

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**1,10-FENANTROLİN İÇEREN
FENOKSİSİKLOFOSFAZEN TÜREVİNİN VE Ru(II)
KOMPLEKSİNİN SENTEZİ SPEKTROSKOPİK VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Kimyager İbrahim KECİN

**F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ.....	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
TABLO LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	4
2.1 Fosfazenler	4
2.1.1 Fosfazenlerin tanımı	4
2.1.2 Fosfazenlerin sınıflandırılması	4
2.1.2.1 Düz zincirli fosfazenler	4
2.1.2.2 Halkalı fosfazenler	5
2.1.2.2.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (Trimer) Yapısı.....	6
2.1.2.3 Polimerik fosfazenler	7
2.1.3 Fosfazenlerin tarihi	8
2.1.4 Fiziksel özellikleri	8
2.1.5 Kullanım yerleri.....	9
2.1.5.1 Sıvı kristal	10
2.1.5.2 Gaz geçirgenliği.....	10
2.1.5.3 Gaz sensör	10
2.1.5.4 Tıbbi uygulama Alanları	10
2.1.5.5 Yüksek sıcaklıkta Kullanım Alanları.....	11
2.1.5.6 Katalizör destek	11
2.1.6 Fosfazenlerin adlandırılması	12
2.1.7 Fosfazenlerin elektronik yapıları	14
2.1.8 Fosfazenlerin sentezi.....	19
2.1.8.1 Doğrusal fosfazenlerin sentezi	19
2.1.8.2 Halkalı fosfazenlerin sentezi	21
2.1.8.3 Polifosfazenlerin sentezi	23
2.1.9 Fosfazenlerin kimyasal özellikleri	25
2.1.9.1 Fosfazenlerin aminoliz tepkimeleri	26
2.1.9.2 Fosfazenlerin alkoksitler ve fenoksitler ile tepkimeleri.....	27
2.1.9.3 Fosfazenlerin Friedel-Crafts tepkimeleri	32
2.1.9.4 Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle tepkimeleri	33
2.1.9.5 Fosfazenlerin hidroliz tepkimeleri	35
2.1.9.6 Fosfazenlerin koordinasyon bileşikleri	37
2.1.10 Fosfazen Sentezinde Verimi Etkileyen Faktörler	39
2.1.11 Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri.....	40
2.1.11.1 FTIR spektroskopisi.....	40
2.1.11.2 ³¹ P-NMR spektroskopisi	41

2.1.11.3	¹ H NMR spektroskopisi	43
2.1.12	Fosfazenlerle İlgili Yapılmış Olan Çalışmalarının Özetleri.....	44
2.1.12.1	Fosfazenlerin Metanol ile Reaksiyonları	44
2.1.12.2	Trimerin Etandiol, 1,3-Propandiol ve 1,4-Bütandiol ile Reaksiyonları.....	46
2.2	Schiff Bazları.....	48
2.2.1	Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri	49
2.2.2	Schiff Bazlarının Kullanım Alanları.....	51
3	KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR	53
3.1	Kimyasal Maddeler	53
3.2	Kullanılan Cihazlar	54
3.3	Uygulanan Yöntemler	54
4	DENEYSEL KISIM	55
4.1	Sentezler	55
4.1.1	Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddelerinin Sentezi	55
4.1.1.1	5-Nitro-1,10-fenantrolinin sentezi	55
4.1.1.2	5-Amino-1,10-fenantrolinin sentezi	55
4.1.1.3	5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Sentezi	56
4.1.1.4	4,4,6,6-Bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen Sentezi	57
4.1.2	Yeni Maddelerin Sentezi.....	57
4.1.2.1	Ligandın sentezi.....	57
4.1.2.2	Kompleksin sentezi.....	58
5	SONUÇLAR ve TARTIŞMA	60
5.1	Fenoksifosfazen ligandının ve Ru(II) Kompleksinin sentezi.....	60
5.2	Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu	61
5.2.1	ATR-IR yorumu	61
5.2.2	UV yorumu.....	63
5.2.3	TGA-DSC yorumu	63
5.2.4	MS spektrum yorumu	64
5.2.5	¹ H-NMR spektrum yorumu.....	65
5.2.6	³¹ P NMR spektrum yorumu	65
5.2.7	Flouresans spektrum yorumu	65
6	KAYNAKLAR.....	88
	ÖZGEÇMİŞ	94

KISALTMA LİSTESİ

ATR-IR	Zayıflatılmış Toplam Yansıtma (Attenuated Total Reflectance Infrared)
M	Metal, molar
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance)
³¹ P NMR	Fosfor Nükleer Manyetik Rezonans
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV	Morötesi (ultraviole)
VİS	Görünür (Visible)
MS	Kütle spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DMSO	Dimetil Sülfoksit
Å	Angstrom
s-TCE	Simetriktetrakloroetan
2Cl-CP	4.4,6.6-Bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen
CS-CP	2-Kloro-2-salisilidenimino-1,10-fenantrolino-4.4,6.6- bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]siklotrifosfazen
[Ru(CS-CP)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	2-Kloro-2- salisilidenimino-1,10-fenantrolino-4.4,6.6- bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-Bifenil)]siklotrifosfazen– Ru(II) kompleksi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Çeşitli fosfazen bileşikleri.....	4
Şekil 2.2	Fosfazenlerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.3	Trimerin yapısı	6
Şekil 2.4	Bis(metilamino)-tetraklorsiklotrifosfazen' in geminal ve non-geminal yapısı	13
Şekil 2.5	Doğrusal fosfazenler için rezonans sınır formülü.....	14
Şekil 2.6	Trimerin rezonans formülü.....	15
Şekil 2.7	Fosfor ve Azot atomlarına ait elektronik yapılar	15
Şekil 2.8	Zwitterionic trimerin yapısı.....	16
Şekil 2.9	Trimerideki azotun elektronik yapısı	16
Şekil 2.10	Fosfor-azot atom orbitallerinin bindirmesi	17
Şekil 2.11	Fosfor-azot dxy-py bindirmesi	17
Şekil 2.12	Fosfazen düzleminde üç merkezli elektron yoğunluğu	18
Şekil 2.13	Staudinger reaksiyonu	20
Şekil 2.14	Monofosfazen eldesi	20
Şekil 2.15	İki, üç ve dört fosfor içeren düz zincirli fosfazenlerin sentezi	21
Şekil 2.16	Fosfazen bileşiklerinin sentezi	22
Şekil 2.17	Siklofosfazenlerin (trimer ve tetramer) reaksiyon mekanizması.....	22
Şekil 2.18	Polifosfazenlerin sentezi	24
Şekil 2.19	Floropolifosfazenlerin sentezi	24
Şekil 2.20	Poli(alkil/arilfosfazen) sentezi.....	25
Şekil 2.21	$N_3P_3X_nCl_{6-n}$ için yer değiştirmede izomer bileşikler (X:giren grup)	26
Şekil 2.22	Amino fosfazenlerin oluşumu	27
Şekil 2.23	Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları.....	28
Şekil 2.24	Kullanılan bazların reaksiyon üzerine etkisi	29
Şekil 2.25	Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları	30
Şekil 2.26	Halka düzleminde nükleofil saldırısı	31
Şekil 2.27	Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu.....	31
Şekil 2.28	OR^- grubunun aksiyal bağlanması	32
Şekil 2.29	OR^- grubunun ekvatoryal bağlanması.....	32
Şekil 2.30	Alüminyum triklorür katalizörünün etkisi	33
Şekil 2.31	Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonlarının genel gösterimi	33
Şekil 2.32	Grignard bileşikleri ile $N_3P_3Cl_6$ 'in reaksiyonları	34
Şekil 2.33	Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması	36

Şekil 2.34	Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı	36
Şekil 2.35	Geçiş metallerinin fosfazen bileşikleri ile oluşturabildikleri yapı türleri	37
Şekil 2.36	Halka azotunun koordinasyonu sonucu oluşan kompleks türleri	38
Şekil 2.37	Fosfazenlerin organometalik bileşikler ile verdikleri kompleksler	38
Şekil 2.38	P-pivot tipi lairat eter kompleksleri	39
Şekil 2.39	A_2B_2 ve $AA'BB'$ ^{31}P -NMR spektrumları	43
Şekil 2.40	Trimer ile metanol' ün reaksiyonu	44
Şekil 2.41	Spiro-N-metil,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien ile metanolün reaksiyonu	45
Şekil 2.42	Fenil Süstitüe Siklotrifosfazatrien Bileşiklerinin Metanol İle Reaksiyonları	45
Şekil 2.43	2,2-difenil-4,6-cis-oksitetra(etilenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin metanol ile reaksiyonu	46
Şekil 2.44	Trimer' in Etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol Türevleri	47
Şekil 2.45	Schiff bazı oluşumunun genel seması.....	48
Şekil 2.46	Orto nitroanilin'in benzaldehit ile iki ayrı şekilde tepkimesi	50
Şekil 2.47	α -, β -Doymamıs ketonların aminlerle tepkimesi.....	50
Şekil 5.1	Genel reaksiyon akışı.....	60
Şekil 5.2	CS-CP'nin LC-MS fragmentasyon türleri	64
Şekil 5.3	1,10-Fenantrolin monohidrat'ın FTIR spektrumu ($4000-650\text{ cm}^{-1}$).....	66
Şekil 5.4	5-Nitro-1,10-fenantrolin'in FTIR Spektrumu	67
Şekil 5.5	5-Amino-1,10-fenantrolin'in FTIR Spektrumu.....	68
Şekil 5.6	5-Salisildenimino-1,10-Fenantrolin'in FTIR Spektrumu	69
Şekil 5.7	(2',2"-dioksi-1',1"-bifenil)'e ait FTIR spektrumu	70
Şekil 5.8	2Cl-CP'nin FTIR spektrumu	71
Şekil 5.9	CS-CP'nin FTIR spektrum.....	72
Şekil 5.10	CS-CP-Ru'nun FTIR spektrumu	73
Şekil 5.11	CS-CP'nin $1200-500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki FTIR spektrumu	74
Şekil 5.12	CS-CP-Ru'nun $1300-500\text{ cm}^{-1}$ arasındaki FTIR spektrumu	75
Şekil 5.13	$[Ru(II)(bpy)_2]$ ve CS-CP-Ru'nin UV-Vis spektrumu.....	76
Şekil 5.14	CS-CP'nin TGA spektrumu	77
Şekil 5.15	CS-CP-Ru'nun TGA spektrumu.....	78
Şekil 5.16	2Cl-CP'nin MS spektrumu.....	79
Şekil 5.17	CS-CP'nin MS spektrumu.....	80
Şekil 5.18	CS-CP'nin kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri	81

Şekil 5.19 CS-CP-Ru'nun MS spektrumu	82
Şekil 5.20 CS-CP'nin ¹ H-NMR spektrumu genel.....	83
Şekil 5.21 CS-CP'nin ¹ H-NMR spektrumu 10-6 ppm aralığı	84
Şekil 5.22 CS-CP 'nin ³¹ P-NMR spektrumu	85
Şekil 5.23 CS-CP-Ru'nun ³¹ P-NMR spektrumu.....	86
Şekil 5.24 CS-CP-Ru (1), CS-CP (2) ve Ru(pby) ₂ Cl.H ₂ O'ya ait flouresanas spektrumu	87

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması.....	13
Çizelge 2.2	Spiro ve ansa bileşiklerine örnek.....	14
Çizelge 2.3	Trimerin bazı özellikleri	29
Çizelge 2.4	Trimerin deneysel bağ uzunlukları ve açılarındaki değişimler	29
Çizelge 2.5	Çeşitli fosfazen bileşiklerinin FTIR titreşim frekansları	40
Çizelge 2.6	Çeşitli amino sübstitüentlerin FTIR titreşim frekansları	41
Çizelge 2.7	Bazı fosfazen türevleri için ³¹ P-NMR kimyasal kayma ve ² JPNP değerleri	42

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama sıcaklıkları (°C)	21
Tablo 3.1	Kullanılan kimyasal maddeler	53
Tablo 5.1	Daha önce sentezlenen bileşiklerin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, 4000-650 cm ⁻¹)	62
Tablo 5.2	Yeni sentezlenen bileşiklerin karakteristik FTIR spektrum verileri (KBr disk, 4000-500 cm ⁻¹)	62

ÖNSÖZ

Bu konuyu tez çalışmam olarak öneren, çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, olumlu bakış açısıyla beni sürekli motive eden ve bu seviyelere gelmemde büyük emeği olan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN'a,

Yüksek lisansa başladığım ilk günlerden beri kendi yoğun temposuna rağmen göstermiş olduğu ilgi ve alaka için ayrıca ileri anorganik konularda yapmış olduğu katkılar için Fen Edebiyat Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Ulvi AVCIATA'ya,

Organik kimya alanında bana yapmış oldukları katkılar için değerli hocalarım Prof.Dr.Nüket ÖCAL, Doç.Dr.Feray AYDOĞAN ve Doç.Dr. Çiğdem YOLAÇAN'a,

Vermiş oldukları fikirler, tavsiyeler ve yapmış oldukları yardımlarından dolayı değerli hocalarım Yard.Doç.Dr.İbrahim ERDEN, Araş.Gör.Dr.Ali ERDOĞMUŞ ve Araş.Gör.M.Akif KAYA'ya,

Tez çalışmalarımın başından sonuna kadar aralıksız, sabırla bana yardımcı olan ve laboratuvar çalışmalarında tecrübelerini ve çok değerli zamanını hiç çekinmeden bana ayıran çok değerli hocam Araş.Gör.Dr.Fikriye TUNCER ELMALI'ya,

Bana yapmış oldukları katkılar için anorganik kimya laboratuvarındaki değerli hocalarım Araş.Gör.Dr. Fatma AYTAN, Araş.Gör.Dr. Mevlüde ÇAMLICA, Araş.Gör Hemra HAYIROV ve Araş.Gör.Gülşah GÜMRÜKÇÜ'ye,

Değerli arkadaşlarım Murat Emrah MAVİŞ ve Ömer GÜNKARA'ya,

Yapmış oldukları maddi ve manevi katkılar, göstermiş oldukları büyük sabır ve bana duymuş oldukları güven için sevgili annem Hatice KECİN ve çok değerli kardeşlerim'e ,

Maddi ve manevi tüm destekleri için dostlarım Sezer KESKİN ve Kerim EROĞLU'na,

Tez süresince bana en büyük sabrı ve fedakârlığı gösteren, manevi desteğini hiç esirgemeyen sevgili eşim Sevil KECİN'e,

Ayrıca Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne, projemize (Proje No: 28-01-02-16) verdikleri destekten dolayı,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ekim 2010

Kimyager İbrahim KECİN

ÖZET

Siklofosfazenler en iyi bilinen ve en fazla çalışılan fosfor-azot bileşikleridir. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ($N_3P_3Cl_6$, trimer) diğer halofosfazenler in ve çeşitli fosfazen türevlerinin çıkış maddesi olarak kullanılması nedeniyle önemlidir.

Trimerde klor atomlarının yerine bağlanan grupların özelliklerine göre fosfazenler; gaz sensörü, sıvı kristal, anti kanserojen, yanmaya dayanıklılık gibi özellikler kazanmaktadır.

Bu çalışmada, 1,10-fenantrolin grubu içeren “2-kloloro-2-salisildenimino-1,10-fenantrolino-4.4,6.6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]siklotrifosfazen” olarak isimlendirilen, yeni bir fenoksisiklofosfazen türevinin ve Ru (II) kompleksinin, spektroskopik ve termal özelliklerinin incelenmesi amaçlandı.

Çalışmalarımıza, başlangıç maddeleri olan, 5- nitro-1,10-fenantrolin, 5-amino -1,10-fenantrolin, 5-salisildenimino-1,10-fenantrolin, 4.4,6.6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen' nin, literatürde belirtildiği sentezi ile başladık.

2-Kloro-2-salisildenimino-1,10-fenantrolino-4.4,6.6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen ligandı (CS-CP), HCl tutucu olarak K_2CO_3 ve çözücü olarak aseton kullanılarak %69.1 verimle sentezlendi. Ürün, CH_2Cl_2 /Hekzan karışımında kristallendirilerek saflaştırıldı.

Fenoksifosfazen türevinin Ru(II) kompleksi $[Ru(CS-CP)(bpy)_2](PF_6)_2$, CS-CP ve $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ ile çözücü olarak etanol ve argon atmosferinde ve aşırı miktarda potasyum hekzaflorofosfat (KPF_6) ile muamele edilerek turuncu renkteki PF_6 tuzu halinde sentezlendi ve THF ile kristallendirildi.

Yeni sentezlenen bileşikler, FTIR, 1H NMR, ^{31}P NMR, UV-vis, kütle, fluoresans spektrumlarından, elemental ve termal analiz ile birlikte karakterize edildi.

Fenoksifosfazen türevinin Ru(II) kompleksi $[Ru(CS-CP)(bpy)_2](PF_6)_2$, CS-CP ve $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ ile çözücü olarak etanol ve argon atmosferinde ve aşırı miktarda potasyum hekzaflorofosfat (KPF_6) ile muamele edilerek turuncu renkteki PF_6 tuzu halinde sentezlendi ve THF ile kristallendirildi.

Fosfazenler, anorganik kimyanın önemli ve hızlı gelişen konularından birisidir. Bu bileşikler, yapıları, sayılarının fazlalığı, ilginç kullanım özellikleri nedeniyle anorganik kimyada geniş bir araştırma alanına sahiptirler. Çalışmamızda, yeni sentezlenen fosfazen ligandı ve Ru(II) kompleksinin de önemli olduğunu ve ilginç kullanım özelliklerine sahip olabileceğini düşünmekteyiz

Anahtar Kelimeler: Siklotrifosfazen, 1,10-Fenantrolin, Ru kompleks

ABSTRACT

Cyclophosphazenes are the best known and most studied phosphorus-nitrogen compounds. Hexachlorocyclotriphosphazene ($N_3P_3Cl_6$, trimer) is important because it's used as a starting material of varied phosphazene derivatives and the other halophosphazenes.

Phosphazenes gain some properties such as gas sensor, liquid crystal, anti-carcinogen according to the groups which replace with chlorine atoms.

Our main purpose is to analyze, a new derivation of phenoxy-cyclophosphazene which includes 1,10-phenanthroline and called as "2-chloro-2-salicylideneimino-1,10-phenanthroline-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]cyclophosphazene. We also aimed to examine. The spectroscopic and thermal properties of this new derivation and Ru(II) complex.

We started to our examination with using the same way with the previous synthesis of our starting materials; 5-nitro-1,10-phenanthroline, 5-amino-1,10-phenanthroline, 5-salicylideneimino-1,10-phenanthroline, 4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]cyclophosphazene.

The ligand of 2-chloro-2-salicylideneimino-1,10-phenanthroline-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]cyclophosphazene (CS-CP) was synthesized and the yield was %69.1. In this synthesis we used K_2CO_3 as HCl holder and acetone as solvent. Our product was purified by crystallizing in CH_2Cl_2 / Hexan mixture.

$[Ru(CS-CP)(bpy)_2](PF_6)_2$ was synthesized by mixing CS-CP and $Ru(bpy)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$ in ethanol and in the argon atmosphere and we also used extremely KPF_6 . We obtained a complex orange-colored PF_6 salt and it was crystallized in THF.

The newly synthesized compounds have been verified by IR, 1H NMR, ^{31}P NMR, UV-vis., mass and fluorescence spectra together with elemental and thermal analysis.

Phosphazenes are one of the most important and fast-growing issues of inorganic chemistry. These compounds have a wide field of research in inorganic chemistry because of their structures, number of excess and interesting features. In our work, the ligand of phosphazene and Ru (II) complex are important and also we think that it might have interesting features in usage.

Keywords: Cyclophosphazene, 1,10-Phenanthroline, Ru complex

1.GİRİŞ

N_3P_3 fosfazen kimyasında standart bileşik olarak bilinir. Siklotrifosfazenler ($N=PR_2$)₃ inorganik halka sistemlerinin önemli bir sınıfıdır, fiziksel ve kimyasal özellikleri fosfor atomları üzerindeki süstitüe R gruplarının seçimi ile özel olabilir. Genellikle alkoksit, ariloksit yada aminlerin yan grup olarak N_3P_3 veya yüksek polimerler üzerinde nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarıyla sentezlenirler (Mark vd., 1992; Allcock vd., 1972; Allen, 1991; Jaeger vd., 1998)

Günümüzde, fosfazenlerin değişik nükleofillerlereaksiyonlarından elde edilen ürünlerin sentezi ve endüstriyel önem taşıyan maddelerin kullanım alanlarının tanımlanması ile ilgili literatürde pek çok çalışma yer almaktadır. Fosfazen türevleri; metal, cam, seramik yapıstırıcısı, yağlama yağları, silikatlarla yarı seramik madde, iplik, dokuma kumaş, esnek film, ıslanmaya veya aleve dayanıklı kumaş, gaz sensör özelliği taşıyan malzeme yapımında, biyolojik amaçlıolarak; biyoaktif (antikansorejen madde) ve biyoinaktif madde olmak üzere geniş kullanım alanına sahiptirler (Allen, 1962)

1,10-Fenantrolin katı düzlemsel yapıya sahip N-heterosiklik şelat ajanı olarak iyi bilinir (Moghimi vd., 2003). 1,10-Fenantrolin türevleri polipiridin metal komplekslerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır (Sammes ve Yahioğlu, 1994)

1,10-Fenantrolin ligantların geçiş metal kompleksleri, fotostabilite ve fotosensör özellikleri nedeniyle fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak çok elektronlu sistemlerde uzak mesafe elektron ve enerji transferinde, redoks, fotoredoks ve katalizör başlatıcı olarak kullanılmaktadır (Sammes ve Yahioğlu, 1994; Camren vd., 1996;). 1,10-Fenantrolin ligandı ve türevleri analitik ve bir çok biyo-organik çalışmalarda kullanılmıştır . Fotokimyasal ve komplekslerinin redoks özellikleri fenantrolin halkaları üzerindeki uygun süstitüentler sayesinde sistemli olarak değişebilir (Camren vd., 1996).

Düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olan 1,10-Fenantrolin geçiş metalleri ile kararlı kompleksler oluşturur (De Farias vd., 2003; Leontie vd., 2005). Çok kuvvetli σ -donör ligandı olan 1,10-Fenantrolinin bakır ve rutenyum ile oluşturduğu kompleksler koordinasyon kimyasında oldukça fazla ilgi çekmiştir. Cu(I) veya Ru(II) gibi düşük oksidasyon basamaklı metallerin 1,10-Fenantrolin gibi heteroaromatik şelat ligand kompleksleri görünür bölgede kuvvetli soğurum bandları gösterirler. Bu ligand, metal komplekslerde katalitik reaksiyonların teşvik edicisi olarak önemli rol oynamaktadır (Caferoğlu, 2002). Ayrıca, rutenyum(II)-1,10-Fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılmaktadırlar (Calucci vd., 2006).

1,10-Fenantrolin, sahip olduğu yüksek yük transfer hareketliliği, mor ötesi spektral bölgedeki güçlü soğurumu gibi özelliklerinden dolayı lüminesans bazlı optik sensörlerin geliştirilmesinde kullanılmaktadır (Zhang vd., 2007). 1,10-Fenantrolin ve türevleri geçiş metal iyonları için renklendirici reaktifler olduğu uzun zamandan beri bilinmektedir. 1,10-Fenantrolin ve türevleri metal iyonlarına karşı iki dişli ligand olarak davranmaktadır (Caferoğlu, 2002).

1,10-Fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle DNA çift zincir yapı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri arasında ilave edilmektedir. Bunun etkisi, DNA yapısının araştırılması açısından birçok çalışmaya konu olmuştur. Heterohalkalı sistemlerin DNA ile interkalasyon yolu ile bağlandığı bilinmektedir. Düzlemsel aromatik heterohalkalı organik yapılar yanında azot içeren heterohalkalı ligandların düzlemsel katyonik metal komplekslerinin de DNA ile interkalasyon yaptığı tespit edilmiştir. Bunlardan en iyi bilinenleri platin kompleksleridir. Ayrıca DNA ile interkalasyon için uygun yapısal fark ve geometrilere sahip rutenyum, bakır içeren komplekslerinde de bu özellikleri gösterdiği çeşitli yöntemlerle tespit edilmiştir (Caferoğlu, 2002). Bunun yanı sıra, 1,10-Fenantrolin-bakır(II) kompleksleri ve türevleri, kanser ve tümör oluşumunu engelleme, mikrop öldürme gibi biyolojik etkiler sergilemektedir. Biyolojik alanda sergiledikleri bu gibi özelliklerinden dolayı, 1,10-Fenantrolinin geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksler biyo-sensör tasarımında da kullanılmıştır (Zhang vd., 2006; Caferoğlu, 2002).

Siklotrifosfazenlerin geçiş metallerinin koordinasyonundaki yer tutma yeteneği geliştirmekte olan ilgi alanı ve komplekslerin çeşitliliği farklı pendant donör gruplarının fosfazen iskeletine takılarak elde edilebilirler. Yaptığımız literatür araştırmalarına göre çok dişli ligand içeren siklik fosfazenlerin koordinasyon kimyası üzerinde pek fazla çalışmaya rastlanmamıştır (Ainscough vd., 2007).

Rutenyum(II) bipiridin kompleksleri, dikkate değer kimyasal stabilite ve fotofiziksel özelliklerinin nedeni ile kapsamlı olarak incelenmişlerdir (Juris vd., 1988). Birkaç ruthenium kompleksi antikanser ilaç olarak umut verici olduğu bildirilmiştir (Clarke vd., 1999). Bu kompleksler güneş enerjisi ile ilgili araştırmalar, sensörler, postiş ve tedavi edici ajanlar gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır (Sun vd., 2001; De Silva vd., 1997; Metcalfe vd., 2003). Biz çalışmada yeni bir siklotrifosfazen ve onun Ru(II) kompleksini sentezledik. Yeni bileşiklerin yapıları elemental ve termal analiz ile birlikte IR, ¹H NMR, ³¹P NMR, UV-vis ve kütle spektrumu tarafından tespit edildi.

Bu çalışmada, 1,10-fenantrolin, dumanlı sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolanarak 5-nitro-1,10-fenantrolin daha sonra 5-nitro-1,10-fenantrolini Pd/C eşliğinde, hidrazin hidrat ile indirgeyip 5-amino-1,10-fenantrolin ve 5-amino-1,10-fenantrolinin salisil aldehitle reaksiyonundan, 5-salisilidenimino-1,10-fenantrolin isimli Schiff bazını ve daha sonra elde edilen en son ürün olan OH- grubu içeren Schiff bazının heksaklorosiklofosfazatrien ile nükleofilik süstitüsyonundan 2-kloro-2-salisilidenimino-1,10-fenantrolino-4.4.6.6-bis[spiro(2'',2''''-dioksi-1'',1''''-bifenil)]siklotrifosfazen (CS-CP) olarak isimlendirilen yeni bir fosfazen bileşğini ve bu bileşğe farklı kullanım özelliği kazandıracığını düşündüğümüz Ru(II) ile kompleksini sentezlemeyi ve ürünlerinin yapılarını IR, ¹H NMR, ³¹P NMR, UV, MS, fluoresans, elemental ve termal analiz metotları ile tanımlamayı amaçladık.

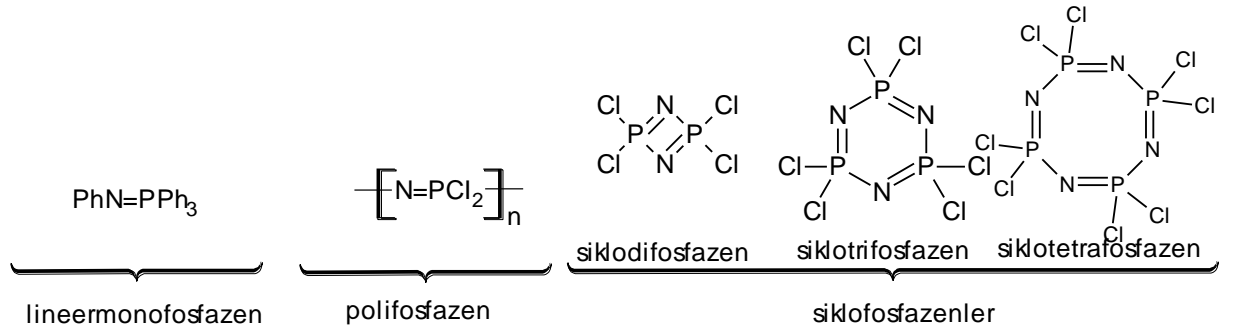
2.GENEL BİLGİ

2.1 Fosfazenler

2.1.1 Fosfazenlerin Tanım

Anorganik ve organik özelliklere sahip fosfazenler aynı grupta (VA) yer alan azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu $(R)_3P=NR$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklerdir (Allcock, 1972). Fosfazenler, düz zincirli (doğrusal) $(R)HN=PX_3$ veya $X_2P(Y)-N=PX_3$, halkalı (siklo) $(NPX_2)_n$ (X=F,Cl,Br, n=3-18) ve polimerik $X_2P(Y)-(N=PX_2)_n-N=PX_3$ (R=alkil, X=halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O,S) olmak üzere üç grupta incelenir (Şekil 2.1) (Allcock ve Walsh 1972, Allen 1991).

Lineer fosfazenlerde üç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve poli fosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



Şekil 2.1 Çeşitli fosfazen bileşikleri

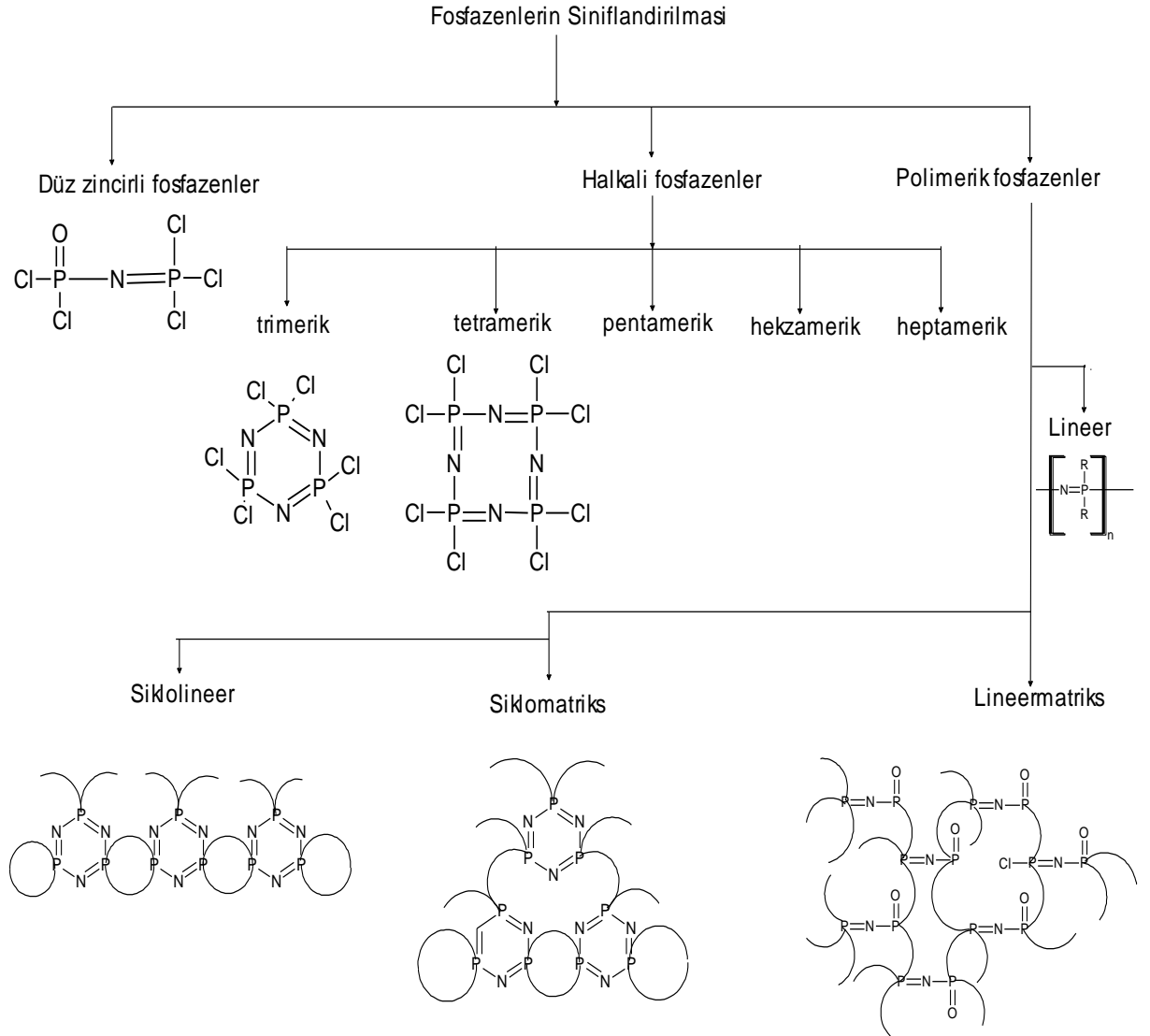
2.1.2 Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazen bileşiklerini düz zincirli, halkalı ve polimerik yapılar olarak sınıflandırırken halkalı ve polimerik yapıları kendi içinde gruplandırmak mümkündür (Şekil 2.2).

2.1.2.1 Düz zincirli fosfazenler

Düz zincirli fosfazenlerin en bilinen örneği fosfopentaklorür ile amonyum sülfattan yola çıkarak sentezlenen P-triklor-N-diklorfosforilmonofosfazen'dir (Emsley vd., 1971). Fosfazenlerin $[-N=PR_2-]_n$ 'nin tekrarlanma sayısı birbirleri arasında farklılık gösterir. Lineer

olanlarda tekrarlayan birim sayısı bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir (Allen, 1994). Düz zincirli fosfazenler açık ortamda hemen bozunan ve en az çalışma yapılan bileşik türüdür. Sentezi, izolasyonu ve çalışması genellikle zor olan bileşiklerdir. Fakat az da olsa çalışma yapılmıştır (Ozturk vd., 2002).



2.1.2.2 Halkalı fosfazenler

Halkalı fosfazenler, fosforpentaklorür ile amonyum tuzlarının klorbenzen veya yüksek kaynama noktasına sahip simetrik tetrakloroetan (s-TCE) gibi çözücülerdeki reaksiyonundan elde edilmiştir (Walker 1972). Halkalı fosfazenlerin en bilinen türevleri, $-P=N$ biriminin üç kez tekrarlandığı heksaklorosiklotrifosfazatrien ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve $-P=N$ biriminin dört kez tekrarlandığı oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) dir. Beş, altı, yedi ve daha

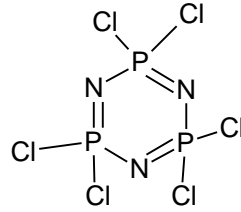
yüksek sayıda -P=N birimi içeren halkalı fosfazen bileşiklerine daha az rastlanmaktadır (Jaeger ve Gleria 1998).

En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer $[(\text{NPCl}_2)_3]$ ve tetramer $[(\text{NPCl}_2)_4]$ fosfazenler organik çözücülerde çözünebilir ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. (Allcock, 1972).

Fosfor atomu üzerinde klor ve brom atomlarını veya amin grubunu ve klor atomunu birarada ihtiva eden siklofosfazen türevleri de bulunmaktadır (Jaeger ve Gleria 1998).

2.1.2.2.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in (Trimer) Yapısı

Trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelendiğinde yapıda azot ve fosfor atomlarının alternatif olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.3 Trimerin yapısı

Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot atomu da üç koordinatlı, iki değerliklidir. Fosforun beş tane dış kabuk elektronlarından dört tanesi azot ve klor atomları ile oluşan sigma bağları için kullanılmıştır. Azotun beş tane L-kabuğu elektronlarından iki tanesi fosfor ile sigma bağı oluşumunda kullanılmıştır.

Her bir fosfor ve azot için değişmeden kalan bir elektron, $d\pi-p\pi$ bağlarının oluşumu için fosforun 3d orbitali ile azotun 2p veya $2sp^3$ orbitalinin katışım yapması sonucu birbirlerini etkilemişlerdir (Allcock, 1968).

Trimer halka sisteminin yapısı üzerine teorik ve deneysel çalışmalardan sonra, Allcock halkanın "sahte aromatik" yapı olduğuna karar vermiştir. Bu halka bir fosfor atomunda sonlanan π bağlarının kurduğu iskelet yapısı sayesinde kararlıdır.

π bağları azot atomuna doğru kuvvetli polarizedir ve bunun sonucu olarak fosfor atomlarında π elektron yoğunluğu yoktur. Burada π elektronunun, azottaki çiftlenmemiş elektrondan fosforların akseptör merkezlerine doğru verdiği düşünülebilir (Allen, 1987). Tamamen süstitüe trimer, $(\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_6)$, genellikle düzlemsel halkalardır ve burada fosfor atomu tetrahedral geometriye sahiptir. Fosfor-azot bağlarının hepsi eşit ve yaklaşık 20 pm'dir. Genel yaklaşım,

artan süstitüent elektronegativitesi ile daha kısa halka içi bağ uzunlukları şeklindedir (Allen vd., 1986). Karışık süstitüenli trimer türevlerinde bağ uzunluklarının değıştiği ve düzlemsel olduğu gözlenir. $2,2-N_3P_3X_4Y_2$ molekülünde Y'nin elektron verme yeteneği (δ veya π), X'den daha büyüktür. Bu molekülde PY_2 merkezine komşu fosfor-azot bağı uzayacak, diğer Y_2PNPX_2 parçasındaki bağ kısalacak ve X_2PNPX_2 parçasındaki değışmeden kalan fosfor-azot bağları $N_3P_3X_6$ 'da bulunan bağ uzunluklarına eşit olacaktır. Bu etkinin büyüklüğu özel örneklerle gösterilebilir, örneğin burada $X=F$ ve $Y=C_6H_5$ dir. Bu sistemde P-N uzunluğu için sırasıyla değerler 161,7 ; 153,9 ve 155,5'dir. Bu olaya bakışın basit bir yolu da; azotun çiftlenmemiş elektron yoğunluğu için yarışan PY_2 merkezinin, PX_2 merkezinden daha az etkili olduğunu önermektir. Bu da Y_2PNPX_2 parçasında gözlenen bağ uzunluğu değışimine sebep olur (Paddock, 1986).

Diğer başlıca elektronik yapı önermesi şudur; süstitüsyon reaksiyonlarında, halka dışı süstitüenlerden fosfor atomuna π -vermeyi içeren davranışlar gözlenir. Aminsiklofosfazenlerde halka dışı azot atomlarının π -verme yeteneğinin halka içi fosfor merkezlerine doğru olduğu bulunmuştur. Burada azot atomunun geometrisi trigonal düzlem ve halka dışı fosfor-azot bağının uzunluğu yaklaşık 161 pm'dir. İki koordinatlı halka dışı oksijen atomlu türevlerde, oksijen atomunun yüksek elektronegativitesi, halka dışı çiftlenmemiş elektronların delokalizasyonuna engel olur. Son zamanlardaki çalışmalar göstermiştir ki, (viniloksi)fosfazenlerde vinil grubunun, oksijenin çiftlenmemiş elektron yoğunluğunu alabilme yeteneği, fosfazenin diğer süstitüentlerinden kuvvetlice etkilenir (Haddon vd., 1985).

