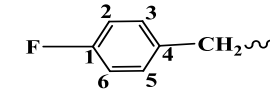


Şekil 5.3 Flor-benzenin kuramsal olarak hesaplanmış ^1H kimyasal kaymaları ve ^1H eşleşme sabitleri

$I=0$ veya $I=1/2$ olan çekirdeklerin yük dağılımı küreseldir, $I>1/2$ olan çekirdekler ise elipsoidaldir. Yük dağılımının küresel olmadığı bu çekirdekler, elektrik kuadropol moment olarak adlandırılan bir dipol momente sahiptirler ve spektrometrede magnetik alandan daha çok etkilendikleri gibi değerlik elektronlarına karşı daha duyarlıdırlar. Bu yüzden spin durumları arasındaki geçiş hızı daha fazladır ve kuadropol momentin değeri arttıkça uyarılmış spin durumunun yaşam süresi de kısalmır. Cl, Br ve I büyük kuadropol momentleri neden ile protonlarla eşleşmezler; ama florun kuadropol değeri sıfıra yakın olduğu için protonlar ile eşleşebilir.

^{19}F , florun doğal tek izotopudur ve spin kuantum sayısı $1/2$ dir. ^1H ve ^{19}F arasındaki eşleşme güçlüdür. Geminal $^2J_{FH}$ 40-80 Hz, visinal $^3J_{FH}$ 2-29 Hz, *cis* $^3J_{FH}$ 0-22 Hz, *trans* $^3J_{FH}$ 11-52 Hz ve uzun mesafeden eşleşme $^4J_{FH}$ 0-9 Hz dir. Benzen halkasına bağlı flor halkadaki protonlar ile eşleşir: $^3J_{FH}$, o: 7-12 Hz, $^4J_{FH}$, m: 4-8 Hz ve $^5J_{FH}$, p: 0-3 Hz (Erdik 2007).

Tüm fosfazen bileşiklerinde (**9-17**) $\delta_{H_{3,5}}$ ve $\delta_{H_{2,6}}$ değerleri sırası ile ~ 7.38 ve 7.00 ppm'dir. ${}^3J_{HH}$ ve ${}^4J_{FH}$ eşleşme sabitlerinin ortalama değerleri ise ~ 8.5 ve 5.6 Hz değerleri arasında bulunmuştur. Benzilik $ArCH_2N$ protonları fosfor tarafından ikiye yarılmış olup, kısmen substitue fosfazenlerde (**9-11**) ${}^3J_{PH}$ etkileşimi ortalama 9.5 Hz, tamamen substitue fosfazenlerde (**12-17**) ise ortalama ${}^3J_{PH}$ 6.7 Hz bulunmuştur. NCH_3 , metil grupları için kimyasal kayma değerleri ~ 2.6 ppm'de çıkmıştır ve eşleşme sabitleri $\sim {}^3J_{PH}$ 12.6 Hz dir. Halkaların beş veya altı üyeli olmasına bağlı olmaksızın ${}^3J_{PH}$ eşleşme sabitlerinin diğer üç bağ öteden eşleşme sabitlerine göre çok büyük olması ilginçtir.



Çizelge 5.4 Fosfazen türevlerinin (7-15) ^{13}C -NMR verileri (CDCl_3 , δ ppm, p: pirolidin, pip: piperidin)

Bileşik No	9	10	11	12	13	14	15	16	17
C_4	132.4 $^3J_{\text{FC}} 5.9$ $^4J_{\text{FC}} 2.8$	132.4 $^3J_{\text{FC}} 5.9$ $^4J_{\text{FC}} 2.8$	133.0 $^3J_{\text{FC}} 8.6$ $^4J_{\text{FC}} 2.9$	134.9 $^3J_{\text{FC}} 8.2$ $^4J_{\text{FC}} 2.7$	135.0 $^3J_{\text{FC}} 8.2$ $^4J_{\text{FC}} 2.7$	135.6 $^3J_{\text{FC}} 10.9$ $^4J_{\text{FC}} 2.7$	135.0 $^3J_{\text{FC}} 8.3$ $^4J_{\text{FC}} 2.7$	134.9 $^3J_{\text{FC}} 8.3$ $^4J_{\text{FC}} 2.7$	135.4 $^3J_{\text{FC}} 11.3$ $^4J_{\text{FC}} 2.9$
$C_{3,5}$	129.9 $^3J_{\text{FC}} 8.1$	129.9 $^3J_{\text{FC}} 8.1$	130.0 $^3J_{\text{FC}} 8.1$	129.5 $^3J_{\text{FC}} 7.7$	129.5 $^3J_{\text{FC}} 7.9$	129.2 $^3J_{\text{FC}} 7.7$	129.4 $^3J_{\text{FC}} 7.9$	129.5 $^3J_{\text{FC}} 7.7$	129.4 $^3J_{\text{FC}} 7.7$
$C_{2,6}$	115.5 $^2J_{\text{FC}} 21.6$	115.5 $^2J_{\text{FC}} 21.6$	115.4 $^2J_{\text{FC}} 21.3$	114.9 $^2J_{\text{FC}} 21.3$	114.9 $^2J_{\text{FC}} 21.1$	114.8 $^2J_{\text{FC}} 21.1$	114.9 $^2J_{\text{FC}} 21.3$	114.9 $^2J_{\text{FC}} 21.3$	114.8 $^2J_{\text{FC}} 21.2$
C_7	162.4 $^1J_{\text{FC}} 245.7$	162.4 $^1J_{\text{FC}} 245.7$	162.3 $^1J_{\text{FC}} 246.0$	161.9 $^1J_{\text{FC}} 244.3$	161.9 $^1J_{\text{FC}} 244.1$	161.8 $^1J_{\text{FC}} 244.0$	161.9 $^1J_{\text{FC}} 244.2$	161.9 $^1J_{\text{FC}} 244.2$	161.8 $^1J_{\text{FC}} 243.7$
ArCH_2N	47.8 $^2J_{\text{PC}} 5.7$	47.7 $^2J_{\text{PC}} 5.9$	50.2	48.6	48.8 $^2J_{\text{PC}} 5.9$	51.0	49.2 $^2J_{\text{PC}} 5.8$	49.2 $^2J_{\text{PC}} 5.4$	51.0
NCH_2	47.1 $^2J_{\text{PC}} 13.4$	44.2 44.1 $^2J_{\text{PC}} 15.3$ $^2J_{\text{PC}} 14.8$	49.8 $^2J_{\text{PC}} 3.2$	47.1 $^2J_{\text{PC}} 11.2$ p: 46.1 46.2 $^2J_{\text{PC}} 5.5$	43.5 44.4 $^2J_{\text{PC}} 11.5$ $^2J_{\text{PC}} 12.0$ p: 46.1 46.3 $^2J_{\text{PC}} 4.7$	49.7 $^2J_{\text{PC}} 2.1$ p: 46.2 46.3 $^2J_{\text{PC}} 1.3$	47.1 $^2J_{\text{PC}} 11.5$ pip: 45.4 45.6 $^2J_{\text{PC}} 9.2$	43.6 44.4 $^2J_{\text{PC}} 11.6$ $^2J_{\text{PC}} 11.7$ pip: 45.3 45.4 $^2J_{\text{PC}} 3.8$	50.3 $^2J_{\text{PC}} 1.8$ pip: 45.5 45.6 $^2J_{\text{PC}} 8.0$
NCH_2CH_2	-	-	25.2 $^3J_{\text{PC}} 2.2$	p: 26.3 26.4 $^3J_{\text{PC}} 9.3$ $^3J_{\text{PC}} 9.2$	p: 26.2 26.3 $^3J_{\text{PC}} 8.9$ $^3J_{\text{PC}} 8.6$	24.4 $^3J_{\text{PC}} 1.4$ p: 26.3 26.4 $^3J_{\text{PC}} 9.9$ $^3J_{\text{PC}} 9.8$	pip: 26.4 26.6 $^3J_{\text{PC}} 8.1$ $^3J_{\text{PC}} 8.3$	pip: 26.4 26.5 $^3J_{\text{PC}} 7.8$ $^3J_{\text{PC}} 7.6$	30.3 pip: 26.4 26.5 $^3J_{\text{PC}} 7.2$ $^3J_{\text{PC}} 7.8$
$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	-	-	-	-	-	-	25.0 25.1	25.0 25.1	25.0 25.1
CH_3NCH_2	44.3 $^2J_{\text{PC}} 14.7$	-	45.9	44.3 $^2J_{\text{PC}} 11.9$	-	45.8	44.3 $^2J_{\text{PC}} 11.6$	-	46.3
NCH_3	30.8 $^2J_{\text{PC}} 4.5$	-	35.0	31.9 $^2J_{\text{PC}} 3.7$	-	36.4	32.2 $^2J_{\text{PC}} 4.0$	-	36.6
NCH_2CH_3	-	39.3 $^2J_{\text{PC}} 4.7$	-	-	39.4 $^2J_{\text{PC}} 4.7$	-	-	-	39.7 $^2J_{\text{PC}} 4.5$
NCH_2CH_3	-	13.4 $^3J_{\text{PC}} 4.4$	-	-	14.2 $^3J_{\text{PC}} 6.8$	-	-	-	14.5 $^3J_{\text{PC}} 7.1$

Çizelge 5.5 Fosfazen türevlerinin (7-15) ¹H-NMR verileri (CDCl₃, δ ppm, J Hz, p: pirolidin, pip: piperidin, i: ikili, ii: ikilinin ikilisi, ü: üçlü, ç: çoklu)

Bileşik No	9	10	11	12	13	14	15	16	17
<i>H</i> _{3,5}	7.38 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.5 ⁴ J _{FH} 5.5	7.38 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.5 ⁴ J _{FH} 5.5	7.37 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.8 ⁴ J _{FH} 5.2	7.41 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.4 ⁴ J _{FH} 5.7	7.39 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.4 ⁴ J _{FH} 5.7	7.33 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.5 ⁴ J _{FH} 5.8	7.39 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.5 ⁴ J _{FH} 5.6	7.39 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.5 ⁴ J _{FH} 5.9	7.37 (ii, 2H) ³ J _{HH} 8.5 ⁴ J _{FH} 5.6
<i>H</i> _{2,6}	7.04 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.5	7.04 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.5	7.04 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.8	6.98 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.4	6.97 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.4	6.97 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.5	6.99 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.5	6.99 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.5	6.99 (ü, 2H) ³ J _{HH} 8.5
ArCH ₂ N	4.03 (i, 2H) ³ J _{PH} 9.8	4.01 (i, 2H) ³ J _{PH} 9.8	3.97 (i, 2H) ³ J _{PH} 8.8	3.98 (i, 2H) ³ J _{PH} 7.2	3.98 (i, 2H) ³ J _{PH} 6.8	4.03 (i, 2H) ³ J _{PH} 6.5	3.97 (i, 2H) ³ J _{PH} 6.6	3.97 (i, 2H) ³ J _{PH} 6.2	3.96 (i, 2H) ³ J _{PH} 6.6
NCH ₂	3.22 (ç, 2H)	3.12 (ç, 2H) 3.24 (ç, 2H)	3.15 (ç, 2H)	3.10 (ç, 2H) p: 3.13 (ç, 8H) 3.18 (ç, 8H)	2.94 (ç, 2H) 2.97 (ç, 2H) p: 3.15 (ç, 8H) 3.16 (ç, 8H)	3.07 (ç, 2H) p: 3.13 (ç, 8H) 3.17 (ç, 8H)	2.97 (ç, 2H) pip: 3.12 (ç, 8H) 3.14 (ç, 8H)	2.91 (ç, 2H) 2.93 (ç, 2H) pip: 3.10 (ç, 8H) 3.14 (ç, 8H)	2.96 (ç, 2H) pip: 3.04 (ç, 8H) 3.07 (ç, 8H)
NCH ₂ CH ₂	-	-	1.86 (ç, 2H)	p: 1.71 (ç, 8H) 1.79 (ç, 8H)	p: 1.70 (ç, 8H) 1.79 (ç, 8H)	1.68 (ç, 2H) p: 1.75 (ç, 8H) 1.79 (ç, 8H)	pip: 1.57 (ç, 8H) 1.54 (ç, 8H)	pip: 1.52 (ç, 8H) 1.51 (ç, 8H)	1.78 (ç, 2H) pip: 1.50 (ç, 8H) 1.51 (ç, 8H)
NCH ₂ CH ₂ CH ₂	-	-	-	-	-	-	1.43 (ç, 4H) 1.44 (ç, 4H)	1.43 (ç, 4H) 1.44 (ç, 4H)	1.36 (ç, 4H) 1.37 (ç, 4H)
CH ₃ NCH ₂	3.13 (ç, 2H)	-	3.02 (ç, 2H)	2.96 (ç, 2H)	-	2.98 (ç, 2H)	2.95 (ç, 2H)	-	2.94 (ç, 2H)
NCH ₃	2.63 (i, 3H) ³ J _{PH} 12.5	-	2.64 (i, 3H) ³ J _{PH} 14.4	2.59 (i, 3H) ³ J _{PH} 11.3	-	2.59 (i, 3H) ³ J _{PH} 13.1	2.57 (i, 3H) ³ J _{PH} 11.3	-	2.58 (i, 3H) ³ J _{PH} 13.2
NCH ₂ CH ₃	-	3.00 (ç, 2H)	-	-	3.11 (ç, 2H)	-	-	2.97 (ç, 2H)	-
NCH ₂ CH ₃	-	1.25 (ü, 3H) ³ J _{HH} 7.2	-	-	1.16 (ü, 3H) ³ J _{HH} 7.2	-	-	1.16 (ü, 3H) ³ J _{HH} 7.2	-

5.7 X-Işını Kırınım Yöntemi İle Yapıların Aydınlatılması

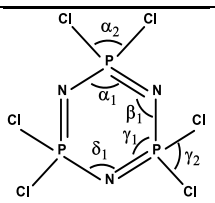
Fosfazen türevlerinin (**11**, **15**, **18**) yapıları X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bileşiklerin kristallografik verilerine ait bilgiler çizelge 5.6'da, bu bileşiklere ait fosfazen halkalarının bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.8'de ve hidrojen bağı tablosu çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.6 Fosfazen türevlerinin (**11**, **15**, **18**) kristallografik verileri

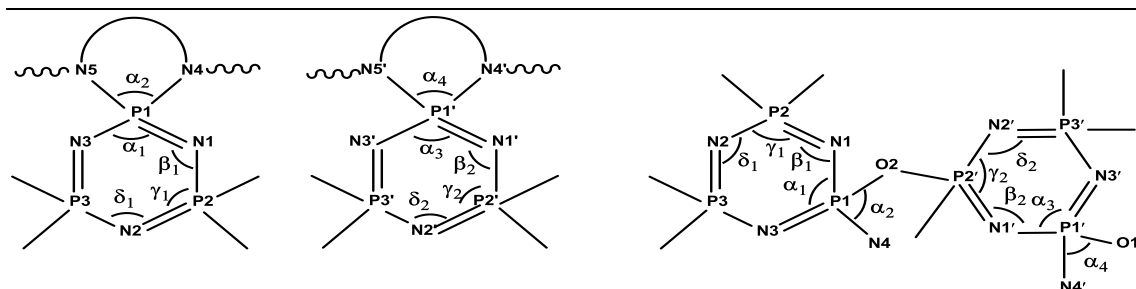
Bileşik No	11	15	18
Kapalı formülü	2(C ₁₁ H ₁₅ Cl ₄ FN ₅ P ₃)	C ₃₀ H ₅₃ FN ₉ P ₃	C ₁₁ H ₁₅ C ₁₇ N ₈ O ₂ P ₆
Mol kütlesi	941.98	651.72	725.28
Kristal yapısı	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay grubu	P-1	P2 _{1/n}	P2 _{1/n}
a (Å)	8.4183(2)	12.1797(2)	10.1940(2)
b (Å)	14.5932(3)	18.5111(3)	12.4335(2)
c (Å)	16.0071(3)	15.8299(3)	21.9140(4)
α(Å)	79.630(2)	90.00	90.00
β(Å)	88.044(3)	96.911(3)	95.596(5)
γ(Å)	80.859(3)	90.00	90.00
V(Å³)	1909.75(7)	3543.07(11)	2764.30(9)
Z	2	4	4
λ(Å) (MoKα)	0.71073	0.71073	0.71073
μ (mm⁻¹)	0.89	0.21	1.09
ρ (hspln) (gcm⁻¹)	1.638	1.222	1.743
Toplam yansıma sayısı	32885	31484	24513
Bağımsız yansıma sayısı	9464	8832	6662
R_{int}	0.048	0.074	0.055
2θ_{max}(°)	28.44	28.53	28.36
T_{min}/T_{max}	0.7020/0.7896	0.9198/0.9558	0.7260/0.7580
Parametre sayısı	435	390	308
R[F²>2σ(F²)]	0.054	0.091	0.042
wR	0.145	0.349	0.106

Fosfazen kimyasında standart bileşik olan heksaklorotrifosfazenin, N₃P₃Cl₆, bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7 Hekzaklorsiklotrifosfazenin bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

		P—N	1.581		
α_1			118.3(2)	γ_1	118.3(2)
α_2			101.2(1)	γ_2	101.2(1)
β_1			121.4(3)	δ_1	121.4(3)

Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerde (**11**, **15**, **18**) fosfazen halkalarının bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)



11		15		18	
P1—N1	1.607 (3)	P1—N1	1.591 (4)	P1—N1	1.593 (3)
P2—N1	1.558 (3)	P2—N1	1.599 (4)	P2—N1	1.558 (2)
P2—N2	1.579 (3)	P2—N2	1.599 (4)	P2—N2	1.579 (3)
P3—N2	1.588 (3)	P3—N2	1.597 (4)	P3—N2	1.585 (3)
P3—N3	1.551 (3)	P3—N3	1.597 (4)	P3—N3	1.555 (2)
P1—N3	1.630 (3)	P1—N3	1.593 (4)	P1—N3	1.594 (3)
P1—N4	1.631 (3)	P1—N4	1.677 (4)	P1—N4	1.616 (3)
P1—N5	1.628 (3)	P1—N5	1.655 (4)	P1—O2	1.621 (2)
P1'—N1'	1.607 (3)			P1'—N1'	1.590 (3)
P2'—N1'	1.561 (3)			P2'—N1'	1.561 (3)
P2'—N2'	1.581 (3)			P2'—N2'	1.586 (3)
P3'—N2'	1.581 (3)			P3'—N2'	1.567 (3)
P3'—N3'	1.553 (3)			P3'—N3'	1.574 (3)
P1'—N3'	1.629 (3)			P1'—N3'	1.602 (3)
P1'—N4'	1.630 (3)			P1'—N4'	1.622 (2)
P1'—N5'	1.638 (3)			P2'—O2	1.592 (2)
				P1'—O1'	1.585 (2)

Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerde (**11**, **15**, **18**) fosfazen halkalarının bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) (devam)

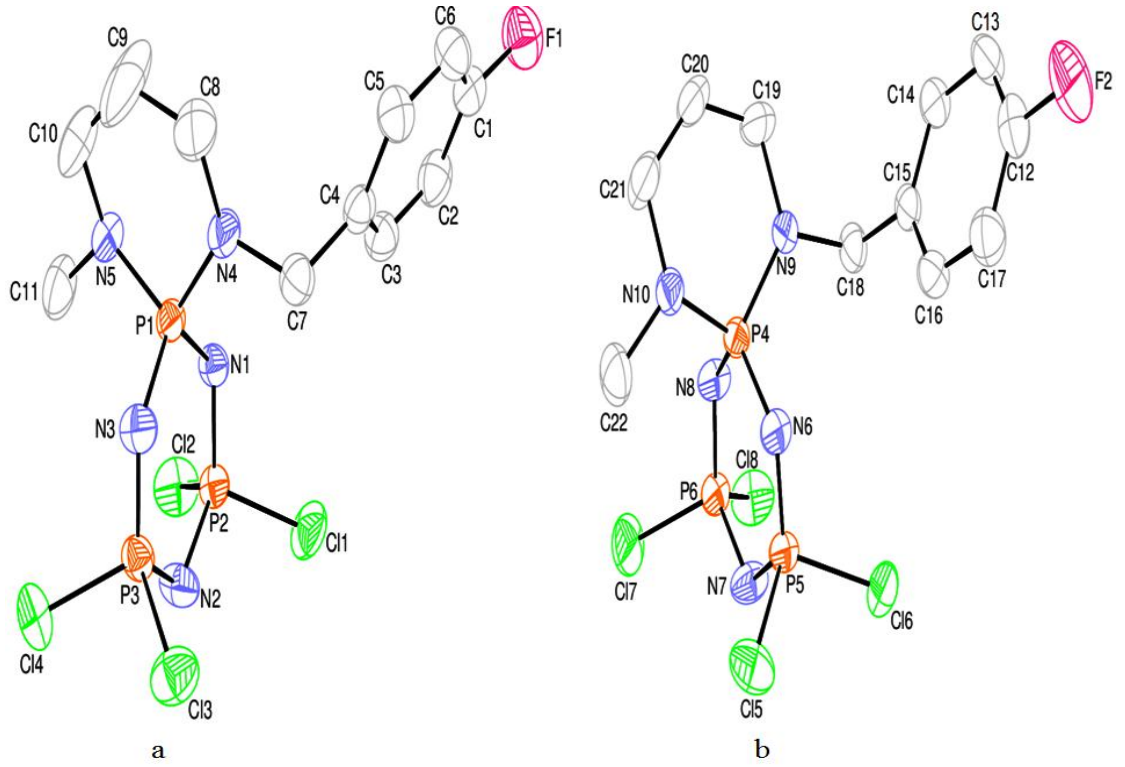
α_1	111.6 (1)	α_1	115.1 (2)	α_1	116.3 (1)
α_2	103.9 (2)	α_2	93.4 (2)	α_2	105.1 (1)
β_1	124.2 (2)	β_1	124.2 (2)	β_1	121.8 (2)
γ_1	120.7 (1)	γ_1	116.2 (2)	γ_1	118.0 (1)
δ_1	118.1 (2)	δ_1	122.9 (2)	δ_1	118.7 (2)
α_3	112.0 (1)			α_3	114.4 (1)
α_4	103.6 (1)			α_4	102.3 (1)
β_2	124.5 (2)			β_2	122.7 (2)
γ_2	120.1 (1)			γ_2	117.9 (1)
δ_2	118.3 (2)			δ_2	117.7 (2)

Çizelge 5.9 Sentezlenen fosfazen türevlerinin (**15**, **18**) hidrojen bağı tablosu (Å, °)

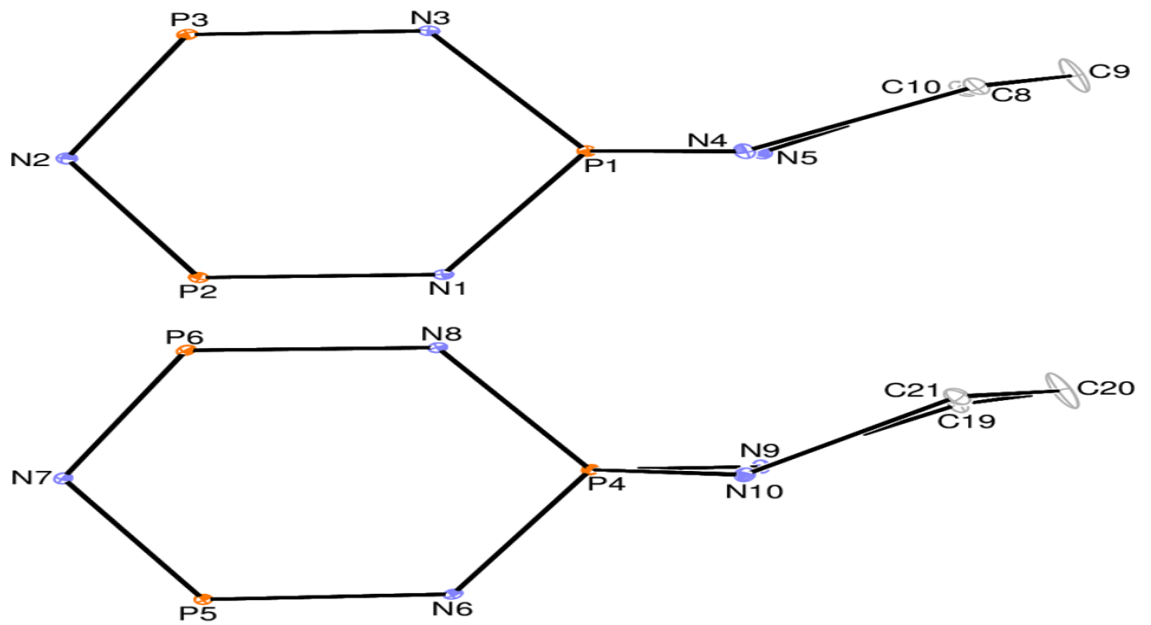
Bileşik	D-H ...A	D-H	H ...A	D ...A	D-H ...A
15	C16-H16A-N1	0.97	2.46	2.961(7)	112
	C26-H26A-N2	0.97	2.46	2.962(7)	112
	C21-H21A-N3	0.97	2.47	2.975(6)	112
18	C8-H8B-N5	0.97	2.62	3.110(4)	112
	C9-H9B-N1	0.97	2.46	2.973(4)	113

5.7.1 2,2,4,4-Tetraklor-7-[(4-florofenil)metil]-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfasp[5.5]undeka-1,3,5-trien (Bileşik 11)

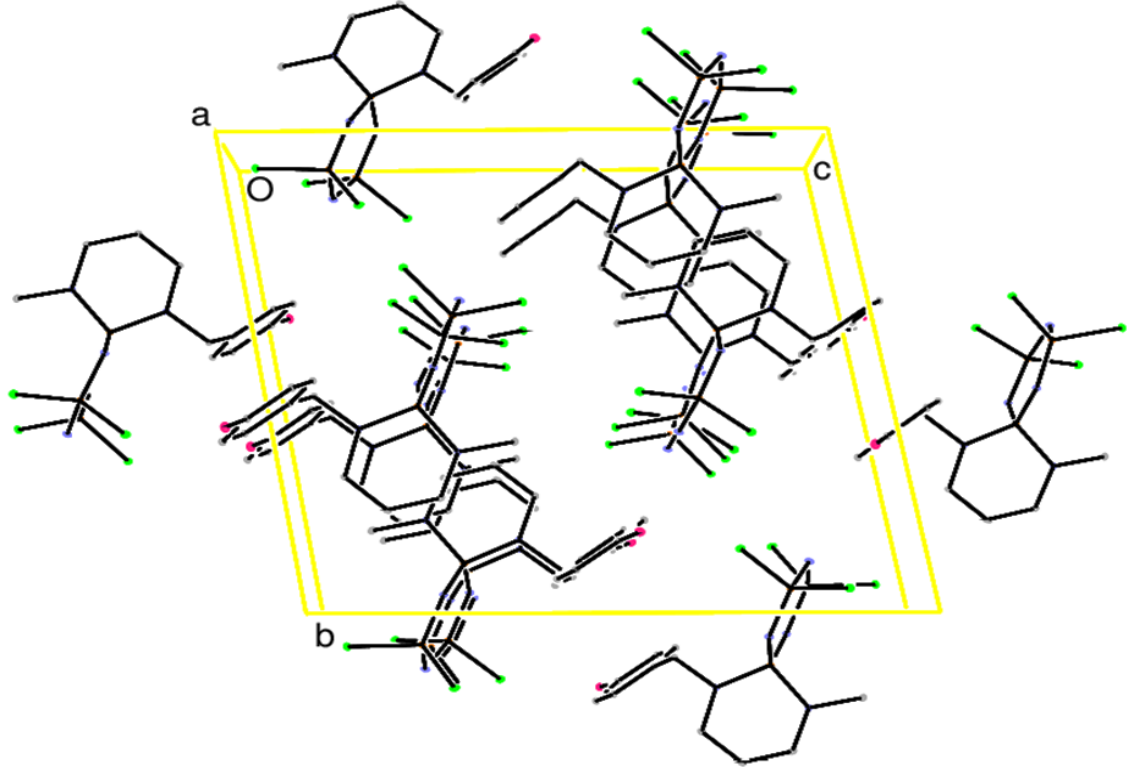
Bileşik (**11**)'in X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapısı belirlenmiştir. Şekil 5.4'de bileşiğin ORTEP diyagramı, şekil 5.5'de halka konformasyonları ve şekil 5.6'da paketlenme diyagramı verilmiştir. Bileşik **11** asimetrik birimde iki molekül içermektedir.



Şekil 5.4 Bileşik (11)'in ORTEP diyagramı



Şekil 5.5 Bileşik (11)'in asimetrik birimde bulunan iki bağımsız molekülünün *spiro* halkalarının konformasyonları



Şekil 5.6 Bileşik (11)'in paketlenme diyagramı

Altı üyeli P1/N4/N5/C8-C9-C10 *spiro*- halkası [$Q_T = 0.833(11) \text{ \AA}$, $\varphi_2 = 133.7(5)^\circ$, $\theta_2 = 66.5(5)^\circ$] ve P4/N9/N10/C19-C20-C21 *spiro*-halkası [$Q_T = 0,899(10) \text{ \AA}$, $\varphi_2 = -46.0(5)^\circ$, $\theta_2 = 115.3(4)^\circ$] sandalye konformasyonundadır. Fosfazen halkaları ise düzleşmiş kayık (flattened-boat) yapısındadırlar [$Q_T = 0,094(2) \text{ \AA}$, $\varphi_2 = 169.1(1.9)^\circ$, $\theta_2 = 139.3(1.3)^\circ$ (P1/N1/P2/N2/P3/N3) ve $Q_T = 0.115(2) \text{ \AA}$, $\varphi_2 = -41.7 (1.1)^\circ$, $\theta_2 = 76.0(1.2)^\circ$ (P4/N6/P5/N7/P6/N8)]. Fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu 1,586(3) (şekil 5.6.a) ve 1,585(3) \AA (şekil 5.6.b) olarak bulunmuştur ve bu değer, katı hal yapısı aydınlatılmış diğer bileşiklerde de olduğu gibi, halka dışı ortalama P-N bağ uzunluğundan [1,629(3) (şekil 5.6.a) ve 1,634(3) \AA (şekil 5.6.b) \AA] küçüktür. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu 1,551(3)-1,630(3) \AA aralığındadır. Bileşik (11)'in bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere göre halka içi N3-P1-N1 (α) açısının daraldığı, P1-N1-P2 (β) açısının ise genişlediği belirlenmiştir.

