

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**3-HİDROKSİPİRİDİN TÜREVİ SİKLOFOSFAZENLERİN
GÜMÜŞ(I) KOMPLEKSLERİ**

**RÜŞTÜ GÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2016**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

3-HİDROKSİPİRİDİN TÜREVİ
SİKLOFOSFAZENLERİN GÜMÜŞ(I)
KOMPLEKSLERİ

RÜŞTÜ GÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. SERAP BEŞLİ
II. DANIŞMANI
DR. DERYA DAVARCI

GEBZE
2016

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**METAL COMPLEXES OF 3-
HYDROXYPYRIDINE DERIVATE
CYCLOPHOSPHAZENES**

RÜŞTÜ GÜR

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. SERAP BEŞLİ
II. THESIS SUPERVISOR
DR. DERYA DAVARCI

GEBZE

2016



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/06/2016 tarih ve 2016/43 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 15/07/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Rüştü GÜR' ün tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Serap BEŞLİ

ÜYE

: Prof. Dr. Serkan YEŞİLOT

ÜYE

: Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Tez kapsamında, 3-hidroksipiridin ile tamamen süstitüe olmuş siklotrifosfazen ve siklotetrafosfazen ligantları çeşitli gümüş tuzları ile etkileştirildi ve koordinasyon polimerleri sentezlendi. Elde edilen bileşiklerin yapıları tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü tekniği ile aydınlatıldı.

Öncelikle, heksaklorosiklotrifosfazen ve oktaklorosiklotetrafosfazen bileşikleri sırasıyla 3-hidroksipiridin ile etkileştirilerek tamamen süstitüe olmuş heksakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen (1) ve oktakis(3-piridiloksi)siklotetrafosfazen (2) ligantları hazırlandı. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ³¹P NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü çalışmalarından elde edilen veriler ile belirlendi.

Daha sonra 1 ve 2 ligantları, tamamlayıcı anyonları farklı olan (a) AgNO₃, (b) AgPF₆, (c) AgClO₄, (d) AgCF₃SO₃ tuzları ile etkileştirilerek 1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d koordinasyon polimerleri sentezlendi. Söz konusu bileşiklerin uygun kristalleri elde edilerek tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniği ile kristal yapıları belirlendi. Ancak 2d bileşiği için farklı kristallendirme teknikleri uygulanmasına rağmen uygun tek kristali elde edilemedi ve yapısı aydınlatılamadı.

Hazırlanan koordinasyon bileşiklerinde, ligantların koordinasyon modu, metal-ligant bağı oluşumu, kristal ağ yapıları, tamamlayıcı anyonun yapıya etkisi belirlendi. 1 ve 2 ligantının, halka içi ve halka dışındaki piridin gruplarında bulunan azot atomları sayesinde, metal iyonlarını bağlayabilme kapasitesine ve çok yönlü koordinasyon modlarına sahip olabilen birer ligant oldukları görüldü. Ayrıca 1a, 1d, 2a, 2b, 2c koordinasyon polimerlerinin üç boyutlu (3D), 1b ve 1c koordinasyon polimerlerinin ise iki boyutlu (2D) olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Siklofosfazen, 3-Hidroksipiridin, Koordinasyon Polimeri, Kristal Yapı, Gümüş Kompleksleri.

SUMMARY

In this thesis, cyclotriphosphazenes and cyclotetraphosphazenes ligands which fully substituted with 3-hydroxypyridine were reacted with various silver salt and coordination polymers were synthesized. The structures of obtained compounds were determined by single crystal X-ray diffraction measurement.

Firstly, hexachlorocyclotriphosphazene and octachlorocyclotetraphosphazene compounds were reacted with 3-hydroxypyridine and fully substituted hexakis(3-pyridyloxy)cyclotriphosphazene ligand (1) and Octakis(3-pyridyloxy)cyclotetraphosphazenes (2) were prepared. The structures of products were determined by mass spectrometry, ^{31}P NMR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction measurement.

Subsequently, Ligand 1 and 2 were reacted with (a) AgNO_3 , (b) AgPF_6 , (c) AgClO_4 , (d) AgCF_3SO_3 salts and 1a, 1b, 1c, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d coordination polymers were synthesized. Suitable crystals of these compounds were obtained and the structures were defined by single crystal X-ray diffraction measurement. In spite of trying different crystallization techniques, suitable single crystal of compound 2d was not able to gained. For this reason, structure of 2d was not able to determined.

Coordination modes of ligands, bounding way of Metal-Ligand, counteranion effect on structure, crystal framework of synthesized coordination polymers were determined. 1 and 2 Ligands have been showed that versatile coordination modes which capacity of binding metal ions with endocyclic nitrogen and exocyclic pyridine nitrogen donor atoms. In addition, it is determined that 1a, 1d, 2a, 2b, 2c coordination polymers are three dimensional (3D), 1b and 1c coordination polymers are two dimensional (2D).

Key Words: Cyclophosphazene, 3-Hydroxypyridine, Coordination polymer, Crystal structure, Silver Complexes.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı yapabilmem için her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren, sabrını, güler yüzünü hiç esirgemeyen, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Serap BEŞLİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yürütücüsü olduğu projede çalışmama imkân sağlayan, bu tez konusunu bana öneren, bilgi birikimi, sabrı, güler yüzü, ilgisi ile her zaman bana destek olan Dr. Derya DAVARCI'ya saygı ve şükranlarımı sunarak kendisine teşekkürü borç bilirim.

İyi, kötü her dönemde yanımda olan, desteklerini hiç esirgemeyen arkadaşım Hakan CANTÜRK'e, bilgi ve tecrübelerini paylaşan, yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Ar. Gör. Ceylan MUTLU, Semih DOĞAN ve Gül TEKE'ye teşekkür ederim.

Manevi desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim Anorganik Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma ve diğer laboratuvarlarda çalışan değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarım sırasında bana her türlü maddi, manevi desteği veren, büyük anlayış ve sabır gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen başta annem olmak üzere ailemin tüm fertlerine en içten şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmayı maddi olarak destekleyen 114Z566 numaralı TÜBİTAK Projesine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Trimer ve Tetramerin Alkollerle Reaksiyonları	3
2.2. Trimer ve Tetramerin Hidroksipiridin Türevleri ile Reaksiyonları	6
2.3. Siklofosfazenlerin Kompleksleşme Reaksiyonları	10
2.3.1. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Halka Azotunun Kullanılması	10
2.3.2. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Halka Fosforunun Kullanılması	12
2.3.3. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Fosfazen Halkasına Bağlı Grupların Kullanılması	13
2.3.4. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Halka Azotu ve Bağlı Grupların Kullanılması	15
2.4. Siklofosfazenlerin Gümüş (Ag) ile yaptığı kompleksler	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM	20
3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	20
3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar	21
3.3. Genel İşlemler	22
3.3.1. Trimer ve Tetramer' in Saflaştırılması	22
3.3.2. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması	22
3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması	22
3.4. Deneysel Çalışmalar	23
3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3-Hidroksipiridinin Reaksiyonu	23
3.4.2. Oktaklorosiklotetrafosfazen ile 3-Hidroksipiridinin Reaksiyonu	24

3.4.3.1 Ligantının AgNO ₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1a)	25
3.4.4.1 Ligantının AgPF ₆ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1b)	25
3.4.5.1 Ligantının AgClO ₄ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1c)	26
3.4.6.1 Ligantının AgCF ₃ SO ₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1d)	26
3.4.7.2 Ligantının AgNO ₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2a)	27
3.4.8.2 Ligantının AgPF ₆ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2b)	27
3.4.9.2 Ligantının AgClO ₄ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2c)	28
3.4.10.2 Ligantının AgCF ₃ SO ₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2d)	28
3.5. Bulgular	29
3.5.1. Bileşik 1' in (Hekzakispiridiloksisiklotrifosfazen, HPCP) Yapı Analizi	29
3.5.2. Bileşik 2' nin (Oktakispiridiloksisiklotrifosfazen, OPCP) Yapı Analizi	31
3.5.3. 1a {[Ag ₂ (HPCP)](NO ₃) ₂ ·H ₂ O} _n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	34
3.5.4. 1b {[Ag ₂ (HPCP)(CH ₃ CN)](PF ₆) ₂] _n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	36
3.5.5. 1c {[Ag ₂ (HPCP)(CH ₃ CN)](ClO ₄) ₂] _n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	38
3.5.6. 1d {[Ag(HPCP)](CF ₃ SO ₃) _n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	40
3.5.7. 2a {[Ag ₂ (OPCP)](NO ₃) ₂] _n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	42
3.5.8. 2b {[Ag ₂ (OPCP)](PF ₆) ₂] _n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	44
3.5.9. 2c {[Ag ₂ (OPCP)](ClO ₄) ₂] _n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi	46
3.5.10. Sentezlenen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları	49
3.5.11. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analiz Sonuçları	58
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	59
4.1. Siklotrifosfazen Türevi 1a, 1b, 1c ve 1d Koordinasyon Polimerlerinin Kristal Yapılarından Elde Edilen Sonuçlar	59
4.2. Siklotetrafosfazen Türevi 2a, 2b, 2c Koordinasyon Polimerlerinin Kristal Yapılarından Elde Edilen Sonuçlar	60

4.3. Sentezlenen Ligantlardaki ve Koordinasyon Polimerlerindeki Fosfazen halkasının Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	67
EKLER	68



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
Å	: Ångström
°C	: Celcius Cinsinden Sıcaklık Birimi
δ	: Kimyasal Kayma
α	: Fonksiyonel Grubun Bağlı Olduğu İlk Atom
¹ H	: Hidrojen Atomunun 1 Kütle Numaralı İzotopu
³¹ P	: Fosfor Atomunun 31 Kütle Numaralı İzotopu
j	: Eşleşme Sabiti
K	: Kelvin Cinsinden Sıcaklık Birimi
M _w	: Molekül Ağırlığı
M ⁺	: Moleküler İyon
E.N.	: Erime Noktası
Hz	: Hertz
mg	: Miligram
mmol	: Milimol
KH	: Potasyum Hidrür
H ₃ PO ₄	: Fosforik Asit
MeCN	: Asetonitril
DCM	: Diklorometan
CDCl ₃	: Dötero Kloroform
TMS	: Tetrametilsilan
NaH	: Sodyum Hidrür
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
MALDI-	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş
TOF	: Zamanı Kütle Spektrometresi
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>		<u>Sayfa</u>
1.1:	En yaygın kullanılan fosfazen bileşikleri.	1
2.1:	Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları.	3
2.2:	Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları.	5
2.3:	Piridiloksi süstitüe 1 ve 2 siklotetrafosfazen ligantları.	6
2.4:	Hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ve Hekzakis(4-piridiloksi)siklotrifosfazen Ligantları.	7
2.5:	$N_3P_3(3,2-Obpy)_3$ ve $N_3P_3(2,3-Obpy)_3$ ligantları.	8
2.6:	Spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N-2)_4$ ligantı.	8
2.7:	Hekzakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantı.	9
2.8:	Piridiloksi ve bifenil süstitüe siklotetrafosfazen ligantları.	9
2.9:	Kompleksleşme reaksiyonlarında fosfazen halkasına bağlanma bölgeleri.	10
2.10:	Fosfazen ligantının bakır(II) asetat ile 4:3 Oranında Kompleksi.	11
2.11:	Amin türevi tetramerin $PtCl_2$ ile kompleksleşmesi.	11
2.12:	Kompleksleşmede halka fosforunun kullanıldığı bazı kompleksler.	12
2.13:	$[N_3P_3[(OC_5H_4N)Mn(CO)_3(bipy)]_6] \cdot (ClO_4)_6$ hekzakatyonik kompleksi.	13
2.14:	4-hidroksipiridin türevi siklofosfazen ligantının $CuCl_2$ kompleksi.	14
2.15:	Hekzakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantının $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzundan elde edilen koordinasyon polimeri.	14
2.16:	Piridiloksisiklofosfazenin heterometalik Zn_2/Cu koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	15
2.17:	Hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ile $CuCl_2$ 'ün trinükleer kompleksinin ORTEP diyagramı.	16
2.18:	Yapısal izomer Ni(II) komplekslerinin kristal yapıları.	16
2.19:	$[L(CuCl)_2](PF_6)_2$ kompleks bileşiğinin kristal yapısı.	17
2.20:	$[Ag(CH_2Cl_2)(P_3N_3Cl_6)_2]^+ [Al(OR)_4]^-$ kompleksinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.	18
2.21:	$\{[AgL]PF_6\}_\infty$ koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	19
2.22:	$\{[AgL](PF_6).0,5CH_3CN.0,5C_4H_{10}O\}_n$ bir boyutlu (1D)	19

	koordinasyon polimeri.	
3.1:	Trimer ile 3-hidroksipiridin'in reaksiyonu.	23
3.2:	Tetramer ile 3-hidroksipiridin'in reaksiyonu.	24
3.3:	1 ligandının AgNO ₃ tuzu ile etkileştirilmesi.	25
3.4:	1 ligandının AgPF ₆ tuzu ile etkileştirilmesi.	25
3.5:	1 ligandının AgClO ₄ tuzu ile etkileştirilmesi.	26
3.6:	1 ligandının AgCF ₃ SO ₃ Tuzu ile etkileştirilmesi.	26
3.7:	2 ligandının AgNO ₃ tuzu ile etkileştirilmesi.	27
3.8:	2 ligandının AgPF ₆ tuzu ile etkileştirilmesi.	27
3.9:	2 ligandının AgClO ₄ tuzu ile etkileştirilmesi.	28
3.10:	2 ligandının AgCF ₃ SO ₃ tuzu ile etkileştirilmesi.	28
3.11:	1 bileşiminin yapısı.	29
3.12:	1 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	29
3.13:	1 bileşiminin FT-IR spektrumu.	30
3.14:	1 bileşiminin Kütle spektrumu.	30
3.15:	1 bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	31
3.16:	2 bileşiminin yapısı.	31
3.17:	2 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	32
3.18:	2 bileşiminin FT-IR spektrumu.	32
3.19:	2 bileşiminin Kütle spektrumu.	33
3.20:	2 bileşiminin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.	33
3.21:	1a koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.	34
3.22:	1a koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	35
3.23:	1a koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.	35
3.24:	1b koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.	36
3.25:	1b koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	37
3.26:	1b koordinasyon polimerinin 2 boyutlu polimerik örgü yapısı.	37
3.27:	1c koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.	38
3.28:	1c koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	39
3.29:	1c koordinasyon polimerinin 2 boyutlu polimerik örgü yapısı.	39
3.30:	1d koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.	40
3.31:	1d koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	41
3.32:	1d koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.	41

3.33:	2a koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.	42
3.34:	2a koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	43
3.35:	2a koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.	43
3.36:	2b koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.	44
3.37:	2b koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	45
3.38:	2b koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.	46
3.39:	2c koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.	47
3.40:	2c koordinasyon polimerinin kristal yapısı.	48
3.41:	2c koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.	48



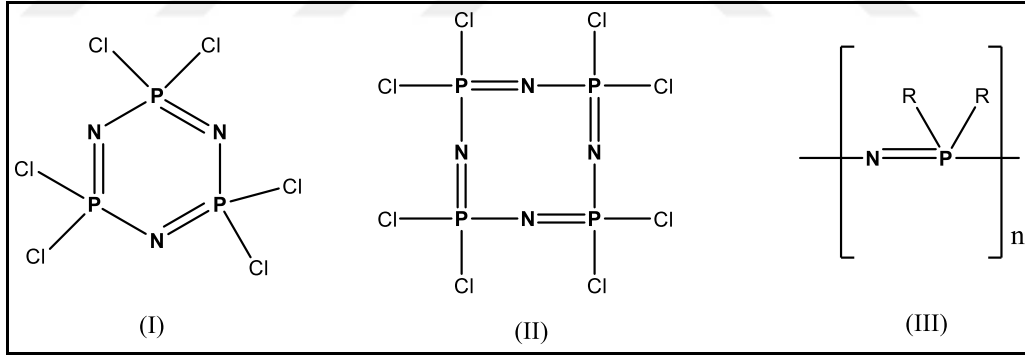
TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	20
3.2: Laboratuvar işlemlerinde ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.	21
3.3: 1 ve 2 Ligantlarına ait kristalografik veriler.	49
3.4: 1a ve 2a koordinasyon polimerlerine ait kristalografik veriler.	50
3.5: 1b ve 2b koordinasyon polimerlerine ait kristalografik veriler.	51
3.6: 1c ve 2c koordinasyon polimerlerine ait kristalografik veriler.	52
3.7: 1d koordinasyon polimerine ait kristalografik veriler.	53
3.8: 1, 1a, 1b bileşiklerine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.	54
3.9: 1c, 1d bileşiklerine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.	55
3.10: 2, 2a, 2b bileşiklerine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.	56
3.11: 2c bileşiğine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.	57
3.12: Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR verileri.	58
4.1: Sentezlenen bileşiklerin Q_T değerleri.	61
4.2: Elde edilen koordinasyon polimerlerinin kristal yapıları.	62

1. GİRİŞ

Fosfazenlerin tarihi, 1834'te Liebig ve Wöhler'in amonyak (NH_3) ve fosfor pentaklorürün (PCl_5) reaksiyonundan fosfam (NPNH)_n ve az miktarda, tanımlanamayan kristal yapıda olan bir ürün sentezlemelerine dayanmaktadır [1]. Fosfazenlerin deneysel formülü 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından NPCl_2 şeklinde açıklanmış ve sonraki yıllarda Gladstone, Holmes ve Wichelhaus tarafından fosfazen bileşiğinin molekül formülünün (NPCl_2)₃ şeklinde olduğu ispatlanmıştır. 1850 yılında en basit formülü NPCl_2 olarak belirlenen bileşiğin halkalı ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) yapısı 19. yüzyılın sonlarında doğru ilk defa H. N. Stokes tarafından önerilmiştir [2].

Fosfor ve azot atomu arasındaki çift bağ ile belirtilen fosfazen bileşikleri, içerdikleri $-\text{N}=\text{PX}_2-$ grubunun moleküldeki tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük moleküllü yapılardan, büyük moleküllü polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan düz zincirli veya halkalı inorganik bileşiklerdir. En yaygın olarak kullanılan üyeler heksaklorosiklotrifosfazatrien (I), oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (II) ve yüksek polimer (III) bileşikleridir (Şekil 2.1) [3].



Şekil 1.1: En yaygın kullanılan fosfazen bileşikleri.

Fosfazenler ile yapılan çalışmalar daha çok halkalı fosfazenler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun sebebi; yapısındaki aktif fosfor-halojen bağları sayesinde farklı gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vermesi ve farklı fosfazen bileşikleri oluşturabilmesidir. Elde edilen fosfazen bileşikleri bağlanan inorganik, organik ya da organometalik gruba göre farklı özelliklere sahip olabilmektedirler [4]. İnorganik polimerlerin geniş bir sınıfı olan yüksek molekül kütleli polifosfazenlerin sentezlerinde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca halkalı

fosfazenlerin koordinasyon kimyası ve organometalik kimyada ligand olarak kullanılması da son yıllarda hız kazanan bir çalışma alanı olmaya başlamıştır [5].

Fosfazenler çok geniş uygulama alanlarına sahiptir. Halkalı ve lineer fosfazenler antikansorejen ajanlar, böcek öldürücü pestisitler ve gübre gibi biyolojik olarak önemli maddelerde, katalizör, boya ve crown eter için destek maddesi olarak, yer değiştirme reaksiyonlarında transfer katalizörü, fosfazen dendimerleri için çıkış maddesi, anyonik polimerizasyon için termal başlatıcılar ve ışığa hassas maddeler olarak birçok kullanım alanı bulunmaktadır [6].

Bu tez kapsamında materyal ve yöntem kısmında açıklanan metotlar uygulanarak önce heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve daha sonra oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) azot donör atomu içeren 3-hidroksipiridin ile etkileştirilerek, tamamen süstitüe olmuş siklofosfazen bileşikleri (1 ve 2) ligant olarak sentezlendi. Elde edilen bu ligantların yapıları kütle analizi, FT-IR, ³¹P, spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca ligantlara ait uygun kristaller elde edildi ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniği ile kristal yapıları tespit edildi. Sentezlenen bu ligantlar, tamamlayıcı anyonları farklı olan (a) AgNO₃, (b) AgPF₆, (c) AgClO₄, (d) AgCF₃SO₃ tuzları ile etkileştirilerek siklofosfazenlerin Ag(I) metali ile kompleks bileşikleri sentezlendi ve kristallendirme teknikleri kullanılarak uygun kristalleri elde edildi. Sentezlenen kompleks bileşiklerinde, ligandın koordinasyon modu, metal-ligant bağı oluşumu, kristal ağ yapıları ve tuzlardaki anyonun kristal yapısı üzerine etkisi incelendi.

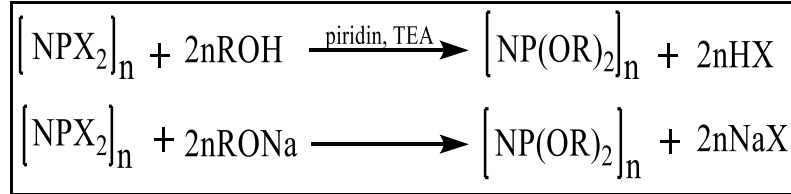
Tez kapsamında yaptığımız sentez, ayırma ve saflaştırma işlemleri, yapı belirleme çalışmaları Gebze Teknik Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları'nda yapıldı.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Trimer ve Tetramerin Alkollerle Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkoliz reaksiyonları fosfazen kimyasında en fazla çalışılan reaksiyonlardandır. Alifatik ve aromatik alkoller ile olan nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları genellikle nongeminal reaksiyon mekanizması üzerinden yürür. Aromatik alkollerle olan reaksiyonlar “Fenoliz Reaksiyonları” olarak da isimlendirilir. Alkoliz reaksiyonlarında genellikle alkollerin metal tuzları hazırlanır ve reaksiyon karışımında yan ürün olarak metal klorür oluşur. Serbest alkol kullanıldığı durumlarda, ortamdaki hidrojen halojenürleri tutmak ve reaksiyonun ilerleyişini hızlandırmak için tersiyer bir amin veya alkil karbonat tuzları kullanılır [7], [8].

Reaksiyon esnasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genelde kolay bir şekilde saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı yapılardır. Reaksiyonlar genel olarak aşağıdaki gibi (Şekil 2.1) formüle edilebilir. ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol veya diol’ü ifade edebilir. Bu yolla birçok fosfazen türevi sentezlenmiştir [9].



Şekil 2.1: Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları.

Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler:

- Nükleofilin türü:

Dallanmamış alkoksi grupları, ariloksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre çok daha kolay tepkime verir. Örneğin, trimer, tetramer veya poli(dikloro)fosfazen metoksit, etoksit ve n-propoksit ile çok kolay tepkime verirken, fenoksit için oldukça etkin şartlar gerekir.

- Diğer süstitüentlerin etkisi:

Süstitüe olmuş grupların türüne göre etkileri farklıdır. Örneğin, geminal $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve geminal- $N_3P_3Cl_2Ph_4$ bileşiklerinin metoksit, etoksit ve n-propoksit ile tepkimelerinde süstitüsyon derecesinin $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ şeklinde olduğu ve fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının tepkime verme gücünü azalttığı tespit edilmiştir [8]. 2,4-Diamino- 2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin trifloroetanol ile tepkimesinde ise, bir, iki, üç ve dört klor atomunun da yer değiştirdiği bileşikler elde edilmiş ve amin gruplarının önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir [10].

- Fosfazen halkası yada zincir büyüklüğünün etkisi:

Trimer, tetramer, diğer oligomerler ve polimerlerin süstitüsyon tepkimeleri içerisinde en kolay incelenen trimerin tepkimeleridir. Örneğin; trimerin bazik ortamda katekol ile tepkimesinden spirociklotrifosfazen bileşiği kolayca elde edilebilirken, tetramer analogu oldukça kritik şartlarda izole edilebilmiş, polimerin reaksiyonu sonucu ise parçalanmanın olduğu gözlenmiştir [9]. Trimerin süstitüsyon reaksiyonları pek çok alkoksit ve fenoksit ile 25 °C de ve on iki saatten daha az bir sürede tamamlanırken, poli(dikloro)fosfazenin reaksiyonları 70-80 °C de en az on altı saatte tamamlanabilmektedir. Hacimli gruplar olduğunda bu şartların çok daha ağır olması gerekmektedir.

- Çözücü etkisi:

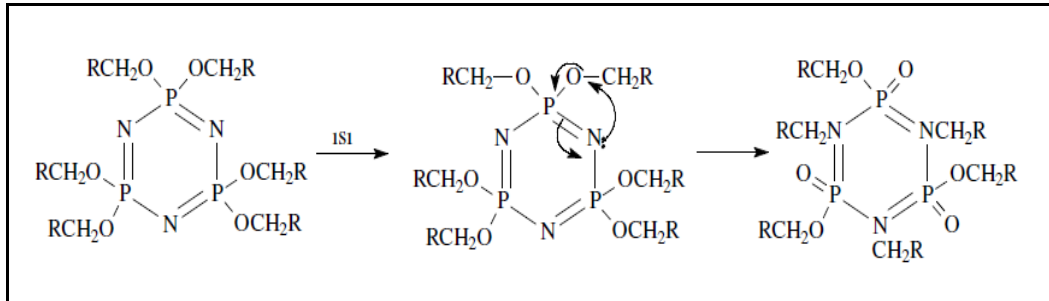
Bu tür tepkimelerde pek çok susuz organik çözücü kullanılabilir. Bunlar, tetrahidrofuran, benzen, dietileter, dioksan, toluen, pridin, ksilen vb. çözücülerdir. Ayrıca süstitüsyonda kullanılan alkolün fazlası da çözücü olarak kullanılabilir. Fosfor-halojen bağlarının hidrolize uğramaması için ortamın oldukça susuz olması gereklidir. Bundan dolayı özellikle diokzan, tetrahidrofuran gibi hidrofilik çözücüler, kullanılmadan önce iyice kurutulmalıdır. Çözücüler için diğer önemli hususlar ise polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Genelde çözücünün, elde edilen alkoksit veya ariloksiti çözmesi ve reaksiyon ortamındaki tuzları çözmemesi istenir. Ayrıca çözücü polaritesi de tepkime hızı ve mekanizması üzerinde etkilidir. Polar çözücüler alkoksit ya da ariloksit iyonlarının iyonlaşmasını kolaylaştırdığı için tepkime hızını artırır. Genel olarak süstitüsyon derecesi; dimetilformamit>diglim >tetrahidrofuran>benzen> dietileter şeklindedir.