Yapılan çalışmalarda P-Cl bağının uzunluğu $1.97 \pm 0,03 \text{ \AA}$ olarak bulunmuştur (Brockway ve Bright, 1943).

2.1.2.3 Polimerik fosfazenler

Polimerik fosfazenler, halkalı fosfazenlerin termal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Düz zincirli fosfazen polimerleri, peşi sıra takip eden fosfor ve azot atomlarından oluşan inorganik iskelet yapısından meydana gelmiştir. Yapıdaki her bir fosfor atomunda iki süstitüent (R) bulunmaktadır. Süstitüent olarak primer veya sekonder alifatik aminler, aromatik aminler (Allcock vd., 1972), alifatik veya aromatik alkoller, alkil veya aril grupları veya organometalik bileşikler kullanılmıştır (Jaeger ve Gleria 1998). Siklolineer ve siklomatriks polimerler, siklofosfazen halkaları veya zincirlerinin halka dışı gruplara bağlanması ile elde edilmiştir (Jaeger ve Gleria 1998).

2.1.3 Fosfazenlerin Tarihi

Fosfazen kimyasına giriş, Liebnig ve Wöhler NH_4Cl ile PCl_5 arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları ve az miktarda ürün elde ettikleri yıl olan 1834'te başlamaktadır. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiğin formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu, 1895 yılında da Stokes halkalı yapı olduğunu bulmuştur. Bu yıllardan günümüze kadar fosfazen kimyası üzerinde detaylı olarak araştırmalar yapılmıştır. Tarihsel olarak, fosfazen kimyasındaki gelişmeler üç döneme ayrılır (Allcock vd., 1987).

1800 den 1940 kadar olan ilk dönemde, halofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonları geliştirilmiştir. 1950 de başlayan ve 1970 li yılların öncesine kadar devam eden ikinci dönemde, halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların çoğu $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları etrafında olmuştur. Üçüncü dönem olan 1970 ten bugüne kadar ki zamanda, NMR spektroskopisi ve X ışını difraksiyonuyla fosfazenlerin yapısı detaylı olarak incelemesi, yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişimi ve fosfazenlerin organometalik kimyasının incelemesi yapıldığı dönemdir. Özellikle son yıllarda kullanım alanına uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tıpta, yanmayı geciktiren veya önleyen malzeme yapımında ve mikrolitografi gibi geniş uygulama alanları olan polifosfazenler üzerine çalışmaların odaklanmasına neden olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; katı halde modern teknolojiye yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluşturur, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcıları olarak, katı elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak işlev yapabilmektedir (Allcock vd., 1987).

2.1.4 Fiziksel Özellikler

Halkalı halofosfazenler genel olarak açık havada beyaz katı bileşiklerdir. Alkoksit, amino ve alkil gibi organik grup bağlı bileşiklerine organofosfazen genel adı verilir. Fosfazenler organik çözücülerde çözünmektedir. Aşağıdaki çizelgede bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama noktaları verilmiştir.

Tablo 2.1 Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama sıcaklıkları (°C)

Halkalı fosfazen	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)
(N ₂ PCl ₂) ₃	113	256
(N ₂ PCl ₂) ₄	123.5	328
(N ₂ PF ₂) ₃	28	50
(N ₂ PF ₂) ₄	30.4	89.7
(NP(C ₆ H ₅) ₂) ₃	235	-
(NP(C ₆ H ₅) ₂) ₄	319.5	-
(NP(C ₄ H ₉ O) ₂) ₃	-	170

Halkalı fosfazenlerin farklı halka büyüklüğü ve konformasyona sahip bileşikleri bulunmaktadır. En yaygın türü ticari olarak bulunan trimer(n=3) ve tetramerdir (n=4). Pentamer de kolay elde edilir. (NPF₂)_n serileri n=17 ye kadar kromotogarik olarak ayrılmış ve daha yüksek halkalar (n=40) oluştuğuna da inanılmaktadır. Trimer yapıda fosfor-azot mesafesinin 157 pm aralığında olduğu düzlemsel yapıdadır. Elektronegatif substitüentlerin artmasıyla bağ uzunluğu da az miktarda azaldığı görülmüştür. Örneğin (NPF₂)₃'te P-N bağ uzunluğu 157 pm, (NP(CH₃)₂)₃ de ise aynı bağ 160 pm dir (Allen, 1994). Hemen hemen bütün fosfazenlerdeki fosfor atomu kendine bağlı olan gruplarla yaklaşık tetrahedral geometrik yapı oluşturmaktadır. Fosfor beş bağ yaparak valans elektronlarının tamamını, azot ise üç bağ ve bir çift bağ yapmamış elektronu vardır. Fosfor ile azot atomları arasında bir σ bağı ve bir π bulunmaktadır. π bağı oluşumunda azotun pz orbitali ile fosforun d orbitali kullanılır. π bağı için en uygun d orbitalleri dxz ve d x²-y² dir. P ile N arasındaki π bağında d x²-y² halka dışı π bağında dxz orbitali kullanılır.

2.1.5 Kullanım Yerleri

Fosfazen türevlerinin süstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizörü, yanmaya dayanıklı malzeme, antikansojen madde, katalizör destek gibi uygulama alanları araştırılmıştır. Fosfazen türevlerinin araştırılmış olan uygulama alanlarından bazıları aşağıdaki alt başlıklarda sunulmaktadır.

2.1.5.1 Sıvı Kristal

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien sıvı kristal özellik göstermez. Fakat çeşitli ligandların süstitüsüyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar olmaktadır (Moriya vd., 1995).

Sıvı kristal maddeler hesap makinaları, telefonlar, saatler, ofis donanımları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde kullanılmaktadır. Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri halkalı yapıdaki fosfazenlere göre daha yaygın olarak incelenmiştir (Atkins vd., 1995).

2.1.5.2. Gaz Geçirgenliği

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O₂, N₂, CO₂, He, CH₄, CO, SO₂, H₂S gazları ile denemeler yapılmıştır (Allcock vd., 1993; Peterson vd., 1993).

2.1.5.3. Gaz Sensör

Fosfazen türevlerinin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda ivme kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O₂ gazı ve nem için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur (Zerbi vd., 1996).

2.1.5.4. Tıbbi Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak: Bazı çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde gerçekleştirilen deneylerde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur (Lahana vd., 1980; François vd., 1981).

2. İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazenin türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur (Kilgore vd., 1972; Kiener vd., 1973; Wunsch and Kiener, 1975).

3. Kontakt lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle

kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır (Kitayama vd., 1989).

4. Organ naklinde uygulamaları: Konu üzerinde yapılan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyolojik uyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır (Palma vd., 1995).

5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabilirlikleri gözlenmiştir (Ohashi ve Anzai, 1984).

6. Enzim inhibitörü olarak kullanımları: Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur (Sullivan ve Medina, 1984).

2.1.5.5. Yüksek Sıcaklıkta Kullanım Alanları

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksitlerin halkalı trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün diklate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Halkalı türevler 300°C civarında karalıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir. Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir (Ratz, 1962; Lederle ve Kober, 1966).

Yüksek ısıya dayanıklı contalar, fren balataları, bileyiciler ve izolatörlerin kullanımına uygundur. Klorofosfazenler ile kaplanan fiberglasların, bükülmeye ve aşınmaya karşı direnci artar. Benzer şekilde muamele edilmiş asbest ve diğer fiberli malzemeler ısıya, yanmaya ve neme dayanıklı izolatörlerin yapımında kullanılır. Klorofosfazanlardan sağlanan reçineler, ısıya dayanıklı kaplamaların, laminantların, yapıştırıcıların ve yanmaz malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca bazı fosfazenler yağlayıcıların yüke dayanma kapasitesini artırmak için katkı maddesi olarak da kullanılır. Uzun alkil zincirli alkoksi fosfazenler, nitroselülozun film oluşturma özelliğini geliştirir (Redfarn, 1958).

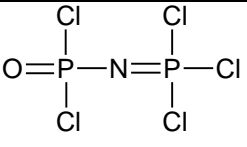
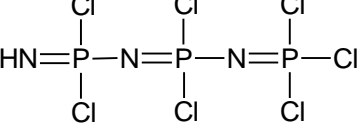
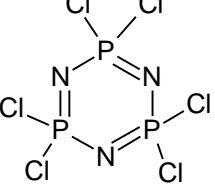
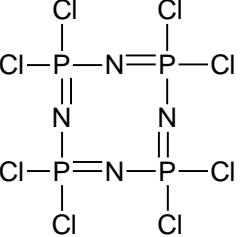
2.1.5.6. Katalizör Destek

Fosfazen türevlerinin önemli özelliklerinden biri de faz transfer katalizörü olarak kullanılabilirlikleridir. Çeşitli organik ve inorganik reaksiyonlarda Pt veya Pd gibi geçiş metalleri katalizör olarak kullanılmaktadır. Fakat bu katalizörler reaksiyonlarda oluşan yan ürünler ile zehirlenmekte ve etkinliği azalmaktadır. Ayrıca, inorganik veya organik sentezlerde kullanılan çözücüler içerisinde bu metallerin etkin şekilde katalizör özelliği gösterebilmesi için, tanecik büyüklüğü oldukça önemlidir.

Son yıllarda yapılan araştırmalardan biri de katalizörlerin nano partiküller şeklinde reaksiyon ortamına alınmaları üzerinedir. Böylelikle, katalizörün reaksiyonu aktifleştirebileceği etkin yüzey alanı arttırmaktadır. Fosfazen türevlerinin katalizör destek malzemesi olarak kullanımlarına yönelik çalışmalar oldukça hızlı yürümekle birlikte özellikle nano seviyede destek malzemesi olarak kullanılabilirliği ve katalizörün etkinliği üzerine yapılan çalışmalar olumlu sonuçlar vermiştir (Cheprakov ve Beletskaya, 2004). Üzerinde araştırma yapılan bazı fosfazen polimerleri; poli[bis(fenoksi)fosfazen, poli[bis(*p*-metoksifenoksi) fosfazen], poli[bis(*m*-metoksifenoksi)fosfazen, poli[bis(*p*benzoilfenoksi) fosfazen, polibismetoksifosfazen şeklinde sıralanabilir. Özellikle polibismetilfosfazenin rutenyum ve rodyumun katalitik özelliği üzerine yapılan çalışmalarda, nanopartikül seviyesinde katalizörü desteklediği ve katalizör ömrü üzerinde oldukça büyük bir etki yaptığı tespit edilmiştir.

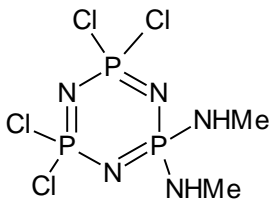
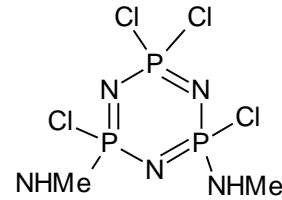
2.1.6 Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfazenler adlandırılırken öncelikle fosfazen halkasına bağlı olan süstitüentlerin yerleri ve sayısı belirtilir. Daha sonra numaralandırmaya fosfordan daha elektronegatif atom olan azottan başlanır. –N=P grubu sayısına bağlı olarak di, tri, tetra vb. ön ekleri konulup, fosfazen terimi eklenir. Çift bağların sayısı ve yerleri latince olarak belirtildikten sonra, -en son eki ilave edilir. Fosfazen bileşiği halkalı yapıda ise süstitüentlerin adından sonra “siklo” ön eki getirilir. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına dair birer örnek çizelge 2.1’de verilmiştir

Bileşik	Adlandırması
	1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfa-1,2-d
	2,2,4,4,6,6,8,8-Heptaklorotrifosfazza-1,3,5-t
	2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-t (Trimer)
	2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfaza-1,3,5,7-tet (Tetramer)

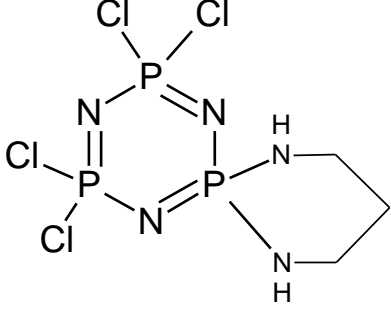
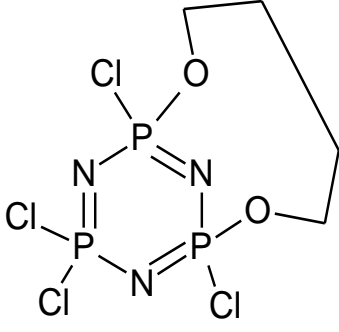
Çizelge 2.1 Bazı fosfazene bileşiklerinin adlandırılması

Bu sisteme göre bileşiklerin adlandırılması oldukça uzundur. Bu yüzden daha kısa fakat sistematik olmayan bir adlandırma sistemi kullanılır. Bu adlandırma sisteminde çift bağlar konjuge durumda olduğundan yerleri belirtilmez ve azotlar süstitüent taşımadığı için uygun durumlarda süstitüentlerin yerleri ve çift bağ sayısı belirtilmez. Aynı tür süstitüent aynı fosfor atomuna bağlanmış ise geminal, farklı fosfor atomlarına bağlanmış ise nongeminal bileşik olarak ifade edilir. Ayrıca non-geminal bir bileşikte *cis* ve *trans* izomerlik de söz konusudur. İzomer türleri ismin başında ve italik olarak yazılır (Allcock 1972). Aşağıda bu sisteme göre adlandırılmış bileşikler gösterilmiştir (Şekil 2.4).

Bis(metilamino)-tetraklorsiklotrifosfazen
(geminal)Bis(metilamino)-tetraklorsiklotrifosfazeri
(non-geminal)

Şekil 2.4 Bis(metilamino)-tetraklorsiklotrifosfazen” in geminal ve non-geminal yapısı

Birden fazla fonksiyonlu grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerle $(\text{NPCl}_2)_{3,4}$ 'ün tepkimesinden iki veya daha fazla ürün oluşur. Aşağıdaki formüllerde görüldüğü gibi bifonksiyonel grubun iki ucunun aynı fosfora bağlanması ile spiro, farklı fosfora bağlanması ile ansa bileşiği oluşmaktadır. Ayrıca, fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstituentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çifte bağın sayısı Latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir. Bu ifadede ($n\lambda^m$), n bileşikteki fosforun numarasını, λ^m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir.

Yapı	Adlandırılması
	<p><i>spiro-(propan-1,3-diamino)-tetraklorosiklotrifosfazen</i> veya <i>2,2-(propan-1,3-diamino)-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ^5, 4λ^5, 6λ^5-trifosfazatrien</i></p>
	<p><i>ansa-(bütan-1,4-dioksi)-tetraklorosiklotrifosfazen</i> veya <i>2,4-(bütan-1,4-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ^5, 4λ^5, 6λ^5-trifosfazatrien</i></p>

Çizelge 2.2 Spiro ve ansa bileşiklerine örnek

2.1.7 Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

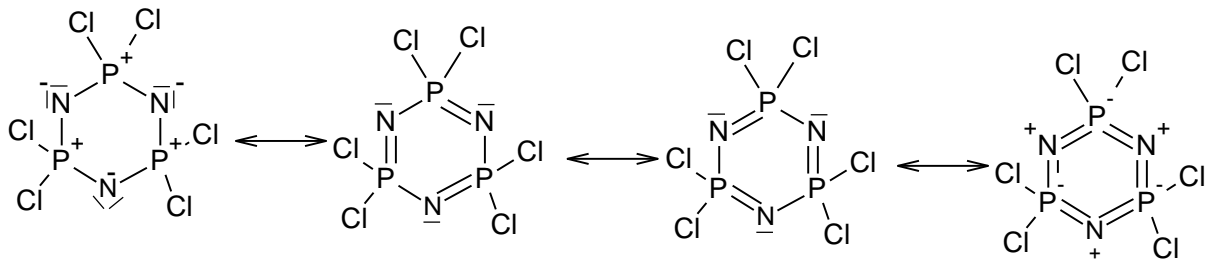
Doğrusal fosfazenler için rezonans formülü aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Doğrusal fosfazenler için rezonans sınır formülü

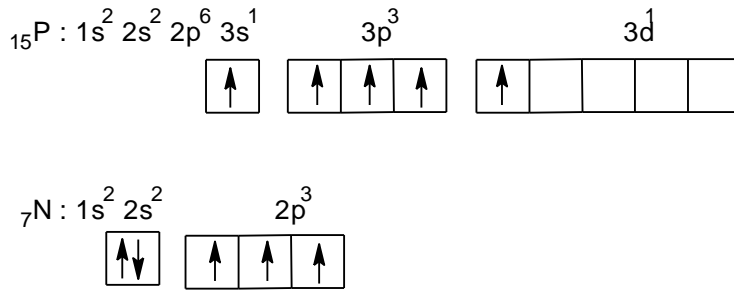
Fosfazen bileşiminde çift bağ oluşurken sp^2 hibritleşmesi yapan azot atomunun P_y orbitali ile fosfor atomunun $d\pi$ (dxz , dxy) orbitalinin üst üste çakışmaktadır (Allen 1994). Meydana gelen bu etkileşmeler sırasında π bağı sistemi azot ve fosfor arasındaki elektronegativite farkı nedeniyle azot atomuna doğru polarizlenir. (Allen 1994).

Halkalı fosfazenler, elektron delokalizasyonundan dolayı doğrusal fosfazenlere göre daha kararlı yapıya sahiptirler (Allen, 1991). Trimer fosfazenin rezonans formülü (Şekil 2.6)'de verilmiştir. π -bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π -elektron yoğunluğu düşmüştür.



Şekil 2.6 Trimerin rezonans formülü

Fosfazenler fosfor ile azot atomunun ardışık olarak bağlanmaları sonucu oluşan σ ve π bağı iskelet yapısına sahiptir

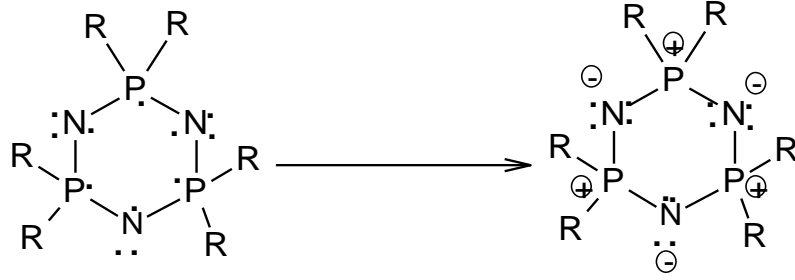


Şekil 2.7 Fosfor ve Azot atomlarına ait elektronik yapılar

Her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları da sp^2 hibriti yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur. p_z orbitalinde bulunan elektronu ise fosforun 3d-orbitalinde bulunan elektron ile π -bağı yapmakta kullanır. Fosfazen halkasında π -bağlarının varlığı X-ışını kırınımı tekniği ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmalarda bağ uzunlukları 1,58 Å olarak ölçülmüş, tek bağ uzunluğundan (1,77 Å) daha kısa olduğu tespit edilmiş ve bu

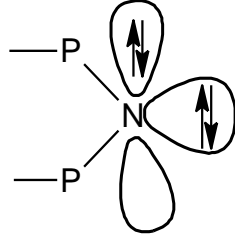
durum, bağı σ bağı karakterine ilaveten π - bağı karakteri de taşıdığı şeklinde açıklanmıştır (Corbridge, 1974).

Zwitterionic fosfazen modelinde, fosfazen halkasının iskeletini oluşturan fosfor atomundan azot atomuna elektron transferi olur. Fosfor-azot arasındaki bağı mesafesinin kısalması ve atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı bu modelle kolayca açıklanabilir. Aynı zamanda fosfor atomlarının 3d orbitallerinin, bağlanmaya katılmadığı da açıkça görülmektedir (Şekil 2.8).



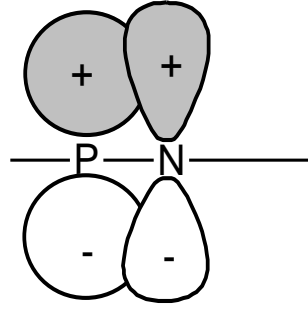
Şekil 2.8 Zwitterionic trimerin yapısı

Yarı boş pz orbitali, azot atomuna elektron transferi ile tam dolu hale gelir. sp^3 hibritleşmesiyle tetrahedral yapıdaki azot atomlarının geometrisinde daralma bu nedendir (Şekil 2.9) (Allcock., 1972).



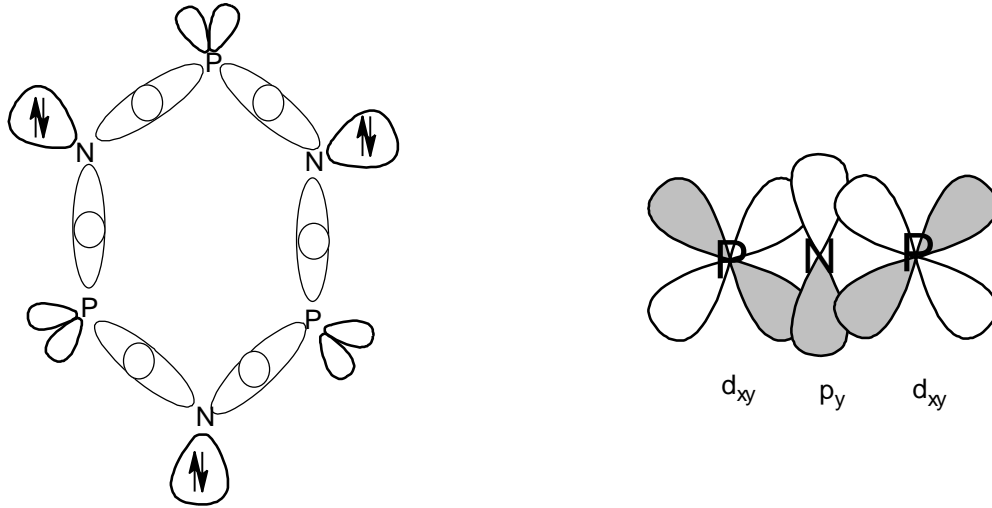
Şekil 2.9 Trimerideki azotun elektronik yapısı

$P\pi-p\pi$ bağı modeline göre; azot atomları, sp^2 hibritleşmesi yapmış ve iki lobunu fosfor atomuyla σ bağı yapmada kullanmıştır. Azot atomları, kalan diğer elektronlarını py orbitalinin düzlemine yerleştirmiştir. Ligand, fosfor atomuna bağlanmak üzere yaklaştığında, elektronegatiflik farkından dolayı fosfor atomunun 3d, 4s, ve 4p orbitalleri, azotun 2py orbitali ile etkileşime girer. 4p orbitallerinin simetrisi $p\pi-p\pi$ bağı ile değişir. Bu model P-N bağı mesafesindeki kısalmayı ve ligandın elektronegatifliğinin artmasıyla P-N bağı mesafesindeki uzamayı açıklar (Şekil 2.10)



Şekil 2.10 Fosfor-azot atom orbitallerinin bindirmesi

Fosfor-azot çift bağının oluşması için $d\pi-p\pi$ modelinde, atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek şekilde gruplara ayrılırlar. π orbitallerini, σ orbitallerinden ayrı düşünmek gerekir. Organik aromatik bileşiklerde Huckel kuralı uygulandığında π orbitallerinin elektron delokalizasyonuna uğradığı gibi, σ orbitalleri de delokalizasyona uğrar ve bir çatı gibi şekil alır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11 Fosfor-azot dxy-py bindirmesi

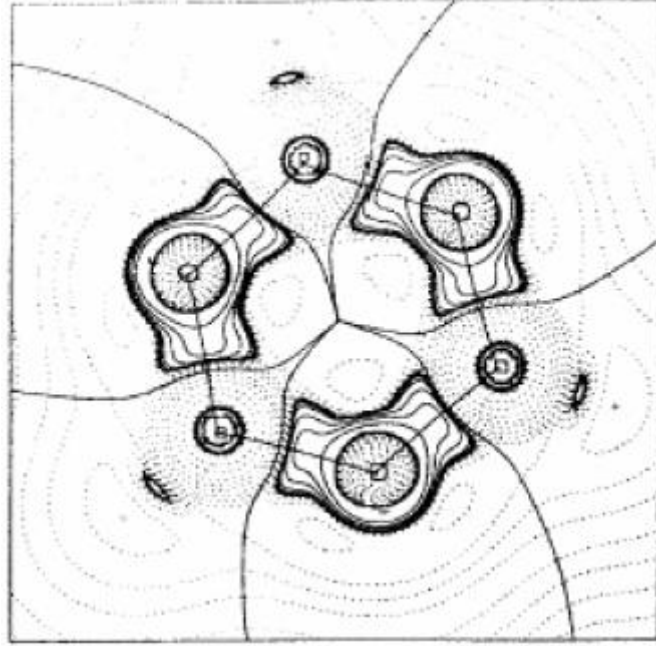
Bu σ çatısı fosfor azot orbitallerinin örtüşmeleriyle oluşur. Azotun hibrit sp^2 orbitallerinin iki lobu ile fosforun sp^3 hibrit orbitallerinin iki lobu bindirme yapmış ve σ bağı oluşturmuşlardır. Azotta bağlanmaya katılmayan sp^2 orbitalinin birinde çiftleşmemiş bir elektron vardır. sp^3 tetrahedralinde kısmen bükülme meydana gelmiştir

Geleneksel Lewis yapısı, fosfazen bileşiklerinin N-atomunda sp^2 hibritini, P-atomunda da sp^3d hibritini gerektirir. Bu durum, fosfazen düzleminin yaklaşık 120° 'lik açısıyla uyum içindedir. Fosfor azot arasındaki π bağları fosforun 3d seviyesindeki değerlik elektronları ile oluşur. Burada $d\pi-p\pi$ bindirmesi söz konusudur. Bu bindirmeye oluşan fosfazen halkası benzen halkası kadar dayanıklı olmasa da yapıya kararlılık vermektedir.

Benzen ve fosfazen halkası karşılaştırıldığında; π -elektronlarının paylaşımı bakımından arada farklar vardır. Benzen halkasında elektron paylaşımı, birbirine yakın, komşu ve aynı atomlar arasında meydana gelmektedir. Böylece paylaşım atomlar arasında eşit bir şekilde gerçekleşmektedir. Buna karşın P-N bağı daha fazla iyonik karakter gösterir ve sonuçta elektron paylaşımında farklılaşma meydana gelir.

Azot atomu üzerinde kalan bir elektron fosfordaki bir elektron ile π bağı oluşturur. Azot üzerinde bağı katılmayan elektron çifti ise düzleme paralel bir konumdadır. Oluşan fosfor-azot bağı uzunluğu beklenildiğinden daha kısadır ve fosfazenlerdeki bu bağlar bir kovalent σ bağından farklıdır. Halka üzerindeki iskelet bağı uzunlukları asimetrik bir bağ düzenlenmesi olmadıkça birbirine eşittir. Düzlemsel yapıdaki halkalı fosfazende bağı açısı 121° civarındadır (Lucken, 1969). Düzlem dışı π -bağları, azotun p_y orbitali ile fosforun her iki d_{xy} ve d_{xy} orbitallerinin örtüşmesi ile üç merkezli olarak meydana gelir (Breza, 2000).

Luana (2001), siklofosfazenlerdeki kimyasal bağların topolojisini incelemiştir. Bu çalışmada elde edilen P-N bağlarındaki elektron yoğunluğu, (Şekil 2.12)” de olduğu gibidir.



Şekil 2.12 Fosfazen düzleminde üç merkezli elektron yoğunluğu

Trimerin geometrik yapısı, 120° açı ile düzleme yakın bir halkadır. Tetrahedral fosfor atomu, sp^3 hibriti yapısındadır. Azot atomu ise sp^2 hibriti yapısındadır. P-N bağı uzunlukları eşittir ve tek bağı karakterindedir ($1,58\text{\AA}$). Trimerin bazı özellikleri Çizelge 2.3”de olduğu gibidir.

Çizelge 2.3 Trimerin bazı özellikleri

Yoğunluk	Erime noktası °C	Kristal yapısı	Simetri grubu
1,98	114	Rombik	D _{3h}

P-N ve P-X bağ uzunlukları ve X-P-X açısı, süstitüentlerin elektronegatifliğine göre değişmektedir. Düzlemsel yapı, bağlardaki uzunluğa bağlı olarak değişebilmektedir. Elektronegatif süstitüentlerde PN bağı, diğer P-N bağlarından kısa olur. Çeşitli süstitüentlerle yapılan çalışmalardan elde edilen deneysel sonuçlara göre trimerik fosfazendeki bağ uzunlukları ve açılardaki değişimler Çizelge 2.4’’de verilmiştir (Luana vd., 2001).

Çizelge 2.4 Trimerin deneysel bağ uzunlukları ve açılardaki değişimler

-X	R _{PN} (Å)	R _{PX}	PNP(°)	NPN(°)	XPX(°)
-H	1,582	1,388	123,09	100,99	116,91
-F	1,569	1,525	121,0	119,0	98,6
-Cl	1,581	1,993	121,4	118,4	101,3
-CH ₃	1,606	1,810	122,6	116,8	102,6
-NH ₂	1,60	1,65	122,9	115,9	103
-NCS	1,58	1,63	121	119	100
-Br	1,57	2,16	122	117	102,4

2.1.8 Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenlerin sentez yöntemleri, halkalı fosfazenler yada doğrusal fosfazenlere göre değişiklik gösterir.

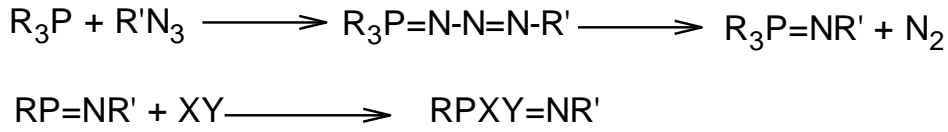
2.1.8.1 Doğrusal fosfazenlerin sentezi

Düz zincirli fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum halojenürlerin s-TCE veya klorbenzen gibi kaynama noktası yüksek olan çözücülerdeki reaksiyonundan elde edilmiştir (Emsley vd., 1971)

Reaksiyon sonucunda düz zincirli bileşikler ile halkalı bileşikler birarada oluşmaktadır. Fakat % 95 oranında halkalı bileşik oluşmaktadır. Geri kalan % 5’’ i ise düz zincirli bileşiklerdir. Halkalı bileşiklerde ise yaklaşık % 40 oranda trimer, yaklaşık % 20 oranında ise tetramer oluşmaktadır. Halkalı bileşiklerin birbirinden ayrılmasında, fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon ve sülfirik asit ekstraksiyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır.

Düz zincirli fosfazenlerin sentezinde kullanılan bir diğer yöntem ise trialkilfosfinler ile azotür (R’’N₃) bileşiklerinin Staudinger reaksiyonudur (Şekil 2.13) Staudinger reaksiyonu, fosfor

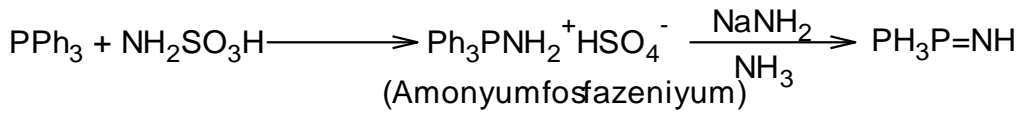
atomlarına bağlı olan sübstitüentlerin genellikle büyük gruplar olması bakımından birçok çalışmada tercih edilmektedir. Staudinger reaksiyonları ile koordinasyon sayısı <3 olan fosfor(III) türevlerinden koordinasyon sayısı <4 olan fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Anyonik fosfor(III) türleri de (koordinasyon sayısı yüksek olan türler) Staudinger reaksiyonu üzerinden yürümektedir (Allen 1994). Ayrıca doymamış fosfor(III) bileşikleri ile azidlerin etkileştirilmesi ile üç koordinasyonlu fosfazenler meydana gelmektedir. Bu yapılarda fosfor-karbon, fosfor-azot, fosfor-fosfor çift bağlar doymamış birimleri oluşturmaktadır (Allen, 1994).



R : Ph₃, OCH₃, Cl, Ar, Ph₂Cl, CH₃

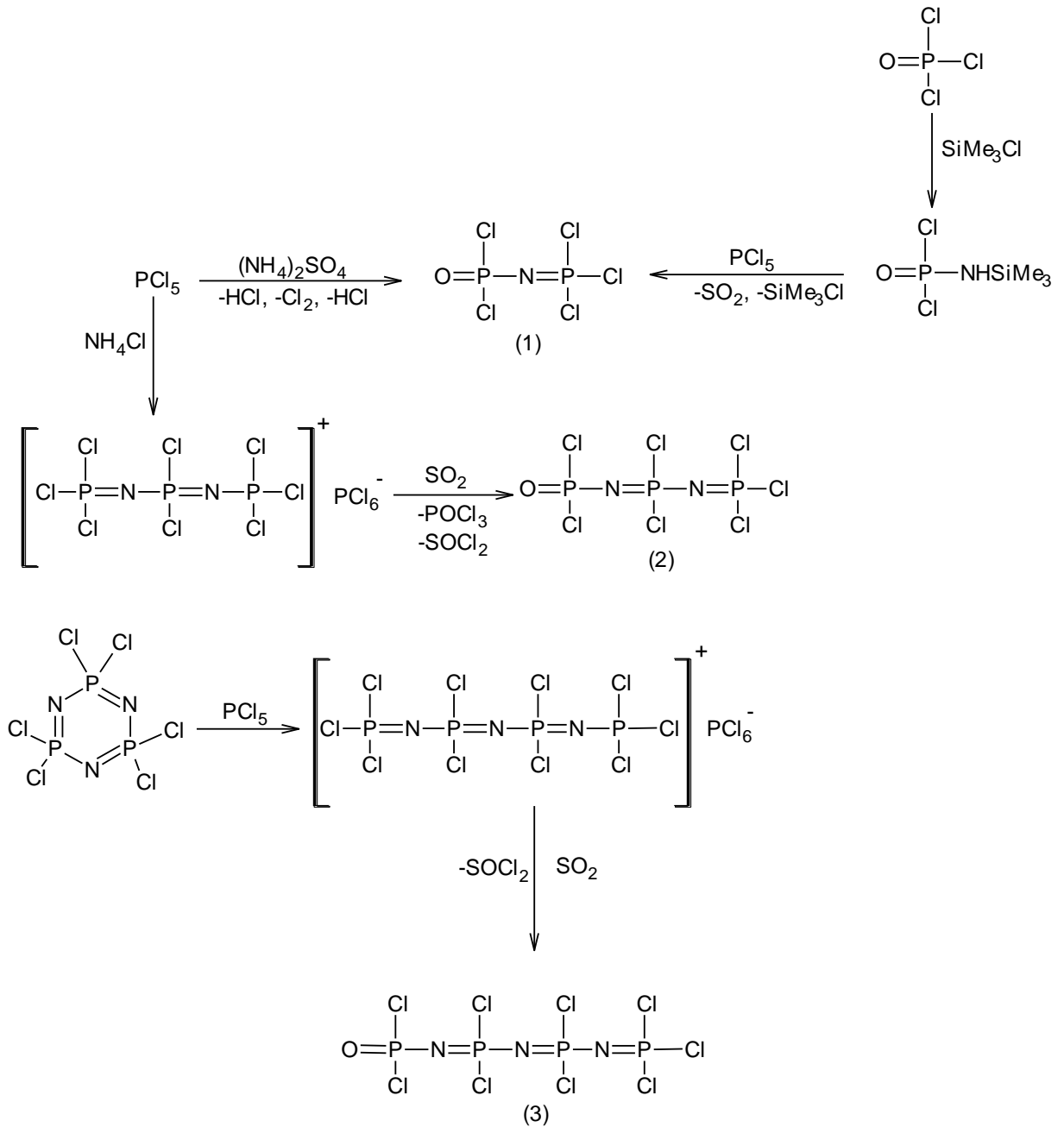
Şekil 2.13 Staudinger reaksiyonu

Amonyumfosfazeniyum iyonu elde edilerek de monofosfazen elde etmek mümkündür (Zanin vd., 1991)



Şekil 2.14 Monofosfazen eldesi

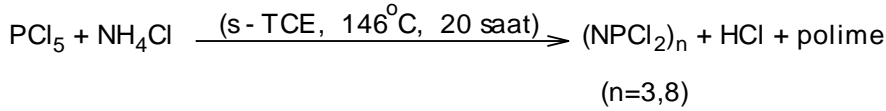
İki, üç ve dört fosfor içeren düz zincirli fosfazenlerin sentezi (Şekil 2.15)’de gösterilmiştir.



Şekil 2.15 İki, üç ve dört fosfor içeren düz zincirli fosfazenlerin sentezi

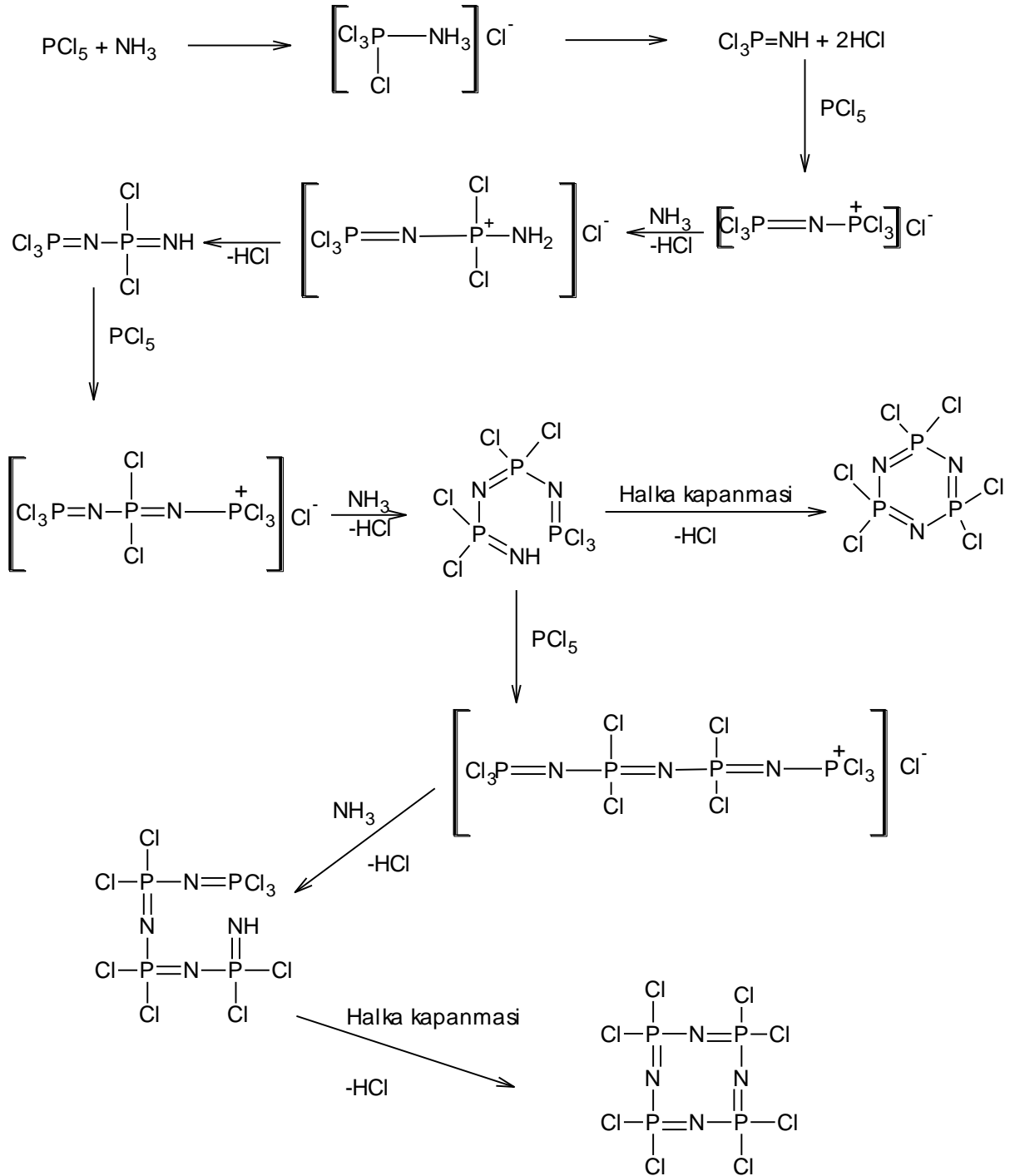
2.1.8.2 Halkalı fosfazenlerin sentezi

Halkalı fosfazenler, Stokes'in 1895 yılında kullandığı yöntemle ilk kez sentezlenmiştir. Bu yöntemde fosfazen bileşikleri, fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının, kaynama noktası yüksek çözücüler içinde kaynatılmasından elde edilir.



