

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

ANİLİNO VE FENOKSİ FOSFAZEN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Diğdem ERDENER

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 15/07/2011

Tez Danışmanı:

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DİĞDEM ERDENER tarafından YRD. DOÇ. DR. MUSTAFA YILDIZ yönetiminde hazırlanan "ANİLİNO VE FENOKSİ FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ



Danışman

Prof. Dr. Selhattin YILMAZ



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Başaran DÜLGER




Jüri Üyesi

Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Osman DAYAN



Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 15/07/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA



Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Doktora Tezi **ÇOMÜ BAP** tarafından **2010/227** No'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Diğdem ERDENER

TEŞEKKÜR

Bu doktora tezini hazırlamamda, beni yönlendiren ve çalıőmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Bu araőtırmayı maddi olarak destekleyen Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalıőmam boyunca benden maddi ve manevi desteęini esirgemeyen aileme teőekkürü bir borç bilirim.

Diğdem ERDENER

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom
Ar	Aromatik
CDCl ₃	Dötero Kloroform
CHCl ₃	Kloroform
CH ₃ CN	Asetonitril
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
E.N.	Erime noktası
ESI	Elektro Sprey İyonizasyon
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
<i>gem</i>	Geminal
Hz	Hertz
LC-MS	Likit Kromatografi Kütle Spektroskopisi
MHz	Mega Hertz
MS	Kütle Spektroskopisi
NaTFA	Sodyum trifloro asetik asit
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
<i>non-gem</i>	Non-geminal
Ph	Fenil
R _f	Tutunma faktörü
s-TCE	Simetrik tetrakloroetan
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
Trimer	Hekzaklorosiklotrifosfazen
Tetramer	Oktaklorosiklotetrafosfazen

ÖZET

ANİLİNO VE FENOKSİ FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Diğdem ERDENER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

15/07/2011, 73

Bu çalışmada halkalı fosfazener trimer ve tetramerin aromatik aminler ve fenoller ile reaksiyonları incelendi. Anilino reaksiyonları için aminopodand **5**, **6**, **7** ve **8** sentezlenerek, ticari dianilinler satın alınarak kullanıldı. Amino podandlar ile trimerin reaksiyonundan *spiro* **9**, **10** ve *ansa* **11** bileşikleri, tetramerin reaksiyonundan *spiro* **12** fosfazen bileşiği elde edildi. Ticari dianilinler ile trimerin reaksiyonundan *bino* bileşikleri **13**, **14** ve **15** sentezlendi. Trimerin bisfenol ile reaksiyonundan mono-*spiro* fenoksifosfazen **16** ve di-*spiro* fenoksifosfazen **17** bileşiği, tetramerin reaksiyonundan mono-*spiro* fenoksifosfazen **18** bileşiği hazırlandı. Bileşik **16** ve **17**'nin aminopodand **6** ile reaksiyonundan *bino* **19** ve *spiro* **20** bileşiği elde edildi. Bileşik **17**'nin aminopodand **5** ve bisfenol ile reaksiyonundan *spiro* **21** ve **22** bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin yapıları, element analizi, MS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve ³¹P-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı.

Anahtar sözcükler: Trimer, tetramer, aminopodand, *spiro*-fosfazen, *ansa*-fosfazen, *bino*-fosfazen, spektroskopik yöntem.

ABSTRACT

THE SYNTHESIS OF ANILINO AND PHENOXY PHOSPHAZENE DERIVATIVES AND THE INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURES WITH SPECTROSCOPIC METHODS

Diğdem ERDENER

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Chemistry Thesis of Ph. D. of Science

Advisor: Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

15/07/2011, 73

In this work, the reactions of cyclic phosphazenes trimer and tetramer were investigated with the aromatic amines and the phenoles. The aminopodands **5**, **6**, **7** and **8** were synthesized and commercial dianilines purchased for anilino reactions. *Spiro* **9** and **10**, ansa **11** and *spiro* **12** phosphazene compounds were synthesized from the reactions of aminopodands with trimer and tetramer. The *bino*-phosphazene compounds **13**, **14** and **15** were obtained from the reactions of commercial dianilines with trimer. The mono-*spiro* phenoxyphosphazene compound **16** and di-*spiro* phenoxyphosphazene compound **17** were prepared by the reaction of trimer and bisphenol. By the reaction of compound **16** and **17** with aminopodand **6**, the *bino* compound **19** and *spiro* compound **20** were obtained. *Spiro* **21** and **22** phosphazene compounds were synthesized from the reactions of aminopodand **5** and bisphenole with compound **17**.

The structures of synthesized phosphazene compounds were enlightened by elemental analysis, MS, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and ³¹P-NMR spectroscopic methods.

Keywords: Trimer, tetramer, aminopodand, *spiro*-phosphazene, *ansa*-phosphazene, *bino*-phosphazene, spectroscopic methods.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL(AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
2. 1. Fosfazenlerin Tarihi.....	3
2. 2. Fosfor- Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	4
2. 3. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması	5
2. 4. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması	6
2. 5. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı	9
2. 5. 1. Düz Zincirli Fosfazenler	9
2. 5. 2. Halkalı Fosfazenler.....	10
2. 6. Fosfazenlerin Sentezi	10
2. 6. 1. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi.....	11
2. 6. 2. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi	13
2. 7. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	15
2. 7. 1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları.....	16
2. 7. 2. Fosfazenlerin Fenoliz Reaksiyonları.....	20
2. 7. 3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	22
2. 7. 4. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları	23
2. 7. 5. Fosfazenlerin Polimerizasyonu	23
2. 7. 6. Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları.....	25
2. 8. Halkalı Fosfazenlerde İzomerlik.....	29
2. 9. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi.....	31
2. 9. 1. İnfrared Spektroskopisi	31
2. 9. 2. ³¹P-NMR Spektroskopisi.....	32
2. 9. 3. ¹H-NMR Spektroskopisi	34
2. 10. Fosfazenlerin Yapılarının Kristallografik Yöntemlerle İncelenmesi.....	35
2. 10. 1. X-ışınları Kristallografisi.....	35

BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM	37
3. 1. Materyal	37
3. 1. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	37
3. 1. 2. Kullanılan Cihazlar	37
3. 2. Yöntem	38
3. 2. 1. Nitropodandların Sentezi.....	38
3. 2. 1. 1. Dietilenglikolbis(4-nitrofenil eter) (1)	38
3. 2. 1. 2. Trietilenglikolbis(4-nitrofenil eter) (2).....	38
3. 2. 1. 3. 1,3-bis(4-nitrofenoksi)propan (3)	39
3. 2. 1. 4. 1,2-bis(4-nitrofenoksi)etan (4)	39
3. 2. 2. Aminopodandların Sentezi	40
3. 2. 2. 1. Dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (5).....	40
3. 2. 2. 2. Trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (6)	40
3. 2. 2. 3. 4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin (7)	41
3. 2. 2. 4. 4,4'-[etan-1,2-diylbis(oksi)]dianilin (8)	41
3. 2. 3. Fosfazenlerin Aminopodandlar ile Reaksiyonları	42
3. 2. 3. 1. Trimerin Reaksiyonları.....	42
3. 2. 3. 1. 1. 2,2-[4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilino]-4,4,6,6-	
tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (<i>spiro</i>) (9)	42
3. 2. 3. 1. 2. 2,2-[4,4'-[etan-1,2-diylbis(oksi)]dianilino]-4,4,6,6-	
tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (<i>spiro</i>) (10).....	43
3. 2. 3. 1. 3. 2,4-[4,4'-(2,2'-(etan-1,2-diylbis(oksi))bis(etan-2,1-diyl))	
bis(oksi) dianilino]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-	
trifosfazatrien (<i>ansa</i>) (11)	43
3. 2. 3. 2. Tetramerin Reaksiyonları.....	44
3. 2. 3. 2. 1. 2,2-[4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilino]-4,4,6,6,8,8-	
heksaklorosiklo -2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetrafosfazatetraen	
(<i>spiro</i>) (12)	44
3. 2. 4. Trimerin Diaminler ile Reaksiyonu	45
3. 2. 4. 1. 2,2'-[4,4'-oksidianilino]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-	
2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (<i>bin</i>) (13)	45
3. 2. 4. 2. 2,2'-[4,4'-metilendianilino]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-	
2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (<i>bin</i>) (14)	46

3. 2. 4. 3. 2,2'-[4,4'-sülfonildianilino]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>bin</i>) (15)	46
3. 2. 5. Fosfazenlerin Fenoller ile Reaksiyonu.....	47
3. 2. 5. 1. Trimerin Reaksiyonları.....	47
3. 2. 5. 1. 1. 2,2-(2,2'-bifenoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ - trifosfazatrien (monospiro) (16) ve 2,2,4,4-(2,2'-bifenoksi)-6,6- diklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (dispiro) (17)	47
3. 2. 5. 2. Tetramerin Reaksiyonları.....	48
3. 2. 5. 2. 1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6,8,8-hekzaklorosiklo- 2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ , 8λ ⁵ tetrafosfazatetraen (<i>spiro</i>) (18)	47
3. 2. 6. Fenoksi Fosfazenlerin Aminopodanlar ile Reaksiyonu	48
3. 2. 6. 1. 2,2'-[4,4'-(2,2'-(etan-1,2-diylbis(oksi))bis(etan-2,1-diyl))bis(oksi) dianilino]-4,4,4',4'-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-2,2',6,6,6',6'- hexaklorosiklo-2λ ⁵ , 2'λ ⁵ , 4λ ⁵ , 4'λ ⁵ ,6λ ⁵ ,6'λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>bin</i>) (19)	48
3. 2. 6. 2. 2,2-[4,4'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diyl))bis(oksi))dianilino]-4,4,6,6-(2,2'- dioksi-1,1'-bifenil)-siklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>spiro</i>) (20)	49
3. 2. 6. 3. 2,2-[4,4'-(2,2'-(etan-1,2-diylbis(oksi))bis(etan-2,1- diyl))bis(oksi)dianilino]-4,4,6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-siklo- 2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>spiro</i>) (21)	50
3. 2. 7. Fenoksi Fosfazenin Bisfenol ile Reaksiyonu	51
3. 2. 7. 1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)-4,4,6,6-(2,2'-dioksi 1,1'-bifenil)]-siklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (22)	51
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	52
4. 1. Sentezlerin Yorumları	52
4. 2. Spektral Yorumlar	53
4. 2. 1. FT-IR Spektrumları.....	53
4. 2. 2. ¹ H-NMR Spektrumları.....	57
4. 2. 3. ¹³ C-NMR Spektrumları	59
4. 2. 4. ³¹ P-NMR Spektrumları.....	64
4. 2. 5. Element Analizleri.....	66
4. 2. 6. Kütle spektrumları.....	67
BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69

KAYNAKLAR	70
Ekler	I
Çizelgeler	XL
Şekiller	XLI
Özgeçmiş	XXLII

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Genel olarak, $-N=PX_2-$ grubu içeren ve bu grubun molekülde tekrar edilmesi ile oluşan bileşiklere fosfazenler denir. Fosfazenler $-N=PX_2-$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşiği kapsar. Fosfazenler açık zincirli (asiklik) veya halkalı (siklik) yapıda olabilirler. Çalışmalar daha çok halkalı ve açık zincirli polifosfazenler üzerinde yoğunlaşmıştır. Halkalı fosfazenlerde $[NPX_2]_n$ ($X= Cl, F; n=3-4$) fosfor atomu üzerindeki halojenlerin kolay süstitüsyonları ile elde edilen ürünlerin çeşitliliğinden dolayı fosfazenlerin kimyası oldukça ilgi çekici olmuştur (Shaw ve ark., 1962).

Fosfazenler ile ilgili çalışmalar, ileri teknoloji malzemelerinin temelini oluşturmalarından dolayı hız kazanmıştır. Endüstriyel , askeri ve tıbbi kullanım alanları olan önemli bileşikler sentezlenmektedir. Fosfazenlerde fosfor atomu üzerinde bulunan klor atomları çeşitli gruplar ile nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu vererek değişik fosfazen bileşikleri meydana gelir ve bağlanan inorganik, organik ya da organometalik gruba göre oluşan bileşikler farklı özellikler taşır (Allen, 1991; Allcock, 1972). Aziridin bağlı fosfazenlerin DNA' yı parçalayarak kanser hücrelerinin büyümesini engellediği görülmüştür (Brandt ve ark., 2001). Bağlanan gruplar değiştikçe fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri de değişmektedir. Böylece sentezlenen yeni fosfazen türevleri pek çok alanda kullanılabilir. Bağlanan gruplara göre fosfazen bileşikleri, sıvı kristal, gaz sensörü, faz transfer katalizörü, lineer olmayan optik karakter ve biyomedikal madde özelliği kazanmaktadır.

Fosfazenler bilinen inorganik polimerlerin en geniş sınıfı olan yüksek molekül ağırlıklı polifosfazenlerin elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılır. Polifosfazenlerin yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklı olmaları ve elektrokimyasal işlemlerde kullanabilmeleri bu maddelere diğer organik polimerlere göre avantaj sağlamıştır. Polifosfazenlerin kullanım alanı olarak; Yüksek performanslı elastomerler, Yanmaz fiberler, Filmler, Biyolojik uyumlu materyaller (membranlar, medikal hidrojeller, ilaç salımı için matriksler, enzim immobilizasyonu, kontakt lens yapımı vb.), Enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, Yarı iletkenler, Sıvı kristal materyaller, Non lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar sıralanabilir. Fosfazenler geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır (Chandrasekhar, 2001, 1993). Son yıllarda halkalı yapıdaki bir kısım bileşiklerin kiral

özelliklerinin çeşitli spektroskopik tekniklerle belirlenmesi (Davies ve ark., 2000) ve poli(diklorofosfazen)'in düşük sıcaklıklarda sentezlenmesiyle (Allcock ve ark., 1997), bu bileşiklere olan ilgiyi daha da artırmıştır.

Bununla birlikte, HIV virüsü aşısı ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda da fosfazen bileşiklerinin kullanıldığı göz önüne alınırsa, sentezlenecek olan yeni tür bileşiklerin bu yönü ile de önemi artmaktadır.

Yukarıda önemli özellikleri ve kullanım alanları verilen fosfazen bileşiklerine ilaveten sentezlenecek yeni fosfazen bileşiklerinin ilginç özelliklere ve kullanım alanlarına sahip olabilecekleri düşüncesiyle, bu çalışmada halkalı fosfazenlerin ($N_3P_3Cl_6$ ve $N_4P_4Cl_8$) aminoliz ve alkoliz reaksiyonları yapıldı. Bu amaçla çeşitli amino-polieter, amin ve fenol bileşikleri kullanıldı. Elde edilen yeni amino ve fenoksi fosfazen bileşiklerinin yapıları element analizi, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR ve MS spektrum verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı.

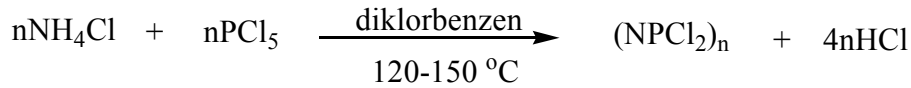
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Fosfazenlerin Tarihi

1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından sentezlenen ilk fosfazen bileşiği, amonyumklorür ile fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilen heksaklorosiklotrifosfazendir. Ancak, kristallendirdikleri bu bileşiğin yapısını açıklayamamışlardır (Liebig 1834). Fosfazenlerin ampirik formülü 1844 yılında Gerhardt ve Laurent tarafından NPCl_2 olarak açıklanmış ve ilerleyen yıllarda Gladstone, Holmes ve Wichelhaus tarafından fosfazen bileşiğinin molekül formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ şeklinde olduğu ispatlanmıştır. 1850 yılında en basit formülü NPCl_2 olarak belirlenen bileşiğin halkalı $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6)$ yapısı 19. yüzyılın sonlarına doğru ilk defa H. N. Stokes tarafından önerilmiştir. Halkalı fosfazen homologlarının $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3-7$) yapılarının aydınlatılmasıyla bilimdeki yerini “Fosfazen Kimyası” olarak almıştır (Stokes, 1895).

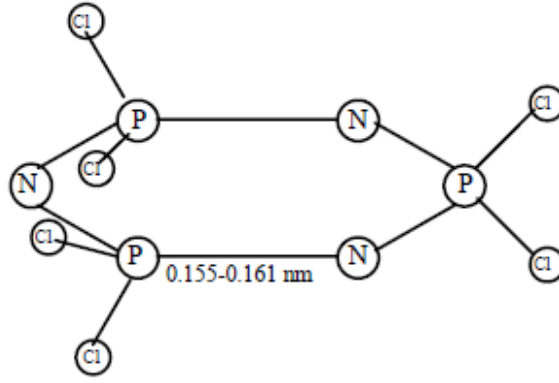
1924 yılında Schenck ve Römer, amonyumklorür ve fosforpentaklorürden çıkarak $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiklerini yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır (Schenk ve Romer, 1924). Bu yöntem günümüzde de kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. Halkalı fosfazenlerin sentezi.

Fosfazenlerin yapısı Meyer, Lotmar ve Pankowe grubu tarafından X- ışınlarıyla aydınlatılmıştır (Meyer, 1936). Ultraviyole spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans, elektron spin rezonans, termokimya, kütle spektroskopisi, X-ışınları kristallografisi ve diğer gelişmiş tekniklerle çalışmalar günümüzde de sürmektedir.

Trimerin $(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6)$, yapısı aşağıda şekil 2.2’ de verildiği gibi elektron-difraksiyon yöntemi ile belirlenmiştir (Brockway ve Bright, 1943).



Şekil 2.2. Trimerin yapısı.

Halkalı fosfazen bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında Infrared ve Raman spektroskopisi 1959 yılından itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Allcock ve Kugel' in düz zincirli yapıdaki poli(diklorofosfazen) bileşiğini sentezlemeleri ile birlikte fosfazen polimerleri konusunda da hızlı bir gelişme olmuştur (Allcock ve Kugel, 1965). 1960 yılından beri süre gelen fosfazenlerin yerdeğiştirme (sübstitüsyon), hidroliz ve polimerleşme reaksiyonları ve bu bileşiklerin kullanım alanları konularındaki çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. Ayrıca son zamanlarda siklofosfazen kimyasında özellikle organik zeolitler, politopik reseptörler, kiral sistemler, dendrimer katalizörler gibi davranabilen spiro/ansa bileşikler sentezlenmiştir (Hertzsch ve ark., 2002; Chandrasekhar ve ark.,2001).

2.2. Fosfor- Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfor-azot bileşikleri, fosfor ile azot atomları arasındaki bağ sayısına göre sınıflandırılır. P–N grubu içeren bileşikler fosfazan, P=N grubu içerenler fosfazen ve P≡N grubu içerenler de fosfazin olarak adlandırılırlar.

Çizelge 2.1. Fosfazenlerin içerdiği bağa göre sınıflandırılması

Fosfazan	Fosfazen	Fosfazin
H_2N-PH_4	$HN=PH_3$	$N\equiv PH_2$
H_2N-PH_2	$HN=PH$	$N\equiv P$

Hidrojen atomunun yerinde halojen veya çeşitli organik grupların (R; Ar) bulunduğu sübstitüe fosfazan ve fosfazen bileşikleri ile ilgili son yıllarda yapılmış olan pek çok çalışma bulunmaktadır. Fosfazen ve fosfazanlar ayrıca fosfor atomunun değerliğine ve koordinasyon sayısına göre de sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.2. Fosfazenlerin fosfor atomunun değerliğine ve koordinasyon sayısına göre sınıflandırılması

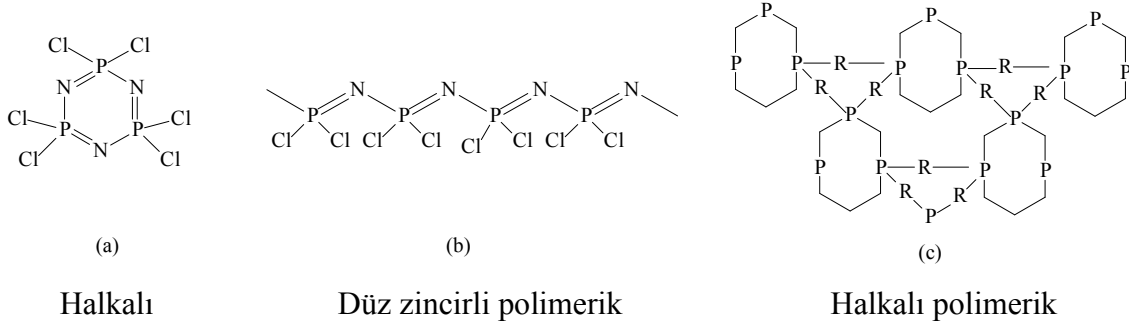
Bileşik	Değerlik	Koordinasyon sayısı	Örnek
Fosfazan	3	3	$R_2P-NR'_2$
	4	4	$R_3P^+-NR'_2$
	5	5	$R_4P-NR'_2$
	6	6	$R_5P^- - NR'_2$
Fosfazen	2	3	$RP=NR'$
	3	4	$R_2P^+=NR'$
	3	5	$RP \begin{matrix} \leq NR' \\ \leq NR' \end{matrix}$
	4	5	$R_3P=NR'$
	5	6	$R_4P^-=NR'$

Günümüzde sadece koordinasyon sayısı 2 ve 3 olan fosfazenler bilinmektedir. Monofosfazen ve polifosfazen bileşikleri genellikle 4 koordinasyonlu pentavalent hali tercih etmektedir.

2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfonitrilik bileşikler olarak da bilinen fosfazenler, $-N=PX_2-$ grubu varlığı ile karakterize edilirler. Fosfazen bileşikleri halkalı (siklik) $[(NPX_2)_n]$ (X: F, Cl, Br; n=3-12) yapıda olabildikleri gibi açık zincirli (asiklik) $[(R)HN=PX_3, X_2P(Y)N=PX_3]$ (R:alkil; X:halojen, psödohalojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y= O, S)] yapıda da olabilirler. Açık zincirli fosfazenler literatürde az bulunmasına rağmen, halkalı fosfazenler oldukça fazladır. Açık zincirli fosfazenlerde, en fazla zincirinde altı fosfor atomu içeren bileşikler elde edilmiştir. Buna karşılık halkalı fosfazenlerde, halkasında iki veya daha çok fosfor atomu içeren bileşikler bulunmaktadır. Ayrıca bitişik halkalı (bisiklik, trisiklik, vb.) fosfazenler de vardır. Açık zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler. Halkalı

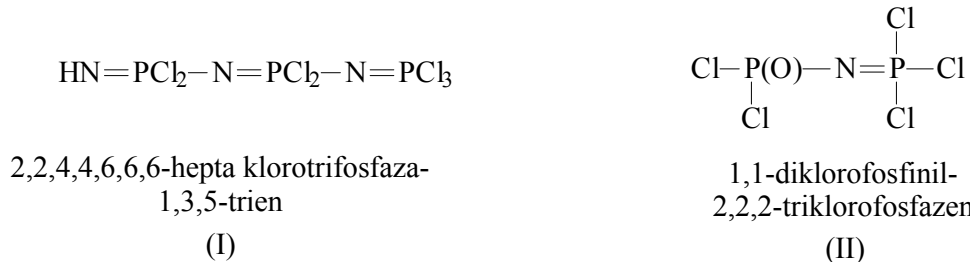
fosfazenler, ısı ile halka açılmasını takip eden bir zincir büyümesi sonucu düz zincirli yapıya dönüşürler. Polimerizasyon işlemi daha uzun periyotta gerçekleştirildiğinde ürün moleküllerin çapraz bağlanması sonucu meydana gelir ve daha dayanıklı bir yapıya sahip olur. Aşağıdaki bileşikler bazı fosfazen türevlerine örnek olarak verilmiştir.

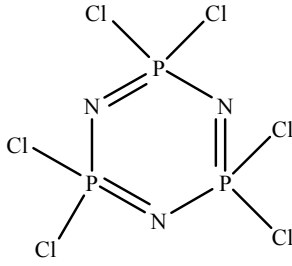


Şekil 2.3. Fosfazen bileşiklerine bazı örnekler.

2.4. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması

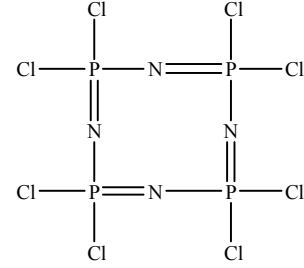
Fosfazenler adlandırılırken önce süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir; sonra $-N=P-$ grubu sayısına bağlı olarak di, tri, tetra ön eki konup, fosfaza terimi eklenir. Çifte bağların yerleri ve sayısı Latince olarak belirtildikten sonra -en son eki ilave edilir. 'en' halka iskeletinin doymamışlığını vurgular. Numaralandırma azottan başlar ve onu takip eden azot atomu ile devam eder (Allcock, 1972). Halkalı fosfazenlerde süstitüentlerin adından sonra -siklo ön eki kullanılır. Aşağıda fosfazen bileşiklerinin adlandırılmalarına bazı örnekler verilmiştir.





Trimer

2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfaza-
1,3,5 -trien
(III)

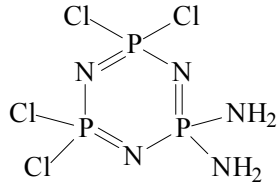


Tetramer

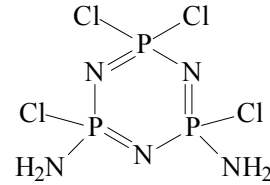
2,2,4,4,6,6,8,8- oktaklorosiklotetrafosfaza-
1,3,5,7-tetraen
(IV)

Şekil 2.4. Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına bazı örnekler.

Bu sistemde adlandırma uzun olmaktadır. Bu nedenle kısa ancak sistematik olmayan başka bir adlandırma kullanılmaktadır. Bu adlandırmada, çifte bağlar konjuge durumda olduğu için yerleri belirtilmez, ayrıca azotlar süstitüent taşımadığı için, uygun durumlarda süstitüentlerin yerleri ve çifte bağ sayısı belirtilmez. Bu adlandırmaya örnek olarak aşağıdaki bileşikler verilmiştir.



Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen
(Geminal)
(IV)



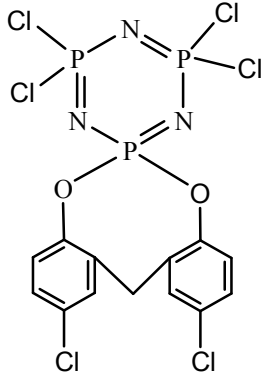
Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen
(Nongeminal)
(V)

Şekil 2.5. Geminal ve nongeminal fosfazen bileşiklerine örnekler.

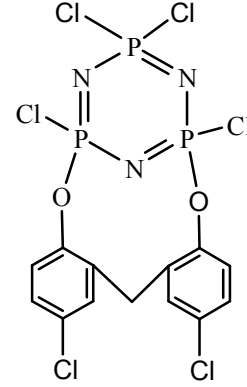
Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise *geminal*, farklı fosforlar üzerinde ise *nongeminal* bileşiktir. Birden fazla fonksiyonlu grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerle $(\text{N}(\text{PCl}_2)_{3,4})$ 'ün reaksiyonundan oluşmuş fosfazenlerde, süstitüentün iki ucu aynı fosfora bağlanırsa *spiro*, farklı fosforlara bağlanırsa *ansa* terimleri kullanılır.

Ayrıca, son zamanlarda fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çifte bağın sayısı Latince belirtildikten sonra -en son eki ilave edilir. Bu ifadede $(n\lambda^m)$, n bileşikteki fosforun numarasını, λ^m ise fosforun yaptığı bağ

sayısını belirtir. Örneğin, VI ve VII bileşikleri buna göre adlandırılmıştır (Yıldız ve ark., 2005).



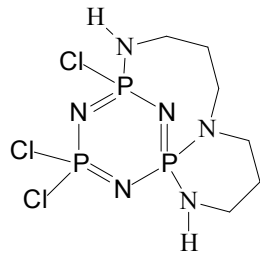
2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]
4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -
trifosfazatrien (spiro)
(VI)



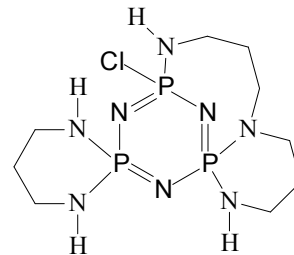
2,4-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-
2,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -
trifosfazatrien (ansa)
(VII)

Şekil 2.6. Spiro ve ansa fosfazen bileşiklerine örnekler.

İkiden fazla fonksiyonel grup ihtiva eden süstitüentlerin fosfazen bileşiğine bağlanmasıyla meydana gelen bir durumdan da söz edilebilir. Bu tür bir süstitüentin fonksiyonel grubunun iki ucunun aynı fosfora, diğerinin ise başka fosfora bağlanması sonucu oluşan bileşik *spiransa* olarak adlandırılır.



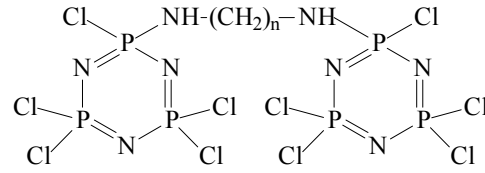
Spiransa bileşiği



Spiransa-spiro bileşiği

Şekil 2.7. Spiransa ve spiransa-spiro fosfazen bileşiklerine örnekler.

İki fosfazen molekülünün, bir köprü ile birbirine bağlanması sonucu oluşan bileşiklere *binö*, iki köprü ile birbirine bağlanması ile oluşan bileşiklere de *dibinö* bileşikleri adı verilir.

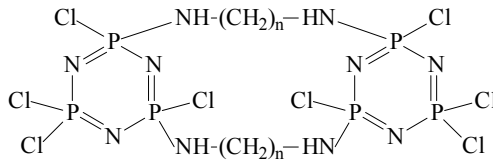


(VIII)

Bino bileşiği

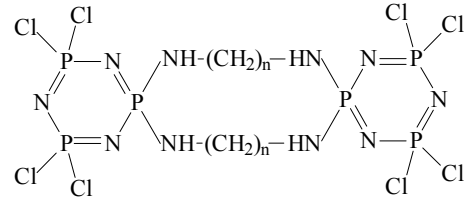
Şekil 2.8. Bino fosfazen bileşiğine örnek.

Buna göre geminal-dibino veya nongeminal-dibino bileşiğinin oluşması söz konusu olabilir. Aynı fosfor üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış ise *geminal-dibino* bileşiği diye adlandırılır. Farklı fosforlar üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış ise *nongeminal-dibino* bileşiği olarak adlandırılır (El Bakılı ve ark., 1989).



(IX)

Nongeminal-dibino bileşiği



(X)

Geminal-dibino bileşiği

Şekil 2.9. Nongeminal-dibino ve geminal-dibino bileşiklerine örnekler.

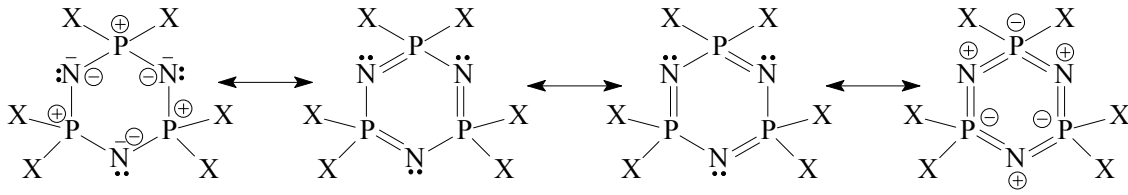
2.5. Fosfazenlerin Elektronik Yapısı

2.5.1. Düz Zincirli Fosfazenler

Düz zincirli fosfazen moleküllerinde fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi, azot atomu ise sp^2 hibritleşmesi yapar. Fosfor atomları hibrit orbitallerindeki dört elektronunu σ bağı yapmak için kullanırken, geride kalan tek elektron ise 3d orbitallerinde bulunur. Azot atomları ise hibrit orbitallerindeki iki elektronu fosfor atomu ile σ bağı yapmak üzere kullanır. Hibrit orbitallerinden birinde bir ortaklanmamış elektron çifti ve bağı yapmamış tek elektronunu da p_z atom orbitalinde bulunur. Azot atomunun p_z orbitali ile fosfor atomunun d_{xz} veya d_{xy} orbitallerinin örtüşmesi ile fosfazen bileşiklerinde $d_{\pi}-p_{\pi}$ çift bağı oluşur (Allen, 1994). Azot ve fosfor arasındaki elektronegatiflik farkından dolayı bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan π sisteminin elektron yoğunluğu azot atomuna doğru polarizlenir. Fosforun yükü +0,73, azotun yükü -1,02 olarak bulunmuştur (Allen, 1994).

2.5.2. Halkalı Fosfazenler

Halkalı fosfazenler, düz zincirli fosfazenlere kıyasla daha kararlıdır (Dewar ve ark., 1960, Allen, 1991). Bunun nedeni, fosfazen bileşiklerinin halkalı türevlerinde, benzende olduğu gibi Kekule tipi rezonansa benzer elektron delokalizasyonunun oluşmasıdır. Aşağıdaki rezonans formüllerinde görüldüğü gibi, π - bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π -elektron yoğunluğu azalmıştır (Steiner ve ark., 2002). Burada azot atomu sp^2 hibritleşmesi, fosfor atomu ise sp^3 hibritleşmesi yapmaktadır (Allcock, 1972).



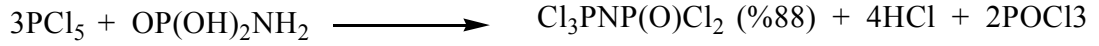
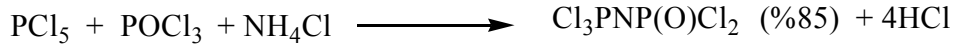
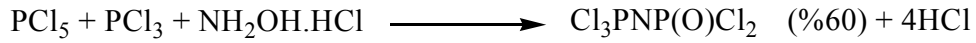
Fosfazen halkası ile benzen halkası π - elektronlarının paylaşımı bakımından farklılık gösterirler. Benzen halkasındaki elektronlar birbirine yakın, komşu ve aynı atomlar arasında paylaşılmaktadır. Dolayısıyla atomlar arasında bu paylaşım eşittir. Fosfazen halkasında ise P-N bağı daha fazla iyonik karakter gösterdiğinden elektron paylaşımında farklılık meydana gelmektedir. π -Bağı, fosfordaki bir elektron ile azot atomu üzerinde kalan bir elektronun örtüşmesiyle oluşmaktadır. Azot üzerinde bağı katılmayan elektron çifti ise düzleme paralel konumdadır. Fosfazen halkasında oluşan fosfor-azot bağ uzunluğu beklenildiğinden daha kısadır ve bu bağlar bir kovalent σ bağından farklıdır. Halka üzerindeki iskelet bağ uzunlukları asimetrik bir bağ düzenlenmesi olmadıkça birbirine eşittir. Düzlemsel yapıdaki halkalı fosfazende bağ açısı 121° civarındadır (Lucken, 1969).

2.6. Fosfazenlerin Sentezi

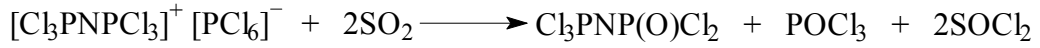
Fosfazenlerin sentez yöntemleri, elde edilmek istenen bileşiğin düz zincirli veya halkalı olması durumuna göre değişmektedir.

2.6.1. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi

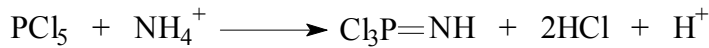
Düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi ile ilgili ilk metot 1960 yılında Kahler tarafından önerilmiştir. Yapılan çalışmalarda amonyum tuzlarının, fosforpentaklorür ile lineer fosfazen olan 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen ($Cl_3PNP(O)Cl_2$) verdiği gözlenmiştir.



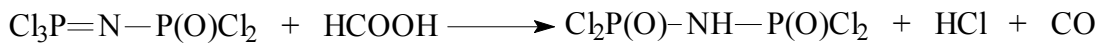
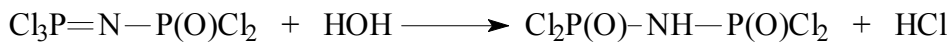
Ortamda $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$ ara ürününün oluştuğu ve bu ürünün SO_2 ile yükseltgenerek $\text{Cl}_3\text{PNP(O)Cl}_2$ 'ye dönüştüğü bulunmuştur.



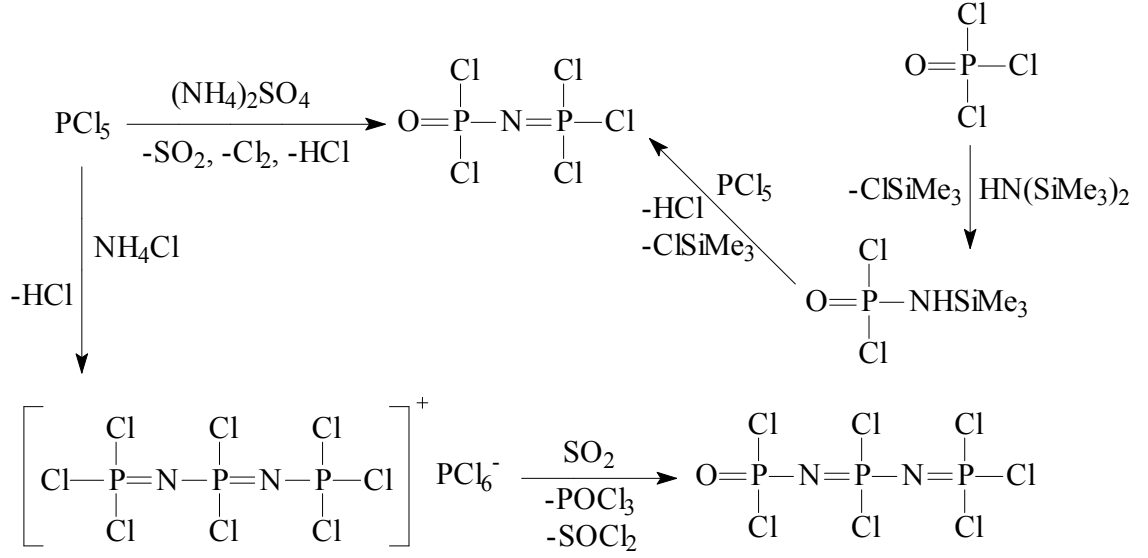
Yapılan çalışmalar, fosfor pentaklorür ile amonyum sülfat'dan, $\text{Cl}_3\text{PNP(O)Cl}_2$ bileşiğinin en yüksek verimle elde edildiğini göstermiştir. Bu yöntemde, Fosforpentaklorür ve amonyumsülfat geri soğutucu altında inert çözücüde (s-TCE) reaksiyona sokulur. Çıkan gazlar, gaz toplama kabında toplanır. Ham ürün basınç altında (k.n. 110-115°C/0,1 mmHg) destillenerek saflaştırılır (e.n. 32 °C, havada bozunur). Bu reaksiyon için aşağıda verilen mekanizma önerilmiştir.



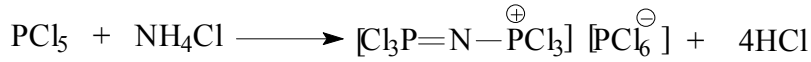
Reaksiyon mekanizmasında görüldüğü gibi, ara basamaklarda oluşan $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ ile POCl_3 'ün etkileşmesi sonucu $\text{Cl}_3\text{PNP(O)Cl}_2$ bileşiği elde edilmektedir. Bu bileşik su veya formik asit ile etkileşirse bis(diklorofosfinoil)amin elde edilir.



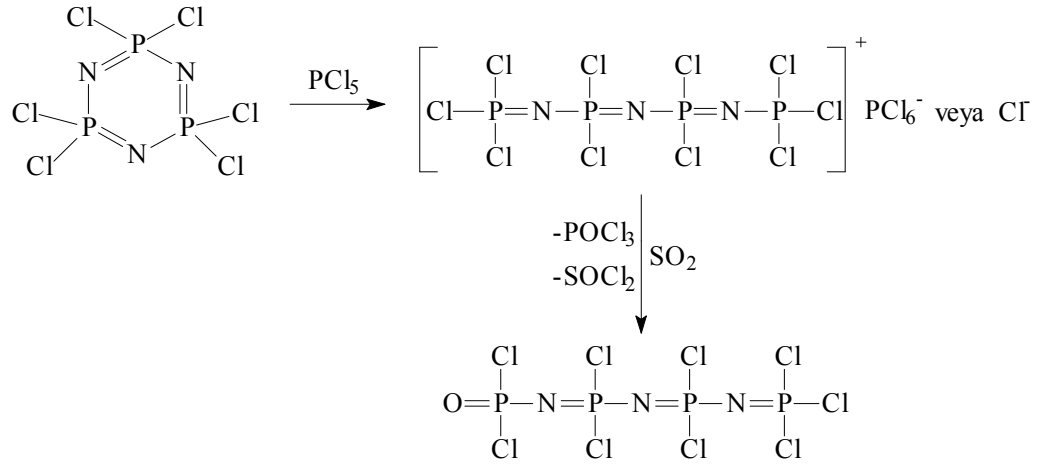
Aşağıda verilen reaksiyonlara göre de düz zincirli fosfazenler oluşur.



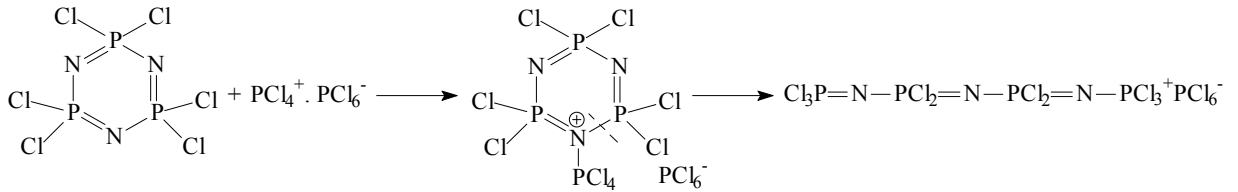
Kristalin $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ bileşiği, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün 80-140 °C’ de dielektrik sabiti yüksek olan bir çözücü içerisinde beş saat etkileştirilmesiyle elde edilebilir.



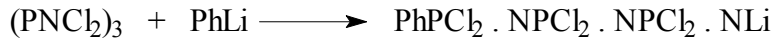
Düz zincirli fosfazenler ayrıca, halka açılması reaksiyonuyla elde edilebilirler. Yağimsı düz zincirli polimerler, $(\text{PNCl}_2)_3$ ’ün PCl_5 ile 5:1 oranında ısıtılmasıyla elde edilebilirler. $\text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11}$ ve $\text{P}_5\text{N}_4\text{Cl}_{13}$ bileşikleri de bu reaktiflerin 1:1 ve 1:1,9 mol oranında alınıp, 250 °C’ de ısıtılmasıyla hazırlanabilirler.



Bu reaksiyon, katı PCl_5 ($[\text{PCl}_6]^-[\text{PCl}_4]^+$ şeklinde bulunur) içerisindeki PCl_4^+ katyonunun azota elektrofilik etkisiyle yürür.



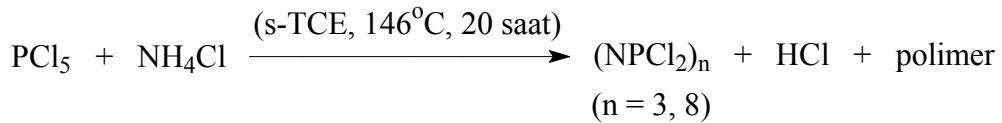
Trimer halkasının açılması, 20 °C’de fenil lityum kullanılarak sağlanabilir.



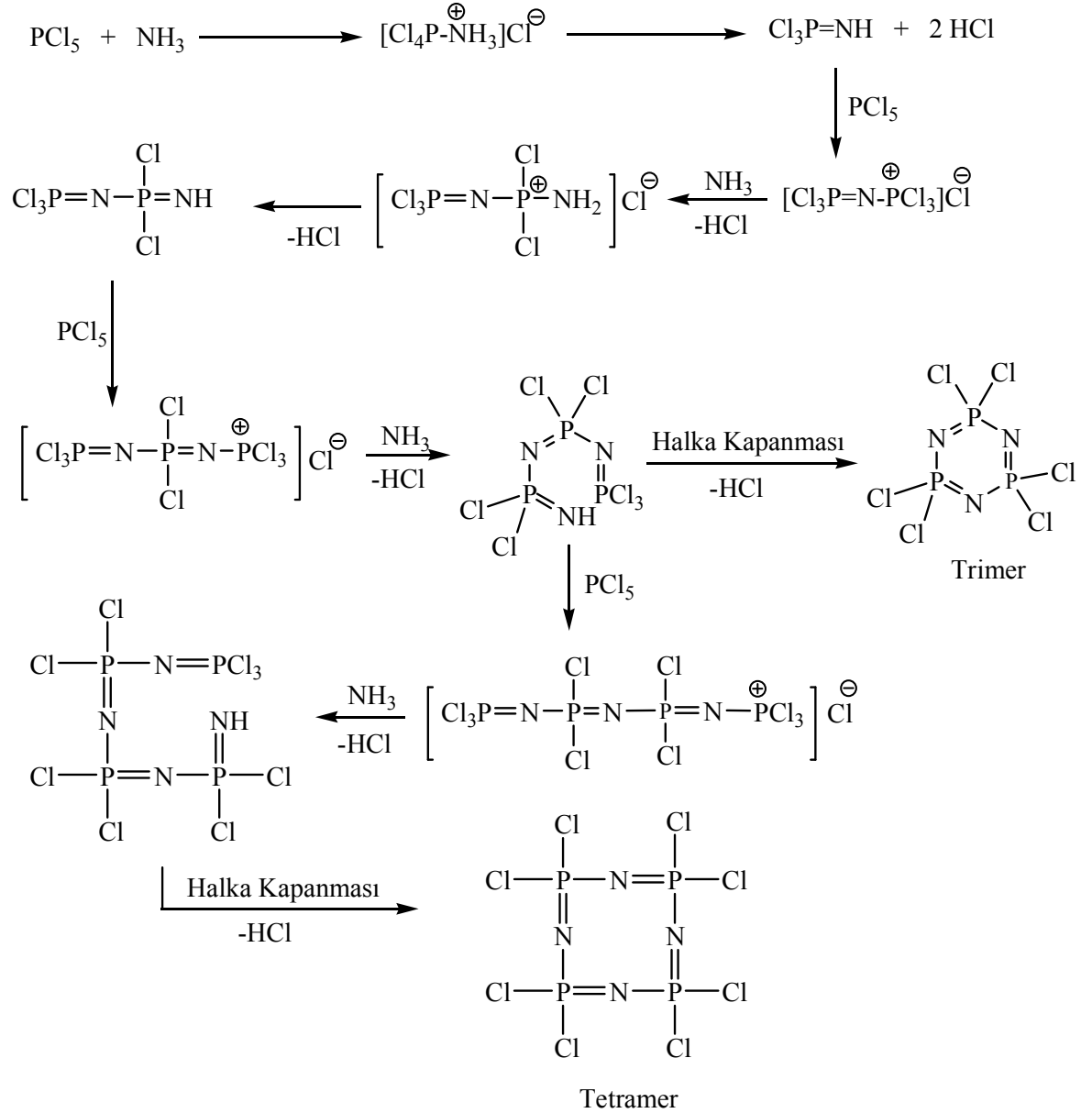
Düz zincirli fosfazenler, halkalı fosfazenlerden daha reaktiftirler.

2.6.2. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

Halkalı fosfazenler, ilk olarak Stokes’ın 1895 yılında kullandığı yöntemle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemde fosfazen bileşikleri, fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının, kaynama noktası yüksek çözücüler (simetrik-tetrakloroetan; s-TCE ve klorbenzen) içinde kaynatılmasından elde edilir.



Yukarıdaki reaksiyona göre elde edilen halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir. Reaksiyon ortamında NH_4Cl ’den NH_3 oluştuğu farz edilir.



Fosforpentaklorür ile amonyum klorür'ün reaksiyonu oldukça karmaşıktır. Genel olarak reaksiyon sonucunda yaklaşık %95 oranında halkalı bileşikler, %5 oranında düz zincirli bileşikler oluşur. Halkalı bileşikler 2/3 oranında trimer ve tetramer, 1/3 oranında diğer oligomerlerden oluşur. Halkalı ve düz zincirli polimerik bileşikler, petrol eterindeki çözünürlük farkından yararlanılarak ayrılır. Trimer ve tetramer bileşikleri kararlılıdır ve tepkime karışımından indirgemiş basınçta destilasyon ile ya da kolon kromatografisi gibi yöntemler kullanılarak saflaştırılırlar. Genel olarak reaksiyon ürünlerinin verimi reaktiflere, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizörlere bağlıdır.