- Bazın etkisi:

Çapraz bağlı polifosfazen sentezi dışında, bir çok tepkimede HCl tutucu bir baz, tepkime başlatılmadan reaksiyon ortamına eklenmelidir. Alkol veya fenolün sodyum tuzları eter ya da tetrahidrofuran çözeltilerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için sodyum veya potasyum hidroksitler kullanılabilir. Ancak bu metot yan reaksiyonların olduğu durumlarda kullanışlı değildir. Bu gibi durumlarda tuz tutucu olarak sodyum karbonat, trietilamin veya pridin kullanılır. Kullanılan bazlar bazı durumlarda alkollerin veya fenollerin iyonlaşmasını katalizleyebilir. Sodyum karbonat oldukça yavaş yürüyen bazı fenoliz tepkimelerinde HCl tutucu olarak daha kullanışlı olabilmektedir.

- Sıcaklığın etkisi:

Alkoxi fosfazen türevleri yalnız başlarına ya da bir alkil halojenür varlığında ısıtıldıklarında molekül içi göçme reaksiyonları sonucu tautomerleşerek okzosiklofosfazenlere dönüşürler (Şekil 2.2). Tautomerleşmenin, halka azotunun alkoxi grubunun α karbonu ile etkileşimi sonucu oluştuğuna inanılmaktadır [11].



Şekil 2.2: Alkoxi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları

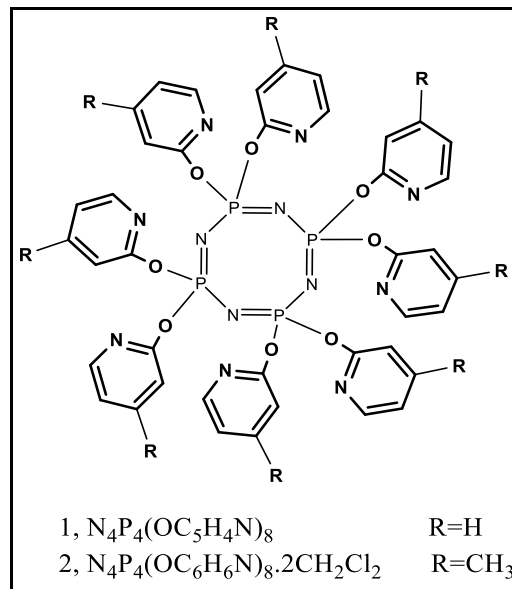
Bu mekanizma, tautomerleşmenin florofenoksi ve floroalkoksi türevlerinde görülmemesi ile de desteklenmiştir [12]. OR grubunun metoksi ve etoksi olduğu durumda bu reaksiyonlar oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir. Bundan dolayı böyle reaksiyonların düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir.

2.2. Trimer ve Tetramerin Hidroksipiridin Türevleri ile Reaksiyonları

Piridiloksi fosfazen türevlerinin eldesinde iki farklı yöntem kullanılmaktadır. İlk yöntemde; bileşiğin sodyum tuzu fosfazenle etkileştirilerek, oluşan ve çözünmeyen NaX tuzu (X= Cl, Br) reaksiyon karışımından süzülerek uzaklaştırılmaktadır. Diğer yöntemde ise; piridiloksi bileşiği, trietilamin veya K_2CO_3 gibi tuz tutucu bir bazın varlığında fosfazenle etkileştirilmektedir. Açığa çıkan HCl gazı, tuz tutucu tarafından tutularak reaksiyon ortamından ayrılmaktadır. Her iki yöntemde de oluşan tuzlar filtreden süzülmeğe ve geriye kalan çözülden çözücü buharlaştırılarak uzaklaştırılıp, kalan ürün uygun çözücülerle yıkanarak kurutulmaktadır.

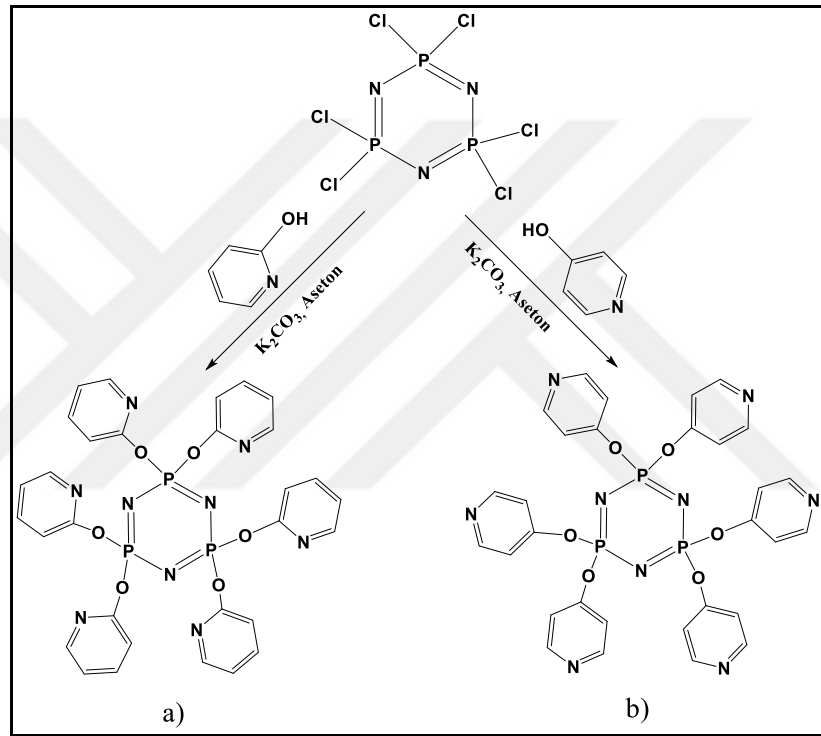
Piridiloksi siklofosfazenler; piridiloksi ligantının fosfazen halkasındaki fosfora oksijen atomu ucundan bağlandığı çok dişli koordinasyon ligantlarıdır. Son zamanlarda bu ligantların sentezi hız kazanmış ve tamamen veya kısmi süstitüe olmuş pek çok piridiloksi siklofosfazen ligandı sentezlenmiştir [13].

1 ve 2 siklotetrafosfazen ligantı 2-hidroksipiridin'in ya da 4-metil-2-hidroksipiridin'in sodyum tuzunun (NaH bazı kullanılarak) THF içerisinde tetramer ile reflux altında etkileştirilmesiyle sentezlenmiştir (Şekil 2.3). Bileşiğin tamamen süstitüe olduğu ^{31}P NMR spektroskopisi ve tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniği kullanılarak belirlenmiştir [14].



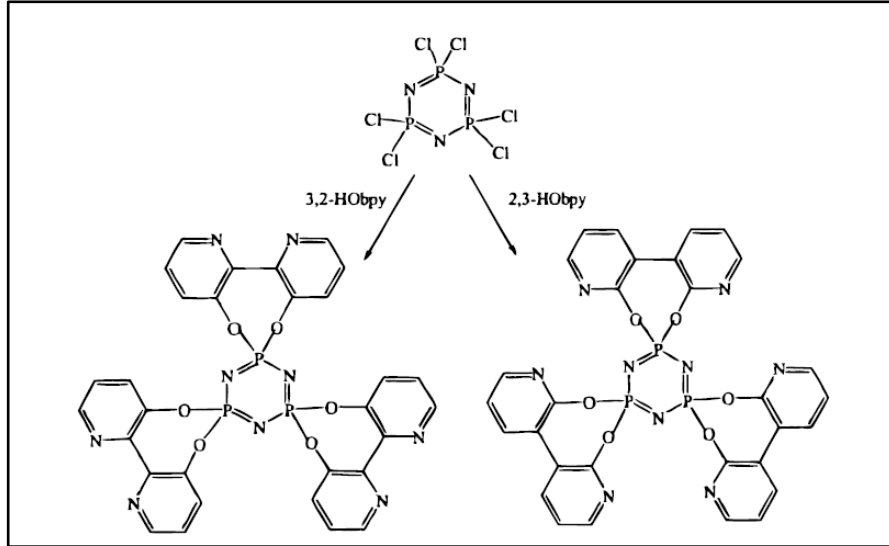
Şekil 2.3: Piridiloksi süstitüe 1 ve 2 siklotetrafosfazen ligantları.

Diğer bir çalışmada, trimer bileşiği aseton içerisinde, K_2CO_3 bazı varlığında 2-hidroksipiridin ve 4-hidroksipiridin ile ayrı ayrı etkileştirilerek tamamen süstitüe olmuş hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ve hekzakis(4-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantları sentezlenmiştir (Şekil 2.4). Bileşiklerin yapıları, uygun kristalleri elde edilerek tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan kompleksleşme çalışmalarında hekzakis(4-piridiloksi)siklotrifosfazen bileşiğinin ligant karakterinin yani kompleks oluşturma yeteneğinin diğerinden daha etkin olduğu tespit edilmiştir [15].



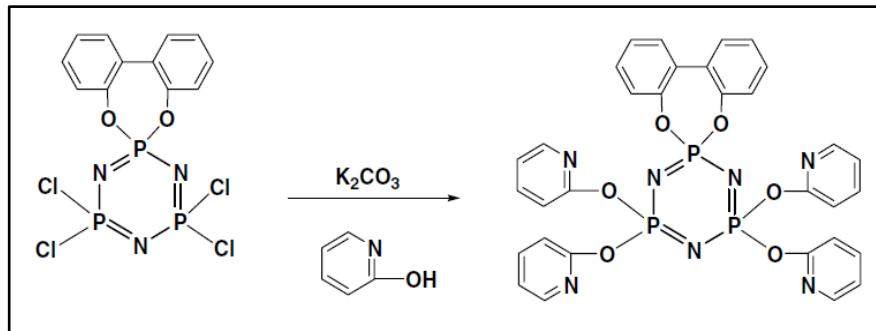
Şekil 2.4: a) Hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen, b) Hekzakis(4-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantları.

Bipiridil bileşikleriyle yapılan çalışmada, trimer önce THF içerisinde trietilamin bazıyla karıştırıldıktan sonra 3,3'-dihidroksi-2,2'-bipridin (3,2-HOObpy) ya da 2,2'-dihidroksi-3,3'-bipridin (3,2-HOObpy) ile etkileştirilmiştir ve tris spiro ürünler $N_3P_3(3,2-Obpy)_3$ ve $N_3P_3(2,3-Obpy)_3$ elde edilmiştir (Şekil 2.5). İki bileşiğin ^{31}P NMR spektroskopisinde kimyasal kaymaları (48.0 ppm, Me_2SO-d_6) ve (45.9 ppm, Me_2SO-d_6) ölçülmüştür ve yapıları tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniği kullanılarak belirlenmiştir [16].



Şekil 2.5: $N_3P_3(3,2\text{-Obpy})_3$ ve $N_3P_3(2,3\text{-Obpy})_3$ ligantları.

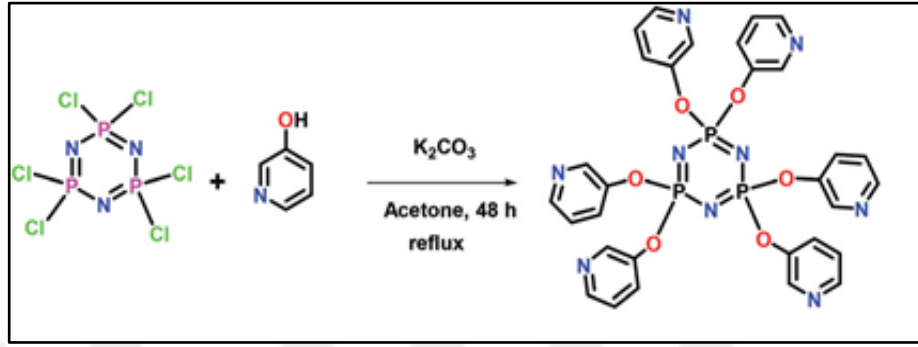
Daha önce üzerinde çalışılan hegzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantı ile koordinasyon davranışını karşılaştırmak için siklofosfazenin bazı uçları koordinasyona katılmayan gruplarla kapatılarak yeni ligant sentezlenmiştir. Bunun için trimer önce 2,2' dihidrosibifenil ile 1:1 oranında aseton içerisinde etkileştirilerek spiro- $[N_3P_3Cl_4(O_2C_{12}H_8)]$ bileşiği sentezlenmiştir [17]. Bu bileşik daha sonra 2-hidroksipiridin ile 1:4 oranında K_2CO_3 varlığında reflux altında etkileştirilerek spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N-2)_4$ ligantı sentezlenmiştir (Şekil 2.6). Ligantın yapısı tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniği kullanılarak belirlenmiştir [18].



Şekil 2.6: Spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N-2)_4$ ligantı.

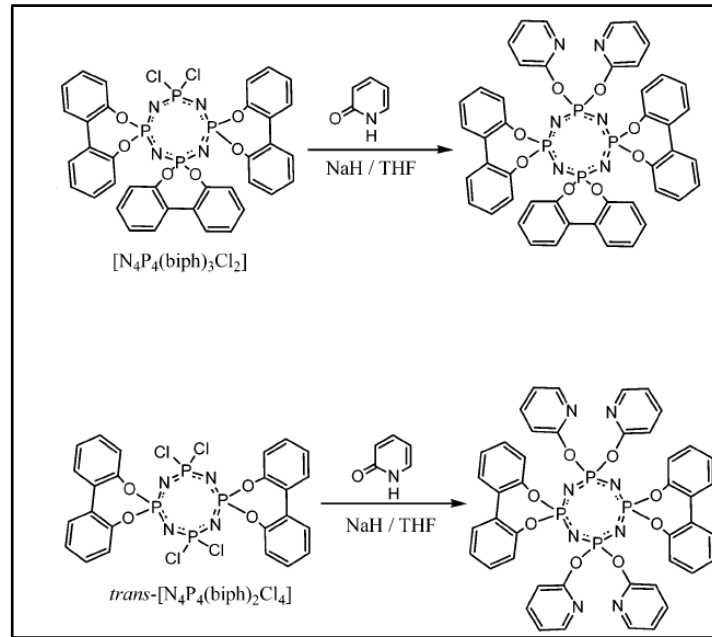
2-piridiloksisiklofosfazenlerin geminal bağlı gruplarındaki azot atomları genel olarak aynı metal iyonuna koordine olmaktadır. Bu özellik, moleküler komplekslerin izole edilebilir ve bütün koordinasyon ihtimallerinin öngörülebilir olmasına imkân

sağlarken, koordinasyon değişkenliğinin sınırlı olmasına sebep olmaktadır. Ancak 3 ve 4-hidroksipiridin kullanıldığında bağlanma farklı metal atomları ile olmaktadır ve bu durum daha fazla yapısal çeşitlilik sağlamaktadır. Bu hipotez daha önce yapılan çalışmalarda test edilmiştir [19]-[22]. Bu yüzden hegzakis(3-piridiloksi) siklotrifosfazen ligandı sentezlenmiştir (Şekil 2.7) [23].



Şekil 2.7: Hegzakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligandı.

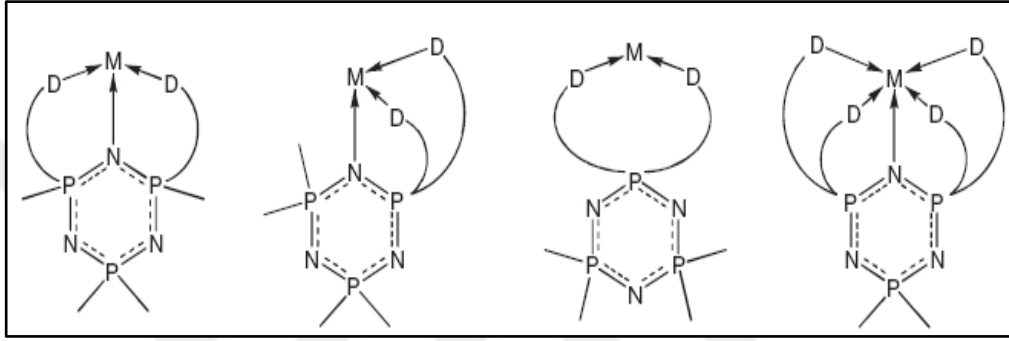
Önceki çalışmalarda sentezlenen $[P_4N_4(biph)_3Cl_2]$ ve $[N_4P_4(biph)_2Cl_4]$ bileşikleri sırasıyla 1:2 ve 1:4 oranında 2-hidroksipiridin ile NaH bazı varlığında THF içerisinde, reflux altında etkileştirilerek tris(2,2'-dioksibifenil)bis(2-piridiloksi)siklotetrafosfazen ve trans-bis(2,2'-dioksibifenil)tetrakis(2-piridiloksi)siklotetrafosfazen ligantları sentezlenmiştir (Şekil 2.8) [24].



Şekil 2.8: Piridiloksi ve bifenil süstitüe siklotetrafosfazen ligantları.

2.3. Siklofosfazenlerin Kompleksleşme Reaksiyonları

Çok dişli ligand özelliği gösteren siklofosfazenler, halkadaki fosfor atomunu ya da azot atomunu kullanarak metale koordine olabildikleri gibi, halkaya bağlı koordinasyon özelliğine sahip gruplar aracılığıyla da metale koordine olabilirler. Ayrıca, hem üzerlerine bağlanmış grupları hem de halka azotunu kullanarak metale koordine oldukları yapılar da vardır [5]. Olası bağlanma durumları Şekil 2.9'da gösterilmiştir.

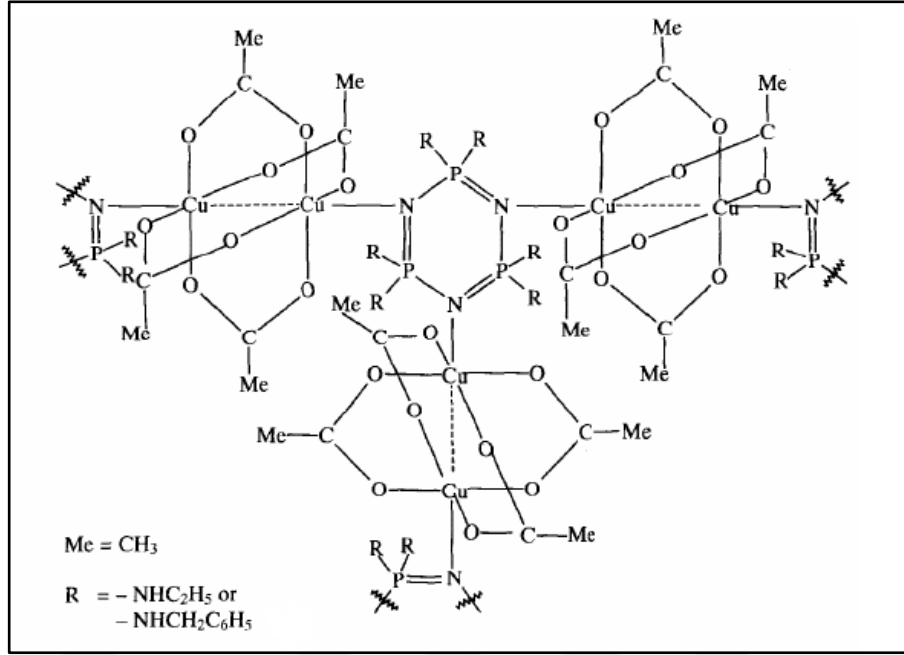


Şekil 2.9: Kompleksleşme reaksiyonlarında fosfazen halkasına bağlanma bölgeleri.

2.3.1. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Halka Azotunun Kullanılması

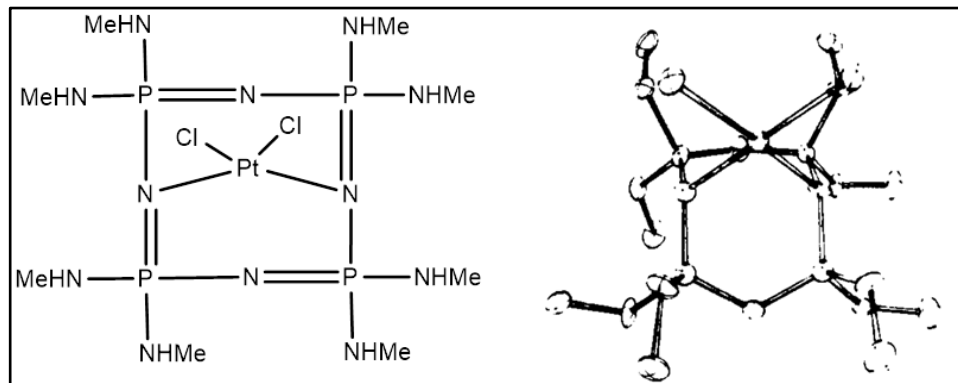
Fosfazen halkasındaki azot atomu Lewis bazı gibi davranarak uygun Lewis asiti ile kompleks meydana getirmektedir. Fosfor atomu üzerindeki elektron verici gruplar halkada bulunan azotu elektronca zenginleştirdiğinden kompleksleşme azot atomu üzerinden gerçekleşmektedir [5].

Trimerin, hekzaetilamino ve hekzabenzilamino türevlerinin bakır(II) asetat kompleksi elde edilmiştir. Yapıda, fosfazen halkasındaki azot atomunun Cu(II) iyonuna koordine olduğu ve bakır(II) asetatın dimerleştiği görülmektedir (Şekil 2.10). Halkalı fosfazen ligantının IR spektrumunda 1080-1220 cm^{-1} 'de gözlenen bandın, fosfazen halkasının P=N titreşimine ait olduğu düşünülmektedir. Kompleksin IR spektrumunda bu bandın 20-40 cm^{-1} kadar düşük frekansa kayması halka azotunun metale koordine olduğuna işaret etmektedir [25].



Şekil 2.10: Fosfazen ligantının bakır(II) asetat ile 4:3 oranında kompleksi.

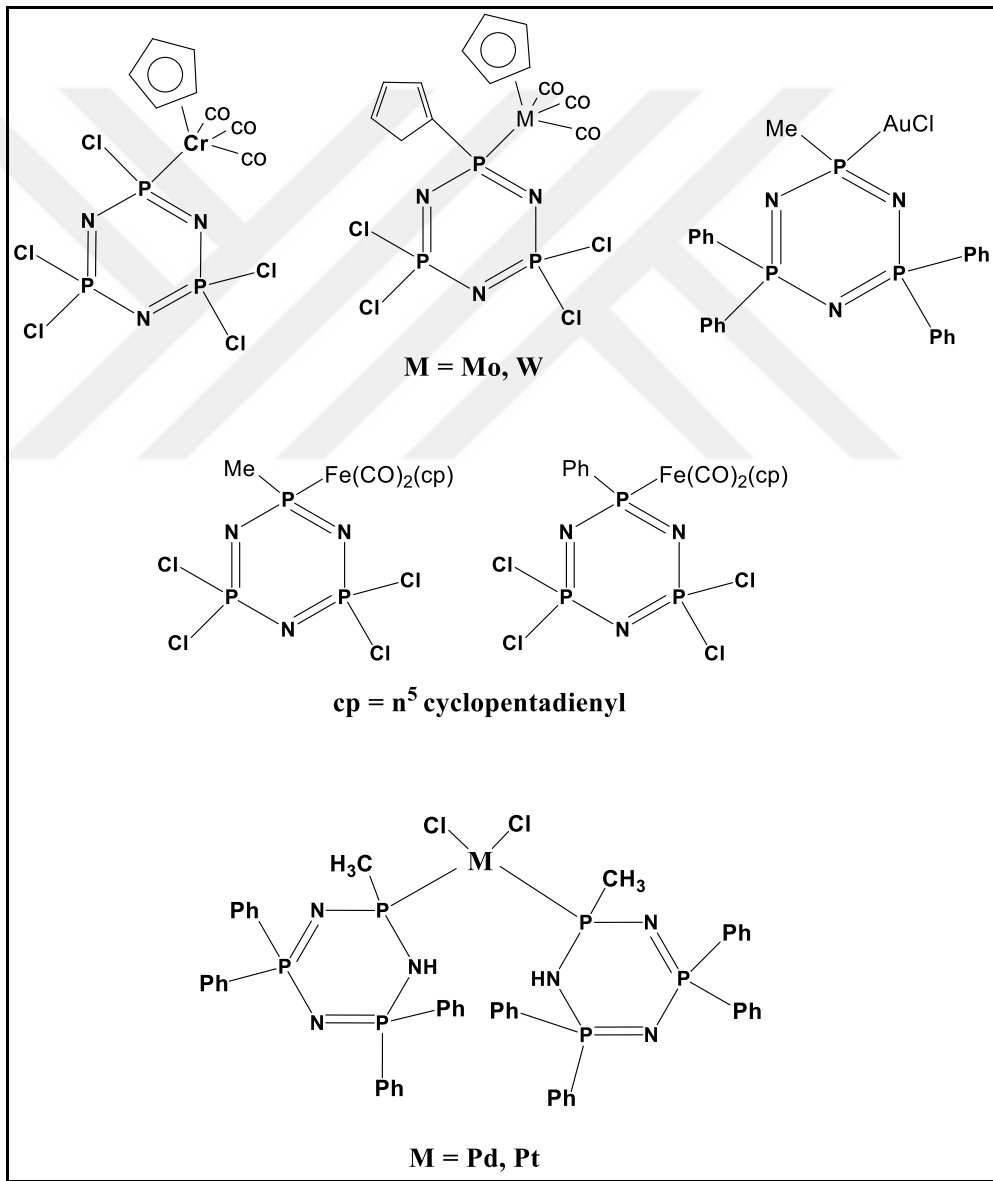
Tetramerin halka esnekliği, trimere oranla daha fazla olduğundan daha kolay kompleks vermektedir (Şekil 2.11). Ayrıca tetramerin NH₂Me gibi elektron yoğunluğunu artırıcı bir reaktif ile ligantı sentezlenirse, kompleksleşme reaksiyonu daha kolay gerçekleşmektedir. Amin türevi tetramer ile PtCl₂' nin kompleksleşme reaksiyonunda halka azotu kullanmaktadır. Tek kristal X-ışını kırınım ölçümü tekniği ile belirlenen yapıda, kompleksleşmenin yönünün halkanın içine doğru olduğu belirlenmiştir [26].