Şekil 2.16 Fosfazen bileşiklerinin sentezi

Yukarıdaki tepkimeye göre halkalı bileşikler ve polimerler elde edilir. Mekanizma (Şekil 2.17)’daki gibidir. Tepkime ortamında NH_4Cl ’den NH_3 oluştuğu farz edilir (Shaw vd., 1962; Walker, 1972).



Şekil 2.17 Siklofosfazenlerin (trimer ve tetramer) reaksiyon mekanizması

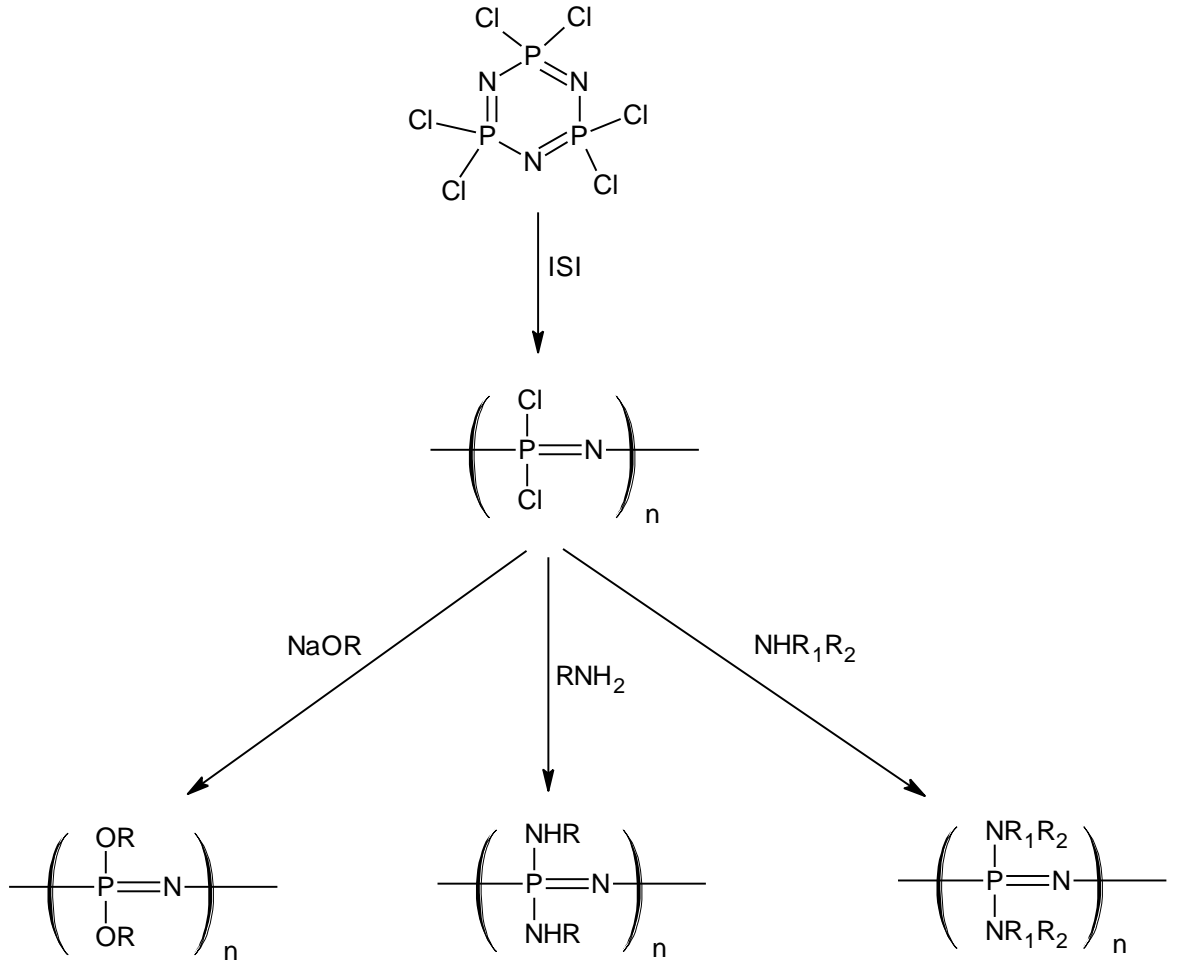
2.1.8.3 Polifosfazelerin sentezi

Polifosfazen sentezinde iki yöntem uygulanır;

Isı kontrollü termal halka açılma yöntemi ile lineer polidiklorofosfazen sentezi : Pek çok araştırmada, lineer polimer sentezinde, vakum altında ısı kontrollü eritme yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde, HCCF ısıya dayanıklı pyrex tüp içinde 0.1 torr vakumda, 250°C de 20 saat bekletilmekte, lineer polimer THF de çözüldüğünden çapraz bağlı polimerden kolaylıkla ayrılmaktadır(Allcock vd., 1977)

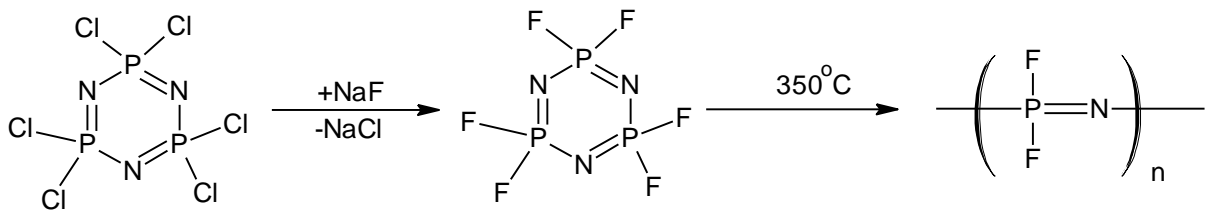
Kimyasal yöntemle lineer polidiklorofosfazen sentezi : Bu reaksiyon yöntemde, HCCF, sülfamik asid ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1,2,4-triklorobenzen 210°C'de, argon atmosferinde, karıştırılır, reaksiyon sonucunda oluşan ürün, n-heptan içine dökülerek, polimerin çökmesi sağlanır ve süzülerek reaksiyona girmemiş olan HCCF polimerden ayrılır. Daha sonra çökeltideki LPDF, THF içinde çözünürken oluşan çapraz bağlı polimer, çökelti halinde ayrılır(Mujundar vd., 1990)

Hekzaklorosiklotrifosfazen $(\text{NPCl}_2)_3$, vakum altında 250°C'de 4 saat boyunca polimerize edilerek poli(diklorofosfazen), $(\text{NPCl}_2)_n$ sentezlenir (Allcock and Birdsall 1971). Elde edilen poli(diklorofosfazen)'deki fosfor atomuna bağlı klor gruplarının R (prokain, dopamin, MeNH, $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, C_6H_5-) ile yer değiştirmesi sonucu önemli bileşikler elde edilir (Allcock ve Kugel 1965). Viskozite kontrol edilerek polimerin mol kütlesi istenilen şekilde ayarlanabilir. Bu polimerlerde polimerizasyon derecesi $n=15000$ 'e kadar uzanabilir. Bu yöntemle yüksek verimle polimer elde etmek mümkündür.



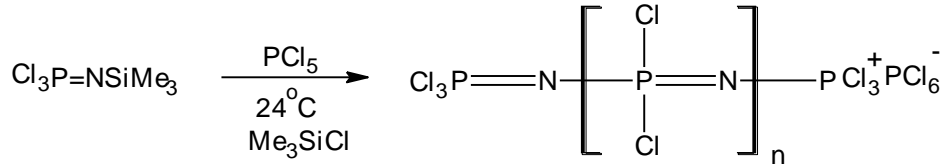
Şekil 2.18 Polifosfazenlerin sentezi

Organomagnezyum, organolityum gibi organometalik bileşikler poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki fosfor azot (PN) bağlarında kırılmalara sebep olur. Bu da polimerleşme derecesini düşürür. Bu nedenle poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki klor gruplarının yeri flor gruplarıyla değiştirilir. Florlama işleminde KSO_2F , AgF_2 ve NaF kullanılır. Flor atomlarının elektronegatifliğinin fazla olmasından, fosfor'a bağlı azot atomlarındaki elektronları kendisine çekerek oluşan elektron boşluğunu giderir (Şekil 2.19). Fosfor azot arasındaki bağ kuvvetlenir. Organometalik bileşik bağı kıramaz ve polimerleşme derecesi yüksek olan polimerler elde edilir (Evans ve Allcock 1981).



Şekil 2.19 Floropolifosfazenlerin sentezi

Son yıllarda yapılan çalışmalarda oda sıcaklığında $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ (N-sililfosfinimin) ve PCl_5 kullanarak poli(diklorfosfazen) sentezlenmiştir. Bu yöntem kullanılarak katı halde veya çözeltide, oda sıcaklığında poli(alkil/arilfosfazen) sentezi de gerçekleştirilmiştir (Allcock vd., 1999).

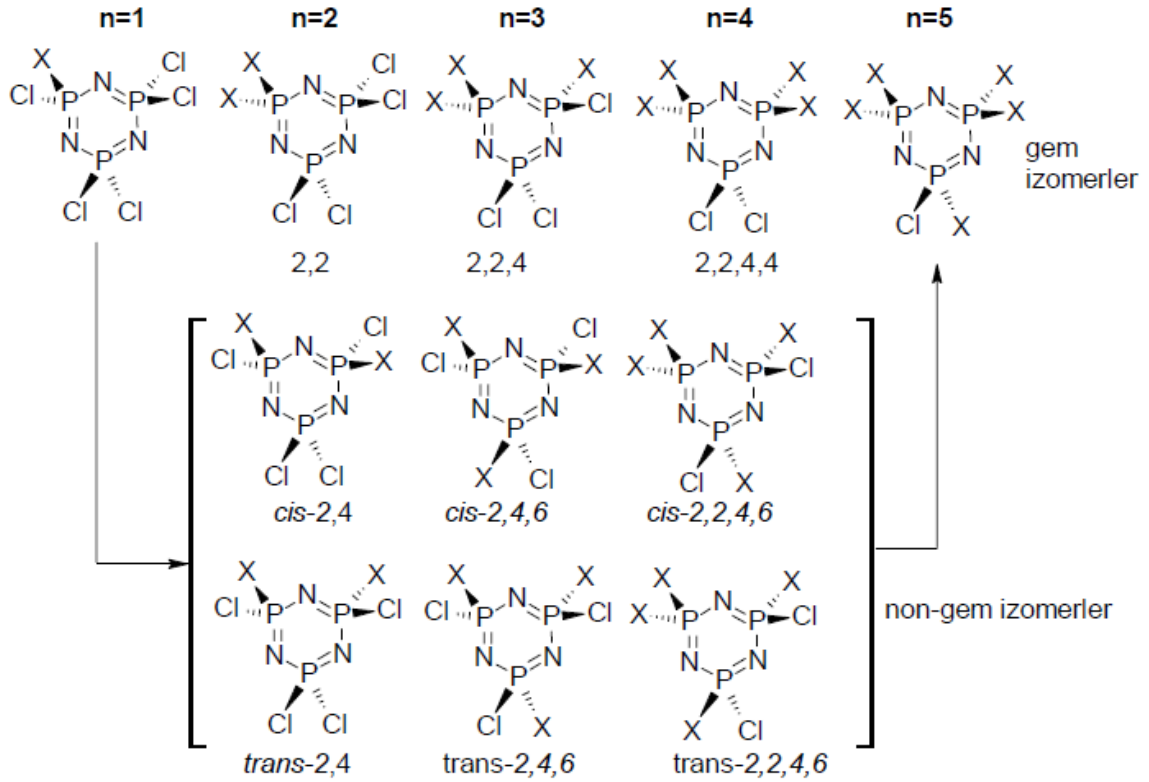


Şekil 2.20 Poli(alkil/arilfosfazen) sentezi

2.1.9 Fosfazenlerin Kimyasal Özellikleri

Fosfazen tepkimelerinin büyük bir çoğunluğu fosfor atomu üzerindeki halojenlerin süstitüenler ile yer değiştirmesi temeline dayanır.

Hekzaklorosiklotrifosfazen kolay hazırlandığı için yer değiştirme reaksiyonları diğer halofosfazenlere göre daha fazla çalışılmıştır. Klor atomlarının tamamı veya bir kısmı organik gruplarla yer değiştirir. Kısmen yer değiştirmeler sonunda *geminal*(*gem*) ve *non-geminal*(*non-gem*) izomer ürünler oluşur. Geminal izomer süstitüentler aynı fosfora bağlı olduğunda, non-geminal izomer ise süstitüentler farklı fosfora bağlı olması durumunda meydana gelir. $\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_n\text{Cl}_{6-n}$ genel formundaki bileşik için süstitüentlerin bağlanma konumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Allen, 1994).



Şekil 2.21 $N_3P_3X_nCl_{6-n}$ için yer değiştirmede izomer bileşikler (X: giren grup)

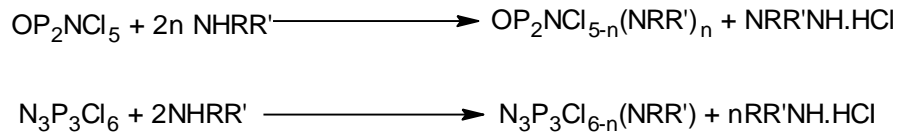
Halojen atomu alkol, fenol, primer veya sekonder amin ve organometalik bileşikler gibi bir çok organik nükleofillerle yer değiştirir. Dolayısıyla çok sayıda organofosfazen sentezlenir. Bütün bu reaksiyonlar süstitüentlere bağlı olarak SN_1 ve SN_2 reaksiyon mekanizmaları üzerinden gerçekleşir.

$(NPF_2)_3$, $(NPCL_2)_3$, $(NPBr_2)_3$ bileşikleri bilinen halofosfazenlerden bazılarıdır. Bu bileşiklerde fosfor-halojen arasındaki bağın kuvvetine bağlı olarak yer değiştirme reaksiyon hızları $(NPF_2)_3 < (NPCL_2)_3 < (NPBr_2)_3$ sırasına göre artmaktadır (Allcock, 1972). Fosfazenler azot üzerindeki bağ yapmayan bir çift elektron bulundurduklarından zayıf bazik özellik göstermektedirler. Bazlığın gücü yan gruplara bağlı olarak değişiklik gösterir. Elektron çekici grupların bağlı olduğu fosfazenler, elektron salıcı grupların bağlı olduğu fosfazenlere göre daha az baziktir (Allcock, 1972).

2.1.9.1 Fosfazenlerin aminoliz tepkimeleri

İlk aminoliz deneyleri, Hoffman ve Couldridge tarafından gerçekleştirilmiştir (Shaw vd, 1961). Daha sonra bu konudaki çalışmalar genişleyerek sümüş ve büyük süstitüent içeren aminlerin daha zor aminoliz reaksiyonu verdikleri sonucuna varılmıştır.

Halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar siklofosfazenler üzerine en çok çalışılan “Nükleofilik Süstitüsyon” reaksiyonlarıdır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenler SN 1 ve SN 2 reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen türevleri oluştururlar. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) ve 1- diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidi tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir

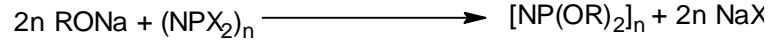
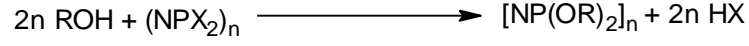


şekil 2.22 Aminofosfazenlerin oluşumu

Birçok aminosiklofosfazen türevi kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler. Bazik özellik gösterirler. Sulu ortamlarda alkoksi ve ariloksi fosfazenlere göre daha az dayanıklıdırlar. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda bozulma eğilimindedirler ve bu yüzden termal dayanıklılıkları sınırlıdır (John vd., 1960; Keat ve Shaw, 1968; Hasan vd., 1975; Shaw, 1976; Krishnamurthy ve Sundaram 1982)

2.1.9.2 Fosfazenlerin alkoksitler ve fenolksitler ile tepkimeleri

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



Şekil 2.23 Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlarla reaksiyonları

Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler:

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

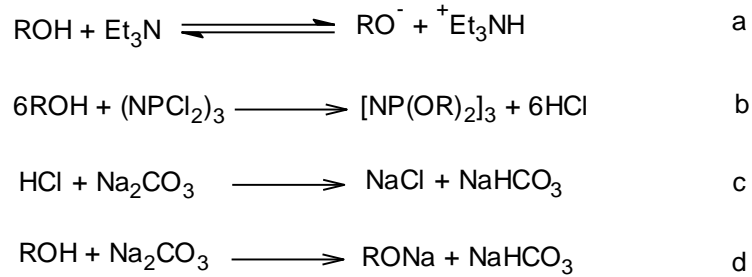
b) *Diğer süstitüentlerin etkisi:* Süstitüe olmuş grupların türüne göre etkileri farklıdır. Örneğin, *geminal-N₃P₃Cl₄Ph₂* ve *geminal-N₃P₃Cl₂Ph₄* bileşiklerinin metoksit, etoksit ve *n*-propoksit ile reaksiyonlarından süstitüsyon derecesinin $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ şeklinde olduğunu ve fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının reaksiyon verme gücünü azalttığı tespit edilmiştir (Fitzsimmon vd., 1967). 2,4-Diamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiminin trifloroetanol ile reaksiyonunda ise, bir, iki, üç ve dört klor atomunun da yer değiştirdiği bileşikler izole edilmiş ve amin gruplarının önemli bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir (Lenton vd., 1966).

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

d) *Çözücü etkisi:* Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Bunlar, dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofur, pridin vb., veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası da olabilir. Fosfor-halojen bağlarının hidroliz

olmaması için oldukça kuru ortam gereklidir. Bu açıdan özellikle tetrahidrofur, dioksan gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler iyice kurutulmalıdır. Çözücülerin seçimindeki diğer önemli noktalar çözücünün polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Genellikle çözücünün alkoksit veya ariloksiti çözmesi ve oluşan tuzları çözmemesi istenir. Eterler bu amaç için uygun çözücülerdir. Ayrıca çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerindeki etkilidir. Bu etki reaksiyona göre değişir. Fakat polar çözücüler alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonlaşmasını kolaylaştırdığı için reaksiyon hızını artırır. Genel olarak süstitüsyon derecesi dimetilformamit > diglim > tetrahidrofur > benzen > dietileter şeklindedir. Bu eğilim Na^+ iyonunun beklenen solvasyon azalması ile paralellik gösterir.

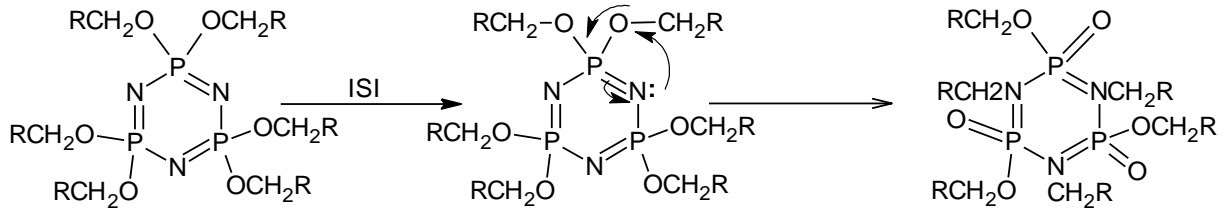
e) *Bazın etkisi:* Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı polifosfazenlerin sentezi hariç birçok reaksiyonda HCl tutucu bir baz reaksiyon başlatılmadan ortama ilave edilmelidir. Reaksiyon sırasında oluşan NaCl ortamdaki kolayca uzaklaştırılabilir. Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları eter veya tetrahidrofur çözücülerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkol veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan reaksiyonların olduğu durumlarda pek uygun değildir. Bu durumda en yumuşak şartlar, tuz tutucu olarak sodyum karbonat, pridin ve trietilamin kullanılarak sağlanabilmektedir. Kullanılan bazlar bazı durumlarda alkolün veya fenollerin iyonlaşmasını katalizleyebilir. (Şekil 2.24a). Sodyum karbonat çok yavaş yürüyen bazı fenoliz reaksiyonlarında HCl tutucu olarak kullanışlı olabilmektedir (Şekil 2.24b-d).



Şekil 2.24 Kullanılan bazların reaksiyon üzerine etkisi

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

f) *Sıcaklığın etkisi*: Florlanmamış alkoksi fosfazen türevleri yalnız baslarına ya da bir alkil halejenür varlığında ısıtıldıklarında molekül içi göçme reaksiyonları sonucu okzosiklofosfazenlere dönüşürler (Fitzsimmons vd., 1964). Bu reaksiyonların, halka azotunun alkoksi grubunun α karbonuna, molekül içi veya moleküller arası etkisi ile olustuguna inanılmaktadır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları

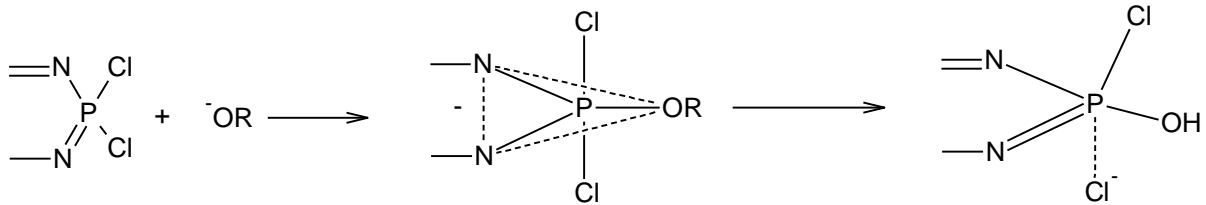
Bu mekanizma florofenoksi ve floroalkoksi türevlerinde oluşmaması ile de desteklenmiştir (Allcock ve Wals, 1972). OR grubunun metoksi ve etoksi olduğu durumda bu reaksiyonlar oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu tür reaksiyonların oldukça düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir.

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

- 1) Halofosfazen ile alkol veya fenolün reaksiyonunda ortamda bir baz yok ise, reaksiyon yavaştır ve süstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri verir. Alkoksit veya fenoksit ile birlikte kuvvetli bir bazın bulunduğu reaksiyonlar ise hızlıdır. Bu durum reaksiyon sırasında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksitlerin olduğunu gösterir. Reaktif türün EtONa değil, EtO⁻ olduğu, N₃P₃Cl₆ ve N₃P₃Cl₄(OBu)₂'nin sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında tespit edilmiştir (Allcock, 1972). Etoksit iyonuna iyonlaşma polar çözücülerde daha hızlı olmakta ve bu da süstitüsyon hızını artırmaktadır.
- 2) Süstitüsyon derecesi ve mekanizması nükleofilin sterik karakterine bağlıdır ve dallanmış türlerin süstitüsyonu zor gerçekleşir. Bu yüzden fenoksitlerin süstitüsyonu genellikle *nongeminal*- yoldan gerçekleşir.
- 3) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde fosfora elektron verilmesi ile Cl-P-OR biriminin aktifliğinin Cl-P-Cl biriminin aktifliğine altına düşürülmesi sonucu *nongeminal*değişim mekanizmasının gözlenmesi de mümkündür. Palorografik deneylerin sonuçlarından

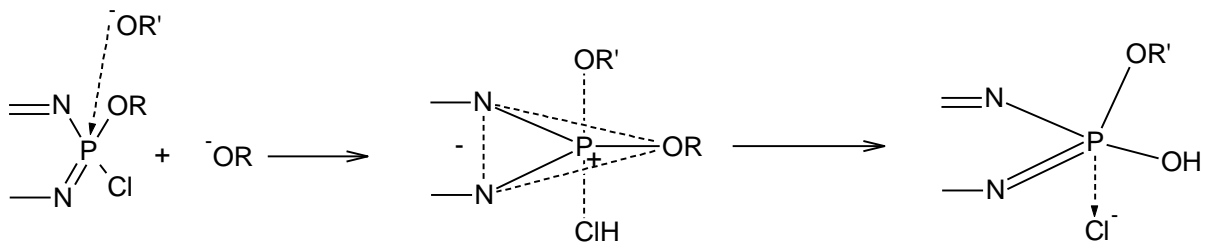
(Allcock ve Birdsall, 1971) bu etkinin fenil gruplarının rezonans etkisinden kaynaklandığı düşündürmektedir. Bununla beraber oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların fosfora doğru verilmesi de mümkündür.

- 4) Alkiltiyolat iyonlarının elektronegatiflikleri klor gruplarına göre düşük olmasına rağmen daha çok *nongeminal*- sübstitüsyon verir. Bu davranıştan Cl-P-SR gruplarının Cl-P-Cl gruplarından daha fazla kutuplanabilir olmasına bağlıdır.
- 5) *spirosiklofosfazenlerin* oluşumunda *geminal*- halkasma, fosforda bes, altı veya yedi üyeli halkalar olduğu zaman kolayca olur. Bu durum *geminal*sübstitüsyonda sterik etkiler hariç, elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir.
- 6) Hekzaklorosiklotrifosfazende klorlar butoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde, reaksiyon hızı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBu}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBu})_3$ sırasında artarken, aktivasyon enerjileri sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde artar. Hızdaki bu azalma bütoksi gruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, $\text{S}_{\text{N}}1$ tipi mekanizmayı olanaksızlaştırır. Çünkü elektron sunulması P-Cl bağının iyonlaşmasını kolaylaştırır ve bunun sonucu hız artar.
- 7) Eger reaksiyon $\text{S}_{\text{N}}2$ tipi mekanizmadan yürür ise geçiş haline ulaşmak için iki yol vardır. Birinci yolda (Şekil 2.26) nükleofil halka düzleminde fosfazen halkasına saldırır.



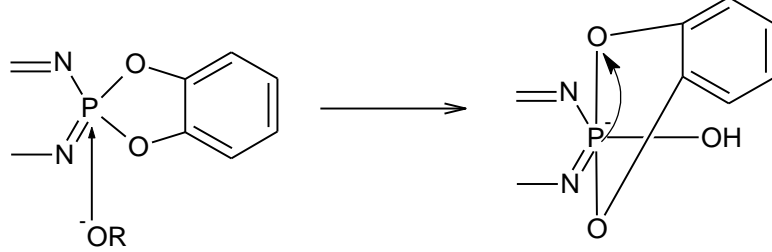
Şekil 2.26 Halka düzleminde nükleofil saldırısı

Konfigürasyonun inversiyonu ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Bütoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması mekanizmanın bu tip olduğuna kanıt olarak gösterilebilir. İkinci ve daha mantıklı diğer bir yolda ise, trigonal bipiramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyon oluşmasıdır (Şekil 2.27).



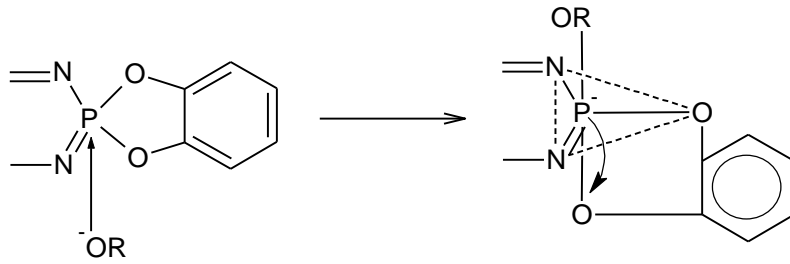
Şekil 2.27 Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu

Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak OH^- ya da MeO^- gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir. RO^- tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-O-Ph birimini aksiyel pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelmeyebilir (Şekil 2.28) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir



Şekil 2.28 OR^- grubunun aksiyel bağlanması

HO^- ve RO^- tarafından fosforda beş üyeli halkalı spiroariloksisfosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız süstitüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum beş üyeli halkanın aksiyel ve ekvatoryal pozisyonları bulunmasının kolaylığını gösterir (Şekil 2.29). Böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak $90-95^\circ$ olur. Bundan dolayı geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş üyeli halkanın varlığı ile düşer ve reaksiyon hızı artar. RO^- tarafından yapılan saldırının, OH^- tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür. Yani bir $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizmasıdır. OH^- ve RO^- arasındaki farklar R grubunun yüksek kutuplanabilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.

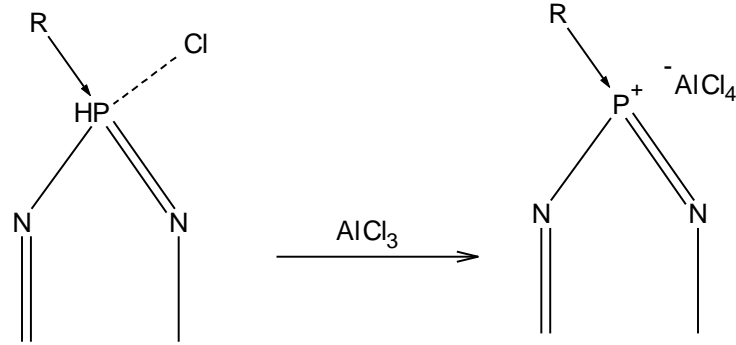


Şekil 2.29 OR^- grubunun ekvatoryal bağlanması

2.1.9.3 Fosfazenlerin Friedel-Crafts tepkimeleri

Fosfazenler ile Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarının ilginç yanı mono-, tris- veya pentakis- aril türevlerinin meydana gelmemesidir. Trimerin AlCl_3 ile benzen içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$ -trifosfazatrien elde edilmiştir. Geminal difenil veya

tetrafenil gruplarının arilleme reaksiyonunun hızını azaltıcı yönde etkilediği görülmüştür. Ph-P-Cl grubundaki bir fenil grubunun Cl-P-Cl grubundaki bir kloru göre ardışık fenilleme reaksiyonunun hızında arttırıcı etkisi daha büyüktür. Bu da elektron sağlayan fenil grubuna bağlı geminal P-Cl grubundaki klor atomunun ayrılıp, bağlanmanın bu fosfor atomu üzerinden gerçekleşmesini sağlar

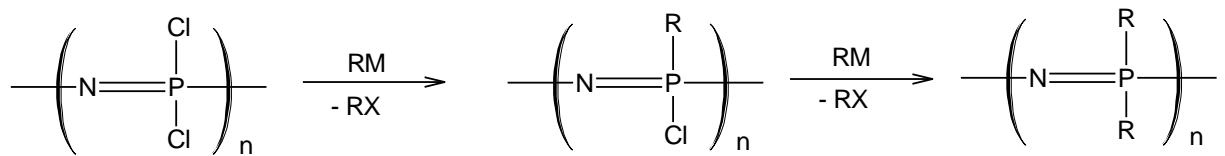


Şekil 2.30 Alüminyum triklorür katalizörünün etkisi

Alüminyum triklorür katalizörü, bu reaksiyon için gereklidir. Eğer katalizör olmazsa (NPCl₂)₃ nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaşmasını kolaylaştırmaktır.

2.1.9.4 Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle tepkimeleri

Organometalik reaktantların fosfazenlerle tepkimeleri, süstituentlerin P-C bağı yapmasıyla sonuçlanır. Bu bağı P-O bağından daha az aktiftir. Organolityum veya organomagnezyum reaktantlarıyla trimer tepkimeleri dietil eter ve ya dioksan ortamında gerçekleşmektedir. Grignard veya organolityum bileşikleri ile reaksiyonları genel olarak (Şekil 2.31)''deki gibi gösterilebilir



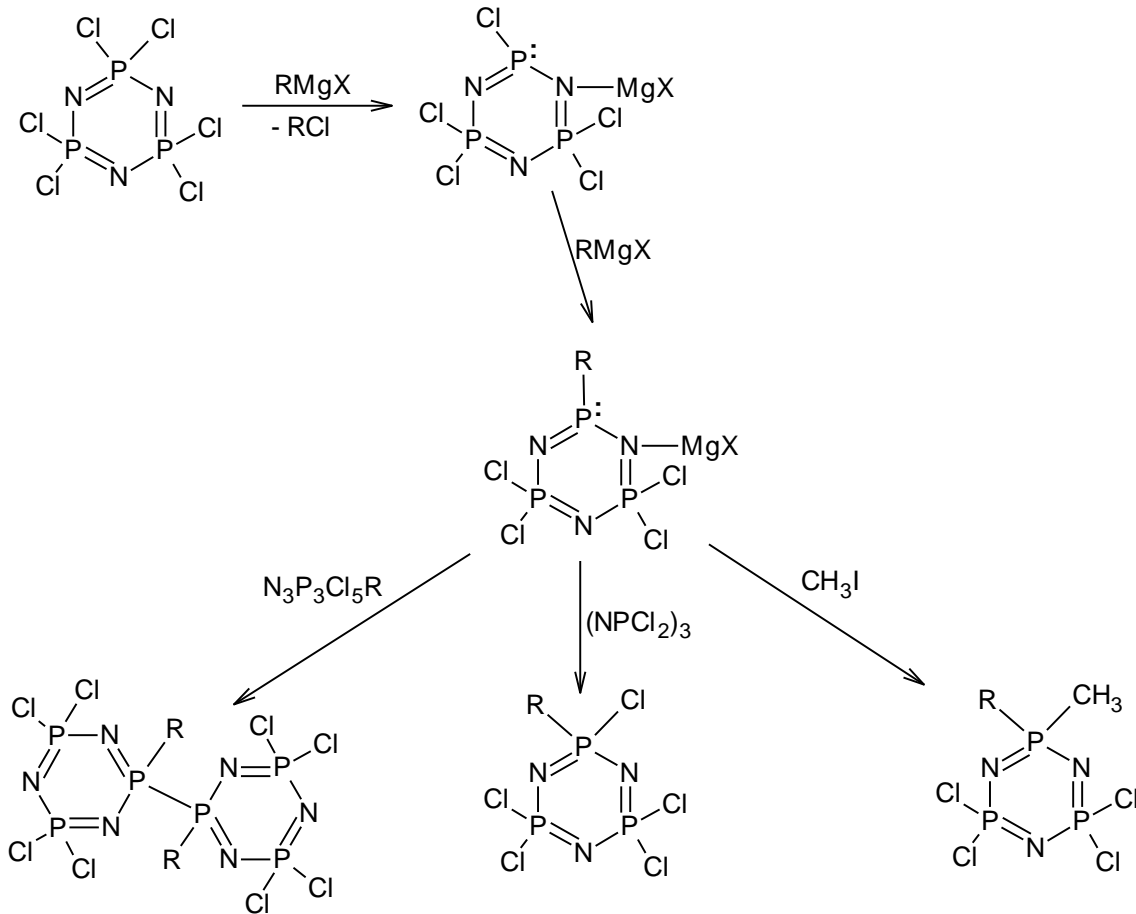
Şekil 2.31 Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonlarının genel gösterimi

Bu tür reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının yanında metal halojen değişim reaksiyonları, organik yan grupların proton yakalaması ve halka açılması gibi yan reaksiyonlarda olur. Bunlardan hangisinin oluşacağı organometalik bileşiğe, fosfazen türüne ve kullanılan çözücüye bağlıdır. Floro-, kloro- ve bromo fosfazenler Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında oldukça farklı davranış gösterirler. N₃P₃Br₆ bileşiğinin

Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında halkalı yapıda bileşikler izole edilememiştir (Allcock, 1972). Fosfazen halkalarının Grignard bileşiklerine karşı dayanıklılığı $F > Cl > Br$ şeklindedir. Florofosfazenlerin reaksiyonları, kloro- ve bromo fosfazenlerin reaksiyonlarından oldukça farklıdır.

Halkalı klorofosfazenler Grignard bileşikleri ile florofosfazenlerde olduğu gibi halka açılması, metal halojen değişimi, halka daralması gibi oldukça farklı reaksiyonlar verir. Hangi reaksiyonun olacağı aynı şekilde organometallic bileşiğin türüne, fosfazen halkasının büyüklüğüne ve çözücüye bağlıdır (Allcock vd, 1983)

Trimer ile Grignard bileşikleri arasındaki reaksiyonda ilk olarak metal halojen etkileşmesi sonucu metallofosfazen ara bileşiği oluşur. Bunu takiben klor ile organik grup yer değiştirir. Monosiklik ve bisiklik bileşikler, reaksiyon şartlarına göre oluşur (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 Grignard bileşikleri ile $N_3P_3Cl_6$ 'in reaksiyonları

2.1.9.5 Fosfazenlerin hidroliz tepkimeleri

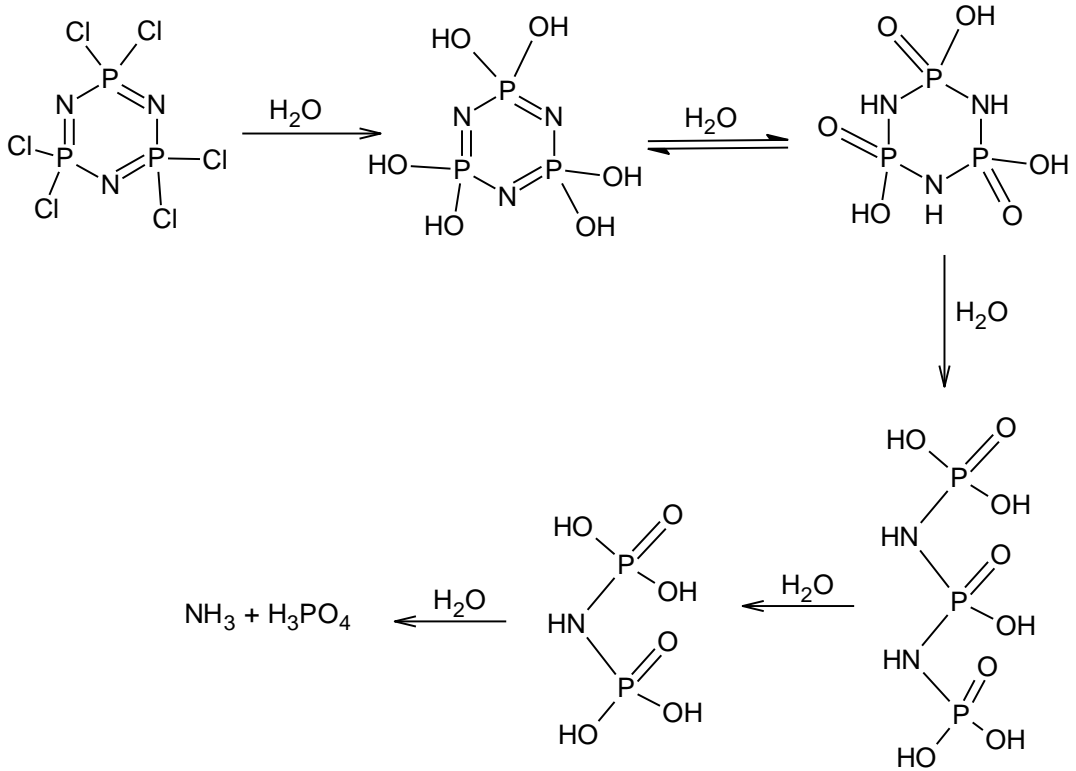
İlk olarak 1890 yılında Stokes tarafından yapılan hidroliz reaksiyonları polimerlerin yapımında ve biyoaktif maddelerin sentezlenmesinde önemlidir. Halkalı ve polifosfazenlerde azot-fosfor bağları hidrolize karşı dayanıklıdır. Yapıdaki klor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi ile elde edilen organofosfazenlerin, $[(N=PR_2)_n]$, $(N=P(OR)_2)_n$ veya $(N=P(NHR)_2)_n$ hidrolize karşı çok kararlı olduğu görülür. Yani fosfazenlerde hidrolize dayanıklılık, moleküle bağlı yan grupların hidrolize gösterdikleri dayanıklılıkla artar. Ancak, siklofosfazen bileşiği uzun süre hidroliz edildiğinde bozulmaktadır.

