

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

HALKALI FOSFAZENLERİN AMİNOLİZ
VE ALKOLİZ REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Hava ÖZAY

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 23/08/2010

Tez Danışmanı:

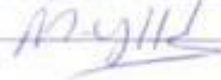
Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

HAVA ÖZAY tarafından YRD. DOÇ. DR. MUSTAFA YILDIZ yönetiminde hazırlanan "HALKALI FOSFAZENLERİN AMİNOLİZ VE ALKOLİZ REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ



Danışman

Prof. Dr. Mahmut COŞKUN



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Selhattin YILMAZ



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER



Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Osman DAYAN



Jüri Üyesi

Sıra No: 39.....

Tez Savunma Tarihi: 23.08/2010

Prof. Dr. İsmail TARRAN



Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Doktora Tezi ÇOMÜ BAP tarafından 2009-69 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.

Hava ÖZAY

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.

Bileşiklerin X-ışınları kristallografisi metodu ile yapılarının incelenmesine katkıda bulunan Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER'e ve bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesine katkıda bulunan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Biyoloji Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Başaran DÜLGER'e teşekkür ederim.

Tez çalıőmam boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve eőim Özgür ÖZAY'a teőekkürü bir borç bilirim.

Hava ÖZAY

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
Å	Angstrom
Ar	Aromatik
n-Bu	n-Butil
Bu ^t	<i>tersiyer</i> -Butil
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
E.N.	Erime noktası
Et	Etil
<i>gem</i>	Geminal
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
Hz	Hertz
Me	Metil
MS	Kütle Spektroskopisi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
<i>non-gem</i>	Non-geminal
PE	Petrol Eteri(40-60 °C)
Ph	Fenil
s-TCE	Simetrik tetrakloroetan
TLC	İnce Tabaka Kromotografisi
UV-VIS	Ultraviole-Görünür Bölge Spektroskopisi

ÖZET

HALKALI FOSFAZENLERİN AMİNOLİZ VE ALKOLİZ REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Hava ÖZAY

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

23/08/2010, 102

Bu çalışmada halkalı fosfazenler trimer ve tetramerin aminoliz ve alkoliz reaksiyonları incelendi. Aminoliz reaksiyonları için amino podandlar (3 ve 4) sentezlenerek, ticari aminlerde satın alınarak kullanıldı. Amino podandlar ile trimer ve tetramerin reaksiyonlarından *spiro* ve *bino* fosfazen bileşikleri (5, 6, 7 ve 8) elde edildi. Bileşik 6 ve 7'nin *t*-butilaminin aşırısı ile tepkimesinden *gem*-süstitüe *spiro* ve *bino* fosfazen bileşikleri 9 ve 10 sentezlendi. Ticari diamminler ile trimerin reaksiyonundan *bino* bileşikleri 11, 12 ve 13, tetramerin reaksiyonundan ise *bisiklo* 14 bileşiği elde edildi. Trimerin hidroksialdehitler ile alkoliz reaksiyonları sonucu tamamen süstitüe olmuş formil fosfazen bileşiği 15, tetrasüstitüe formil fosfazen bileşiği 16 ve monosüstitüe formil fosfazen bileşiği 17 sentezlendi. Bileşik 15 ile 16'nın aminlerin aşırısı ile reaksiyonundan fosfaza-Schiff bazı bileşikleri 18, 19, 20 ve 21 elde edildi. Elde edilen tüm fosfazen bileşiklerinin bakteri ve maya kültürlerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelendi.

Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin yapıları, element analizi, UV-VIS, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR ve MS spektrumları verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Ayrıca bileşik 5, 6, 9 ve 17'nin yapısı X-ışınları kristallografisi yöntemiyle incelendi.

Anahtar sözcükler: Trimer, tetramer, *spiro*-fosfazen, *bino*-fosfazen, formil-fosfazen, Schiff bazı-fosfazen, spektrum, X-ışınları kristallografisi.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE AMINOLYSIS AND ALCOHOLYSIS REACTIONS OF CYCLOPHOSPHAZENES

Hava ÖZAY

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Ph.D. of Science

Advisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa YILDIZ

23/08/2010, 102

In this work, the aminolysis and alcoholysis reactions of trimer and tetramer were investigated. The aminopodands (**3** and **4**) were synthesized and commercial amines purchased for aminolysis reactions. *Spiro* and *bino* phosphazene compounds (**5**, **6**, **7** and **8**) were synthesized from the reactions of aminopodands with trimer and tetramer. *Gem*-substituted *spiro* and *bino* phosphazene compounds **9** and **10** were synthesized from the reactions of excess *t*-butylamine with compound **6** and **7**. The *bino*-phosphazene compounds **11**, **12**, **13** and *bicyclo*-phosphazene compound **14** were obtained from the reactions of commercial diamines with trimer and tetramer. The fully substituted formyl phosphazene compound **15**, tetrasubstituted formyl phosphazene compound **16** and monosubstituted formyl phosphazene compound **17** were synthesized by the reaction of trimer and hydroxyaldehyde. By the reaction of compound **15** and **16** with excess of amines, Schiff base-phosphazene compounds **18**, **19**, **20** and **21** were prepared. The antimicrobial activities of phosphazene compounds were also screened invitro againts the bacteria and yeast cultures.

The structures of synthesized phosphazene compounds were identified by using datum of element analysis, IR, UV-VIS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR and MS spectroscopy. Besides, the structures of compounds **5**, **6**, **9** and **17** were identified by using the X-ray crystallography method.

Keywords: Trimer, tetramer, *spiro*-phosphazene, *bino*-phosphazene, formyl-phosphazene, Schiff base-phosphazene, spectrum, X-ray crystallography.

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. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması	3
2. 2. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması	3
2. 3. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması	5
2. 4. Fosfazenlerin Sentezi.....	9
2. 5. Fosfazenlerin Reaksiyonları	14
2. 5. 1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	14
2. 5. 2. Fosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları	19
2. 5. 3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	22
2. 5. 4. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları	23
2. 5. 5. Fosfazenlerin Polimerleşme Reaksiyonları.....	23
2. 5. 6. Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları.....	25
2. 6. Halkalı Fosfazenlerde İzomerlik	28
2. 7. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi.....	30
2. 7. 1. İnfrared Spektroskopisi.....	30
2. 7. 2. ³¹P-NMR Spektroskopisi	30
2. 7. 3. X-ışınları Kristallografisi.....	31
2. 8. Polieterlerin ve Sınıflandırılması.....	32
2. 8. 1. Podandların Adlandırılması.....	33
2. 8. 2. Podandların Sentezi.....	34
2. 8. 3. Podandların Fosfazenler ile Reaksiyonları.....	34
2. 9. Fosfazenlerin Antimikrobiyal Özellikleri.....	36
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. 2. Aminopodandların Sentezi	39
3. 2. 2. 1. Dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (3).....	39
3. 2. 2. 2. Trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (4)	39
3. 2. 3. Fosfazenlerin Aminopodandlar ile Reaksiyonları (Fosfoza-Lariat Eterlerin Sentezi).....	40
3. 2. 3. 1. Trimerin Reaksiyonları.....	40
3. 2. 3. 1. 1. 2,2-[Dietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4,6,6- tetraklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>spiro</i>) (5)	40
3. 2. 3. 1. 2. 2,2-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4,6,6- tetraklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>spiro</i>) (6) ve 2,2'- [Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'- dekaklorobisiklo-2λ ⁵ ,2'λ ⁵ ,4λ ⁵ ,4'λ ⁵ ,6λ ⁵ ,6'λ ⁵ -trifos- fazatrien (<i>bin</i>) (7)	41
3. 2. 3. 2. Tetramerin Reaksiyonları	42
3. 2. 3. 2. 1. 2,2-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4,6,6,8,8- heksaklorosiklo -2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ ,8λ ⁵ -tetrafosfazatetraen (<i>spiro</i>) (8).....	42
3. 2. 4. Fosfaza-Lariat Eterlerin <i>t</i> -Butil Amin ile Reaksiyonu	42
3. 2. 4. 1. 2,2-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4-bis(<i>t</i> -butilamino)-6,6- diklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>spiro</i>) (9)	42
3. 2. 4. 2. 2,2'-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4,4',4'-tetrakis(<i>t</i> -butil- amino)-2,2',6,6,6',6'-heksaklorobisiklo-2λ ⁵ ,2'λ ⁵ ,4λ ⁵ ,4'λ ⁵ ,6λ ⁵ ,6'λ ⁵ - trifosfazatrien (<i>bin</i>) (10)	43
3. 2. 5. Fosfazenlerin Diaminler ile Reaksiyonu	44
3. 2. 5. 1. 2,2'-[4,4'-Metilenbis(sikloheksilamino)]- 2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-deka- klorobisiklo-2λ ⁵ ,2'λ ⁵ ,4λ ⁵ ,4'λ ⁵ ,6λ ⁵ ,6'λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>bin</i>) (11) ...	44

3. 2. 5. 2. 2,2'-[4,4'-Metilenbis(2-metilsikloheksilamino)]- 2,2',4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-2 λ^5 ,2' λ^5 ,4 λ^5 ,4' λ^5 ,6 λ^5 ,6' λ^5 - trifosfazatrien (<i>bin</i>) (12)	45
3. 2. 5. 3. 2,2'-[4,4'-Etilendianilino]-2,2',4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo- 2 λ^5 , 2' λ^5 ,4 λ^5 ,4' λ^5 ,6 λ^5 ,6' λ^5 -trifosfazatrien (<i>bin</i>) (13)	45
3. 2. 5. 4. 2,6-[4,4'-Etilendianilino]-2,4,4,6,8,8,-heksaklorobisiklo- 2 λ^5 ,4 λ^5 , 6 λ^5 , 8 λ^5 -tetrafosfazatetraen (14).....	46
3. 2. 6. Fosfazenlerin Fenoller ile Reaksiyonu	47
3. 2. 6. 1. Hekzakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen (15)	47
3. 2. 6. 2. 2,2,4,4-Tetrakis(4-bromo-2-formilfenoksi)-6,6-diklorosiklo- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien (16)	47
3. 2. 6. 3. 2-(6-Metoksi-2-formilfenoksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (17)	48
3. 2. 7. Fenoksiformil Fosfazenlerin Aminler ile Reaksiyonu (Fosfaza- Schiff Bazlarının Sentezi)	49
3. 2. 7. 1. Hekzakis[N-(4-oksibenziliden)-4-morfolinoamin]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - trifosfazatrien (18)	49
3. 2. 7. 2. 2,2,4,4-Tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden) -2-metilpropan-2- amin]-6,6-bis(<i>t</i> -bütilamino)- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien (19).....	49
3. 2. 7. 3. 2,2,4,4-Tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-2- morfolinoetanamin]-6,6-bis(2-morfolinetanamino)- 2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - trifosfazatrien (20).....	50
3. 2. 7. 4. 2,2,4,4-Tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-1-(piperidin-4- yl)metanamin]-6,6-bis(piperidin-4-ilmetanamino)-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 - trifosfazatrien (21).....	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	60
4. 2. 4. ³¹ P-NMR Spektrumları.....	64
4. 2. 5. Element Analizleri	68

4. 2. 6. Kütle spektrumları	68
4. 2. 7. X-ışınları Kristallografisi.....	69
4. 2. 7. 1. Bileşik 5'in X-ışınları Yapısı	69
4. 2. 7. 2. Bileşik 6'nın X-ışınları Yapısı	74
4. 2. 7. 3. Bileşik 9'un X-ışınları Yapısı	80
4. 2. 7. 4. Bileşik 17'nin X-ışınları Yapısı	85
4. 2. 8. UV-VIS Spektrumları.....	90
4. 3. Antimikrobiale Özelliklerin İncelenmesi	90
BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	94
KAYNAKLAR	95
Ekler	I
Çizelgeler	XLVII
Şekiller	XLVIII
Özgeçmiş	XLIX

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Fosfor ve azot atomu arasında bulunan çift bağ ile karakterize edilen fosfazen bileşikleri, yapılarındaki $-N=PX_2-$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak küçük moleküllerden, polimerlere kadar birçok bileşiği içine alan, inorganik bileşiklerin geniş bir sınıfını oluşturur. Fosfazenler açık zincirli veya halkalı yapıda olabilirler. Fosfazen molekülündeki fosfor atomuna bağlı halojenler kolaylıkla süstitüsyon reaksiyonu verdiklerinden dolayı fosfazenlerin kimyası oldukça ilgi çekici olmuştur (Shaw ve ark., 1962).

Fosfazen terimi ilk olarak 1834 yılında Rose tarafından yapılan ve fosfor pentaklorür (PCl_5) ile amonyağın (NH_3) reaksiyonuna dayanan çalışma ile ortaya çıkmıştır (Rose, 1834). Halkalı fosfazen bileşiği ilk olarak 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır (Liebig, 1834). En basit formülü $NPCl_2$ olarak belirlenen bileşiğin, halkalı yapısı ($N_3P_3Cl_6$) ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir (Stokes, 1895). Ancak, bu ilgi çekici bileşik sınıfının daha sonraki çalışmaları spektroskopik metotların gelişimini beklemek zorunda kalmıştır. 1960'lı yıllara kadar fosfazen bileşiklerine yenilerini katmak ve yapılarını incelemek yönünde olan çalışmalar, mor ötesi (UV) spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans, elektron spin rezonans, termal analiz, kütle spektroskopisi, X-ışınları kristallografisi ve diğer gelişmiş tekniklerle günümüzde de sürmektedir.

Fosfazenler ile ilgili çalışmalar endüstriyel, askeri ve tıbbi alanlardaki uygulanabilirlikleri nedeniyle hız kazanmıştır. Bazı florofosfazen türevleri ve polimerleri tutuşmayı önleyici ve geciktirici madde olarak boyalara katılmaktadır. Fosfazen bileşikleri aynı zamanda kemoterapik madde olarak (Finocchiaro ve ark., 1984; Labarre ve ark., 1984), anti HIV ajanı olarak (Siwy ve ark., 2006), elastomerler, zarlar, katı iyonik iletkenler ve inert biyomateryallerin geliştirilmesinde (Ainscough ve ark., 2007), çok merkezli koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesinde (Roesky, 1990; Chandrasekhar ve ark., 2006), sıvı kristal (Allcock ve Kim, 1990; Jaglowski ve ark., 1995) özelliğine sahip malzemelerin hazırlanmasında kullanılabildikleri için oldukça ilgi çekici bir bileşik sınıfıdır.

Polieterler, düz zincirli ve halkalı bileşikler olup oldukça önemli bir bileşik sınıfıdır. Düz zincirli (podand), halkalı monosiklik (coronand ve lariat eter), bisiklik (kriptand), trisiklik (sferand) şeklinde farklı türleri vardır. Polieterler IA ve IIA grubu kationları ile kararlı kompleksler oluştururlar (Pedersen, 1967, 1970). Aynı zamanda

polieterler çözelti ortamında bu katyonları seçimli olarak bağlama özelliğine sahiptirler (Takagi ve Ueno, 1984). Oluşan kompleksler organik çözücülerde çözünebilme özelliğine sahiptir ve bu özellikleri sayesinde bir organik çözücü ile ekstrakte ederek, oluşan bu kompleksleri ayırmak mümkündür. Alkil amonyum tuzları ve nötral organik moleküller ile host-quest türünde seçimli kompleksler oluştururlar (Kyba ve ark., 1977; Moore ve ark., 1977; Newcomb ve ark., 1977). Bu özelliklerinden yararlanılarak optikçe aktif amino asitler ve başka organik moleküller ayrılabilirler.

Sonuç olarak, yukarıda bazı özellikleri ve kullanım alanları verilen fosfazenler ile polieter bileşikleri yalnız olarak dikkate alındığında oldukça ilginç bileşiklerdir. Dolayısıyla polieter grubu içeren fosfazen molekülünün daha ilginç özelliklere sahip olması beklenir. Bunların tamamı dikkate alındığında elde edilecek yeni tür 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, UV-VIS, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, MS spektrum verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Bazı fosfazen bileşiklerinin yapıları X-ışını kristallografisi metoduyla incelendi. Ayrıca bileşik **15** dışındaki tüm fosfazen bileşiklerinin *Bacillus cereus* ATCC 7064, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 11230, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, *Staphylococcus epidermidis* ATCC NRRL 3284, *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Micrococcus luteus* LA 2971, *Proteus vulgaris* ATCC 8427, *Salmonella typhi* ATCC 19430, *Salmonella typhimurium* CCM 5445, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Pseudomonas fluorescens* ATCC 17400, *Listeria monocytogenes* ATCC 19117 bakteri ve *Rhodotorula rubra* DSM 70403, *Debaryomyces hansenii* DSM 70238, *Hanseniaspora guilliermondii* DSM 3432, *Kluyveromyces fragilis* NRRL 2415, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 90018, *Candida tropicalis* ATCC 13803 maya kültürlerine karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelendi.

BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2. 1. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfor-azot bileşikleri en temel olarak fosfor ve azot arasındaki bağ türü (bağ sayısı)'ne göre sınıflandırılır. Genel olarak -P-N- grubu içeren bileşikler fosfazan, -P=N- grubu içeren bileşikler fosfazen ve -P≡N- grubu içerenler fosfazin olarak adlandırılırlar. Bu grupların temel bileşikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

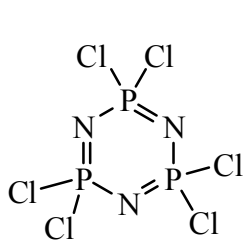
Çizelge 1. İçerdiği bağ sayısına göre fosfor-azot bileşikleri

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

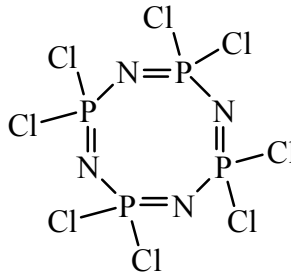
Fosfazen bileşikleri açık zincirli, halkalı ve polimerik olarak üç gruba ayrılır. Açık zincirli fosfazenler (R)-NH=PX₃ veya X₂P(Y)-N=PX₃ formülleri ile halkalı fosfazenler ise (NPX₂) genel formülü ile gösterilir (Allcock, 1972). Halkalı fosfazenler -N=PR₂ biriminin tekrarlanmasıyla oluşan doymamış bir halkalı yapıdır. Halka fosfor ve azot atomlarının tekrarlanmasıyla oluşur (Chandrasekhar, 2005).

2. 2. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması

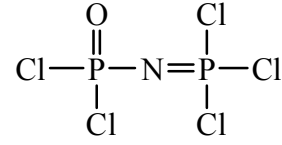
Fosfor ve azot atomu arasında bulunan çift bağ ile karakterize edilen fosfazen bileşikleri halkalı yapıda olabildikleri gibi açık zincirli yapıda da olabilirler. Açık zincirli fosfazenler ile ilgili çalışmalar literatürde az bulunmasına rağmen halkalı fosfazenler üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır. Açık zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşerek polifosfazenleri oluştururlar. Polimerik fosfazenler düz zincirli olabileceği gibi, çapraz bağlı halkalı yapıda da olabilirler. Yukarıda bahsedilen fosfazen türevlerine aşağıdaki bileşikler örnek verilebilir.



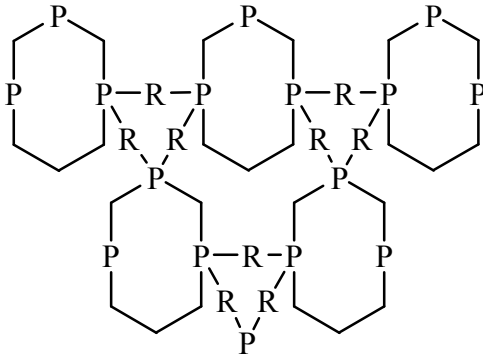
Halkalı



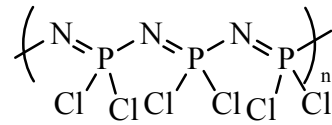
Halkalı



Düz Zincirli

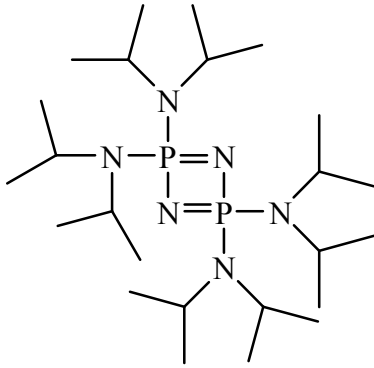


Halkalı Polimerik

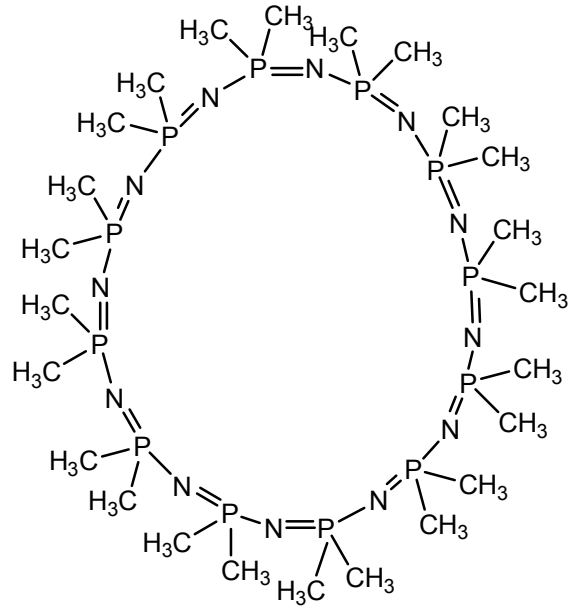


Düz Zincirli Polimerik

Halkalı fosfazener $-N=PR_2-$ biriminin tekrarlanmasıyla oluşan doymamış inorganik halkalı yapılardır. Mümkün olan en küçük halkalı fosfazener dört üyedir. Ancak dört üyeli halkaya pek sık rastlanmaz ve halkanın kararlılığı yalnızca $[NP(CH_3NCH_3)_2]_2$ molekülünde olduğu gibi fosfor atomu üzerinde sterik engelli grupların bağlı olması durumunda mümkündür. En sık rastlanan halkalı fosfazener bileşikleri altı ve sekiz üyedir. Yapısal olarak aydınlatılan en geniş halka sistemi yirmi dört üyeli permetil ($[NP(CH_3)_2]_{12}$) halkasıdır (Chandrasekhar, 2005). En küçük ve en büyük halkalı fosfazener bileşiği aşağıda verilmiştir.



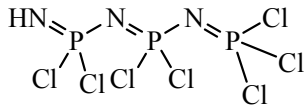
En Küçük Halkalı Fosfazen Bileşiği



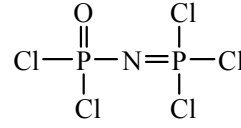
En Büyük Halkalı Fosfazen Bileşiği

2. 3. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması

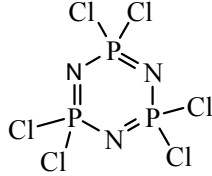
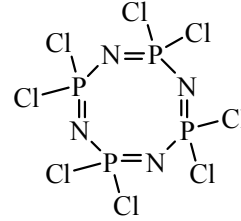
Fosfazen bileşikleri için fosfonitrilik klorür ismi Stokes tarafından önerilmiş olup $N_3P_3Cl_6$ bileşiği; fosfonitrilik klorür'ün trimeri, trimerik fosfonitrilik klorür ve tri(fosfonitril)heksaklorür olarak adlandırılmıştır. Fosfazen bileşikleri için halen kabul edilen adlandırma sistemi Shaw ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Shaw ve ark., 1962). 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. Halkalı fosfazenlerde süstitüentlerin adından sonra -siklo ön eki kullanılır. Numaralandırma azot atomundan başlatılır. Altı üyeli halkalar siklofosfazatrienler ve sekiz üyeli halkalar siklofosfazatetraenler olarak adlandırılır. Aşağıda fosfazen bileşiklerinin adlandırılmalarına bazı örnekler verilmiştir.



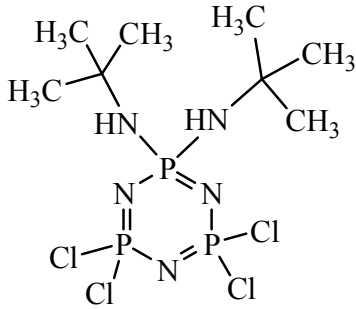
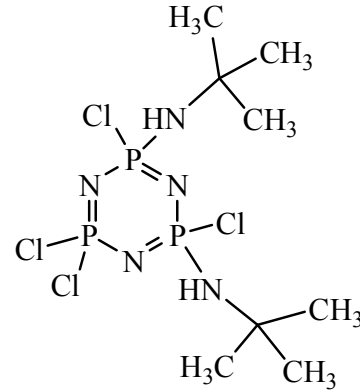
2,2,4,4,6,6,6-Heptaklorotрифосфаз-1,3,5-trien



1,1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen

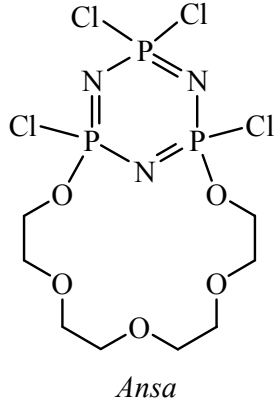
2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklofosfaza-1,3,5-trien
(Trimer)2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklofosfaza-1,3,5,7-tetraen
(Tetramer)

Bu sistemde adlandırmada bileşik isimleri çok 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. Aşağıda bu adlandırma sistemine göre adlandırılmış bileşiklere örnekler verilmiştir (Bartlett ve ark., 2006).

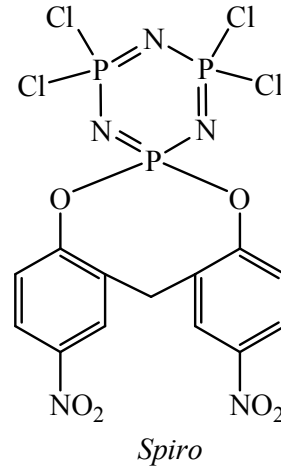
Bis(*t*-butilamino)-tetraklorosiklotрифосфазen
(*Geminal*)Bis(*t*-butilamino)-tetraklorosiklotрифосфазen
(*Non-geminal*)

Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise *geminal*, farklı fosfor üzerinde ise *nongeminal* bileşiktir. Birden fazla fonksiyonlu grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerle $(NPCl_2)_{3,4}$ 'ün reaksiyonundan oluşmuş fosfazenlerde, süstitüentın iki ucu aynı fosfora bağlanırsa *spiro*, farklı fosforlara bağlanırsa *ansa* terimleri kullanılır. Ayrıca, son zamanlarda fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için

sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çift bağın sayısı Latince belirtildikten sonra -en eki eklenir. Bu ifadede ($n\lambda^m$), n bileşikteki fosforun numarasını, λ^m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir. Bu bileşiklere ve adlandırma sistemine örnek olarak aşağıdaki bileşikler verilebilir (Beşli, 2005; Hökelek ve ark., 2000).

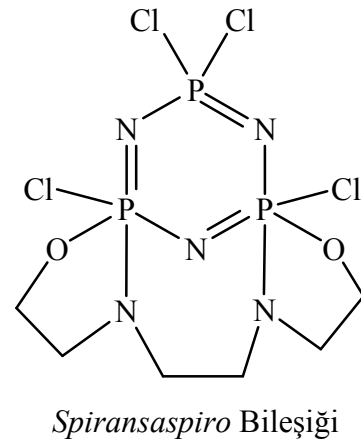
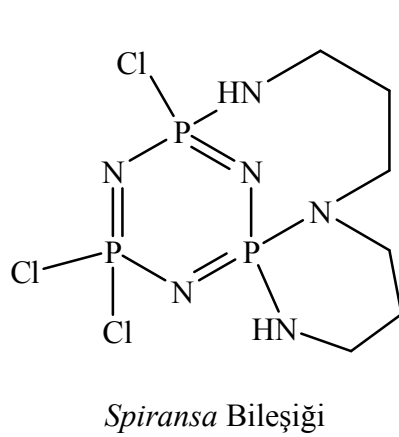


2,4-[Oksi(tetraetilenoksi)]-2,4,6,6,-
tetraklorosiklotrifosfazen

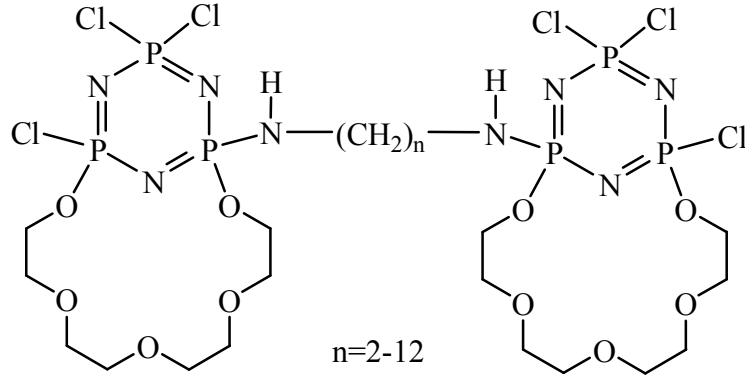


2,2-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6-
tetraklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien

İkiden fazla fonksiyonel grup ihtiva eden sübstitüentlerin fosfazen bileşiğine bağlanmasıyla meydana gelen bir durumdan da söz edilebilir. Bu tür bir sübstitüent fonksiyonel grubunun iki ucunun aynı fosfora, diğerinin ise başka fosfora bağlanması sonucu oluşan bileşik *spiransa* olarak adlandırılır. Bu bileşiklere birkaç örnek aşağıda verilmiştir (Bilge ve ark., 2006).

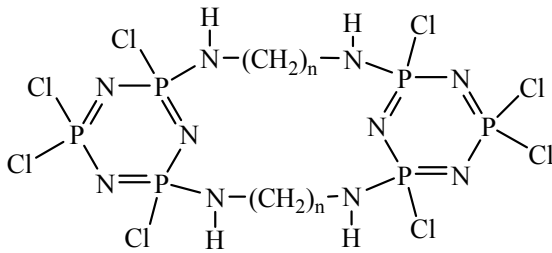


İki fonksiyonlu gruba sahip bileşikler kullanılarak iki fosfazen molekülünün bir köprü ile birbirine bağlanmasıyla oluşan bileşikler *binö*, iki köprü ile birbirine bağlanmasıyla oluşan bileşiklere de *dibinö* bileşikler adı verilir. Bu fosfazen türevlerine aşağıda örnekler verilmiştir (Davies ve ark., 2000).

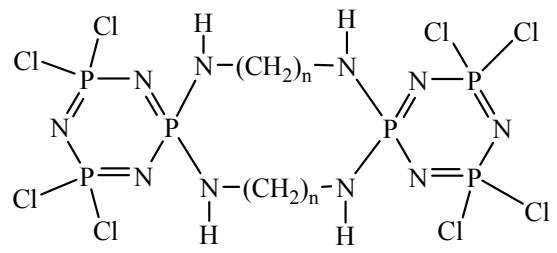


Binö Bileşiği

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



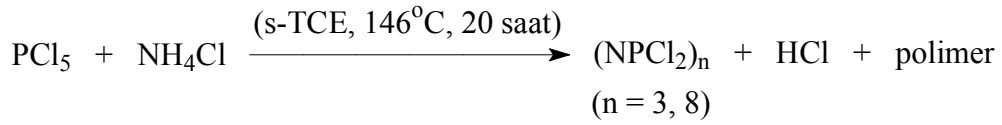
Nongeminal-dibinö Bileşiği



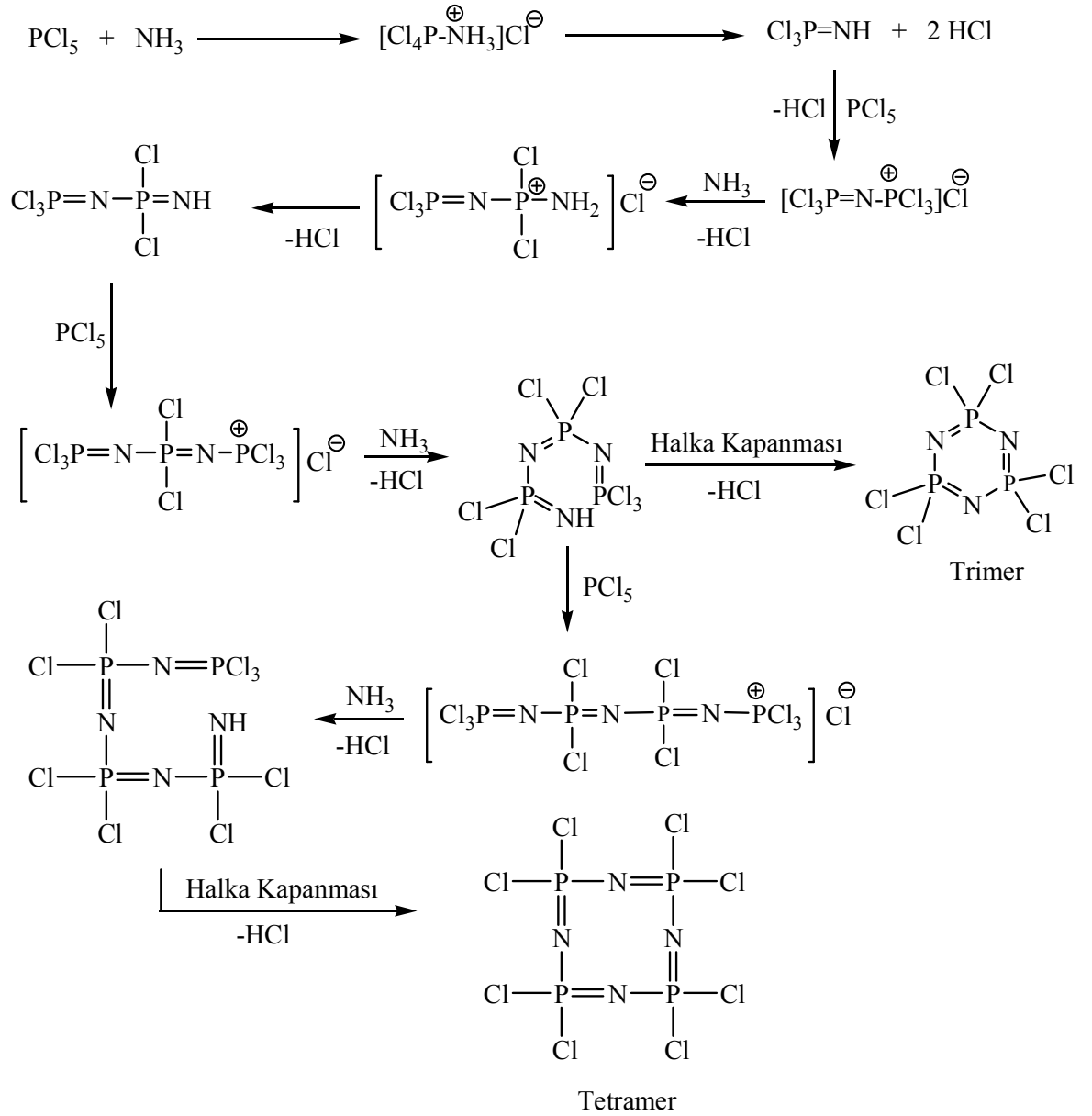
Geminal-dibinö Bileşiği

2. 4. Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenler, amonyum klorür (azot kaynağı) ile fosfor pentaklorür'ün (fosfor kaynağı) simetrik tetrakloroetan (s-TCE) veya klorbenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde kaynatılmasından elde edilir. Bu çözücülerde fosfor pentaklorür çözünürken amonyum klorür çözünmez. Bu nedenle bütün reaksiyon heterojen bir ortamda gerçekleşir. Oldukça karmaşık bir reaksiyon olan bu reaksiyon sonucunda halkalı ve açık zincirli ürünlerin bir karışımı elde edilir.



Yukarıdaki reaksiyon sonucu elde edilebilecek halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir (Shaw ve ark., 1962; Walker, 1972). Önerilen bu mekanizmada reaksiyon ortamında amonyum klorürden amonyak oluştuğu farz edilmiştir.

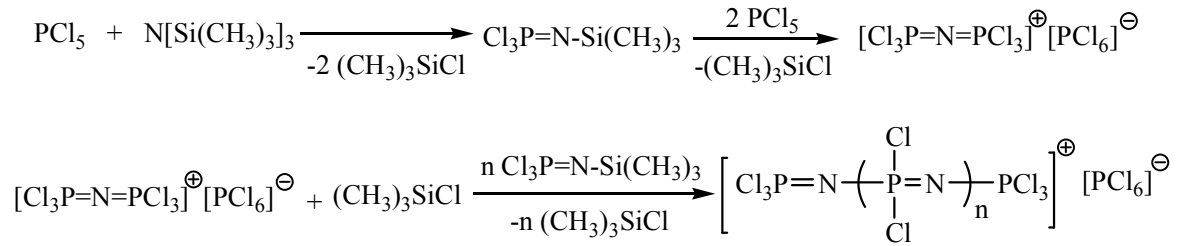


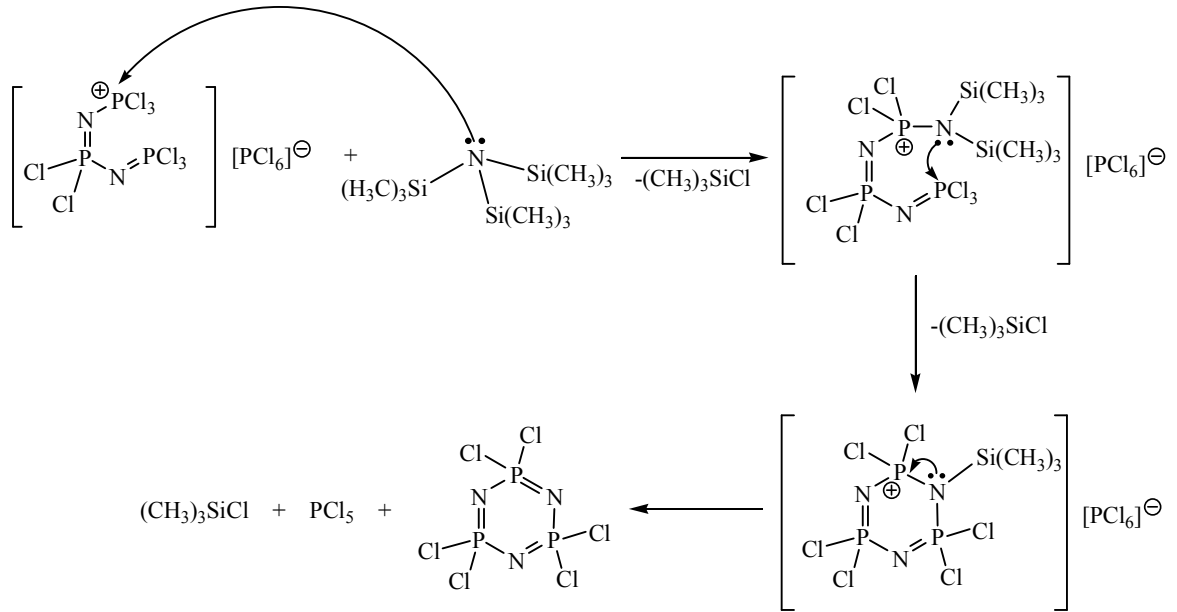
Reaksiyonun ana ürünleri olan halkalı trimer $[(\text{PCl}_2)_3]$, e.n. 114°C] ve tetramer $[(\text{PCl}_2)_4]$, e.n. $123,5^\circ\text{C}$] bileşiklerinin yanında yan ürün olarak az miktarda büyük halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri de elde edilir. Trimer ve tetramer bileşikleri kararlılırlar ve reaksiyon karışımından indirgenmiş basınçta destilasyon ile ya da kolon kromatografisi gibi yöntemler kullanılarak saflaştırılırlar.

Amonyum klorür ve fosfor pentaklorürürün yukarıdaki reaksiyonundan ana ürün olarak halkalı fosfazenlerin oluşmasının sebebi reaksiyon ortamı ele alınarak açıklanabilir. Bu reaksiyon bir çözücü ortamında gerçekleştirilmektedir ve bu nedenle de seyreltik bir reaksiyon ortamı söz konusudur. Bu nedenle reaksiyon ortamında moleküller arası

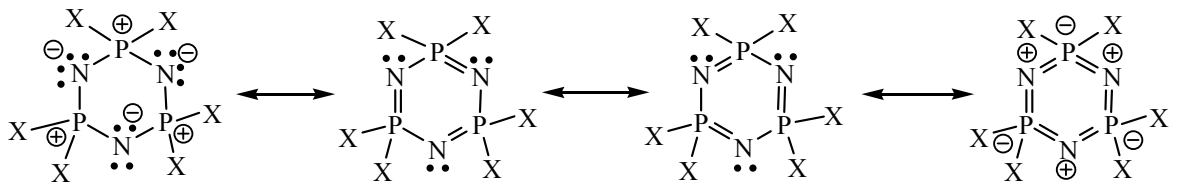
reaksiyonlar molekül içi reaksiyonlara kıyasla daha yavaştır. Zincir uzamasına karşın, zincir kapanması ve bunun bir sonucu olarak halka oluşumu moleküllerin çözücü tarafından birbirlerinden uzaklaştırılmasıyla desteklenmektedir. Aksine, eğer seyreltik olmayan hatta çözücünün kullanılmadığı reaksiyonlarda açık zincirli türlerin oluştuğu bilinmektedir (Chandrasekhar, 2005).

Son yıllarda $N_3P_3Cl_6$ (trimer)'nin sentezine alternatif bir yöntem olarak tris(trimetilsilil)amin ile fosfor pentaklorürün reaksiyonuna dayanan bir yöntem geliştirilmiştir (Allcock ve ark., 1997). Bu reaksiyon kullanılarak uygun şartlar sağlandığında halkalı ve açık zincirli polifosfazenlerin sentezi gerçekleştirilebilmektedir. İlk aşamada $N(Si(CH_3)_3)_3$ 'in fosfor pentaklorür ile reaksiyonundan $Cl_3P=NSi(CH_3)_3$ oluşur. Sonraki basamakta $Cl_3P=NSi(CH_3)_3$ fosfor pentaklorürün iki molü ile reaksiyona girer ve bir ara ürün oluşur. Zincir uzaması bu ara ürün ile $Cl_3P=NSi(CH_3)_3$ arasındaki reaksiyonla gerçekleşir. Daha sonra halka kapanmasıyla trimer elde edilir. Reaksiyonlara ait denklemler ve halka kapanmasına ait mekanizma aşağıda verilmiştir (Chandrasekhar, 2005).

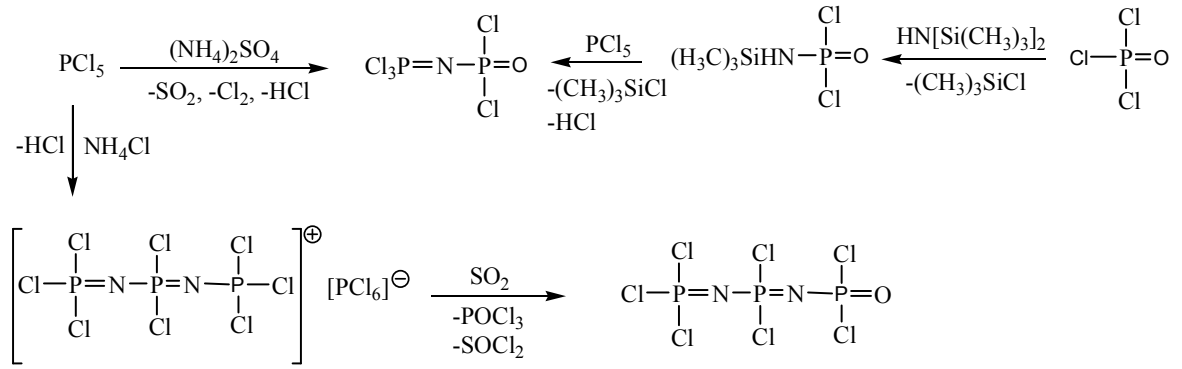




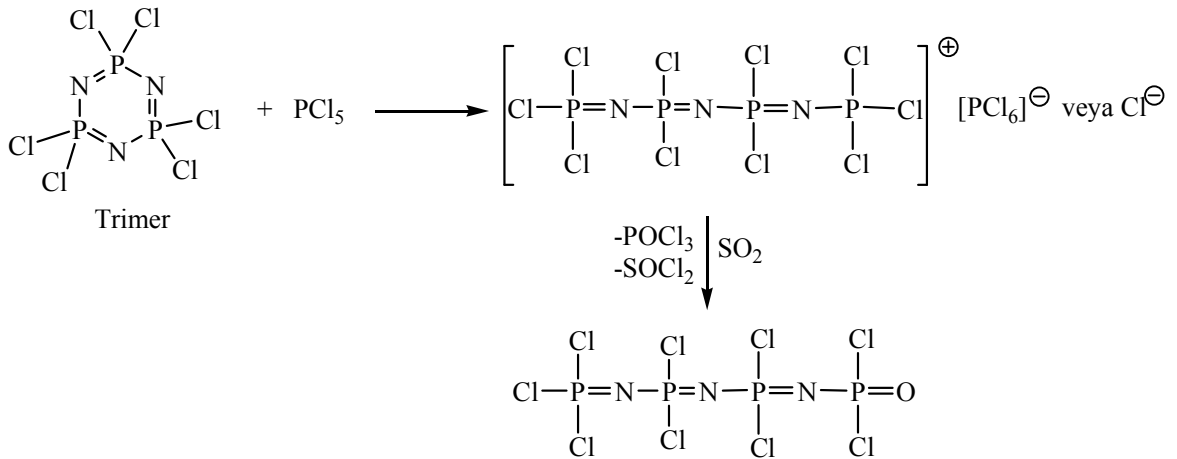
Halkalı fosfazenler, düz zincirli fosfazenlere kıyasla daha kararlıdır. Bu kararlılığın sebebi halkalı yapıda elektron delokalizasyonudur. Aşağıdaki rezonans formüllerinde görüldüğü gibi, π -bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π -elektron yoğunluğu azalmıştır (Allen, 1991).



Düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi ile ilgili ilk metod 1960 yılında Kahler tarafından önerilmiştir. Reaksiyon ortamında $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+[\text{PCl}_6]^-$ ara ürününün oluştuğu ve bu ürünün SO_2 ile yükseltgenmesiyle $\text{Cl}_3\text{P-N=P(O)Cl}_2$ 'e dönüştüğü bulunmuştur (Emsly ve ark., 1971). Literatürde aşağıda verilen reaksiyonlara göre düz zincirli iki, üç ve dört fosfor ihtiva eden fosfazenler elde edilmiştir (Allcock ve ark., 1985).



Düz zincirli fosfazenler aynı zamanda halkalı fosfazenlerden halka açılması reaksiyonu ile de elde edilebilirler. Yağimsı düz zincirli polimerler, $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ (trimer)'nin PCl_5 ile 5:1 oranında ısıtılmasıyla elde edilebilirler. $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_{11}$ ve $\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_{13}$ bileşikleride bu reaktiflerin 1:1 ve 1:1,9 mol oranında alınıp, $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılmasıyla hazırlanabilirler (Gleria ve De Jaeger, 2001).



Yukarıda verilen reaksiyonda görüldüğü gibi trimerin, PCl_5 ile reaksiyonundan düz zincirli fosfazenler elde edilebilir.

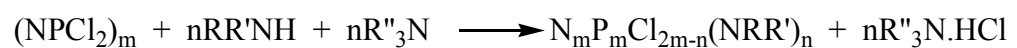
2. 5. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Fosfazen reaksiyonlarının büyük bir kısmı, fosfor üzerindeki süstituentlerin nükleofillerle (-OH, -OR, -RNH₂ veya R, vb.) yer değiştirmesini kapsar. Halojenohalkalıfosfazenlerde flor, klor veya bromun bir nükleofille yer değiştirme reaksiyonu oldukça önemlidir. Yer değiştirme reaksiyonları ile çok çeşitli yan grulu halkalıfosfazenler hazırlanabilir. Üç farklı fosfazen bileşiği olan N₃P₃F₆, N₃P₃Cl₆ ve N₃P₃Br₆ arasındaki reaksiyona girme eğilimi -P-Br > -P-Cl > -P-F sırasında azalmaktadır. Klorohalkalıfosfazenlerde sekiz üyeli bir halkaya sahip N₄P₄Cl₈ (tetramer) bileşiği, altı üyeli bir halkaya sahip N₃P₃Cl₆ (trimer) bileşiğinden daha reaktiftir. Klorohalkalıfosfazenler aminler, alkoller ve fenollere karşı oldukça reaktiftirler. Bu bileşiklerin yeterli miktarı ile fosfazenlerin reaksiyonunda halkadaki tüm klorların yer değiştirmesi mümkündür (Chandrasekhar, 2005).

2. 5. 1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

İlk aminoliz deneyleri, Hoffman ve Couldrige tarafından gerçekteşirilmifitir (Shaw ve ark., 1962). Daha sonra bu konudaki çalışmalar genişleyerek sürmüş ve büyük süstitüent içeren aminlerin daha zor aminoliz reaksiyonu verdikleri sonucuna varılmifitir.

Halojenohalkalıfosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar (Nükleofilik Süstitüsyon reaksiyonları) üzerinde en çok çalışılan reaksiyonlardır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları S_N¹ ve S_N² mekanizmaları üzerinden yürür. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) ve 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan hidroklorik asidi tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir. Bu reaksiyonlara ait genel denklemler aşağıda verilmiştir.

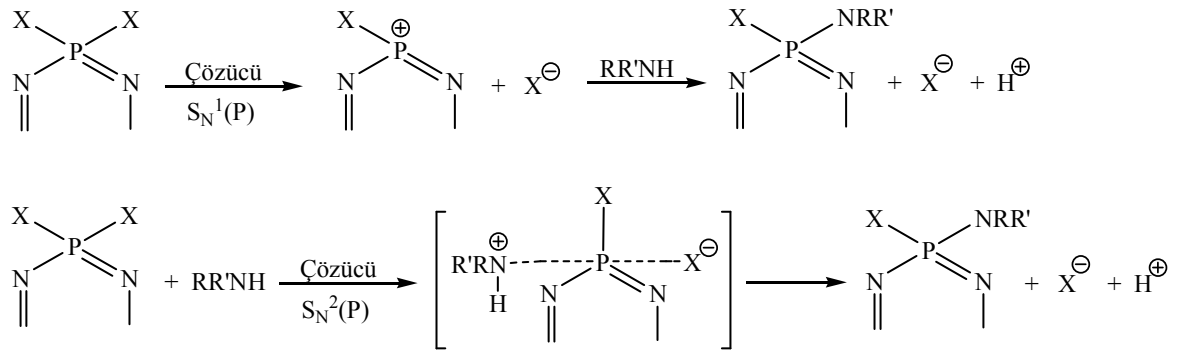


Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları, amin-çözücü ve süstitüsyon durumuna bağlı olarak iki şekilde gerçekleşebilir:

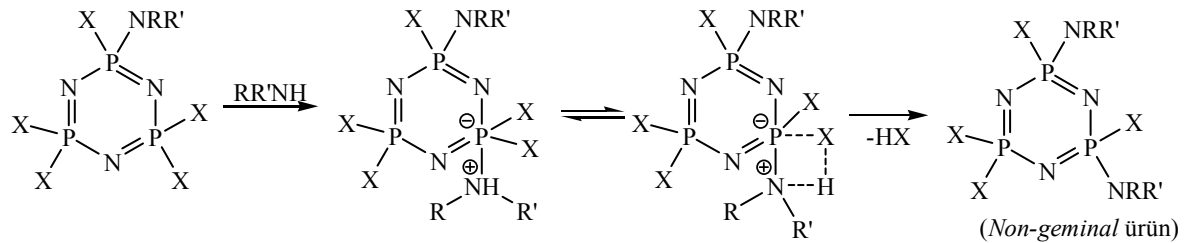
i) Aynı fosfor atomu üzerinden gerçekleşen süstitüsyon – *geminal*

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

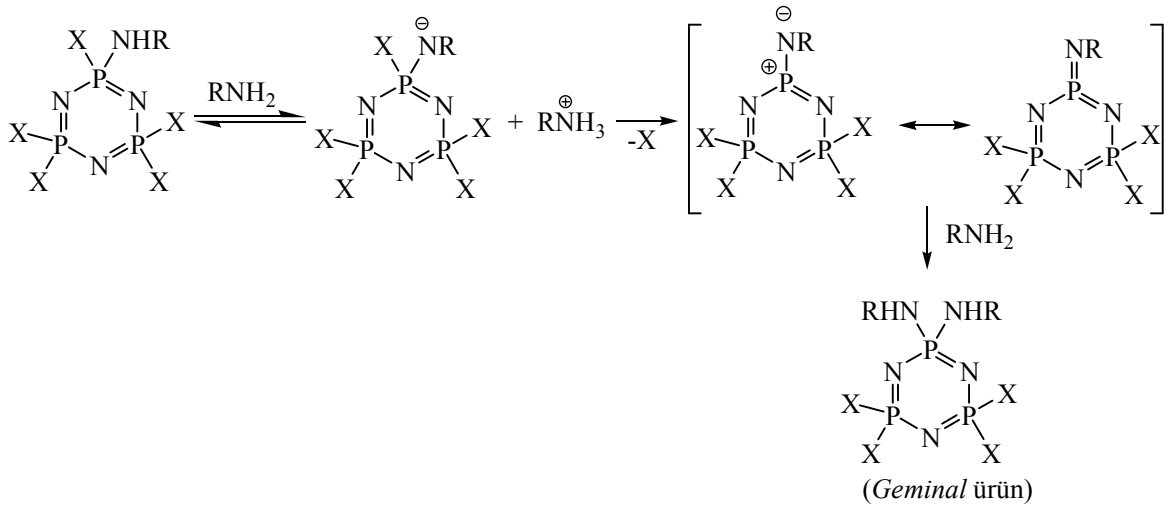
Genellikle klor atomlarının primer ve sekonder aminlerle yer değiştirmesi sonucu *geminal* ve *non-geminal* bileşikler oluştuğu gözlenmiştir. Bu reaksiyonlar için $S_N^1(P)$ ve $S_N^2(P)$ olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir. Reaksiyonun yürüyüşünde her iki mekanizmada rol oynayabilir. (Allcock, 1972; Lensink ve ark., 1984).



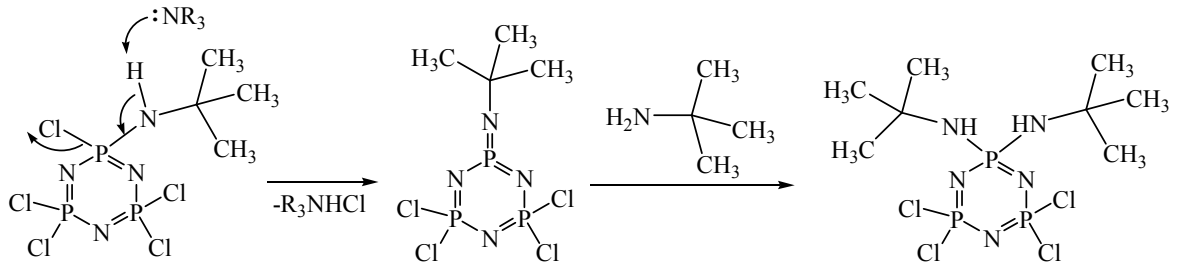
Reaksiyon ortamında yeterli amin bileşiğinin bulunması ile yukarıdaki reaksiyonlar sonucu *non-geminal* ürün oluşur. Bu reaksiyon için mekanizma aşağıda verilmiştir.



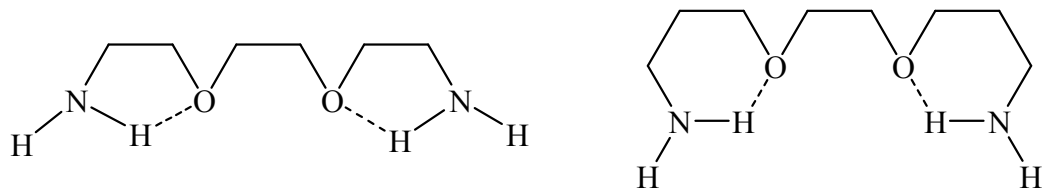
Bir çok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal aktifliği büyük primer aminlerin *nongeminal* ürünler; amonyak ve *t*-bütilaminin *geminal* ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve *N*-metilanilin hem *geminal* hem de *nongeminal* ürünler verdiği gözlenmiştir (Lensink ve ark, 1984). Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan *t*-bütilaminin *geminal* ürünler vermesi durumunun açıklanması için literatürde proton kopması klorür eliminasyonu (proton abstraction chloride elimination) mekanizması önerilmiştir (Allcock, 1971; Lensink ve ark, 1984).