Şekil 2.11: Amin türevi tetramerin PtCl₂ ile kompleksleşmesi.

2.3.2. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Halka Fosforunun Kullanılması

Halkalı fosfazenlerin fosfor atomu, dört koordinasyonlu, beş değerlidir ve üzerinde elektron çifti bulundurmaz. Bu yüzden geçiş metalleri ile koordinasyona katılması beklenmez. Ancak bazı özel durumlarda halka fosforu, metallerle kovalent bağ oluşturabilir. P-M kovalent bağı içeren bu kompleksler, organometalik anyon ve halosiklofosfazenin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla hazırlanır. Bunlarla ilgili sentezlenmiş bazı kompleksler Şekil 2.12' de verilmiştir. [27]-[30].

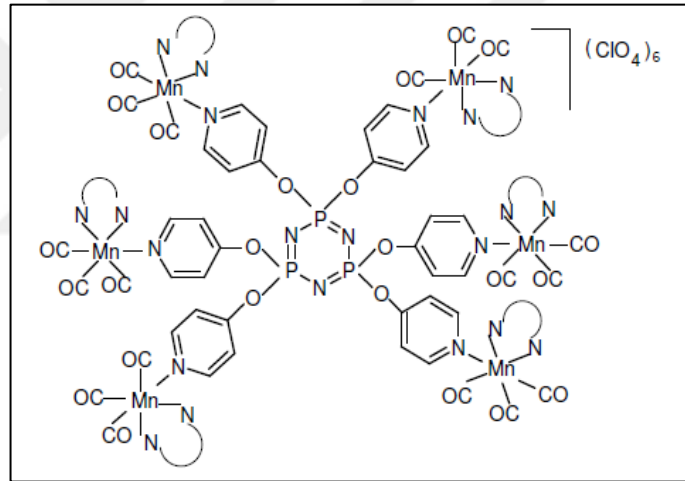


Şekil 2.12: Kompleksleşmede halka fosforunun kullanıldığı bazı kompleksler.

2.3.3. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Fosfazen Halkasına Bağlı Grupların Kullanılması

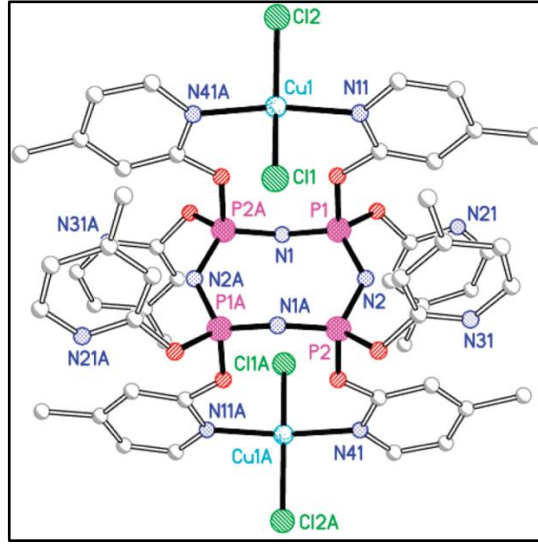
Fosfazen halkasına bağlı, üzerinde donör atom bulunduran grupların, metale koordinasyonu mümkün olmaktadır. Bu tür komplekslerle ilgili oldukça fazla çalışma vardır [5].

Halkalıfosfazenin 2-hidroksipiridin ($\text{HOC}_5\text{H}_4\text{N}-2$) ve 4-hidroksipiridin ($\text{HOC}_5\text{H}_4\text{N}-4$) türevlerinin ligant karakterleri karşılaştırıldığında ikinci ligantın daha etkin olduğu belirlenmiştir. 2-hidroksipiridin bağlı fosfazen ligantının azot atomunun çevresindeki sterik etkiye bağlı olarak $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{ClO}_4)$ ile kompleks vermediği, bununla birlikte daha az sterik engeli olan 4-hidroksipiridin bağlı fosfazen ligantının $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{ClO}_4)$ ile kararlı hegzakatyonik kompleks (Şekil 2.13) verdiği görülmüştür [15].



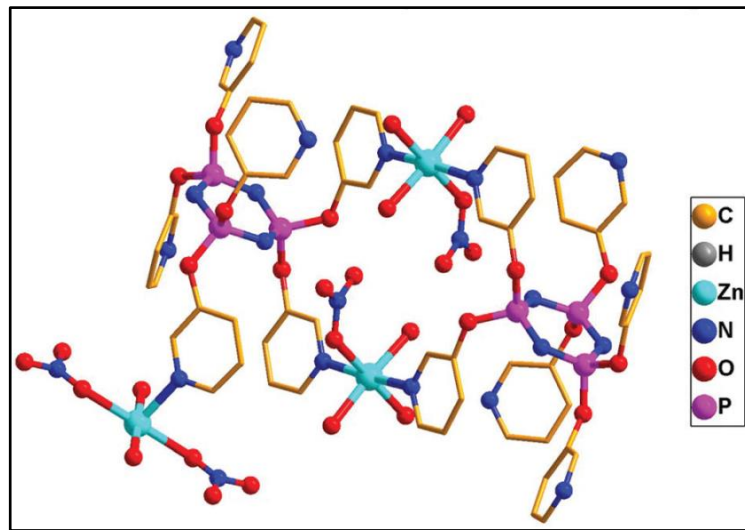
Şekil 2.13: $[\text{N}_3\text{P}_3\{(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N})\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}]_6(\text{ClO}_4)_6$ hegzakatyonik kompleksi.

Yapılan başka bir çalışmada ise oktakis(4-metil-2-piridiloksi)siklotetrafosfazen ligantı, CuCl_2 tuzuyla 1:2 oranında etkileştirilmiş ve dimetalik $[\text{L}(\text{CuCl}_2)_2]$ kompleksi elde edilmiştir (Şekil 2.14). Kompleksteki her bir Cu metalinin koordinasyon çevresi, iki tane cis non-geminal piridiloksi halka azotu ve iki tane Cl atomuyla N_2Cl_2 donör seti içerir. Eşdeğer bakır(II) iyonları bozulmuş kare düzlem geometridedir. Kompleksleşme fosfazen halka yapısında değişikliğe sebep olmadığından halka sandalye konformasyonu yapısını korumuştur (Şekil 2.14) [31].



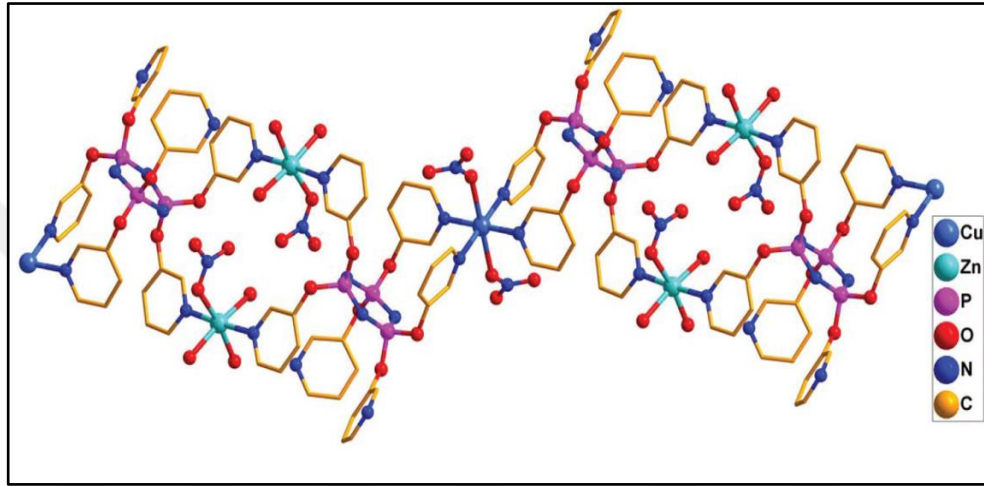
Şekil 2.14: 4-Hidroksipiridin türevi siklofosfazen ligantının CuCl_2 kompleksi.

Başka bir çalışmada, heksakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantı 1:3 oranında $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile metanol içerisinde etkileştirilerek $[\{\text{N}_3\text{P}_3(\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-3)_6\}_2\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_3)\}_2\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)\}_2]_n[\text{NO}_3]_{2n} \cdot 4n\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{OH}$ yapısında bir boyutlu (1D) koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Siklofosfazen ligantları, birbirlerine iki tane çinko metalinin yaptığı köprü ile koordine olmuş ve birbirini tekrar ederek polimeri oluşturmuştur. Her bir çinko metalinin iki tane piridiloksi azotu, iki tane nitrat iyonu ve iki tane su molekülü ile altılı koordinasyonu tamamladığı belirlenmiştir (Şekil 2.15) [23].



Şekil 2.15: Heksakis(3-piridiloksi)siklotrifosfazen ligantının $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan elde edilen koordinasyon polimeri.

Ligant önce metanol içerisinde $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tuzu ile etkileştirilmiş daha sonra reaksiyon karışımına $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ tuzu ilave edilerek $[\{ N_3P_3(O-C_5H_4N-3) \}_2 \{ Zn(H_2O)_3(NO_3) \}_2 \{ Cu-(NO_3) \}_2]_n [NO_3]_{2n} \cdot 4nH_2O \cdot nCH_3CN$ yapısında 2 farklı metal içeren bir boyutlu koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 2.16). Bakır metali dört tane piridiloksi azotuyla koordine olmuş ve bunun tekrarıyla koordinasyon polimerini oluşturmuştur. Merkezde iki tane çinko metali altılı koordine olarak iki fosfazen ligandını birbirine bağlamıştır [23].

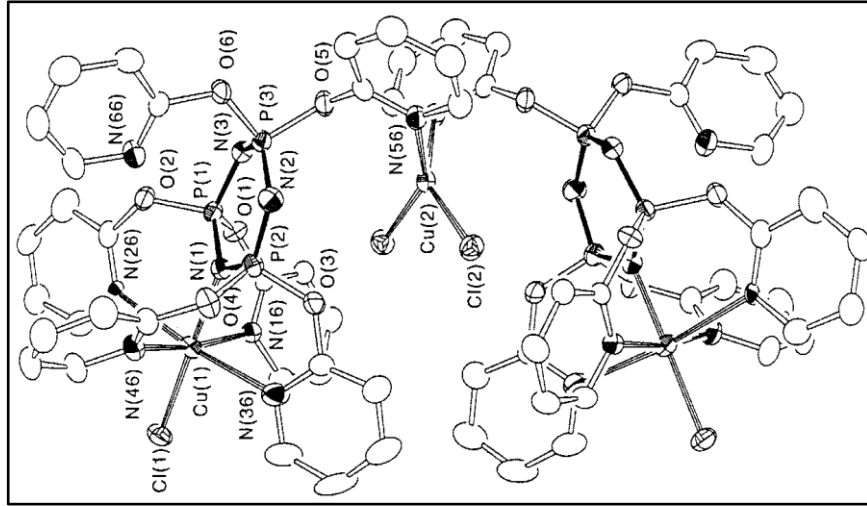


Şekil 2.16: Piridiloksisiklofosfazenin heterometalik Zn_2/Cu koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

2.3.4. Kompleksleşme Reaksiyonlarında Halka Azotu ve Bağlı Grupların Kullanılması

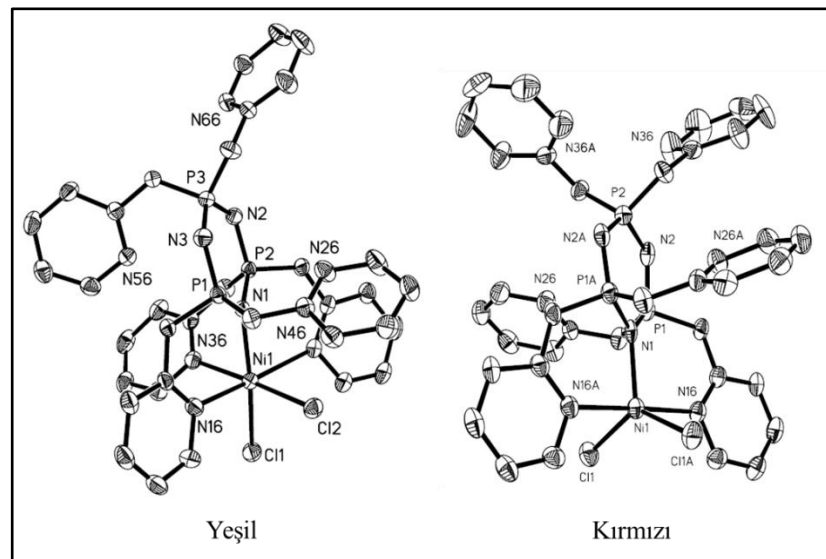
Süstitüe olmuş siklofosfazen ligandları, hem halkadaki azot atomunu hem de halkaya bağlı gruplar üzerinde bulunan donör azotu kullanarak metale koordine olurlar [5].

Hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ile sterik engeli fazla olmayan $CuCl_2$ trinükler bir kompleks oluşturmaktadır (Şekil 2.17). Bu komplekste bir $CuCl_2$ birimi, dörütlü koordine olarak iki fosfazen halkası arasında köprü meydana getirmektedir. Her iki fosfazen halkasına bağlanan $Cu(II)$ iyonları bir halka azotuna ve dört piridin azotuna koordine olarak kompleksi meydana getirir [32].



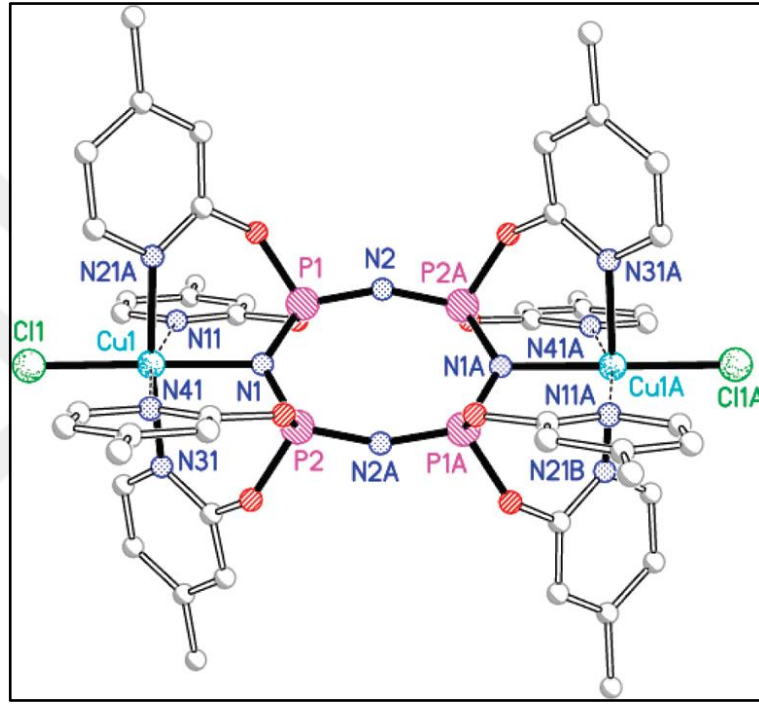
Şekil 2.17: Hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen ile CuCl_2 'ün trinükleer kompleksinin ORTEP diyagramı.

2-piridiloksi bileşiği ile tamamen süstitüe olmuş siklotrifosfazen ligandı, 1:1 oranında NiCl_2 tuzuyla etkileştirilmiştir ve farklı koşullar altında kristallendirilerek birbirinin yapısal izomeri olan iki farklı renkte kompleks elde edilmiştir (Şekil 2.18). Kırmızı renkli olan kompleksteki ligant, bir tane fosfazen halkası azotu ve non-geminal trans iki tane piridiloksi bağlı grubun azotu ile $\kappa^3\text{N}$ koordinasyon moduna sahiptir. Kompleksteki Ni(II) iyonu bozulmuş üçgen çift piramit geometride bulunmaktadır. Yeşil komplekste ise ligant, bir tane fosfazen halkası azotu ve üç tane piridiloksi bağlı grubun azotu ile $\kappa^4\text{N}$ koordinasyon moduna sahiptir. Ni(II) iyonu çevresi bozulmuş oktahedral yapıdadır [33].



Şekil 2.18: Yapısal izomer Ni(II) komplekslerinin kristal yapıları.

Yukarıda bahsedilen Şekil 2.14'teki $[L(CuCl_2)_2]$ kompleksi 1:2 oranında $[Ag(MeCN)_4]PF_6$ ile etkileştirilerek $[L(CuCl)_2](PF_6)_2$ kompleksi elde edilmiştir (Şekil 2.19). Tek kristal X-ışını kırınım ölçümleri tekniği ile yapılan ölçümlerde kompleksin, N_5Cl donör seti olan iki tane altılı koordine olmuş Cu(II) merkezi içerdiği belirlenmiştir. Her bir Cu metali, bir tane Cl atomu, dört tane piridil azotu ve bir tane de fosfazen halkası azotu ile koordine olmuştur. Bu yapıda ligant κ^5N koordinasyon moduna sahiptir [31].

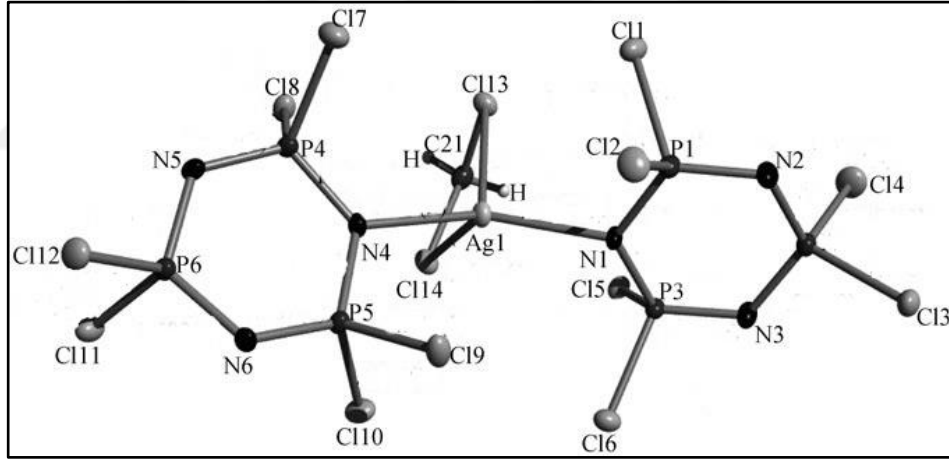


Şekil 2.19: $[L(CuCl)_2](PF_6)_2$ kompleks bileşiğinin kristal yapısı.

2.4. Siklofosfazenlerin Gümüş (Ag) ile yaptığı kompleksler

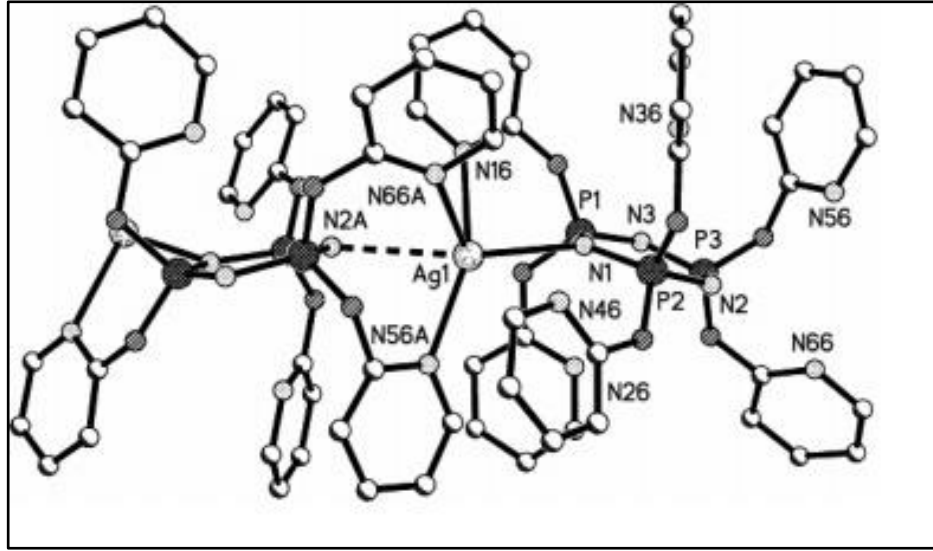
Ag(I) kationu ile yapılan koordinasyon polimerleri hızlı elde edilebilir oldukları için oldukça ilgi çekicidirler. Ag(I) koordinasyon polimerleri genellikle kristallenir ve yapıları tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile belirlenir. Ag(I) iyonunun koordinasyon çevresi çok değişkenlidir, iki ve altı koordinasyon sayıları arasında değişen çeşitli geometrilerde (üçgen çift piramit, tetrahedral, oktahedral) yapıları söz konusudur [34].

$N_3P_3Cl_6$ (trimer), CH_2Cl_2/CS_2 çözücü karışımı içerisinde $Ag[Al(OR)_4]$ ($R=C(CF_3)_3$) tuzuyla etkileştirilerek $[Ag(CH_2Cl_2)(P_3N_3Cl_6)_2]^+[Al(OR)_4]^-$ kompleksi elde edilmiştir. Şekil 2.20'de gösterilen X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısında, Ag metalinin iki fosfazenin halka azotuna koordine olarak köprü oluşturduğu ve iki tane Cl atomu ve CH_2Cl_2 molekülüne bağlandığı görülmektedir. Geometrisi bozulmuş tetrahedral yapıdadır [35].



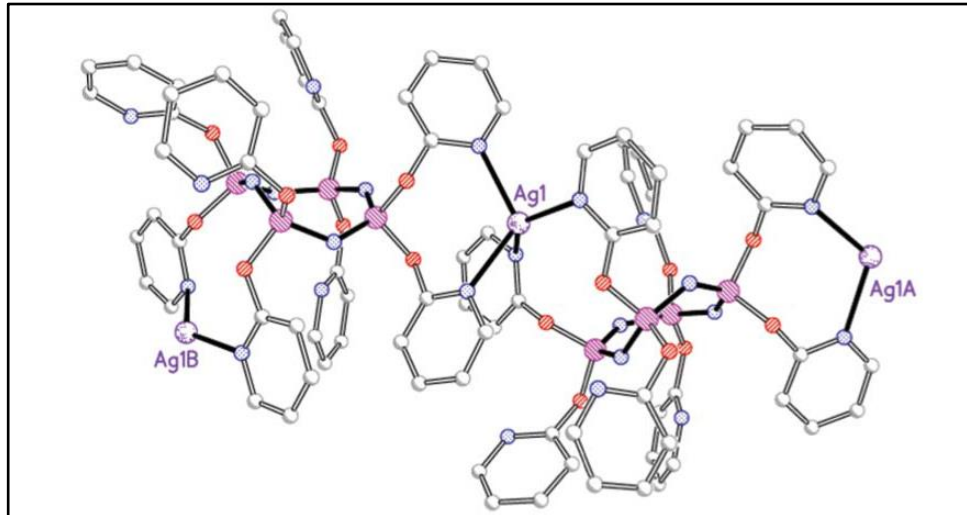
Şekil 2.20: $[Ag(CH_2Cl_2)(P_3N_3Cl_6)_2]^+[Al(OR)_4]^-$ kompleksinin tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile çözülmüş yapısı.

$[Ag(MeCN)_4]PF_6$ gümüş tuzu ile heksakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazen (L) ligantı 1:1 oranında etkileştirildiğinde $\{[AgL]PF_6\}_\infty$ koordinasyon polimeri elde edilmiştir (Şekil 2.21). Tek kristal X-ışını kırınım ölçümleri tekniği ile belirlenen yapıda Ag atomlarının, piridin azotlarına ve fosfazen halka azotuna koordine olduğu belirlenmiştir. İki piridin azotu Ag metaline bir yönden koordine olurken üçüncü piridin azotu karşı taraftan bağlanmıştır [36].



Şekil 2.21: {[AgL]PF₆}_∞ koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Oktakis(2-piridilkoksi) siklotetrafosfazen (L) ligantı [Ag(CH₃CN)₄](PF₆) tuzu ile etkileştirilerek {[AgL](PF₆)·0,5CH₃CN·0,5C₄H₁₀O}_n bir boyutlu (1D) koordinasyon polimeri elde edilmiştir. Şekil 2.22’ de yapısı verilen koordinasyon polimerindeki Ag atomu, fosfazen halkasında geminal bağlı durumdaki piridin halkalarındaki azot atomlarına ve komşu fosfazen halkasındaki non-geminal bağlı olan piridin halkalarındaki azot atomlarına dördü koordinasyon yapmıştır. Fosfazen halkası kayık konformasyonundadır [37].