Fosfor-klor bağlarının hidrolizi ile ilk önce hidroklorofosfazen, daha sonra proton göçü ile hidroksofosfazen elde edilmektedir. Hidroliz reaksiyonuna bir süre daha devam edilirse yapı amonyak ve fosforik asite parçalanır.

Trimerin, $(N_3P_3Cl_6)$, su ile çalkalanmasından dayanıksız $N_3P_3Cl_4(OH)_2$ hidroliz ürünü elde edilmektedir. Dihidroksi bileşiği eter ile karıştırılırsa hidroklorik asit ve heksahidroksi türevi elde edilir. Hekzahidroksifosfazen asidik ortamda oldukça dayanıksızdır, proton göçü ile parçalanır ve molekülün yapısı bozulur. Bu bileşikler tuzları halinde izole edilebilmiştir

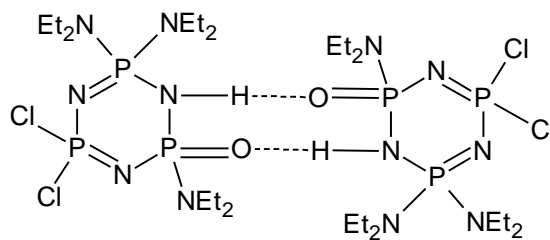
Florofosfazenler, $[(NPF_2)_3]$ ve $[(NPF_2)_4]$ su ile yavaş reaksiyona girerler. $N_4P_4F_8$ bazik metanol çözeltisinde oda sıcaklığında kolayca hidroliz olurken, $N_3P_3F_6$ 100 °C de kapalı bir tüpte kaynatılarak ancak hidroliz edilebilir. Floroalkoksi ve ariloksisiklofosfazenlerin bazik hidrolizinde ilk olarak P-O bağı kırılır ve fenoksit gruplarının ayrılması *nongeminal* mekanizma üzerinden yürür. Klorofosfazenler $[(NPCl_2)_3]$ ve $[(NPCl_2)_4]$ katı halde nem ve suya karşı kararlıdır. Çözeltide ise hızla hidroliz olurlar. Bu bileşiklerin hidrolizi asidik, bazik ve nötral ortamlarda gerçekleşir. En hızlı hidroliz ise bazik ortamda olur. Tetramerik bileşikler, trimerik olanlara göre 2-4 kat daha hızlı hidroliz olurlar (Krishnamurthy vd., 1978).

Fakat tetramerin hidrolizi sonucu oluşan hidroksioksofosfazen türevi, $[(NH)_4P_4O_4(OH)_4]$ trimerin hidrolizi sonucu oluşan $(NH)_3P_3O_3(OH)_3$ türevinden daha kararlıdır.



Şekil 2.33 Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması

Klorların tamamının yer değiştirdiği alkil, aril, alkoksi, ariloksi ve aminofosfazen türevleri genel olarak hidrolize karşı dayanıklıdır. Bunun yanında aminofosfazen türevlerinden heksakis(imidazol)siklotrifosfazen bileşiğinin sulu THF ortamında hızlı bir şekilde hidroliz olduğu belirtilmiştir (Allcock ve Fuller, 1981). Alkoksi fosfazenlerin %10 luk sulu HCl çözeltisinde ısıtıldığında bozdukları, buna karşın floroalkoksifosfazen $[NP(OCH_2CF_3)_2]_{3,4}$ türevlerinin konsantre hidroklorik asit veya konsantre sülfürik asitte kaynatılsa bile bozunmadığı, fakat alkali hidroksitlerin alkoldeki çözeltilerinde parçalandığı belirtilmiştir (Allcock, 1972). $[NP(NH_2)_2]_{3,4}$ yapısındaki bileşikler suda yada sulu sodyum hidrosit ortamında ısıtıldıklarında hidroliz olurlar. $N_3P_3Cl_6$ in dietilamin ile sulu benzendeki tepkimesinde, (Şekil 2.34)de görüldüğü gibi, $HN_3P_3OCl_2(NEt_2)_3$ bileşiğinin hidrojen bağları ile dimerleşerek katı bileşik oluşturduğu belirtilmiştir (Bullen vd., 1976).



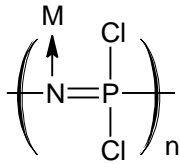
Şekil 2.34 Hidroliz bileşiklerinin dimerik yapısı

2.1.9.6 Fosfazenerin koordinasyon bileşikleri

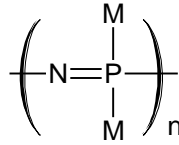
Halkalı fosfazen kimyası fosfor atomundaki halojen atomlarının farklı nükleofiller ile olan yer değiştirme reaksiyonları ile ilgili olmasına rağmen son zamanlarda fosfazenerin metallere etkileştirilmesine dayanan önemli çalımsalar yapılmıştır (Allen, 1991).

Fosfazener geçiş metalleri için potansiyel bir donör atomu olan azot atomlarını içeren bir iskeletten oluşur. Ayrıca donör atomları içeren yan gruplar da bu iskelete bağlanabilmektedir (Cho vd., 2000). Fosfazen bileşiklerinin geçiş metalleri için ligand olarak kullanılabilmesi araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Geçiş metallerinin bu bileşikler ile oluşturabildikleri yapı türleri şu şekildedir :

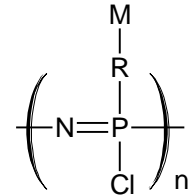
- Fosfazen türevlerindeki iskelet azot atomlarının elektronlarının kullanılmasıyla (Şekil 2.35a) (Steiner vd., 2002),
- İskelet fosfor atomuna metalin kovalent bağla bağlanması (Şekil 2.35b) (Cho vd., 2000),
- Fosfor atomuna yan grup olarak bağlanan ligandın fonksiyonlu grubuna metalin bağlanması şeklindedir (Şekil 2.35c) (Cho vd., 2000).



(a)



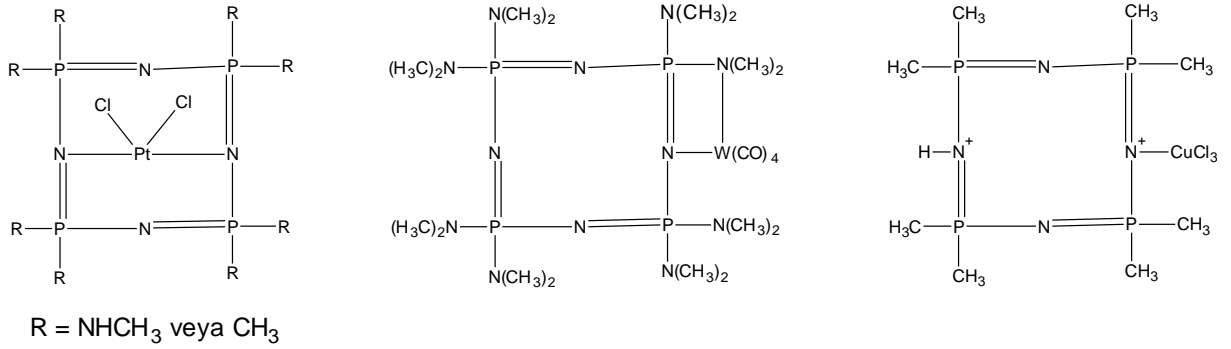
(b)



(c)

Şekil 2.35 Geçiş metallerinin fosfazen bileşikleri ile oluşturabildikleri yapı türleri

Fosfazenerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleks bileşikler “metalo-fosfazen” olarak adlandırılır. Halka azotu uygun Lewis asiti ile Lewis bazı gibi davranarak kompleks oluşturur. Halka azotunun bazlık karakteri fosfor atomuna bağlı olan grupların elektronegativitesine bağlı olarak değişir. Ayrıca halka büyüdükçe esnekliği artacağından, tetramer geçiş metalleri ile trimere göre daha iyi tepkime verir. Flor, trifloroetoksi gibi elektron çekici gruplar halka azotunun bazikliğini azaltır. Alkilamin ve metil gibi elektron salıcı gruplar ise halka azotunun bazikliğini artırır ve bunun sonucu halka azotu proton, alkil kasyonu yada geçiş metali bağlayabilir (Şekil 2.36)



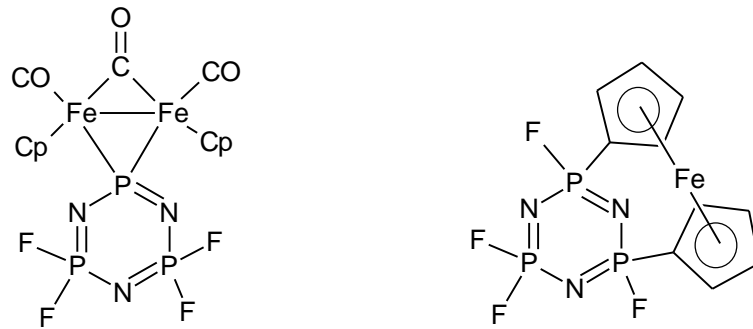
Şekil 2.36 Halka azotunun koordinasyonu sonucu oluşan kompleks türleri

Alkali metal katyonları göz önüne alındığında oksijen atomlarına göre azot atomları zayıf donörlerdir, fakat Na⁺ ve K⁺ türü katyonların her ikisi de azot ve oksijen atomlarıyla elektrostatik olarak etkileşebilmektedir. Ag⁺ iyonu ise azot atomu ile kovalent bağ oluşturmaktadır (Brandt vd., 2001b).

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

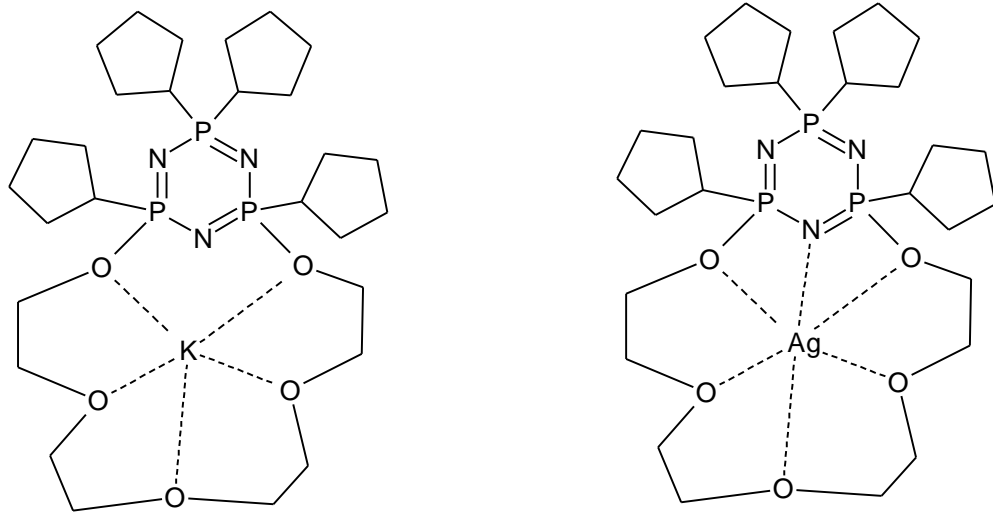
Fosfazen bileşikleri, sübstitüe gruplardaki azot atomlarından çok değişik yapıda ve farklı özelliklere sahip kompleksler verebilirler. Literatürde en fazla bu türdeki bileşikler üzerinde çalışılmıştır. Örneğin halkalı ve polimerik yapıdaki fosfazenlere tiyoeter grupları bağlanarak bu bileşiklerin Cd, Hg ve Ag gibi ağır metallerin tutulması için uygun bileşikler olabileceği belirtilmiştir (Diefenbach vd., 2000).

Halkadaki fosfor atomu kovalent yada koordinasyon bağı yaparak metal bağlayabilir. Fosfor-metal kovalent bağları, organometalik nükleofiller ile fosfazen halojenlerinin değişimi ile gerçekleşir (Şekil 2.37) (Chandrasekhar ve Nagendran, 2001).



Şekil 2.37 Fosfazenlerin organometalik bileşikler ile verdikleri kompleksler

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, fosfazen ile polieterlerin tepkimelerinden P-pivot türü lariat eter bileşikleri sentezlenerek, K^+ , Na^+ ve Ag^+ iyonları ile kompleksler hazırlanmış, gümüşün hem fosfor hem de oksijenlerden koordine olduğu, potasyum ve sodyumun ise sadece oksijenlerden koordine olduğu bulunmuştur (Brandt vd, 2001). Yapılan diğer bir çalışmada da (Bartsch vd., 2002), bu türdeki ligandların alkali metal katyon seçicilikleri (Şekil 2.38) incelenmiştir.



Şekil 2.38 P-pivot tipi lariat eter kompleksleri

2.1.10 Fosfazen Sentezinde Verimi Etkileyen Faktörler

Genellikle, reaksiyon ürünlerinin verimi tepkimeye giren maddelerin özelliğine, çözücüye, kullanılan katalizöre ve sıcaklığa bağlıdır (Emsley vd., 1971). Yüzey alanı, reaksiyon için oldukça önemlidir. Yüzey alanı ne kadar büyük olursa reaksiyon o kadar hızlı olur. Çünkü, NH_4Cl genellikle ortamda çözünmeden kalır ve reaksiyon NH_4Cl 'ün yüzeyinde gerçekleşir. Ayrıca PCl_5 'in nem alması durumunda $POCl_3$ oluşarak, trimer oranı artar. Bu nedenle, PCl_5 'in kuru ve saf olması gereklidir.

Kullanılan çözücünün cinsi ve miktarı, reaksiyon ürünlerinin bileşimini önemli ölçüde değiştirir. Emsley ve arkadaşları (1971) tarafından seyreltik ortamda yapılan reaksiyonlarda halkalı bileşiklerin oranının arttırdığı belirtilmiştir. Fosfazenlerin sentez reaksiyonlarında kullanılacak çözücü öncelikle PCl_5 'i çok iyi çözmeli ancak PCl_5 ile reaksiyon vermemelidir. Çözücünün kaynama noktası $120^\circ C$ 'nin üzerinde olmalıdır, çünkü bu sıcaklığın altında reaksiyon çok yavaş yürür ve yalnızca düz zincirli ara bileşikler oluşur. Genellikle bu şartları sağlayan çözücüler; klorlanmış hidrokarbonlar, klorbenzen, s-TCE, o-diklorbenzen ve 1,2,4-triklorbenzen gibi çözücülerdir.

Kullanılan katölizörler de reaksiyonları etkileyen faktörlerdendir. Al, Zn, Fe, Ge gibi metaller ve AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 ve MgCl_2 gibi metal klorürlerinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda oluşması muhtemel metal-N bağlarının halkalaşmayı engellediği, bunun yanında ortama POCl_3 ilave edilmesi ile trimer oranının arttığı belirtilmiştir (Emseley ve Udy 1971).

2.1.11 Fosfazenerin Spektroskopik Özellikleri

2.1.11.1 FTIR spektroskopisi

Halkalı ve polifosfazenerin FTIR spektrumlarında, P-N-P asimetric titreşimi ve P-N-P simetric gerilmesi olmak üzere iki karakteristik titreşim mevcuttur. Bu titreşimler, sırasıyla $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ve $700\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir. P-N-P simetric gerilmesinin olduğu bölge trimer için 885 cm^{-1} , tetramer için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} civarındır. Aşağıda karakteristik asimetric P-N titreşim frekansları verilmiştir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Çeşitli fosfazen bileşiklerinin FTIR titreşim frekansları (P-N-P asimetric)

Bileşik	n				
	3	4	5	6	$\approx 15,000$
$(\text{NPCl}_2)_n$	1218	1315	1298	1325	1230 1275
$(\text{NPMe}_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$(\text{NPEt}_2)_n$	1225	1320	-	-	-
$(\text{NPPH}_2)_n$	1190	1213	-	-	1200
$(\text{NPCiPh})_n$	1180	-	-	-	1290
$[(\text{NP}(\text{OMe})_2)_n]$	1275	1337	1340	1335	1250
$[(\text{NP}(\text{OEt})_2)_n]$	1225	1320	-	-	1240
$[(\text{NP}(\text{OBu}^n)_2)_n]$	1225	1323	-	-	-
$[(\text{NP}(\text{NHMe})_2)_n]$	1180				
$[(\text{NP}(\text{NHMe})(\text{Ph}))_n]$	-	-	-	-	1180 1220

Bağlanan ligandın elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkiler. Karakteristik P-N titreşim frekansı, ligandların elektronegatifliğiyle artar. Çizelge 2.5”den de anlaşılacağı gibi bağlanan ligand OR olduğunda titreşim frekansı 1200 cm^{-1} ’in üstünde; NH_2 , NHR, Ph ve Me olduğunda 1200 cm^{-1} ’in altında çıkmaktadır. Ligant olarak flor kullanıldığında titreşim bandının 1300 cm^{-1} ’e kadar çıktığı görülür. Bunun sebebi florun fosforların elektronlarını kuvvetlice çekmesi ve iskelet bağı üzerinde kuvvetli bir π -bağı meydana getirmesidir. Böylece azotun üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun dxz, dyz orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Yani halka düzleminin

üzerinde ve altında $d\pi-p\pi$ orbital bindirmesi kuvvetlenmiş olur. Me, Ph veya Br gibi daha elektropozitif atomlar iskelet bağımlı zayıflatırlar.

Alkilamino grupları P-N gerilmesinde sterik etki göstermektedirler. Amino ve metil amino sübstitüentleri, beklenildiği gibi (elektropozitif olmalarından) düşük P-N frekanslarında FTIR piki verir. Uzun zincirli primer amino sübstitüentlerinde de titreşim frekanslarında küçük de olsa bir artışa neden olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.6 Çeşitli amino sübstitüentlerin FTIR titreşim frekansları (P-N-P asimetrik)

R	NH ₂	MeNH	EtNH	Pr ⁿ NH	Bu ⁿ NH	n-C ₅ H ₁₁ NH	n-C ₆ H ₁₃ NH
(NPR ₂) ₃	1170	1175	-	1183	1195	1190	1192
(NPR ₂) ₄	1240	1215	1262	1266	1265	1265	1265

2.1.11.2 ³¹P-NMR spektroskopisi

³¹P-NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında önemli bir yapı aydınlatma tekniğidir. ³¹P çekirdeğinin spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olduğu için proton ve flor gibi yan grupların bulunduğu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli faydalar sağlar. Fosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarının kimyasal kayma değeri, sübstitüentün elektronegatifliğine, derecesine, yapısına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak değişir.

Fosfor atomlarının kimyasal kaymaları, aynı tür sübstitüentlerde, sübstitüentün elektronegativitesi ile doğru orantılı olarak artar. Örneğin; halojenlerde, F>Cl>Br>I, aminlerde ise, But>Pri >Pr >Et> Me şeklindedir. Benzer şekilde sübstitüsyon miktarı arttıkça kimyasal kaymalar değişir. Sübstitüe olan grup elektron çekici ise yüksek alana kayma ($\delta\text{PCl}_2 > \delta\text{PClR} > \delta\text{PR}_2$), elektron salıcı ise düşük alana kayma ($\delta\text{PCl}_2 < \delta\text{PClR} < \delta\text{PR}_2$), Ph, NC₂H₄ ve NMe₂ istisna ($\delta\text{PClR} > \delta\text{PCl}_2 > \delta\text{PR}_2$) gözlenir. Sübstitüsyonun artması ile kapling sabitleri de artar. Bu artış da kimyasal kayma değerleri ile paralellik gösterir.

Bu alanda yapılan bazı çalışmalardan elde edilen kimyasal kayma ve spinspin etkileşim değerleri seçilerek Çizelge 2.7’da verilmiştir.

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

BİLEŞİK	YAPI	δPCl_2 (ppm)	δPClR (ppm)	δPR_2 (ppm)	$^2\text{JPNP}$ (Hz)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3$		19,3			
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NMe}_2$	2,2,4,4,6:6	20,5	21,6		49,1
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$	2,2,4-trans- 6:4,6	21,5	25,2		44,4
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$	2,2,4:4,6,6	21,7	27,3	21,7	44,8
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)$	2,2,4:4,6,6	20,4	19,0		46,5
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	2,2,4:4,6,6	18,3		9,0	48,5
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPh})_2$	2,2,4:4,6,6	20,4		2,3	48
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NHCH}_2\text{Ph}$	2,2,4:4,6,6	21,3	18,1		46,6
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NHBut}$	2,2,4:4,6,6	16,0	-5,3		40,6
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHCH}_2\text{Ph})_2$	2,2,4:4,6,6	21,0		9,4	44,4

Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı ^{31}P -NMR spektrumlarında tek sinyal piki gözlenir. Bu tür spektrumlara An türü spektrumlar denir. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucunda fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar ve ^{31}P -NMR spektrumları değişir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu AB, AB₂, ABC veya AMX, ABCD, A₂B₂ türü spektrumlardan biri haline dönüşebilir. Böylece nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları bulunabilir. Hidrojenle eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumları ile fosforların değişen kimyasal kayma değerleri incelenip yapı analizleri yapılabilir.

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor atomu üzerine iki grup bağlanmıştır. Bu tür yapılar AB₂ veya AX₂ türü ^{31}P -NMR spektrumu verirler. Bunun yanında bağlanan grupların sayısı arttıkça ABC, ABX veya AMX şeklinde daha kompleks ^{31}P -NMR spektrumları oluşmaktadır. Kimyasal kayma ve spin-spin eşleşme değerlerine bakılarak geminal, non-geminal, cis- ve trans- halleri belirlenebilir. Örneğin; geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{R})_2$ ' nin protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu alındığında, AB₂ türü bir spektrum elde edilir. İki PCl_2 grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve PR_2 grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (doublet) pik görülür. Yapıdaki fosfor-azot arasındaki delokalizasyonda, fosfordan R grubuna elektron akımı olmakta ve kimyasal kayma değerleri yüksek alana (pozitif alana) kaymaktadır. Aynı şekilde düşünüldüğünde NH_2 grupları bir Cl grubuyla eşit şekilde kayma etkisi gösterir. Fenil grupları ($\delta\text{PClPh} = -30$ ppm) dimetilamin gruplarıyla karşılaştırıldığında daha güçlü elektron çekicidir. Diğer taraftan brom ($\delta\text{PClBr} = +7,8$ ppm) bütün gruplara göre pozitif değerlerde kimyasal kaymalar verir. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{R}_2$ yapısı düşünüldüğünde R grubunun değişmesi ile negatif değerlere kayma sırasının $\text{Br} > \text{NH}_2 > \text{NHMe} > \text{Cl}=\text{Ph}$ olduğu görülür. Buradan bromun yüksek derecede perdeleme özelliği olduğunu, fenil grubunun ise perdeleme etkisi olmayan ligant gibi davrandığı sonucu çıkarılabilir. ^{31}P -NMR kayma

değerlerini sadece ligandın elektronegatifliği ile açıklamak doğru değildir. Fosfor atomunda π orbitallerinin asimetrik konumu da önemli rol oynar. Birçok fosfazen bileşiğinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri negatif bölgede çıkar. Trimerin kimyasal kayma değerleri, diğer fosfazen bileşiklerinin aksine pozitif bölgede çıkmaktadır. Bunun nedeni tetramer ve yüksek homolog yapıların molekül bükülebilirliğinin trimere göre daha fazla olmasıdır. Halkadaki bağ açısı P=N bağlarının simetrisini önemli derecede etkiler. Bu da perdelemeyi artırır.

Sıcaklıkla, ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri değişir. Yüksek polimerlerde sıcaklığın $-80\text{ }^\circ\text{C}$ den $+80\text{ }^\circ\text{C}$ ye artmasıyla daha pozitif kaymalar gözlenir (δ kayma değerleri $+4,7\text{ ppm}$, $+8,2\text{ ppm}$).

Kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimlerinden geminal-nongeminal, cis-trans ve kaydırma reaktifleri kullanılarak optik izomerler (Coles vd., 2002) belirlenebilmekte ve ayrıca halkanın elektronik yapısı hakkında da bilgi edinilebilmektedir.

Tetramerik sistemde ABCD, A_2B_2 , AB_2C , $\text{AA}''\text{BB}''$ spin sistemlerine rastlanır. Örneğin, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHBut})_2$ izomerlerinden geminal izomer AB_2C , 2-trans-6.izomer A_2B_2 , 2-cis-4 izomer ise $\text{AA}''\text{BB}''$ (Şekil 2.39) türünde spektrum verir. Bu tür bileşiklerin HCl tuzları da $\text{AA}''\text{BB}''$ spektrumu verir (Krishnamurthy vd., 1978).



Şekil 2.39 A_2B_2 ve $\text{AA}''\text{BB}''$ ^{31}P -NMR spektrumları

2.1.11.3 ^1H NMR spektroskopisi

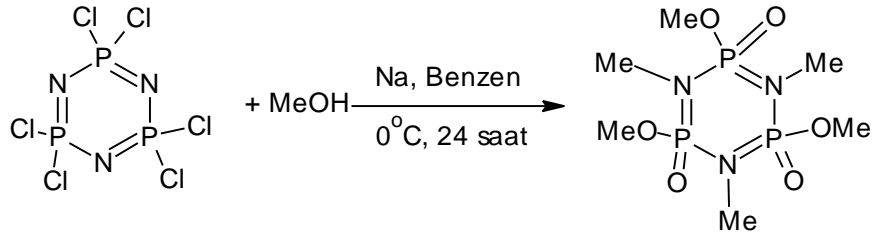
Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlanan yan grupların proton NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgiler verir. Trimere ligand olarak NMe_2 bağlandığında, metilenin protonları $\delta = 7,27$ ile $7,79\text{ ppm}$ arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Diğer süstitüentlerin NMe_2 gruplarının kimyasal kayma değerlerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları cis- ve trans- izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin tri(dimetilamino)- triklorosiklofosfazen $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}_3$ 'ün geminal, non-geminal trans ve non-geminal cis tipinde üç ayrı yapısı söz konusudur. Genel

olarak NMe_2 'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değiştirdiği zaman artar. Bylece trans non-geminal bileşiğinin NMe_2 protonlarının perdelenmesi cis izomerlerine kıyasla daha düşüktür. Benzer perdelenmeler non-geminal bis(dimetilemino)florür ve bis(etilamino)-bromosiklofosfazenlerde de görülmüştür. N-H protonlarının kimyasal kaymaları geminal ve non-geminal ürünlerin ayırt edilmesinde önemli ip uçları verebilmektedir. Non-geminal yapıda NH protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri $\delta = 3,6-3,9$ iken geminal ürünlerde $\delta = 2,2-2,9$ olduğu görülmüştür.

2.1.12 Fosfazenlerle İlgili Yapılmış Olan çalışmalarının zetleri

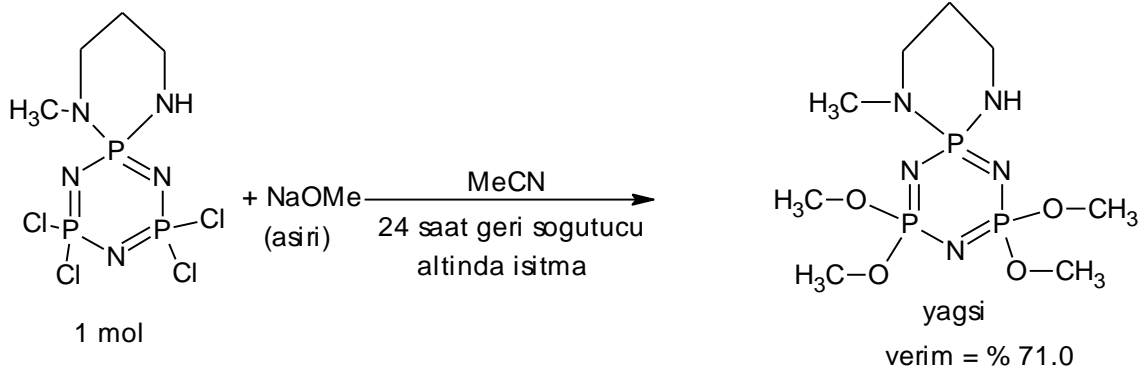
2.1.12.1 Fosfazenlerin Metanol ile Reaksiyonları

Alkollerin trimer ile reaksiyonu, ilk olarak Lipkin (1940); tarafından incelendi. Lipkin metal alkoksitlerini alkol zltisinde oluşturdu. Reaksiyon ortamında hidrojen klorür ve alkil klorür oluştuğunu fakat oluşan ürünlerin yapılarının belirlenemediği rapor edilmiştir. Metanol'n trimer ile reaksiyonu, Dishon ve Goldschmidt tarafından incelendi (Goldschmidt ve Dishon, 1948). Onlar, trimer ile metanolün reaksiyonunu benzen içerisinde gerçekleştirdiler. Reaksiyon sonucunda renksiz sıvı halde, kolay bozunabilir polimerleşme yatkınlığı fazla olan fosfonitrilik dimetilester elde ettiler (şekil 2.40).



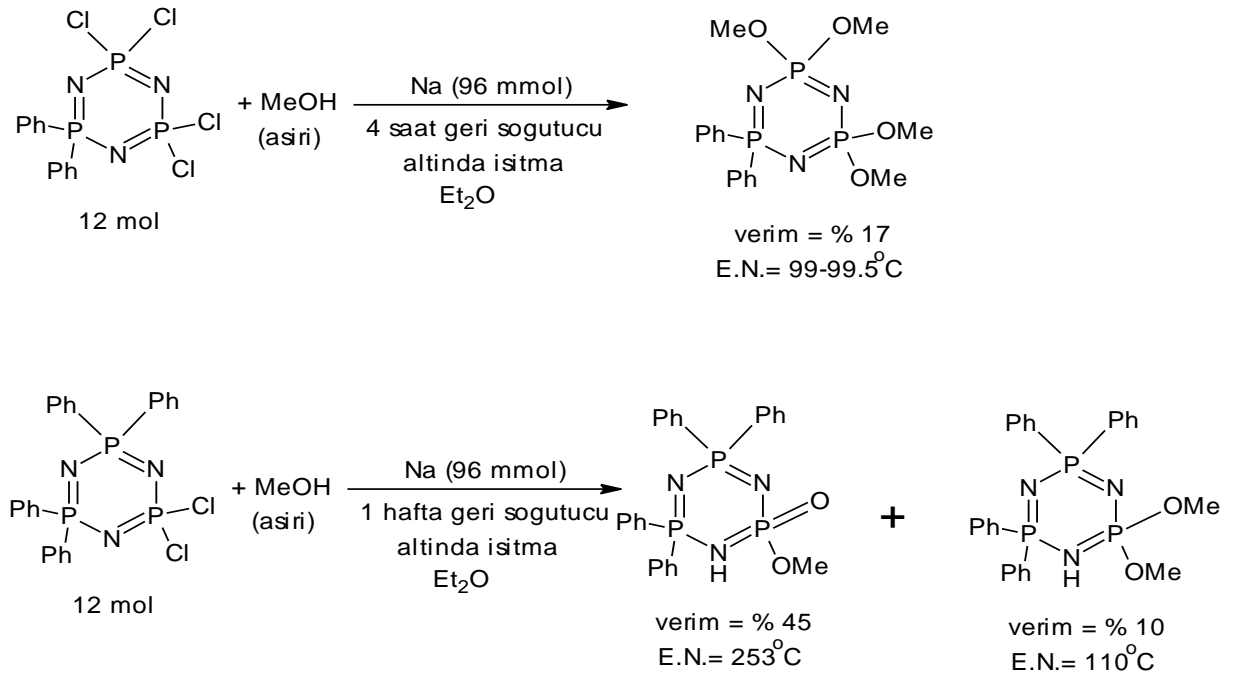
şekil 2.40 Trimer ile Metanol'n Reaksiyonu

Trimerin spiro-N-metil,3-diaminopropan türevinin reaksiyonda serbest metanol yerine bu alkolün sodyum tuzu ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (şekil 2.41) (Kumar ve Kumara ,1994).



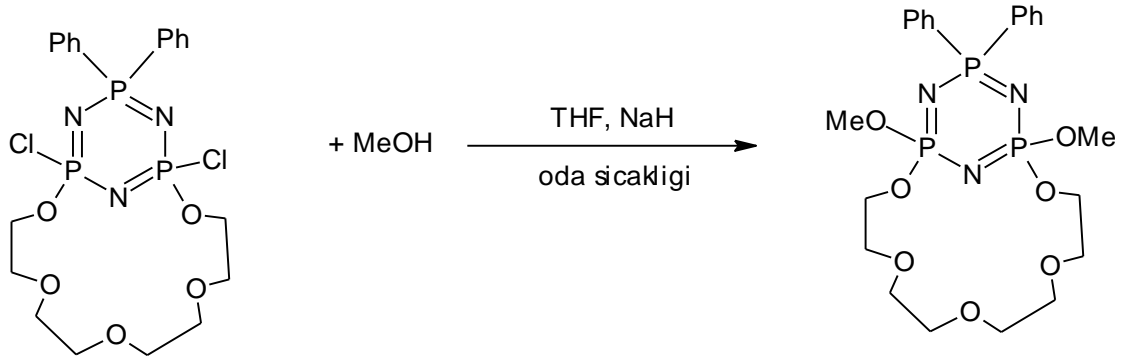
Şekil 2.41 Spiro-N-metil1,3-diaminopropan türevi siklotrifosfazatrien ile metanolün reaksiyonu

Fenil süstitüe klorofosfazen bileşiklerinin değişik şartlarda metanol ile reaksiyonları gerçekleştirilmiş ve reaksiyon şartları incelenmiştir (Şekil 2.42) (Shaw, 1967).



Şekil 2.42 Fenil süstitüe siklotrifosfazatrien bileşiklerinin metanol ile reaksiyonları

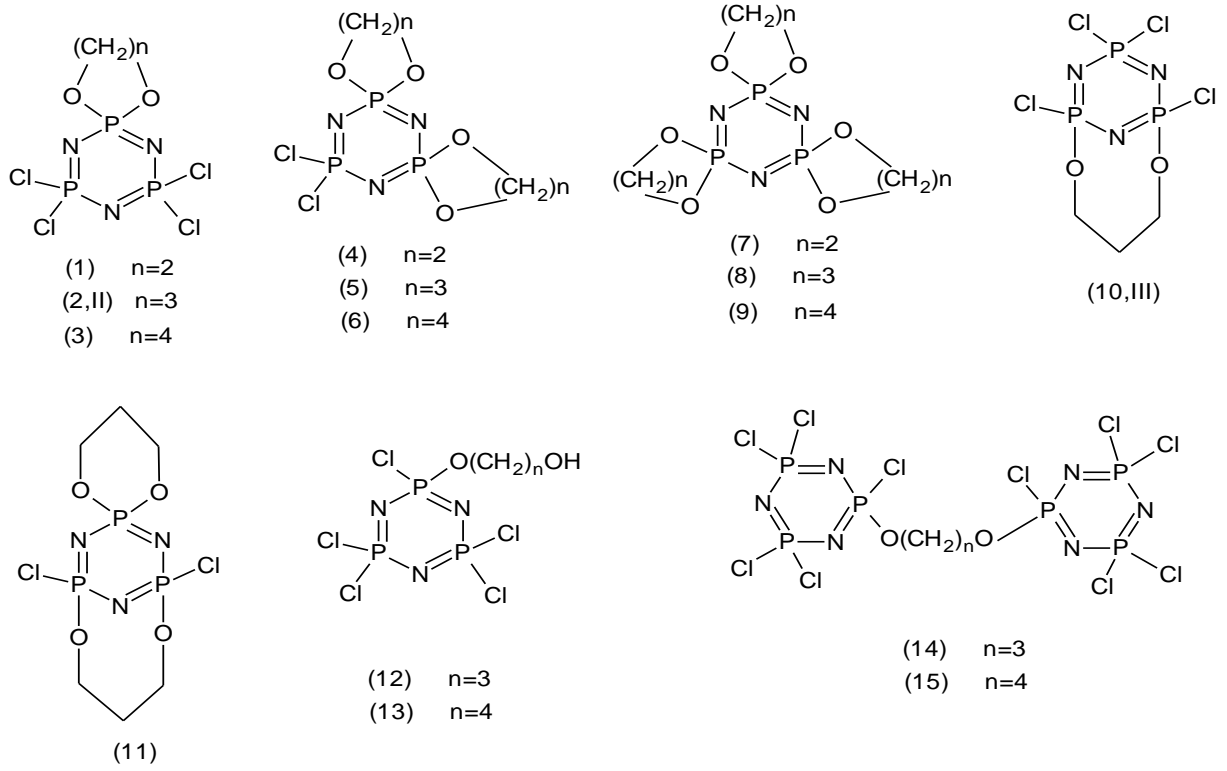
Shaw (2002) tarafından yapılan bir başka çalışmada; 2,2-difenil-4,6-cis-oksitetra(etilenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin, metanol ile oda sıcaklığındaki reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve oluşan ürünler incelenmiştir (Şekil 2.43).



Şekil 2.43 2,2-difenil-4,6-cis-oksitetra(etilenoksi)siklotrifosfazatrien bileşiğinin metanol ile reaksiyonu

2.1.12.2 Trimerin Etandiol, 1,3-Propandiol ve 1,4-Bütandiol ile Reaksiyonları

Alkubaisi (1989) ve çalışma arkadaşları trimerin piridin varlığında, diklorometan ve dietil eter gibi çözücülerde, etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4- bütandiol ile reaksiyonlarını incelemişlerdir. Bu reaksiyonların sonunda oluşması muhtemel dört yapı tipine de örnek teşkil eden 15 bileşik izole etmişlerdir. Bileşiklerden dokuzu spiro, biri ansa, biri spiro-ansa, ikisi köprülü ve ikisi açık zincirli yapıdadır. Monospiro (1,2-II,3), dispiro (4,5,6), trispiro türevler (7,8,9) en yüksek verimle elde edilen ürünlerdir. Bunlara ek olarak monoansa (10-III), monospiro-monoansa (11), açık zincir (12,13) ve köprülü (14,15) türevleri de elde edilmiştir (Şekil 2.44).