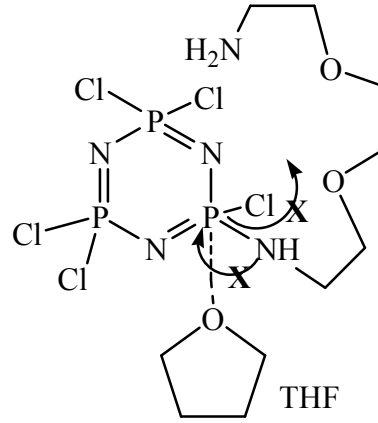
Trimer ile *t*-bütilamin'in reaksiyonundan *geminal* (*gem*-N₃P₃Cl₄(NH-Bu^t)₂) ürün oluşumu mekanizmasında monosüstitüe N₃P₃Cl₅(NH-Bu^t) ürün meydana geldikten sonra azot üzerinden protonun ayrıldığı varsayılmaktadır. Bu, yukarıda verilen mekanizmada da görüldüğü gibi üç koordinasyonlu fosforamin ara ürününün oluşumuna neden olur. Bu ara üründe fosfor sterik olarak gergin ve aynı zamanda oldukça elektrofiliktir. Bu nedenle ikinci nükleofilin bu fosfora bağlanmasıyla *geminal* ürün oluşur. Bu mekanizmada hidroklorik asit ayrılması yavaş bir adım olduğu için reaksiyon S_N¹(P) mekanizması üzerinden yürür. Monosüstitüe ürünlerdeki protonun koparılması için aşağıda verildiği gibi trietilamin gibi bir baz kullanılarak reaksiyon hızlandırılabilir (Chandrasekhar, 2005).



Fosfazenlerin aminlerle reaksiyonundan birden fazla ürün oluşabilmektedir. Fakat stereospesifik (bir tür izomerle etkileşme, bir tek yapının oluşması) reaksiyonların yapılması mümkündür. Örneğin, fosfazenlerle dioksidiaminlerin çeşitli çözücü ortamlarında stereospesifik reaksiyonlar verdikleri gözlenmiştir (El Bakılı ve ark., 1989). Dioksidiamin bileşiği ile trimer; tetrahidrofuran (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.

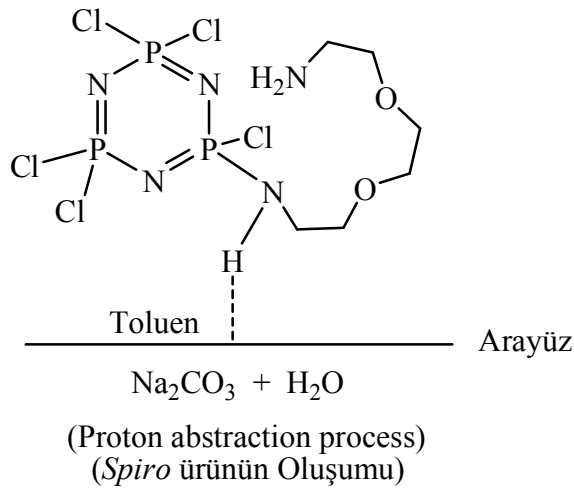


THF ortamında trimer ile dioksiaminler *ansa* bileşiği verirken, Toluen-Sodyum karbonat (sulu) karışımında *spiro* yapının tercih edildiği, organik çözücü karışımlarında ise her iki yapının da oluşabildiği belirtilmiştir.



(Ansa ürününün oluşumu)

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi, THF ile fosfor arasında $d\pi\text{---}\pi$ bindirmesinden dolayı, serbest amin azotu ile fosfor arasında ikinci bağın oluşarak klorun ayrılması güç olduğu için bifonksiyonel grubun diğer ucu başka fosfora bağlanarak *ansa* bileşiği meydana gelir.

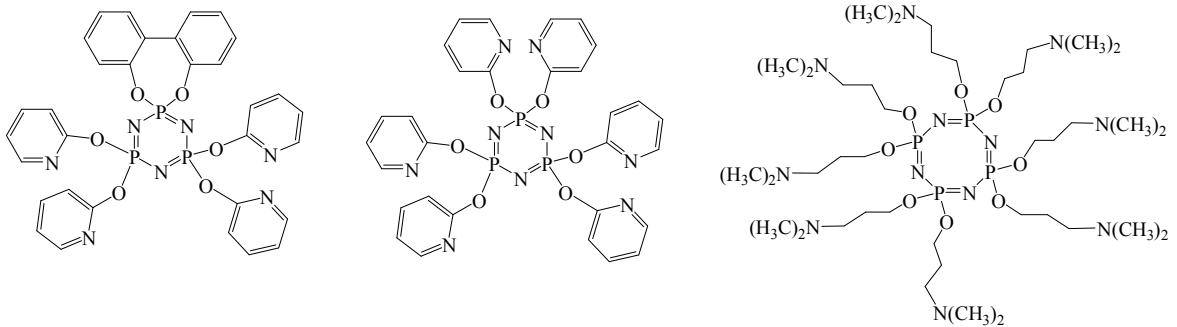


Toluen-sodyum karbonat çözeltisi ortamında ise dioksidiaminler ile trimer, *spiro* bileşiği oluşturmaktadır. Buna sebep olarak ise; toluen-sodyum karbonat çözeltisi ortamında, fosfora bağlanmış olan amin protonunun, sulu çözelti ile hidrojen bağı yaparak bifonksiyonel grubun kendisine daha yakın olan 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 (El Bakılı ve ark, 1989).

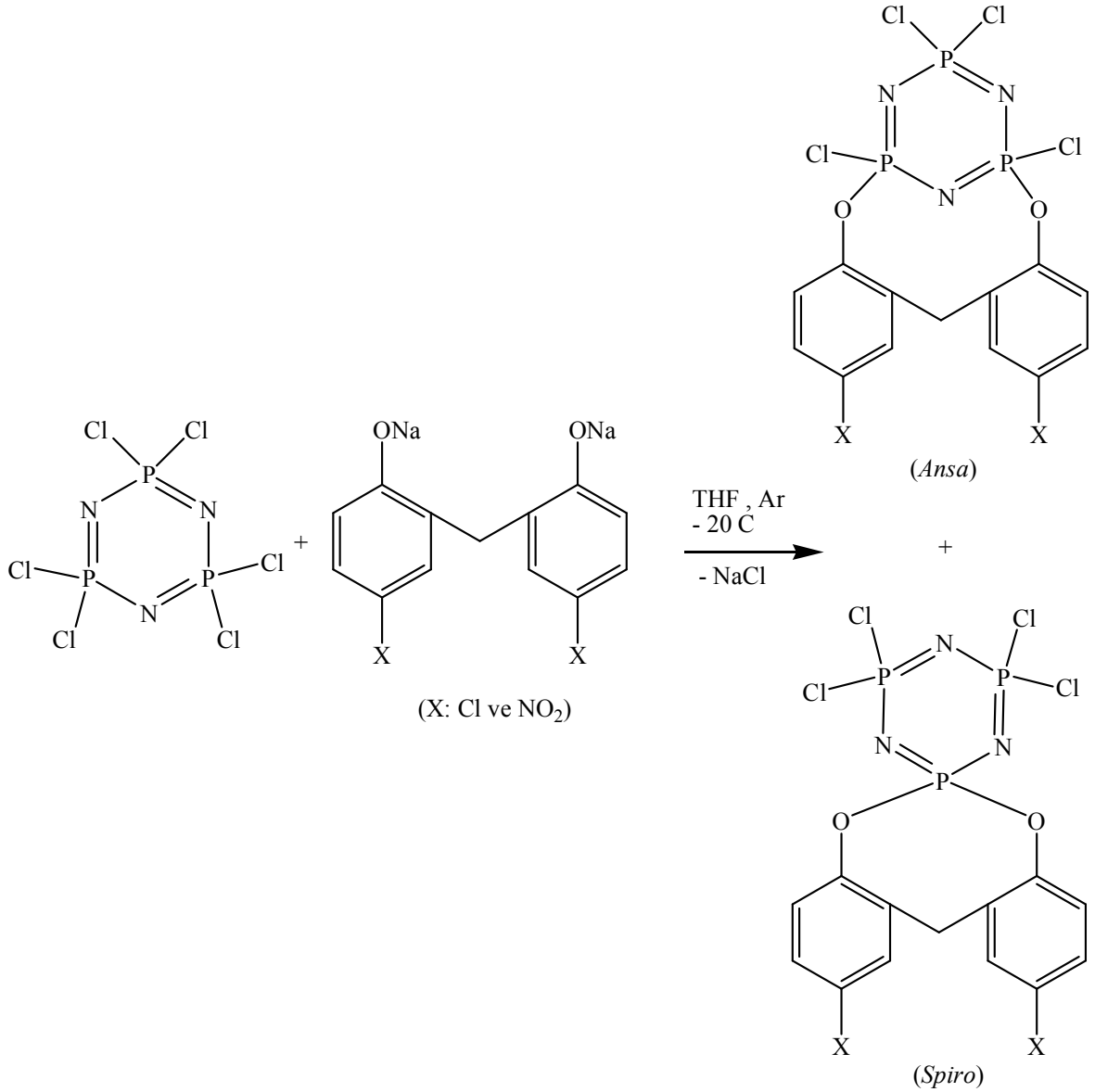
2. 5. 2. Fosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları

Fosfazenlerin alkol ve fenoller gibi reaktiflerle yer değiştirme reaksiyonları kolaylıkla gerçekleşir. Alkoller ve fenollerle olan sübstitüsyon reaksiyonları *nongeminal*, tiyolatlarla olan sübstitüsyon reaksiyonları ise *geminal* olarak gerçekleşir. Aromatik alkollerle olan reaksiyonlar genel olarak “Fenoliz Reaksiyonları” olarak adlandırılırlar. Alkoliz reaksiyonlarında genellikle serbest alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları hazırlanır ve reaksiyon ortamında sodyum klorür oluşur. Serbest alkol veya fenol kullanıldığı durumlarda ortamdaki hidrojen halojenürleri tutmak ve reaksiyonun aktifliğini arttırmak için trietilamin veya potasyum karbonat kullanılır (Sournies, 1989). Aminoliz reaksiyonlarında olduğu gibi alkoliz reaksiyonlarında da kullanılan alkol veya fenol bileşiğinin –OH grubu sayısına bağlı olarak farklı fosfazen türevleri elde edilebilir.

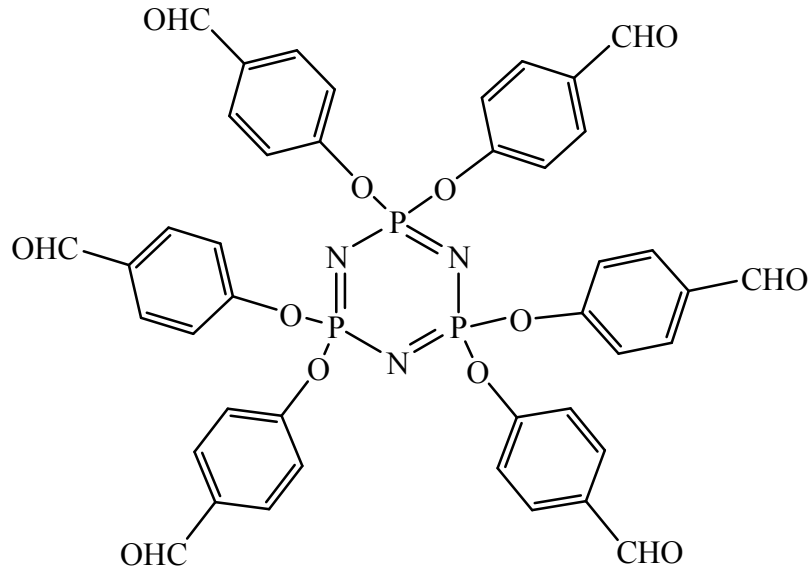
Tamamen sübstitüe ariloksi türevleri üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve aşağıda verildiği gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip hekza-sübstitüe fosfazen türevleri elde edilmiştir (Chandrasekhar ve ark., 2008, 2006; Omotowa ve ark., 2004). Tamamen sübstitüe alkoksi ve ariloksihalkalıfosfazenler en sık rastlanan ürünler olmasına rağmen, bazı reaksiyonlarda penta- ve daha az sübstitüe türevleri de elde etmek mümkündür. Örneğin $N_3P_3Cl_6$ (trimer) ile NaOR (R= -Ph, -C₆H₄CHO) arasındaki reaksiyonda bir P-Cl bağı içeren penta-sübstitüe halkalıfosfazenler elde edilebilir (Chandrasekhar, 2005).



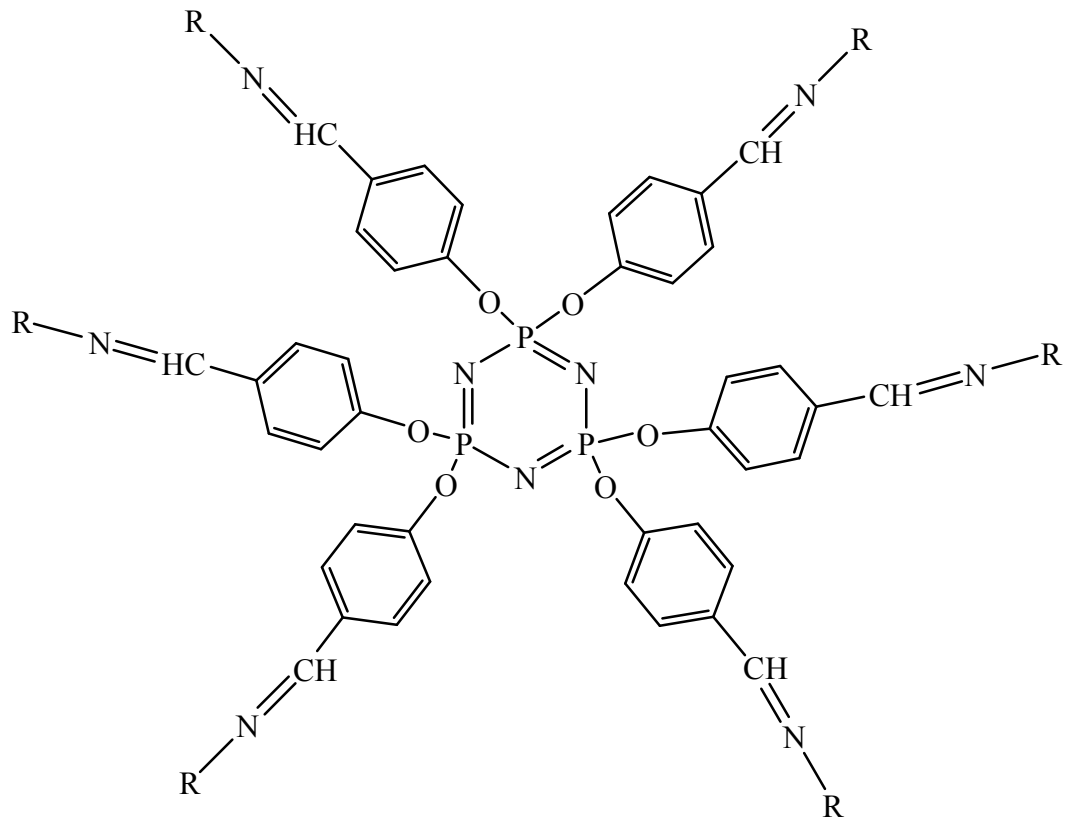
Trimerin bisfenoller ile kısmi süstitüsyon reaksiyonları çalışılmıştır (Hökelek ve ark., 2000 ve 2001; Yıldız ve ark., 2005). Elde edilen bileşiklerin yapıları X-ışınları kristallografisi metoduyla incelenmiştir. Reaksiyonlar sonucu aşağıda verildiği gibi iki (*spiro* ve *ansa*) ürünün oluştuğu gözlenmiştir.



Trimerin formil fenoller ile tam süstitüsyon reaksiyonlarından aşağıdaki formüllerde verildiği gibi formil fosfazenler (Moriya ve ark., 1998 ve 2000; Cui ve ark., 2004; Tümer ve ark., 2008) ve formil fosfazenlerin çeşitli aminler ile reaksiyonundan ise fosfaza-Schiff bazı bileşikleri sentezlenerek yapıları aydınlatılmıştır (Siwy ve ark., 2006; Aslan ve ark., 2008).



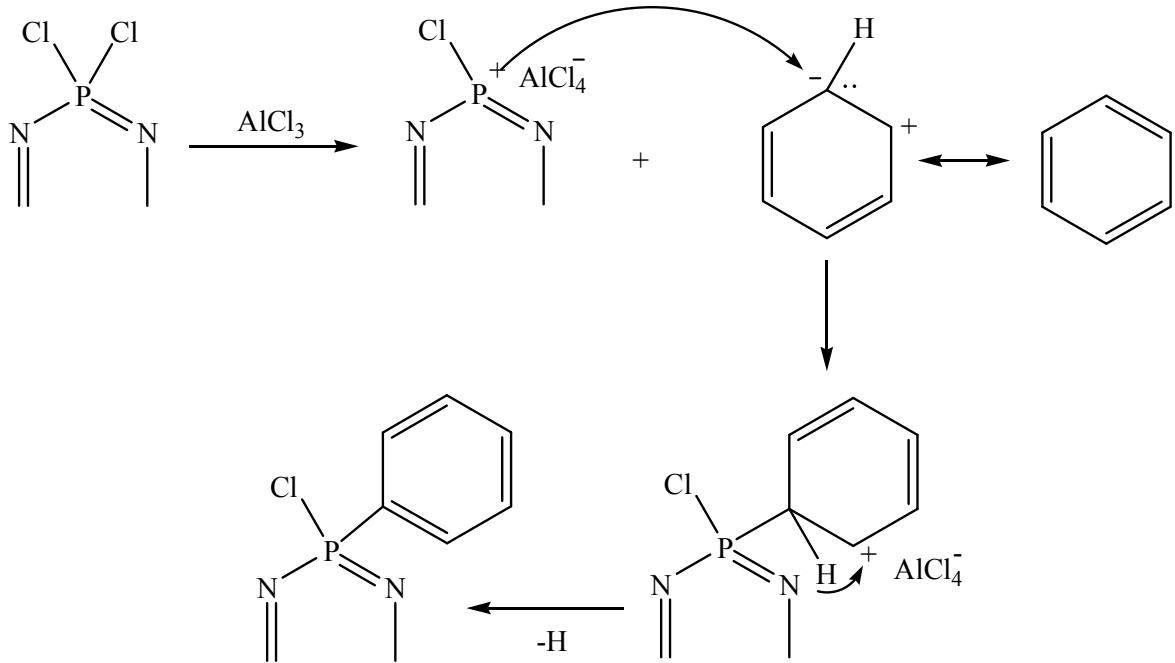
Hekzakisformil fosfazen



Hekzakis Schiff bazı fosfazen

2. 5. 3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları

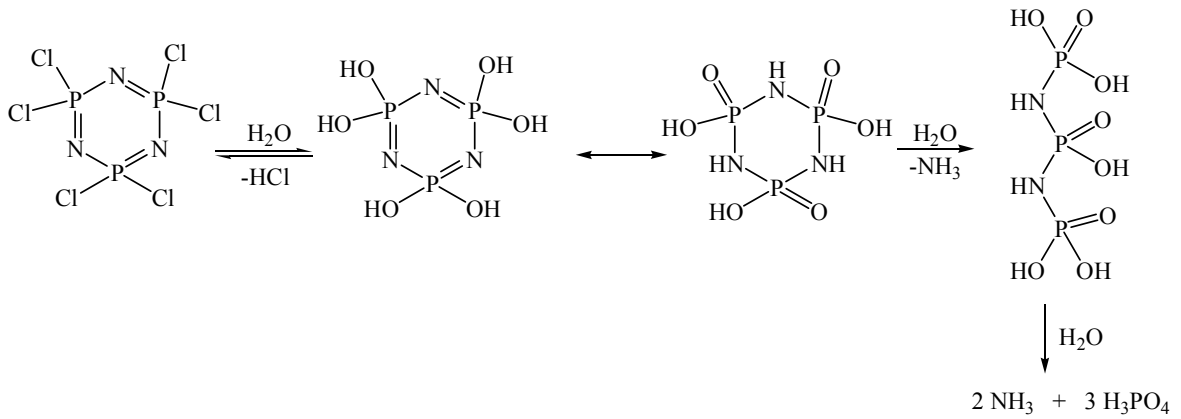
Fosfazenler ile Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarının ilginç yanı mono-, tris- veya pentakis- aril türevlerinin meydana gelmemesidir. İlk olarak trimerin AlCl_3 ile benzen içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -trifosfazatrien elde edilmiştir (Bode ve ark., 1942). Aynı reaksiyondan tetrafenil bileşiği altı hafta kaynatılarak %46 verimle, hekzafenil bileşiği ise yine altı haftalık sürede %6 verimle elde edilmiştir. Benzer yöntemle bistolil ve tetra-*p*-klorofenilgibi fosfazen türevleri elde edilmiştir (Acock ve ark, 1964). Alüminyum triklorür katalizörü, bu reaksiyon için gereklidir. Eğer katalizör olmazsa $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer) bileşiği reaksiyon vermeden nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizör, fosfor üzerindeki klor iyonunu fosfordan uzaklaştırarak fosfor üzerinde pozitif yüklü bir merkez oluşturur. Daha sonra oluşan pozitif merkez benzen halkasıyla etkileşerek aşağıdaki gibi fenilfosfazen meydana gelir.



2. 5. 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, halkalıfosfazen bileşiği uzun süre hidrolize maruz bırakıldığında bozulmaktadır (Stokes, 1895).

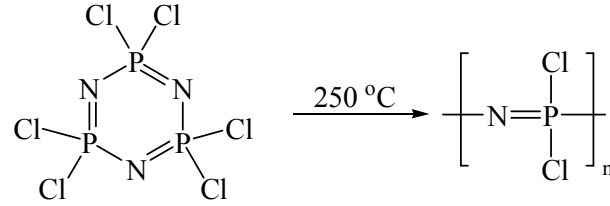
Trimer'in ($N_3P_3Cl_6$) hidroliz reaksiyonu oldukça hızlı olup $N_3P_3(OH)_6$ 'nın oluşumuna neden olur. Daha sonra bu ürün tautomeri ile metafosfamik asit $[NHP(O)OH]_3$ 'e ve hidrolizin devamında da parçalanarak son olarak fosforik asit ile amonyak'a dönüşür (Chandrasekhar, 2005). Bu reaksiyona ait denklem aşağıdaki gibidir.



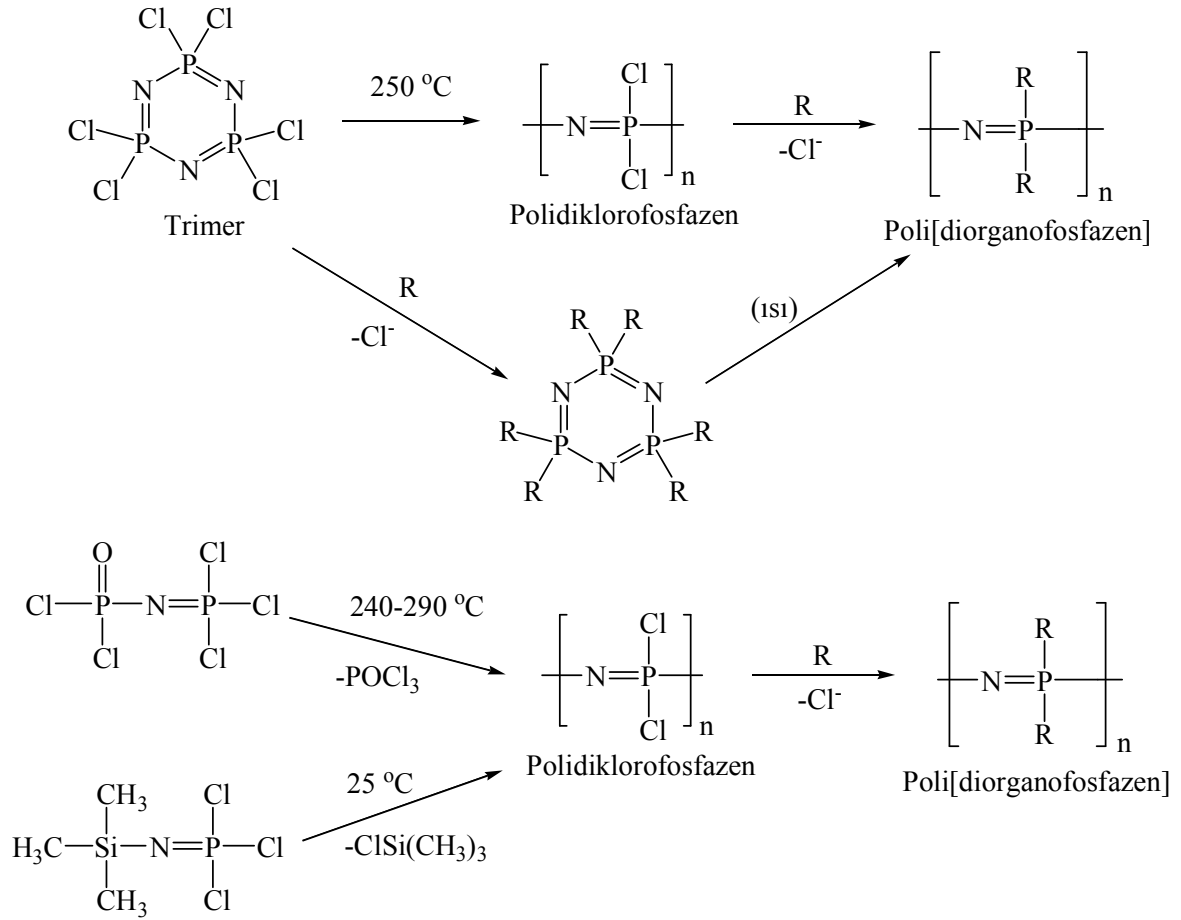
2. 5. 5. Fosfazenlerin Polimerleşme Reaksiyonları

Polifosfazenler inorganik polimerlerin geniş bir ailesidir. Yaklaşık sekiz yüz farklı tipte polifosfazen bilinmektedir. Polifosfazenler ilk olarak Stokes tarafından trimerin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Elde edilen ve basit formülü $[NPCl_2]_n$ olan bu çapraz bağlı ve çözünmeyen polimerik materyal sahip olduğu özelliklerden dolayı inorganik kauçuk olarak adlandırılmıştır (Stokes, 1895). Polimerin çözünmemesi, nemden çabuk etkilenmesi ve kararsız oluşu gibi sebeplerden dolayı bu polimerik materyal üzerine yapılan çalışmalar uzunca bir süre geri planda kalmıştır. İlk

başarılı polifosfazen sentezi 1965’de Allcock ve Kugel tarafından heksaklorosiklotrifosfazenin ($N_3P_3Cl_6$) termal halka açılması reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda çözünebilir ve nükleofilik reaksiyonlara girebilecek poli(diklorofosfazen) elde edilmiştir. Reaksiyona ait denklem aşağıda verilmiştir (Allcock ve Kugel, 1965).



Poli(diklorofosfazen)’in klor atomları, diğer klorofosfazenlere benzer şekilde nükleofilik gruplarla yer değiştirerek farklı özelliklere sahip polifosfazen bileşikleri elde edilebilir. Bu gruplar, biyolojik aktif gruplar (prokain, dopamin, sülfodazin), suda çözünebilir gruplar ($\text{CH}_3\text{NH}-$, glikoz, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı, film haline getirilebilen gruplar ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$, C_6H_5-) olabilir (Potin ve De Jaeger, 1991). Poli(organofosfazenlerin) sentezi aşağıdaki şekilde özetlenmiştir (Gleria ve De Jaeger, 2001).

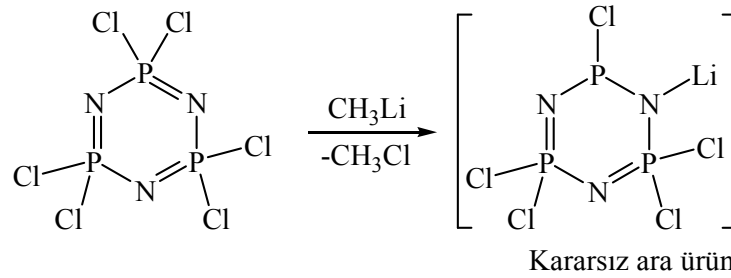


Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi önce polidiklorofosfazen hazırlanıp, nükleofillerle reaksiyona sokulabileceği gibi heksasüstitüe trimer bileşikleri hazırlanıp elde edilen ürünün termal halka açılma polimerleşme reaksiyonuyla da poliorganofosfazenler hazırlanabilir. Örneğin Cho ve arkadaşları, trimerin sodyum 3-pridinoksit ile reaksiyonundan elde ettikleri heksakis(pridiloksi)siklotrifosfazen bileşiğinden termal halka açılması reaksiyonu sonucu poli[bis(pridiloksi)fosfazen]'i elde etmişlerdir (Cho ve ark., 1999).

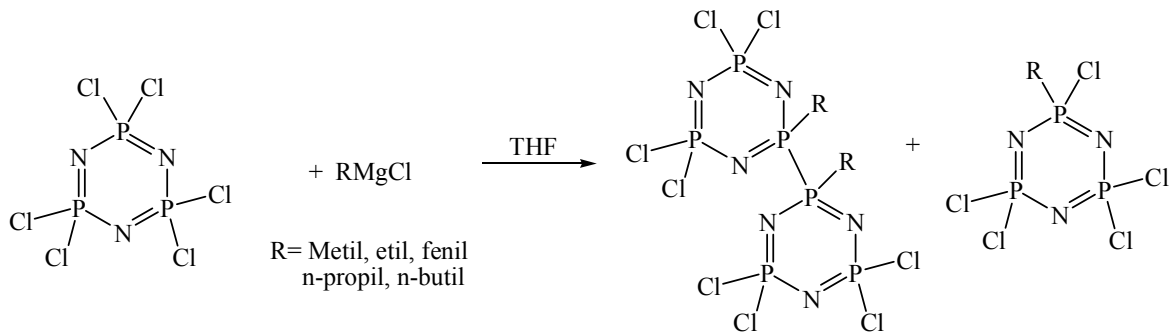
2. 5. 6. Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları

Fosfazenlerin diğer önemli reaksiyonları organolityum ve Grignard reaktifleri ile verdikleri reaksiyonlar ve geçiş metal komplekslerinin hazırlanmasında ligand olarak kullanıldıkları reaksiyonlardır. Trimer ve tetramerin organolityum veya Grignard reaktifleriyle reaksiyonları oldukça karmaşıktır. Bir organometalik reaktifin klorosiklofosfazenler ile reaksiyonu iki yoldan ilerleyebilir. Bunlar klor ile R- grubunun

yer değiştirmesinin yanında yarışmalı bir reaksiyon olarak R-Cl ayrılmasıdır. Bu ikinci reaksiyonun, 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 reaksiyonun denklemi aşağıdaki gibidir. Bu reaksiyon halka bozunması ürünlerini de içeren çok sayıda ürünün oluşmasına neden olur. Bu nedenle fosfazen bileşiklerinin bu reaktiflerle olan reaksiyonları oldukça karmaşıktır (Chandrasekhar, 2005).



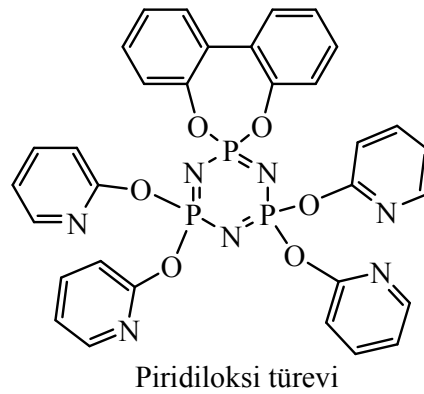
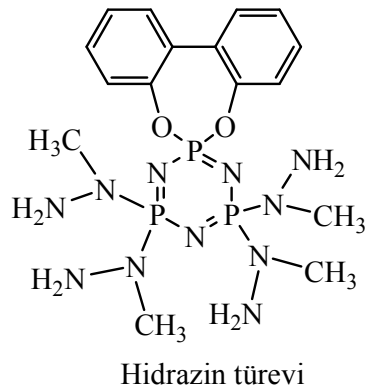
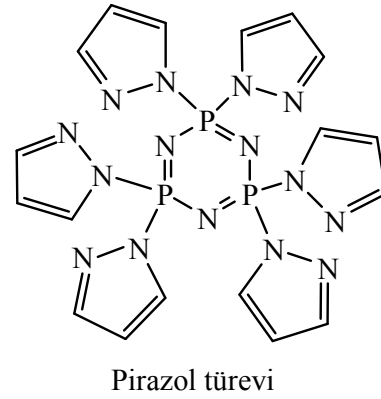
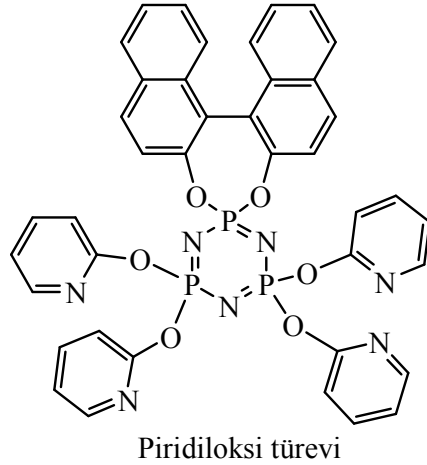
Organolityum bileşiklerinde olduğu gibi fosfazenlerin Grignard reaktifleri (RMgX) ile verdikleri reaksiyonlarda oldukça karmaşıktır. Bu reaksiyon sırasında, tamamlanmamış fosfor süstitüsüyonu, fosfor-azot halka kırılması veya fosfor-fosfor bağlanması gibi bir seri reaksiyon meydana gelebilir. Allcock ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen aşağıda verilen reaksiyonda heksaklorosiklotrifosfazen (N₃P₃Cl₆) ile fenil Grignard veya alkil Grignard reaktifinin tetrahidrofuran ortamında, beklenenin aksine mono-süstitüe üründen daha yüksek verimde fosfor-fosfor bağlanmış ürün elde edilmiştir (Klaehn ve ark., 2006).



Fosfazen halkasındaki azot atomları ve fosforlara bağlı olan yan grupların heteroatomları ligand özelliği taşıdığı için bu bileşikler koordinasyon kimyası ve organometalik kimya için önemlidir. Halkalıfosfazenlerin halkadaki azot atomları bazik

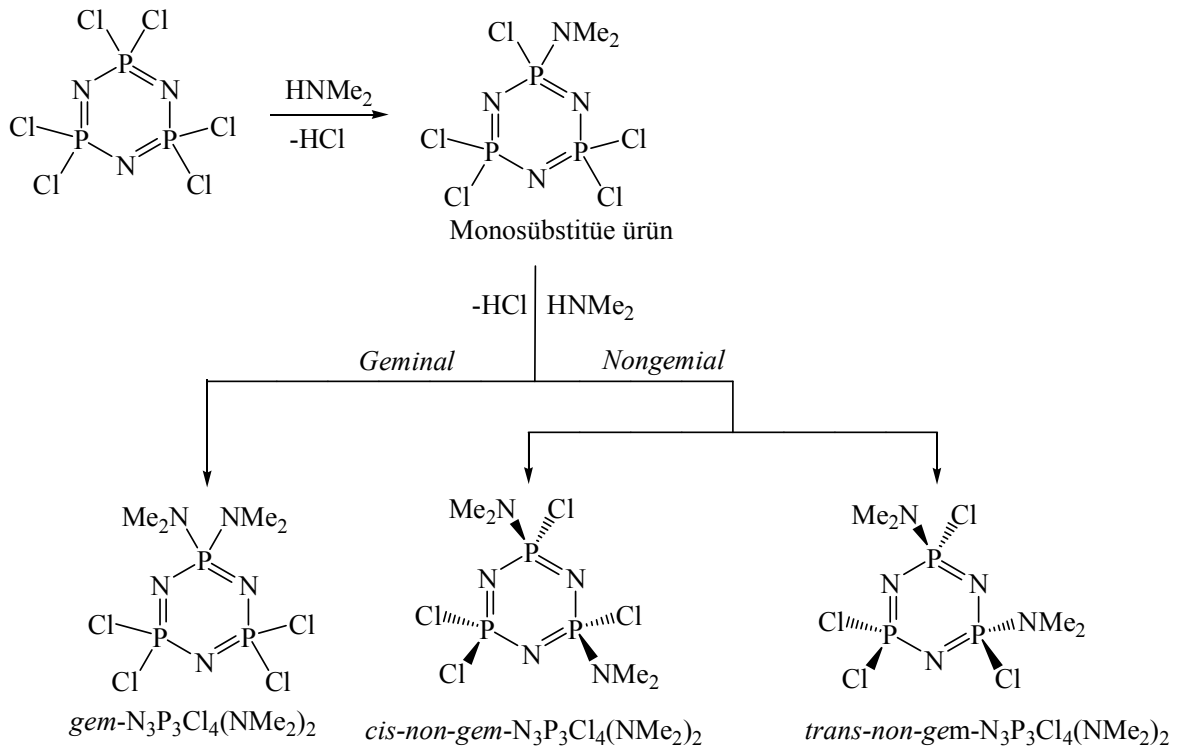
olup Lewis asitleriyle reaksiyona girebilir. Azot atomunun bazlığı ve buna bağlı olarak fosfazen halkasının koordinasyon kabiliyeti, fosfor atomu üzerindeki elektron salıcı grupların artmasıyla artar (Chandrasekhar ve ark., 2007). Fosfazen bileşiklerinin koordinasyon kimyası üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır.

Chandrasekhar ve arkadaşları tarafından piridiloksi ve hidrazit halkalıfosfazen türevi hazırlanarak farklı metal kompleksleri elde edilmiştir (Chandrasekhar ve ark., 2008, 2004). Ayrıca Ainscough ve arkadaşları ilk kez siklofosfazen türevi bir koordinasyon polimeri olarak bir piridiloksi sübtitüe fosfazen türevinin gümüş kompleksini hazırlamışlardır (Ainscough ve ark., 2008). Koordinasyon bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılan bazı fosfazen türevi ligandlar aşağıda verilmiştir.

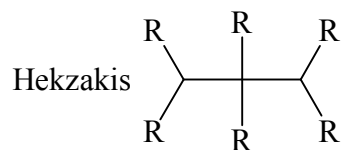
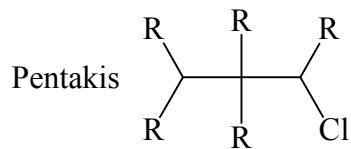
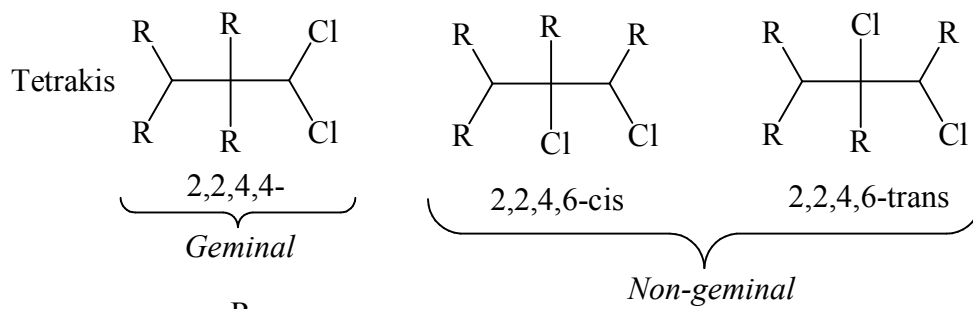
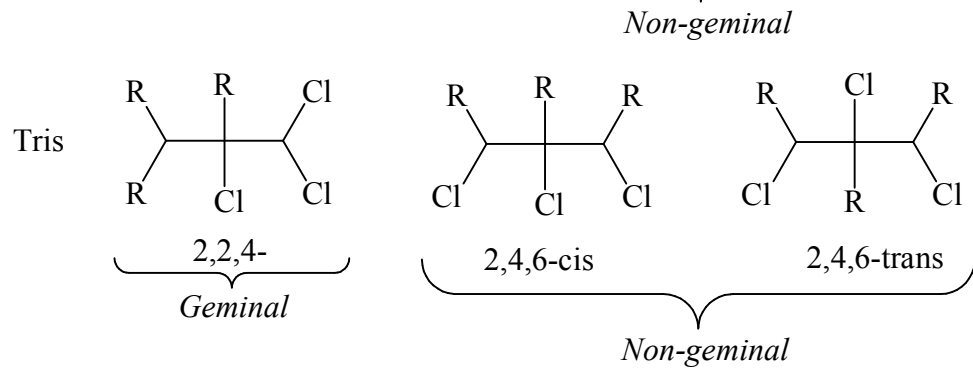
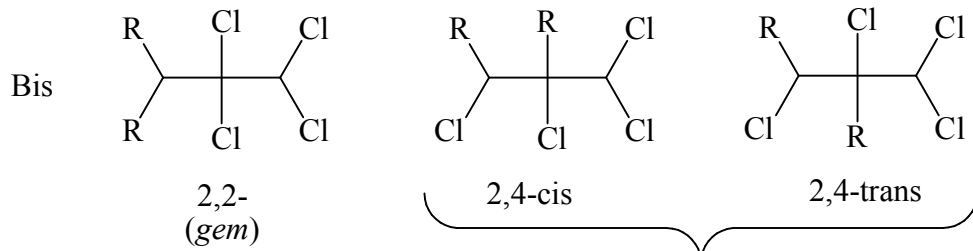
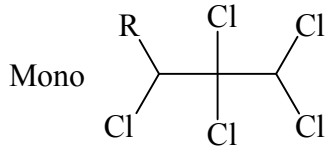
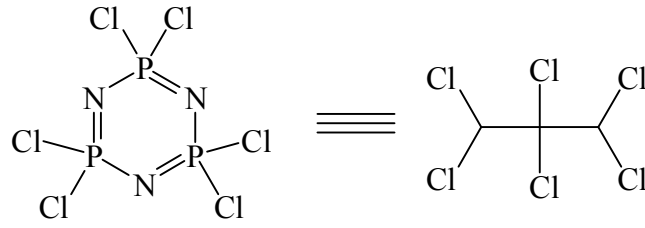


2. 6. Halkalı Fosfazenlerde İzomerlik

Fosfazenlerde klor atomlarının ardışık olarak birden fazla nükleofille yer değiştirmesi mümkündür. Yer değiştiren klor atomlarının sayısına bağlı olarak monosüstitüe türevlerden tam süstitüe türevlere kadar geniş bir ürün aralığı oluşur. İki veya daha fazla yer değiştirme reaksiyonu sonucu izomerik ürünler oluşabilir. Klorun ilk yer değiştirmesinden sonra, başlangıçtaki tüm fosfor merkezleri aynı olduğu için monosüstitüe $N_3P_3Cl_3R$ ürünü tek yapıdır. Ancak bu ürün üzerinden ikinci yer değiştirme reaksiyonu yapıldığında iki alternatif söz konusudur. Birinci durumda ilk süstitüentin bağlı olduğu fosfora ikinci süstitüentin bağlanarak *geminal* ürün veya ikinci bir durum olan başka bir fosfora bağlanarak *nongeminal* ürün meydana gelebilir. Buda iki farklı regioizomerin (yer seçici) oluşma ihtimalinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca süstitüentin stereodipozisyonuna bağlı olarak *nongeminal* ürün *cis* ve *trans* olmak üzere iki stereo izomere sahip olabilir. Bu durumla ilgili bir reaksiyon aşağıda verilmiştir (Chandrasekhar, 2005).



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



2. 7. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi

2. 7. 1. İnfrared Spektroskopisi

Halkalı ve polifosfazenlerin FT-IR spektrumları ile yapılarının incelenmesinde, karakteristik P=N ve P-Cl titreşimleri önemlidir. Bu titreşimler sırasıyla 1100-1400 cm^{-1} ve 500-700 cm^{-1} bölgesinde kuvvetli gözlenir. Bu nedenle yapı yorumu yapılırken söz konusu bölgeler önemlidir. Ayrıca bağlanan grubun elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkiler. Elektronegatifliği büyük olan gruplar, karakteristik P=N titreşim frekansını arttırlar. Florofosfazenlerde P=N titreşim frekansının 1300 cm^{-1} 'e kadar çıktığı görülür. Bunun sebebi florun fosforların elektronlarını kuvvetle çekerek P=N bağına güçlendirmesidir. Böylece azotun üzerindeki eşleşmemiş 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 süstitüentleri, beklenildiği gibi düşük frekanslarında -P=N- piki vermektedir. Uzun zincirli primer amino süstitüentlerinde de titreşim frekanslarında küçük de olsa bir artışa neden olduğu görülmüştür (Allcock, 1972).

2. 7. 2. ^{31}P -NMR Spektroskopisi

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin ^{31}P -NMR spektrumları yapı değerlendirmesinde en çok başvurulan yöntemdir. Böylece yapıya bağlanan grupların bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı ^{31}P -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 , ABC veya AMX, ABCD, A_2B_2 türü spektrumlardan biri haline dönüşebilir. Böylece nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları bulunabilir. Hidrojenle eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumları ile fosforların değişen kimyasal kayma değerleri incelenip yapı analizleri yapılabilir (Allcock, 1972).

Birçok siklofosfazen 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 gibi üç spin sisteminin farklı türlerinde ^{31}P -NMR spektrumları oluşmaktadır (Chandrasekhar, 2005). 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. Bazı fosfazen türevlerine ait ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri Çizelge 2'de verilmiştir (Allcock, 1972; Chandrasekhar, 2005).

Çizelge 2. 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. 7. 3. X-ışınları Kristallografisi

Birçok halkalı fosfazenin X-ışını kristallografisi ile yapısı incelenmiştir. Altı üyeli halkalar (N_3P_3) genellikle düzlemsel yapıdadır. Örneğin, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ halkası neredeyse düzlemsel bir yapıya sahipken, $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$ halkası tam düzlemsel yapıya sahiptir. Bu halka yapısında düzlemsellik tamamen N_3P_3 iskeletiyle ilgilidir. Fosfor üzerindeki süstitüenler halka düzleminin altında ve üstünde konumlanmışlardır. Sekiz üyeli halkalar (N_4P_4) ise altı üyeli halkaların aksine genellikle düzlemsel olmayıp burulmuş konformasyonlara sahiptir. Örneğin, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ sandalye ve kayak olmak üzere iki düzlemsel olmayan konformasyonda bulunur. Aynı gruplar ile tam süstitüe olmuş $\text{N}_3\text{P}_3\text{R}_6$ yapısında fosforlar üzerindeki süstitüentlerin aynı olmasından dolayı halkadaki P-N bağ uzunlukları eşittir. Gözlenen bağ uzunlukları ortalama P-N tekli bağ 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*-N₃P₃F₄Ph₂'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 3'te verilmiştir.

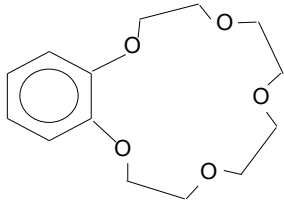
Çizelge 3. Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri

Bileşik	Halka Konformasyonu	Bağ Uzunluğu (Å)		Bağ Açısı (°)	
		P=N	P-X(R)	N-P-N	P-N-P
N ₃ P ₃ Cl ₆	Düzlemsel	1,581	1,98	118,4	121,4
N ₃ P ₃ F ₆	Düzlemsel	1,51(1)	1,52(1)	120(1)	119
N ₃ P ₃ (O ₂ C ₆ H ₄) ₃	Düzlemsel	1,59	1,62	117	122
N ₄ P ₄ Cl ₈	Kayık	1,57	1,991	121,2	131,3
N ₄ P ₄ (OC ₆ H ₅) ₈	Kayık	1,56	1,582	121,1	133,9

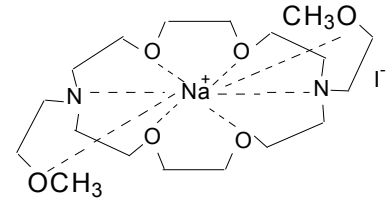
2. 8. Polieterler ve Sınıflandırılması

Polieterler oldukça önemli olan, düz zincirli ve halkalı bileşiklerdir. Genel olarak düz zincirli olanlar podand, halkalı olanlar ise makrosiklik eter olarak adlandırılırlar. Halkalı olanlar; monosiklik (coronand ve lariat eter), bisiklik (kriptand), trisiklik (sferand) şeklinde sıralanırlar.

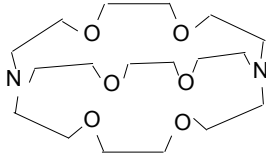
Podandlar düz zincirde iki veya daha fazla heteroatom (O, N, S) ihtiva eden polieter bileşikleridir. Zincirde fonksiyonel ve bifonksiyonel (NH₂, OH) gruplar bulunabilir. İki uçta -OH grubu bulunanlar oligo etilen glikoller olarak bilinirler (Gokel,1991). Makrosiklik eterler, etilen, propilen köprüleri ile dörtten yirmiye kadar heteroatomların birbirine bağlandığı halkalı bileşiklerdir. Heteroatomlardan O, N, S ve P'dan halkada sadece bir tanesi bulunabildiği gibi karışık olarak da bulunabilir. Tek cins heteroatom (O) içeren makrosiklik bileşiklere taç eterler, poliaminler, poliyoterler ve polifosfinler örnek verilebilir (Pedersen, 1988). Aşağıda makrosiklik eter sınıflarına ve podanda örnekler verilmiştir (Örnek a, b, c ve d).



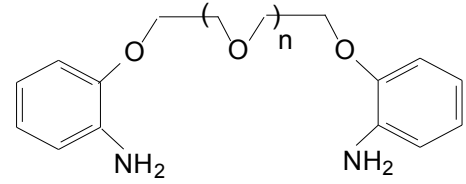
Koronand(Taç eter)
(a)



Lariat eter
(b)



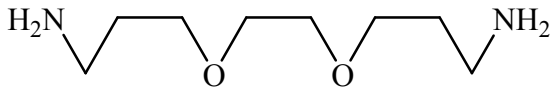
Kriptand
(c)



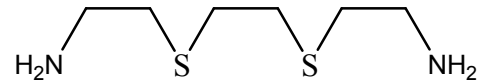
Podand
(d)

2. 8. 1. Podandların Adlandırılması

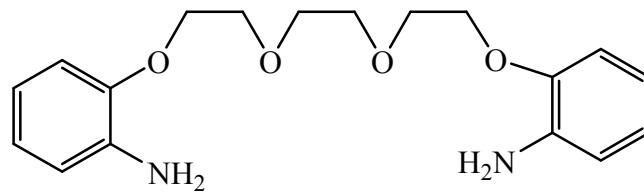
Düz zincirli polieterleri adlandırmada, sübstitüentin bağlı olduğu karbondan başlanıp, heteroatomlara da numara verilmek sureti ile ikinci sübstitüentin bulunduğu karbona kadar numaralanır. Sübstitüentin bağlı olduğu karbonun numarası ile sübstitüentin sayısı ve adı belirlendikten sonra, heteroatomların numara ve sayısı verilir. Son numaraya karşılık gelen karbon latince olarak ifade edilir (King ve Krespan, 1974). Bu adlandırma sistemine göre adlandırılmış bileşiklere örnekler aşağıda verilmiştir.



1,10-Diamino-4,7-dioksidekan



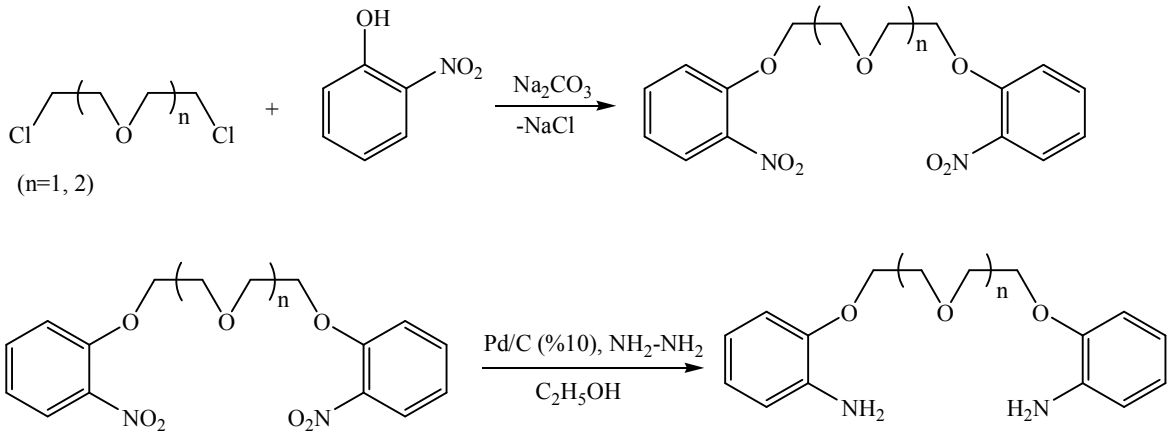
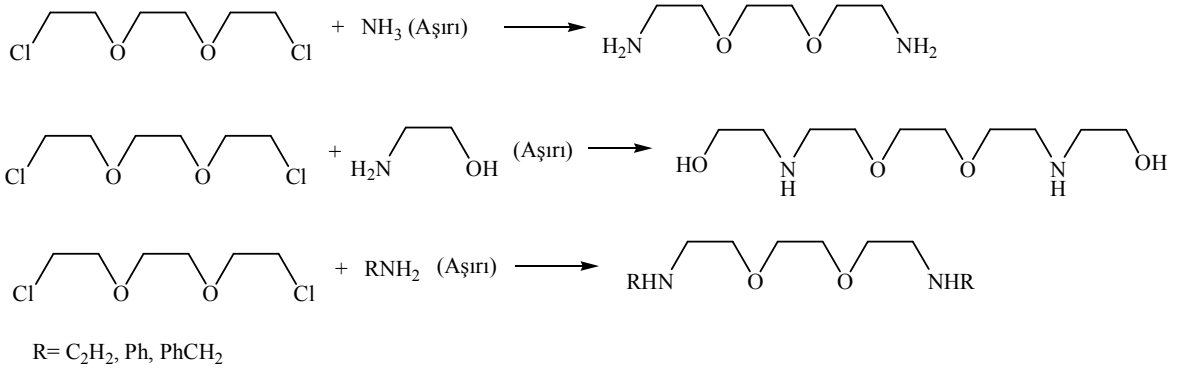
1,8-Diamino-3,6-ditiyooktan



1,8-Di[2-aminooksifenil]-3,6-dioksaoktan

2. 8. 2. Podandların Sentezi

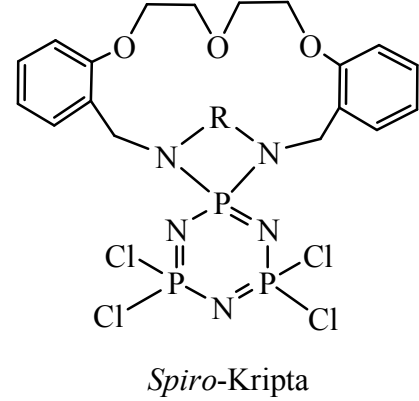
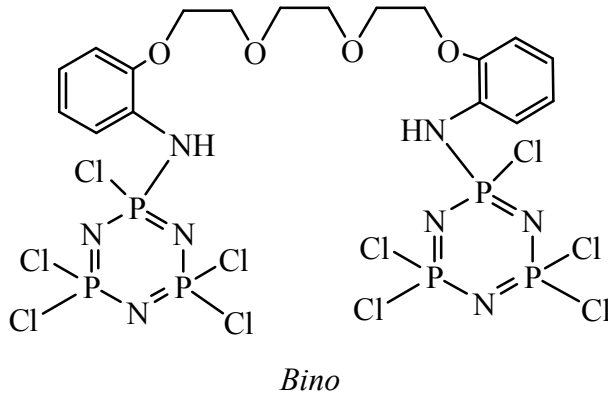
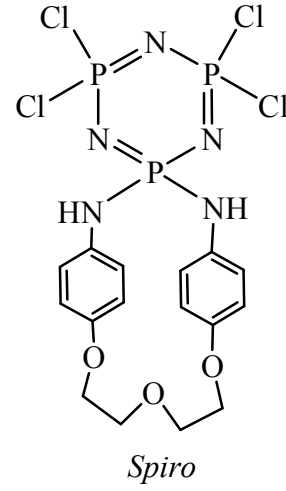
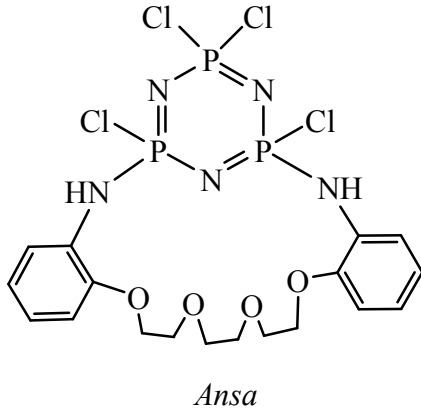
Podandların sentezinde genellikle etilenglikol, etilenglikoldiklorür ile ditosilatları, etanolamin, dietanolamin ve çeşitli primer aminler kullanılır (King ve Krespan, 1974; Pedersen, 1988). Podandlar için çeşitli sentez yolları aşağıda verilmiştir.