- a) **Reaktif etkisi:** Reaksiyon çözünmeden ortamda kalan NH_4Cl ' ün yüzeyinde gerçekleşir. Bu nedenle yüzey alanı ne kadar büyük olursa reaksiyon o kadar hızlı olur.
- b) **Çözücü etkisi:** Kullanılan çözücünün kaynama noktası $120\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde olmalı, PCl_5 ' i çok iyi çözmeli ve PCl_5 ile reaksiyon vermemelidir. Çözücünün cinsi ve miktarı ürünlerin bileşimini değiştirir. Reaksiyon seyreltik ortamda yapıldığında halkalı bileşiklerin oranının arttığı belirtilmiştir (Emsley ve ark., 1971). Seyreltik ortamda moleküller arası tepkimeler molekül içi tepkimelere kıyasla daha yavaştır. Zincir uzamasına karşın, zincir kapanması ve bunun bir sonucu olarak halka oluşumu moleküllerin çözücü tarafından birbirlerinden uzaklaştırılmasıyla desteklenmektedir. Aksine, eğer seyreltik olmayan hatta çözücünün kullanılmadığı tepkimelerde açık zincirli türlerin oluştuğu bilinmektedir (Chandrasekhar, 2005).

Çizelge 2.3. Halkalı ve düz zincirli fosfazen oluşumuna çözücü etkisi

Çözücü	Kaynama Noktası	Verim(%)	Lineer/ Halkalı bileşik oranı(%)	Reaksiyon Süresi (dak.)
Klorbenzen	132	95	5/95	1800
s-TCE	146	90	4/96	210
o-diklorobenzen	179	82	3/97	80
1,2,4-triklorobenzen	213	74	4/96	27

c) **Katalizör Etkisi :** Al, Zn, Fe, Ge gibi metaller ve AlCl_3 , ZnCl_2 , TiCl_4 ve MgCl_2 gibi metal klorürlerinin katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlarda M-N bağı oluşarak halkalaşmayı engellediği ve bunun yanında ortama POCl_3 ilave edilmesi ile trimer oranının arttığı belirtilmiştir (Emsley ve ark., 1971).

2.7. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Fosfazenlerde reaksiyonların büyük bir kısmı, fosfor üzerindeki halojenlerin nükleofillerle (OH , OR , RNH_2 veya R , vb.) yer değiştirmesi esasına dayanır. Klorohalkalıfosfazenlerde sekiz üyeli bir halkaya sahip $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ (tetramer) bileşiğinin halka büyüklüğü ve konformasyonu (sandalye, kayık) altı üyeli bir halkaya sahip $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer) bileşiğinden farklı olduğundan reaksiyonları daha hızlı, izomer sayısı daha fazla ve reaksiyonları daha komplekstir. Klorohalkalıfosfazenler aminler, alkoller ve fenollere karşı

oldukça reaktiftirler ve bu bileşiklerin yeterli miktarının kullanılmasıyla bütün klorların kolaylıkla yer değiştirmesi mümkündür (Chandrasekhar, 2005).

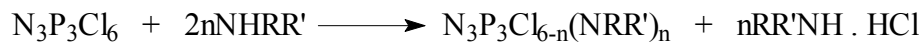
2.7.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

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

Halojenohalkalıfosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar halkalıfosfazenler üzerine en çok çalışılan ‘Nükleofilik Süstitüsyon’ reaksiyonlarıdır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenler S_N^1 ve S_N^2 reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen türevleri meydana getirirler.

Birçok aminofosfazen türevi kararlı, beyaz kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler ve bazik özellik gösterirler. Sulu ortamlarda alkoksi ve ariloksi fosfazenlere göre daha az dayanıklıdır. Yüksek sıcaklıklarda bozulma eğiliminde oldukları için termal dayanıklılıkları sınırlıdır.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) ve 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin aminlerle olan reaksiyonları sonucu açığa çıkan hidroklorik asit aminin bir mol aşırısı veya trietilamin ve piridin gibi tersiyer bir amin kullanılarak tutulur. Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazıları aminin daha fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur.



Klorohalkalıfosfazenlerin aminoliz reaksiyonları dietileter, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. Sulu ortamda çıkış maddesinin veya ürünlerin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır. Klor atomlarının tamamının yer değiştirmesi için aminin türüne bağlı olarak etkin şartlar gerekebilmektedir.

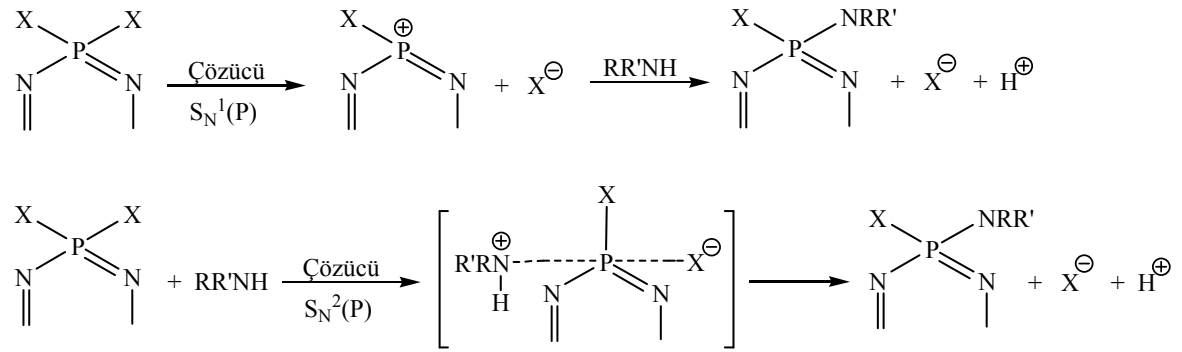
Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları, amin, çözücü ve süstitüsyon durumuna bağlı olarak iki şekilde gerçekleşebilir:

- i) Aynı fosfor atomu üzerinden gerçekleşen süstitüsyon, geminal

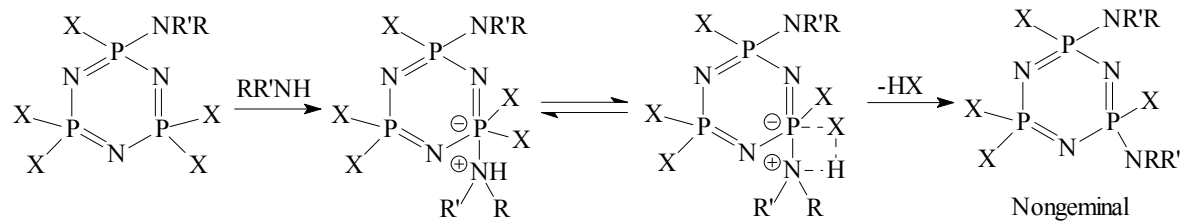
ii) Farklı fosfor atomları üzerinden gerçekleşen süstitüsyon, non-geminal cis ve trans bileşikler oluşmaktadır.

Genellikle klor atomlarının primer aminlerle yer değiştirmesi sonucu geminal, sekonder aminlerle yer değiştirmesi sonucunda non-geminal cis ve trans bileşikler oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar için $S_N^1(P)$ ve $S_N^2(P)$ olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir. Bir reaksiyonda mekanizmalardan birisi ya da ikisi birden etkin olabilir.

Yer değiştirmenin hangi yolu izleyeceği aminlerin elektron salma gücüne, sterik etkilere ve çözücüye bağlıdır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PClR) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir. Bu durumda baskın olarak veya tamamen non-geminal ürün oluşur.

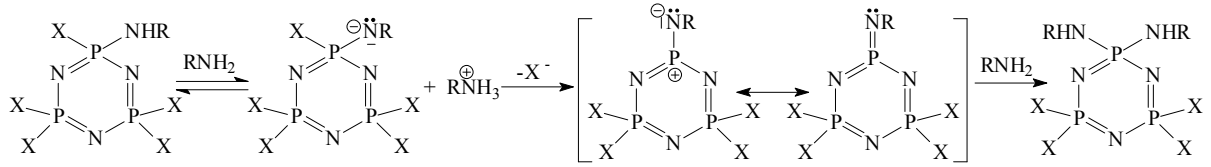


Tepkime ortamında yeterli amin bileşiğinin bulunması ile yukarıdaki tepkimeler sonucu non-geminal ürün oluşur. Bu tepkime için mekanizma aşağıda verilmiştir.

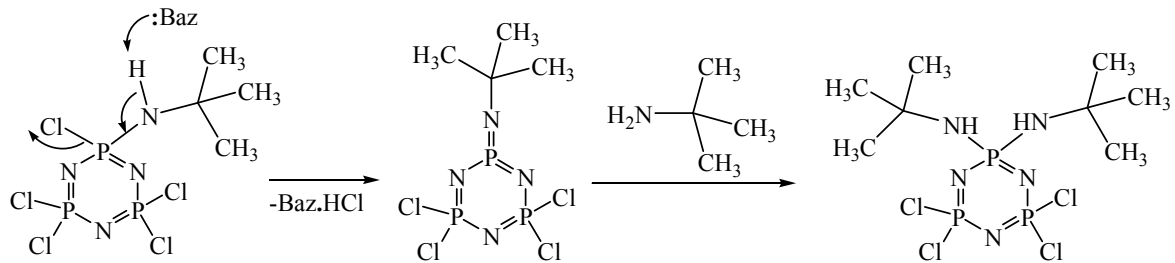


Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, piroolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal aktifliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-bütülaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanelinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir. Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan t-bütülaminin non-geminal yer değiştirme reaksiyonu vermesi beklenirken geminal ürünler vermesi durumunun açıklanması için literatürde “proton

abstraction chloride elimination” mekanizması önerilmiştir (Allcock, 1971; Lensink ve ark, 1984).



Trimer ile t-Bütülinin'in tepkimesinden geminal ürün gem- $N_3P_3Cl_4(NH-Bu^t)_2$ 'nin oluşum mekanizmasının monosüstitüe ürün $N_3P_3Cl_5(NH-Bu^t)$ 'den deprotonasyonu içerdiği varsayılmaktadır. Bu yukarıdaki mekanizmada da olduğu gibi üç koordinasyonlu fosforanın ara ürününün oluşumuna neden olur. Bu ara üründe fosfor sterik olarak gergin ve aynı zamanda oldukça elektrofiliktir. Bu nedenle ikinci nükleofil bu merkeze bağlanmayı tercih eder ve geminal ürün oluşur. Bu mekanizmada HCl ayrılması yavaş bir adımdır. Bu nedenle bu mekanizma S_N^1 tipi bir mekanizmadır. Protonun yakalanması trietilamin gibi bir bazın kullanılmasıyla hızlandırılabilir (Chandrasekhar, 2005). Bu tepkimeye ait mekanizma aşağıda verilmiştir.



Daha önce belirtildiği gibi tetramerin reaksiyonları trimerin reaksiyonlarından daha hızlıdır. Bu nedenle tetramer reaksiyonlarında S_N^1 mekanizması pek etkin değildir. Örneğin tetramer ile t-bütülinin reaksiyon kinetiği incelenmiş ve S_N^2 mekanizmasının geçerli olduğu bulunmuştur (Krishnamurthy ve ark.,1982).

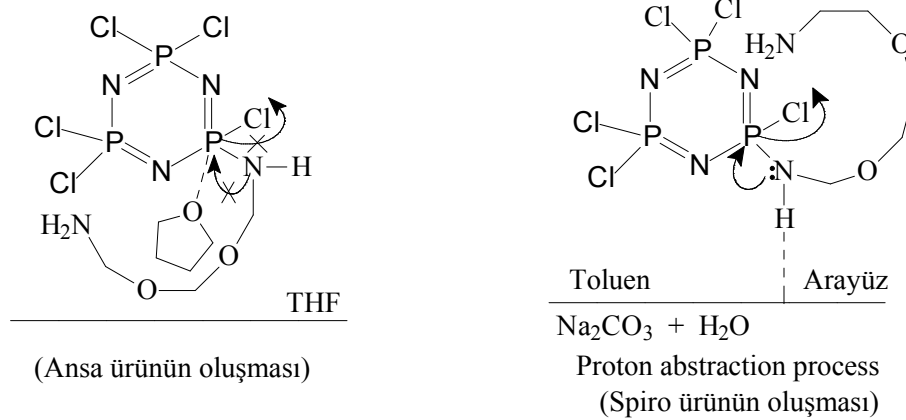
Fosfazenlerin aminlerle reaksiyonundan birden fazla ürün oluşabilmektedir. Fakat stereo spesifik (bir tür izomerle etkileşme, bir tek yapının oluşması) reaksiyonların yapılması mümkündür. Örneğin, fosfazenlerle dioksidiaminlerin çeşitli çözücü ortamlarında stereo spesifik reaksiyonlar verdikleri gözlenmiştir. Dioksidiamin bileşiği ile

trimer; THF ve Toluen-sodyum karbonat çözücü ortamında ayrı ayrı etkileştirilmiş ve her iki ortamda da beklenen nongeminal-dibino bileşiğinin oluşmadığı ve yalnız bir tür izomerinin (spiro veya ansa) tercih edildiği gözlenmiştir. Buna sebep olarak dioksidiaminlerin aşağıdaki gibi molekül içi hidrojen bağı yapması gösterilmiştir.



Dioksidiaminlerin molekül içi hidrojen bağı yapması, beşli ve altılı halkalı bir yapı meydana getirdiğinden, fonksiyonel grubun diğer fosfazen molekülü ile etkileşmesini engellemektedir.

THF (tetrahidrofuran) ortamında dioksidiaminler ile trimer, *ansa* bileşiği oluşturmaktadır. Bunun sebebi; aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, THF ile fosfor arasında $d\pi\text{---}p\pi$ bindirmesi meydana gelmesi sonucu azot ile fosfor arasında çift bağ oluşması ve bu durumda klorun ayrılması güç olduğu için bifonksiyonel grubun diğer ucunun başka fosfora bağlanmasıdır.



Toluen-sodyum karbonat çözeltisi ortamında ise dioksidiaminler ile trimer, *spiro* bileşiği oluşturmaktadır. Buna sebep olarak ise; toluen-sodyum karbonat çözeltisi ortamında, fosfora bağlanmış olan amin protonunun, sulu çözelti ile hidrojen bağı yaparak bifonksiyonel grubun kendisine daha yakın olan aynı fosfora bağlanmak zorunda olması gösterilmiştir. Proton abstraction prosesi spiro bileşiğinin nasıl oluştuğunu açıklamaktadır. Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi; bu prosese göre, amine bağlı hidrojen, bazik çözelti tarafından çekildiğinden azot ile fosfor arasında çift bağ meydana gelir ve sonuçta klor

ayrılır. Böylece fosfor atomu diğerlerinden daha aktif olduğu için bifonksiyonel grubun amino ucu aktif olan fosfora bağlanır ve *spiro* bileşiği oluşur.

2.7.2. Fosfazenlerin Fenoliz Reaksiyonları

Fosfazenlerin alkol ve fenoller gibi reaktiflerle yer değiştirme reaksiyonları kolaylıkla gerçekleşir. Bu reaksiyonlar genel olarak ‘Fenoliz Reaksiyonları’ olarak adlandırılırlar.

Fenoliz reaksiyonlarında genellikle serbest alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları hazırlanır ve reaksiyon ortamında sodyum klorür oluşur. Sodyum tuzu, alkol veya fenolün sodyum hidrür ile reaksiyona sokulması ya da reaksiyon ortamına susuz sodyum karbonat ilave edilmesi ile hazırlanabilir. Serbest alkol veya fenol kullanıldığı durumlarda ortamdaki hidrojen halojenürleri uzaklaştırıp reaksiyonun aktifliğini arttırmak için trietilamin veya potasyum karbonat kullanılır.

Alkoliz reaksiyonlarında reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü kullanılabilir. En çok kullanılan çözücüler ise dietileter veya tetrahidrofuran gibi alifatik eterlerdir. Bu çözücüler alkolat molekülleri daha fazla etkileşime girme yeteneğine sahiptirler. Ayrıca taç eter gibi bir faz transfer katalizörü kullanılarak reaksiyon ortamının homojenize edilmesi ile düşük polariteli çözücüler de kullanılabilir (Walsh, 1976).

Alkoller ve fenollerle olan sübstitüsyon reaksiyonları nongeminal, tiyolatlarla olan sübstitüsyon reaksiyonları ise geminal olarak gerçekleşir. Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır.

Hekzafenoksisiklotrifosfazatrien, $[NP(OPh)_2]_3$ ve floroalkoksifosfazenler hidrolize ve sıcaklığa karşı dayanıklıdırlar ve bu özelliği nedeniyle polimerleri alev geciktirici veya yanmaz malzeme olarak kullanılırlar (Allen, 2004).

Nükleofilin türü, diğer sübstitüent, fosfazen halkasının ya da zincirinin büyüklüğü, çözücü, tuz tutucu olarak kullanılan baz ve sıcaklık fenoliz reaksiyonlarına etki eden faktörlerdir.

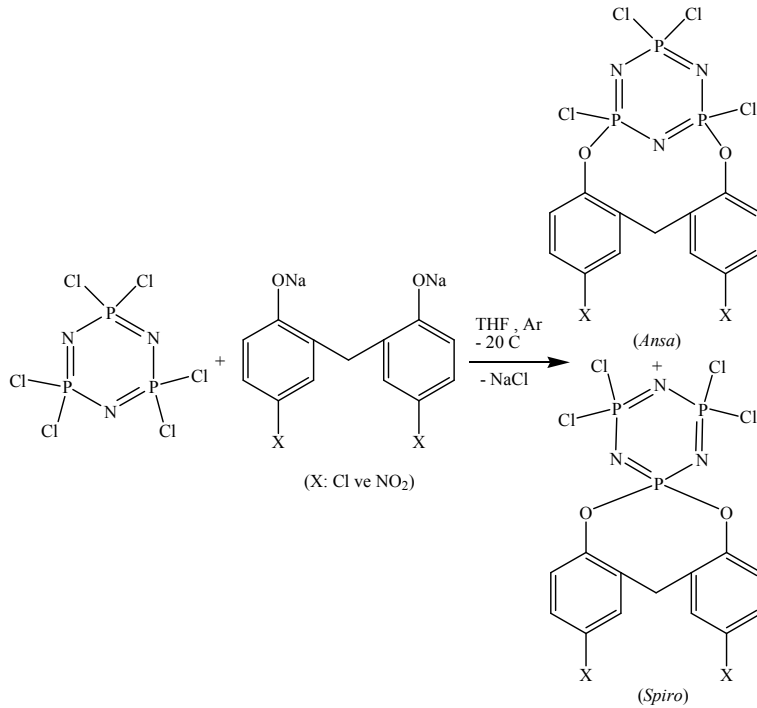
Dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre çok daha kolay reaksiyon verirler. Nükleofilik grubun büyüklüğündeki sterik etkiler halojenin yer değiştirme derecesi ve hızını etkiler. Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw alkoksit iyonlarını kullanarak geminal fenil türevlerinin ($N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$) alkol içindeki reaksiyonları incelenmişler; *geminal*- $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ile *geminal*- $N_3P_3Cl_2Ph_4$ bileşiklerinin metoksit, etoksit ve *n*-propoksit ile reaksiyonlarından sübstitüsyon derecesinin

$N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ şeklinde olduğunu ve fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının reaksiyon verme gücünü azalttığını tespit etmişlerdir (Fitzsimmons,1967).

Trimer, tetramer, diğer oligomerler ve polimerlerin süstitüsyon reaksiyonları arasında en kolay gerçekleşen reaksiyon trimerin reaksiyonlarıdır. Trimerde süstitüsyon birçok alkoksit ve fenoksitte 25 °C’ de ve 12 saatten az bir sürede tamamlanırken poli(dikloro)fosfazende 70-80 °C’de en az 16 saatte tamamlanabilmektedir.

Fosfazenlerin alkoliz reaksiyonlarında dietiler, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamit, pridin gibi birçok susuz çözücü kullanılabilir. Ortam kuru olmadığı takdirde, fosfor halojen bağları hidroliz olmakta ve verim istenen ürün yönünde azalmaktadır. Çözücünün polaritesi ve oluşan tuzların çözünürlüğü de çözücü seçiminde dikkat edilmesi gereken diğer bir noktadır. Çözücünün oluşan tuzu çözmemesi ve alkoksit veya ariloksiti çözmesi istenmektedir. Çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerinde etkilidir. Bu etkiyi belirlemek zordur ancak tanecikler arası etkileşimler dikkate alınırsa polar çözücülerin alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonlaşmasını kolaylaştırdığı için reaksiyon hızını arttırdığı sonucuna varmak mümkündür.

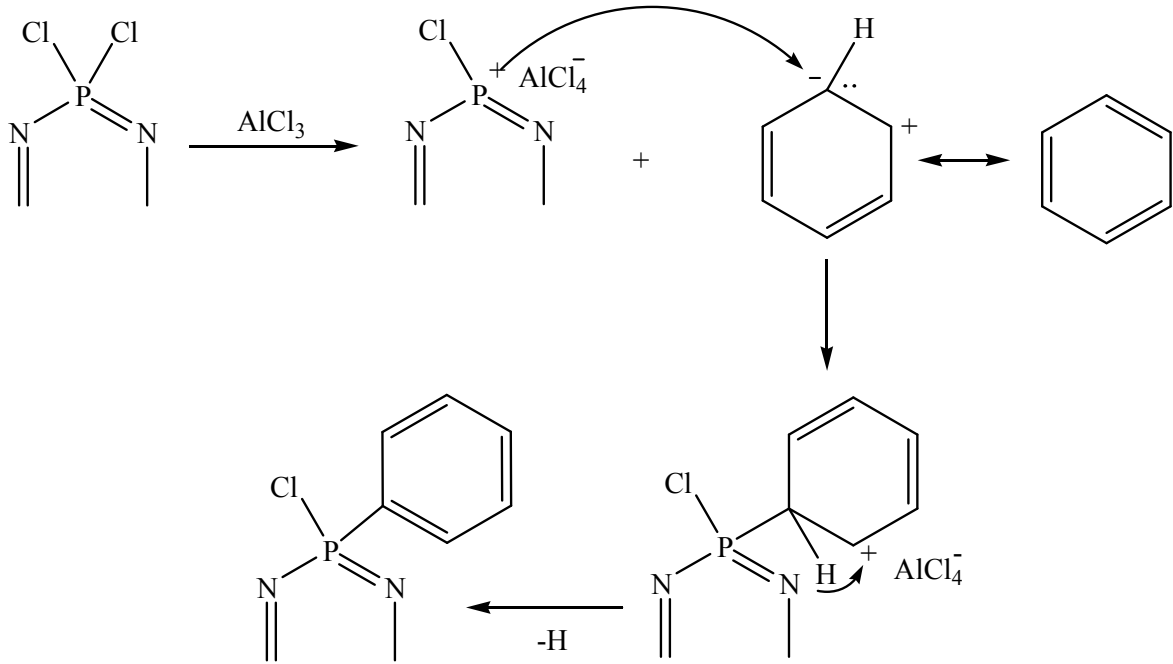
Trimerin bisfenoller ile kısmi süstitüsyon reaksiyonları çalışılmıştır (Hökelek ve ark., 2000 ve 2001; Yıldız ve ark., 2005). Elde edilen bileşiklerin yapıları X-ışınları kristallografisi metoduyla incelenmiştir. Reaksiyonlar sonucu aşağıda verildiği gibi iki (*spiro* ve *ansa*) ürünün oluştuğu gözlenmiştir.



2.7.3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları

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 (Bode ve ark.,1942). Geminal difenil veya tetrafenil gruplarının arilleme reaksiyonunun hızını azaltıcı yönde etkilediği görülmüştür.

Friedel-Crafts reaksiyonlarının $[N_3P_3Cl_5]^+[AlCl_4]^-$ iyonik kompleks oluşumunun ardından fosfazyenium katyonu tarafından aromatik moleküle elektrofilik bağlanma sonucu gerçekleştiği sanılmaktadır. Ph-P-Cl grubundaki bir fenil grubunun Cl-P-Cl grubundaki bir kloro 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.

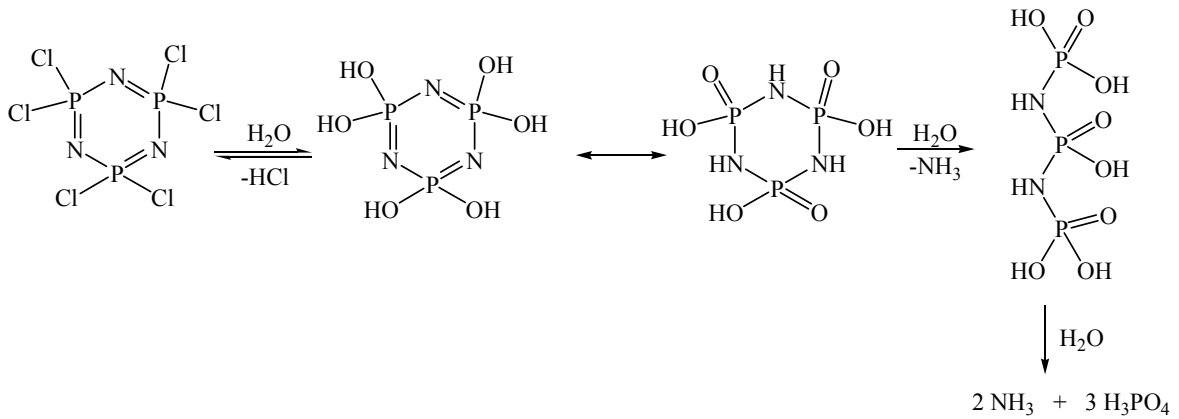


Alüminyum triklorür katalizörü, bu reaksiyon için gereklidir. Eğer katalizör olmazsa $(NPCl_2)_3$ nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaşmasını kolaylaştırmaktır.

2.7.4. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları

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 hidrolize maruz bırakıldığında 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.

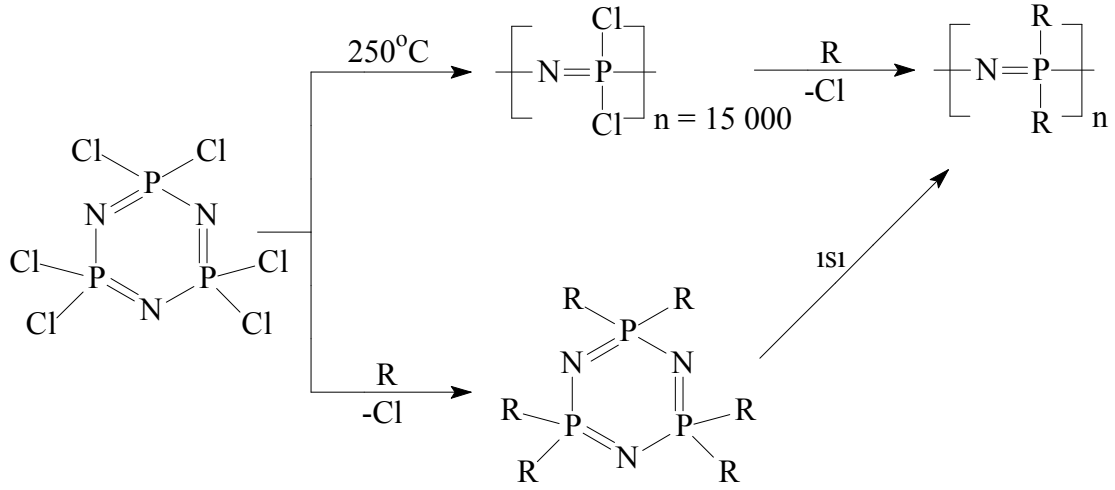


2.7.5. Fosfazenlerin Polimerizasyonu

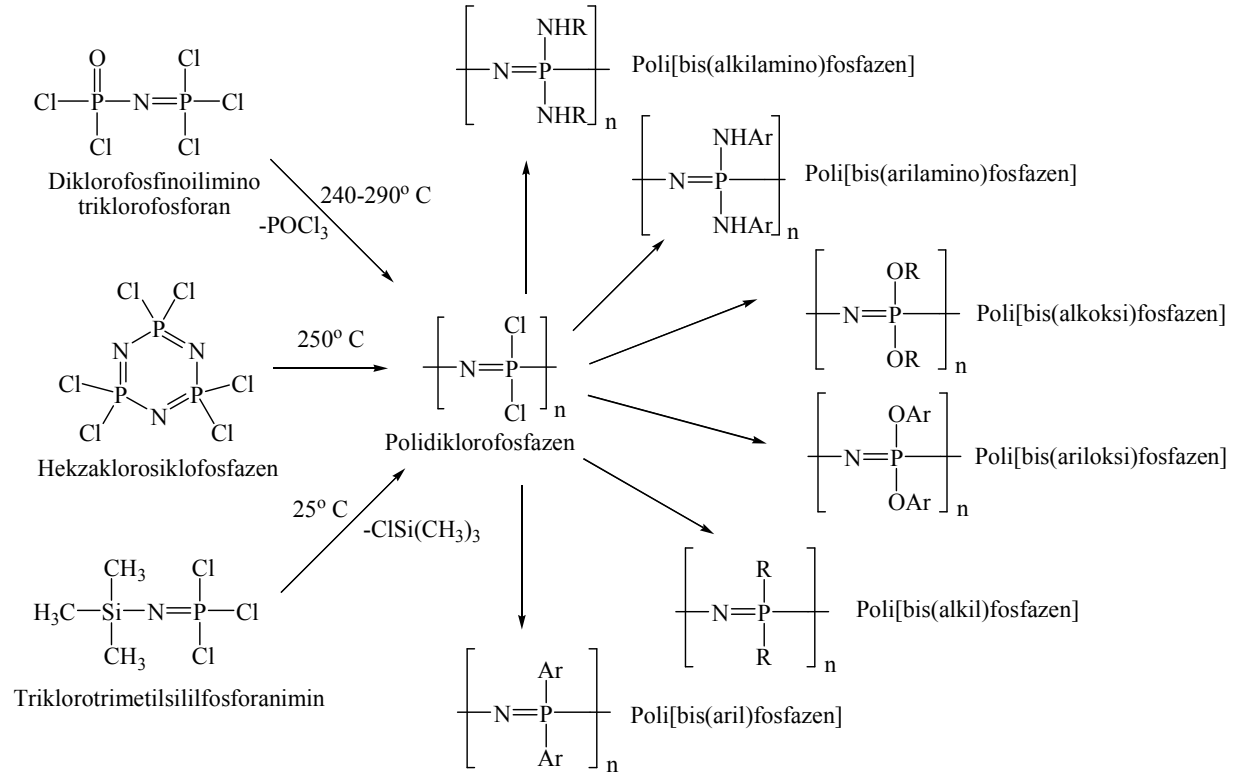
Polifosfazenlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin, günlük yaşamda yararlı olabilecek pek çok alana uygulanabileceğinin anlaşılmasından itibaren, bu tür bileşikler ile ilgili pek çok çalışma yapılmaya başlanmıştır.

Fosfazenler, katılma ve kondensasyon polimerizasyonu yöntemleri ile polimerleştirilebilmektedirler. Fosfazenlerin polimerizasyonu genellikle iki şekilde gerçekleştirilir. Bunlar;

- Isı, ışık veya perasitler katalizörlüğünde, halka açılması reaksiyonu;
- Polimerleşebilen organik gruplar taşıyan fosfazenlerin, organik polimerizasyon yöntemleridir.

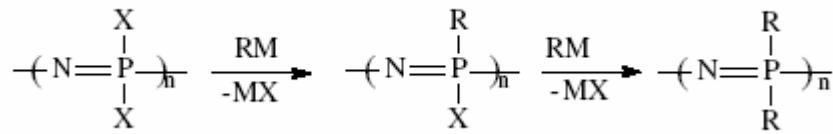


Yukarıda görüldüğü gibi, önce klorofosfazenler polimerleştirilip daha sonra klorların (R) grupları ile yer değiştirmesi sağlanabileceği gibi; klorlar ile (R) gruplarının yer değiştirmesi sağlandıktan sonra polimerizasyon gerçekleştirilebilir. R grupları; biyolojik aktif gruplar (prokain, dopamin sülfodazin, vb.), suda çözünebilen gruplar (MeNH, glikoz, MeOCH₂CH₂O, vb.), suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı, film haline getirilebilen gruplar (CF₃CH₂O, C₆H₅O, C₆H₅, vb.) olabilir. Polimerin özellikleri genellikle, zincir uzunluğu ve zincirler arası kuvvetler gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte, yan grupların türü polimerin kullanım alanını büyük ölçüde etkiler. Bütün bunlar göz önüne alındığında, polimerizasyon prosesi için seçilen substratların tipi ve özelliklerine bağlı olarak her biri oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren 7 farklı sınıf fosfazen makromolekülünün sentezlenebildiği söylenebilir. Poli(organofosfazen)'lerin sentezi ile ilgili genel reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir (Gleria ve De Jaeger, 2001).



2.7.6. Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları

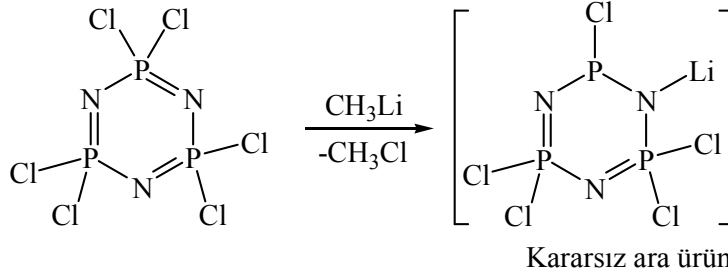
Fosfazenlerin diğer önemli tepkimeleri organolityum ve Grignard reaktifleri ile verdikleri tepkimeler ve geçiş metal komplekslerinin hazırlanmasında ligand olarak kullanıldıkları tepkimelerdir. Grignard veya organolityum bileşikleri ile reaksiyonları genel olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



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. Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarda floro-, kloro- ve bromo fosfazenler farklı davranış gösterirler. Fosfazen halkalarının Grignard bileşiklerine karşı dayanıklılığı $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ şeklindedir.

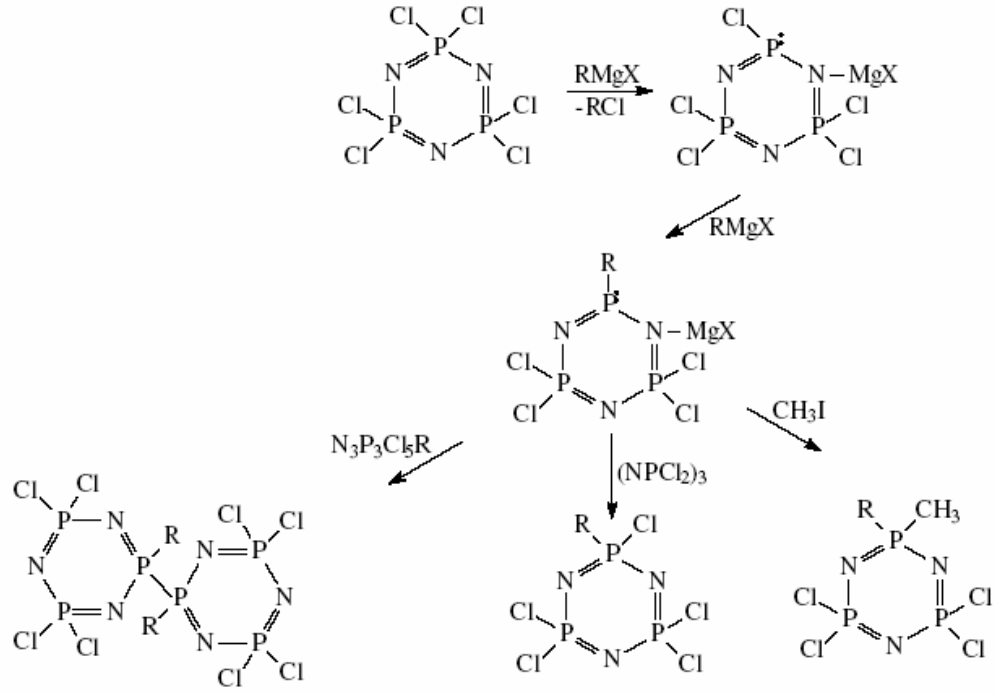
Klorohalkalıfosfazenler ile bir organometalik reaktifin reaksiyonu iki yoldan ilerleyebilir. Bunlar klor ile R- grubunun yer değiştirmesinin yanında yarışmalı bir tepkime olarak R-Cl ayrılmasıdır. Bu ikinci tepkimenin, kararsız bir üç koordine fosfor içeren bir

ara ürünün oluşumuna sebep olan halkadaki azot atomlarından birinin lityum iyonuna koordine olması ile meydana geldiği düşünülmektedir. Kararsız ara ürünün oluşumuna ait tepkime denklemi aşağıdaki gibidir. Bu tepkime halka bozunması ürünlerini de içeren çok sayıda ürünün oluşmasına neden olur. (Chandrasekhar, 2005).



Halkalı klorofosfazenler Grignard bileşikleri ile metal halojen değişimi, halka daralması gibi oldukça farklı reaksiyonlar verir. Hangi reaksiyonun olacağı; organometallic bileşiğin türüne, fosfazen halkasının büyüklüğüne ve çözücüye bağlıdır. Yapılan ilk çalışmalarda trimer ile fenilmagnezyum bromürün reaksiyonlarından $(NPPH_2)_3$ bileşiğinin oluştuğu belirtilmiştir. Bu reaksiyonun dietiler ortamında yeniden çalışıldığında fosfazen halkasının açılarak düz zincirli bileşiklerin oluştuğu, halkanın yeniden kapanarak ancak %1-5 civarında $(PNPh_2)_3$ bileşiğinin oluştuğu belirtilmiştir (Biddlestone ve ark.,1970). Bunun yanında benzer reaksiyon THF ortamında yapıldığında herhangi bir parçalanma ürününe rastlanılmamış, bir klorun yer değiştirdiği ve iki fosfazen halkasının fosfor atomları üzerinden kenetlenmesi sonucu bisiklik bileşiğin oluştuğu belirtilmiştir (Allcock ve ark.,1983). Bu iki bileşiğin oranı $RMgX$ 'teki organik grubun sterik etkisine bağlıdır. Alkil grubu büyüdükçe monosiklik bileşik yüzdesi artar.

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



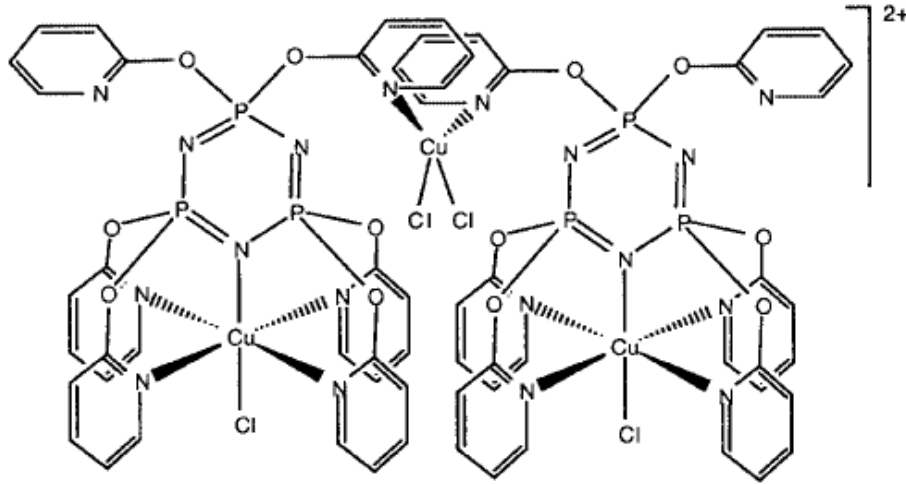
Bazı Grignard reaktifleri ile trimerin tepkimesinden elde edilen ürünlerin verimleri çizelge 2.4’de verilmiştir (Chandrasekhar, 2005).

Çizelge 2.4. Grignard reaktifleri ile trimerin tepkimesinde ürün dağılımı

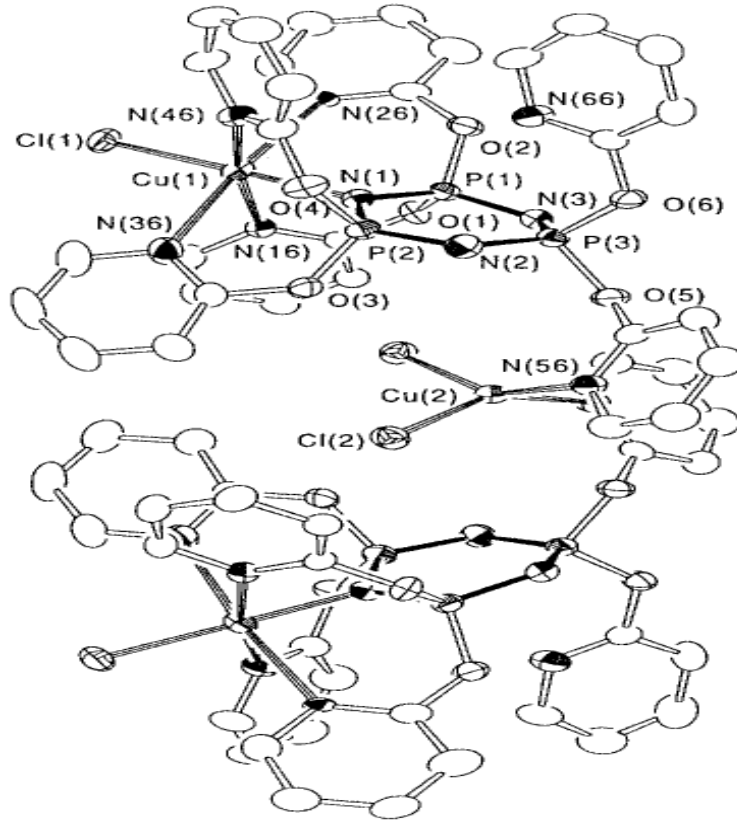
Grignard Reaktifi	$N_3P_3Cl_5R$ 'nin Verimi (%)	$N_3P_3Cl_4R_2$ 'nin Verimi (%)
PhMgCl	0	100
MeMgCl	15	85
n-BuMgCl	69	35
Me ₃ SiCH ₂ MgCl	100	0

Son zamanlarda fosfazenlerin metallerle etkileştirilmesine dayanan önemli çalışmalar da yapılmıştır. Fosfazenler hem bir donör atom olan azot atomlarını içeren hem de donör atom veya atomlar içeren yan grupların bağlanabildiği bir iskelet yapıda oldukları için geçiş metalleri için ligand olarak kullanılabilirler. Halka azot atomları bazik özelliktedir. Azot atomunun bazlığı ve buna bağlı olarak fosfazen halkasının koordinasyon kabiliyeti, fosfor atomu üzerindeki elektron salıcı grupların artmasıyla ve siklofosfazen halkasının esnekliğini sağlayan halka boyutundaki artma ile artar (Chandrasekhar ve ark., 2007).

Ainscough ve arkadaşları yaptıkları çalışmada birçok fosfazen komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmışlardır (Ainscough ve ark., 1999, 2007, 2007 ve 2008). Hekzakis(2-piridiloksi)siklotrifosfazenin CuCl_2 ile reaksiyonundan oluşan kompleksinin yapısını X-ışınları kristalografisi metoduyla aydınlatmışlardır (Ainscough ve ark., 1999). Çalışmada köprülü trinükleer bakır kompleksinin oluştuğu ve bakırın hem halkadaki azotlar ile hemde fosfora bağlı piridil azotu ile koordinasyona girdiği bulunmuştur. Köprüdeki bakır dört koordinasyon yaparken fosfazen halkasındaki bakırların altılı koordinasyona girdikleri gözlenmiştir.



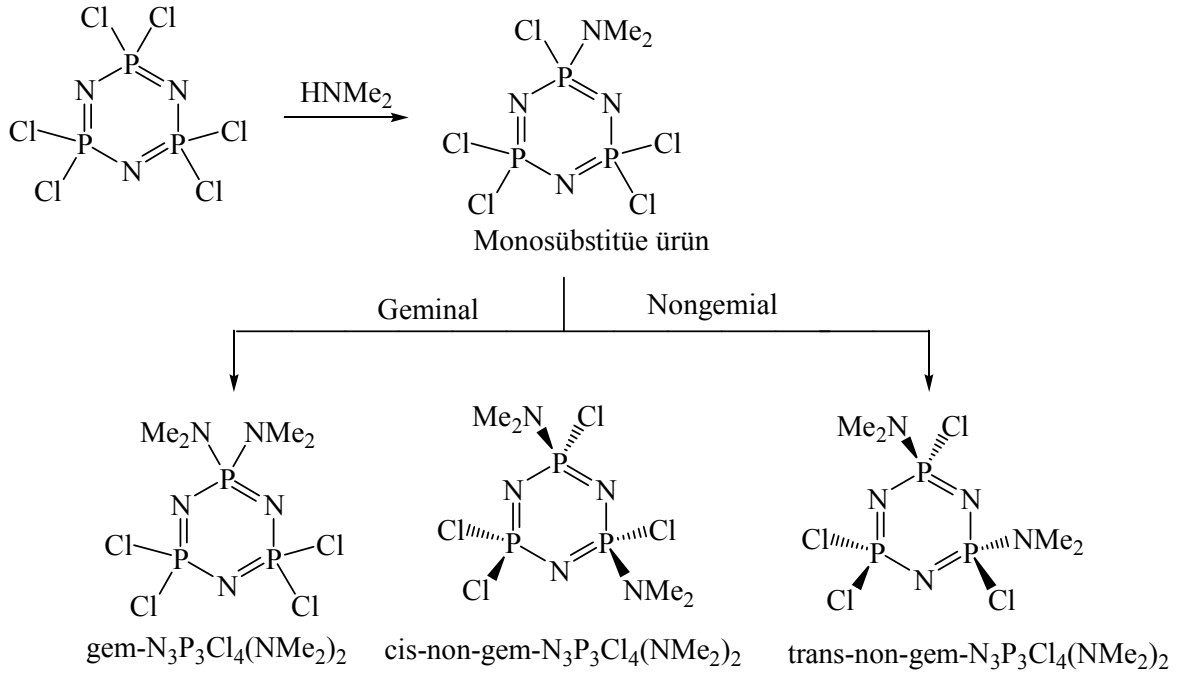
Şekil 2.10. Fosfazen Cu kompleksinin kimyasal formülü



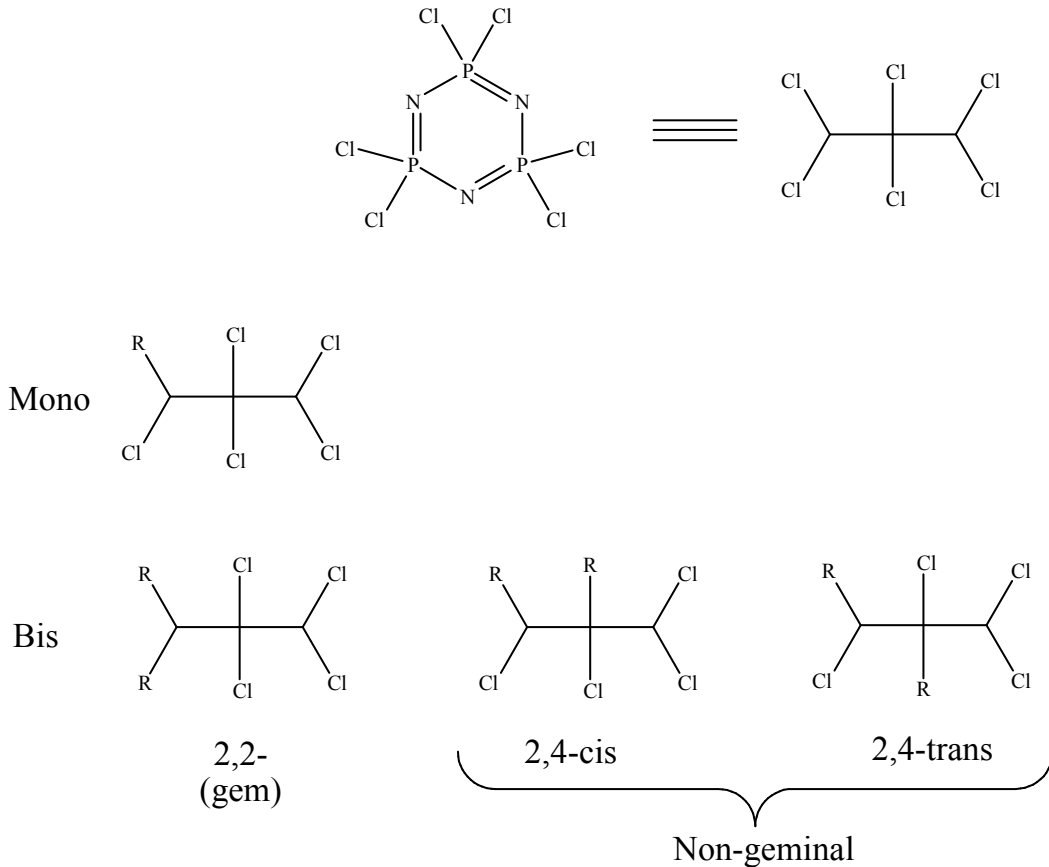
Şekil 2.11. Fosfazen Cu kompleksinin ortep yapısı

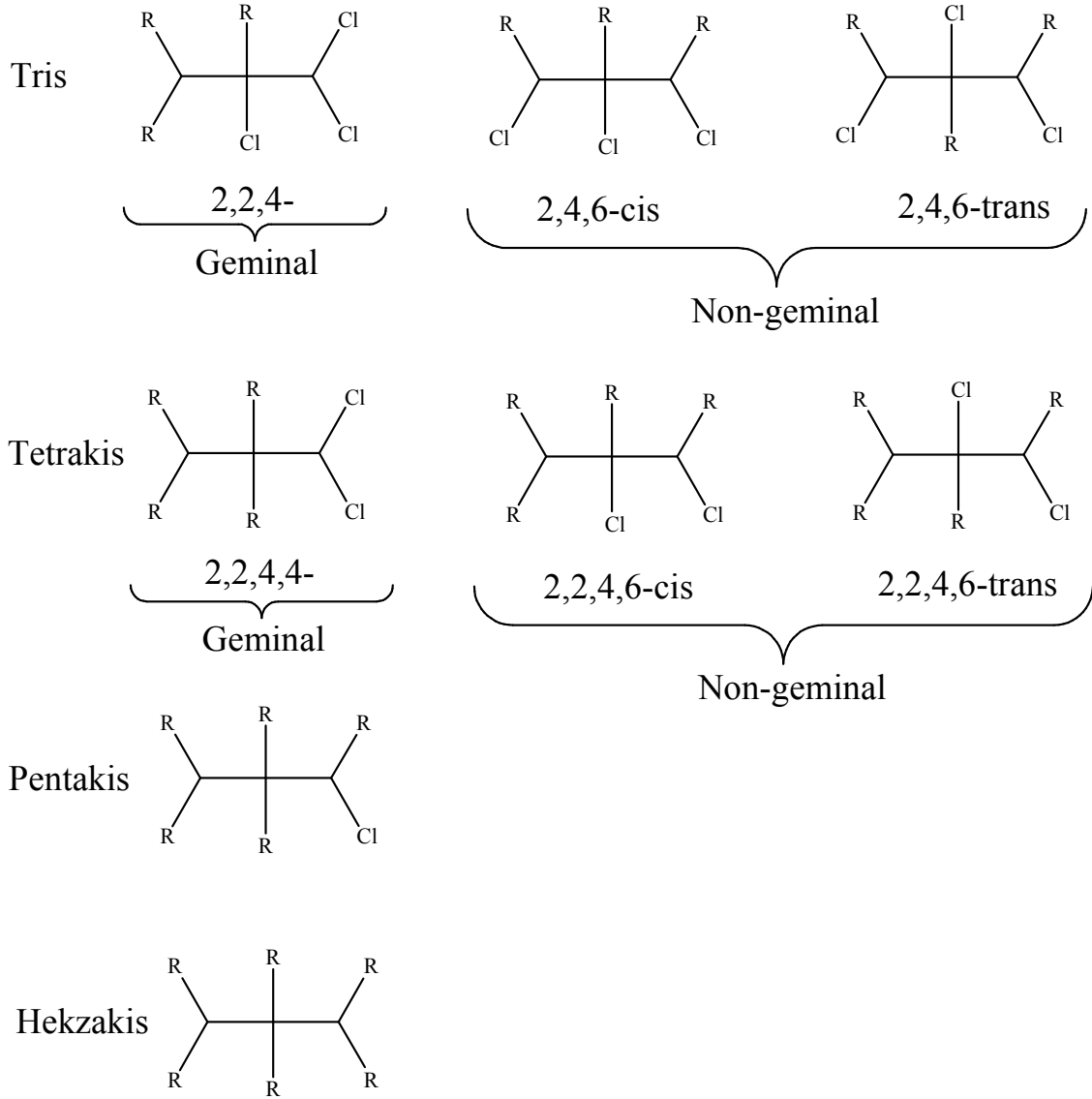
2. 8. Halkalı Fosfazenlerde İzomerlik

Fosfazenlerde klor atomlarının ardışık olarak birden fazla nükleofille yer değiştirmesi mümkündür. Yer değiştiren klor atomlarının sayısına bağlı olarak monosüstitüe türevlerden persüstitüe (tam olarak süstitüe olmuş) türevlere geniş bir ürün aralığı oluşur. Klorun ilk yer değiştirmesinden sonra, başlangıçtaki rüm fosfor merkezleri aynı olduğu için monosüstitüe $N_3P_3Cl_3R$ ürünü mümkün olan tek yapıdır. Ancak bu ürün üzerinden klorun ardışık yer değiştirmesi bir $P(Cl)R$ veya bir $P(Cl)_2$ olmak üzere iki farklı merkezinden meydana gelebilir. Bu da iki regioizomerin oluşmasına neden olur. $P(Cl)R$ merkezi üzerinden yürüyen tepkimede bir geminal ürün oluşacaktır. Eğer yer değiştirme ikinci merkez olan $P(Cl)_2$ den gerçekleşirse, oluşan bileşik süstitüentin nongeminal bir regio pozisyonuna sahip olacaktır. Aynı zamanda süstitüentin stereodipozisyonuna bağlı olarak nongeminal ürün *cis* ve *trans* olmak üzere iki stereo izomere sahip olabilir. Bu ihtimaller nükleofil olarak dimetilaminin kullanıldığı bir tepkimede aşağıdaki gibi özetlenmiştir (Chandrasekhar, 2005).