Şekil 2.44 Trimerin Etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol Türevleri

Trimerin piridin varlığında diklorometan içerisinde etandiol ile gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda monospiro, dispiro ve trispiro türevleri (1,4,7) en yüksek verimle elde edilen ürünlerdir. Spiro türevlerinden farklı olarak köprülü ve açık zincir türevleri de gözlenmiş fakat saf halde izole edilememiştir.

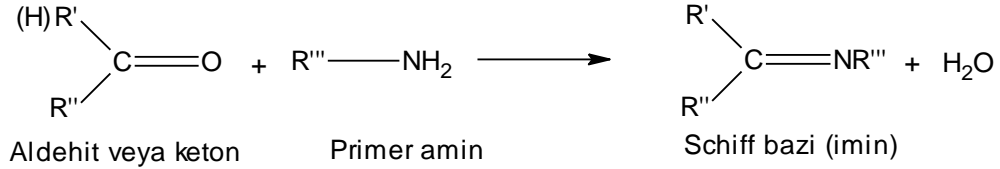
Trimerin piridin varlığında, dietileter içerisinde 1,3-propandiol ile gerçekleştirilen reaksiyonunda spiro yapısındaki türevler (2-II, 5, 8) ana ürün olarak oluşmuştur. Ansa türevi (10-III) az miktarda izole edilebilmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda spiro-ansa yapısındaki bileşiğin (11), di-spiro yapısındaki bileşiğe (5) oranla daha az, köprülü bileşiğin de (14) açık zincir bileşiğine (12) göre daha yüksek verimle oluştuğu gözlenmiştir.

Trimerin piridin varlığında, dietileter içerisinde 1,4-bütandiol ile gerçekleştirilen reaksiyonlarında 5 farklı ürün elde edilmiştir. Bunlar monospiro, dispiro, trispiro, köprülü ve açık zincirli yapılardır. Oluşan ürünler incelendiğinde ise en yüksek verimle oluşan ürünlerin monospiro, dispiro, trispiro (3, 6, 9) ve köprülü (15) yapısındaki türevlere ait olduğu rapor edilmiştir (Alkubaisi, 1989).

Yapılan bu çalışmalar sonucunda da, az miktardaki nemin bile reaksiyon verimini azalttığı, istenen ürünlerin oluşum hızlarını yavaşlattığı, ürünlerin kristallenmesinde güçlüklerle sebep olduğu ve dolayısıyla tek kristal X ışını yapı aydınlatması için gerekli kristal oluşumunda yetersizlikler meydana getirdiği belirtilmiştir.

2.2 Schiff Bazları

Schiff bazları (imin) karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonundan elde edilen kondenzasyon ürünleridir (Şekil 2.45). Reaksiyon sonucunda oluşan C=N çift bağına “azometin bağı” denir. N-sübstitüe iminler ilk kez 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff (Schiff, 1869) tarafından kullanıldıkları için “Schiff Bazı” olarak adlandırılmışlardır. Ligand olarak ise, Pfeiffer tarafından ilk kez kullanılmışlardır (Pfeiffer vd., 1937). Bu tarihe kadar ligand olarak sadece küçük moleküller (CN⁻, C₂O₄²⁻, H²O, NH³, vb.) bilindiği için böylesine büyük moleküllerin ligand olarak kullanılması önemli bir çalışma olarak kabul edilmiş ve pek çok metalle kompleksleri yapılmıştır.



Şekil 2.45 Schiff bazı oluşumunun genel seması

Schiff bazlarının sınıflandırılması türedikleri amin bileşimine göre yapılabilir. Primer bir amininden oluşan Schiff bazlarına imin, anilinden oluşanlara anil, hidrazinden oluşanlara hidrazon, semikarbazitlerden oluşanlara semikarbazon, hidroksil aminlerden oluşanlara ise oksim denir. Schiff bazları genellikle türetildikleri keton veya aldehitin adına –imin kelimesi eklenerek veya –ketimin ve aldimin sonekleri kullanılarak adlandırılırlar.

Aldehitler çok kolay bir şekilde primer aminlerle reaksiyon verip Schiff bazlarını oluştururken, bu işlem ketonlarda aldehitler kadar kolay olmamakla birlikte bir çok faktöre bağlıdır. Ketonlardan Schiff bazı elde edebilmek için, katalizör seçimi, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturacak bir çözücünün seçilmesi, uygun pH ve reaksiyon sıcaklığı gibi bir çok faktörün göz önüne alınması gerekmektedir.

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonuna göre reaksiyon sonunda bir mol su açığa çıkmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir. Bu nedenle azeotropik damıtma yada Na₂SO₄ gibi nem çekici maddelerle veya moleküler elek ile denge sağa kaydırılır. Azeotropik damıtma yapabilmek için kondenzasyonlar genellikle su ile azeotropik bir karışım yapabilen (etanol vb.) çözücülerde yapılır. Schiff bazları genellikle alkalilere dayanıklı olmakla beraber asidik ortamlarda hidroliz olurlar ve kendilerini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerine ayrılırlar (Aydoğan, 1993).

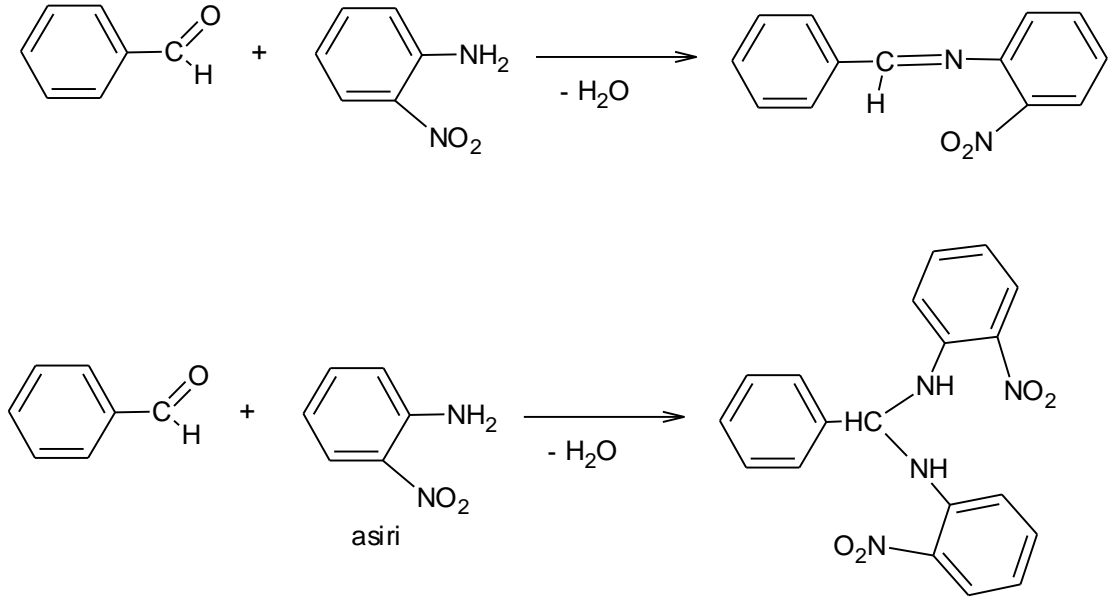
İminler kendilerine karşılık gelen aminlere oranla daha zayıf bazlardır. Bunun nedeni amin yapısında imin yapısı oluşumu sırasında azot atomu sp^3 hibritlesmesinden sp^2 hibritlesmesine dönüşmesi ve böylelikle bazıklığın büyük ölçüde azalmasıdır. C=N sistemi absorpsiyonu ultraviyole bölgesindedir. Fenil gruplarıyla olan konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Bu sistemin infrared titreşim gerilimleri genellikle $1610-1670\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülür. Aromatik halkada halojen gibi deaktive edici bir süstitüent varsa absorpsiyonun dalga boyu azalır, genellikle aril alkil ketiminler arasındaki değerlerde absorpsiyon yaparlar. C=N sisteminin absorpsiyonu metal komplekslerinde $20-70\text{ cm}^{-1}$ kadar değişir (Kayan, 2004).

2.2.1 Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonunda aldehitte para konumunda elektron çekici bir süstitüentin bulunmasının reaksiyon hızını arttırdığı görülürken, bu grubun aminde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı gözlenmiştir. Tersiyer alkil gruplarına sahip aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarda imin verirler.

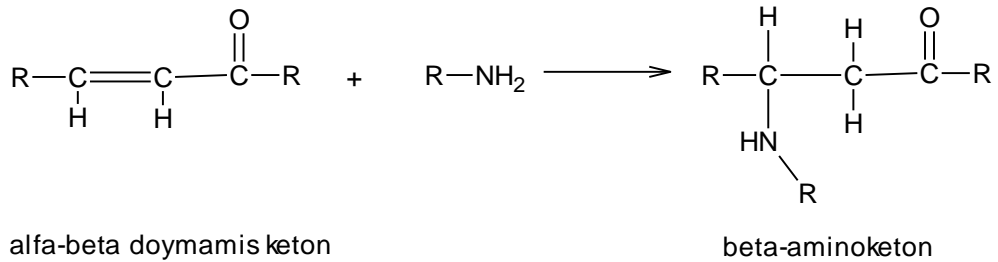
Ketonlardan özellikle aromatik ketonlardan Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon esnasında oluşan suyun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi sorunları ortaya çıkar. Ketonların daha az reaktif olmaları, aldehitlerden daha fazla sterik engelli olmalarıyla açıklanır. Aromatik ketonların aminlerle reaksiyonu alifatik ketonlarla reaksiyonundan daha yavaştır.

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemi vardır. Örneğin, o-nitroanilin benzaldehitin asırısı ile tepkimeye girdiğinde N-benzilidilen-o-nitroanilin Schiff bazı oluşur (Layer, 1963). Oysa aynı reaksiyon nitroanilin asırısı kullanılarak yapılırsa başka bir nitro bileşiği meydana gelir, beklenen Schiff bazı oluşmaz (Reeves, 1966). Güçlü elektron çekici olan nitro grubu karbon azot çift bağındaki karbon atomunu elektron bakımından zayıflatır. Başka bir amin molekülü (asırısı bu bağa kolaylıkla saldırır (Şekil 2.46).



Şekil 2.46 Orto nitroanilinın benzaldehit ile iki ayrı şekilde tepkimesi

α -, β -, Doymamıs ketonlar aminlerle azometin bileşikleri vermezler. Bu ketonlar çift baga katılma reaksiyonu sonucu β -aminoketonları verirler (Şekil 2.47).



Şekil 2.47 α -, β -Doymamıs ketonların aminlerle tepkimesi

α -Aminoasitlerin oluşturdıkları Schiff bazları yeterince kararlı olmadıklarından dolayı izole edilemezler. Amonyakla tepkimeden elde edilen iminler dayanıklı değildirler ve bekletildiklerinde polimerleşirler.

Schiff bazlarının metal kompleksleri sentezlenirken ise aşağıdaki üç yöntem kullanılır;

- 1- Metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileşmesi,
- 2- Aldehit, amin ve metal tuzunun template (kalıp etkisi) olarak kondenzasyonu,
- 3- Aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonu.

Alkoldeki çözünürlüklerinden ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturmalarından dolayı metal asetatlar en uygun reaktantlardır. Metal nitrür ve klorürlerin kullanımı, ligandın öncelikle NaOH veya KOH ile etkileştirildikten sonra mümkün olmaktadır. Bilinen yöntemler arasında

en etkili olanı ligandı öncelikle sentezleme ve izole etmeyle baslar. İki değerlikli metal iyonları (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve VO^{2+}) yaygın olarak kullanılır. Schiff bazları uygun geçiş metal tuzları ile metanol veya etanol çözeltisi içerisinde reaksiyona sokulur. Genellikle ligandı deprotonlamak için asetat ve hidroksit tuzları kullanılır (Kayan, 2004)

2.2.2 Schiff Bazlarının Kullanım Alanları

Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca fotokromizm (ısıma ile etkilesince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon siddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır (Yeap, 2003).

Genelde renksiz katılar olmalarına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden yararlanılarak boya endüstrisinde kullanılabilirler (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi). Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşiklerin sentetik ksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu gibi özelliklerin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır (Erturan vd. 1997). Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, kauçuk hızlandırıcı ve kimyasal aracı olarak da kullanılabilirler. Schiff bazları ayrıca fungusid (mantar öldürücü) ve insektisit (böcek öldürücü) ilaçların bileşiminde bulunabilirler (Tezcan, 1974). Schiff bazları hem katalitik hidrojenasyon hem de kimyasal reaktiflerle istenilen aminlere indirgenerek daha komplike aminler elde edilebilir.

Salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi alkilen diaminlerle reaksiyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gazolin içinde metal deaktivatörü olarak kullanılırlar. Polisiloksan ve PVC'nin (polivinil klorür) stabilizasyonu için disalisilidenpropilendiamin kullanılmaktadır. Aynı zamanda bu Schiff bazının nikel selatının termoplastik reçineler için ısı stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu bildirilmiştir (Othmer, 1938)

Son zamanlarda Schiff bazlarının geçiş metal komplekslerinin kimyasına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanları bulmalarından dolayı artmıştır. Bu kompleksler, substrat kirallığını sağlarlar, homojen ve heterojen katalizörlerin çözünürlüğünü ve kararlılığını arttırırlar. Bundan başka elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin daha fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin anti bakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur (Seron vd., 1997; Gaber vd., 1989), kobalt komplekslerinin oksijen ayrılması ve taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model

olarak kullanıldığı (Chen vd., 1989; İsse vd., 1991; Felicio vd., 2001), platin komplekslerinin anti tümör aktivite gösterdiği (Kuduk, 1994), fenollerin (Eichorn vd., 1997), ve olefinlerin (Botteghi vd., 1991) oksidasyonu gibi katalitik tepkimelerde kullanıldığı bilinmektedir. Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti- statik madde olarak ve bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadırlar.

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER VE CİHAZLAR

3.1. Kimyasal Maddeler

Tablo 3.1 Kullanılan kimyasal maddeler

<i>Madde adı</i>	<i>Firma adı</i>	<i>Katalog No</i>
Dietileter	Merck	100926
Kloroform	Merck	822265
Metanol	Merck	106008
Etanol	Merck	818761
Sodyum karbonat	Merck	106398
Sodyum sülfat	Merck	822286
Diklorometan	Merck	822271
n-hekzan	Merck	822280
Silikajel tabakalar	Merck	105554
Silikajel 60 HF	Merck	1077739
Sülfürik asit	Merck	112080
Nitrik asit	Merck	100456
Sodyum hidroksit	Merck	106498
Turnosol kağıdı	Merck	109486
Paladyum metali	Merck	119225
Hidrazin hidrat	Merck	804608
Salisil aldehit	Merck	827636
Aseton	Merck	822251
Potasyum karbonat	Merck	104928
Hekzaklorosiklotrifosfazen	Aldrich	481947
Potasyum hekzaflorofosfat	Aldrich	515973
Alüminyum tabakalar	Merck	113948
Alüminyum	Merck	112233
THF	Merck	107025
Asetonitril	Merck	100003

3.2. Kullanılan Cihazlar

- 1- IR : Perkin Emler Spectrum One Bv 5.0 (KBr tekniği ile)
- 2- ¹H NMR ve ¹⁵P NMR spectra spektrofotometre : Varian UNITY INOVA 500 MHz
- 4- LC/MC spektrofotometre : Finnigan LCQ Advantage MAX
- 5- UV-vis spektrofotometresi : Agilent 8453
- 6- TLC ve UV-Vis model, 50 Mz UVP (Ultraviole Lamba)
- 8- Distile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water
- 9- Analitik terazi : Agust Sauter D-7470
- 10- TGA-DSC Cihazı : TA SDT Q 600
- 11- Elementel Analiz Cihazı : Thermo Finnigan Flash EA 112

3.3. Uygulanan Yöntemler

Tüm reaksiyonlar inert gaz olan argon atmosferinde gerçekleştirildi. K₂CO₃ 300°C'de 3 saat boyunca kurutulduktan sonra kullanıldı. Solventler standartlara göre saflaştırıldı ve kurutuldu (Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry ,5th ed.; D.S.Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, 1989) 2,2'-dioksi-1,1'-bisfenil, 2,2-dikloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]siklofosfazen (2Cl-CP) (Ainscough vd., 2007; Juris vd., 1988; Sun vd., 2001; De Silva vd., 1997; Metcalfe ve Thomas, 2003) ve salisildenimino-1,10-fenantrolin (F.T. Elmali, N. Demirhan, H. Duman, U. Avcıata, Reviews in inorganic chemistry accepted) literatürlere göre hazırlandı. 2Cl-CP'nin saflaştırılmasında silikajel kolon kullanılırken CS-CP için kolonda nötral alumina plaka ve alumina tozu kullanılmıştır.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. Sentezler

4.1.1. Daha Önce Sentezlenmiş Olan Başlangıç Maddelerinin Sentezi

4.1.1.1. 5- Nitro-1,10-fenantrolinin sentezi (Amouyal, vd; 1990)

20 g (111 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 100 ml oleumda (%25 SO₃) çözüldü ve derisik HNO₃ ün (d:1,42 g/cm³, yaklaşık %72) 50 ml si karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon ortam sıcaklığının 170 °C nin üstüne çıkmamasına dikkat edildi. Nitrik asit ilavesinden sonra 2 saat sürekli karıştırıldı. Reaksiyon karışımı dikkatli bir şekilde 4000 g buz üzerine döküldü. Nötral reaksiyon karışımı elde edilene kadar %30 luk NaOH çözeltisiyle ilave edildi. Aşırı durumda turnusol kâğıdının rengi dönünceye kadar sulandırılmış HNO₃ ilave edilir. 5-Nitro-1,10-fenantrolin açık sarı kristal olarak çöktü. Çözelti buchner hunisi ile süzüldü. Reaksiyonun çözünebilir maddeleri ayırabilmek için soğuk suyla yıkandı. Elde edilen ürün açık sarı kristal yapıdaki madde 50–60 °C etüvde bir gün bekletilerek kurutuldu.

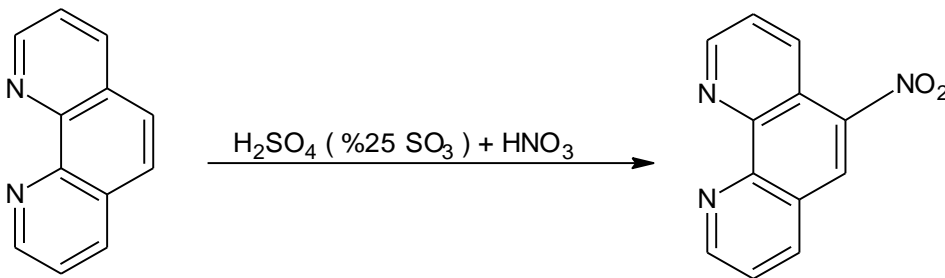
IR : $\nu = 3042, 1418-1384$ (Ar-CH), $1618, 1588$ (Ar-CN), $1518-1505, 1345$ (NO)cm⁻¹

Formül : C₁₂H₇N₃O₂

Erime noktası : 197-198 °C

Verim : % 85

Çözücü : Metanol, etanol, kloroform ve aseton

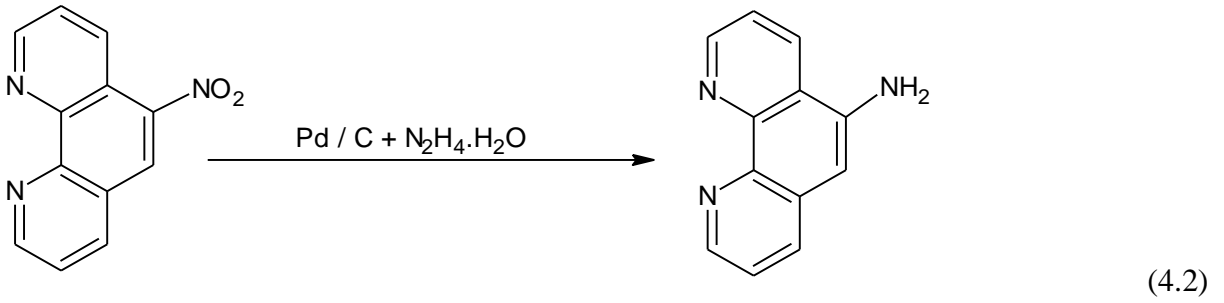


(4.1)

4.1.1.2. 5- Amino-1,10-fenantrolin Sentezi (Gillard ve Hill; 1974)

5 g (20,75 mmol) 5-nitro -1,10-fenantrolin 200 ml etanol içerisinde çözüldü. Çözeltinin içine 2 gr Pd/C eklendi ve 25 ml hidrazin hidrat damla damla 15 dakika süreyle elde edilen karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışım 8 saat refluks edildi. Balonun içerigi sıcakken süzüldü, çözücününün 2/3 ü rotaryde uzaklaştırıldı. Çözelti bir gün buzdolabında bekletildi. Elde edilen kristaller süzüldü ve soğuk suyla yıkandı. Elde edilen koyu sarı renkli madde etüvde 40 °C de kurutuldu.

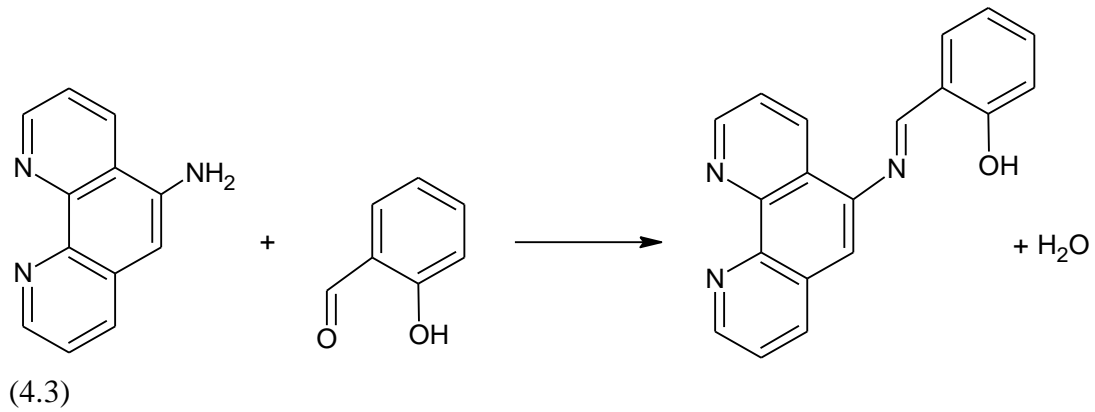
IR : $\nu = 3416-3318(\text{NH}), 3060, 1505-1406 (\text{Ar-CH}), 1634,1593 (\text{Ar-CN})\text{cm}^{-1}$
 Formül : $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$
 Erime noktası : $254\text{ }^\circ\text{C}$
 Verim : 35%
 Çözücü : Metanol, etanol, kloroform ve aseton



4.1.1.3 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin Sentezi (Elmalı, vd; 2009)

1,5 g (7,69 mmol) 5-amino -1,10-fenantrolin 50 ml etanolde çözüldü. Ardından 20 ml dietil eter ve 100 ml etanol karışımı içinde bulunan 0,9 ml salisil aldehyd (0.93 g, 7.69mmol) ilave edildi. Çözelti 4,5 saat refluks edildi. Çözelti hacminin $\frac{3}{4}$ üne kadar evapore edildikten sonra 1 gün buzdolabında çökmeye bırakıldı. Elde edilen çökelti süzüldü, su ve dietil eter ile yıkandı ve kurutuldu.

IR : $\nu = 3049, 1483-1457(\text{Ar-CH}), 1613-1572 (\text{Ar-CN}), 1721 (\text{CN})\text{cm}^{-1}$
 Formül : $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$
 Erime noktası : $178-180\text{ }^\circ\text{C}$
 Verim : $\% 78$
 Çözünürlük : Metanol, etanol, kloroform ve aseton



4.1.1.4 4.4,6.6-Bis[spiro(2'',2''''-dioksi-1'',1''''-bifenil)] siklotrifosfazen (2Cl-CP) Sentezi (Carriedo, vd; 1996)

0,327 g (2.0 mmol) bifenil-2,2''-diol 30 ml aseton içinde çözüldü ve çözülmüş olan solüsyon 0 °C''ye soğutuldu. Daha sonra katı olarak 0,691 g (5.0 mmol) K₂CO₃ ve 0,348 g (1.0 mmol) trimer eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı diklormetan ile (5x25 ml) ekstrakte edildi. 83 % verimle beyaz katı ürün elde edildi. Ürün CH₂Cl₂ / Hekzan karışımında kristallendirildi.

IR : $\nu = 3063, 1499-1437$ (Ar-CH), 1090 (P-O), 1161, 870-859(PNP) cm⁻¹.

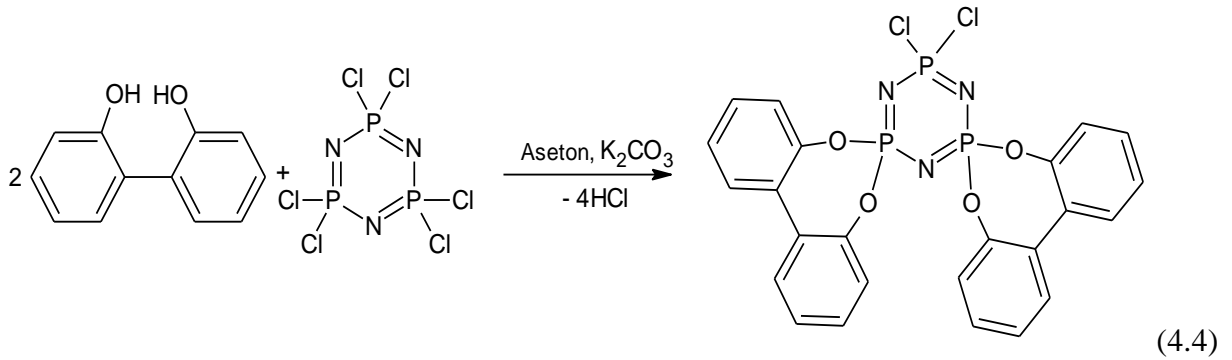
ES-MS(CHCl₃): m/z 574 (M), 576 (M²⁺).

Formül : C₂₄H₁₆C₁₂N₃O₄P₃

Erime noktası : 194-196 °C

Verim : % 83

Çözücü : Aseton, kloroform, diklormetan, metanol ve etanol



4.1.2. Yeni Maddelerin Sentezi

4.1.2.1 2-Kloro-2-salisilidenimino-1,10-fenantrolino-4.4,6.6-bis[spiro(2'',2''''-dioksi-1'',1''''-bifenil)]siklotrifosfazen (CS-CP) Sentezi

1,066 g (3,56 mmol) 5-salisilidenimino-1,10-fenantrolin aseton içinde çözüldü 0 °C''ye soğutuldu. Daha sonra karışıma katı 2,46 g (17,82 mmol) K₂CO₃ eklendi ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. 2,043 g (3,56 mmol) 2Cl-CP''nin asetondaki çözeltisi 1 saat içinde damla damla reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 3 gün boyunca karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı içindeki solvent evaporatörde buharlaştırıldı. Ürün diklormetan ile (5x25 ml) ekstrakte edildi. Beyaz katı haldeki ürün solvent uzaklaştırıldıktan sonra % 69,1 verimle elde edildi. Daha sonra, CH₂Cl₂ / Hekzan (3:1) karışımında

kristallendirilerek saflaştırıldı. Ürün aseton, metanol, etanol, DMSO, kloroform ve diklormetanda çözünmektedir.

IR : $\nu=$ 3063, 1477-1437 (Ar-CH), 1602(Ar-CN), 1693 (C=N_{imin}), 1092 (PO), 1168, 891-875(PNP) cm⁻¹.

¹H NMR (CDCl₃) : δ : 9.72 ppm (s, 1H, CH=N), 7.39-9.72 ppm (m, 11H, salisil-1,10-fent.), 6.95-7.44 ppm (m, 16H, bifenil).

³¹P NMR (303°K, CDCl₃) : δ 30.29-26.23 (m, POOAr), 13.79 (m, POArCl).

ES-MS(CHCl₃) : m/z 877 (M+H+K), 839 (M+2H), 801 (M-Cl).

Elementel Analiz C₄₃H₂₈ClN₆O₅P₃ (837g/mol) :

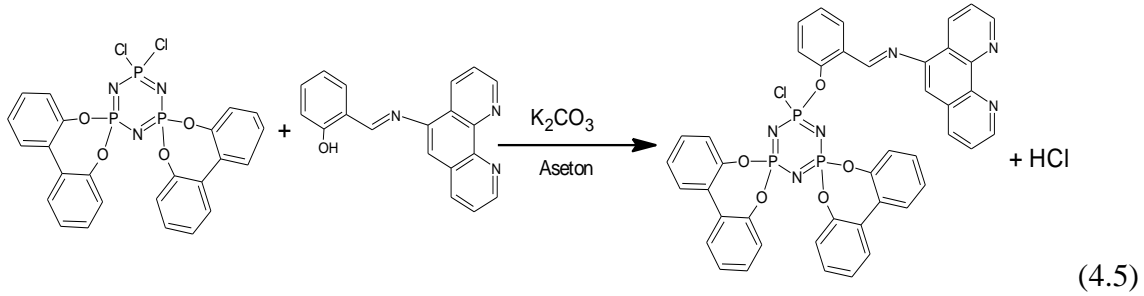
C, 61,70; H, 3,37; N, 10,04 % (Hesaplanan)

C, 61,53; H, 3,47; N, 9,75 % (Bulunan)

Formül : C₄₃H₂₈ClN₆O₅P₃

Erime noktası : 213 °C

Verim : % 69,1



4.1.2.2. 2-Kloro-2- salisilidenimino-1,10-fenantrolino-4,4,6,6-bis[spiro(2',2'')-dioksi-1',1'']-Bifenil]siklotrifosfazen – Ru(II) kompleksinin sentezi [Ru(CS-CP)(bpy)₂](PF₆)₂

CS-CP (0.4 g, 0.477 mmol) ve Ru(bpy)₂Cl₂.2H₂O (0.199 g, 0.477 mmol) karışımı kuru etanol(30 mL) içersinde 2 gün boyunca argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra solüsyon distile su (50 mL) ile seyreltili. Ardından aşırı miktarda potasyum hekzaflorofosfat (KPF₆) ile muamele edildi. Turuncu kompleks çöktürüldü. Çökelti süzüldü, sırası ile dietiler ve su ile yıkandı.

IR : $\nu=$ 3082, 1477-1437 (Ar-CH), 1603(Ar-CN), 1693 (C=N_{imin}), 1093 (PO), 1169, 876, 785(PNP)cm⁻¹.

³¹P NMR (303°K, CDCl₃) : δ 26.50-20.68 (m, POOAr), 12.45 (m, POArCl).

ES-MS(CHCl₃) : m/z 1391 (M+PF₆+4H).

Elementel Analiz [C₆₃H₄₄N₁₀O₅ClP₃Ru](PF₆) (1540g/mol) :

C, 49.12; H, 2.88; N, 9.09 % (Hesaplanan)

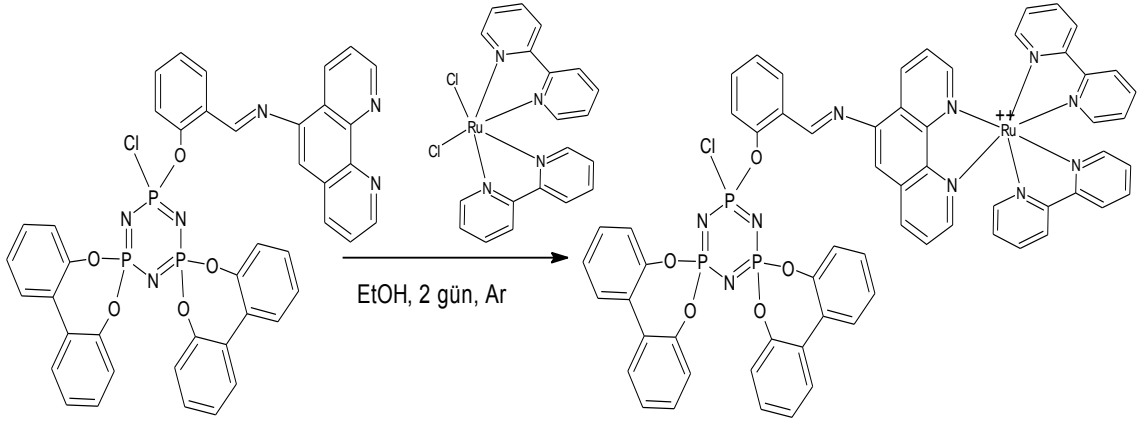
C, 49.05; H, 3.10; N, 8.98 % (Bulunan)

Formül : $[\text{C}_{63}\text{H}_{44}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{ClP}_3\text{Ru}](\text{PF}_6)$

Erime noktası : 260-262 °C

Verim : % 76

Çözücü : Metanol, etanol, kloroform ve DMSO

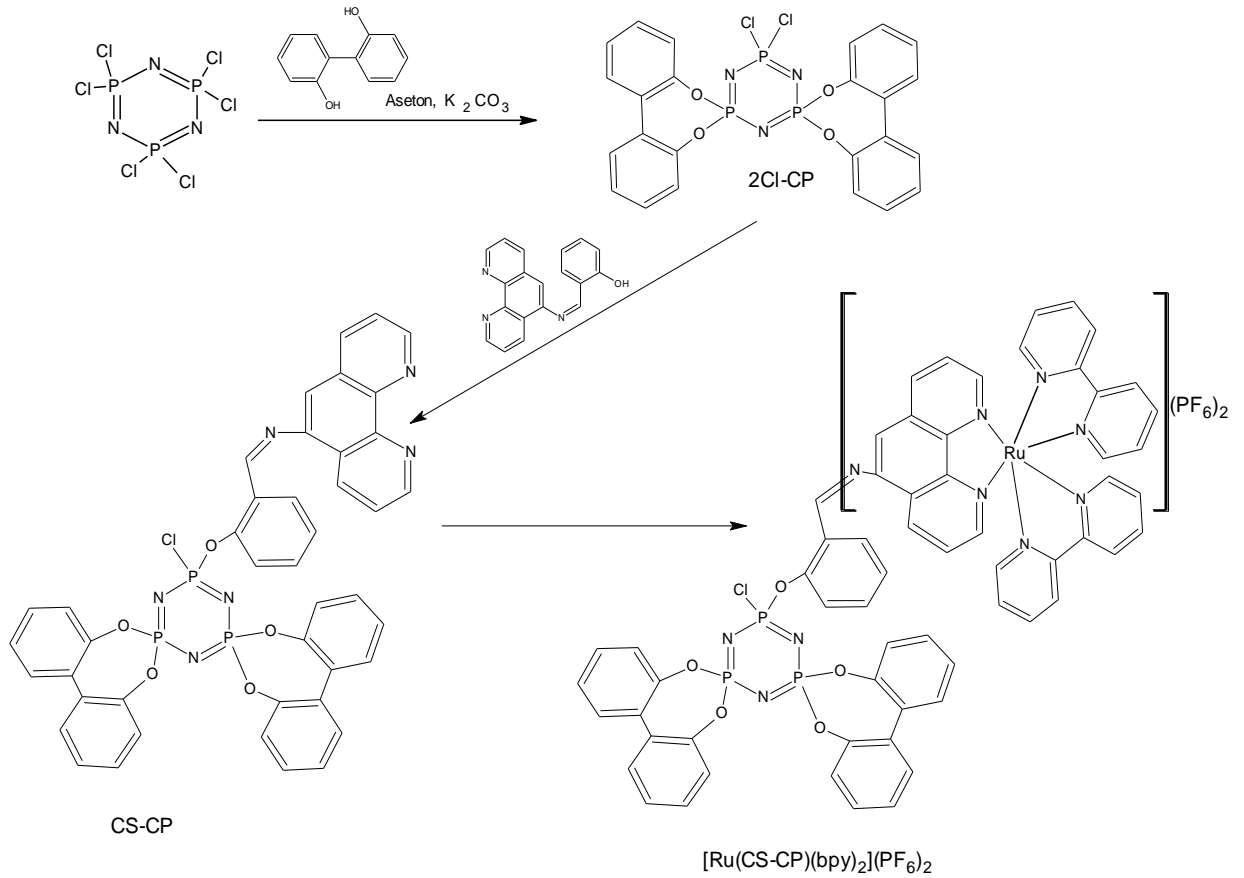


5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

5.1. CS-CP ve $[\text{Ru}(\text{CS-CP})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$ sentezi

Fenoksitrisfosfazen türevi ligant, 2Cl-CP ile 5-salisidenimino-1,10-fenantrolinin HCl tutucu olarak K_2CO_3 , çözücü olarak aseton ortamında ve inert atmosferde (Ar) reaksiyonundan %69.1 verimle elde edildi. CH_2Cl_2 -Heksan (3:1) karışımında saflaştırıldı.

Fenoksifosfazen türevinin Ru(II) kompleksi, 2-kloro-2-salisildenimino-1,10-fenantrolino-4,4,6,6-bis[spiro(2'',2''''-dioksi-1'',1''''-bifenil)]siklotrifosfazen ve $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile çözücü olarak etanol ve argon atmosferinde ve aşırı miktarda potasyum hekzaflorofosfat (KPF_6) ile muamele edilerek turuncu renkteki PF_6 tuzu halinde sentezlendi ve THF ile kristallendirildi. Reaksiyon akışı Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1 Genel reaksiyon akışı

5.2 Sentezlenen maddelerin karakterizasyonu

5.2.1 ATR-IR yorumu

4000-650 cm^{-1} aralığında, başlangıç maddelerinin, ligandın ve Ru(II) kompleksinin IR spekturumu alındı.

Başlangıç maddemiz olan 1,10-fenantrolin monohidrat'ın şekil 5.2'de yer alan IR spektrumunu incelediğimizde, 3400-3200 cm^{-1} arasında yer alan geniş pik bileşiğin hidrat içermesi nedeniyle H_2O molekülündeki OH gerilmesine, 3060 cm^{-1} 'deki aromatik halkadaki C-H gerilmesine aittir. Fenantrolin halkasındaki C=N grubuna ait pikler ise 1644 ve 1616 cm^{-1} arasında görülmektedir.

Sentezlenen ilk madde olan 5-nitro-1,10-fenantrolin, 1,10-Fenantrolin monohidrattan yola çıkarak nitrolama reaksiyonu sonucunda sentezlendi. 5-Nitro-1,10-fenantroline ait IR spektrumunda (Şekil 5.3) 1518-1505 cm^{-1} de asimetric NO ve 1345 cm^{-1} de simetric NO pikleri görülmektedir. 1,10-Fenantrolin'e ait spektrumda bulunmayan bu pikler beklenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun dışında 3401 cm^{-1} de hidrat nedeniyle OH piki, 3042 cm^{-1} , 1418-1384 cm^{-1} deki aromatik yapıyı kanıtlayan pikler ve 1618-1588 cm^{-1} de halkadaki C=N bağlarına ait pikler görülmektedir.