2. 8. 3. Podandların Fosfazenler ile Reaksiyonları

Özellikle bifonksiyonel grup ihtiva eden amin ve alkollerle (bisnükleofillerle) fosfazenlerin reaksiyonlarından üç tür ürün oluşmaktadır. Bunlar nükleofilin molekülde fosfor atomlarına bağlanma durumlarına göre *spiro* ve *ansa*, iki fosfazen molekülünün birbirine bağlanmasına göre *bino* fosfazen bileşikleri olarak meydana gelmektedir. Son

zamanlarda fosfazenlerin aminopodand ve koronandlar ile reaksiyonları yapılarak yeni tip bileşik olan fosfaza-taç eter ve kripta-fosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Yıldız ve ark., 1999; Bilge ve ark., 2004; Özgüç ve ark., 2005; Asmafiliz ve ark., 2007). Bu bileşiklerin yapıları spektroskopik ve kristallografik yöntemler ile aydınlatılmıştır. Aşağıda bu bileşiklere ait örnekler verilmiştir.



2. 9. Fosfazenlerin Antimikrobiyal Özellikleri

Bazı halkalıfosfazen bileşikleri ve polimerlerin antimikrobiyal özellikleri çalışılmıştır. Bu amaçla fosfazenlerin DMSO'da 100 ppm'lik çözeltileri hazırlanarak disk difüzyon yöntemi ile bazı maya kültürleri ve bakterilere karşı aktiviteleri ölçülmüştür. Yapılan çalışmalarda bileşiklerin tamamının aktivite gösterdiği, hatta bazılarının standart antibiyotiklerden daha aktif olduğu belirlenmiştir (Yıldız ve ark., 2007 ve 2008; Öztürk ve ark., 2000; Yılmaz ve ark., 2002). Bu bileşiklerin ileride antibiotik veya katkı maddesi olarak kullanılabilceği söylenmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3. 1. Materyal

3. 1. 1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda, 4-nitrofenol'ün sodyum tuzu (Aldrich), 1,2-bis-(2-kloretoxi)etan (Merck, %98), bis(2-kloroetil)eter (Merck, %99), *t*-bütilamin (Merck, %99), 4,4'-diaminobenzil (Fluka, %95), 4,4'-metilenbis(sikloheksilamin) (Fluka, %98), 4,4'-metilenbis(2-metilsikloheksilamin) (Merck, %98) 4-hidroksibenzaldehit (Merck, %98), 2-hidroksi-5-bromobenzaldehit (Merck, %98), 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (Merck, %98), 4-aminomorfolin (Aldrich, %99), 4-(2-aminoetil)morfolin (Aldrich, %99), trietilamin (Reidel-de-Haen, %99), 4-(Aminoetil)piperidin (Aldrich, %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, Tetrahidrofuran (THF) ise argon atmosferi altında, Na (%1 w/v) ve benzofenon (%0,2 w/v) üzerinde mavi ketil 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 Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi (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 Bruker DPX FT NMR spektrometresi, element analizleri LECO CHNS-932 ve kütle spektrumları Agilent 1100 MSD Marka LC-MS cihazı ile TÜBİTAK-ATAL Enstrümental Analiz ve Test Laboratuarında kaydedildi. FT-IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometre yardımıyla

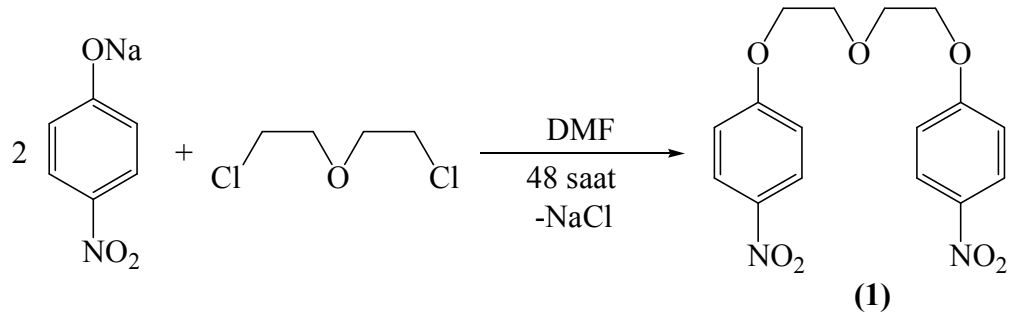
4000 cm^{-1} -400 cm^{-1} aralıkta 0,5 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile KBr disk halinde ve UV-VIS spektrumları SHIMADZU 1208 spektrometre yardımıyla ÇOMÜ FEF Kimya Bölümünde alındı.

3. 2. Yöntem

3. 2. 1. Nitropodandların Sentezi

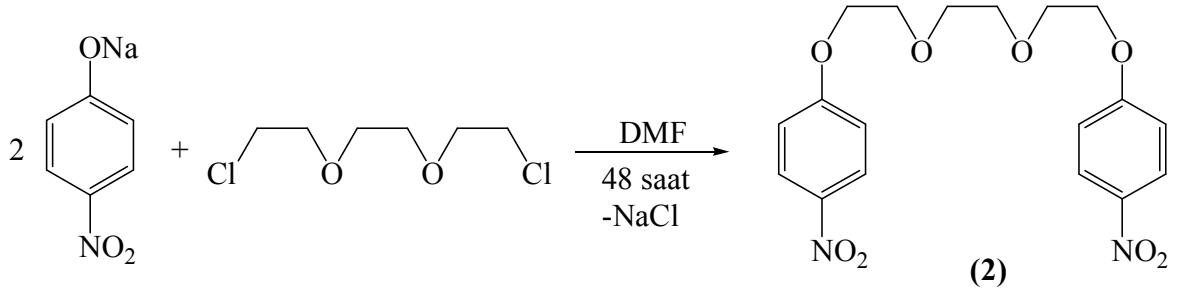
3. 2. 1. 1. Dietilenglikolbis(4-nitrofenil eter) (1)

İki ağızlı bir balona sodyum 4-nitrofenolat (10 g; 0,062 mol) ve N,N-dimetil formamit (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 rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Kahve renkli kalıntıya su (250 mL) ilave edilerek yıkandı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 1 sarı renkli kristal (E.N: 145 °C, verim: 7,68 g, % 71) olarak elde edildi.



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

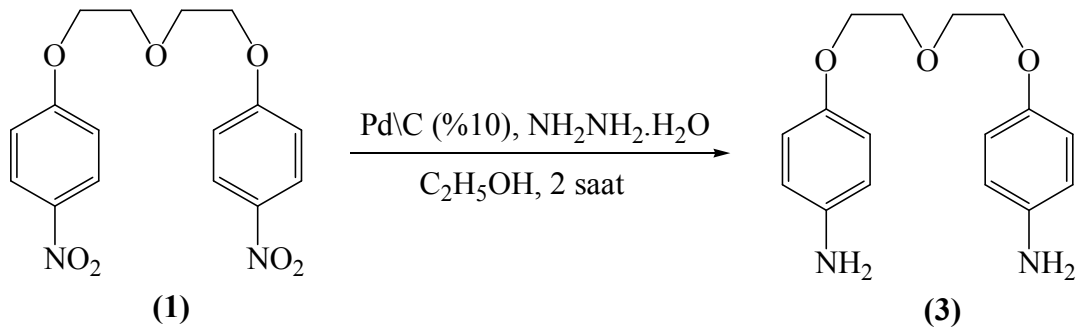
İki ağızlı bir balona sodyum 4-nitrofenolat (10 g; 0,062 mol) ve DMF (150 mL) ilave edilerek geri soğutucu altında kaynayana kadar ısıtıldı. Kaynayan çözeltiye 1,2-bis(2-kloretoksi)etan'ın (5,79 g; 0,031 mol) DMF'deki (50 mL) çözeltisi bir saat içinde damlatıldı. Daha sonra 48 saat kaynatılan çözelti süzülerek, süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Kahve renkli kalıntıya su (250 mL) ilave edilerek yıkandı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 2 sarı renkli kristal (E.N: 92 °C, verim: 7,55 g, % 62) olarak elde edildi.



3. 2. 2. Aminopodandların Sentezi

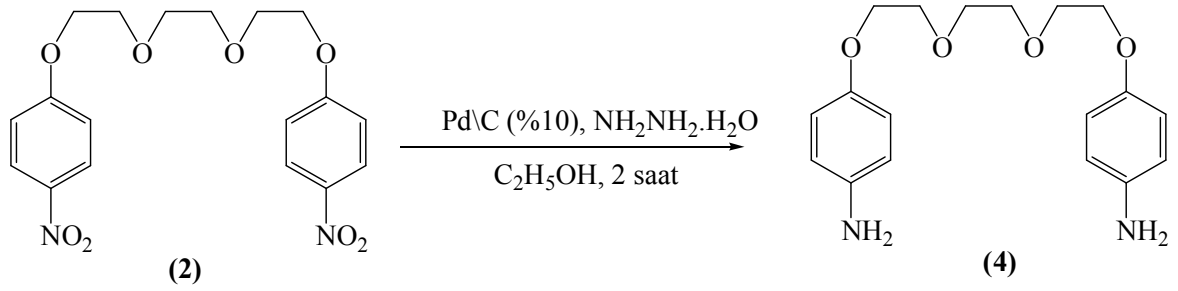
3. 2. 2. 1. Dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (3)

İki ağızlı bir balona bileşik 1 (2,00 g; $5,74 \times 10^{-3}$ mol) ve Pd\C (0,27 g) konarak üzerine etil alkol (100 mL) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında bileşik 1 çözünene kadar ısıtıldı. Kaynayan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla hidrazinhidrat (2,30 mL) 45 dakika içinde damlatıldı. İki saat sonra çözelti süzülerek, süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 3 beyaz kristal (E.N: 55 °C, verim: 1,36 g, % 82) olarak elde edildi.



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

İki ağızlı bir balona bileşik 2 (3,00 g; $7,6 \times 10^{-3}$ mol) ve Pd\C (0,36 g) konarak üzerine etil alkol (100 mL) ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında bileşik 2 çözünene kadar ısıtıldı. Kaynayan karışıma bir damlatma hunisi yardımıyla hidrazinhidrat (2,94 mL) 45 dakika içinde damlatıldı. İki saat sonra çözelti süzülerek, süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Ham ürün etil alkolden kristallendirildi. Bileşik 4 beyaz kristal (E.N: 86 °C, verim: 1,93 g, % 76) olarak elde edildi.

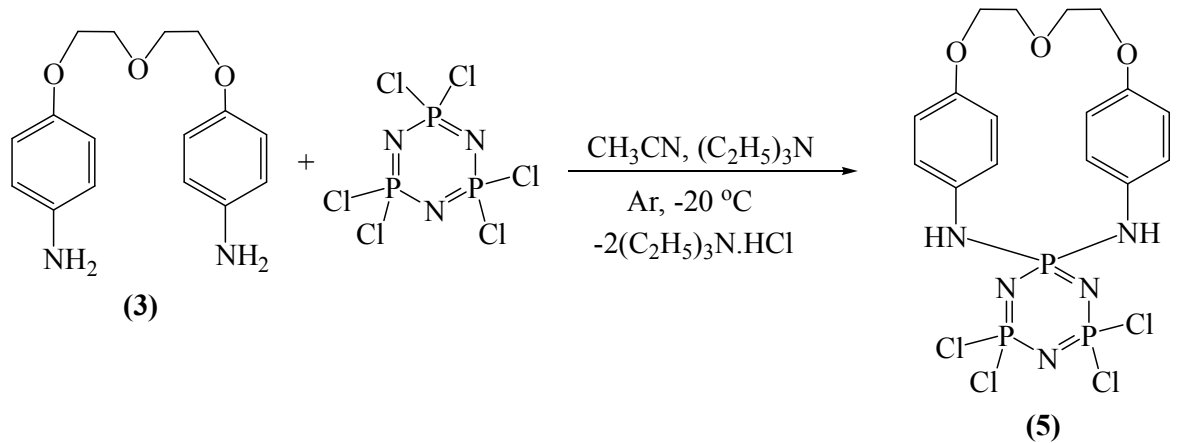


3. 2. 3. Fosfazenlerin Aminopodandlar ile Reaksiyonları (Fosfaza-Lariat Eterlerin Sentezi)

3. 2. 3. 1. Trimerin Reaksiyonları

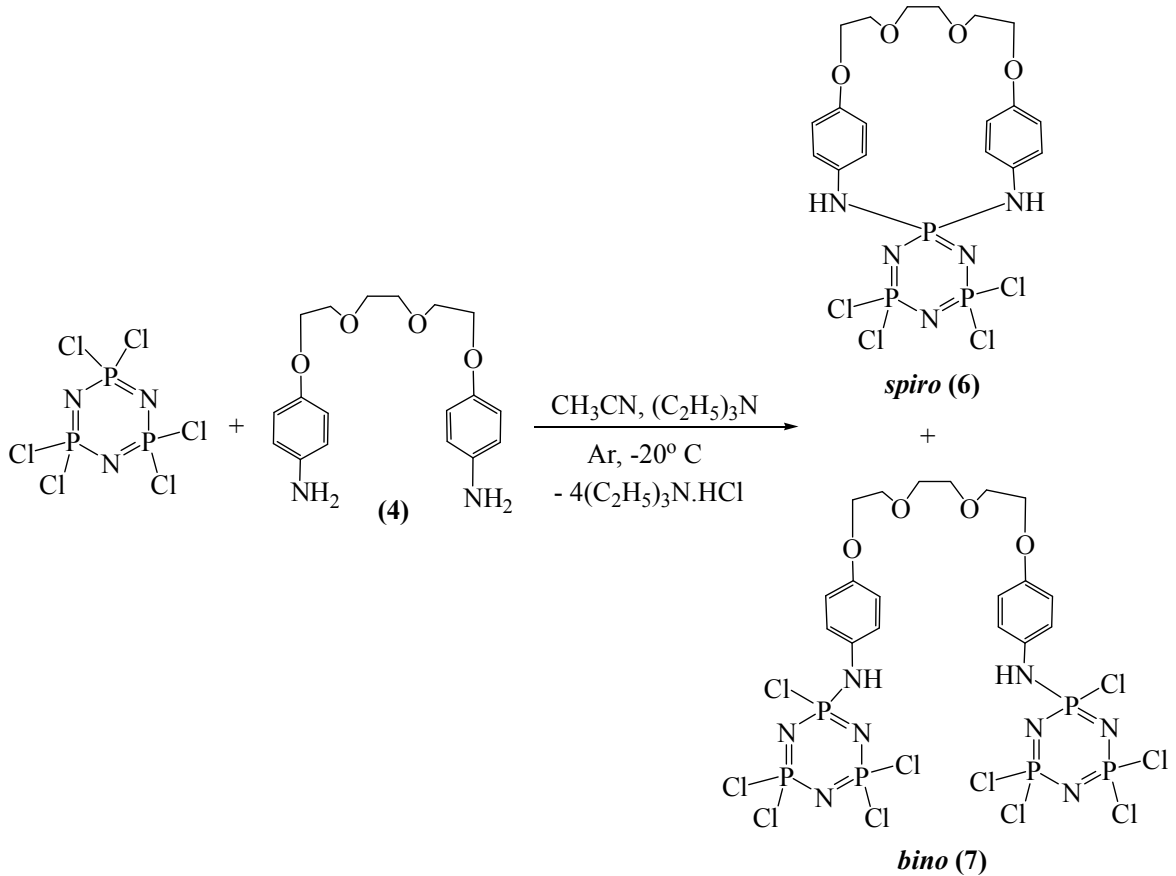
3. 2. 3. 1. 1. 2,2-[Dietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (*spiro*) (5)

İki ağızlı balona trimer ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) (1,21 g; $3,47 \times 10^{-3}$ mol) ve trietilamin (0,702 g; $6,94 \times 10^{-3}$ mol) koyularak üzerine asetonitril (100 mL) ilave edildi. Çözelti -20°C 'a soğutuldu. Karışıma dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) **3**'ün (1,00 g; $3,47 \times 10^{-3}$ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL), argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :THF (5:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan CHCl_3 :THF (5:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik **5** beyaz katı ($R_f = 0,82$, E.N: 218°C , verim: 0,23 g, % 11,8) olarak elde edildi.



3. 2. 3. 1. 2. 2,2-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (*spiro*) (6) ve 2,2'-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-2,2',4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-2λ⁵,2'λ⁵,4λ⁵,4'λ⁵,6λ⁵,6'λ⁵-trifosfazatrien (*binö*) (7)

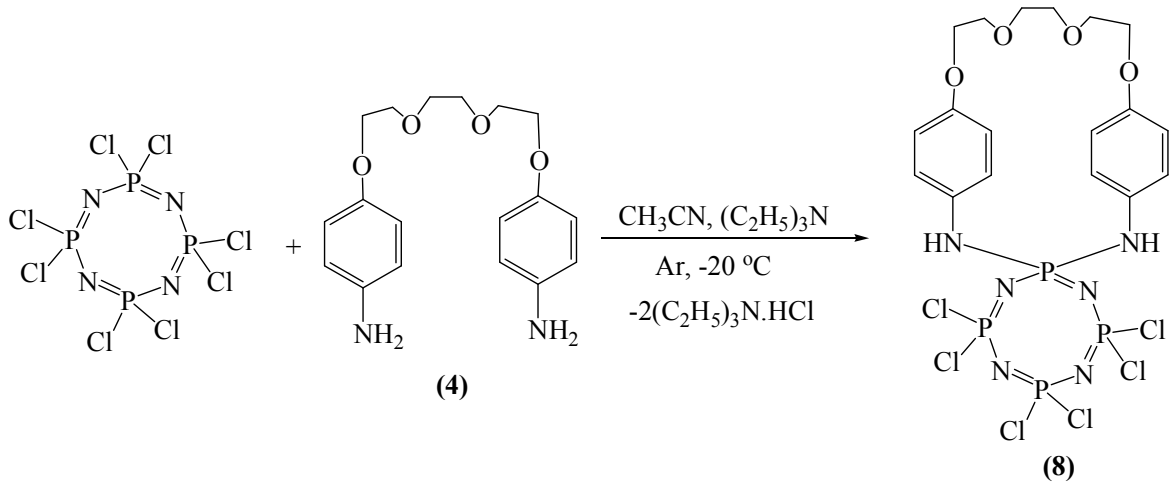
İki ağızlı balona trimer (N₃P₃Cl₆) (1,57 g; 4,51x10⁻³ mol) ve trietilamin (0,913 g; 9,02x10⁻³ mol) koyularak üzerine asetonitril (100 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) 4'ün (1,50 g; 4,51x10⁻³ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL), argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃:THF (3:1)] ile iki madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürünler silika jel (100 g) dolgulı kolondan CHCl₃:THF (3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Birinci ürün bileşik 6 beyaz katı (R_f= 0,76, E.N: 189-190 °C, verim: 0,47 g, % 17) ve ikinci ürün bileşik 7 beyaz katı (R_f=0,69, E.N: 203-205 °C, verim: 0,30 g, % 14) elde edildi. Bileşikler, CHCl₃:hekzan (3:1) karışımından yeniden kristallendirildi.



3. 2. 3. 2. Tetramerin Reaksiyonları

3. 2. 3. 2. 1,2,2-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4,6,6,8,8-hekzaklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetrafosfazatetraen (*spiro*) (8)

İki ağızlı balona tetramer (N₄P₄Cl₈) (2,09 g; 4,51x10⁻³ mol) ve trietilamin (0,913 g; 9,02x10⁻³ mol) koyularak üzerine asetonitril (150 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) **4**'ün (1,50 g; 4,51x10⁻³ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL), argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃:THF (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan CHCl₃:THF (3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **8** beyaz katı (R_f= 0,71, E.N: 172 °C, verim: 0,466 g, % 14,3) olarak elde edildi.

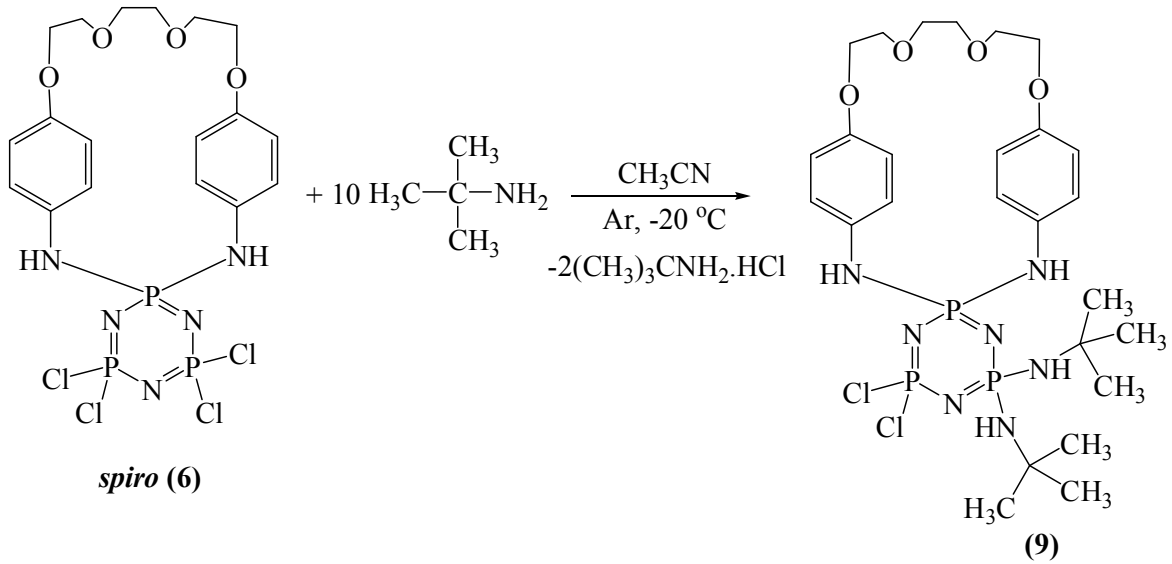


3. 2. 4. Fosfaza-Lariat Eterlerin *t*-Butil Amin ile Reaksiyonu

3. 2. 4. 1. 2,2-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4-bis(*t*-butilamino)-6,6-diklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (*spiro*) (9)

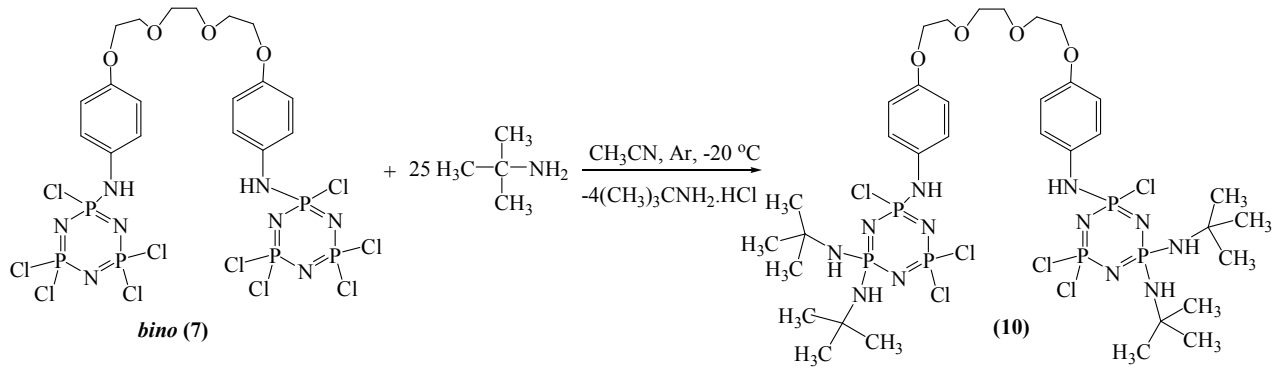
İki ağızlı balona bileşik **6** (0,50 g; 8,24x10⁻⁴ mol) koyularak üzerine asetonitril (75 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma *t*-butil aminin (0,60 g; 8,24x10⁻³ mol) asetonitrildeki (25 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri

soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :THF (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (50 g) dolgululu kolondan CHCl_3 :THF (3:1) çözücü karışımı kullanılarak saflaştırıldı. Bileşik **9** beyaz katı ($R_f=0,59$, E.N: 158-159 °C, verim: 0,196 g, % 35) olarak elde edildi.



3. 2. 4. 2. 2,2'-[Trietilenglikolbis(fenileter-4-amino)]-4,4',4'-tetrakis(*t*-butil-amino)-2,2',6,6,6',6'-heksaklorobisiklo-2λ⁵,2'λ⁵,4λ⁵,4'λ⁵,6λ⁵,6'λ⁵-trifosfazatrien (*bin*) (10)

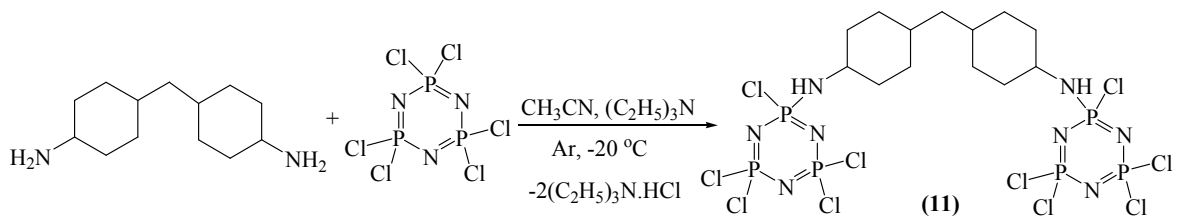
İki ağızlı balona bileşik **7** (0,50 g; $5,22 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine asetonitril (75 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma *t*-butil aminin (1,00 g; $1,31 \times 10^{-2}$ mol) asetonitrildeki (25 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :THF (1:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (50 g) dolgululu kolondan CHCl_3 :THF (1:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **10** beyaz katı ($R_f=0,32$, E.N: 270 °C < bozunuyor, verim: 0,184 g, % 32) olarak elde edildi.



3. 2. 5. Fosfazenerin Diaminler ile Reaksiyonu

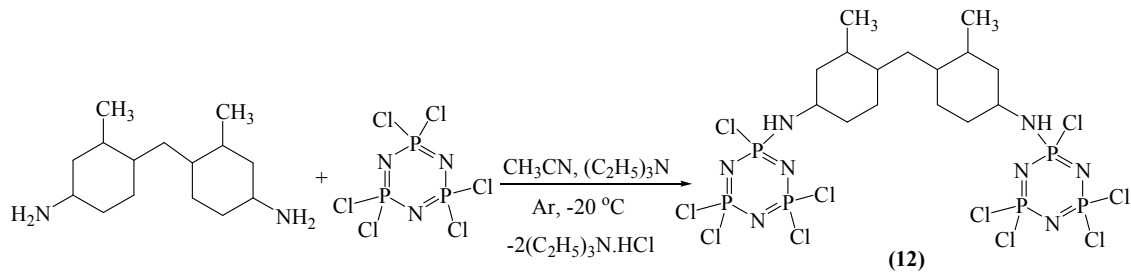
3. 2. 5. 1. 2,2'-[4,4'-Metilenbis(sikloheksilamino)]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekalorobisiklo-2λ⁵,2'λ⁵,4λ⁵,4'λ⁵,6λ⁵,6'λ⁵-trifosfazatrien (*bito*) (11)

İki ağızlı balona trimer (N₃P₃Cl₆) (2,00 g; 5,74x10⁻³ mol) ve trietilamin (0,58 g; 5,74x10⁻³ mol) koyularak üzerine asetonitril (150 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma 4,4'-metilenbis(sikloheksilamin)'in (0,61 g; 2,87x10⁻³ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL), argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerak çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃:n-hekzan (2:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan CHCl₃:n-hekzan (2:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **11** beyaz katı (R_f= 0,64, E.N: 85 °C, verim: 0,58 g, % 24) olarak elde edildi.



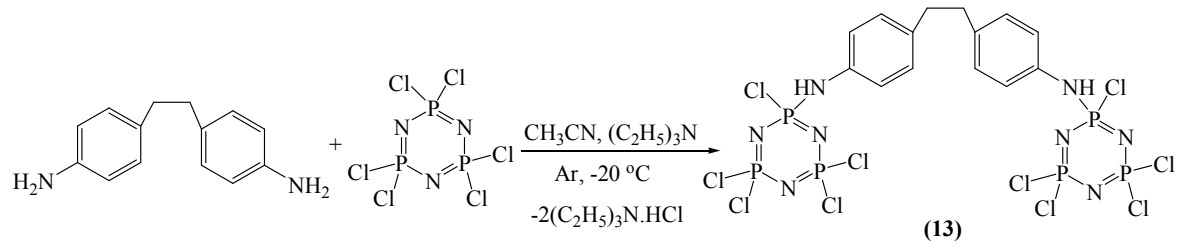
3. 2. 5. 2. 2,2'-[4,4'-Metilenbis(2-metilsikloheksilamino)]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-2λ⁵,2'λ⁵,4λ⁵,4'λ⁵,6λ⁵,6'λ⁵-trifosfazatrien (bino) (12)

İki ağızlı balona trimer (N₃P₃Cl₆) (2,00 g; 5,74x10⁻³ mol) ve trietilamin (0,58 g; 5,74x10⁻³ mol) koyularak üzerine asetonitril (150 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma 4,4'-metilenbis(2-metilsikloheksilamin)'in (0,69 g; 2,87x10⁻³ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL), argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. 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 ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **12** beyaz katı (R_f= 0,43, E.N: 105 °C, verim: 1,02 g, % 41) olarak elde edildi.



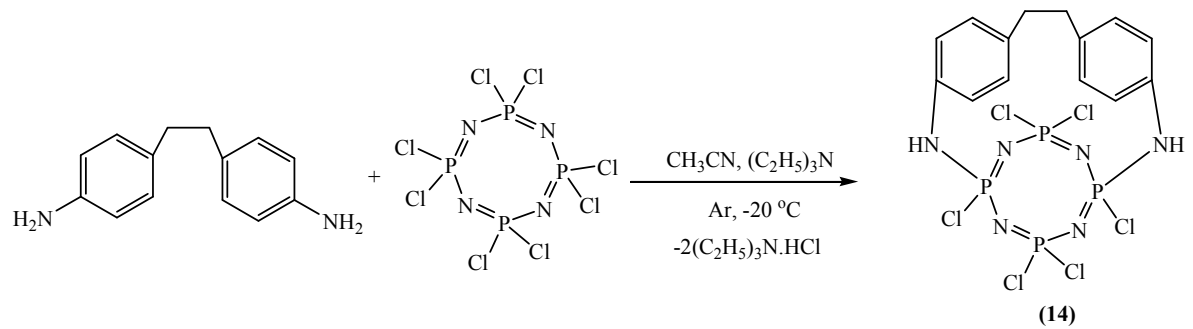
3. 2. 5. 3. 2,2'-[4,4'-Etilendianilino]-2,2',4,4,4',4',6,6,6',6'-dekaklorobisiklo-2λ⁵,2'λ⁵,4λ⁵,4'λ⁵,6λ⁵,6'λ⁵-trifosfazatrien (bino) (13)

İki ağızlı balona trimer (N₃P₃Cl₆) (2,00 g; 5,74x10⁻³ mol) ve trietilamin (0,58 g; 5,74x10⁻³ mol) koyularak üzerine asetonitril (150 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma 4,4'-etilendianilin'in (0,61 g; 2,87x10⁻³ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL), argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. 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 ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **13** beyaz katı (R_f= 0,87, E.N: 195 °C < bozunuyor, verim: 0,19 g, % 7,9) olarak elde edildi.



3. 2. 5. 4. 2,6-[4,4'-Etilendianilino]-2,4,4,6,8,8,-heksaklorobisiklo-2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵-tetrafosfazatetraen (14)

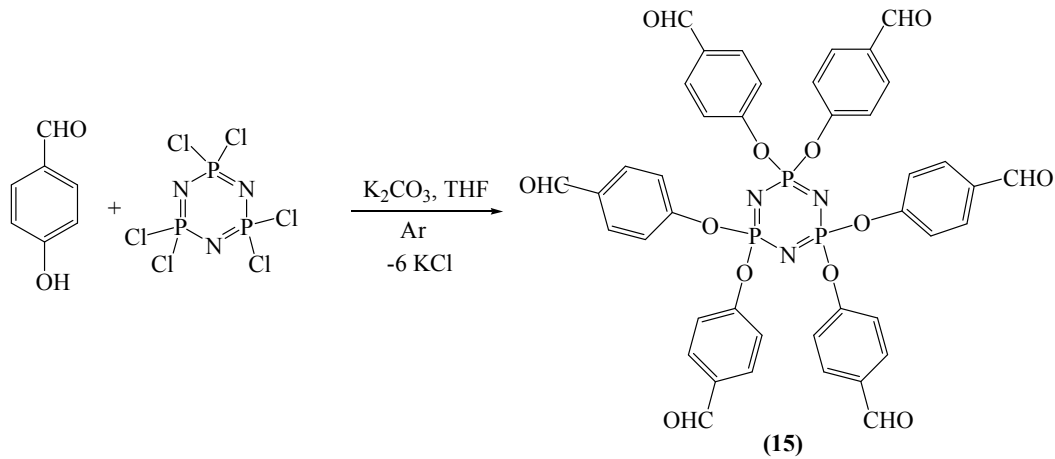
İki ağızlı balona tetramer (N₄P₄Cl₈) (2,50 g; 5,39x10⁻³ mol) ve trietilamin (0,55 g; 5,39x10⁻³ mol) koyularak üzerine asetonitril (200 mL) ilave edildi. Çözelti -20°C'a soğutuldu. Karışıma 4,4'-etilendianilin'in (0,57 g; 2,695x10⁻³ mol) asetonitrildeki çözeltisi (50 mL), argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃:n-Hekzan (2:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (100 g) dolgululu kolondan CHCl₃:n-Hekzan(2:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **14** beyaz katı (R_f= 0,21, E.N: 300 °C < bozunuyor, verim: 0,22 g, % 13,6) olarak elde edildi.



3. 2. 6. Fosfazenlerin Fenoller ile Reaksiyonu

3. 2. 6. 1. Hezakis(4-formilfenoksi)siklotrifosfazen (15)

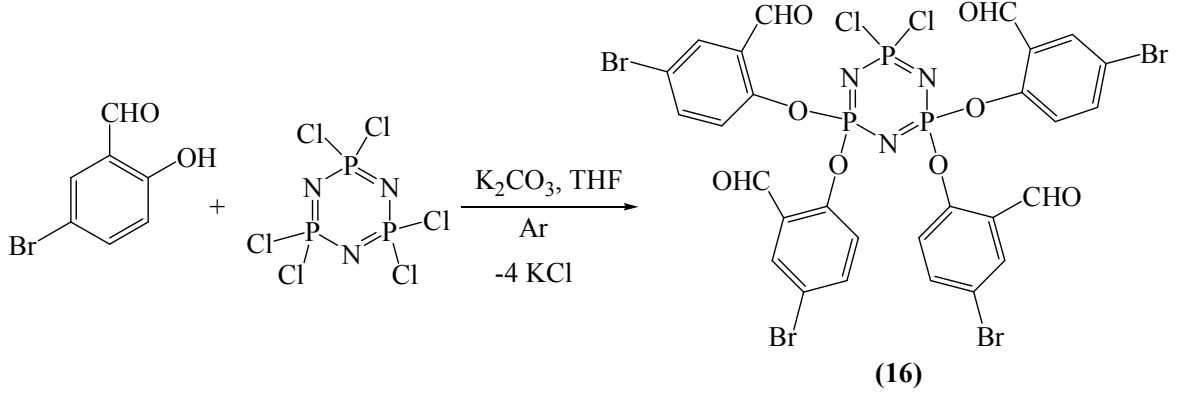
İki ağızlı balona trimer ($N_3P_3Cl_6$) (3,5 g; $1,0 \times 10^{-2}$ mol) ve K_2CO_3 (16,78 g; $12,16 \times 10^{-3}$ mol) koyularak üzerine THF (200 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma 4-hidroksibenzaldehit'in (7,46 g; $6,08 \times 10^{-2}$ mol) kuru THF'deki (50 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatıldı. Karışım oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [THF:n-Hekzan (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (150 g) dolgulı kolondan THF:n-Hekzan(3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **15** beyaz kristal ($R_f = 0,69$, E.N: 157-159 °C; Lit.(Cui ve ark., 2004) E.N: 159-160 °C, verim: 5,37 g, % 62) olarak elde edildi.



3. 2. 6. 2. 2,2,4,4-Tetrakis(4-bromo-2-formilfenoksi)-6,6-diklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (16)

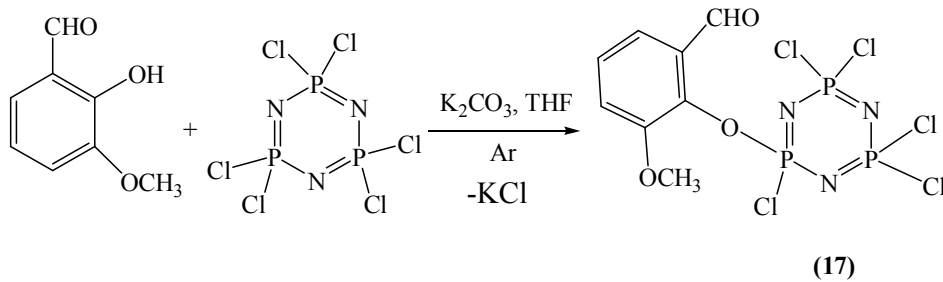
İki ağızlı balona trimer ($N_3P_3Cl_6$) (3,5 g; $1,0 \times 10^{-2}$ mol) ve K_2CO_3 (17,94 g; $13,00 \times 10^{-2}$ mol) koyularak üzerine THF (200 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit'in (13,065 g; $6,5 \times 10^{-2}$ mol) kuru THF'deki (50 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatıldı. Karışım oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [$CHCl_3$:n-Hekzan (3:1)] ile bir madde

oluştugu gözlendi. Ham ürün silika jel (150 g) dolgulu kolondan CHCl_3 :n-Hekzan(3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **16** beyaz katı ($R_f = 0,62$, E.N: 153–154 °C, verim: 4,25 g, % 42) olarak elde edildi.



3. 2. 6. 3. 2-(6-Metoksi-2-formilfenoksi)-2,4,4,6,6-pentaklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (17)

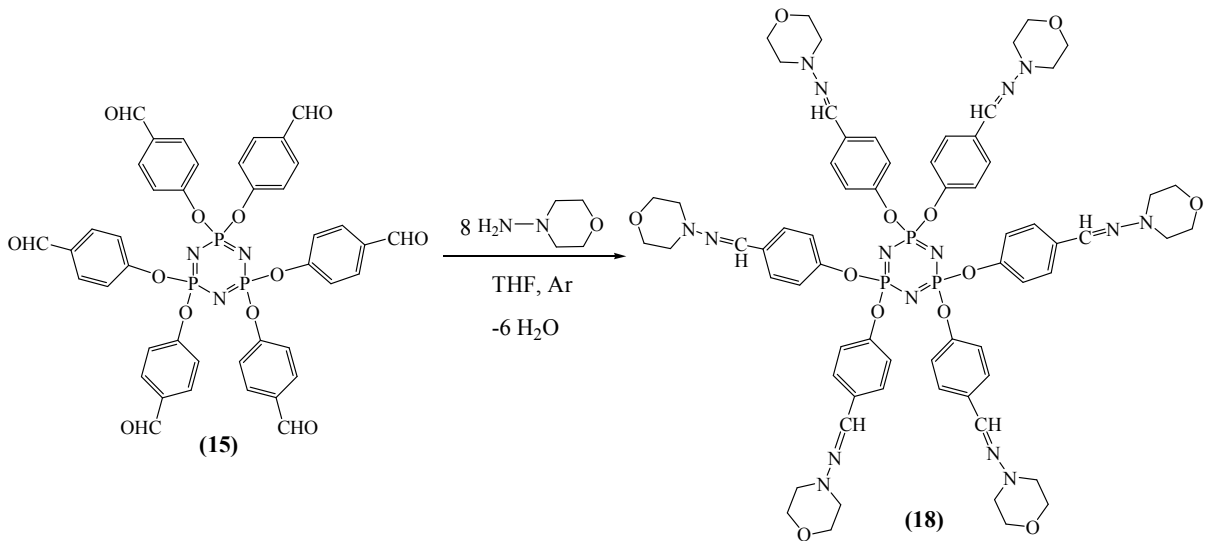
İki ağızlı balona trimer ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) (1,5 g; $4,31 \times 10^{-3}$ mol) ve K_2CO_3 (1,19 g; $8,62 \times 10^{-3}$) koyularak üzerine THF (100 mL) ilave edildi. Çözelti -20 °C'a soğutuldu. Karışıma 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit'in (0,655 g; $4,31 \times 10^{-3}$ mol) kuru THF'deki (50 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatıldı. Karışım oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :n-Hekzan (4:1)] ile bir madde oluştuğu gözlendi. Ham ürün silika jel (150 g) dolgulu kolondan CHCl_3 :n-Hekzan(4:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **17** beyaz kristal ($R_f = 0,72$, E.N: 92-93 °C, verim: 0,76 g, % 38) olarak elde edildi.



3. 2. 7. Fenoksiformil Fosfazenlerin Aminler ile Reaksiyonu (Fosfaza-Schiff Bazlarının Sentezi)

3. 2. 7. 1. Hekzakis[N-(4-oksibenziliden)-4-morfolinoamin)-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (18)

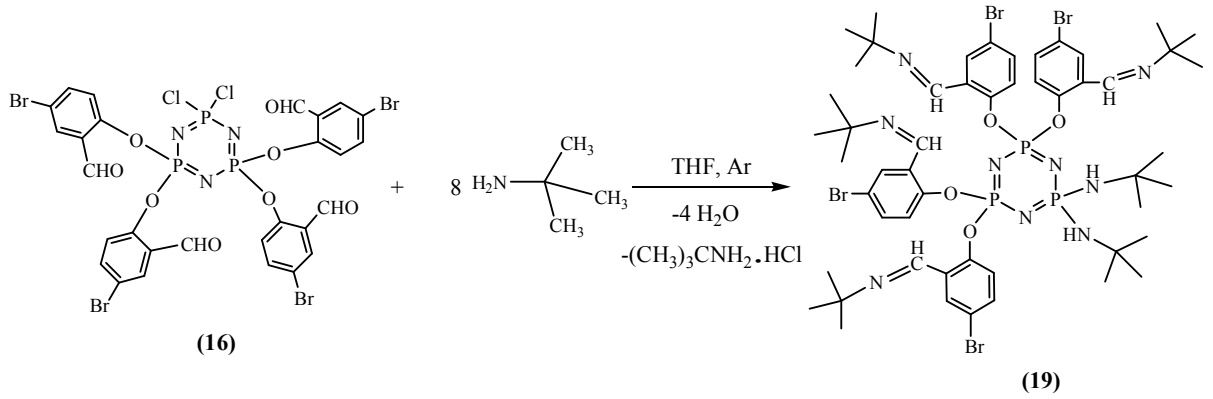
İki ağızlı balona bileşik **15** (0,5 g; 5,80x10⁻⁴ mol) koyularak üzerine kuru THF (150 mL) ilave edildi. -20 °C'ye soğutulan çözeltiye 4-aminomorfolinin (0,385 g; 37,7x10⁻⁴ mol) kuru THF'deki (10 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Çözücü rotary evaporatorde destillenerek uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [THF:n-Hekzan (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (50 g) dolgulu kolondan THF:n-hekzan (3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **18** açık sarı katı (R_f=0,46, E.N: 188 °C, verim: 0,729 g, % 92) olarak elde edildi.



3. 2. 7. 2. 2,2,4,4-Tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-2-metilpropan-2-amin]-6,6-bis(*t*-butilamino)- 2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (19)

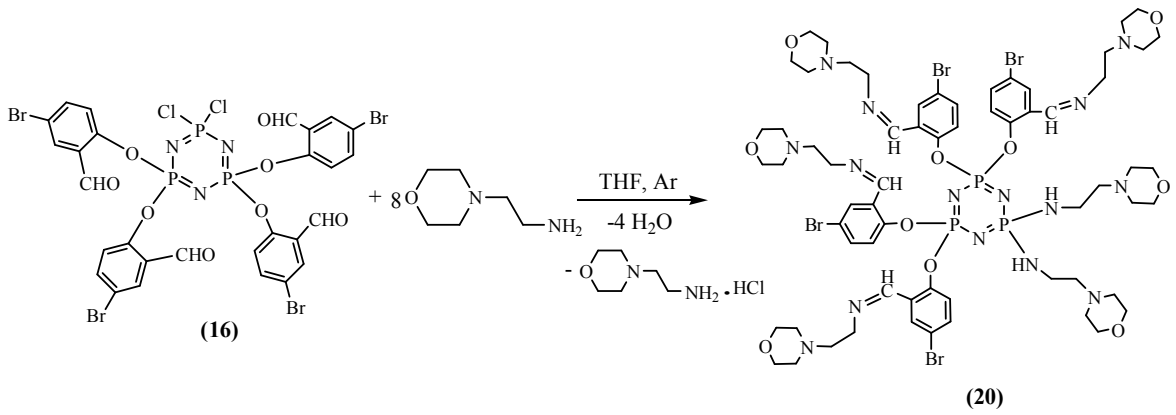
İki ağızlı balona bileşik **16** (0,5 g; 4,9x10⁻⁴ mol) koyularak üzerine kuru THF (150 mL) ilave edildi. -20 °C'ye soğutulan çözeltiye *t*-butil aminin (0,293 g; 40,2x10⁻⁴ mol) kuru THF'deki (10 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha

sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :n-Hekzan (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (50 g) dolgululu kolondan CHCl_3 :n-hekzan (3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **19** sarı katı ($R_f=0,52$, E.N: 85 °C, verim: 0,575 g, % 89) olarak elde edildi.



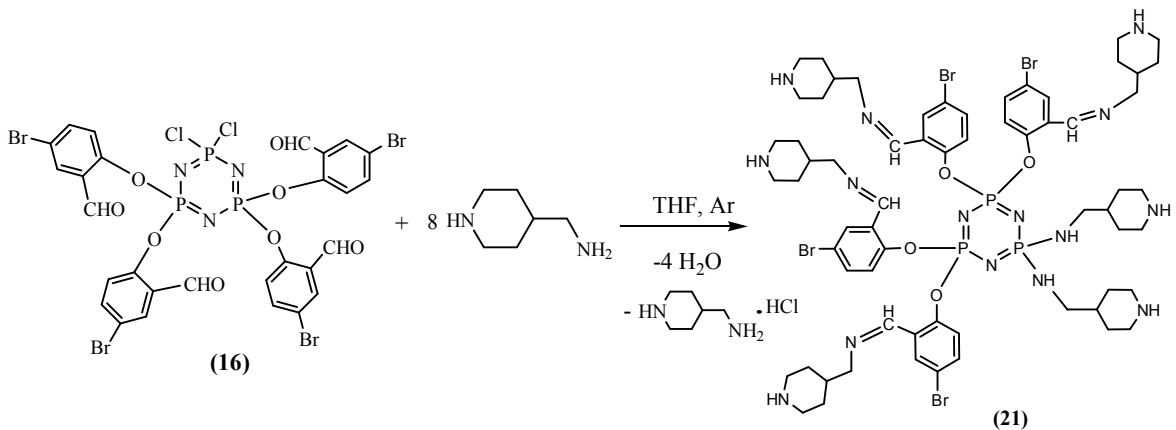
3. 2. 7. 3. 2,2,4,4-Tetrakis[N-(5-bromo-2-oksibenziliden)-2-morfolinoetanamin]-6,6-bis(2-morfolinetanamin)- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -trifosfazatrien (20)

İki ağızlı balona bileşik **16** (0,5 g; $4,9 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine kuru THF (150 mL) ilave edildi. -20 °C'ye soğutulan çözeltiye 4-(2-aminoetil)morfolin'in (0,52 g; $40,2 \times 10^{-4}$ mol) kuru THF'deki (10 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :n-Hekzan (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (50 g) dolgululu kolondan CHCl_3 :n-hekzan (3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **20** turuncu katı ($R_f=0,26$, E.N: 78 °C, verim: 0,64 g, % 79) olarak elde edildi.



3. 2. 7. 4. 2,2,4,4-Tetrakis[*N*-(5-bromo-2-oksibenziliden)-1-(piperidin-4-yl)metan amin]-6,6-bis(piperidin-4-ilmetanamino)-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (21)

İki ağzılı balona bileşik **16** (0,5 g; $4,9 \times 10^{-4}$ mol) koyularak üzerine kuru THF (150 mL) ilave edildi. -20 °C'ye soğutulan çözeltiye 4-(aminoetil)piperidin'in (0,45 g; $40,2 \times 10^{-4}$ mol) kuru THF'deki (10 mL) çözeltisi, argon atmosferi altında 30 dakika içinde damlatılarak karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Daha sonra oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü rotary evaporatorde destillenerek çözücüsünden uzaklaştırıldı. Reaksiyonda, TLC [CHCl_3 :n-Hekzan (3:1)] ile bir madde oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silika jel (50 g) dolgululu kolondan CHCl_3 :n-hekzan (3:1) çözücü karışımı ile ayrılarak saflaştırıldı. Bileşik **21** sarı katı ($R_f=0,29$, E.N: 128-130 °C, verim: 0,71 g, % 92) 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, diğerleri 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 ve trietilenglikoldiklorür 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. Söz konusu aminlerin fosfazenler ile reaksiyonundan *spiro* ve *bino* fosfaza-taçeter bileşikleri elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu ortamda açığa çıkan hidroklorik asit'i tutmak için trietilamin kullanılmıştır. Dietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (**3**)'ün trimer ile asetonytril ortamındaki reaksiyonundan %11,8 verimle *spiro* bileşiği (**5**) elde edilmiştir. Trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (**4**)'in trimer ile asetonytril ortamındaki reaksiyonundan ise %17 verimle *spiro* (**6**) ve %14 verimle *bino* bileşiği (**7**) elde edilmiştir. Elde edilen *spiro* ve *bino* bileşiğinin asetonytril ortamında *t*-butilaminin aşırısı ile reaksiyonundan fosfazen halkasındaki tüm klorların değişmediği, sadece iki klor atomunun süstitüsyona uğradığı gözlenmiştir. Fosfazen halkasına *t*-butilamin gruplarının *geminal* olarak bağlandığı bileşik **9**'un %35 verimle ve bileşik **10**'un %32 verimle oluştuğu bulunmuştur. Bu reaksiyonlarda *t*-butilaminin farklı fosforlara bağlanmayıp aynı fosfora bağlanması aminoliz reaksiyonunun proton ayrılması (*proton abstraction*) mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir (Allcock, 1971; Lensink ve ark, 1984).

Trietilenglikolbis(4-aminofenil eter) (**4**)'in diğ er halkalı fosfazen bileş iğ i olan tetramer ile asetonitril ortamındaki reaksiyonundan %14,3 verimle *spiro* bileş iğ i elde edilmiştir. Metilenbis(sikloheksilamin), metilenbis(2-metilsikloheksilamin) ve 4,4'-diaminobibenzil ile trimerin reaksiyonundan sırasıyla *bino* bileş iğ i **11**, **12**, **13** ve 4,4'-diaminobibenzil ile tetramerin reaksiyonundan ise *bisiklo* bileş iğ i **14** elde edilmiştir.

Çalışmanın üçüncü aşamasında trimerin alkoliz reaksiyonları yapılmıştır. Bu amaçla sübtitüe fenoller kullanılmıştır. Trimerin THF ortamında ve K₂CO₃ varlığında 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan %62 verimle tam sübtitüe fenoksi-formilfosfazen bileş iğ i (**15**), 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan %42 verimle tetra sübtitüe fenoksi-formilfosfazen bileş iğ i (**16**) ve 3-metoksi-2-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonundan %38 verimle mono sübtitüe fenoksi-formilfosfazen bileş iğ i (**17**) sentezlenmiştir.

Çalışmanın dördüncü ve sonuncu aşamasında fenoksi-formilfosfazen **15** ve **16**'nın bazı aminler ile reaksiyonları yapılarak amino-fosfaza-Schiff bazı bileşikleri sentezlenmiştir. Bileşik **15**'in 4-(2-aminoetil)morfolin ile reaksiyonundan %92 verimle bileşik **18**, bileşik **16**'nın *t*-butilamin ile reaksiyonundan %89 verimle bileşik **19**, 4-(2-aminoetil)morfolin ile reaksiyonunda %79 verimle bileşik **20** ve 4-(aminoetil)piperidin ile reaksiyonundan % 92 verimle bileşik **21** 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'te spektrumlar EK 1, Sayfa II-XII'de verildi.

Sentezlenen nitropodand (**1** ve **2**) bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında karakteristik –NO₂ gerilme titreşimlerine ait pikler bileşik **1** için 1594 cm⁻¹ ve 1336 cm⁻¹'de, bileşik **2** için ise 1595 cm⁻¹ ve 1335 cm⁻¹'de gözlemlendi. Ayrıca nitropodanlar 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 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.

Nitropodandların indirgenmesiyle elde edilen aminopodandların (**3** ve **4**) karakteristik N-H ve C-O-C gerilme titreşim frekansları bileşik **3** için sırasıyla 3411 cm^{-1} , 3333 cm^{-1} , 3227 cm^{-1} ve 1238 cm^{-1} , 1126 cm^{-1} , 1064 cm^{-1} 'de, bileşik **4** için ise 3414 cm^{-1} , 3323 cm^{-1} , 3214 cm^{-1} ve 1235 cm^{-1} , 1132 cm^{-1} , 1046 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik **3**'e ait aromatik C-H gerilme titreşimleri 3050 cm^{-1} ve 3019 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2930 cm^{-1} ve 2879 cm^{-1} 'de, N-H eğilme titreşimi 1633 cm^{-1} 'de ve C=C gerilme titreşimi 1511 cm^{-1} 'de bulundu. Bileşik **4**'e ait aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3076 cm^{-1} , 3024 cm^{-1} ve 2894 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} 'de, N-H eğilme titreşimi 1631 cm^{-1} 'de ve C=C gerilme titreşimi 1511 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Bileşik **3** ile trimerin reaksiyonundan elde edilen *spiro* fosfaza-lariat eter **5**'in FT-IR spektrumunda fosfazen bileşiklerine özgü karakteristik P=N ve P-Cl gerilme titreşimleri sırasıyla 1197 cm^{-1} , 587 cm^{-1} ve 518 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik için N-H gerilme titreşimi 3397 cm^{-1} ve 3301 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3024 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2936 cm^{-1} ve 2866 cm^{-1} 'de ve C=C gerilme titreşimi 1509 cm^{-1} 'de bulundu. Bileşik **4** ile trimerin reaksiyonu sonucu elde edilen *spiro* **6** ve *bin* **7** bileşiğinin karakteristik P=N ve P-Cl gerilme titreşimleri sırasıyla 1200 cm^{-1} ve 583 cm^{-1} ile 517 cm^{-1} (**6**), 1188 cm^{-1} ve 584 cm^{-1} ile 521 cm^{-1} 'de (**7**) gözlemlendi. Bileşik **4**'ün tetramer ile reaksiyonundan elde edilen bileşik **8**'e ait karakteristik P=N gerilme titreşimi 1321 cm^{-1} ve 1278 cm^{-1} 'de, P-Cl gerilme titreşimi ise 588 cm^{-1} ve 507 cm^{-1} 'de bulundu. Ayrıca fosfaza-lariat eter bileşiklerinde N-H gerilme titreşimi bileşik **6** için 3274 cm^{-1} 'de, bileşik **7** için 3444 cm^{-1} ve 3217 cm^{-1} 'de ve bileşik **8** için 3371 cm^{-1} ve 3204 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Fosfaza-lariat eterlerin (**6** ve **7**) *t*-bütilamin ile reaksiyonundan elde edilen bileşik **9** ve **10**'da karakteristik P=N gerilme titreşimleri sırasıyla 1190 cm^{-1} ve 1191 cm^{-1} 'de bulundu. Bileşik **9**'a ait P-Cl gerilme titreşimi 569 cm^{-1} , 544 cm^{-1} ve 514 cm^{-1} 'de, bileşik **10**'a ait P-Cl gerilme titreşimi ise 567 cm^{-1} ve 542 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ayrıca bileşik **9** ve **10** için N-H gerilme titreşimleri sırasıyla 3401 cm^{-1} , 3339 cm^{-1} ve 3372 cm^{-1} , 3279 cm^{-1} 'de bulundu.