Sübstitüsyonun tris ve tetrakis adımlarında da benzer izomer oluşumu vardır. Ancak pentakis ve hekzakis adımlarında yalnızca bir ürünün oluştuğu belirlenmiştir. Oluşabilecek ürünlere ait ihtimaller aşağıda özetlenmiştir.





2.9. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi

2.9.1. İnfrared Spektroskopisi

Halkalı ve polifosfazenlerin FT-IR spektrumlarında, karakteristik P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelen kuvvetli bantlar çıkar. Bu titreşimler sırasıyla $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ ve $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde gözlenir. Bu nedenle yapı yorumu yapılırken $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesi önemlidir. P-N-P simetrik gerilmesinin gözlendiği bölge trimer için 885 cm^{-1} , tetramer için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} civarındadır. Aşağıda karakteristik asimetrik P-N titreşim frekansları verilmiştir.

Çizelge 2.5. Bazı fosfazen bileşiklerinin P-N frekans verileri

Bileşik	n=3	n=4	n=5	n=6	n≈ 15000
(NPCI ₂) _n	1218	1315	1298	1325	1230,1275
(NPMe ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPt) _n	1225	1320	-	-	-
(NPPh ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1180	-	-	-	1290
(NP(OMe) ₂) _n	1275	1337	1340	1335	1250
(NP(OEt) ₂) _n	1225	1320	-	-	1240
(NP(OBu) ₂) _n	1225	1323	-	-	-
(NP(NHMe) ₂) _n	1180	-	-	-	-
(NP(NHMe)(Ph)) _n	-	-	-	-	1180,1220

Bağlanan ligandın elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin frekanslarını etkiler. Elektronegatifliği büyük olan ligantlar, karakteristik P-N titreşim frekansını arttırlar. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi bağlanan ligand OR olduğunda titreşim frekansı 1200 cm⁻¹'in üzerinde; NH₂, NHR, Ph ve Me olduğunda 1200 cm⁻¹'in altında çıkmaktadır.

Ligand olarak flor kullanıldığında titreşim bandının (-P=N-P-) 1300 cm⁻¹'e kadar çıktığı görülür. Bunun sebebi florun fosforların elektronlarını kuvvetle çekerek -P=N- bağına güçlendirmesidir. Böylece azotun üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun d_{xz}, d_{yz} orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Yani halka düzleminin üzerinde ve altında d_π-p_π orbital bindirmesi kuvvetlenmiş olur. Me, Ph veya Br gibi daha elektropozitif atomlar P=N- bağına zayıflatırlar.

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

2.9.2. ³¹P-NMR Spektroskopisi

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin ³¹P-NMR spektrumları yapı değerlendirmesinde en çok başvurulan yöntemdir. Böylece yapıya bağlanan ligandların bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı ³¹P-NMR

spektrumlarında tek sinyal piki gözlenir. Bu tür spektrumlara A_n türü spektrumlar denir. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucunda fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar ve ^{31}P -NMR spektrumları değişir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu AB , AB_2 , AX_2 , ABC veya AMX , $ABCD$, A_2B_2 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 halkalıfosfazen bileşiğinde fosfor atomu üzerine iki grup bağlanmıştır. Bu tür yapılar AB_2 veya AX_2 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, AB_2 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 ligand 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 $\text{P}=\text{N}$ 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 $+4,7\text{ ppm}$, $+8,2\text{ ppm}$).

Çizelge 2.6. Bazı fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri

Bileşik	δ (ppm)	Bileşik	δ (ppm)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	+ 19,3	$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	-6,5
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	+13,9	$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$	-17,7
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHEt})_6$	+18,0	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{NHEt})_8$	+4,3
$\text{N}_3\text{P}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_6$	+24,6	$\text{N}_4\text{P}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_8$	+9,6
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_3)_6$	+21,7	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_3)_8$	+2,8
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$	+14,3	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$	-0,6
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_6$	+16,7	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_8$	-2,0
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$	+8,3	$\text{N}_4\text{P}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_8$	-12,6

2.9.3. ^1H -NMR Spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlı yan grupların proton ^1H -NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgi verir. Trimere ligand olarak NMe_2 grubu bağlandığında, metilenin protonları $\delta=7,27$ ile $7,29\text{ ppm}$ arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Bağlanan diğer süstituentlerin NMe_2 gruplarının ^1H -NMR kimyasal kayma değerlerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları *cis*- ve *trans*- izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin; tri(dimetilamino) triklorosiklofosfazene $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$ ' ün *geminal*, *non-geminal trans* ve *non-geminal cis* tipinde üç ayrı izomeri söz konusudur. Genel olarak NMe_2 'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değiştirdiği zaman artar. Böylece *trans non-geminal* bileşiğinin NMe_2 protonlarının perdelenmesi *cis* izomerlerine kıyasla daha yüksek alanda gözlenir.

Amin protonlarının kimyasal kaymaları *geminal* ve *non-geminal* ürünlerin ayırt edilmesinde önemli ipuçları verebilmektedir. *Non-geminal* yapıda N-H protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri $\delta= 3,6-3,9\text{ ppm}$ iken *geminal* ürünlerde $\delta= 2,2-2,9\text{ ppm}$ civarında olmaktadır.

2.10. Fosfazenlerin Yapılarının Kristallografik Yöntemlerle İncelenmesi

2. 10. 1. X-ışınları Kristallografisi

Polifosfazenlerin yapısına ait ilk X-ışınları yapı verileri 1936’ da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından elde edilmiştir. $(NPCl_2)_n$ ’ in zincir tekrarlanma sayısına bağlı olarak yapılan çalışma ile X-ışınları yapısı aydınlatılmıştır. P-N bağı uzunluğu 1,7-1,8 Å ve Cl-P-Cl bağı açısı 102° olarak bulunmuştur (Meyer ve ark., 1936). Günümüzde yapılan çalışmalarda poli(diklorofosfazenler)’deki P-N bağı uzunluğunun 1,67(8) ve 1,44(5) Å olduğu kanıtlanmıştır (Chatani ve ark., 1987). Moleküllerin özelliklerine bağlı olarak bağı uzunlukları ve açıların değiştiği görülür.

Yapısı çözülmüş çok sayıda siklofosfazen bileşikleri bulunmaktadır. Homojen süstitüe siklotrifosfazenlerde halkanın düzlemsele yakın ve bağların eş olduğu gözlenmiştir. Örneğin, $(NPCl_2)_3$ ’ de fosfor atomundaki geometri tetrahedral hibritleşme sp^3 , azot atomundaki hibritleşme ise sp^2 şeklindedir (Bullen, 1961). Buradaki P-N bağı uzunluğu 1,58 Å olup normal P-N bağı uzunluğundan önemli ölçüde kısadır, $(H_3N^+-PO_3)^-$ için P-N bağı uzunluğu 1,77 Å olarak bulunmuştur (Cruickshank, 1964). Heterojen süstitüe siklofosfazenlerde, $(NPCl_2)_2NP(alkil)_2$, $P(alkil)_2-N$ bağı uzunluğu 1,58 Å’dan büyüktür, PCl_2-N bağı ise daha kısadır.

Siklofosfazenlerde gözlenen yapısal özellikleri açıklamak için birçok bağlanma teorisi kullanılmıştır. Bunlardan birisi de Craig, Paddock ve Dewar tarafından geliştirilen $d_\pi-p_\pi$ bağlanma modelidir (Allcock, 1972). Lucken ve Whitehead fosfor ve azot atomları arasındaki bağlanmayı σ - bağı ve buna ilave olarak fosforun 3d orbitalleri ile azotun p orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan π - bağı olarak tanımlamışlardır (Craig ve ark., 1958) (Dewar ve ark., 1960). Bir fosfor atomunun π - bağı verme eğilimi ona bağlı olan ligandların elektronegatifliği ile orantılıdır. Süstitüentin elektronegativitesi fosforun π - bağı yapma derecesini arttırır. Yani, heterojen süstitüe PNP yapısında elektronegatif grubun bağlı olduğu P-N bağı kısılırken, diğerleri uzar. Aynı sebepten dolayı homojen süstitüe moleküllerde tüm P-N bağları eşit uzunluktadır. Halkalıfosfazenlerin X-ışınları çalışmaları ile bağı uzunlukları ve açılarındaki değişimler kanıtlanmıştır. Günümüzde yapılan diğer teorik moleküler orbital hesaplamaları da fosforun 3d orbitallerinin endosiklik π - bağı yaptığını desteklemektedir (Ferris ve ark., 1989).

Aynı gruplar ile tam süstitüe olmuş $N_3P_3R_6$ yapısında fosforlar üzerindeki süstitüentlerin aynı olmasından dolayı halkadaki P-N bağı uzunlukları eşittir. Gözlenen bağı uzunlukları ortalama P-N tekli bağı uzunluğundan (1,78 Å) daha kısadır (1,57-1,60 Å).

Fosfor ve azottaki bağ açıları 120° 'ye çok yakındır. Farklı gruplar ile tam süstitüe olmuş bileşiklerde halkadaki P-N bağ uzunlukları eşit değildir. Örneğin, *gem*- $N_3P_3F_4Ph_2$ 'de üç farklı bağ uzunluğu görülür; 1,617(5), 1,539(5) ve 1,555(4). En uzun P-N bağı Ph grubunun bağlı olduğu fosfor ile azot arasındadır. Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri

Bileşik	Halka Konformasyonu	Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
		P=N	P-X(R)	N-P-N	P-N-P
$N_3P_3Cl_6$	Düzlemsel	1,581	1,98	118,4	121,4
$N_3P_3F_6$	Düzlemsel	1,51(1)	1,52(1)	120(1)	119
$N_3P_3(O_2C_6H_4)_3$	Düzlemsel	1,59	1,62	117	122
$N_4P_4Cl_8$	Kayık	1,57	1,991	121,2	131,3
$N_4P_4(OC_6H_5)_8$	Kayık	1,56	1,582	121,1	133,9

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Materyal

3. 1. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda, trimer (Aldrich, %99), tetramer (Aldrich %99), 4-nitrofenol'ün sodyum tuzu (Aldrich), 1,2-bis-(2-kloretoksi)etan (Merck, %98), bis(2-kloroetil)eter (Merck, %99), 1,3-dibromopropan (Merck, %99), 1,2-dibromoetan (Merck, %99), 4,4'-diaminofenileter (Aldrich, %99), 4,4'-diaminofenilmetan (Aldrich, %99), 4,4'-sülfonildianilin (Aldrich, %99), 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) (Aldrich %90), 2,2'-dihidroksibifenil (Aldrich, %99), trietilamin (Reidel-de-Haen, %99), hidrazinhidrat (Merck, %80), Pd-C (Merck, %10), potasyum karbonat (Merck, %99), asetonitril (Merck, %99), tetrahidrofuran (Merck, %99), kloroform (Merck, %99), n-hekzan (Merck, %99), metanol (Merck, %99), etanol (Merck, %99), N,N-dimetilformamit (Merck, %99,5), TLC alüminyum tabanlı silika plakalar (Merck, Kieselgel 60 F 254) ve silika jel 60 (Fluka, 70-230 mesh, 60 Å) kullanıldı. Kullanılan bu kimyasalların bir kısmı olduğu gibi, bir kısmı ise saflaştırılarak kullanıldı. Aminoliz ve alkoliz reaksiyonlarının yapıldığı çözücülerden; Asetonitril NaH üzerinden damıtılarak, THF ise argon atmosferi altında, Na (%1 w/v) ve benzofenon (%0,2 w/v) üzerinde mavi diketil radikalleri oluşuncaya kadar geri soğutma yapıldıktan sonra damıtılarak kurutuldu. Kolon kromatografisi ile ayırma ve saflaştırma işlemleri için gerekli çözücüler temin edildiği gibi kullanıldı.

3. 1. 2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin ince tabakalarının incelenmesi ÇOMÜ FEF Kimya Bölümünde bulunan Camag marka UV lambası, erime noktalarının tayinleri ise kapiler boru yardımıyla Electrothermal IA 9100 cihazı ile yapıldı. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃), ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃), ³¹P-NMR (161,96 MHz, CDCl₃) spektrumları, element analizleri LECO CHNS-932 ve kütle spektrumları Agilent 1100 MSD Marka LC-MS cihazı ile TÜBİTAK-ATAL Enstrümental Analiz ve Test Laboratuvarı ile ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃), ¹³C-NMR (125.7 MHz, CDCl₃), ³¹P-NMR (202,45 MHz, CDCl₃) spektrumları ve kütle spektrumları Agilent Technologies 6410 Triple Quad Marka LC-MS cihazı ile ESI tekniğinde iyonlaştırıcı olarak NaTFA çözeltisi kullanılarak TÜBİTAK-MAM' da kaydedildi. FT-IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model

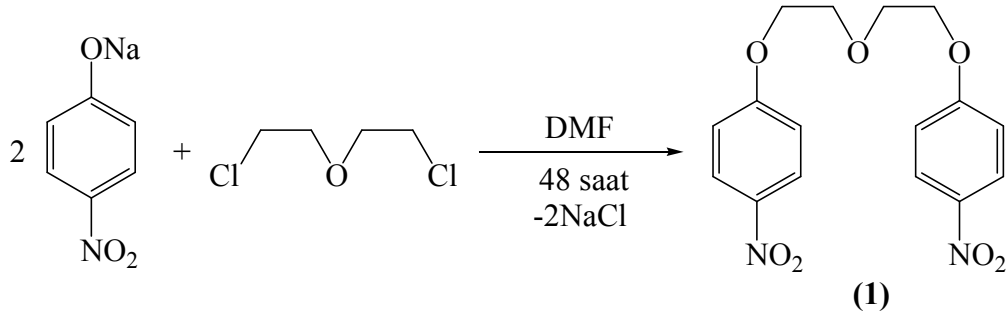
spektrometre yardımıyla 4000-400 cm^{-1} aralıkta 0,5 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile KBr disk halinde ÇOMÜ, FEF Kimya Bölümünde alındı.

3. 2. Yöntem

3. 2. 1. Nitropodandların Sentezi

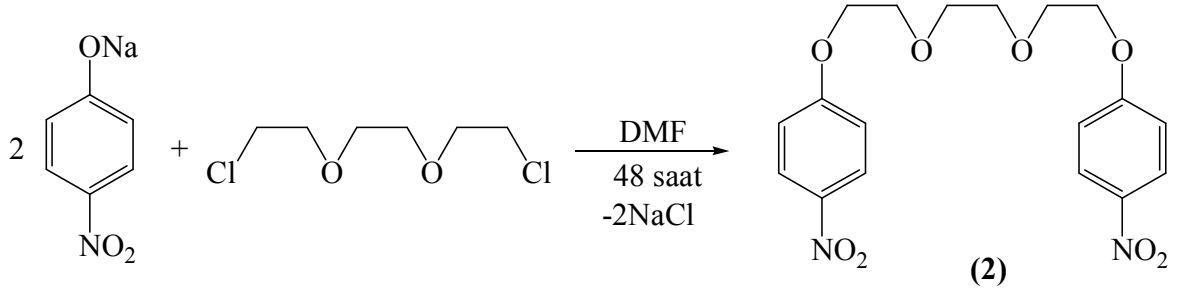
3. 2. 1. 1. Dietilenglikolbis(4-nitrofenil eter) (1)

İki ağızlı bir balona sodyum 4-nitrofenolat (10 g; 0,062 mol) ve DMF (150 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynayana kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye bis(2-kloretil)eter'in (4,43 g; 0,031 mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi bir saat içinde damlatıldı. Daha sonra 48 saat kaynatılan çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Sarı renkli kalıntıya su (250 mL) ilave edilerek yıkandı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 1 sarı renkli kristal (E.N: 145° C, verim: 7,87 g, % 73) olarak elde edildi.



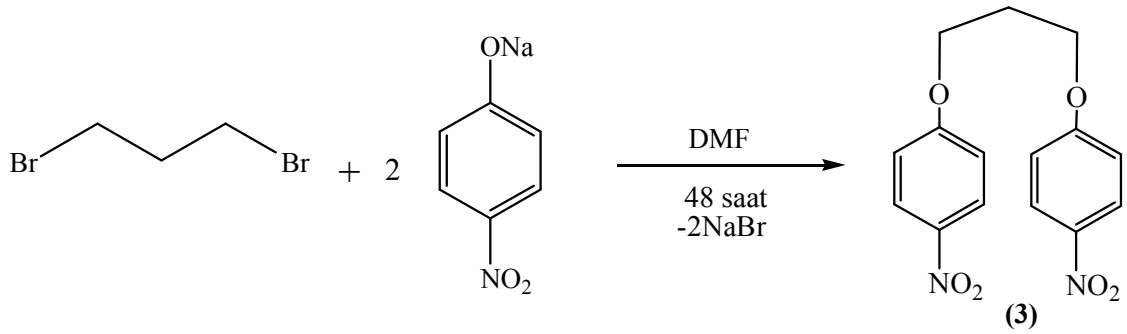
3. 2. 1. 2. Trietilenglikolbis(4-nitrofenil eter) (2)

İki ağızlı bir balona sodyum 4-nitrofenolat (10 g; 0,062 mol) ve DMF (150 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynayana kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye 1,2-bis(2-kloretoksi)etan'ın (5,79 g; 0,031 mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi bir saat içinde damlatıldı. Daha sonra 48 saat kaynatılan çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Kahve renkli kalıntıya su (250 mL) ilave edilerek yıkandı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 2 sarı renkli kristal (E.N: 92° C, verim: 7,29 g, % 60) olarak elde edildi.



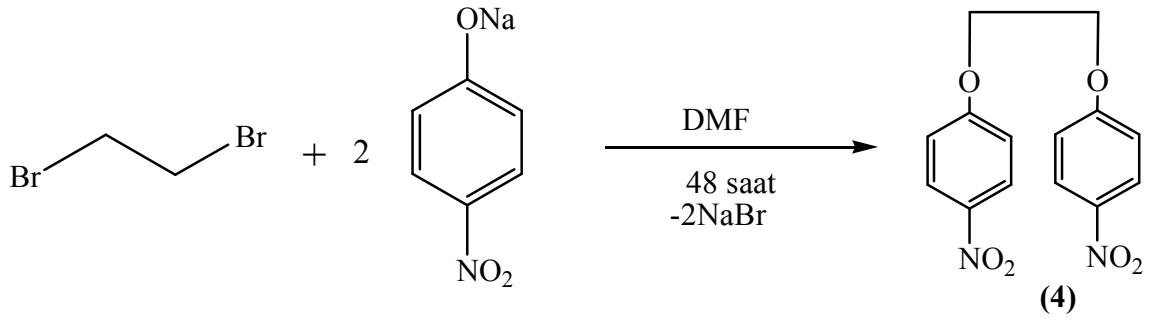
3. 2. 1. 3. 1,3-bis(4-nitrofenoksi)propan (3)

İki ağızlı bir balona sodyum 4-nitrofenolat (10 g; 0,062 mol) ve DMF (150 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynayanaya kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye 1,3-dibromopropan' ın (6,26 g; 0,031 mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi bir saat içinde damlatıldı. Daha sonra 48 saat kaynatılan çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra etanolden kristallendirildi. Bileşik 3 amorf sarı katı (E.N: 105° C, verim: 7,1 g, % 72) olarak elde edildi.



3. 2. 1. 4. 1,2-bis(4-nitrofenoksi)etan (4)

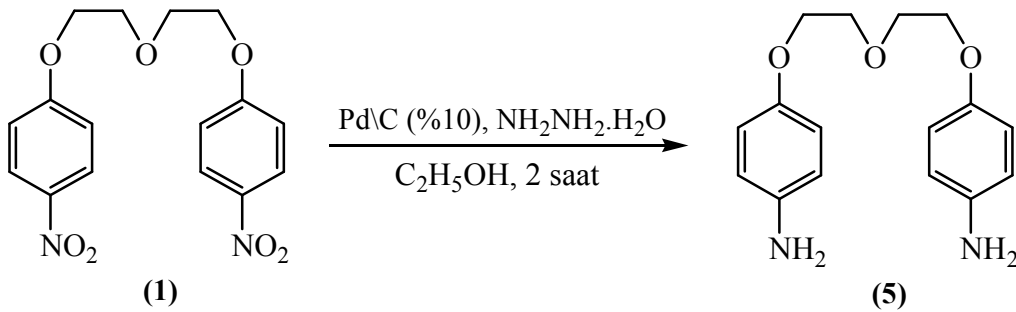
İki ağızlı bir balona sodyum 4-nitrofenolat (10 g; 0,062 mol) ve DMF (150 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynayanaya kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye 1,2-dibromoetan' ın (5,79 g; 0,031 mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi bir saat içinde damlatıldı. Daha sonra 48 saat kaynatılan çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra etanolden kristallendirildi. Bileşik 4 amorf sarı katı (E.N: 143° C, verim: 6,41 g, % 68) olarak elde edildi.



3. 2. 2. Aminopodandların Sentezi

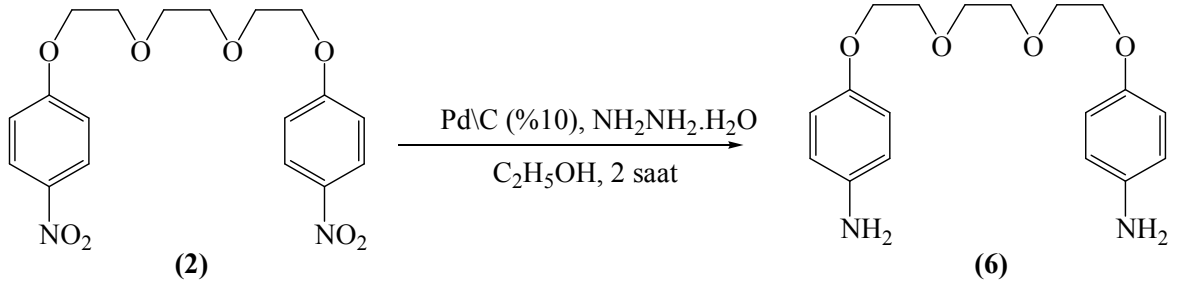
3. 2. 2. 1. Dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (5)

İki ağızlı bir balona bileşik 1 (5,00 g; 0,014 mol) ve Pd\C (0,675 g) konularak üzerine etil alkol (100 mL) eklendi. Karışım geri soğutucu altında bileşik 1 çözünene kadar ısıtıldı. Kaynayan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla hidrazin hidrat (5,75 mL) 45 dakika içinde damlatıldı. İki saat sonra çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 5 beyaz kristal (E.N: 55° C, verim: 3,1 g, % 77) olarak elde edildi.



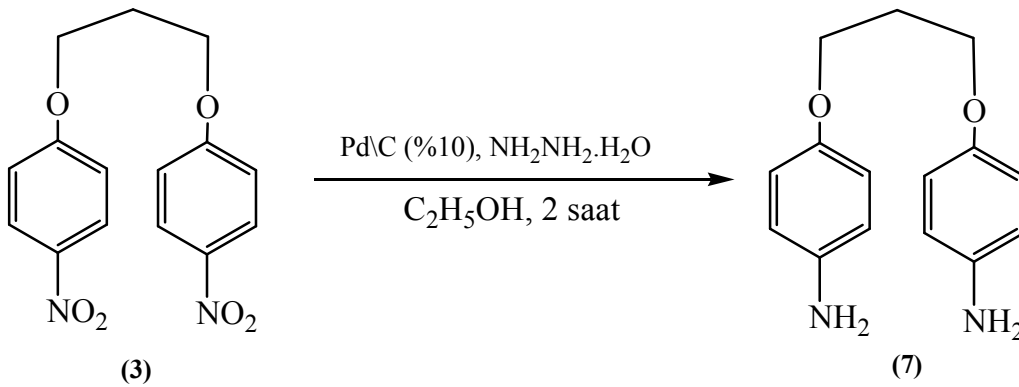
3. 2. 2. 2. Trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (6)

İki ağızlı bir balona bileşik 2 (5,00 g; 0,0127 mol) ve Pd\C (0,6 g) konularak üzerine etil alkol (100 mL) eklendi. Karışım geri soğutucu altında bileşik 2 çözünene kadar ısıtıldı. Kaynayan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla hidrazinhidrat (4.9 mL) 45 dakika içinde damlatıldı. İki saat sonra çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 6 beyaz kristal (E.N: 86° C, verim: 3,29 g, % 78) olarak elde edildi.



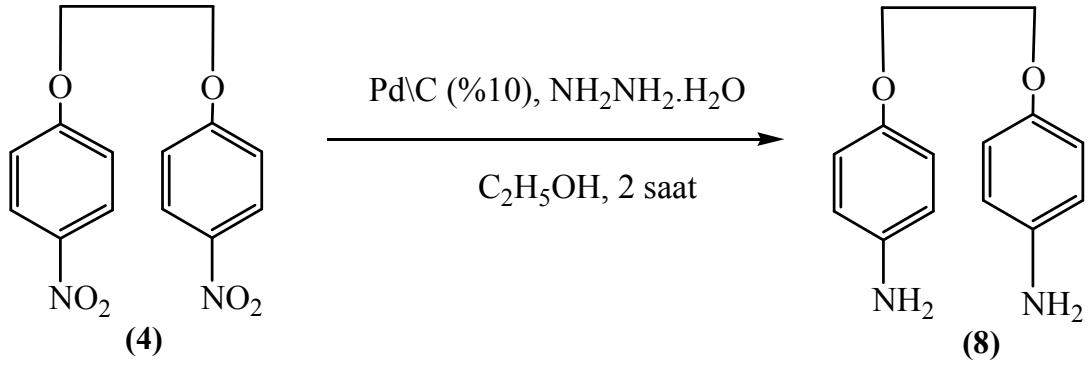
3. 2. 2. 3. 4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin (7)

İki ağızlı bir balona bileşik 3 (6 g; 0,019 mol) ve ve Pd\C (0,9 g) konularak üzerine etil alkol (100 mL) eklendi. Karışım geri soğutucu altında bileşik 3 çözünene kadar ısıtıldı. Kaynayan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla hidrazinhidrat (7,12 mL) 45 dakika içinde damlatıldı. İki saat sonra çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 7 beyaz kristal (E.N: 130° C, verim: 4,86 g, % 89) olarak elde edildi.



3. 2. 2. 4. 4,4'-[etan-1,2-diylbis(oksi)]dianilin (8)

İki ağızlı bir balona bileşik 4 (5 g; 0,0164 mol) ve ve Pd\C (0,78 g) konularak üzerine etil alkol (100 mL) eklendi. Karışım geri soğutucu altında bileşik 4 çözünene kadar ısıtıldı. Kaynayan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla hidrazinhidrat (6,15 mL) 45 dakika içinde damlatıldı. İki saat sonra çözelti süzülerek, süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 8 beyaz kristal (E.N: 176° C, verim: 3,4 g, % 85) olarak elde edildi.

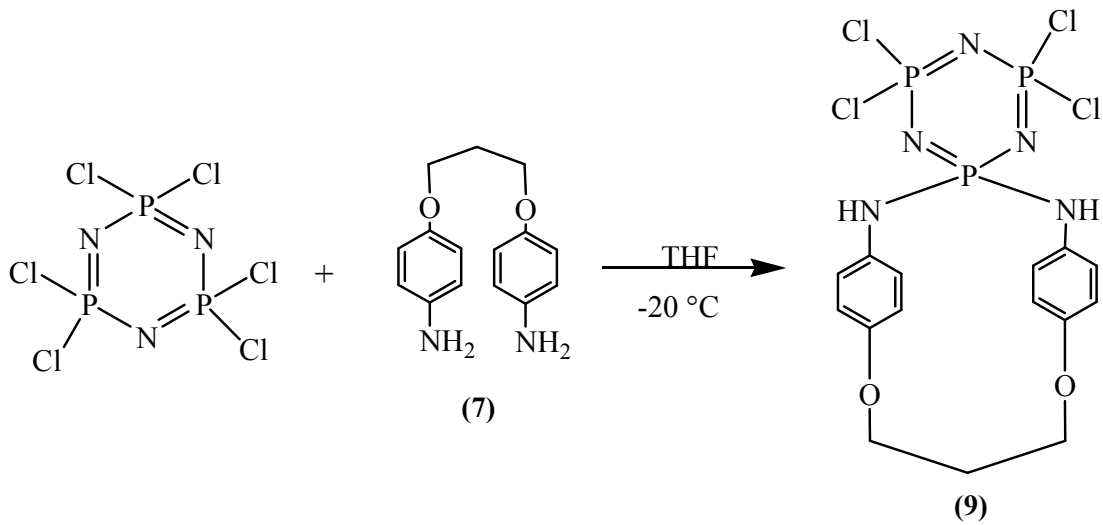


3. 2. 3. Fosfazenlerin Aminopodandlar ile Reaksiyonu

3. 2. 3. 1. Trimerin Reaksiyonları

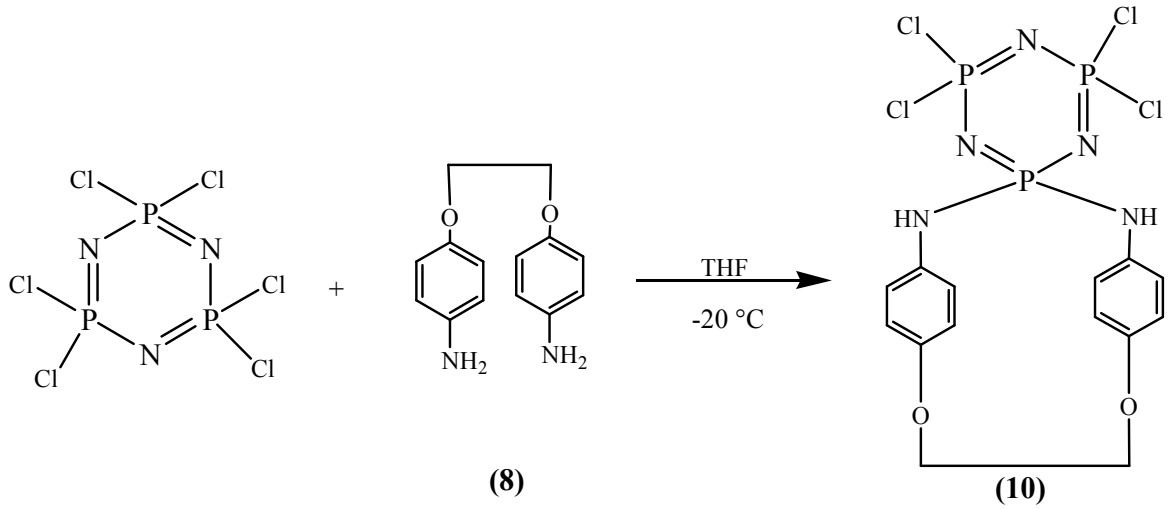
3. 2. 3. 1. 1. 2,2-[4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilino]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien (*spiro*) (9)

Üç ağızlı balona, trimer ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) (4,35g; 0,0125 mol), trietilamin (2,525 g; 0,0250 mol) ve kuru THF (150 mL) ilave edilerek $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar soğutuldu. Karışıma 4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin'in (3,22 g ; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan CHCl_3 -n-hekzan (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik 9 beyaz amorf katı ($R_f=0,61$, E.N : $123\text{ }^\circ\text{C}$, verim 2,33g, %35) olarak elde edildi.



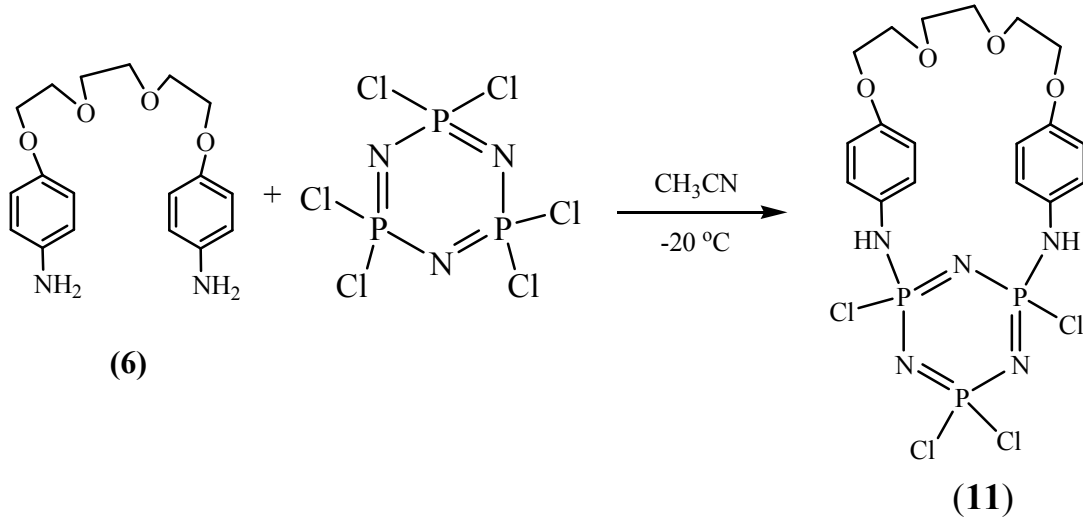
3. 2. 3. 1. 2. 2,2-[4,4'-[etan-1,2-diylbis(oksi)]dianilino]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (spiro) (10)

Üç ağızlı balona, trimer (N₃P₃Cl₆) (4,35g; 0,0125 mol), trietilamin (2,525 g; 0,0250 mol) ve kuru THF (150 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Bu karışıma 4,4'-[etan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin'in (3,05 g ; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃:n-hekzan (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan CHCl₃-n-hekzan (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik **10** beyaz amorf katı (R_f = 0,74, E.N : 145 °C, verim 1,75g, %27) olarak elde edildi.



3. 2. 3. 1. 3. 2,4-[4,4'-(2,2'-(etan-1,2-diylbis(oksi))bis(etan-2,1-diyl))bis(oksi) dianilino]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (ansa) (11)

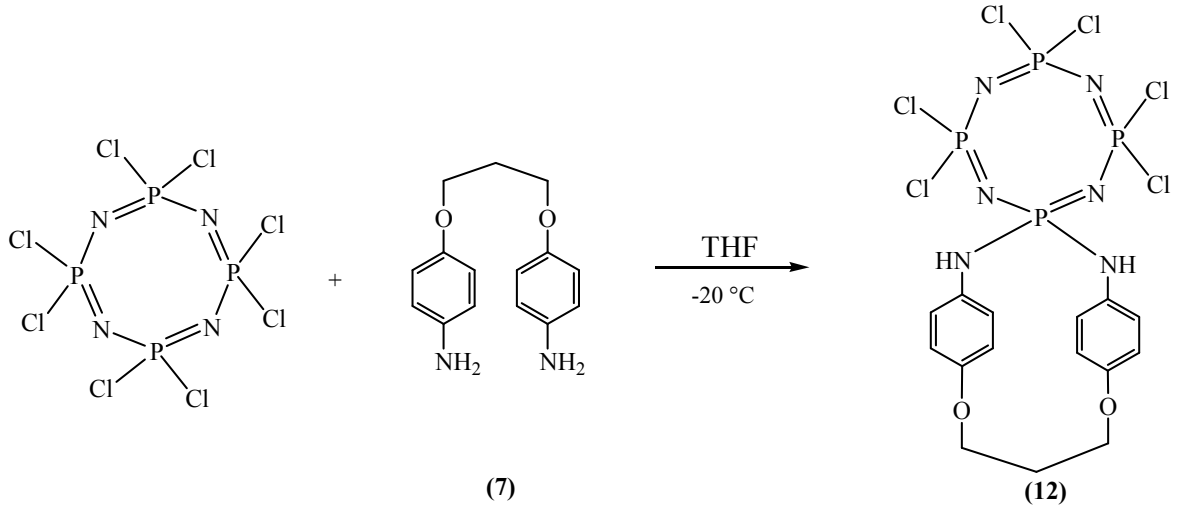
Üç ağızlı balona, trimer (N₃P₃Cl₆) (0,52 g; 1,49x10⁻³ mol), trietilamin (0,91 g; 9,00x10⁻³ mol) ve CH₃CN (50 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Karışıma trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) **6**'nın (1,00 g; 3,01x10⁻³ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL) damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃: THF (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan CHCl₃-THF (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik **11** beyaz amorf katı (R_f= 0,67, E.N : 223 °C, verim 0,40g, %44) olarak elde edildi.



3. 2. 3. 2. Tetramerin Reaksiyonları

3. 2. 3. 2. 1. 2,2-[4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilino-4,4,6,6,8,8-hekzaklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵, 8λ⁵-tetrafosfazatetraen (*spiro*) (12)

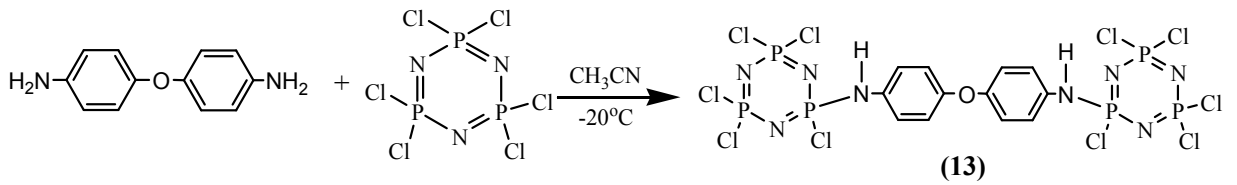
Üç ağızlı balona, tetramer ($N_4P_4Cl_8$) (5,80g; 0,0125 mol), trietilamin (2,525 g; 0,0250 mol ve kuru THF (150 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Bu karışıma 4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin'in (3,22 g ; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [$CHCl_3$:n-hekzan (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan $CHCl_3$ -n-hekzan (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik **12** beyaz katı (E.N : 102 °C, verim 2,43g, %30) olarak elde edildi.



3. 2. 4. Trimerin Diaminler ile Reaksiyonu

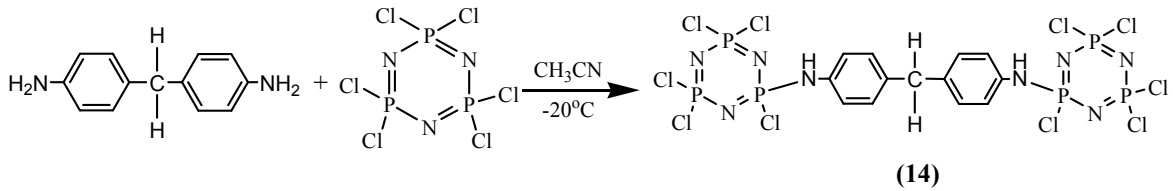
3. 2. 4. 1. 2,2'-[4,4'-oksidianilino]-2,2',4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (*bin*) (13)

Üç ağızlı balona, trimer ($N_3P_3Cl_6$) (4,35g; 0,0125 mol), trietilamin (2,525 g; 0,0250 mol) ve kuru THF (150 mL) ilave edilerek $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar soğutuldu. Bu karışıma 4,4'-oksidianilin'in (2,5 g ; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC ($CHCl_3$) ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan $CHCl_3$ ile saflaştırıldı. Bileşik **13** beyaz amorf katı ($R_f = 0,51$, E.N : $163\text{ }^\circ\text{C}$, verim 3,39g, %33) olarak elde edildi.



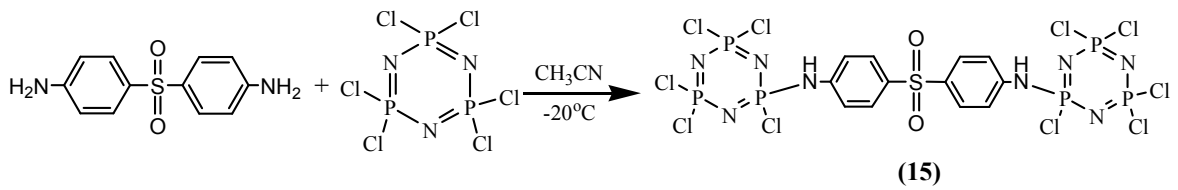
3. 2. 4. 2. 2,2'-[4,4'-metilendianilino]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (*bin*) (14)

Üç ağızlı balona, trimer (N₃P₃Cl₆) (4,35g; 0,0125 mol), trietilamin (2,53 g; 0,0250 mol) ve kuru THF (150 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Bu karışıma 4,4'-metilendianilin'in (2,46 g ; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC (CHCl₃) ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan ile CHCl₃ ile saflaştırıldı. Bileşik 14 beyaz katı (R_f= 0,52, E.N: 168 °C, verim:2,25 g, %22) olarak elde edildi.



3. 2. 4. 3. 2,2'-[4,4'-sülfonildianilino]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (*bin*) (15)

Üç ağızlı balona, trimer (N₃P₃Cl₆) (4,35g; 0,0125 mol), trietilamin (2,53 g; 0,0250 mol) ve kuru THF (150 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Bu karışıma 4,4'-sülfonildianilin'in (3,1 g ; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC (CHCl₃) ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan ile CHCl₃ ile saflaştırıldı. Bileşik 15 beyaz katı (R_f= 0,11, E.N: 210 °C, verim:1,85 g, %17) olarak elde edildi.

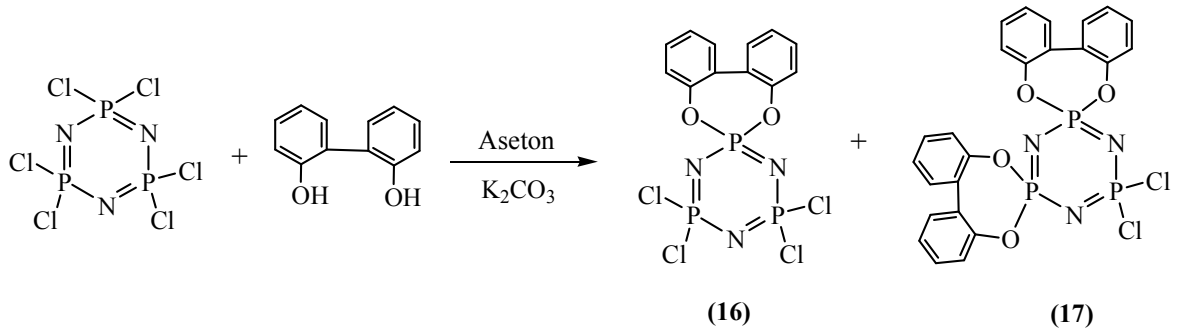


3. 2. 5. Fosfazenerin Fenoller ile Reaksiyonu

3. 2. 5. 1. Trimerin Reaksiyonları

3. 2. 5. 1. 1. 2,2-(2,2'-bifenoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (*monospiro*) (16) ve 2,2,4,4-(2,2'-bifenoksi)-6,6-diklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (*dispiro*) (17)

İki ağızlı bir balona, 2,2'-dihidroksibifenil (3g, 8,64x 10⁻³ mol), K₂CO₃ (6g, 43,44 x 10⁻³ mol) ve aseton (100 mL) ilave edilerek karıştırıldı. Bu karışıma trimer (N₃P₃Cl₆)' in (3g; 8,64x 10⁻³ mol) asetondaki (50 mL) çözeltisi damla damla ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [n-hekzan: CHCl₃ (2:1)] ile iki madde oluştuğu gözlemlendi. Silika jel (100 g) dolgulu kolondan n-hekzan: CHCl₃ (2:1) çözücü karışımı kullanılarak iki ürün birbirinden ayrılarak saflaştırıldı. İlk olarak bileşik 16 (*monospiro*) beyaz kristal katı (R_f = 0,66, E.N: 187 °C, Verim: 3,265 g, %82) olarak elde edildi. İkinci ürün olarak da bileşik 17 (*dispiro*) beyaz kristal katı (R_f = 0,36, E.N: 304 °C, verim: 0,248 g, %5) olarak elde edildi.