Şekil 5.4'de deki 5-amino-1,10-fenantroline ait IR spektrumda 3060 cm^{-1} de bulunan pik, 2000-1872 cm^{-1} arasındaki overtonlar ve 1505-1406 cm^{-1} deki pikler aromatikliğe ait piklerdir. 3416 ve 3318 cm^{-1} deki kuvvetli absorpsanlar ve 3217 cm^{-1} de gözlenen primer aminlere ait karakteristik omuz piki, NH_2 grubunun oluştuğunu göstermektedir. 1634-1593 cm^{-1} arasındaki pikler ise aromatik yapıdaki C=N lere aittir. Sentezlenen maddeye ait FTIR spektrumda 3416 ve 3318 cm^{-1} de NH_2 grubuna ait kuvvetli absorpsan değerlerinin ortaya çıkması ve 1518-1505 cm^{-1} de görülen NO piklerinin kaybolması, NO_2 grubunun NH_2 'ye dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

Şekil 5.5'de yer alan 5-salisilidenimino-1,10-fenantrolin'in IR Spektrumu incelendiğinde 5-amino-1,10-fenantrolin'in spektrumunda 3416 ve 3318 cm^{-1} yer alan amin grubuna ait pikleri yok olmaktadır. 3049 cm^{-1} de OH grubuna ait geniş bir pikin gözlenmesi ve 1721 cm^{-1} de Schiff bazındaki C=N grubuna ait absorpsan değerinin varlığı 5-salisilidenimino-1,10-fenantrolin bileşiğinin sentezlendiğini, 3049 cm^{-1} de aromatik CH ve 1614, 1572 cm^{-1} de C=N gruplarına ait pikler sentezlenen ürünün beklenen moleküler yapıda olduğunu göstermektedir.

2,2'-Dioksi-1,1'-bifenil e ait FTIR spektrumunda (Şekil 5.6) 3129 cm⁻¹ de karakteristik OH piki 4,6,6-bis[spiro(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)] siklotrifosfazen [N₃P₃(biph)₂Cl₂] nin IR spektrumu şekil 5.7'de gözlenmemiştir. OH pikinin kaybolması ve 1161 cm⁻¹ de PO bağına ait pik ortaya çıkması beklenen reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. 3063 cm⁻¹ de ve 1499-1437 cm⁻¹deki karakteristik aromatik CH piklerinin ortaya çıkması trimer'e bifenilin bağlandığını göstermektedir.

Tablo 5.1 Daha önce sentezlenen bileşiklerin karakteristik ATR-IR spektrum verileri

Bileşik	V _{C-H} (aromatik)	V _{C=N} (aromatik)	V _{NO}	V _{NH}	V _{CN}	V _{PO}	V _{P=N}
5-Nitro-1,10-fenantrolin	3042,1418 -1384	1618,1588	1518- 1505, 1345	-	-	-	-
5-Amino-1,10-fenantrolin	3060, 1505-1406	1634,1593	-	3416- 3318	-	-	-
5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin	3049, 1483-1457	1613-1572	-	-	1721	-	-
2Cl-CP	3063, 1499-1437	-	-	-	-	1090	1161, 870- 859

Tablo 5.2 Yeni sentezlenen bileşiklerin karakteristik ATR-IR spektrum verileri

Bileşik	V _{C-H} (aromatik)	V _{C=N} (aromatik)	V _{CN}	V _{PO}	V _{P=N}	V _{P-Cl}
CS-CP	3063, 1477-1437	1602	1693	1092	1168, 891-875	530-522
[Ru(CS-CP)(bpy) ₂](PF ₆) ₂	3082, 1477-1437	1603	1693	1093	1169, 876-835	531-527

Şekil 5.8'de yeni sentezlediğimiz fenoksitrifosfazen ligandına ait spektrum görülmektedir. 3063 cm⁻¹de aromatiklik, 1168 ve 891-875 cm⁻¹ PNP gruplarına ait absorpsiyon değerleri gözlenmektedir. Başlangıç maddesi olan 5-salisildenimino-1,10-fenantrolinde yer alan 3348 cm⁻¹ deki OH grubuna ait absorpsiyonun kaybolması ürünün beklenen formülde sentezlendiğini göstermektedir. Trimer ile 5-salisildenimino-1,10-fenantrolin'in arasında oluşan PO bağı ise 1092 cm⁻¹ de gözlenmiştir. 5-Salisildenimino-1,10-fenantrolin'e ait Schiff bazı yapısındaki C=N ve fenantrolin halkasındaki C=N pikleri sırası ile 1693, 1602 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Şekil 5.10'da 530-522 cm⁻¹ deki pikler substitue olmamış P-Cl bağına aittir.

Ru(II) kompleksini ATR-IR spektrumunda (Şekil 5.9) ise fenantrolin halkasındaki C=N gruplarına ait 1602 cm^{-1} daki absorbands değerinin 1603 cm^{-1} 'e kaymış olduğu gözlenmiştir. Kayma değerlerinin çok küçük olmasına rağmen koordinasyonun fenantrolin halkasındaki C=N azotundan gerçekleşmektedir (Şekil 5.1). Aynı zamanda imindeki C=N grubuna ait 1693 cm^{-1} deki absorbandsın kompleks yapıda değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Bu verilerden Schiff bazındaki C=N azotunun koordinasyona girmediyi düşünmekteyiz. Bu varsayım daha sonraki açıklamada UV verileri ile kanıtlanmaya çalışıldı. Kompleks yapıda P-N gerilme frekansı 1166 cm^{-1} da gözlenmiştir. $1300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ arasında alınan FTIR spektrumunda (Şek 5.11) $531\text{-}527\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, ligantta olduğu gibi komplekste de substitue olmamış P-Cl nin varlığını kanıtlamaktadır.

5.2.2 UV yorumu

Ligand ve kompleks metanol içerisinde çözülerek solüsyonların $200\text{-}800\text{nm}$ aralığında elektronik spektrumları alınmıştır (Şekil 5.12). Ligandın UV spekturumunda 234 ve 267 nm de iki band muhtemelen $\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bunlar imin grubu ve benzen halkasından ileri gelmektedir.

Kompleks ise 242 , 287 ve 451 nm de olmak üzere üç pik gözlenmiştir. 242 ve 287 nm deki bandlar ligand içi $\pi\text{-}\pi^*$ ve $n\text{-}\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmıştır. Rutenyum kompleksi üç t_{2g} orbitallerindeki 6 d elektrona sahiptir. Dimin ligandı elektronca zengin metal merkezden elektron kabul ederek düşük enerjili π^* orbitallerini sağlar. Bu kompleks metalden liganda güç transferi (MLCT) ile 451 nm de düşük absorpsiyon göstermektedir [$d\pi(\text{Ru}^{\text{II}}) \rightarrow L(\pi^*)$]. Bu band Ru(bpy)₂Cl₂.2H₂O (512 nm) ile kıyaslandığında hipsokromik kayma (daha düşük dalga boyuna kayma) göstermiştir.

5.2.3. TGA-DSC yorumu

Yeni sentezlenen maddelerin yapısı termal analizi TGA-DSC tekniği ile incelenmiştir ($25\text{-}1200\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma ve 100 mL/s N₂ akış hızında). Ligandın ve onun Ru(II) kompleksinin TGA-DSC eğrileri şekil 5.13 ve şekil 5.14'de gösterilmiştir.

Ligandın TGA-DSC eğrisini (Şekil 5.13) incelersek 3 adımda azalma görebilmekteyiz. Bu üç adım hakkında ise şu şekilde yorum yapabiliriz; birinci azalma P-Cl bağı kırılarak yapıdan Cl atomu uzaklaşması şeklinde gerçekleşmektedir (bulunan 4.34% , hesaplanan 4.24%). İkinci azalmada P-O bağları kopmakta buna bağlı olan bir bifenil ve iminofenantrolin grubu yapıdan ayrılmaktadır (bulunan $\%33.23$ ve $\%24,46$, hesaplanan $\%35.6$ ve $\%21,98$). Üçüncü

adımında ise trimere bağlı diğer bifenil grubu kopmaktadır (bulunan 24.46%, hesaplanan 21.98%). N₂ atmosferinde çalışıldığından 1200 °C de kalan maddenin ve karbon siyahı olduğunu düşünmekteyiz.

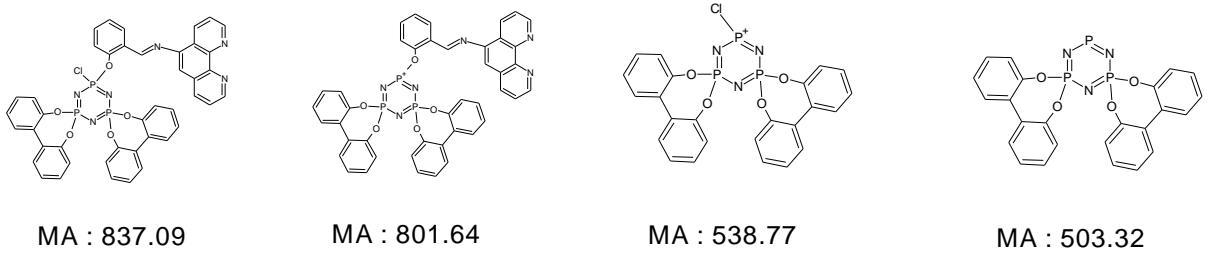
[Ru(CS-CP)(bpy)₂](PF₆)₂'nin TGA-DSC eğrisini incelersek 3 aşamada ayrışmanın olduğunu görmekteyiz. İlk aşamada Cl atomunun uzaklaştığını (bulunan 2.66%, hesaplanan 2.84%), ikinci aşamada P-O bağının kırılmasıyla, 5-salisildenimino-1,10-fenantrolin ile buna bağlı Ru(II) kompleksini içeren yapı fosfazenden ayrıldığını (bulunan 48.98%, hesaplanan 48.85%), üçüncü aşamada ise trimer'e bağlı bulunan bifenil gruplarının her ikisinde ayrıldığını (bulunan 31.41%, hesaplanan 29.47), toplam % 82,95 ağırlık kaybı sonucunda geriye kalan kalıntının karbon siyahı oluşmaktadır.

5.2.4 MS spektrum yorumu

4.4,6.6-Bis[spiro(2'',2''''-dioksi-1'',1''''-bifenil)]siklotrifosfazen (2Cl-CP) LC/MS tekniği ile alınan mass spektrumunda moleküler iyon piki m/z 574 (M), 576 (M²⁺) olarak görülmektedir (Şekil 5.15).

Ligandın MS spektrumdan; Moleküle ait moleküler iyon piki m/z 839 (M+2H), 801 (M-Cl) ve 877 (M+4H+2H₂O) olarak belirlenmiştir (Şekil 5.16).

Liganda ait moleküler iyon piki ve diğer fragmentasyonlardan gözlenen m/z oranları sırasıyla 837, 801, 538, 503'dir (Şekil 5.2). Moleküler iyon piki ve desteklenen Şekil 5.17'deki CS-CP'nin kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri ligandın önerilen yapısını desteklemektedir.



Şekil 5.2 CS-CP'nin LC-MS fragmentasyon türleri

Sentezlenen Ru(II) kompleksinin MS analizi sonucu elde edilen spektrumdan; Moleküle ait moleküler iyon piki m/z: 1391 [M+PF₆+4H] (Şekil 5.18). Bu spektruma göre kompleks oluşumu anlaşılmaktadır.

5.2.5 ¹H-NMR spektrum yorumu

Ligandın CDCl₃-d₆ “de alınan ¹H NMR spektrumunda (Şekil 5.20-21) yapımızdaki protonların rezonans değerleri aromatik hidrojenler ve azometin grubunun rezonansları nedeniyle aşağı alanda gözükmetedir. Azometin grubuna ait (CH=N) kimyasal kayma 9.72 ppm”de singlet olarak gözükmetedir. CS-CP”nin 5-salisildenimino-1,10-fenantrolin grubundaki aromatik hidrojenlerin kimyasal kaymaları 7.39-9.72 ppm arasındaki multiplerden ibarettir. Yapımızdaki bifenil gruplarına ait aromatik hidrojenlere ait kimyasal kaymalar ise 7.40-6.95 ppm arasında multipler olarak yer almaktadır. ¹H-NMR spektrumundan elde edilen veriler moleküler yapıyı desteklemektedir.

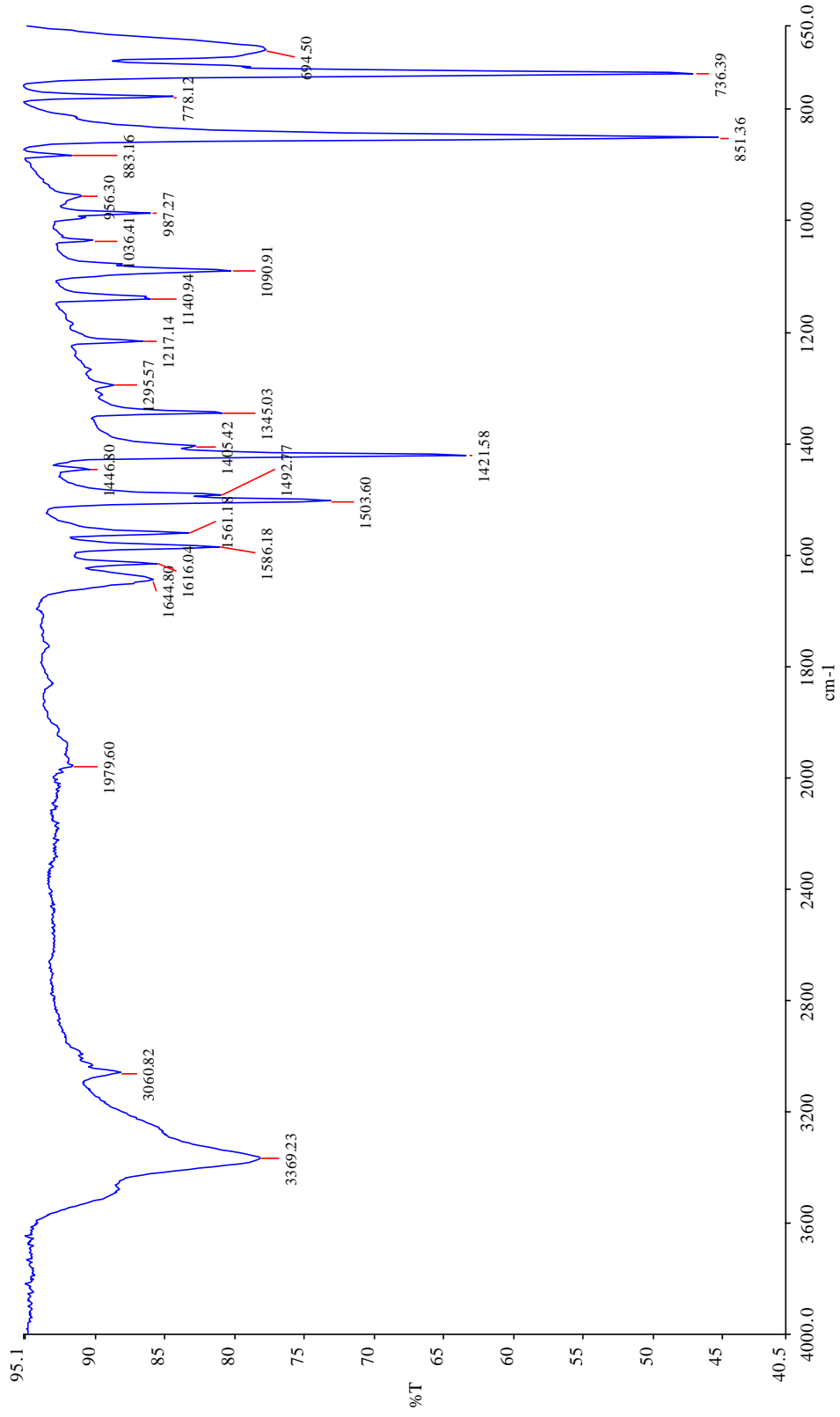
5.2.6 ³¹P NMR spektrum yorumu

CS-CP ve [Ru(CS-CP)(bpy)₂](PF₆)₂”nun protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu CDCl₃ “de alınmıştır. Yapılarımızda birbirinden farklı çevreyesahip 3 fosfor atomu (AX₃ sipin sistemi) mevcuttur. CS-CP”nin ³¹P-NMR spektrumunda (Şekil 5.22) POArCl grubuna ait rezonans 13.79 ppm de multipler olarak tespit edilirken, iki tane olan POOAr gruplarına ait rezonans değerleri 26.23 ve 30.29 ppm de multipler olarak tespit edilmiştir.

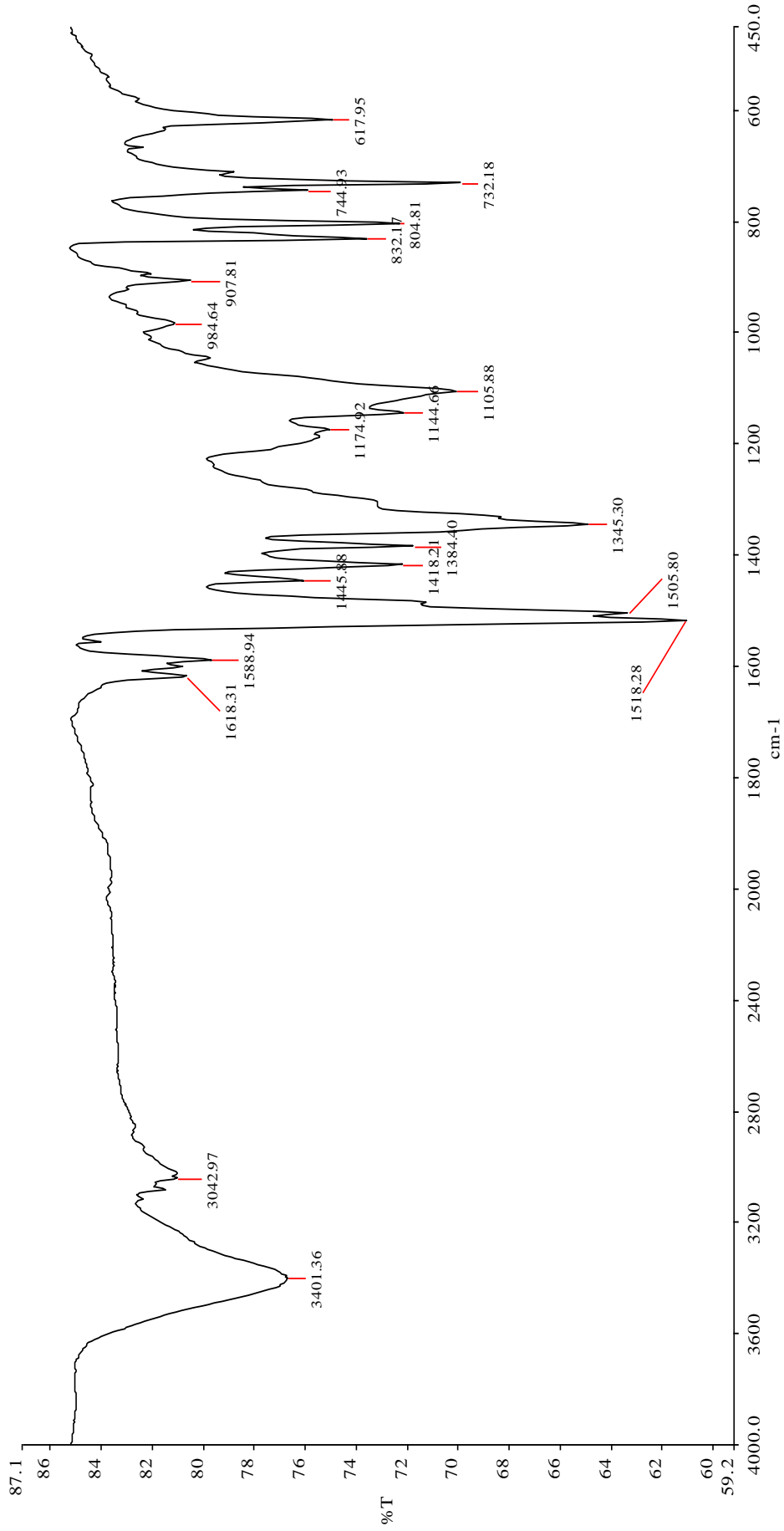
Rutenyum kompleksine ait ³¹P-NMR spektrumunu incelediğimizde ise (Şekil 5.23) POArCl grubuna ait kimyasal kayma 12.45 ppm iken, POOAr gruplarına ait kimyasal kayma değerleri 20.68 ve 26.50 ppm”dir. PF₆⁻ iyonuna ait yedili(septet) pik ise 140 ppm”de gözlenmiştir. PF₆⁻ iyonuna ait bu kayma değerleri, literatür değer değerleri ile uygunluk göstermektedir (Diaz vd., 2009; Ko ve Joo, 1987).

5.2.7 Floresans spektrum yorumu

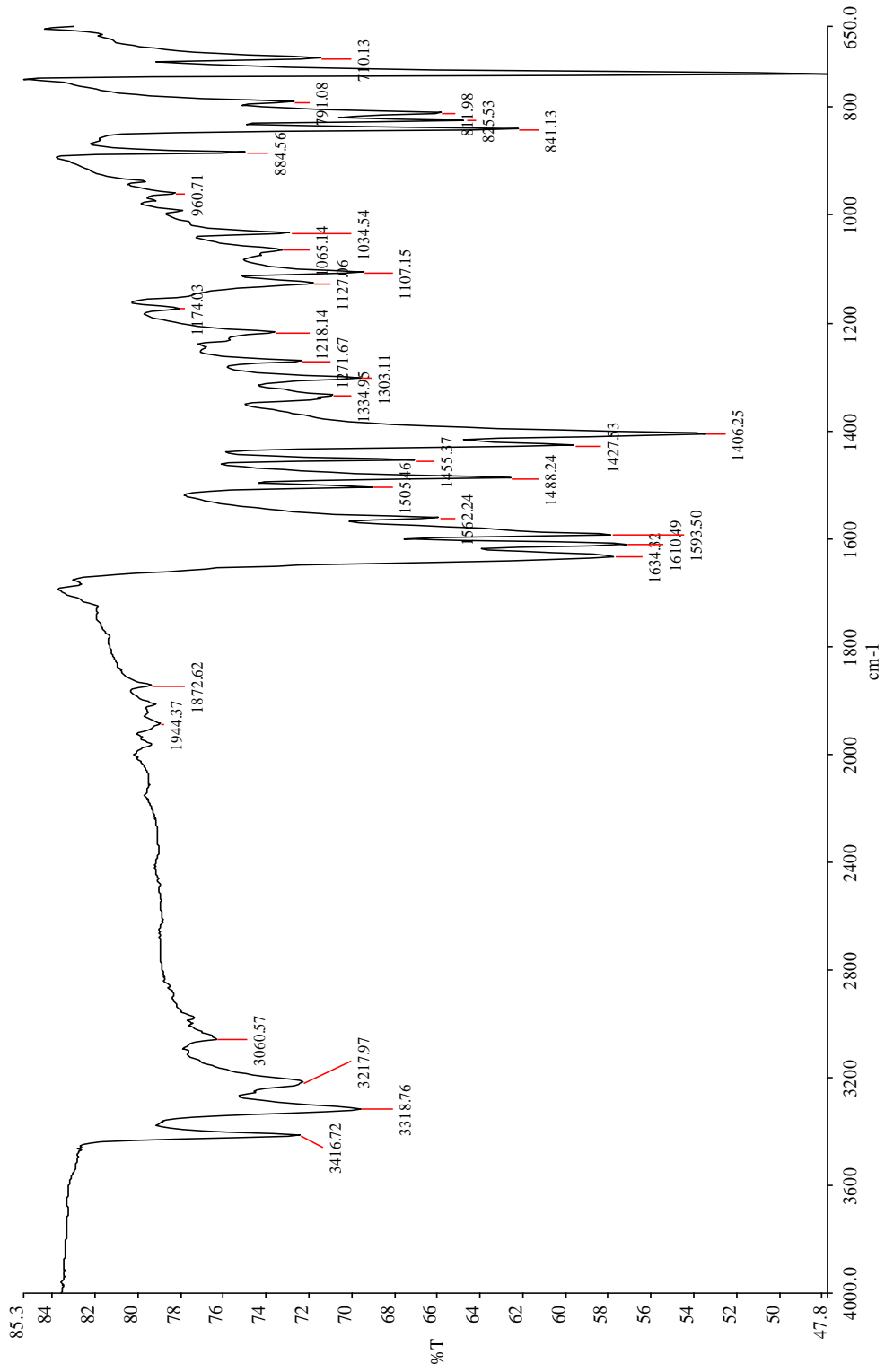
Ligant (CS-CP) ve Ru(II) kompleksinin floresans spektrumları çözücü olarak DMSO (1.10⁻⁵ M) kullanılarak çekilmiştir. Çekilen spektrum şekil 5.23”de verilmiştir. İki bileşeninde en fazla uyarılmış dalga boyu 615 nm”de gözlenmiştir. Ligant (CS-CP) ve Ru(bpy)₂Cl₂.2H₂O bu dalga boyunda floresans özellik göstermemiştir. Kompleksleşme sonrasındaki floresans özelliğın iki nedeni olabilir. Birincisi Ru (II) iyonu ligandla koordine olduğunda, genellikle ortaya çıkan quench etki ile uyarılmış elektron transferi (PET), floresans engellenir. İkincisi Ru(II), ligand ile koordine olduğunda, titreşim hareketleri ile enerji kaybını azaltıp, emisyon verimliliğini yükselterek ligandın sertliğini artırır.



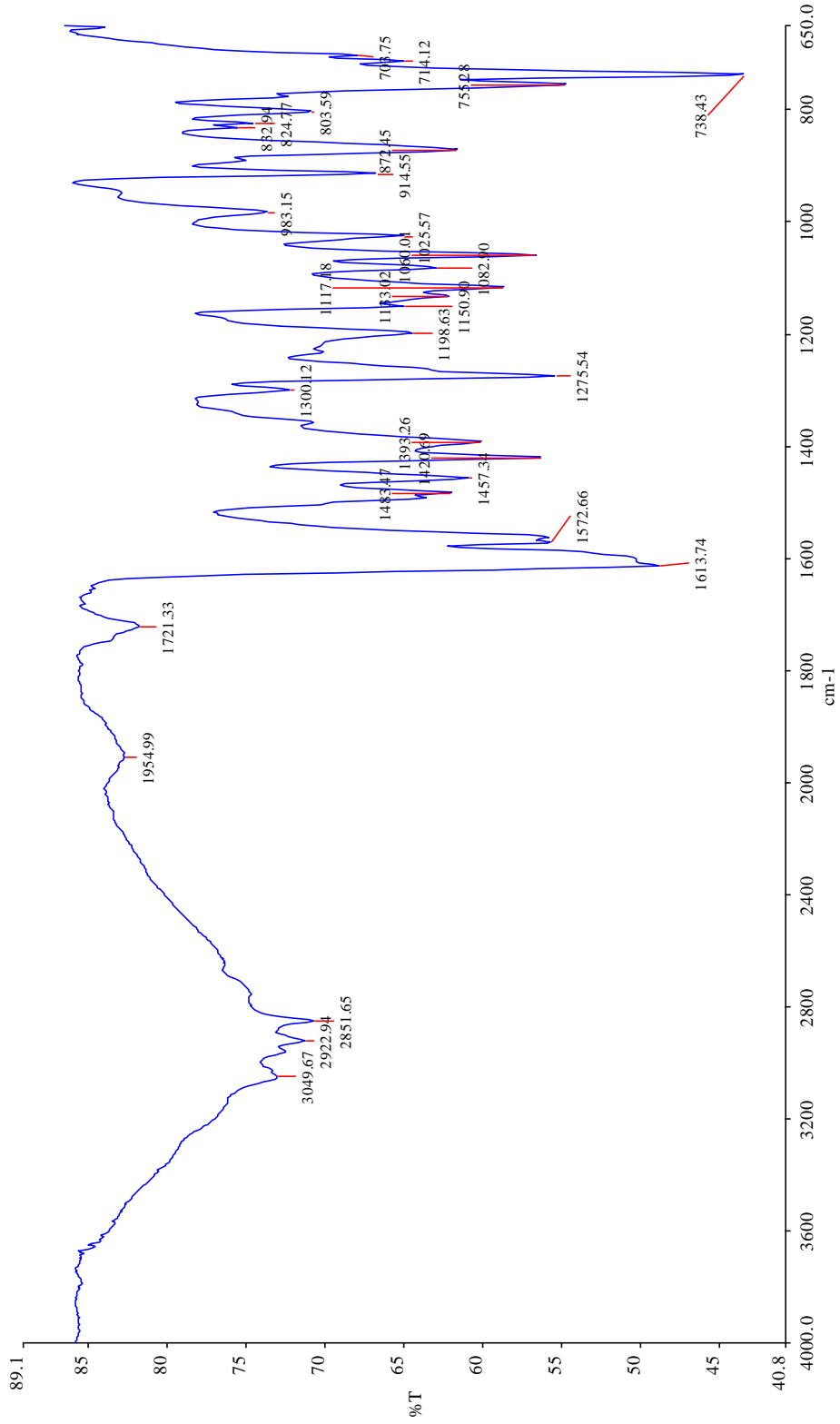
Şekil 5.3 1,10-Fenantrolin monohidrat'ın ATR-IR spektrumu (4000-650 cm⁻¹)



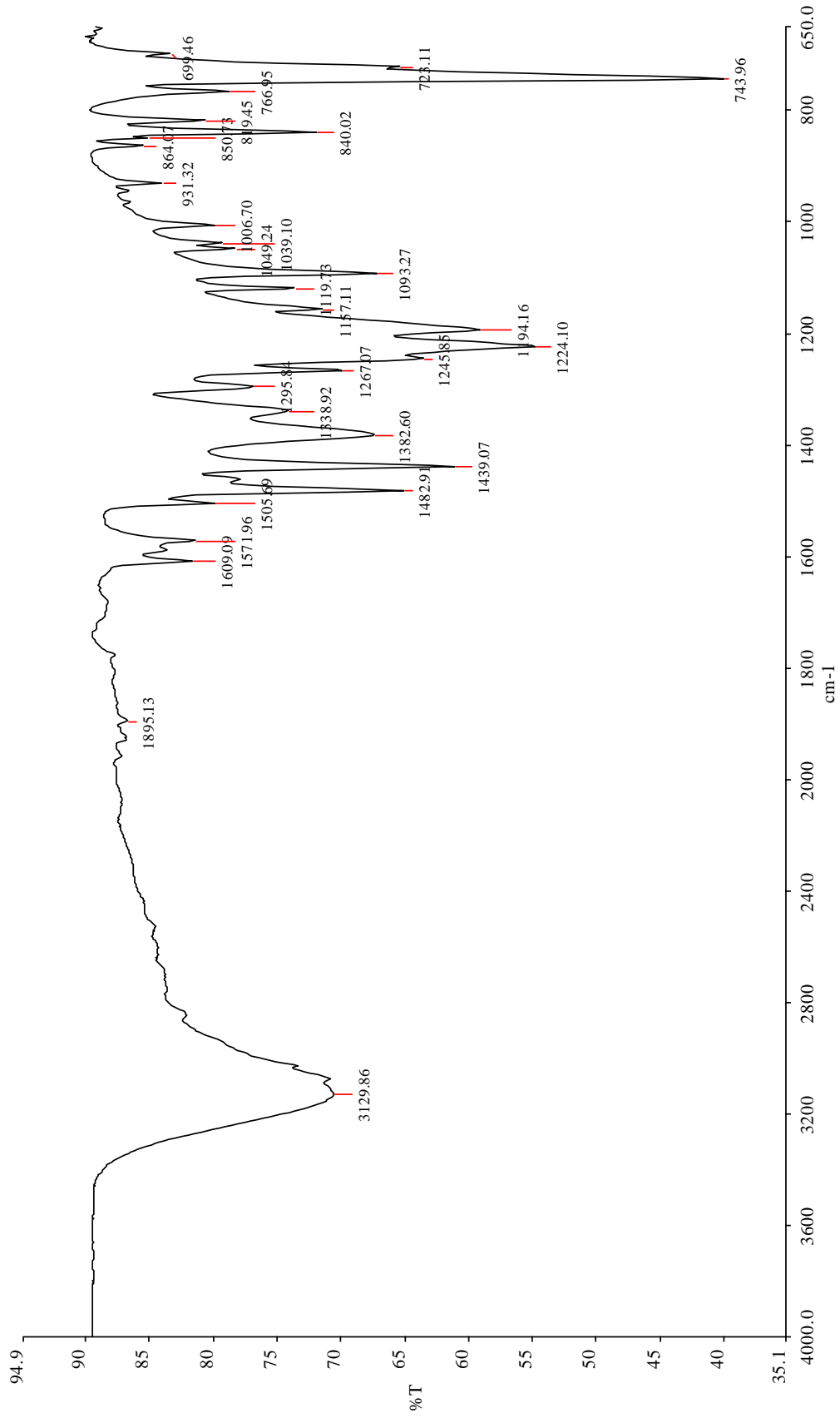
Şekil 5.4 5-Nitro-1,10-phenanthroline'in ATR-IR Spektrumu



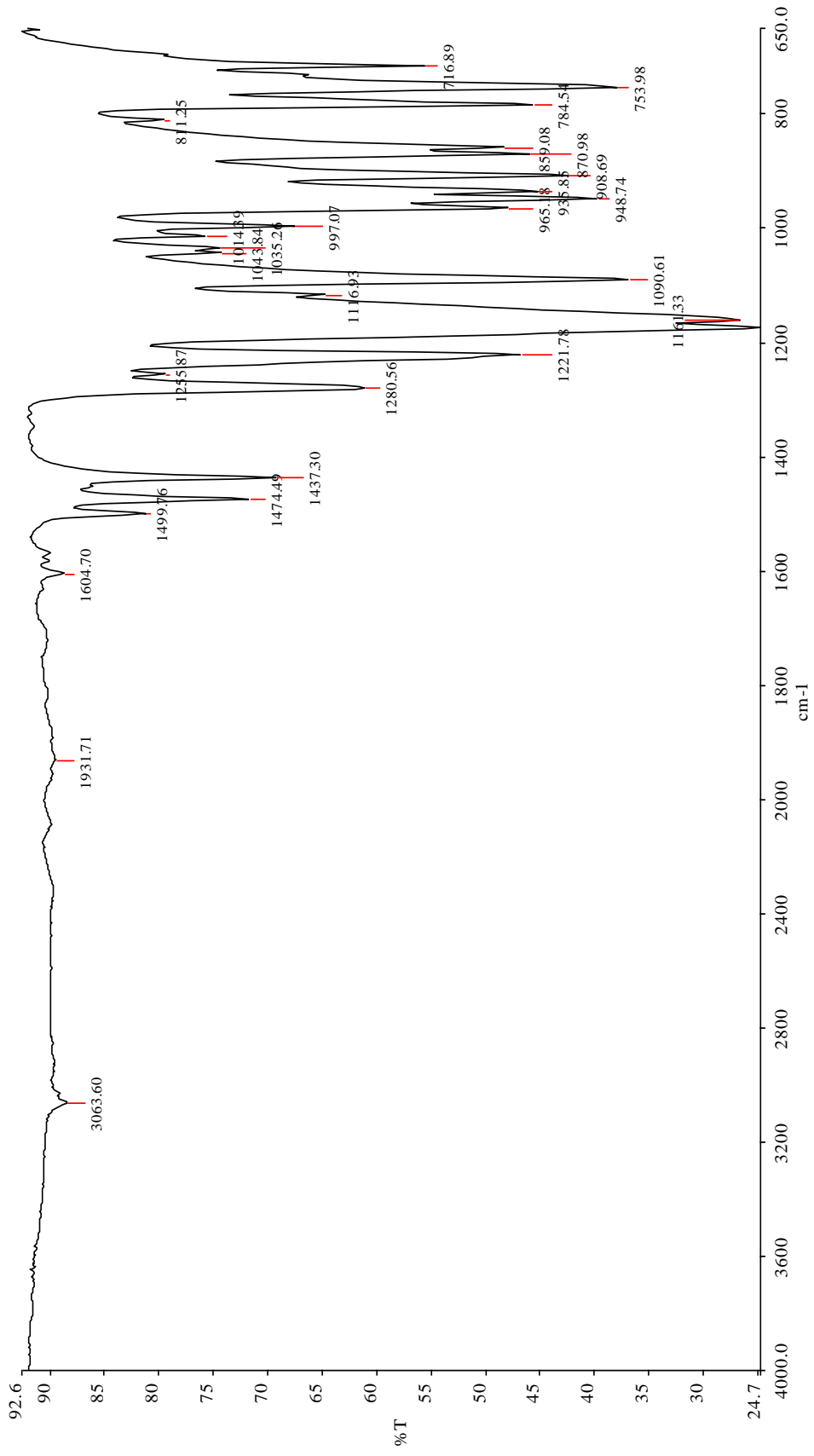
Şekil 5.5 5-Amino-1,10-fenantrolin'in ATR-IR Spektromu