Çizelge 5.10 Bileşik (**11**)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

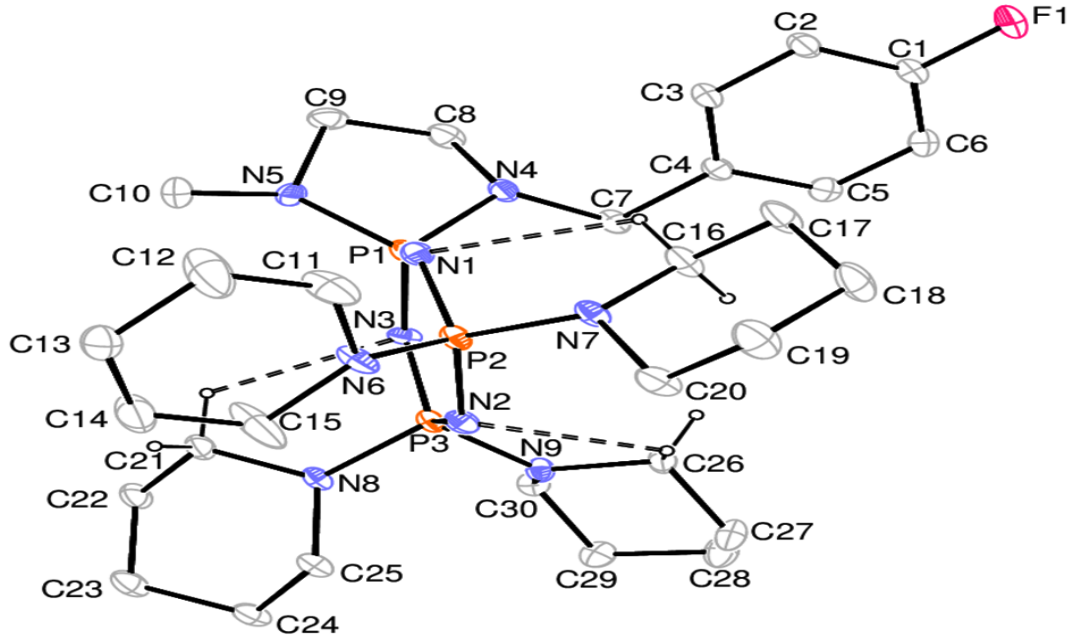
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}/\text{Å}^2$
P5	0.41228 (9)	0.41609 (6)	0.32693 (5)	0.02974 (18)
P2	0.24241 (10)	0.93781 (6)	-0.17003 (5)	0.03107 (18)
P6	0.08946 (9)	0.43909 (6)	0.30367 (6)	0.03216 (19)
P1	0.32236 (9)	1.10548 (5)	-0.26371 (5)	0.02922 (18)
P4	0.25512 (9)	0.59081 (5)	0.24357 (5)	0.02678 (17)
P3	0.55653 (10)	0.94671 (6)	-0.21002 (6)	0.0347 (2)
Cl5	0.52140 (13)	0.39634 (8)	0.43942 (6)	0.0541 (3)
Cl6	0.56379 (12)	0.32912 (6)	0.26657 (6)	0.0501 (2)
Cl3	0.69113 (12)	0.86589 (7)	-0.28278 (7)	0.0563 (3)
Cl8	-0.01437 (14)	0.36409 (7)	0.23473 (8)	0.0616 (3)
Cl1	0.11353 (12)	0.85065 (7)	-0.21010 (8)	0.0579 (3)
Cl2	0.15576 (15)	0.93425 (8)	-0.05110 (6)	0.0623 (3)
Cl7	-0.06991 (14)	0.44580 (8)	0.39943 (8)	0.0713 (4)
Cl4	0.71815 (13)	0.94844 (8)	-0.12098 (8)	0.0642 (3)
N6	0.4125 (3)	0.52007 (18)	0.28146 (17)	0.0326 (6)
N10	0.2249 (3)	0.68152 (18)	0.29246 (17)	0.0341 (6)
N9	0.2917 (3)	0.63714 (18)	0.14571 (17)	0.0350 (6)
N8	0.0967 (3)	0.53858 (19)	0.25077 (18)	0.0355 (6)
F1	-0.3903 (3)	1.15424 (18)	-0.54729 (17)	0.0668 (7)
N1	0.1951 (3)	1.03937 (18)	-0.22131 (17)	0.0316 (6)
N4	0.2664 (4)	1.15260 (19)	-0.36053 (18)	0.0379 (6)
N5	0.3114 (4)	1.19540 (19)	-0.21539 (19)	0.0397 (7)
F2	0.9622 (3)	0.6599 (2)	-0.03944 (17)	0.0720 (7)
N3	0.5044 (3)	1.04706 (19)	-0.26169 (19)	0.0388 (7)
C15	0.5211 (4)	0.5961 (2)	0.0506 (2)	0.0341 (7)
N7	0.2484 (3)	0.3755 (2)	0.3430 (2)	0.0432 (7)
C16	0.6600 (4)	0.5581 (2)	0.0960 (2)	0.0403 (8)
C4	0.0716 (4)	1.1087 (2)	-0.4533 (2)	0.0361 (7)
C18	0.3582 (4)	0.5747 (2)	0.0860 (2)	0.0385 (8)
C1	-0.2380 (5)	1.1402 (2)	-0.5156 (2)	0.0435 (8)
C2	-0.2064 (5)	1.0833 (3)	-0.4383 (2)	0.0468 (9)
C22	0.2000 (5)	0.6606 (3)	0.3843 (2)	0.0535 (10)
C7	0.2419 (4)	1.0895 (2)	-0.4195 (2)	0.0408 (8)
C12	0.8157 (5)	0.6381 (3)	-0.0103 (2)	0.0465 (9)
C13	0.6821 (5)	0.6770 (3)	-0.0578 (2)	0.0473 (9)
C14	0.5336 (4)	0.6553 (2)	-0.0268 (2)	0.0401 (8)
N2	0.4237 (3)	0.8884 (2)	-0.1648 (2)	0.0445 (7)

Çizelge 5.10 Bileşik (11)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri (devam)

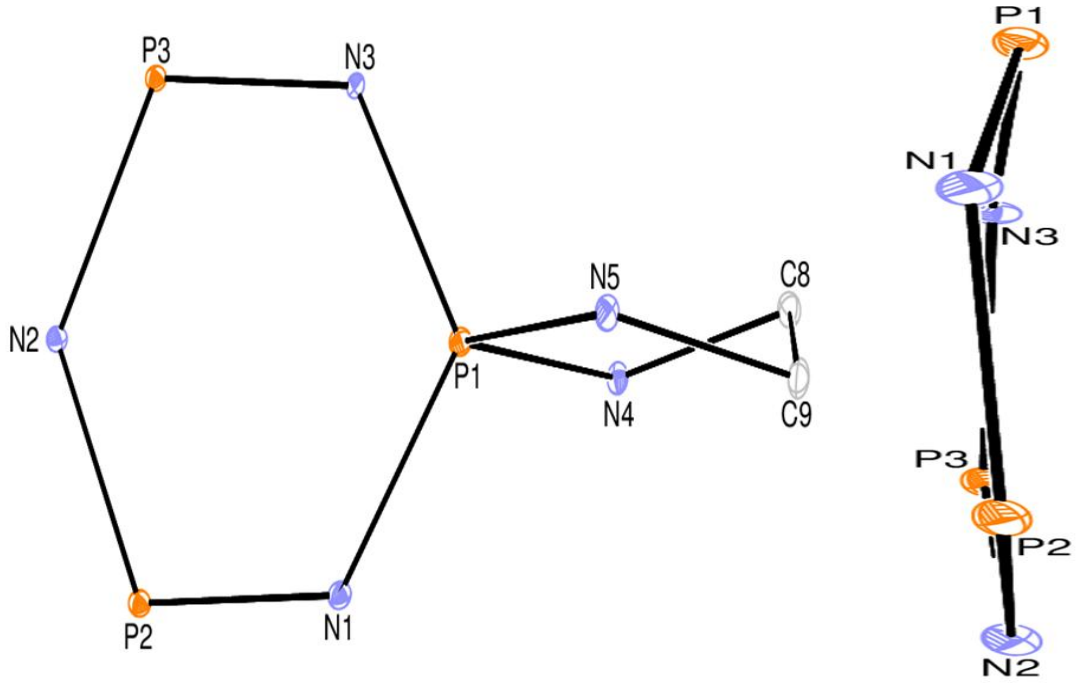
C3	-0.0510 (5)	1.0675 (2)	-0.4076 (2)	0.0414 (8)
C17	0.8092 (5)	0.5783 (3)	0.0661 (2)	0.0480 (9)
C8	0.3011 (6)	1.2449 (3)	-0.4009 (3)	0.0550 (10)
C21	0.1363 (5)	0.7711 (3)	0.2499 (3)	0.0516 (10)
C5	0.0326 (4)	1.1676 (3)	-0.5310 (2)	0.0411 (8)
C6	-0.1229 (5)	1.1836 (3)	-0.5625 (2)	0.0462 (9)
C10	0.3537 (6)	1.2849 (3)	-0.2597 (3)	0.0627 (12)
C11	0.3392 (6)	1.1745 (3)	-0.1236 (3)	0.0572 (11)
C19	0.2113 (5)	0.7306 (3)	0.1071 (2)	0.0518 (10)
C9	0.3227 (12)	1.3084 (4)	-0.3459 (4)	0.137 (4)
C20	0.1624 (11)	0.7953 (4)	0.1628 (3)	0.147 (4)

5.7.2 1-[(4-florofenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetra-1-piperidinil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ ⁵,7 λ ⁵,9 λ ⁵-trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien (Bileşik 15)

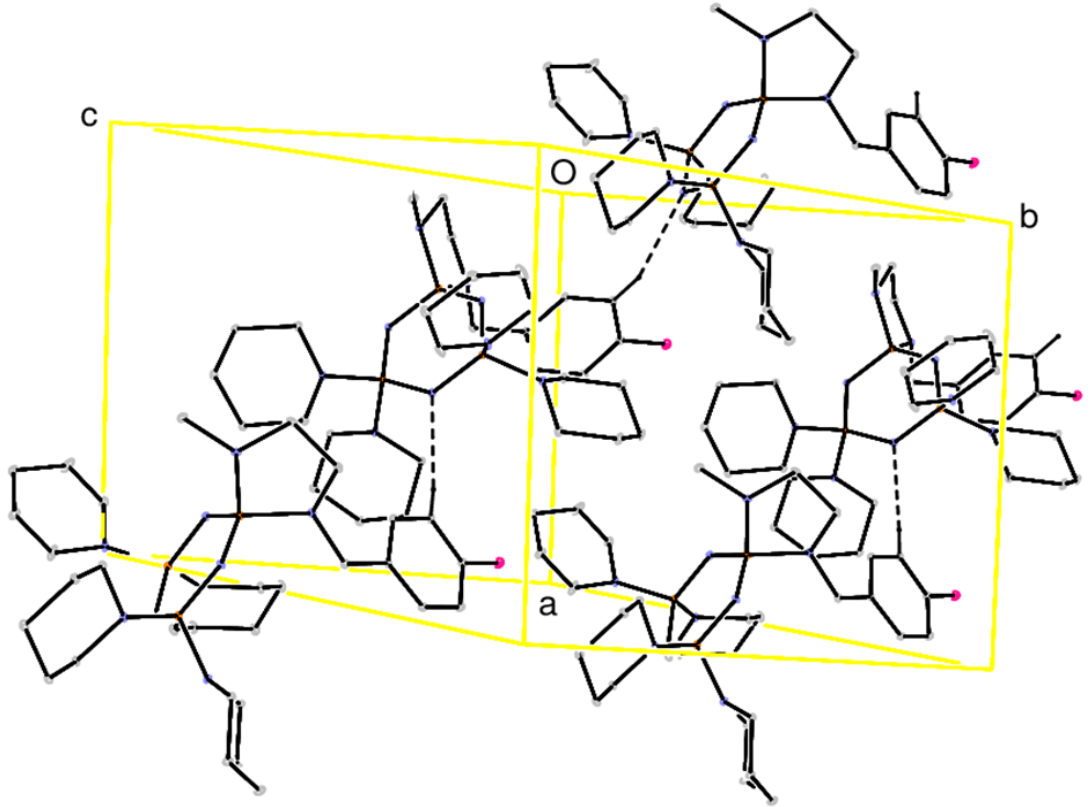
Bileşik (15)'in X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapısı belirlenmiştir. Şekil 5.7'de bileşiğin ORTEP diyagramı, şekil 5.8'de halka konformasyonları ve şekil 5.9'da paketlenme diyagramı verilmiştir.



Şekil 5.7 Bileşik (15)'in ORTEP diyagramı



Şekil 5.8 Bileşik (15)'de a. *spiro* halkanın, b. fosfazen halkasının konformasyonu



Şekil 5.9 Bileşik (15)'in paketlenme diyagramı

Beş üyeli P1/N4/N5/C8-C9 *spiro*- halkası [$\varphi_2 = 67.7(3)^\circ$] burkulmuş yapıdadır (twisted-form). Fosfazen halkası, P1/N1/P2/N2/P3/N3, düzleşmiş kayık (flattened-boat) yapısındadır [$Q_T = 0,110(3) \text{ \AA}$, $\varphi_2 = -150.5(1.3)^\circ$, $\theta_2 = 107.1(1.3)^\circ$]. Fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu 1,596(4) olarak bulunmuştur ve bu değer, katı hal yapısı aydınlatılmış diğer bileşiklerde de olduğu gibi, halka dışı ortalama P-N bağ uzunluğundan [1,657(4) \AA] küçüktür. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu 1,591(4)-1,599(4) \AA aralığındadır. Bileşik (**15**)'in bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere göre halka içi N3-P1-N1 (α) açısının daraldığı, P1-N1-P2 (β) açısının ise genişlediği belirlenmiştir. X-ışınları verileri incelendiğinde bileşik (**15**)'in molekül içi hidrojen bağları (C-H...N) içerdiği gözlenmiştir (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.11 Bileşik (**15**)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

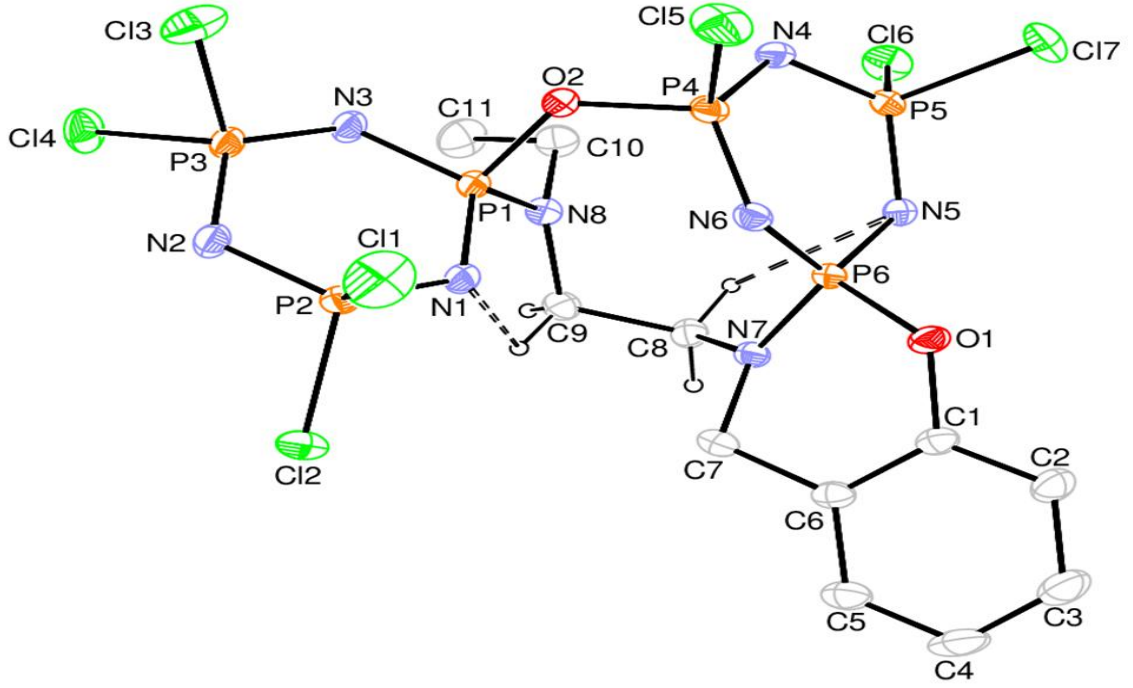
Atom	x	y	z	U_{iso}^*/U_{eq}
P3	-0.00724 (11)	0.16622 (6)	0.51490 (7)	0.0472 (4)
P1	0.19810 (11)	0.16746 (6)	0.61819 (7)	0.0528 (4)
P2	0.07150 (12)	0.29491 (6)	0.59413 (7)	0.0512 (4)
N3	0.1037 (3)	0.12790 (18)	0.5566 (2)	0.0487 (10)
N2	-0.0225 (3)	0.24917 (18)	0.5386 (2)	0.0534 (10)
N1	0.1826 (3)	0.2523 (2)	0.6272 (2)	0.0541 (10)
N7	0.0300 (4)	0.33160 (19)	0.6800 (2)	0.0567 (11)
N6	0.0937 (4)	0.3670 (2)	0.5367 (2)	0.0704 (13)
N9	-0.1222 (3)	0.12617 (18)	0.5370 (2)	0.0521 (10)
N5	0.3237 (3)	0.1484 (2)	0.5948 (3)	0.0609 (11)
C4	0.1306 (4)	0.1158 (2)	0.8452 (3)	0.0537 (12)
N4	0.2185 (4)	0.1257 (2)	0.7128 (2)	0.0596 (11)
N8	-0.0139 (4)	0.15187 (19)	0.4118 (2)	0.0548 (10)
F1	0.1415 (4)	0.1642 (3)	1.0992 (2)	0.1287 (16)
C2	0.2216 (5)	0.1724 (3)	0.9725 (3)	0.0692 (15)
C3	0.2166 (5)	0.1561 (3)	0.8876 (3)	0.0619 (14)
C16	0.0403 (6)	0.2912 (3)	0.7592 (3)	0.0795 (18)
C26	-0.1737 (4)	0.1477 (3)	0.6117 (3)	0.0625 (14)
C25	-0.1094 (5)	0.1818 (3)	0.3551 (3)	0.0640 (14)
C7	0.1253 (5)	0.0986 (3)	0.7517 (3)	0.0647 (14)
C30	-0.1401 (4)	0.0487 (2)	0.5167 (3)	0.0606 (13)
C24	-0.1359 (5)	0.1358 (3)	0.2777 (3)	0.0733 (16)

Çizelge 5.11 Bileşik (15)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri (devam)

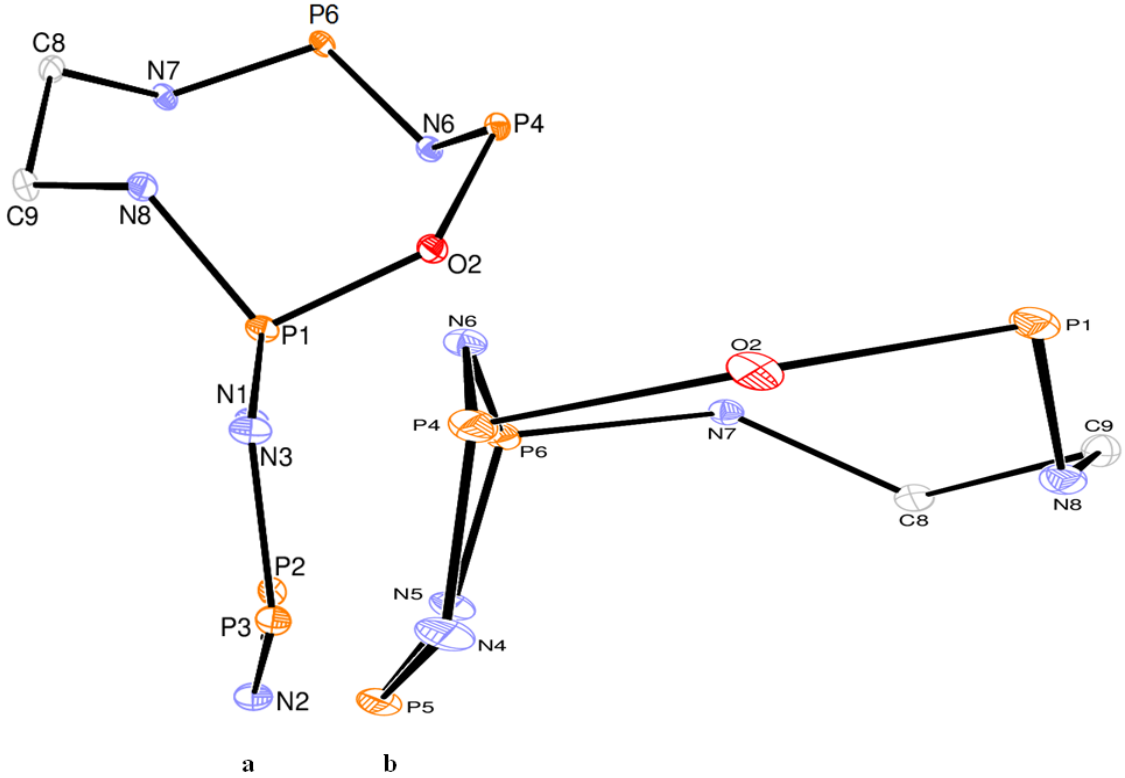
C8	0.3169 (5)	0.0800 (3)	0.7192 (3)	0.0771 (16)
C22	0.0623 (5)	0.0980 (3)	0.2902 (3)	0.0748 (16)
C21	0.0836 (5)	0.1448 (3)	0.3685 (3)	0.0666 (14)
C17	0.0399 (6)	0.3379 (3)	0.8348 (3)	0.095 (2)
C29	-0.2613 (5)	0.0324 (3)	0.5003 (4)	0.0718 (15)
C20	-0.0699 (6)	0.3779 (3)	0.6708 (3)	0.0819 (18)
C1	0.1377 (6)	0.1481 (4)	1.0150 (4)	0.0821 (17)
C11	0.1762 (7)	0.4203 (4)	0.5726 (4)	0.117 (3)
C10	0.3785 (5)	0.1966 (4)	0.5382 (4)	0.092 (2)
C23	-0.0360 (5)	0.1263 (4)	0.2303 (3)	0.0849 (19)
C9	0.3954 (5)	0.1178 (3)	0.6667 (4)	0.0797 (17)
C28	-0.3219 (6)	0.0550 (3)	0.5744 (4)	0.0911 (19)
C5	0.0498 (5)	0.0918 (3)	0.8911 (4)	0.0734 (15)
C6	0.0517 (6)	0.1086 (4)	0.9764 (4)	0.097 (2)
C19	-0.0707 (7)	0.4273 (3)	0.7441 (4)	0.108 (2)
C14	0.1429 (7)	0.3907 (5)	0.3969 (5)	0.136 (3)
C18	-0.0604 (7)	0.3868 (4)	0.8276 (4)	0.109 (3)
C12	0.2450 (10)	0.4448 (8)	0.5258 (6)	0.229 (8)
C13	0.2251 (6)	0.4465 (4)	0.4327 (4)	0.107 (2)
C27	-0.2963 (5)	0.1336 (3)	0.5965 (4)	0.0795 (17)
C15	0.0735 (10)	0.3665 (6)	0.4458 (4)	0.193 (6)

5.7.3 2,2,4,4',4',6',6'-Heptaklor-7-etil-7H,8H,9H,11H-spiro[4,17-epiazeno-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,17 λ^5 [1,3,5,7,10,2,4,6,11]oksatetraazatetrafosfasikloundesino[6,7-b][1,3,2]benzoksazafosfinin-6,2'-[1,3,5,2,4,6]triazatrifosfinin] (Bileşik 18)

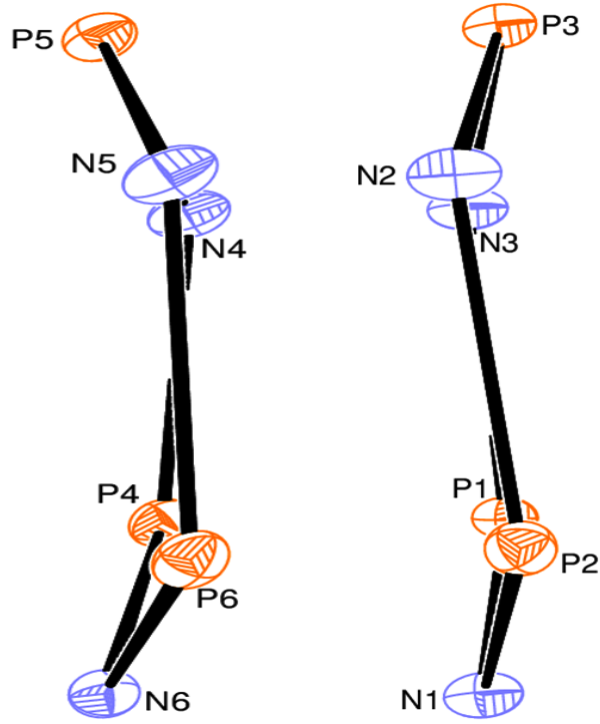
Bileşik (18)'in X-ışını kırınımı yöntemiyle kristal yapısı belirlenmiştir. Şekil 5.10'da bileşiğin ORTEP diyagramı, şekil 5.11 ve şekil 5.12'de halka konformasyonları verilmiştir.



Şekil 5.10 Bileşik (18)'in ORTEP diyagramı



Şekil 5.11 Bileşik (18)'in a. makro halkanın (9 üyeli), b. fosfazen halkasının konformasyonu



Şekil 5.12 Bileşik (18)'de fosfazen halkalarının konformasyonu

Fosfazen halkaları sandalye [$Q_T = 0,188(2) \text{ \AA}$, $\varphi_2 = -179.0(2.7)^\circ$, $\theta_2 = 12.8(6)^\circ$ (P1/N1/P2/N2/P3/N3)] ve kayık [$Q_T = 0.306(2) \text{ \AA}$, $\varphi_2 = 104.9(4)^\circ$, $\theta_2 = 86.0(4)^\circ$ (P4/N4/P5/N5/P6/N6)] konformasyonundadırlar. Fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu 1,577(3) (a) ve 1,583(3) \AA (b) olarak bulunmuştur ve bu değer, katı hal yapısı aydınlatılmış diğer bileşiklerde de olduğu gibi, halka dışı P-N bağ uzunluğundan [1,616(3) (a) ve 1,622(3) \AA (b) \AA] küçüktür. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu 1,555(3)-1,602(3) \AA aralığındadır. Bileşik (18)'in bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere göre halka içi N3-P1-N1 (α) açısının daraldığı, P1-N1-P2 (β) açısının çok fazla değişmediği belirlenmiştir. X-ışınları verileri incelendiğinde bileşik (18)'in molekül içi hidrojen bağları (C-H...N) içerdiği gözlenmiştir (Çizelge 5.9).

Çizelge 5.12 Bileşik (**18**)'in atomik koordinatları ve izotropik eşdeğer yer değiştirme parametreleri

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso}^*/U_{eq}
C11	0.75001 (14)	0.56128 (9)	0.12414 (6)	0.0993 (4)
C12	0.93022 (9)	0.36690 (9)	0.15248 (5)	0.0747 (3)
C13	0.55759 (13)	0.58353 (8)	0.28740 (5)	0.0862 (4)
C14	0.68479 (10)	0.39495 (9)	0.36090 (4)	0.0719 (3)
C15	0.28141 (10)	0.54483 (7)	0.06607 (5)	0.0811 (4)
C16	0.04737 (9)	0.12525 (7)	0.06875 (5)	0.0664 (3)
C17	0.02108 (9)	0.29747 (8)	-0.03158 (4)	0.0678 (3)
P1	0.51745 (8)	0.32575 (7)	0.17665 (4)	0.0414 (2)
P2	0.75722 (8)	0.42505 (6)	0.17050 (4)	0.0398 (2)
P3	0.63399 (8)	0.43729 (7)	0.27496 (4)	0.0427 (2)
P4	0.32379 (8)	0.39071 (6)	0.07921 (4)	0.0406 (2)
P5	0.15509 (8)	0.23797 (7)	0.03214 (4)	0.0399 (2)
P6	0.41051 (7)	0.23659 (7)	0.00149 (4)	0.0383 (2)
O1	0.4446 (2)	0.25620 (19)	-0.06668 (9)	0.0567 (6)
O2	0.39509 (19)	0.39803 (15)	0.14704 (9)	0.0450 (5)
N1	0.6463 (2)	0.3480 (2)	0.14295 (11)	0.0459 (7)
N2	0.7631 (3)	0.4525 (2)	0.24105 (11)	0.0494 (7)
N3	0.5240 (2)	0.3602 (2)	0.24693 (11)	0.0499 (7)
N4	0.1908 (2)	0.3257 (2)	0.08237 (12)	0.0476 (7)
N5	0.2686 (2)	0.1810 (2)	0.00053 (11)	0.0451 (7)
N6	0.4199 (2)	0.35242 (19)	0.03238 (11)	0.0400 (6)
N7	0.5231 (2)	0.1513 (2)	0.02701 (11)	0.0396 (6)
N8	0.4716 (2)	0.2026 (2)	0.16455 (11)	0.0433 (6)
C1	0.5488 (3)	0.2114 (2)	-0.09422 (14)	0.0425 (8)
C2	0.5414 (4)	0.2111 (3)	-0.15717 (15)	0.0550 (9)
C3	0.6448 (4)	0.1716 (3)	-0.18618 (19)	0.0728 (12)
C4	0.7552 (4)	0.1325 (3)	-0.1524 (2)	0.0765 (12)
C5	0.7608 (3)	0.1327 (3)	-0.08953 (18)	0.0568 (9)
C6	0.6578 (3)	0.1715 (2)	-0.05883 (15)	0.0416 (8)
C7	0.6573 (3)	0.1708 (3)	0.00960 (15)	0.0494 (8)
C8	0.5082 (3)	0.0788 (2)	0.07826 (14)	0.0434 (8)
C9	0.5582 (3)	0.1200 (3)	0.14093 (14)	0.0471 (8)
C10	0.3565 (3)	0.1625 (3)	0.19436 (16)	0.0563 (9)
C11	0.3889 (4)	0.1115 (3)	0.25639 (17)	0.0792 (12)

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yüksek lisans tezi kapsamında yapılan bu çalışmalardan çıkan sonuçlar aşağıda verilmiştir:

Bu tez kapsamında mono-*spiro* fosfazen türevleri elde edilebilmiştir. Bis-*spiro* fosfazen bileşiklerinin elde edilebilmesi için gayret gösterilmiş fakat izole edilememiştir. Daha sonraki araştırmalarımızda bis-*spiro* fosfazen bileşiklerinin sentezi ile ilgili çalışmalar detaylı şekilde sürdürülecektir.

Tez kapsamında sentezlenen fosfazen bileşikleri (**9-11**) mono(4-florbenzil)alkildiamin (**5-7**) gruplarının trimer halkasına bağlandığı ilk türevlerdir. Mono(4-florbenzil)alkildiaminlerin trimer ile reaksiyonu sonucunda elde edilen fosfazen bileşikleri, mono(4-florbenzil)alkildiamin gruplarının trimer halkasına bağlandığı ilk *spiro*-fosfazen türevleridir ve bu tepkimeler sonucunda, gerçekleşmesi muhtemel ürünlerden (*ansa*-, *bino*-, vb.) sadece *spiro*-türevler olduğundan dolayı bu reaksiyonlar regioselektif (yer seçimli) olmaktadır. Tetraklor mono(4-florobenzil) *spiro*-fosfazenlerin (**9-11**) pirolidinin ve piperidinin aşırısı ile etkileştirilmesinden tetrakis(pirolidino) (**12-14**) ve tetrakis(piperidino) *spiro*-siklotrifosfazen türevleri (**15-17**) elde edildi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde element analizi, kütle spektrometresi, FTIR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR teknikleri kullanılmıştır ve bazı türevler için ayrıca iki boyutlu HSQC NMR spektrumlarından da faydalanılmıştır. Bu spektroskopik bulguların (özellikle J_{PC}, J_{FC}, J_{PH}, J_{FH} etkileşimleri) spektroskopi bilimine katkıları olacaktır. Ayrıca, çalışmanın anorganik ve özellikle de fosfor-azot kimyasına katkılarının olacağı açıktır.

Uygun kristalleri elde edilen **11**, **15** ve **18** bileşiklerinin katı hal yapıları X-ışını kırınım metre yöntemi ile aydınlatılmıştır ve bu bileşiklerde (**15**, **18**) molekül içi hidrojen bağlarının (C-H...N) olduğu bulunmuştur. Ayrıca, bu bileşiklerin fosfazen ve *spiro*-halkalarının halka konformasyon analizleri yapılmıştır.

Standart bileşik olan heksazklorotriposfazen, $N_3P_3Cl_6$, bileşiminde α , β , γ ve δ açıları sırası ile $118,3(2)^\circ$, $121,4(3)^\circ$, $118,3(2)^\circ$ ve $121,4(3)^\circ$ 'dir (Bullen 1971). Ayrıca, fosfazenlerde tek ve çift P-N bağlarının $1,628-1,691 \text{ \AA}$ ve $1,571-1,604 \text{ \AA}$ aralığında olduğu bilinmektedir. Süstitüentlerin bağ uzunluklarına ve bağ açlarına etkilerini anlayabilmek için katı hal yapısı X-ışını kırınım metre yöntemi ile aydınlatılan fosfazen türevlerinin (**11**, **15**, **18**) *spiro* halka, klor ve piperidin grupları dikkate alınarak bir karşılaştırma yapılabilir (Çizelge 5.8). Tetrakloro mono(4-florobenzil)-*spiro*-fosfazen bileşimindeki (**11**) halka içi N3-P1-N1 açısındaki (α) daralmanın tetrapiperidino fosfazen bileşimine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin P2 ve P3 fosforlarına bağlı klor atomlarının halkanın elektronlarını çektiği ve P1 atomu etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltması olduğu düşünülebilir. Çekilen elektronlar daha çok halkanın alt kısımlarına doğru dağılmıştır. Dolayısıyla, α açısı daralırken, P1-N1-P2 (β) ve N1-P2-N2 (γ) açıları genişlemiştir. Halka dışı P-N bağ uzunlukları (P1-N5 ve P1-N4) P-N tek bağına göre kısalmıştır. Tetrapiperidino mono(4-florobenzil)-*spiro*-fosfazen bileşiminde (**15**) hem α hem de γ açıları standart $N_3P_3Cl_6$ bileşimine göre daralmıştır. Buna karşılık β ve P1-N1-P2 (δ) açıları ise genişlemiştir. Bunun nedeni, *spiro* halkanın ve piperidin gruplarının fosfazen halkasına elektron aktarmasıdır. Bu durumda N1, N2 ve N3 atomları etrafındaki elektron yoğunluğu arttığından dolayı β ve δ açıları genişlemiştir. Halka dışı P-N bağ uzunlukları (P1-N5 ve P1-N4) tetrakloro türevlerde de olduğu gibi P-N tek bağına göre kısalmıştır (Çizelge 5.8).