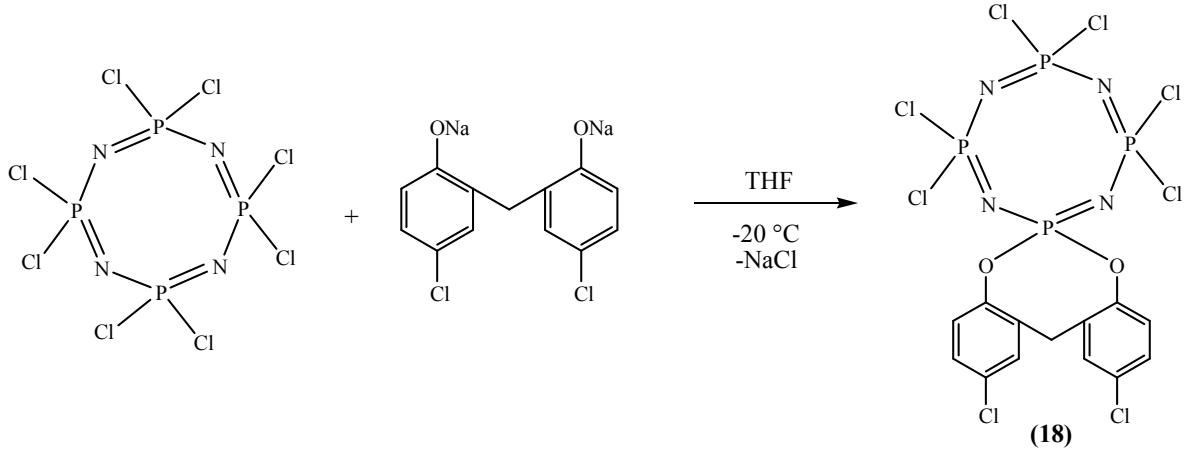


3. 2. 5. 2. Tetramerin Reaksiyonları

3. 2. 5. 2. 1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6,8,8-hekzaklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵ tetrafosfazatetraen (*spiro*) (18)

Üç ağızlı balona, tetramer (N₄P₄Cl₈) (5,80 g; 0,0125 mol) ve kuru THF (200 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Bu karışıma sodyum [2,2'-metilenbis(4-klorofenolat)]' ın (3,92 g ; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃ :n-hekzan (3:1)] ile

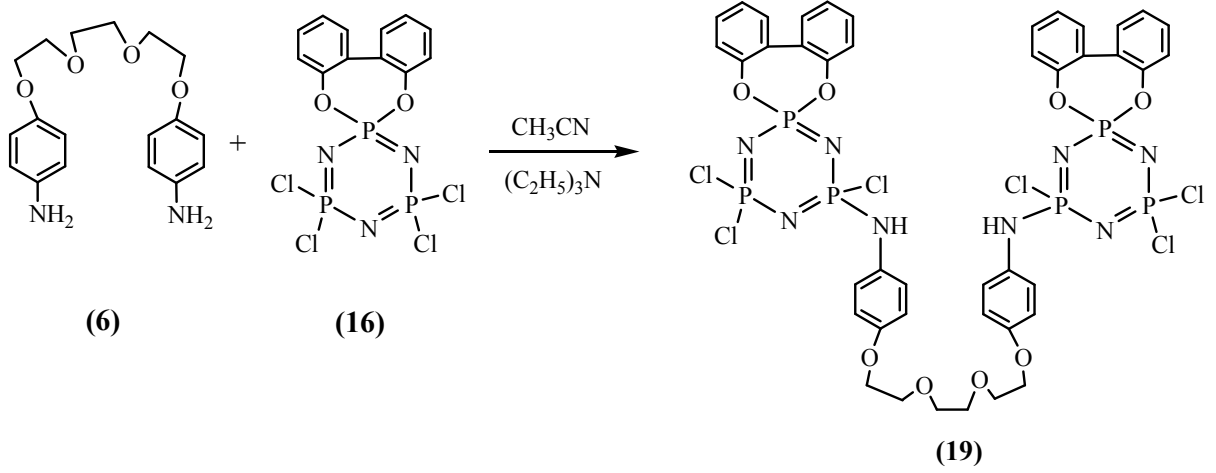
bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ürün silika jel (200 g) dolgulu kolondan CHCl_3 : n-hekzan (3:1) çözücü karışımı ile saflaştırıldı. Bileşik **18** amorf katı ($R_f = 0,71$ E.N: 210°C , verim $0,82$ g, % 12) olarak elde edildi.



3. 2. 6. Fenoksi Fosfazenlerin Aminopodanlar ile Reaksiyonu

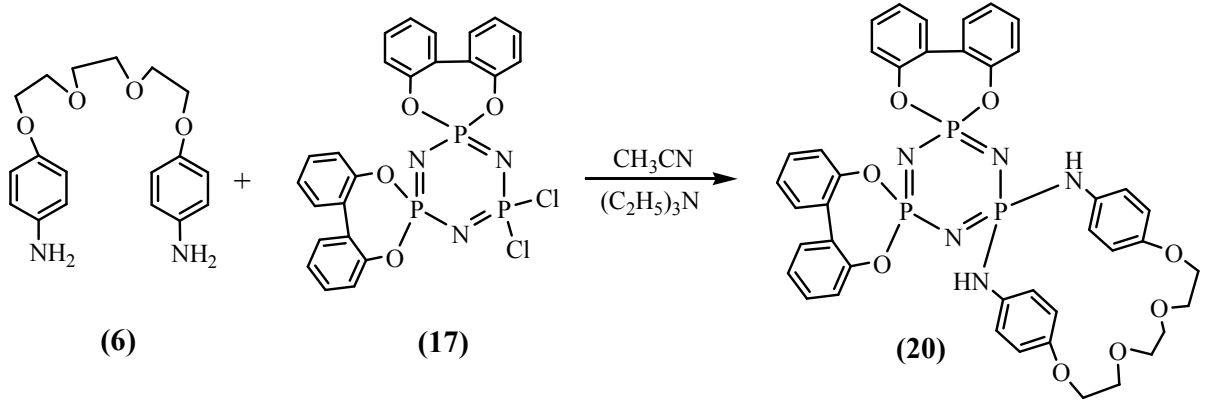
3. 2. 6. 1. 2,2'-[4,4'-(2,2'-(etan-1,2-diylbis(oksi))bis(etan-2,1-diyl))bis(oksi) dianilino]-4,4,4',4'-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-2,2',6,6,6',6'-heksaklorosiklo-2 λ^5 , 2' λ^5 , 4 λ^5 , 4' λ^5 ,6 λ^5 ,6' λ^5 -trifosfazatrien (*bin*) (**19**)

İki ağızlı bir balona *monospiro*-fenoksisfosfazen (**16**) ($0,27$ g; $5,86 \times 10^{-3}$ mol), trietilamin ($1,15$ g; $11,38 \times 10^{-3}$ mol) ve CH_3CN (50 mL) ilave edilerek -20°C ' ye kadar soğutuldu. Karışıma trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) **6**'nın ($0,19$ g; $5,70 \times 10^{-3}$ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL) damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [THF: CHCl_3 (3:1)] ile tek madde oluştuğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan THF: CHCl_3 (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik **19** beyaz katı ($R_f = 0,08$, E.N: 138°C , verim: $0,40$ g, $57,7\%$) olarak elde edildi.



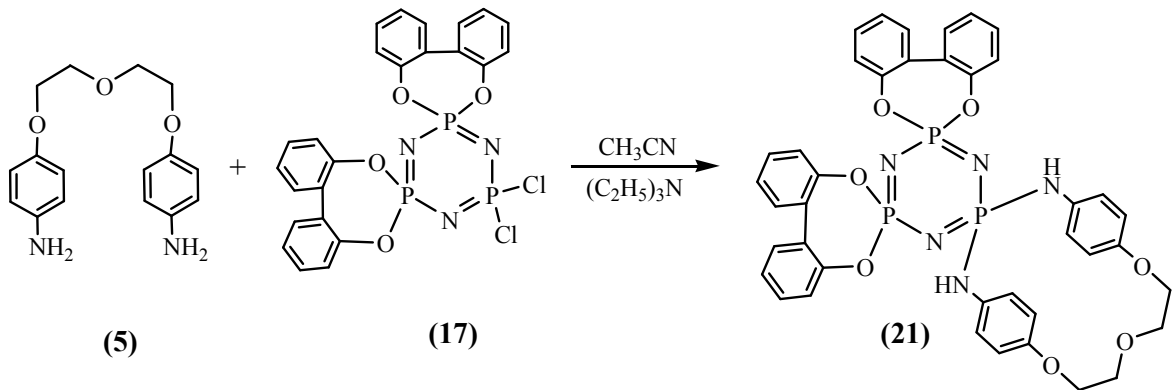
3. 2. 6. 2. 2,2-[4,4'-(2,2'-oksibis(etan-2,1-diyl)bis(oksi))dianilino]-4,4,6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (spiro) (20)

İki ağızlı bir balona *dispiro*-fenoksisfosfazen (**17**) (0,60 g; $1,04 \times 10^{-3}$ mol), trietilamin (0,21 g; $2,08 \times 10^{-3}$ mol) ve CH_3CN (50 mL) ilave edilerek $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ' ye kadar soğutuldu. Karışıma trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) **6**'nın (0,35 g; $1,05 \times 10^{-3}$ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL) damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :THF (3:1)] ile tek madde olduğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan CHCl_3 :THF (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik **20** beyaz katı ($R_f = 0,62$, E.N: $155\text{ }^\circ\text{C}$, verim: 0,14 g, 15,9 %) olarak elde edildi.



3. 2. 6. 3. 2,2-[4,4'-(2,2'-(etan-1,2-diylbis(oksi))bis(etan-2,1-diyl))bis(oksi)dianilino]-4,4,6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)-siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (spiro) (21)

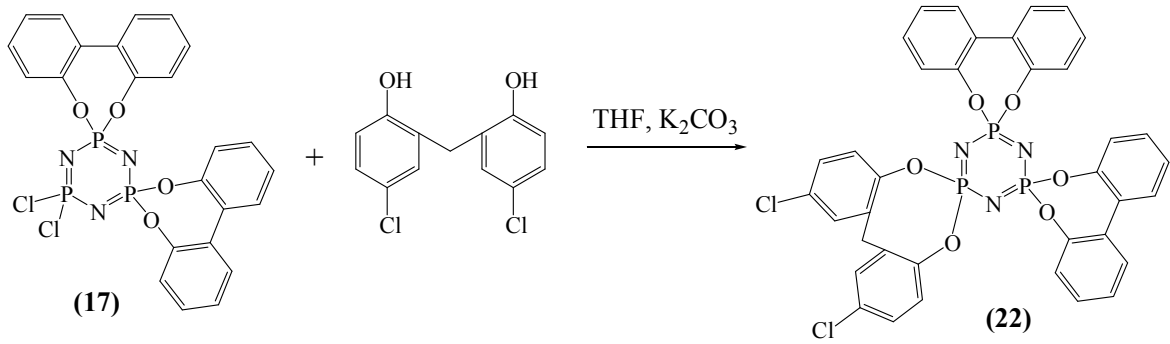
İki ağızlı bir balona *dispiro*-fenoksifosfazen (17) (0,82 g; $1,42 \times 10^{-3}$ mol), trietilamin (0,29 g; $2,87 \times 10^{-3}$ mol) ve CH₃CN (50 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Karışıma dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) 5'in (0,41 g; $1,42 \times 10^{-3}$ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL) damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃ :THF (3:1)] ile tek madde oluştuğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan CHCl₃ :THF (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik 21 beyaz katı (R_f = 0,62, E.N: 167 °C, verim: 0,24 g, 21,4%) olarak elde edildi.



3. 2. 7. Fenoksi Fosfazenin Bisfenol ile Reaksiyonu

3. 2. 7. 1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)-4,4,6,6-(2,2'-dioksi-1,1'-bifenil)]-siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (22)

İki ağızlı bir balona, 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) (0,234 g; $8,7 \times 10^{-4}$ mol), K_2CO_3 (0,24 g; $1,748 \times 10^{-3}$ mol) ve asetonitril (100 mL) ilave edilerek karıştırıldı. Bu karışıma *dispiro*-fenoksifosfazen'in (17) (0,5g; $8,7 \times 10^{-4}$ mol) asetonitrildeki (50 mL) çözeltisi damla damla 1 saat içinde ilave edildi. Daha sonra karışım 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda, TLC ($CHCl_3$) ile tek madde olduğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan $CHCl_3$ ile saflaştırıldı. Bileşik 22 beyaz katı ($R_f = 0,47$, E.N: 309 °C, verim: 0,154 g, 23%) olarak elde edildi.



BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4. 1. Sentezlerin Yorumları**

Bu çalışmada halkalı fosfazenlerin aminoliz ve alkoliz reaksiyonları yapılarak oluşan ürünlerin yapılarının spektroskopik ve kristallografik yöntemler ile aydınlatılması amaçlanmıştır. Bu amaçla halkalı fosfazen olarak heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (tetramer) kullanılmıştır. Fosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonları için kullanılan aminlerin bazıları sentezlenerek, bazıları ise fenoller ise ticari olarak temin edilerek kullanılmıştır. Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler kullanılmadan önce kurutulmuş ve reaksiyonlar argon gazı ile sağlanan inert atmosfer altında gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında çıkış bileşiği olan bazı aminler (aminopodandlar) sentezlenmiştir. Bu amaçla nitropodandlar, sodyum 4-nitrofenolatın dietilenglikoldiklorür, trietilenglikoldiklorür, 1,2-dibromoetan ve 1,3-dibromopropan ile DMF ortamındaki reaksiyonundan elde edilmiştir. Nitropodandların indirgenmesi ile aminopodandlar hazırlanmıştır.

Çalışmanın ikinci aşamasında halkalı fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları incelenmiştir. Bu aşamada öncelikle *spiro*, *ansa* ve *bino* fosfazen türevlerinin sentezlenebileceği difonksiyonel amin bileşikleri olan aminopodandlar ve bis anilin bileşikleri kullanılmıştır. Aminopodandların fosfazenler ile reaksiyonundan *spiro*, *ansa* ve *bino* fosfaza-taçeter bileşikleri elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu ortamda açığa çıkan hidroklorik asit'i tutmak için trietilamin kullanılmıştır. 4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin (**7**)'in trimer ile THF ortamındaki reaksiyonundan %35 verimle *spiro* **9** bileşiği elde edilmiştir. 4,4'-[etan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin (**8**)'in trimer ile THF ortamındaki reaksiyonundan ise %27 verimle *spiro* **10** bileşiği elde edilmiştir. Trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (**6**)'in trimer ile asetonitril ortamındaki reaksiyonundan ise %44 verimle *ansa* **11** bileşiği elde edilmiştir.

4,4'-[propan-1,3-diylbis(oksi)]dianilin (**7**)'in diğer halkalı fosfazen bileşiği olan tetramer ile THF ortamındaki reaksiyonundan %30 verimle *spiro* **12** bileşiği elde edilmiştir. Trimerin 4,4'-oksidianilin, 4,4'-metilendianilin ve 4,4'-sülfonildianilin ile reaksiyonundan sırasıyla *bino* **13**, **14**, **15** bileşikleri elde edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında trimerin ve tetramerin fenoliz reaksiyonları yapılmıştır. Bu amaçla bisfenoller kullanılmıştır. Trimerin aseton ortamında K₂CO₃ ve

2,2'-dihidroksibifenil ile reaksiyonundan % 82 verimle mono-*spiro* **16** bileşiği ve ikinci ürün olarak % 5 verimle di-*spiro* **17** bileşiği sentezlenmiştir. Tetramer ile 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) ün Na tuzunun reaksiyonundan % 12 verimle *spiro* **18** bileşiği elde edilmiştir.

Çalışmanın dördüncü ve sonuncu aşamasında mono-*spiro* **16** bileşiği ve di-*spiro* **17** bileşiğinin aminopodandlar ve bisfenol ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Trietilenglikolbis(4-aminofenil eter)' in mono-*spiro* **16** bileşiği ile reaksiyonu sonucu % 57,7 verimle *spiro* **19** bileşiği, di-*spiro* **17** bileşiği ile reaksiyonu sonucu % 15,9 verimle *spiro* **20** bileşiği elde edilmiştir. Dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (**5**)' in di-*spiro* **17** bileşiği ile reaksiyonu sonucu *spiro* **21** bileşiği hazırlanmıştır. 2,2'-metilenbis(4-klorofenol)' ün di-*spiro* **17** bileşiği ile reaksiyonu sonucu % 23 verimle *spiro* **22** bileşiği elde edilmiştir.

4. 2. Spektral Yorumlar

4. 2. 1. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları Perkin Elmer BXII FT model spektrometrede 4000-400 cm^{-1} aralıkta 0,5 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile kaydedildi. Bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 4.1' de spektrumlar EK 1, sayfa I-XI'de verildi.

Sentezlenen nitropodand (**1,2,3** ve **4**) bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında karakteristik $-\text{NO}_2$ gerilme titreşimlerine ait pikler bileşik **1** için 1594 cm^{-1} ve 1336 cm^{-1} 'de, bileşik **2** için 1595 cm^{-1} ve 1335 cm^{-1} 'de, bileşik **3** için 1593 cm^{-1} ve 1339 cm^{-1} 'de ve bileşik **4** için ise 1692 cm^{-1} ve 1337 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ayrıca nitropodandlar için karakteristik C-O-C gerilme titreşimleri bileşik **1** için 1259 cm^{-1} , 1108 cm^{-1} ve 1048 cm^{-1} 'de , bileşik **2** için 1264 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} ve 1053 cm^{-1} 'de, bileşik **3** için 1253 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} ve 1034 cm^{-1} de, bileşik **4** için 1240 cm^{-1} , 1092 cm^{-1} ve 1037 cm^{-1} de bulundu. Bileşik **1**'in FT-IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimi 3112 cm^{-1} ve 3077 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2914 cm^{-1} ve 2852 cm^{-1} 'de ve C=C gerilme titreşimi 1517 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik **2**'ye ait aromatik C-H gerilmesi 3107 cm^{-1} ve 3081 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2953 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} ve 2874 cm^{-1} 'de, C=C gerilme titreşimi ise 1501 cm^{-1} 'de bulundu. Bileşik **3**' e ait aromatik C-H gerilmesi 3360 cm^{-1} de ve 3079 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2952 cm^{-1} ' de , C=C gerilme titreşimi ise 1507 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik **4**' e ait aromatik C-H gerilmesi 3403 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2927 cm^{-1} , 2980 cm^{-1} de, C=C gerilme titreşimi ise 1537 cm^{-1} 'de bulundu

Nitropodandların indirgenmesiyle elde edilen aminopodandların (**5**, **6**, **7** ve **8**) karakteristik N-H ve C-O-C gerilme titreşim frekansları bileşik **5** için sırasıyla 3411 cm⁻¹, 3333 cm⁻¹, 3227 cm⁻¹ ve 1238 cm⁻¹, 1126 cm⁻¹, 1064 cm⁻¹'de, bileşik **6** için 3414 cm⁻¹, 3323 cm⁻¹, 3214 cm⁻¹ ve 1235 cm⁻¹, 1132 cm⁻¹, 1046 cm⁻¹'de, bileşik **7** için 3408 cm⁻¹ ve 1213 cm⁻¹, 1050 cm⁻¹' ve bileşik **8** için ise 3403 cm⁻¹ ve 1222 cm⁻¹, 1111 cm⁻¹, 1055 cm⁻¹ gözlemlendi.

Bileşik **7** ile trimerin reaksiyonundan elde edilen *spiro* bileşiği **9**'un FT-IR spektrumunda fosfazen bileşiklerine özgü karakteristik P=N ve P-Cl gerilme titreşimleri sırasıyla 1189 cm⁻¹, 585 cm⁻¹ ve 520 cm⁻¹'de gözlemlendi. Bileşik için N-H gerilme titreşimi 3241 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3087 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2930 cm⁻¹'de P-O-C gerilme titreşimi 1053 cm⁻¹'de ve C=C gerilme titreşimi 1510 cm⁻¹'de bulundu. Bileşik **8** ile trimerin reaksiyonu sonucu elde edilen *spiro* **10** bileşiğinin karakteristik P=N ve P-Cl gerilme titreşimleri sırasıyla 1190 cm⁻¹ ve 593 cm⁻¹ ile 529 cm⁻¹'de, N-H gerilme titreşimi 3368 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3033 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2930 cm⁻¹' ve 2870 cm⁻¹'de ve C=C gerilme titreşimi 1510 cm⁻¹'de, C-O-C gerilme titreşimi 1367 cm⁻¹'de gözlemlendi. Bileşik **6**'nın trimer ile reaksiyonundan elde edilen bileşik **11**'e ait karakteristik P=N gerilme titreşimi 1195 cm⁻¹'de, P-Cl gerilme titreşimi ise 584 cm⁻¹ ve 519 cm⁻¹'de bulundu. Bileşik için N-H gerilme titreşimi 3204 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3075 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2930 cm⁻¹' ve 2871 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimi 1512 cm⁻¹'de ve C-O-C gerilme titreşimi 1280 cm⁻¹, 1172 cm⁻¹, 1109 cm⁻¹'de gözlemlendi.

Bileşik **7** ile tetramerin reaksiyonundan elde edilen *spiro* bileşiği **12**'nin FT-IR spektrumunda fosfazen bileşiklerine özgü karakteristik P=N ve P-Cl gerilme titreşimleri sırasıyla 1302 cm⁻¹, 594 cm⁻¹ ve 511 cm⁻¹'de gözlemlendi. Bileşik için N-H gerilme titreşimi 3353 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3050 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2935 cm⁻¹'de P-O-C gerilme titreşimi 1050 cm⁻¹'de, C=C gerilme titreşimi 1510 cm⁻¹'de ve C-O-C gerilme titreşimi 1210 cm⁻¹'de bulundu.

Trimerin diaminlerle reaksiyonlarından elde edilen *bino* bileşiklerine (**13**, **14** ve **15**) ait karakteristik P=N gerilme titreşimleri bileşik **13** için 1192 cm⁻¹, bileşik **14** için 1192 cm⁻¹ ve bileşik **15** için 11198 cm⁻¹'de gözlemlendi. Bileşiklerin P-Cl gerilme titreşimleri bileşik **13** için 594 cm⁻¹ ve 528 cm⁻¹, bileşik **14** için 593 cm⁻¹ ile 525 cm⁻¹ ve bileşik **15** için 598 cm⁻¹ ve 525 cm⁻¹'de bulundu. N-H gerilme titreşimi bileşikler için 3345 cm⁻¹ (**13**), 3310 cm⁻¹ (**14**) ve 3382-3248 cm⁻¹ (**15**) gözlemlendi. Bileşik **13** de aromatik C-H gerilme titreşimi 3138 cm⁻¹, bileşik **14**'de 3112 cm⁻¹, bileşik **15**'de 3138 cm⁻¹'de bulundu. C=C

gerilme titreşimi ise bileşik **13** için 1499 cm^{-1} 'de, bileşik **14** için 1513 cm^{-1} 'de, bileşik **15** için 1596 cm^{-1} 'de bulundu.

Tetramerin alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen bileşik **18**' de karakteristik P=N gerilme titreşimi 1222 cm^{-1} ' de, P-Cl gerilme titreşimine ait pikler ise 603 cm^{-1} ve 507 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik **18** için karakteristik C-O gerilme titreşimi 1383 cm^{-1} ' de, C=C gerilme titreşimi 1474 cm^{-1} ' de, P-O-C gerilme titreşimi 1167 cm^{-1} , aromatik C-H gerilme titreşimi 3064 cm^{-1} ve alifatik C-H gerilmesi 2929 cm^{-1} ' de bulundu.

Bileşik **6**'nın monospiro bileşiği **16** ile reaksiyonundan elde edilen bileşik **19** için, karakteristik P=N gerilme titreşimi 1171 cm^{-1} ve karakteristik P-Cl gerilme titreşimi ise 586 cm^{-1} , 518 cm^{-1} de gözlemlendi. Bileşik için N-H gerilme titreşimi 3310 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3069 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2931 cm^{-1} ' ve 2884 cm^{-1} ' de, C=C gerilme titreşimi 1510 cm^{-1} 'de ve C-O-C gerilme titreşimi 1189 cm^{-1} , 1154 cm^{-1} , 1094 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Dispiro bileşiği (**17**)'nin diamin bileşikleriyle reaksiyonu sonucu elde edilen bileşik **20** ve **21** için karakteristik P=N titreşimleri sırasıyla 1172 cm^{-1} , 1174 cm^{-1} , N-H gerilme titreşimleri ise sırasıyla 3373 cm^{-1} , 3363 cm^{-1} 'de gözlemlendi. C=C gerilme titreşimleri bileşik **20** için 1509 cm^{-1} ' de, bileşik **21** için 1510 cm^{-1} ' de bulundu. Bileşik **20** için aromatik C-H gerilme titreşimi 3069 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2920 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} ' de, C-O-C gerilme titreşimi 1265 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} de gözlemlendi. Bileşik **21** için aromatik C-H gerilme titreşimi 3063 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2926 cm^{-1} , 2871 cm^{-1} ' de, C-O-C gerilme titreşimi 1270 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} de bulundu.

Bileşik **22**'de karakteristik P=N gerilme titreşimi 1171 cm^{-1} , P-Cl gerilme titreşimi 584 cm^{-1} , 529 cm^{-1} , aromatik C-H gerilme titreşimi 3065 cm^{-1} , alifatik C-H gerilmesi 2926 cm^{-1} ve C=C gerilmesi 1479 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Çizelge 4.1. Bileşiklerin FT-IR spektrum verileri

Bileşik No	V _{NH}	V _{C-H} (Ar)	V _{C-H} (Alf)	V _{S=O}	V _{Ar-OAr}	V _{C=C}	V _{P-O-C}	V _{P=N}	V _{Ar-O-C}	V _{P-Cl}
1		3112 (z) 3077 (z)	2914 (o) 2852 (o)			1517 (ş)			1259 (ş) 1108 (o) 1048 (o)	
2		3107 (z) 3081 (z)	2953 (o) 2923 (o) 2874 (o)			1501 (ş)			1264 (ş) 1107 (ş) 1053 (o)	
3		3360 (ş) 3079 (ş)	2952 (o)			1507 (ş)			1253 (o) 1109 (o) 1034 (o)	
4		3403 (ş)	2927 (o) 2980 (o)			1537(o)			1240 (o) 1092 (o) 1037 (ş)	
5	3411 (ş) 3333 (ş) 3227 (ş)	3050 (z) 3019 (z)	2930 (o) 2879 (o)			1511 (ş)			1238 (ş) 1126 (ş) 1064 (ş)	
6	3414 (ş) 3323 (ş) 3214 (ş)	3076 (z) 3024 (z)	2894 (o) 2865 (o)			1511 (ş)			1235 (ş) 1132 (ş) 1046 (ş)	
7	3408(ş)	3015 (z)	2934 (z)			1506 (ş)			1213 (ş) 1050 (ş)	
8	3403(0)	3017 (z)	2964 (ş)			1513 (ş)			1221 (ş) 1117 (ş) 1055 (ş)	
9	3241 (o)	3087 (z)	2930 (o)			1510 (ş)		1189 (ş)		585 (ş) 520 (ş)
10	3368 (o)	3033 (z)	2930 (o) 2870 (o)			1510 (ş)		1190 (ş)	1070 (o)	593 (ş) 529 (ş)
11	3204 (ş)	3075 (z)	2930 (ş) 2871 (ş)			1512 (ş)		1195 (ş)		584 (ş) 519 (ş)
12	3353 (o)	3050 (z)	2935 (o)			1511 (ş)		1302 (ş)	1210	594 (ş) 511 (ş)
13	3345 (o)	3138 (z)			1380 (o)	1499 (o)		1192 (ş)		594 (ş) 528 (o)
14	3310 (o)	3112 (z)				1513 (ş)		1192 (ş)		593 (o) 525 (o)
15	3382 (o) 3248 (o)	3138 (z)		1148 (o) 1106 (o)		1596 (ş)		1198 (ş)		593 (o) 525 (o)
16		2920 (z)				1607 (z)	1092 (o)	1150 (o)		661 (o)
17		3065 (ş)				1604 (o)	1162 (z)	1092 (o)		608 (ş) 527 (ş)
18		3064 (z)	2929 (o) 2857 (o)			1474 (o)	1167 (ş) 1111 (ş)	1222 (ş)		603 (ş) 507 (ş)
19	3410 (o)	3069 (z)	2931 (o) 2884 (o)			1510 (ş)	1191 (ş)	1171 (ş)		586 (ş) 518 (ş)
20	3373 (o)	3063 (o)	2920 (ş) 2871 (ş)			1509 (o)	1230 (o)	1172 (ş)		
21	3363 (o)	3063 (o)	2926 (o) 2871 (o)			1510 (ş)	1229 (ş)	1174 (ş)		
22			3065 (z)	2926 (o)		1479 (ş)		1171 (ş)		584 (o) 529 (o)

(o): orta, (ş): şiddetli, (z): zayıf, (g): geniş, Ar: aromatik, Alf: alifatik

4. 2. 2. ¹H-NMR Spektrumları

¹H-NMR spektrumları (400 MHz ve 500 MHz, CDCl₃ ve DMSO) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile kaydedildi.

Bileşik **9**, **10** ve **11**'de N-H protonları sırasıyla $\delta=10,45$ ppm'de yayvan olarak, $\delta=5,46$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 11.36 Hz), $\delta= 5.15$ ppm' de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 7,52 Hz) pik olarak bulundu. Bileşik **10** ve **11**' in N-H protonlarının iki bağ öteden fosfor-proton etkileşmesi sonucu ikiye yarıldığı görüldü. Fenil protonları bileşik **9** için $\delta=7,01$ ppm ile $\delta=6,82$ ppm'de ikili ikili, bileşik **10** için $\delta=6,96$ ppm ile $\delta=7,18$ ppm'de ikili ikili ve bileşik **11** için $\delta=6,66$ ppm ile $\delta=7,32$ ppm'de ikili ikili olarak gözlemlendi. Bileşik **9**, **10** ve **11** için Ar-OCH₂ pikleri sırasıyla $\delta=2,08$, 4,33, 4,15 ppm' de, bileşik **9** ve **11** için ArOCH₂CH₂ pikleri ise sırasıyla $\delta=3,60$ ppm'de tekli, $\delta=3,87$ ppm'de üçlü ($^3J_{\text{HCCH}}$ = 4,45 Hz) pik şeklinde gözlemlendi. Bileşik **11**'de eterik OCH₂ protonları ise $\delta=3,75$ ppm' de tekli pik olarak bulundu.

Bileşik **12**'nin ¹H-NMR spektrumunda N-H protonları $\delta=5,23$ ppm' de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 6,10 Hz) pik olarak bulundu. Fenil protonları bileşik **12** için $\delta=6,59$ ppm ile $\delta=7,14$ ppm'de ikili ikili, Ar-OCH₂ pikleri $\delta=4,21$ ppm' de üçlü ($^3J_{\text{HCCH}}$ = 6,22 Hz) ve ArOCH₂CH₂ pikleri $\delta=2,20$ ppm' de üçlü ($^3J_{\text{HCCH}}$ = 6,22 Hz) olarak gözlemlendi.

Bileşik **13**, **14** ve **15**'in ¹H-NMR spektrumunda N-H protonları bileşik **13** için $\delta=5,56$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 10.81 Hz), bileşik **14** için $\delta=5,01$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 11.06 Hz) ve bileşik **15** için $\delta=6,04$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 10.43 Hz), olarak gözlemlendi. Fenil protonları bileşik **13** için $\delta=7,02-7,20$ ppm'de ikili ikili, bileşik **14** için $\delta=7,12-7,14$ ppm'de ikili ikili, bileşik **15** için ise $\delta=7,23-7,93$ ppm'de ikili ikili pik olarak gözlemlendi. Ayrıca bileşik **14**'e ait CH₂ protonları $\delta=3,95$ ppm' de tekli pik olarak bulundu.

Bileşik **16**'nın ¹H-NMR spektrumunda fenil protonları $\delta=7,07-7,75$ (Lit. $\delta=7,2-7,6$ ppm, Carriedo ve ark., 1996) ppm'de çoklu pik olarak gözlemlendi. Bileşik **17**'nin ¹H-NMR spektrumunda ise fenil protonları $\delta=7,28-7,55$ (Lit. $\delta=7,3-7,5$ ppm, Carriedo ve ark., 1996) ppm'de çoklu pik olarak gözlemlendi.

Bileşik **18**'in ¹H-NMR spektrumunda fenil protonları $\delta=7,05-7,34$ ppm'de çoklu pik olarak gözlemlendi. Bileşik **18**' de halkadaki metilen (Ar-CH₂-Ar) protonlarının eşdeğer olmadığı gözlemlendi. Bu protonlar yarılmaya uğrayarak oldukça ilginç spektrum vermiştir. Çünkü *spiro* bileşiğinde metilen protonunun halka içi hidrojen bağı vereceği yakın azot atomu yoktur. Burada metilen protonu diğer fosfazen halkasındaki azotla moleküller arası

hidrojen bağı vererek farklılaşmaktadır (Yıldız ve ark., 2005; Erdener ve ark., 2011). Metilen protonları $\delta=3,99$ ppm'de ikili pik olarak gözlemlendi. İki bağ öteden hidrojen-hidrojen etkileşmesi ($^2J_{\text{HCH}}= 2,36$ Hz) olarak bulundu.

Bileşik **19**, **20** ve **21**' de N-H protonları sırasıyla $\delta= 4.95$ ppm' de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 9.76 Hz), $\delta= 10.30$ ppm' de tekli ve $\delta= 10.45$ ppm' de tekli olarak gözlemlendi. Fenil protonları sırasıyla $\delta=7.64-6.60$ ppm'de, $\delta=7.35-6.56$ ppm'de ve $\delta=7.65-6.02$ ppm'de çoklu olarak bulundu. Bileşik **19**, **20** ve **21** için Ar-OCH₂ ve ArOCH₂CH₂ protonlarına ait pikler sırasıyla $\delta=4,38$, 4,09 , 4,13 ppm' de ve $\delta=3.80$, 3,85 , 3,92 ppm'de üçlü pik ($^3J_{\text{HCCH}}= 4,67, 5,00, 5,12$ Hz) olarak gözlemlendi. Bileşik **19** ve **20** için OCH₂ protonları ise sırasıyla $\delta=3,68$ ve 3,72 ppm'de tekli pik şeklinde bulundu.

Bileşik **22**'nin ¹H-NMR spektrumunda fenil protonları $\delta=7,24-7,62$ ppm'de çoklu pik, Ar-CH₂-Ar pikleri ise $\delta=4,02$ ppm'de tekli olarak gözlemlendi.

Bileşiklerin ¹H-NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.2' de ve ¹H-NMR spektrumları EK 2, sayfa XII-XVIII' de verildi.

Çizelge 4.2. Bileşiklerin ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik No	δCH (Aromatik)	δNH	$\delta\text{Ar-OCH}_2$	$\delta\text{Ar-OCH}_2\text{CH}_2$	δOCH_2	$\delta\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$
9	7,01 ppm 6,82 ppm (8 H, çoklu)	10,45 ppm (2 H, yayvan)	2,08 ppm (4 H, üçlü)	3,60 ppm (2 H, tekli)		
10	6,96 ppm 7,18 ppm (8 H, ikili-ikili)	5,46 ppm (2 H, ikili)	4,33 ppm (4H, tekli)			
11	6,66 ppm 7,32 ppm (8 H, çoklu)	5,15 ppm (2 H, ikili)	4,15 ppm (4 H, üçlü)	3,87 ppm (4 H, üçlü)	3,75 ppm (4 H, tekli)	
12	6,59 ppm 7,14 ppm (8 H, çoklu)	5,23 ppm (2 H, ikili)	4,21 ppm (4 H, çoklu)	2,20 ppm (2H, çoklu)		
13	7,02 ppm 7,20 ppm (8 H, ikili-ikili)	5,56 ppm (2 H, ikili)				
14	7,12 ppm 7,14 ppm (8H, ikili-ikili)	5,01 ppm (2 H, ikili)				3,95 ppm (2 H, tekli)
15	7,90 ppm 7,93 ppm (8H, çoklu)	6,04 ppm (2 H, ikili)				
16	7,07 ppm 7,75 ppm (8H, çoklu)					
17	7,28 ppm 7,55 ppm (16H, çoklu)					
18	7,05-7,34 ppm (6H, çoklu)					3,99 ppm (2H, ikili)
19	7,64-6,60 ppm (24 H, çoklu)	4,95 ppm (2H, ikili)	4,38 ppm (4H, üçlü)	3,80 ppm (4H, üçlü)	3,68 ppm (4H, tekli)	
20	7,35-6,56 ppm (24 H, çoklu)	10,30 ppm (2H, tekli)	4,09 ppm (4H, üçlü)	3,85 ppm (4H, üçlü)	3,72 ppm (4H, tekli)	
21	7,65-6,02 ppm (24 H, çoklu)	10,45 ppm (2H, tekli)	4,13 ppm (4H, üçlü)	3,92 ppm (4H, üçlü)		
22	7,24-7,62 ppm (22 H, çoklu)					4,20 ppm (2H, tekli)

4. 2. 3. ¹³C-NMR Spektrumları

Bileşik 9'un ¹³C-NMR spektrumunda $\delta=154,35$ ppm, $\delta=133,17$ ppm, ikili ($^2J_{\text{PNC}}$: 7,11 Hz), $\delta=121,51$ ppm ve $\delta=115,26$ ppm'de dört tane aromatik ile $\delta=67,48$ ppm (ArOCH_2) ve $\delta=25,60$ ppm ($\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$)'de iki tane alifatik olmak üzere toplam altı farklı karbon piki gözlemlendi. Buna göre elde edilen piklerin bileşik 9 için beklenen yapıyla uyumlu olduğu anlaşıldı. Bileşik 10'un ¹³C-NMR spektrumunda ise dört tane aromatik ve bir tane de alifatik karbon sinyali bulundu. Bileşik 10'a ait aromatik karbon sinyalleri $\delta=156,36$ ppm, $\delta=129,31$ ppm, ikili ($^2J_{\text{PNC}}$: 5,81 Hz), $\delta=124,15$ ppm ve $\delta=115,61$ ppm'de bulundu. Bileşik 10 için eterik ArOCH_2 karbonuna ait pik ise $\delta=66,82$ ppm 'de gözlemlendi.

Bileşik **11**'in ^{13}C -NMR spektrumunda dört tane aromatik üç tane de alifatik olmak üzere toplam yedi tane karbon piki gözlemlendi. Bileşik **11** için aromatik karbonlar $\delta=156,57$ ppm, $\delta=129,45$ ppm, ikili ($^2J_{\text{PNC}}$: 6,23 Hz), $\delta=124,93$ ppm, $\delta=115,45$ ppm, eterik ArOCH_2 , $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ ve OCH_2 karbonları sırasıyla $\delta=71,24$ ppm, $\delta=69,78$ ppm, $\delta=67,96$ ppm' de gözlemlendi. Bileşik **12**'nin ^{13}C -NMR spektrumunda ise dört tane aromatik ve iki tane de alifatik karbon sinyali bulundu. Bileşik **12** için aromatik karbon sinyalleri $\delta=156,20$ ppm, $\delta=129,68$ ppm, ikili ($^2J_{\text{PNC}}$: 7,00 Hz), $\delta=123,56$ ppm ve $\delta=115,16$ ikili ($^4J_{\text{PNCCC}}$: 12.09 Hz), ppm'de bulundu. Bileşik **12** için eterik ArOCH_2 karbonuna ait pik $\delta=64,64$ ppm 'de, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ karbonuna ait pik ise $\delta=29,37$ ppm 'de gözlemlendi. Gözlenen piklerin beklenen yapılarla uyumlu olduğu görüldü.

Bino bileşikler **13**, **14** ve **15**'in ^{13}C -NMR spektrumlarında bileşik **13** için $\delta=154,4$ ppm, $\delta=131,7$ ppm, $\delta=123,4$ ppm ikili ($^4J_{\text{PNCCC}}$: 7.10 Hz) ve $\delta=119,8$ ppm' de dört tane aromatik karbon piki gözlemlendi. Bileşik **14** için $\delta=137,31$ ppm, $\delta=129,95$ ppm, $\delta=129,01$ ppm ve $\delta=120,95$ ppm, ikili ($^3J_{\text{PNC}}$: 7.50 Hz)'de dört tane aromatik karbon piki ve $\delta=40,53$ ppm' de bir tane ArCH_2 karbonuna ait pik gözlemlendi. Bileşik **15** için ise $\delta=144,80$ ppm, $\delta=131,50$ ppm, $\delta=129,12$ ppm ve $\delta=119,3$ ppm' de dört tane aromatik karbon piki gözlemlendi ve elde edilen piklerin beklenen yapıyla uyumlu olduğu anlaşıldı.

Bileşik **16**'nın ^{13}C -NMR spektrumunda yapıyla uyumlu olarak altı farklı aromatik karbon sinyali gözlemlendi. Bu karbon sinyallerine ait kimyasal kayma değerleri $\delta=151,64$ ppm, $\delta=130,25$ ppm, $\delta=129,92$ ppm, $\delta=128,28$ ppm, $\delta=126,93$ ppm ve $\delta=121,68$ ppm'de bulundu. Bileşik **17** için ise $\delta=147,71$ ppm, $\delta=130,05$ ppm, $\delta=129,80$ ppm, $\delta=128,5$ ppm, $\delta=126,57$ ppm ve $\delta=121,81$ ppm'de aromatik karbonlara ait altı tane pik gözlemlendi.

Bileşik **18**' in ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=146,64$ ppm, ikili ($^2J_{\text{PNC}}$: 9,10 Hz), $\delta=133,49$ ppm, ikili ($^4J_{\text{PNCCC}}$: 4,20 Hz), $\delta=131,82$ ppm, ikili ($^3J_{\text{PNC}}$: 2,80 Hz), $\delta=130,09$ ppm, ikili ($^4J_{\text{PNCCC}}$: 2,10 Hz), $\delta=128,75$ ppm ikili ($^5J_{\text{PNCCC}}$: 7,10 Hz), ve $\delta=124,06$ ppm, ikili ($^3J_{\text{PNC}}$: 5,20 Hz)' de altı tane aromatik karbonlara ait pik ve $\delta=32,96$ ppm'de bir tane alifatik karbona ait pik olmak üzere toplam yedi farklı karbon sinyali gözlemlendi. Bileşik **18**' de bütün aromatik karbonların fosforla eşleştikleri bulundu. Fosfor-karbon eşleşmesinde en fazla yarılanmanın 7.10 Hz ile beş bağ öteden olduğu bulundu.

Bileşik **19**'un ^{13}C -NMR spektrumunda ise on tane aromatik ve üç tane de alifatik karbon sinyali gözlemlendi. Bileşik **19** için aromatik karbon sinyalleri $\delta=154,94$ ppm, $\delta=148,02$ ppm, ikili ($^5J_{\text{PNCCC}}$: 9,76 Hz), $\delta=132,25$ ppm, $\delta=129,76$ ppm, $\delta=129,70$ ppm,

$\delta=128,81$ ppm, $\delta=126,33$ ppm, $\delta=121,95$ ppm, ikili ($^3J_{\text{PNC}}: 4,15$ Hz), $\delta=121,94$ ppm, ikili ($^3J_{\text{PNC}}: 5,65$ Hz), $\delta=115,32$ ppm' de bulundu. Eterik ArOCH_2 karbonuna ait pik $\delta=71,37$ ppm 'de, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ karbonuna ait pik $\delta=69,74$ ppm' de, OCH_2 karbonuna ait pik ise $\delta=69,43$ ppm' de gözlemlendi. Bu bileşik içinde fosfor-karbon eşleşmesinde en fazla yarılmının 9.76 Hz ile beş bağ öteden olduğu bulundu.

Bileşik **20**'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıyla uyumlu olarak on farklı aromatik karbon sinyali ve üç farklı alifatik karbon sinyali gözlemlendi. Bileşik **20**' de aromatik karbon pikleri $\delta=151,51$ ppm, $\delta=148,03$ ppm, $\delta=129,86$ ppm, $\delta=129,74$ ppm, $\delta=128,75$ ppm, $\delta=126,24$ ppm, $\delta=124,59$ ppm, $\delta=122,14$ ppm, $\delta=121,94$ ppm, $\delta=115,32$ ppm' de bulundu. Bileşik **20** için ArOCH_2 karbonuna ait pik $\delta=70,87$ ppm 'de, $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ karbonuna ait pik $\delta=69,83$ ppm' de, OCH_2 karbonuna ait pik ise $\delta=68,00$ ppm' de gözlemlendi.

Bileşik **21**' in ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=150,22$ ppm, $\delta=147,97$ ppm, $\delta=131,40$ ppm, $\delta=129,80$ ppm, $\delta=129,61$ ppm, $\delta=128,76$ ppm, $\delta=125,32$ ppm, $\delta=121,86$ ppm, $\delta=121,86$ ppm, $\delta=115,38$ ppm' de 10 adet aromatik karbonlara ait pikler gözlemlendi. Bileşiğin Ar-OCH_2 karbonuna ait pik $\delta=69,91$ ppm' de ve $\text{ArOCH}_2\text{CH}_2$ karbonuna ait pik ise $\delta=67,81$ ppm' de bulundu.

Bileşik **22**' nin ^{13}C -NMR spektrumunda 12 tane aromatik karbon atomlarına 1 tane de alifatik karbon atomuna ait olmak üzere toplam 13 tane pik gözlemlendi. Aromatik karbon atomlarına ait pikler $\delta=148,11$ ppm, ikili ($^2J_{\text{PNC}}: 4,38$ Hz), $\delta=147,61$ ppm, ikili ($^2J_{\text{PNC}}: 8,83$ Hz), $\delta=133,26$ ppm, ikili ($^3J_{\text{PNC}}: 3,71$ Hz), $\delta=130,98$ ppm, ikili ($^4J_{\text{PNC}}: 2,46$ Hz), $\delta=130,11$ ppm, $\delta=129,73$ ppm, $\delta=129,63$ ppm, $\delta=128,75$ ppm, $\delta=128,36$ ppm, $\delta=126,16$ ppm, $\delta=124,20$ ppm, ikili ($^3J_{\text{PNC}}: 5,22$ Hz), $\delta=121,87$ ppm' de ve alifatik karbon atomuna ait pik ise $\delta=33,71$ ppm' de gözlemlendi.

Bileşiklerin ^{13}C -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.3' de ve ^{13}C -NMR spektrumları EK 3, sayfa XIX-XXV' de verildi.

Çizelge 4.3. Bileşiklerin ¹³C-NMR kimyasal kayma (δ: ppm) değerleri

<p>(9)</p>	<p>(10)</p>	<p>(11)</p>
<p>(12)</p>	<p>(13)</p>	
<p>(15)</p>	<p>(16)</p>	

Çizelge 4.4. Bileşiklerin ¹³C-NMR kimyasal kayma (δ: ppm) değerleri (Devam)

<p>(17)</p>	<p>(18)</p>
<p>(19)</p>	<p>(20)</p>
<p>(21)</p>	<p>(22)</p>

4. 2. 4. ³¹P-NMR Spektrumları

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazelerin ³¹P-NMR spektrumları yapı değerlendirilmesinde en çok kullanılan yöntemdir. Böylece yapıya bağlanan ligandın bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır (Allcock, 1972). Fosfazen bileşiklerinin *spiro* mu yoksa *ansa* mı olduğu ³¹P-NMR spektrumlarına bakılarak anlaşılabilir. Yapılan çalışmaların genelinde *ansa* bileşiklerinde PCl₂ en solda üçlü, *spiro* bileşiklerinde ise P(R)₂ en sağda üçlü pik olarak gözlenmektedir (Yıldız ve ark., 2005). Bileşik **9**'un protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu AB₂ spin sistemindedir. Spektrum sonuçlarına göre bileşik **9** *spiro*, yapısındadır. *Spiro* bileşiği **9**'un spektrumunda δ=19,40 ppm'de gözlenen (²J_{PNP}: 51,10 Hz) ikili pik, PCl₂ fosforlarının *spiro* bileşiğindeki bifonksiyonal ucun bağlı olduğu komşu fosfor P(NHArOCH₂CH₂CH₂OArNH) tarafından yarılmaması ile oluşmuştur. P(NHArOCH₂CH₂CH₂OArNH) ise daha sağda ve PCl₂ fosforları tarafından üçe yarılmış olarak δ=1,39 ppm'de gözlemlendi. Bileşik **10** AB₂ spin sisteminde ve *spiro* yapısındadır. Bifonksiyonal grubun bağlı olduğu fosfor δ=12,98 ppm (üçlü, 1P, P(NH-Ar-O-CH₂)₂) ve klorların bağlı olduğu fosforlar ise δ=21,46 ppm (ikili, 2P, PCl₂, ²J_{PNP}: 47,06 Hz)'de gözlemlendi.

Bileşik **11**' in protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu AX₂ spin sistemindedir. PCl₂ fosforları δ=25,32 ppm' de (üçlü), PCl(NHAr)₂ fosforları ise δ=15,39 ppm' de (ikili) bulundu. Spektrum sonucuna göre bileşiğin *ansa* yapıda olduğu anlaşıldı. Bileşik **12**'nin protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu ABB'X spin sistemindedir. *Spiro* bileşiği **12**'nin spektrumunda δ= -9,66 ppm' de gözlenen (²J_{PNP}: 70,49 Hz) üçlü pik bifonksiyonal ucun bağlı olduğu fosfor P(NH-Ar-O-C₃H₆-O-Ar-NH), δ= -7,26 ppm ve 5,51 ppm deki çoklu pik (⁴J_{PNP}: 33,20 Hz) ortadaki PCl₂' lere ve δ= -5,28 ppm çoklu pik ise uçtaki PCl₂' ye aittir. Bileşik **12**' de ABB'X türü spektrum gözlenmesi, sübstitüentin *spiro* konumunda bağlandığını göstermektedir. *Ansa* veya bisiklo konumunda bağlanması halinde A₂B₂, A₂X₂, AA'BB' veya AA'XX' türü spektrumlar gözlenmeliydi

Bileşik **13**, **14** ve **15**' in protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu AX₂ spin sistemindedir. Bileşik **13**' ün ³¹P-NMR spektrumunda P(NHArOArNH) δ= 12,45 ppm' de (üçlü) ve PCl₂ δ= 21,45 ppm (ikili) (²J_{PNP}: 48,00 Hz)'de bulundu. Bileşik **14**' de P(NHArCH₂ArNH) δ= 0,41 ppm de (üçlü) ve PCl₂ δ= 21,37 ppm (ikili) (²J_{PNP}: 46,77 Hz)'de gözlemlendi. Bileşik **15**' de P(NHArSO₂ArNH) δ= 10,49 ppm de (üçlü) ve PCl₂ δ= 21,41 ppm (ikili) (²J_{PNP}: 52,22 Hz)'de bulundu.