Trimerin diaminlerle reaksiyonlarından elde edilen *bin* bileşiklerine (**11**, **12** ve **13**) ait karakteristik P=N gerilme titreşimleri bileşik **11** için 1199 cm^{-1} , bileşik **12** için 1198 cm^{-1} ve bileşik **13** için 1200 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşiklerin P-Cl gerilme titreşimleri bileşik **11** için 592 cm^{-1} ve 522 cm^{-1} , bileşik **12** için 591 cm^{-1} ile 521 cm^{-1} ve bileşik **13** için 584 cm^{-1} ve 520 cm^{-1} 'de bulundu. N-H gerilme titreşimi bileşikler için 3389-3232 cm^{-1} (**11**), 3391-

3264 cm^{-1} (12) ve 3380-3229 cm^{-1} (13) gözlemlendi. Bileşik 11, 12 ve 13 için alifatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 2930-2854 cm^{-1} , 2924-2848 cm^{-1} ve 2926-2852 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik 13 de aromatik C-H gerilme titreşimi 3028 cm^{-1} , C=C gerilme titreşimi ise 1615 cm^{-1} ve 1515 cm^{-1} 'de bulundu. Tetramerin 4,4'-diaminobibenzil ile reaksiyonundan elde edilen bileşik 14'de karakteristik P=N gerilme titreşimi 1320 cm^{-1} , P-Cl gerilme titreşimi 598 cm^{-1} , 517 cm^{-1} , 467 cm^{-1} , N-H gerilme titreşimi 3377 cm^{-1} , aromatik C-H gerilme titreşimi 3028 cm^{-1} , alifatik C-H gerilmesi 2924- 2848 cm^{-1} ve C=C gerilmesi 1516 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Trimerin alkoliz reaksiyonu sonucu elde edilen formilfosfazen bileşiklerinin (15, 16 ve 17) karakteristik P=N gerilme titreşimi bileşik 15 için 1210 cm^{-1} , bileşik 16 için 1171 cm^{-1} ve bileşik 17 için 1209 cm^{-1} 'de bulundu. Bileşik 15 tamamen süstitüe olmuş bir fosfazen bileşiği olduğu için spektrumda P-Cl gerilmesine ait pik gözlenmezken, tetrasüstitüeformilfosfazen 16 bileşiği için P-Cl gerilme titreşimine ait pikler sırasıyla 618 cm^{-1} ve 527 cm^{-1} 'de, monosüstitüeformilfosfazen 17 bileşiği için ise 590 cm^{-1} ve 523 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik 15, 16 ve 17 için karakteristik C=O gerilme titreşimi sırasıyla 1705 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} ve 1701 cm^{-1} 'de bulundu. Bileşikler için C=C gerilme titreşimi 1596 cm^{-1} (15), 1590 cm^{-1} (16), 1583 cm^{-1} 'de (17) gözlemlendi. Bileşiklerin karakteristik P-O-C gerilme titreşim 15'de 1159 cm^{-1} , 16'da 1106 cm^{-1} ve 17'de 1156 cm^{-1} 'de bulundu.

Bileşik 15'in 4-aminomorfolin ile reaksiyonundan elde edilen Schiff bazı-fosfazen bileşiği 18 için, karakteristik P=N gerilme titreşimi 1175 cm^{-1} ve imino grubuna ait karakteristik C=N gerilme titreşimi ise 1601 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bileşik 18 de C=O gerilmesine ait 1705 cm^{-1} 'de bir pikin gözlenmemesi aldehit gruplarının tamamının amin ile reaksiyona girerek heksakisSchiff bazı-fosfazeni oluşturduğunu göstermektedir.

Tetrasüstitüeformilfosfazen bileşiği 16'nın aminler ile reaksiyonundan elde edilen tamamen (full) süstitüe olmuş amino-iminofosfazen bileşikleri 19, 20 ve 21'in FT-IR spektrumunda karakteristik P=N gerilme titreşimleri sırasıyla 1203 cm^{-1} , 1200 cm^{-1} ve 1204 cm^{-1} 'de bulundu. Fosfazen tamamen süstitüe olduğu için karakteristik P-Cl gerilme titreşimine ait pik gözlenmedi. Reaksiyonlar sonucu disüstitüe amino ve tetrasüstitüefosfazen bileşikleri olduğu için, imino grubuna ait karakteristik C=N gerilme titreşi bileşik 19, 20 ve 21 için sırasıyla 1633 cm^{-1} , 1638 cm^{-1} ve 1636 cm^{-1} 'de bulundu. Bileşiklerde C=O gerilmesine ait 1690 cm^{-1} 'de bir pikin gözlenmemesi tüm aldehit gruplarının aminler ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Ayrıca yine bileşiklerde fosfora bağlı olan iki klor atomunun aminler ile yerdeğiştirmesi sonucu P-Cl titreşimleri

gözlenmeyerek, bağlanan N-H gruplarının gerilme titreşimleri bileşik **19** için 3432 cm^{-1} 'de, bileşik **20** için 3434 cm^{-1} 'de ve bileşik **21** için 3400 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Çizelge 4: Bileşiklerin FT-IR spektrum verileri

Bileşik No	ν_{NH}	$\nu_{\text{C-H}}$ (Ar)	$\nu_{\text{C-H}}$ (Alf)	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{P-O-C}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{C-O-C}}$	$\nu_{\text{P-Cl}}$
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	3410 (ş) 3333 (ş) 3227 (ş)	3050 (z) 3019 (z)	2930 (o) 2879 (o)			1511 (ş)			1238 (ş) 1126 (ş) 1064 (ş)	
4	3414 (ş) 3323 (ş) 3214 (ş)	3076 (z) 3024 (z)	2894 (o) 2865 (o)			1511 (ş)			1235 (ş) 1132 (ş) 1046 (ş)	
5	3397 (o) 3301 (o)	3024 (z)	2936 (z) 2866 (z)			1509 (ş)		1197 (ş)		587 (o) 518 (o)
6	3274 (g,o)	3047 (z)	2927 (o) 2873 (o)			1511 (ş)		1200 (ş)	1246 (ş) 1107 (o) 1058 (o)	583 (o) 517 (o)
7	3444 (g,o) 3217 (g,o)		2931 (z) 2879 (z)			1513 (ş)		1188 (ş)	1225 (o) 1118 (o) 1063 (o)	584 (o) 521 (o)
8	3371 (g,o) 3204 (g,o)		2925 (o) 2865 (o)			1514 (ş)		1321 (ş) 1278 (ş)	1219 (ş) 1138 (o) 1110 (o)	588 (ş) 507 (ş)
9	3401 (o) 3339 (o)	3050 (z)	2971(o) 2914 (o) 2870 (o)			1512 (ş)		1190 (ş)	1254 (ş) 1169 (o) 1043 (o)	569 (o) 544 (o) 514 (o)
10	3372 (g,o) 3279 (g,o)	3068 (z) 3041 (z)	2966(o) 2923 (o) 2870 (o)			1510 (ş)		1191 (ş)	1243 (ş) 1052 (o)	567 (o) 542 (o)
11	3389 (g,o) 3232 (g,o)		2930 (o) 2854 (o)					1199 (ş)		592 (ş) 522 (ş)
12	3391 (g,o) 3264 (g,o)		2924 (o) 2848 (o)					1198 (ş)		591 (ş) 521 (ş)
13	3380 (g,o) 3229 (g,o)	3028 (z)	2926 (o) 2852 (o)			1615 (o) 1515 (o)		1200 (ş)		584 (ş) 520 (o)
14	3377 (g,o)	3028 (z)	2924 (z) 2848 (z)			1516 (o)		1320 (ş)		598 (o) 517 (o) 467 (o)
15		3098 (z) 3050 (z)		1705 (ş)		1596 (ş) 1501 (ş)	1159 (ş)	1210 (ş)		
16		3075 (z)		1690 (ş)		1590 (ş)	1106 (ş)	1171 (ş)		618 (o) 527 (o)
17		3085 (z) 3011 (z)	2975 (z) 2940 (z)	1701 (ş)		1583 (o)	1156 (ş)	1209 (ş)		590 (ş) 523 (ş)
18			2962(o) 2922 (o) 2854 (o)		1601 (o)	1503 (o)	1116 (o)	1175 (o)		
19	3432 (g,o)		2970 (ş) 2927 (ş)		1633 (o)		1106 (o)	1203 (ş)		
20	3434 (g,o)	3068 (z)	2926 (o) 2848 (o)		1638 (o)		1112 (ş)	1200 (ş)		
21	3400 (g,ş)		2914 (o) 2852 (o)		1636 (o)		1110 (o)	1204 (ş)		

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

4. 2. 2. ¹H-NMR Spektrumları

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

Bileşik **5**, **6**, **7** ve **8**'de N-H protonları sırasıyla $\delta=4,86$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 8,85 Hz), $\delta=4,92$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 10,52 Hz), $\delta=4,10$ ppm'de tekli geniş ve $\delta=5,23$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 7,27 Hz) pik olarak bulundu. Bileşik **5**, **6** ve **8**'in N-H protonlarının iki bağ öteden fosfor-proton etkileşmesi sonucu ikiye yarıldığı görüldü. Fenil protonları bileşik **5** için $\delta=6,58$ ppm ile $\delta=6,65$ ppm'de, bileşik **6** için $\delta=6,65$ ppm ile $\delta=6,68$ ppm'de, bileşik **7** için $\delta=6,69$ ppm ile $\delta=6,85$ ppm'de ve bileşik **8** için $\delta=6,73$ ppm ile $\delta=6,91$ ppm'de ikili ikili şeklinde gözlemlendi. Para yarılmaması gözlenen bileşikler için üç bağ öteden proton eşleşmeleri sırasıyla $^3J_{\text{HCCH}}$: 8,65 Hz, $^3J_{\text{HCCH}}$: 9,07 Hz, $^3J_{\text{HCCH}}$: 8,83 Hz ve $^3J_{\text{HCCH}}$: 8,74 Hz olarak bulundu. Bileşik **5**, **6**, **7** ve **8** için Ar-OCH₂ ve ArOCH₂CH₂ pikleri sırasıyla $\delta=4,19$, 4,15, 4,01, 4,11 ppm (Ar-OCH₂) ve $\delta=3,71$, 3,74, 3,84, 3,89 ppm'de (ArOCH₂CH₂) üçlü pik şeklinde gözlemlendi. Bileşikler için üç bağ öteden yarımlama sabitleri sırasıyla $^3J_{\text{HCCH}}$: 4,19 Hz (5), $^3J_{\text{HCCH}}$: 4,59 Hz (6), $^3J_{\text{HCCH}}$: 4,66 Hz (7) ve $^3J_{\text{HCCH}}$: 5,09 Hz bulundu. Bileşik **6**, **7** ve **8**'de eterik OCH₂ protonları ise $\delta=3,70$ ppm, $\delta=3,74$ ppm ve $\delta=3,77$ ppm'de tekli pik olarak gözlemlendi.

Bileşik **9** ve **10**'un ¹H-NMR spektrumunda N-H protonları bileşik **9** için $\delta=4,90$ ppm (aromatik N-H) ve $\delta=2,55$ ppm'de tekli (alifatik N-H) ve bileşik **10** için $\delta=2,28$ ppm'de tekli (alifatik N-H) pik olarak bulundu. Fenil protonları bileşik **9** için $\delta=6,60$ ppm ile $\delta=6,71$ ppm'de ikili ve bileşik **10** için $\delta=6,73$ ppm ile $\delta=7,02$ ppm'de tekli gözlemlendi. Bileşik **9** için üç bağ öteden eşleşme sabiti $^3J_{\text{HCCH}}$: 8,77 Hz bulundu. Bileşik **9** ve **10** için Ar-OCH₂ ve ArOCH₂CH₂ protonlarına ait pikler sırasıyla $\delta=4,13$ (üçlü), 4,03 ppm (tekli) ve $\delta=3,72$ (üçlü), 3,81 ppm'de (tekli) gözlemlendi. Bileşik **9** için üç bağ öteden eterik hidrojenlerin eşleşmesi $^3J_{\text{HCCH}}$: 4,68 Hz bulundu. Bileşik **9** ve **10**'un OCH₂ protonları sırasıyla $\delta=3,68$ ppm ve $\delta=3,73$ ppm'de tekli pik, *t*-butil protonları ise $\delta=1,37$ ppm ve $\delta=1,24$ ppm'de tekli pik olarak gözlemlendi.

Bileşik **11** ve **12**'nin ¹H-NMR spektrumunda N-H protonları bileşik **11** için $\delta=3,12$ ppm'de ve bileşik **12** için $\delta=3,57$ ppm'de tekli pik olarak gözlemlendi. Bileşiklere ait alifatik CH₂ protonları ise sırasıyla $\delta=1,16$ -1,42-1,61-2,87 ppm ve $\delta=1,27$ -1,51-1,73-2,82 ppm'de çoklu pik olarak bulundu. Bileşik **12**'ye ait CH₃ protonları ise $\delta=1,03$ ppm'de ikili ($^5J_{\text{PNCH}}$:

6,40 Hz) pik olarak gözlemlendi. Bileşik **13** ve **14**'de N-H protonları sırasıyla $\delta=5,02$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 3,65 Hz) ve $\delta=10,40$ ppm'de tekli-geniş pik olarak bulundu. Bileşik **13** de N-H protonları iki bağ öteden fosfor-proton etkileşmesi sonucu ikiye yarılrken, bileşik **14**'de yarıлма gözlenmedi. Fenil protonları bileşik **13** için $\delta=6,72-6,94$ ppm'de ve bileşik **14** için $\delta=7,17-7,42$ ppm'de çoklu pik olarak gözlemlendi. Ayrıca bileşik **13** ve **14**'e ait CH_2 protonları sırasıyla $\delta=2,85$ ppm ve $\delta=4,20$ ppm'de tekli pik olarak bulundu.

Bileşik **15** için formil O=C-H protonu $\delta=9,93$ ppm'de tekli ve fenil protonları $\delta=7,72$ ppm ve $\delta=7,15$ ppm'de ikili ikili pik olarak gözlenmiştir (Cui ve ark., 2004). Formil-fosfazen bileşiği **16** için O=C-H protonu $\delta=10,03$ ppm'de beş bağ öteden ($^5J_{\text{PCH}}$: 3,76 Hz) fosfor-proton etkileşmesi sonucu ikili pik ve **17** için ise $\delta=10,36$ ppm de tekli, olarak gözlemlendi. Bileşik **15** ve **16**'nın aminler ile reaksiyonundan elde edilen imin bileşikleri (Schiff bazları) **18**, **19**, **20** ve **21**'e ait imin N=C-H protonları ise sırasıyla $\delta=7,90$ ppm, $\delta=8,27$ ppm, $\delta=8,23$ ppm ve $\delta=8,30$ ppm'de tekli pik olarak bulundu. Fenil protonları bileşik **15**, **16**, **17**, **18**, **19**, **20** ve **21** için sırasıyla $\delta=7,72-7,15$ ppm, $\delta=7,96-6,98$ ppm, $\delta=7,51-7,24$ ppm, $\delta=7,45-8,84$ ppm, $\delta=7,39-6,83$ ppm, $\delta=7,47-6,74$ ppm ve $\delta=7,72-6,80$ ppm'de çoklu pik olarak gözlemlendi. Bileşik **19**, **20** ve **21**'de fosfaza-formil (**16**) bileşiğindeki klorlar ile aminlerin yer değiştirmeleri sonucu oluşan amino gruplarındaki N-H protonları ise $\delta=3,24$ ppm'de ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 8,43 Hz), $\delta=4,92$ ppm'de tekli-geniş ve $\delta=3,00$ ppm ikili ($^2J_{\text{PNH}}$: 12,60 Hz), $\delta=4,70$ ppm'de tekli-geniş olarak bulundu. Bileşik **19**, **20** ve **21**'de fosfora bağlı N-H protonlarının iki bağ öteden fosfor-proton etkileşmesi yaptığı, sadece bileşik **20**'nin yarılmaya uğramayıp geniş spektrum verdiği görüldü. Bileşik **19**'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda *ter*-bütil gruplarına ait metil protonları $\delta=1,36$ ppm ve $\delta=1,34$ ppm'de tekli, $\delta=1,20$ ppm'de ikili ($^4J_{\text{PNCCH}}$: 2,80 Hz) ve $\delta=1,16$ ppm'de ikili ($^4J_{\text{PNCCH}}$: 5,10 Hz) olarak bulundu. Buda bileşik **19**'daki *ter*-bütil $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ protonlarının eşdeğer olmadığını göstermektedir. Bileşik **18** deki OCH_2 ve NCH_2 protonları $\delta=3,77$ ppm $\delta=3,09$ ppm'de üçlü ($^3J_{\text{HCC}}$: 4,38 Hz), Bileşik **20**'nin OCH_2 ve NCH_2 protonları ise sırasıyla $\delta=3,71$ ppm'de üçlü ($^3J_{\text{HCC}}$: 5,19 Hz), $\delta=2,95$ ppm'de üçlü ($^3J_{\text{HCC}}$: 5,19 Hz) ve $\delta=2,53$ ppm'de çoklu pik olarak gözlemlendi. Bileşik **21**'e ait NCH_2 protonları $\delta=2,40-2,48$ ppm'de çoklu pik olarak bulundu. Tüm bileşiklere ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 5'de ve spektrumlar EK 2, Sayfa XIII-XX'de verildi.

Çizelge 5: Bileşiklerin ¹H-NMR spektrum verileri

Bileşik No	$\delta_{O=C}$ H	$\delta_{N=C}$ H	δ_{CH} (Aromatik)	δ_{NH}	δ_{Ar-OCH_2}	δ_{Ar-OCH_2C} H ₂	δ_{OCH_2}	δ_{OCH_2C} H ₂	δ_{CH} (Alifatik)	δ_{OCH_3}
5			6,58 ppm 6,65 ppm (8 H, ikili- ikili)	4,86 ppm (2 H, ikili)	4,19 ppm (4 H, üçlü)	3,71 ppm (4 H, üçlü)				
6			6,65 ppm 6,68 ppm (8 H, ikili- ikili)	4,92 ppm (2 H, ikili)	4,15 ppm (4 H, üçlü)	3,74 ppm (4 H, üçlü)	3,70 ppm (4 H, tekli)			
7			6,69 ppm 6,85 ppm (8 H, ikili- ikili)	4,10 ppm (2 H, tekli)	4,01 ppm (4 H, üçlü)	3,84 ppm (4 H, üçlü)	3,74 ppm (4 H, tekli)			
8			6,73 ppm 6,91 ppm (8 H, ikili- ikili)	5,23 ppm (2 H, ikili)	4,11 ppm (4 H, üçlü)	3,89 ppm (4 H, üçlü)	3,77 ppm (4 H, tekli)			
9			6,60 ppm 6,71 ppm (8 H, ikili- ikili)	4,90 ppm (2 H, tekli) 2,55 ppm (2 H, tekli)	4,13 ppm (4 H, üçlü)	3,72 ppm (4 H, üçlü)	3,68 ppm (4 H, tekli)		1,37 ppm (18 H, tekli)	
10			6,73 ppm (4H, tekli) 7,02 ppm (4 H, tekli)	2,28 ppm (2 H, tekli)	4,03 ppm (4 H, tekli)	3,81 ppm (4 H, tekli)	3,73 ppm (4 H, tekli)		1,37 ppm (24 H, tekli) 1,24 ppm (12 H, tekli)	
11				3,12 ppm (2 H, tekli)					1,16-1,42- 1,61-2,87 ppm (22 H, çoklu)	
12				3,57 ppm (2 H, tekli)					1,03, 1,27- 1,51-1,73-2,82 ppm (26 H, çoklu)	
13			6,72-6,94 ppm (8 H, çoklu)	5,02 ppm (2 H, ikili)					2,85 ppm (4 H, tekli)	
14			7,17-7,42 ppm (8 H, çoklu)	10,40 ppm (2 H, tekli)					4,20 ppm (4 H, tekli)	
15 ^a	9,93 ppm (6H, tekli)		7,72-7,15 ppm (24H, ikili- ikili)							
16	10,03 ppm (4 H, ikili)		7,96-6,98 ppm (12 H, çoklu)							
17	10,36 ppm (1 H, tekli)		7,51-7,24 ppm (3 H, çoklu)							3,95 ppm (3 H, tekli)
18		7,90 ppm (6 H, tekli)	7,45-8,84 ppm (24 H, ikili- ikili)				3,77 ppm (4 H, üçlü)	3,09 ppm (4 H, üçlü)		
19		8,27 ppm (4 H, tekli)	7,39-6,83 ppm (12 H, çoklu)	3,24 ppm (2 H, ikili)					1,36 ppm (24 H, tekli) 1,34 ppm (12 H, tekli) 1,20 ppm (12 H, ikili) 1,16 ppm (6 H, ikili)	
20		8,23 ppm (4 H, tekli)	7,47-6,74 ppm (12 H, çoklu)	4,92 ppm (2 H, tekli)			3,71 ppm (24 H, üçlü)	2,95 ppm (24 H, üçlü)	2,53 ppm (24 H, çoklu)	
21		8,30 ppm (4 H, tekli)	7,72-6,80 ppm (12 H, çoklu)	3,00 ppm (2 H, ikili) 4,70 ppm (6 H, tekli)					2,40-2,48 ppm (66 H, çoklu)	

^a Literatür [Cui ve ark., 2004]'den alındı.

4. 2. 3. ¹³C-NMR Spektrumları

Fosfaza-lariat eter bileşiği **5**'in ¹³C-NMR spektrumunda $\delta=155,43$ ppm, $\delta=131,52$ ppm, $\delta=122,11$ ppm ($^3J_{\text{PNCC}}$: 5,60 Hz), $\delta=116,52$ ppm'de dört aromatik ve $\delta=71,68$ ppm (ArOCH₂) ile $\delta=69,20$ ppm (ArOCH₂CH₂)'de iki tane alifatik olmak üzere toplam altı farklı karbon piki gözlemlendi. Buna göre elde edilen piklerin bileşik **5** için beklenen yapıyla uyumlu olduğu anlaşıldı. Bileşik **6**, **7** ve **8**'in ¹³C-NMR spektrumunda ise dört tane aromatik ve üç tanede alifatik karbon sinyali bulundu. Bileşik **6**, **7** ve **8**'e ait aromatik karbon sinyalleri bileşik **6** için $\delta=155,33$ ppm, $\delta=131,36$ ppm, $\delta=122,13$ ppm ($^3J_{\text{PNCC}}$: 5,81 Hz) ve $\delta=115,86$ ppm'de, bileşik **7** için $\delta=155,41$ ppm, $\delta=131,05$ ppm, $\delta=122,16$ ppm ($^3J_{\text{PNCC}}$: 6,34 Hz) ve $\delta=115,33$ ppm'de ve bileşik **8** için ise $\delta=156,36$ ppm, $\delta=129,45$ ppm, $\delta=124,63$ ppm ($^3J_{\text{PNCC}}$: 3,40 Hz) ve $\delta=115,24$ ppm'de bulundu. Bileşikler için eterik ArOCH₂, ArOCH₂CH₂ ve OCH₂ karbonları sırasıyla $\delta=71,39$ ppm, $\delta=69,81$ ppm ve $\delta=69,46$ ppm (**6**), $\delta=71,05$ ppm, $\delta=69,72$ ppm ve $\delta=67,74$ ppm (**7**), $\delta=71,35$ ppm, $\delta=69,77$ ppm ve $\delta=67,72$ ppm (**8**)'de gözlemlendi.

Bileşik **9** ve **10**'un ¹³C-NMR spektrumunda dokuz tane karbon piki bulundu. Bileşik **9** için aromatik karbonlar $\delta=154,19$ ppm, $\delta=133,23$ ppm, $\delta=120,97$ ppm ($^3J_{\text{PNCC}}$: 5,50 Hz), $\delta=115,77$ ppm, eterik ArOCH₂, ArOCH₂CH₂ ve OCH₂ karbonları sırasıyla $\delta=71,32$ ppm, $\delta=69,59$ ppm, $\delta=69,40$ ppm ve *t*-butil karbonları ise, $\delta=51,57$ ppm, ve $\delta=31,77$ ppm'de gözlemlendi. Aynı şekilde bileşik **10** için ise aromatik karbonlar $\delta=153,09$ ppm, $\delta=133,04$ ppm, $\delta=121,30$ ppm, $\delta=115,77$ ppm, eterik ArOCH₂, ArOCH₂CH₂ ve OCH₂ karbonları $\delta=70,84$ ppm, $\delta=69,84$ ppm, $\delta=67,74$ ppm ve *ter*-butil karbonları ise, $\delta=51,34$ ppm, $\delta=31,45$ ppm'de bulundu. Gözlenen piklerin beklenen yapıyla uyumlu olduğu görüldü.

Bileşik **11** ve **12**'nin ¹³C-NMR spektrumunda bileşik **11** için $\delta=50,09$ ppm, $\delta=41,78$ ppm, $\delta=31,06$ ppm, $\delta=30,53$ ppm, $\delta=26,99$ ppm'de beş farklı karbon piki ve bileşik **12** için $\delta=57,81$ ppm, $\delta=52,22$ ppm, $\delta=41,54$ ppm, $\delta=39,39$ ppm, $\delta=35,11$ ppm, $\delta=33,87$ ppm, $\delta=32,39$ ve $\delta=19,40$ ppm'de olmak üzere sekiz farklı karbon piki gözlemlendi ve elde edilen piklerin beklenen yapıyla uyumlu olduğu anlaşıldı. Bileşik **13** ve **14**'ün ¹³C-NMR spektrumunda yapılarla uyumlu olarak beş farklı karbon sinyali gözlemlendi. Bu karbon sinyallerine ait kimyasal kayma değerleri bileşik **13** için $\delta=135,39$ ppm, $\delta=129,83$ ppm,

$\delta=121,94$ ppm, $\delta=121,88$ ppm, $\delta=36,67$ ppm'de ve bileşik **14** için $\delta=141,72$ ppm, $\delta=130,10$ ppm, $\delta=129,90$ ppm, $\delta=123,63$ ppm ve $\delta=36,21$ ppm'de bulundu.

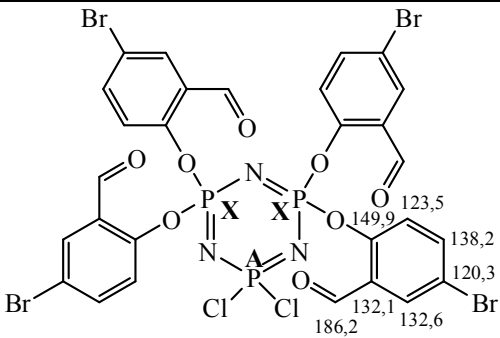
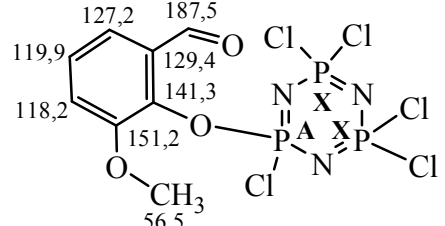
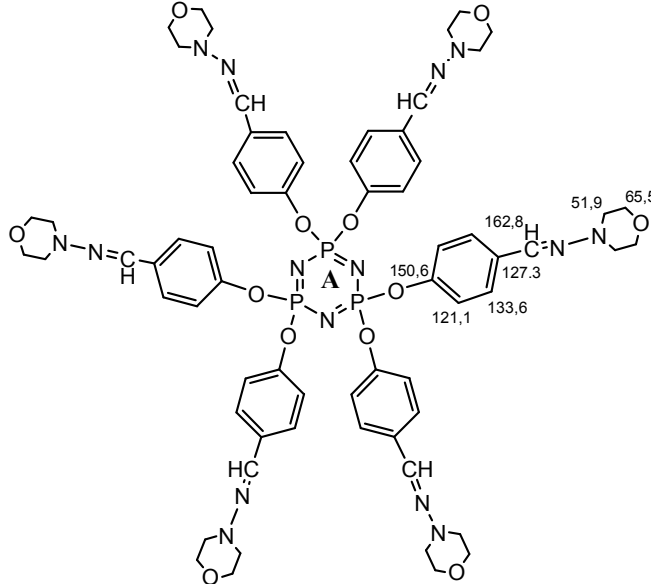
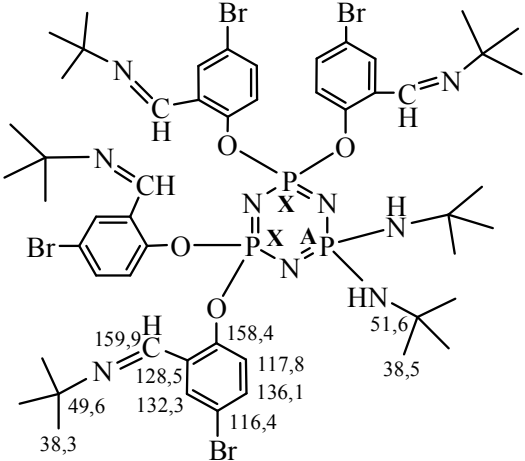
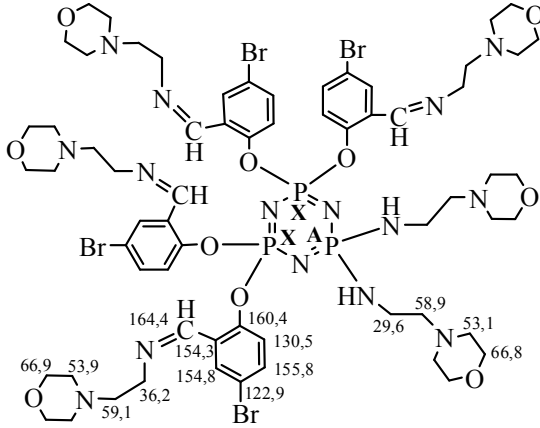
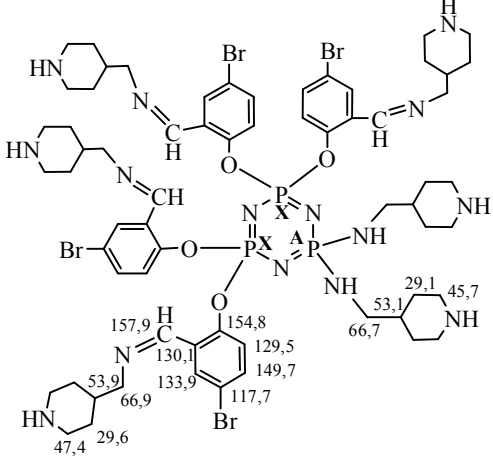
Formil-fosfazen **16** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda $\delta=186,2$ ppm, $\delta=149,9$ ppm, $\delta=138,2$ ppm $\delta=132,6$ ppm, $\delta=132,1$ ppm, $\delta=123,5$ ppm ve $\delta=120,3$ ppm'de olmak üzere yedi farklı ve formil-fosfazen **17** bileşiği için ise $\delta=187,5$ ppm, $\delta=151,2$ ppm, $\delta=141,3$ ppm $\delta=129,4$ ppm, $\delta=127,2$ ppm, $\delta=119,9$ ppm, $\delta=118,2$ ppm ve $\delta=56,5$ 'de olmak üzere sekiz farklı karbon sinyali gözlemlendi. Gözlenen sinyallerin yeri ve sayısı beklenen yapıyla uyumludur. Schiff bazı-fosfazen bileşiği **18**, **19**, **20** ve **21**'de imin($\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$) karbonuna ait pikler sırasıyla $\delta=162,8$ ppm, $\delta=159,9$ ppm, $\delta=164,4$ ppm ve $\delta=157,9$ ppm'de gözlemlendi. Bileşikler için diğer karbonlara ait kimyasal kayma değerleri ise $\delta=150,6$ ppm, $\delta=133,6$ ppm, $\delta=127,3$ ppm, $\delta=121,1$ ppm, $\delta=66,5$ ppm, $\delta=51,9$ ppm (**18**), $\delta=158,4$ ppm, $\delta=136,1$ ppm, $\delta=132,3$ ppm, $\delta=128,5$ ppm, $\delta=117,8$ ppm, $\delta=116,4$ ppm, $\delta=51,6$ ppm, $\delta=49,6$ ppm, $\delta=38,5$ ppm ve $\delta=38,3$ ppm (**19**), $\delta=160,4$ ppm, $\delta=155,8$ ppm, $\delta=154,8$ ppm, $\delta=154,3$ ppm, $\delta=130,5$ ppm, $\delta=122,9$ ppm, $\delta=66,9$ ppm, $\delta=66,8$ ppm, $\delta=59,1$ ppm, $\delta=58,9$ ppm, $\delta=53,9$ ppm, $\delta=53,1$ ppm, $\delta=36,2$ ppm ve $\delta=29,6$ ppm (**20**) ve $\delta=154,8$ ppm, $\delta=149,7$ ppm, $\delta=133,9$ ppm, $\delta=130,3$ ppm, $\delta=129,5$ ppm, $\delta=117,7$ ppm, $\delta=66,9$ ppm, $\delta=66,7$ ppm, $\delta=53,9$ ppm, $\delta=53,1$ ppm, $\delta=47,4$ ppm, $\delta=45,7$ ppm, $\delta=29,6$ ppm ve $\delta=29,1$ ppm (**21**)'de bulundu.

Tüm bileşiklere ait kimyasal kayma değerleri Çizelge 6'da ve spektrumlar EK 3, Sayfa XXI-XXVIII'de verildi.

Çizelge 6: Bileşiklerin ¹³C-NMR kimyasal kayma (δ: ppm) değerleri

<p>(5)</p>	<p>(6)</p>	<p>(7)</p>
<p>(8)</p>	<p>(9)</p>	<p>(10)</p>
<p>(11)</p>	<p>(12)</p>	
<p>(13)</p>	<p>(14)</p>	

Çizelge 6: Bileşiklerin ¹³C-NMR kimyasal kayma (δ: ppm) değerleri (Devamı)

 <p style="text-align: center;">(16)</p>	 <p style="text-align: center;">(17)</p>
 <p style="text-align: center;">(18)</p>	 <p style="text-align: center;">(19)</p>
 <p style="text-align: center;">(20)</p>	 <p style="text-align: center;">(21)</p>

4. 2. 4. ³¹P-NMR Spektrumları

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin 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 **5**'in protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu AX₂ spin sistemindedir. Spektrum sonuçlarına göre bileşik **5** *spiro*, yapısındadır. *Spiro* bileşiği **5**'in spektrumunda δ=21,98 ppm'de gözlenen (²J_{PNP}: 44,55 Hz) ikili pik, PCl₂ fosforlarının *spiro* bileşiğindeki bifonksiyonal ucun bağlı olduğu komşu fosfor P(NHAr)₂ tarafından yarılması ile oluşmuştur. P(NHAr)₂ ise daha sağda ve PCl₂ fosforları tarafından üçe yarılmış olarak δ=1,45 ppm'de (²J_{PNP}: 44,55 Hz) gözlendi. Fosfaza-lariat eter **6** ve **7**'nin protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu her iki bileşik içinde AX₂ spin sistemindedir. Spektrum sonuçlarına göre bileşik **6** *spiro*, bileşik **7** ise *binö* yapısındadır (Yıldız ve ark., 1999, 2005). Bileşik **6**'da PCl₂ δ=21,98 ppm (ikili), PCl(NHAr) ise δ=0,83 ppm (üçlü) (²J_{PNP}:45,99 Hz)'de bulundu. Bileşik **6** ile aynı spin sistemindeki bileşik **7**'nin *binö* bileşiği olduğu element analizi ve kütle spektrumu sonuçlarından anlaşıldı. *Binö* bileşiği **7** için δ=21,13 ppm'de gözlenen ikili pik PCl₂ fosforlarına aittir. Bu fosforlar *binö* bileşiğindeki bifonksiyonal ucun bağlı olduğu komşu fosfor PCl(NHAr) tarafından (²J_{PNP}: 46,75 Hz) yarılmışlardır. Amino grubunun bağlı olduğu PCl(NHAr) ise daha sağda δ=-0,97 ppm'de ve PCl₂ fosforları tarafından üçe yarılmış olarak (²J_{PNP}: 46,75 Hz) gözlendi. Bileşik **4** ile tetramerin reaksiyonundan elde edilen fosfaza-lariat eter **8**'in protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu ABB'C spin sistemindedir. Spektrum sonuçlarına göre bileşik **8** *spiro*, yapısındadır. *Spiro* bileşiği **8**'in spektrumunda δ=-9,26 ppm'de gözlenen çoklu pik, P(NH-Ar)₂ fosforuna aittir ve diğer PCl₂ fosforları tarafından yarılmaya uğramıştır. P(NH-Ar)₂ fosforuna komşu PCl₂ fosforlarına ait pikler δ=-7,32 ppm ile δ=-5,67 ppm'de çoklu pik olarak ve diğer PCl₂ fosforuna ait pik ise δ=-5,05 ppm'de çoklu pik olarak bulundu.

Bileşik **9** ve **10**'un protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumuna göre bileşik **9** ABX, bileşik **10**'un ise ABC spin sisteminde olduğu gözlendi. Bileşiklerin ABX türü spektrum vermesi, *t*-butilamin gruplarının geminal konumunda bağlandığını gösterir. Aksi takdirde AB₂ veya AX₂ türü spektrumlar gözlenmeliydi. Bileşik **9**'da PCl₂ en solda δ=22,22 ppm'de

üçlü (${}^2J_{\text{PNP}}$: 48,50 Hz ve ${}^2J_{\text{PNP}}$: 52,95 Hz), P(HN-Bu-*t*)₂ $\delta=5,06$ ppm'de üçlü (${}^2J_{\text{PNP}}$: 48,50 Hz ve ${}^2J_{\text{PNP}}$: 53,16 Hz) ve P(NHAr)₂ en sağda $\delta= 2,90$ ppm'de dördü (${}^2J_{\text{PNP}}$: 52,95 Hz ve ${}^2J_{\text{PNP}}$: 53,16 Hz) olarak gözlemlendi. Bileşik **10**'da yine PCl₂ en solda $\delta=21,72$ ppm'de çoklu, P(HN-Bu-*ter*)₂ $\delta=5,17$ ppm'de çoklu ve PCl(NHAr) ise en sağda $\delta= 1,16$ ppm'de çoklu bulundu.

Trimerin diaminlerle reaksiyonundan elde edilen bileşik **11**, **12** ve **13**'ün protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu AX₂ spin sistemindedir ve bileşiklerin element analizi ve kütle spektrumlarından *binö* bileşiği oldukları anlaşıldı. Bileşiklerde PCl(NH-R) fosforuna ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta=17,15$ ppm'de (üçlü, ${}^2J_{\text{PNP}}=50,86$ Hz) (**11**), $\delta=17,13$ ppm'de (üçlü, ${}^2J_{\text{PNP}}=47,39$ Hz) (**12**) ve $\delta=-0,93$ ppm'de (üçlü, ${}^2J_{\text{PNP}}=47,38$ Hz) (**13**) bulundu. PCl₂ fosforlarına ait pikler ise bileşik **11** için $\delta=20,72$ ppm'de (ikili, ${}^2J_{\text{PNP}}=50,86$ Hz), bileşik **12** için $\delta=20,88$ ppm'de (ikili, ${}^2J_{\text{PNP}}=47,39$ Hz) ve bileşik **13** için $\delta=21,42$ ppm'de (ikili, ${}^2J_{\text{PNP}}=47,38$ Hz) gözlemlendi. 4,4'-Diaminobibenzil ile tetramerin reaksiyonundan elde edilen bileşik **14**'ün protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu A₂B₂ spin sistemindedir. Bileşiğin element analizi ve kütle spektrumlarından *bisiklo* bileşiği olduğu görüldü. Bileşik **14**'ün spektrumunda $\delta=-3,63$ ppm'de gözlenen tekli pik, P(NH-Ar)₂ fosforuna ve $\delta=-0,98$ ppm'deki tekli pik ise PCl₂ fosforlarına aittir.

Trimerin alkoliz reaksiyonları ile elde edilen bileşik **15** (Cui ve ark., 2004) **16** ve **17**'nin protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumu A₃, AX₂ ve AX₂ spin sistemindedir. Bileşik **15**'in protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumunda $\delta=8,7$ ppm'de tekli pik gözlenmiştir (Cui ve ark., 2004). Bileşik **16**'nın A₃ spin sisteminde olmaması klorların tamamının yer değiştirmedeğini göstermektedir. Bileşiğin (**16**) element analizi ve kütle spektrumu sonuçlarından tetra-sübstitüe formilfosfazen olduğu anlaşıldı. Bileşik **16** da sübstitüsyona uğramayan PCl₂ fosforu $\delta=21,47$ ppm'de (${}^2J_{\text{PNP}}$: 84,83 Hz) üçlü pik, diğer P(OArBrCHO)₂ fosforları ise $\delta=6,25$ ppm'de (${}^2J_{\text{PNP}}$: 84,83 Hz) ikili pik olarak gözlemlendi. Bileşik **17** ise beklenildiği gibi mono sübstitüe formil-fosfazen bileşiğidir. Bileşikte fenoksi grubunun bağlı olduğu fosfor 14,28 ppm'de üçlü ve PCl₂ fosforları ise $\delta=22,00$ ppm'de (${}^2J_{\text{PNP}}$: 61,62 Hz) ikili pik olarak bulundu.

Bileşik **15**'in 4-aminomorfolin ile reaksiyonundan oluşan fosfaza-Schiff bazı **18**'in protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumundan A₃ spin sisteminde olduğu gözlemlendi. Fosforların kimyasal kaymaları ise $\delta=8,44$ ppm'de bulundu. Bileşik **16**'nın çeşitli aminlerle reaksiyonundan elde edilen fosfaza-Schiff bazıları **19**, **20** ve **21**'in protonla eşleşmemiş ³¹P-NMR spektrumları bileşik **16**'ya benzer şekilde AX₂ spin sistemindedir.

Bileşiklerin (**19**, **20** ve **21**) spektrum verilerinde imin gruplarının bulunduğu fosfor atomları $[P(OArBrCH=N-R)_2]$ sırasıyla $\delta=9,58$ ppm'de ($^2J_{P_{NP}}$: 78,09 Hz) (**19**), $\delta=9,65$ ppm'de ($^2J_{P_{NP}}$: 15,24 Hz) (**20**) ve $\delta=9,38$ ppm'de ($^2J_{P_{NP}}$: 71,17 Hz) (**21**) ikili olarak görüldü. Bileşiklerde iki klor atomunun aminlerle yer değiştirmesi sonucu oluşan $P(NH-R)_2$ fosforu ise bileşik **19** için $\delta=2,88$ ppm'de, bileşik **20** için $\delta=10,11$ ppm'de ve bileşik **21** için $\delta=-0,10$ ppm'de üçlü pik olarak bulundu.

Bileşiklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 7 ve ^{31}P -NMR spektrumları EK 4, Sayfa XXIX-XXXV'de verildi.

Çizelge 7: Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrum verileri

Bileşik No	Spin sistemi	δPCl_2	$\text{P}(\text{NH-R})_2$	$\text{P}(\text{NH-Bu-t})_2$	$\text{PCl}(\text{NHAr})$	$\text{P}(\text{OArCHO})\text{Cl}$	$\text{P}(\text{OArCHO})_2$	$\text{P}(\text{OArCH=N-R})_2$
5	AX_2	21,98 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 44,55 Hz)	1,45 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 44,55 Hz)					
6	AX_2	21,98 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 45,99 Hz)	0,83 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 45,99 Hz)					
7	AX_2	21,13 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 46,75 Hz)			-0,97 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 46,75 Hz)			
8	$\text{ABB}'\text{C}$	-5,05 ppm -5,67 ppm -7,32 ppm	-9,26 ppm					
9	ABX	22,22 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 48,50 Hz) ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 52,95 Hz)	2,90 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 52,95 Hz)	5,06 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 48,50 Hz) ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 53,16 Hz)				
10	ABC	21,72 ppm		5,17 ppm	1,16 ppm			
11	AX_2	20,72 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 50,86 Hz)			17,15 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 50,86 Hz)			
12	AX_2	20,88 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 47,39 Hz)			17,13 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 47,39 Hz)			
13	AX_2	21,42 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 47,38 Hz)			-0,93 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 47,38 Hz)			
14	A_2B_2	-0,98 ppm			-3,63 ppm			
15 ^a	A_3						8,7 ppm	
16	AX_2	21,47 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 84,83 Hz)					6,25 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 84,83 Hz)	
17	AX_2	22,00 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 61,62 Hz)				14,28 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 61,62 Hz)	14,28 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 61,62 Hz)	
18	A_3							8,44 ppm
19	AX_2		2,88 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 78,09 Hz)					9,58 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 78,09 Hz)
20	AX_2		10,11 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 15,24 Hz)					9,65 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 15,24 Hz)
21	AX_2		-0,10 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 71,17 Hz)					9,38 ppm ($^2\text{J}_{\text{PNE}}$: 71,17 Hz)

^a Literatür [Cui ve ark., 2004]' den alındı.

4. 2. 5. Element Analizleri

Bileşiklere ait element analiz verileri Çizelge 8’de verildi. Element analizi verileri sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır.

Çizelge 8: Bileşiklerin element analizi verileri

Bileşik No	Kapalı Formülü	M g/mol	E.n. (°C)	Element Analizi Hesaplanan(Bulunan) %		
				C	H	N
5	C ₁₆ H ₁₈ Cl ₄ N ₅ O ₃ P ₃	563,08	218	34,13 (34,01)	3,22 (3,19)	12,44 (12,43)
6	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₄ N ₅ O ₄ P ₃	607,13	189-190	35,61 (35,60)	3,65 (3,65)	11,54 (11,54)
7	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₁₀ N ₈ O ₄ P ₆	954,79	203-205	22,64 (22,64)	2,32 (2,30)	11,74 (11,74)
8	C ₁₈ H ₂₂ Cl ₆ N ₆ O ₄ P ₄	723,02	172	29,90 (29,89)	3,07 (3,05)	11,62 (11,63)
9	C ₂₆ H ₄₂ Cl ₂ N ₇ O ₄ P ₃	680,48	158-159	45,89 (45,86)	6,22 (6,17)	14,41 (14,41)
10	C ₃₄ H ₆₂ Cl ₆ N ₁₂ O ₄ P ₆	1101,49	270(boz.)	37,07 (37,04)	5,67 (5,67)	15,26 (15,26)
11	C ₁₃ H ₂₄ Cl ₁₀ N ₈ P ₆	832,76	85	18,75 (18,74)	2,90 (2,90)	13,46 (13,44)
12	C ₁₅ H ₂₈ Cl ₁₀ N ₈ P ₆	860,81	105	20,93 (20,64)	3,28 (3,26)	13,02 (13,02)
13	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₁₀ N ₈ P ₆	834,69	195(boz.)	20,15 (20,10)	1,69 (1,65)	13,42 (13,42)
14	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₁₄ N ₁₀ P ₈	602,91	300(boz.)	27,89 (27,84)	2,33 (2,30)	13,95 (13,94)
16	C ₂₈ H ₁₆ Br ₄ Cl ₂ N ₃ O ₈ P ₃	1005,89	153-154	33,43 (33,39)	1,60 (1,59)	4,18 (4,17)
17	C ₈ H ₇ Cl ₅ N ₃ O ₃ P ₃	463,35	92-93	20,71(20,74)	1,51(1,52)	9,06(9,07)
18	C ₆₆ H ₇₈ N ₁₅ O ₁₂ P ₃	1365	188	58,02(57,92)	5,72(5,75)	15,38(15,33)
19	C ₅₂ H ₇₂ Br ₄ N ₉ O ₄ P ₃	1299,72	85	48,05 (47,98)	5,58 (5,53)	9,70 (9,69)
20	C ₆₄ H ₉₀ Br ₄ N ₁₅ O ₁₀ P ₃	1642,03	78	46,81 (46,80)	5,52 (5,48)	12,80 (12,79)
21	C ₆₄ H ₉₀ Br ₄ N ₁₅ O ₄ P ₃	1546,03	128-130	49,72 (49,71)	5,87 (5,88)	13,59 (13,59)

4. 2. 6. Kütle spektrumları

Bileşiklerin kütle spektrumu (LC/MS) tekniğiyle, AGILENT 1100 MSD cihazında kaydedildi. Spektrumlar EK 5, Sayfa XXXVI-XLII’de verildi. Bileşik 5 için M⁺ piki 563 (%100)’de bulundu. Spektrumda 289 (%60) ve 136 (75%)’de gözlenen pikler yapıdan NH-Ar-OCH₂CH₂OCH₂CH₂OAr ve ((NH-Ar-OCH₂CH₂)₂O + 4Cl) gruplarının ayrıldığını göstermektedir. Spektrumlarda bileşik 6 ve 7 için M⁺ piki sırasıyla 607 (%100) ve 953 (%8) gözlemlendi. Bileşik 6 için 252 (%10)’de görülen pikin yapıdan (NH-Ar-OCH₂CH₂OCH₂)₂ + Cl grubunun ayrılmasıyla ve bileşik 7 için 733 (%23) ve 242 (%5)’de görülen piklerin ise sırasıyla yapıdan (NH-Ar-OCH₂CH₂OCH₂)₂ ve (NH-Ar-

$O(C_2H_4O)_2C_2H_4OArNH-P_3N_3Cl_5 + 2Cl$ gruplarının ayrılmasıyla oluştuğu bulundu. Bileşik **8** için M^+ piki 723 (%35)'de bulundu. Spektrumda 136'da gözlenen pik parçalanma esnasında N_3P_3 yapısının korunduğunu göstermektedir.

Bileşik **9** ve **10** için M^+ piki 680 (%14) ve 1101,49 (%5) gözlemlendi. Bileşik **9** için 607 (%8) ve 551 (%7)'de görülen pikler yapıdan (NH-Bu-*t*) gruplarının ayrıldığını gösterir. Bileşik **10** için 1047 (%100)'de gözlenen pik ilk etapta yapıdan $C(CH_3)_3$ grubunun ayrıldığını verir. Spektrumda 136'da pik gözlenmeyişi parçalanma esnasında N_3P_3 yapısının bozulduğunu göstermektedir.

Bileşik **11** ve **12** için M^+ piki sırasıyla 832 (%5) ve 860 (%33) gözlemlendi. Bileşik **11** için 496 (%10)'da ve bileşik **12** için 549,9 (%100)'da bulunan pikler yapıdan Cl gruplarının ayrıldığını göstermektedir. Spektrumda 136'da pik gözlenmeyişi parçalanma esnasında N_3P_3 yapısının bozulduğunu göstermektedir. Bileşik **13** ve **14** için M^+ piki 834 (%55) ve 602 (%6) gözlemlendi.

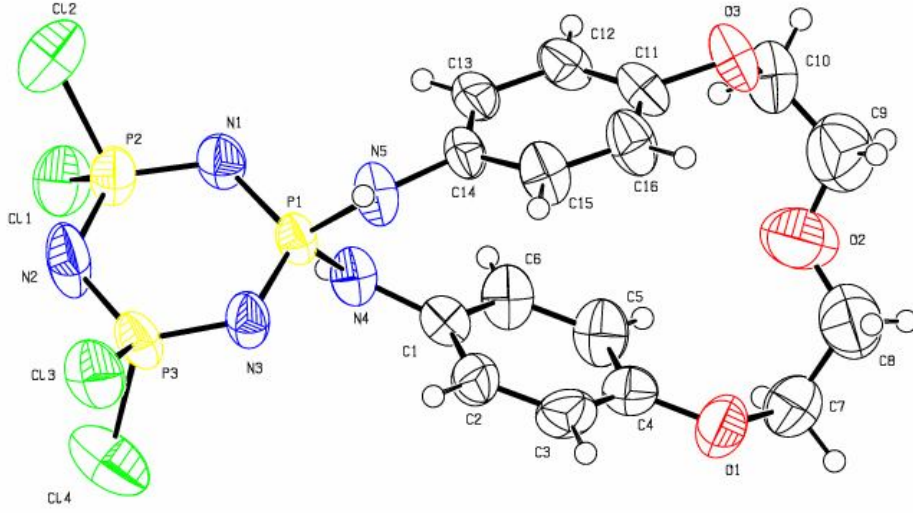
Bileşik **16**, **17** ve **19** için M^+ piki 1006 (%13), 463 (%55) ve 1299 (%21) gözlemlendi. Bileşik **19**'da 578 (%13) ve 270 (%18)'de görülen pikler yapıdan (NH-Bu-*t*) ve (O-Ar-BrCH) gruplarının ayrılmasıyla oluşmuştur. Bileşik **18**, **20** ve **21**'in kütlesi cihazın kütle aralığından daha yüksek olduğu için ölçülememiştir. Ayrıca bileşik **16**, **17** ve **19**'un spektrumda 136'da pik gözlenmeyişi parçalanma esnasında N_3P_3 yapısının bozulduğunu göstermektedir.

4. 2. 7. X-ışınları Kristallografisi

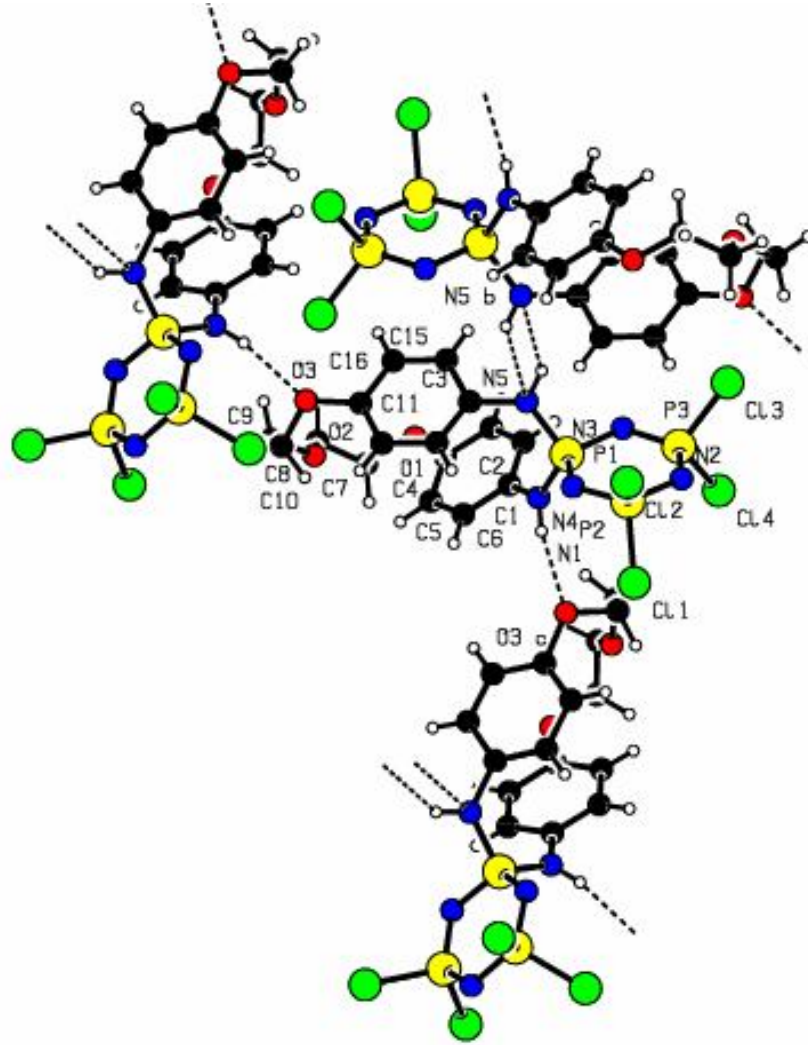
4. 2. 7. 1. Bileşik 5'in X-ışınları Yapısı

Bileşik **5**'in X-ışınları kristallografisi yöntemi ile katı hal yapısı incelendi (Şekil 4.1). Bileşik *ortorombik* kristal sitemde ve *P b c a* uzay grubundadır. Bileşik *mirror* simetriktir. Bileşikteki spirociklik halka kanepesi (sofa) konformasyonunda iken buna göre fosfazen halkası tamamen düzlemdir. Fenil halkası ile fosfazen halkası arasındaki dihedral açı $82,7(2)^\circ$ dir. Halka içi (endocyclic) P2-N2-P3, P2-N1-P1 ve P3-N3-P1 açıları $118,4(4)^\circ$, $123,0(4)^\circ$, $122,7(4)^\circ$ ve P2-N1-P1, P2-N2-P3 ve P1-N3-P3 açıları $120,1(2)^\circ$, $121,2(2)^\circ$, $125,7(2)^\circ$ bulunmuştur. Bu açılar trimer ($N_3P_3Cl_6$) bileşiğindeki açılardan [$121,4(3)$ ve $118,3(2)$] daha geniştir (Bullen, 1971). Fosfazen kimyasında trimerik fosfazen ($N_3P_3Cl_6$),

standart bileşik olarak kabul edilmektedir. $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinde endosiklik bağ açısı [P-N-P=118,3(2)°], ekzosiklik bağ açısı [Cl-P-Cl=101,2(1)°] bulunmuştur (Bullen 1971). Bileşik **5**'de ise süstitüentin bağlı olduğu [P(NHAr)₂] fosforda N1-P1-N3 açısı 113,4(3)° diğer endosiklik açılardan daha küçüktür. Bileşikte ekzosiklik N4-P1-N5 açısı [106,5(3)°] klor atomları büyük aminopodand grubuyla yer değiştirdiğinden dolayı diğer ekzosiklik açılardan daha geniştir. Fosfazen bileşiklerinde P-N bağının uzunluğu fosfora bağlı grupların elektronegativitesine bağlıdır (Bullen ve Tucker, 1972). Bileşik **5**'de P1 fosforuna bağlı aminopodand grupları güçlü elektron çekici özelliğe sahiptir. Bu yüzden P-N bağlarının uzunlukları epeyce değişmiştir. $N_3P_3R_6$ bileşiği göz önüne alındığında bileşikteki P-N bağlarının hepsi eşittir. Bunun nedeni ise R gruplarının hepsinin aynı olmasıdır. Difonksiyonal büyük grupların bağlı olması durumunda P-N bağları farklı uzunluklarda olmaktadır (Fincham ve ark., 1986; Contractor ve ark., 1985). Bileşik **5**'de P-N bağ uzunlukları 1,534(7), 1,556(7), 1,558(6), 1,598(6), 1,603(8) ve 1,619(7) Å gibi farklı değer almıştır. Bileşikteki P1-N1 bağ uzunluğu 1,619(7) Å olarak gözlenmiş olup, bu değer halkadaki diğer P-N bağlarından daha uzundur. P-Cl bağ uzunlukları ise beklenen değerlerle uyumludur (Yıldız ve ark., 1999, 2005). Kristal moleküller arası hidrojen bağları ile oldukça sağlamlaşmıştır. Bileşik **5**'te N4...O3 [2,922(8) Å] ve N5...N5 [3,233(9) Å] arasında moleküller arası hidrojen bağının bulunduğu ve böylece molekülün daha kararlı yapıya sahip olduğu görüldü (Şekil 4.2). Bileşiğin X-ışınları yapısı Şekil 4.1'de ve X-ışınları değerleri Çizelge 9 ve 10'da verildi.