Bileşik (**18**)'de iki adet stereojenik fosfor atomu (P4 ve P6) vardır ve bu bileşimin optik izomer karışımları (rasem ve diastereomerler) halinde olması beklenir. Dokuz üyeli halka içinde bulunan N7 ve N8 azot atomlarının valans açıları toplamının sırası ile

357.6(2) ve 357.6(2) olması azotların düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Bu nedenle azot atomları stereojenik özellikte değildir.

KAYNAKLAR

- Allcock, H.R. 2006. Recent developments in polyphosphazene materials science. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol.10; pp.231–240.
- Allcock, H.R., Kellam, E.C., Morford, R.V., Conner, D.A., Welna, D.T. and Chang, Y. 2007. Influence of terminal phenyl groups on the side chains of phosphazene polymers: structure-property relationships and polymer electrolyte behavior. *Macromolecules*, vol.40; pp.322–328.
- Allcock, H.R., Napierala, M.E., Cameron, C.G. and O'Connor, S.J.M. 1996. Synthesis and characterization of ionically conducting alkoxy ether/alkoxy mixed-substituent poly(organophosphazenes) and their use as solid solvents for ionic conduction. *Macromolecules*, vol.29; pp.1951–1956.
- Allcock, H.R., Riding, G.H. and Whittle, R.R. 1984. Chromium, molybdenum, and tungsten chlorophosphazenes: molecular structures of $N_3P_3Cl_5[Cr(CO)_3(\eta-C_5H_5)]$ and $N_3P_3Cl_4(C_5H_5)[Mo(CO)_3(\eta-C_5H_5)]^{1,2}$. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.106 (19); pp.5561-5567.
- Allcock, H.R., Crance, C.A., Morrissey, C.T., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H. and Manners, I. 1996. "Living" cationic polymerization of phosphoranimines as an ambient temperature route to polyphosphazenes with controlled molecular weights. *Macromolecules*, vol.29; pp.7740.
- Allcock, H.R. 1972. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*; pp.315-356.
- Allcock, H.R. and Kugel, R.L. 1965. Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.87; pp.4216-4217.
- Allcock, H.R., Kugel R.L., Konopski, G.F. and Stroh, E.G. 1960. *Chem. Commun.*; pp.985.
- Allcock, H.R., Diefenbach, V. and Pucher, S.R. 1994. New mono- and trispirocyclotriphosphazenes from the reactions of $(NPCl_2)_3$ with aromatic ortho dinucleophiles. *Inorg. Chem.*, vol.33; pp.3091-3095.
- Allen, C.W. 1991. Regio and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chem. Rev.*, vol.91; pp.119-135.
- Allen, C.W. 1994. Linear cyclic and polymeric phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, vol.130; pp.137-173.
- Asmafilizi, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç, Y. L., Açıık, L., Kısa, Ö., Albay, A., Üstündağ, Z. and Solak, A.O. 2009. Phosphorus-nitrogen compounds: 18. Syntheses, stereogenic properties, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic mono- and bisferrocenylphosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, vol.48; pp.10102-10116.

- Asmafiliz, N., İter, E.E., Işıklan, M., Kılıç, Z., Tercan, B., Çaylak, N., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. 2007. Novel phosphazene derivatives: Synthesis, anisochronism and structural investigations of mono- and ditopic spiro-crypta phosphazenes. *Journal of Molecular Structure*, vol.832; pp.172-183.
- Asmafiliz, N., İter, E.E., Kılıç, Z., Tercan, B., Hökelek, T. and Şahin, E. 2008. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 15. Synthesis, anisochronism and the relationship between crystallographic and spectral data of monotopic spiro-crypta phosphazenes. *J. Chem. Sci.*, vol.120(4); pp.363-376.
- Baceriredo, A., Bertrand, G., Majoral, J.P., Sicard, G., Jaud, J. and Galy, J. 1984. Synthesis and structure of the cyclodiphosphazene. Dimerization of a phosphonitrile $>P\equiv N$. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.106; pp.6088.
- Bartell, L.S. and Hirst, R.C. 1959. Electron diffraction study of the structure of phosphine. *J. Chem. Phys.*, vol.31; pp.449.
- Barton, D.H.R., Hall, M.B., Lin, Z. and Parekh, S.I. 1993. Structure and bonding in cyclic tetrameric selenium-nitrogen and phosphorus-nitrogen systems. A comparative view. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.115(3); pp.958-964.
- Beak, H., Cho, Y., Lee, C. and Shon, Y. 2000. Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazene-(diamine) platinum(II) conjugates. *Anti Cancer Drugs*, vol.11; pp.715-725.
- Beşli, S., Coles J.S., Davies D.B., Eaton J.R., Kılıç A. and Shaw R.A. 2006. Competitive formation of spiro and ansa derivatives in the reactions of tetrafluorobutane-1,4-diol with hexachlorocyclotriphosphazene: A comparison with butane-1,4-diol. *Polyhedron*, vol.25; pp.963-974.
- Beşli, S., Coles, J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Çiftçi, G.Y. and Yeşilot, S. 2003. Anomalous NMR behavior of meso compounds with remote stereogenic centers on addition of chiral shift reagent or chiral solvating agent. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.125; pp.4943-4950.
- Bezman, I.I. and Smalley, J.H. 1963. Configurations of isomeric phenyl-N-dimethylaminotetraphosphonitriles. The use of 1H nuclear magnetic resonance and double resonance techniques. *Chem. Ind. (London)*, pp.163.
- Bilge, S., Demiriz, Ş., Okumuş, A., Kılıç, Z., Tercan, B., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. 2006. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Part 13. Syntheses, crystal structures, spectroscopic, stereogenic and anisochronic properties of novel *spiro-ansa-spiro-*, *spiro-bino-spiro-* and *spiro-crypta* phosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, vol.45(21); pp.8755-876.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, T. 2004a. Phosphorus-nitrogen compounds: novel *spiro-crypta-phosphazenes*. Structure of {Pentane-3-oxa-N,N'-bis(1,5-oxybenzyl)-*spiro*(propane-1',3'-diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -triphosphazatriene}. Part IX. *J. Molecular Structure.*, vol.707; pp.139-146.

- Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2004b. Phosphorus-nitrogen compounds: Novel *spiro*-cyclic phosphazene derivatives. Structure of N,N'-propane-*bis*{[*spiro*-2-(2-oxybenzylamino)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2λ5,4λ5,6λ5-triphosphazatriene}. Part VIII. *Helv. Chim. Acta.*, vol.87; pp.2088-2099.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T.J. and Czomperlik, I.P. 2001. AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridincyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg. Chim. Acta.*, vol.322; pp.138-144.
- Breza, M. 2000. The electronic structure of planar phosphazene rings. *Polyhedron*, vol.19; pp.389-397.
- Brockway, L.O. and Bright W.M. 1943. The structure of the trimer of phosphonitrile chloride, P₃N₃Cl₆. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.65; pp.1551-1554.
- Bullen, G.J. 1971. An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilic chloride). *J. Chem. Soc. A*, pp.1450-1453.
- Cahn, R.S., Ingold, C.K. and Prelog, V. 1976. IUPAC rules for the nomenclature of organic chemistry E. Stereochemistry. *Pure Appl. Chem.*, vol.45; pp.10-30.
- Chaplin, A.B., Harrison, J.A. and Dyson, P.J. 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorg. Chem.*, vol.44; pp.8407-8417.
- Craig, D.P. and Paddock, N.L. 1962. Electron distribution in cyclic pπ-d π systems. *J. Chem. Soc.*; pp.4118-4133.
- Çiftçi, G.Y., Dal, H., Eçik, E.T., Hökelek, T., Kılıç, A. and Şenkuytu, E. 2010. The new dispirobino and dispiroansa spermine derivatives of cyclotriphosphazenes. *Polyhedron*, vol.29; pp.1209-1218.
- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, R.J., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, G.D., Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M. and Brandt, K. 2000. Chiral configurations of cyclotriphosphazatrienes. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.122; pp.12447-12457.
- DeJaeger, R., Helioui, M. and Puskariz, E. 1983. U. S. Patent 4, vol.377; pp.558.
- Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C. and Whitehead, M.A. 1960. The structure of phosphonitrilic halides. *J. Am. Chem. Soc.*; pp.2423-2429.
- Dez, I., Levalois-Mitjaville, J., Grützmacher, H., Gramlich, V. and Jaeger, R. 1999. Syntheses of chiral cyclotriphosphazenes and their use in cycloliner polymers. *Eur. J. Inorg. Chem.*; pp.1673-1684.
- Dodge, J. A., Allcock, H. R., Renner, G. and Nuyken, O. 1990. Poly(thiophosphazenes): New inorganic macromolecules with backbones composed of phosphorus, nitrogen, and sulfur atoms. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.112; pp.1268.
- Emsley, J., Moore, J. and Udy, P.B. 1971. A new and simple method of preparing dichlorophosphinylphosphorimidic trichloride. *J. Chem. Soc. (A)*; pp.2863-2864.

- Erdik, E. 2007. Organik kimyada spektroskopik yöntemler. Gazi kitapevi, 339-340, Ankara.
- Fincham, J. K., Hursthouse, M. B., Parkers, H. G., Shaw, L. S. and Shaw, R. A. 1986. Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 2. The structures of $N_3P_3(NH_2)_2Cl_4$, $N_3P_3(NPPh_3)(NH_2)Cl_4$ and $N_3P_3(NPPh_3)Cl_5$ and a comparison with other phosphazenyphosphazenes. The relationship of conformation in the solid state to conformation in solution. *Acta Cryst.*, vol.B42; pp.462-472.
- Flack, H.D. 1983. On enantiomorph-polarity estimation. *Acta Cryst.*, vol.A39; pp.876-881.
- Gates, D.P., Liable-Sands, L.M., Yap, G.P.A., Rheingold, A.L. and Manners, I. 1997. Skeletal substitution as a route to new inorganic heterocycles: The unexpected replacement of boron in a borazine-like environment. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.119; pp.1125-1126.
- Gates, D.P., McWilliams, A.R., Ziembinski, R., Liable-Sands, L.M., Guzei, I.A., Yap, G.P.A., Rheingold, A.L. and Manners, I. 1998. Chemistry of boratophosphazenes: Synthesis of borazine-phosphazene hybrid cations, and new inorganic heterocycles by skeletal substitution reactions. *Chem. Eur. J.*, vol.4; pp.1489-1503.
- Gates, D.P., Ziembinski, R., Rheingold, A.L., Haggerty, B.S. and Manners, I. 1994. Synthesis and structure of the first hybrid borazine-phosphazene ring. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol.33; pp.2277-2279.
- Gladstone, J.H. and Holmes, J.D. 1864. *J. Chem.Soc.*, London vol.17, pp.225.
- Grampel, J.C.vande. 1992. Selected chemistry of cyclophosphazenes and cyclothiophosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, vol.112; pp.247.
- Greish, Y.E., Bender, J.D., Lakshmi, S., Brown, P.W., Allcock, H.R. and Laurencin, C.T. 2005. Low temperature formation of hydroxyapatite poly(alkyl oxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications. *Biomaterials*, vol.26; pp.1-9.
- Honeyman, C.H., Manner, I., Morrissey, C.T. and Allcock, H.R. 1995. Ambient temperature synthesis of poly(dichlorophosphazene) with molecular weight control. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.117; pp.7035-7036.
- Hornbaker, E.D. and Li, H.M. 1980. U. S. Patent 4, vol.198; pp.38.
- Işıklan, M., Asmafiliz, N., Özalp, E.E., İltter, E.E., Kılıç, Z., Çoşut, B., Yeşilot, S., Kılıç, A., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç Bilir, L.Y., Açıık, L. and Akyüz, E. 2010. Phosphorus nitrogen compounds 21. Syntheses, structural investigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclic phosphazene derivatives. The NMR behaviors of chiral phosphazenes with stereogenic centers upon the addition of chiral solvating agent. *Inorg. Chem.*, vol.49(15); pp.7057-7071.

- İbişoğlu, H., Yenilmez Çiftçi, G., Kılıç, A., Tanrıverdi, E., Ün, İ., Dal, H. and Hökelek, T. 2009. Formation of novel spiro, spiroansa and dispiroansa derivatives of cyclotetraphosphazene from the reactions of polyfunctional amines with octachlorocyclotetraphosphazetetraene. *J. Chem. Sci.*, vol.121(2); pp.125–135.
- İlter, E.E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Açık, L., Yavuz, M., Bali, E.B., Solak, A.O., Büyükkaya, F., Dal, H. and Hökelek, T. 2010. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes. *Polyhedron*, vol.29; pp.2933–2944.
- İlter, E.E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2004. Phosphorus-nitrogen compounds. spiro- and crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane-N,N'-bis(1,4-oxybenzyl)-spiro(propane-1,3 diamino) tetrachlorocyclo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-triphosphazatriene. Part VII. *Journal of Molecular Structure*, vol.697; pp.119–129.
- Jaeger, R. and Gleria, M. 1998. Poly(organophosphazene)s and related compounds: synthesis and properties and applications. *Prog. Poly. Sci.*, vol.23; pp.179–276.
- Kılıç, Z., Okumuş, A., Demiriz, Ş., Bilge, S., Öztürk, A., Çaylak, N. and Hökelek, T. 2009. Phosphorus–nitrogen compounds: part 16. Synthesis, stereogenism, anisochronism and the relationship between ³¹P NMR spectral and crystallographic data of monotopic spiro-crypta phosphazene derivatives. *J Incl Phenom Macrocycl Chem.*, vol.65; pp.269–286.
- Klein, R., Welna, D.T., Weikel, A., Allcock, H.R. and Runt, J. 2007. Counterion effects on ion mobility and mobile ion concentration of doped polyphosphazene and polyphosphazene ionomers. *Macromolecules*, vol.40; pp.3990–3995.
- Konar, V., Yılmaz, Ö., Aslan, F., Öztürk, A.İ., Kırbağ, S. and Arslan, M. Antimicrobial and biological effects of bomphos and phomphos on bacterial and yeast cells. *Bioorg. Chem.*, vol.28; pp.214–225.
- 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.*, pp.891–899.
- Labarre, J.F., Guerch, G., Sournies, F., Lahana, R., Enjalbarert, R. and Galy, J. 1984. An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes : Part IV. Reaction of spermidine and spermine on N₃P₃Cl₆. *J. Mol. Struct.*, vol.116; pp.75–88.
- Laberre, J.F., Bovin, J.O. and Galy, J. 1979. The crystal structure of a new antitumor agent: 2,2,4,4,6,6,8,8-octapyrrolidinylcyclotetra(phosphazene), N₄P₄(NC₄H₈)₈. *Acta Cryst.*, vol.B35; pp.1182–1186.
- Li, J. J. 2009. Name reactions. Springer, pp.523–524, New York.

- Liebig, J. 1834. *Ann.Chem.II*, pp.139.
- Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G. and Garcia-Alonso, F.J. 2001. Topological analysis of chemical bonding in cyclophosphazenes. *J. Phys. Chem. A.*, vol.105; pp.5280-5291.
- March, J. 1992. *Advanced organic chemistry, reactions, mechanisms, and structure*, chapter 4, fourth edition, John Wiley and sons, New York, pp.94-164.
- Mathew, D., Nair, C.P. and Ninan, K.N. 2000. Phosphazene-triazine cyclomatrix network polymers: some aspects of synthesis, thermal and flame-retardant characteristics. *Polym. Int.*, vol.49; pp.48-56.
- McWilliams, A.R., Rivard, E., Lough A.J. and Manners, I. 2002. Bis(trichlorophosphine)iminium salts, $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3]^+$, with transition metal Halide counter-ions. *Acta Cryst.*, vol.C58.
- Meyer, K.H., Lotmar, W. and Pankow, G.W. 1936. Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique. *Helv. Chim. Acta.*, vol.19; pp.930-948.
- Morford, R.V., Kellam, E.C., Hofmann, M.A., Baldwin, R. and Allcock, H.R. 2000. A fire-resistant organophosphorus gel polymer electrolyte additive for use in rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, vol.133; pp.171-177.
- Nair, L., Bhattacharyya, S., Bender, J.D., Greish, Y.E., Brown, P.W., Allcock, H.R. and Laurencin, C.T. 2004. Fabrication and optimization of methylphenoxy substituted polyphosphazene nanofibers for biomedical applications. *Biomacromolecule*, vol.5; pp.2212-2220.
- Ni, Y., Lough, A.J., Rheingold, A.L. and Manners, I. 1995. The first sulfur(IV)-nitrogen-phosphorus macrocycles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol.34; pp.998-1001.
- Oakley, R.T., Rettig, S.J., Paddock, N.L. and Trotter, J. 1985. Preparation and conformations of the medium-ring dimethylphosphazenes $(\text{NPMe}_2)_{9-12}$: Crystal and molecular structures of octadecamethylcyclononaphosphazene, eicosamethylcyclodecaphosphazene, docosamethylcycloundecaphosphazene, and tetracosamethylcyclododecaphosphazene. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.107; pp.6923.
- Pohl, S., Petersen, O. and Roesky, H.W. 1979. Thiatriazadiphosphorin. *Chem. Ber.*, vol.112; pp.1545-1549.
- Porwolik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, A.T., Davies, D.B., Eaton, R.J. and Shaw, R.A. 2002. Diastereoisomeric singly cyclophosphazene-macrocylic compounds. *Inorg.Chem.*, vol.41; pp.4944-4951.
- Potin, P. and DeJaeger, R. 1993. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, vol.76; pp.227.
- Pretsch, E., Bühlmann, P. and Affolter, C. 2000. *Structure determination of organic compounds, Tables of spectral data*. Springer, pp.113, Germany.

- Ray, M.S., Ghosh, A., Chaudhuri, S., Drew, M.G.B. and Ribas, J. 2004. Supramolecular hydrogen-bond structures and magnetic interactions in basal-apical, dinuclear, azide-bridge copper(II) complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*; pp.3110-3117.
- Reed, A.E. and Schleyer, P.R. 1990. Chemical bonding in hypervalent molecules. The dominance of ionic bonding and negative hyperconjugation over d-orbital participation. *J. Am. Chem. Soc.*, vol.112(4); pp.1434-1445.
- Rivard, E., Ragogna, P.J., McWilliams, A.R., Lough, A.J. and Manners, I. 2005. *Inorg. Chem.*, vol.44; pp.6788.
- Schenk, R. and Römer, G. 1924. Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen (I.). *Chem. Ber.* 57 B, pp.1343-1355.
- Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W. and Smith, B.C. 1962. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chem. Revs.*, vol.62; pp.242-281.
- Siwy, M., Sek, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczynska, M., Nevozhay, D. and Opolski, A. 2006. Synthesis and in vitro antileukemic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene derivatives. *J. Med. Chem.*, vol.49; pp.806-810.
- Suzuki, D., Akagi, H. and Matsumura, K. 1983. *Synth. Commun.*, pp.369.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş. and Kılıç, Z. 2004b. 4,4,6,6-Tetrachloro-1',3'-[2,2'-(3-oxapentane-1,5-dioxy)dibenzyl]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazene-2-spiro-2'-1,3,2-diazaphospholane benzene hemisolvate. *Acta Cryst.*, vol.60(E); pp.1369-1372.
- Tercan, B., Hökelek, H., Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş. and Kılıç, Z. 2004a. 6'-dichloro-3,3",4"-tetrahydro-2*H*-1,3-benzoxazine-2-spiro-2'-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazene)-4'-spiro-2"-2*H*-1,3-benzoxazine. *Acta Cryst.*, vol.60(E); pp.795-797.
- Walker, B.J. 1972. *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, pp.120-124, England.
- Xu, G.X., Lu, Q., Yu, B. and Wen, L. 2006. Inorganic polymer phosphazene disulfide as cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, vol.177; pp.305-309.
- Yılmaz, Ö., Aslan, F., Öztürk, A.İ., Vanlı, N. S., Kırbağ, S. and Arslan, M. 2002. Antimicrobial and biological effects of N-diphenylphosphoryl-P triphenylmonophosphazene-II and di(o-tolyl)-phosphoryl-P-tri(o-tolyl) monophosphazene-III on bacterial and yeast cells. *Bioorg. Chem.*, vol.30; pp.303-314.
- Zanin, B., Scheidecker, S., Sournies, F. and Labarre, J.F. 1991. Cyclophosphazenic cryptands: Serendipitous architectures from aminolysis of N₃P₃Cl₆ by 4,11-Dioxatetra decane-1,14-diamine, *J. Mol. Struc.*, vol.246; pp.133-144.
- Zhu, J., Liu, W., Chu, R. and Meng, X. 2007. Tribological properties of linear phosphazene oligomers as lubricants. *Tribology Int.*, vol.40; pp.10-14.