Bileşik **16** ve **17**'nin protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. Bileşik **16** için PCl_2 fosforları $\delta = 24,86$ ppm' de (ikili), bifonksiyonel ucun bağlı olduğu $\text{P}(\text{OAr})_2$ fosforları $\delta = 12,98$ ppm (üçlü) ($^2\text{J}_{\text{PNP}}: 70,85$ Hz)' de bulundu. Bileşik **17** için ise PCl_2 fosforları $\delta = 29,32$ ppm' de (üçlü), bifonksiyonel ucun bağlı olduğu $\text{P}(\text{OAr})_2$ fosforları $\delta = 19,61$ ppm (ikili) ($^2\text{J}_{\text{PNP}}: 78,95$ Hz)' de bulundu.

Bileşik **18**' in protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumuna göre bileşiğin $\text{ABB}'\text{C}$ spin sisteminde olduğu gözlemlendi. Bileşik **18**' in $\text{ABB}'\text{C}$ türü spektrum vermesi, fonksiyonel grupların spiro konumunda bağlandığını gösterir. Aksi takdirde A_2B_2 veya A_2X_2 türü spektrumlar gözlenmeliydi. Bileşik **18**' de $\text{P}(\text{OArCl})_2$ $\delta = -19,26$ ppm (üçlü) ($^2\text{J}_{\text{PNP}}: 60,60$ Hz), PCl_2 $\delta = -6,68$ ppm (çoklu), PCl_2 $\delta = -5,05$ ppm (dörtlü) ($^2\text{J}_{\text{PNP}}: 60,10$ Hz ; $^4\text{J}_{\text{PNP}}: 30,00$ Hz) ve PCl_2 $\delta = -2,73$ ppm' de (çoklu) pik gözlemlendi.

Bileşik **19**' un protonla eşleşmiş ve eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu ABX spin sistemindedir. Bileşiğe ait $\text{PCl}(\text{NH-Ar-O-CH}_2\text{-})$ fosforu $\delta = 5,62$ ppm' de (dörtlü), PCl_2 fosforu $\delta = 18,95$ ppm' de (dörtlü) ve $\text{P}(\text{OAr})_2$ fosforu $\delta = 27,0$ ppm' de (dörtlü) olarak bulundu. İki bağ öteden fosfor-fosfor eşleşmeleri ise $^2\text{J}_{\text{PNP}}: 65,07$ Hz, $^2\text{J}_{\text{PNP}}: 75,84$ Hz ve $^2\text{J}_{\text{PNP}}: 75,99$ Hz gözlemlendi.

Bileşik **20** ve **21**' in protonla eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. Bileşik **20** için $\text{P}(\text{NH-R})_2$ fosforu $\delta = 22,74$ ppm' de (altılı), $\text{P}(\text{OAr})_2$ fosforları $\delta = 25,25$ ppm' de (ikili) gözlemlendi. İki bağ öteden fosfor-fosfor eşleşmesi $^2\text{J}_{\text{PNP}} = 66,81$ Hz ve iki bağ öteden hidrojen-fosfor eşleşmesi $^2\text{J}_{\text{HNP}}: 10,12$ Hz bulundu. Bileşik **21** için ise $\text{P}(\text{NH-R})_2$ fosforu $\delta = 22,68$ ppm' de (altılı), $\text{P}(\text{OAr})_2$ fosforları $\delta = 23,34$ ppm' de (ikili) gözlemlendi. İki bağ öteden fosfor-fosfor eşleşmesi $^2\text{J}_{\text{PNP}} = 48,58$ Hz ve iki bağ öteden hidrojen-fosfor eşleşmesi $^2\text{J}_{\text{HNP}}: 14,11$ Hz bulundu.

Bileşik **22**' nin protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu AX_2 spin sistemindedir. $\text{P}(\text{O-Ar-Ar-O})$ fosforları $\delta = 24,5$ ppm' de (ikili), $\text{P}(\text{O-ArCl-CH}_2\text{-ClAr-O})$ fosforları $\delta = 9,15$ ppm (üçlü) ($^2\text{J}_{\text{PNP}} = 95,28$ Hz)' de gözlemlendi.

Bileşiklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 4.5 ve ^{31}P -NMR spektrumları EK 4, sayfa XXVI-XXXII'de verildi.

Çizelge 4.5. Bileşiklerin ³¹P-NMR spektrum verileri

Bileşik No	Spin sistemi	δPCl ₂	P(NH-R) ₂	PCl(NH-Ar)	P(OAr) ₂	P(OArCl) ₂
9	AB ₂	19,40 ppm (² J _{PNP} : 51,10 Hz)	1,39 ppm			
10	AB ₂	21,46 ppm (² J _{PNP} : 47,06 Hz)	12,98 ppm			
11	AX ₂	25,32 ppm	15,39 ppm			
12	ABB'X	-5,28 ppm -5,51 ppm -7,26 ppm (² J _{PNP} : 70,49 Hz) (⁴ J _{PNP} : 30,20 Hz)	-9,66 ppm			
13	AX ₂	21,45 ppm (² J _{PNP} : 48,00 Hz)	12,45 ppm			
14	AX ₂	21,37 ppm (² J _{PNP} : 46,77 Hz)		0,41 ppm		
15	AX ₂	21,41 ppm (² J _{PNP} : 52,22 Hz)		10,49 ppm		
16	AX ₂	24,86 ppm (² J _{PNP} : 70,85 Hz)			12,98 ppm	
17	AX ₂	29,32 ppm (² J _{PNP} : 78,95 Hz)			19,61 ppm	
18	ABB'C	-6,68 ppm -5,05 ppm -2,73 ppm (² J _{PNP} : 60,10 Hz) (⁴ J _{PNP} : 30,00 Hz)				-19,26 ppm
19	ABX	18,95 ppm (² J _{PNP} : 65,07 Hz) (² J _{PNP} : 75,84 Hz) (² J _{PNP} : 75,99 Hz)		5,62 ppm	27,0 ppm	
20	AX ₂		22,74 ppm (² J _{PNP} : 66,81 Hz)		25,25 ppm	
21	AX ₂		22,68 ppm (² J _{PNP} : 48,58 Hz)		23,34 ppm	
22	AX ₂				24,5 ppm (² J _{PNP} : 95,28 Hz)	9,15 ppm

4. 2. 5. Element Analizleri

Bileşiklere ait element analiz verileri Çizelge 4.6'da verildi. Element analizi verileri sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır.

Çizelge 4.6. Bileşiklerin element analizi verileri

Bileşik No	Kapalı Formülü	M g/mol	E.n. (°C)	Element Analizi Hesaplanan(Bulunan) %		
				C	H	N
9	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₄ N ₅ O ₂ P ₃	533,05	123	33,76 (33,69)	3,00 (3,05)	13,13 (13,13)
10	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₄ N ₅ O ₂ P ₃	519,03	145	32,36 (32,39)	2,69 (2,71)	13,48 (13,48)
11	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₄ N ₅ O ₄ P ₃	607,13	223	35,57 (35,60)	3,62 (3,65)	11,52 (11,54)
12	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₆ N ₆ O ₂ P ₄	648,94	102	27,73 (27,69)	2,46 (2,45)	12,94 (12,95)
13	C ₁₂ H ₁₀ Cl ₁₀ N ₈ OP ₆	822,63	163	17,50 (17,52)	1,21 (1,22)	13,61 (13,62)
14	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₁₀ N ₈ P ₆	820,66	168	19,00 (19,01)	1,46 (1,47)	13,64 (13,65)
15	C ₁₂ H ₁₀ C ₁₀ N ₈ O ₂ P ₆ S	870,70	210	16,53 (16,51)	1,14 (1,15)	12,86 (12,86)
16	C ₁₂ H ₈ Cl ₄ N ₃ O ₂ P ₃	460,94	187	31,24 (-)	1,73 (-)	9,11 (-)
17	C ₂₄ H ₁₆ Cl ₂ N ₃ O ₄ P ₃	574,23	304	50,15 (-)	2,78 (-)	7,31 (-)
18	C ₁₃ H ₈ Cl ₈ N ₄ O ₂ P ₄	659,75	210	23,64 (23,57)	1,21 (1,19)	29,70 (18,77)
19	C ₄₂ H ₃₈ Cl ₆ N ₈ O ₈ P ₆	1181,36	138	42,66 (42,69)	3,21 (3,22)	9,48 (9,48)
20	C ₄₂ H ₃₈ N ₅ O ₈ P ₃	833,70	155	60,45 (60,51)	4,55 (4,59)	8,39 (8,40)
21	C ₄₀ H ₃₄ N ₅ O ₇ P ₃	789,65	167	60,78 (60,83)	4,30 (4,30)	8,86 (8,87)
22	C ₃₇ H ₂₄ Cl ₂ N ₃ O ₆ P ₃	770,43	309	57,63 (57,65)	3,11 (3,13)	5,45 (5,45)

4. 2. 6. Kütle spektrumları

Bileşiklerin kütle spektrumu (LC/MS) tekniğiyle, AGILENT 1100 MSD cihazı ve Agilent Technologies 6410 Triple Quad Marka LC-MS cihazı ile ESI tekniğinde iyonlaştırıcı olarak NaTFA çözeltisi kullanılarak kaydedildi. Spektrumlar EK 5, sayfa XXXIII-XXXIX'da verildi.

Bileşik 9 için M+H⁺ 534' de bulundu. Kütle spektrumunda 298' de ki pik yapıdan NH-Ar-O-CH₂CH₂-O-Ar-NH grubunun ayrıldığını göstermektedir. Bileşik 10 için M⁺ 519,5' de bulundu. Kütle spektrumunda 282' de ki pik yapıdan NH-Ar-O-CH₂CH₂-O-Ar-NH grubunun ayrıldığını göstermektedir. Spektrumda 134 no'lu pikin gözlenmemesi ise fosfazen halkasının kararsız olduğunu göstermektedir. Bileşik 11 için M⁺ piki 607' de gözlendi. Spektrumda 258' de görülen pikin (M- (NH-Ar-OC₂H₄OC₂H₄OC₂H₄O-Ar-NH) + Cl grubunun ayrılmasıyla oluştuğu bulundu. Ayrıca spektrumda fosfazen halkasının kararsız olduğu 134' de pik gözlenmemesi ile anlaşıldı. Bileşik 12 için M⁺, M+H⁺, M+2H⁺ ve M+3H⁺ pikleri gözlendi. Spektrumda 563 ve 282' de gözlenen pikler yapıdan M-HOCH₂CH₂CH₂OH ve M-NHArOCH₂CH₂CH₂OArNHCl₃ gruplarının ayrıldığını belirtmektedir. Kütle spektrumunda 180 no'lu pikin gözlenmeyişi parçalanma sırasında N₄P₄ halkasının bozunduğunu göstermektedir. Parçalanmanın önce nükleofilden başlayarak halkadaki klorlarla ve halka ile devam ettiği söylenebilir.

Bileşik **13**, **14** ve **15** için M^+ piki 822 (%8), 819 (%5) ve 869 (%18) gözlemlendi. Bileşik **13** için 314 (%100)'de görülen pik yapıdan ($M-[NH-Ar-O-Ar-NH-N_3P_3Cl_5]$) grubunun ayrılmasıyla, bileşik **14** için 314 (%100)'de görülen pik yapıdan ($M-[NH-Ar-CH_2-Ar-NH-N_3P_3Cl_5]$) grubunun ve bileşik **15** için 314 (%100)'de görülen pik yapıdan ($M-[NH-Ar-SO_2-Ar-NH-N_3P_3Cl_5]$) grubunun oluştuğu bulundu. Spektrumlarda 134 kütle no' lu pik gözlenmeyişi parçalanma sırasında N_3P_3 halkasının bozunduğunu göstermektedir.

Bileşik **18** için $M+H^+$ piki 660 (%8)'de bulundu. Spektrumda 646 (%50) ve 395 (10%)'de gözlenen pikler yapıdan $M-CH_2$ ve $M-(CH_2(OArCl)_2Cl_4)$ gruplarının ayrıldığını göstermektedir.

Bileşik **19** için M^+ piki 1181' de gözlemlendi. Spektrumda 242' de görülen pik $M-2(OArO'Ar')$ ve $M-(NH-Ar-OC_2H_4OC_2H_4OC_2H_4O-Ar-NH + N_3P_3Cl_3)$ gruplarının ayrılmasıyla oluştuğu bulundu. Ayrıca spektrumda fosfazen halkasının kararsız olduğu 134' de pik gözlenmemesi ile anlaşıldı.

Bileşik **20** için $M+H^+$ piki 834 'de gözlemlendi. Spektrumda 430' da görülen piklerin $M-2(OArO'Ar')$ gruplarının ayrılmasıyla oluştuğu bulundu. Bileşik **21** için $M+H^+$ piki 790' da gözlemlendi. Spektrumda 158,9' da görülen pik $M-(NH-Ar-OC_2H_4OC_2H_4O-Ar-NH)$ gruplarının ayrılması ve Na' nın bağlanmasıyla oluşmuştur. Ayrıca bileşik **20** ve **21** in kütle spektrumunda iyonlaştırıcı olarak kullanılan NaTFA çözeltisinden gelen $M+Na^+$ pikleri de gözlenmiştir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz çalışmaların değerlendirilmesinden hazırlamayı hedeflediğimiz bütün bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan tüm bileşiklerin yapıları spektroskopik (MS, FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, ³¹P-NMR) verilerden faydalanılarak aydınlatılmıştır. Bu sonuçlara göre bileşiklerin yapılarının verilen formüllere uygun olduğu söylenebilir.

Trimerin 2,2'-dihidroksibifenil ile reaksiyonundan mono- ve di-*spiro* fenoksifosfazen **16** ve **17** bileşikleri saf olarak sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin ilk defa aminopodandlar ile reaksiyonu yapılarak mono-*spiro-bino* **20** ve tri-*spiro* **21** ve **22** fenoksi ve anilino fosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda beklenenin aksine ürünler gözlenmiştir. Mono-*spiro* fenoksifosfazenin reaksiyonundan *spiro* veya *ansa* fosfazataçeter bileşiği beklenirken, *bino*fosfazataç eter bileşiği elde edilmiştir. Aynı şekildi di-*spiro* fenoksifosfazenin reaksiyonundan *bino* fosfazataçeter bileşiği beklenirken *spiro* fosfazataçeter bileşiği elde edilmiştir.

Fosfazen bileşiklerinin antimikrobiyal aktivite gösterdiği, hatta bazılarının ise bilinen antibiyotiklerden daha aktif olduğu daha önceki yaptığımız çalışmalarda (Özay ve ark., 2010 ve 2011) bulunmuştur. Özellikle çalışmada *Candida albicans* başta olmak üzere diğer *Candida* türleri seçilmiştir. Çünkü *Candida albicans* ve diğer *Candida* türleri en çok bulaşan hastane enfeksiyonları olarak bilinmektedir (Walsh, 1992). Son günlerde adından çok söz edilen yeni bir bakteri olan EHEC (Enterohemorajik Escherichia Coli)' de dikkate alındığında bu konularda yapılacak çalışmaların önemi bir kez daha artmaktadır. Bundan dolayı sentezlediğimiz tüm bileşiklerin bakteri ve maya kültürlerine karşı antimikrobiyal özellikleri ileride inceleyeceğimiz konular arasındadır. Dolayısıyla bazı bileşiklerin ileride antibiyotik amaçlı olarak kullanılma olasılığı olabilir.

Yine organofosfazenler koordinasyon bileşiği oluşturabildiklerinden dolayı (Chandrasekhar ve ark., 2004, 2007, 2008; Ainscough ve ark., 1999, 2007 ve 2008), bu bileşiklerin ligand özellikleri de incelenebilecek konular arasındadır. Elde edilen spektroskopik veriler, bundan sonra bu tür bileşiklerin bazı özelliklerinin araştırılmasında faydalı olacaktır.

Bütün bu özelliklerinden dolayı seçilen ve tez kapsamında çalışılan bileşiklerin koordinasyon kimyasına, spektroskopiye, biyokimyaya, organik kimyaya ve mikrobiyolojiye katkılarının olabileceği aşıkardır.

KAYNAKLAR

- Ainscough, Eric W., Andrew M. B. ve Craig V. D., 1999. Polymer building blocks: a CuCl_2 -bridged phosphazene dimer containing $\kappa^5\text{N}$ coordinated Cu(II). *Dalton Trans.*, 4123-4124.
- Ainscough, Eric W., Andrew M. B., Geoffrey B. J., Carl A. O., 2007. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines tethered to a cyclotriphosphazene platform. *Polyhedron*, 26: 460–471.
- Ainscough, Eric W., Andrew M. B., Andreas D., Steve K., ve Carl A. O., 2007. Conformationally Rigid Chelate Rings in Metal Complexes of Pyridyloxy-Substituted 2,2-Dioxybiphenyl-Cyclotetra- and Cyclotriphosphazene Platforms. *Inorganic Chemistry*, 46 (23): 9841.
- Ainscough, Eric W., Andrew M. B., Ross J. D. ve Carl A. O., 2008. The first coordination polymer containing a chiral cyclotriphosphazene ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 171-174.
- Allcock H. R., 1972. Recent Advances in Phosphazene (phosponitric) Chemistry. *Chem. Rev.*, 72: 315-356.
- Allcock H. R., 1972. Phosphorus-Nitrogen Compounds, *Newyork and London*, 385-395.
- Allcock, H.R. ve Kugel, R.L. 1965. Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 4216-4217.
- Allcock, H.R., 1972. Recent Advances in Phosphazene (Phosponitric) Chemistry. *Chem. Rev.*; 315-356.
- Allcock H. R., Nelson J. M., Reeves S. D., Honeyman C. H. ve Manners I., 1997. Ambient-Temperature Direct Synthesis of Poly(organophosphazenes) via the "Living" Cationic Polymerization of Organo-Substituted Phosphoranimines. *Macromolecules*, 30(1): 50-56.
- Allen C.W., Hernandez-Rubio D., 2004. Phosphazenes: A Worldwide Insight. *Nova Science Publishers, Inc. Newyork*, 20: 485-503.
- Allen, C.W. 1994. Linear, Cyclic and Polymeric phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, 130: 137-173.
- Allen C. W., 1991. Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes. *Chem. Rev.*, 91: 119-135.

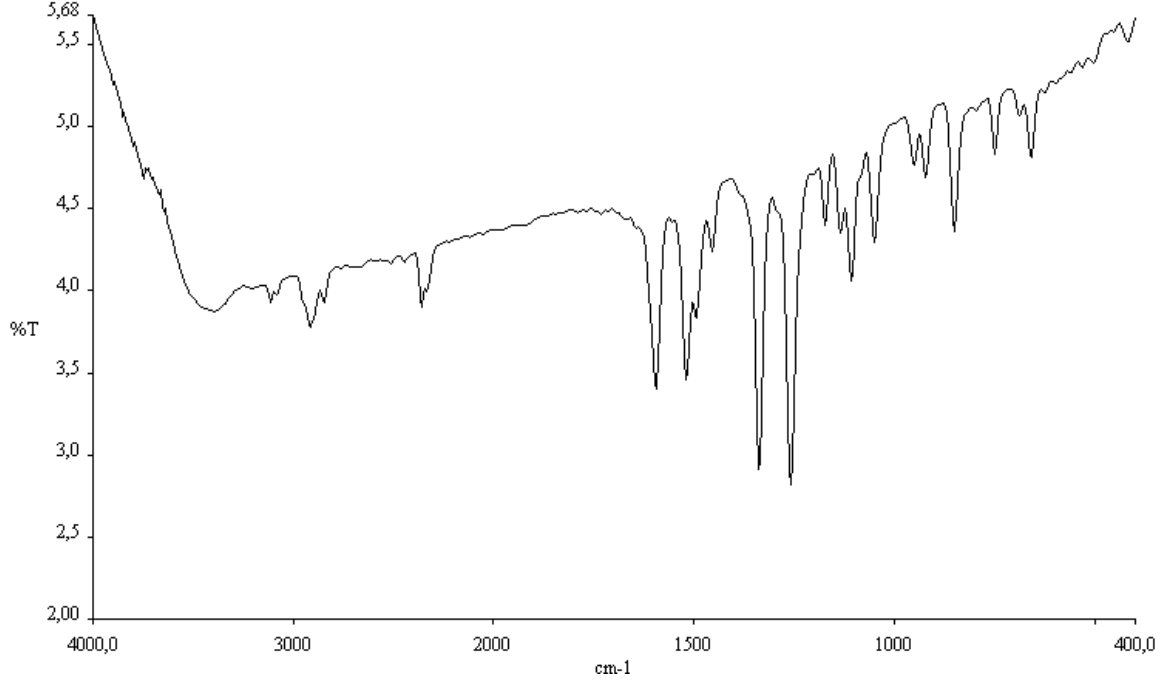
- Bakili, A.E., Castera, P., Faucher, J.P., Sournies, F. ve Labarre, J.F., 1989. An Answer to the spiro Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphazenes: Part XI. The First Macro-Spiro and Makro-Ansa Species From Dioxdiamines. *J. Mol. Struct.*, 195: 21-31.
- Bode H. ve Bach H., 1942. Über Phosphonitrilic-Verbindungen 1. Mitteil. Pheylderivative des Triphosphortrichlorides. *Chem. Ber.*, B75: 215-226.
- Brandt, K., Kruszynoki, R., Bartzak, T.J. ve Czomperlik, I.P., 2001. AIDS-related Lymphome Screen Results and Molecular Structure Determination of a New Crown Ether Bearing Aziridnyclophosphazene, Potentially Capable of Ionregulated DNA Cleavage Action. *Inorg. Chim. Acta.*, 322: 138-144.
- Brockway, L. O., Bright, W.M., 1943. *J. Am. Chem. Soc.* 65: 1551.
- Carriedo G.A., Catuxo L.F., Alonso F. J. G., Elipe P. G., Gonzalez P. A., 1996. Preparation of a New Type of Phosphazene High Polymers Containing 2,2'- Dioxybiphenyl Groups. *Macromolecules*. 29: 5320-5325.
- Chandrasekhar V., Nagendran, S., 2001. Phosphazenes as Scaffolds for the Construction of Multi-site Coordination Ligands. *Chem. Soc. Rev.* 30: 193-203.
- Chandrasekhar V., Thomas K. R., 1993. Coordination and Organometallic Chemistry of Cyclophosphazenes and Polyphosphazenes. *J. Appl. Organomet. Chem.*, 7: 1-31.
- Chandrasekhar, V., Nagendran, S., Andavan, G., Thangavelu, S., Bansal, S., Krishnan, V., 2001. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Related Elements*, 168-227.
- Chandrasekhar V., Krishnan J., Steiner A. ve Bickley J. F., 2004. Cyclophosphazene Hydrazides as Efficient Multisite Coordination Ligands. η^3 -fac-non-geminal-N₃ Coordination of spiro-N₃P₃[O₂C₁₂H₈][N(Me)NH₂]₄ (L) in L₂CoCl₃ and L₂M(NO₃)₂ (M= Ni, Zn, Cd). *Inorg. Chem.*, 43: 166-172.
- Chandrasekhar V., Pandion B. M. ve Azhakar R., 2008. Synthesis, Structure and Metallation of spiro-N₃P₃(O₂C₁₂H₈)(OC₂H₄N-2)₄ : A Heptacoordinate Co(II) in the Molecular Structure of N₃P₃(O₂C₁₂H₈)(OC₂H₄N-2)₄.Co(NO₃)₂. *Polyhedron*, 27: 255-262.
- Chatani. Y. ve Yatsuyanagi, K., 1987. *Macromolecules*, 20: 1042.
- Craig, D.P. ve Paddock, N.L., 1958. *Nature*, 181: 1052.
- Cruikshank, D.W.J. 1964. *Acta crystallography.*, 17, 671.
- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, E.R., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, D.G., Czomperlik, I.P., Siwy, M. and Brandt, K., 2000. Chiral Configurations of Cyclophosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122: 12447-12457.
- Dewar M.J.S., Lucken E.A.C. ve Whitehead, M.A., 1960. The Structure of Phosphonitrilic Halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 2423-2429.

- Erdener, D., Yıldız, M., Ünver, H., İskeleli, N.O. ve Durlu, T.N., 2011. Synthesis and spectroscopic properties of geminal-bis (*tert*-butylamino) cyclotriphosphazenes obtained by the reaction of spiro and ansa phenoxy cyclotriphosphazenes with the *tert*-butylamine and the crystal structure of 4,4' -bis(*tert*-butylamino)- 2,6',6',10-tetrachloro-4,4',6,6'-tetrahydrospiro[12*H*-dibenzo[*d,g*]-[1,3,2]dioxaphosphocin-6,2' λ^5 -[1,3,5,2,4,6]-triazaphosphorine]. *J.Serb.Chem.Soc.*, 76(6): 831-840.
- Ferris, K.F. ve Duke, C.B., 1989. *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 23: 397.
- Hertzsch, T., Budde, F., Weber, E., Hulliger, J., 2002. *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 41:2282.
- Hökelek T., Akduran N., Yıldız M., Dal H. ve Kılıç Z., 2000. 2,4-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)]-2,4,6,6-tetrachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene (ansa). *Acta Cryst. C*, 56: 90-92.
- Hökelek T., Dal H. ve Kılıç Z., 2001. cis-ansa-2,4-Dichloro-2,4-[2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy)]-6,6-diphenylcyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatrien. *Acta Cryst. Sec. E*, 57: O1063-O1066.
- J. Emsley ve P. B. Udy., 1971. Factors Influencing the Preparation of the Cyclic Phosphonitrilic chlorides. *J. Chem. Soc. A*, 768-772.
- Krishnamurthy S.S., Sundaram P. M. ve Woods M., 1982. Studies of Phosphazenes, Reactions of N₄P₄Cl₈ with Dibenzylamine- Isolation of an Unusual "bicyclic" Phosphazene, N₄P₄[N(CH₂Ph)₂]₆(NCH₂Ph). *Inorg.Chem.*, 21: 406-410.
- Kyba E. P., Gokel G. W., Jong F., Koga K., Sousa L. R., Siegel m. G., Kaplan L., Sogah G. D. Y. ve Cram D. J., 1977. Host-Guest Complexation. 7. The Binaphthyl Structural Unit in Host Compounds. *J. Org. Chem.*, 42(26): 4173-4184.
- Lensink C.B. 1984. Geminal bis [(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes Synthesis: Substitution Reactions and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 8: 1521–1526.
- Liebig J. V., 1834. Über eine Verbindung des Phosphors mit dem Stickstoff –Nachtrag. *Annalen*, 11: 139–151.
- Lucken, E.A.C., 1969. In "Structure and Bonding" (p. Helmmerick et al.,eds.), *Springer Verlag, Berlin and New York*.
- Meyer K. H., Lotmar W., Pankow G. W., 1936. Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique. *Helvetica Chimica Acta*, 19: 930-948.
- Moore S. S., Tarnowski T. L., Newcomb M. ve Cram D. J., 1977. Host-Guest Complexation. 4. Remote Substituent Effect on Macrocyclic Polyether Binding to Metal and Ammonium Ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(19): 6398-6405.

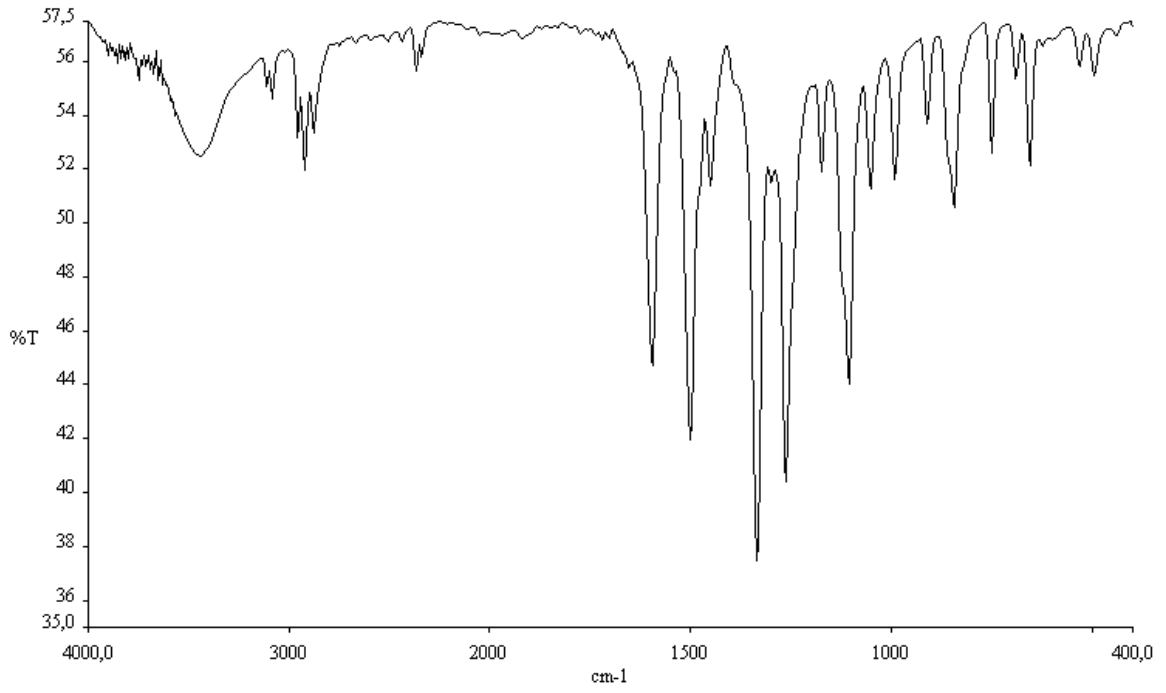
- Newcomb M., Timko J. M., Walba D. M. ve Cram D. J., 1977. Host-Guest Complexation. 3. Organization of Pyridyl Bindings Sites. *J. Am. Chem. Soc.*, 99(19): 6392-6398.
- Özay, H., Yıldız, M., Dülger, B., Ünver, H., 2010. Synthesis, Spectroscopic Studies and Antimicrobial Activity of *Tetrakis*(4-bromo-2-formylphenoxy)cyclotriphosphazene and its Imino-Amino Derivatives. *Asian J. Chem.*, 22 (5): 3813-3823.
- Özay, H., Yıldız, M., Ünver, H., Dülger, B., 2011. Synthesis, Spectral Studies, Antimicrobial Activity and Crystal Structures of Phosphaza-Lariat Ethers. *Asian J. Chem.*, 23 (6): 2430-2436.
- Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith B. C., 1961. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chem. Rev.*, 62: 242-281.
- Steiner, T., 2002. The whole palette of hydrogen bonds. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41; 48-76.
- Stokes H.N., 1895. Phosphorus Chloronitride and Two of its Homologues, *Ber.*, 28: 437.
- Walsh T. J., 1992. Invasive fungal infections: problems and challenges for developing new antifungal compounds. In: J. Sutcliffe and N. H. Georgopapadakou (ed.), Emerging targets in antibacterial and antifungal chemotherapy. *New York, Chapman and Hall*, 349-373.
- Walsh E.J., Derby E., Smegal J., 1976. *Inorg. Chim. Act.*, 16, L9-L10.
- Yıldız M., Erdener D., Ünver H., İskeleli N.O., 2005. Synthesis and Characterization of Phenoxyphosphazenes. Structure of 2,2-[2,2'-methylenebis(4-chlorophenoxy)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -triphosphazatriene (spiro). *J. Mol. Struct.*, 753: 165-172.

EKLER

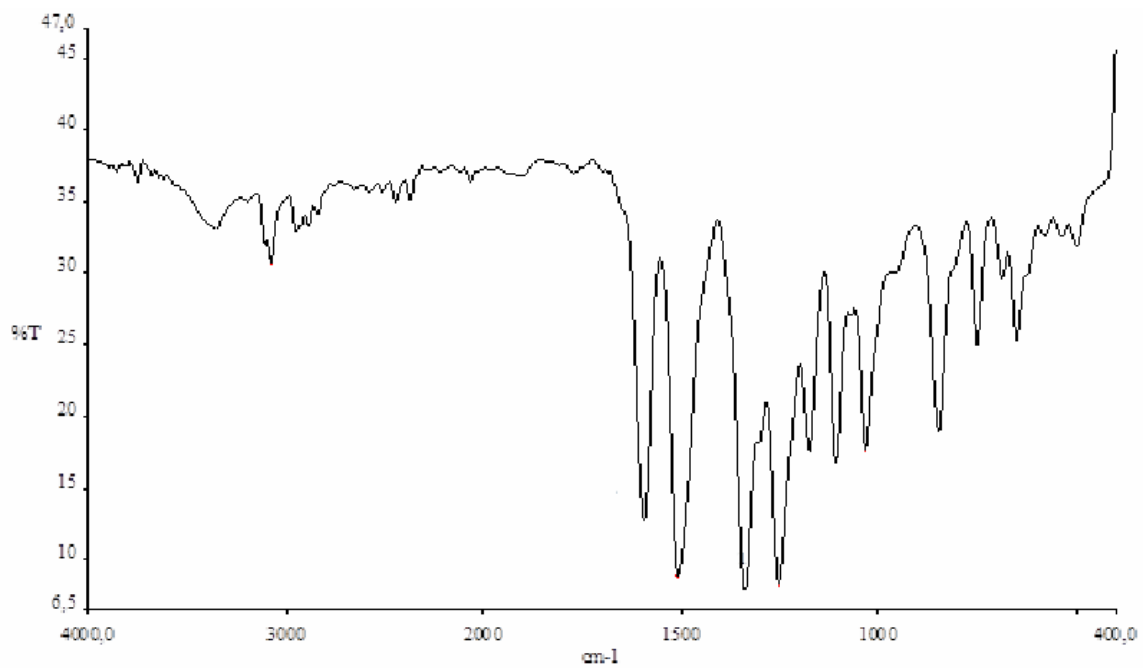
EK 1: Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