Şekil 4. 1. Bileşik 5'in X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı.



Şekil 4. 2. Bileşik 5’de paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağları.

Çizelge 9: Bileşik 5'in kristal ve deneysel verileri

Kapalı Fomülü	$C_{16}H_{18}Cl_4N_5O_3P_3$
Molekül Kütlesi	563,06
Kristal Sistemi	ortorombik
Uzay Grubu	P b c a
Kristal Boyutları	0,55 x 0,10 x 0,10 mm ³
Birim Hücre Parametreleri	$a= 15,607(1) \text{ \AA}$ $b= 15,667(2) \text{ \AA}$ $c= 19,481(3) \text{ \AA}$
Birim Hücresinin Hacmi (V)	4763,4(10) \AA^3
Birim Hücredeki Tanecik Sayısı (Z)	8
Yoğunluk, D_c (g cm ⁻³)	1,570 g cm ⁻³
μ (MoK α)	6,689 mm ⁻¹
$F(000)$	2288
$2 \theta_{\max}$	39,66°
h, k, l range	$-18 \leq h \leq 0$ $-18 \leq k \leq 0$ $-23 \leq l \leq 1$
Toplam Yansıma Sayısı	4254
Bağımsız Yansıma Sayısı	4244
Kullanılan Yansıma Sayısı	2613
Data / restraints / parameters	1,080
Goodness-of-fit on F^2	STOE IPDS 2
Ölçüm Yapan Cihaz	STOE X-AREA
Kullanılan Program	SHELXS-97
Kristal Yapının Çözümü için Kullanılan Metot	Full-matrix least-squares on F^2
$R, R_w(I > 2\sigma(I))$	0,0812, 0,2458
$(\Delta\rho)_{\max}, (\Delta\rho)_{\min}$	0,959, -0,702 e. \AA^{-3}

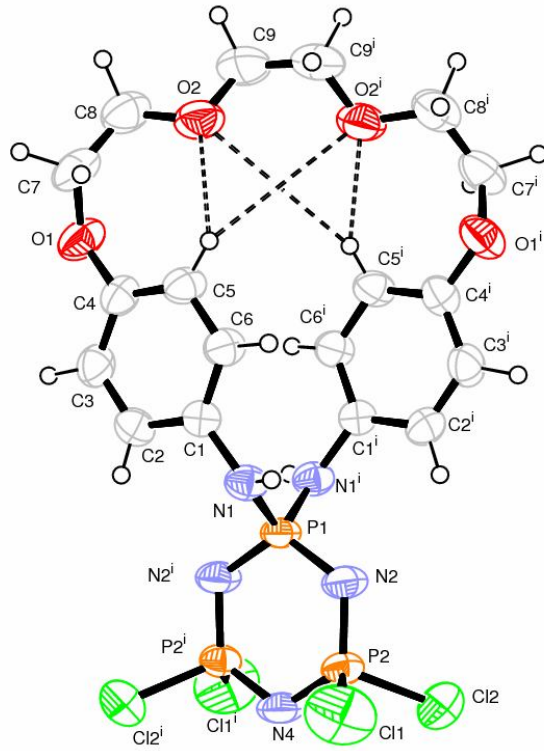
Çizelge 10: Bileşik 5'in bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

C1-N4	1,429(9)	N1-P2	1,534(7)
C4-O1	1,384(9)	N1-P1	1,619(7)
C11-O3	1,383(9)	N2-P2	1,556(7)
C14-N5	1,421(9)	N2-P3	1,603(8)
C11-P2	2,010(3)	N3-P3	1,558(6)
C12-P2	2,003(3)	N3-P1	1,598(6)
C13-P3	1,982(3)	N4-P1	1,624(6)
C14-P3	1,980(4)	N5-P1	1,636(6)
P2-N1-P1	123,0(4)	N3-P1-N5	102,6(3)
P2-N2-P3	118,4(4)	N1-P1-N5	114,3(4)
P3-N3- P1	122,7(4)	N4-P1-N5	106,5(3)
C1-N4-P1	126,3(5)	N1-P2-N2	120,9(4)
C14-N5-P1	126,7(5)	C12-P2-C11	100,61(1)
N3-P1-N1	113,4(3)	N3-P3-N2	118,7(4)
N3-P1-N4	115,7(4)	C14-P3-C13	100,3(1)
N1-P1-N4	104,5(3)		

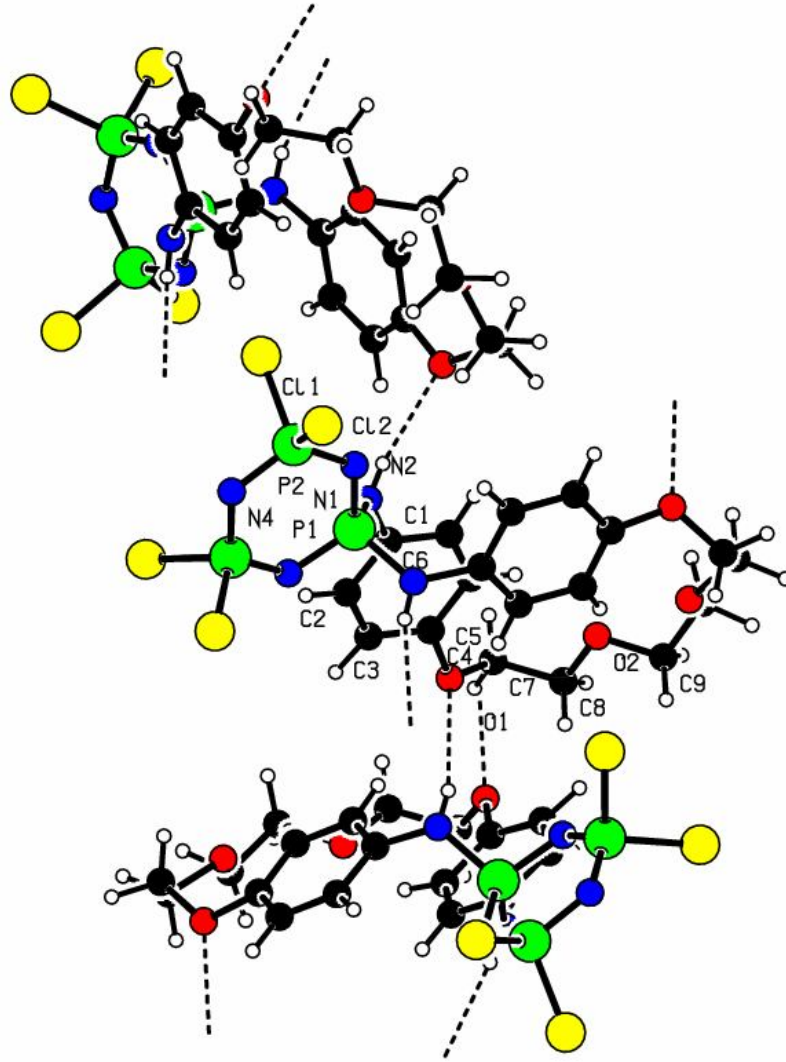
4. 2. 7. 2. Bileşik 6'nın X-ışınları Yapısı

Bileşik 6'nın X-ışınları kristallografisi yöntemi ile katı hal yapısı incelendi (Şekil 4.3). Bileşik *hekzagonal* kristal sisteminde ve $P 4_32_12$ uzay grubundadır. Bileşik centro simetrikdir. Bileşikteki spirociklik halka kanepi (sofa) konformasyonunda iken buna göre fosfazen halkası tamamen düzlemdir. Fenil halkası ile fosfazen halkası arasındaki dihedral açı $82,7(2)^\circ$ dir. Halka içi (endocyclic) P2-N2-P1, P2-N4-P2 bağ açıları $122,36(17)^\circ$, $120,1(2)^\circ$ ve N2-P2-N4, N2-P1-N2 bağ açıları $119,61(15)^\circ$, $115,45(18)^\circ$ bulunmuştur. Bu açılar trimer ($N_3P_3Cl_6$) bileşiğindeki açılardan [$121.4(3)$ ve $118.3(2)$] daha geniştir (Bullen, 1971). Fosfazen kimyasında trimerik fosfazen ($N_3P_3Cl_6$), standart bileşik olarak kabul edilmektedir. $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinde endosiklik bağ açısı [P-N-P= $118,3(2)^\circ$], ekzosiklik bağ açısı [Cl-P-Cl= $101,2(1)^\circ$] bulunmuştur (Bullen 1971). Bileşik 6'da ise süstitüentin bağlı

olduğu [P(NHAr)₂] fosforda endosiklik açısı 115,45(1)° diğer endosiklik açılardan daha küçüktür. Bileşikte ekzosiklik N1-P1-N1' açısı [109,60(1)°] klor atomları büyük aminopodand grubuyla yer değiştirdiğinden dolayı diğer ekzosiklik açılardan daha geniştir. Fosfazen bileşiklerinde P-N bağının uzunluğu fosfora bağlı grupların elektronegativitesine bağlıdır (Bullen ve Tucker, 1972). Bileşik 5'de P1 fosforuna bağlı aminopodand grupları güçlü elektron çekici özelliğe sahiptir. Bu yüzden P-N bağlarının uzunlukları epeyce değişmiştir. N₃P₃R₆ bileşiği göz önüne alındığında bileşikteki P-N bağlarının hepsi eşittir. Bunun nedeni ise R gruplarının hepsinin aynı olmasıdır. Difonksiyonel büyük grupların bağlı olması durumunda P-N bağları farklı uzunluklarda olmaktadır (Fincham ve ark., 1986; Contractor ve ark., 1985). Bileşik 6'da P-N bağ uzunlukları 1,544(3), 1,572(2) ve 1,601(3) Å gibi farklı değer almıştır. Bileşikteki P1-N1 bağ uzunluğu 1,642(3) Å olarak gözlenmiş olup, bu değer halkadaki diğer P-N bağlarından daha uzundur. P-Cl bağ uzunlukları ise beklenen değerlerle uyumludur (Yıldız ve ark., 1999, 2005). Kristal yapı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları tarafından sağlamlaştırılmıştır. Bileşik 6'da N1...O1 [3.188(3) Å] arasında moleküller arası hidrojen bağının bulunduğu ve böylece molekülün daha kararlı yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.4). Ayrıca bileşik 6'da C5-H5...O2 atomları [3.098(5)Å] ve C18-H18...O3 atomları [3.292(9) Å] arasında iki tane molekül içi hidrojen bağı vardır. C5-H5 ve H5...O2 bağ uzunlukları sırasıyla 0,94 (4) ve 2,34(4) Å ve C5-H5...O2 açısı 139(3)° dir. Bileşiğin X-ışınları yapısı Şekil 4.3'de ve X-ışınları değerleri Çizelge 11 ve 12'de verildi.



Şekil 4. 3. Bileşik 6'nın X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı.



Şekil 4. 4. Bileşik 6’da paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağları.

Çizelge 11: Bileşik 6'nın kristal ve deneysel verileri

Kapalı Formülü	$C_{18}H_{22}Cl_4N_5O_2P_3$
Molekül Kütlesi	607,12
Kristal Sistemi	Hekzagonal
Uzay Grubu	$P 4_32_12$
Kristal Boyutları	$0,20 \times 0,39 \times 0,70 \text{ mm}^3$
Birim Hücre Parametreleri	$a = 10,6723(2)\text{Å}$ $b = 10,6723(2)\text{Å}$ $c = 23,3633(6)\text{Å}$
Birim Hücresinin Hacmi (V)	$2661,03(10) \text{ Å}^3$
Birim Hücredeki Tanecik Sayısı (Z)	8
Yoğunluk, D_c (g cm^{-3})	$3,031 \text{ g cm}^{-3}$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	$1,320 \text{ mm}^{-1}$
$F(000)$	2480
$2 \theta_{\text{max}}$	$51,36^\circ$
h, k, l range	$-12 \leq h \leq 12$ $-12 \leq k \leq 12$ $-28 \leq l \leq 28$
Toplam Yansıma Sayısı	39898
Bağımsız Yansıma Sayısı	1523
Kullanılan Yansıma Sayısı	1500
Data / restraints / parameters	1,103
Goodness-of-fit on F^2	STOE IPDS 2
Ölçüm Yapan Cihaz	STOE X-AREA
Kullanılan Program	SHELXS-97
Kristal Yapının Çözümü için Kullanılan Metot	Full-matrix least-squares on F^2
$R, R_w(I > 2\sigma(I))$	0,0321, 0,0868
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}}$	$0,319, -0,222 \text{ e. Å}^{-3}$

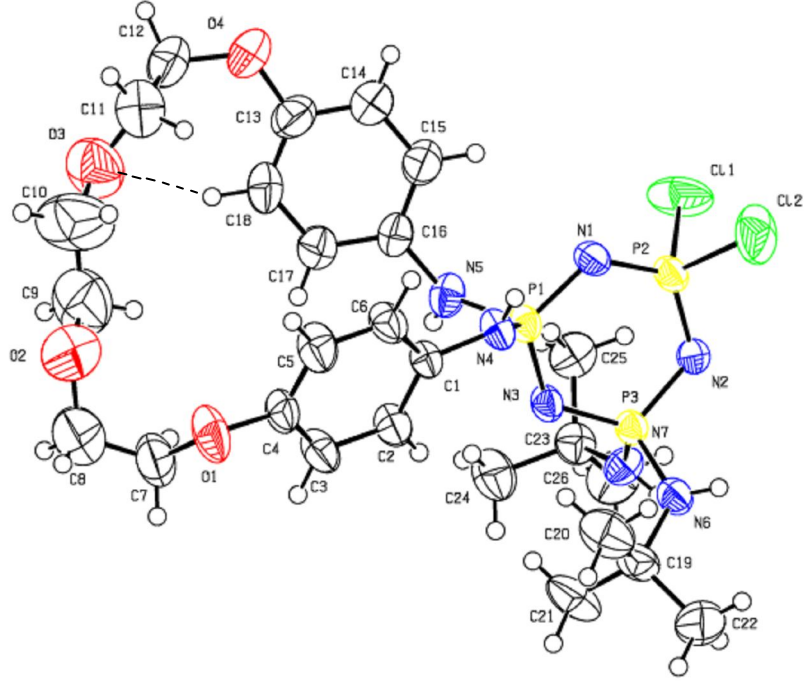
Çizelge 12: Bileşik 6'nın bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

N4-P2	1,5708(2)	P1-N2	1,601(3)
N4-P2	1,5723(2)	P1-N2	1,603(3)
P2-N2	1,544(3)	P1-N1	1,641(3)
P2-C11	1,9795(1)	P1-N1	1,642(3)
P2-C12	1,9902(2)	N-C1	1,427(4)
P2-N4 -P2	120,1(2)	P2 -N2 -P1	122,36(2)
N2-P2 -N4	119,61(2)	C1- N1 -P1	121,8(2)
N2-P2- C11	110,87(1)	N2- P1- N1	104,06(2)
N4-P2 -C11	107,06(9)	C1- P2 -C12	100,32(8)
N2-P2- C12	109,16(1)	N4-P2- C12	108,06(9)

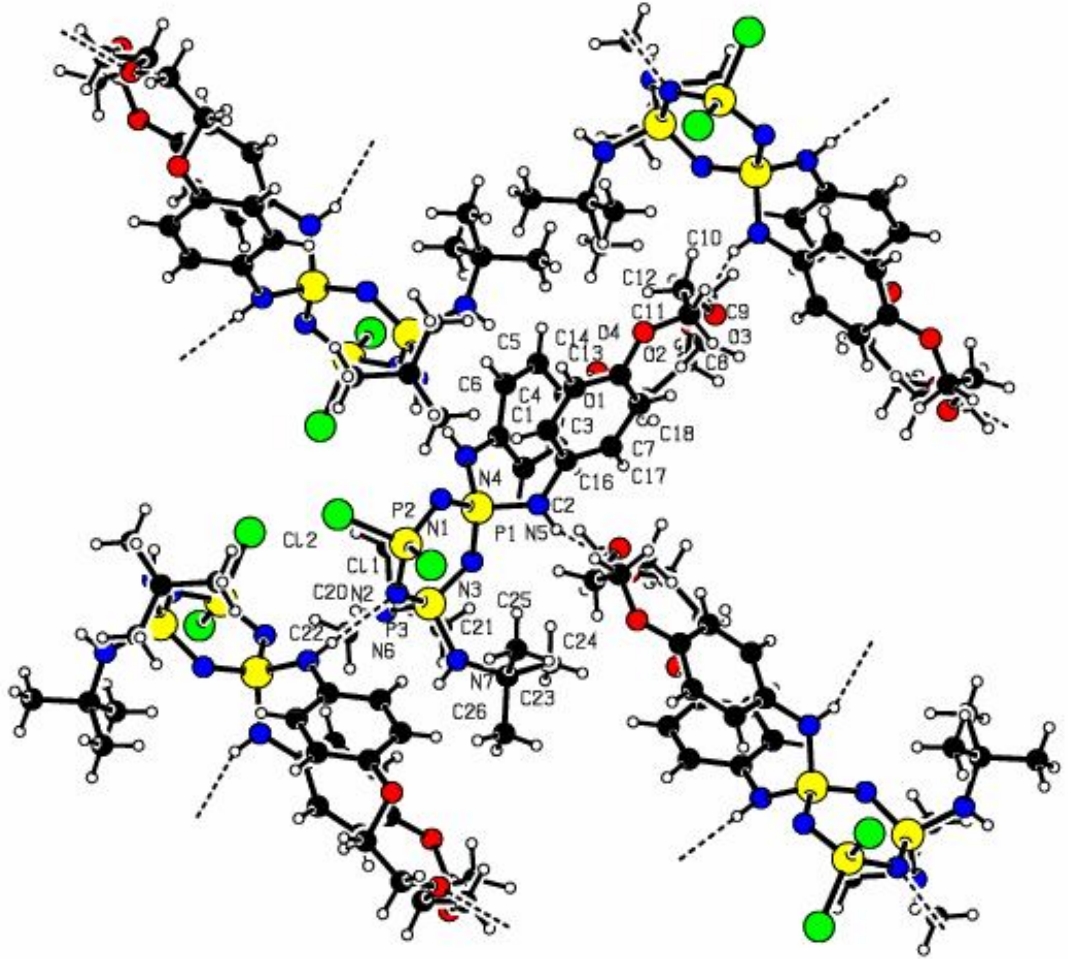
4. 2. 7. 3. Bileşik 9'un X-ışınları Yapısı

Bileşik 9'un X-ışınları kristallografisi yöntemi ile katı hal yapısı incelendi (Şekil 4.5). Bileşik *tetragonal* kristal sitemde ve $P 4_2/n$ uzay grubundadır. Bileşik mirror simetriktir. Bileşikteki spirosiklik halka kanepesi (sofa) konformasyonunda iken buna göre fosfazen halkası tamamen düzlemdir. Fenil halkası ile fosfazen halkası arasındaki dihedral açı $82,7(2)^\circ$ dir. Halka içi (endosiklik) N3-P1-N1, N1-P2-N2, N3-P3-N2 bağ açıları $113,4(3)^\circ$, $120,9(4)^\circ$, $118,7(4)^\circ$ ve N3-P1-N1, N1-P2-N2, N3-P3-N2 bağ açıları $115,74(2)^\circ$, $121,9(2)^\circ$, $113,88(2)^\circ$ bulunmuştur. Bu açılar trimer ($N_3P_3Cl_6$) bileşiğindeki açılardan [$121,4(3)$ ve $118,3(2)$] daha geniştir (Bullen, 1971). Fosfazen kimyasında trimerik fosfazen ($N_3P_3Cl_6$), standart bileşik olarak kabul edilmektedir. $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinde endosiklik bağ açısı [$P-N-P=118,3(2)^\circ$], ekzosiklik bağ açısı [$Cl-P-Cl=101,2(1)^\circ$] bulunmuştur (Bullen 1971). Bileşik 9'da ise sübstitüentin bağlı olduğu $P(NHAr)_2$ ve $P(NH-t-Bu)_2$ fosforlarındaki endosiklik açılar $115,74(2)^\circ$ ve $113,88(2)^\circ$ diğer endosiklik açılardan daha küçüktür. Bileşikte ekzosiklik N5-P1-N4 açısı [$104,8(2)^\circ$] klor atomları büyük aminopodand grubuyla yer değiştirdiğinden dolayı diğer ekzosiklik açılardan daha geniştir. Fosfazen bileşiklerinde P-N bağının uzunluğu fosfora bağlı grupların elektronegativitesine bağlıdır (Bullen ve Tucker, 1972). Bileşik 9'da P3 fosforuna bağlı *t*-butilamino grupları kuvvetli elektron salıcı özelliğe sahipken P1 fosforuna bağlı aminopodand grupları güçlü elektron çekici özelliğe sahiptir. Bu yüzden P-N bağlarının uzunlukları epeyce değişmiştir. $N_3P_3R_6$ bileşiği göz önüne alındığında bileşikteki P-N bağlarının hepsi eşittir. Bunun nedeni ise R gruplarının hepsinin aynı olmasıdır. Difonksiyonel büyük grupların bağlı olması durumunda P-N bağları farklı uzunluklarda olmaktadır (Fincham ve ark., 1986; Contractor ve ark., 1985). Bileşik 9'da büyük aminopodand grubunun ve *t*-butilamin gruplarının bağlanması sonucu P-N bağ uzunlukları $1,548(4)$, $1,561(4)$, $1,585(4)$, $1,595(4)$, $1,561(4)$ ve $1,626(4)$ Å gibi farklı değer almıştır. Bileşikteki P1-N1 ve P3-N2 bağ uzunlukları $1,641(3)$ Å ve $1,626(4)$ Å olarak gözlenmiş olup, bu değer halkadaki diğer P-N bağlarından daha uzundur. P-Cl bağ uzunlukları ise beklenen değerlerle uyumludur (Yıldız ve ark., 1999, 2005). Kristal yapı molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları tarafından sağlamlaşmıştır. Bileşik 9'da N4...N2 [$3,058(5)$ Å] ve N5...O2 [$3,086(9)$ Å] arasında moleküller arası hidrojen bağlarının bulunduğu ve böylece molekülün daha kararlı yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 4.6). Ayrıca bileşik 9'da C18-H18...O3 atomları [$3,292(9)$ Å] arasında molekül içi

hidrojen bağı vardır. Bileşiğin X-ışınları yapısı Şekil 4.5’de ve X-ışınları değerleri Çizelge 13 ve 14’de verildi.



Şekil 4. 5. Bileşik 9’un X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı.



Şekil 4. 6. Bileşik 9'un paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağları.

Çizelge 13: Bileşik 9'un kristal ve deneysel verileri

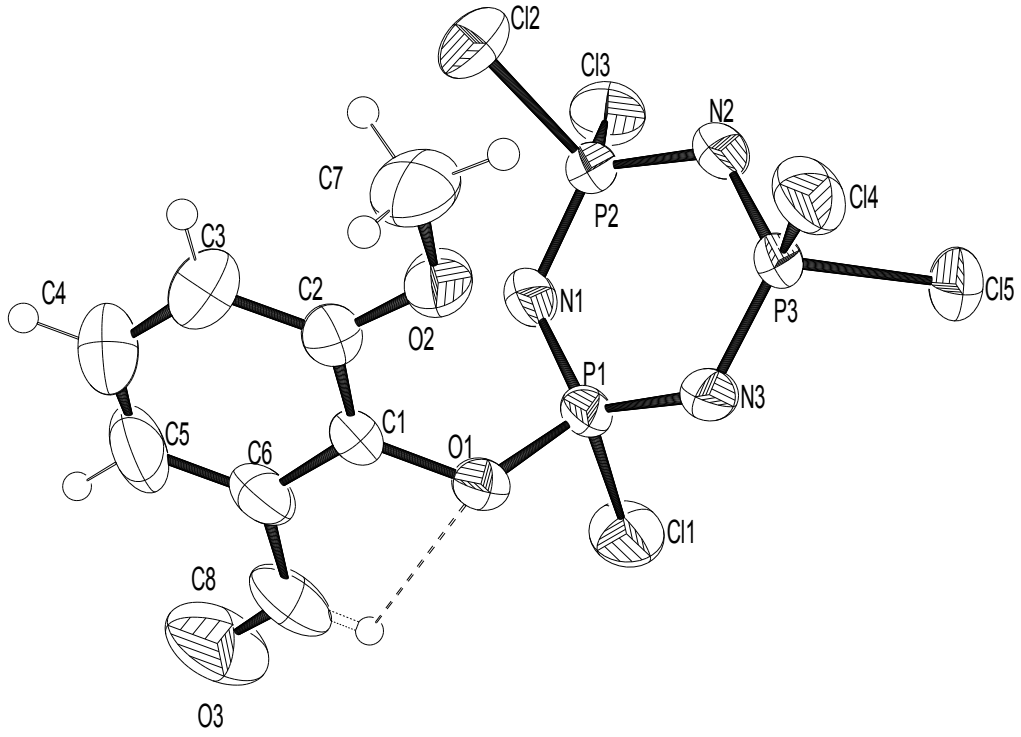
Kapalı Fomülü	$C_{26}H_{42}Cl_2N_7O_4P_3$
Molekül Kütlesi	680,48
Kristal Sistemi	tetragonal
Uzay Grubu	P 42/n
Kristal Boyutları	0,48 x 0,44 x 0,24 mm ³
Birim Hücre Parametreleri	$a= 26,0308(9) \text{ \AA}$ $b= 26,0308(9) \text{ \AA}$ $c= 10,6033(4) \text{ \AA}$
Birim Hücresinin Hacmi (V)	7184,8(4) Å ³
Birim Hücredeki Tanecik Sayısı (Z)	8
Yoğunluk, D_c (g cm ⁻³)	1,258 g cm ⁻³
μ (MoK α)	0,354 mm ⁻¹
$F(000)$	2864
$2 \theta_{\max}$	52,74°
h, k, l range	$-32 \leq h \leq 28$ $-32 \leq k \leq 27$ $-13 \leq l \leq 6$
Toplam Yansıma Sayısı	30055
Bağımsız Yansıma Sayısı	7315
Kullanılan Yansıma Sayısı	4602
Data / restraints / parameters	1,086
Goodness-of-fit on F^2	STOE IPDS 2
Ölçüm Yapan Cihaz	STOE X-AREA
Kullanılan Program	SHELXS-97
Kristal Yapının Çözümü için Kullanılan Metot	Full-matrix least-squares on F^2
$R, R_w(I > 2\sigma(I))$	0,0748, 0,2153
$(\Delta\rho)_{\max}, (\Delta\rho)_{\min}$	1,757, -0,652 e.Å ⁻³

Çizelge 14: Bileşik 9'un bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

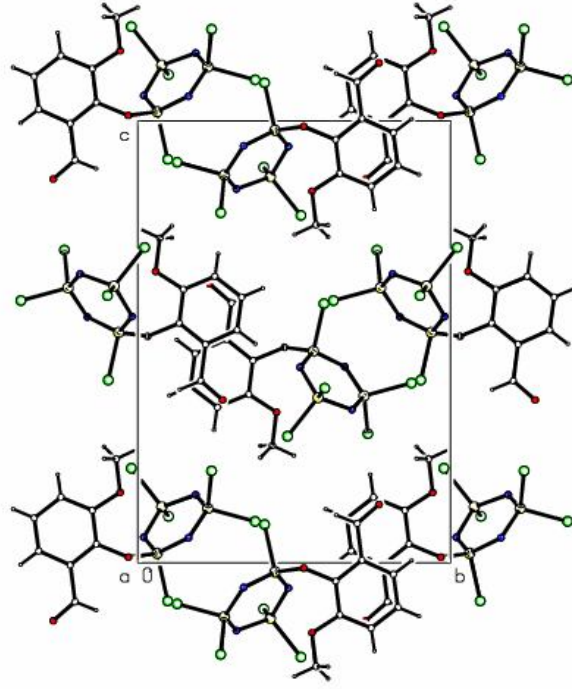
Cl1-P2	2,032(2)	P3-N2	1,626(4)
Cl2-P2	1,994(2)	P3-N7	1,635(4)
P1-N3	1,585(4)	P3-N6	1,639(4)
P1-N1	1,619(4)	O1-C4	1,376(6)
P1-N5	1,636(4)	O4-C13	1,381(7)
P1-N4	1,638(4)	N4-C1	1,413(5)
P2-N1	1,548(4)	N5-C16	1,429(6)
P2-N2	1,561(4)	N6-C19	1,492(6)
P3-N3	1,595(4)	N7-C23	1,479(6)
N3-P1-N1	115,74(2)	P2-N1-P1	120,1(2)
N1-P1-N5	113,2(2)	P2-N2-P3	121,2(2)
N3-P1-N4	116,4(2)	P1-N3-P3	125,7(2)
N5-P1-N4	104,8(2)	C1-N4-P1	125,7(3)
N1-P2-N2	121,9(2)	C16-N5-P1	126,6(3)
Cl2-P2-Cl1	99,18(1)	C23-N7-P3	130,9(3)
N3-P3-N2	113,88(2)	C19-N6-P3	127,5(4)
N7-P3-N6	102,8(2)		

4. 2. 7. 4. Bileşik 17'nin X-ışınları Yapısı

Bileşik 17'nin X-ışınları kristallografisi yöntemi ile katı hal yapısı incelendi (Şekil 4.7). Bileşik *ortorombik* kristal sitemde ve *P 21 21 21* uzay grubundadır. Bileşik düzlem değildir. Fenil halkası ile fosfazen halkası arasındaki dihedral açı $52,3(1)^\circ$ dir. Halka içi (endosiklik) P1-N1-P2, P3-N2-P2, P1-N3-P3 bağ açıları $121,5(3)^\circ$, $120,1(3)^\circ$, $119,9(3)^\circ$ ve N1-P1-N3, N1-P2-N2, N2-P3-N3 bağ açıları $119,3(2)^\circ$, $118,4(2)^\circ$, $119,9(2)^\circ$ bulunmuştur. Bu açılar trimer ($N_3P_3Cl_6$) bileşiğindeki açılardan [$121,4(3)$ ve $118,3(2)$] daha geniştir (Bullen, 1971). Fosfazen kimyasında trimerik fosfazen ($N_3P_3Cl_6$), standart bileşik olarak kabul edilmektedir. $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinde endosiklik bağ açısı [P-N-P= $118,3(2)^\circ$], ekzosiklik bağ açısı [Cl-P-Cl= $101,2(1)^\circ$] bulunmuştur (Bullen 1971). Bileşik 17'de ise süstitüentin bağlı olduğu P(OArOCH₃CHO) fosforunun endosiklik açısı $119,3(2)^\circ$ diğer endosiklik açılardan birinden küçük diğerinden daha büyüktür. Bileşikte ekzosiklik O1-P1-Cl1 açısı [$100,39(14)^\circ$] klor atomları fenoksi grubuyla yer değiştirdiğinden dolayı diğer ekzosiklik açılardan daha dardır. Fosfazen bileşiklerinde P-N bağının uzunluğu fosfora bağlı grupların elektronegativitesine bağlıdır (Bullen ve Tucker, 1972). Bileşik 17'de P1 fosforuna bağlı fenoksi grubu kuvvetli elektron salıcı özelliğe sahipken P2 ve P3 fosforuna bağlı klor atomları güçlü elektron çekici özelliğe sahiptir. Bu yüzden P-N bağlarının uzunlukları değişmiştir. $N_3P_3R_6$ bileşiği göz önüne alındığında bileşikteki P-N bağlarının hepsi eşittir. Bunun nedeni ise R gruplarının hepsinin aynı olmasıdır. Difonksiyonel büyük grupların bağlı olması durumunda P-N bağları farklı uzunluklarda olmaktadır (Fincham ve ark., 1986; Contractor ve ark., 1985). Bileşik 17'de büyük fenoksi grubunun bağlanması sonucu P-N bağ uzunlukları $1,567(4)$, $1,577(4)$, $1,578(5)$, $1,578(5)$, $1,576(4)$ ve $1,579(4)$ Å gibi farklı değer almıştır. Bileşikteki fenoksi grubunun bağlandığı fosforun, P1-N1 ve P1-N3 bağ uzunlukları $1,567(4)$ Å ve $1,576(4)$ Å olarak gözlenmiş olup, bu değer halkadaki diğer P-N bağlarından daha kısadır. P-Cl bağ uzunlukları ise beklenen değerlerle uyumludur (Yıldız ve ark., 1999, 2005). Kristal yapı molekül içi hidrojen (C8-H8...O1 [$2,845(9)$ Å]) bağları tarafından sağlamlaşmıştır. Bileşiğin X-ışınları yapısı Şekil 4.7, paketlenmesi Şekil 4. 8'de ve X-ışınları değerleri Çizelge 15 ile 16'da verildi.



Şekil 4. 7. Bileşik 17'nin X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı.



Şekil 4. 8. Bileşik 17'nin paketlenmesi.

Çizelge 15: Bileşik 17'nin kristal ve deneysel verileri

Kapalı Fomülü	$C_8H_7Cl_5N_3O_3P_3$
Molekül Kütlesi	463,33
Kristal Sistemi	ortorombik
Uzay Grubu	$P 21 21 21$
Kristal Boyutları	0,50 x 0,23 x 0,20 mm ³
Birim Hücre Parametreleri	$a = 7,705(1) \text{ \AA}$ $b = 12,624(1) \text{ \AA}$ $c = 17,825(2) \text{ \AA}$
Birim Hücresinin Hacmi (V)	1733,8(3) Å ³
Birim Hücredeki Molekül Sayısı (Z)	4
Yoğunluk, D_c (g cm ⁻³)	1,77 g cm ⁻³
μ (CuK α): Soğurma Katsayısı	10,381 mm ⁻¹
$F(000)$: Birim Hücredeki Elektron Sayısı	920
$2 \theta_{\max}$	66,9°
h, k, l range: Miller İndisleri	$-9 \leq h \leq 9$ $-14 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$
Toplam Yansıma Sayısı	3113
Bağımsız Yansıma Sayısı	2016
Kullanılan Yansıma Sayısı	1902
Ölçüm Yapılann Cihaz	STOE IPDS 2
Kullanılan Program Yapı Çözümü İçin	SHELXS-97
Kullanılan Program Arıtım İçin	SHELXL-97
Kristal Yapının Çözümü için Kullanılan Metot	Full-matrix least-squares on F^2
$R, R_w (I > 2\sigma(I))$	0,0390, 0,1074
$(\Delta\rho)_{\max}, (\Delta\rho)_{\min}$	0,433, -0,335 e.Å ⁻³

Çizelge 16: Bileşik **17**'nin bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)

N1-P1	1,567(4)	O1-P1	1,576(4)
N1-P2	1,577(4)	P1-C11	1,9974(2)
N2-P3	1,578(5)	P2-C13	1,9742(2)
N2-P2	1,578(5)	P2-C12	1,9892(2)
N3-P1	1,576(4)	P3-C14	1,990(2)
N3-P3	1,579(4)	P3-C15	1,9907(2)
P1-N1-P2	121,5(3)	N1-P1-C11	108,89(2)
P3-N2-P2	120,1(3)	O1-P1-C11	100,39(2)
P1-N3-P3	119,9(3)	N1-P2-N2	118,4(2)
C1-O1-P1	123,2(3)	C13-P2-C12	101,45(9)
N1-P1-O1	110,4(2)	N2-P3-N3	119,9(2)
N1-P1-N3	119,3(2)	C14-P3-C15	101,44(8)
O1-P1-N3	109,6(2)		
P2-N1-P1-O1	130,7(3)	P3-N3-P1-N1	-5,1(5)
P2-N1-P1-N3	2,5(5)	P3-N3-P1-O1	-133,7(3)
P2-N1-P1-C11	-120,0(3)	P3-N3-P1-C11	118,5(3)
C1-O1-P1-N1	-7,2(5)	P1-N1-P2-C13	130,2(3)
C1-O1-P1-N3	126,1(4)	P1-N1-P2-C12	-119,4(3)
C1-O1-P1-C11	-122,0(4)		

4. 2. 8. UV-VIS Spektrumları

Fosfazen bileşikleri **15, 16, 17, 18, 19, 20** ve **21**'in UV-VIS spektrumları CHCl_3 'de 10^{-3} M çözeltileri hazırlanarak kaydedildi. Yapılan çalışmalarda fosfazen halkasına bağlı organik gruplara ait $\pi-\pi^*$ geçişleri gözlenmiştir (Diaz ve ark., 1999). Bileşiklerin UV-VIS spektrumunda iki tane absorpsiyon bandı gözlemlendi. Bu absorpsiyonlardan 253, 245, 253, 258, 245, 243 ve 244 nm'de görülenler sırasıyla bileşik **15, 16, 17, 18, 19, 20** ve **21**'deki $\pi-\pi^*$ geçişlerine aittir. Aynı şekilde 307, 315, 310, 291, 298 ve 326 nm'de gözlenen absorpsiyonlar ise sırasıyla **16, 17, 18, 19, 20** ve **21**'deki $n-\pi^*$ geçişlerine aittir. Bu sonuçlarda hem formil- hem de Schiff bazı-fosfazen bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir. Spektrumlar EK 6, Sayfa XLIII-XLVI'da verildi.

4. 3. Antimikrobiale Özelliklerin İncelenmesi

Tez kapsamında sentezlenen fosfazen bileşiklerinin antimikrobiale aktiviteleri bakteri ve maya kültürlerine karşı incelendi. Disk diffüzyon yöntemi ile bakterilere karşı 35 °C'de 24 saat, mayalara karşı 25 °C'de 72 saat'lik ölçümler yapıldı. Bu amaçla fosfazen bileşiklerinin DMSO'da 100 ppm'lik çözeltileri hazırlanarak kullanıldı. Deneyler üçer kez tekrarlandı. Bileşiklerin ve bazı standart antibiyotiklerin antimikrobiyal aktivite değerleri Çizelge 17 ile Çizelge 18'de verildi. Çalışmada aşağıda verilen bakteri ve maya kültürleri kullanıldı.

Bacillus cereus ATCC 7064, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 11230, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, *Staphylococcus epidermidis* ATCC NRRL 3284, *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Micrococcus luteus* LA 2971, *Proteus vulgaris* ATCC 8427, *Salmonella typhi* ATCC 19430, *Salmonella typhimurium* CCM 5445, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Pseudomonas fluorescens* ATCC 17400, *Listeria monocytogenes* ATCC 19117 ve maya kültürleri *Rhodotorula rubra* DSM 70403, *Debaryomyces hansenii* DSM 70238, *Hanseniaspora guilliermondii* DSM 3432, *Kluyveromyces fragilis* NRRL 2415, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 90018, *Candida tropicalis* ATCC 13803.

Çizelge 17 ve 18 incelendiğinde tüm fosfazen bileşiklerinin bakteri ve maya kültürlerine karşı aktivite gösterdiği görülmektedir. Bazı standart antibiyotiklerin aktivite göstermediği bakteri ve maya kültürlerine karşı oldukça etkili oldukları görülmektedir.

Bileşik 9 *Bacillus cereus* ve *Pseudomonas aeruginosa* karşı SAM20'den daha güçlü antibakterial etki göstermiştir. Aynı zamanda *Pseudomonas fluorescens* karşı ise standart antibiyotikler SAM20, VA30 ve AK30 ile aynı etkiyi göstermiştir. Yine *Candida* türlerine karşı antifungal antibiyotik CLT10'den daha yüksek etki yapmıştır.

Bileşik 20'nin *Bacillus* ve *Pseudomonas* karşı bazı standart antibiyotiklerden daha etkili olduğu görülmektedir. Aynı şekilde bileşik 20 *Candida* türlerine karşı antifungal antibiotik olan Clotrimazole'den daha kuvvetli etki göstermektedir. *Candida albicans* ve diğer *candida* türleri en çok bulaşan hastane enfeksiyonları olarak bilinmektedir (Walsh, 1992; Mc Cutheon ve ark., 1992). Dolayısıyla çalışmamızda *Candida albicans* ve türleri özellikle seçilmiştir.

Çizelge 18'de standart antibiyotiklerden AK30: Amikacin 30µg, SAM20: Ampicillin 10 µg, CTX30: Cefotaxime 30 µg ve V30: Vancomycin 30 µg'in *Hanseniaspora guilliermondii* DSM 3432, *Kluyveromyces fragilis* NRRL 2415, *Candida albicans* ATCC 10231, *Candida parapsilosis* ATCC 90018 ve *Candida tropicalis* ATCC 13803 'ye karşı, NY100: Nystatin 100 µg, KETO20: Ketaconazole 20 µg ve CLT10: Clotrimazole 10 µg'nin *Bacillus cereus* ATCC 7064, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 11230, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, *Staphylococcus epidermidis* ATCC NRRL 3284, *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Micrococcus luteus* LA 2971, *Proteus vulgaris* ATCC 8427, *Salmonella typhi* ATCC 19430, *Salmonella typhimurium* CCM 5445, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Pseudomonas fluorescens* ATCC 17400 ve *Listeria monocytogenes* ATCC 19117 ile maya kültürleri *Rhodotorula rubra* DSM 70403 ve *Debaryomyces hansenii* DSM 70238'e karşı aktif olmadıkları görülmektedir. Fakat Çizelge 17'de fosfazen bileşiklerinin tamamına yakınının bu çalışmada kullanılan bakteri ve maya kültürlerine karşı aktif oldukları görüldü. Buradan da anlaşılacağı gibi fosfazen bileşikleri ileride antibiyotik ya da katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Çizelge 17: Bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri

Bileşik		Etki alanının çapı (mm)														
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15 ^a	16	19	20	21
Mikroorganizma	<i>B. subtilis</i>	10	9	9	10	10	10	10	10	11	11		12	12	12	12
	<i>B. cereus</i>	11	12	11	12	13	12	10	10	11	12		14	12	18	14
	<i>E. coli</i>	10	-	-	-	-	-	8	9	9	10		11	9	12	11
	<i>S. aureus</i>	-	11	11	12	10	10	7	7	8	8		9	10	10	9
	<i>S. epidermidis</i>	10	12	12	12	12	11	9	10	11	12		11	12	13	12
	<i>E. aerogenes</i>	11	11	10	11	10	10	10	10	10	10		11	10	12	10
	<i>S. typhimurium</i>	9	11	11	11	10	10	9	8	9	9		10	10	10	10
	<i>S. typhi</i>	12	14	14	14	15	13	10	10	9	10		12	11	13	12
	<i>L. monocytogenes</i>	10	10	11	11	12	11	8	8	8	9		11	12	13	12
	<i>M. luteus</i>	8	8	9	8	7	7	8	9	8	9		10	10	9	8
	<i>P. vulgaris</i>	10	12	12	12	9	8	10	10	10	11		10	10	9	10
	<i>P. aeruginosa</i>	12	14	14	14	15	13	10	10	10	11		12	13	16	14
	<i>P. fluorescens</i>	12	16	15	16	18	16	10	10	10	10		12	14	16	14
	<i>H. guilliermondii</i>	12	15	16	15	17	16	9	9	9	11		10	12	10	10
	<i>K. fragilis</i>	11	13	12	13	15	13	10	10	10	11		10	10	10	10
	<i>C. albicans</i>	14	15	15	13	17	16	10	11	10	11		10	11	15	10
	<i>C. parapsilosis</i>	13	15	13	15	17	16	10	10	10	10		12	11	16	11
<i>C. tropicalis</i>	11	13	13	13	15	13	10	10	10	11		11	13	16	13	
<i>R. rubra</i>	10	10	11	10	12	11	8	8	9	9		9	10	12	12	
<i>D. hansenii</i>	11	11	11	11	11	10	10	11	10	11		10	11	10	11	

^a Ölçülmedi, Aktif değil (-), Orta derecede aktif (8–13); Yüksek derecede aktif (>14), Disk çapı (6 mm)

Çizelge 18: Bazı standart antibiyotiklerin antimikrobiyal aktiviteleri

Antibiyotik		Etki alanının çapı (mm)						
		AK30 ^a	SAM20 ^a	CTX30 ^a	VA30 ^a	NY100 ^a	KETO20 ^a	CLT10 ^a
Mikroorganizma	<i>B. subtilis</i>	20	14	16	20	-	-	-
	<i>B. cereus</i>	16	12	14	18	-	-	-
	<i>E. coli</i>	17	12	10	22	-	-	-
	<i>S. aureus</i>	24	16	12	13	-	-	-
	<i>S. epidermidis</i>	23	18	15	15	-	-	-
	<i>E. aerogenes</i>	18	15	14	18	-	-	-
	<i>S. typhimurium</i>	20	20	18	16	-	-	-
	<i>S. typhi</i>	19	18	18	18	-	-	-
	<i>L. monocytogenes</i>	20	12	16	26	-	-	-
	<i>M. luteus</i>	24	32	32	34	-	-	-
	<i>P. vulgaris</i>	18	16	18	20	-	-	-
	<i>P. aeruginosa</i>	19	10	54	10	-	-	-
	<i>P. fluorescens</i>	18	16	36	16	-	-	-
	<i>H. guilliermondii</i>	-	-	-	-	21	24	22
	<i>K. fragilis</i>	-	-	-	-	18	16	18
	<i>C. albicans</i>	-	-	-	-	20	21	15
	<i>C. parapsilosis</i>	-	-	-	-	22	20	16
	<i>C. tropicalis</i>	-	-	-	-	18	18	16
<i>R. rubra</i>	-	-	-	-	18	22	16	
<i>D. hansenii</i>	-	-	-	-	16	14	18	

Aktif değil (-), Orta derecede aktif (8–13); Yüksek derecede aktif (>14) Disk çapı (6 mm)

^aAK30: Amikacin 30µg, SAM20: Ampicillin 10 µg, CTX30: Cefotaxime 30 µg, V30: Vancomycin 30 µg, NY100: Nystatin 100 µg, KETO20: Ketaconazole 20 µg, CLT10: Clotrimazole 10 µg

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapmış olduğumuz çalışmaların değerlendirilmesinden hazırlamayı hedeflediğimiz bütün bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Oluşan tüm bileşiklerin yapıları element analizi ve spektroskopik (MS, FT-IR, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, UV-VIS) verilerden faydalanılarak aydınlatılmıştır. İlaveten fosfaza-lariat eter bileşiği **5**, **6** ve **9** ile fenoksiformil fosfazen **17**'nin katı hal yapısı X-ışınları kristallografisi metoduyla incelenmiştir. Bu sonuçlara göre bileşiklerin yapılarının verilen formüllere uygun olduğu görülmüştür. Fosfaza-lariat eter **5**, **6** ve **9** bileşikleri için elde edilen spektroskopik ve kristallografik veriler, bundan sonra bu tür bileşiklerin diğer özelliklerinin araştırılmasında faydalı olacaktır.

Ayrıca bileşik **15** dışındaki tüm bileşiklerin bakteri ve maya kültürlerine karşı antimikrobiyal özellikleri incelenerek bileşiklerin tamamına yakınının bu çalışmada kullanılan mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktivite gösterdiği, hatta bazılarının ise bilinen antibiyotiklerden daha aktif olduğu tespit edilmiştir. Özellikle çalışmada *Candida albicans* ve türleri seçilmiştir. Çünkü *Candida albicans* ve diğer *candida* türleri en çok bulaşan hastane enfeksiyonları olarak bilinmektedir (Walsh, 1992). Çalışmadan çıkan sonuçlar, bazı bileşiklerin ileride antibiyotik amaçlı olarak kullanılma olasılığının olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen Schiff bazı-fosfazen bileşiklerindeki C=N grupları hem kimyasal, hem de elektrokimyasal olarak indirgenme reaksiyonları verebildiklerinden (Solak, 1996; Gökmeşe, 2004), bu bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri de incelenebilecektir. Yine organofosfazenler koordinasyon bileşiği oluşturabildiklerinden dolayı (Chandrasekhar ve ark., 2008, 2004; Ainscough ve ark., 2008), bu bileşiklerin ligand özellikleri de incelenebilecek konular arasındadır.

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

KAYNAKLAR

- Acock K. G., Shaw R. A. ve Wells F. B. G., 1964. Phosphorus-Nitrogen Compounds Part V. Friedel-Crafts Arylation of Hexachlorocyclotriphosphazatrien. *J. Chem. Soc.*, 121-130.
- Ainscough E. W., Brodie A. M., Chaplin A. B., Derwahl A., Harrison J. A. ve Otter C. A., 2007. Conformational Flexibility in 2,2'-Dioxybiphenyl-chlorocyclotetraphosphazenes and its Relevance to Phosphazene Analogues. *Inorg. Chem.*, 46: 2575-2583.
- Ainscough E. W., Brodie A. M., Davidson R. J. ve Otter C. A., 2008. The First Coordination Polymer Containing a Chiral Cyclotriphosphazene Ligand. *Inorg. Chem. Commun.*, 11: 171-174.
- Allcock H. R. ve Kugel R. L., 1965. Synthesis of High Polymeric Alkoxy and Aryloxy Phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 4216-4217.
- Allcock H. R., 1972. Recent Advances in Phosphazene (Phosphonitrilic) Chemistry. *Chem. Rev.*, 72(4): 315-356.
- Allcock H. R., Tollefson N. M., Arcus R. A. ve Whittle R. R., 1985. Conformation, Bonding and Flexibility in Short Chain Linear Phosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 5166-5177.
- Allcock H. R., Desorcie J. L. ve Riding G. H., 1987. The Organometallic Chemistry of Phosphazenes. *Polyhedron*, 6(2): 119-157.
- Allcock H. R. ve Kim C., 1990. Liquid Crystalline Phosphazenes Bearing Biphenyl Mesogenic Groups. *Macromolecules*, 23(17): 3881-3887.
- 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., 1991. Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes. *Chem. Rev.*, 91: 119-135.
- Aslan F., Demirpence Z., Tatsiz R., Turkmen H., Ozturk A. I. ve Arslan M., 2008. The Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Some New Cyclotriphosphazene Derivatives Bearing Schiff Base. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634: 1140-1144.

- Asmafiliz N., İter E. E., Işıklan M., Kılıç Z., Tercan B., Çaylak N., Hökelek T. Ve Büyüküngör O., 2007. Novel Phosphazene Derivatives: Synthesis, Anisochronism and Structural Investigations of Mono- and Ditopic spiro-crypta Phosphazene. *J. Mol. Struct.*, 832: 172-183.
- Bartlett S. W., Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., İbişoğlu H., Kılıç A., Shaw R. A. ve Ün İ., 2006. Investigations of Phosphorus-Nitrogen Compounds 7. Relationships Between Physical Properties, Electron Densities, Reaction Mechanisms and Hydrogen-Bonding Motifs of $N_3P_3Cl_{(6-n)}(NHBu^t)_n$ Derivatives. *Act. Cryst. B*, 62(2): 321-329.
- Beşli S., 2005. Isomeric Spiro and Ansa Macrocyclic Derivatives of Spiro-Aminopropanoxy-cyclotriphosphazene. *Inorg. Chem. Commun.*, 8: 449-452.
- Bilge S., Kılıç Z., Çaylak N. ve Hökelek T., 2004. Phosphorus-nitrogen Compounds: Novel spiro-crypta-Phosphazenes. Structure of {Pentane-3-oxa-N,N'bis(1,5-oxybenzyl)-spiro(propane-1',3'-diamino)-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene}. Part IX. *J. Mol. Struct.*, 707: 139-146.
- Bilge S., Demiriz Ş., Okumuş A. ve Kılıç Z., 2006. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 13. Syntheses, Crystal Structures, Spectroscopic, Stereogenic, and Anisochronic Properties of Novel Spiro-Ansa-Spiro, Spiro-Bino-Spiro and Spiro-Crypta Phosphazene Derivatives. *Inorg. Chem.*, 45: 8755-8767.
- Bode H. ve Bach H., 1942. Über Phosphonitrilic-Verbindungen 1. Mitteil. Pheylderivative des Triphosphortrichlorides. *Chem. Ber.*, B75: 215-226.
- Bullen G. J., 1971. An Improved Determination of the Crystal structure of Hexachlorocyclotriphosphazene (Phosphonitrilic chloride). *J. Chem. Soc. A*, 1450-1453.
- Bullen G. J. ve Tucker P. A., 1972. Molecular structures of non-Geminally Substituted Phosphazanes. Part II. Crystal Structure of 2,cis-4,cis-6,cis-8-Tetraphenyltetraphosphazetetraene. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1651-1658.
- Chandrasekhar V., Krishnan J., Steiner A. ve Bickley J. F., 2004. Cyclophosphazene Hydrazides as Efficient Multisite Coordination Ligands. η^3 -fac-non-geminal- N_3 Coordination of spiro- $N_3P_3[O_2C_{12}H_8][N(Me)NH_2]_4$ (L) in L_2CoCl_3 and $L_2M(NO_3)_2$ (M= Ni, Zn, Cd). *Inorg. Chem.*, 43: 166-172.
- Chandrasekhar V., 2005. *Inorganic and Organometallic Polymers*. Springer, Berlin. 352 p.

- Chandrasekhar V., Pandian B. M. ve Azhakar R., 2006. Di- and Trinuclear Complexes Derived from Hexakis(2-Pyridyloxy)cyclotriphosphazene. Unusual P-O Bond Cleavage in the Formation of $[(L'CuCl)_2(Co(NO_3))Cl]$ ($L' = N_3P_3(OC_5H_4N)_5(O)$). *Inorg. Chem.*, 45(9): 3510-3518.
- Chandrasekhar V., Thilagar P. ve Pandian B. M., 2007. Cyclophosphazene-Based Multi-Site Coordination Ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 251: 1045-1074.
- Chandrasekhar V., Pandian B. M. ve Azhakar R., 2008. Synthesis, Structure and Metallation of spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_2H_4N-2)_4$: A Heptacoordinate Co(II) in the Molecular Structure of $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_2H_4N-2)_4.Co(NO_3)_2$. *Polyhedron*, 27: 255-262.
- Chatani Y. ve Yatsuyanagi K., 1987. Structural Studies of Poly(phosphazenes). 1. Molecular and Crystal Structures of Poly(dichlorophosphazenes). *Macromolecules*, 20(5): 1042-1045.
- Cho Y., Baek H. ve Shon Y. S., 1999. Thermal Polymerization of Hexakis(Pyridinoxy)cyclotriphosphazenes: Ring-Opening Polymerization of Ring-Strain-Free Cyclic Trimers Fully Substituted by Organic Groups. *Macromolecules*, 32(7): 2167-2172.
- Contractor S. R., Hursthouse M. B., Shaw L. S., Shaw R. A. ve Yılmaz H., 1985. Structural Investigation of Phosphorus-Nitrogen Compounds. 1. The Structure of Three Monospiro Compounds: $N_3P_3[O(CH_2)_2O]Cl_4$, $N_3P_3[O(CH_2)_3O]Cl_4$ and $N_3P_3[O(CH_2)_4O]Cl_4$. The Relationship of OPO Bond Angles in PO_2N_2 Tetrahedra with ^{31}P Chemical Shifts. *Acta. Cryst. B*, 41: 122-131.
- Craig P. D. ve Paddock N. L., 1958. A novel Type of Aromaticity, *Nature*, 181: 1052-1053.
- Cruickshank D. W. J., 1964. Refinements of Structures Containing Bonds Between Si, P, S or Cl and O or N. I. $NaPO_3NH_3$. *Acta. Cryst.*, 17: 671-672.
- Cui Y., Ma X., Tang X. ve Luo Y., 2004. Synthesis, Characterization, and Thermal Stability of Star-Shaped Poly(ϵ -caprolactone) with Phosphazene Core. *Europ. Polym. J.*, 40: 299-305.
- Çil E., Arslan M. ve Görgülü A. O., 2006. Synthesis and Characterization of Benzyl and Benzoyl Substituted Oxime-Phosphazenes. *Polyhedron*, 25: 3526-3532.
- Davies D. B., Clayton T. A., Eaton R. E., Shaw R. A., Egan A., Hursthouse M. B., Sykara G. D., Porwolik-Czomperlik I., Siwy M. ve Brandt K., 2000. Chiral Configurations of Cyclophosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122(50): 12447-12457.