EKLER

EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

EK 2 IR SPEKTRUMLARI

EK 3 ³¹P NMR SPEKTRUMLARI

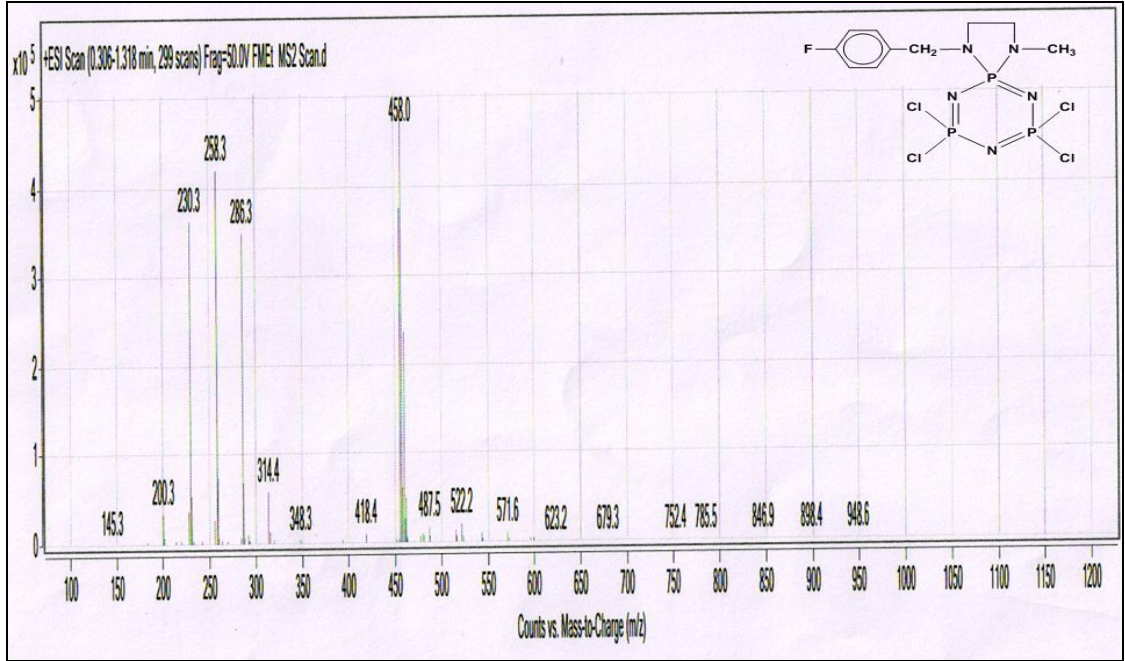
EK 4 ¹³C NMR SPEKTRUMLARI

EK 5 ¹H NMR SPEKTRUMLARI

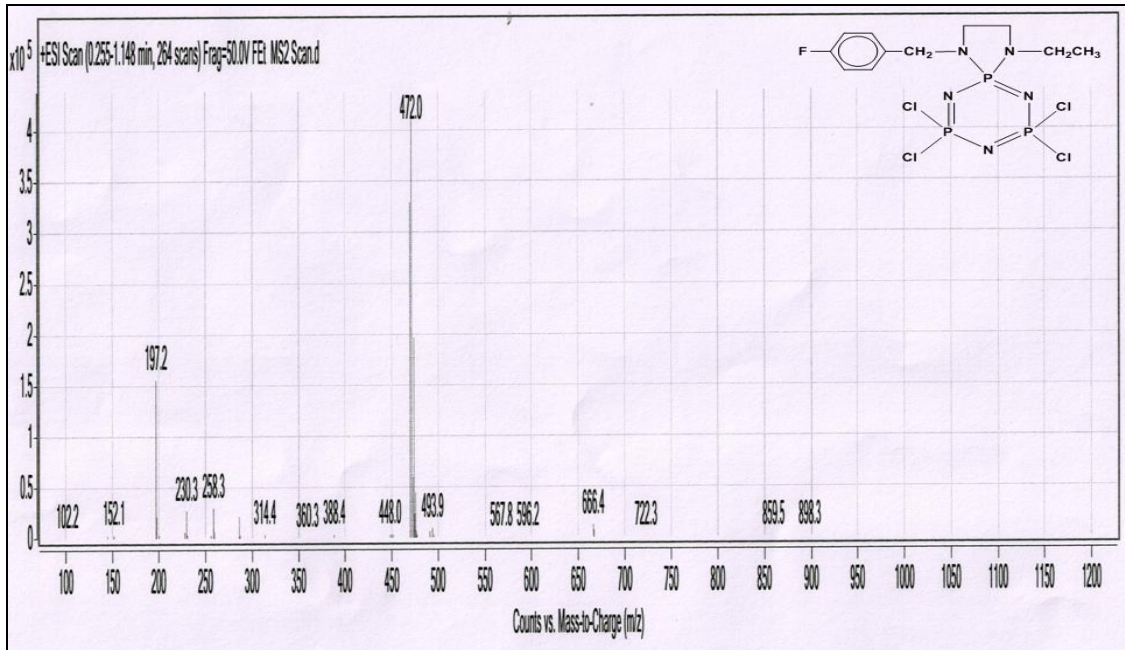
EK 6 HSQC NMR SPEKTRUMU

EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI

Bileşik (9)'un kütle spektrumu

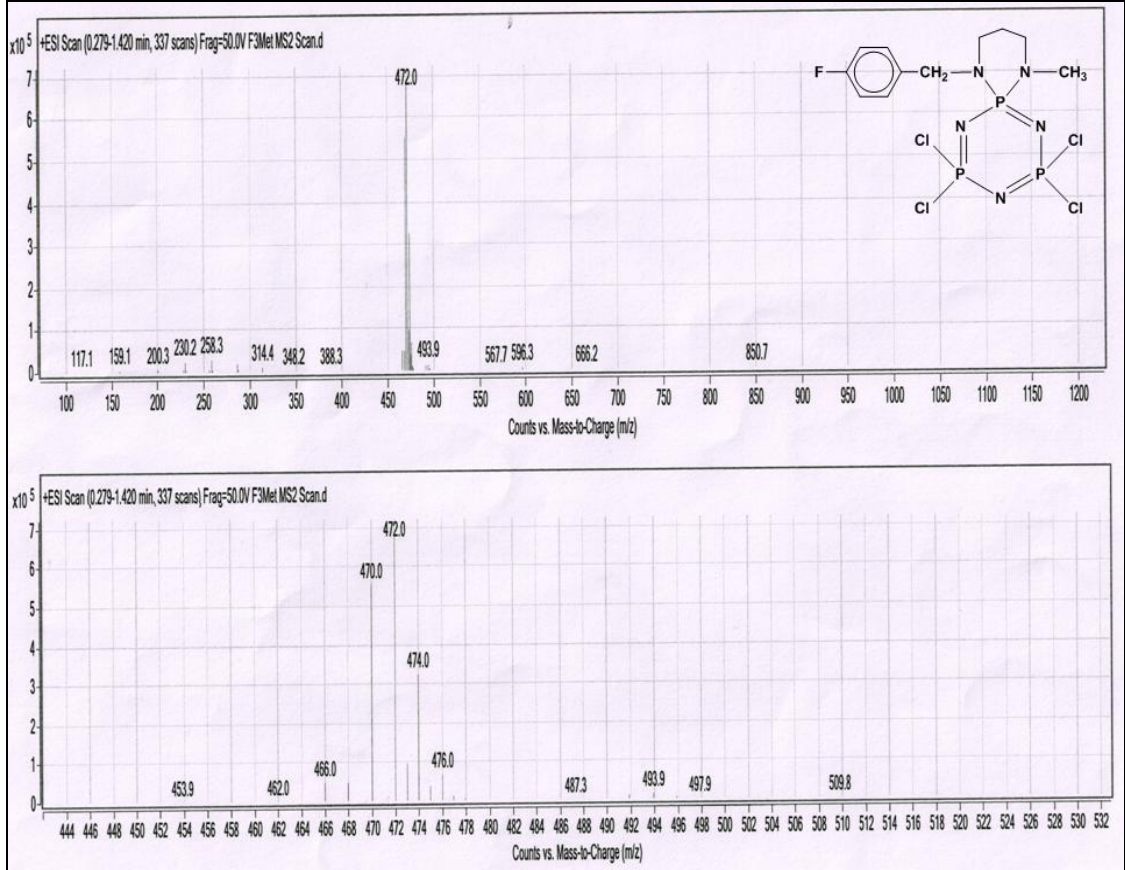


Bileşik (10)'un kütle spektrumu

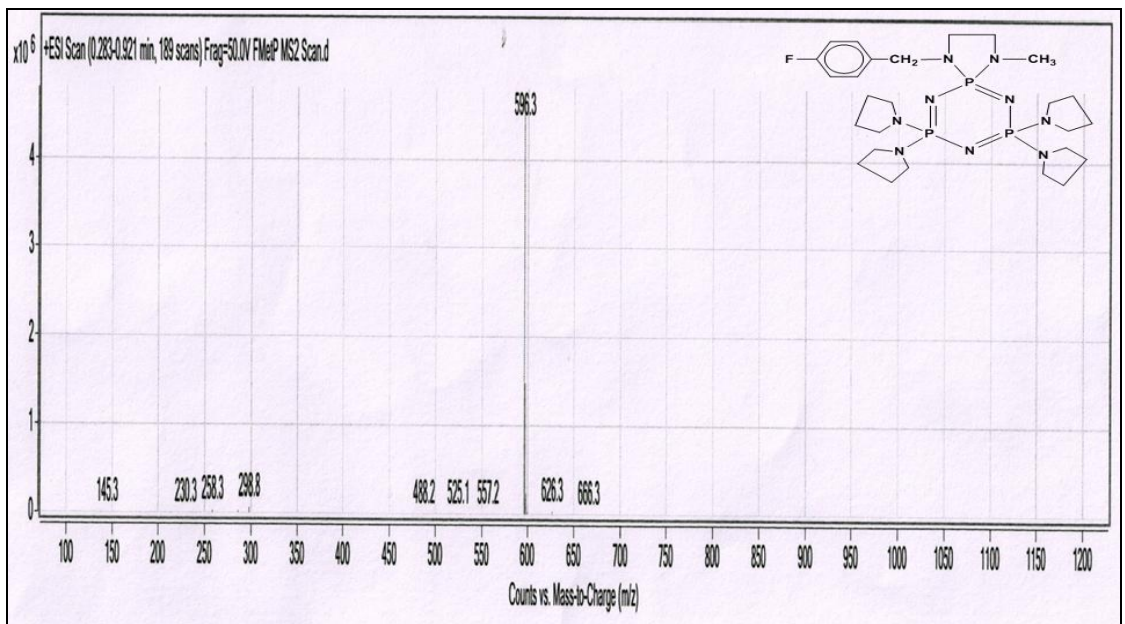


EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (11)'in kütle spektrumu

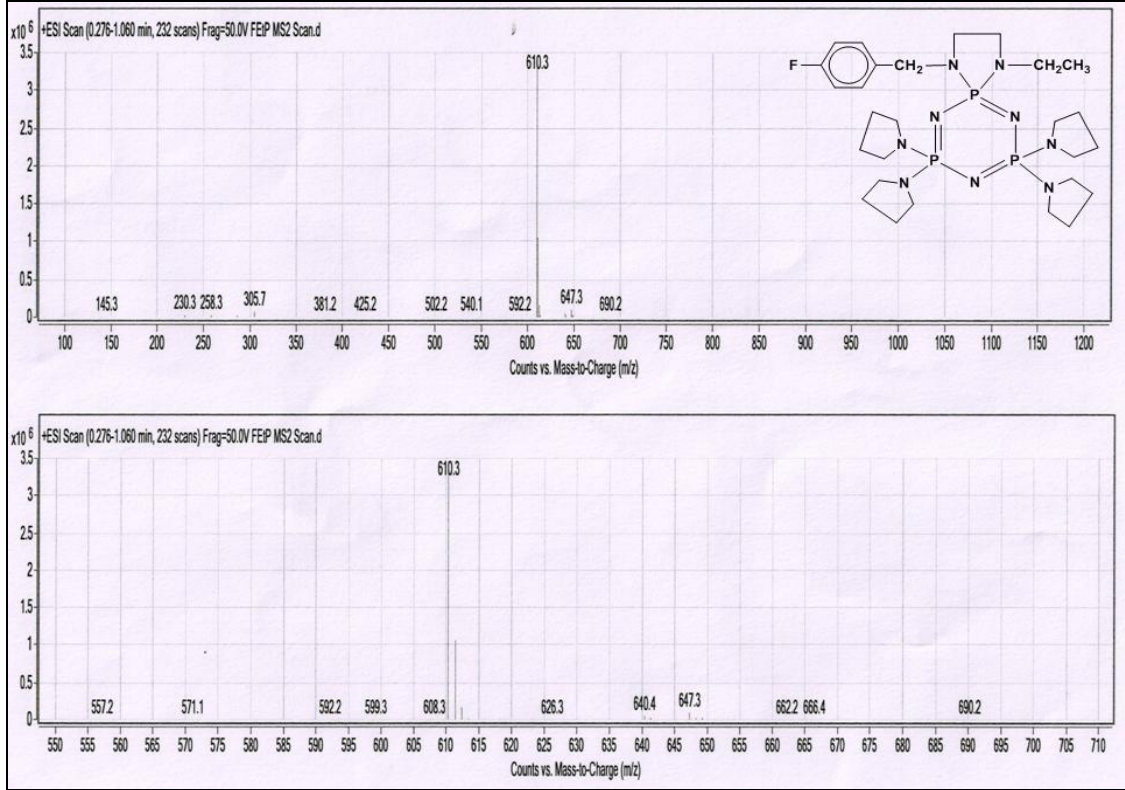


Bileşik (12)'nin kütle spektrumu

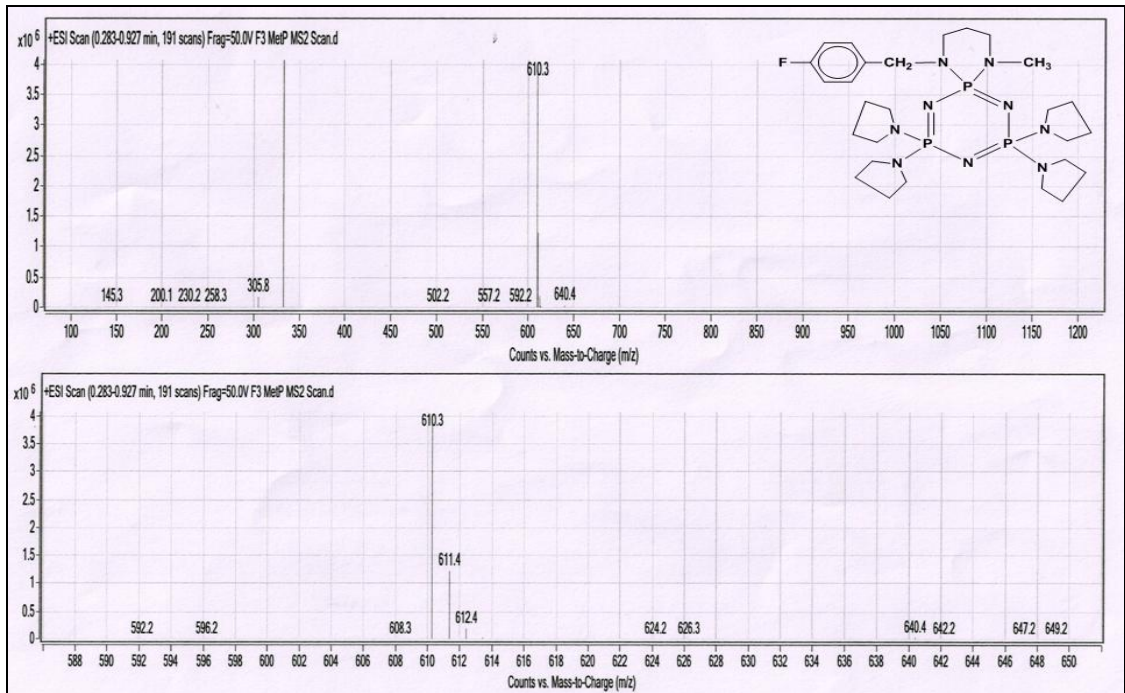


EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (13)'ün kütle spektrumu

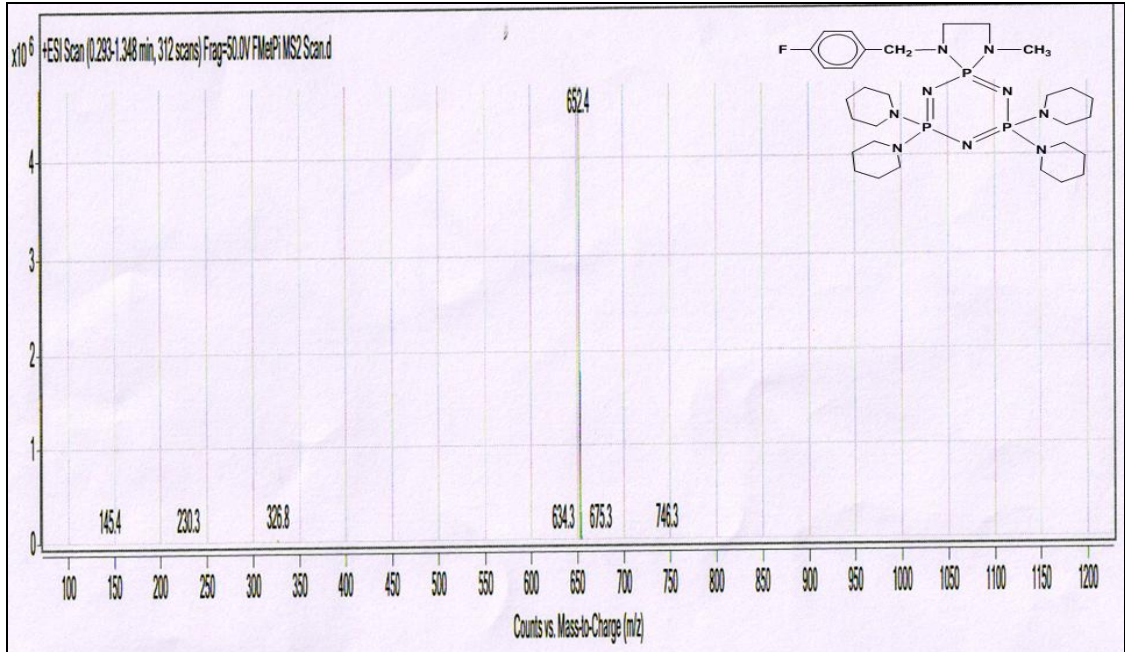


Bileşik (14)'ün kütle spektrumu

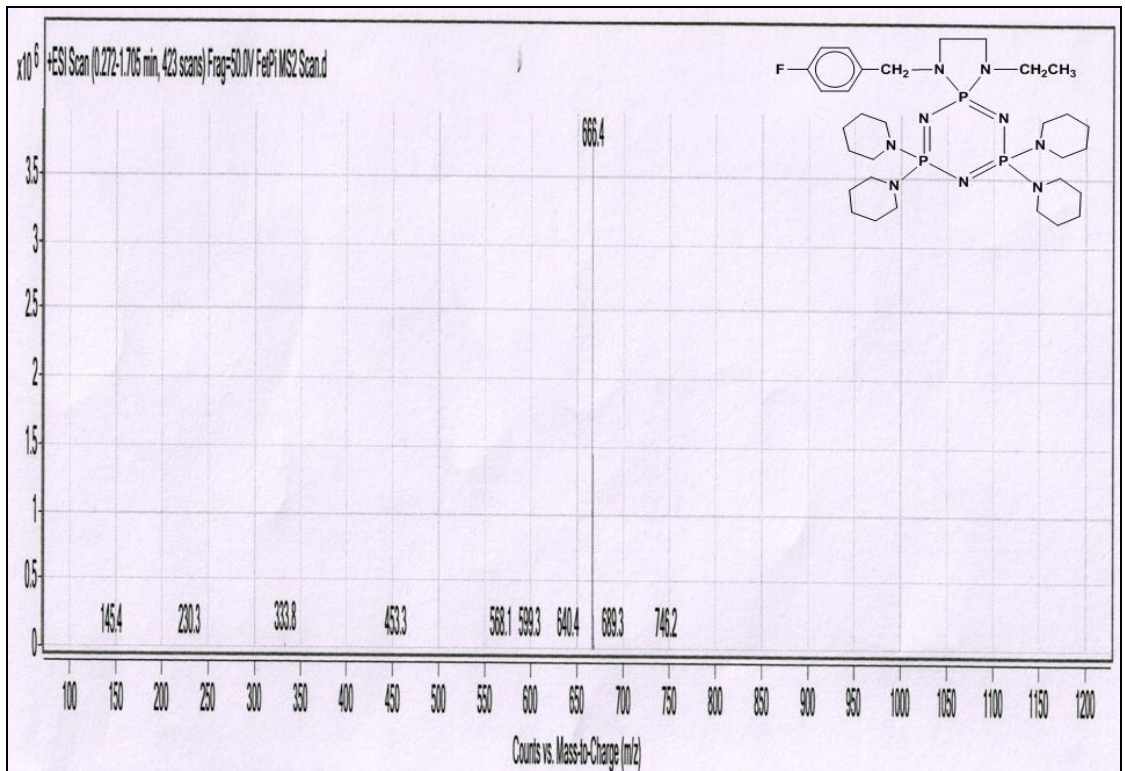


EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (15)'in kütle spektrumu

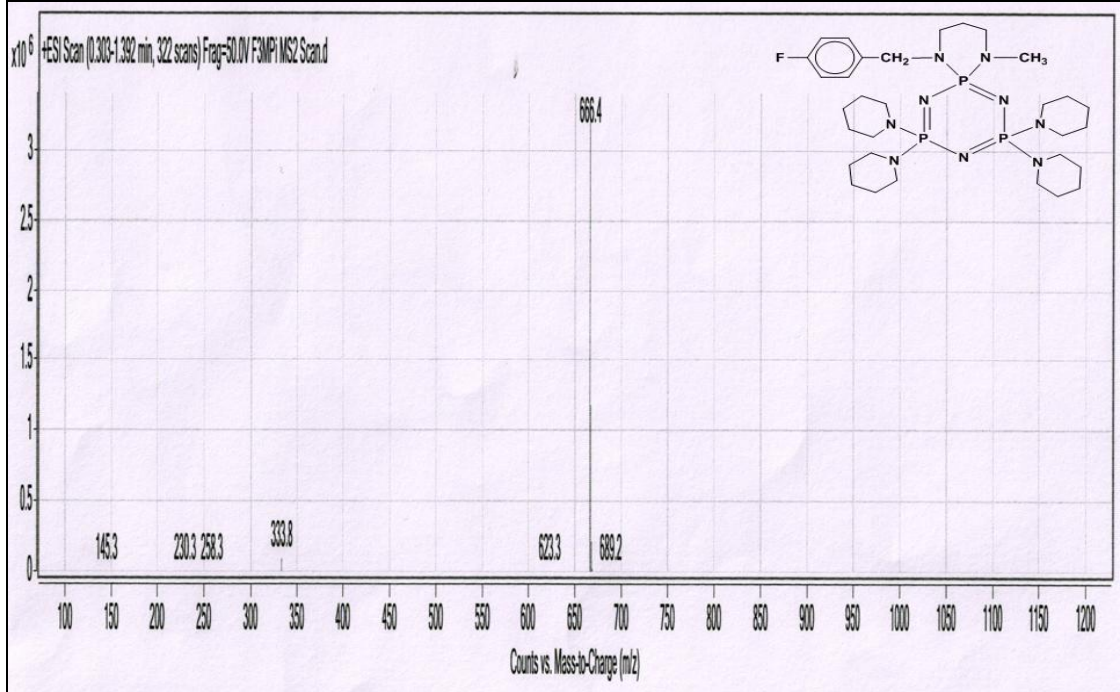


Bileşik (16)'nın kütle spektrumu



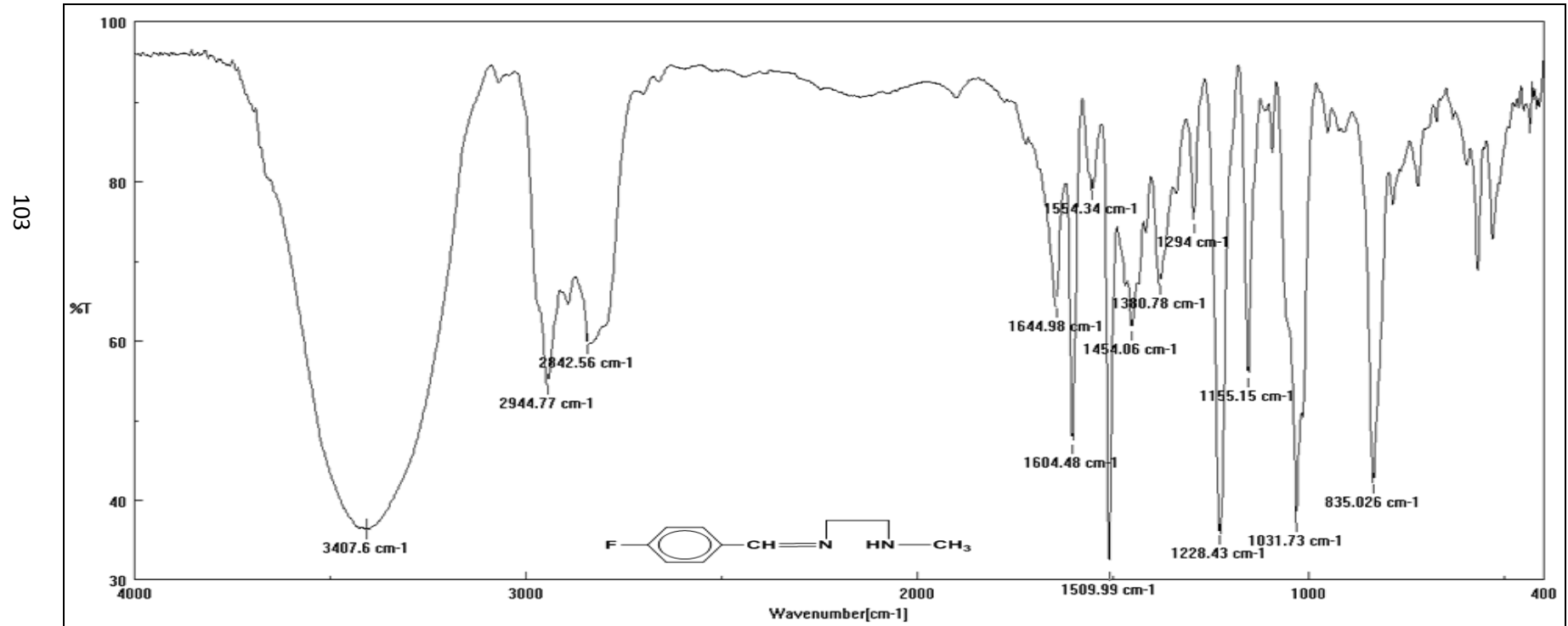
EK 1 KÜTLE SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (17)'nin kütle spektrumu



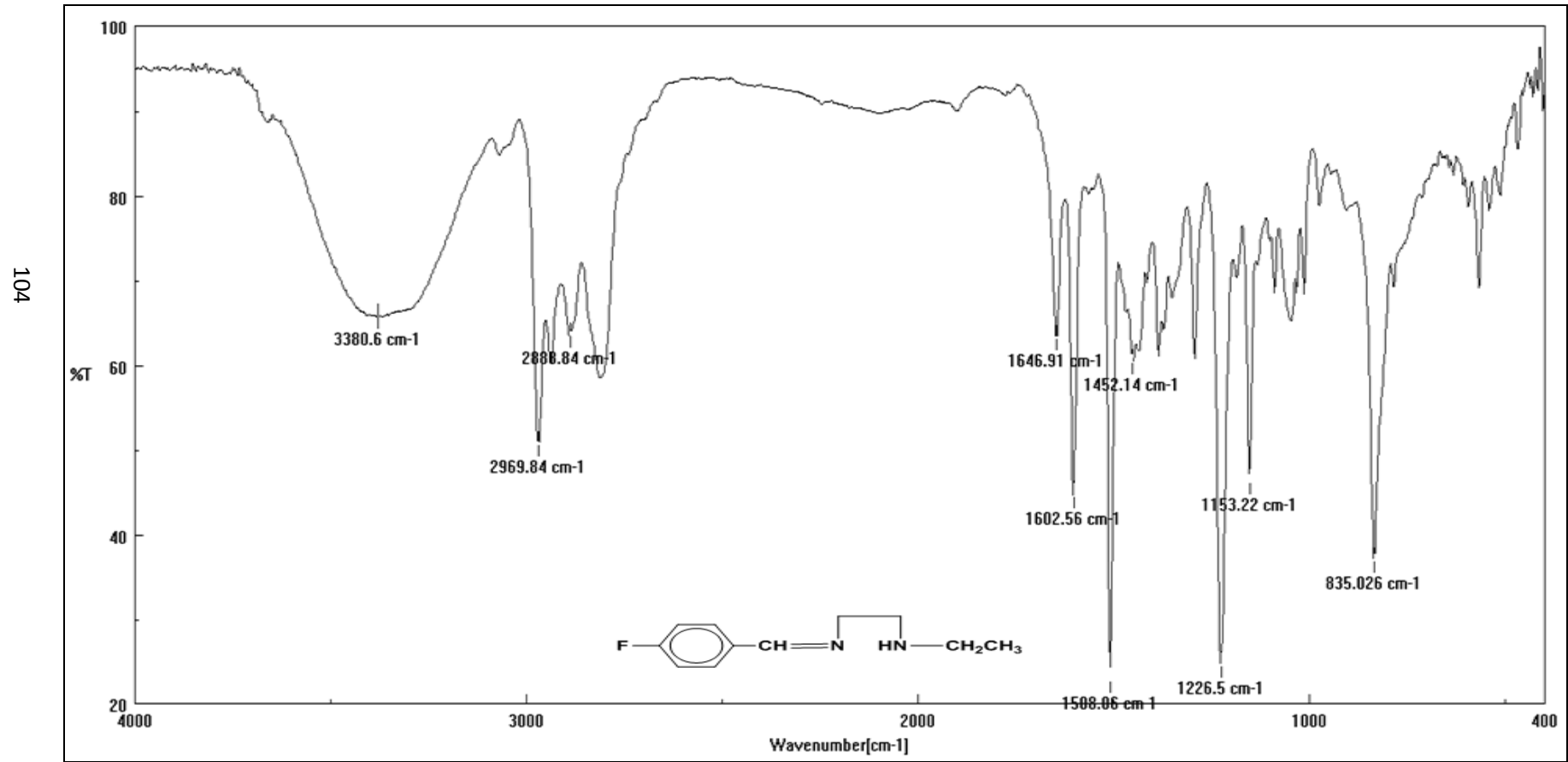
EK 2 IR SPEKTRUMLARI

Bileşik (1)'in IR Spektrumu



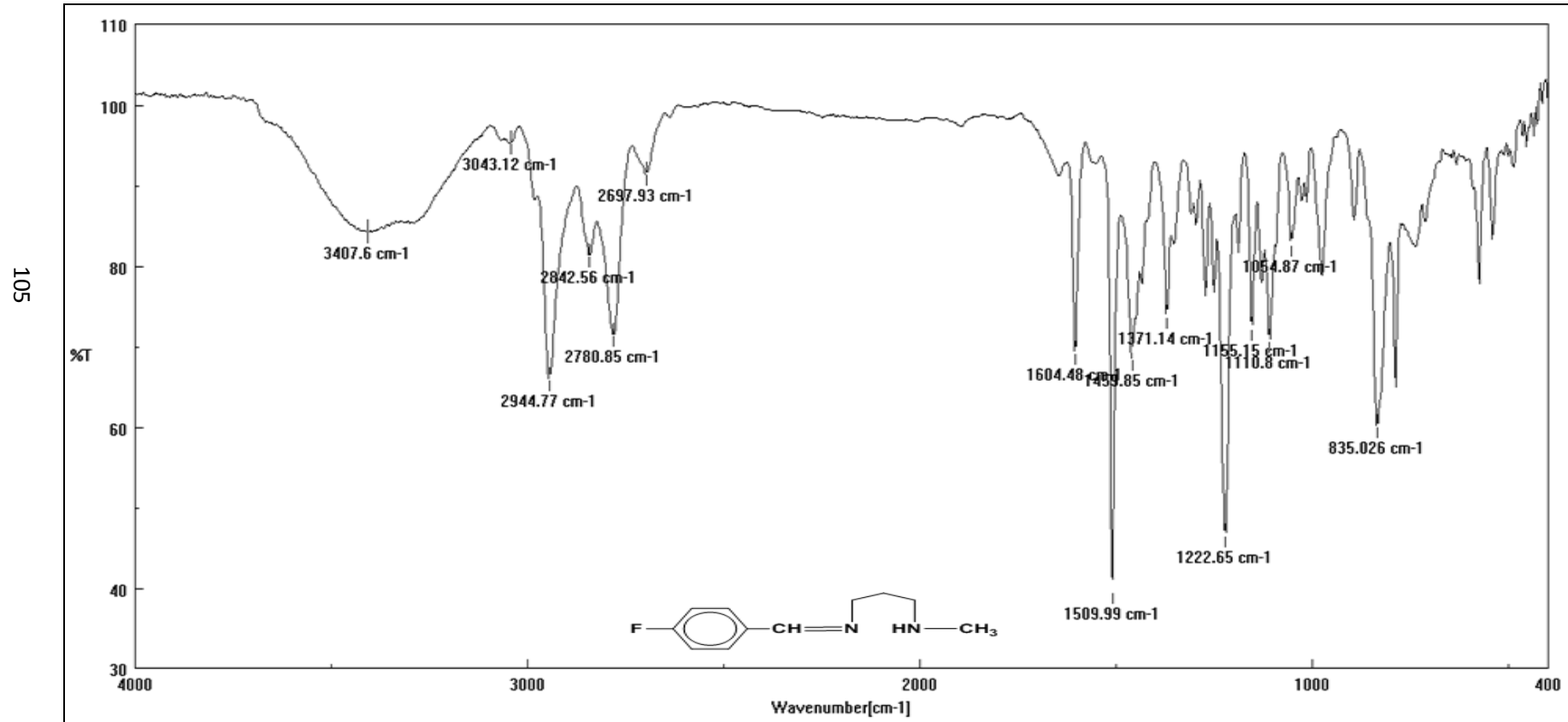
EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (2)'nin IR Spektrumu



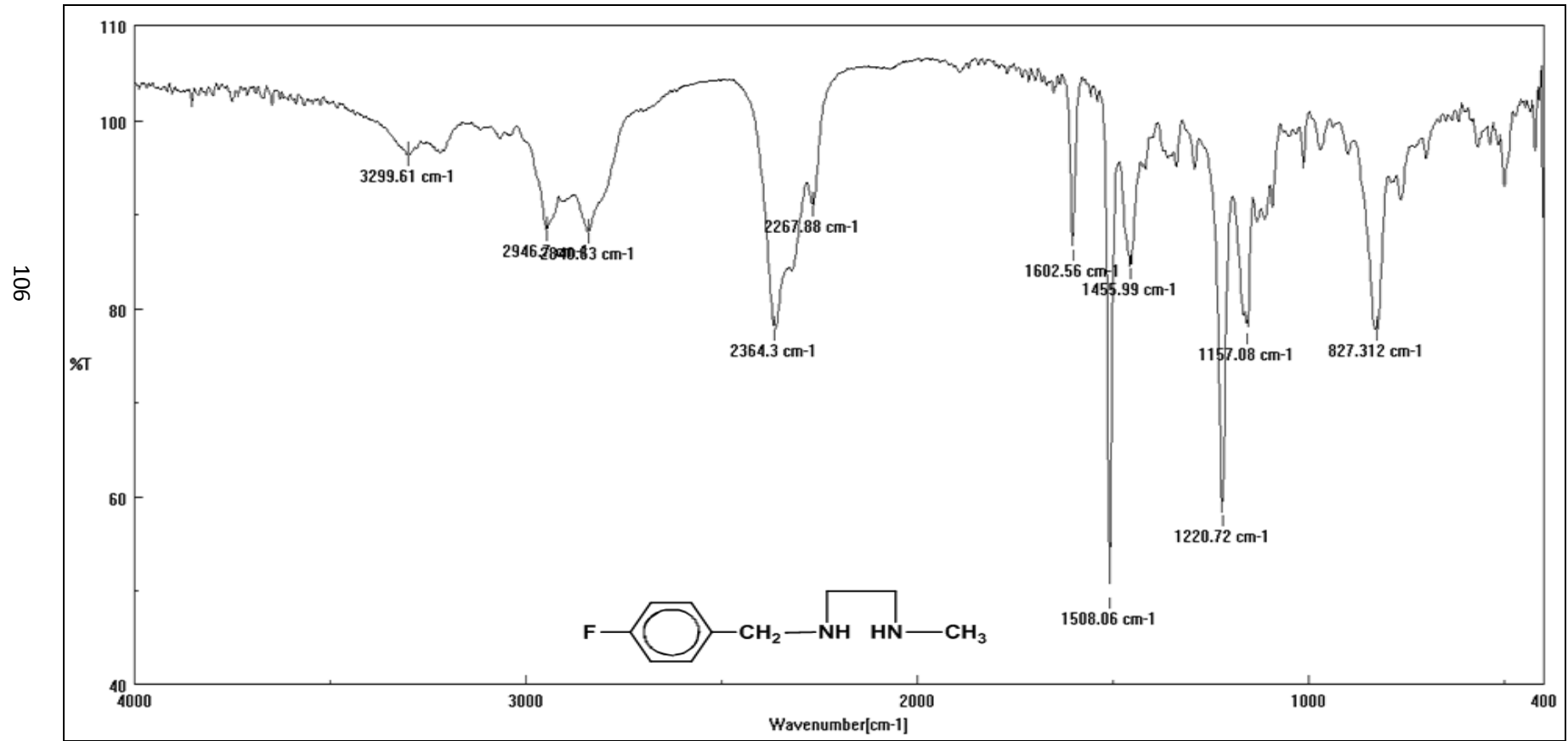
EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (3)'ün IR Spektrumu



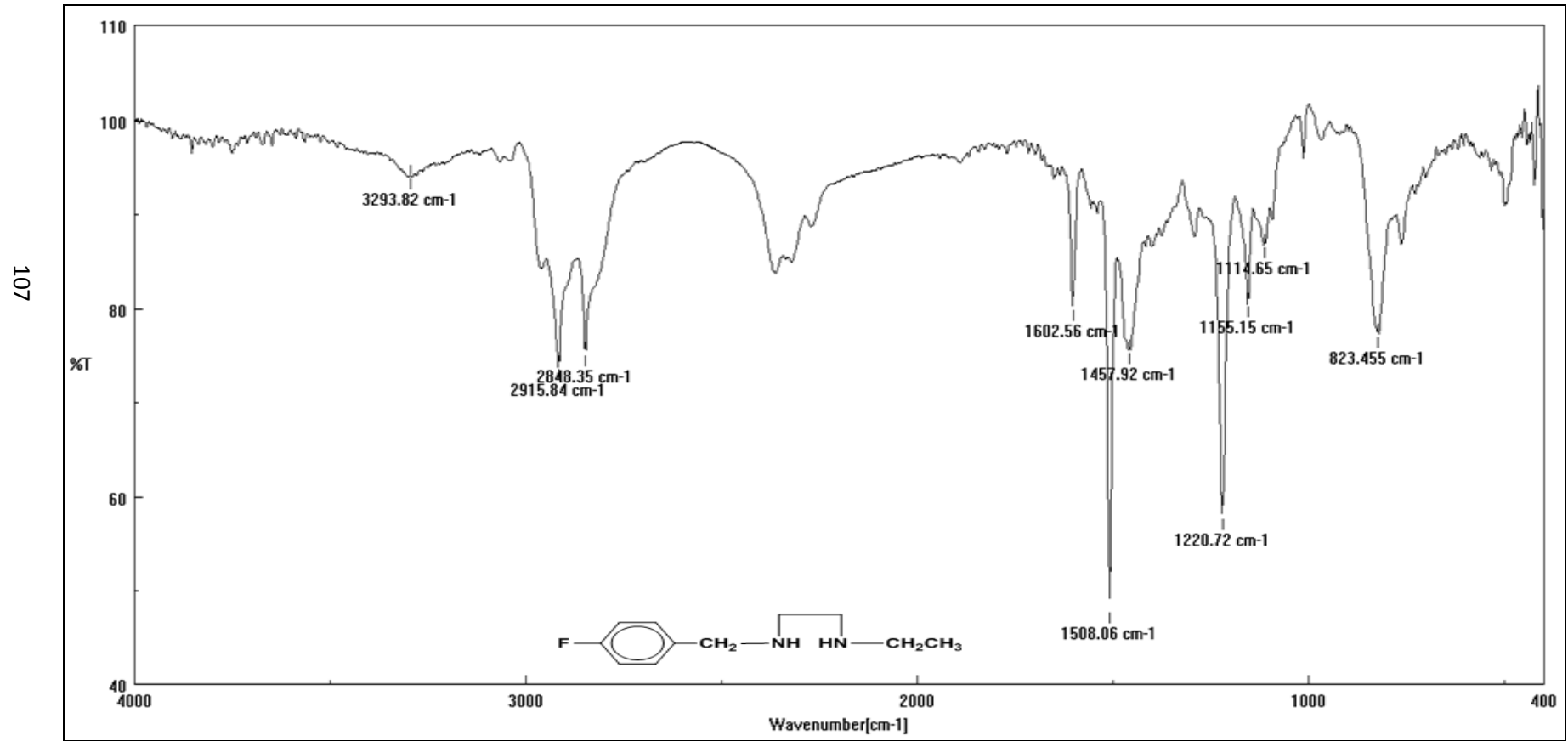
EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (5)'ün IR Spektrumu