Şekil 2.22: {[AgL](PF₆)·0,5CH₃CN·0,5C₄H₁₀O}_n bir boyutlu (1D) koordinasyon polimeri.

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	Aldrich	23,028-6	> 99.0 %
Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen	Otsuka	-	> 99.0 %
3-Hidroksipiridin	Aldrich	H57009	Sentez için,> 98.0 %
Diklorometan	Merck	106049	Ekstra saf,> 99.0 %
Tetrahidrofuran	Merck	108114	Sentez için,> 99.0 %
Dötero kloroform (CDCl ₃)	Merck	113420	NMR analizi için, 99.0%
<i>n</i> -Hekzan	Merck	104368	Ekstra saf,> 95.0 %
Asetonitril	Aldrich	34998	HPLC Grade, 99.9%
Kloroform	Aldrich	528730	HPLC Grade, 99.9%
Metanol	Aldrich	494291	HPLC Grade, 99.9%
Sodyum hidrür	Merck	814552	Sentez için, 60.0 %
Sodyum Sülfat	Merck	106648	Kurutma için, 99.0 %
Ninhidrin	Aldrich	151173	TLC analizi için ≥98%
Gümüş Nitrat	Aldrich	85228	Sentez için, 99.5%
Gümüş hekzaflorofosfat	Aldrich	227722	Sentez için, 98%
Gümüş Perklorat	Aldrich	674583	Sentez için, 97%
Gümüş Tetrafloroborat	Aldrich	208361	Sentez için, 98%
Gümüş Triflorometansülfonat	Aldrich	85325	Sentez için, 98%
Gümüş 4-Toluensülfonat	Merck	818000	Sentez için, 98%
Silikajel	Merck	107734	0.063-0.200 mm

3.2. Tez Kapsamında Kullanılan Cihazlar

Laboratuvar çalışmalarında gerekli olan ve elde edilen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 3.2' de özetlemiştir.

Tablo 3.2: Laboratuvar işlemlerinde ve yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Heidolph MR Hei-Standart	GTÜ
Elektrikli Ocak	Kumtel KH-7000	GTÜ
Etüv	Memmert UNB 500	GTÜ
Polarize Mikroskop	Leica Wild MPS52	GTÜ
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	GTÜ
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ
FT-IR Spektrometresi	Perkin Elmer 100 21.JPEG	GTÜ
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ

3.3. Genel İşlemler

Bütün sentez çalışmaları, kullanılan kimyasal maddelerin havadaki oksijen ve nemden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Sentezi gerçekleştirilen ligantlar, DCM-su sisteminde ekstraksiyon işlemi ile ayrıldı ve uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

Bileşiklerin ^{31}P NMR ölçümleri yapılırken bileşikler CDCl_3 'de çözüldü.

3.3.1. Trimer ve Tetramer' in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazen ve Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen hekszanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonlarda kullanıldı.

3.3.2. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması

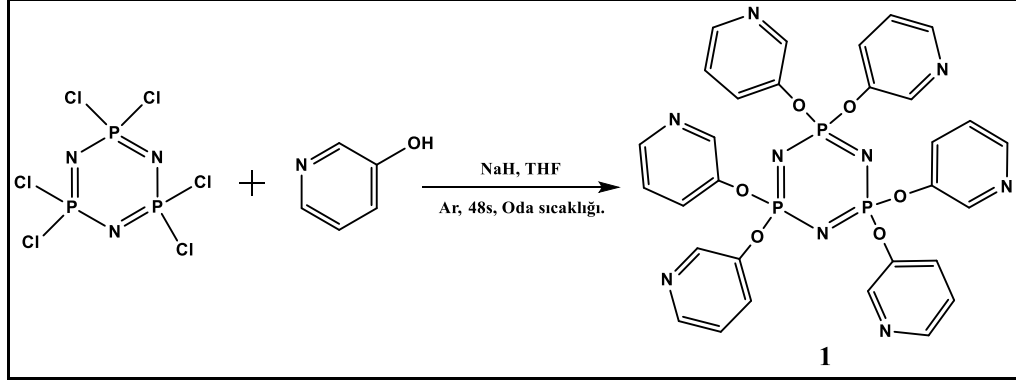
Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 ml) ve asetik asitten (10 ml) oluşan bir çözücü karışımında, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılarak çözüldü. Elde edilen ninhidrin çözeltisi TLC analizlerinde belirteç olarak kullanıldı.

3.3.3. Kuru THF'in Hazırlanması

Reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Argon atmosferinde bekletilen THF, reaksiyon için gerekli miktarda distillenerek taze olarak kullanıldı.

3.4. Deneysel Çalışmalar

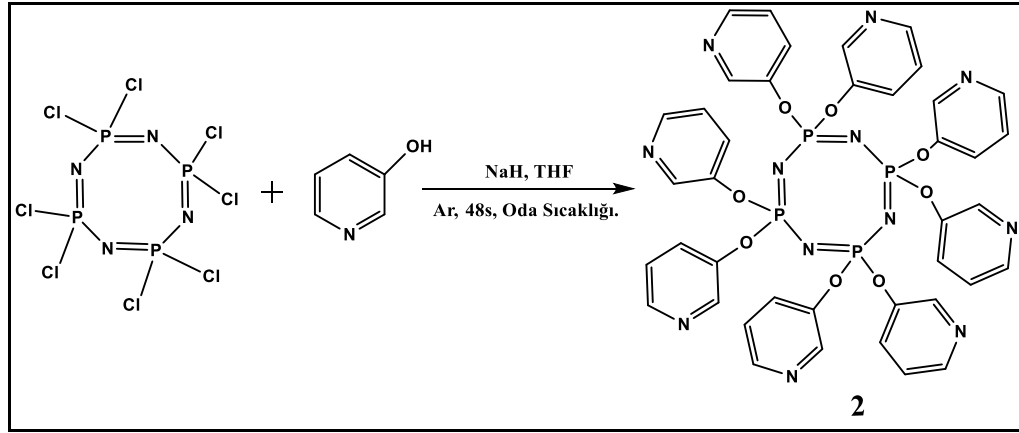
3.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 3-Hidroksipiridinin Reaksiyonu



Şekil 3.1: Trimer ile 3-hidroksipiridin reaksiyonu.

3-hidroksipiridin (1,67 g, 17,5 mmol) 30 mL kuru THF’ de argon atmosferinde 250 mL’lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Baz olarak (60% oil suspension, 0,42 g, 17,5 mmol) NaH ilave edildi. Trimerin (0,87 g, 2,5 mmol), 20 mL THF’ deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 45 dakikada yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 48 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. THF/*n*-hekzan 7:1 çözücü sisteminde yapılan TLC incelemesinde 3-hidroksipiridin dışında yeni bir ürün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımına, DCM-su sisteminde ekstraksiyon işlemi uygulanarak, çözünürlük farkı yardımı ile 3-hidroksipiridin su fazına, ürünün de DCM fazına geçmesi sağlandı. Toplanan DCM fazları birleştirildi. DCM fazında kalan suyun uzaklaştırılması için ortama bir miktar Na₂SO₄ ilave edilerek süzüldü. DCM çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kalan beyaz renkli katılar (1) DCM/*n*-hekzan çözücü sisteminde kristallendirildi (e.n: 103 °C, verim: %82).

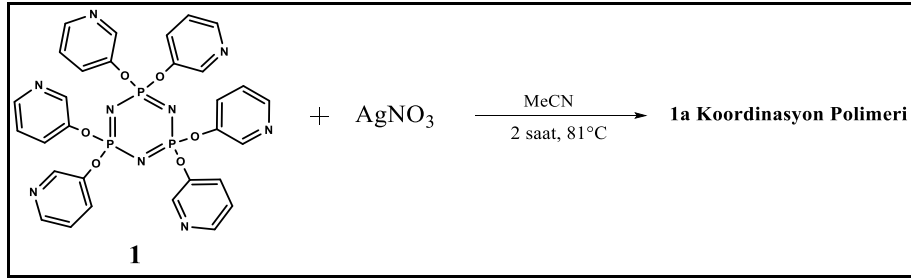
3.4.2. Oktaklorosiklotetrafosfazen ile 3-Hidroksipiridin Reaksiyonu



Şekil 3.2: Tetramer ile 3-hidroksipiridin reaksiyonu.

3-hidroksipiridin (2,38 g, 25 mmol) 30 mL kuru THF' de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Baz olarak (60% oil suspension, 1,0 g, 25 mmol) NaH ilave edildi. Tetramerin (1,16 g, 2,5 mmol), 20 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 45 dakikada yavaş yavaş reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 48 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. THF/*n*-hekzan 7:2 çözücü sisteminde yapılan TLC incelemesinde 3-hidroksipiridin dışında yeni bir ürün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımına, DCM-su sisteminde ekstraksiyon işlemi uygulanarak, çözünürlük farkı yardımı ile 3-hidroksipiridin su fazına, ürünün de DCM fazına geçmesi sağlandı. Toplanan DCM fazları birleştirildi. DCM fazında kalan suyun uzaklaştırılması için ortama bir miktar Na₂SO₄ ilave edilerek süzüldü. DCM çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kalan beyaz renkli katılar (2) DCM/*n*-hekzan çözücü sisteminde kristallendirildi (e.n: 137 °C, verim: %74).

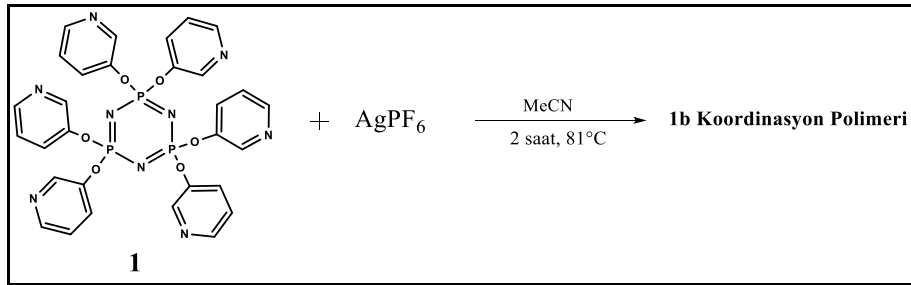
3.4.3. 1 Ligantının AgNO₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1a)



Şekil 3.3: 1 ligantının AgNO₃ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgNO₃ tuzu (4,75 mg; 0,028 mmol) ile 1 ligantı (20 mg; 0,028 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81°C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşması sonucu renksiz kristallerin (1a) oluştuğu görüldü. Kristaller *n*-hekzan ile yıkanarak temizlendi.

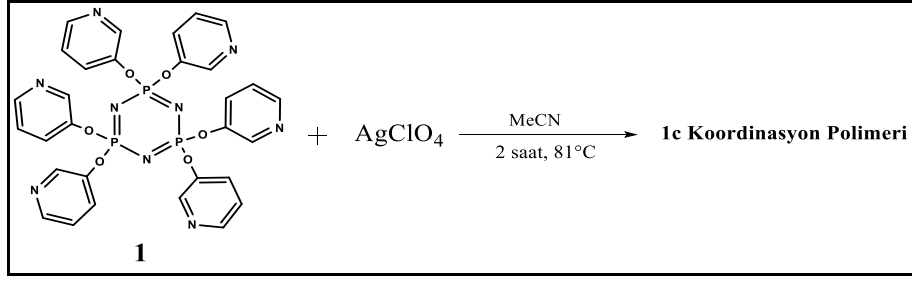
3.4.4. 1 Ligantının AgPF₆ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1b)



Şekil 3.4: 1 ligantının AgPF₆ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgPF₆ tuzu (7,07 mg; 0,028 mmol) ile 1 ligantı (20 mg; 0,028 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81°C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşması sonucu renksiz kristallerin (1b) oluştuğu görüldü. Kristaller *n*-hekzan ile yıkanarak temizlendi.

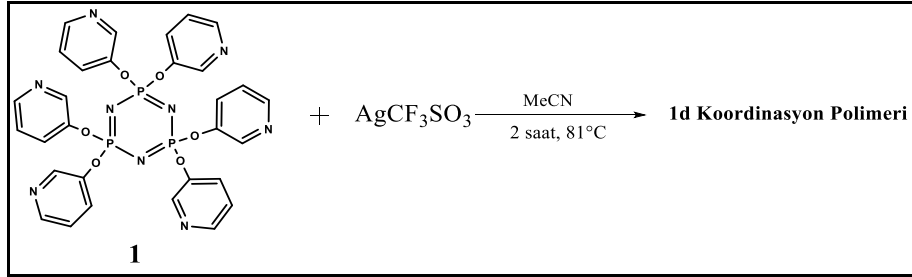
3.4.5. 1 Ligantının AgClO₄ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1c)



Şekil 3.5: 1 ligantının AgClO₄ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgClO₄ tuzu (5,80 mg; 0,028 mmol) ile 1 ligantı (20 mg; 0,028 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81°C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşması sonucu renksiz kristallerin (1c) oluştuğu görüldü ve kristaller *n*-hekzan ile yıkanarak temizlendi.

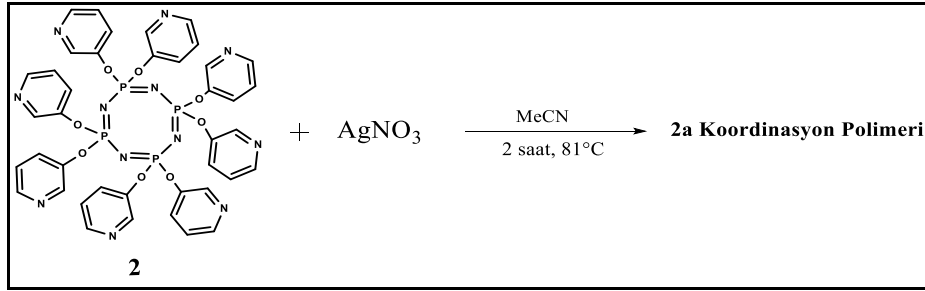
3.4.6. 1 Ligantının AgCF₃SO₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (1d)



Şekil 3.6: 1 ligantının AgCF₃SO₃ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgCF₃SO₃ tuzu (7,19 mg; 0,028 mmol) ile 1 ligantı (20 mg; 0,028 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81°C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşması sonucu renksiz kristallerin (1d) oluştuğu görüldü. Kristaller *n*-hekzan ile yıkanarak temizlendi.

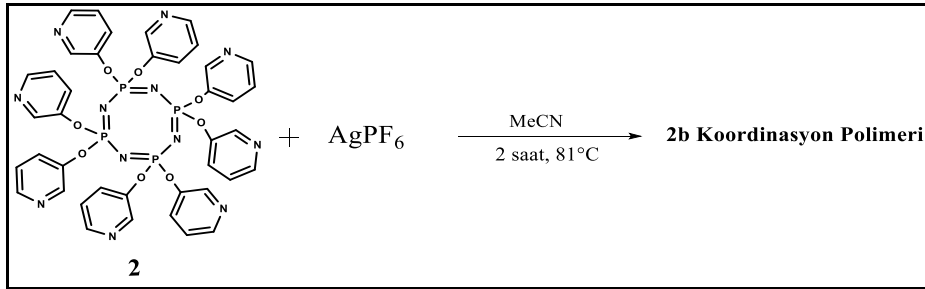
3.4.7. 2 Ligantının AgNO₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2a)



Şekil 3.7: 2 ligantının AgNO₃ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgNO₃ tuzu (3,56 mg; 0,021 mmol) ile 1 ligantı (20 mg; 0,021 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81°C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşması sonucu renksiz kristallerin (2a) oluştuğu görüldü. Kristaller *n*-hekzan ile yıkanarak temizlendi ve X-ışını kırınımı tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

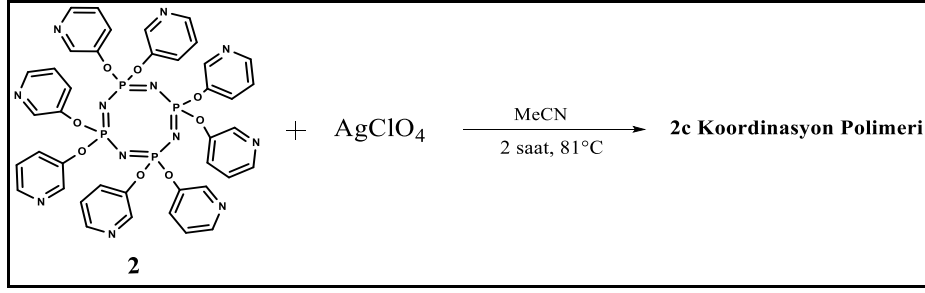
3.4.8. 2 Ligantının AgPF₆ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2b)



Şekil 3.8: 2 ligantının AgPF₆ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgPF₆ tuzu (5,31 mg; 0,021 mmol) ile 1 ligantı (20 mg; 0,021 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81°C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşması sonucu renksiz kristallerin (2b) oluştuğu görüldü. Kristaller *n*-hekzan ile yıkanarak temizlendi ve X-ışını kırınımı tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

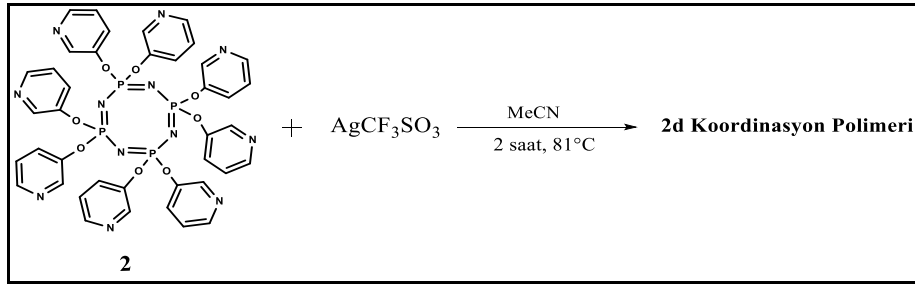
3.4.9. 2 Ligantının AgClO₄ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2c)



Şekil 3.9: 2 ligantının AgClO₄ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgClO₄ tuzu (4,35 mg; 0,021 mmol) ile 1 ligantı (20 mg; 0,021 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Çözücünün buharlaşması sonucu renksiz kristallerin (2c) oluştuğu görüldü. Kristaller *n*-hekzan ile yıkanarak temizlendi ve X-ışını kırınımı tekniği ile yapısı aydınlatıldı.

3.4.10. 2 Ligantının AgCF₃SO₃ Tuzu ile Etkileştirilmesi (2d)

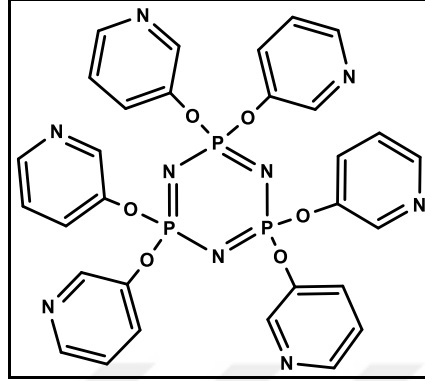


Şekil 3.10: 2 ligantının AgCF₃SO₃ tuzu ile etkileştirilmesi.

AgCF₃SO₃ tuzu (5,39 mg; 0,021 mmol) ile 1 ligandı (20 mg; 0,021 mmol) reaksiyon balonunda, 1:1 mol oranında asetonitril içerisinde etkileştirildi ve geri soğutucu altında, çözücünün kaynama sıcaklığında (81 °C) 2 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Elde edilen renksiz çözelti beyaz bant süzgeç kâğıdından süzülerek oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Ancak tek kristal incelemesine uygun yapıda kristaller elde edilemedi.

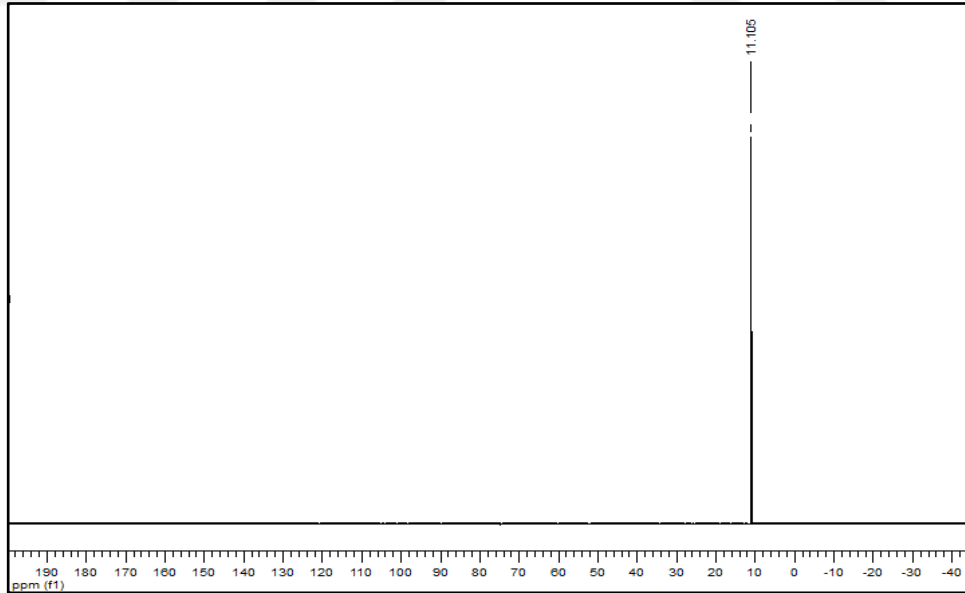
3.5. Bulgular

3.5.1. Bileşik 1' in (Hekzakispiridiloksisiklotrifosfazen, HPCP) Yapı Analizi



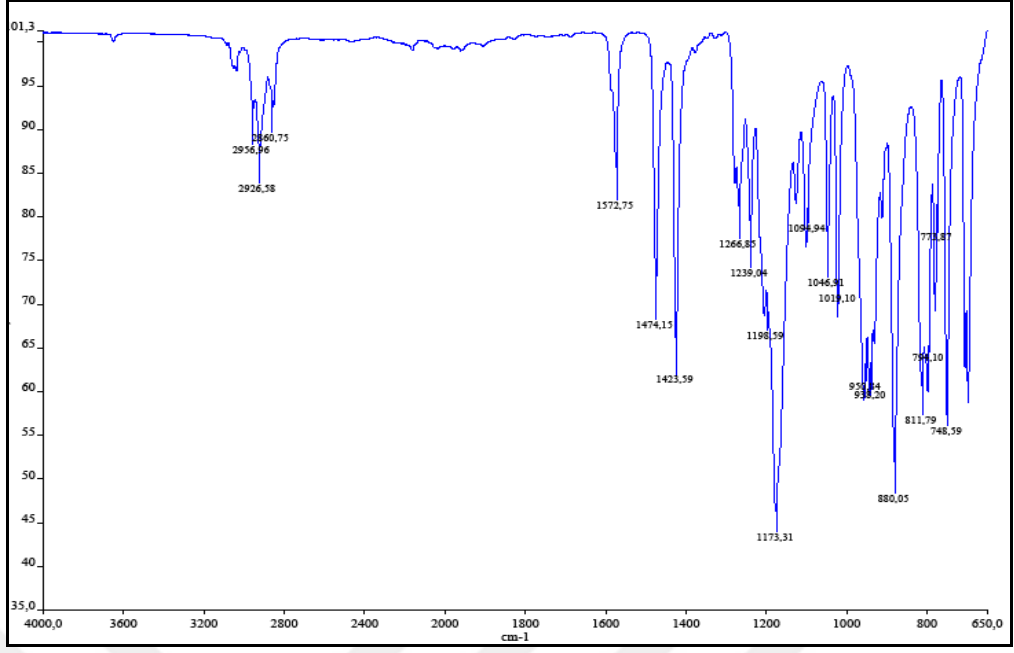
Şekil 3.11: 1 Bileşiğinin yapısı.

3 tane eşdeğer P atomlarına sahip olan 1 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_3 spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları $\delta = 11.10$ ppm' de rezonansa gelmiştir (Şekil 3.12).



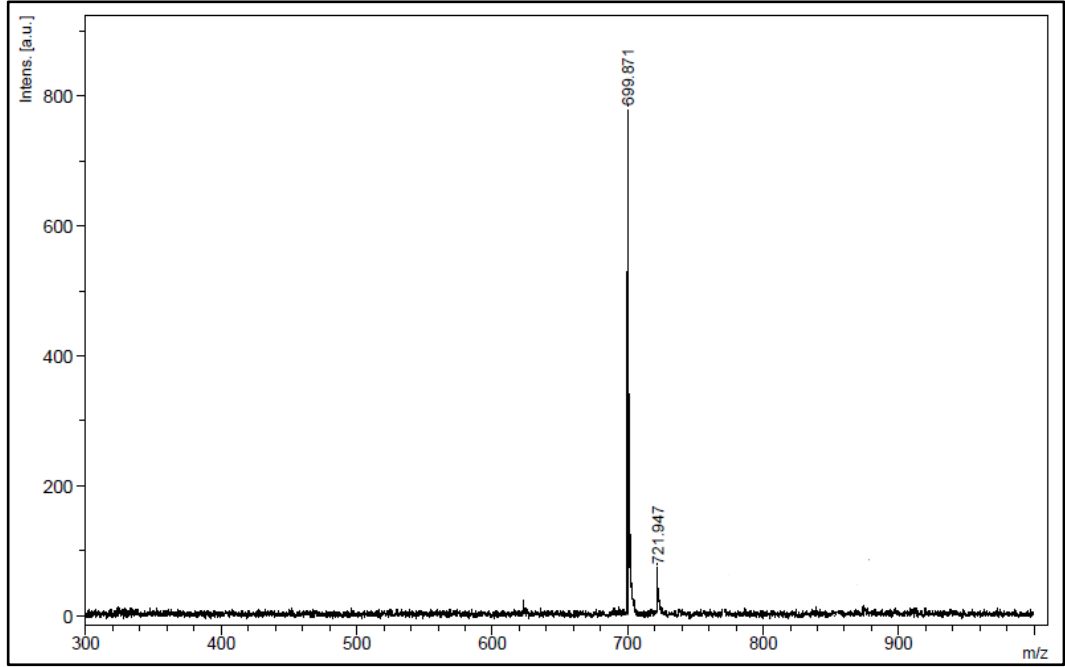
Şekil 3.12: 1 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

1 Bileşiğinin FT-IR spektrumu incelendiğinde; $2956\text{-}2860\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik (-CH), 1572 cm^{-1} 'de (-C=N), $1474, 1423\text{ cm}^{-1}$ 'de (Ar-C=C-), $1198, 1173\text{ cm}^{-1}$ 'de (-P=N-), 1260 cm^{-1} 'de (-P-O), gerilmeleri görülmektedir (Şekil 3.13).