- Dewar M. J. S., Lucken E. A. C. ve Whitehead M. A., 1960. The Structure of the Phosponitrilic Halides. *J. Chem. Soc.*, 2423-2429.
- Diaz C., Izquierdo I., Mendizabal F. ve Yutronic N., 1999. Iron and Ruthenium Organometallic Derivatives of Spiro-substituted Cyclotriphosphazenes Bearing Nitrile Spacer: Synthesis and Electronic Structure. *Inorg. Chim. Acta.*, 294: 20-27.
- El Bakılı A., Castera P., Faucher J. P. Sournies F. ve Labarre J. F., 1989. An Answer to the Spiro Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphazenes. *J. Mol. Struct.*, 19: 21-31.
- Emsly J., Moore J. ve Udy P. B., 1971. A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride. *J. Chem. Soc. (A)*, 2863-2864.
- Ferris K. F. ve Duke C. B., 1989. Chemical Bonding in Phosponitrilic System- Comparison of the Electronic Structures of $(F_2PN)_3$, $(F_2PN)_4$ ve $OP(F_2)NP(F_2)NPF_3$. *Int. J. Quant. Chem.*, 36(23): 397-407.
- Fincham J. K., Hursthouse M. B., Parkers H. G., Shaw L. S. ve Shaw R. A., 1986. Structural Investigations of Phosphorus-Nitrogen Compounds. 2. The Structures of $N_3P_3(NH_2)_2Cl_4$, $N_3P_3(NPPh_3)(NH_2)Cl_4$ and $N_3P_3(NPPh_3)Cl_5$ and a Comparison with Other Phosphazanyl Phosphazenes. The Relationship of Conformation in the Solid state to Conformation in Solution. *Acta. Cryst. B*, 42: 462-472.
- Finnocchiaro P., Libertini E. ve Reca A., 1984. Syntheses Stereo Chemistry and Inclusion Properties of New Spiro Cyclophosphazenes. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 11: 1735-1736.
- Gleria M. ve De Jaeger R., 2001. Aspects of Phosphazene Research. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 11(1): 1-35.
- Gokel G. W., 1991. *Crown Ethers and Cryptands Monographs in Supramolecular Chemistry*, Coral Gables, Florida, 1-63 p.
- Gökmeşe E., Gökmeşe F., Yıldız M., Kılıç Z. ve Solak A. O. 2004. Electrochemical Investigation of a Podand Type Diimine Polyether: 1,8-di[N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3,6-dioxaoctane. *Bulletin of Electrochemistry*, 20 (9): 415-420.
- Hökelek T., Akduran N., Yıldız M., Dal H. ve Kılıç Z., 2000. 2,4-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)]-2,4,6,6-tetrachlorocyclo- $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -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- $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -triphosphazatrien. *Acta Cryst. Sec. E*, 57: O1063-O1066.

- Jaglowski A. J., Singler R. E. ve Atkins E. D. T., 1995. Liquid Crystalline Behavior of Poly[(((6-(4-phenylphenoxy)hexyl)oxy)(trifluoroethoxy)-phosphazene)]. *Macromolecules*, 28(5): 1668-1672.
- King A. P. ve Krespan C. G., 1974. Secondary Amines from Trifluoroacetylamides. *J. Org. Chem.*, 39(9): 1315-1316.
- Klaehn J. r., Peterson E. S., Luther T. A. ve Larsen R. D., 2006. Synthesis and Characterization of Hexa-n-propylcyclotriphosphazene. *Inorg. Chim. Acta*, 359: 1697-1700.
- 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.
- Labarre J. F., Guerch G., Sournies F., Spreafico F. ve Filippeschi S., 1984. Attempts at the Production of More Selective Antitumorals, Part I. The Antineoplastic Activity of Cyclo Phosphazenes Linked to the Polyamines 1,3-Diamino and 1,4-Diaminobutan(putrescine). *J. Mol. Struct.* 117(1-2): 59-72.
- Lensink C. Bartelld De R. ve Grampel De J. C., 1984. Geminal Bis[(tripheylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes; Synthesis, Substitution Reactions, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1521-1526.
- Liebig J., 1834. Über eine Verbindungdes Phosphors mit dem Stickstoff-Nachtrag. *Annalen*, 17: 275-290.
- Mc Cutcheon A. R., Ellis S. M., Hancock R. E. W. ve Towers G. H. N., 1992. Antibiotic Screening of Medicinal Plants of The British Columbian Native Peoples. *J. Ethnopharmacology*, 37: 213-223.
- Meyer K. H., Lotmar W. ve Pankow G. W., 1936. Sur le Chlorure de Poly-phosphornitrile, Caoutchouc Inorganique. *Helv. Chim. Act.*, 19: 93-948.
- 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.
- Moriya K., Suzuki T., Kawanishi Y., Masuda T., Mizusaki H., Nakagawa S., Ikematsu H., Mizuno K., Yano S. ve Kajiwara M., 1998. Liquid-Crystalline Phase Transition in Organophosphazenes. *Appl. Organometal. Chem.*, 12: 771-779.

- Moriya K., Kawanishi Y., Shinichi Y. A. ve Kajiwara M., 2000. Mesomorphic Phase Transition of a Cyclotetraphosphazene Containing Schiff Base Moieties: Comparison with the Corresponding Cyclotriphosphazene. *Chem. Commun.*, 13: 1111-1112.
- 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.
- Omotowa B. A., Philips B. S., Zabinski j. S. ve Shreeve J. M., 2004. Phosphazene-Based Ionic Liquids: Synthesis, Temperature-Dependent Viscosity, and Effects as Additives in Water Lubrication of Silicon Nitride Ceramics. *Inorg. Chem.*, 43: 5466-5471.
- Özgüç B., Bilge S., Safran S., Demiriz Ş., İşler H., Hayvalı M., Kılıç Z. ve Hökelek T., 2005. Phosphorus-nitrogen Compounds: Novel Fully Substituted spiro-Cyclophosphazenic Lariat (PNP-Pivot) Ether Derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2,4 lambda(5),6 lambda(5)-triphosphazene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene. Part X. *J. Mol. Struct.*, 748: 101-109.
- Ozturk A. I., Yılmaz O., Kırbag S. ve Arslan M., 2000. Antimicrobial and Biological Effects of Ipemphos and Amphos on Bacterial and Yeast Strains. *Cell. Biochem. Funct.*, 18: 117-126.
- Pedersen C. J., 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 89(26): 7017-7036.
- Pedersen C. J., 1970. New Macrocyclic Polyethers. *J. Am. Chem. Soc.* 92(2): 391-394.
- Pedersen C. J., 1988. The Discovery of crown Ethers. *Science*, 241: 536-540.
- Potin P. H. ve De Jaeger R., 1991. Polyphosphazenes: Synthesis, Structures, Properties, Applications. *Eur. Polym. J.*, 27: 341-348.
- Rose H., 1834. Über eine Verbindung des Phosphos mit dem Stickstoff. *Annalen*, 11:129-139.
- Roesky H. W., 1990. Chemistry Borders Between Main Group and Transition Elements Metal Containing Cyclic Phosphazenes and Siloxanes. *Synlett.*, 651-659.
- Shaw R. A., Firtzsimmons B. W. ve Smith B. C., 1962. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chem. Rev.*, 62: 242-281.

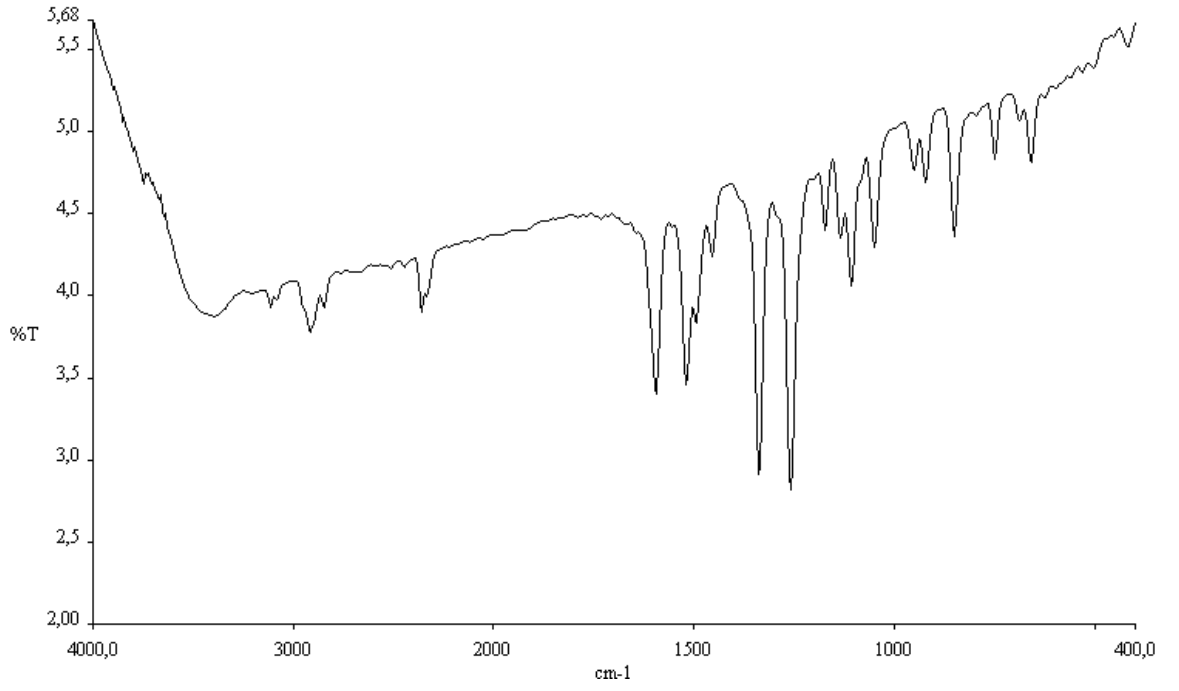
- Siwy M. Sek D., Kaczmarczyk B., Jaroszewicz I., Naulewicz A. Pelzynska M., Nevozhay D. ve Opolski A., 2006. Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives. *J. Med. Chem.*, 49: 806-810.
- Solak A. O., Yılmaz S. ve Kılıç, Z. 1996. Electrochemical Behavior of a Macrocyclic Diimine Crown Ether: 2,3,11,12-dibenzo-5,9-diaza-4,9(10)-cis-diimino-1,13-dioxacyclopentadecane. *J. Electroanalytical Chemistry*, 408: 119-124.
- Sournies F., El Balkı A. Labarre J. F. ve Perly B., 1989. An Answer to the Spiro Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphazenes: Part XII. The First Mega-Spiro and Mega-Ansa Species from Trioxodiamines. *J. Mol. Struc.*, 196: 201-206.
- Stokes H. N., 1895. On the Chloronitrides of Phosphorus. *Am. Chem. J.*, 17:275-290.
- Takagi M. ve Ueno K., 1984. Crown Compounds as Alkali and Alkaline Earth Metal Ion Selective Chromogenic Reagents. *Topics in Current Chemistry*, 121: 39-65.
- Walker B. J., 1972. *Organophosphorus Chemistry*. Penguin Boks Ltd., England. 120-124.
- Walsh, T. J., 1992. Invasive Fungal Infections: Problems and Challenges for Developing New Antifungal Compounds. In: Sutcliffe, J. ve Georgopapadaku N. H., Eds. *Emerging Targets in Antibacterial and Antifungal Chemotherapy*. Chapman and Hall, New York. 349-373.
- Tümer Y., Batı H., Çalışkan N., Yüksektepe C. ve Büyükgüngör O., 2008. Synthesis, Crystal Structure and Characterization of Hexakis[2-methoxy-4-formylphenoxy]cyclotriphosphazene. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 634: 597-599.
- Yıldız M., Kılıç Z. ve Hökelek T., 1999. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Part IV. New Podand and Lariat Ether-Type Macrocycles with Cyclophosphazenes: Structure of 2,2'-[Triethyleneglycolbis(phenylether-2-amino)]-2,2',4,4',4',6,6,6',6'-decachlorobicyclo- $2\lambda^5$, $2'\lambda^5$, $4\lambda^5$, $4'\lambda^5$, $6\lambda^5$, $6'\lambda^5$ -triphosphazatrien. *J. Mol. Struc.*, 510: 227-235.
- Yıldız M., Erdener D., Ünver H. ve 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. Struc.*, 753: 165-172.
- Yıldız M. Yılmaz S. ve Dülger B., 2007. Synthesis, Spectral Properties, and Antimicrobial Activity of 2-Arilamino-2,4,4,6,6-Pentachloro-1,3,5- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$ -triazatriphosphines and poly[Bis(4-Fluorophenylamino)phosphazene]. *Russian Journal of General Chemistry*, 77(12): 2117-2122.

- Yıldız M., Dülger B. ve Yılmaz S., 2008. Synthesis, Spectroscopic Studies and Antimicrobial Activity of Phosphazenes Derivatives. *Asian J. Chem.*, 20(4): 2719-2732.
- Yılmaz O., Aslan F., Ozturk A. I., Vanlı N. S., Kırbag S. ve Arslan M., 2002. Antimicrobial and Biological Effects of N-Diphenylphosphoryl-P-triphenylmonophosphazene-II and Di(o-tolyl)-phosphoryl-P-tri(o-tolyl)monophosphazene-III on Bacterial and Yeast Cells. *Bioorg. Chem.*, 30: 303-314.

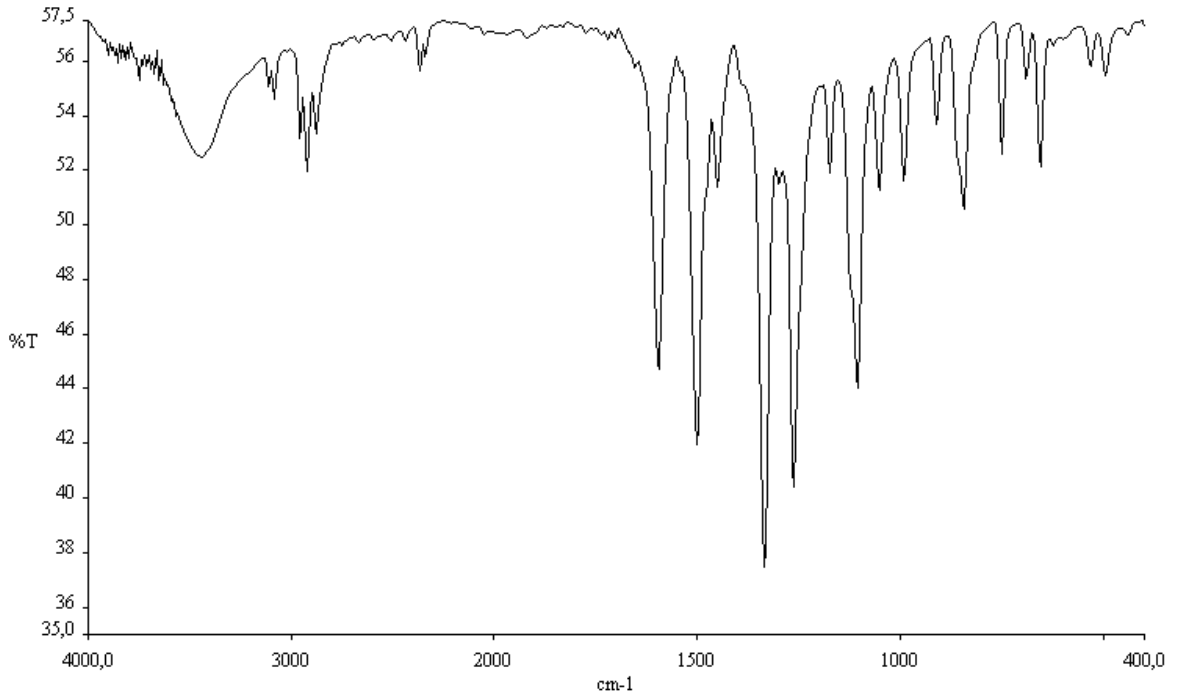
EKLER LİSTESİ

	Sayfa No
Ek 1	Bileşiklerin FT-IR Spektrumları II
Ek 2	Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları XIII
Ek 3	Bileşiklerin ¹³ C-NMR Spektrumları XXI
Ek 4	Bileşiklerin ³¹ P-NMR Spektrumları XXIX
Ek 5	Bileşiklerin Kütle Spektrumları XXXVI
Ek 6	Bileşiklerin UV-VIS Spektrumları XLIII

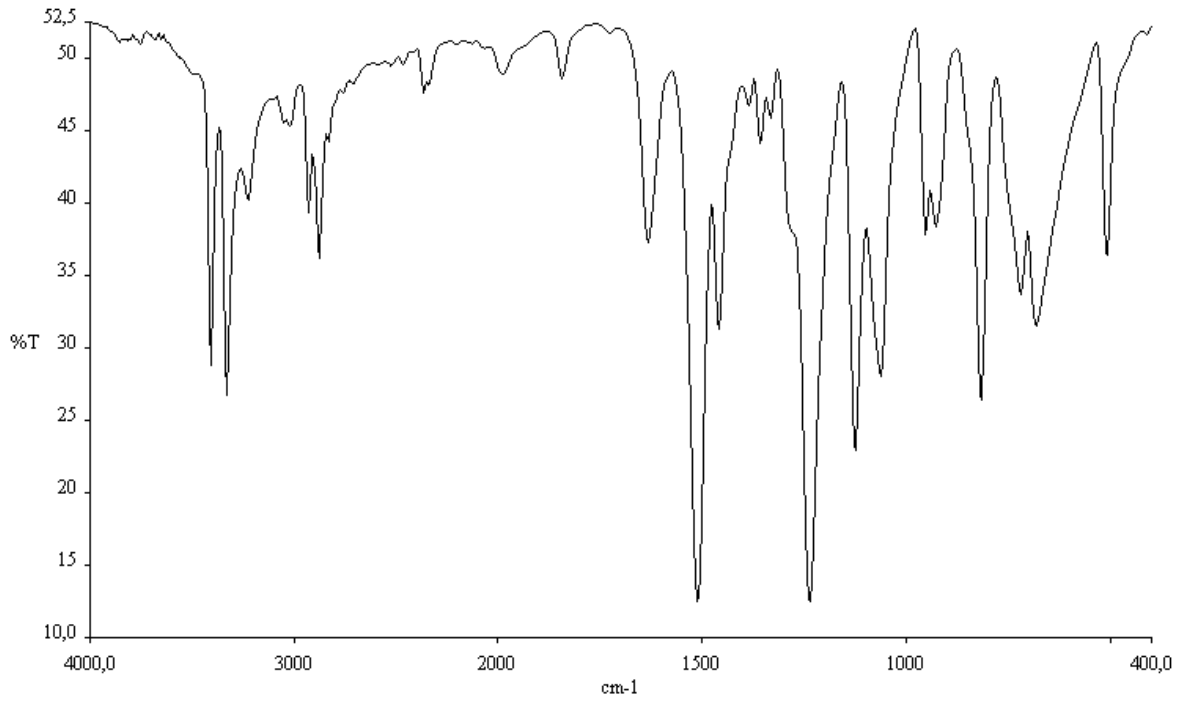
EK 1: Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