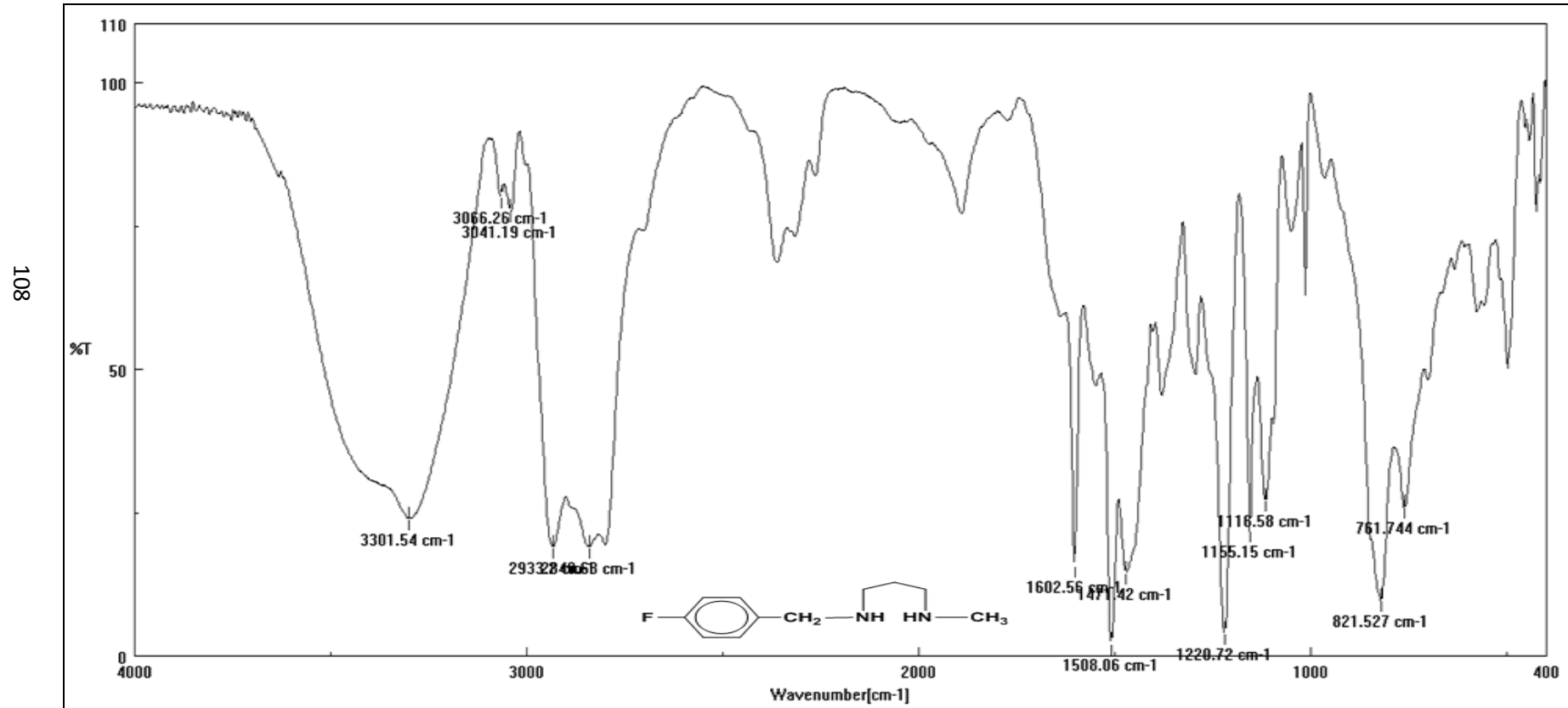
EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (6)'nın IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

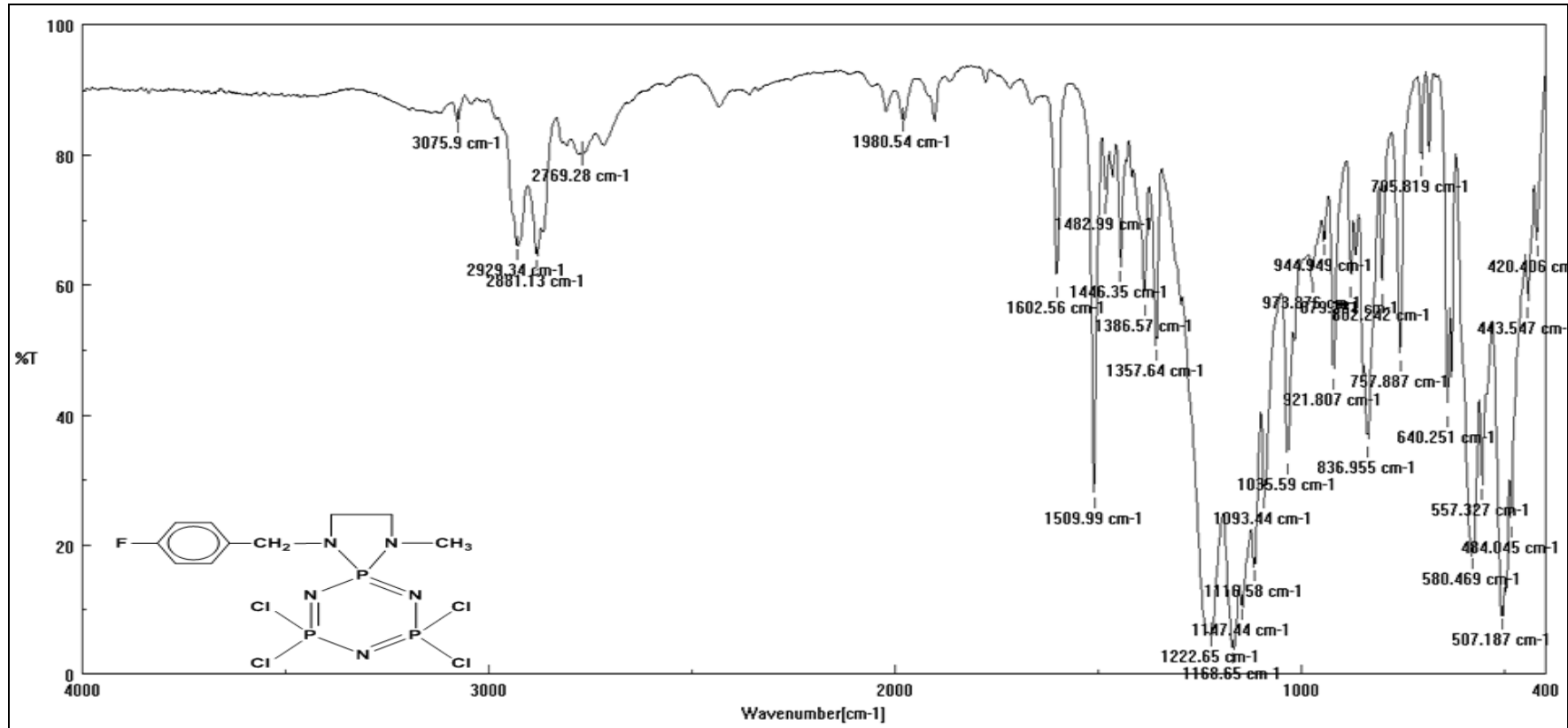
Bileşik (7)'nin IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

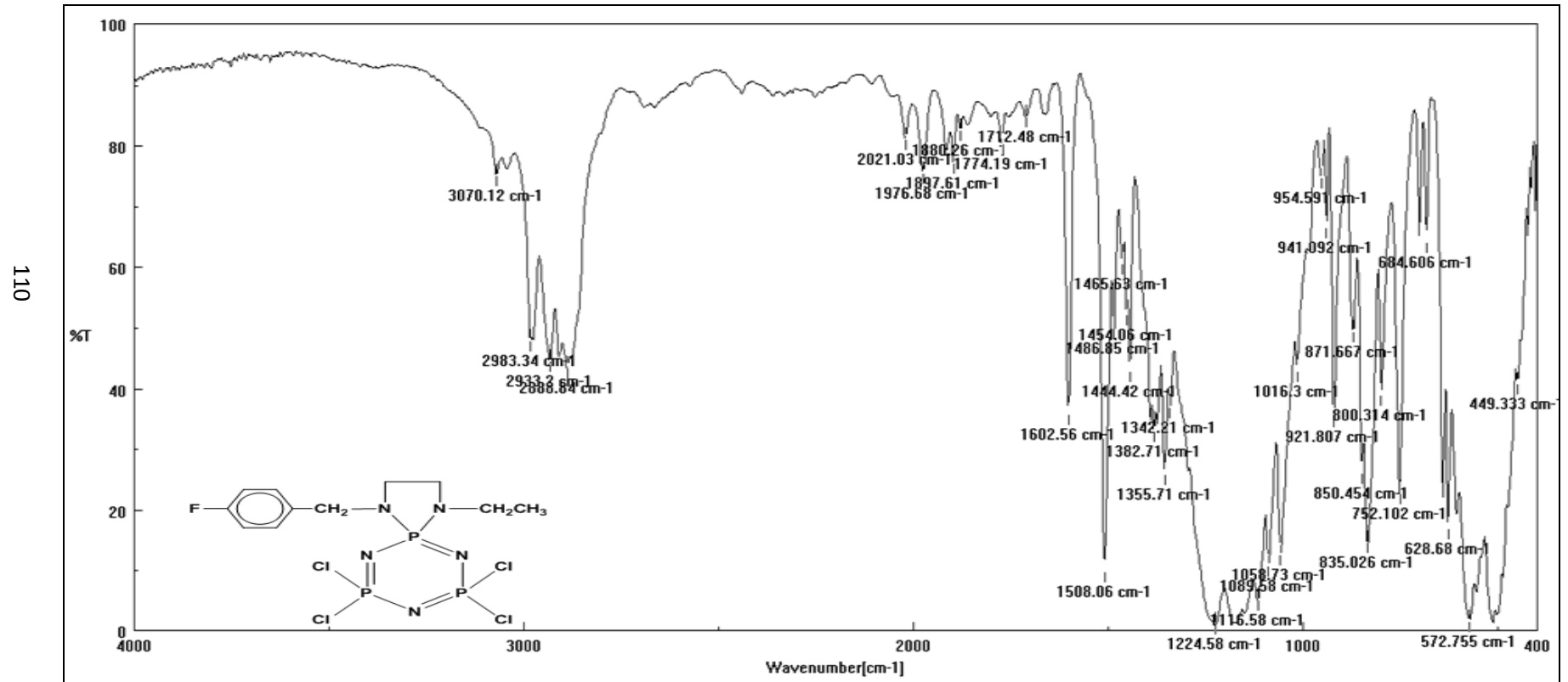
Bileşik (9)'un IR Spektrumu

109



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

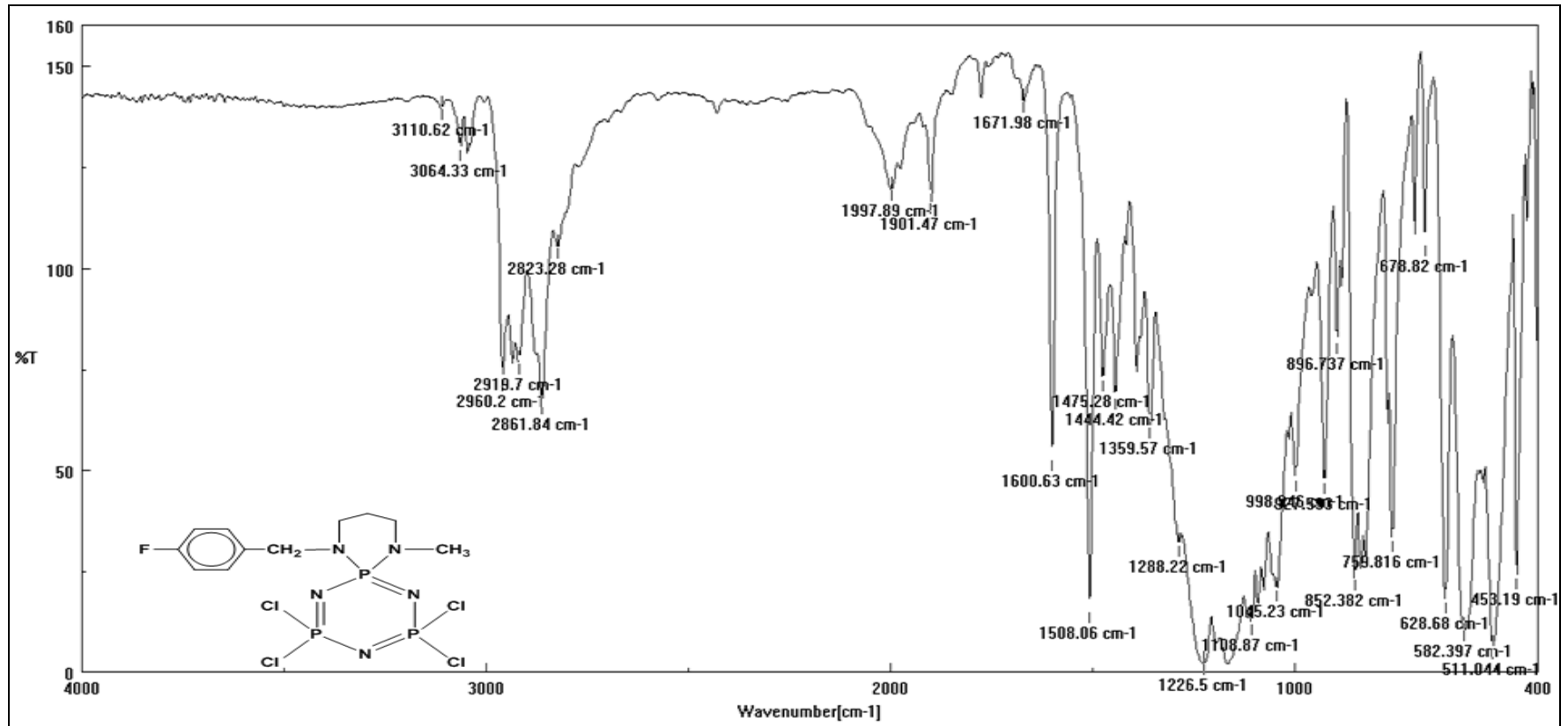
Bileşik (10)'un IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (11)'in IR Spektrumu

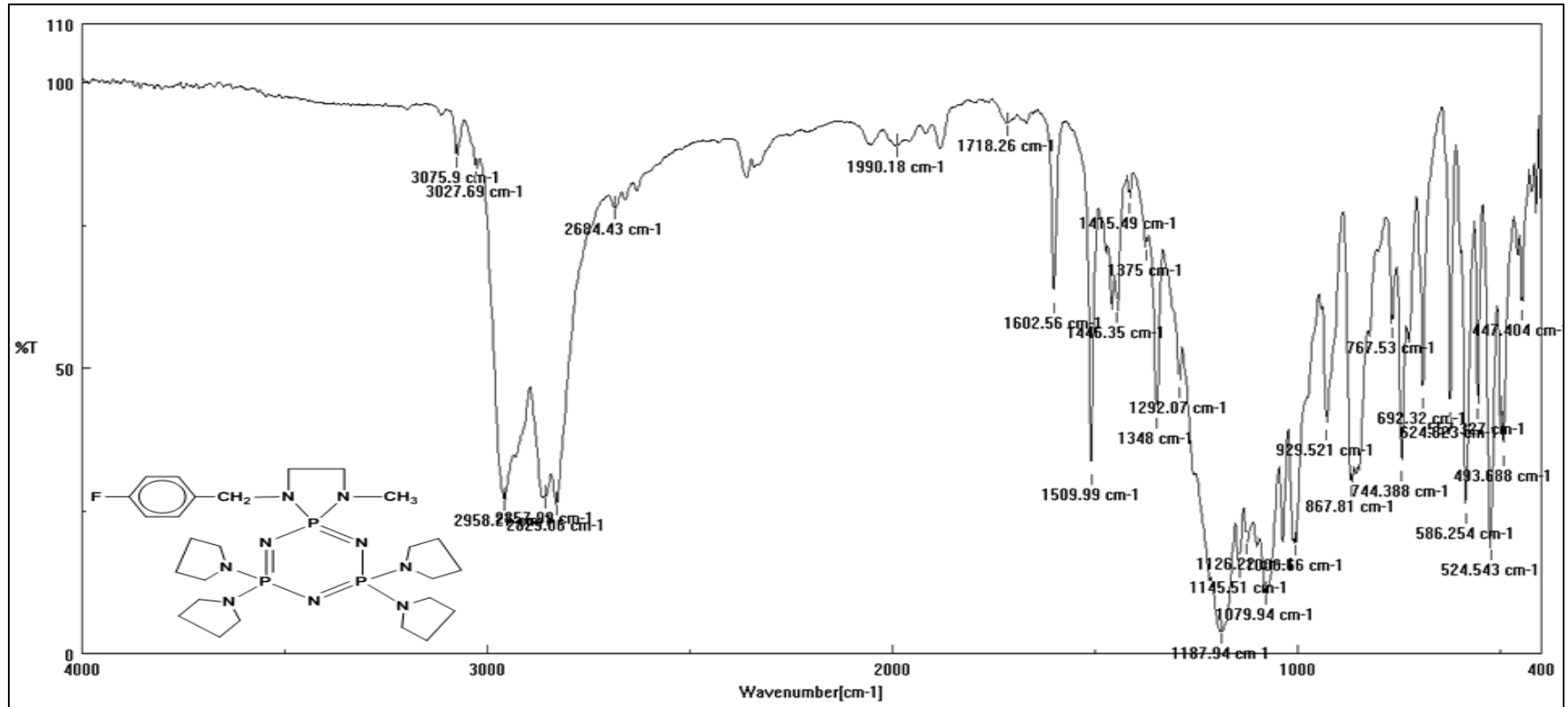
111



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (12)'nin IR Spektrumu

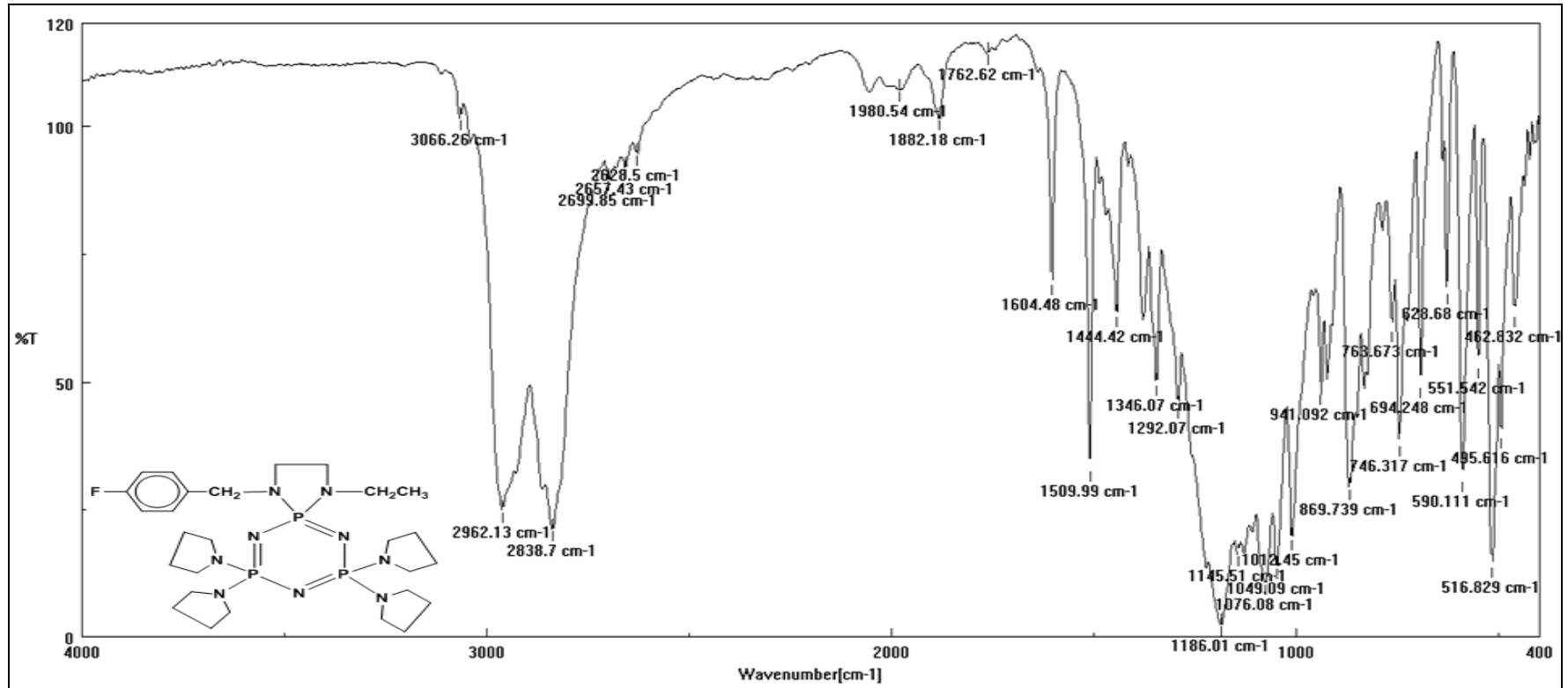
112



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

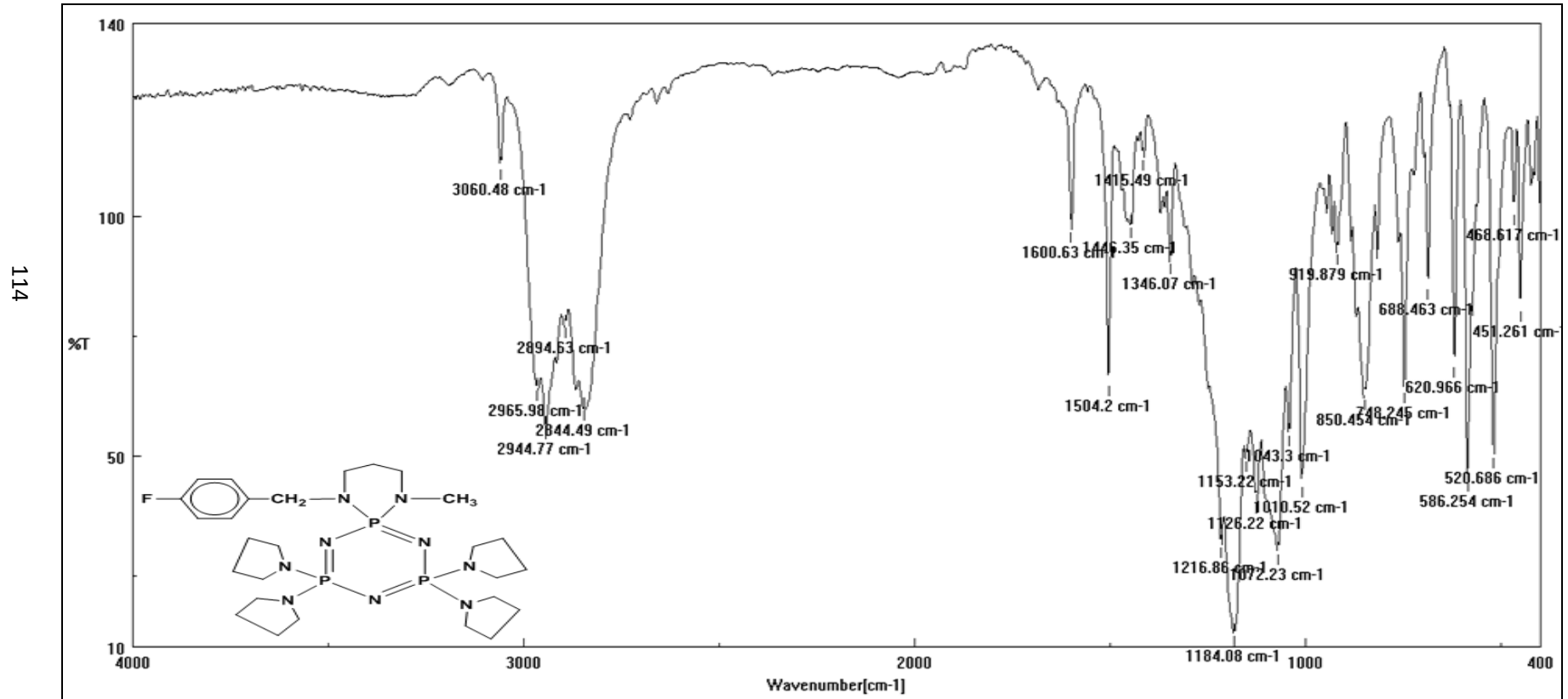
Bileşik (13)'ün IR Spektrumu

113



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

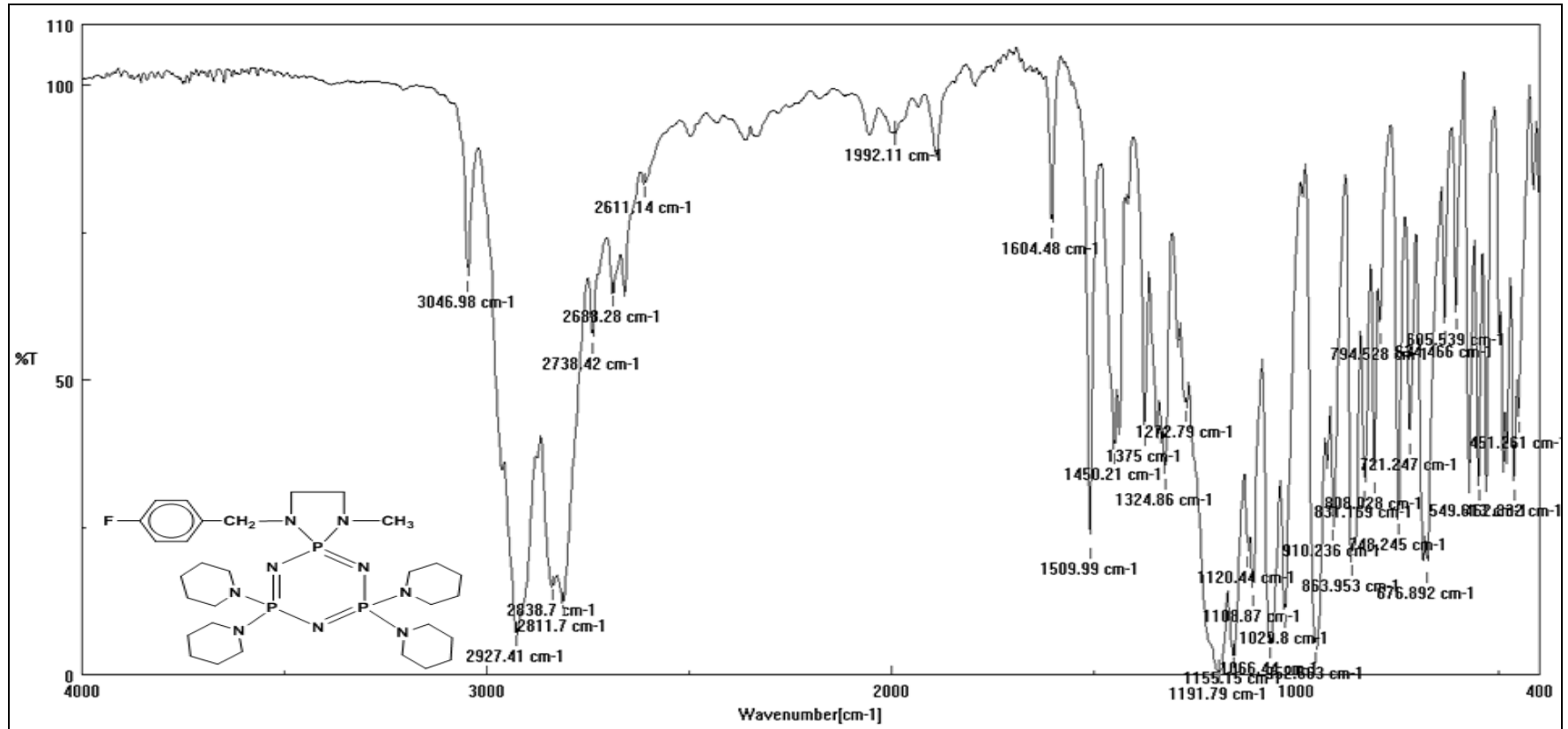
Bileşik (14)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (15)'in IR Spektrumu

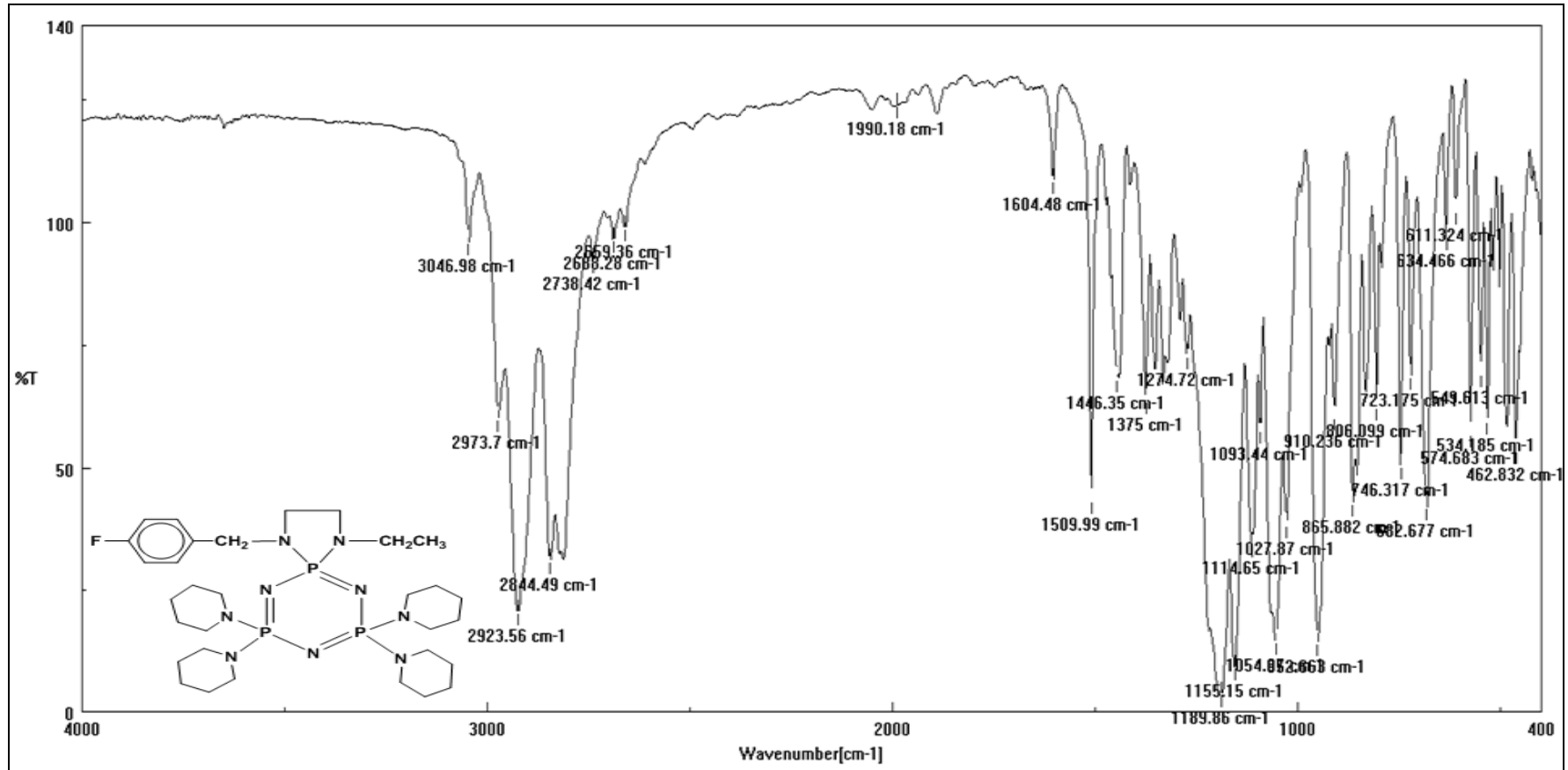
115



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (16)'nın IR Spektrumu

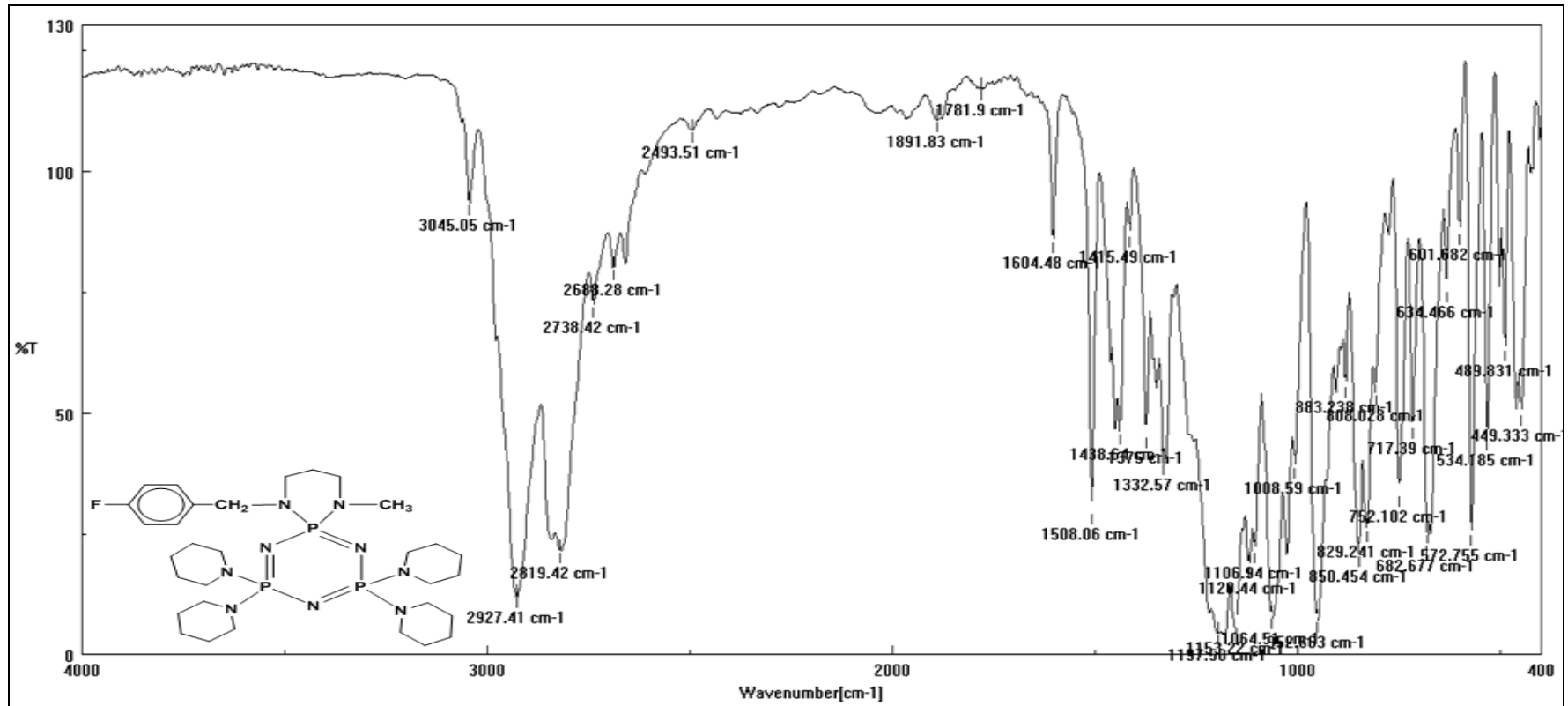
116



EK 2 IR SPEKTRUMLARI (devam)