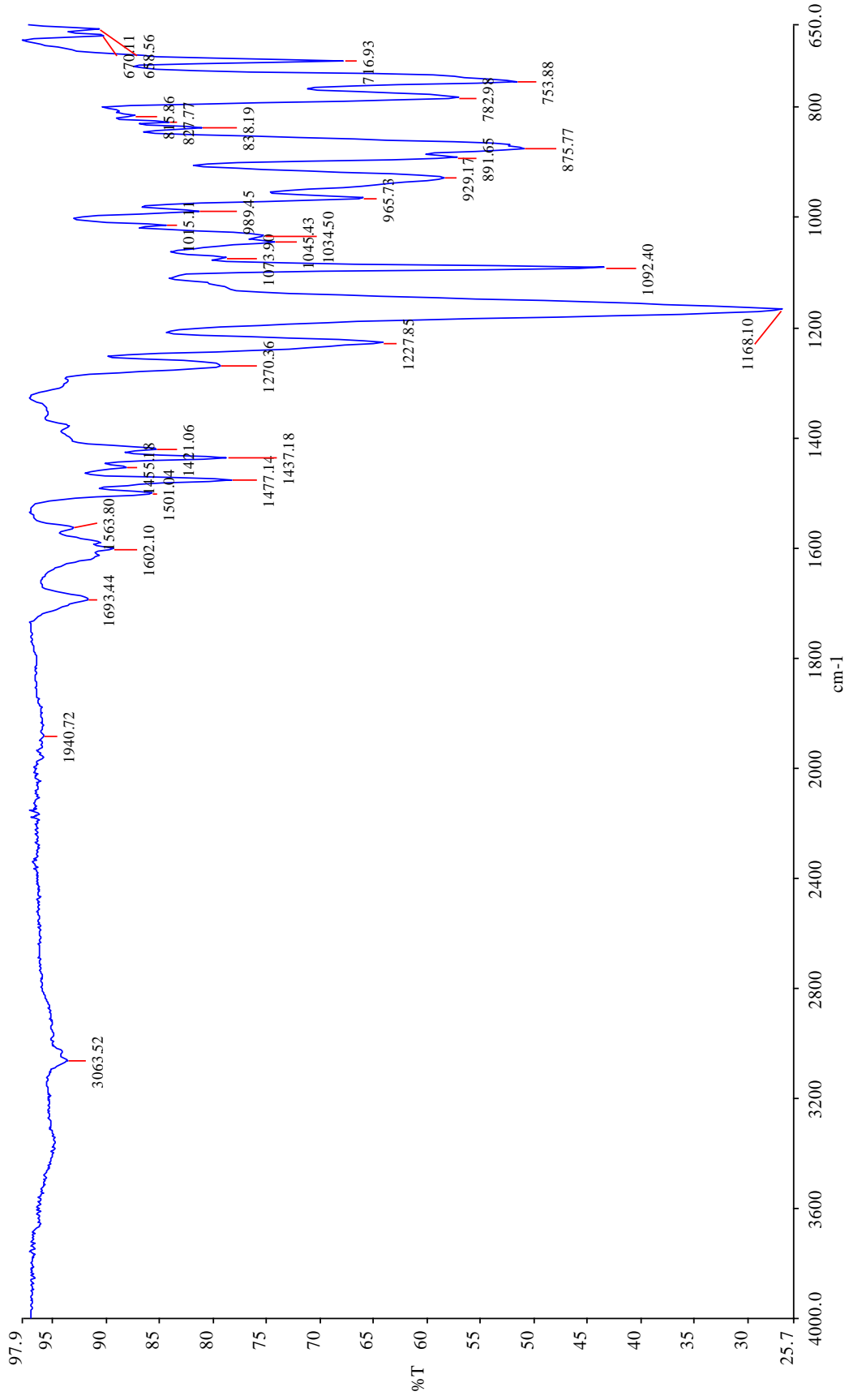
Şekil 5.6 5-Salisildenimino-1,10-Fenantrolin'in ATR-IR Spektrumu



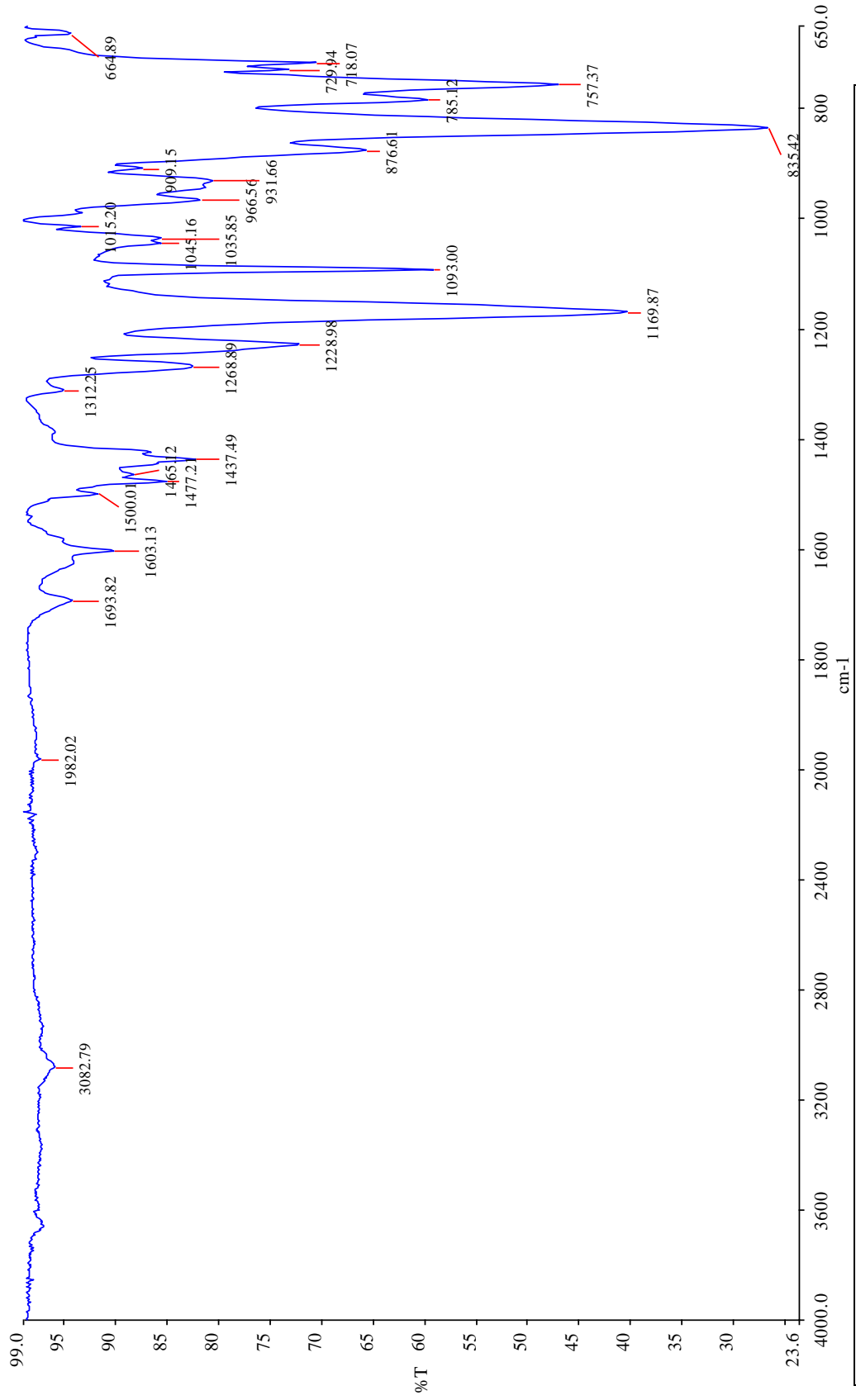
Şekil 5.7 (2''-2''-dioksi-1''-1''-bifenil)'e ait ATR-IR spektrumu



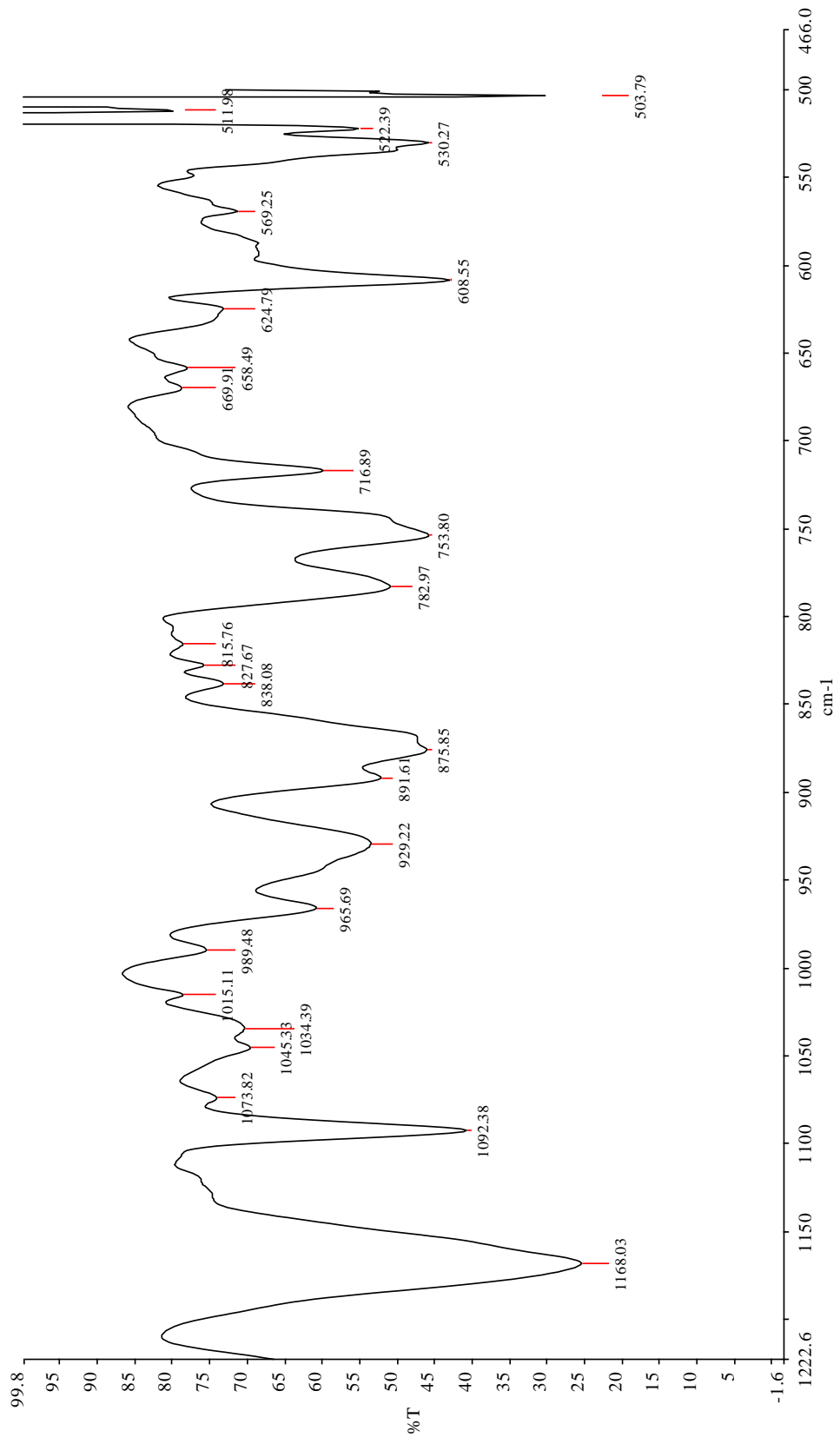
Şekil 5.8 2Cl-CP'nin ATR-IR spektrumu



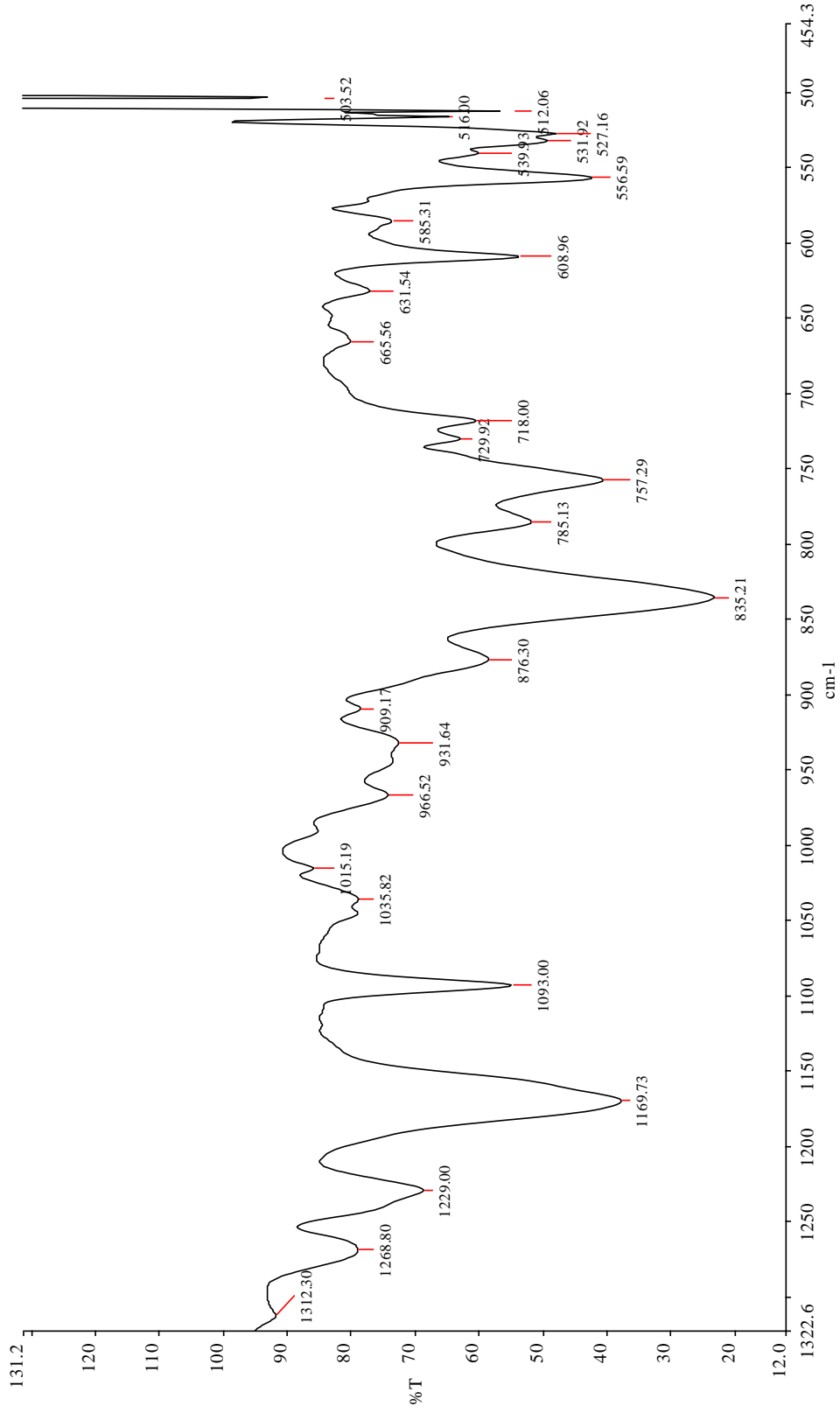
Şekil 5.9 CS-CP'nin ATR-IR spektrumu



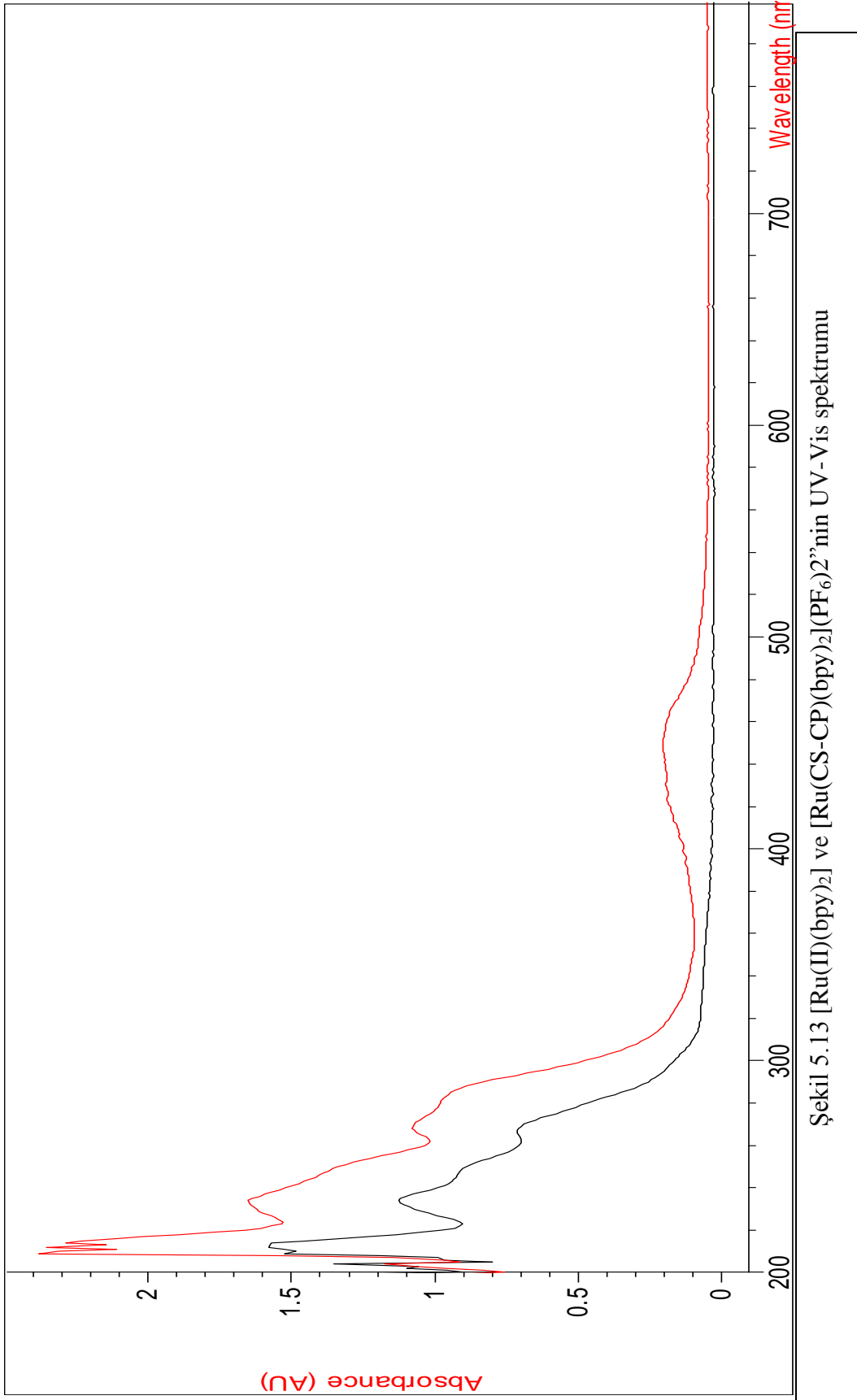
Şekil 5.10 CS-CP-Ru kompleksi ATR-IR spektrumu

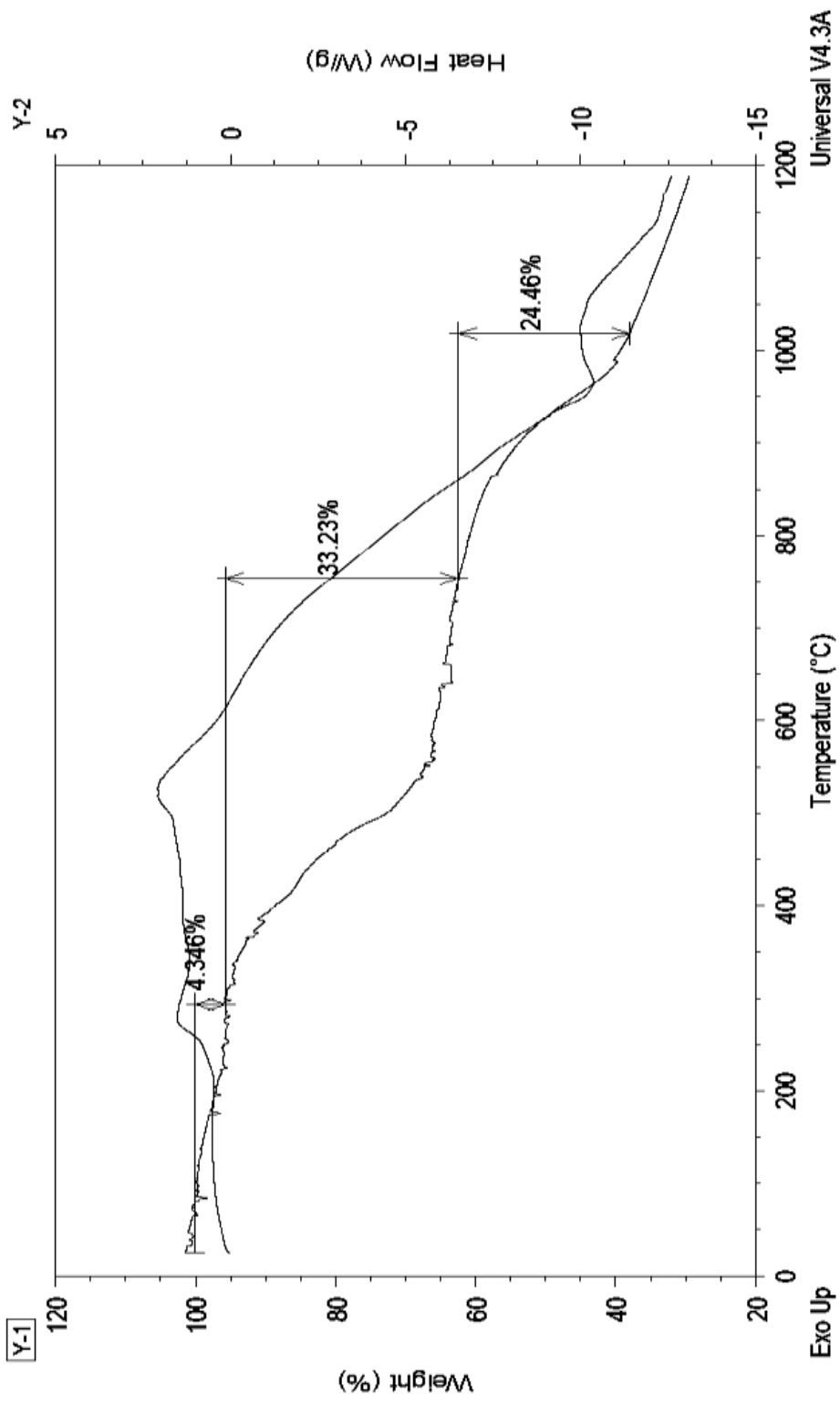


Şekil 5. 11 : CS-CP'nin 1200-500cm⁻¹ arasındaki ATR-IR spektrumu

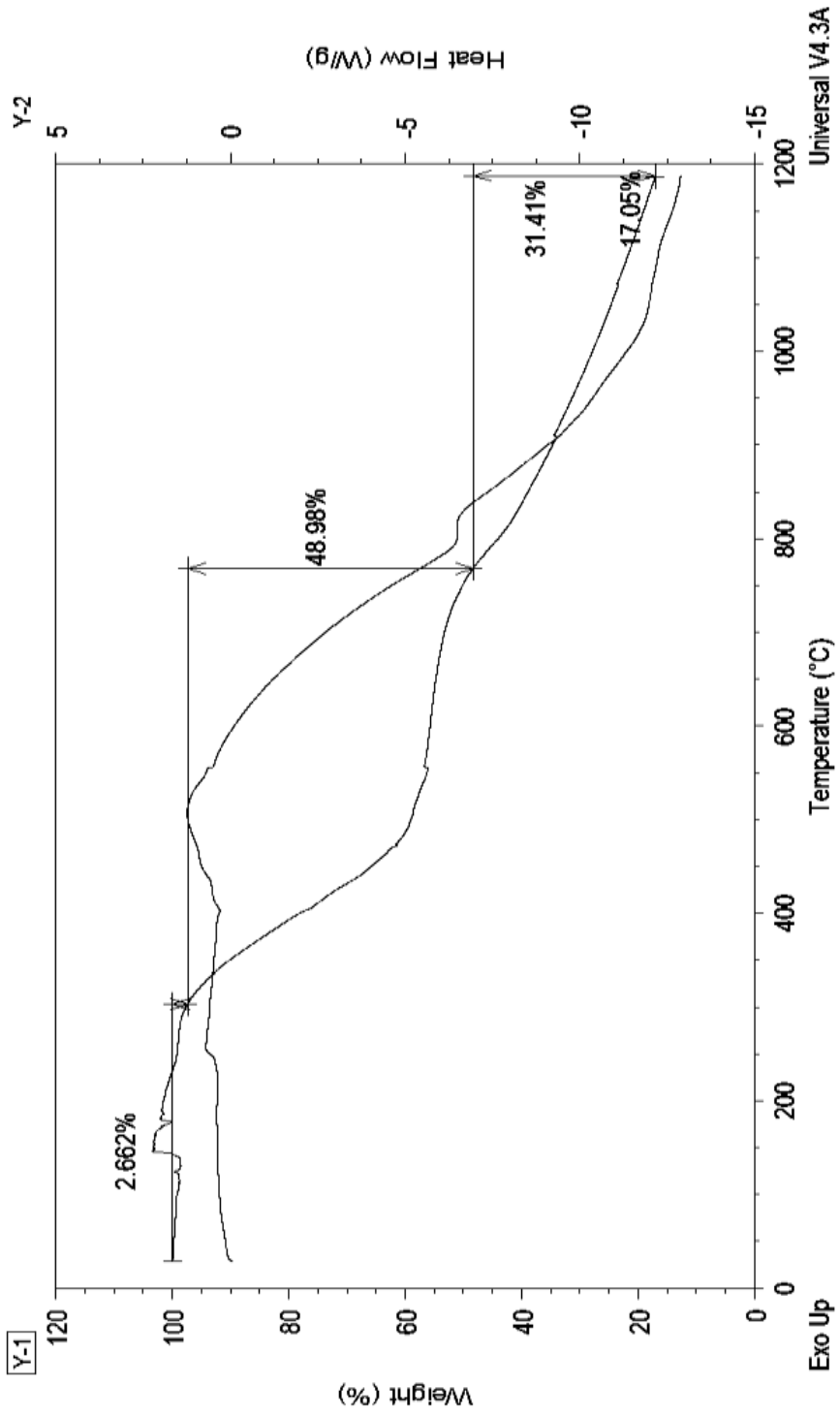


Şekil 5.12 : CS-CP-Ru kompleksinin 1300-500cm⁻¹ arasındaki ATR-IR spektrumu

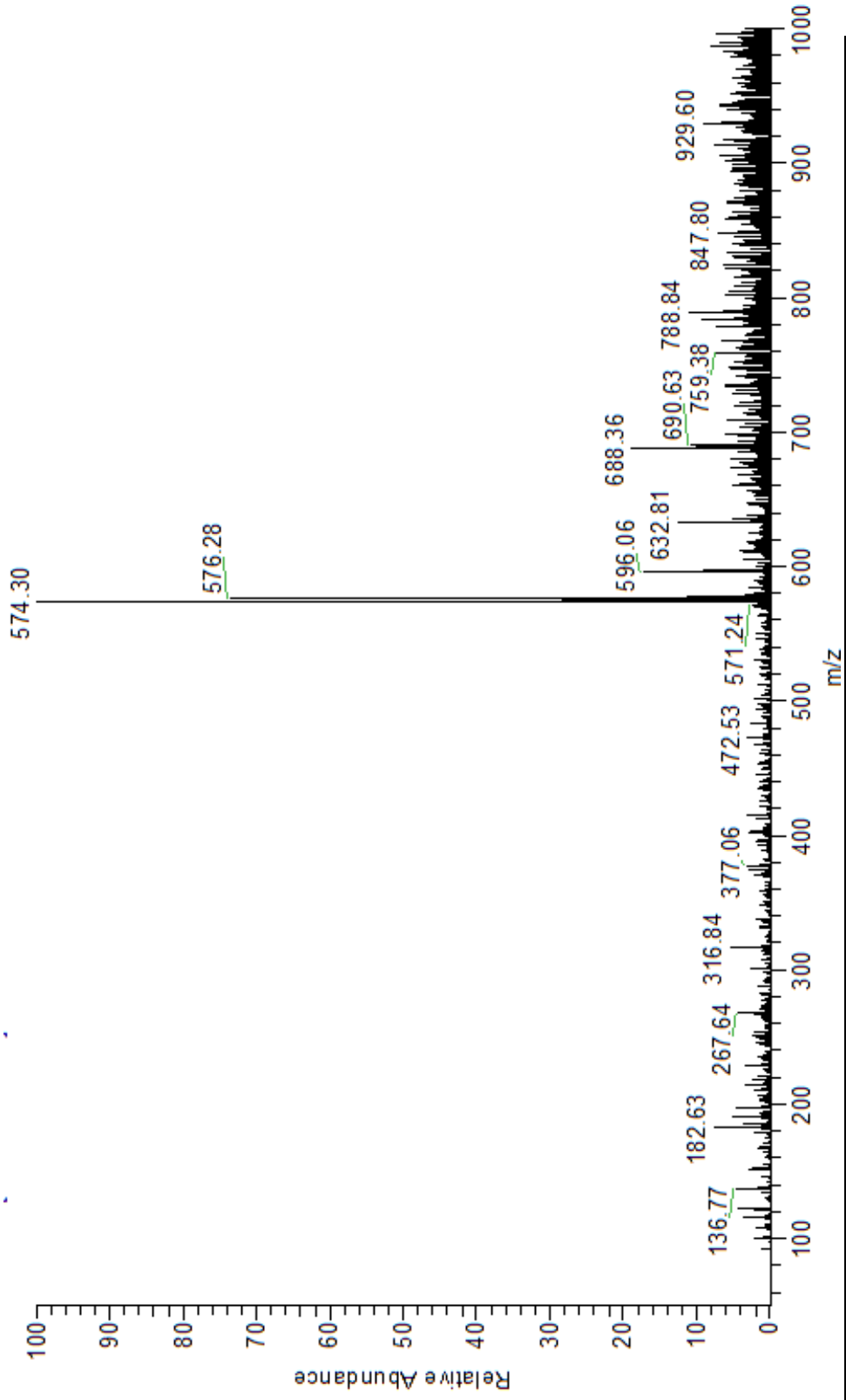




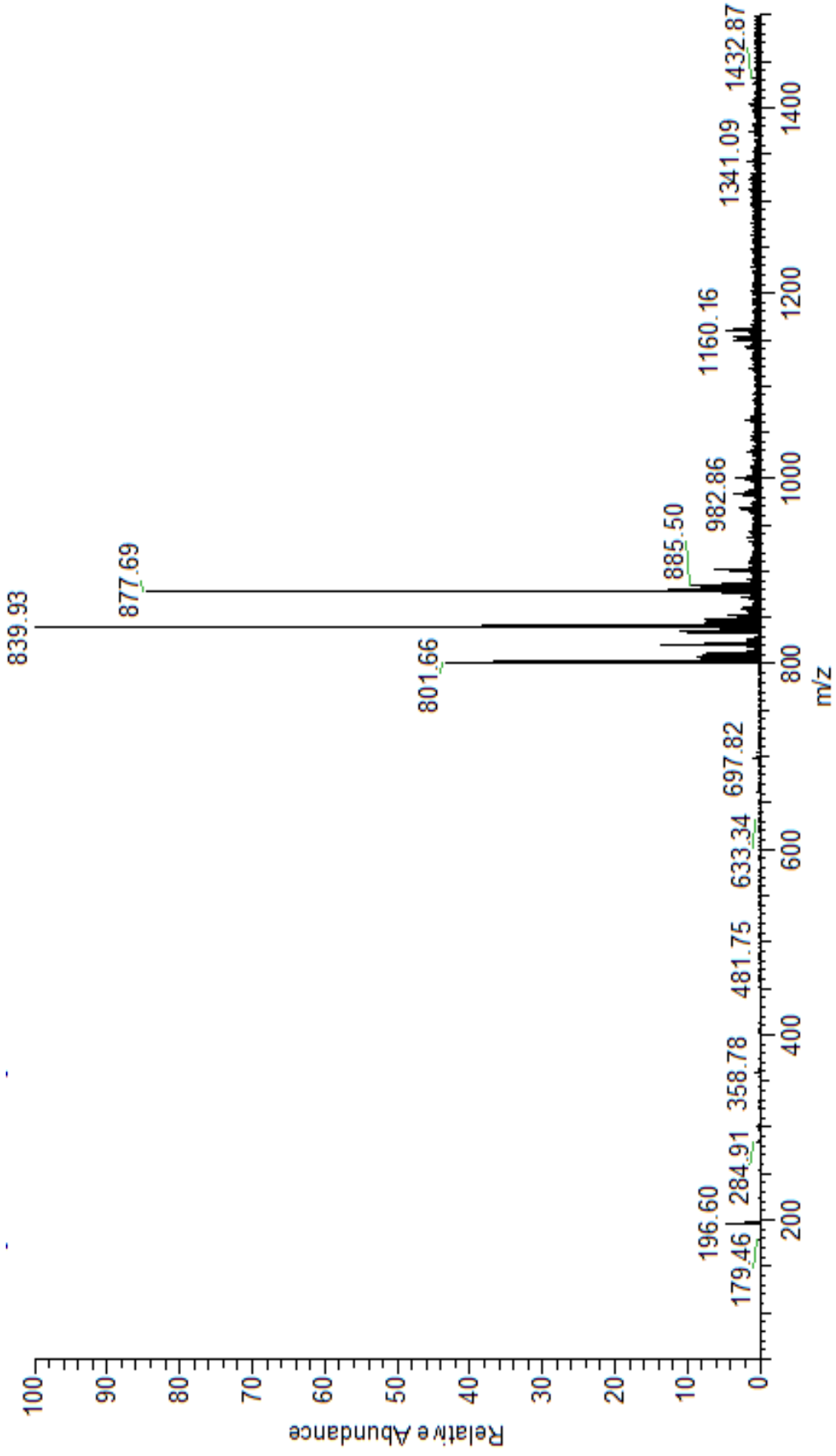
Şekil 5.14 CS-CP'nin TGA spektrumu



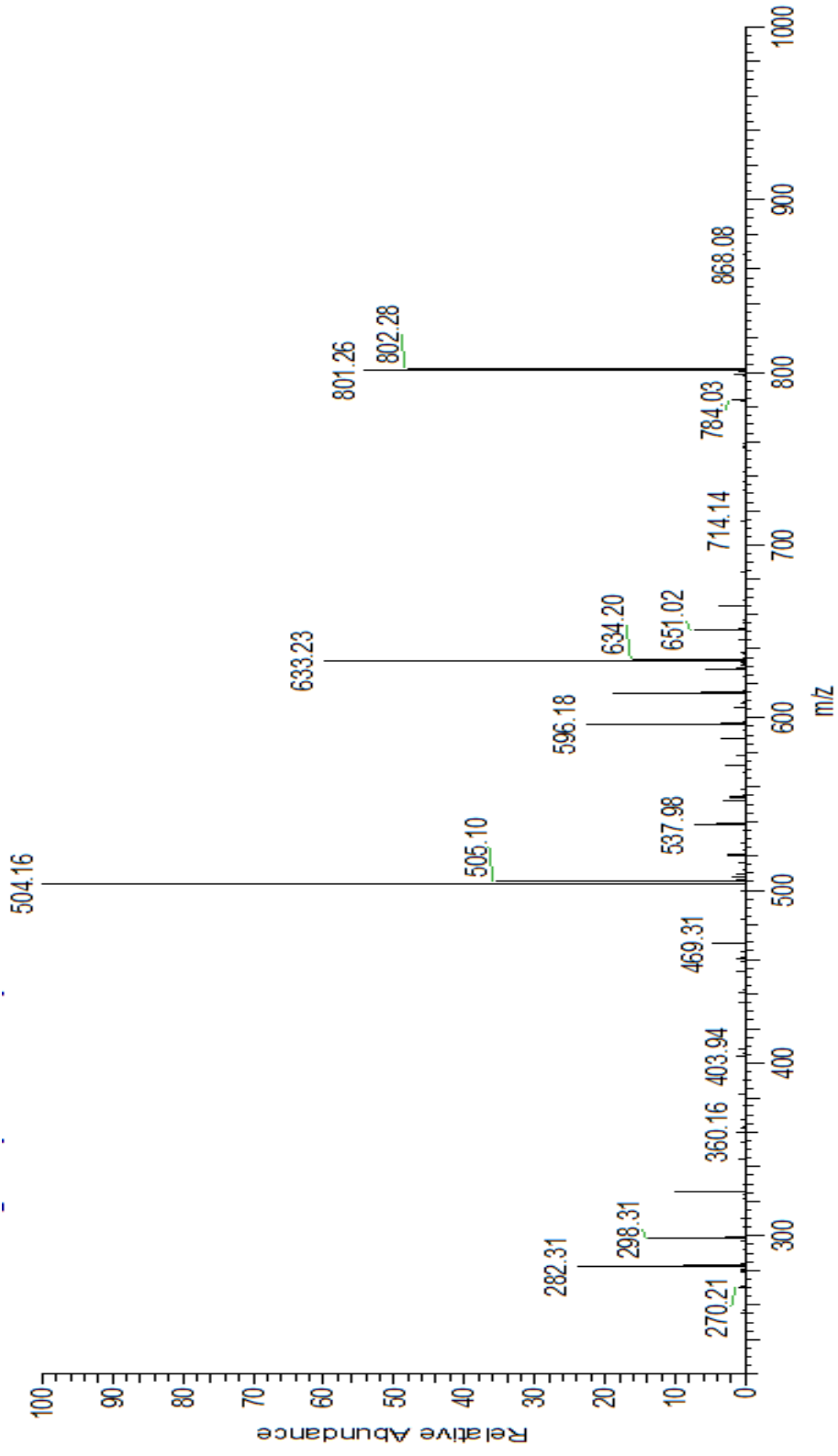
Şekil 5.15 [Ru(CS-CP)(bpy)₂](PF₆)₂'nin TGA spektrumu