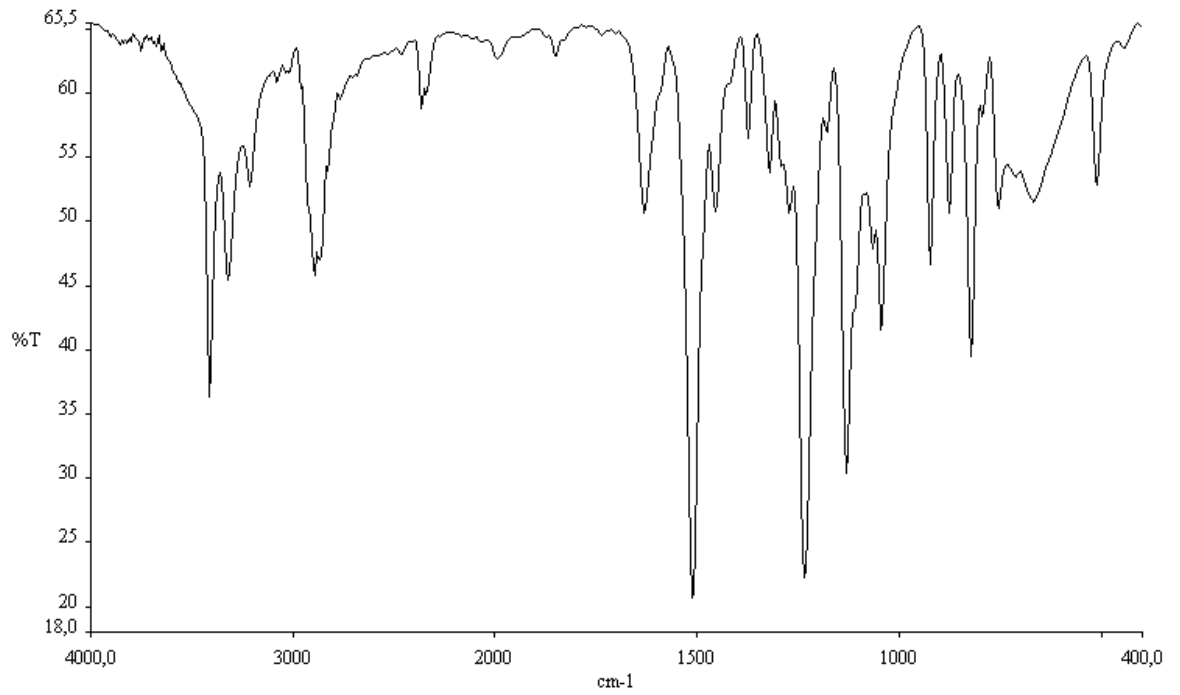
Bileşik 1'in FT-IR Spektrumu



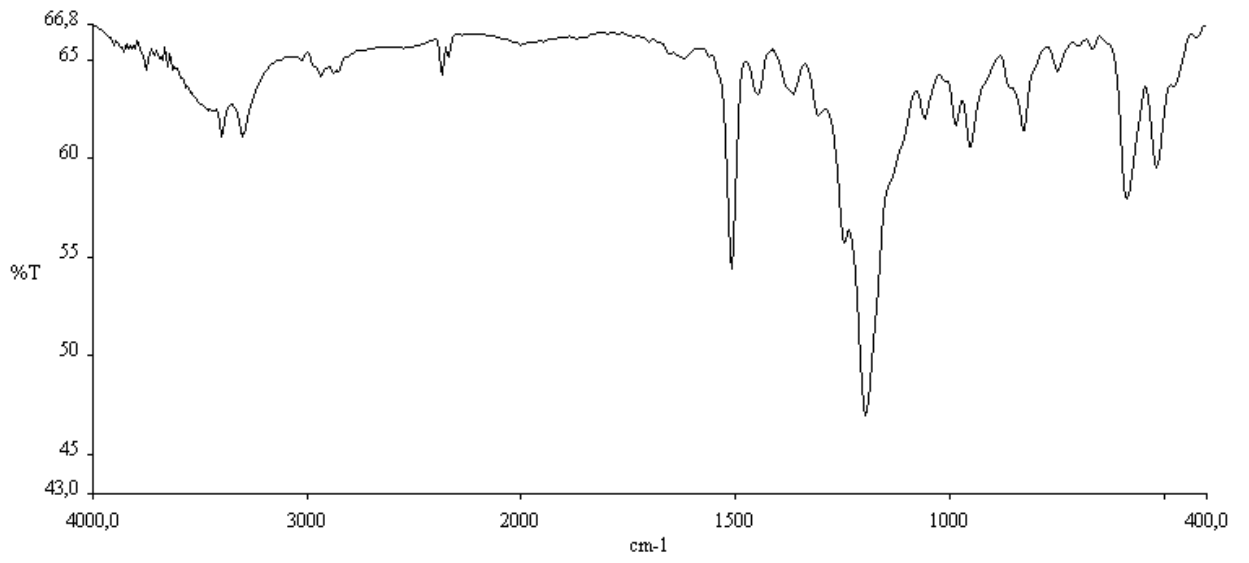
Bileşik 2'nin FT-IR Spektrumu



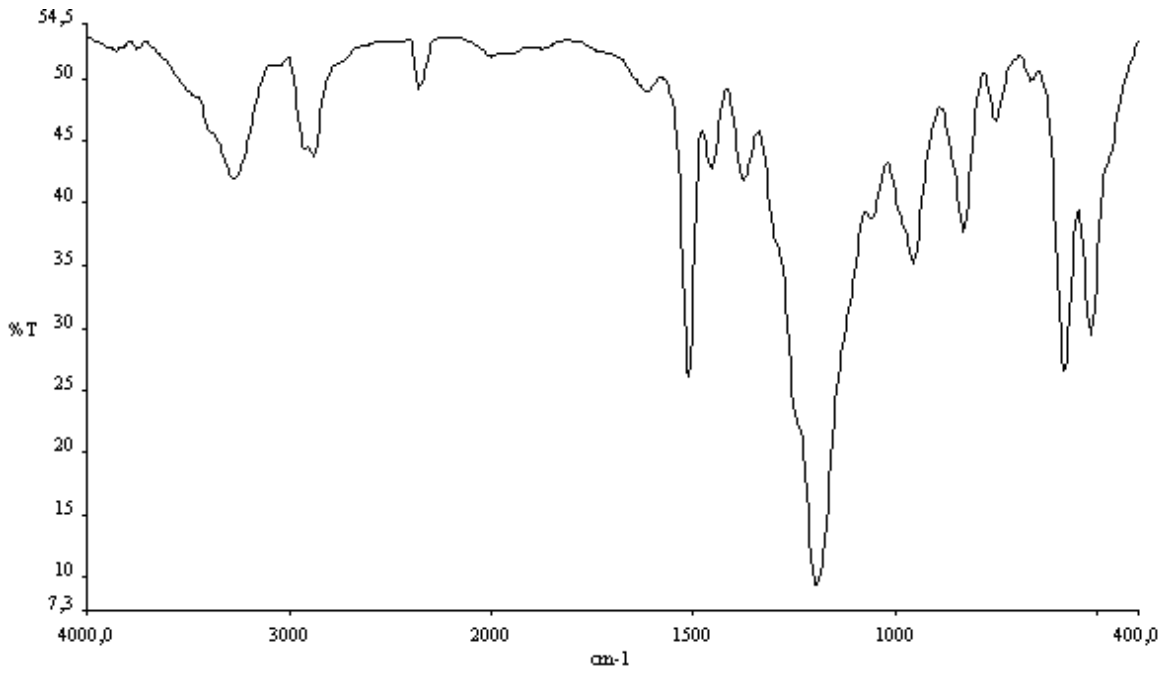
Bileşik 3'ün FT-IR Spektrumu



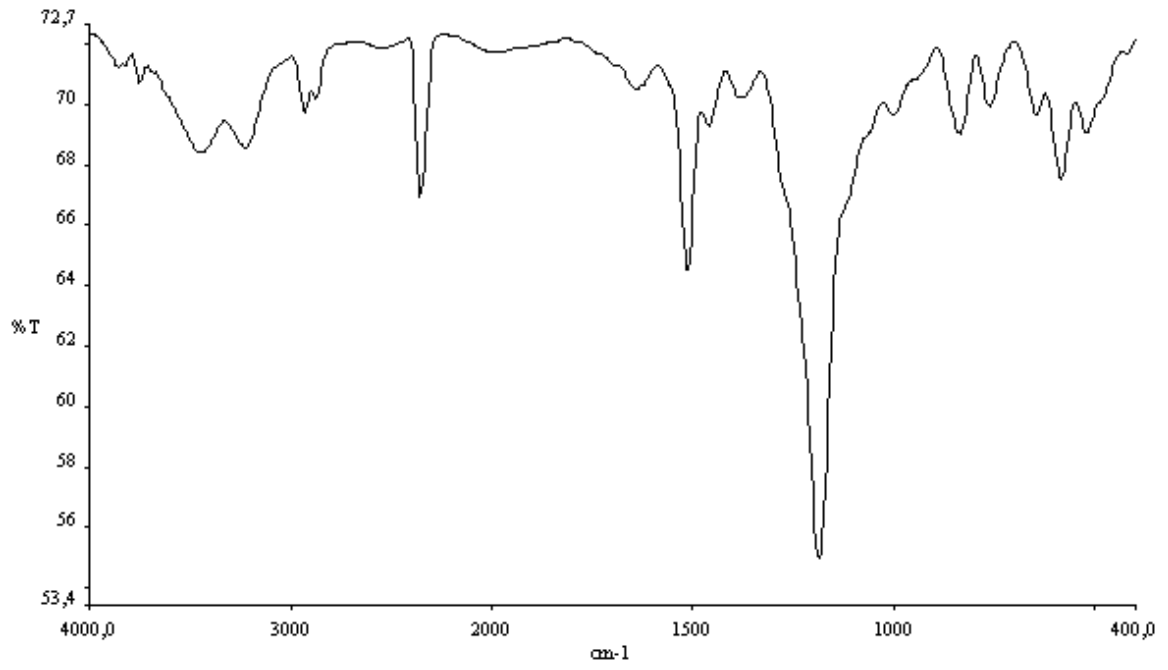
Bileşik 4'ün FT-IR Spektrumu



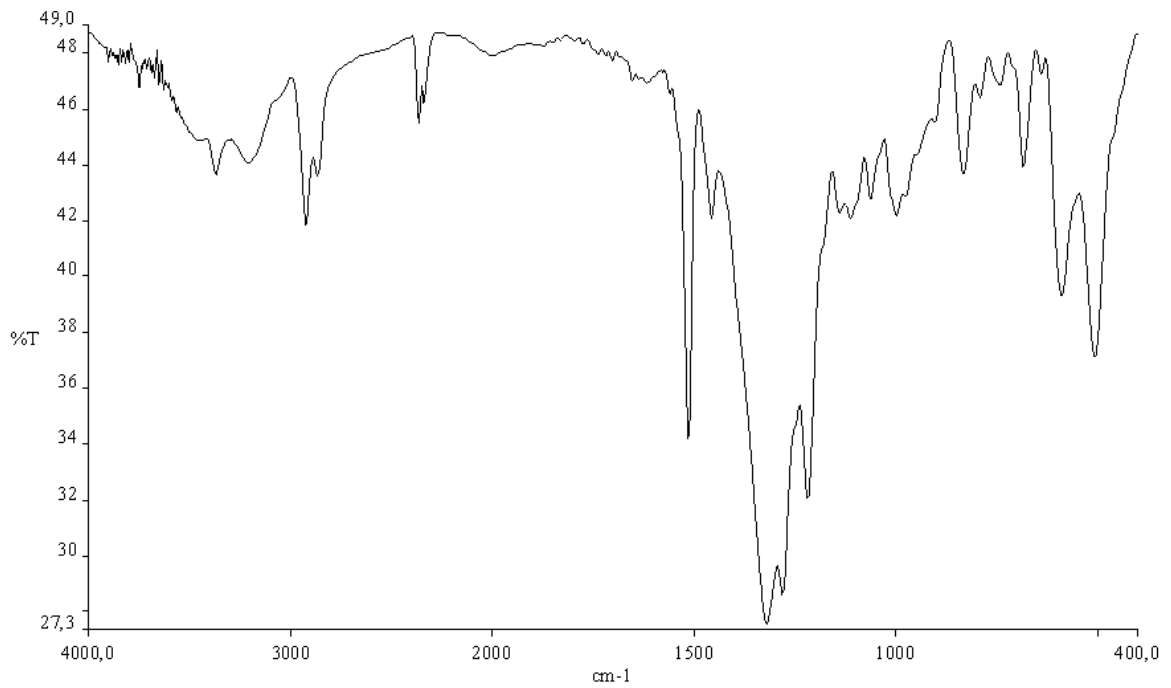
Bileşik 5'in FT-IR Spektrumu



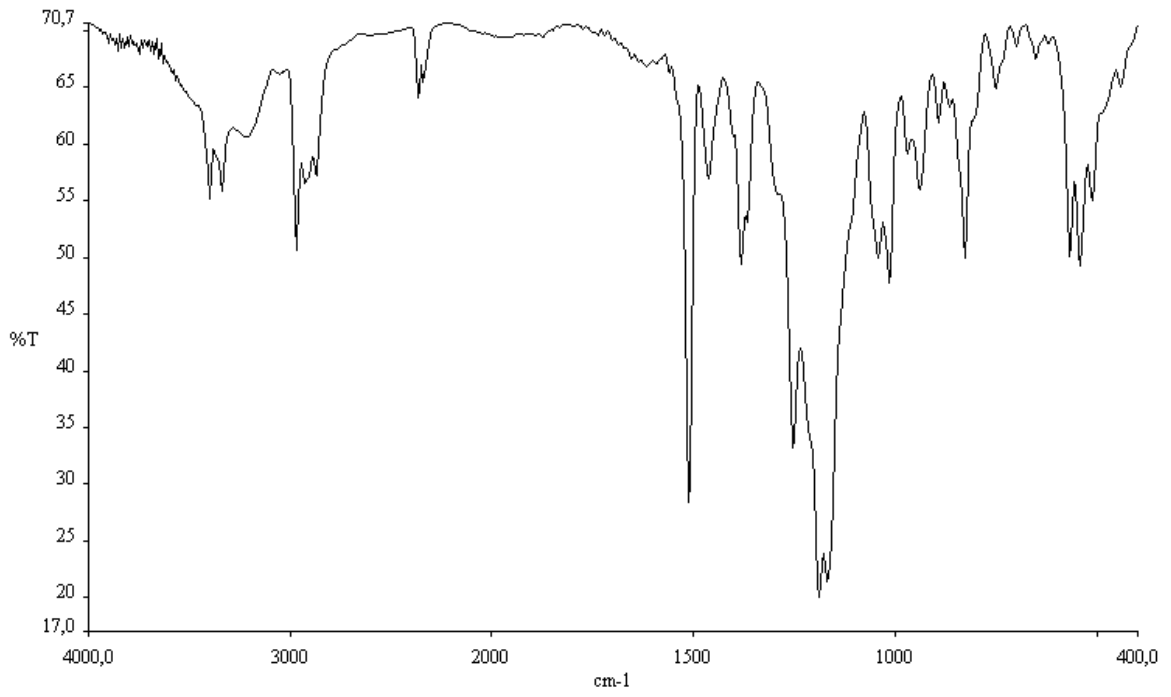
Bileşik 6'nın FT-IR Spektrumu



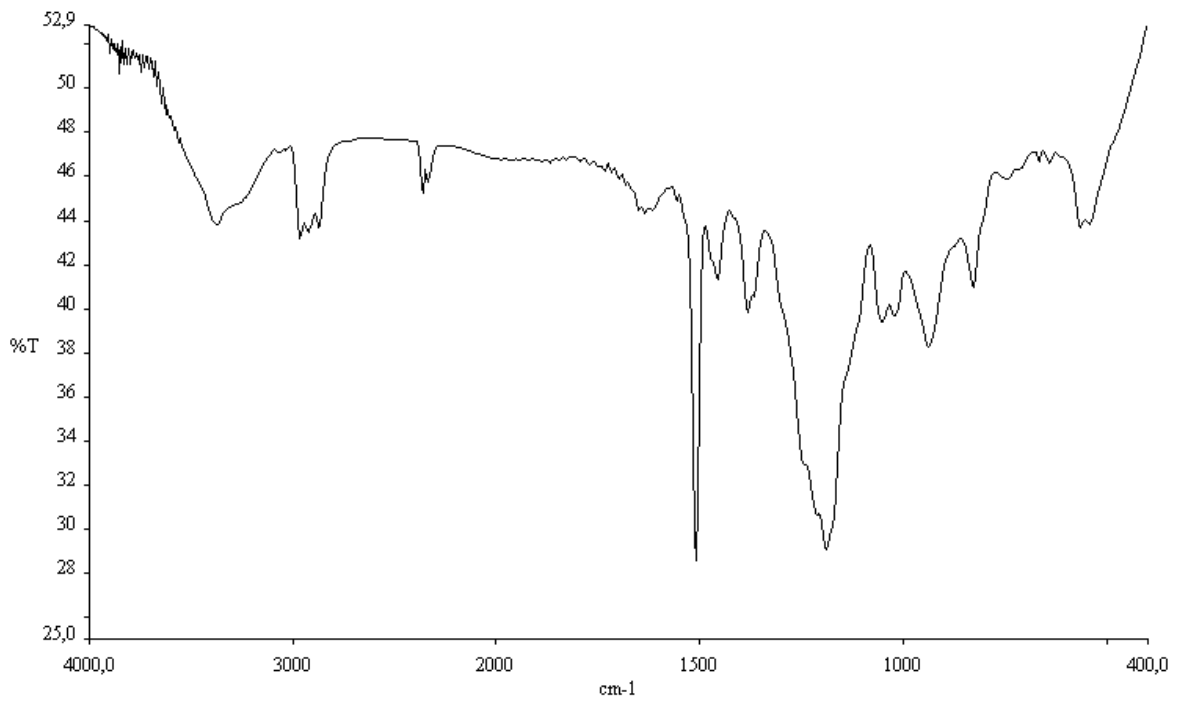
Bileşik 7'nin FT-IR Spektrumu



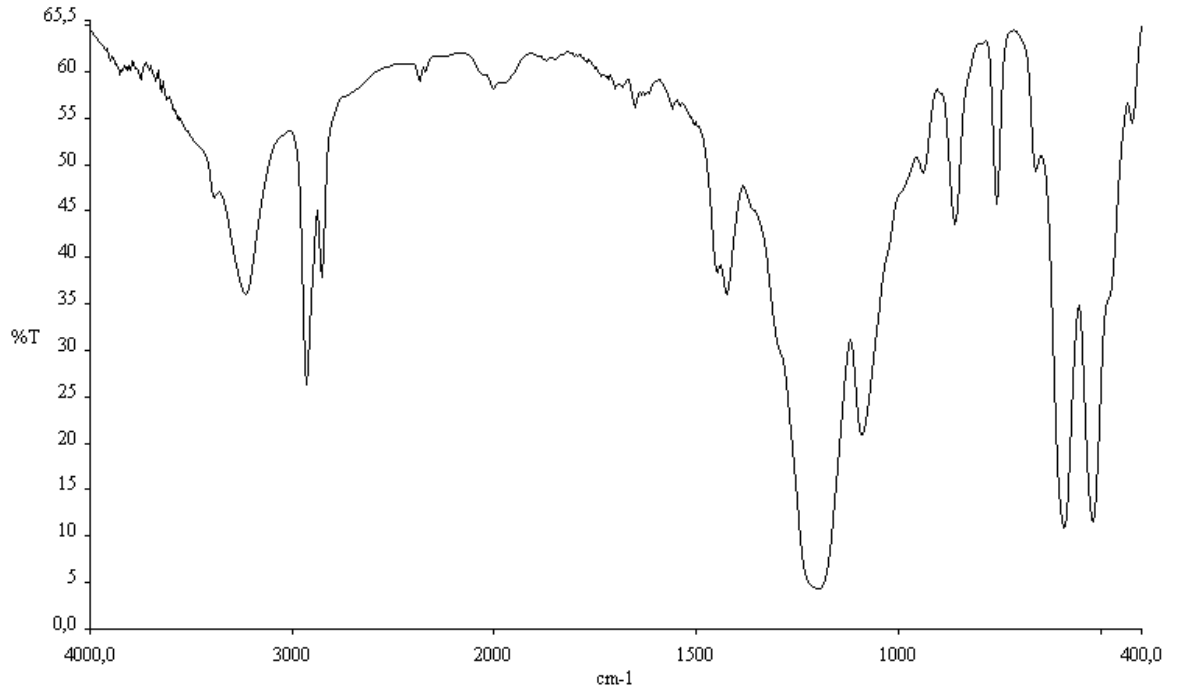
Bileşik 8'in FT-IR Spektrumu



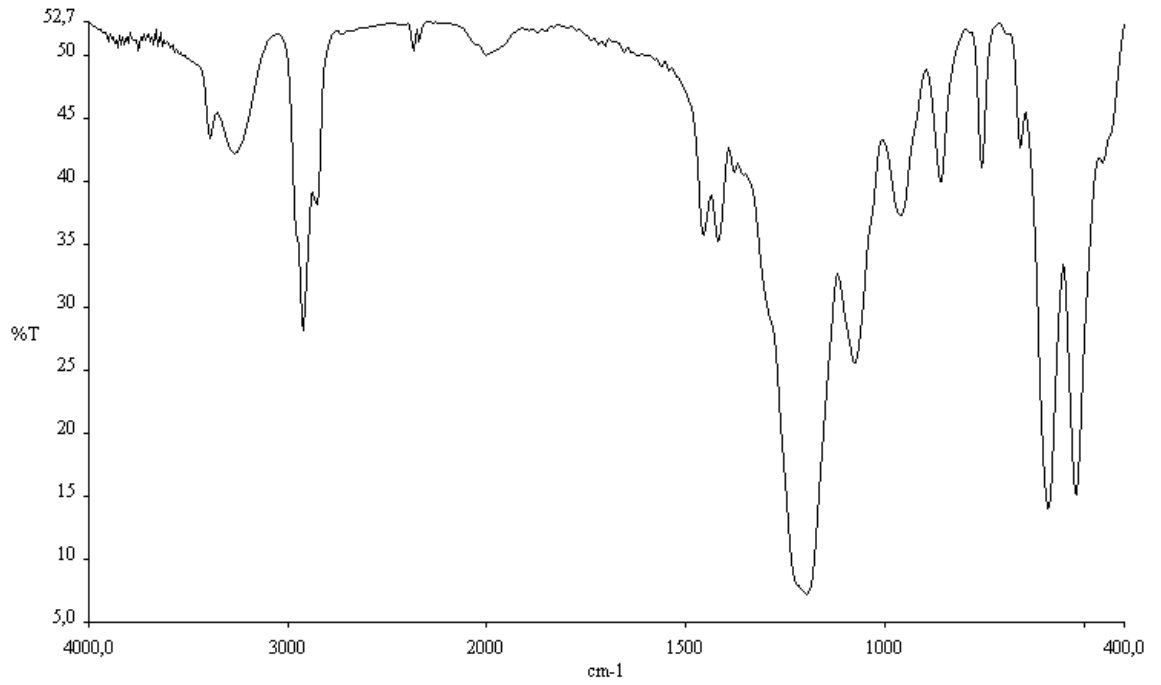
Bileşik 9'un FT-IR Spektrumu



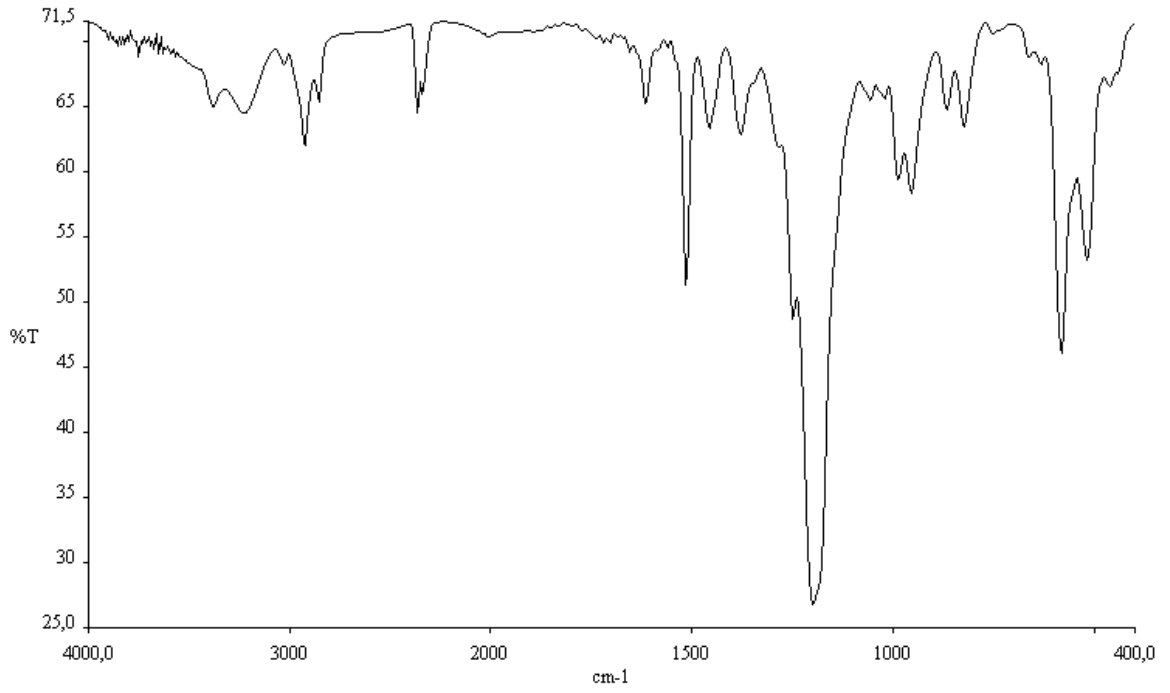
Bileşik 10'un FT-IR Spektrumu



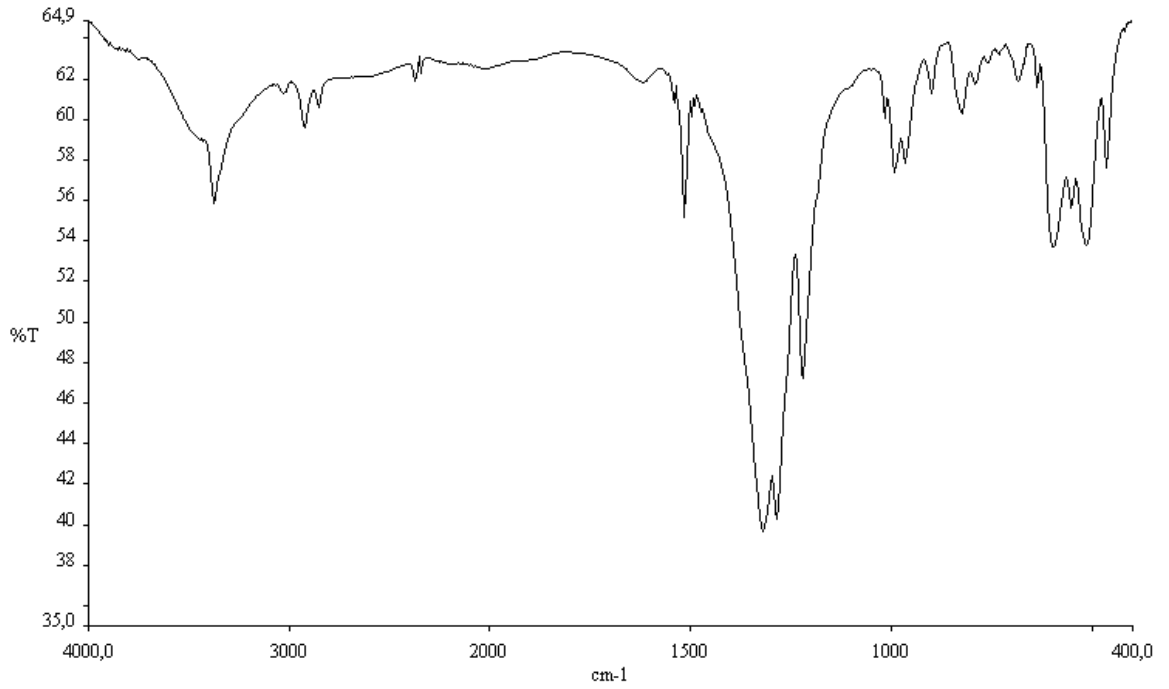
Bileşik 11'in FT-IR Spektrumu



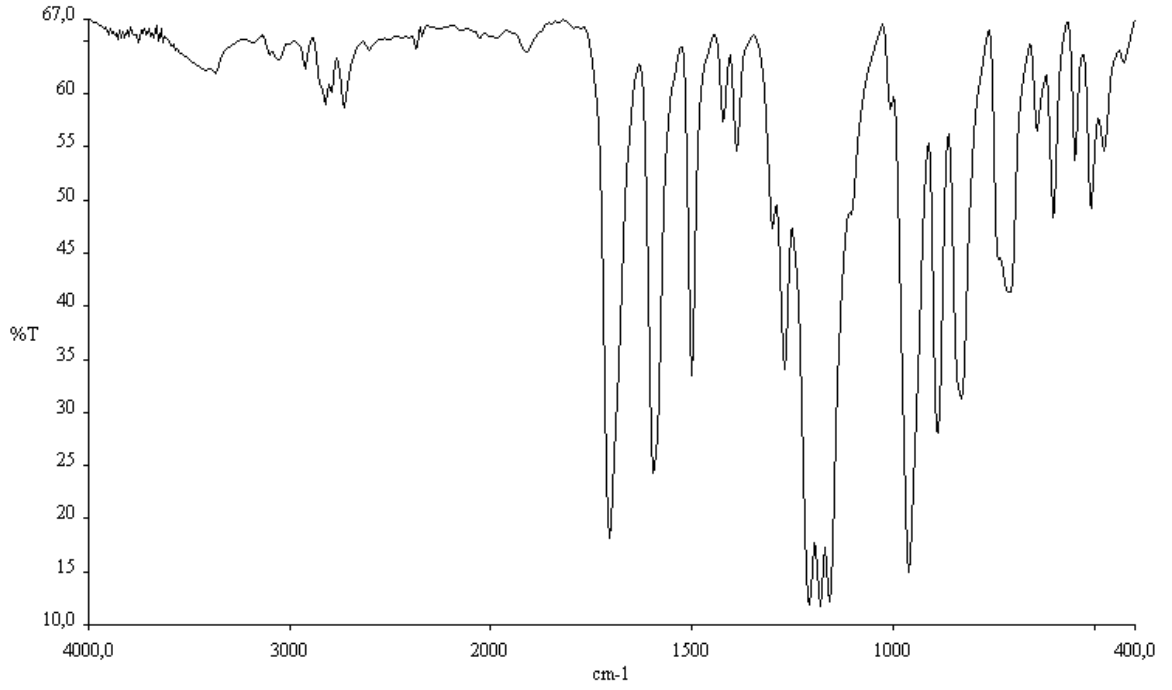
Bileşik 12'nin FT-IR Spektrumu



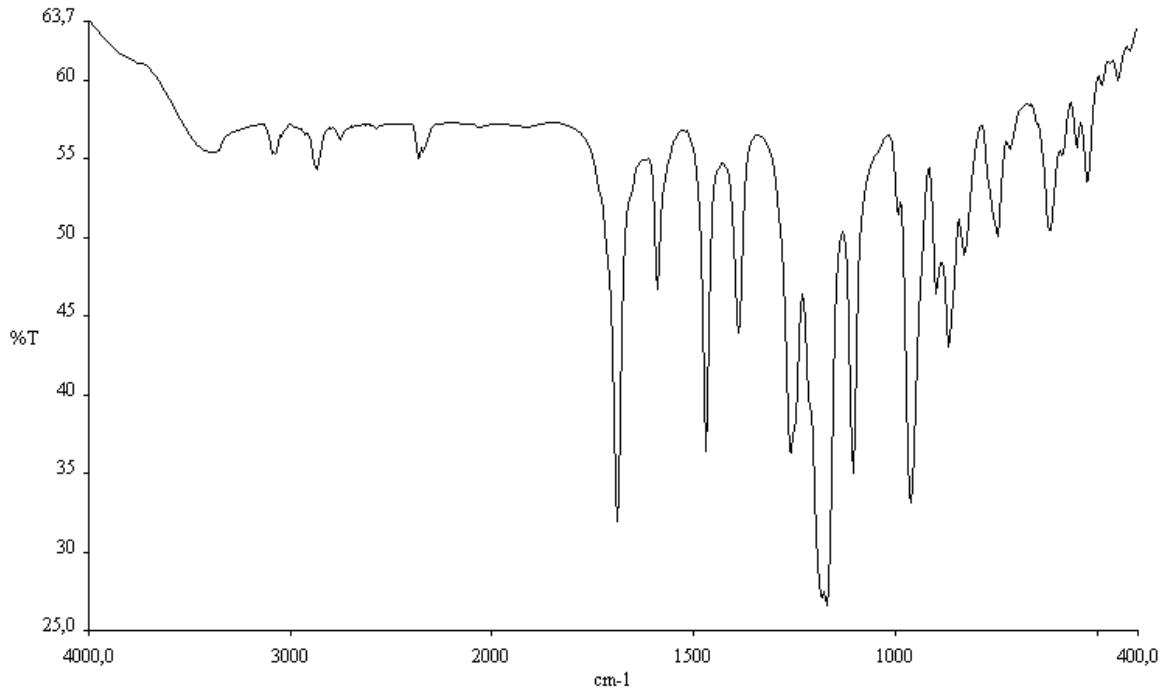
Bileşik 13'ün FT-IR Spektrumu



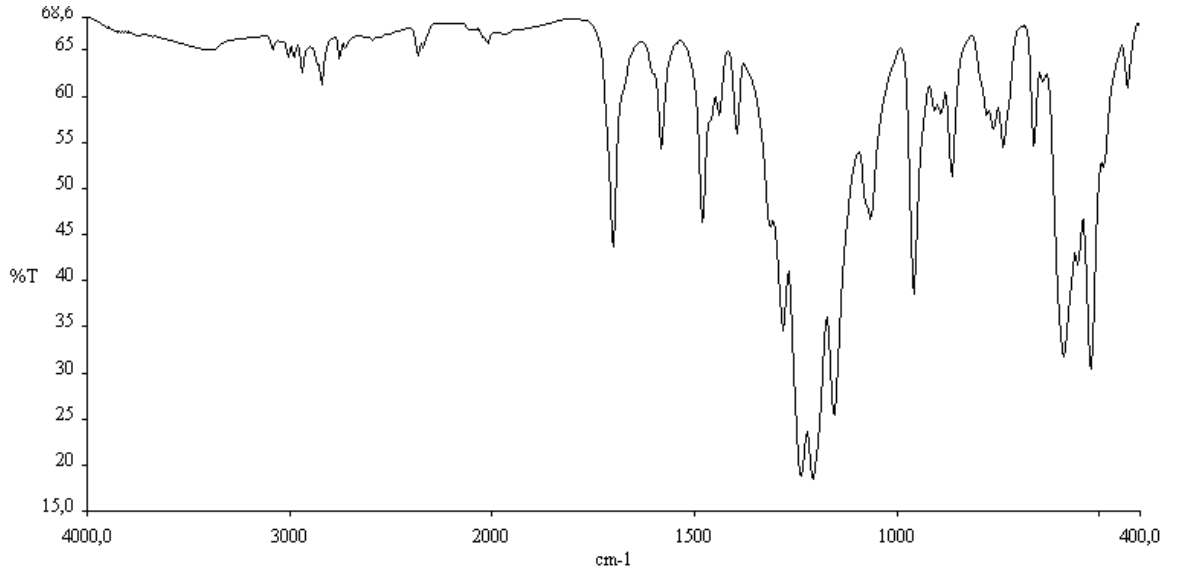
Bileşik 14'ün FT-IR Spektrumu



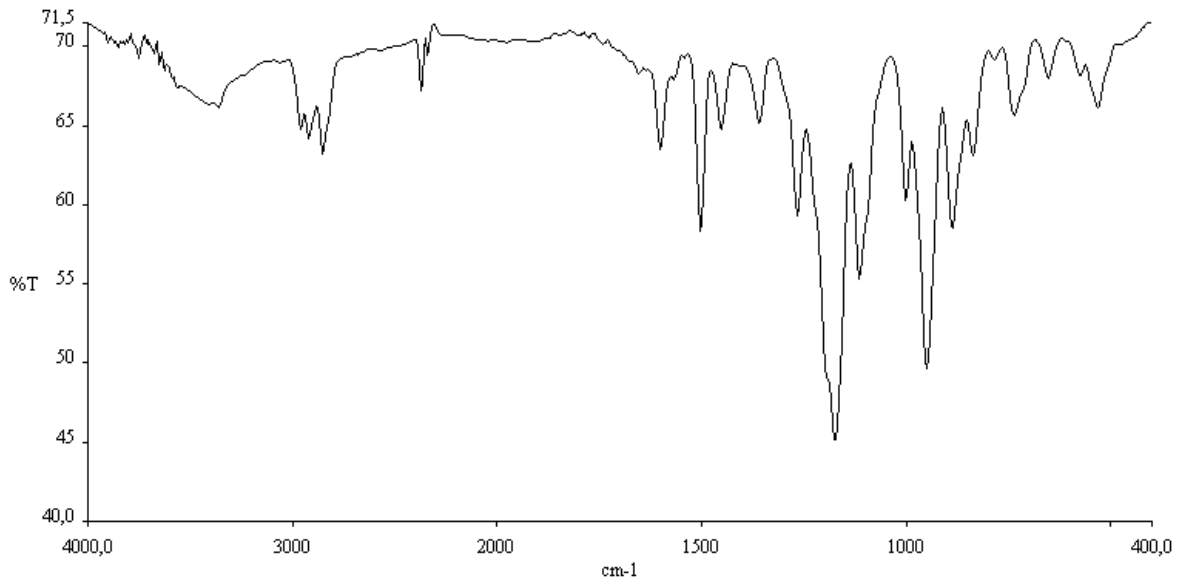
Bileşik 15'in FT-IR Spektrumu



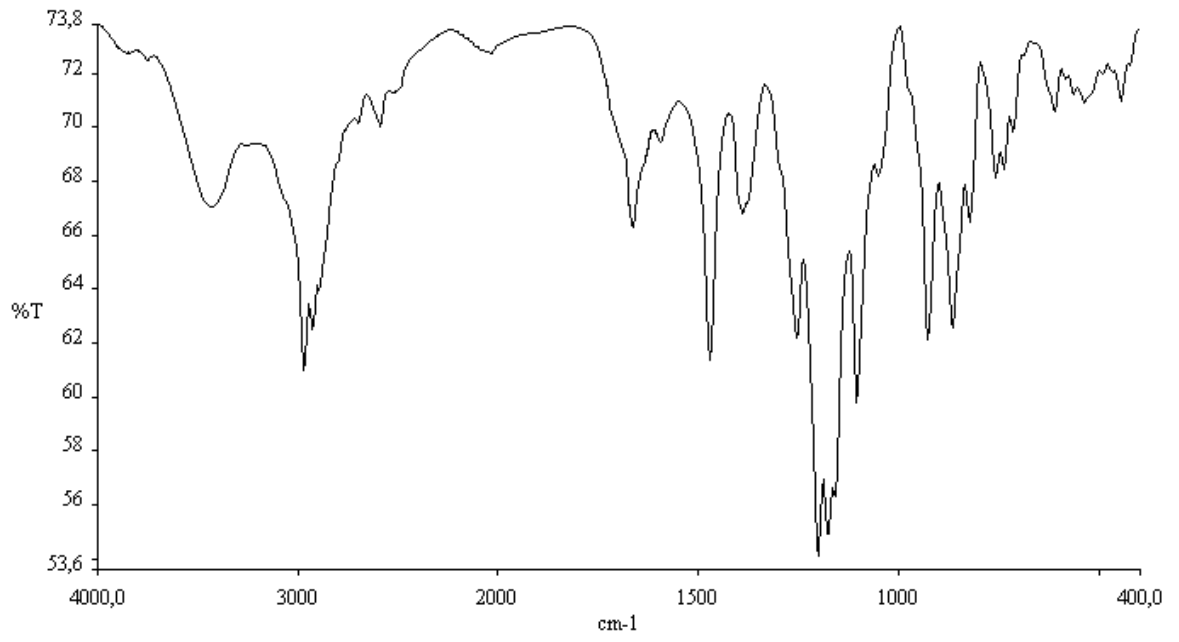
Bileşik 16'nın FT-IR Spektrumu



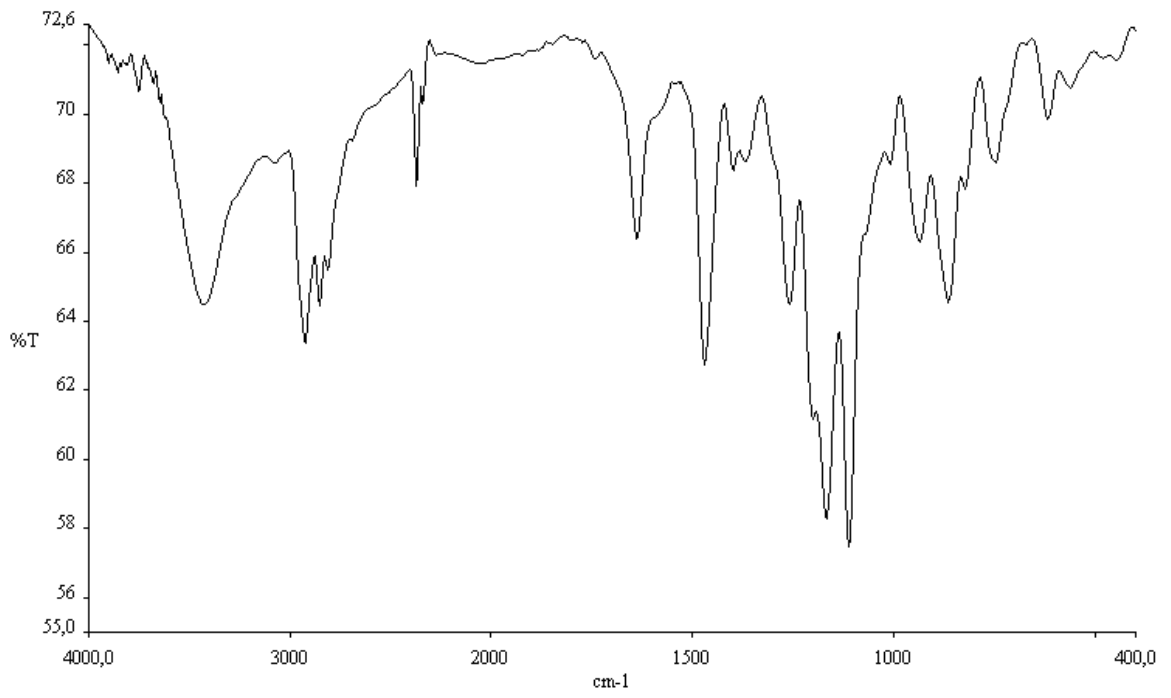
Bileşik 17'nin FT-IR Spektrumu



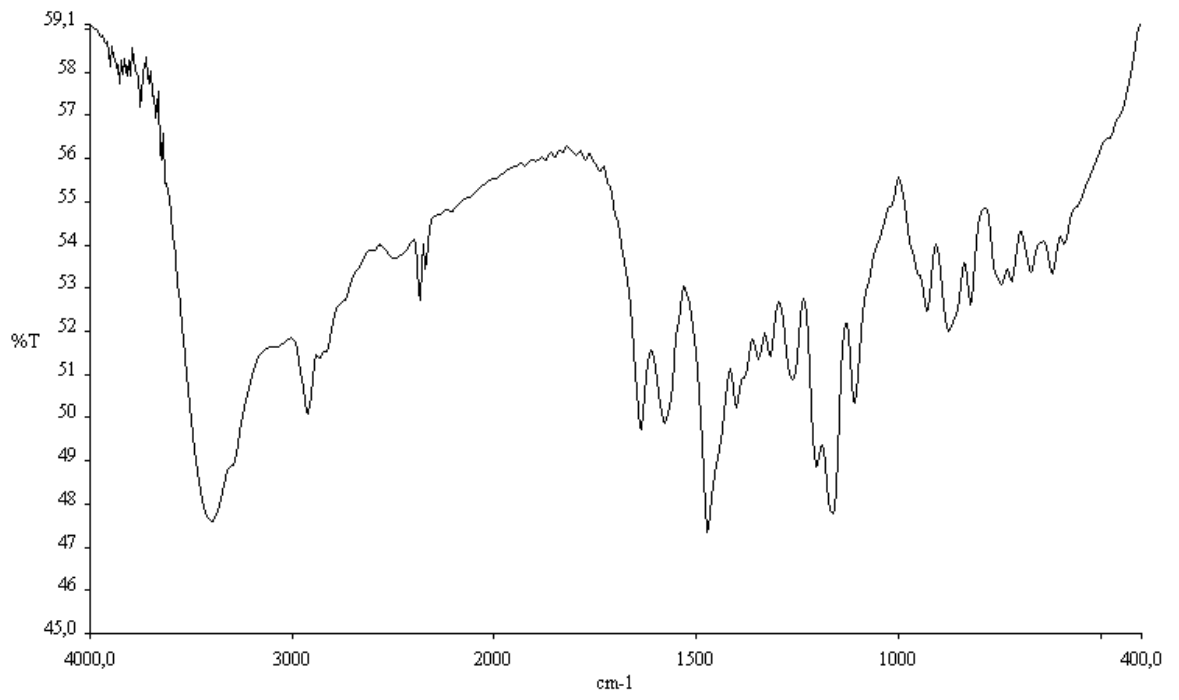
Bileşik 18'in FT-IR Spektrumu



Bileşik 19'un FT-IR Spektrumu

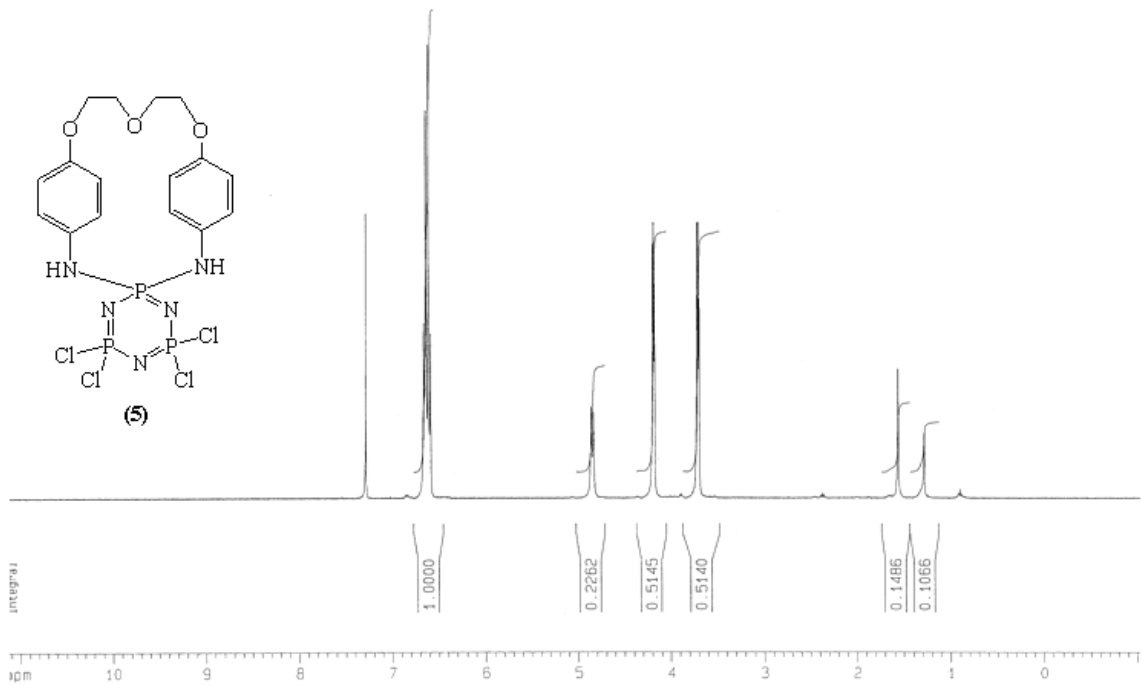


Bileşik 20'nin FT-IR Spektrumu

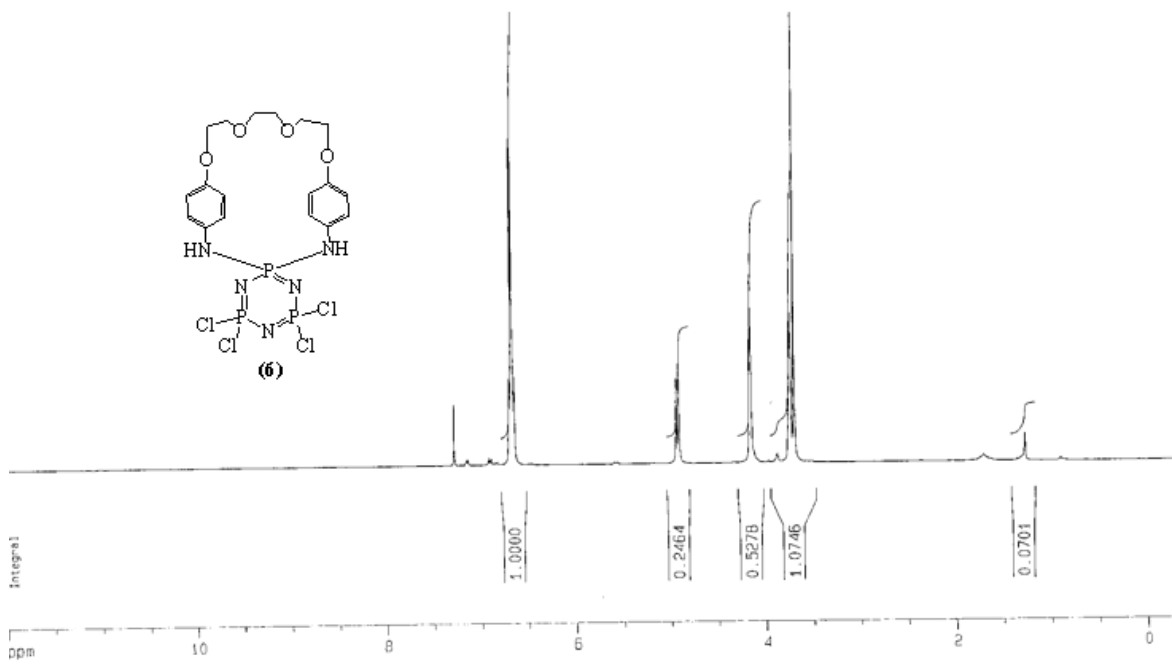


Bileşik 21'in FT-IR Spektrumu

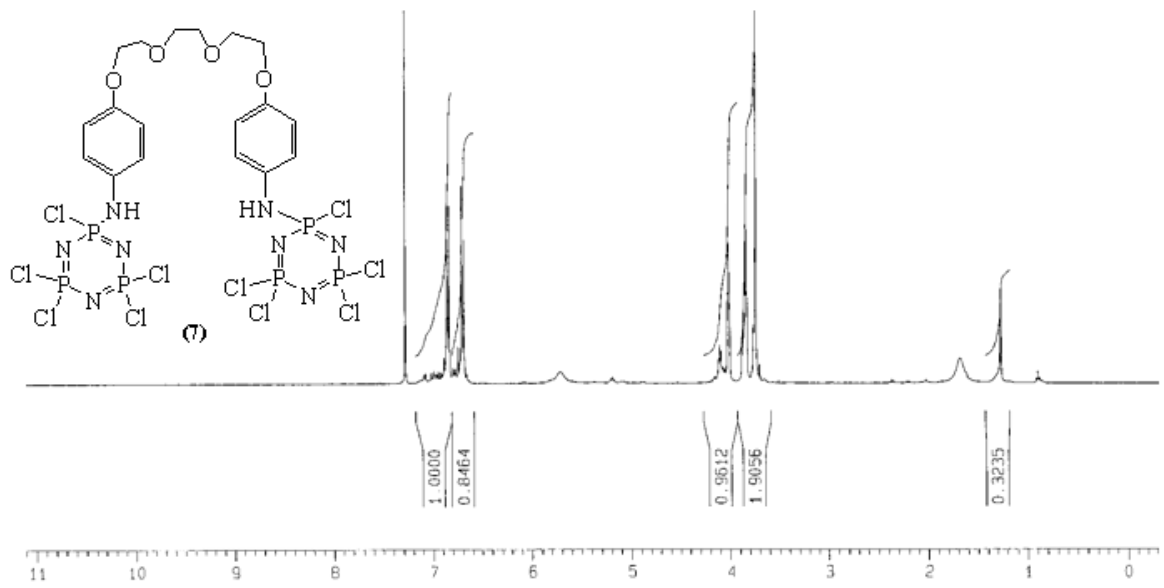
EK 2: Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları



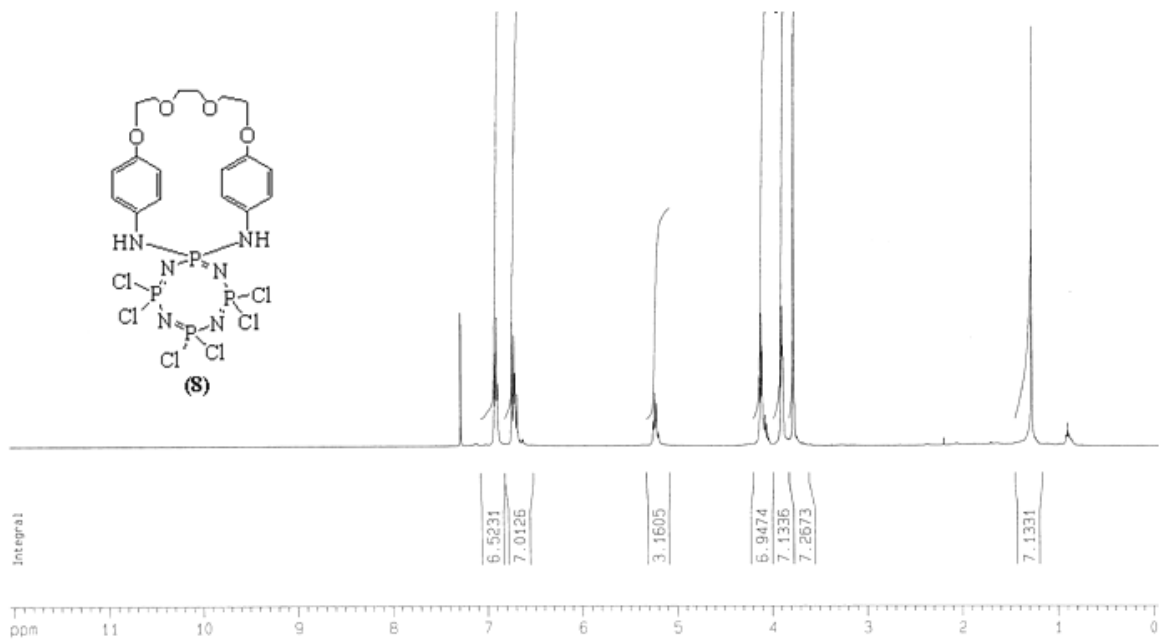
Bileşik 5'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



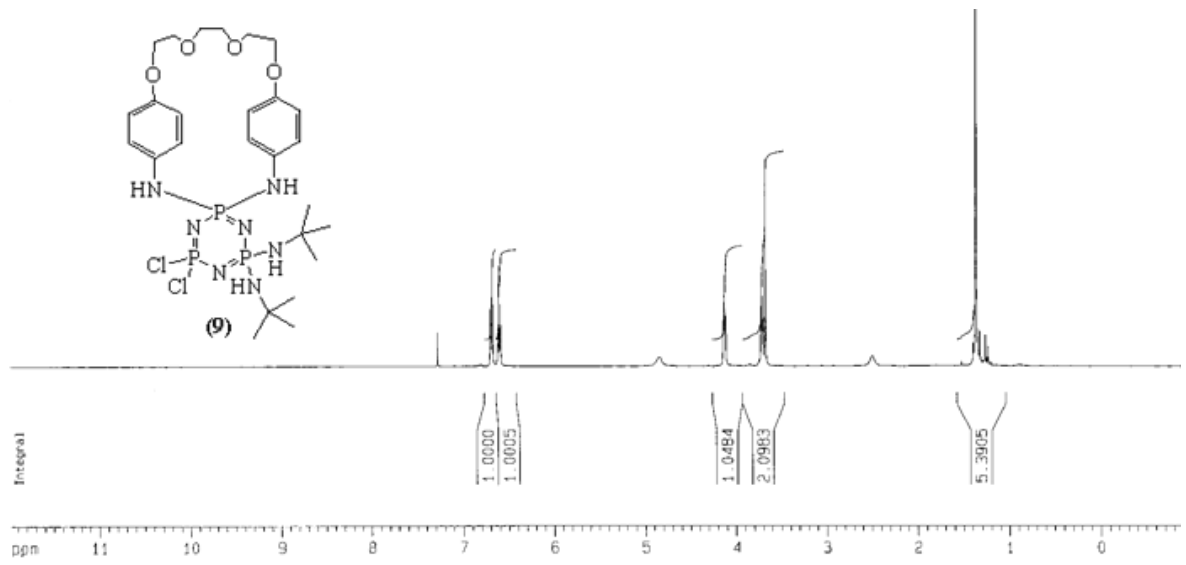
Bileşik 6'nın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



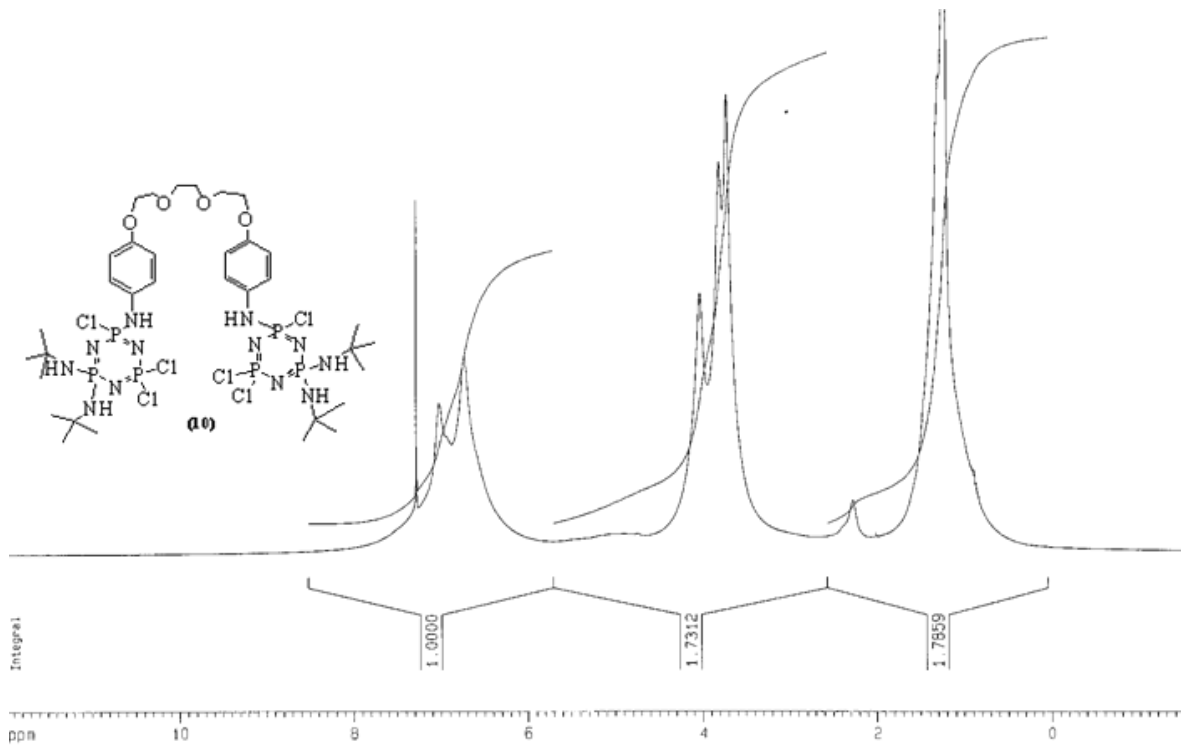
Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



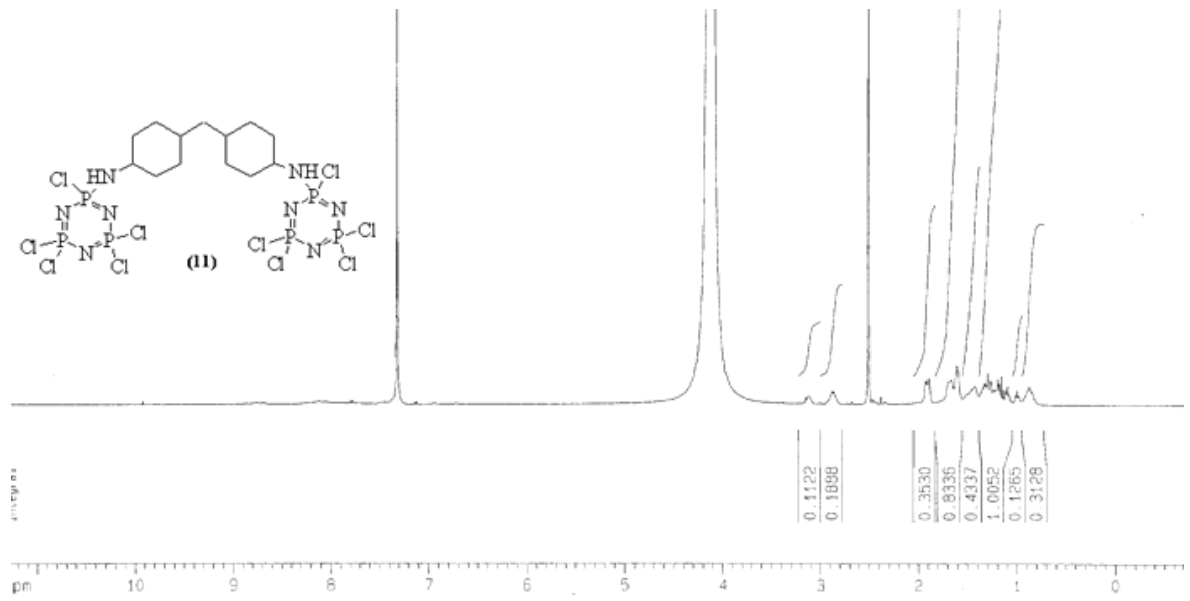
Bileşik 8'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



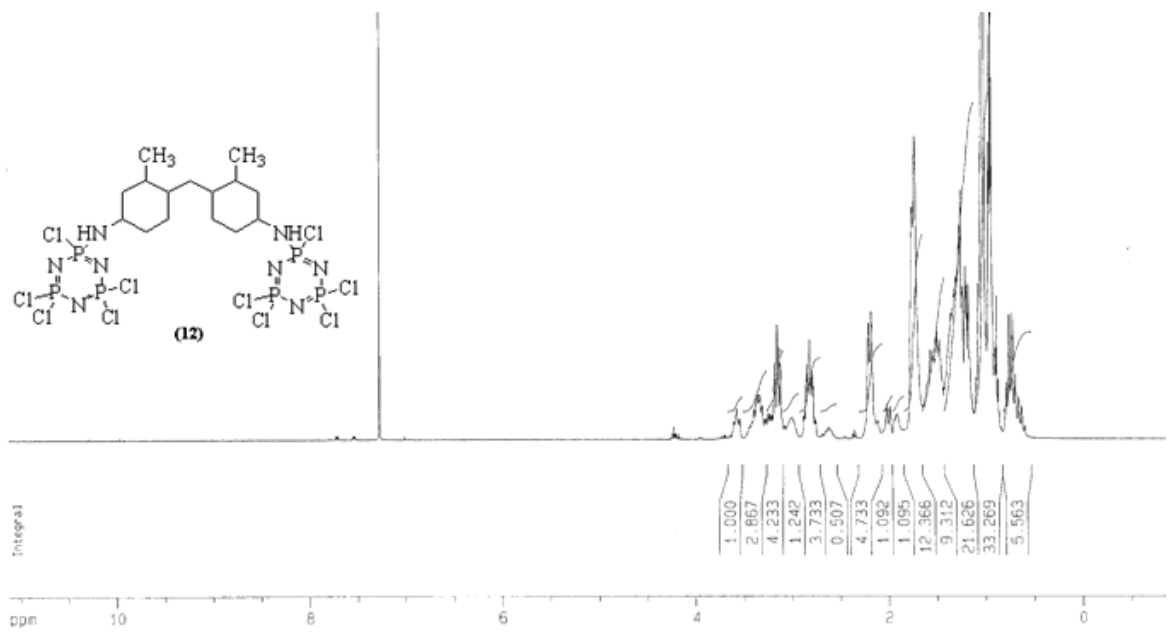
Bileşik 9'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



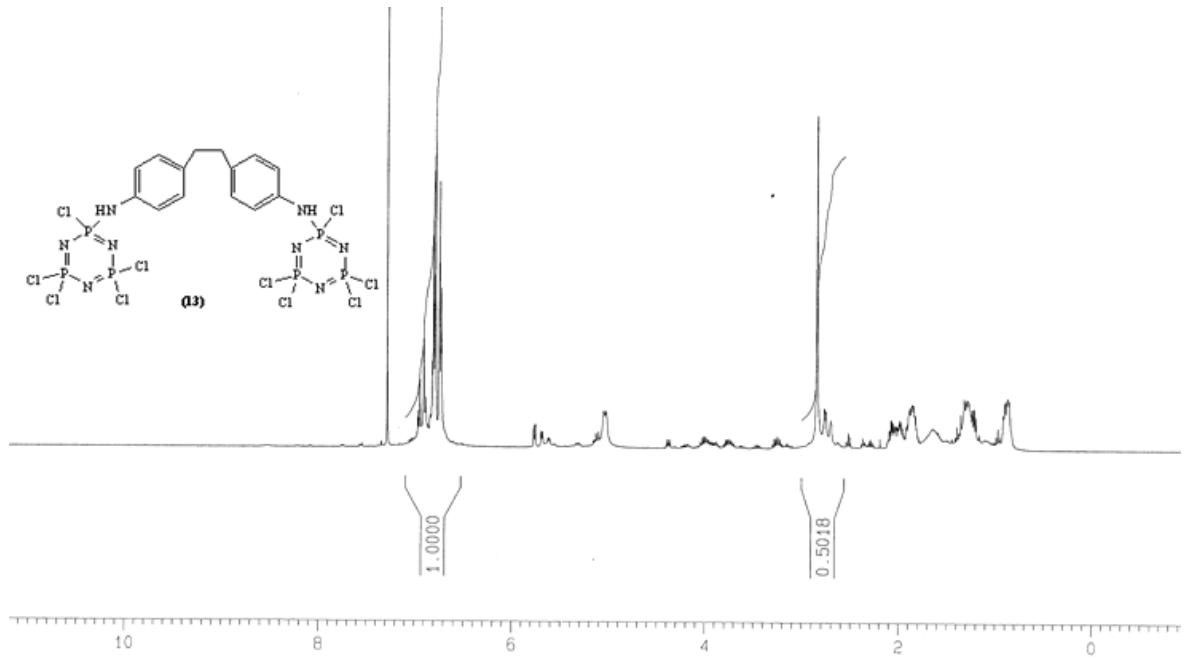
Bileşik 10'un $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



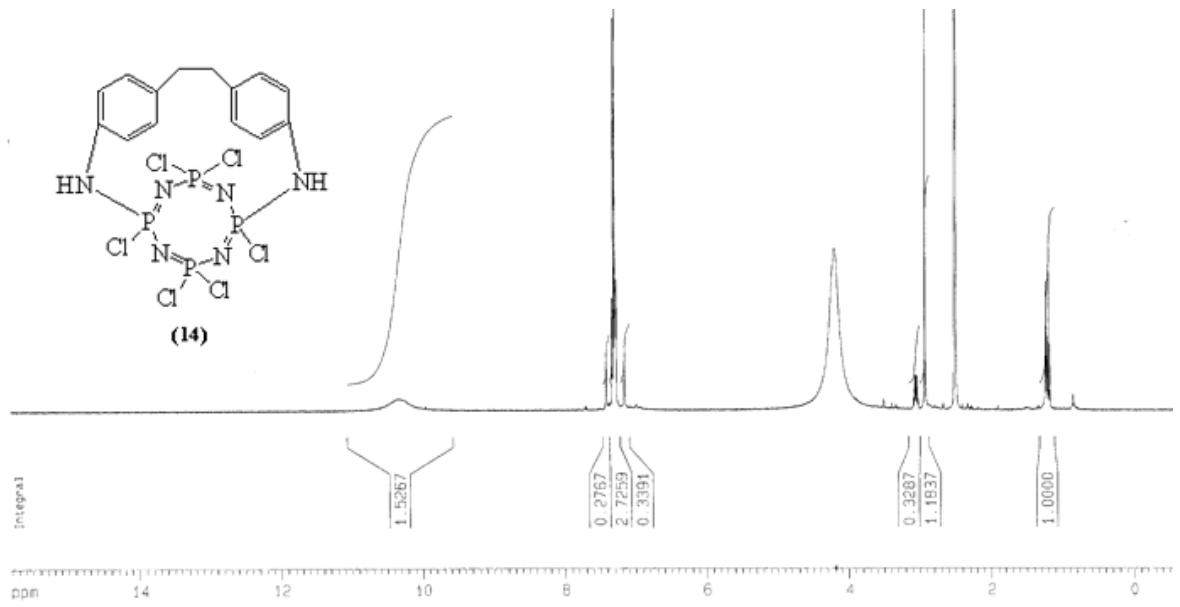
Bileşik 11'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



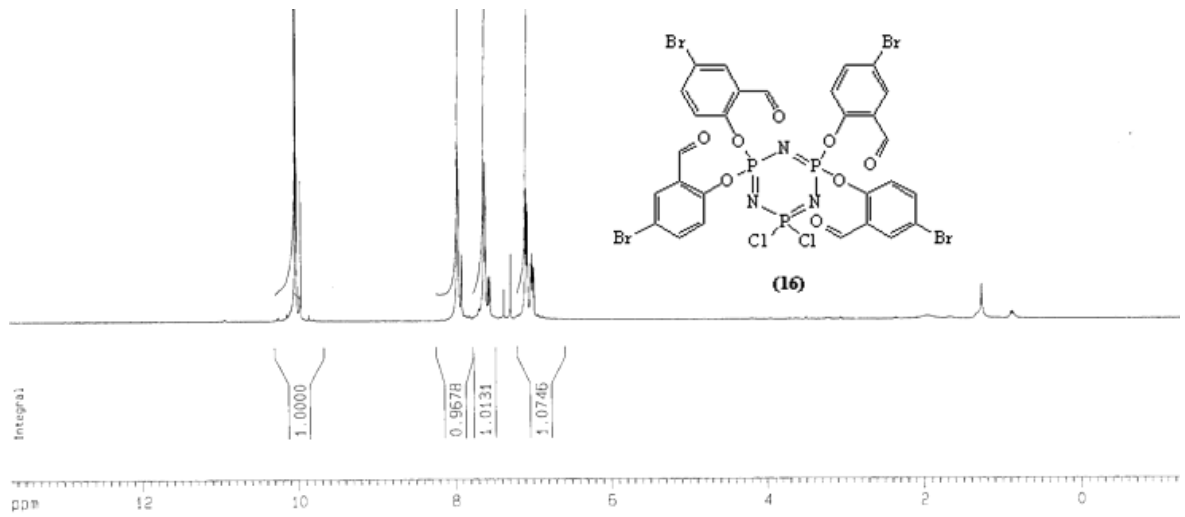
Bileşik 12'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



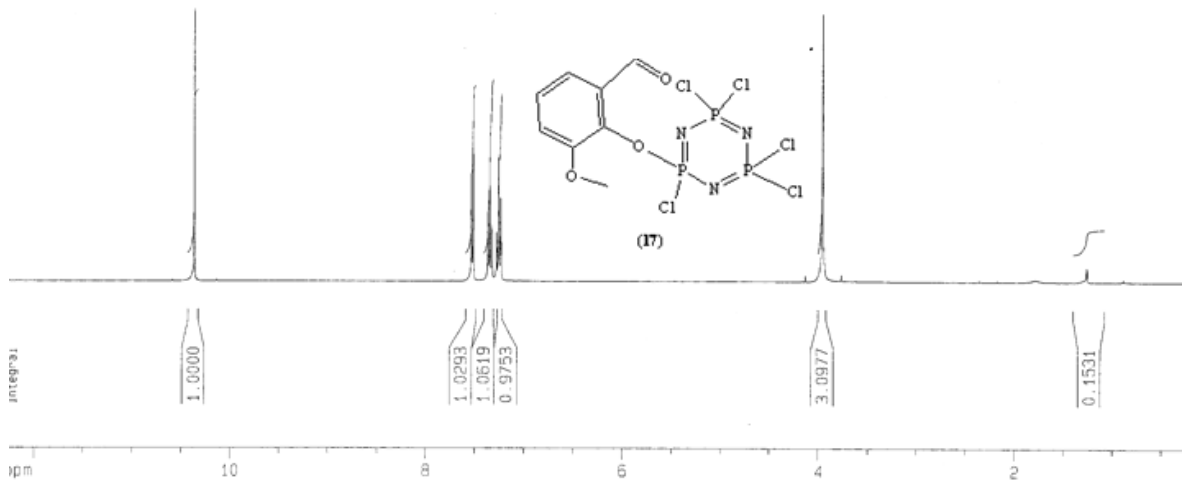
Bileşik 13'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



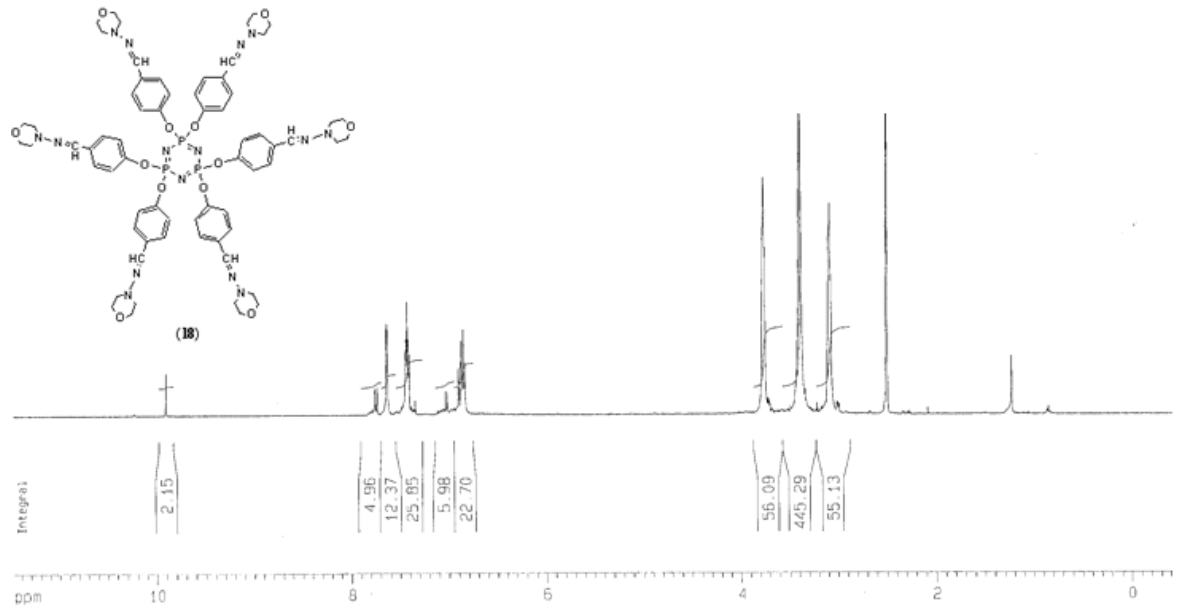
Bileşik 14'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



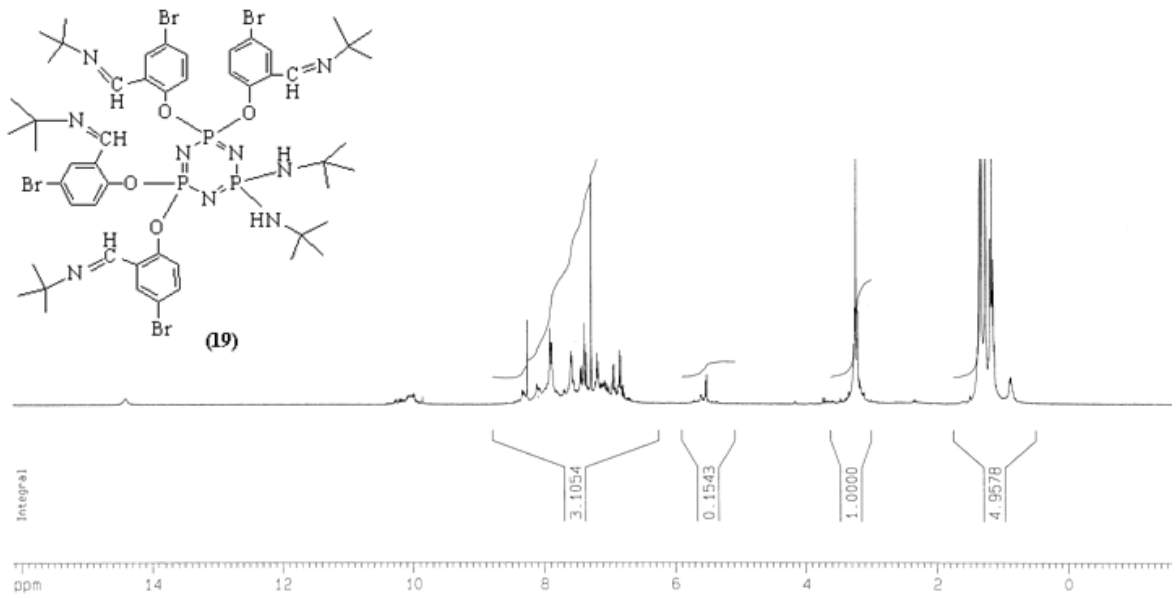
Bileşik **16**'nin ¹H-NMR Spektrumu



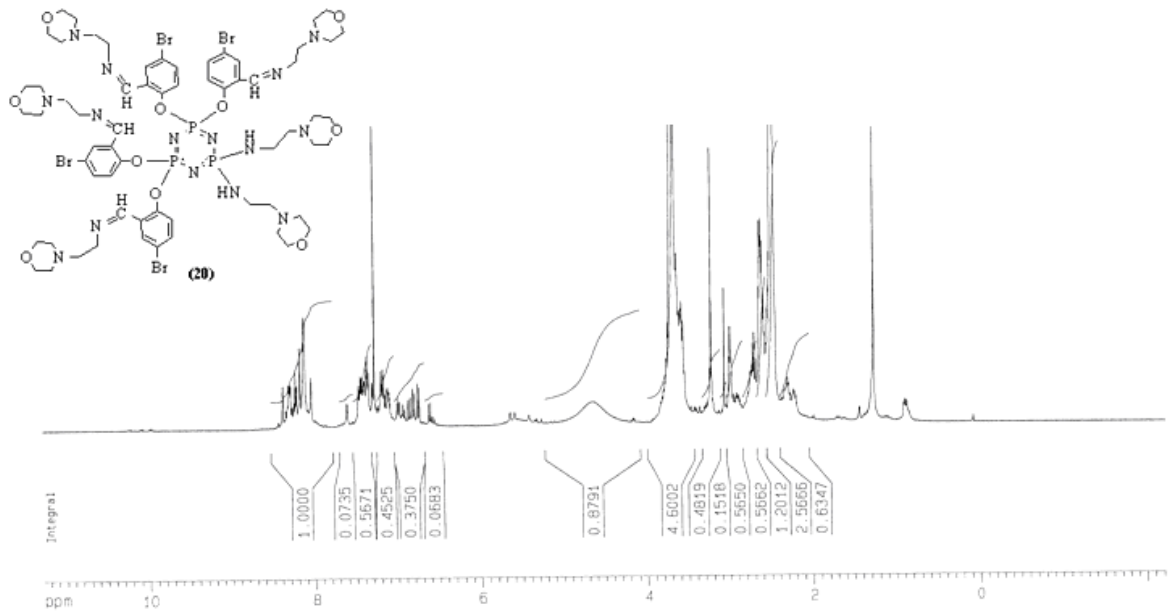
Bileşik **17**'nin ¹H-NMR Spektrumu



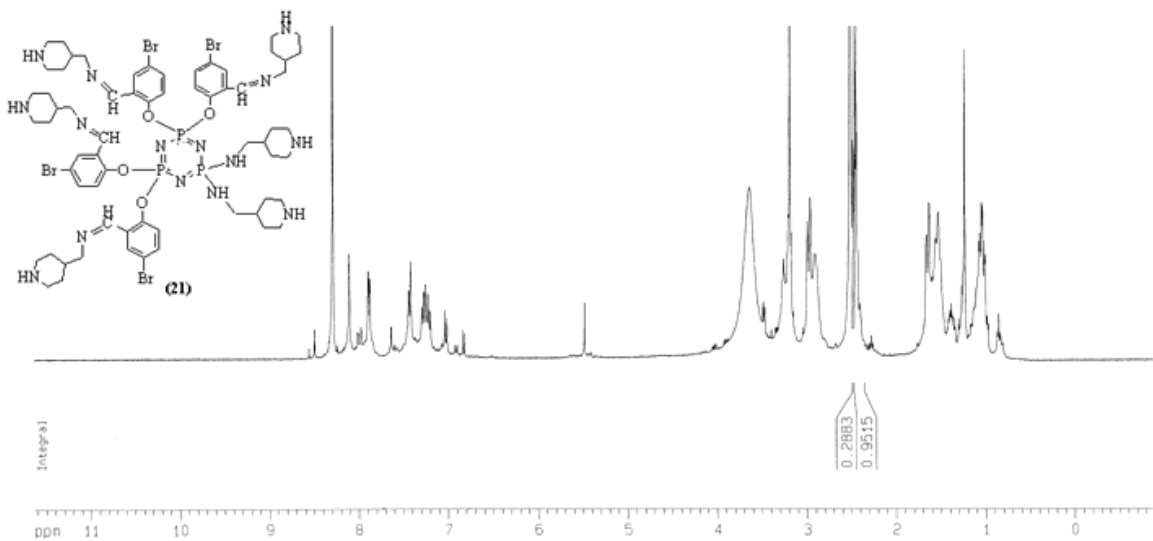
Bileşik **18**'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



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

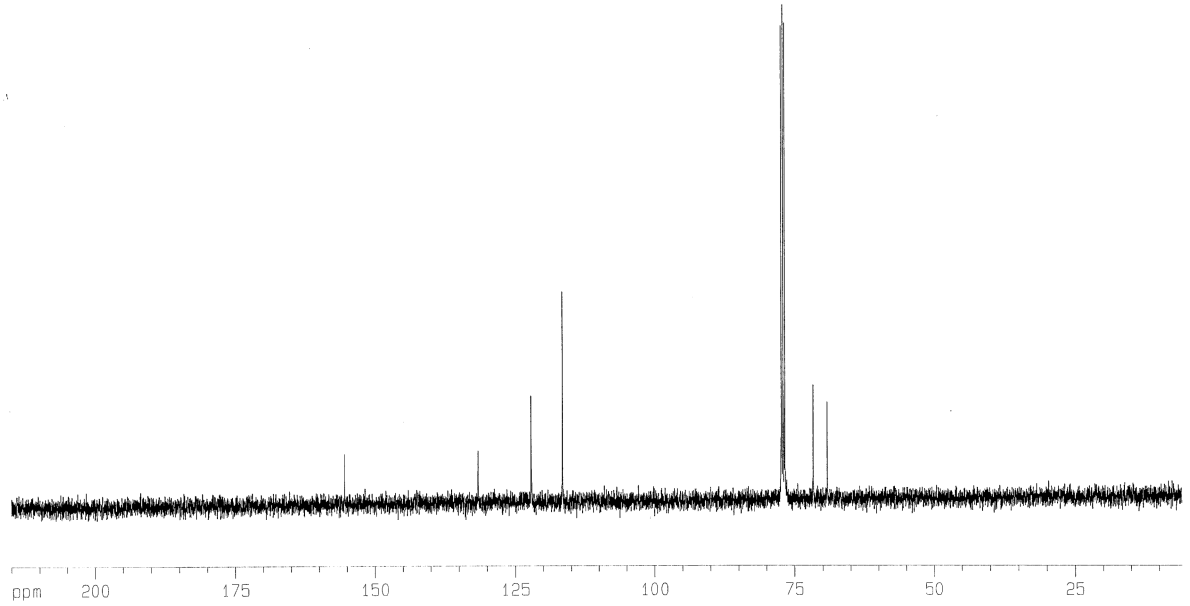


Bileşik **20**'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

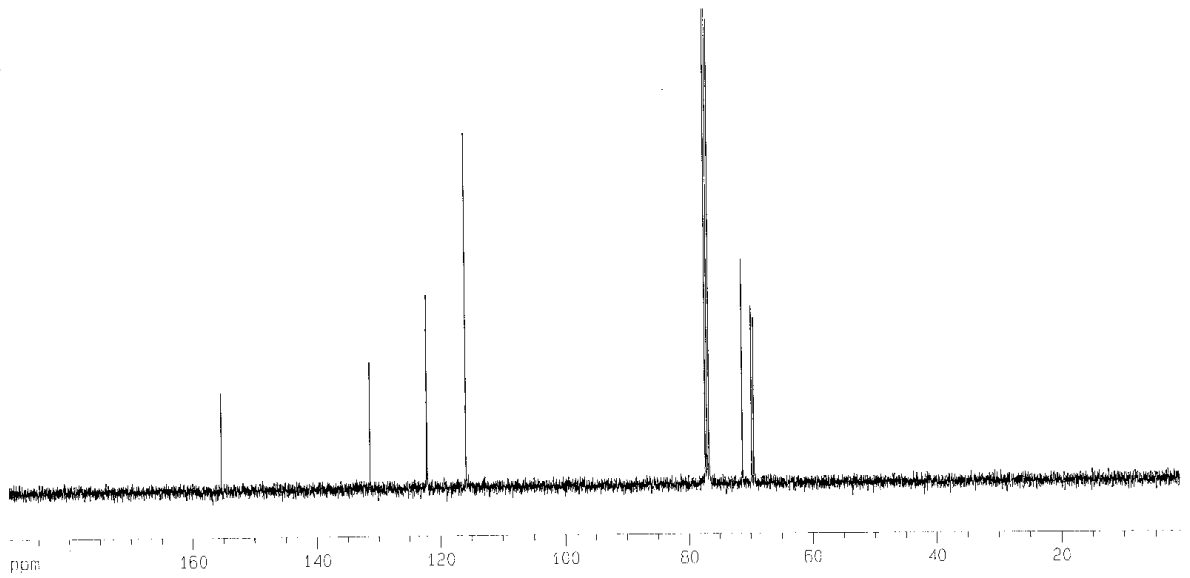


Bileşik **21**'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

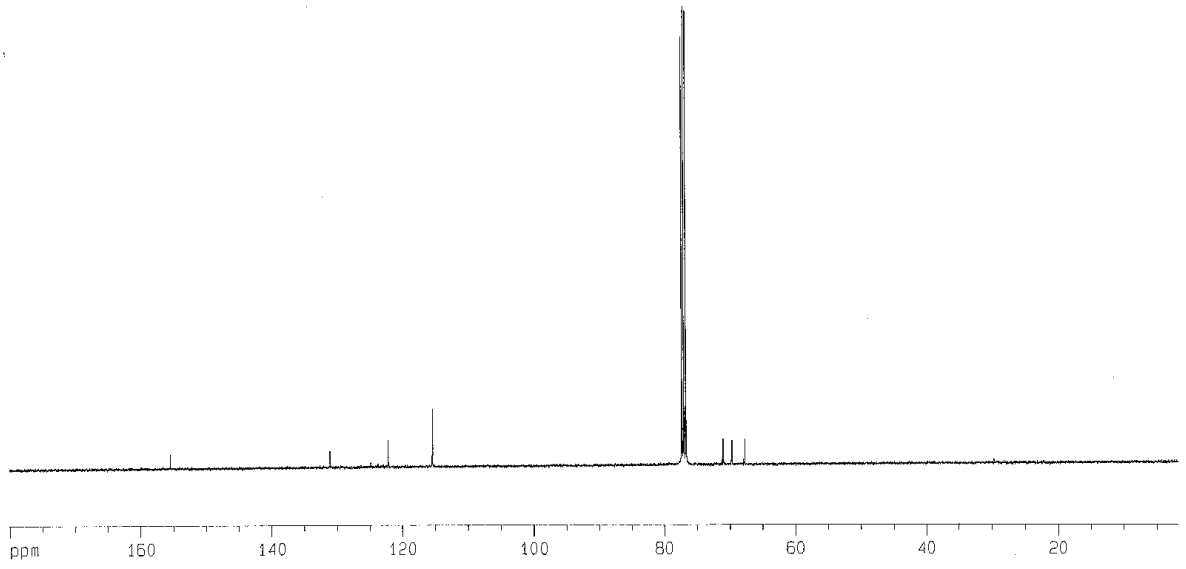
EK 3: Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrumları



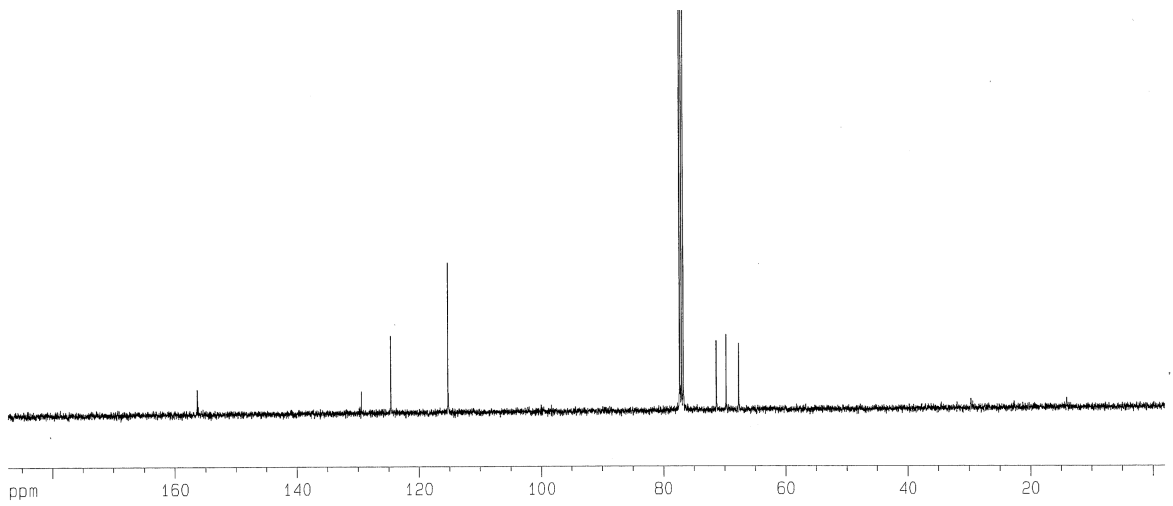
Bileşik 5'in ^{13}C -NMR Spektrumu



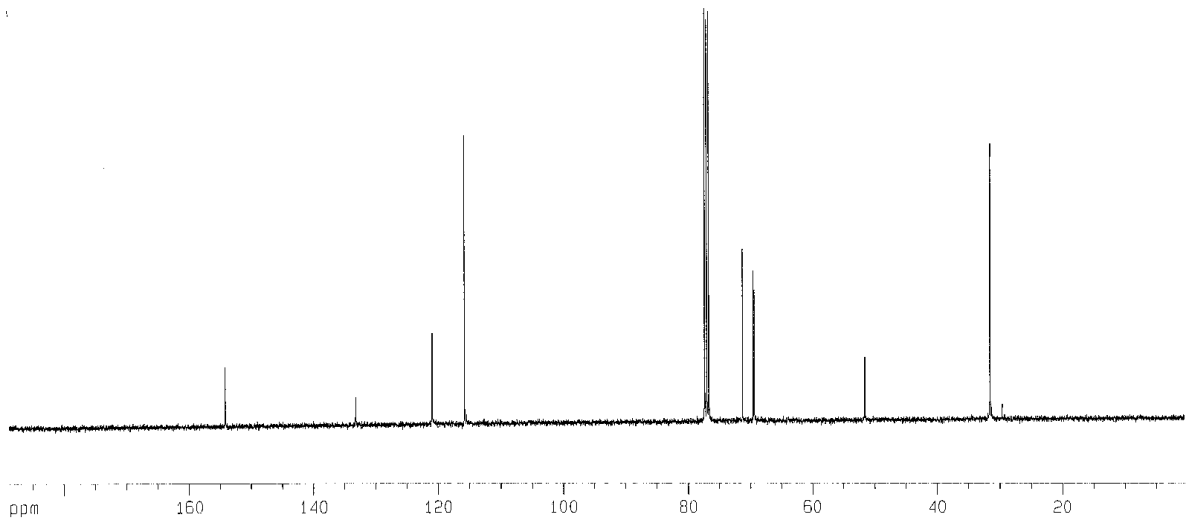
Bileşik 6'nın ^{13}C -NMR Spektrumu



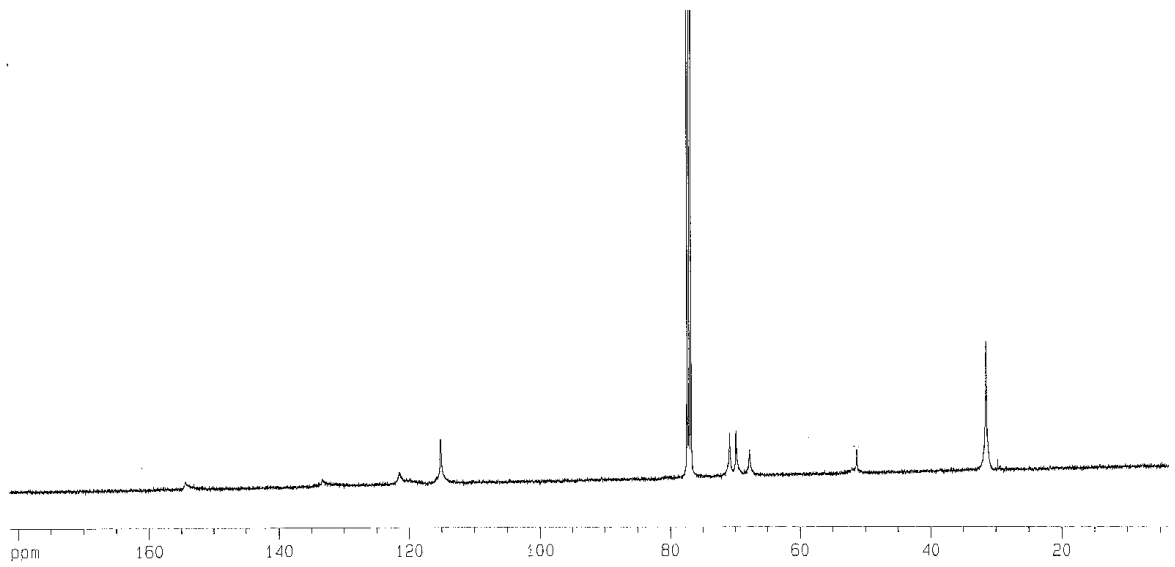
Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