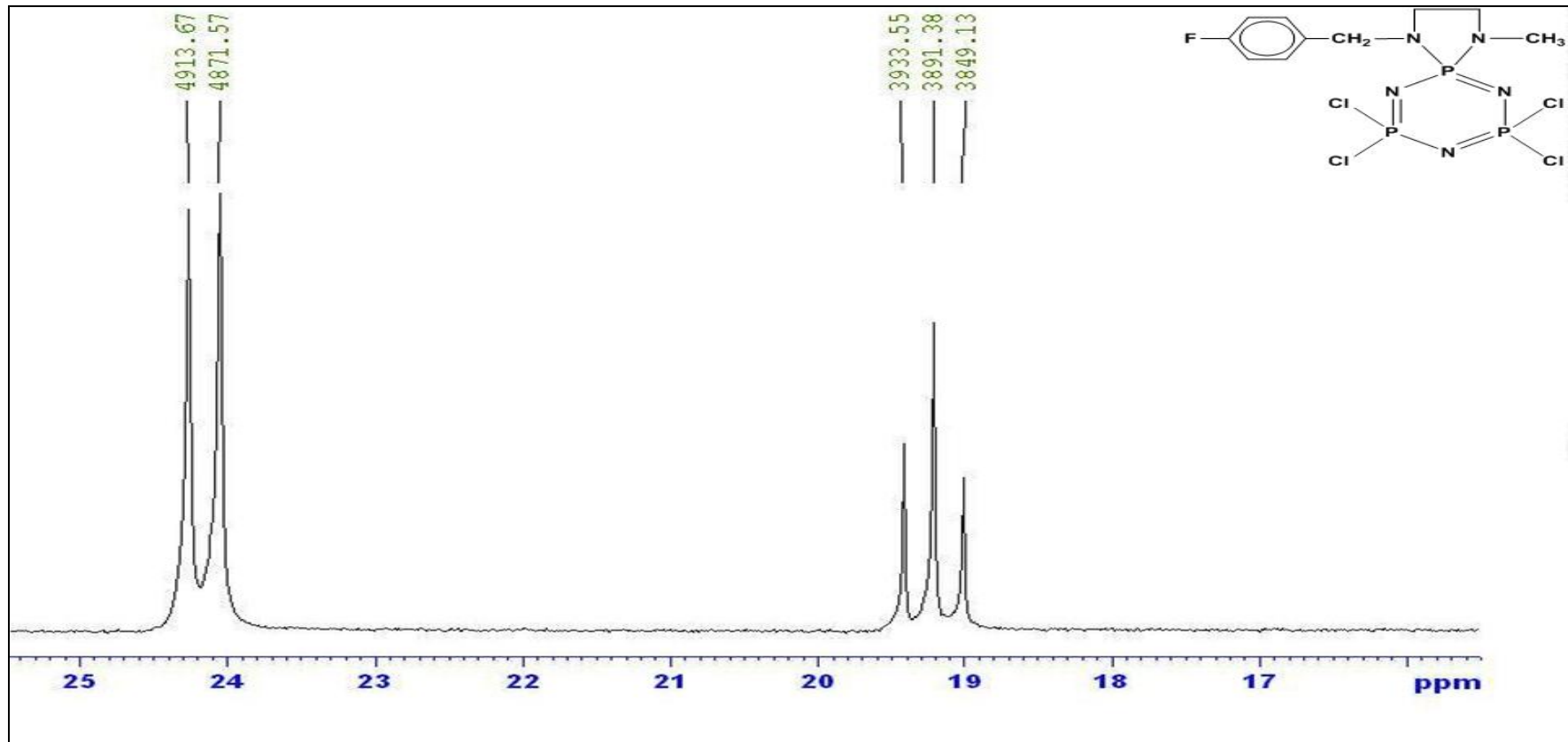
Bileşik (17)'nin IR Spektrumu

117



EK 3 ³¹P NMR SPEKTRUMLARI

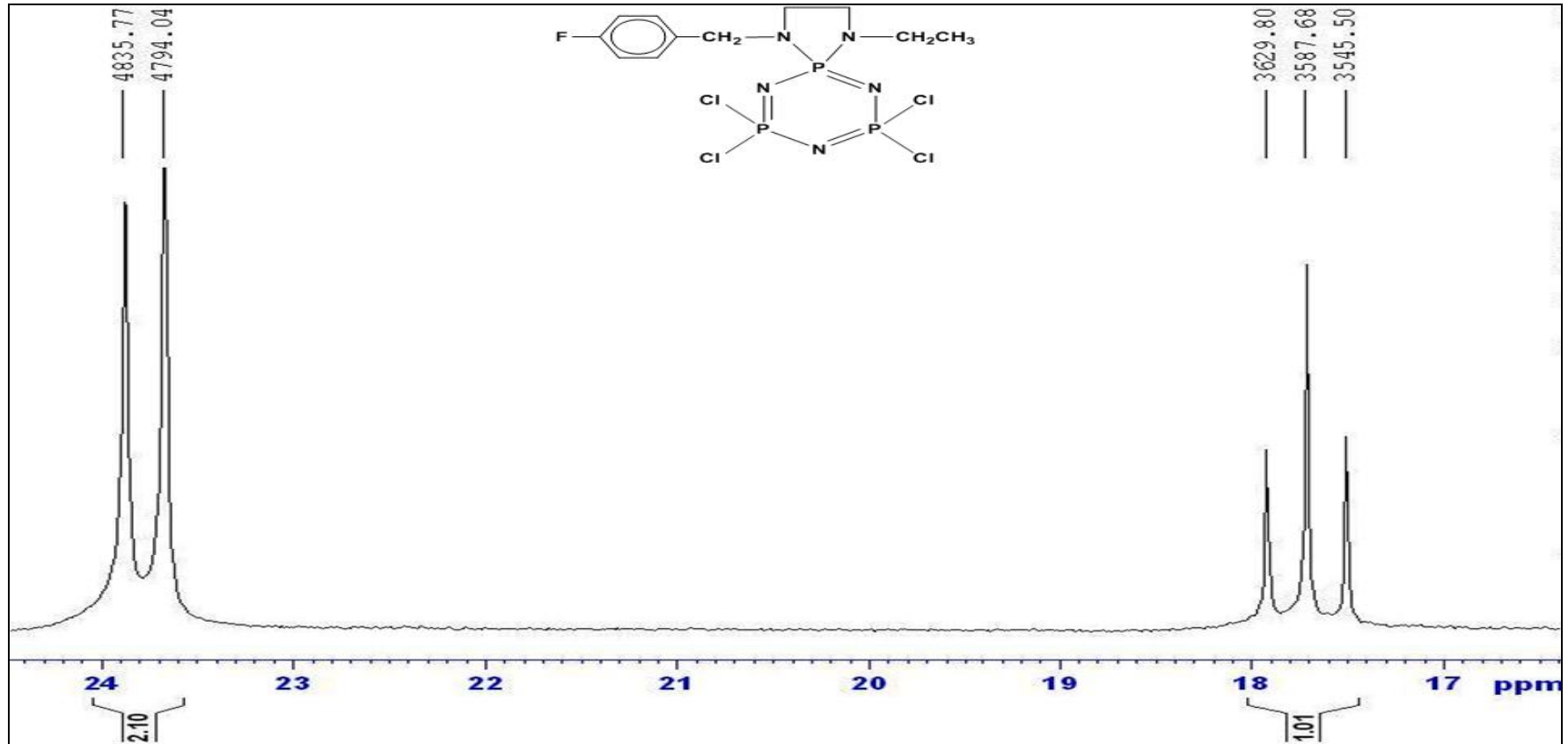
Bileşik (9)'un ³¹P NMR Spektrumu



EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (10)'un ^{31}P NMR Spektrumu

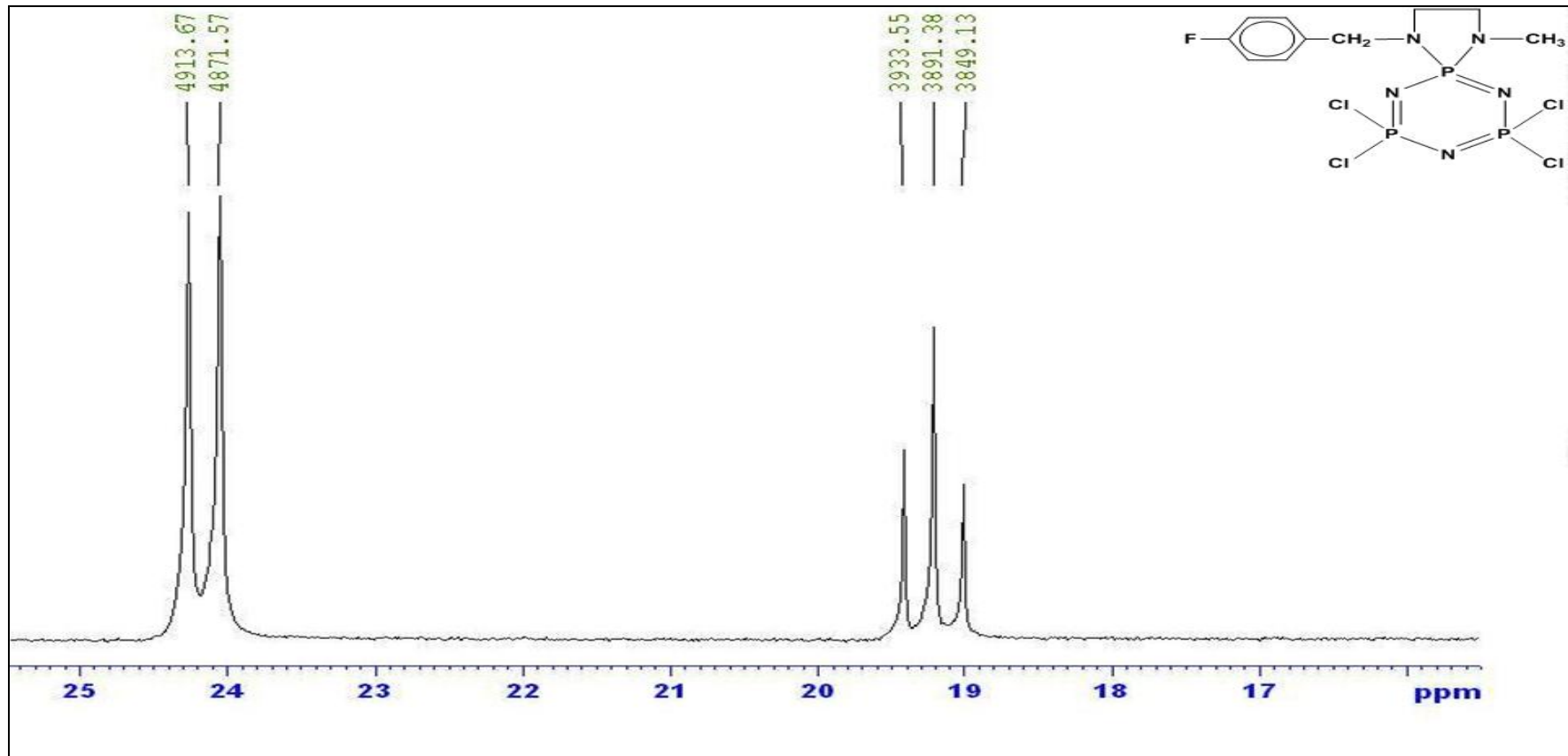
119



EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

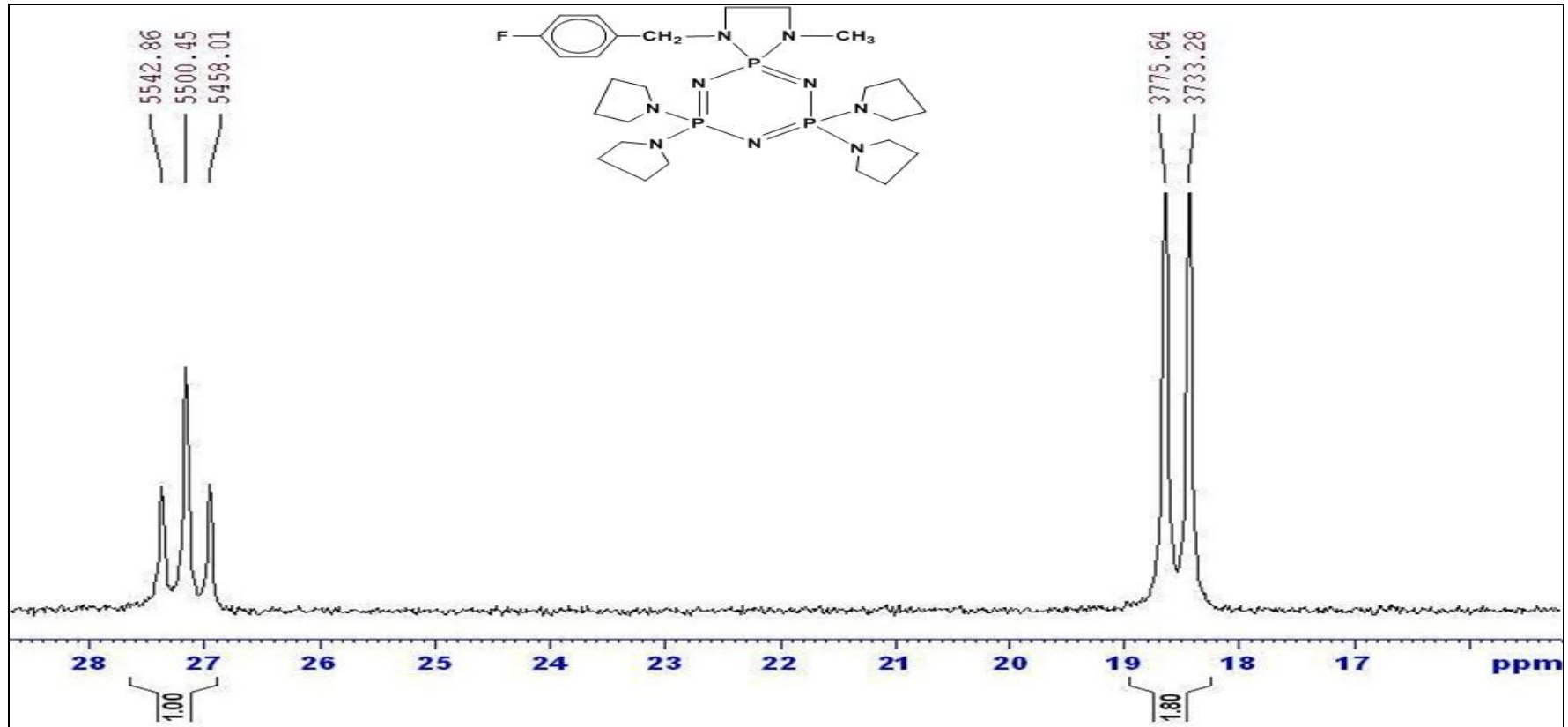
Bileşik (11)'in ^{31}P NMR Spektrumu

120



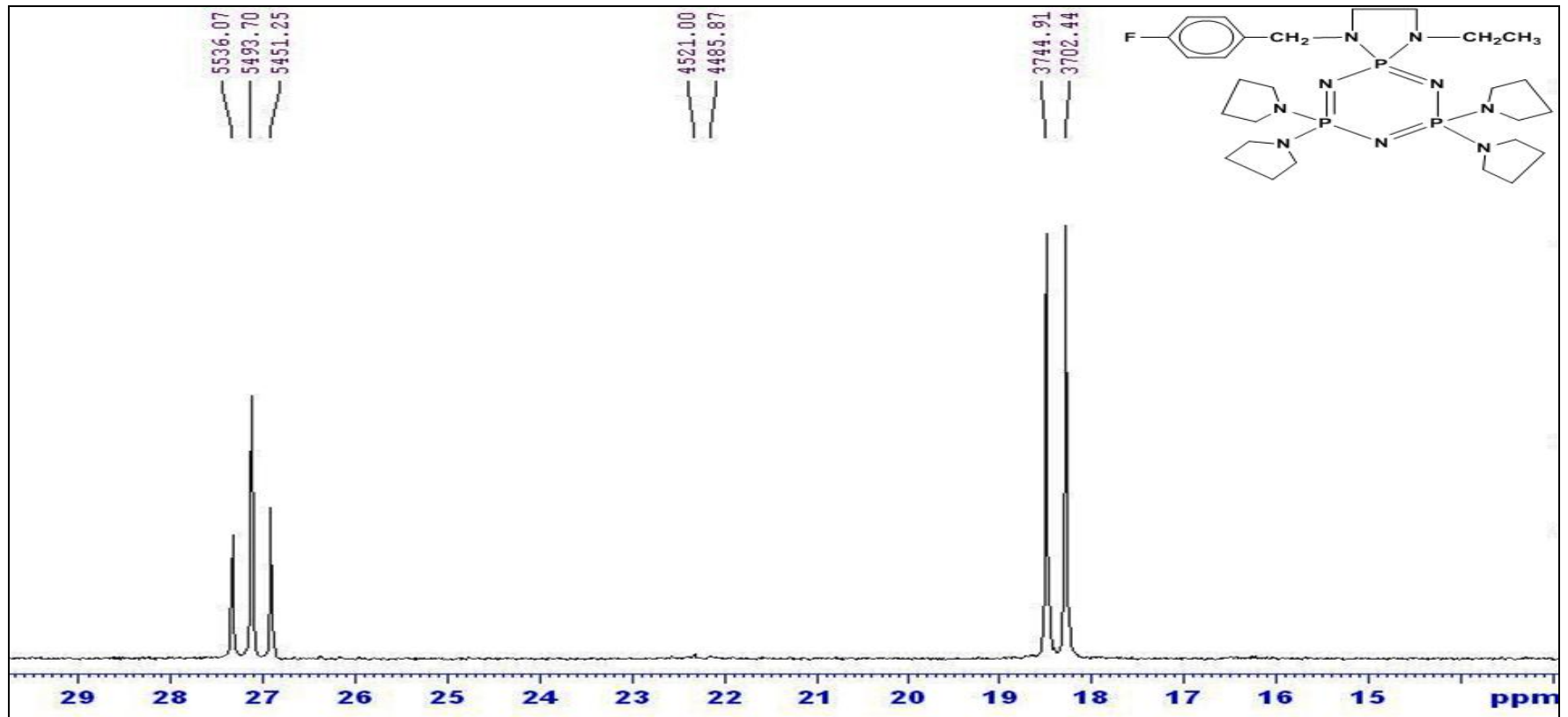
EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (12)'nin ^{31}P NMR Spektrumu



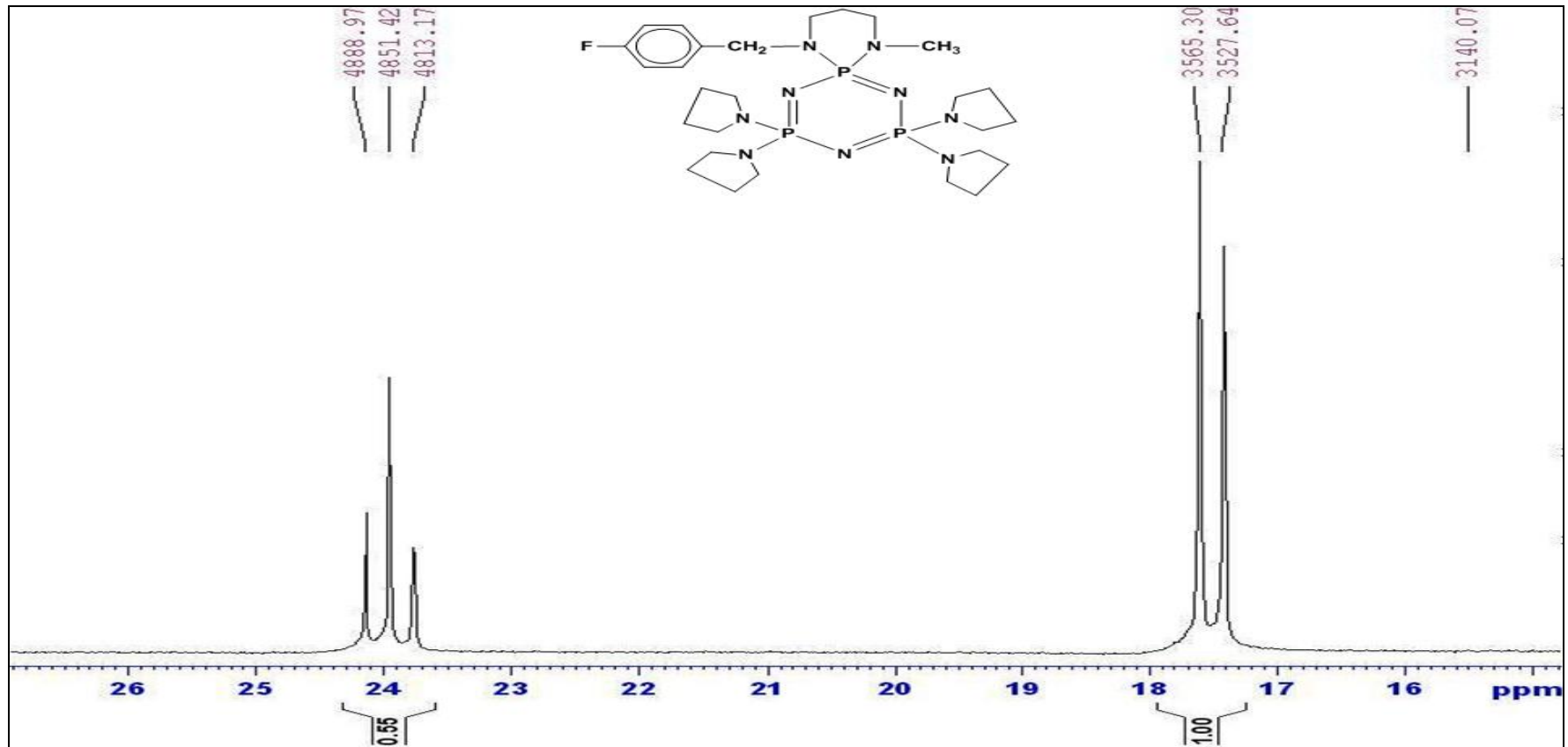
EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (13)'ün ^{31}P NMR Spektrumu



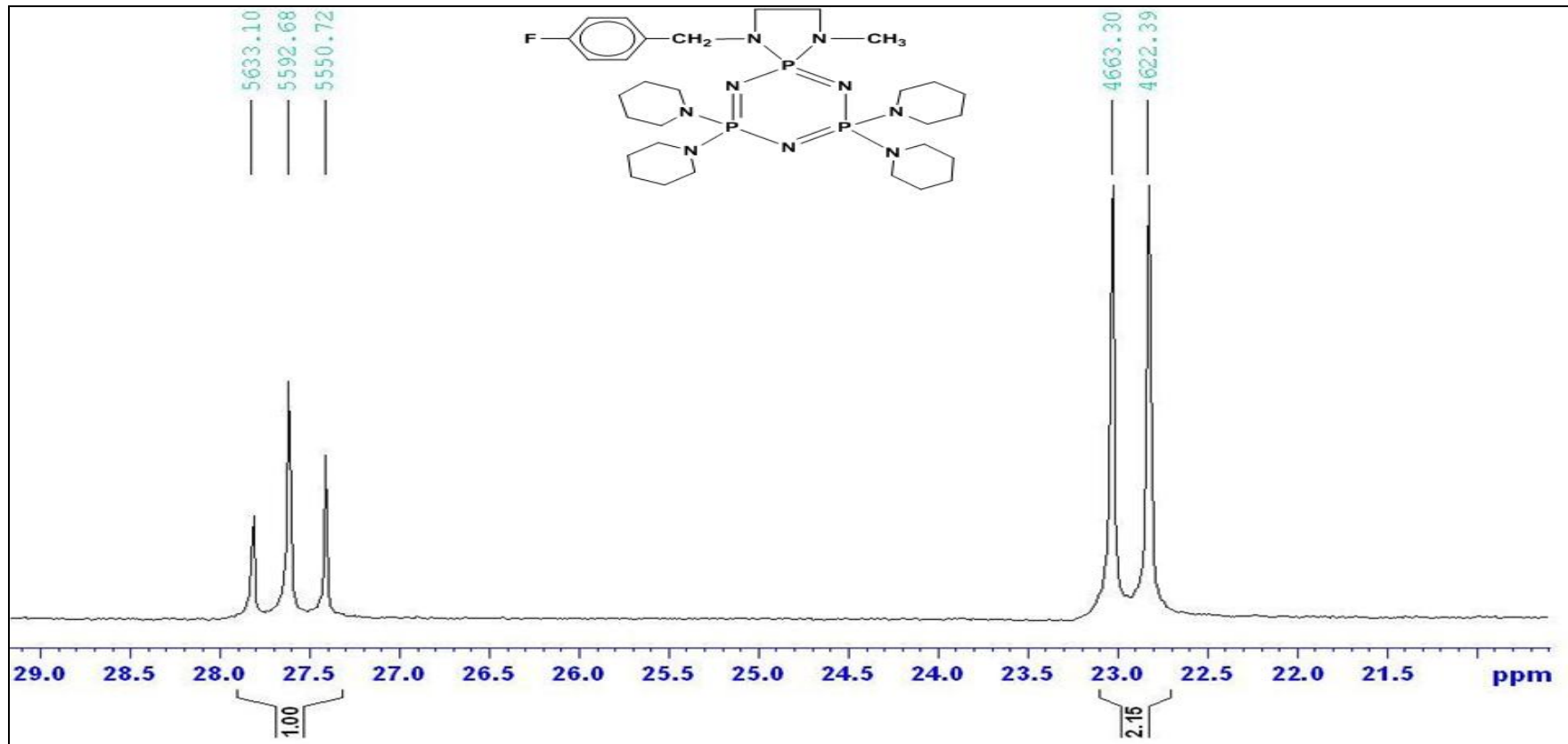
EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (14)'ün ^{31}P NMR Spektrumu



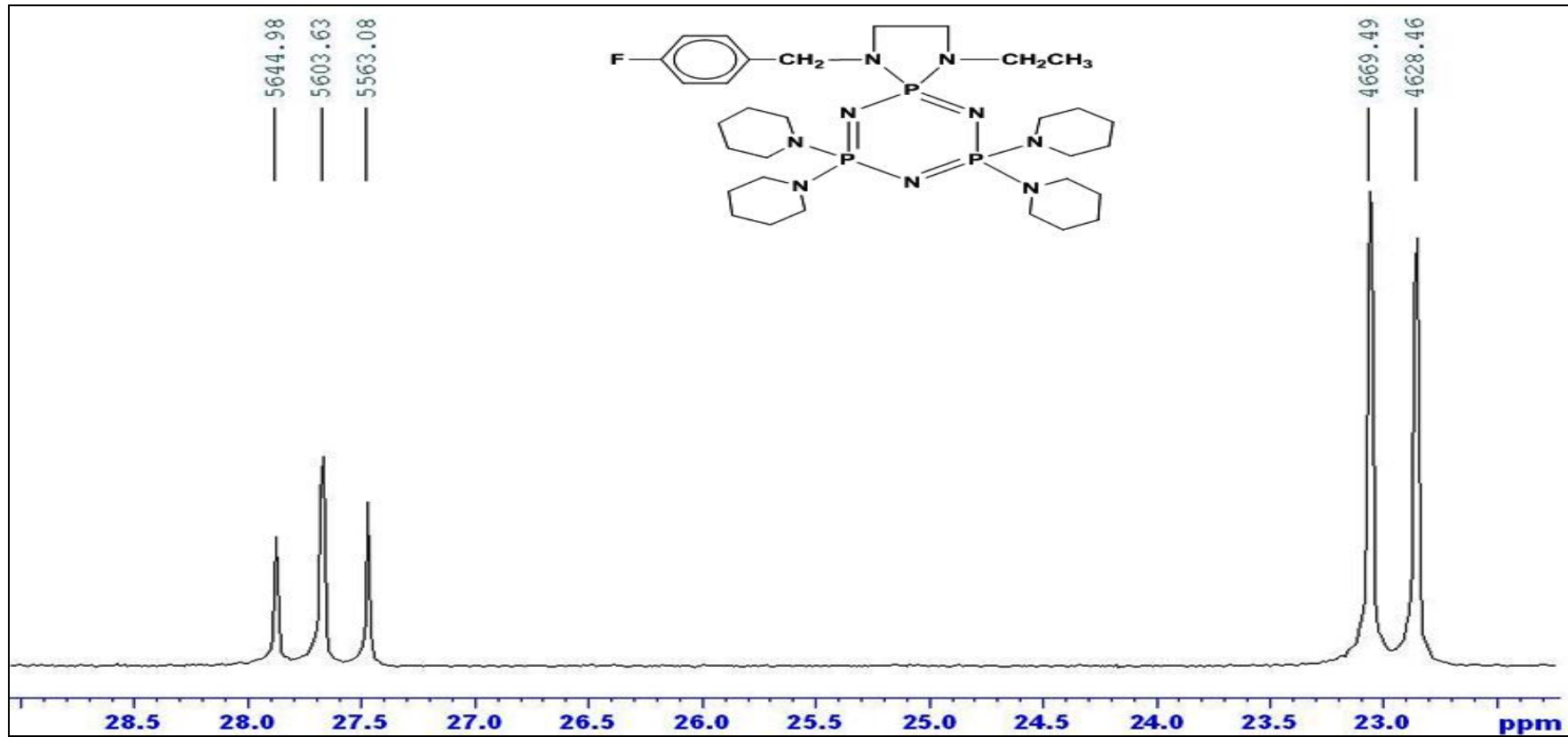
EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (15)'in ^{31}P NMR Spektrumu