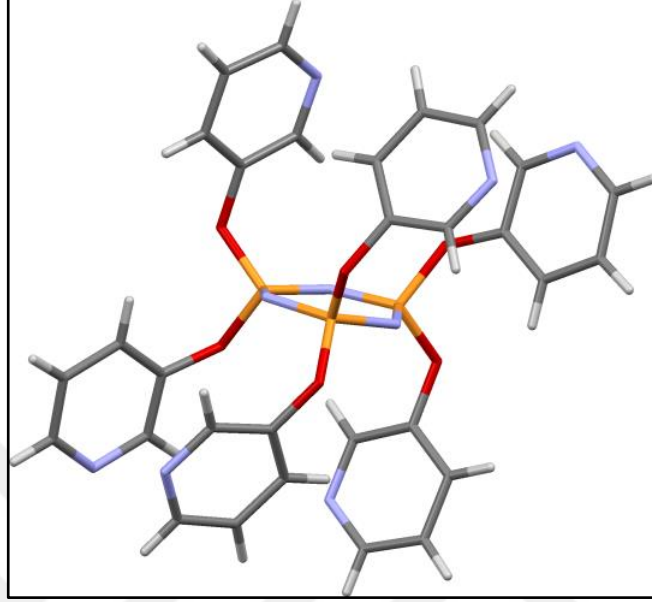
Şekil 3.13: 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[M+H]^+$ 699.87 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (699 m/z) ile uyum içerisindedir. 721 m/z de görülen pik ise analiz sırasında yapıya bir tane Na atomunun bağlandığını göstermektedir (Şekil 3.14).



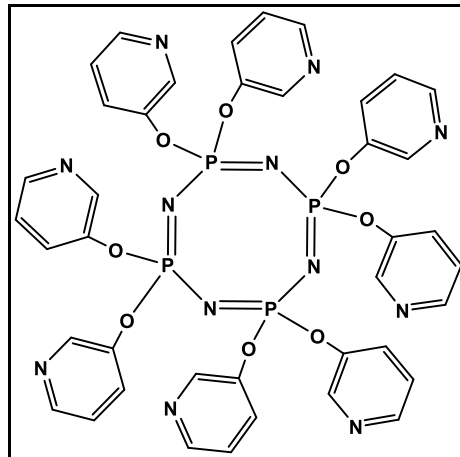
Şekil 3.14: 1 Bileşiğinin kütle spektrumu.

Bileşğin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, trimer bileşğindeki Cl atomlarının 3-hidroksi piridin ile tamamen yer değıştirdiğı görölmektedir (Şekil 3.15). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.3’ de verilmiştir.



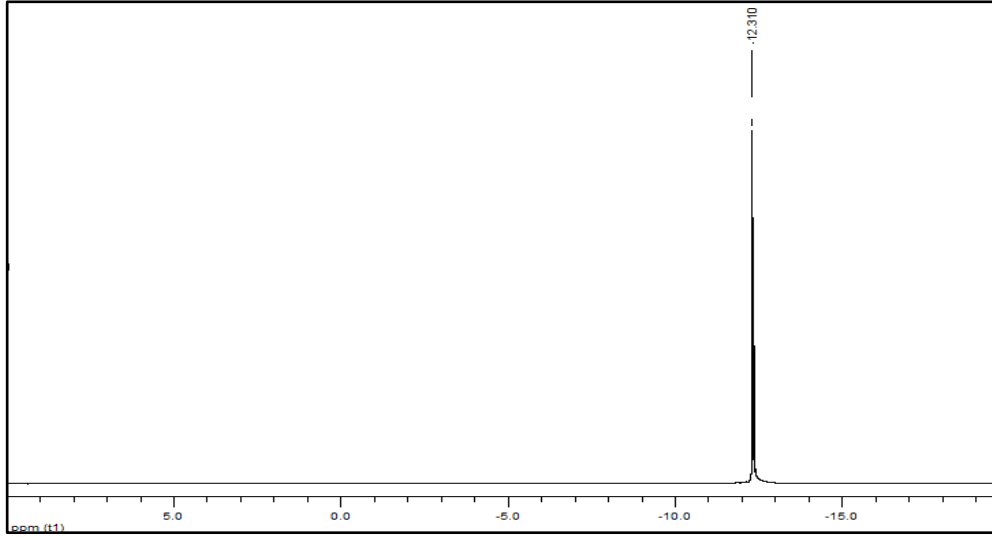
Şekil 3.15: 1 Bileşğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.2. Bileşik 2’ nin (Oktakispiridiloksisiklotrifosfazen, OPCP) Yapı Analizi



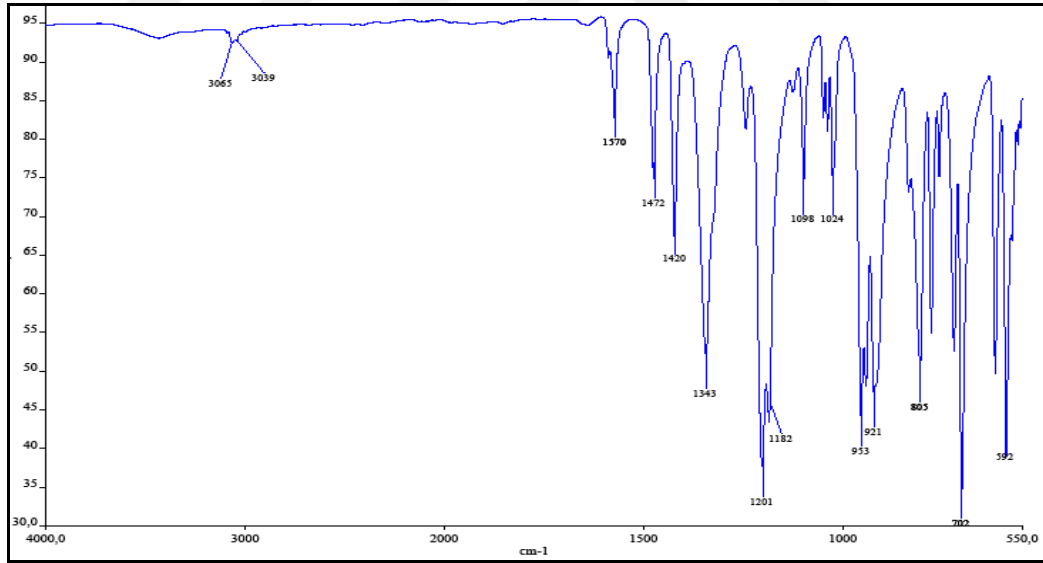
Şekil 3.16: 2 bileşğinin yapısı.

4 tane eşdeğer P atomlarına sahip olan 2 bileşğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_4 spin sistemindedir. Moleküldeki fosfor atomları $\delta = -12.31$ ppm’ de rezonansa gelmiştir.



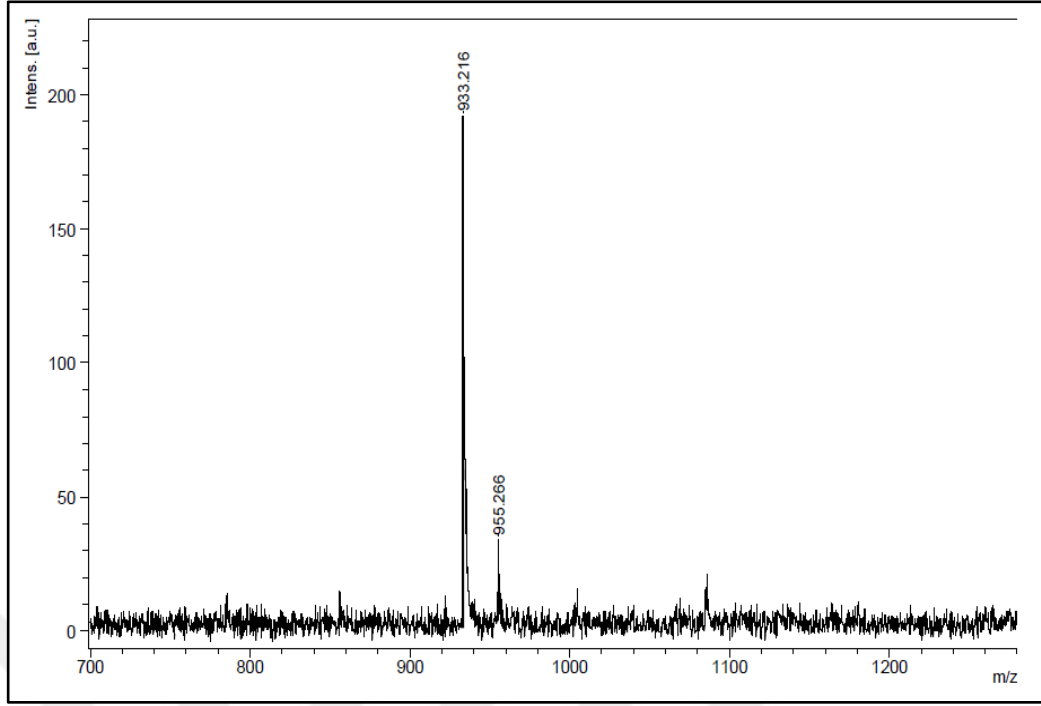
Şekil 3.17: 2 Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri incelendiğinde; 3065-3039 cm^{-1} 'de aromatik (-CH), 1570 cm^{-1} 'de (-C=N), 1472, 1420 cm^{-1} 'de (Ar-C=C-), 1201, 1182 cm^{-1} 'de (-P=N-), 1343 cm^{-1} 'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir (Şekil 3.18).



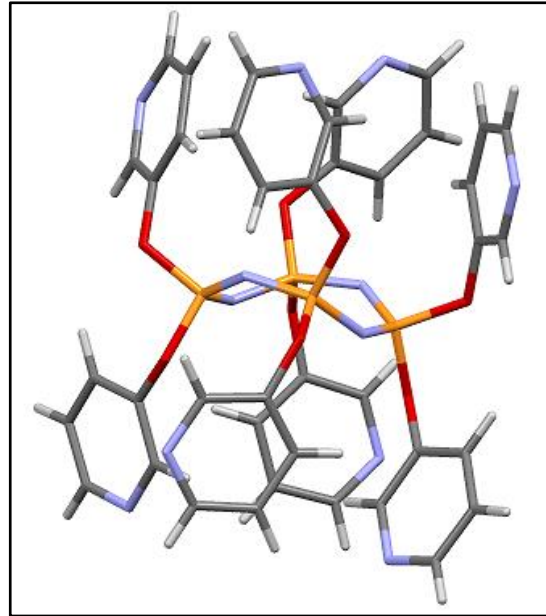
Şekil 3.18: 2 Bileşiğinin FT-IR spektrumu.

Bileşiğin MALDI TOF tekniği ile alınan kütle spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait moleküler iyon piki, $[\text{M}+\text{H}]$ 933.22 m/z olarak görülmektedir. Bu değer beklenen değer (932 m/z) ile uyum içerisinde. Spektrumdaki 955.27 m/z 'deki pik ise analiz sırasında yapıya 1 adet Na atomunun bağlandığını göstermektedir (Şekil 3.19).



Şekil 3.19: 2 Bileşiğinin Kütle spektrumu.

Bileşiğin yapısı tek kristal X-ışını kırınımı tekniği ile aydınlatıldığında, tetramer bileşiğindeki Cl atomlarının 3-hidroksipiridin ile tamamen yer değiştirdiği görülmektedir (Şekil 3.20). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.3' de verilmiştir.

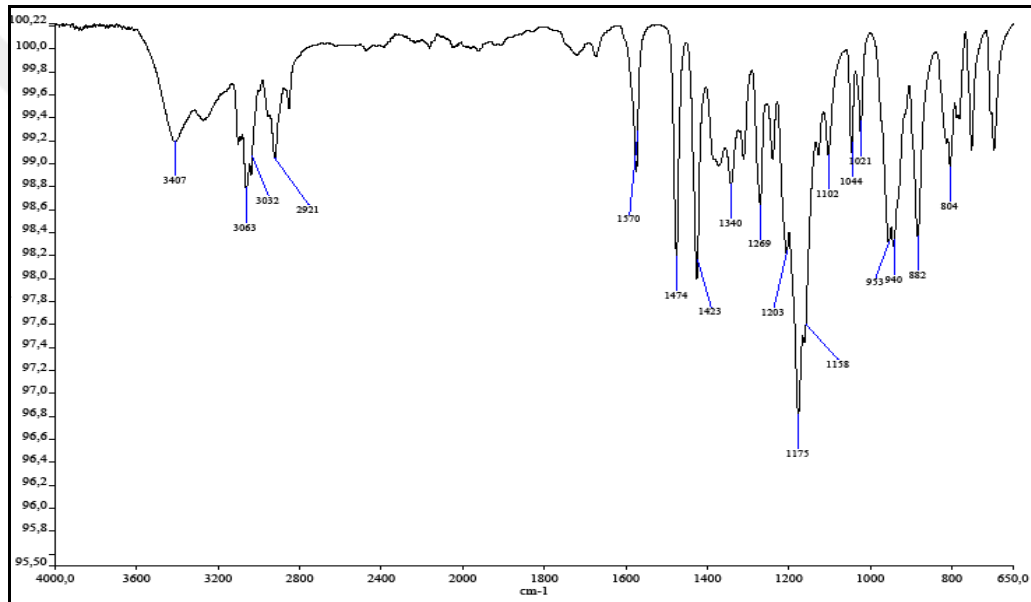


Şekil 3.20: 2 Bileşiğinin X-ışını kırınımı ölçümüyle belirlenen yapısı.

3.5.3. 1a {[Ag₂(HPCP)](NO₃)₂·H₂O}_n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

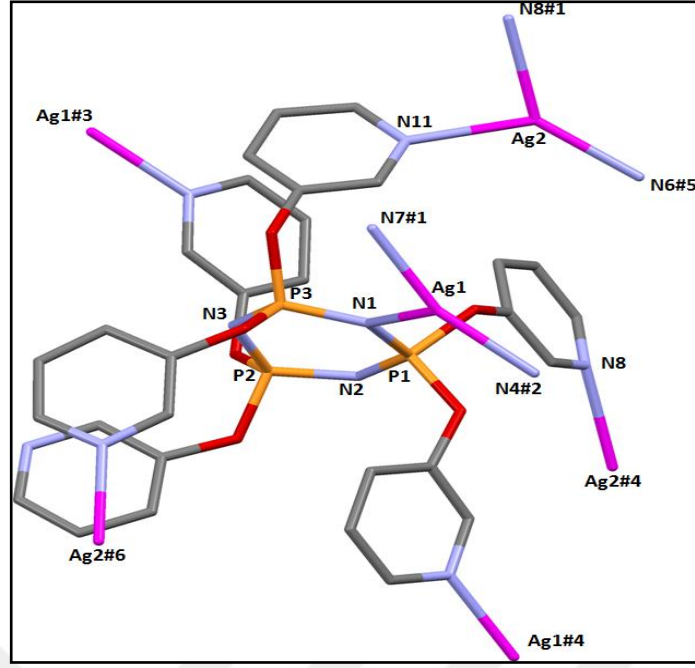
1a koordinasyon polimerinin yapı aydınlatılmasına ilişkin detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

1a Bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri incelendiğinde; 3063-2920 cm⁻¹'de aromatik (-CH), 1570 cm⁻¹'de (-C=N), 1474, 1423 cm⁻¹'de (Ar-C=C-), 1203, 1175, 1158 cm⁻¹'de (-P=N-), 1340 cm⁻¹'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir. 3400 cm⁻¹'de görülen geniş pik (O-H) gerilmesine aittir. Bileşiğin X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı da H₂O molekülünün varlığını doğrulamaktadır (Şekil 3.21).



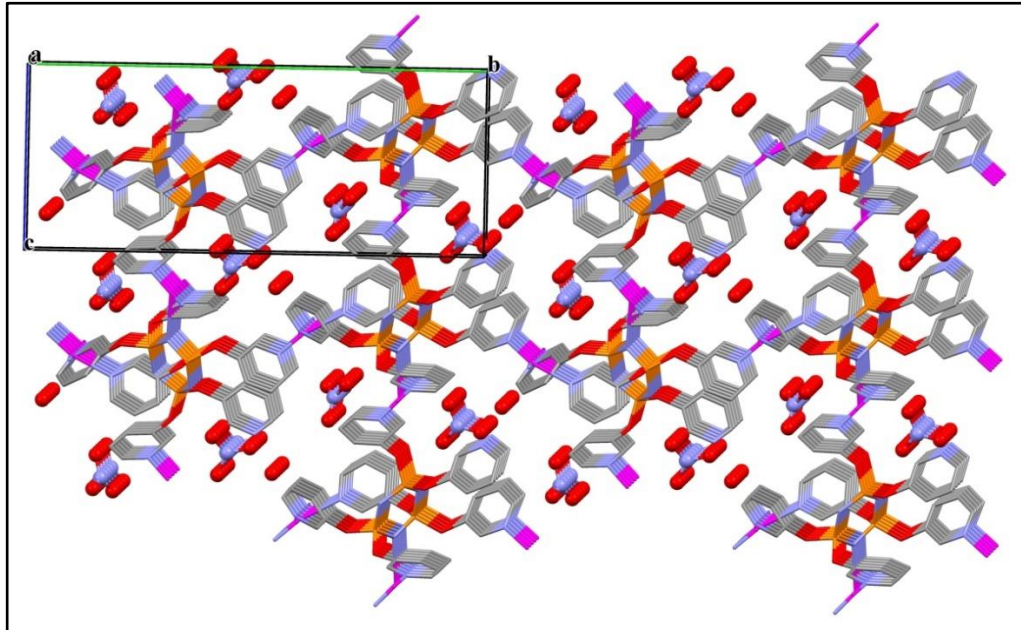
Şekil 3.21: 1a koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları, 1a bileşiğinin $P2_1$ uzay grubuna sahip 3D yapılı (üç boyutlu) bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Ayrıca, 5 adet Ag atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına, 1 adet Ag atomunun ise siklofosfazen halkasındaki endo N atomuna bağlı olduğu ve ligantın κ^6N koordinasyon moduna sahip olduğu tespit edildi. Her bir Ag atomunun 3'lü koordine olduğu ve Ag1 atomunun koordinasyon çevresinin T şekilli ve Ag2 atomunun ise Y şekilli geometride olduğu belirlendi (Şekil 3.22). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.4' de verildi.



Şekil 3.22: 1a koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Koordinasyon polimerinin örgü yapısı incelendiğinde NO_3^- anyonlarının örgüdeki boşluklara yerleştiği görülmektedir. Örgüye bir de H_2O molekülü girmiştir. Koordinasyon polimeri birim hücrenin a, b ve c kenarları doğrultusunda üç boyutlu olarak kendini yinelemektedir ve dolayısıyla üç boyutlu koordinasyon polimeridir. (Şekil 3.23).

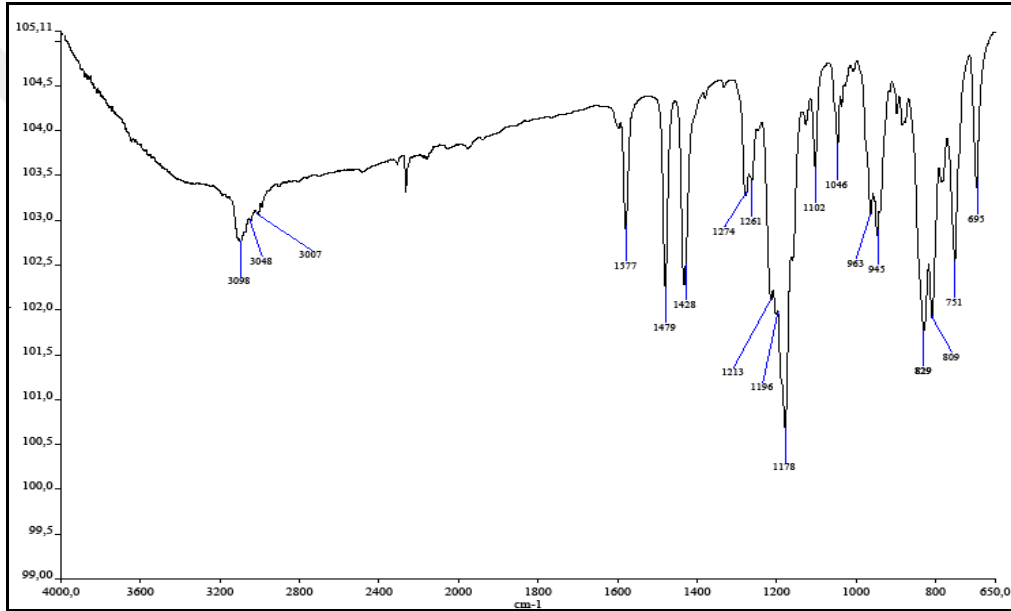


Şekil 3.23: 1a koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.

3.5.4. 1b {[Ag₂(HPCP)(CH₃CN)](PF₆)₂]_n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

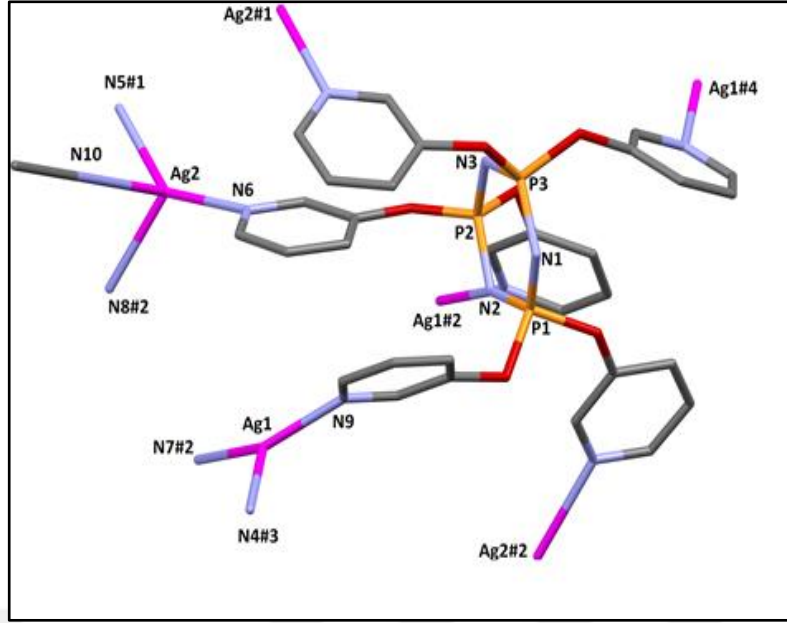
1b koordinasyon polimerinin yapı aydınlatılmasına ilişkin FT-IR spektrumu, kristal yapısı ve polimerik örgü yapısı aşağıda verilmiştir.

1b Bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3098-3007 cm⁻¹'de aromatik (-CH), 1577 cm⁻¹'de (-C=N), 1479, 1428 cm⁻¹'de (Ar-C=C-), 1213, 1196, 1178 cm⁻¹'de (-P=N-), 1274 cm⁻¹'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir. 3400 cm⁻¹ civarınca görülen geniş pik (O-H) gerilmesine ait olup, muhtemelen kristallendirme sırasında yapının nem aldığını göstermektedir (Şekil 3.24).



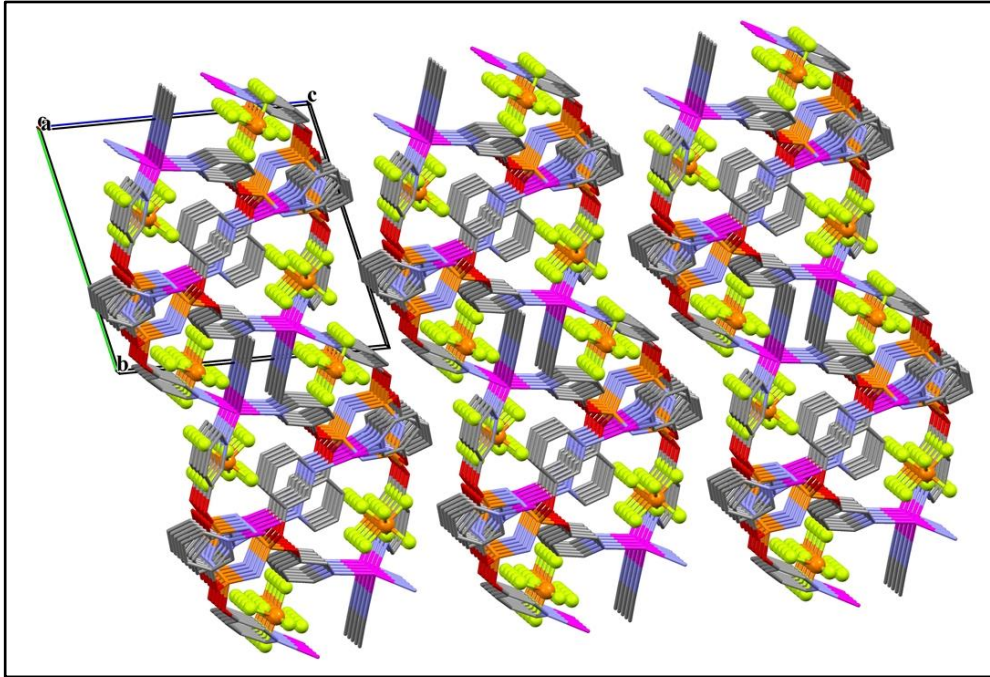
Şekil 3.24: 1b koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.