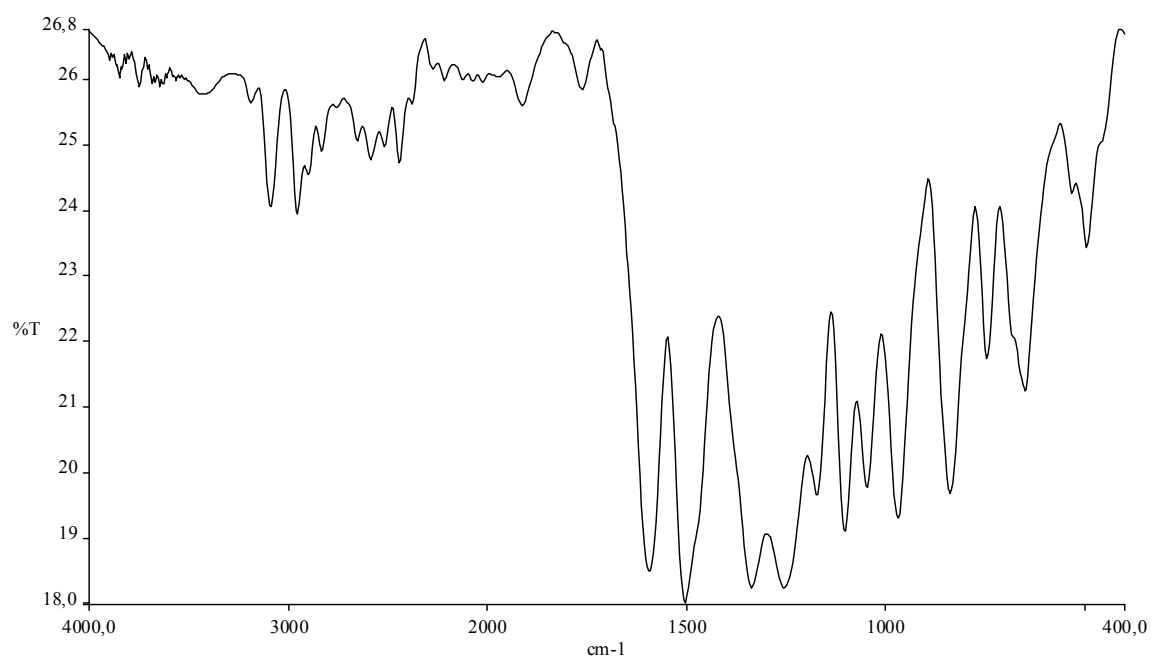
Bileşik 1'in FT-IR Spektrumu



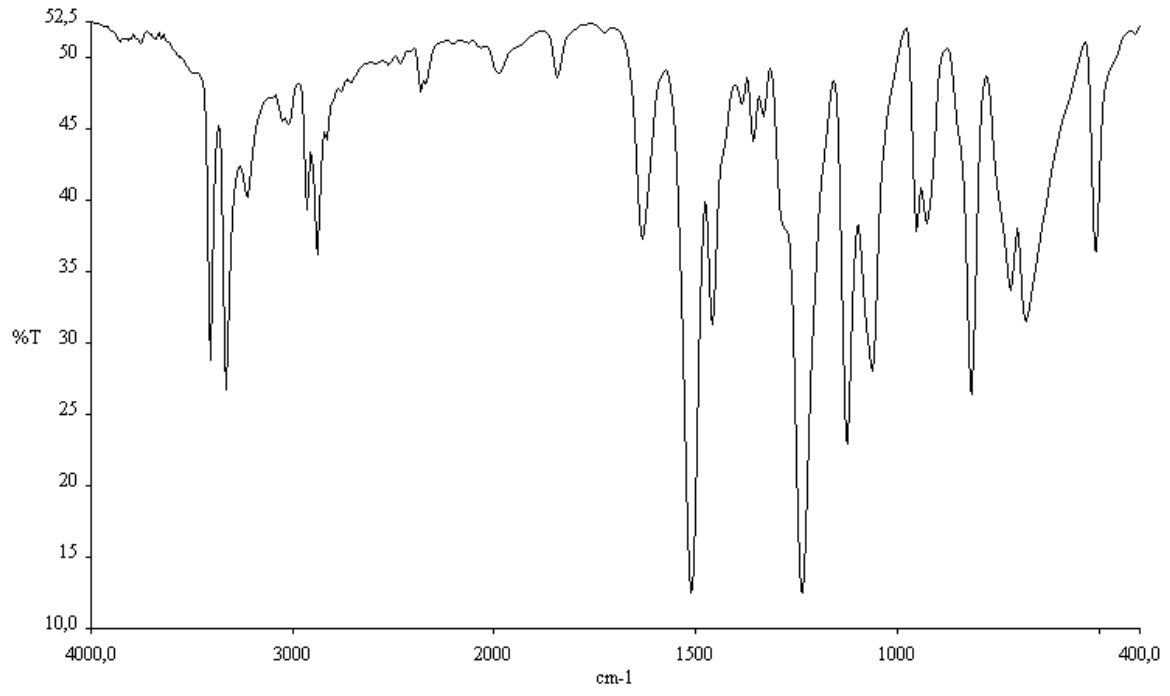
Bileşik 2'nin FT-IR Spektrumu



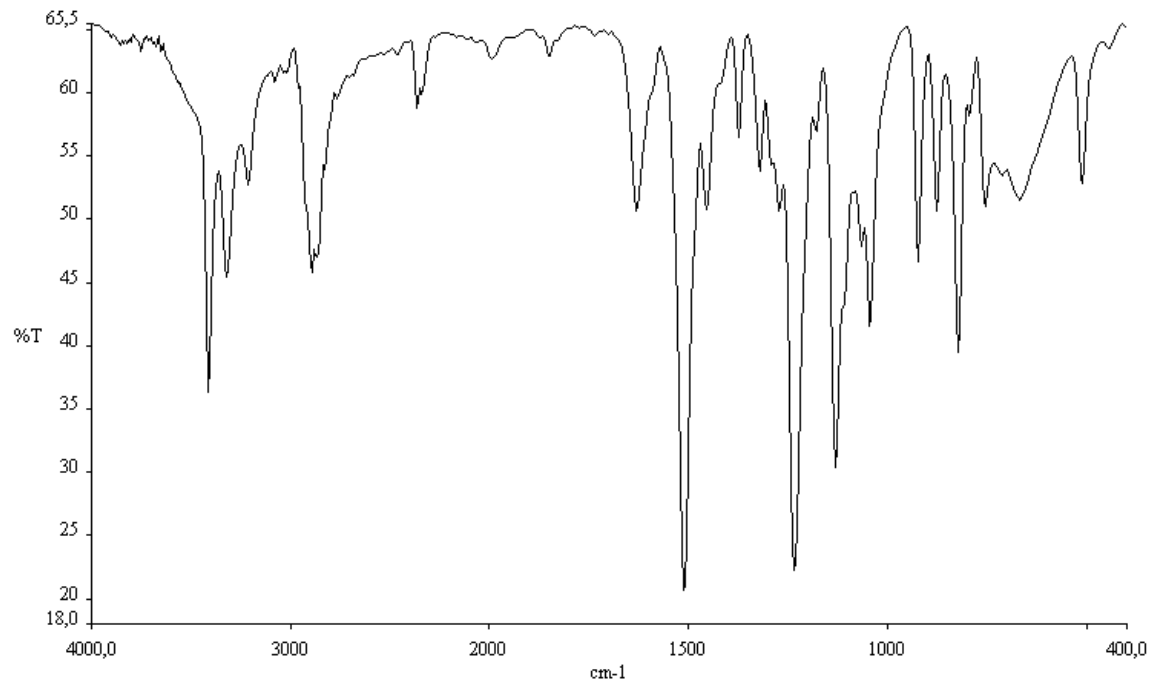
Bileşik 3'ün FT-IR Spektrumu



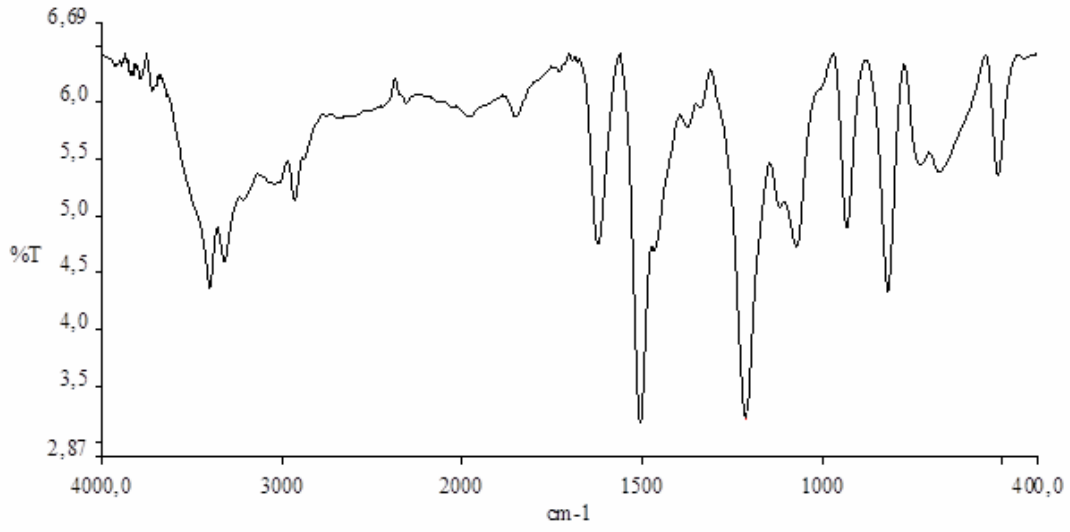
Bileşik 4'ün FT-IR Spektrumu



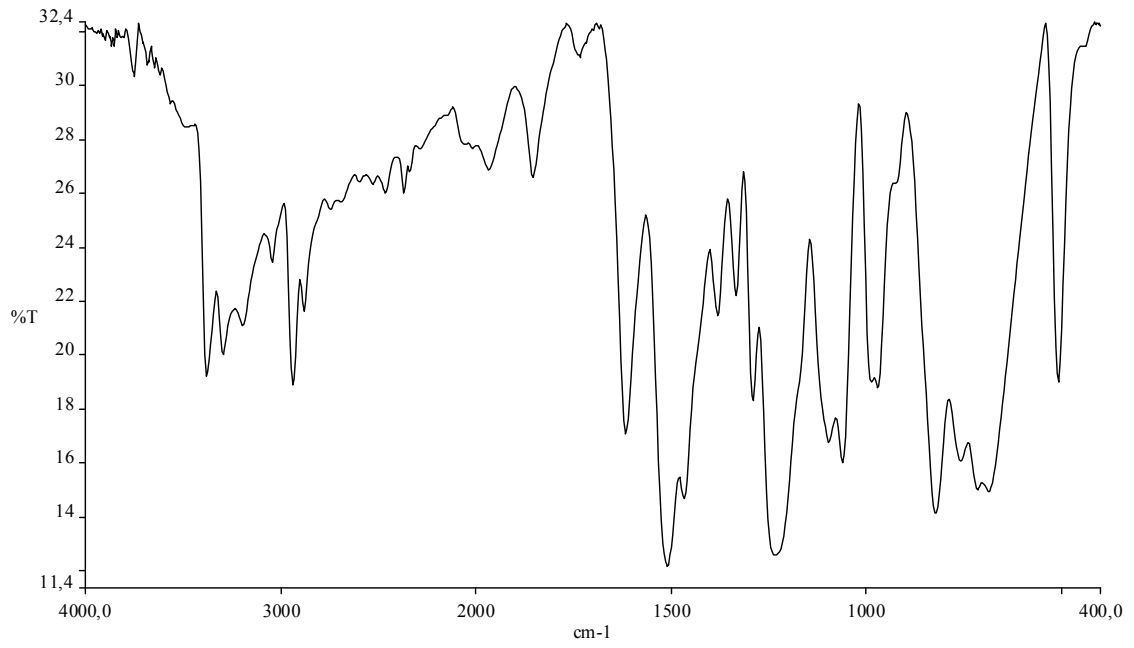
Bileşik 5'in FT-IR Spektrumu



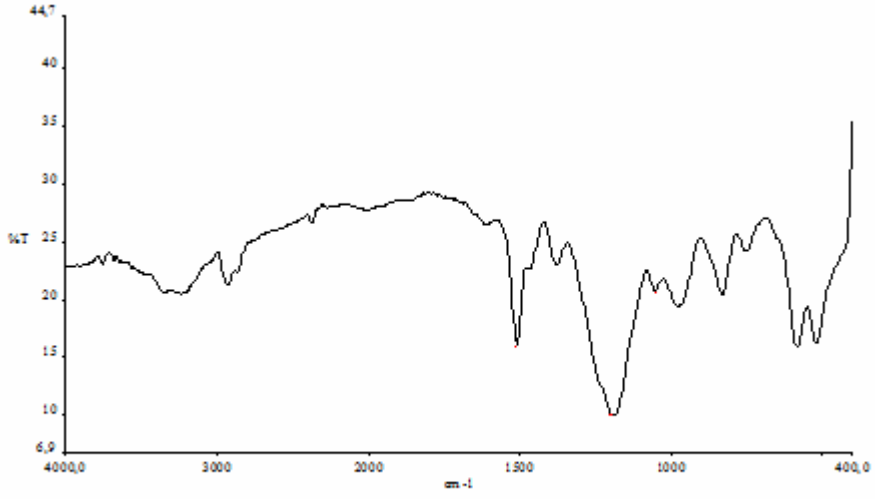
Bileşik 6'nın FT-IR Spektrumu



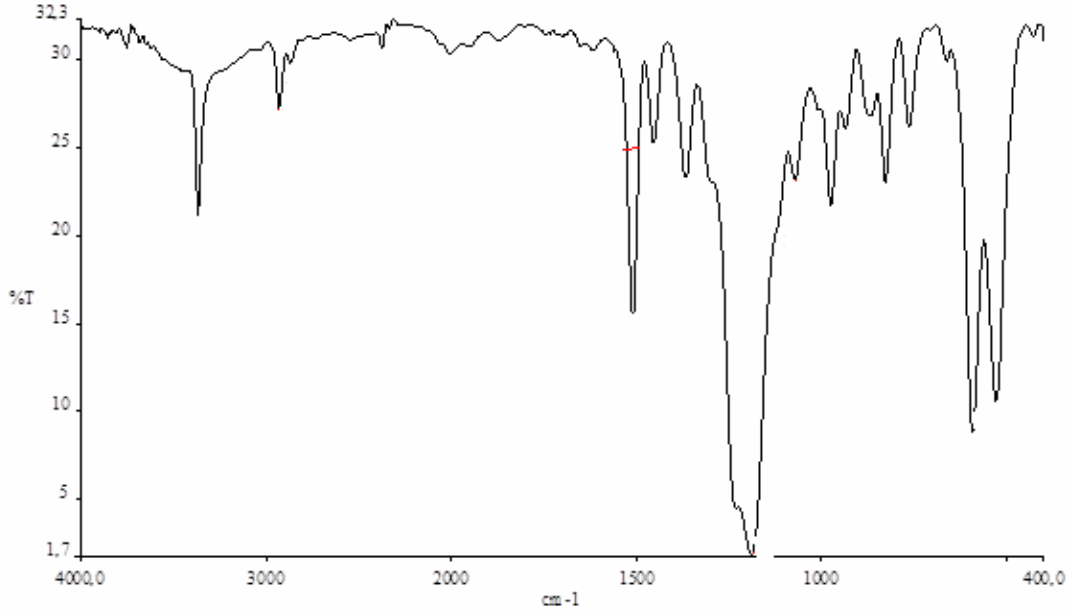
Bileşik 7'nin FT-IR Spektrumu



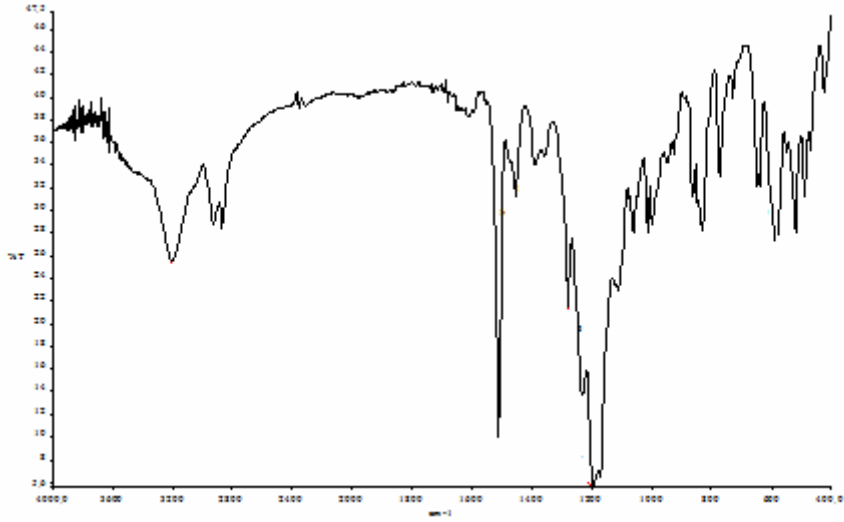
Bileşik 8'in FT-IR Spektrumu



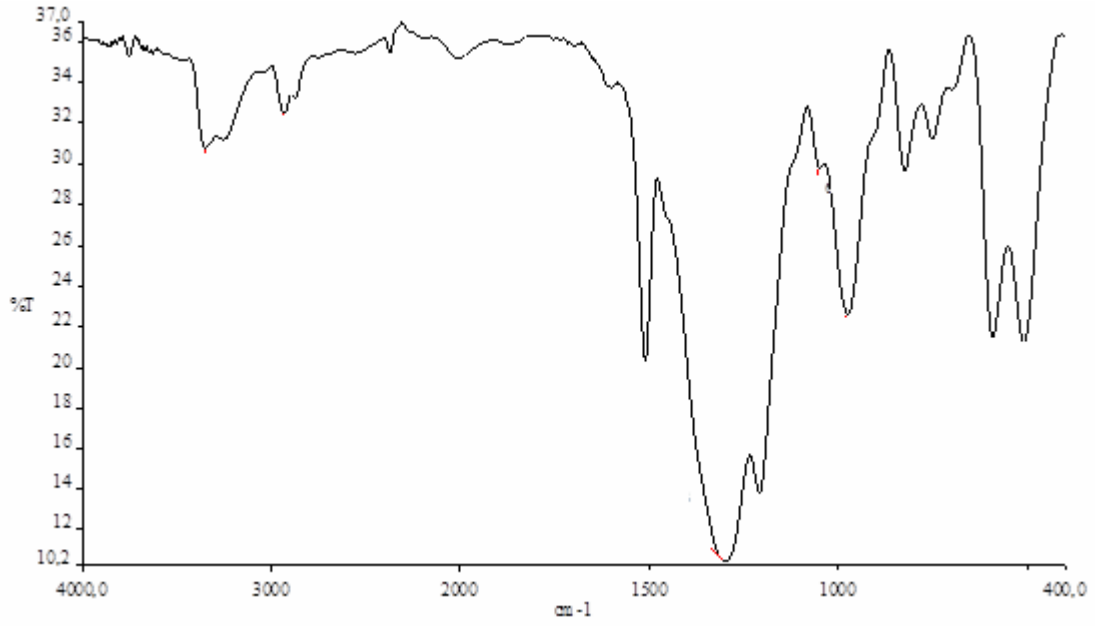
Bileşik 9'un FT-IR Spektrumu



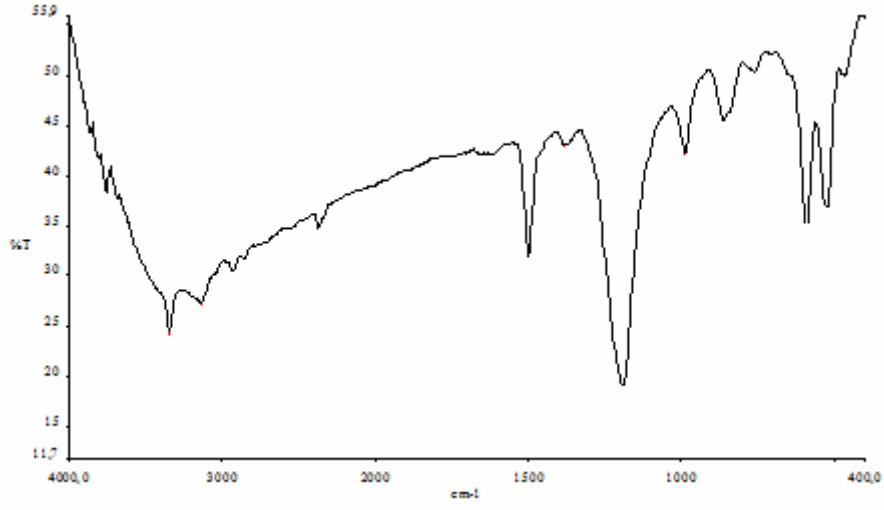
Bileşik 10'un FT-IR Spektrumu



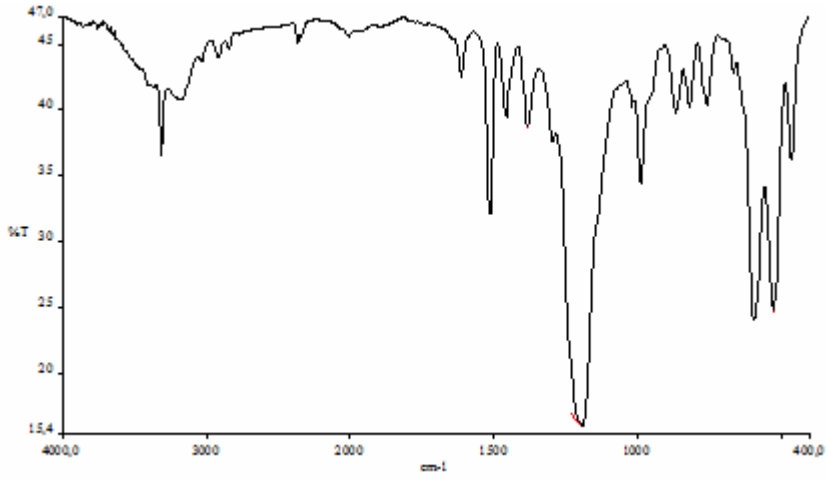
Bileşik 11'in FT-IR Spektrumu



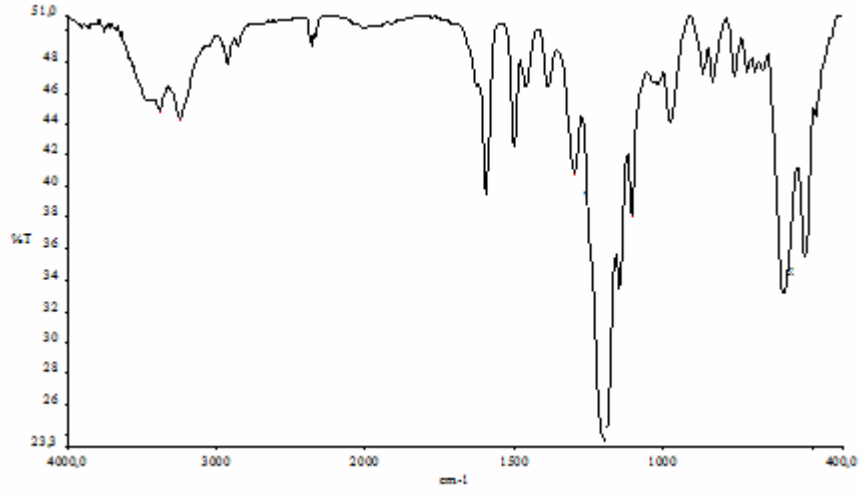
Bileşik 12'nin FT-IR Spektrumu



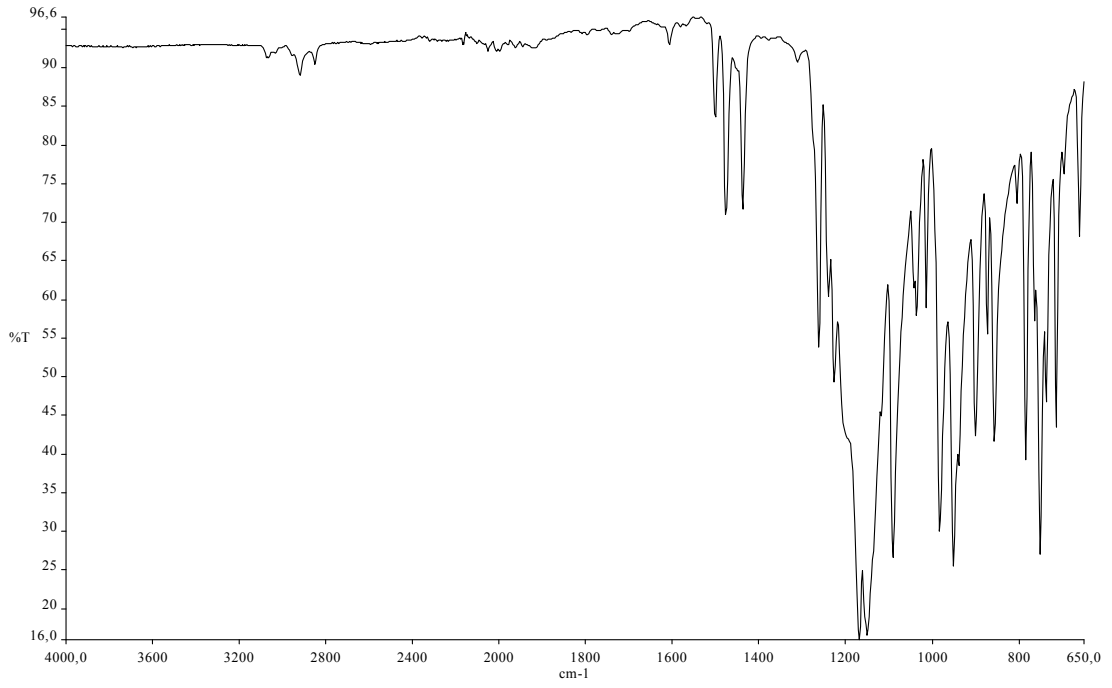
Bileşik 13'ün FT-IR Spektrumu



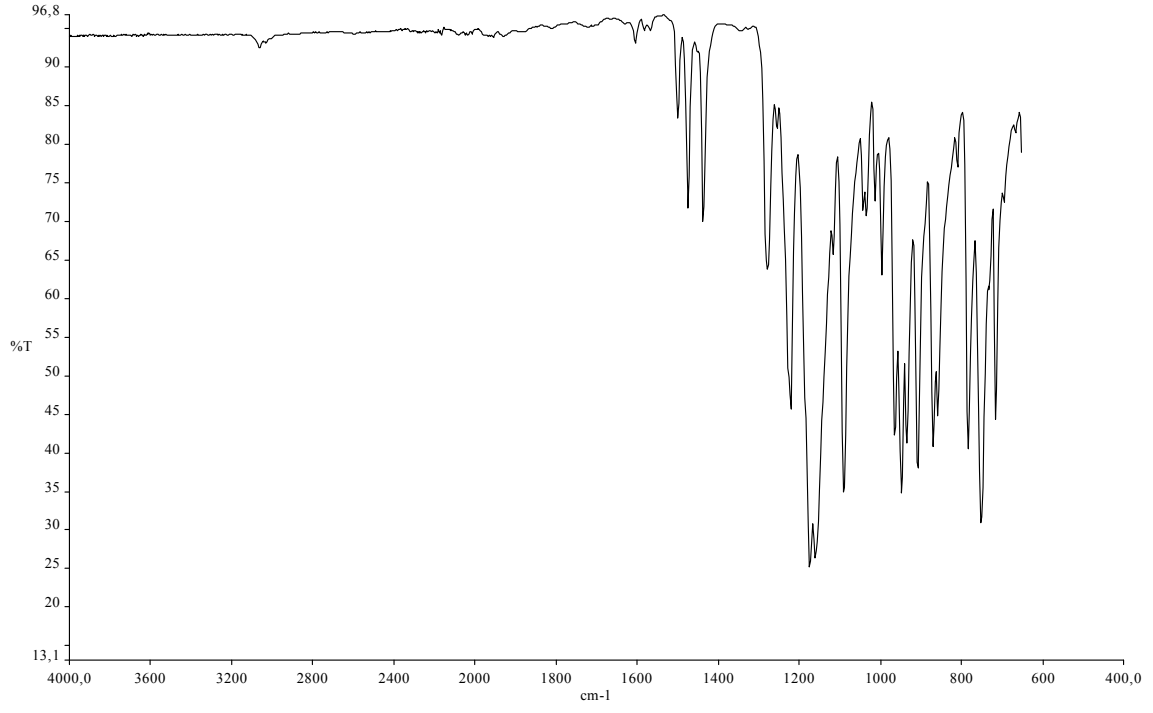
Bileşik 14'ün FT-IR Spektrumu



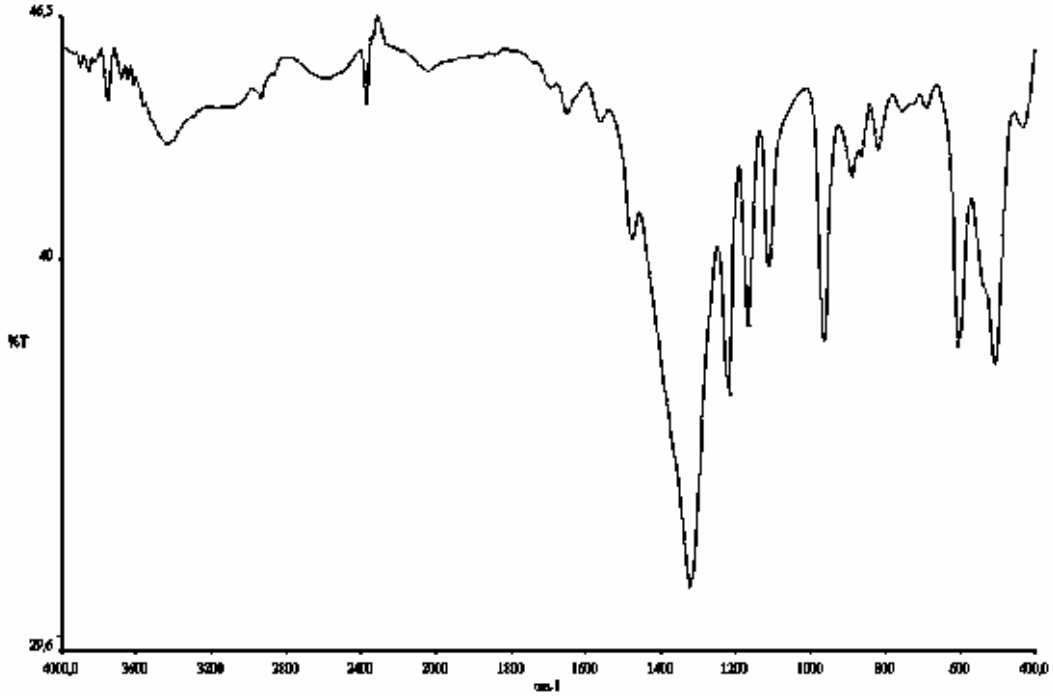
Bileşik 15'in FT-IR Spektrumu



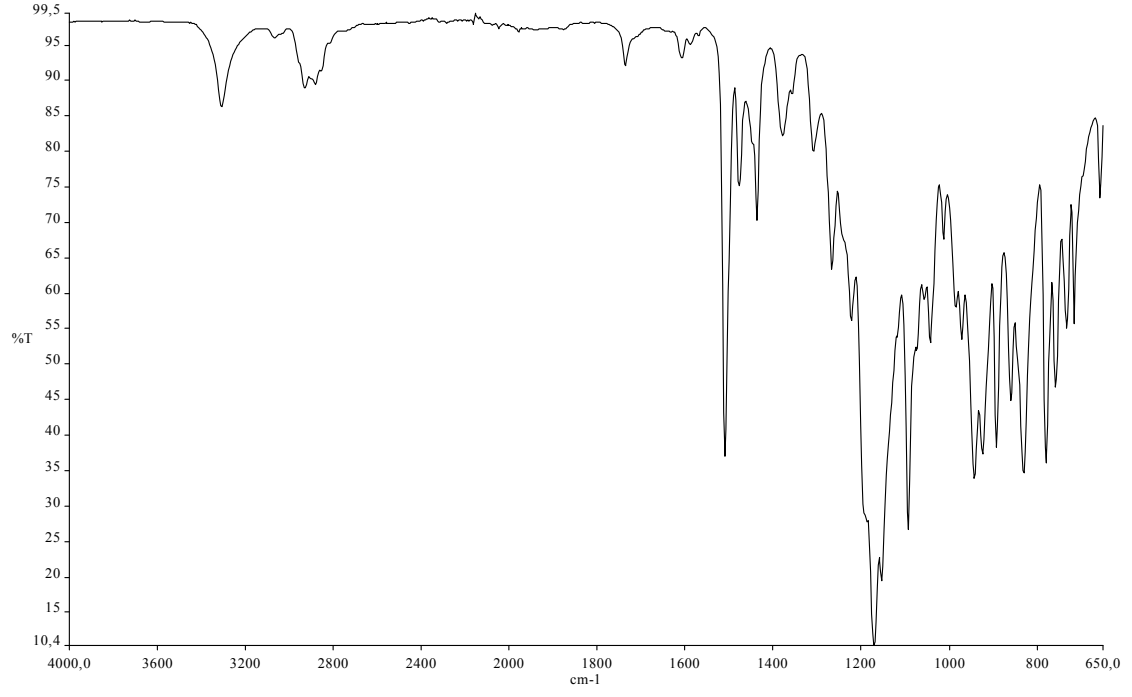
Bileşik 16'nın FT-IR Spektrumu



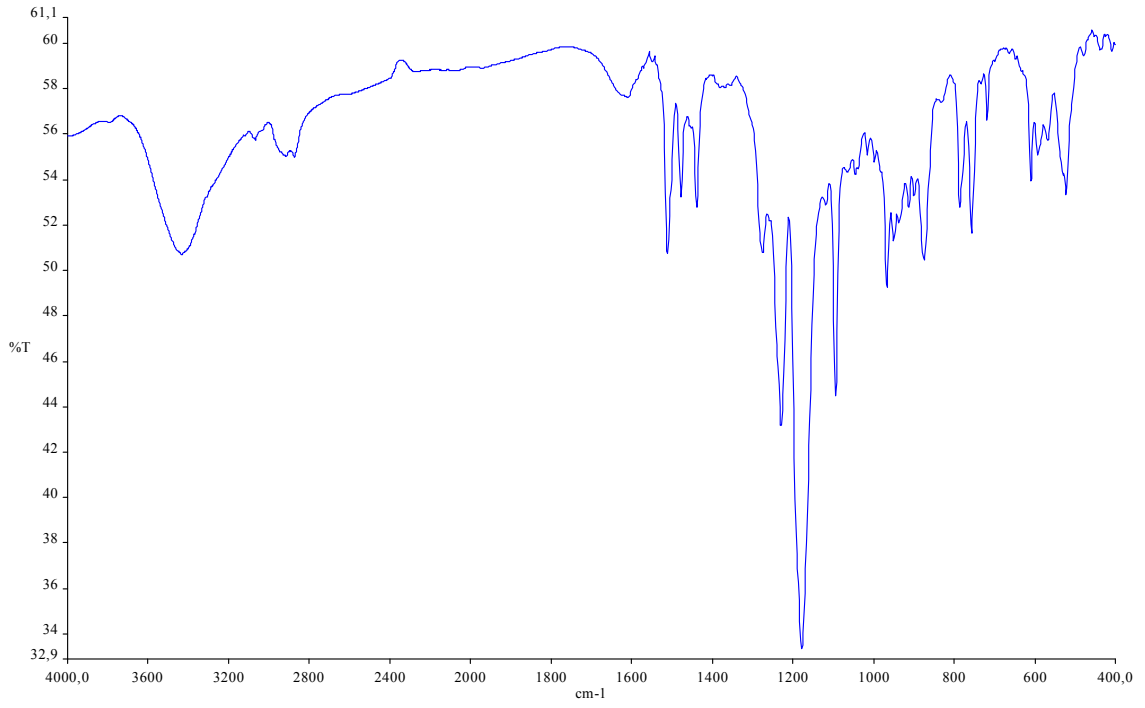
Bileşik 17'nin FT-IR Spektrumu



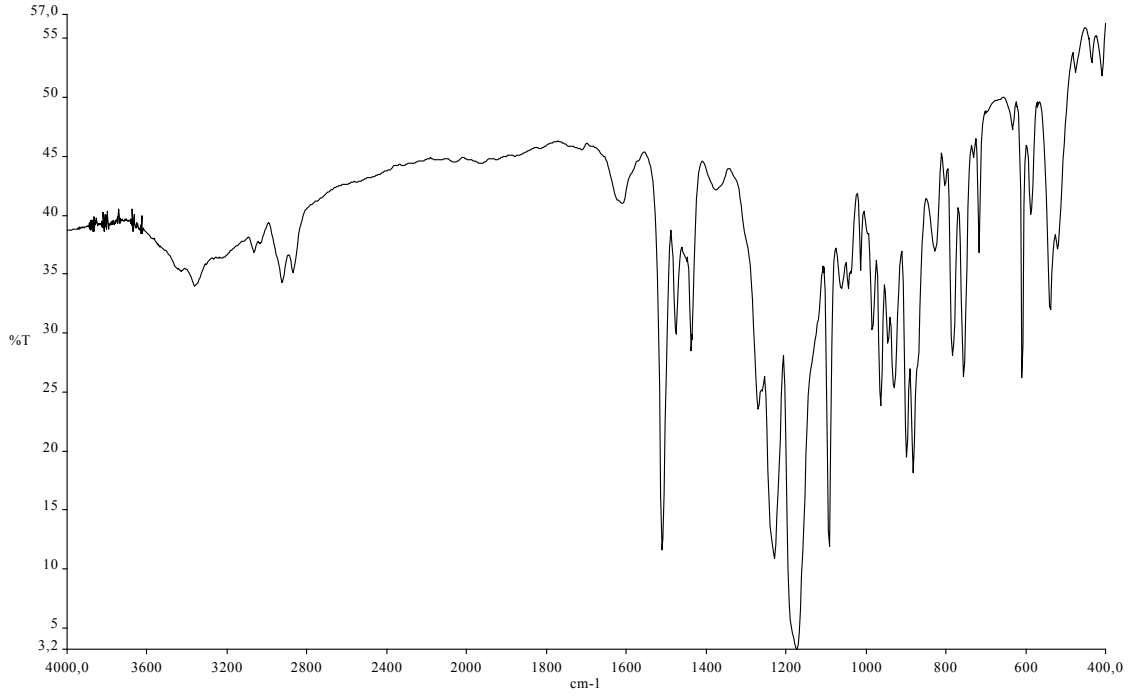
Bileşik 18'in FT-IR Spektrumu



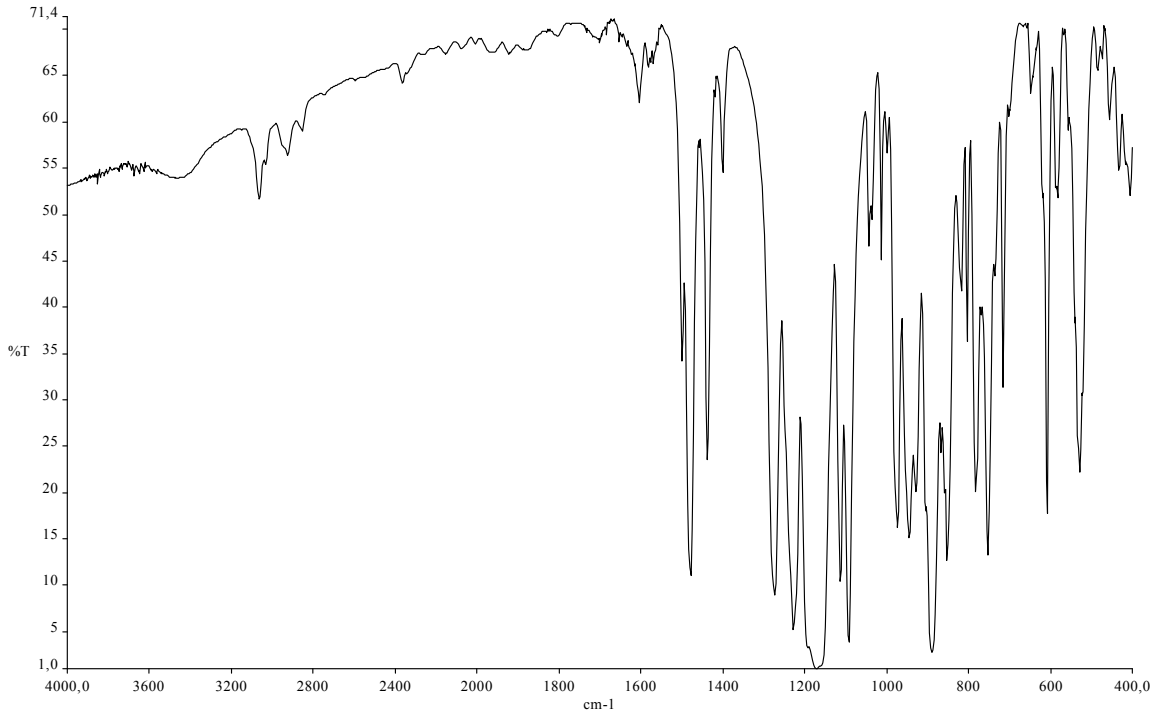
Bileşik 19'un FT-IR Spektrumu



Bileşik 20'nin FT-IR Spektrumu

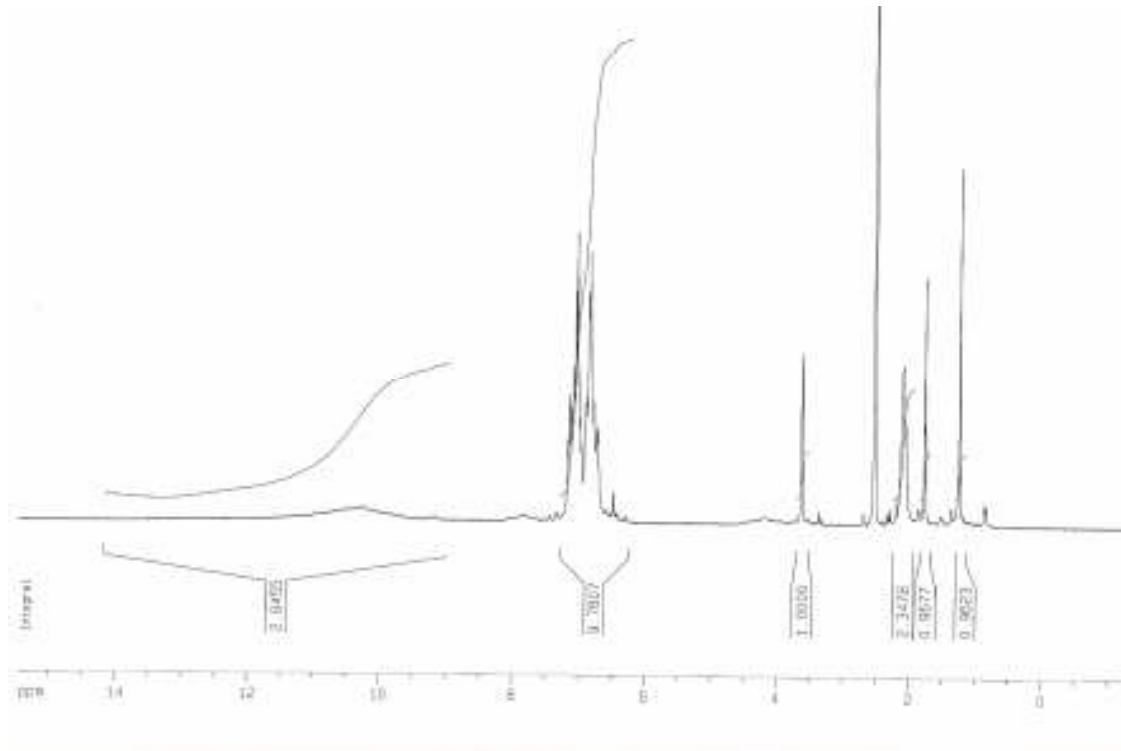


Bileşik 21'in FT-IR Spektrumu

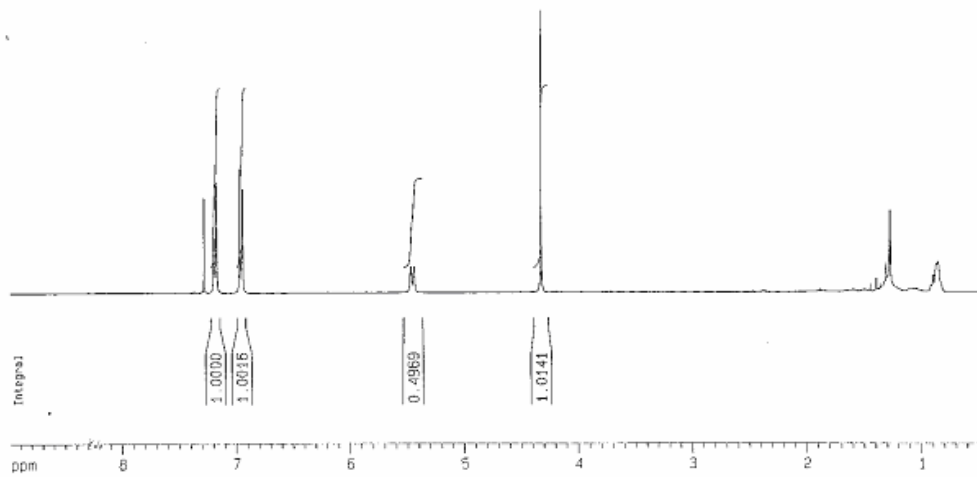


Bileşik 22'nin FT-IR Spektrumu

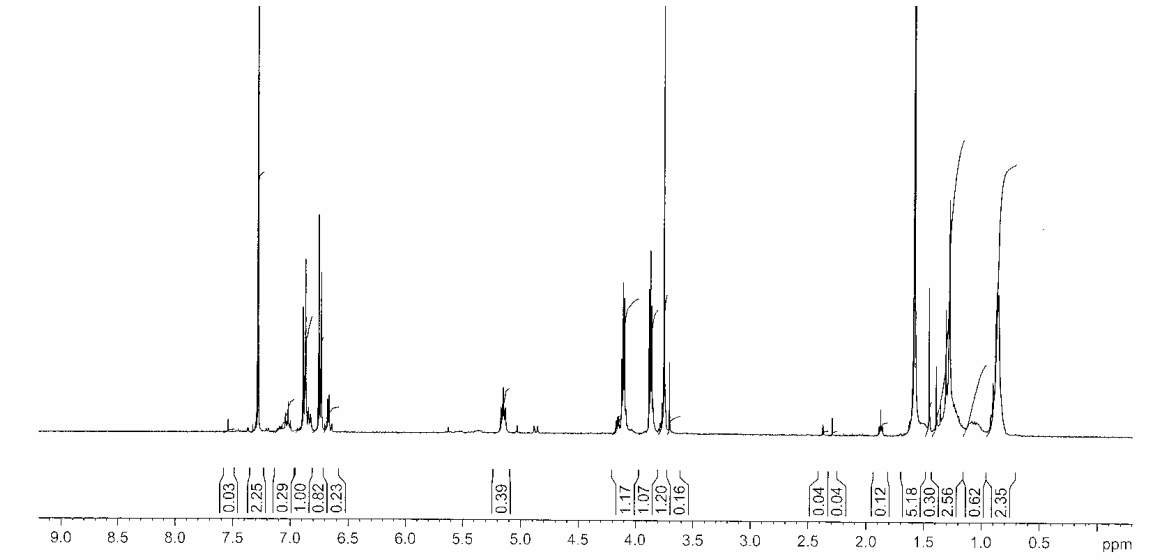
EK 2: Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



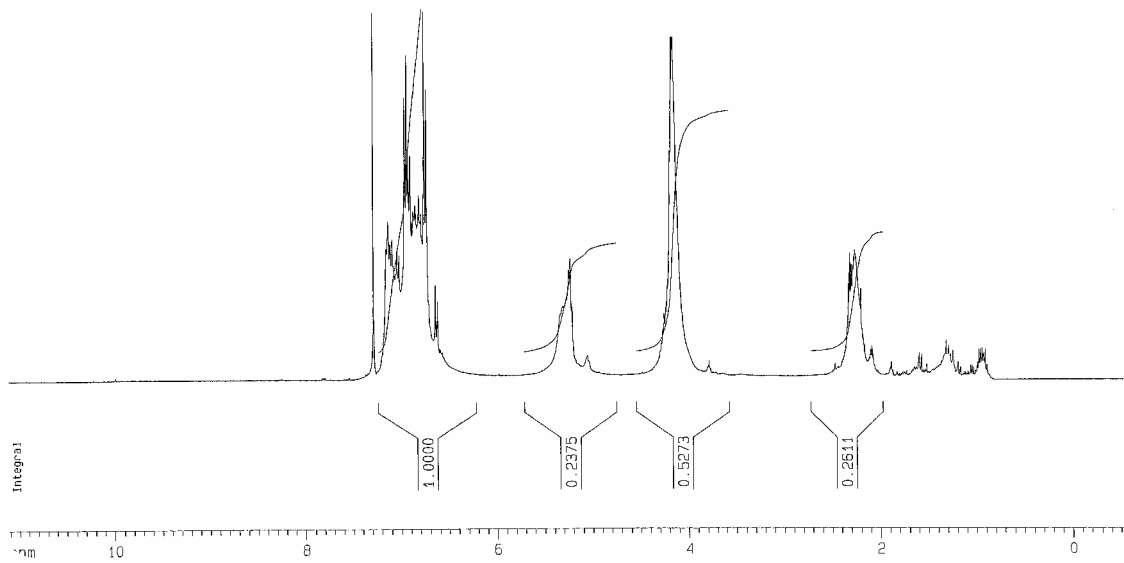
Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



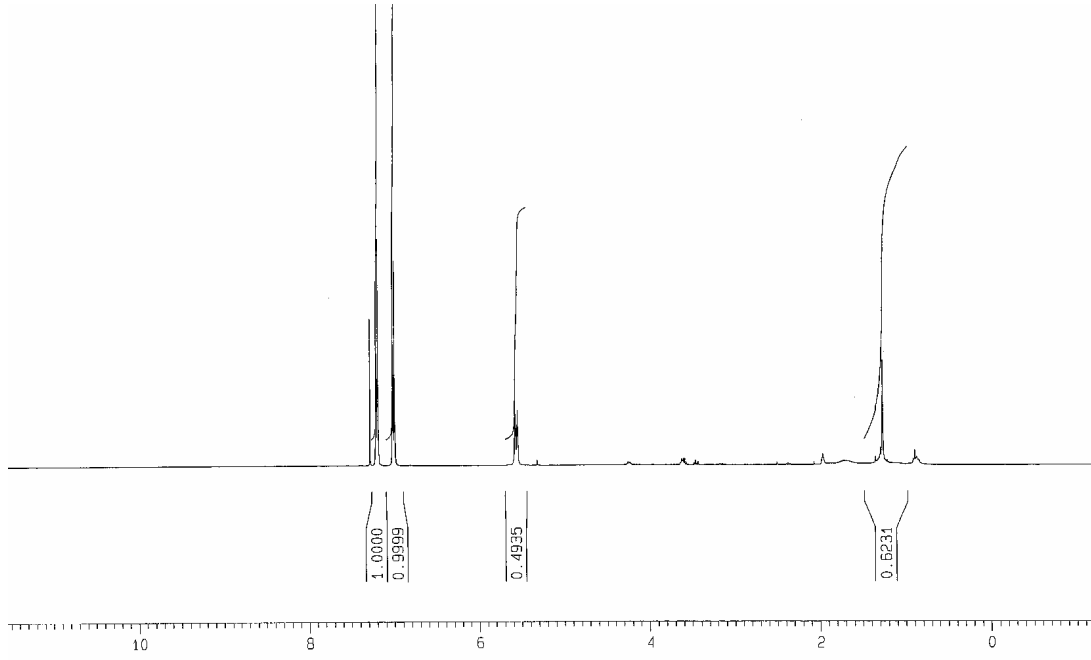
Bileşik 10'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



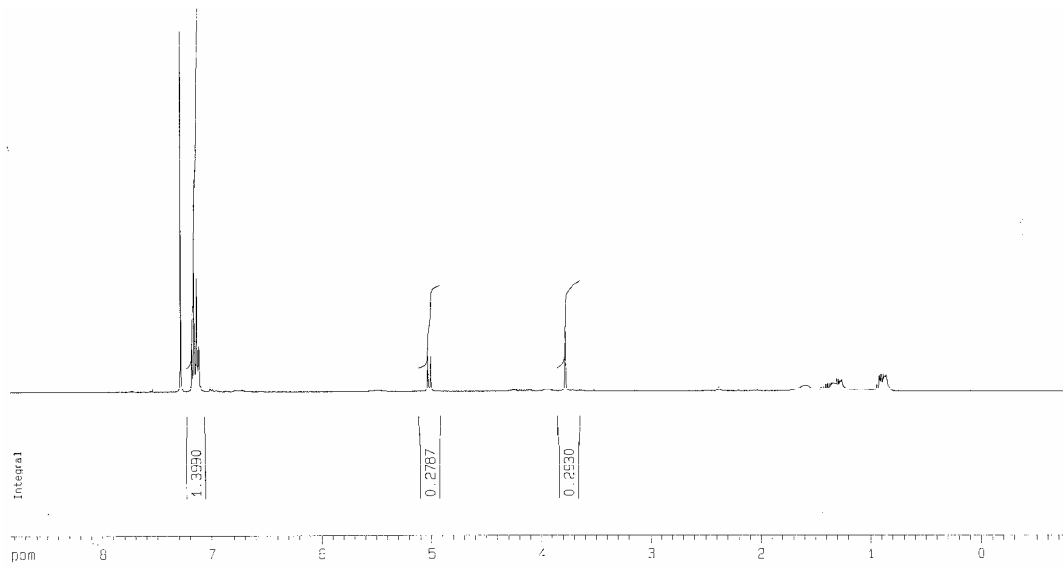
Bileşik 11'in ¹H-NMR Spektrumu



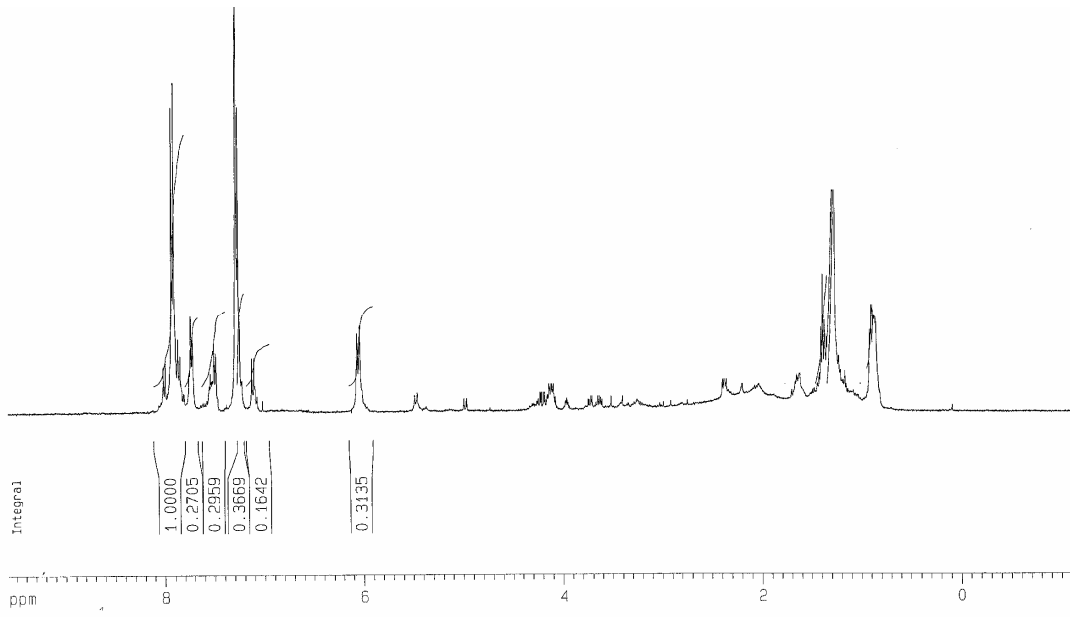
Bileşik 12'nin ¹H-NMR Spektrumu



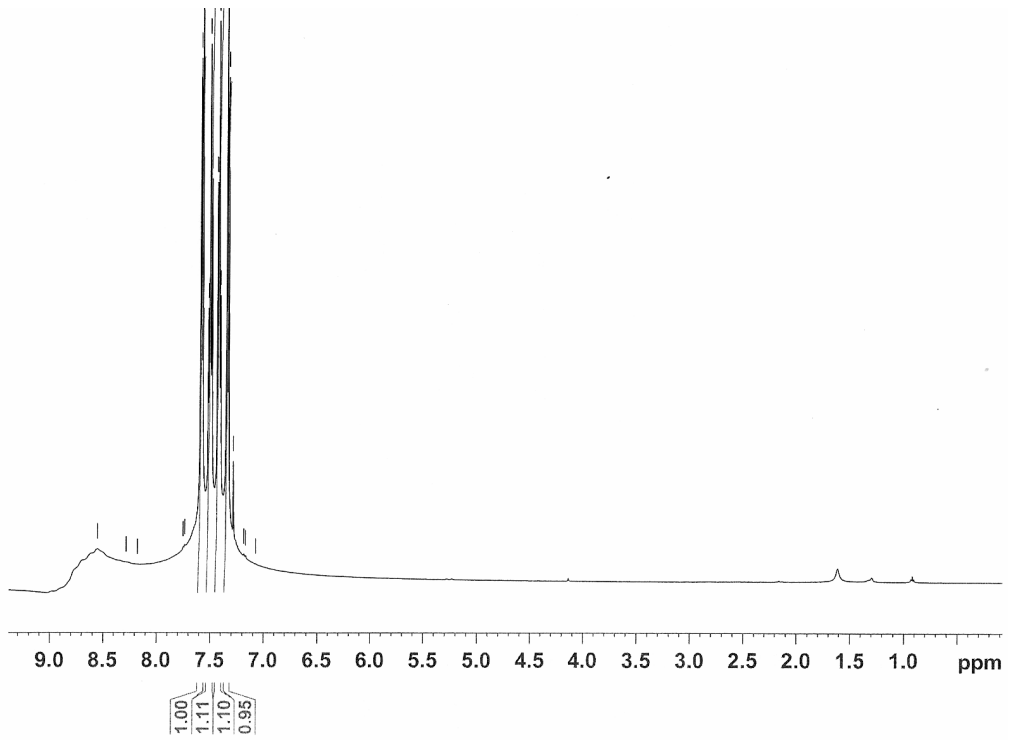
Bileşik 13'ün ¹H-NMR Spektrumu



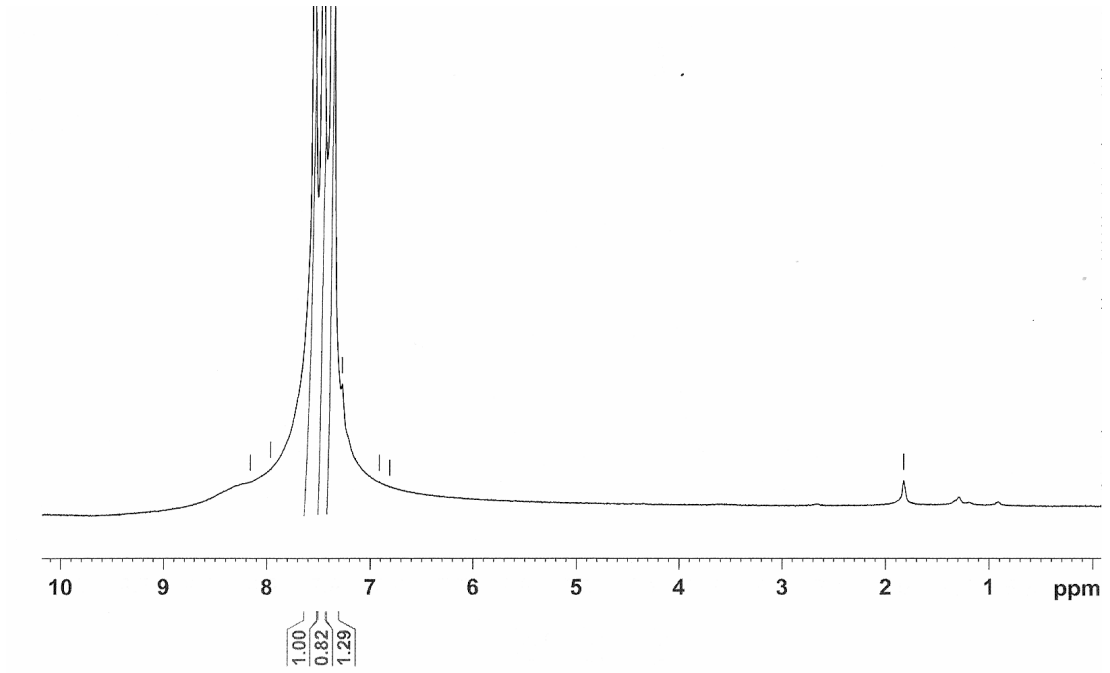
Bileşik 14'ün ¹H-NMR Spektrumu



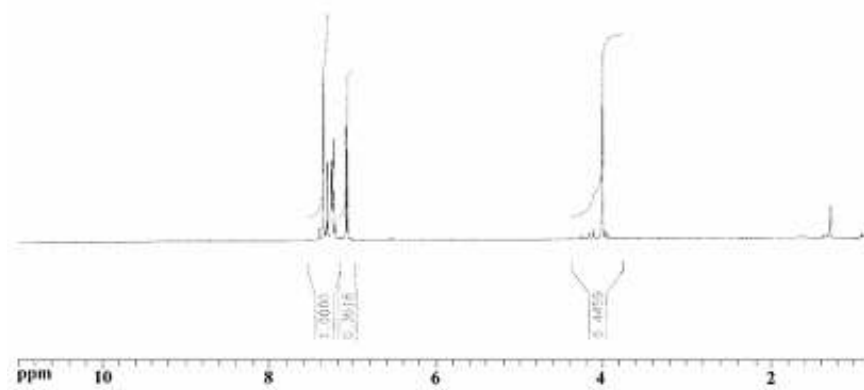
Bileşik 15'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



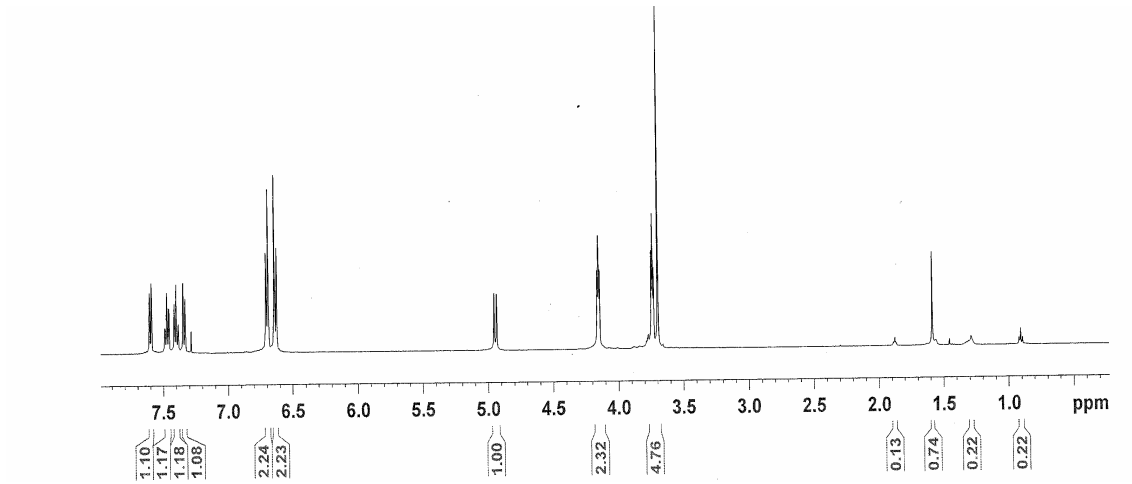
Bileşik 16'nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