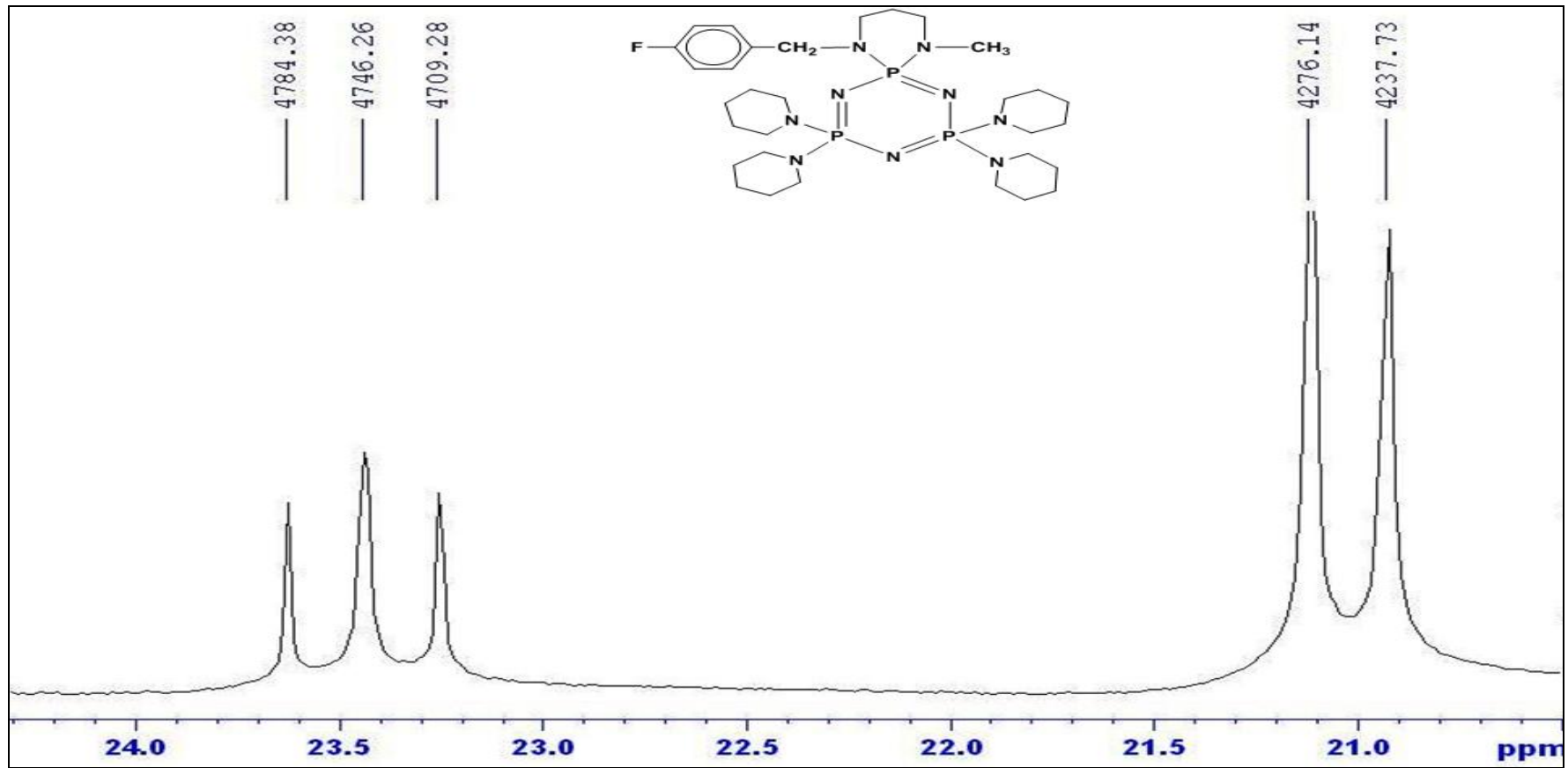
EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (16)'nin ^{31}P NMR Spektrumu



EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI (devam)

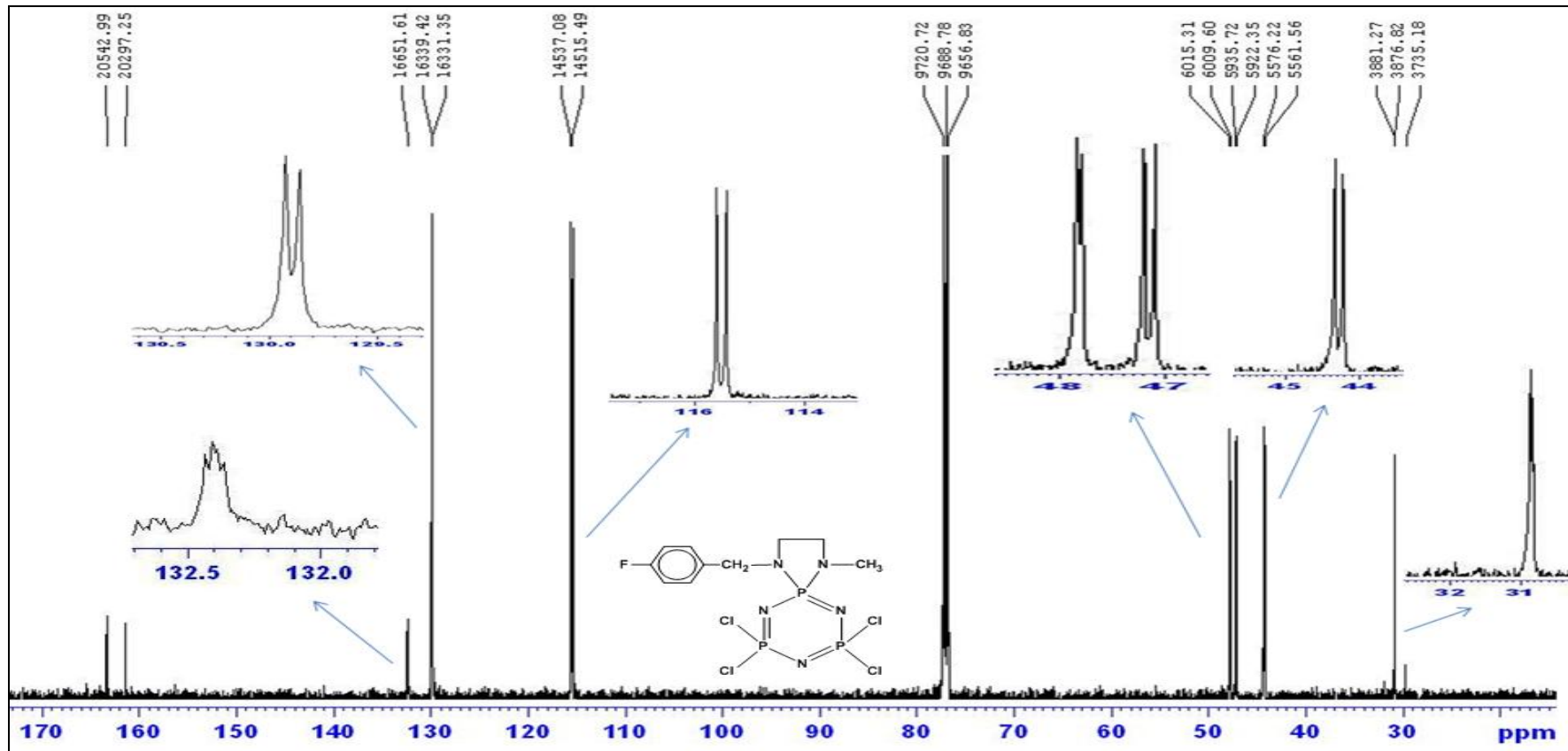
Bileşik (17)'nin ^{31}P NMR Spektrumu



EK 4 ¹³C NMR SPEKTRUMLARI

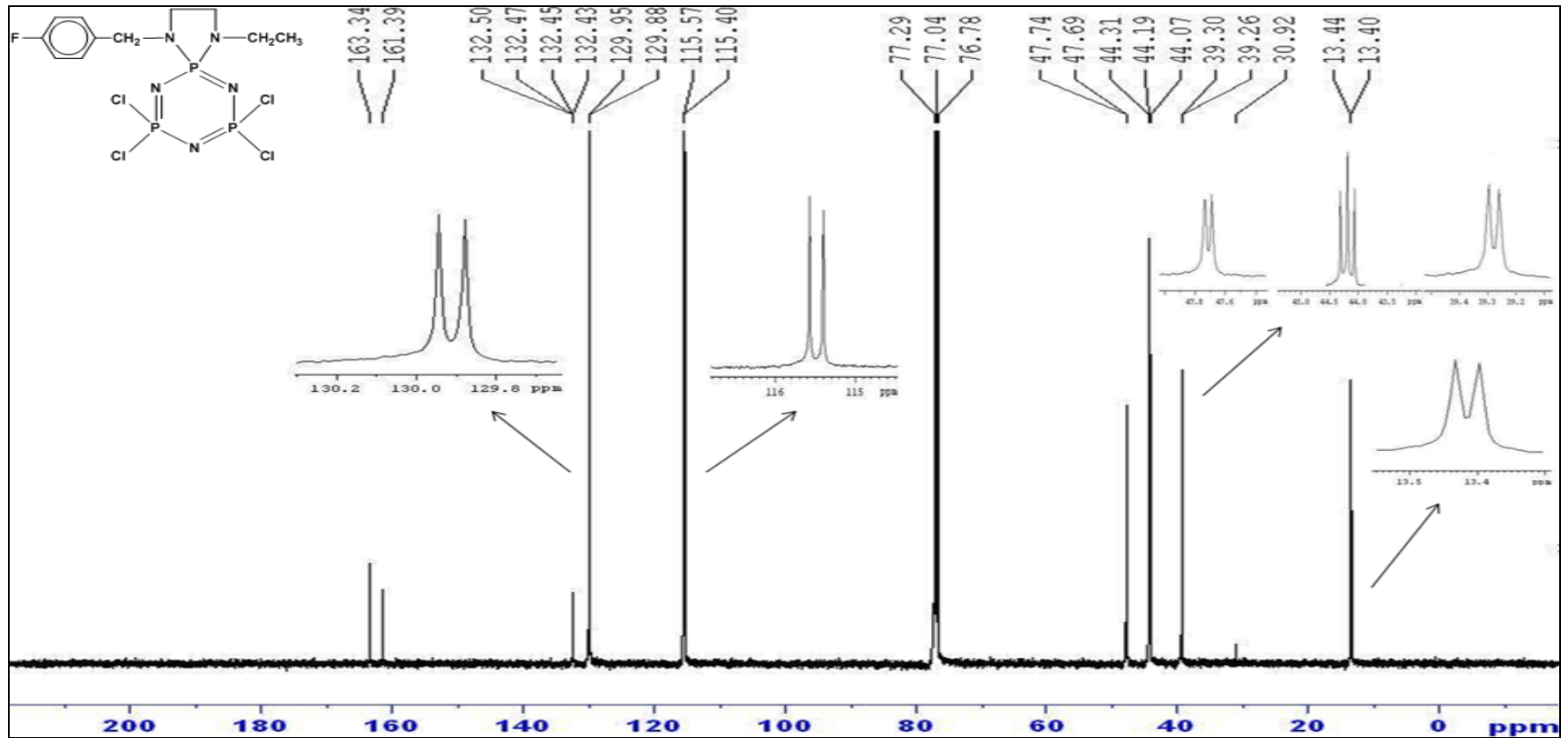
Bileşik (9)'un ¹³C NMR Spektrumu

127



EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI (devam)

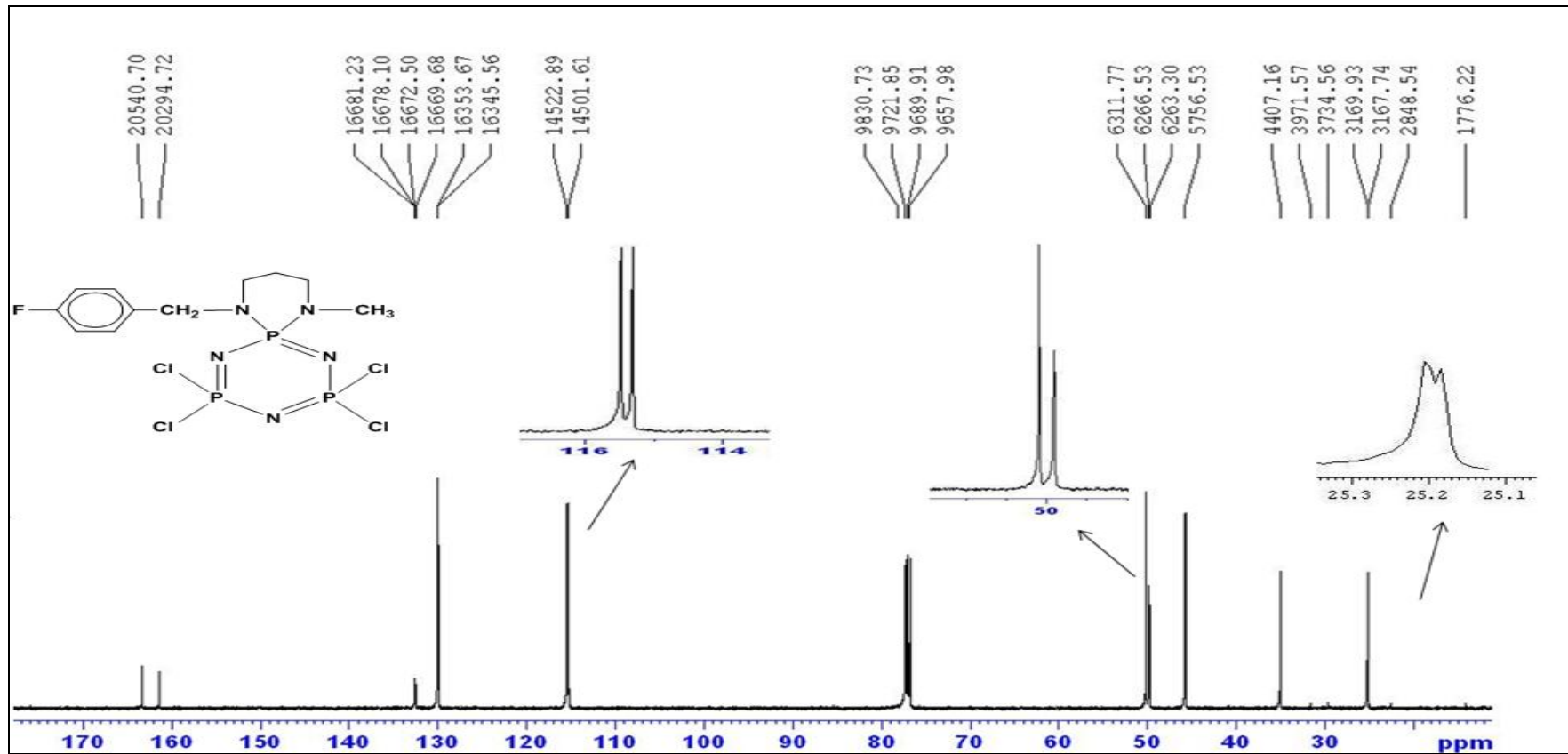
Bileşik (10)'un ^{13}C NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI (devam)

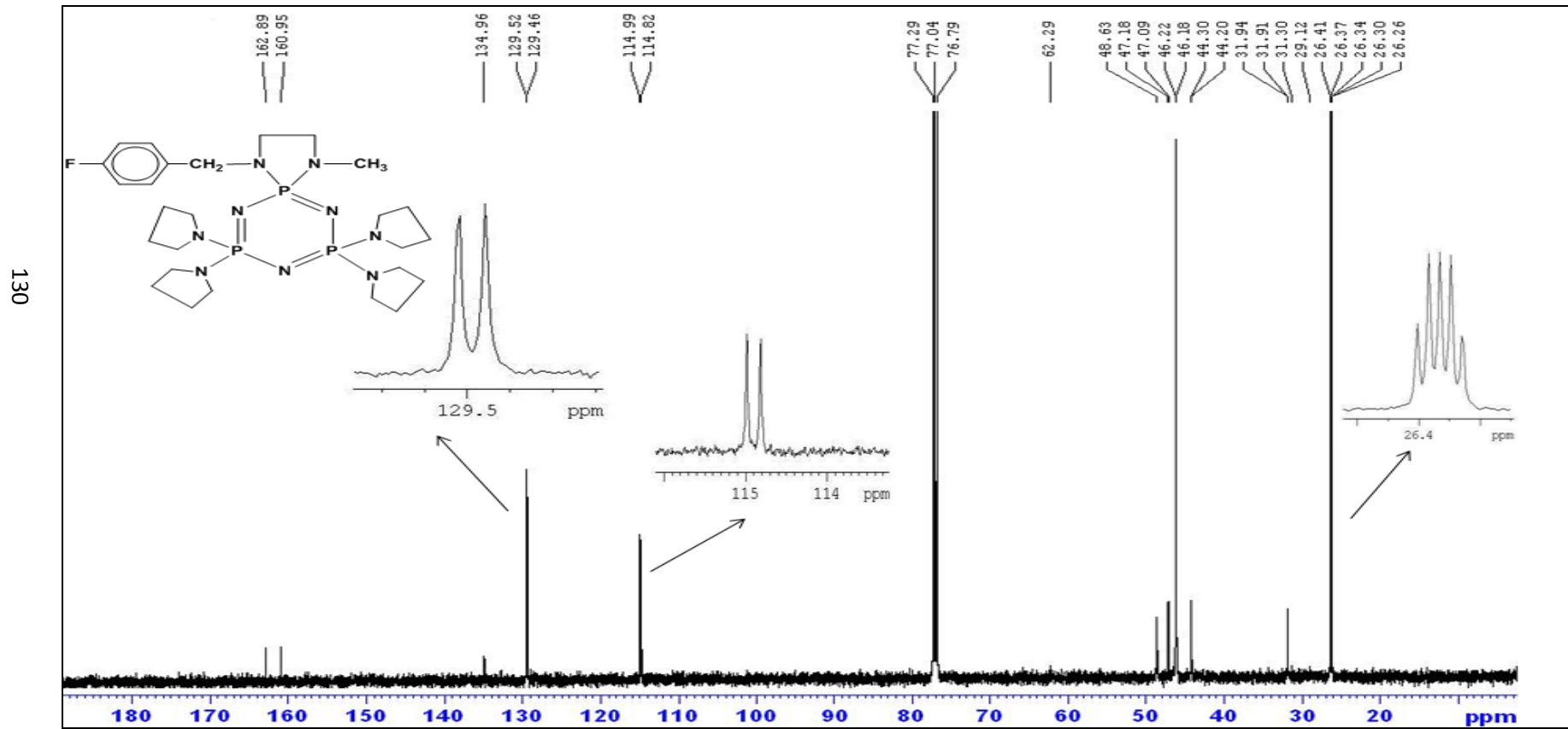
Bileşik (11)'in ^{13}C NMR Spektrumu

129



EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI (devam)

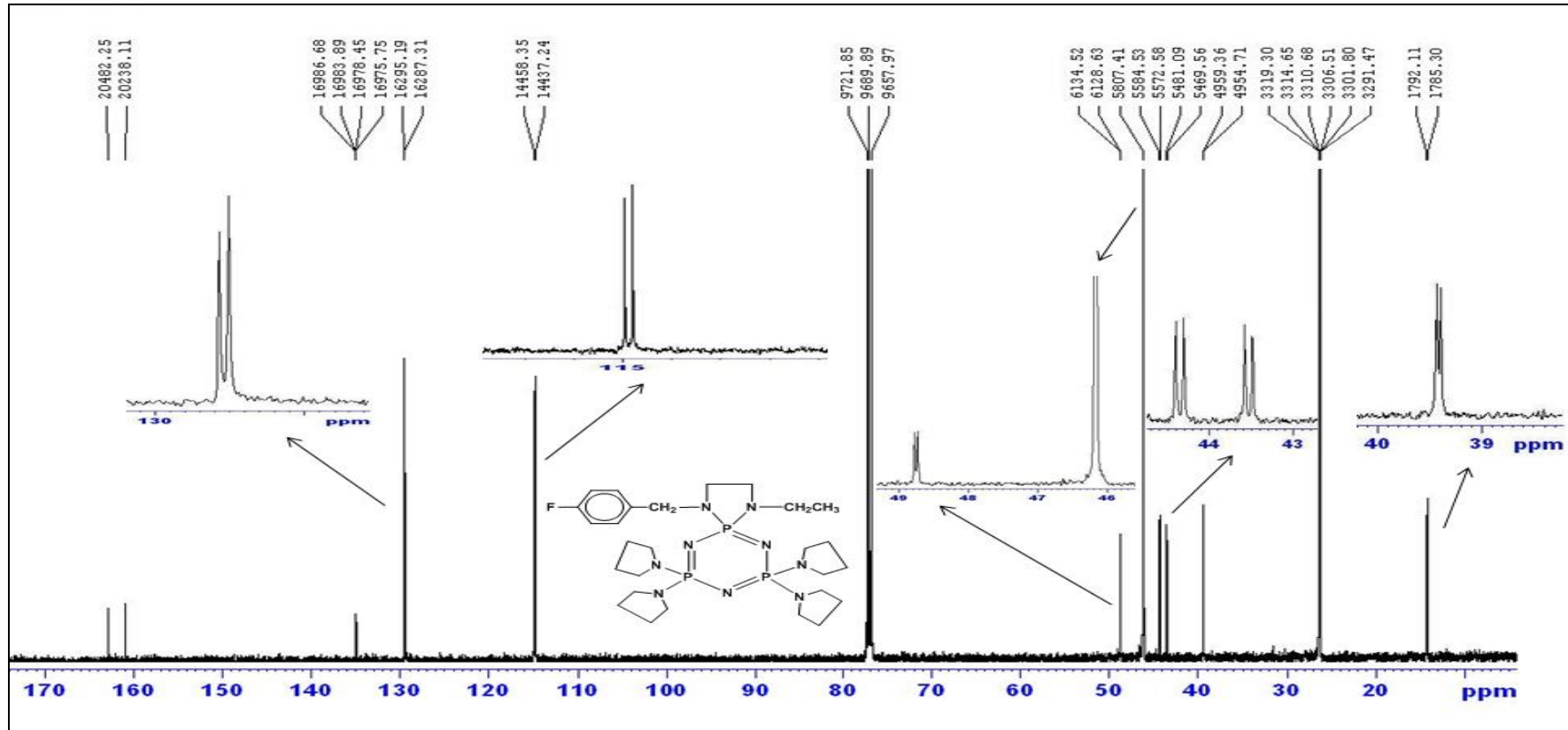
Bileşik (12)'nin ^{13}C NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (13)'ün ^{13}C NMR Spektrumu

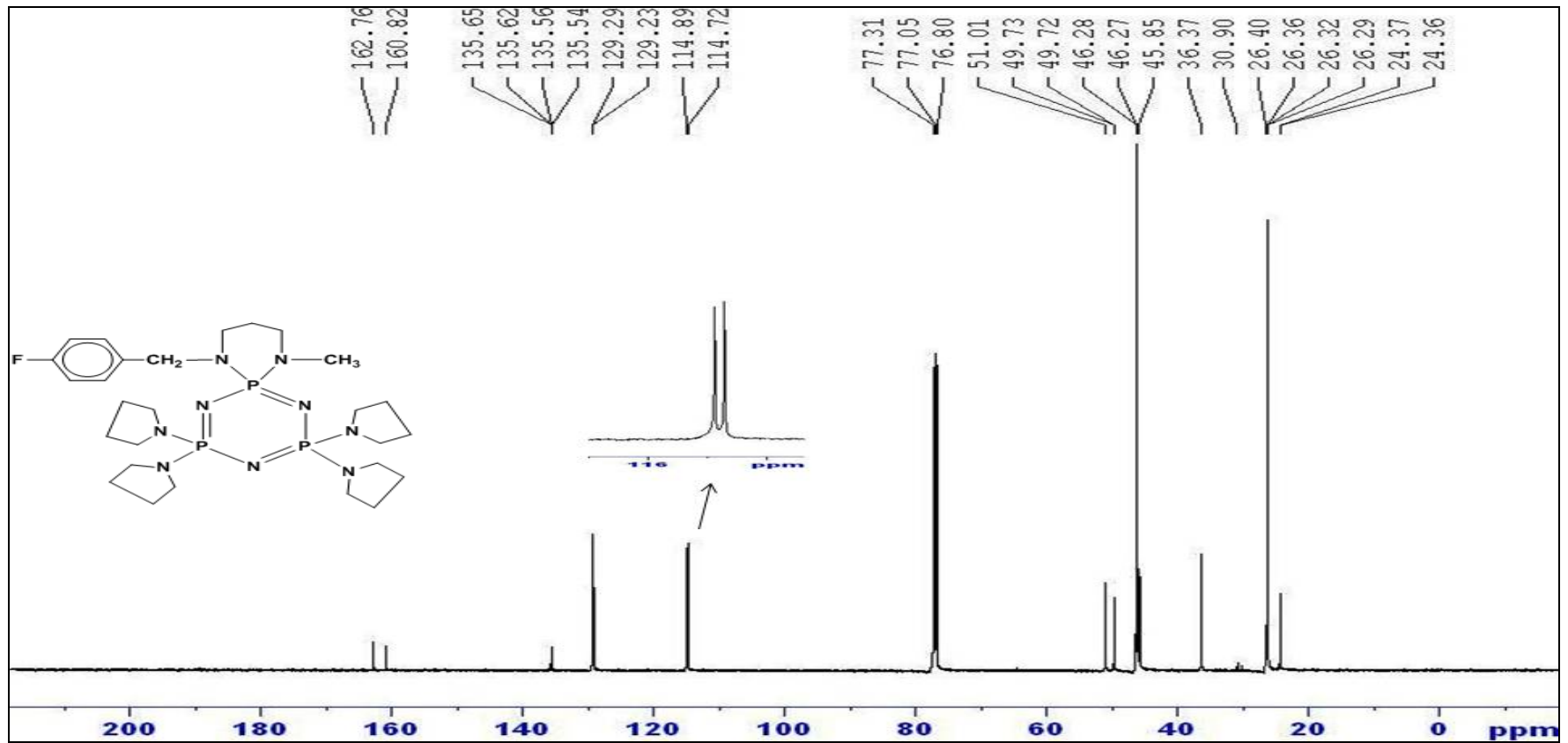
131



EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (14)'ün ^{13}C NMR Spektrumu

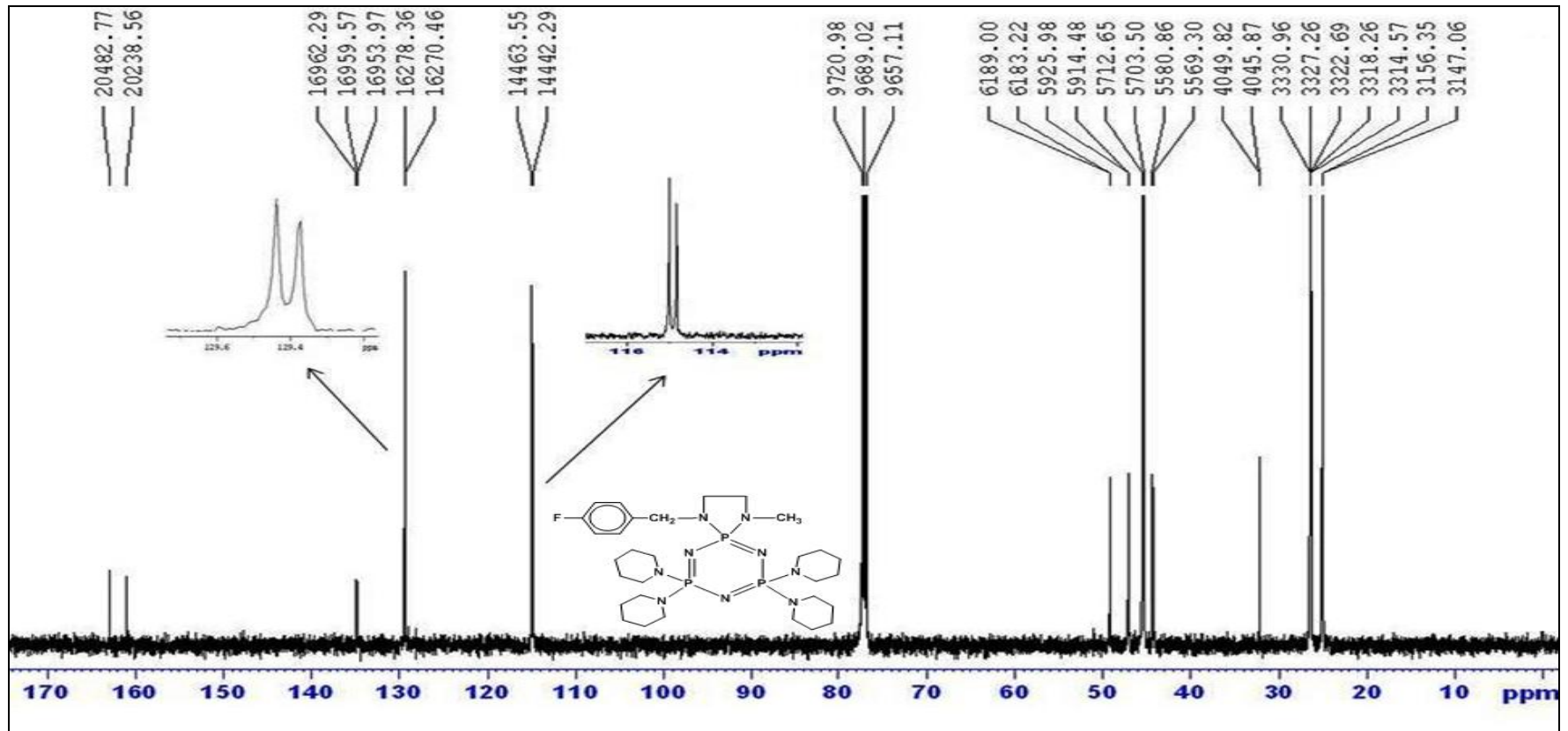
132



EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI (devam)