Tek kristal x-ışınımı kırınımı ölçümü sonucu, 1b bileşiğinin P-1 uzay grubuna sahip 2D yapı (iki boyutlu) bir koordinasyon polimeri olduğunu belirlendi. Ayrıca 6 adet Ag atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına bağlandığı ve ligantın κ⁶N koordinasyon moduna sahip olduğu tespit edildi. Yapıya bir tane asetonitril molekülünün girdiği ve Ag₂ ile koordine olduğu görüldü. Ag₁ atomunun koordinasyon çevresi doğrusal Y şekilli, Ag₂'nin ise bozulmuş tetrahedral geometride olduğu belirlendi (Şekil 3.25). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.5' de verildi.



Şekil 3.25: 1b koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

1b koordinasyon polimerinin örgü yapısı ele alındığında PF_6^- anyonlarının koordine olmadan örgüdeki boşluklara yerleştiği görülmektedir. Koordinasyon polimeri birim hücrenin a ve b kenarları doğrultusunda iki boyutlu (2D) olarak kendini yinelemektedir (Şekil 3.26).

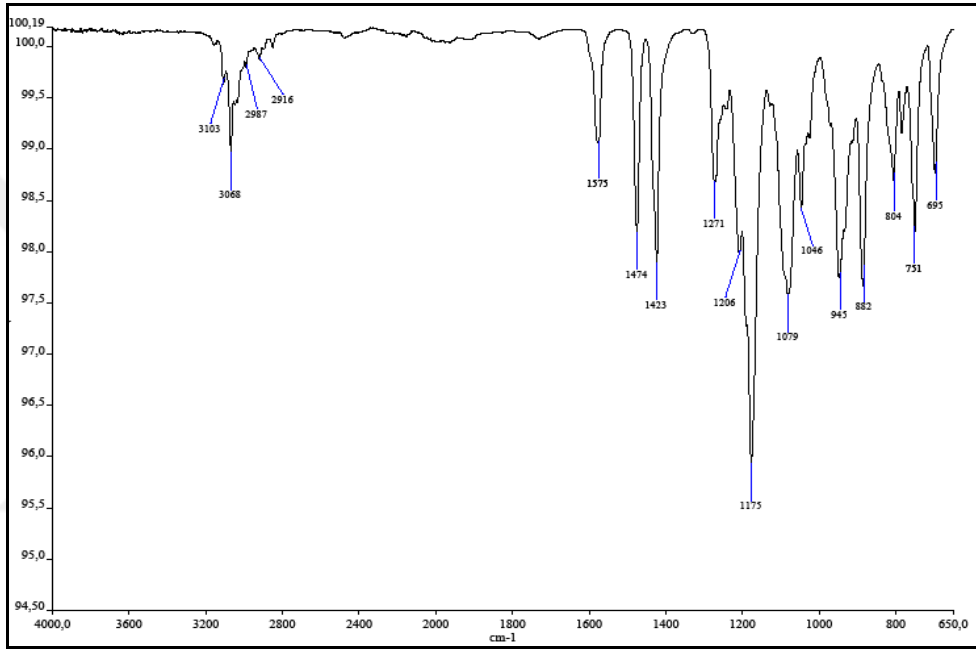


Şekil 3.26: 1b koordinasyon polimerinin 2 boyutlu polimerik örgü yapısı.

3.5.5. 1c {[Ag₂(HPCP)(CH₃CN)](ClO₄)₂]_n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

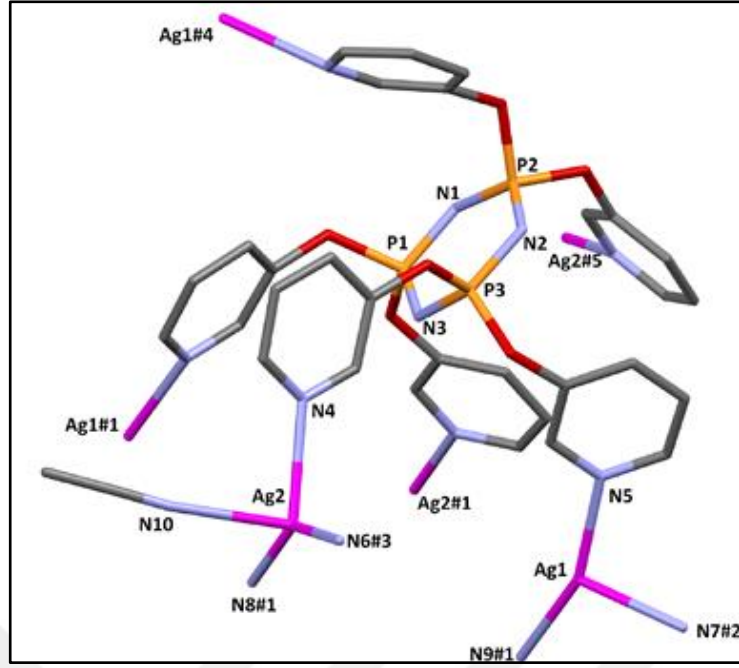
1c koordinasyon polimerinin yapı aydınlatılmasına ilişkin detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

1c Bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri incelendiğinde; 3103-2916 cm⁻¹'de aromatik (-CH), 1575 cm⁻¹'de (-C=N), 1474, 1423 cm⁻¹'de (Ar-C=C-), 1206, 1189, 1175 cm⁻¹'de (-P=N-), 1271 cm⁻¹'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir (Şekil 3.27).



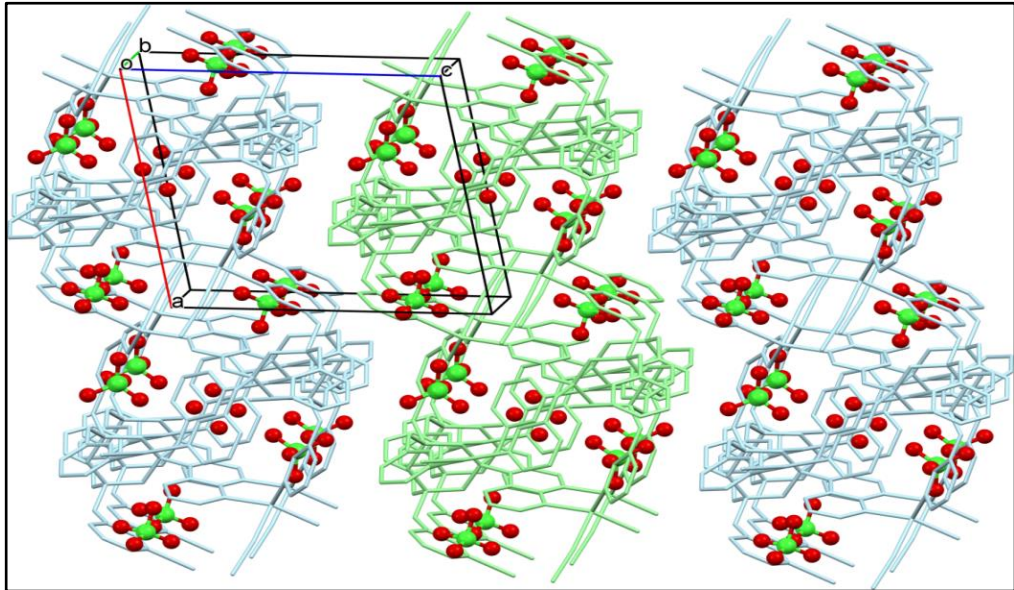
Şekil 3.27: 1c koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.

1c bileşiği için yapılan kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları, bileşiğin P-1 uzay grubuna sahip 2D yapılı (iki boyutlu) bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. 6 adet Ag atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına bağlı ve ligantın κ⁶N koordinasyon moduna sahip olduğu belirlendi. Bileşiğin yapısına bir tane asetronitril molekülünün girdiği ve Ag₂ ile koordine olduğu görüldü. Ag₁ atomunun koordinasyon çevresinin doğrusal Y şekilli, Ag₂'nin ise bozulmuş tetrahedral geometride olduğu tespit edildi (Şekil 3.28). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.6' de verildi.



Şekil 3.28: 1c koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

1c bileşiğinin örgü yapısı incelendiğinde ClO_4^- anyonlarının koordinasyona katılmadan örgüdeki boşluklara yerleştiği görülmektedir. Koordinasyon polimeri birim hücrenin a ve b kenarları doğrultusunda iki boyutlu (2D) olarak kendini tekrarlamaktadır. Anlaşılmayı kolaylaştırmak için anyonlar hariç bileşik tek renkte gösterilmiştir (Şekil 3.29).

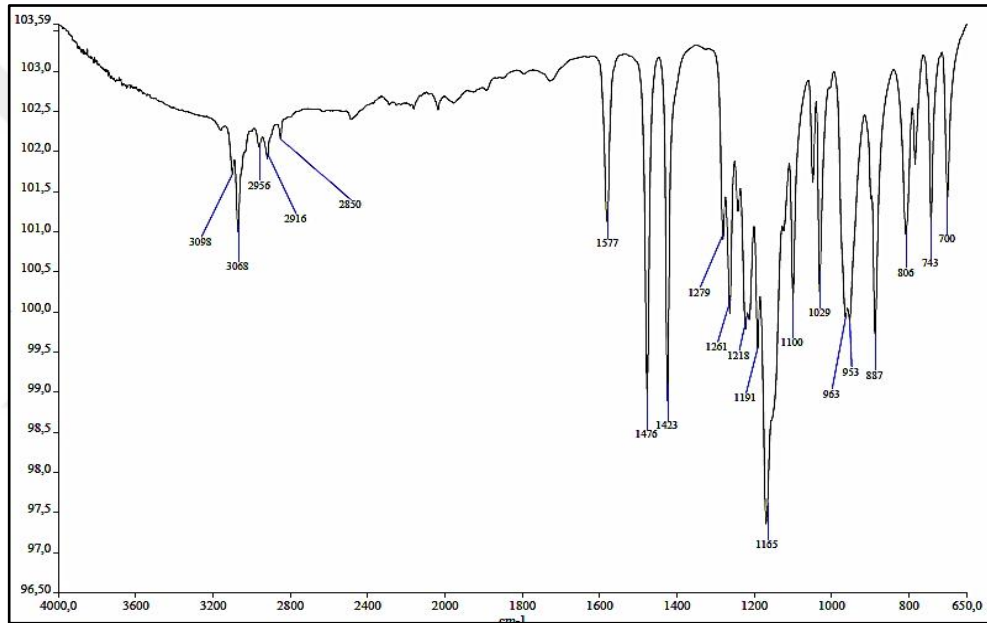


Şekil 3.29: 1c koordinasyon polimerinin 2 boyutlu polimerik örgü yapısı.

3.5.6. 1d {[Ag(HPCP)](CF₃SO₃)}_n Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

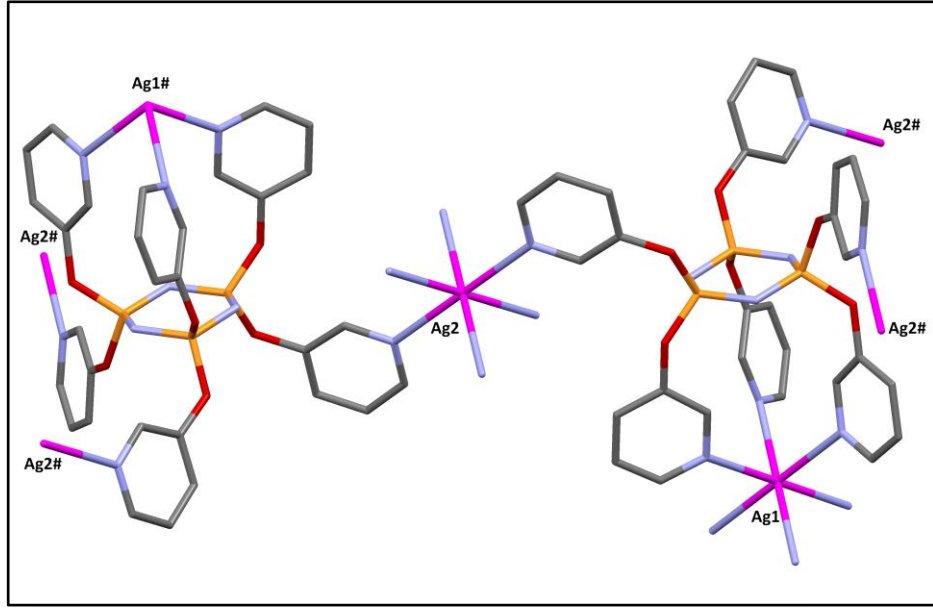
1d koordinasyon polimerinin yapı aydınlatılmasına ilişkin FT-IR spektrumu, kristal yapısı ve polimerik örgü yapısı aşağıda verilmiştir.

1d Bileşiğinin FT-IR spektrumuna bakıldığında; 3098-2850 cm⁻¹'de aromatik (-CH), 1577 cm⁻¹'de (-C=N), 1476, 1423 cm⁻¹'de (Ar-C=C-), 1218, 1191, 1165 cm⁻¹'de (-P=N-), 1261 cm⁻¹'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir. 3400 cm⁻¹ civarınca görülen geniş pik (O-H) gerilmesine ait olup, muhtemelen kristallendirme sırasında yapının nem aldığını göstermektedir (Şekil 3.30).



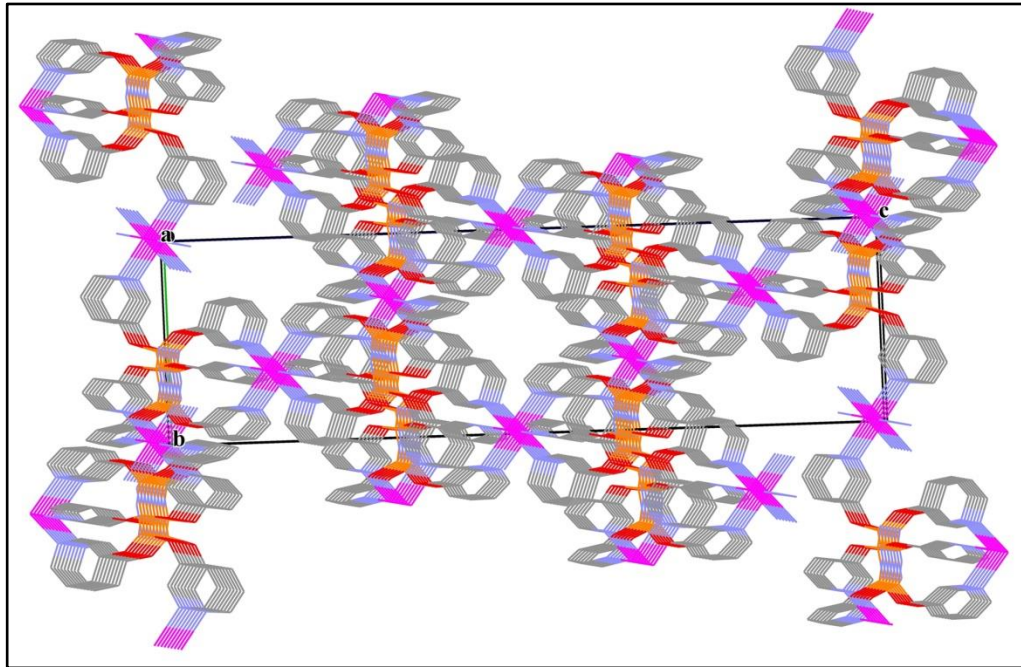
Şekil 3.30: 1d koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.

Kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları, 1d bileşiğinin R-3 uzay grubuna sahip 3D yapı (üç boyutlu), yüksek simetrik bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Ayrıca 4 adet Ag atomunun ekzo halkalardaki N atomlarına 6'lı koordinasyonla bağlandığı ve koordinasyon çevresinin oktahedral geometride olduğu belirlendi. Ag1 atomu, bir ligantın non-geminal bağlı üç adet piridin halkasındaki azotlarına aynı anda koordine olurken Ag2 atomu ise her bir ligantın tek piridin azotuna koordinasyonu ile siklofosfazen halkalarını birbirine köprü oluşturacak şekilde bağladığı belirlendi. 1d bileşiğinde ligantın $\kappa^4\text{N}$ koordinasyon moduna sahip olduğu tespit edildi (Şekil 3.31). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.7'de verildi.



Şekil 3.31: 1d koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

Şekil 3.32’de görüldüğü gibi, 1d bileşiği, birim hücrenin a, b ve c kenarları doğrultusunda kendini tekrar ettiği üç boyutlu (3D) bir koordinasyon polimeridir. Ayrıca yapıda bir adet CF_3SO_3 molekülü olduğu tespit edildi ancak çok fazla disorder olduğu için gösterimde kolaylık olması için çizimden çıkarıldı.

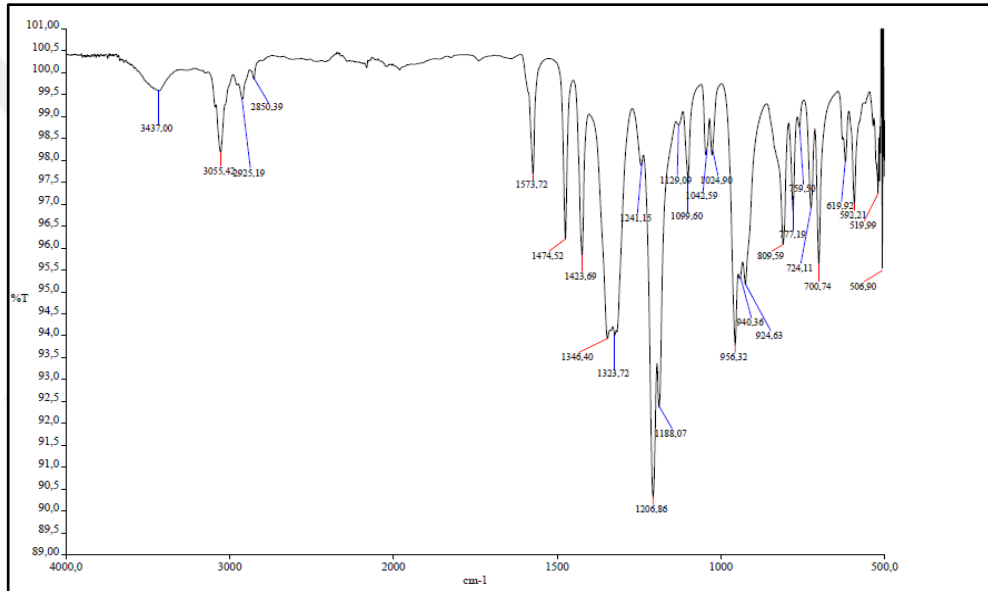


Şekil 3.32: 1d koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.

3.5.7. 2a $\{[Ag_2(OPCP)](NO_3)_2\}_n$ Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

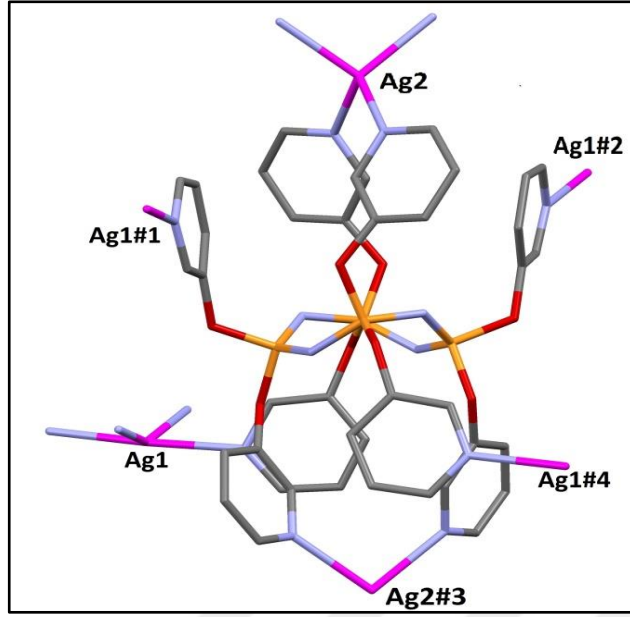
2a koordinasyon polimerinin yapı aydınlatılmasına ilişkin detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

2a Bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri incelendiğinde; 3055-2850 cm^{-1} 'de aromatik (-CH), 1573 cm^{-1} 'de (-C=N), 1474, 1423 cm^{-1} 'de (Ar-C=C-), 1206, 1188 cm^{-1} 'de (-P=N-), 1241 cm^{-1} 'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir. 3437 cm^{-1} 'de görülen geniş pik (O-H) gerilmesine ait olup, muhtemelen kristallendirme sırasında yapının nem aldığını göstermektedir (Şekil 3.33).



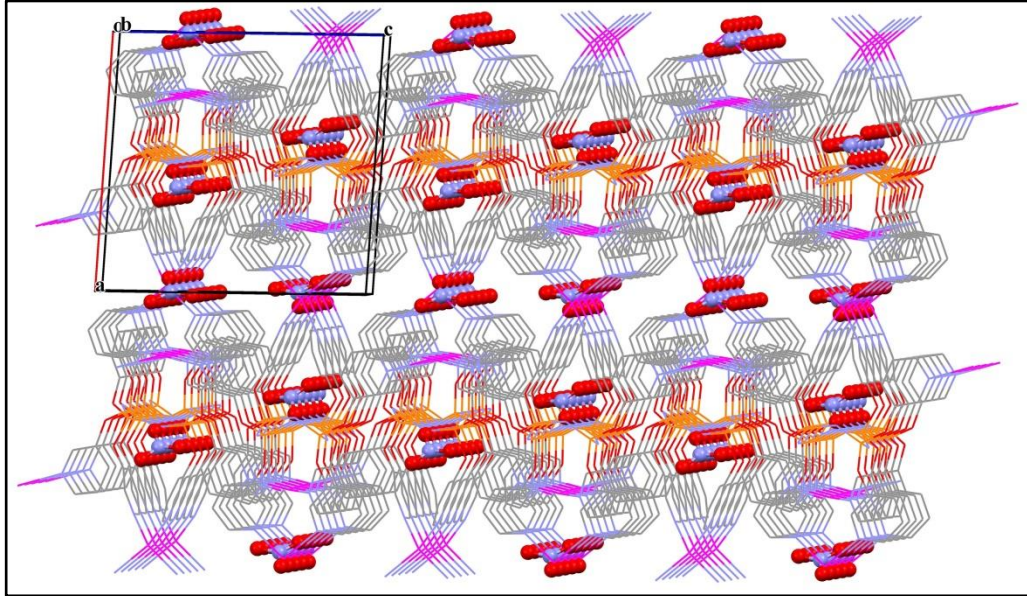
Şekil 3.33: 2a koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.

Tek kristal x-ışını kırınımı ölçümünden elde edilen sonuçlar, 2a bileşiğinin P-1 uzay grubuna sahip 3D yapılı (üç boyutlu) bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Yapıdaki her bir Ag atomunun 4'lü koordine olduğu, ancak bağlanma ve koordinasyon geometrisinin farklı olduğu belirlendi. Ag1 atomunun, dört farklı ligantın ekzo halkalarındaki birer N atomuna bağlandığı tespit edildi. Ag2 atomunun ise non-geminal bağlı piridin azotlarına koordine olduğu belirlendi. Ag1 atomunun koordinasyon çevresinin bozulmuş karedüzlem geometride, Ag2'nin ise bozulmuş tetrahedral geometride olduğu görüldü. Ayrıca ligantın κ^6N koordinasyon moduna sahip olduğu tespit edildi (Şekil 3.34). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.4' da verildi.



Şekil 3.34: 2a koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

2a bileşiğinin ağ örgüsü incelendiğinde, NO_3^- anyonlarının koordinasyona girmeden örgüdeki boşluklara yerleştiği görülmektedir. Bileşiğin, birim hücreye ait a, b ve c eksenleri boyunca üç boyutta kendisini yinelediği, dolayısıyla üç boyutlu bir koordinasyon polimeri olduğu görülmektedir (Şekil 3.35).

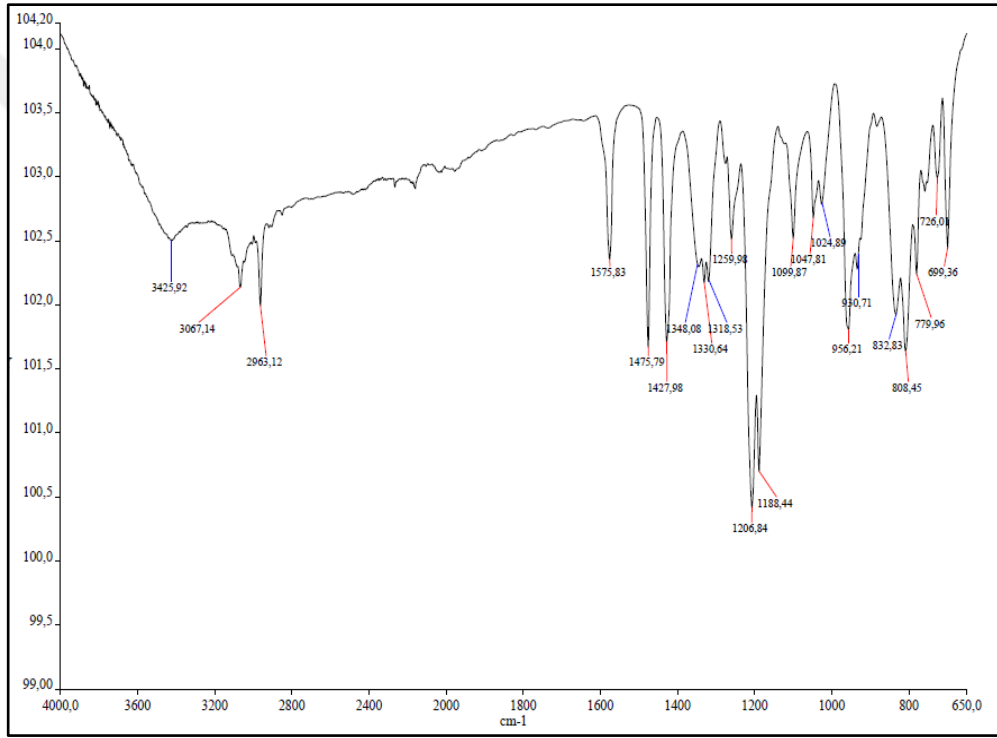


Şekil 3.35: 2a koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.