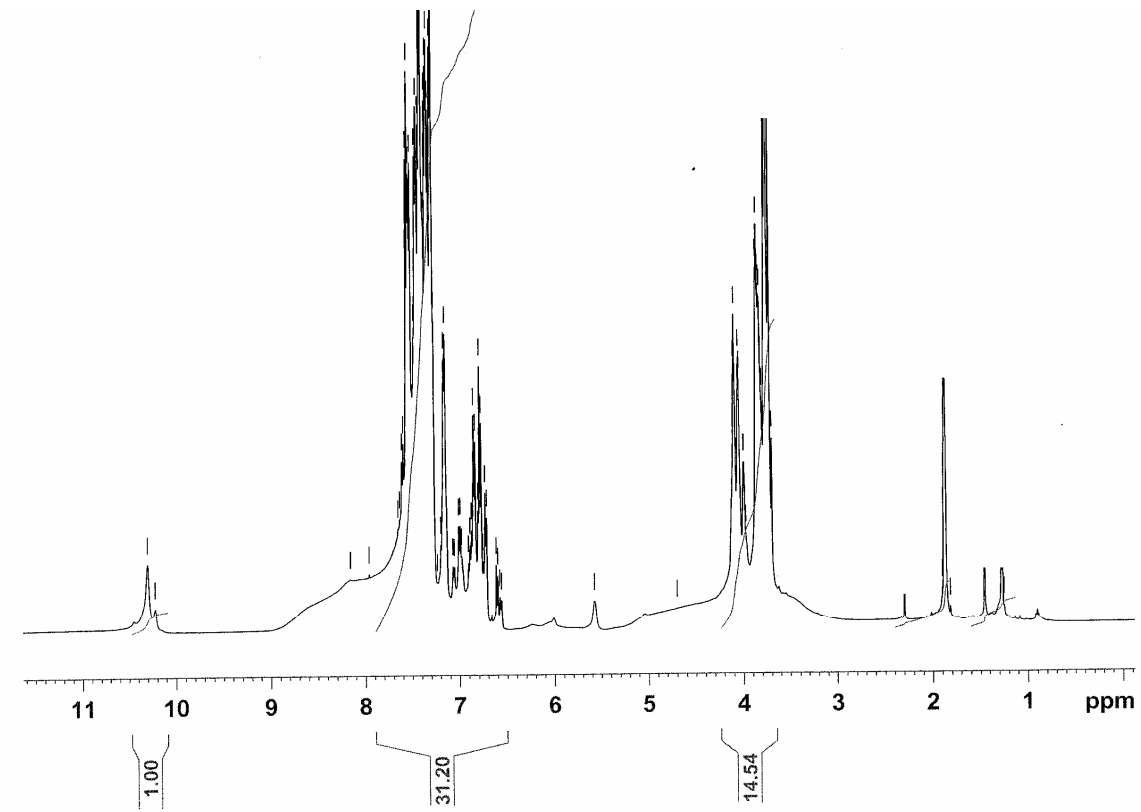
Bileşik 17'nin ¹H-NMR Spektrumu



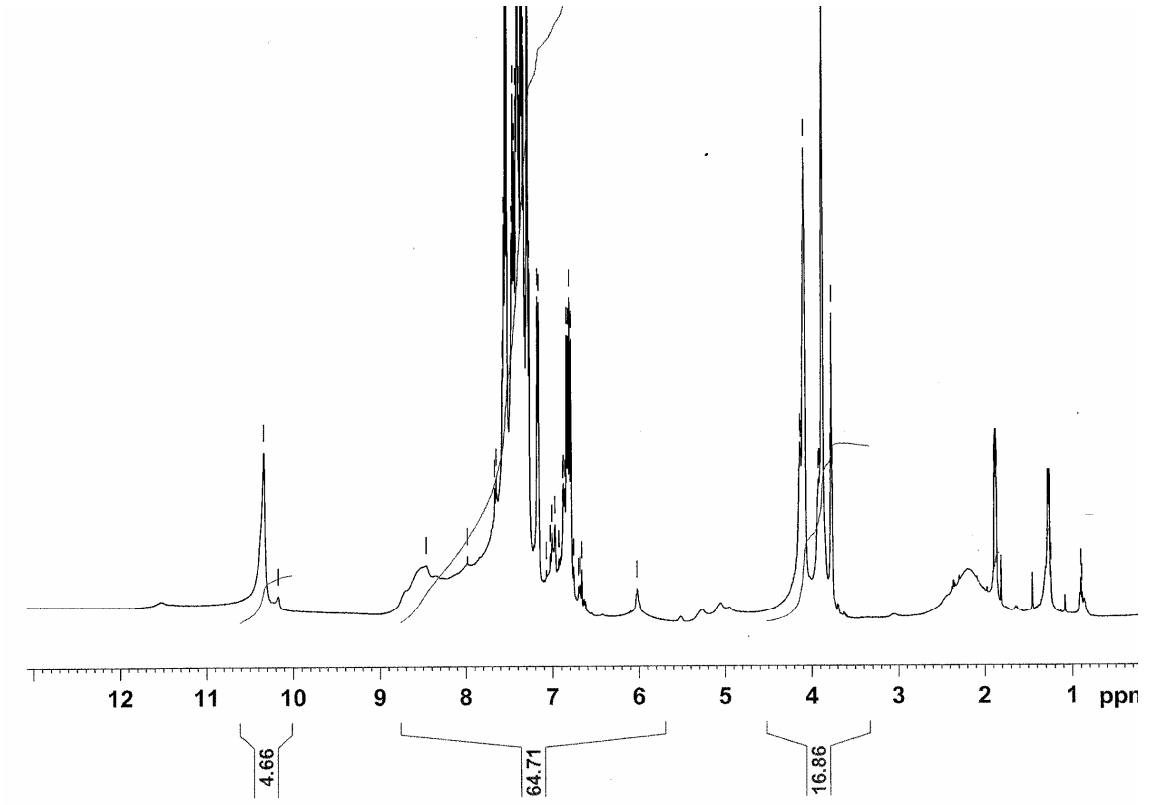
Bileşik 18'in ¹H-NMR Spektrumu



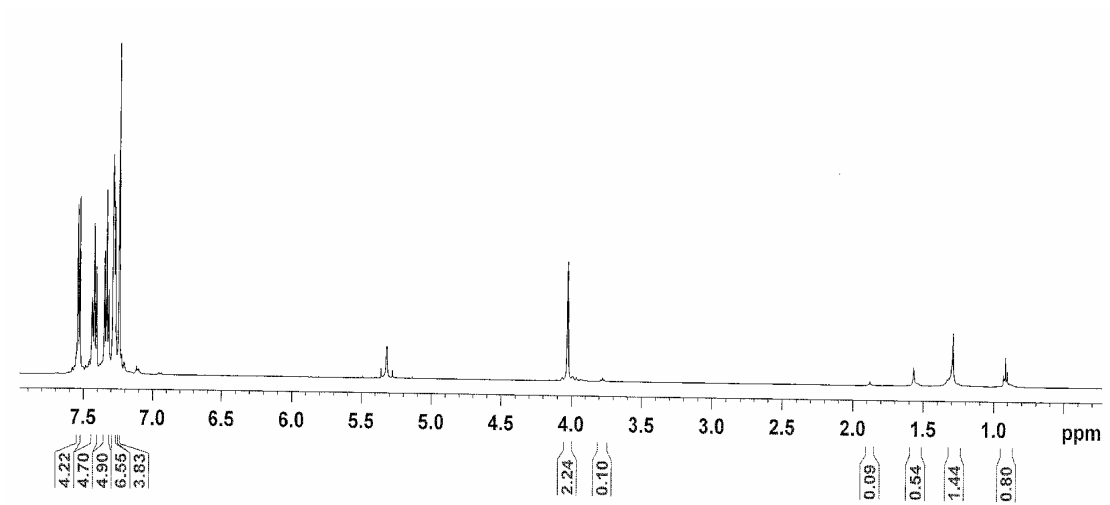
Bileşik 19'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



Bileşik 20'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

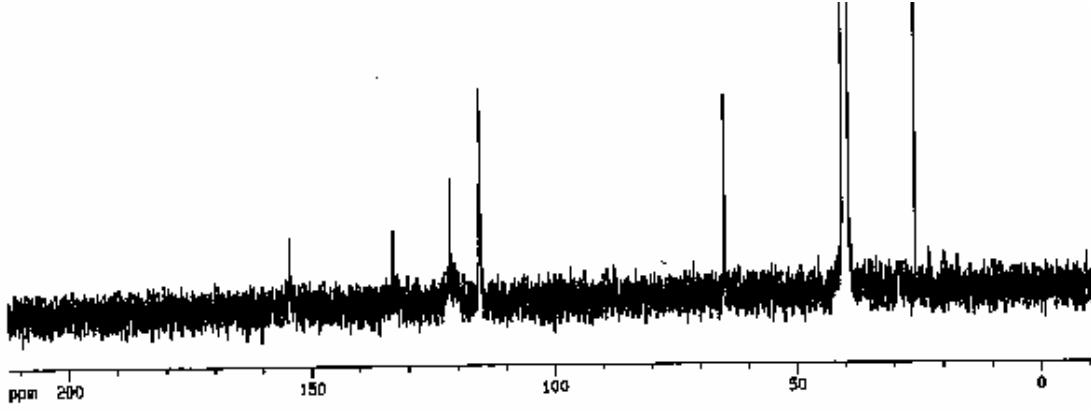


Bileşik 21'in ^1H -NMR Spektrumu

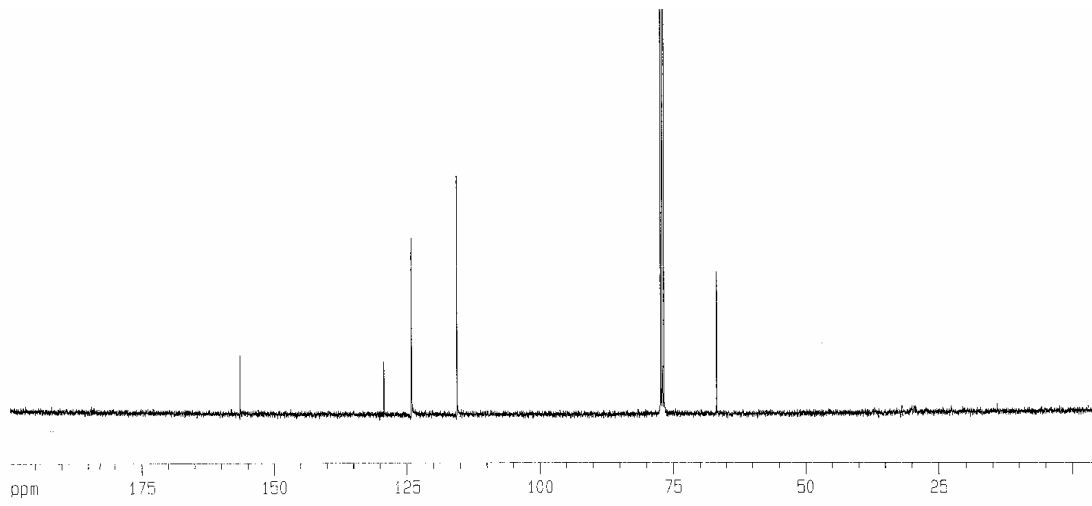


Bileşik 22'nin ^1H -NMR Spektrumu

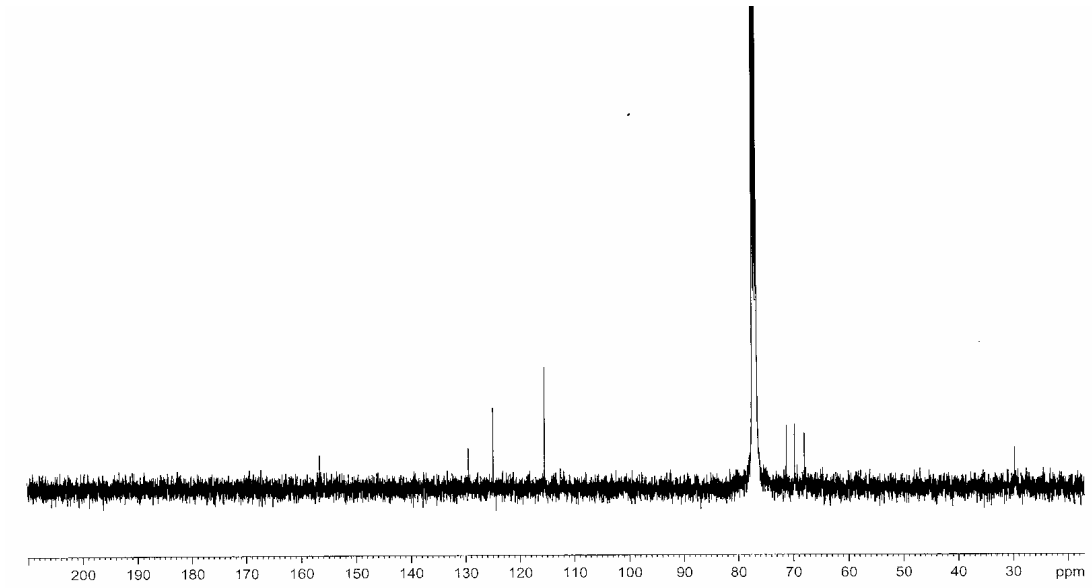
EK 3: Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrumları



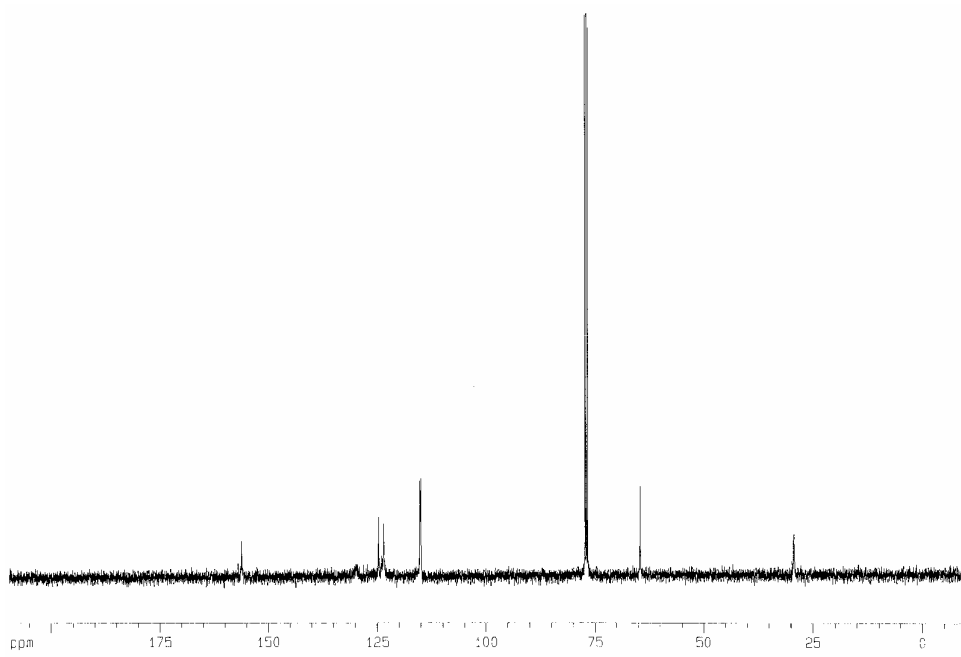
Bileşik 9'un ^{13}C -NMR Spektrumu



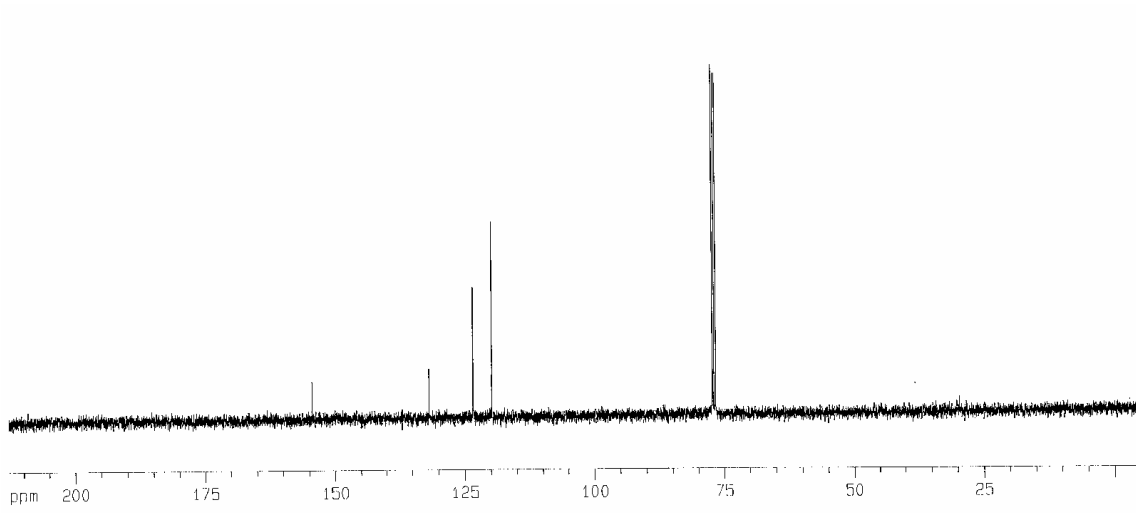
Bileşik 10'un ^{13}C -NMR Spektrumu



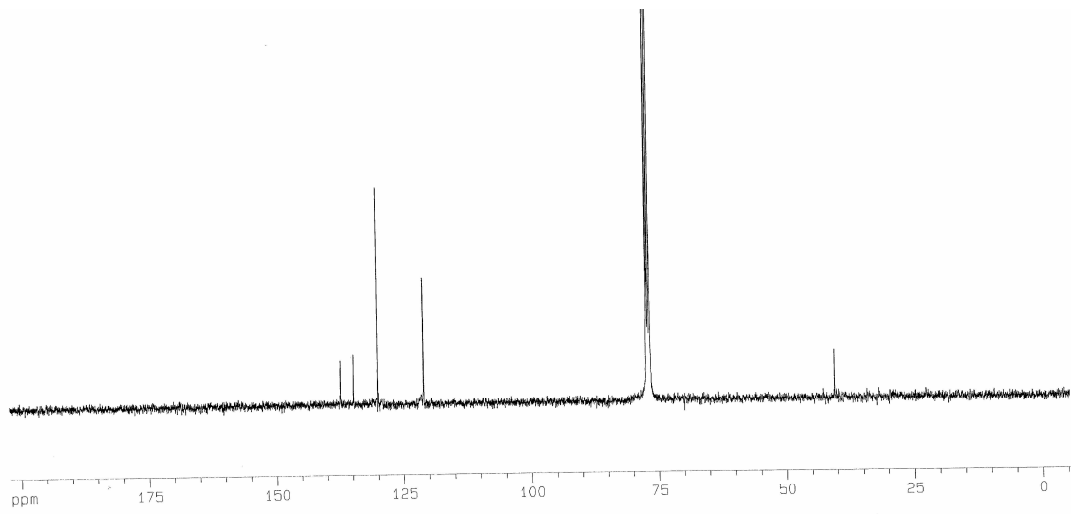
Bileşik 11'in ^{13}C -NMR Spektrumu



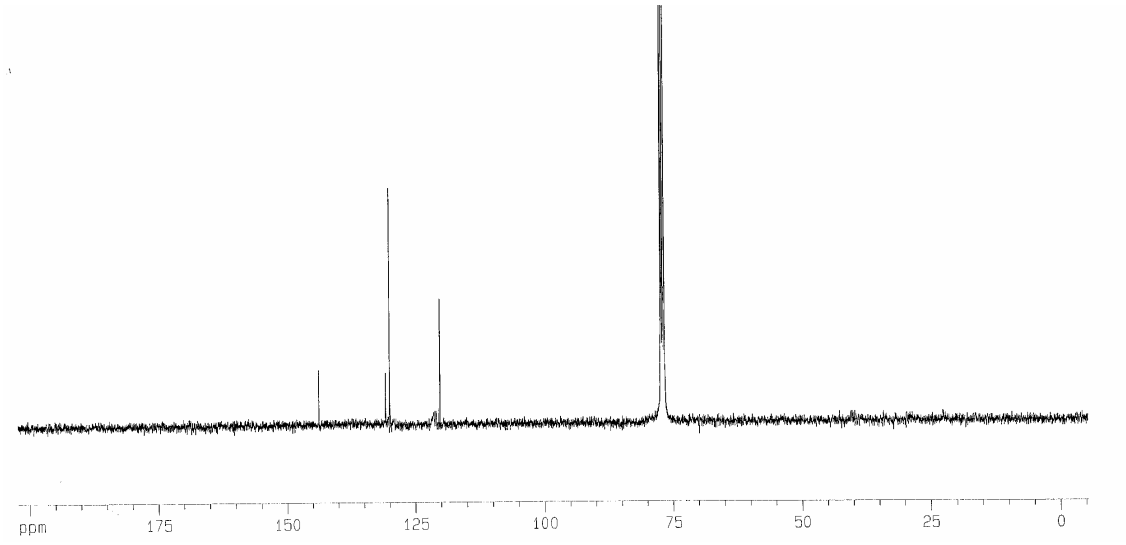
Bileşik 12'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



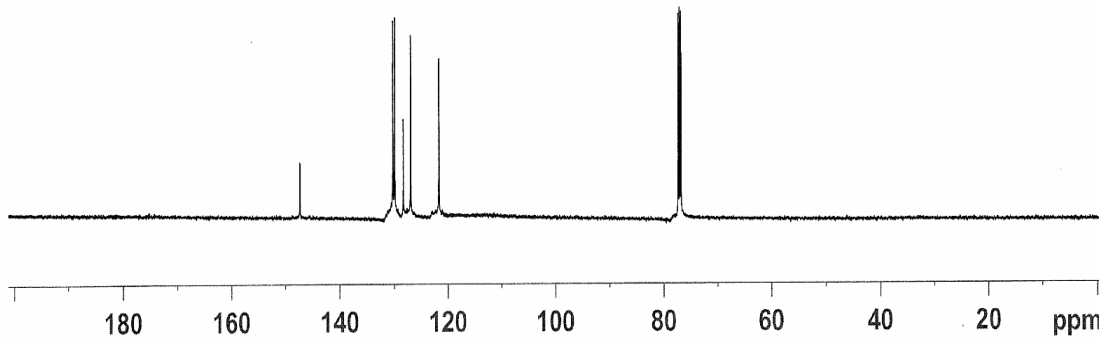
Bileşik 13'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



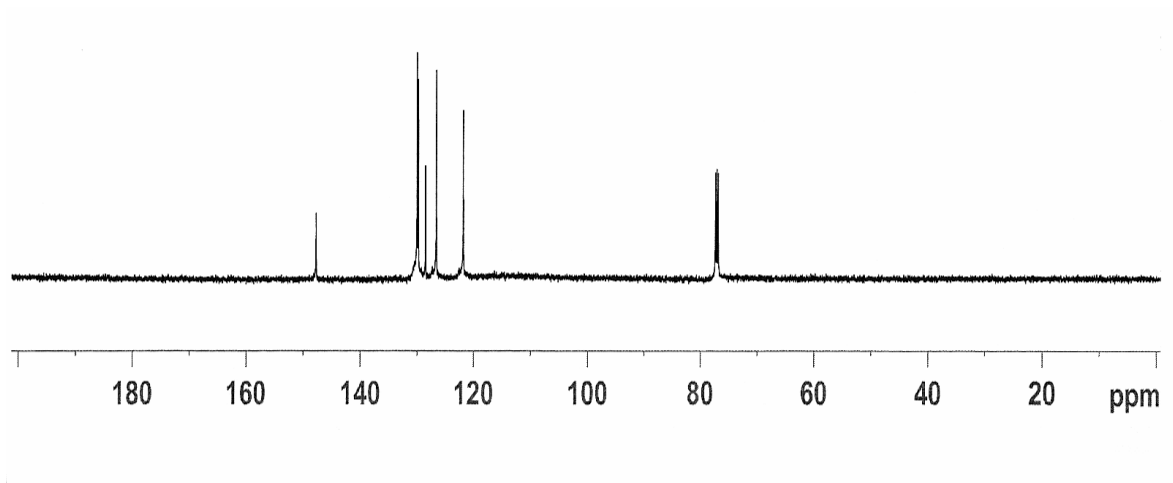
Bileşik 14'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



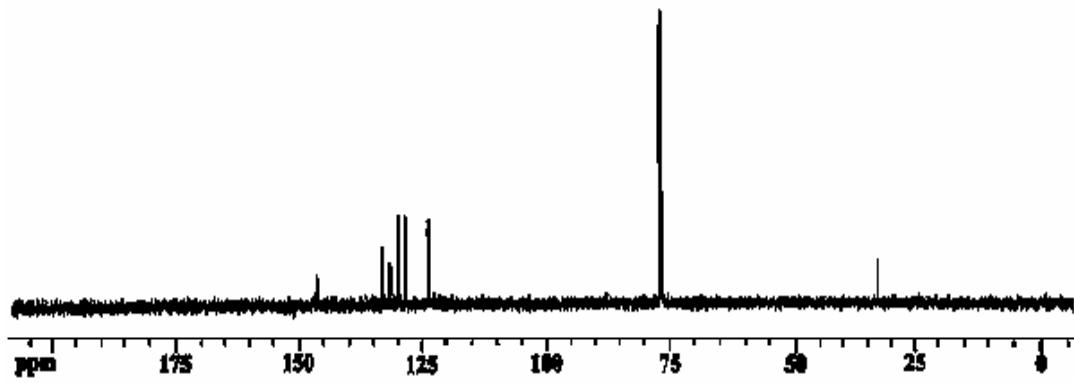
Bileşik 15'in ^{13}C -NMR Spektrumu



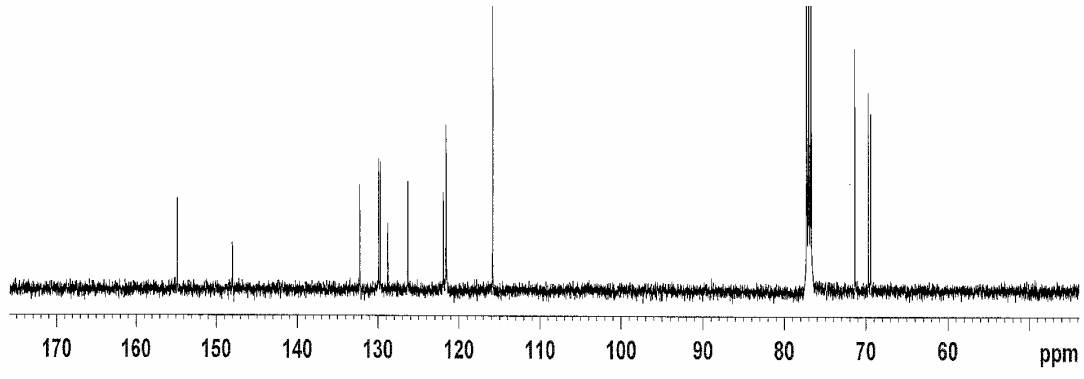
Bileşik 16'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



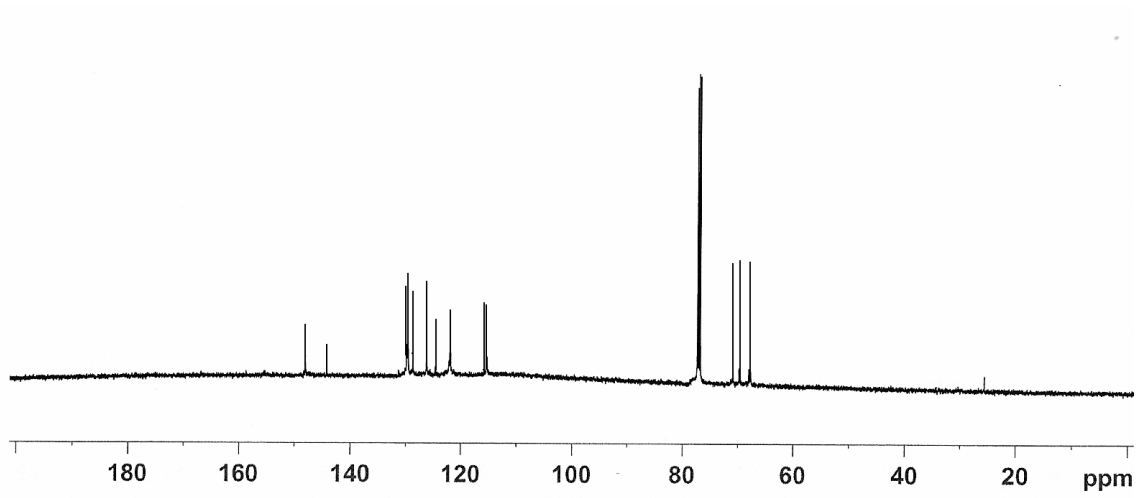
Bileşik 17'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



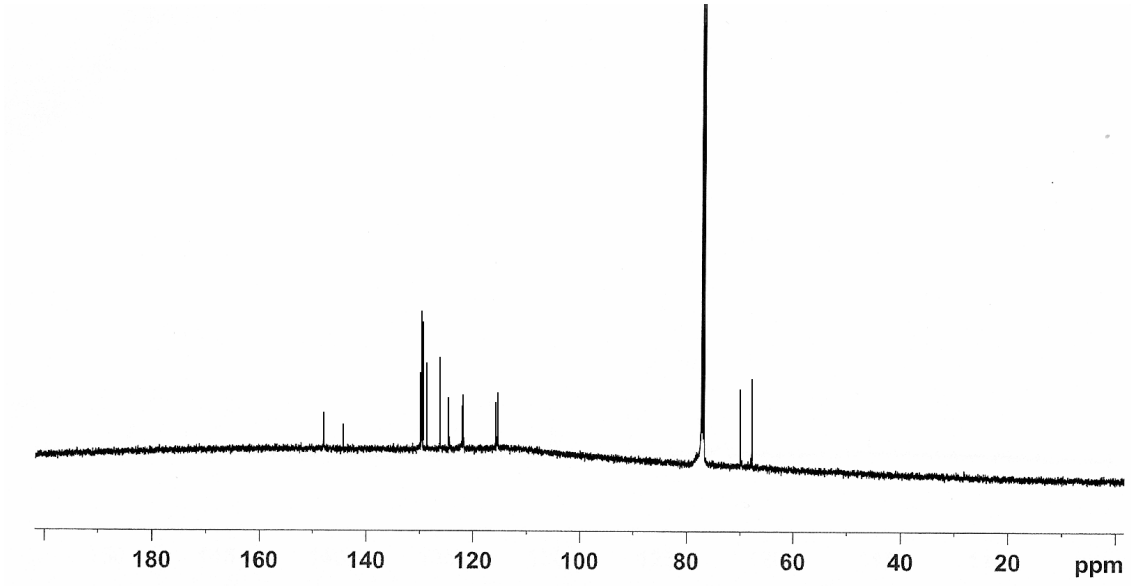
Bileşik 18'in ^{13}C -NMR Spektrumu



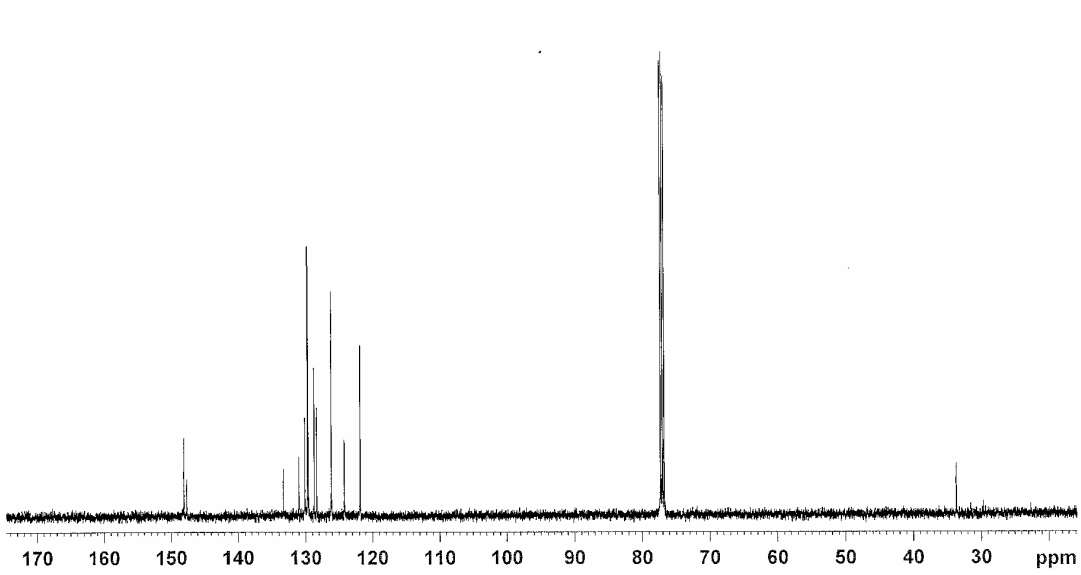
Bileşik 19'un ^{13}C -NMR Spektrumu



Bileşik 20'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

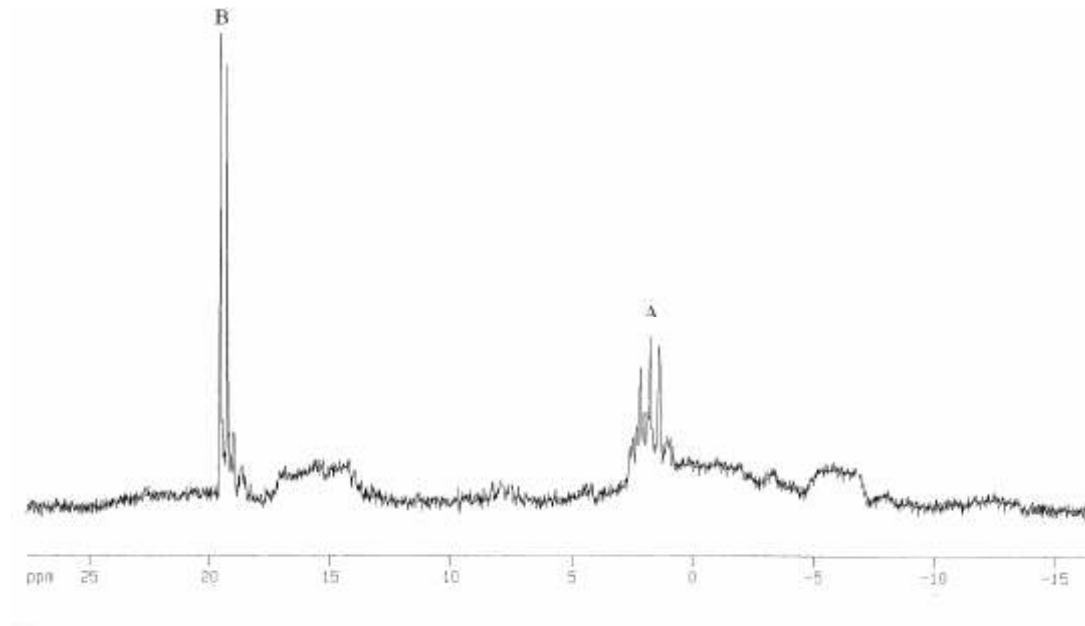


Bileşik 21'in ^{13}C -NMR Spektrumu

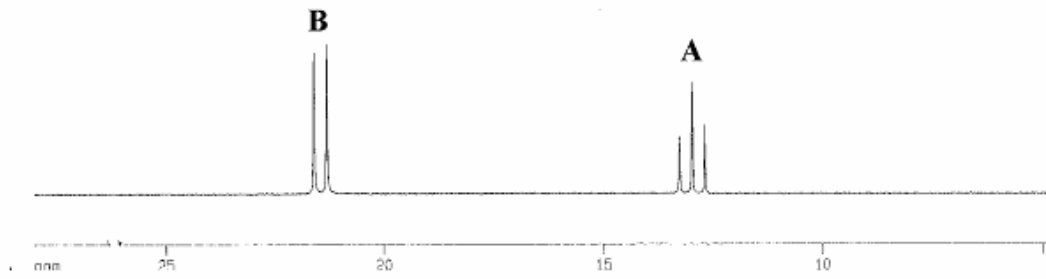


Bileşik 22'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

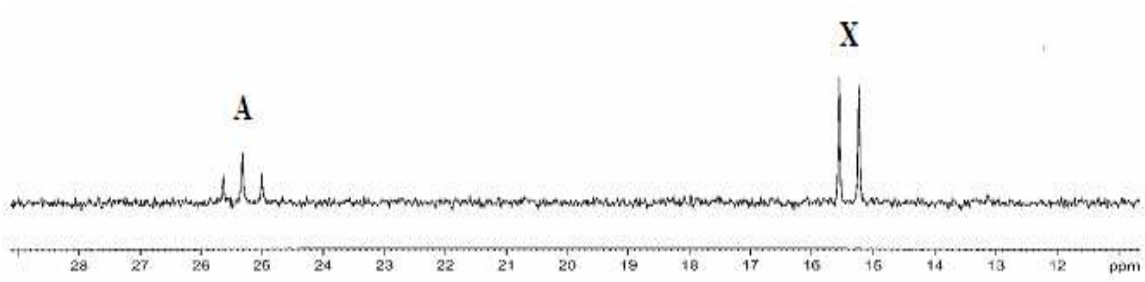
EK 4: Bileşiklerin ^{31}P -NMR Spektrumları



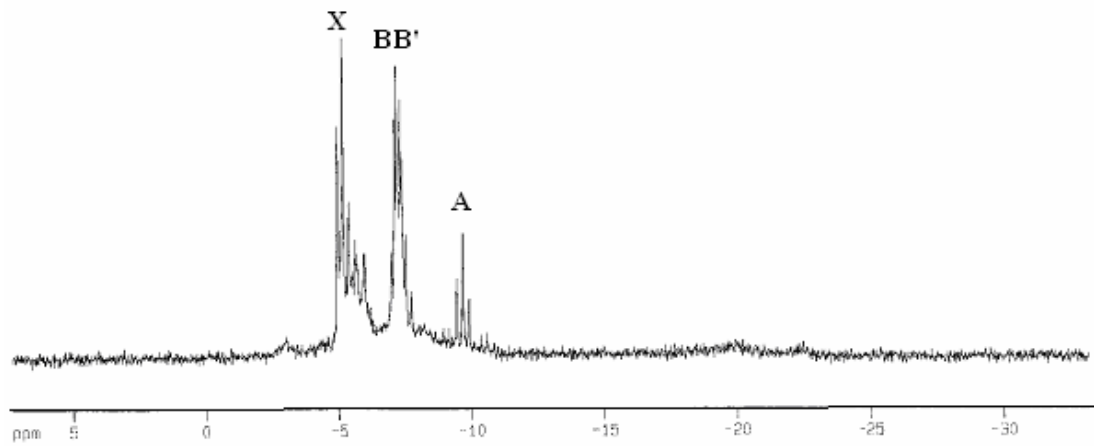
Bileşik 9'un ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



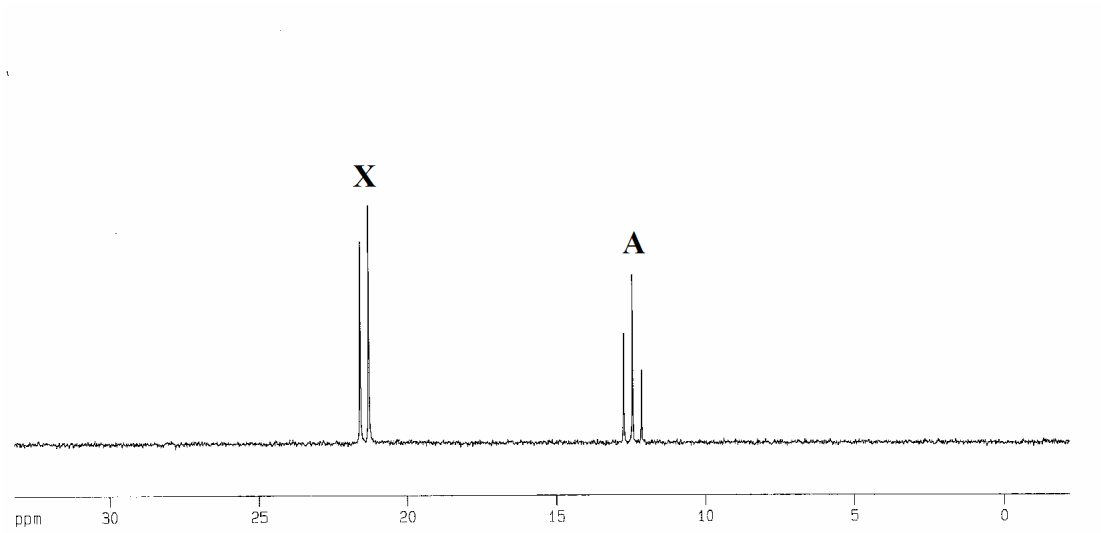
Bileşik 10'un ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



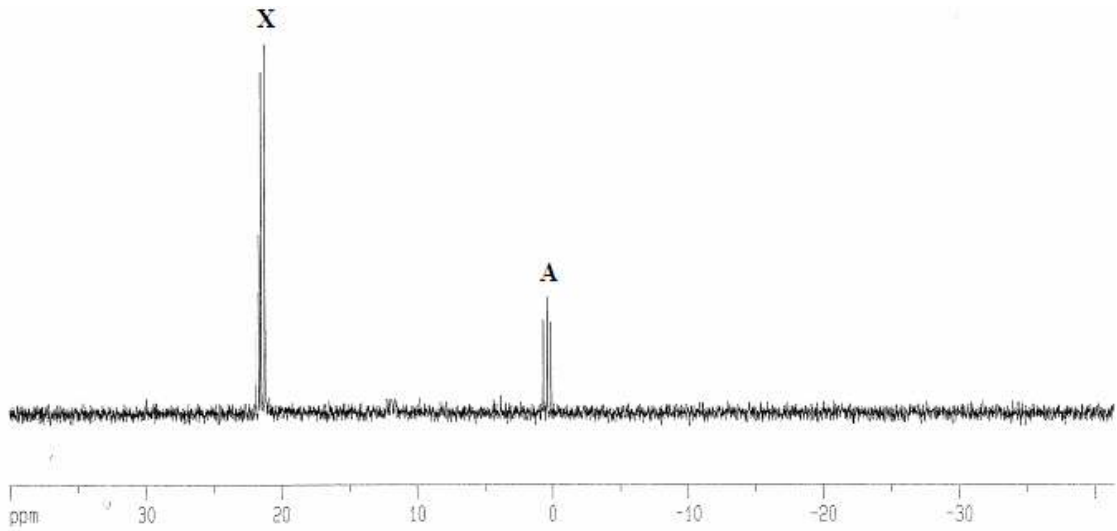
Bileşik 11'in ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



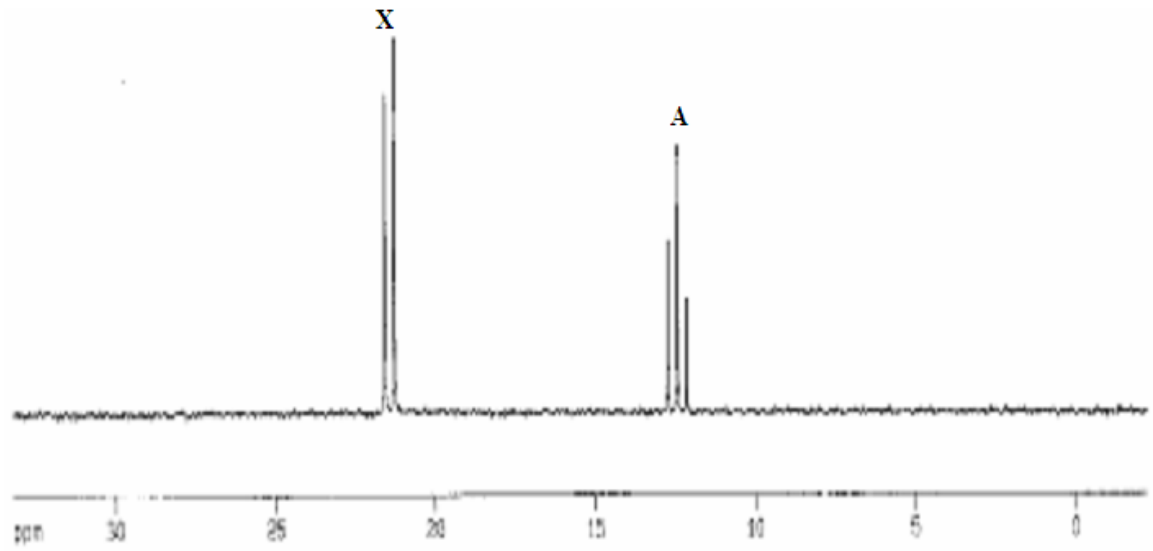
Bileşik 12'nin ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



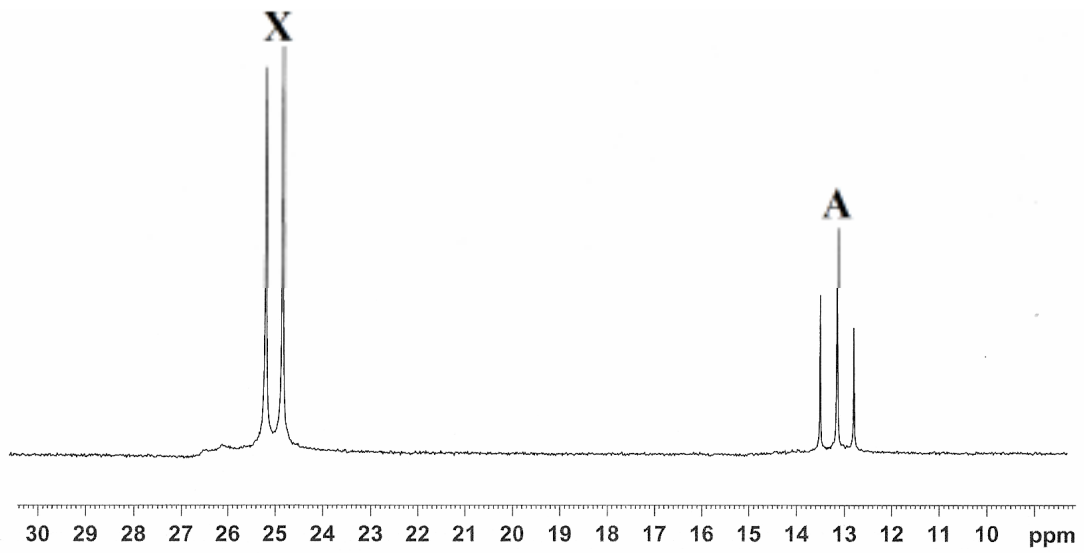
Bileşik 13'ün ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



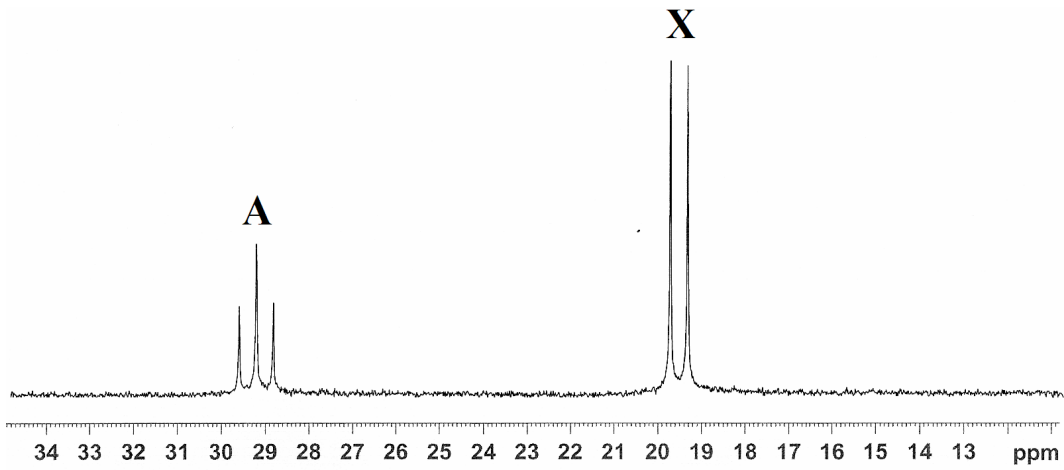
Bileşik 14'ün ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