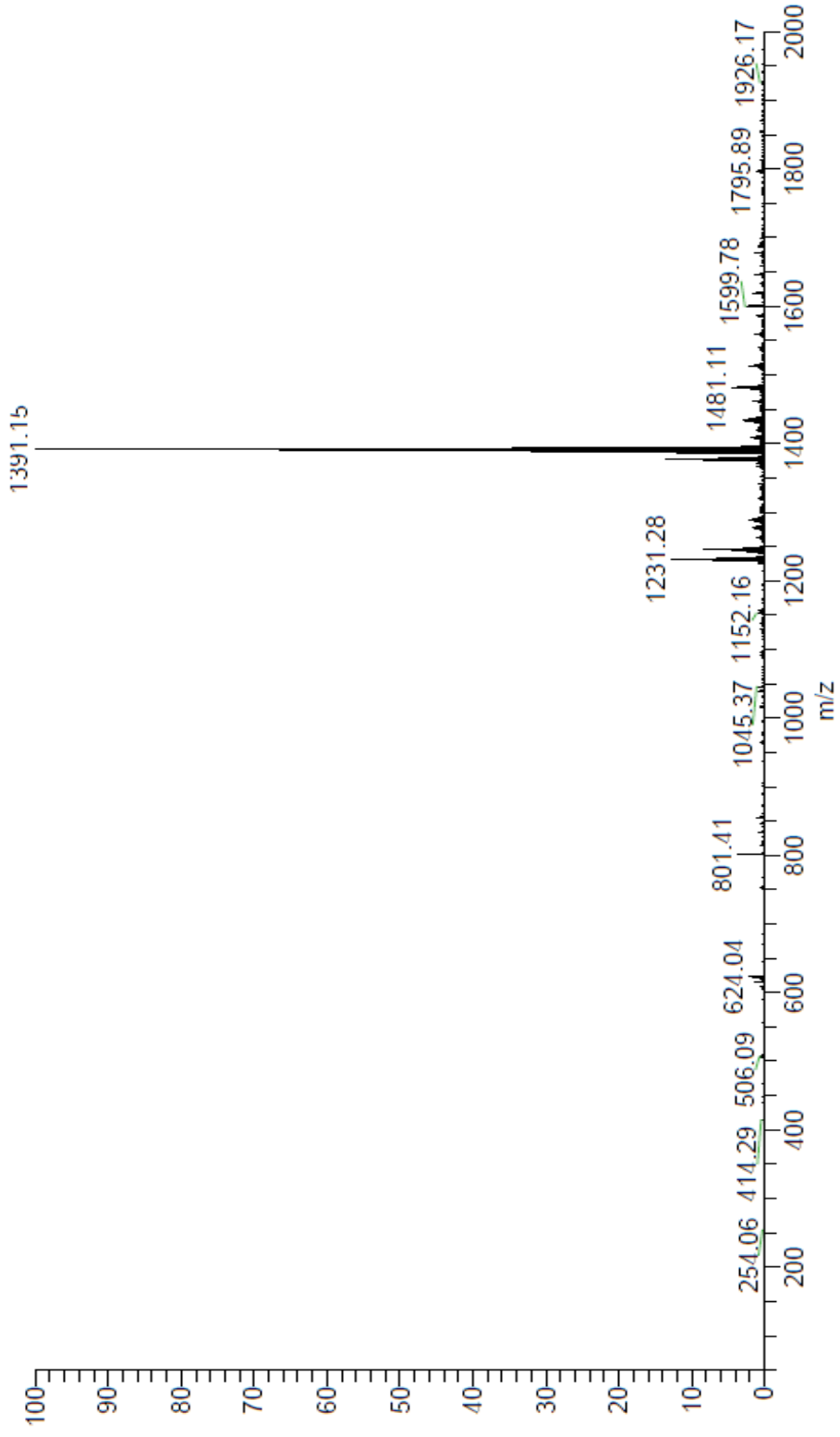
Şekil 5.16 2Cl-CP'nin MS spektrumu



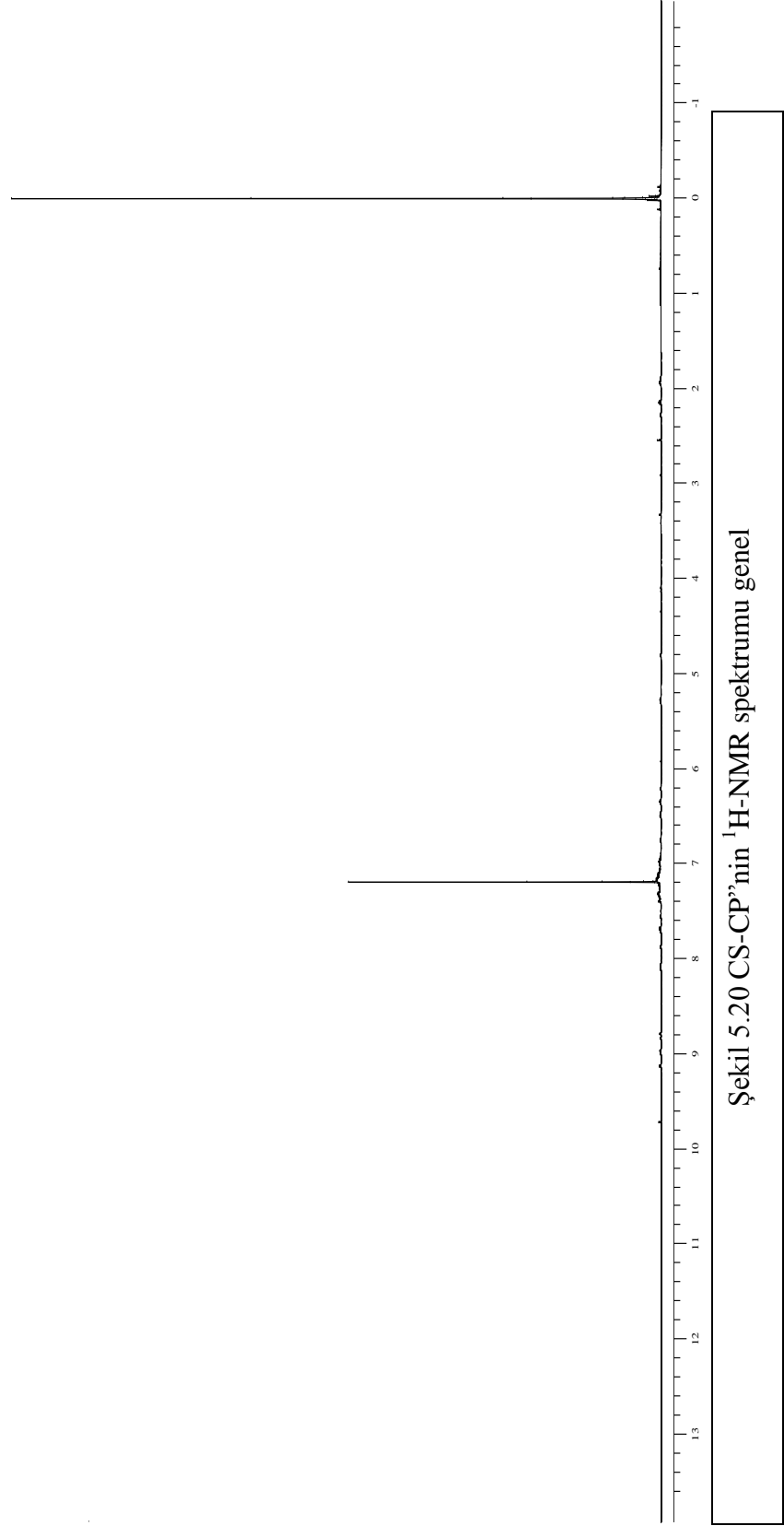
Şekil 5.17 CS-CP'nin MS spektrumu

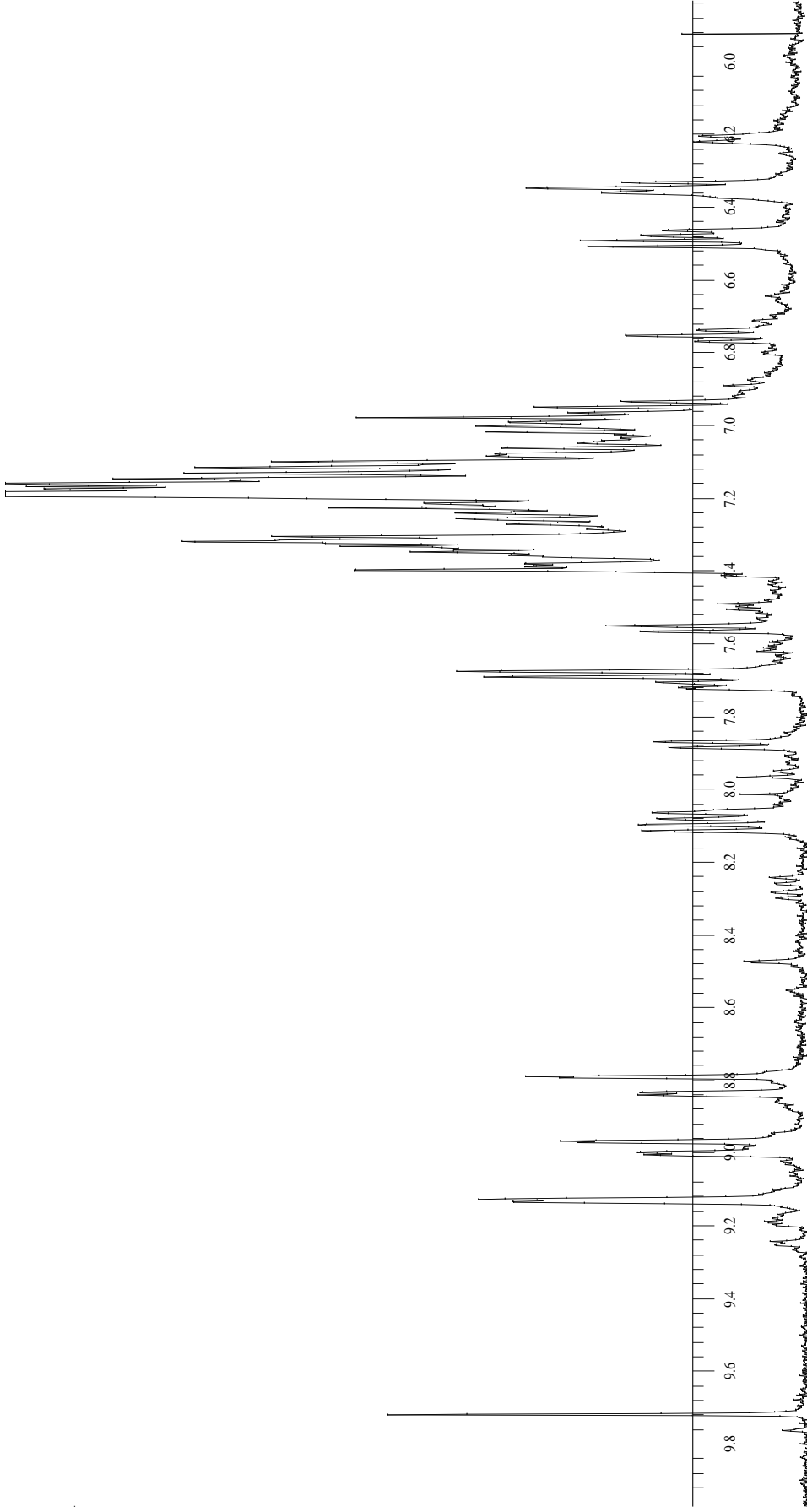


Şekil 5.18 CS-CP'nin kütle spektrumundaki parçalanma ürünleri

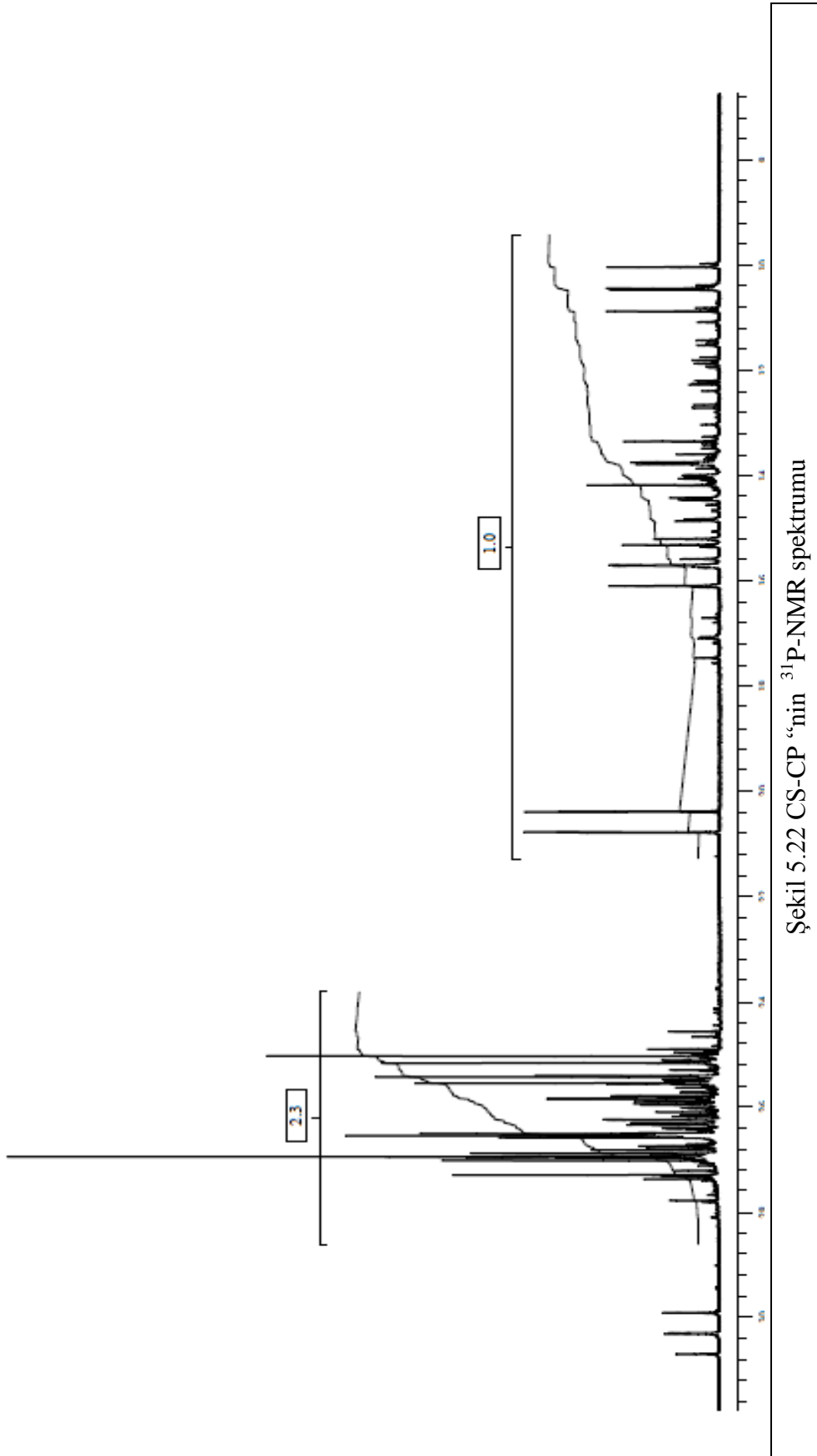


Şekil 5.19 CS-CP-Ru'nun MS spektrumu

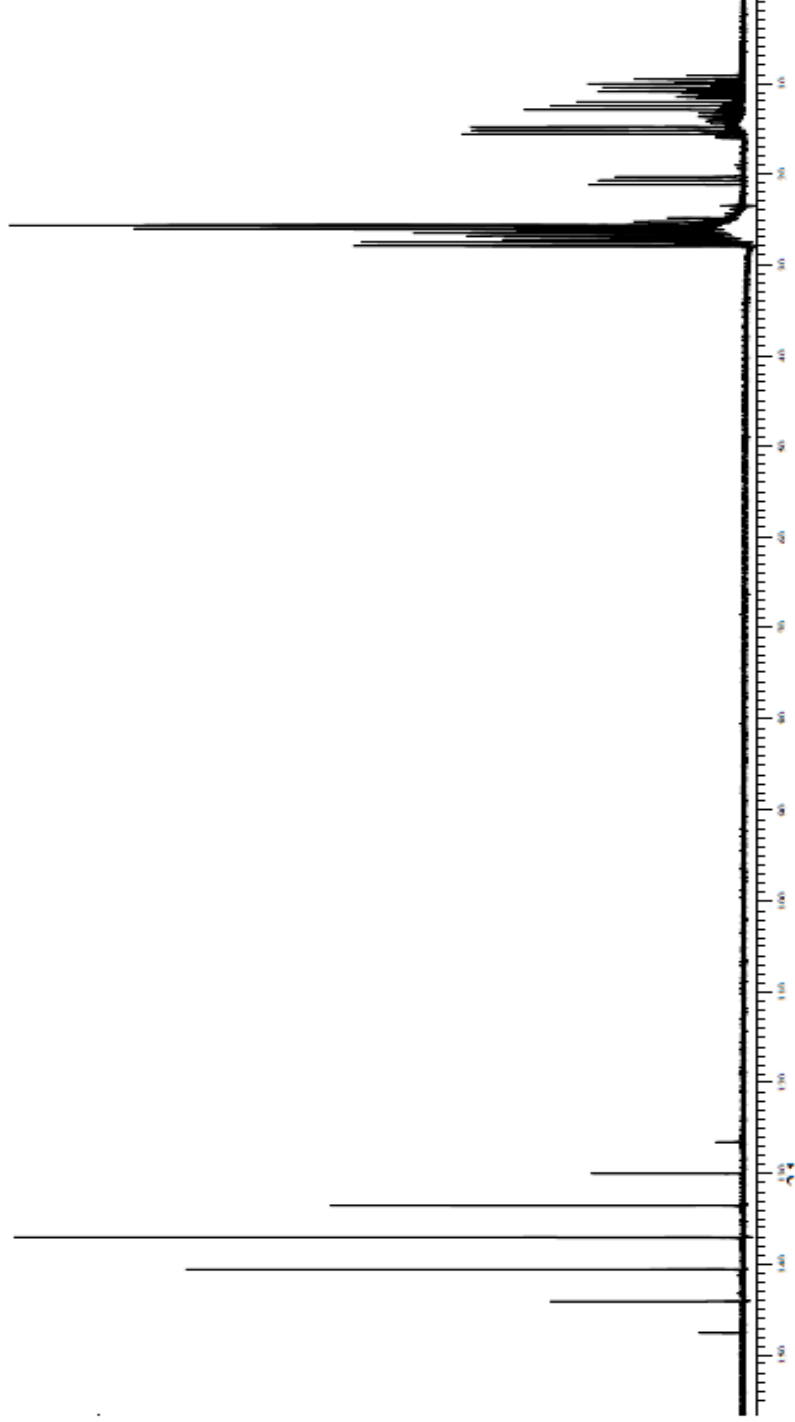




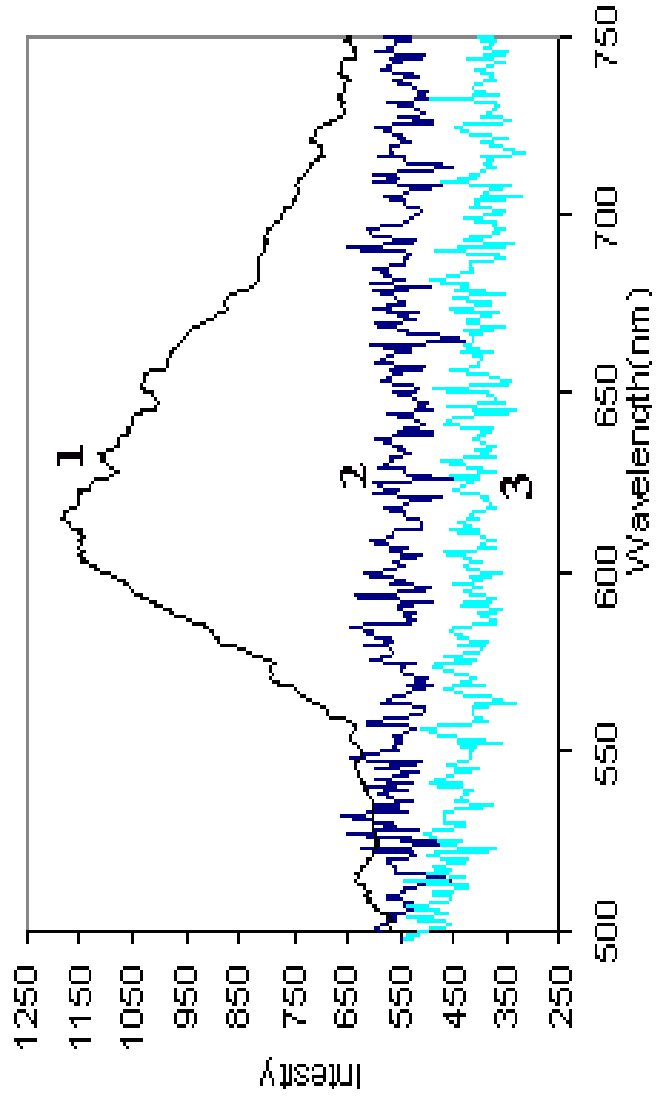
Şekil 5.21 CS-CP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu 10-6 ppm aralığı



Şekil 5.22 CS-CP “*in*” ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 5.23 CS-CP-Ru'nun ^{31}P -NMR sptrumu



Şekil 5.24 CS-CP-Ru (1), CS-CP (2) ve Ru(pby)₂Cl.H₂O”ya ait flouresanas spektrumu

KAYNAKLAR

Ainscough, E. W., Brodie A.M, Geoffrey B. J. ve Carl A. O., (2007), "Copper complexes with 1,10-phenantrolines tethered to a cyclotriphosphazene platform", *Polyhedron*, 26:460-471.

Alkubaisi, A. H., Parkes, H. G.; Shaw, R. A., (1989), "Phosphorus-nitrogen compounds. LVIII: The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ethane-, 1,3-propane- and 1,4-butane-diols: spiro, ansa, bridged and dangling derivatives and their ^{31}P and ^1H nuclear magnetic resonance spectra", *Heterocycles*, 28:347-358.

Allcock, H.R. ve Kugel, R.L., (1965), "Synthesis of polmeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles", *J.Am.Chem.Soc.*, 87:4216-4217.

Allcock, H.R., (1968), "Phosphonitrilic Chemistry Chem and Eng.", *News*, 46:68-81.

Allcock, H. R., ve Birdsall, W. J., (1971), "Phosphonitrilic Compounds X Synthesis of Spirophosphazenes with five-, six- and seven membered exocyclic rings at phosphorus", *Inorg. Chem.*, 10:1643-1647.

Allcock, H.R. ve Walsh, E.J., (1972), "Phosphonitrilic Compounds. XIV. Basic Hydrolysis of Aryloxy and spiroarylenedioxy cyclophosphazenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 94:4538-4545.

Allcock, H.R., Cook, W.J. ve Mack, D.P., (1972), "Phosphonitrilic compounds. XV. High molecular weight poly[bis(amino)phosphazenes] and mixed-substituent poly(aminophosphazenes)", *Inorg. Chem.*, 11:2584-2590.

Allcock, H.R., (1972), "Phosphorus-Nitrogen Compounds; cyclic, linear, and high polymeric systems", Academic Press, New York ve London.

Allcock, H.R., Allen R.W., O'Brien J.P., (1977), "Synthesis of Platinum Derivatives of Polymeric and Cyclic Phosphazenes", *J. Am. Chem. Soc.*, 99:3984-3987.

Allcock, H.R. ve Fuller, T.J., (1981), "Synthesis and Hydrolysis of Hexakis(imidazolyl)-cyclo-triphosphazene", *J. American Chemical Soc.*, 103:2250-2256.

Allcock, H. R., Desorcie, J. L., ve Harris, P. J., (1983), "Mechanism of the Reaction between Alkyl or Aryl Grignard Reagents and Hexachlorocyclotriphosphazene: An Explanation of Bi(cyclophosphazene) Formation", *J. Am. Chem. Soc.*, 105:2814-2819.

Allcock, H. R., Mang, M. N., Mc Donnell, G. S., Parvez, M., (1987), "Transition Metal Derivatives of Polyphosphazenes: Syntheses of Polyphosphazenes and Cyclic Model Compounds with Iron Cyclopentadienyl Carbonyl Side Groups", *Macromolecules*, 20:2060-2067.

Allcock, H.R., Nelson C.J., Coqqio, W.D., Manners, I., Koros, W.J., Walker D.R.B. ve Pessan, L.A., (1993), "Gas Permeation and Selectivity of Poly(organophosphazene) Membranes" *Macromolecules*, 26:1493-1502.

Allcock, H.R., Coleman, M.M., Reed, C.S. ve Guigley, K.S. U.S., (1999), "Blends of polyurethane and polyphosphazene and their use as flame-retardant foamed compositions", *Patent* 5: 965, 627.

Allen, C.W., (1962), "The sunspot-activity in the years 1610-1960: M.Waldmeier: Zurich Schulthess Zurich1961", *Planetary and Space Science*, Volume 9, Issue 10, Page 768.

Allen, C.W. ve Mackay, J.A., (1986), "Reactions of 2-Substituted Ethylamines with Hexachlorocyclotriphosphazene", *Inorganic Chem.*, 25:4628-4632.

Allen, C.W., (1987), In *The Chem. of İnorganic Homo and Heterocycles*, Academic Press, London.

Allen, C.W., (1991), "Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes", *Chemical Rev.*, 91:119-135.

Allen, C.W., (1994), "Linear Cyclic and Polymeric Phosphazenes. Coord", *Chem. Rev.*, 130: 137-173.

Atkins, E. D. T., Jaglowski, J. A., Singler, R. E., (1995), "Liquid Cryst. Behavior of Poly[[(6-(4-phenylphenoxy)hexyl)oxy](trifluoroethoxy)phosphazene]", *Macromolecules*, 28:1668-1672.

Aydoğan, F., (1993), Metil-substitue kinolinkarboksaldehiden schiff bazlarının sentezi, Yüksek Lisans Tezi, YÜ Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

Brandt, K., Kruszynski, R., Bartczak, J.T. ve Czomperlik, L.P., (2001), "AIDS-related Iymphoma screen results and molecular structure determination of a new cron ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action", *Inorg. Chem.*, 322:138-144.

Brandt, K., Seliger, P., Grzejdzia, A., Bartczak, T., Kruszynski, R., Lach, D., ve Silberring, J., (2001), "Structure-property relationships of a tetrapyrrolidiny PNP-lariat ether and its complexes with potassium, sodium and silver ations", *Inorg. Chem.*, 40: 3704-3710.

Bartsch, R.A., Lee, E.K., Chun, S., Elkarim, N., Brandt, K., Czomperlik, I.P., Siwy, M., Lach, D. ve Silberring, J., (2002), "Structure-alkali metal cation complexation relationships for macrocyclic PNPlariat ether ligands", *J.Chem. Soc.*, 2:442-448.

Botteghi, C., Paganelli, S., Schionato, A., Boga, C., Fava a., (1991), "Asymmetric Michael additions catalysed by Ni(II) and Co(II) complexes with homochiral ligands", *J. Mol. Catal.*, 66:7-21.

Breza, M., (2000), "The electronic Structure of planar phosphazene rings", *Polyhedron*, 19:389- 397.

Brockway, L. O. ve Bright, W, M., (1943), "The structure of the trimer of phosphonitrile chloride, $P^3N^3Cl^6$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, 65:1551-1554

Bullen, G.J., Dabb, P.E., Evans, M. L., Hursthouse, M.B., Shaw, R.A., Wait, K., Woods, M., and Yu, Hon-sum., (1976), "Synthesis and structural investigation of an unusual double hydrogen bridged dimeric cyclophosphazene derivative", *Z. Naturforsch B* 31:995-996.

Caferoğlu, M., (2002), Makrosiklik grup taşıyan yeni Fenantrolin türevlerinin sentezi ve kompleks formasyonlarının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Calucci L., Pampaloni G., Pinzino C., Prescimone A., (2006), "Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives", *Inorganica Chimica Acta*, 359:3911-3920.

Camren, H., Chang, M.Y., Zeng, L., Mc Guire, M.E., (1996), "Synthesis of novel substituted 1,10-phenanthrolines", *Synth. Commun.*, 26:1247-1252.

Chandrasekhar, V., ve Nagendran, S., (2001), "Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands", *Chem. Soc. Rew.*, 30:193-203.

Chen, D., Martel, A. E., Sun, Y., (1989), "New synthetic cobalt Schiff base complexes as oxygen carriers", *Inorganic Chemistry*, 28:2647-2652.

- Cheprakov, A.V., Beletskaya, I.P.; (2004), "Metal Complexes as catalysts for C---C Cross-coupling Reactions", *Comprehensive Coordination Chem.*, 9:305-368.
- Cho, Y., Beak, H., Lee, C., Shon, Y., (2000), "Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazene-(daimin)platinum(II) conjugate", *Anti cancer Drugs*, 11:715-725.
- Clarke, M.J., Zhu, F. ve Frasca, D.R., (1999), "Non-platinum Chemotherapeutic Metallopharmaceuticals", *Am. Chem. Soc.*, 99:2511-2533.
- Corbridge, D.E.C., (1974), "The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds", Elsevier, 333-365.
- De Farias, R. F., Airoldi C., (2003), "Some structural features of MoO₃-1,10-phenanthroline intercalation compounds", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64:2199-2204.
- De Silva A.P, Gunaratne, H.Q.N., T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher ve T.E. Rice.; (1997), *Chem. Rev.*, 97:1515.
- Diaz, C., Valenzuela, M.L., Zuniga, L., O'Dwyer, C., (2009), "Organometallic Derivatives of Cyclotriphosphazene as Precursors of Nanostructured Metallic Materials: A New Solid State Method", *J. Inorg. Organomet. Polym. and Materials*, 19:507-520.
- Diefenbach, U., Cannon, A.M., Stromburg, E.B., Olmeijer, D.L. And Allcock, H.R., (2000), "Synthesis and Metal Coordination Of Thioether Containing Cyclo- and Poly(Organophosphazenes)", *J. Of Polymer Sci.*, 78:650-661.
- Eichorn, E., Reicker, A., Speise, B., Stahl, H., (1997), "Electrochemistry of Oxygenation Catalysts. 3.¹ Thermodynamic Characterization of Electron Transfer and Solvent Exchange Reactions of Co(salen)/[Co(salen)]⁺ in DMF, Pyridine, and Their Mixtures", *Inorg. Chem.*, 36:3307-3317.
- Elmali F.T., Demirhan N., Duman H., Avciata U., (2009), "Synthesis and Characterization of 5-Salicylideneimino-1,10-phenanthroline and its Ni(II), Co(II) Complexes", *Rewievs in inorganic chemistry*, 29:241-254
- Emsley, J., Moore, J., and Udy, P.B., (1971), "A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride", *J. Chem. Soc.*, 2863-2864.
- Erturan, S., Yalçın, M., Cankurtaran, H., Kunt, G., (1997), XI.Kimya Kongresi, 16-20 Haziran 1997, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Van.
- Evans, T.L. ve Allcock, H.R.; (1981), "Poly(difluorophosphazene): A New Intermediate for the synthesis of Poly-(organophosphazenes)", *J.Macromol. Sci.-Chem.*, A16(1):409-423.
- Felicio, R. C., Cavalheiro, E. T. G., Dockaal, E. R., (2001), "Preparation, characterization and thermogravimetric studies of [N,N'-cis-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II) and [N,N'-(±)-trans-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II)" *Polyhedron*, 20: 261-268.
- Francois, S.; Laberre, J.F., Butour, J.L., Alix, J.P., Manfait, M., Sournies, F., (1981), "Raman studies on anticancer inorganic ring-DNA interactions: Part 1. HexaziridmocyclotriphosphazeneN₃P₃(NC₂H₄)₆" *J.Mol.Struct*, 71:39-49.
- Fitzsimmon, B. W., ve Shaw, R.A., (1964), "Phosphorus-Nitrogen compounds Part VIII. The alkoxyphosphazaneoxophosphazane rearrangement", *J. Chem. Soc.*, 4459-4464.
- Fitzsimmons, B.W., Hewlet C., Hills, K. and Shaw R.A., (1967), "Phosphorus-Nitrogen compounds: Studies on the alcoholysis and hydrolysis of geminal phenylchlorocyclotriphosphazatrienes. Some Cyclotriphosphazadienes and Cyclotriphosphazenes". *J. Chem. Soc. A.*, 679-683.

- Gaber, M. ve Issa R.M., (1989), "Studies of Ti(IV) and Zr(IV) chelates with N_2O_2 schiff bases of 2-hydroxy-1-naphtaldehyde with aromatic diamines", *Thermochimica Acta*, 155:309-316.
- Goldschmidt, F., Dishon, B., (1948), "Polymeric Phosphonitrilic – A New Type of Inorganic-Organic Plastics", *J. Polymer Science*, 3:481-486.
- Haddon, R.C., Mayo, S.L., Chichester, S.V., Marshall, J.H., (1985), "Phenalene-phosphazene complexes: injection of electron spin density into the cyclotriphosphazene ring system" *J. Am. Chem. Soc.*, 107:7585-7591.
- Hasan, M., Shaw, R.A. and Woods, M., (1975), "Phosphorus-Nitrogen compounds Part XLI: Reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with dibenzylamine and benzylamine: The impordance of steric effects. Isolation of a stable hlorodibenzylamino tetrakisdimethylamino derivative", *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2202-2207.
- Isse, A. A., Vianello, E., Gennaro, A., Floriani, C., (1991), "Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by $[Co^I(salophen)Li]$ " *J. Mol. Catal.* 70, 197-2008.
- Jaeger, R. ve Gleria, M.; (1998), "Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications", *Prog. Poly. Sci.*, 23:179-276.
- John, K., Moeller, T. ve Audrieth, F. L., (1960), "Phosphonitrilic Bromides", *J. .Am. Chem. Soc.*, 82:2647-2658.
- Juris, A., Balzani, V., Barigelletti, F., Campagna, S., Besler, P., ve Zelewsky., A.V., (1988), "Ru(II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence" *Coord. Chem. Rev.*, 84:85-277
- Keat, R. ve Shaw, R.A., (1968), "The Structure of the Products of Aminolysis of Aminopentachlorocyclotriphosphazenes" *Angew. Chem.*, 7:212.
- Kilgore, W. W., Gadallah, A. I., Painter, R. R., (1972), *Int. Congr. Etamol 13th California U.S.A.*
- Ko, J., W.C. Joo, (1987), "The $[M(cod)(PPh_3)_2]PF_6$ (M = Rh, Ir; cod = 1,5-cyclooctadiene) Mediated Activiation of Aldehyde C-H Bond", *Bull. Korean Chem. Soc.* 8:372.
- Krishnamurthy, S. S., Sau, A. C. and Woods, M., (1978), "Cyclophosphazenes", *Advances in Inorg. Chem. and Radiochem.* 21:41-113.
- Krishnamurthy, S.S. and Sundaram, P.M., (1982), "Kinetic Studies of the Reaction of hexachlorocyclotriphosphazene and Octachlorocyclotetraphosphazene with t-butylamine", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 67-71.
- Kuduk, J., (1994), "New platinum(II) complexes with schiff base ligands", *Transition Metal Chemistry*, 19: 296-298.
- Kumar, N.S. ve Kumara S.K.C., (2004), "Synthesis and structures of unsymmetrical bis- and tris- cyclotriphosphazenes", *Polyhedron*, 23:979-985.
- Lahana, R., Labarre, J. F., Sournies, F., Cros. S., Francois, G., (1980), *J. Chim. Phys. Phys-Chim.Biol.*, 77:85
- Layer, R. W., (1963), "The chemistry of imines" *Chem. Rev.* 68:489-510.
- Lederle, H.; Kober, E., Ottmann, G., (1966), "Fluoroaklyl Phosphonitrilates: A New Class of Potential Fire-Resistant Hydraulic Fluids and Lubricants", *J. Chem. Eng. Data* 11, 221-228.
- Lenton, M. V. ve Lewis, B., (1966), "Preparation and properties of some novel diaminotetra(fluoroalkoxy)triphosphonitriles", *J. Chem. Soc. A.* 665-66.

- Leontie L., Druta I., Danac R., Rusu G.I., (2005), "On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films", *Synthetic Metals*, 155:138-145.
- Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G. ve Garcia-Alonso, F.J., (2001), "Topological Analysis of Chemical Bonding in Cyclophosphazenes", *J. Phys. Chem. A*. 105; 5280-5291.
- Lucken, E.A.C., (1969), In *Structure and Bonding*, 1, Springer Verlag, Berlin ve New York.
- Mark, J., (1992), *Reactions, Mechanisms, and Structure*, John Wiley and Sons, *Advanced Organic Chemistry*, New York.
- Metcalfe, C. ve Thomas, J.A., (2003), "Kinetically inert transition metal complexes that reversibly bind to DNA", *Chem. Soc. Rev.*, 32, 215.
- Moghimi A., Alizadeh R., Shokrollahi A., Aghabozorg H., Shamsipur M. ve Shokravi A., (2003), "First Anionic 1,10-Phenanthroline-2,9-dicarboxylate Containing Metal Complex Obtained from a Novel 1:1 Proton-Transfer Compound: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, and Solution Studies", *Inorg. Chem.*, 42:1616-1624.
- Moriya, K., Mususaki, H., Kato, M., Yano, S. ve Kajiwara, M., (1995), "Liquid crystalline phase transitions in hexakis(4-(4'-heptyloxy)biphenoxy)cyclotriphosphazene", *Liquid Crystals*, 18:795-800.
- Mujundar N.A, Young G.S, Merker L.R, Magill H.J., (1990), "A study of solution polymerization of polyphosphazenes", *Macromolecules*, 23, 14-21.
- Othmer, K., (1938), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York.
- Öztürk, L., Işıklana, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., (2002), "6-Propylamino-2,6-propylepimino-2,4,4,8,8-pentakis(pyrrolidin-1-yl)-1,3,5,7,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetraazatetraphosphorocine", *Acta Cryst.C*, 58:080-083.
- Paddock, N.L., (1986), "HMO theory and cyclophosphazenes", *International Rev. Phys. Chem.*, 5, 161.
- Palma, G., Valenti, F., Parnigotto, P.P., Calicet, P., Veronese, F.M., Lora, S. And Langone, F.; (1995), "Peripheral nerve repair using a poly(organo)phosphazene tubular prosthesis", *Biomaterials*. 16(5); 347.
- Peterson, E.S., Stone M.L., Mc Caffrey, R.R. ve Cummings, D.G., (1993), "Mixed-gas separation properties of phosphazene polymer membranes", *Sep. Sci. Tech.*, 28(1-3):425.
- Pfeiffer, P., Hesse, T., Pfintzer, H., Scholl, W., Theilert, H., (1937), *Innere Komplexalze der adlimin und azoreihe*, 149:217-249.
- Ratz, R.; (1962), "A New Class of Stable Phosphonitrilic Acid Esters. Polyfluoroalkyl Phosphonitrilates", *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 551.
- Reeves, R. L., (1966), *The Chemistry of the Carbonyl Group*, Interscience Publishers, London, England.
- Sammes P.G. ve Yahioğlu G., (1994), "1,10-Phenanthroline: A versatile ligand", *Chem. Soc. Rev.*, 23, 327-334.
- Seron, S. A., Haar, C.M., ve Brammer, S.P.N., (1997), "Synthesis, Characterization, and Catalytic Behavior of Ruthenium(II) Schiff Base Complexes", *Organometallics*, 16, 5120.
- Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith B. C.; (1961), "The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)", *Chem. Rev.*, 62:242-281.

- Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W. ve Smith, B.C.; (1962), "The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)", Chem. Rev., 62:242-281.
- Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Hewlett, C.; Hills, K., (1967), J. Chem. Soc. University of London.
- Shaw, R.A., (1976), "The reactions of halogenecyclotriphosphazenes with nitrogenous bases", A. Z. Naturforsch., B31:641-667.
- Steiner, T., (2002), "The whole palette of hydrogen bonds", Angew. Chem., 41:48-76.
- Sun, L., Hammarstrom, L., Akermark, B., ve Styring, S., (2001), "Towards artificial photosynthesis: ruthenium–manganese chemistry for energy production", Chem. Soc. Rev., 30:36-49.
- Tezcan, Y., (1974), "O-O"-Dihidroksi Schiff Bazları ve Bunların Cu ve Ni Kompleksleri". Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Walker, B.J., (1972), Organophosphorus Chemistry, Penguin Books Ltd., England.
- Yeap, G. Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P.L., Wan Ahmad Kamil Mahmood, W.A.K., (2003), "Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of *para* substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines", Journal of Molecular Structure, 658, 87-99.
- Zanin, B., Scheidecker, S., Sournies, F. and Labarre, J.F., (1991), "Cyclophosphazenic Cryptands: Serendipitous Architectures from Aminolysis of $N_3P_3Cl_6$ by 4,11-Dioxatetra decane-1,14- diamine", J. Mol. struct., 246:133-144.
- Zerbi, G., Sbervegliere G., Gallazi M.C., Faglai G., Anchisini R., (2000), Proceedings of the 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, İsviçre.
- Zhang Q., Zhang F., Wang W., Wang X., (2006), "Synthesis, crystal structure and DNA binding studies of a binuclear copper(II) complex with phenanthroline", Journal of Inorganic Biochemistry, 100:1344-1352.
- Zhang C., Feng L., Chen Z., (2007), "Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex", Spectrochimica Acta Part A, 66:1204-1207.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	09.06.1982	
Doğum yeri	Kastamonu / Cide	
Lise	1996 - 2000	Alibeyköy YDA Lise
Lisans	2001 – 2006	Samsun 19 Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2007 -2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

2005-2006	Bianca Boya A.Ş.
2006- 2008	Pürkay/Pürkim Poliüretan Kimya A.Ş.
2009- 2010	Duayen Poliüretan Kimya San.Tic.Lmd.Şti.