3.5.8. 2b $\{[Ag_2(OPCP)](PF_6)_2\}_n$ Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

2b koordinasyon polimerinin yapı aydınlatılmasına ilişkin FT-IR spektrumu, kristal yapısı ve polimerik örgü yapısı aşağıda verilmiştir.

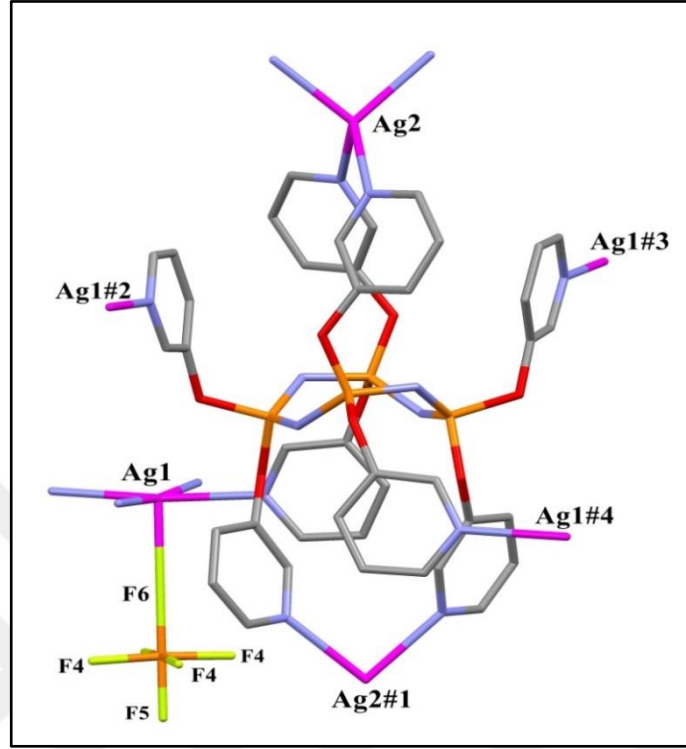
2b Bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri incelendiğinde; 3067-2963 cm^{-1} 'de aromatik (-CH), 1575 cm^{-1} 'de (-C=N), 1475, 1427 cm^{-1} 'de (Ar-C=C-), 1206, 1188 cm^{-1} 'de (-P=N-), 1259 cm^{-1} 'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir. 3425 cm^{-1} 'de görülen geniş pik (O-H) gerilmesine ait olup, muhtemelen kristallendirme sırasında yapının nem aldığını göstermektedir (Şekil 3.36).



Şekil 3.36: 2b koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.

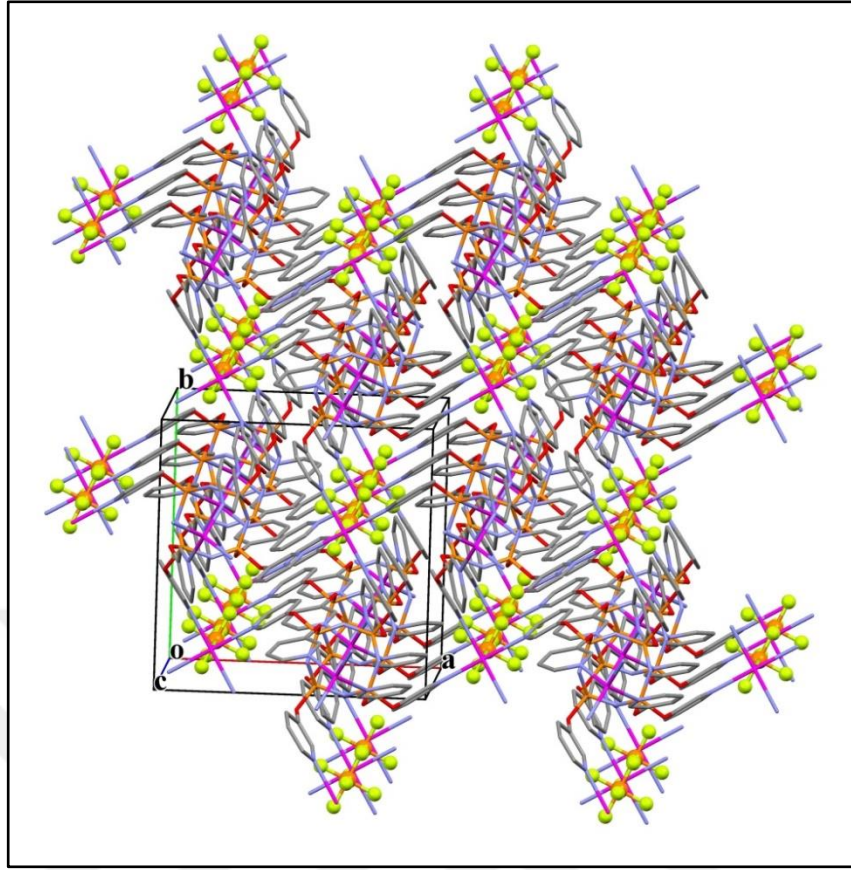
2b bileşiği için yapılan kristalografik yapı aydınlatma çalışmaları, bileşiğin P 4/n uzay grubuna sahip 3D yapılı (üç boyutlu) bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Ag1 atomunun 4 adet piridin azotu ve bir PF_6^- anyonu ile 5'li bağlandığı ve koordinasyon çevresinin bozulmuş karepiramit geometride olduğu belirlendi. Ag2 atomunun ise iki farklı ligantın non-geminal bağlı 4 adet piridin azotuna koordine olarak, bozulmuş tetrahedral geometride koordinasyon çevresine sahip olduğu tespit

edildi. Ligantın $\kappa^6\text{N}$ koordinasyon moduna sahip olduğu tespit edildi (Şekil 3.37). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.5' da verildi.



Şekil 3.37: 2b koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

2b kristalinin ağ örgüsü incelendiğinde, birim hücreye ait a, b ve c eksenleri boyunca üç boyutta kendisini yinelediği ve üç boyutlu bir koordinasyon polimeri olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıdaki PF_6^- anyonlarından birinin yapıya koordine olarak diğerinin ise moleküldeki boşluklara girerek kristal örgüsünde bulunduğu belirlendi (Şekil 3.38).

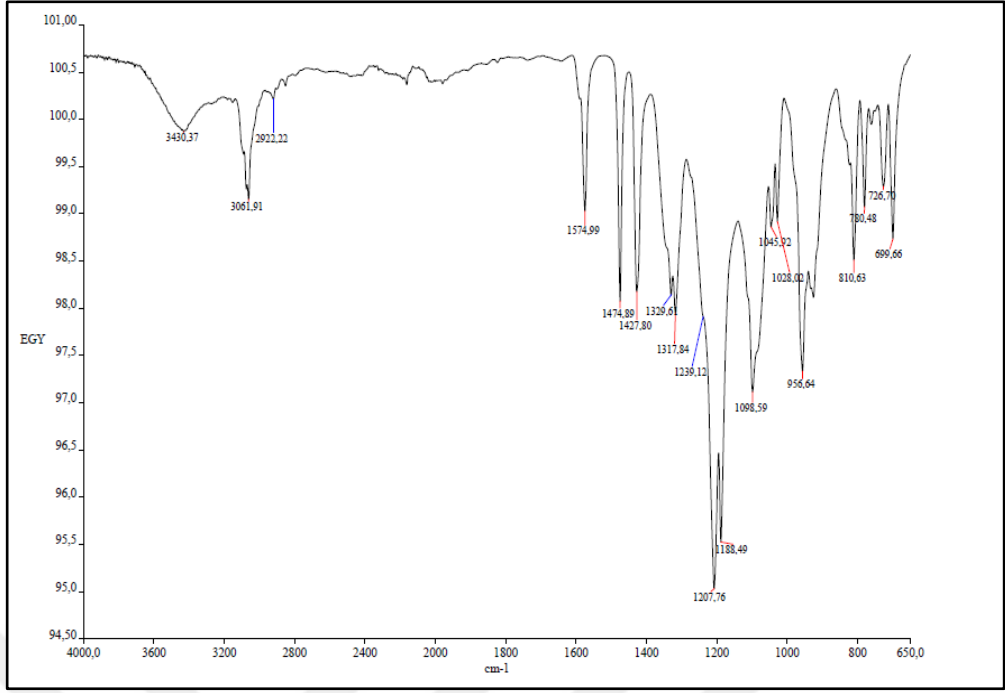


Şekil 3.38: 2b koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.

3.5.9. 2c $\{[Ag_2(OPCP)](ClO_4)_2\}_n$ Koordinasyon Polimerinin Yapı Analizi

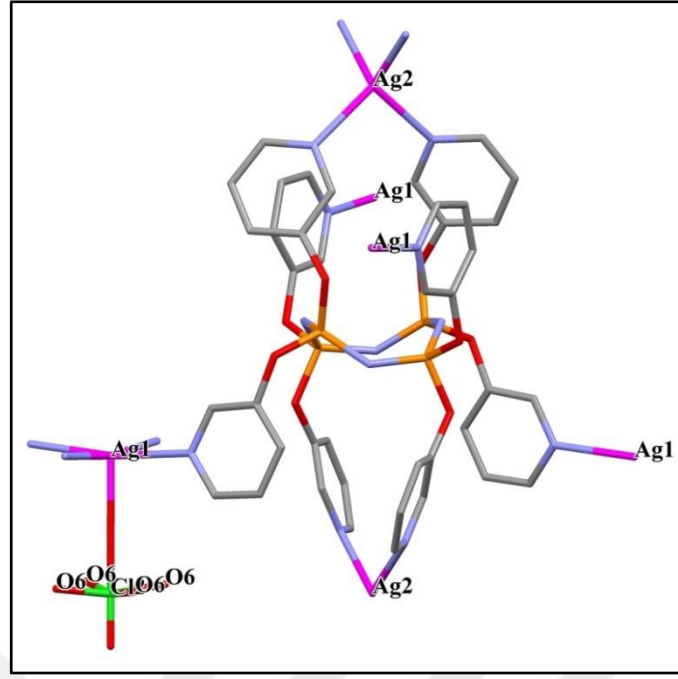
2c koordinasyon polimerinin yapı aydınlatılmasına ilişkin FT-IR spektrumu, kristal yapısı ve polimerik örgü yapısı aşağıda verilmiştir.

2c Bileşiğinin FT-IR spektrumu verileri incelendiğinde; 3061-2922 cm^{-1} 'de aromatik (-CH), 1574 cm^{-1} 'de (-C=N), 1474, 1427 cm^{-1} 'de (Ar-C=C-), 1207, 1188 cm^{-1} 'de (-P=N-), 1239 cm^{-1} 'de (-P-O) gerilmeleri görülmektedir. 3430 cm^{-1} 'de görülen geniş pik (O-H) gerilmesine ait olup, muhtemelen kristallendirme sırasında yapının nem aldığını göstermektedir (Şekil 3.39).



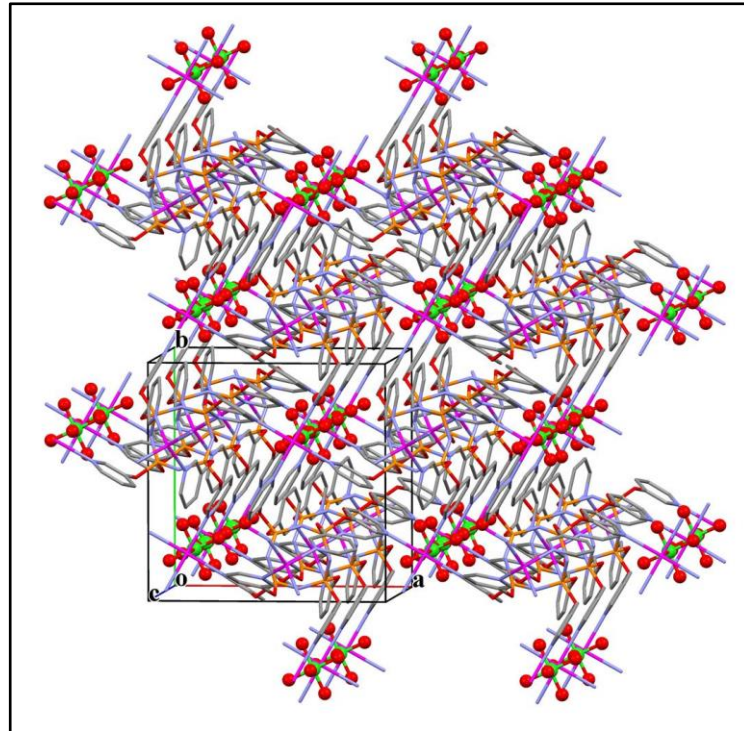
Şekil 3.39: 2c koordinasyon polimerinin FT-IR spektrumu.

Tek kristal x-ışını kırınımı ölçümünden elde edilen sonuçlar, 2c'nin P 4/n uzay grubuna sahip 3D yapılı (üç boyutlu) bir koordinasyon polimeri olduğunu gösterdi. Ayrıca Ag1 atom 4 adet piridin azotu ve bir ClO_4^- anyonu ile 5'li koordine olduğu belirlendi. Ag2 atomunun ise 4 adet piridin azotuna bağlandığı görüldü. Ag1 atomunun koordinasyon çevresi bozulmuş karepiramit geometride, Ag2 atomunun ise bozulmuş tetrahedral geometride olduğu belirlendi. Ligantın $\kappa^6\text{N}$ koordinasyon moduna sahip olduğu tespit edildi (Şekil 3.40). Kristale ait ölçüm parametreleri Tablo 3.6' da verildi.



Şekil 3.40: 2c koordinasyon polimerinin kristal yapısı.

2c kristalinin ağ örgüsü incelendiğinde, birim hücreye ait a, b ve c eksenleri boyunca üç boyutta kendisini yinelediği ve üç boyutlu bir koordinasyon polimeri olduğu görülmektedir (Şekil 3.41).



Şekil 3.41: 2c koordinasyon polimerinin 3 boyutlu polimerik örgü yapısı.

3.5.10. Sentezlenen Bileşiklerin X-ray Analiz Sonuçları

Tablo 3.3: 1 ve 2 Ligantlarına ait kristalografik veriler.

Bileşik	1	2
Kapalı formül	C ₃₀ H ₂₄ N ₉ O ₆ P ₃	C ₄₀ H ₃₂ N ₁₂ O ₉ P ₄
Formül ağırlığı	699,49 g/mol	948,66
Sıcaklık(K)	150(2)	150(2)
Kristal sistemi	monoclinic	tetragonal
Uzay grubu	P2 ₁ /c	I 41/a
a(Å)	17,9886(3)	17,9230(19)
b(Å)	22,4886(4)	17,9230(19)
c (Å)	7,53660(10)	13,034(2)
α (°)	90	90
β (°)	90,5220(10)	90
γ (°)	90	90
Hücre hacmi (Å ³)	3048,72(8)	4187,0(9)
Z	4	4
Hücre yoğunluğu (mg/cm ³)	1,524	1,505
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0,257	0,253
F(000)	1440	1952
Kristal boyutu (mm ³)	0,14 x 0,23 x 0,30	0,15 x 0,21 x 0,27
θ _{max} (°)	25,02°	25,00°
Alınan yansıma sayısı	39717	30205
Kullanılan yansıma sayısı	5366	1846
R _{int}	0,0367	0,0450
Parametre sayısı	433	147
R (F ² >2σF ²)	0,0316	0,0331
wR (bütün data)	0,0883	0,0960
Δρ _{max} / min (eÅ ⁻³)	0,265, -0,467	0,241, -0,305

Tablo 3.4: 1a ve 2a Koordinasyon Polimerlerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	1a	2a
Boyut	3D	3D
Kapalı formül	$C_{30}H_{26}Ag_2N_{11}O_{13}P_3$	$C_{40}H_{32}Ag_2N_{14}O_{14}P_4$
Formül ağırlığı	1057,27	1272,41
Sıcaklık(K)	150(2)	300(2)
Kristal sistemi	monoclinic	triclinic
Uzay grubu	$P2_1$	P -1
a(Å)	8,2988(2)	13,1527(12)
b(Å)	23,5144(7)	13,4838(12)
c (Å)	9,6730(3)	13,6988(14)
α (°)	90	91,088(7)
β (°)	101,6100(10)	93,018(7)
γ (°)	90	93,500(7)
Hücre hacmi (Å ³)	1848,98(9)	2421,0(4)
Z	2	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm ³)	1,899	1,745
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	1,271	1,022
F(000)	1052	1272
Kristal boyutu (mm ³)	0,05 x 0,11 x 0,14	0,090 x 0,110 x 0,130
θ_{max} (°)	25,02°	25,00°
Alınan yansıma sayısı	24307	33943
Kullanılan yansıma sayısı	6511	8357
R_{int}	0,0476	0,1252
Parametre sayısı	539	669
R ($F^2 > 2\sigma F^2$)	0,027	0,0996
wR (bütün data)	0,0656	0,2878
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ ⁻³)	0,446, -0,606	1,963, -0,705

Tablo 3.5: 1b ve 2b Koordinasyon Polimerlerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	1b	2b
Boyut	2D	3D
Kapalı formül	$C_{32}H_{27}Ag_2F_{12}N_{10}O_6P_5$	$C_{40}H_{32}Ag_2F_{12}N_{12}O_8P_6$
Formül ağırlığı	1246,23	1438,33
Sıcaklık(K)	150(2)	150(2)
Kristal sistemi	triclinic	Tetragonal
Uzay grubu	P-1	P4/n
a(Å)	12,6372(4)	13,7985 (4)
b(Å)	12,9850(4)	13,7985 (4)
c (Å)	14,7076(4)	13,7273 (3)
α (°)	77,6800(10)	90
β (°)	68,3550(10)	90
γ (°)	87,3190(10)	90
Hücre hacmi (Å ³)	2190,24(11)	2613,66 (16)
Z	2	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm ³)	1,890	1,828
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	1,184	1,039
F(000)	1228	1424
Kristal boyutu (mm ³)	0,08 x 0,24 x 0,40	0,036 x 0,114 x 0,216
θ_{max} (°)	25,00°	25,00°
Alınan yansıma sayısı	32889	20064
Kullanılan yansıma sayısı	7707	2309
R _{int}	0,047	0,0758
Parametre sayısı	605	186
R (F ² >2σF ²)	0,0380	0,0483
wR (bütün data)	0,0987	0,1440
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ ⁻³)	1,37, -0,81	1,571, -1,985

Tablo 3.6: 1c ve 2c Koordinasyon Polimerlerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	1c	2c
Boyut	2D	3D
Kapalı formül	$C_{32}H_{27}Ag_2Cl_2N_{10}O_{15}P_3$	$C_{40}H_{32}Ag_2Cl_2N_{12}O_{16}P_4$
Formül ağırlığı	1171,19	1347,29
Sıcaklık(K)	150(2)	150(2)
Kristal sistemi	triclinic	Tetragonal
Uzay grubu	P-1	P4/n
a(Å)	12,7463(4)	13,7115 (3)
b(Å)	12,7843(3)	13,7115 (3)
c (Å)	14,4175(4)	13,3596 (4)
α (°)	69,5210(10)	90
β (°)	77,1520(10)	90
γ (°)	87,1680(10)	90
Hücre hacmi (Å ³)	2144,75(10)	2511,67 (11)
Z	2	2
Hücre yoğunluğu (mg/cm ³)	1,814	1,781
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	1,229	1,095
F(000)	1164	1344
Kristal boyutu (mm ³)	0,08 x 0,19 x 0,20	0,061 x 0,123 x 0,187
θ_{max} (°)	27,50°	24,98°
Alınan yansıma sayısı	35976	18009
Kullanılan yansıma sayısı	9836	2145
R _{int}	0,0390	0,0483
Parametre sayısı	588	183
R (F ² >2σF ²)	0,0497	0,0494
wR (bütün data)	0,1405	0,1311
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ ⁻³)	2,370, -1,134	1,125, -2,107

Tablo 3.7: 1d Koordinasyon Polimerine ait kristalografik veriler.

Bileşik	1d
Boyut	3D
Kapalı formül	$C_{30}H_{24}AgN_9O_6P_3$
Formül ağırlığı	807,36
Sıcaklık(K)	150(2)
Kristal sistemi	trigonal
Uzay grubu	R-3
a(Å)	12,5705(11)
b(Å)	12,5705(11)
c (Å)	38,213(6)
α (°)	90,00
β (°)	90,00
γ (°)	120,00
Hücre hacmi (Å ³)	5229,3 (11)
Z	6
Hücre yoğunluğu (mg/cm ³)	1,538
Absorpsiyon katsayısı (mm ⁻¹)	0,77
F(000)	2442
Kristal boyutu (mm ³)	0,23 × 0,19 × 0,07
θ_{max} (°)	25,00°
Alınan yansıma sayısı	22558
Kullanılan yansıma sayısı	2052
R _{int}	0,060
Parametre sayısı	149
R (F ² >2σF ²)	0,0275
wR (bütün data)	0,0697
$\Delta\rho_{max} / \min$ (eÅ ⁻³)	0,35, -0,22

Tablo 3.8: 1, 1a, 1b Bileşiklerine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.

1			
Bağ Uzunlukları (Å)			
N1-P2	1.5765(15)	N1-P1	1.5836(15)
N2-P3	1.5800(15)	N2-P2	1.5829(15)
N3-P3	1.5744(15)	N3-P1	1.5746(15)
Bağ Açıları (°)			
P2-N1-P1	122.46(9)	N3-P1-N1	117.24(8)
P3-N3-P1	122.22(9)	N1-P2-N2	117.35(8)
P3-N2-P2	121.60(9)	N3-P3-N2	117.65(8)
1a			
Bağ Uzunlukları (Å)			
Ag1-N4#2	2.205(3)	Ag2-N11	2.330(3)
Ag1-N7#1	2.215(3)	Ag2-N6#5	2.231(3)
Ag1-N1	2.608(3)	Ag2-N8#1	2.360(3)
N1-P1	1.587(3)	N1-P3	1.588(3)
N2-P2	1.574(3)	N2-P1	1.580(3)
N3-P3	1.579(3)	N3-P2	1.585(3)
Bağ Açıları (°)			
N4#2-Ag1-N7#1	159.55(12)	N6#5-Ag2-N8#1	137.48(12)
N7#1-Ag1-N1	97.42(11)	N11-Ag2-N8#1	87.09(12)
N4#2-Ag1-N1	98.49(10)	N6#5-Ag2-N11	134.93(12)
N2-P1-N1	118.03(16)	P1-N1-P3	121.72(18)
N2-P2-N3	117.32(16)	P3-N3-P2	121.4(2)
N3-P3-N1	117.09(16)	P2-N2-P1	120.9(2)
1b			
Bağ Uzunlukları (Å)			
Ag1-N7#2	2.182 (3)	Ag2-N6	2.226 (3)
Ag1-N9	2.222 (3)	Ag2-N5#1	2.270 (3)
Ag1-N4#3	2.400 (3)	Ag2-N8#2	2.419 (3)
N1-P1	1.568 (3)	Ag2-N10	2.534 (4)
N1-P3	1.588 (3)	N2-P1	1.586 (3)
N2-P2	1.583 (3)	N3-P2	1.572 (3)
N3-P3	1.583 (3)		
Bağ Açıları (°)			
N7#2-Ag1-N9	151.70 (11)	N6-Ag2-N8#2	117.99 (11)
N7#2-Ag1-N4#3	120.33 (11)	N5#1-Ag2-N8#2	100.61 (10)
N9-Ag1-N4#3	87.91 (10)	N6-Ag2-N10	95.13 (12)
N5#1-Ag2-N10	92.23 (12)	N6-Ag2-N5#1	140.42 (11)
N8#2-Ag2-N10	91.34 (12)	N1-P1-N2	117.77 (14)
P1-N1-P3	122.44 (17)	N3-P2-N2	118.27 (14)
P2-N2-P1	119.57 (17)	N3-P3-N1	116.16 (14)
P2-N3-P3	122.29 (17)		

Tablo 3.9: 1c ve 1d Bileşiklerine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.