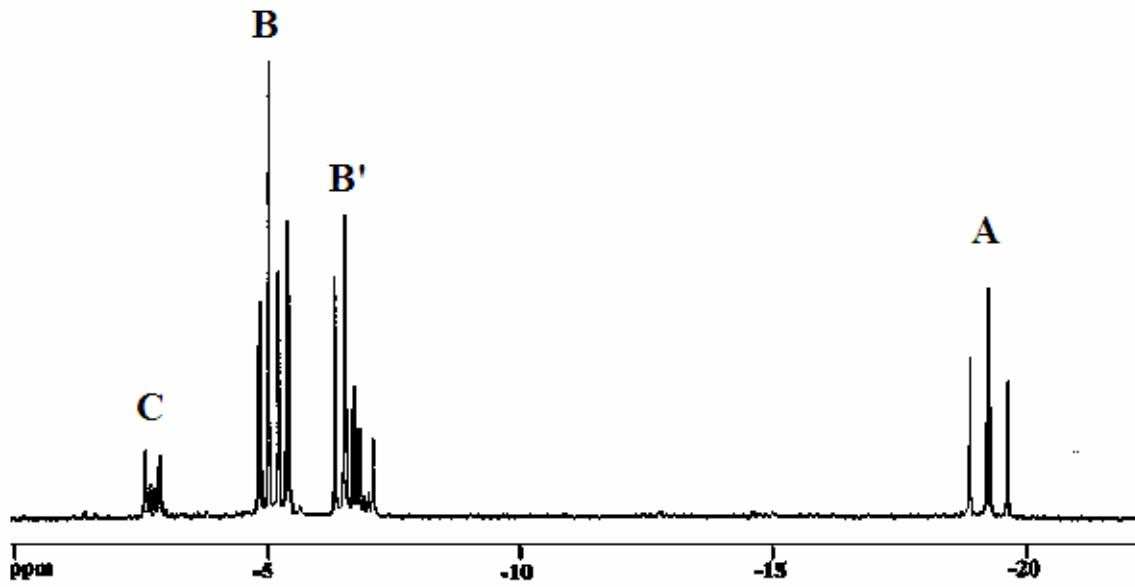
Bileşik 15'in ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



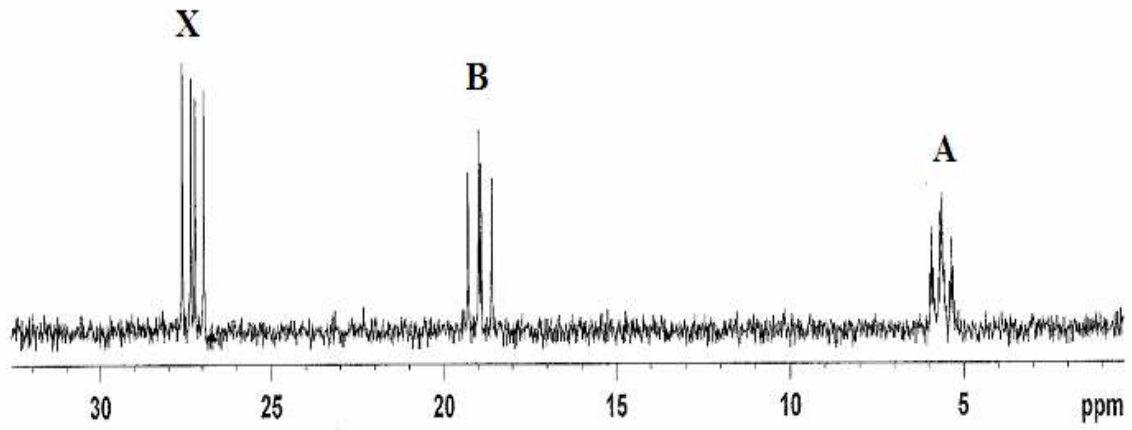
Bileşik 16'nin ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



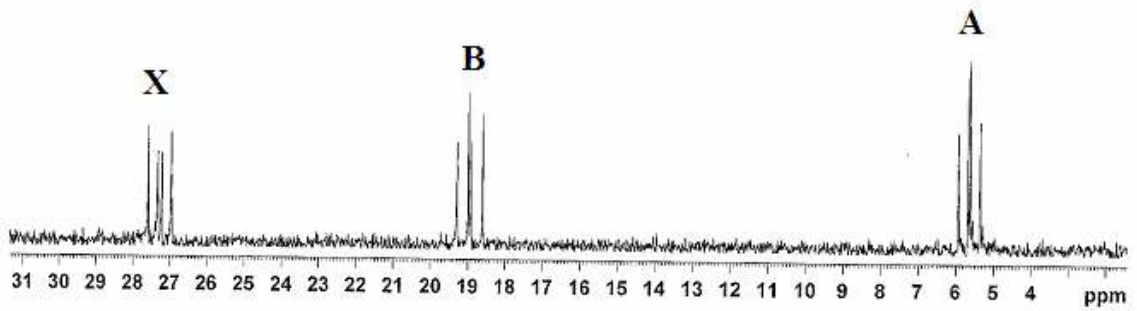
Bileşik 17'nin ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



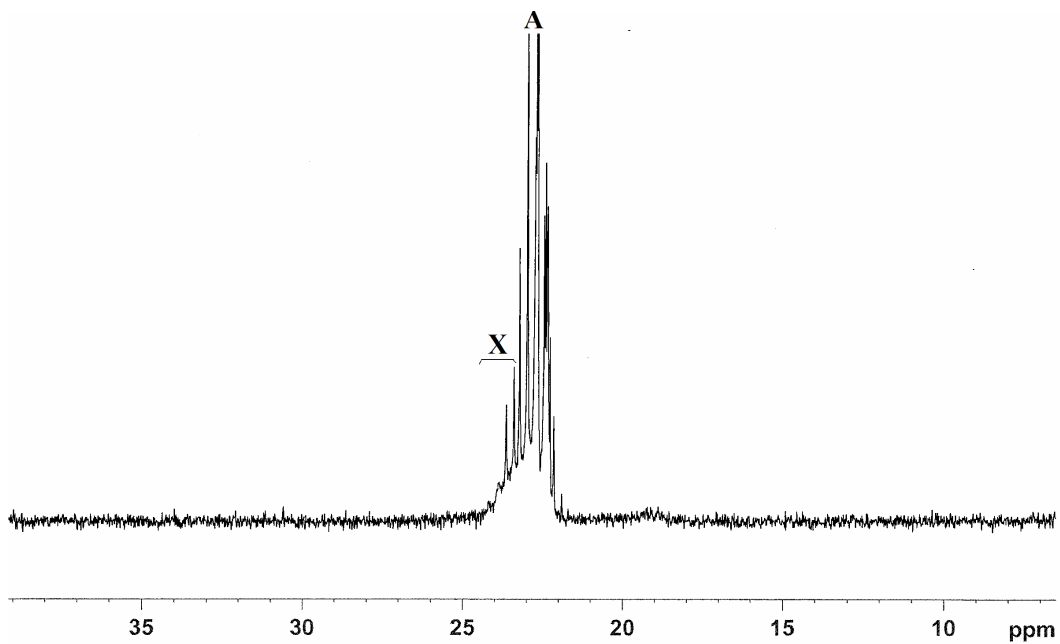
Bileşik 18'in ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



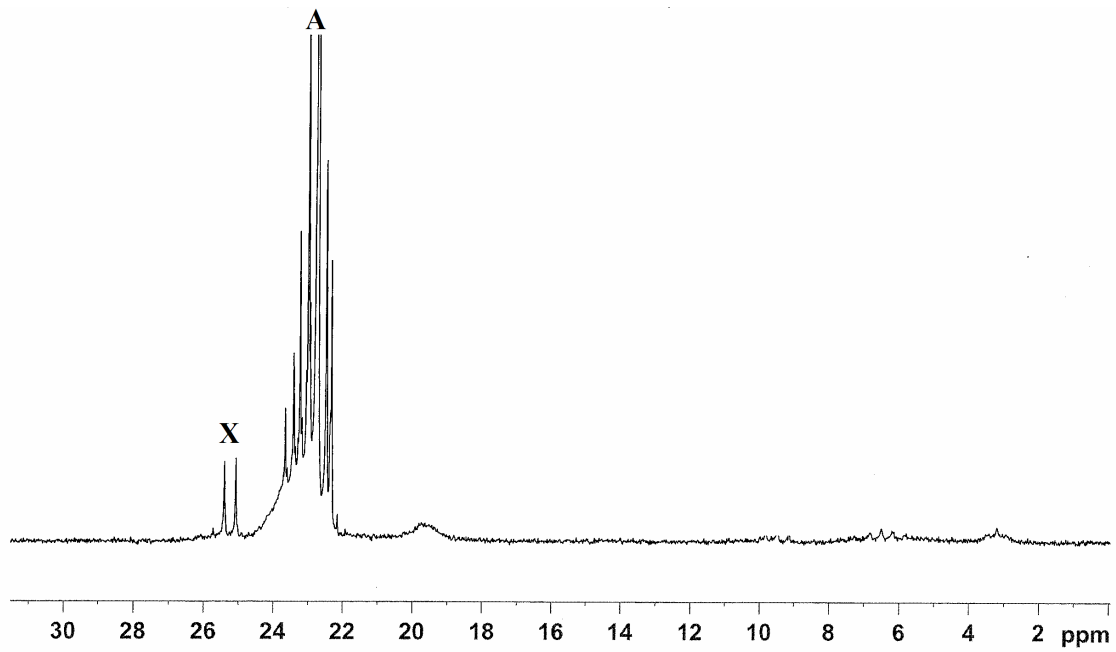
Bileşik 19'un ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen coupled)



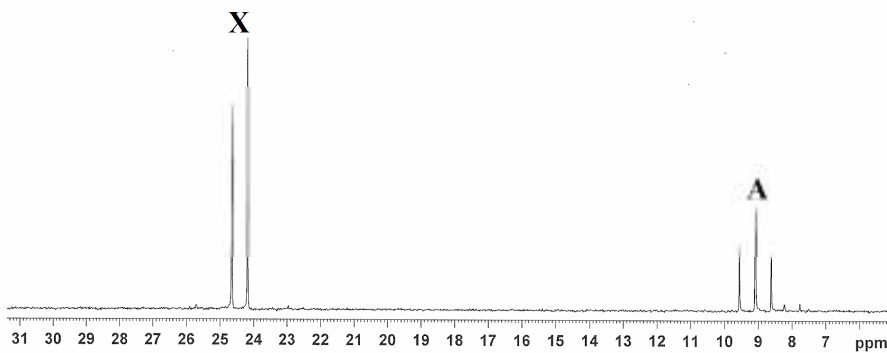
Bileşik 19'un ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)



Bileşik 20'nin ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen coupled)

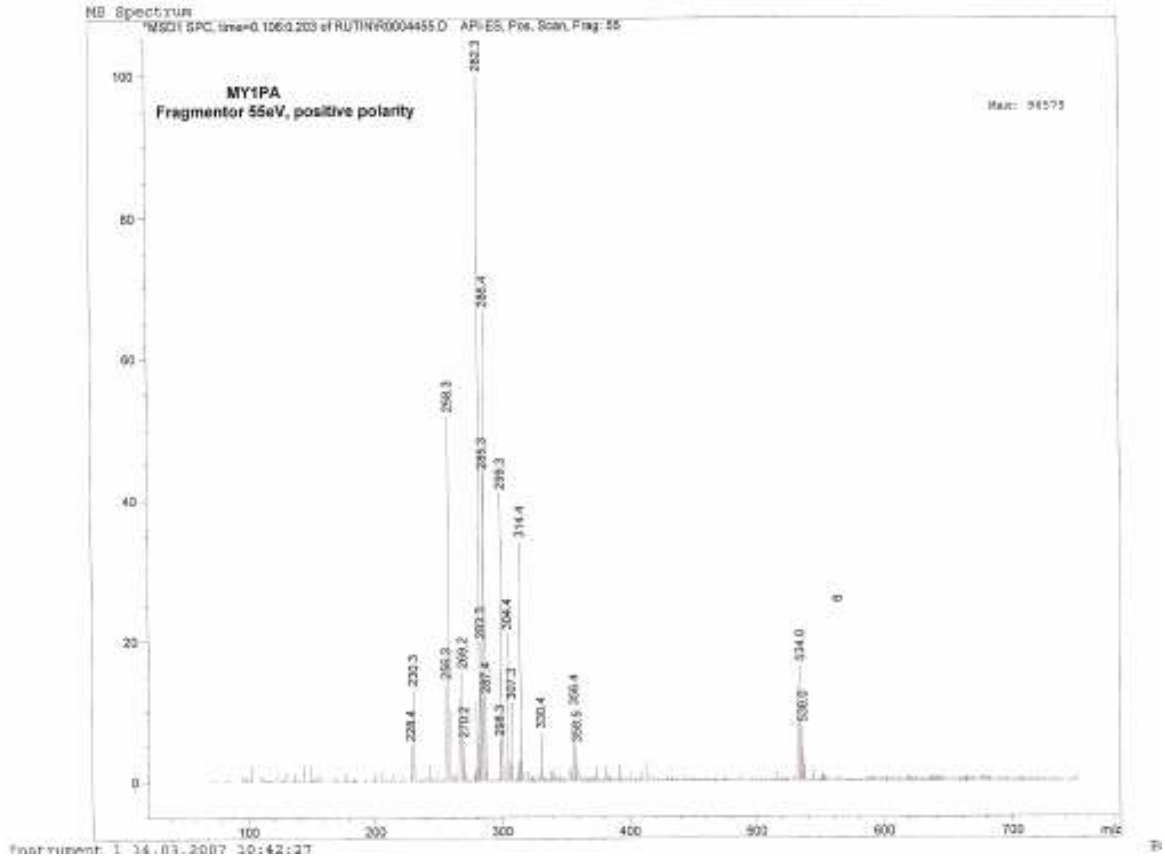


Bileşik 21'in ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen coupled)

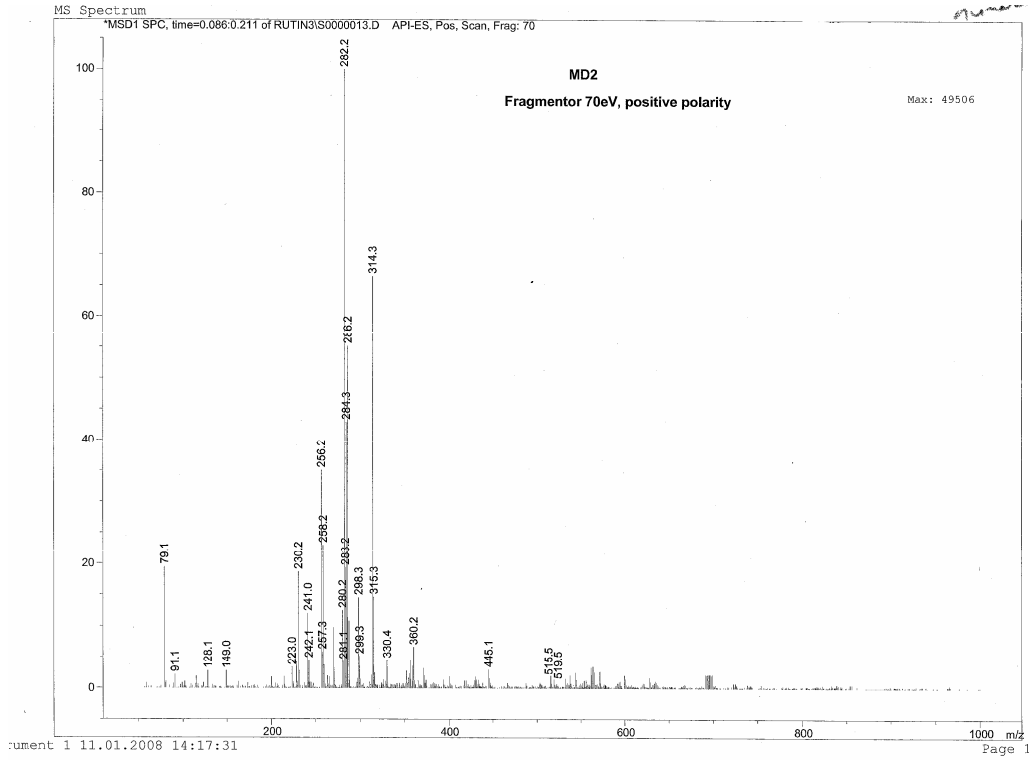


Bileşik 22'in ^{31}P -NMR Spektrumu (Hidrojen decoupled)

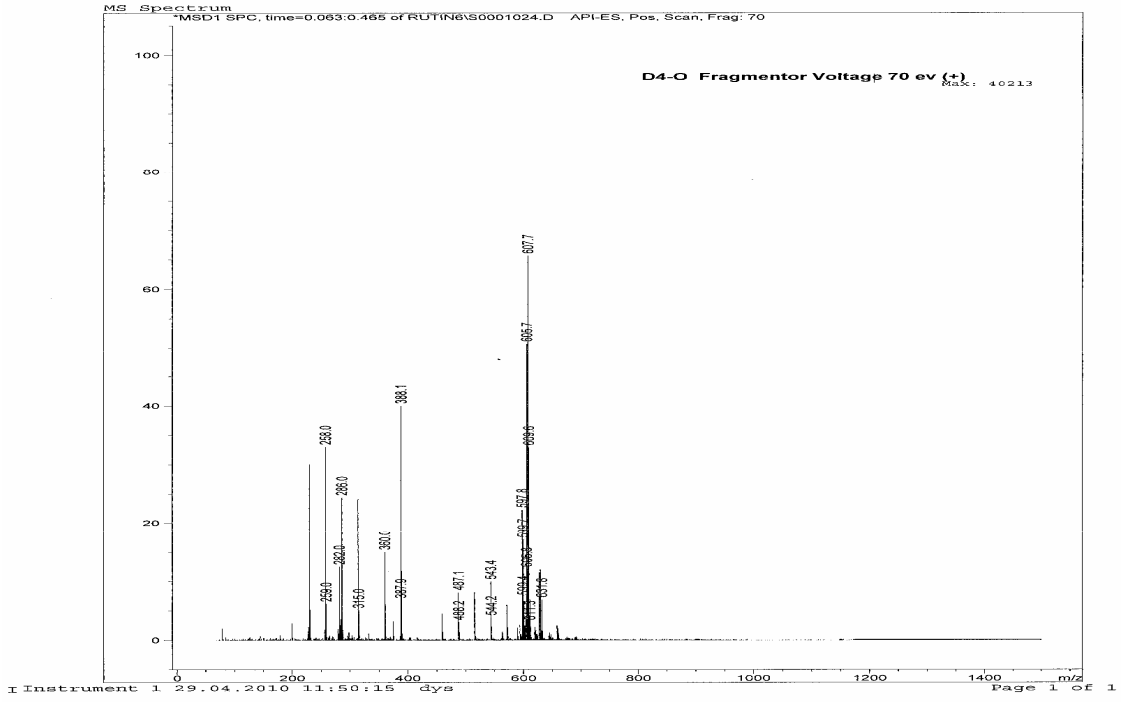
EK 5: Bileşiklerin Kütle Spektrumları



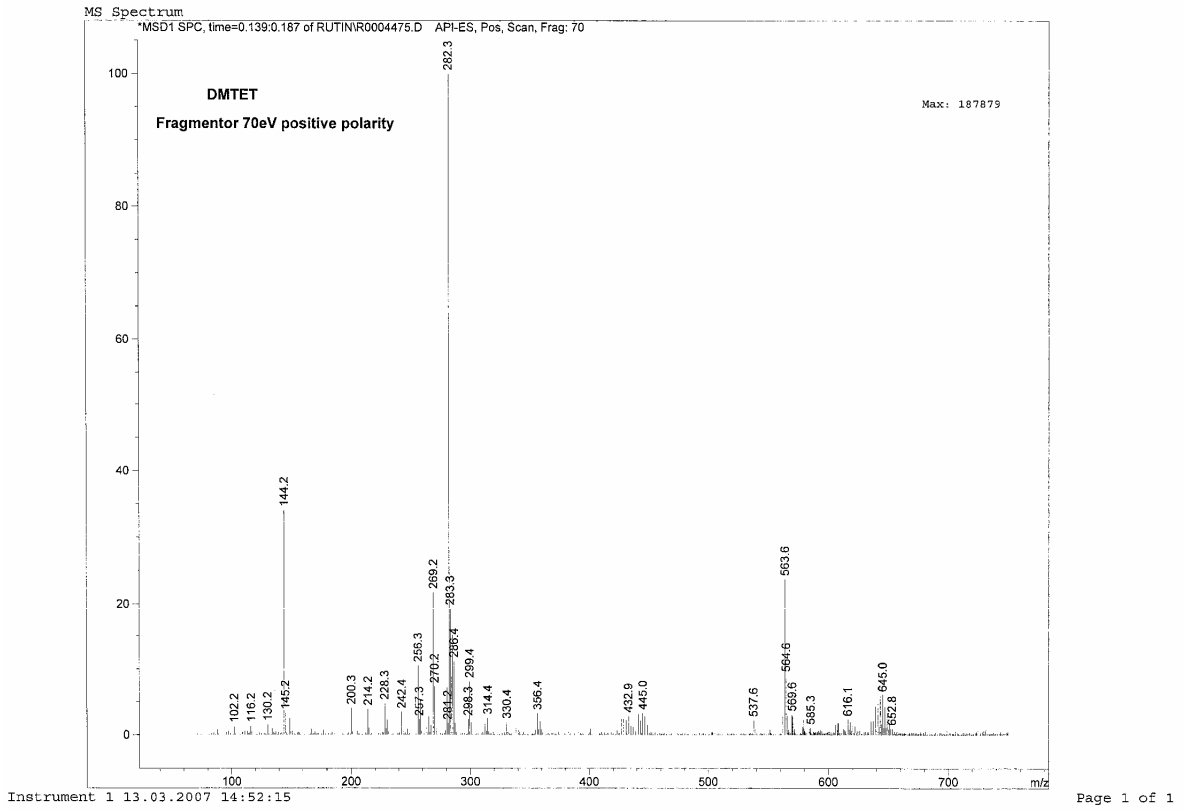
Bileşik 9'un Kütle Spektrumu



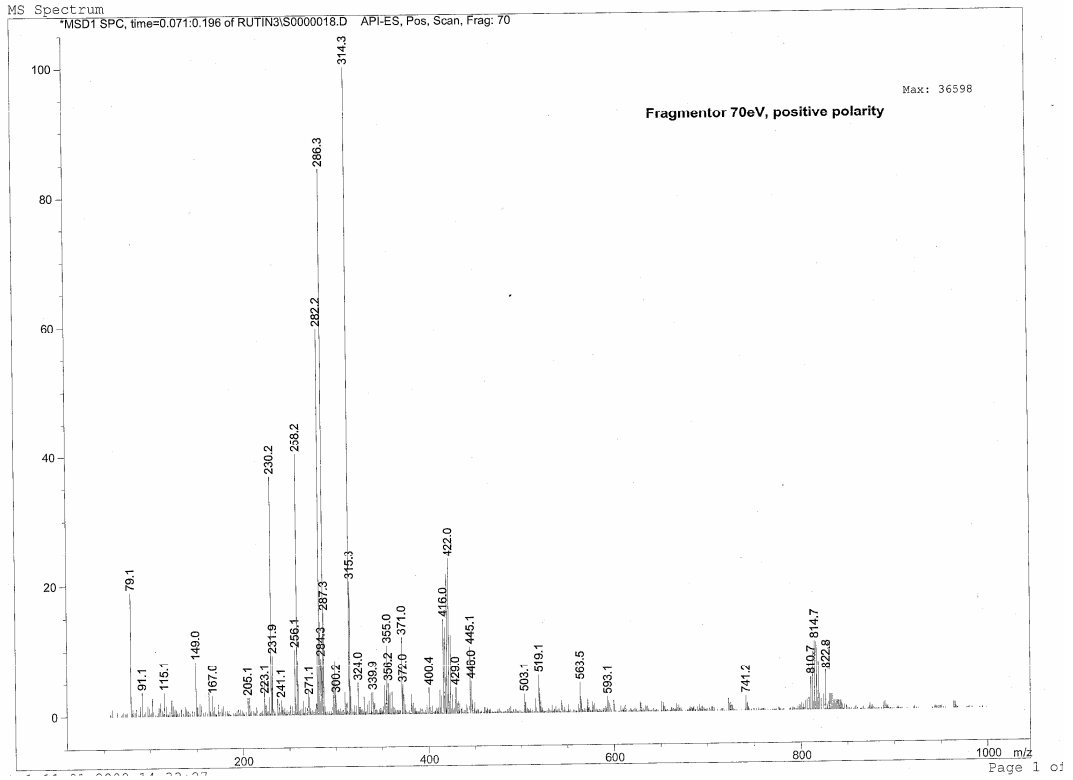
Bileşik 10'un Kütle Spektrumu



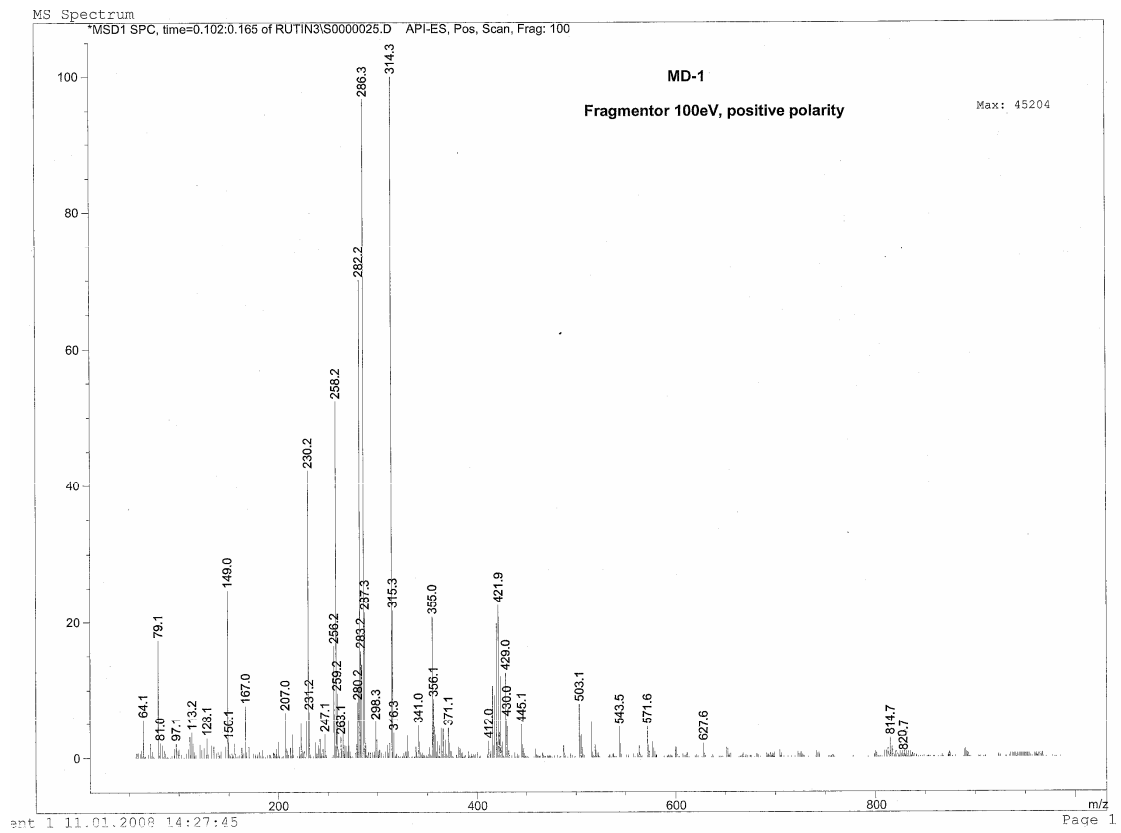
Bileşik 11' in Kütle Spektrumu



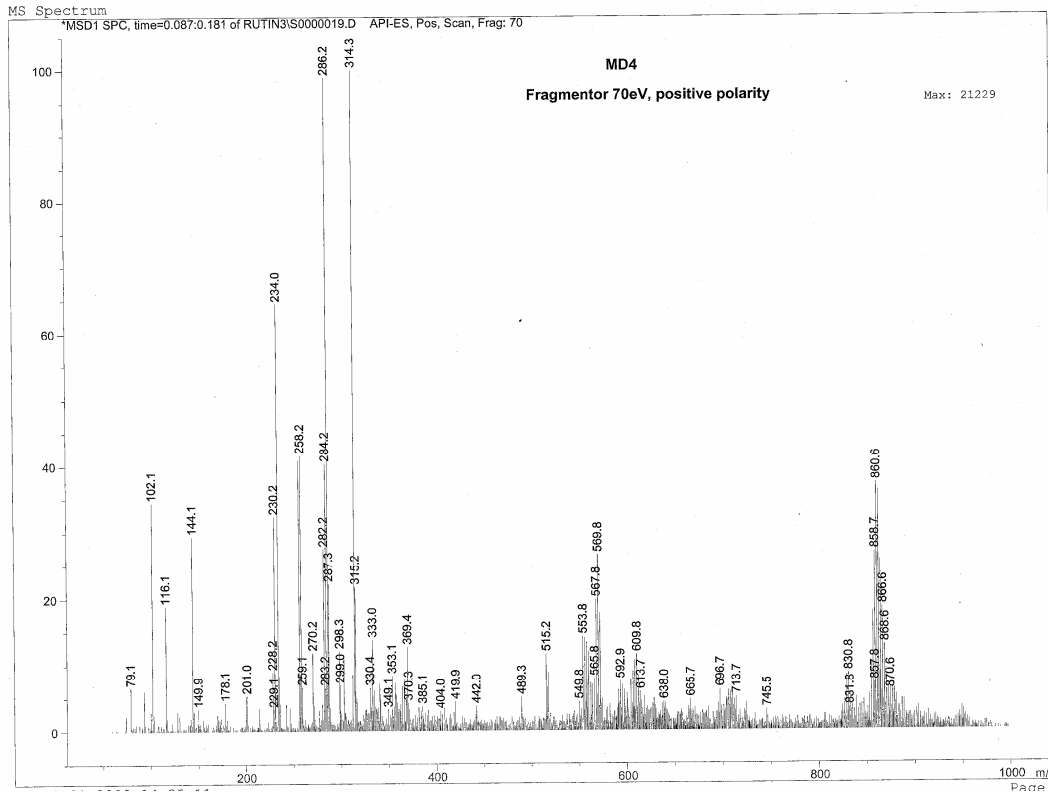
Bileşik 12'nin Kütle Spektrumu



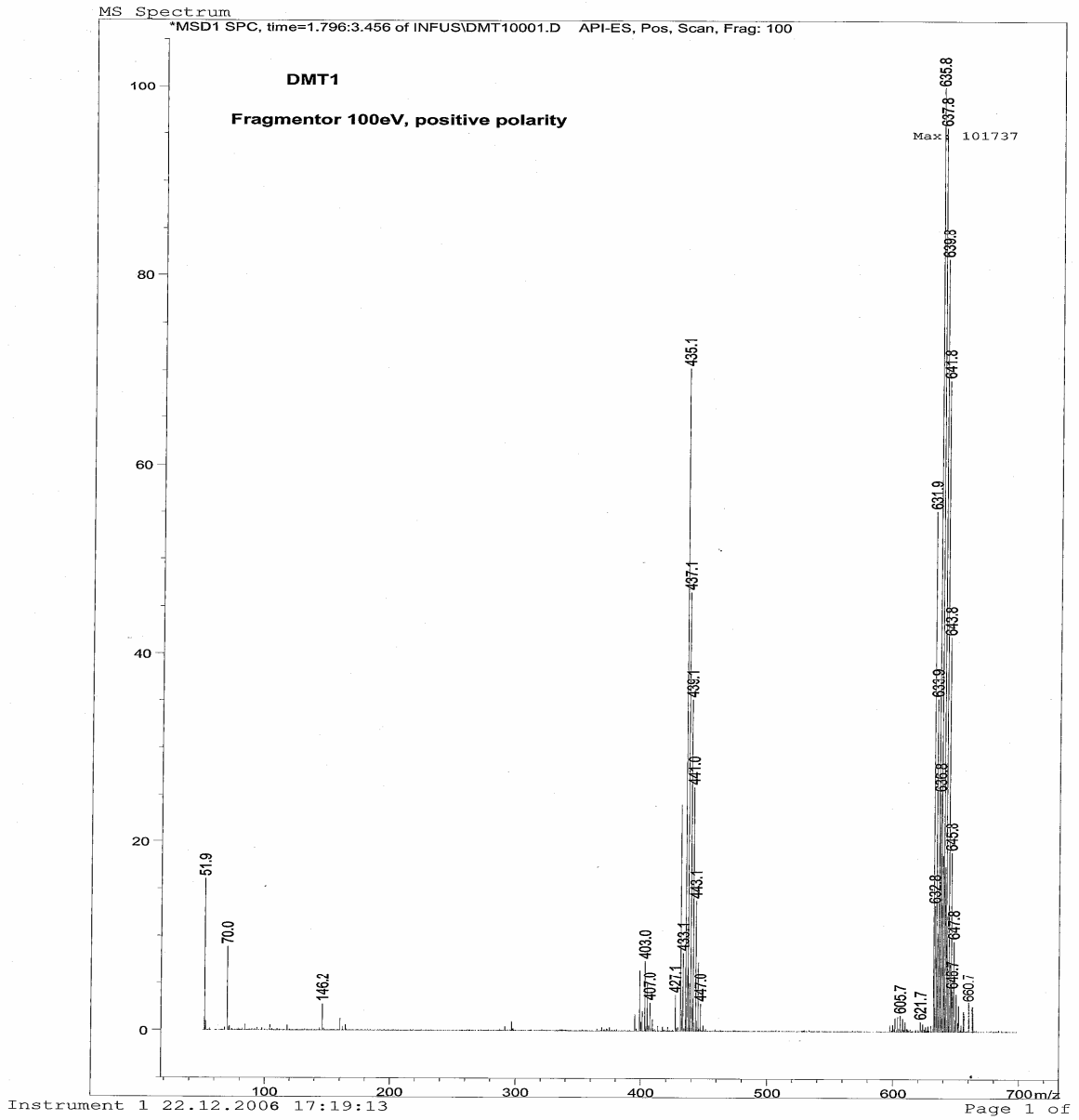
Bileşik 13'ün Kütle Spektrumu



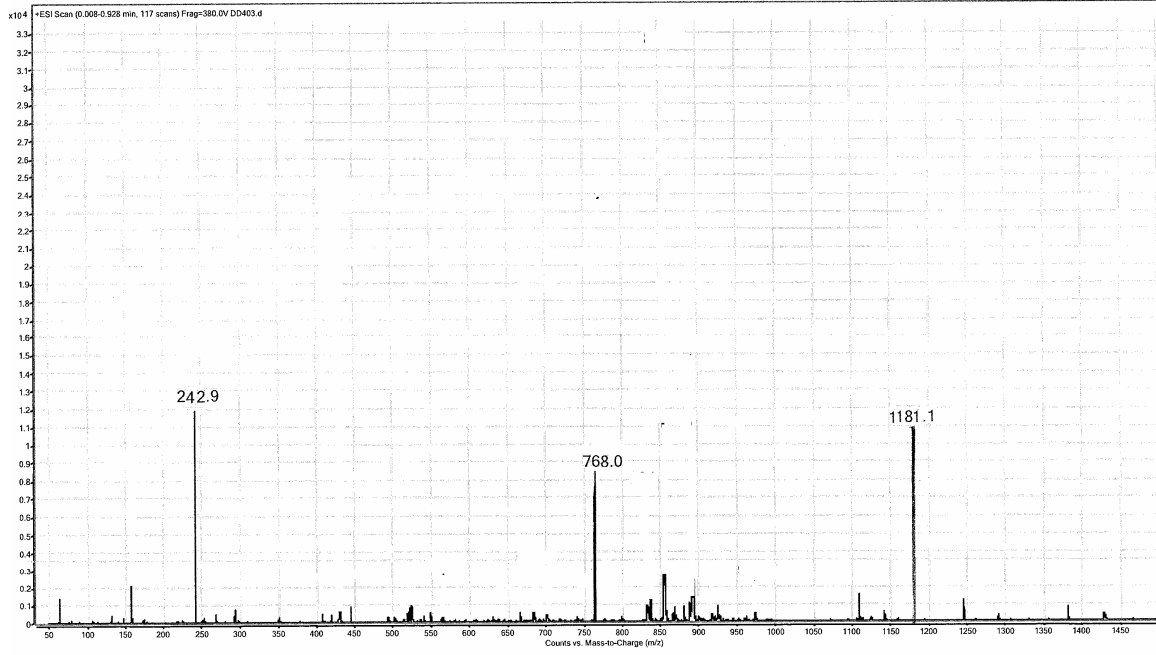
Bileşik 14'ün Kütle Spektrumu



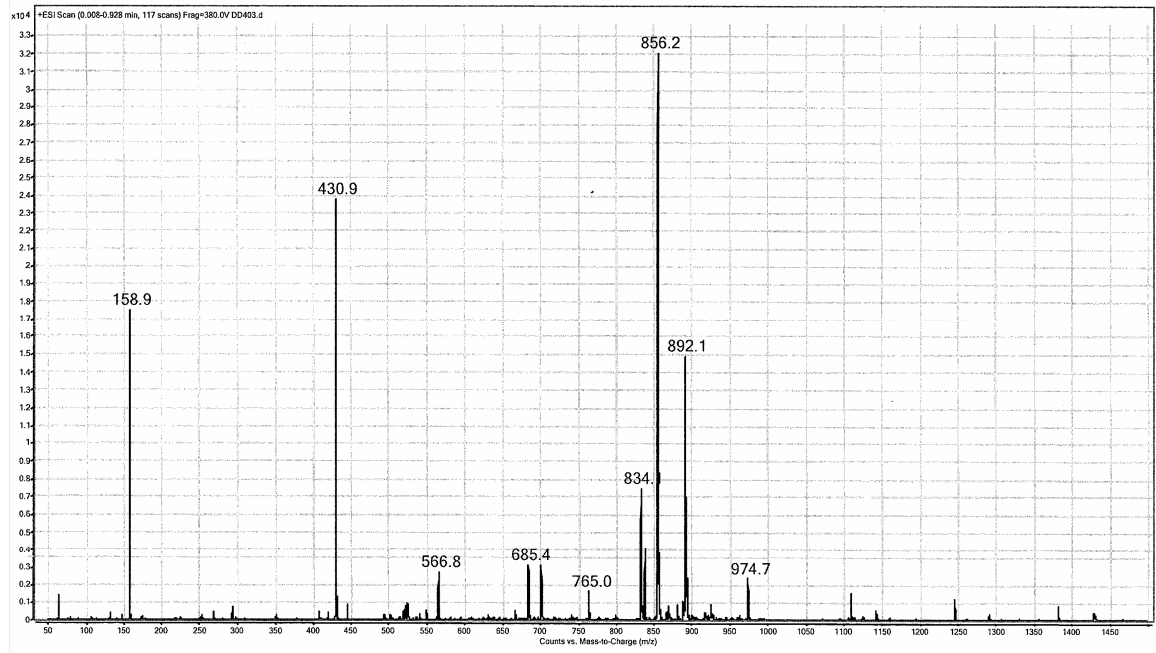
Bileşik 15'in Kütle Spektrumu



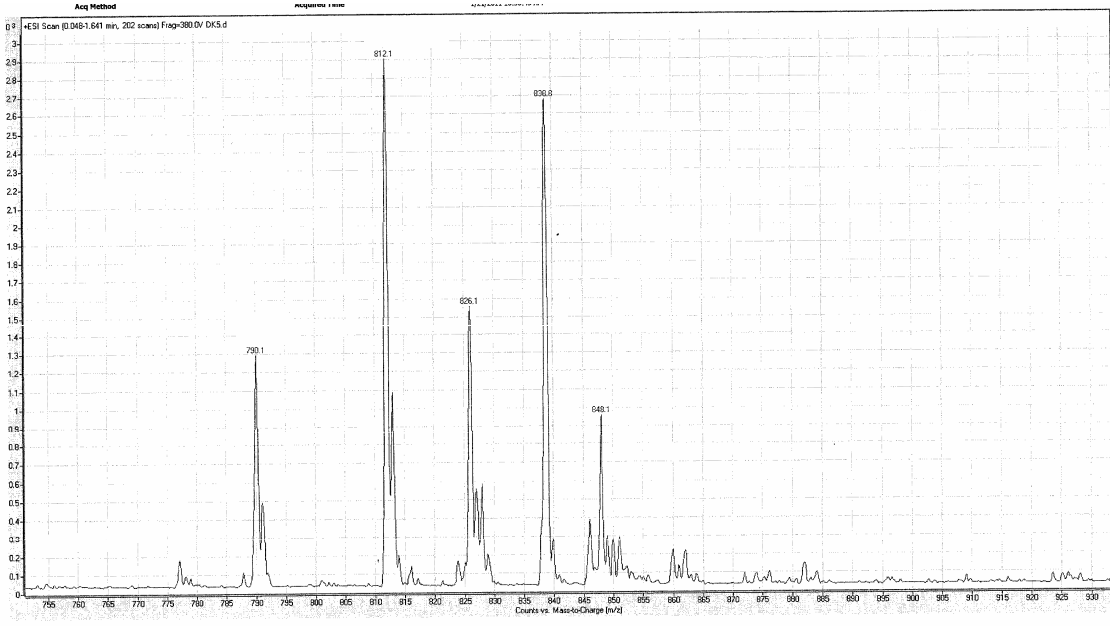
Bileşik 18'in Kütle Spektrumu



Bileşik 19'un Kütle Spektrumu



Bileşik 20'nin Kütle Spektrumu



Bileşik 21'in Kütle Spektrumu

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 2.1	Fosfazenlerin içerdiği bağa göre sınıflandırılması	4
Çizelge 2.2	Fosfazenlerin fosfor atomunun değerliğine ve koordinasyon sayısına göre sınıflandırılması.....	5
Çizelge 2.3	Halkalı ve düz zincirli fosfazen oluşumuna çözücü etkisi	15
Çizelge 2.4	Grignard reaktifleri ile trimerin tepkimesinde ürün dağılımı.....	27
Çizelge 2.5	Bazı fosfazen bileşiklerinin P-N frekans verileri	32
Çizelge 2.6	Bazı fosfazen bileşiklerinin ³¹ P-NMR kimyasal kayma değerleri	34
Çizelge 2.7	Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri	36
Çizelge 4.1	Bileşiklerin FT-IR spektrum verileri.....	56
Çizelge 4.2	Bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum verileri	59
Çizelge 4.3	Bileşiklerin ¹³ C-NMR kimyasal kayma (δ: ppm) değerleri	62
Çizelge 4.4	Bileşiklerin ¹³ C-NMR kimyasal kayma (δ: ppm) değerleri(Devam).....	63
Çizelge 4.5	Bileşiklerin ³¹ P-NMR spektrum verileri	66
Çizelge 4.6	Bileşiklerin element analizi verileri	67

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.1	Halkalı fosfazenlerin sentezi	3
Şekil 2.2	Trimerin yapısı	4
Şekil 2.3	Fosfazen bileşikleri türevlerine örnekler	6
Şekil 2.4	Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına bazı örnekler.....	7
Şekil 2.5	Geminal ve nongeminal fosfazen bileşiklerine örnekler.....	7
Şekil 2.6	Spiro ve ansa fosfazen bileşiklerine örnekler.....	8
Şekil 2.7	Spiransa ve spiransa-spiro fosfazen bileşiklerine örnekler.	8
Şekil 2.8	Bino fosfazen bileşiğine örnek	9
Şekil 2.9	Nongeminal-dibino ve geminal-bino bileşiklerine örnekler.	9
Şekil 2.10	Fosfazen Cu kompleksinin kimyasal formülü.....	28
Şekil 2.11	Fosfazen Cu kompleksinin ortep yapısı	29

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Diğdem ERDENER

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 09. 05. 1980

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2003)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (2006)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar SCI-Diğer

- 1- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver, Nazan Ocak İskeleli ve Tahsin nuri Durlu, Synthesis and spectroscopic properties of geminal-bis (*tert*-butylamino) cyclotriphosphazenes obtained by the reaction of spiro and ansa phenoxy cyclotriphosphazenes with the *tert*-butylamine and the crystal structure of 4,4' -bis(*tert*-butylamino)- 2,6',6',10-tetrachloro-4,4',6,6'-tetrahydrospiro[12*H*-dibenzo[*d,g*]-[1,3,2]dioxaphosphocin-6,2' λ^5 -[1,3,5,2,4,6]-triazaphosphorine], J.Serb.Chem.Soc., 76(6): 831-840, 2011.
- 2- Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver, Diğdem Erdener, Nazan Ocak İskeleli, Spectroscopic studies and crystal structure of 4-(2-hydroxy-3-methoxybenzylideneamino)-N-(5-methylisoxazol-3-yl) benzenesulfonamide, Journal of Chemical Crystallography 40, 691-695, 2010.
- 3- Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver, Diğdem Erdener, Aşkın Kiraz, Nazan Ocak İskeleli, Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure of (*E*)-2-(2,4-dihydroxybenzylidene)thiosemicarbazone and (*E*)-2-[(1*H*-indol-3yl)methylene] thiosemicarbazone. Journal of Molecular Structure, 919, 227-234, 2009.

- 4- Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver , Diğdem Erdener, Nazan Ocak, Ahmet Erdönmez, and Tahsin Nuri Durlu, Tautomeric properties and crystal structure of N-[2-hydroxy-1-naphthylidene]2,5-dichloroaniline. Cryst. Res. Technol., 41(6), 600-606, 2006.
- 5- M. Yıldız, H. Ünver, B. Dülger, D. Erdener, N. Ocak, A. Erdönmez, T. N. Durlu, Spectroscopic study, antimicrobial activity and crystal structures, of N-(2-hydroxy-5-nitrobenzalidene)4-aminomorpholine and N-(2-hydroxy-1-naphthylidene)4-aminomorpholine, J. Mol. Struct., 738, 253-260, 2005.
- 6- Mustafa Yıldız , Diğdem Erdener, Hüseyin Ünver, Nazan Ocak İskeleli, Synthesis and characterization of phenoxyphosphazenes. Structure of 2,2-[2,2'-methethylenebis(4-chlorophenoxy)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵ triphosphazatriene (spiro), J. Mol. Struct., 753, 165-172, 2005.
- 7- İ. Kaya, F. Moral, D. Erdener, Synthesis, characterization, and optimum reaction conditions of oligo-2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]phenol, J. Polymer Science: Part A: Polymer chemistry, 42, 2717-2724, 2004.

b) Bildiriler Uluslar arası-Ulusal

- 1- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Trimerik fosfazenin aminopodandlar ile reaksiyonlarının incelenmesi, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 2010.
- 2- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, 4-(2-Hidroksi-3-metoksibenzideneamino)-N-(5-metilizoksazol-3-İl) benzensülfonamid² in yapısının spektroskopik ve kristallografik yöntemler ile incelenmesi, 24. Ulusal Kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak, 2010.
- 3- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Trimerik ve tetramerik fosfazen'in 4,4'- [propan-1,3- diylbis (oksi) dianilin ile reaksiyonlarının incelenmesi, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, 2009.
- 4- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver, Nazan Ocak İskeleli, Tiyosemikarbazit' in Schiff bazı reaksiyonları, oluşan ürünlerin yapısının spektroskopik ve kristallografik yöntemler ile incelenmesi, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Kıbrıs, 2008.
- 5- Diğdem ERDENER, Mustafa YILDIZ. Bino fosfazen bileşiklerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemler ile aydınlatılması, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Kıbrıs, 2008.

- 6- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız , Hüseyin Ünver. Fosfazen Bileşiklerinin Aminoliz Reaksiyonları ve 2,4-[2,2'- metilenbis (4klorofenoksi)]-6,6-Bis (t-bütülamino)-)-2,4-dikloro siklo -2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵, - Trifosfazatrien (geminal) bileşiğinin X-ışınları kristallografisi ile aydınlatılması, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 2007.
- 7- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Fatma Aydın, Başaran Dülger, Hüseyin Ünver Schiff bazı tipi azoboyar maddeler ve komplekslerinin sentezi, yapılarının ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, Malatya, 2007.
- 8- Sutan Yağmur, Selahattin Yılmaz, Meryem Çıtak, Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız. Sulfametaksazol ve Schiff bazının elektrokimyasal davranışlarının voltammetrik tekniklerle incelenmesi, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 05-07 Temmuz, Çanakkale, 107, 2006.
- 9- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Spiro fosfazen bileşiklerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi, XX. Ulusal Kimya Kongresi, Kayseri, 2006.
- 10- Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver, Diğdem Erdener, N-[2-okso-1-naftalidenemetilamino] 2,3,5,6-tetrametil-p-fenilendiamin bileşiğinin non linear optik özellikleri ile tautomerik formlarının spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle incelenmesi, XX. Ulusal Kimya Kimya Kongresi, Kayseri, 2006.
- 11- Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver, Nazan Ocak, Başaran Dülger, Spiro ve ansa fosfazen bileşiklerinin sentezi, yapılarının ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, 2005.

c) Katıldığı Projeler

- 1- Fosfaza-Lariat eterlerin sentezi, karakterizasyonu ve antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi. **109T565** no' lu TÜBİTAK Projesi, **Yardımcı Araştırmacı.**
- 2- Spiro ve Ansa fosfazen bileşiklerinin sentezi, yapılarının ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi. **106T108** no' lu TÜBİTAK Projesi, **Yardımcı Araştırmacı.**
- 3- Sübstitüe halkalı fosfazenlerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi **2005-29** no' lu BAP projesi, **Yardımcı Araştırmacı.**

- 4- Anilino ve Fenoksi fosfazen türevlerinin sentezi, yapılarının spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi **2010-227** no' lu BAP projesi, **Yardımcı Araştırmacı**.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yılı: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2004- -----)

İLETİŞİM

digdem_erdener@hotmail.com