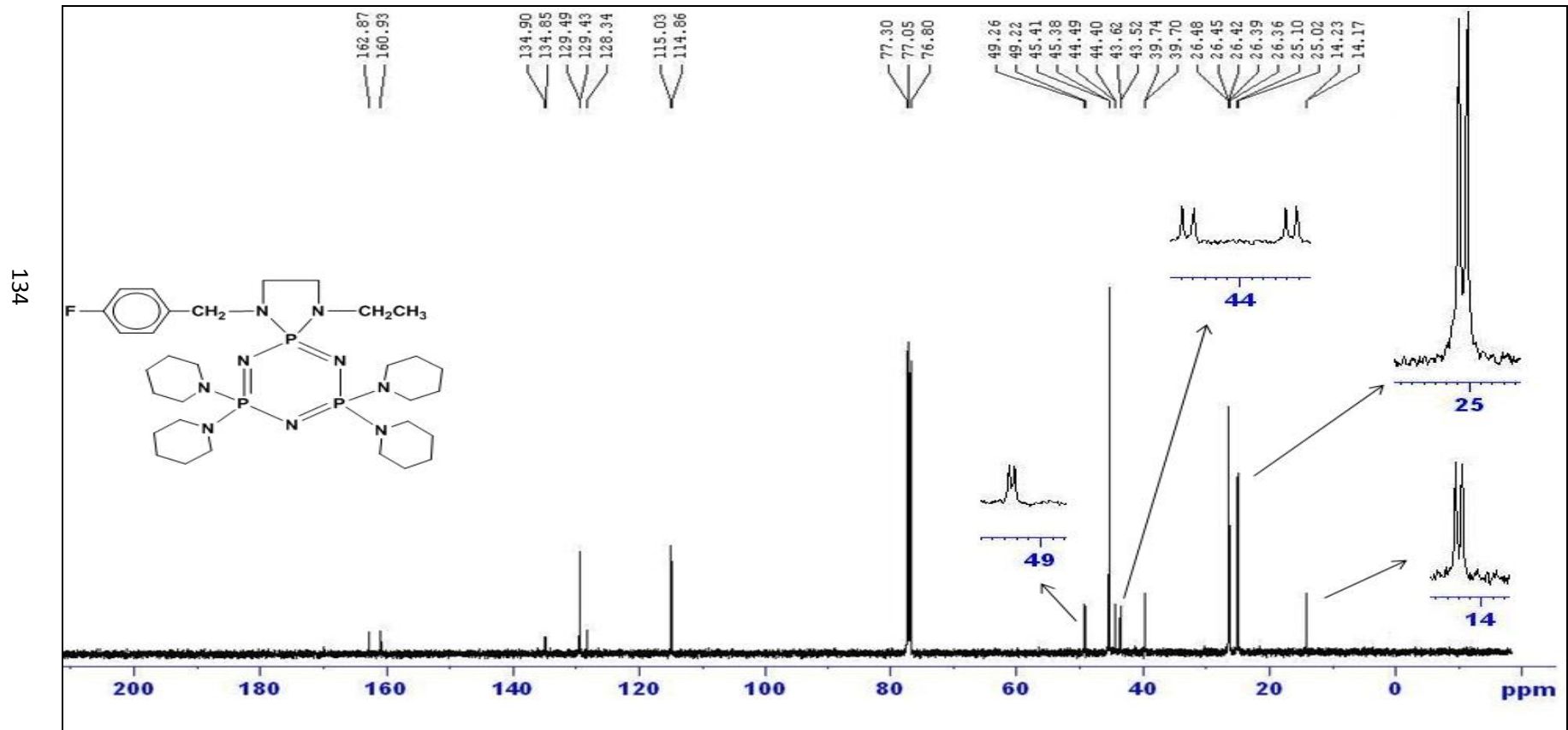
Bileşik (15)'in ^{13}C NMR Spektrumu

133



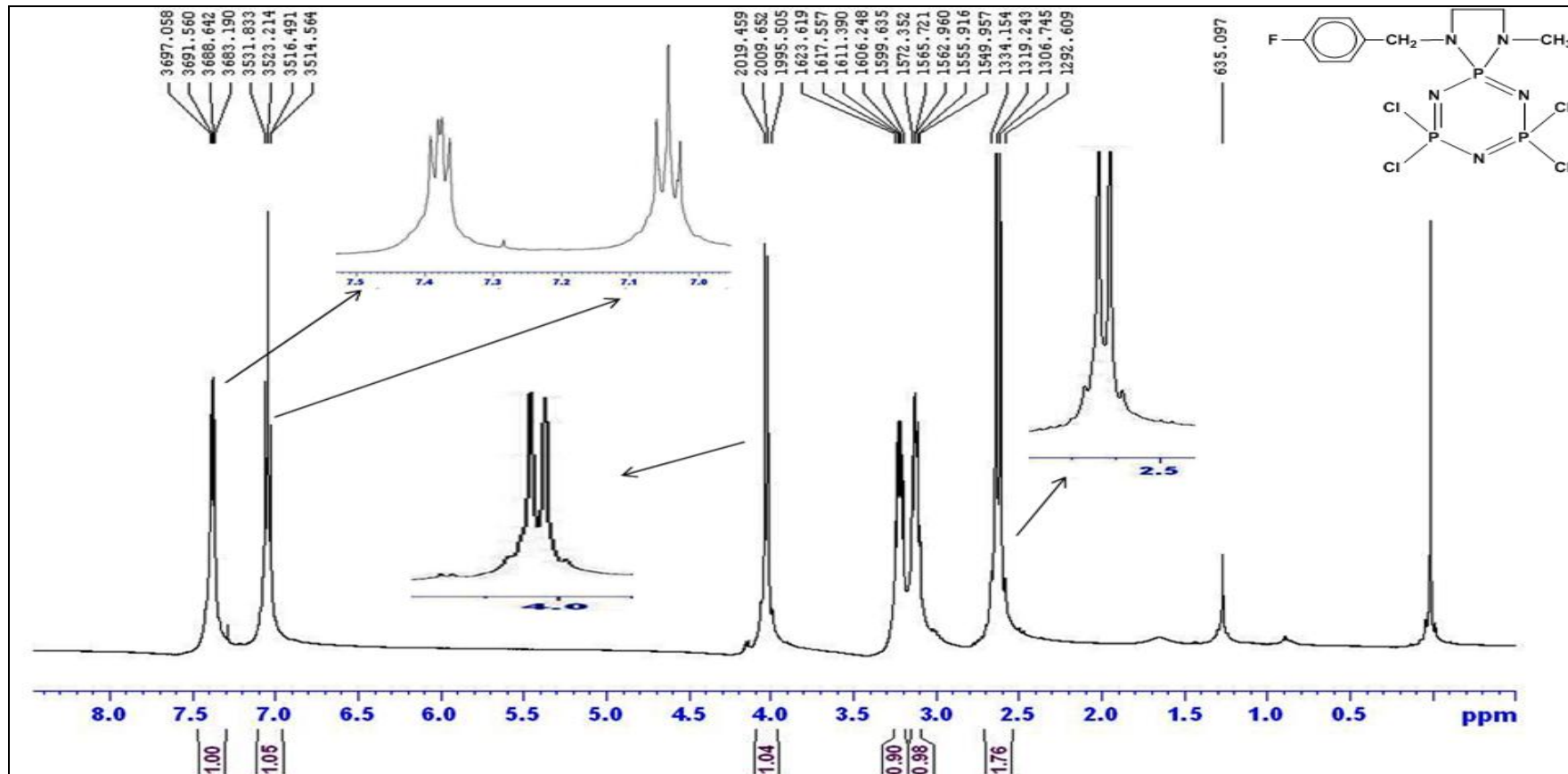
EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (16)'nın ^{13}C NMR Spektrumu



EK 5 ¹H NMR SPEKTRUMLARI

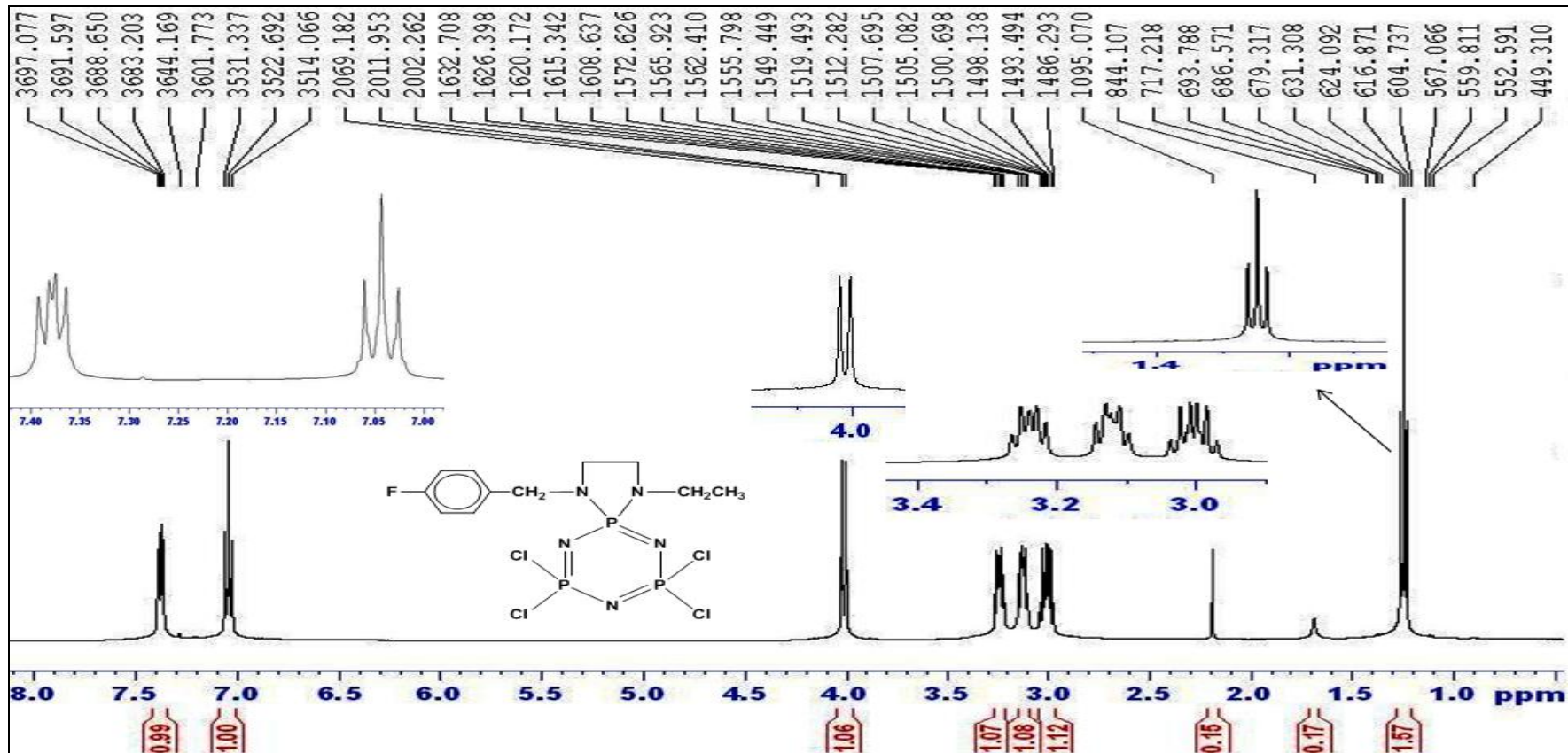
Bileşik (9)'un ¹H NMR Spektrumu



EK 5 ^1H NMR SPEKTRUMLARI (devam)

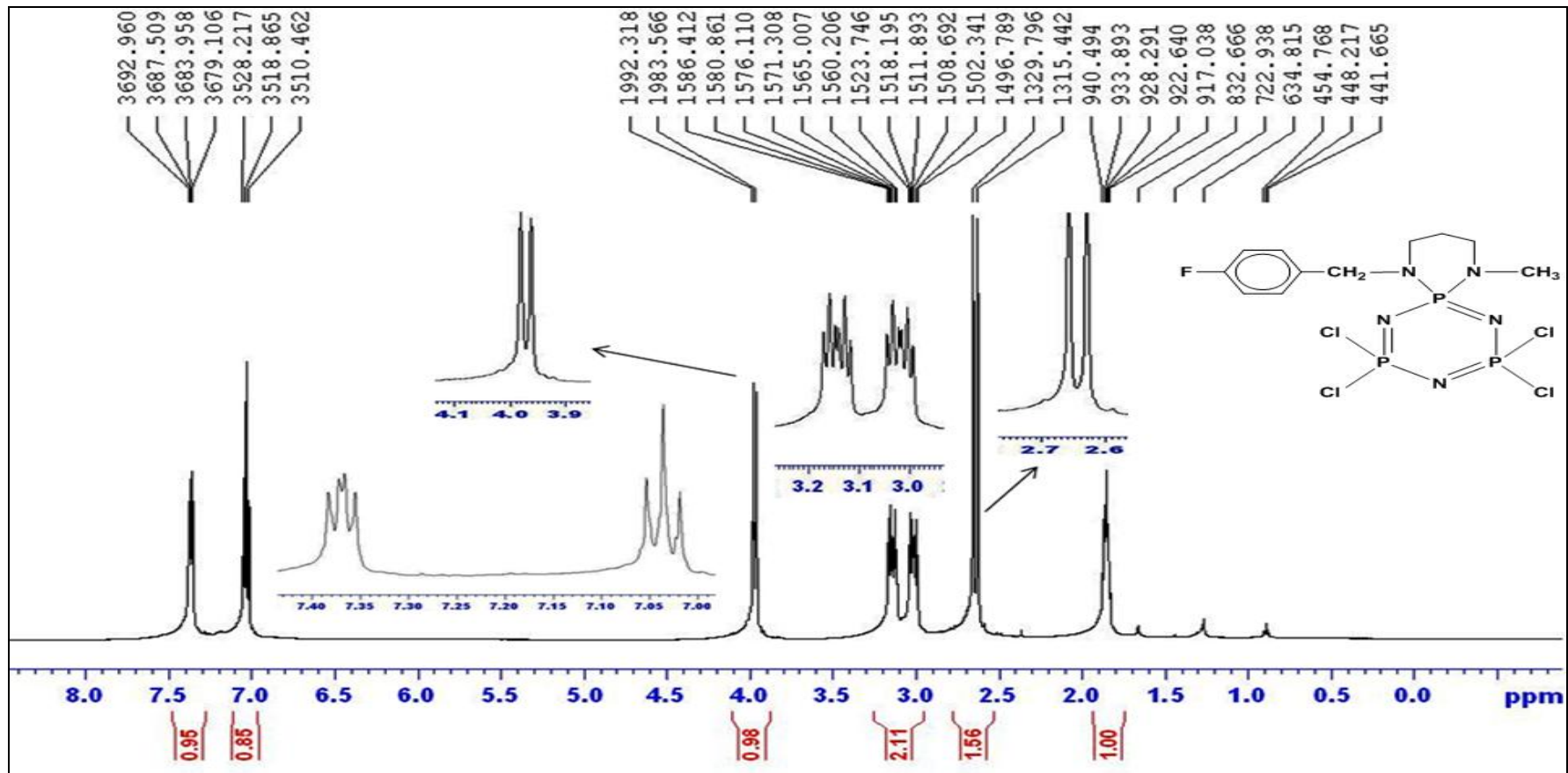
Bileşik (10)'un ^1H NMR Spektrumu

137



EK 5 ^1H NMR SPEKTRUMLARI (devam)

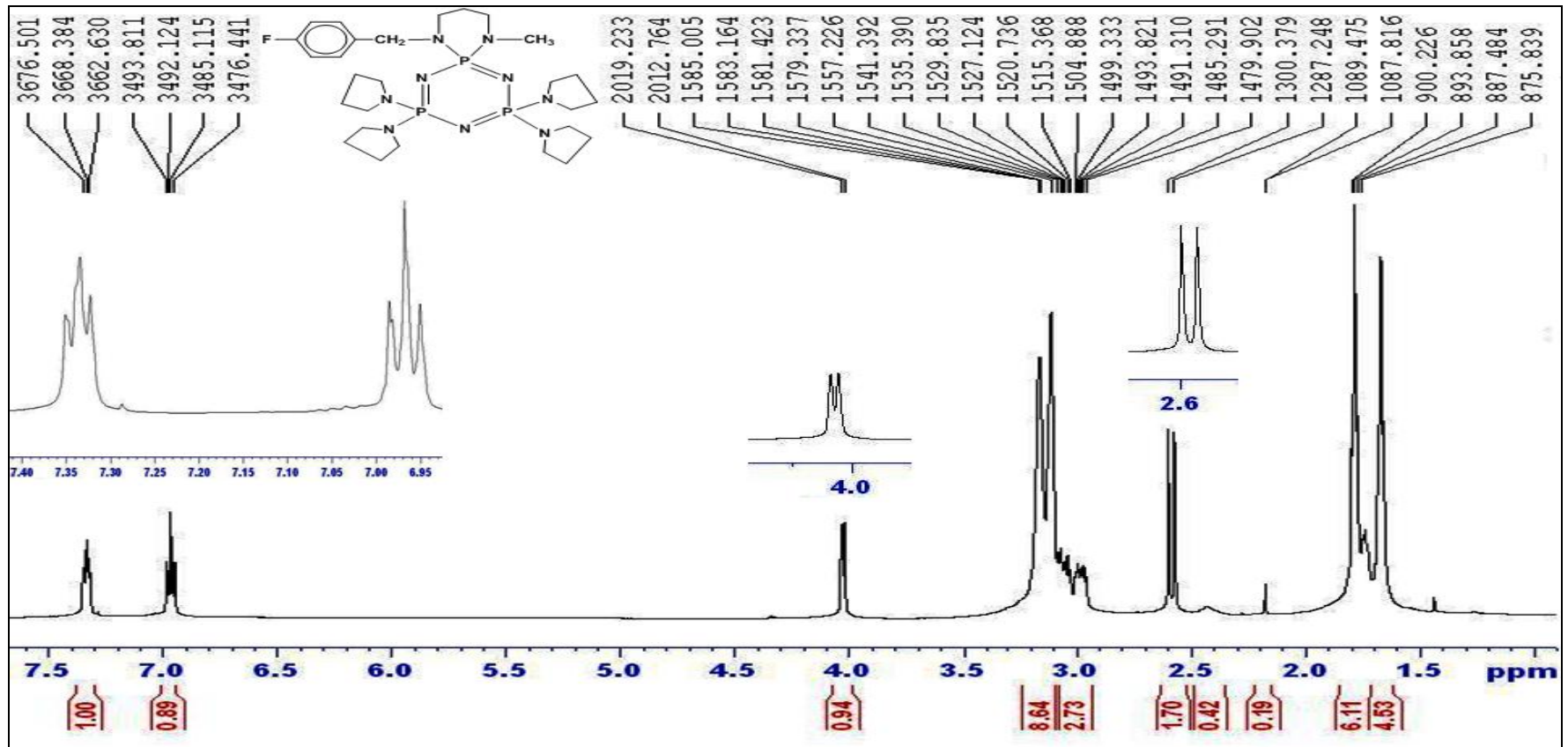
Bileşik (11)'in ^1H NMR Spektrumu



EK 5 ¹H NMR SPEKTRUMLARI (devam)

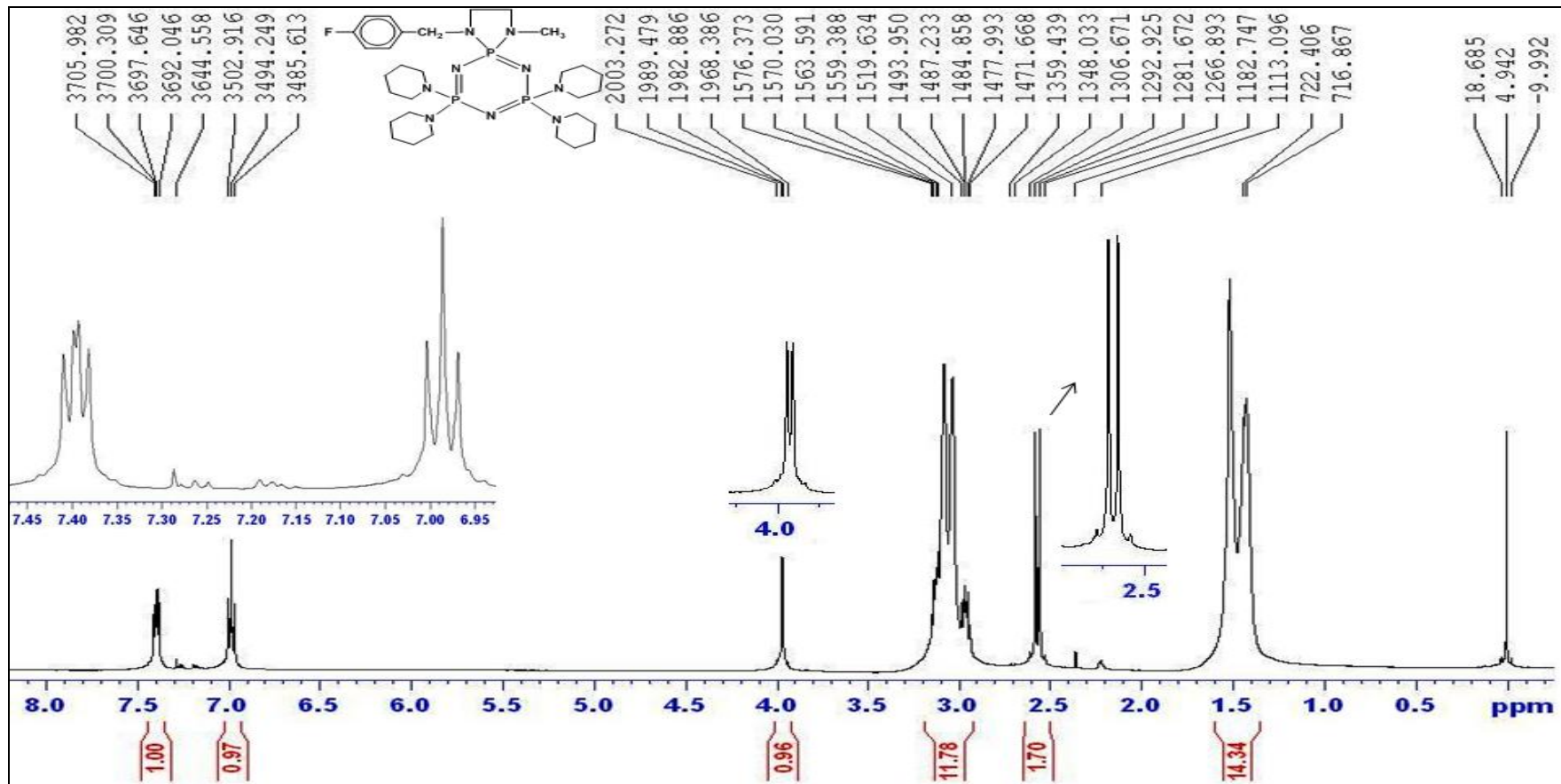
Bileşik (14)'ün ¹H NMR Spektrumu

141



EK 5 ¹H NMR SPEKTRUMLARI (devam)

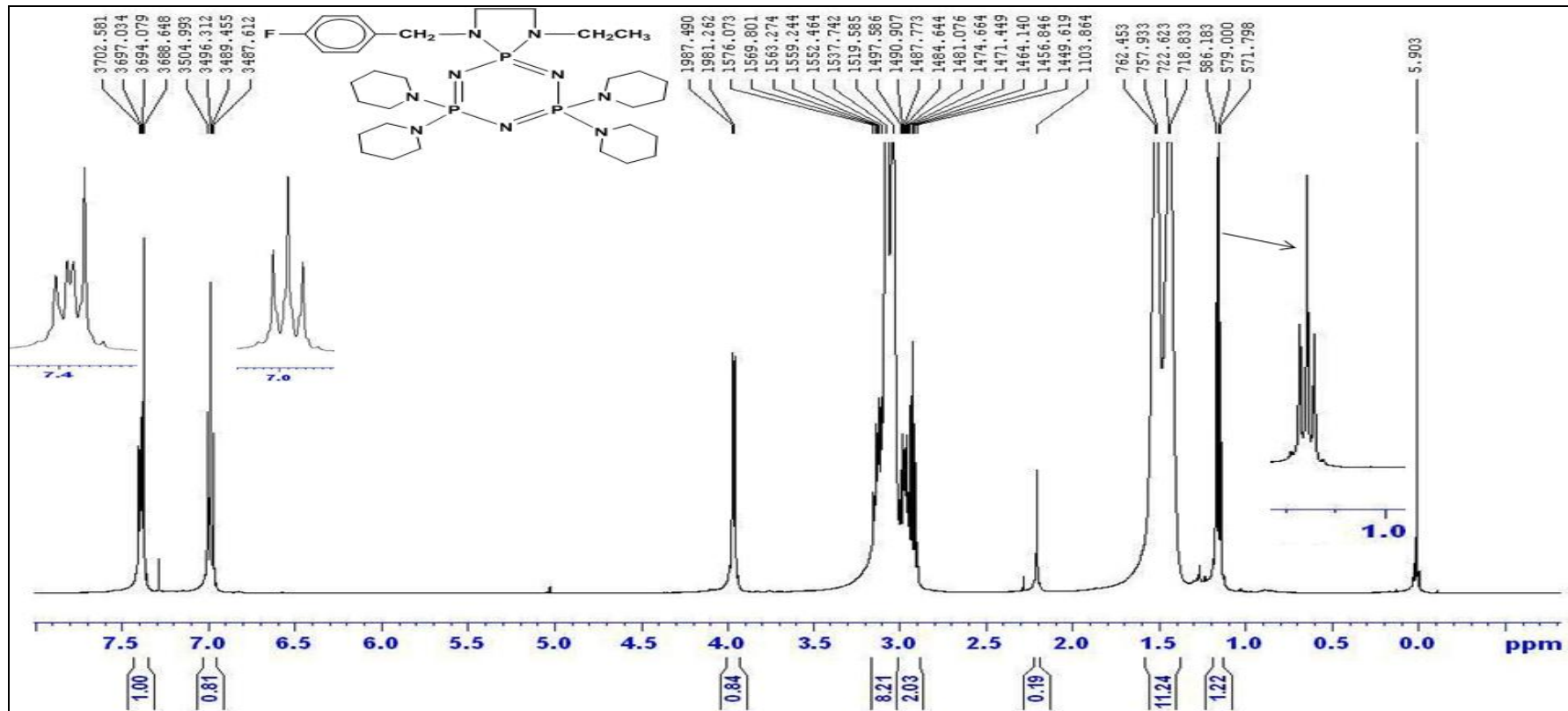
Bileşik (15)'in ¹H NMR Spektrumu



EK 5 ^1H NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (16)'nin ^1H NMR Spektrumu

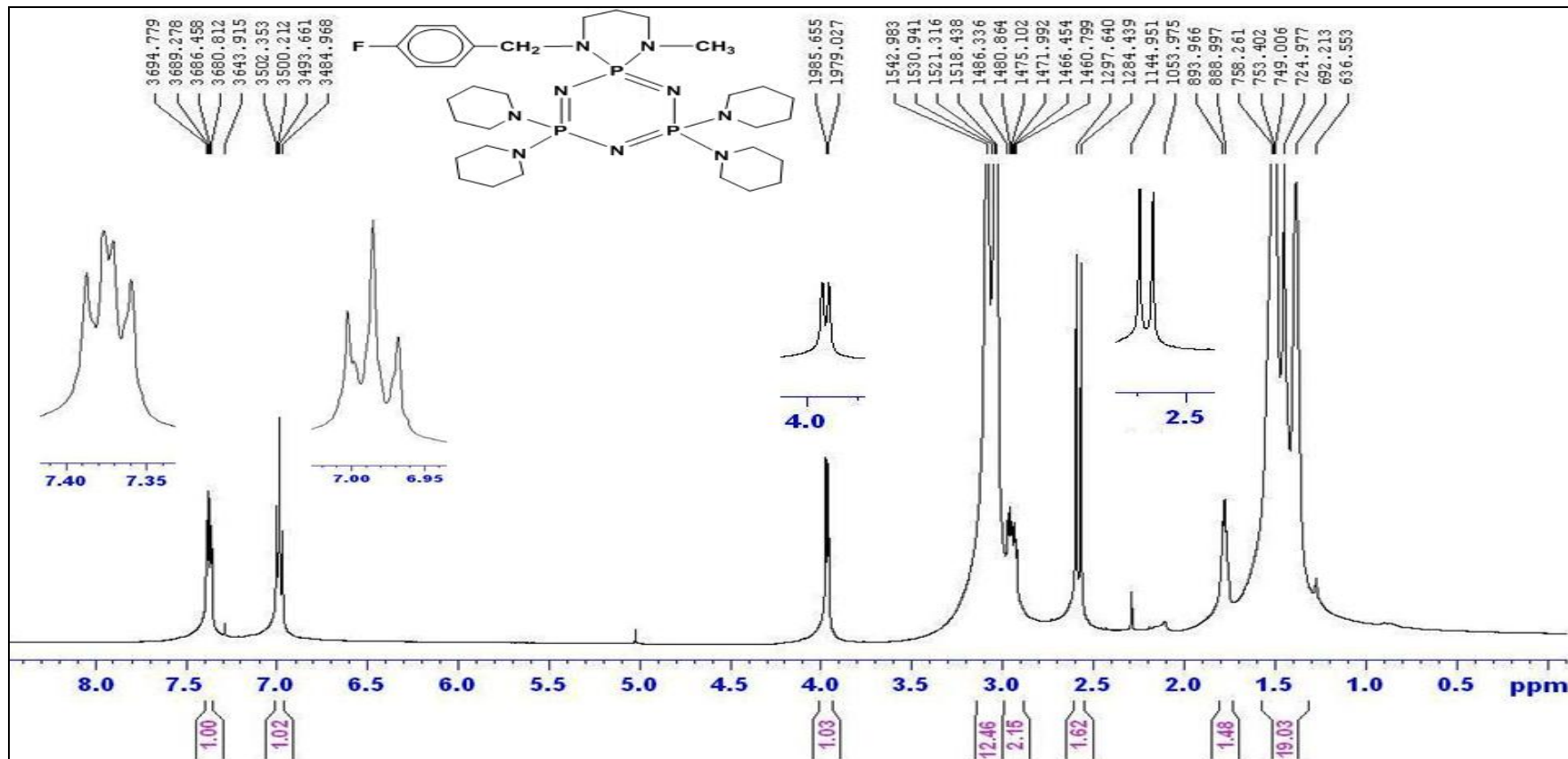
143



EK 5 ¹H NMR SPEKTRUMLARI (devam)

Bileşik (17)'nin ¹H NMR Spektrumu

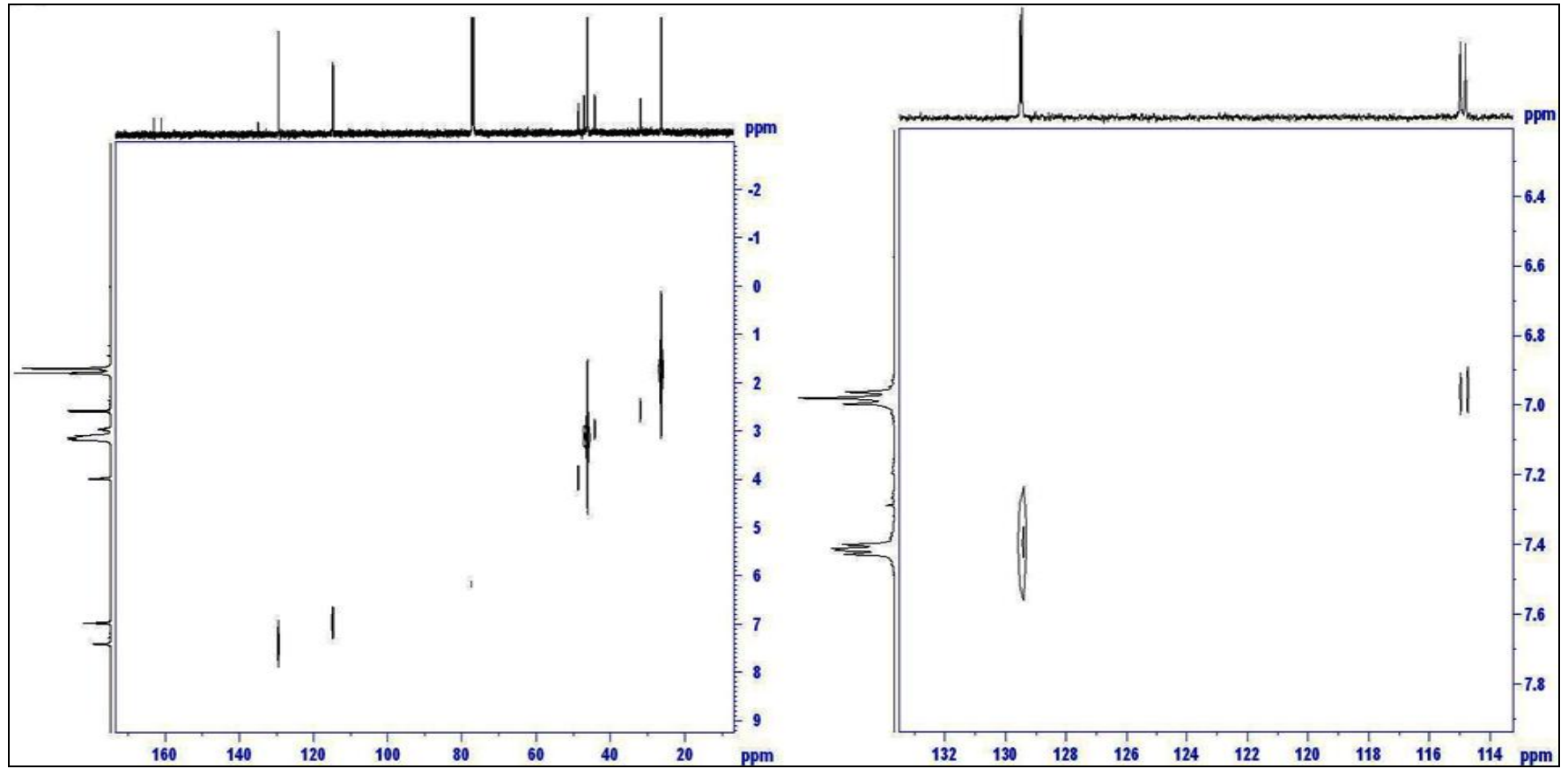
144



EK 6 HSQC NMR SPEKTRUMU

Bileşik (12)'nin HSQC NMR Spektrumu

145



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin AKBAŞ

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 23.07.1985

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Çubuk Anadolu Lisesi, Ankara (1999-2003)

Üniversite : Kırıkkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,
Kırıkkale (2004-2008)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim
Dalı, Ankara(2008-2011)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yılı

Araştırma Görevlisi : Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya
Bölümü, Tokat (2009-)

Bildirileri

1. The 11th International Chemistry Conference and Exhibition (11 ICCA) “The Role of Chemistry in Development of Africa”, 20th-23rd November 2010, Luxor, Egypt; Hüseyin Akbaş, Aytuğ Okumuş, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Hakan Dal, “Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties of tetrakis(pyrrolidino)-mono(4-fluorobenzyl)-spiro-phosphazenes”, Anorganik Kimya Poster Bildiri, P63-II, Sayfa 27.
2. III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi; Hüseyin Akbaş, Aytuğ Okumuş, Zeynel

Kılıç, Tuncer Hökelek, Hakan Dal, “Tetrakis(piperidino)-mono-(4-florobenzil)-spiro-fosfazenlerin sentezi, kristal yapıları ve spektroskopik özellikleri”, Anorganik Kimya Poster Bildiri, P160, Sayfa 188.

3. III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 19-22 Mayıs 2011, Çanakkale, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi; Ahmet Karadağ, Hüseyin Akbaş, Deniz Demirkapı, Öznur Demir, “2-Aminoetanol esaslı iyonik sıvıların sentezi, spektroskopik, termal ve iletkenlik özelliklerinin incelenmesi”, Anorganik Kimya Poster Bildiri, P6, Sayfa 34.