1c			
Bağ Uzunlukları (Å)			
Ag1-N9#1	2.192(3)	Ag2-N6#3	2.256(3)
Ag1-N7#2	2.410(4)	Ag2-N10	2.608(4)
Ag1-N5	2.222(3)	Ag2-N8#1	2.219(3)
N1-P2	1.590(3)	Ag2-N4	2.435(4)
N2-P2	1.583(3)	N1-P1	1.571(3)
N3-P3	1.586(3)	N2-P3	1.571(3)
		N3-P1	1.579(3)
Bağ Açıları (°)			
N9#1-Ag1-N5	157.74(13)	N8#1-Ag2-N4	116.57(13)
N9#1-Ag1-N7#2	112.02(13)	N8#1-Ag2-N6#3	143.14(13)
N5-Ag1-N7#2	90.20(13)	N6#3-Ag2-N4	100.09(12)
N8#1-Ag2-N10	93.47(13)	N6#3-Ag2-N10	91.49(13)
N2-P2-N1	116.48(16)	N4-Ag2-N10	87.73(13)
N2-P3-N3	117.38(16)	P1-N1-P2	121.8(2)
N1-P1-N3	118.25(16)	P1-N3-P3	119.76(19)
P3-N2-P2	122.31(19)		
1d			
Bağ Uzunlukları (Å)			
Ag1-N3	2.5128(19)	Ag2-N2	2.576(2)
Ag1-N3#1	2.5128(19)	Ag2-N2	2.576(2)
Ag1-N3#2	2.5128(19)	Ag2-N2	2.576(2)
Ag1-N3#3	2.5128(19)	Ag2-N2	2.576(2)
Ag1-N3#4	2.5128(19)	Ag2-N2	2.576(2)
Ag1-N3#5	2.5128(19)	Ag2-N2	2.576(2)
P1-N1	1.5797(18)	P1#1-N1#2	1.5824(18)
P1-N1#1	1.5824(18)	P1#2-N1#2	1.5797(18)
P1#1-N1#1	1.5797(18)	P1#2-N1	1.5824(18)
Bağ Açıları (°)			
P1-N1#1-P1#1	119.80(11)	N1-P1-N1#1	117.11(12)
P1#1-N1#2-P1#2	119.80(11)	N1#-P1#1-N1#2	117.11(12)
P1#2-N1-P1	119.80(11)	N1#2-P1#2-N1	117.11(12)
N3-Ag1-N3#1	89.97(8)	N2-Ag2-N2#6	92.53(6)
N3-Ag1-N3#2	89.98(10)	N2-Ag2-N2#10	92.53(6)
N3-Ag1-N3#3	180.00(11)	N2-Ag2-N2#7	87.47(6)
N3-Ag1-N3#4	89.99(6)	N2-Ag2-N2#8	87.47(6)
N3-Ag1-N3#5	89.99(6)	N2#6-Ag2-N2#7	87.47(6)
N3#1-Ag1-N3#4	180.00(11)	N2#6-Ag2-N2#10	92.53(6)
N3#5-Ag1-N3#2	180.00(11)	N2#7-Ag2-N2#8	92.53(6)
N3#1-Ag1-N3#3	89.97(8)	N2#10-Ag2-N2#8	87.47(6)
N3#3-Ag1-N3#4	90.01(6)	N2#10-Ag2-N2#7	180.00
N3#5-Ag1-N3#4	90.01(6)	N2#6-Ag2-N2#8	180.00
N3#5-Ag1-N3#1	89.97(8)	N2#9-Ag2-N2#8	92.53(6)
N3#2-Ag1-N3#4	90.01(6)	N2#9-Ag2-N2#7	92.53(6)

Tablo 3.10: 2, 2a ve 2b Bileşiklerine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.

2			
Bağ Uzunlukları (Å)			
N1-P1	1.566(16)		
N1-P1#2	1.561(15)		
P1-N1#1	1.561(15)		
Bağ Açıları (°)			
P1#2-N1-P1	137.07(11)		
N1#1-P1-N1	121.59(11)		
2a			
Bağ Uzunlukları (Å)			
Ag1-N7	2.329(10)	Ag1#1-N9	2.405(11)
Ag1#2-N12	2.485(10)	N1-P1	1.571(8)
Ag2#3-N5	2.318(11)	N3-P4	1.578(8)
Ag2#3-N6	2.324(12)	N2-P2	1.556(9)
Ag1#4-N8	2.316(11)	N4-P4	1.574(8)
Bağ Açıları (°)			
N5-Ag2#3-N6	102.4(4)		
N5-Ag2-N11	110.2(4)	N2-P2-N1	121.5(5)
N8-Ag1-N12	92.0(4)	N3-P3-N2	121.7(4)
N6-Ag2-N11	112.6(4)	N4-P1-N1	120.7(4)
N8-Ag1-N7	176.3(3)	N7-Ag1-N9	89.2(4)
N7-Ag1-N12	84.4(4)	N8-Ag1-N9	92.5(4)
2b			
Bağ Uzunlukları (Å)			
Ag1-F6	2.378(8)	Ag1-N2	2.435(4)
Ag1-N2	2.435(4)	Ag1-N2	2.435(4)
Ag1-N2	2.435(4)	Ag2-N3	2.337(4)
Ag2-N3	2.337(4)	Ag2-N3	2.337(4)
Ag2-N3	2.337(4)	C1-N3	1.345(6)
Bağ Açıları (°)			
N2-Ag1-N2	89.848(12)	N2-Ag1-N2	89.848(11)
F6-Ag1-N2	92.96(11)	N2-Ag1-N2	89.847(12)
N2-Ag1-N2	89.849(12)	N2-Ag1-N2	174.1(2)
N3-Ag2-N3	117.65(12)	N3-Ag2-N3	94.1(2)
N3-Ag2-N3	117.65(12)	N3-Ag2-N3	117.65(12)
N3-Ag2-N3	94.1(2)	N3-Ag2-N3	117.65(12)

Tablo 3.11: 2c Bileşğine ait seçilmiş bağ uzunluğu ve bağ açıları.

2c			
Bağ Uzunlukları (Å)			
Ag1-O7	2,329(14)	Ag1-N1	2.426(4)
Ag1-N1	2.426(4)	Ag1-N1	2.426(4)
Ag1-N1	2.426(4)	Ag2-N2	2.315(5)
Ag2-N2	2.315(5)	Ag2-N2	2.315(5)
Ag2-N2	2.315(5)	C1-N1	1.331(7)
C1-C2	1.374(7)	C2-C3	1.372(7)
C2-O1	1.406(6)	C3-C4	1.390(8)
C4-C5	1.376(8)	C5-N1	1.345(7)
Bağ Açıları (°)			
O7-Ag1-N1	94.53(11)	O7-Ag1-N1	94.53(11)
N1-Ag1-N1	170.9(2)	O7-Ag1-N1	94.53(11)
N1-Ag1-N1	89.642(18)	N1-Ag1-N1	89.643(19)
O7-Ag1-N1	94.53(11)	N1-Ag1-N1	89.643(19)
N1-Ag1-N1	89.643(18)	N1-Ag1-N1	170.9(2)
N2-Ag2-N2	114.61(13)	N2-Ag2-N2	114.61(13)
N2-Ag2-N2	99.6(2)	N2-Ag2-N2	99.6(2)
N2-Ag2-N2	114.62(13)	N2-Ag2-N2	114.61(13)
N1-C1-C2	122.0(5)	C3-C2-C1	121.1(5)

3.5.11. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analiz Sonuçları

Tablo 3.12: Sentezlenen bileşiklere ait FT-IR verileri.

Bileşik	ν (C-H) _{arom}	ν (C=N)	ν (C=C)	ν (P=N)	ν (P-O)
1	2956-2860	1572	1474, 1423	1198, 1173	1260
1a	3063-2920	1570	1474, 1423	1203, 1175, 1158	1340
1b	3098-3007	1577	1479, 1428	1213, 1196, 1178	1274
1c	3103-2916	1575	1474, 1423	1206, 1189, 1175	1271
1d	3098-2850	1577	1476, 1423	1218, 1191, 1165	1261
2	3065-3039	1570	1472, 1420	1201, 1182	1343
2a	3055-2850	1573	1474, 1423	1206, 1188	1241
2b	3067-2963	1575	1475, 1427	1206, 1188	1259
2c	3061-2922	1574	1474, 1427	1207, 1188	1239

Serbest ligandlara ait (1 ve 2) P=N gerilme frekansları, koordinasyon polimerlerindeki P=N gerilme frekansları ile kıyaslandığında, bazı değişimlerin olduğu ve Ag metalinin yapıya koordine olması ile P=N gerilme frekanslarının daha yüksek değerlere kaydığı belirlendi.

Benzer şekilde, yapıya Ag atomunun koordine olması serbest ligandlardaki aromatik C-H gerilmelerinin koordinasyon polimerlerinde farklı değerlere kaymasına sebep olmuştur.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Fosfazenlerin koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmaların son yıllarda artarak devam ettiği, buna karşılık ülkemizde bu alandaki çalışmaların sınırlı sayıda olduğu görülmektedir. Yine son zamanlarda gümüş elementinin antibakteriyel özelliğinden yararlanarak çeşitli anti-bakteriyel malzemelerin üretildiği bilinmesine rağmen literatürde, siklofosfazenlerin gümüş kompleksleri ile ilgili az sayıda makale olması, bizi tezde Ag(I) metal tuzları ile çalışmaya yönlendirmiştir.

Koordinasyon polimerleri, lüminesans, manyetizma, non-lineer optik ve gaz adsorplama gibi uygulama alanlarında kullanılma potansiyelleri sebebiyle araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir. Koordinasyon polimerleri, merkez metal atomuna ve ligantlara bağlı olarak bir, iki ve üç boyutlu supramoleküler özellik gösterebilen ilginç yapılardır. Bu tez kapsamında da orijinal siklofosfazen Ag(I) koordinasyon polimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

4.1. Siklotrifosfazen Türevi 1a, 1b, 1c ve 1d Koordinasyon Polimerlerinin Kristal Yapılarından Elde Edilen Sonuçlar

1 ligandının AgNO₃ ve AgCF₃SO₃ tuzları ile yapmış olduğu koordinasyon polimerleri (1a ve 1d) birim hücreleri a, b, c boyutlarında kendini yineledikleri için üç boyutlu koordinasyon polimerleridir. AgPF₆ ve AgClO₄ tuzları ile elde edilen koordinasyon polimerleri (1b ve 1c) ise iki eksen doğrultusunda kendilerini yineledikleri için iki boyutlu ağ örgüsüne sahiptir. Ayrıca 1b ve 1c koordinasyon polimerlerinin koordinasyon şekilleri, uzay grupları ve kristal sistemleri aynıdır. Dolayısıyla birbirlerinin izomorfıdır. 1a, 1b, 1c ve 1d koordinasyon polimerlerinin ligand ve metal iyonu aynı olduğuna göre koordinasyon polimerlerinin ağ örgü yapılarındaki bu farklılık, anyon etkisi ile açıklanabilir. 1a koordinasyon polimerinin kristal yapısında diğer koordinasyon polimerlerinden (1b, 1c, 1d) farklı olarak Ag atomlarından biri siklofosfazen halkasındaki endo N atomu ile de koordinasyon yapmıştır. Bu durum NO₃⁻ anyonunun diğer anyonlara göre daha küçük hacme sahip olması ile açıklanabilir. Polimerdeki tamamlayıcı anyonlar da (NO₃⁻) kristal ağdaki boşluklara yerleşmiştir.

1b ve 1c koordinasyon polimerlerinde, bir tane asetonitril molekülünün yapıya girdiği ve Ag2 ile koordine olduğu görüldü. Ayrıca PF_6^- ve ClO_4^- anyonlarının örgüdeki boşluklarda bulunduğu belirlendi.

1d koordinasyon polimerinde, her bir siklofosfazen halkasındaki piridin *N* atomları Ag atomları ile koordine olmuştur ve Ag atomlarının koordinasyonu iki farklı şekildedir. Ag1 atomunun, nongeminal bağlı üç adet piridin halkasındaki *N* atomlarına aynı anda koordine olduğu, buna karşılık Ag2 atomunun altı farklı ligantın tek piridin *N* atomuna koordine olarak siklofosfazen halkalarını birbirine köprü oluşturacak şekilde bağladığı belirlendi. Bu çalışmadaki diğer koordinasyon bileşiklerinden farklı olarak 1d bileşiminde ligant κ^4N koordinasyon moduna sahiptir ve 1d koordinasyon polimeri yüksek simetrik olup yapısında bir inversiyon merkezi (Ag2 atomu) vardır.

4.2. Siklotetrafosfazen Türevi 2a, 2b, 2c Koordinasyon Polimerlerinin Kristal Yapılarından Elde Edilen Sonuçlar

2a koordinasyon polimerinde, Ag atomları yapıya farklı şekillerde koordine olmuştur. Ag1 atomu dört tane farklı ligantın *N* atomları ile koordine olurken Ag2 metali aynı fosfazen halkası üzerindeki nongeminal bağlı piridin üzerindeki iki *N* atomuna bağlanmaktadır. Koordinasyon bileşiminin, birim hücreye ait a, b ve c eksenleri boyunca üç boyutta kendisini yinelediği, dolayısıyla üç boyutlu bir koordinasyon polimeri olduğu belirlenmiştir. Triklirik kristal sistemindedir.

2 ligandının $AgPF_6$ ile oluşturduğu 2b koordinasyon polimerinde, Ag atomu ekzo halkalardaki *N* atomlarına farklı modlarla bağlanmıştır. Ag atomlarından biri, liganda PF_6^- grubu ile birlikte bağlanmıştır ve PF_6^- iyonlarından biri koordinasyona katılmamıştır. Ligandın birim hücresi ile oluşan 2b koordinasyon polimerinin birim hücresi tetragonal yapılı olup birim hücre türünde bir değişim olmamıştır.

2 ligandının $AgClO_4$ ile oluşturduğu 2c koordinasyon polimeri de tetragonal yapılı birim hücreye sahiptir. Bütün piridin halkaları içerdikleri *N* atomu vasıtasıyla Ag atomlarına koordine olmuştur.

2a, 2b, 2c koordinasyon polimerlerindeki Ag atomlarının tamamlayıcı anyonlarını farklı olmasına rağmen bağlanma modları şaşırtıcı bir şekilde hep aynıdır. Ancak yapıların kristal sistemleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları farklılık göstermektedir.

4.3. Sentezlenen Ligantlardaki ve Koordinasyon Polimerlerindeki Fosfazen halkasının Yapısal Özelliklerinin Karşılaştırılması

Ana düzlemden sapmalar ve büzülme parametreleri halkanın tanımlanmasında eşsiz bir kantitatif yöntemdir ve büzülme analizleri (Cremer & Pople, 1975) halka konformasyonunun ölçümüdür. Bu metotta toplam büzülme genliği (Q_T) hesaplanarak halkanın düzlemsellikten sapması belirlenir. Q_T değeri sıfır ise halka düzlemseldir.

Sentezlenen 1 ligantının Q_T değeri $0,1331(11)^\circ$ dır ve halka düzlemselliğe yakındır. Ancak 2 ligandı $0,9160(14)^\circ$ Q_T değerine sahiptir ve halka düzlemsellikten oldukça fazla sapmıştır, kayak konformasyonundadır.

1 ligandı ile elde edilen 1a, 1b, 1c ve 1d koordinasyon polimerlerinin Q_T değerleri $0,155^\circ(2)$ - $0,241^\circ(2)$ aralığında değişmektedir. Bu değerler fosfazen halkasının düzlemsellikten oldukça sapmış olduğunu göstermektedir.

2 ligantı ile elde edilen 2a, 2b ve 2c koordinasyon polimerlerinin Q_T değerlerinin sırasıyla $1,123(7)^\circ$, $1,205(3)^\circ$, $1,171(4)^\circ$ olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, koordinasyon polimerlerindeki fosfazen halkalarının düzlemsellikten saptığını ve kayak konformasyonunu benimsediğini göstermektedir.

Tablo 4.1 Sentezlenen Bileşiklerin Q_T değerleri

Bileşik	Q_T değeri
1	$0,1331(11)^\circ$
2	$0,9160(14)^\circ$
1a	$0,201(2)^\circ$
1b	$0,155(2)^\circ$
1c	$0,167(2)^\circ$
1d	$0,2411(17)^\circ$
2a	$1,123(7)^\circ$
2b	$1,205(3)^\circ$
2c	$1,171(4)^\circ$

Tablo 4.2 Elde Edilen Koordinasyon Polimerlerinin Kristal Yapıları

Ag tuzu	Ligant 1	Ligant 2
a) AgNO_3		
b) AgPF_6		
c) AgClO_4		
d) AgCF_3SO_3		

KAYNAKLAR

- [1] Liebig J. V., (1834), "Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff" Nachtrag. *Annalen der Pharmacie*, 11 (2), 139–151.
- [2] Stokes H. N., (1895), "Phosphorus Chloronitride and Two of its Homologues", *European Journal of Inorganic Chemistry*, 28, 437-439.
- [3] Allcock K. G., Shaw R. A., Wells F. B. G., (1964), "Phosphorus-Nitrogen Compounds Part V. Friedel-Crafts Arylation of Hexachlorocyclotriphosphazatrien", *Journal of the Chemical Society*, 121-130.
- [4] Allen C. W., (1991), "Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes", *Chemical Reviews*, 91 (2), 119-135.
- [5] Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), "Phosphazenes as Scaffolds for the Construction of Multi-site Coordination Ligands", *Chemical Society Reviews*, 30 (3), 193-203.
- [6] Gleria M., Jaeger D. R., (2001), "Aspects of Phosphazene Research", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11 (1), 1-45.
- [7] Sournies F., El B. A. Labarre J. F., Perly B., (1989), "An Answer to the Spiro Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphazenes: Part XII. The First Mega-Spiro and Mega-Ansa Species from Trioxodiamines", *Journal of Molecular Structure*, 196, 201-206.
- [8] Fitzsimmons B. W., Hewlett C., Hills, K., Shaw R. A., (1967), "Phosphorus-Nitrogen compounds Part XXIV. Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some Cyclotriphosphazadienes and Cyclotriphosphazenes", *Journal of the Chemical Society A*, 679-683.
- [9] Allcock H. R., (1972), "Recent Advances in Phosphazene(Phosphonitrilic) Chemistry", *Chemical Reviews*, 72 (4), 315-356.
- [10] Lenton M. V., Lewis B., (1966), "Preparation and properties of some novel diaminotetra(fluoroalkoxy)triphosphonitriles", *Journal of the Chemical Society A*, 665-667.
- [11] Fitzsimmon, B. W., Hewlett C., Shaw R. A., (1964), "Phosphorus-Nitrogen compounds Part VIII. The alkoxyphosphazaneoxophosphazane rearrangement", *Journal of the Chemical Society*, 4459-4464.
- [12] Allcock H. R., Walsh E. J., (1972), "Phosphonitrilic Compounds. XIV. Basic Hydrolysis of Aryloxy and spiroarylenedioxy cyclophosphazenes", *Journal of the American Chemical Society*, 94 (13), 4538-4545.

- [13] Chandrasekhar V., Thilagar P., Pandian B. M., (2007), "Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands", *Coordination Chemistry Reviews*, 251 (10), 1045-1074.
- [14] Ainscough E.W., Brodie A. M., Derwahl A., (2003), "Tuneable crystal host properties in (pyridyloxy)cyclotetraphosphazenes", *Polyhedron*, 22 (1), 189-197.
- [15] Carriedo G. A., Elipe, P.G., Alanso F. J. G., Catuxo L. F., Diaz M. R., Granda, S. G., (1995), "Synthesis, X-ray Structure and Coordination to $Mn(CO)_3(bipy)^+$ of Cyclotriphosphazenes $N_3P_3(OC_5H_4N-2)$ and $N_3P_3(OC_5H_4N-4)$ ", *Journal of Organometallic Chemistry*, 498 (2), 207-212.
- [16] Jung O. S., Yong T. K., Young A. L., Yun J. K., Chae H. K. (1999) "Trinucleating Bipyridyl Ligands; Synthesis and Structure of Cobalt-Benzoquinone Complex of Cyclotriphosphazenes Bearing Dioxybipyridine Groups", *Inorganic Chemistry*, 38 (23), 5457-5460.
- [17] Carriedo G. A., Catuxo L. F., Alonso F. J. G., Elipe P. G., González P. A., (1996), "Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'-Dioxybiphenyl Groups", *Macromolecules*, 29 (16), 5320-5325.
- [18] Chandrasekhar V., Pandian B. M., Azhakar R., (2008), "Synthesis, structure and metallation of spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N-2)_4$: A heptacoordinate Co(II) in the molecular structure of $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N-2)_4.Co(NO_3)_2$ ", *Polyhedron*, 27 (1) 255–262.
- [19] Chandrasekhar V., Senapati T., (2010), "Trapping two different $CdCl_2$ 1D-layered structures by a cyclocarbophosphazene-based ligand" *CrystEngComm*, 12, 682-684.
- [20] Chandrasekhar V., Senapati T., Dey A., Hossain S. and Gopal K., (2011), "Carbophosphazene-Based Multisite Coordination Ligands: Metalation Studies on the Pyridyloxy Carbophosphazene, $[NC(NMe_2)]_2[NP(p-OC_5H_4N)_2]$ ", *Crystal Growth Design*, 11 (5), 1512-1519.
- [21] Chandrasekhar V., Narayanan R. S., (2013), "Metalation studies of 3- and 4-pyridyloxy-cyclophosphazenes: metallamacrocycles to coordination polymers", *Dalton Transactions*, 42 (18), 6619-6632.
- [22] Kundu S., Mohapatra C., Chandrasekhar V., (2014), "Cyclophosphazene-organostannoxane hybrid motifs in polymeric and molecular systems", *Royal Society of Chemistry Adv.*, 4, 53662-53664.
- [23] Narayanan R. S., Chandrasekhar V., (2016), "Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs", *Dalton Transactions*, 45 (5), 2273–2283.
- [24] Ainscough E. W., Brodie A. M., Derwahl A., Kirk S. and Otter C. A., (2007), "Conformationally Rigid Chelate Rings in Metal Complexes of Pyridyloxy-

Substituted 2,2-Dioxybiphenyl-Cyclotetra- and Cyclotriphosphazene Platforms”
Inorganic Chemistry, 46 (23), 9841-9852.

- [25] Baranwal, B. P., Das S. S., Farva U., (2002), “Structural Characterization of New Fungidal Material; Complexes of Copper(II) with Cyclicphosphazenes”, *Progres in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 45 (1) 43-49.
- [26] Allen R. W., O'Brien J. P., Allcock H. R., (1977), “Crystal and molecular structure of a platinum-cyclophosphazene complex: cis-dichloro [octa(methylamino)cyclotetraphosphazene-N,N"]platinum(II)”, *Journal of American Chemical Society*, 99 (12), 3987–3991.
- [27] Allcock H. R., Riding G. H., Whittle R. R., (1984), “Chromium, Molybdenum, and Tungsten Chlorophosphazenes: Molecular Structures of $N_3P_3Cl_5[Cr(CO)_3(\eta-C_5H_5)]$ and $N_3P_3Cl_4(C_5H_5)[Mo(CO)_3(\eta-C_5H_5)]^{1,2}$ ”, *Journal of American Chemical Society*, 106 (19), 5561-5567.
- [28] Dash K. C., Schmidpeter A., Schmidbaur H., (1980), “Gold Complexes of a P-Coordinate Cyclotriphosphazene [1,2]”, *Zeitschrift für Naturforschung B.*, 35 (10), 1286-1288.
- [29] Schmidpeter A., Blanck K., Hess H., Riffel H., (1980), “Cyclotri(phosphazene) Complexes with P-Coordinated PdX_2 and PtX_2 ”, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 19 (8), 650-651.
- [30] Nissan R. A., Connolly M. S., Mirabelli M. G. L., Whittle R. R., Allcock H. R., (1983), “Iron-Bound Cyclotriphosphazenes Derived from Phosphazene Anions. X-Ray Crystal Structure of $N_3P_3Cl_4(CH_3)[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$ ”, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 15, 822-824.
- [31] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Davidson R. J., Moubaraki B., Murray K. S., Otter C. A., Waterland M. R., (2008), “Metal-Metal Communication in Copper(II) Complexes of Cyclotetraphosphazene Ligands”, *Inorganic Chemistry*, 47 (20), 9182-9192.
- [32] Ainscough, E. W., Brodie, A. M., Depree C. V., (1999), “Polymer Building Blocks: a $CuCl_2$ -bridged Phosphazene Dimer Containing $k^5 N$ Coordinated $Cu(II)$ ”, *Dalton Trans.*, 23, 1423-1424.
- [33] Ainscough E. W., Brodie A. M., Depree C. V., Otter C. A., (2006), “Divalent cobalt, nickel and zinc halide complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform: A structural study”, *Polyhedron* 25 (11) 2341–2352.
- [34] Khlobystov A. N., Blake A. J., Champness N. R., Lemenovskii D. A., Majouga A. G., Zyk N. V., Schröder M., (2001), “Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands”, *Coordination Chemistry Reviews*, 222 (1), 155–192.

- [35] Gonsior M., Antonijevic S., Krossing I., (2006), “Silver Complexes of Cyclic Hexachlorotriphosphazene”, *Chemistry European Journal*, 12 (7), 1997 – 2008.
- [36] Ainscough E. W., Brodie A. M., Depree C. V., Jameson G. B., Otter C. A., (2005), “Polymer Building Blocks: Self-Assembly of Silver(I) Cyclotriphosphazene Cationic Columns”, *Inorganic Chemistry*, 44, 7325-7327.
- [37] Ainscough E. W., Brodie A. M., Davidson R. J., Jameson G. B. and Otter C. A., (2013), “Flexible pyridyloxy-substituted cyclotetraphosphazene platforms linked by silver”, *CrystEngComm*, 15, 4379–4385.



ÖZGEÇMİŞ

Rüştü GÜR 1989 yılında Kastamonu/İnebolu' da doğdu. 2008 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2014 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi sırasında TÜBİTAK KBAG-114Z566 Nolu Araştırma Projesi'nde bursiyer olarak görev yaptı.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Davarcı D., Gür R., Beşli S., Şenkuytu E., Zorlu Y., (2016), ‘‘ Silver(I) coordination polymers assembled from flexible cyclotriphosphazene ligand: structures, topologies and investigation of the counteranion effects’’, *Acta Cryst.*, 72 (3), 344-356.