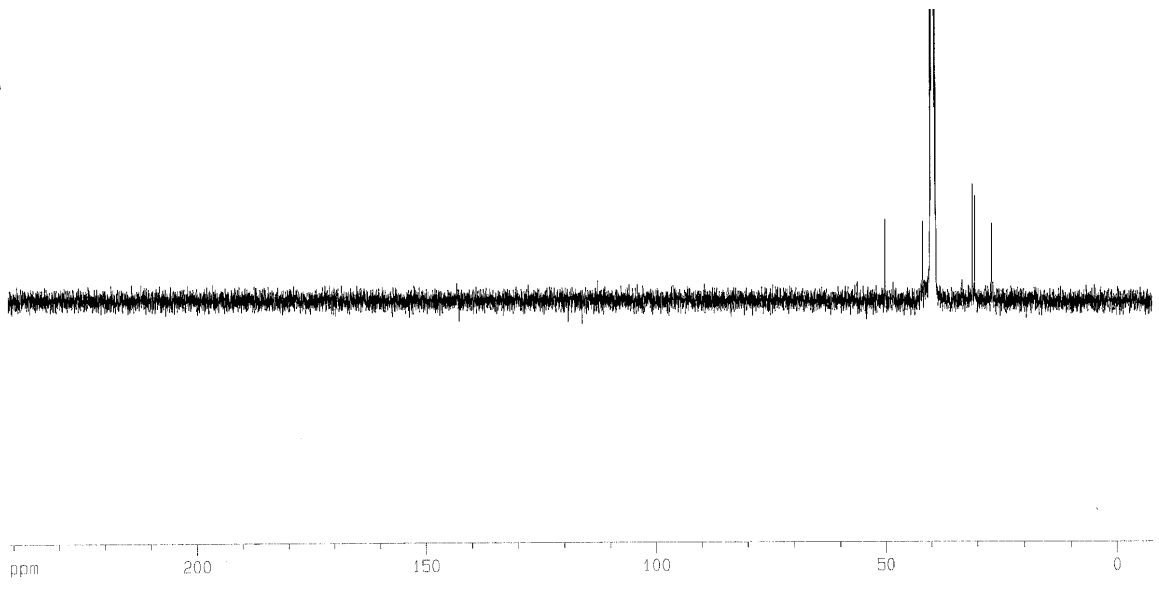
Bileşik 8'in ^{13}C -NMR Spektrumu



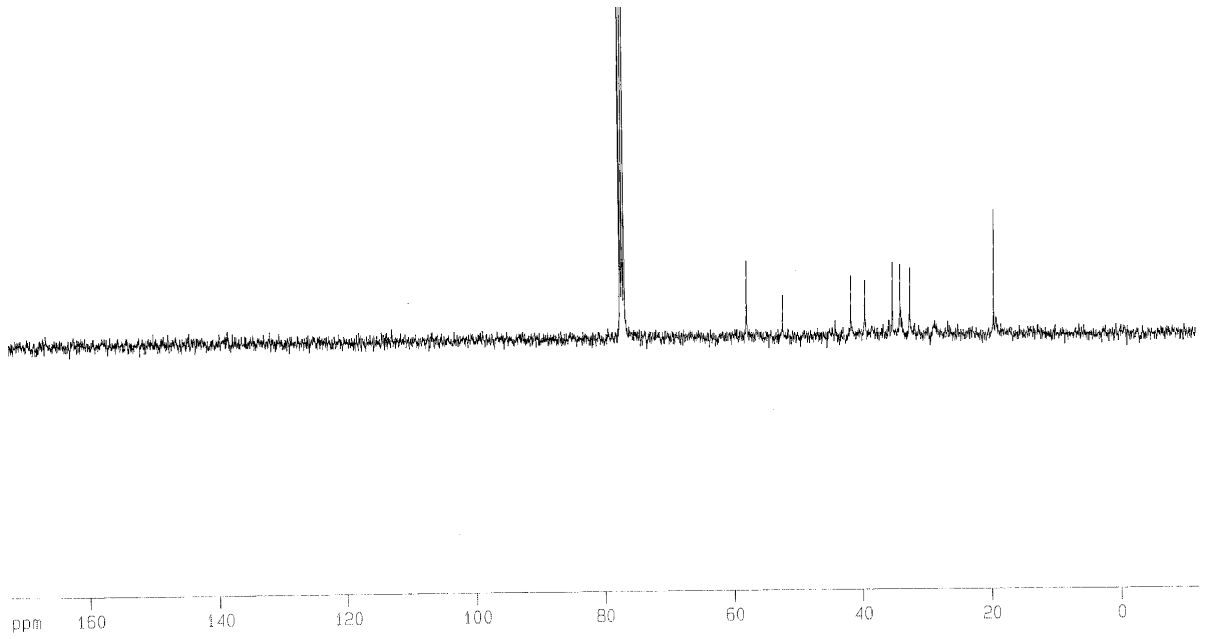
Bileşik 9'un ^{13}C -NMR Spektrumu



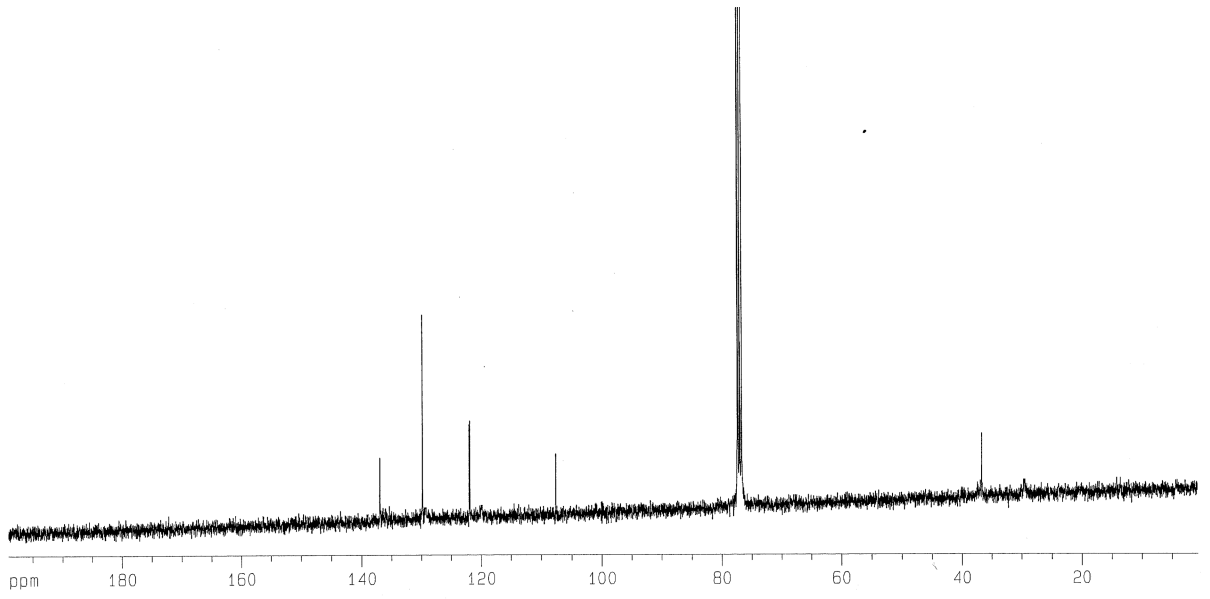
Bileşik 10'un ^{13}C -NMR Spektrumu



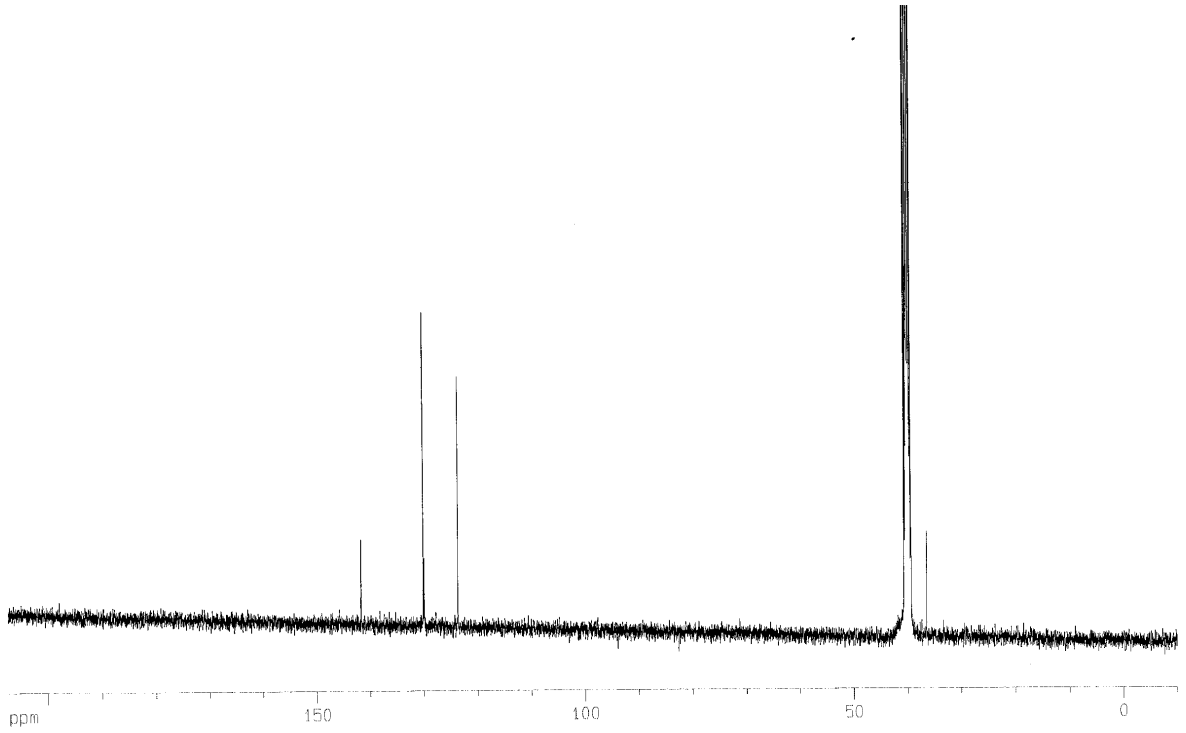
Bileşik 11'in ^{13}C -NMR Spektrumu



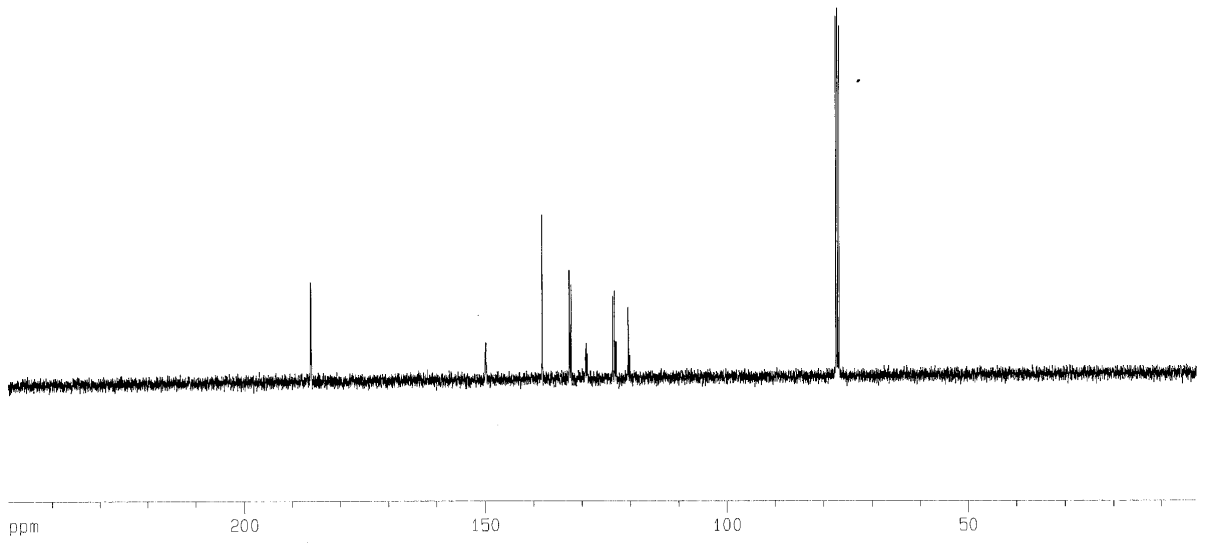
Bileşik 12'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



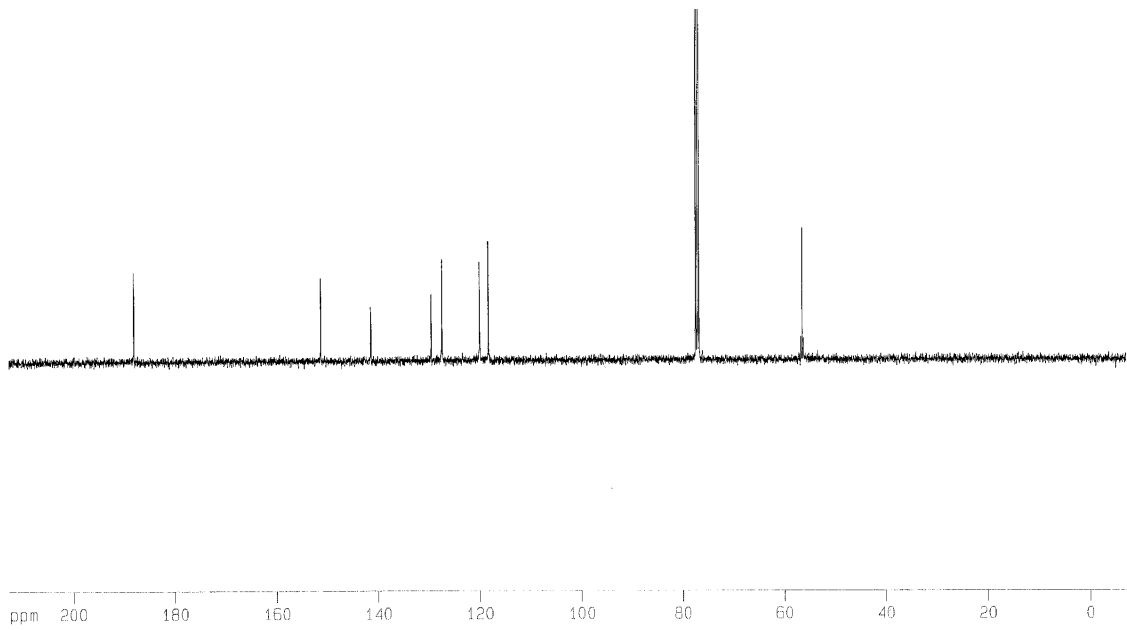
Bileşik 13'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



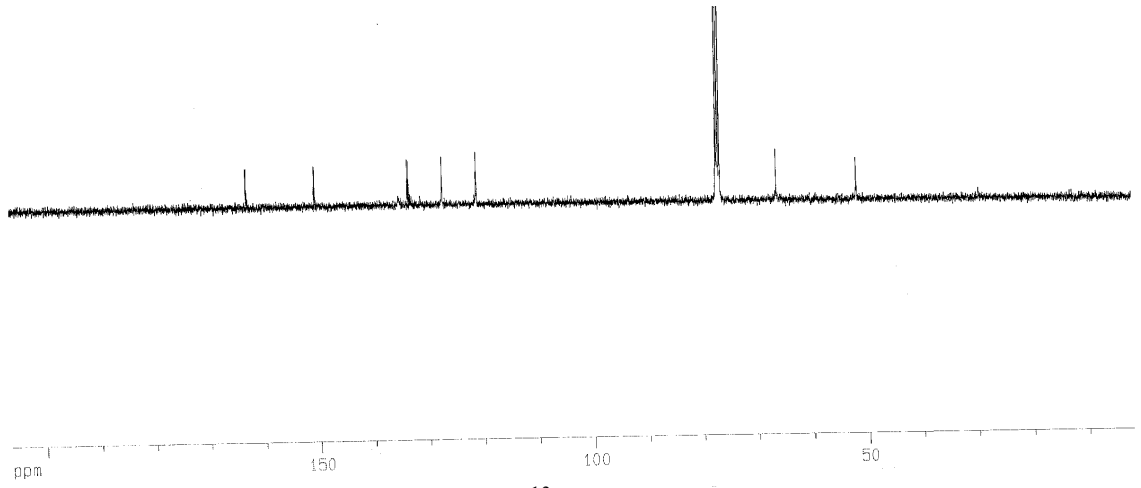
Bileşik 14'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



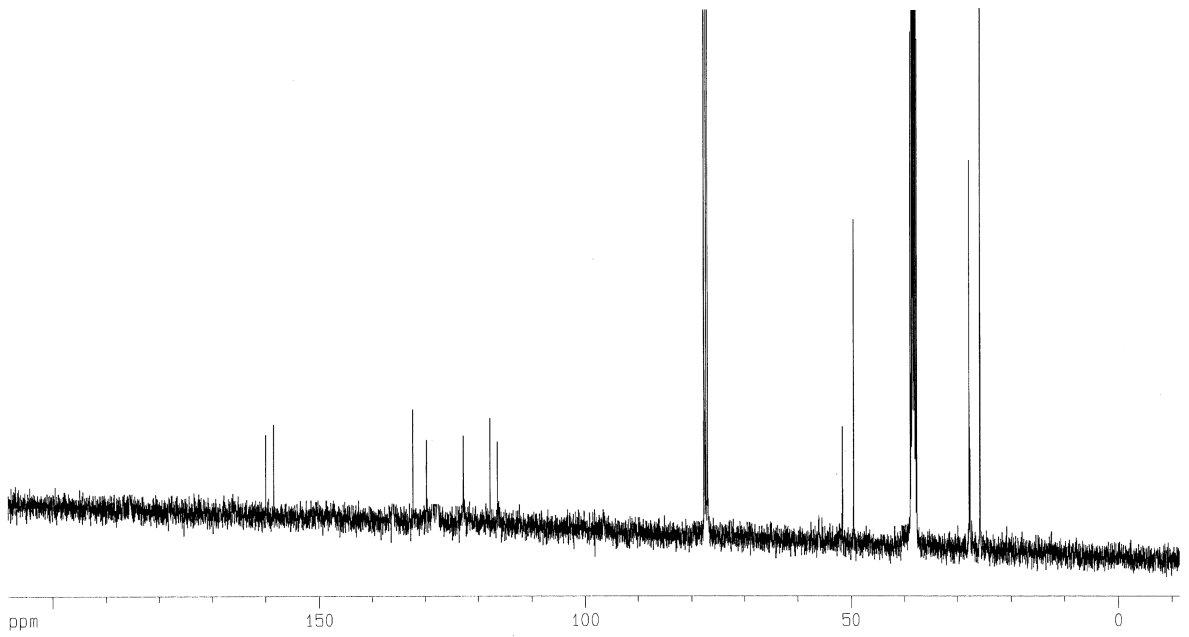
Bileşik 16'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



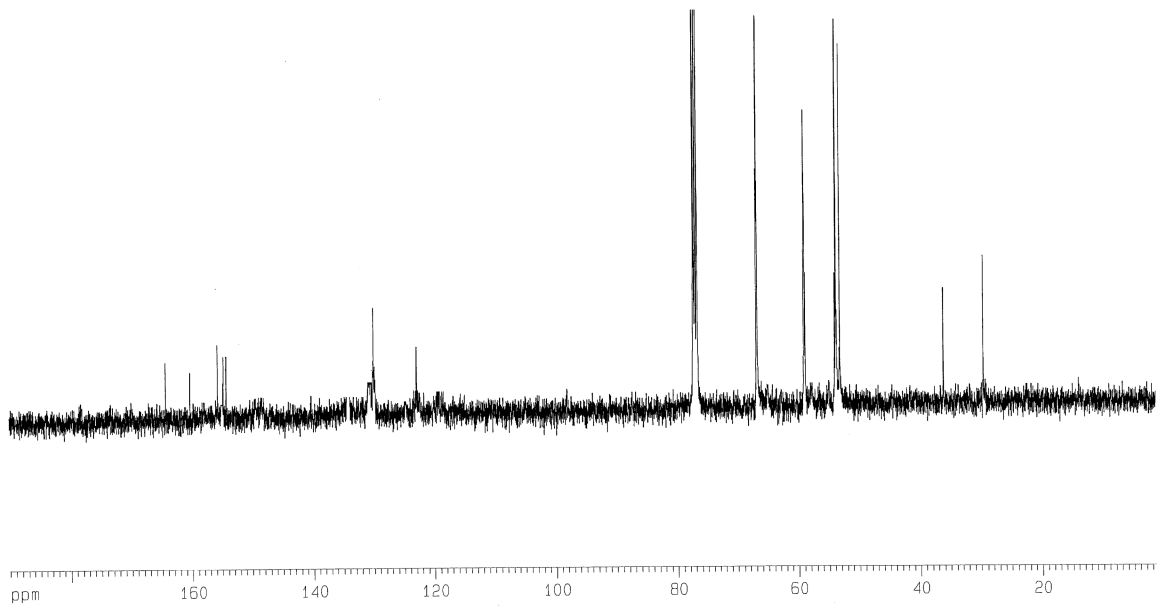
Bileşik 17'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



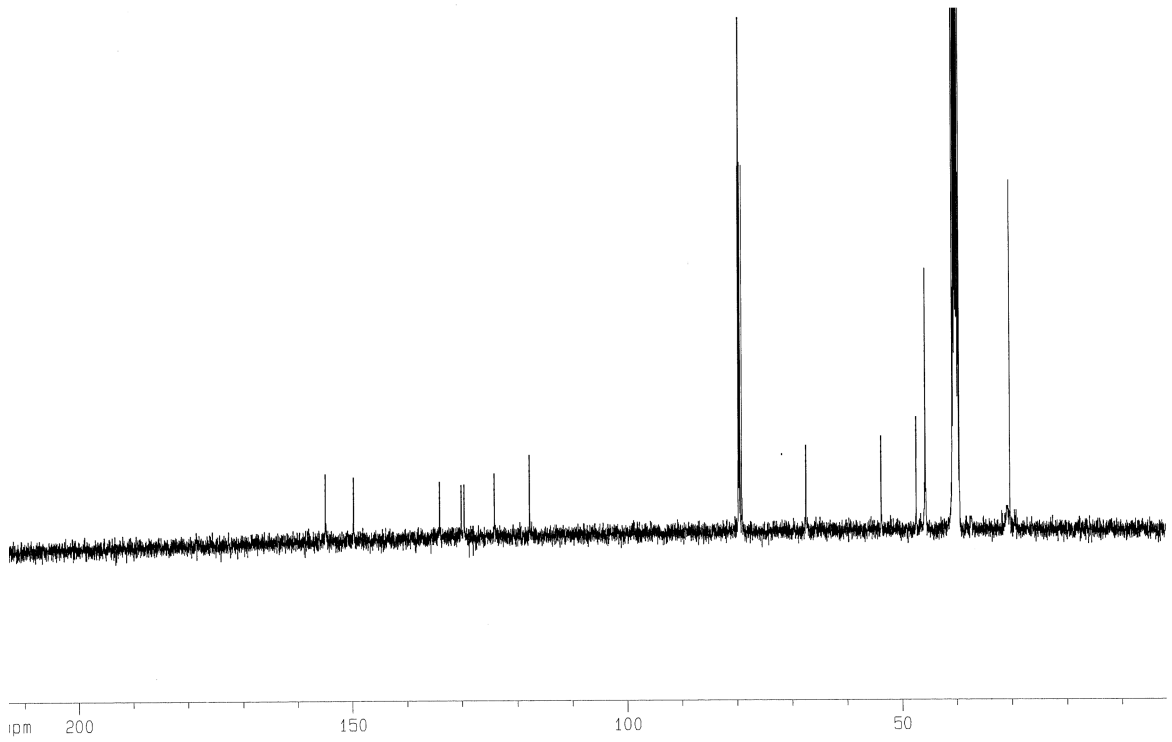
Bileşik 18'in ^{13}C -NMR Spektrumu



Bileşik 19'un ^{13}C -NMR Spektrumu

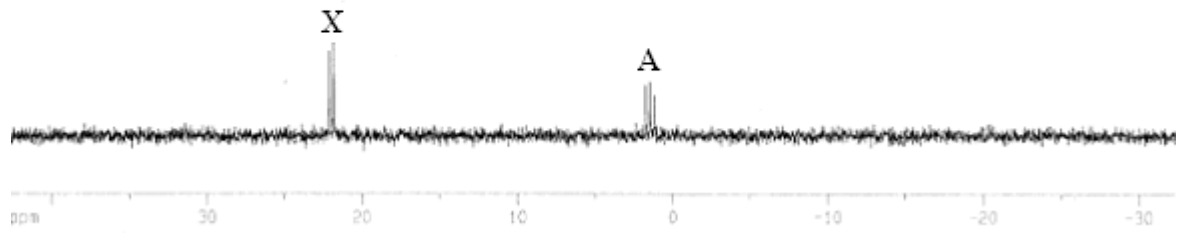


Bileşik 20'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

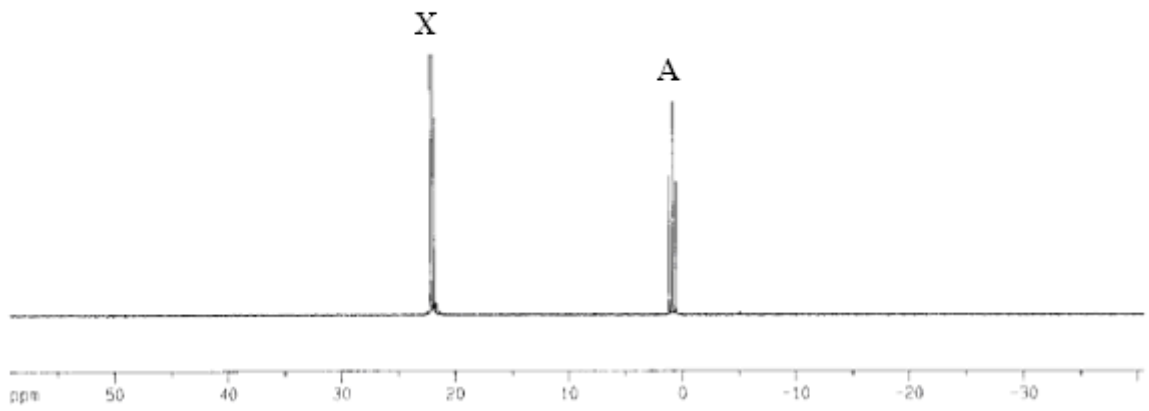


Bileşik 21'in ^{13}C -NMR Spektrumu

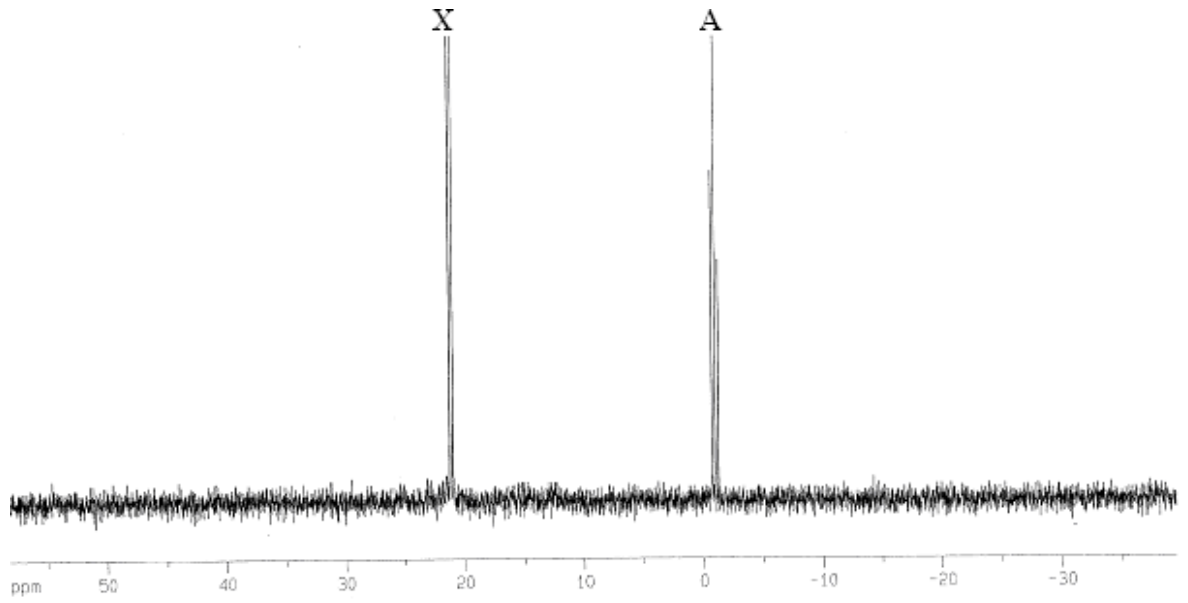
EK 4: Bileşiklerin ^{31}P -NMR Spektrumları



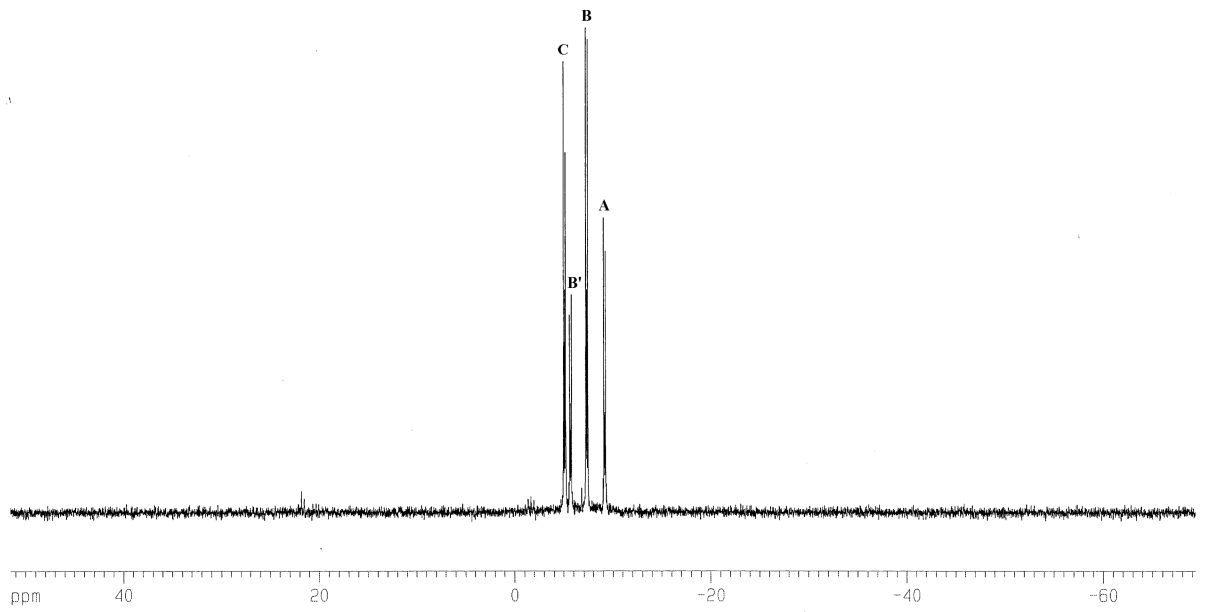
Bileşik 5'in ^{31}P -NMR Spektrumu



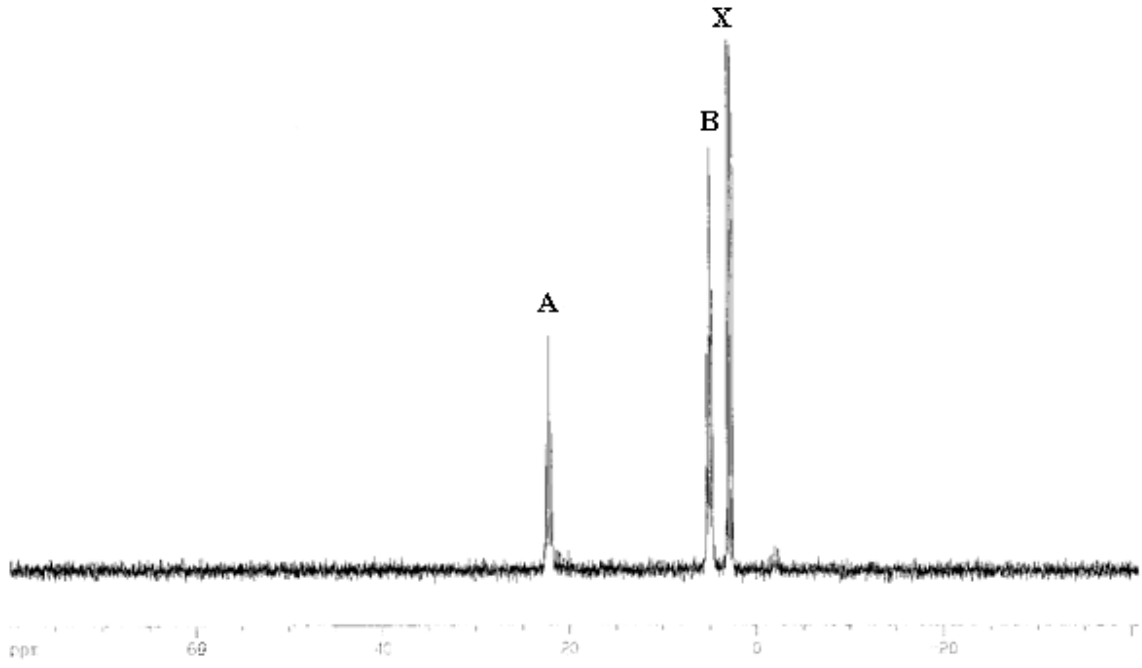
Bileşik 6'nın ^{31}P -NMR Spektrumu



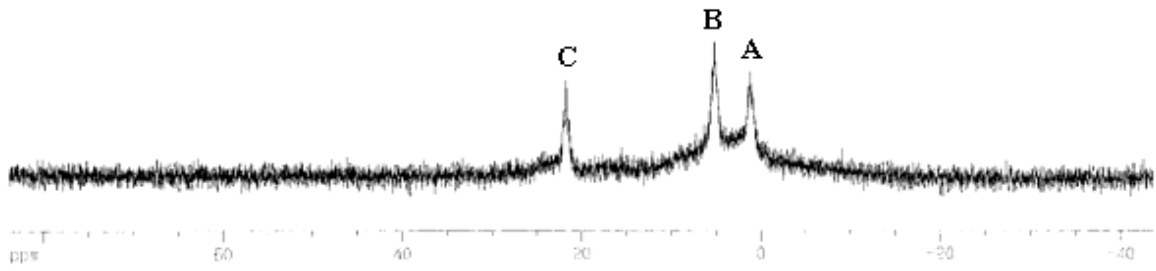
Bileşik 7'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



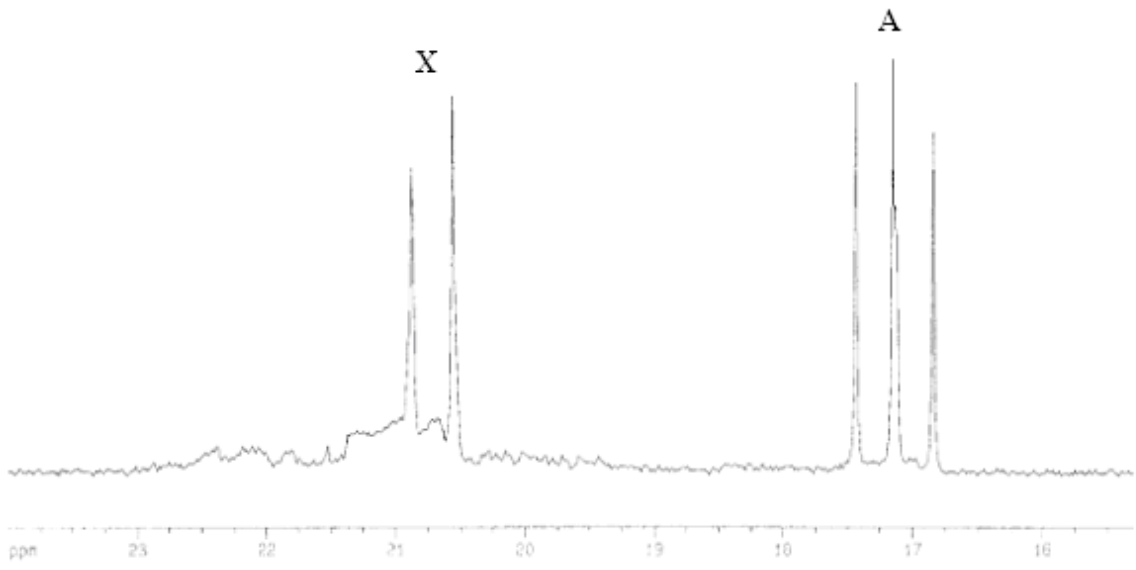
Bileşik 8'in ^{31}P -NMR Spektrumu



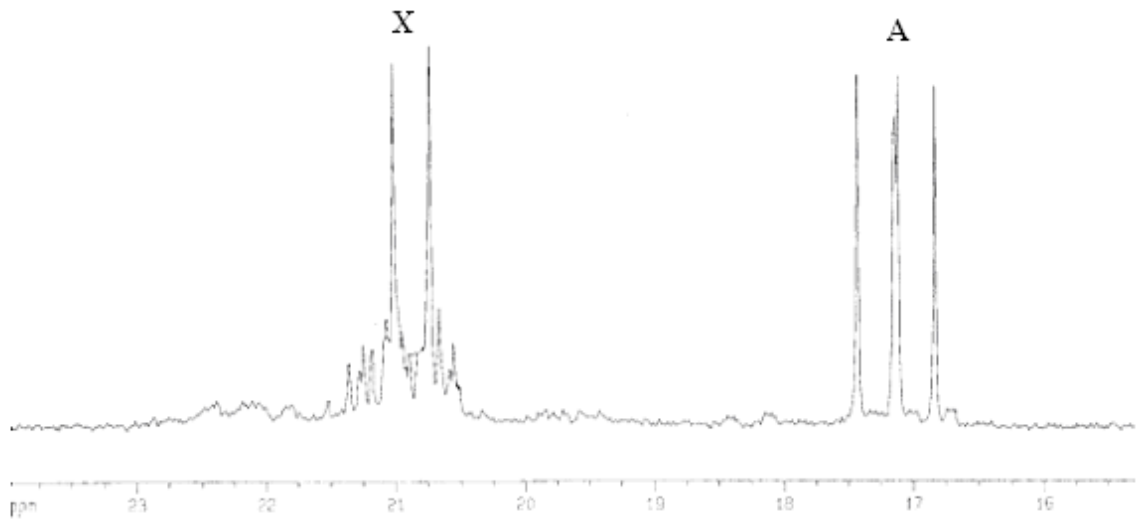
Bileşik 9'un ^{31}P -NMR Spektrumu



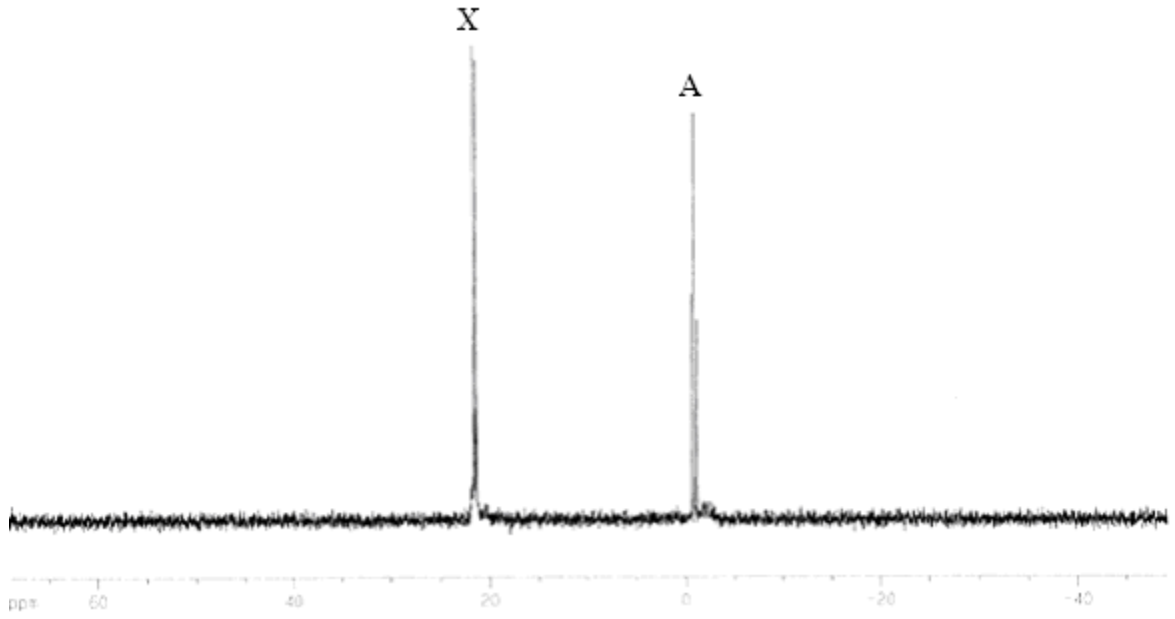
Bileşik 10'un ^{31}P -NMR Spektrumu



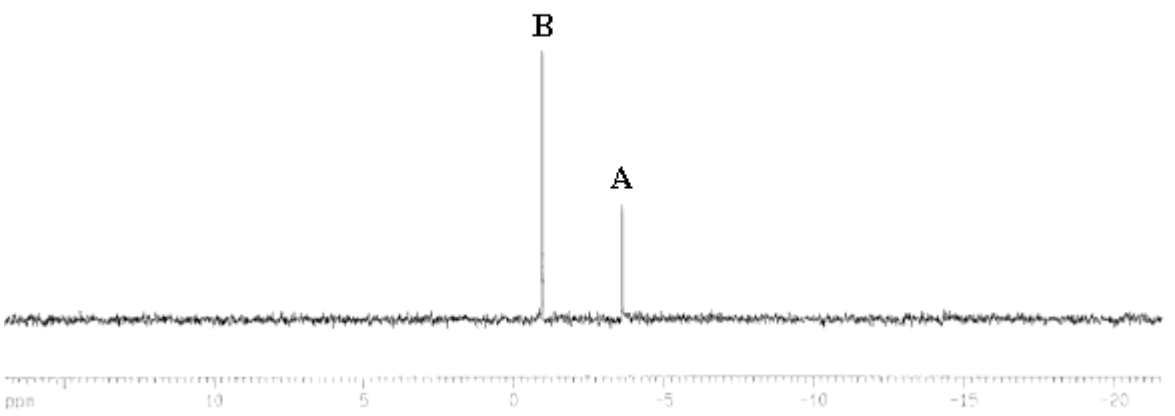
Bileşik 11'in ^{31}P -NMR Spektrumu



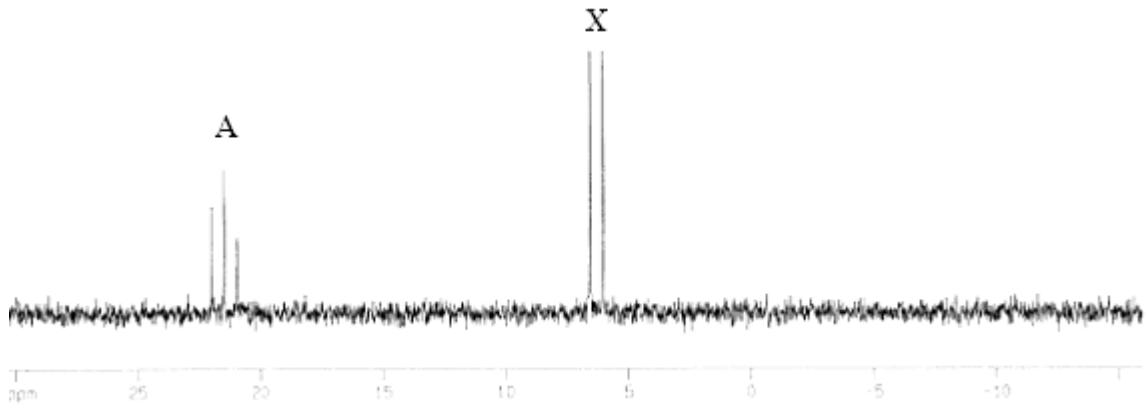
Bileşik 12'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



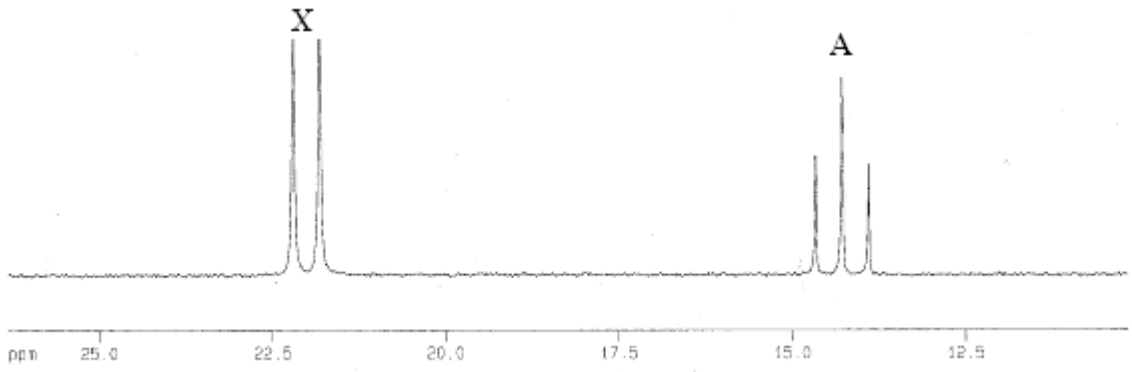
Bileşik 13'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



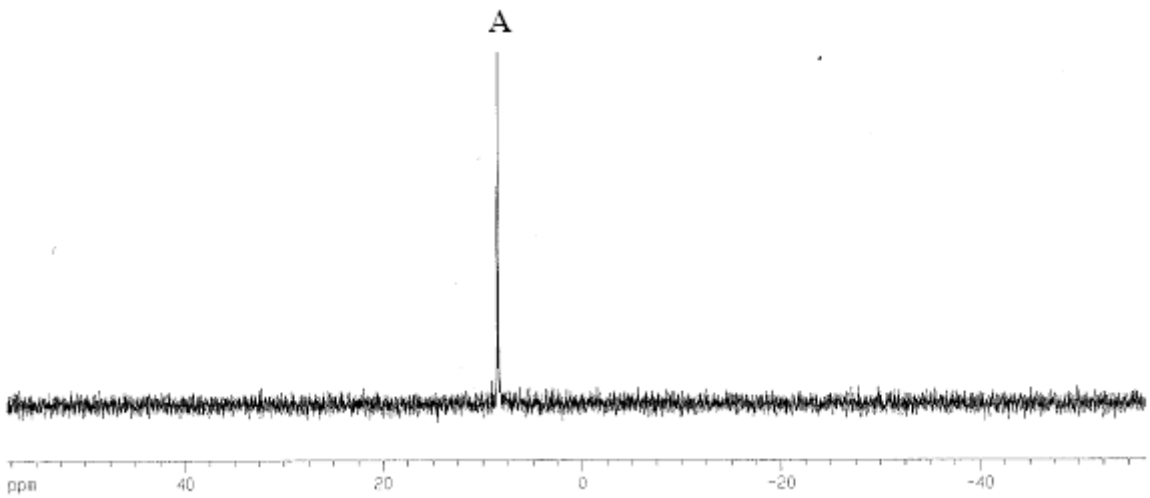
Bileşik 14'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



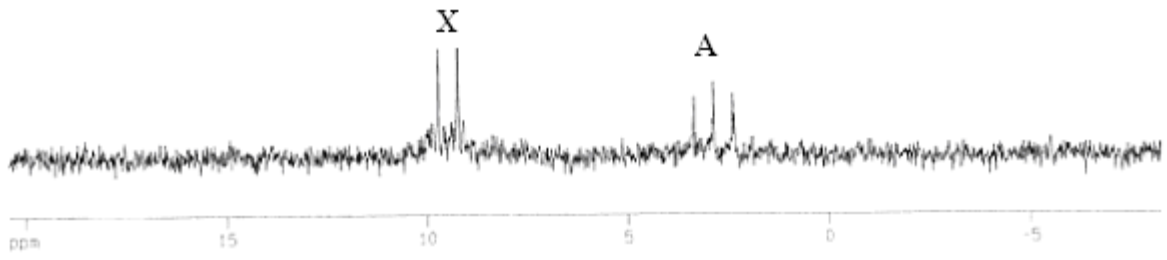
Bileşik 16'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



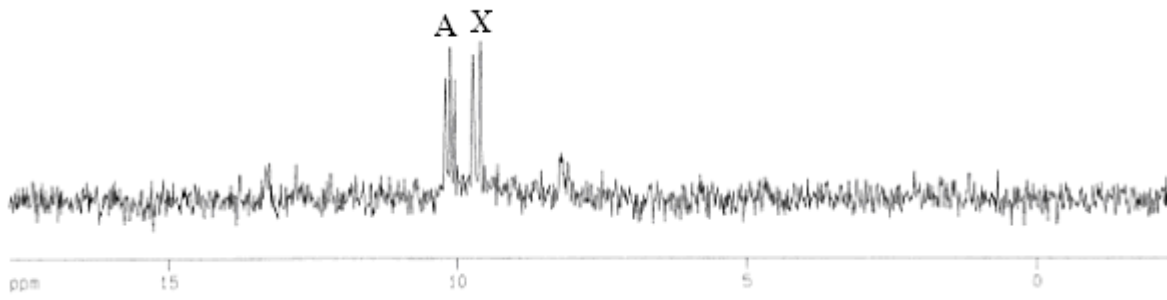
Bileşik 17'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



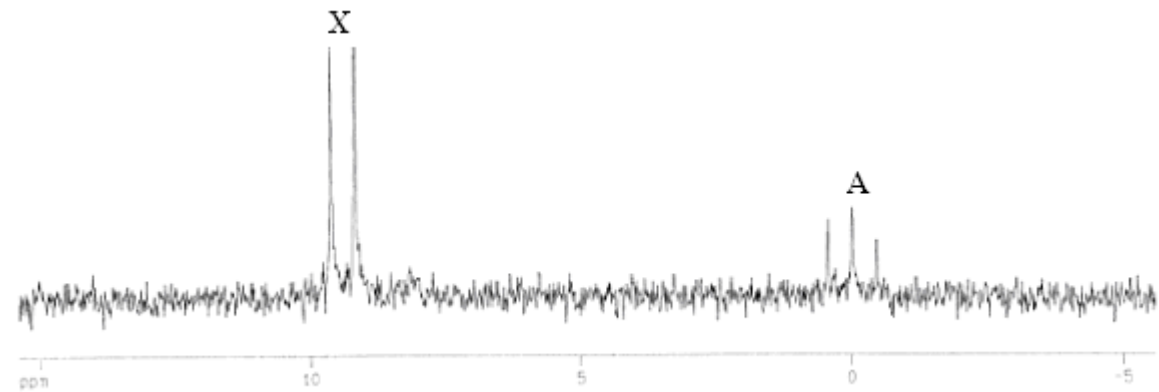
Bileşik 18'in ^{31}P -NMR Spektrumu



Bileşik 19'un ^{31}P -NMR Spektrumu

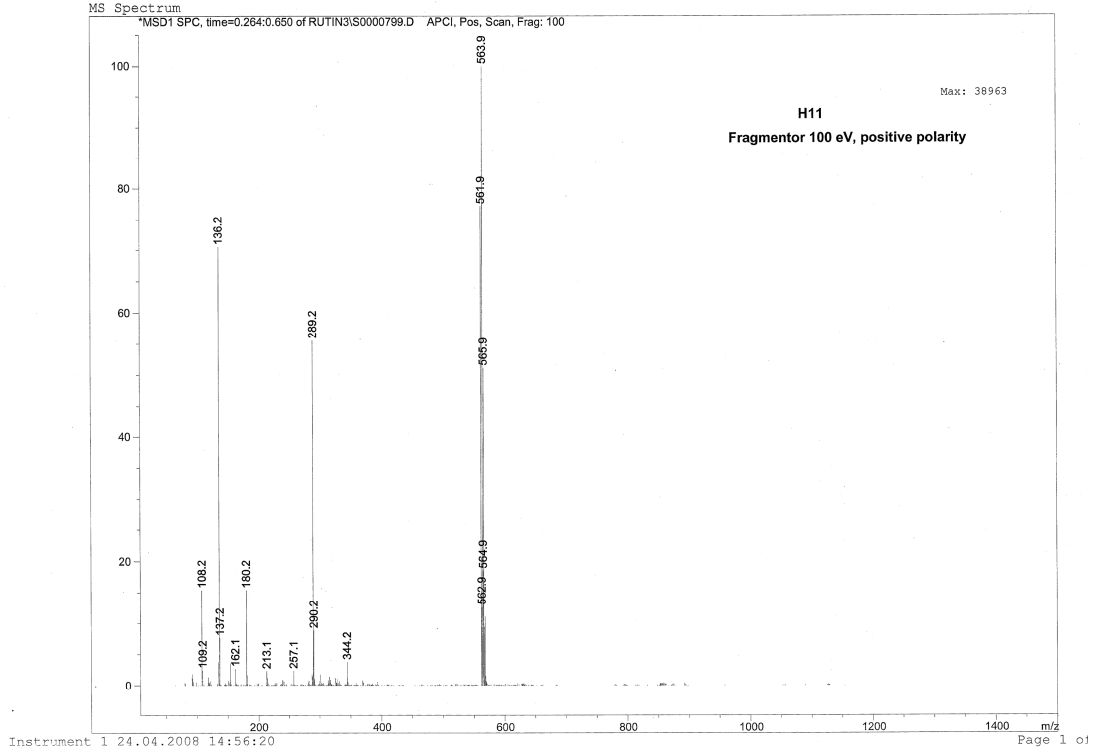


Bileşik 20'nin ^{31}P -NMR Spektrumu

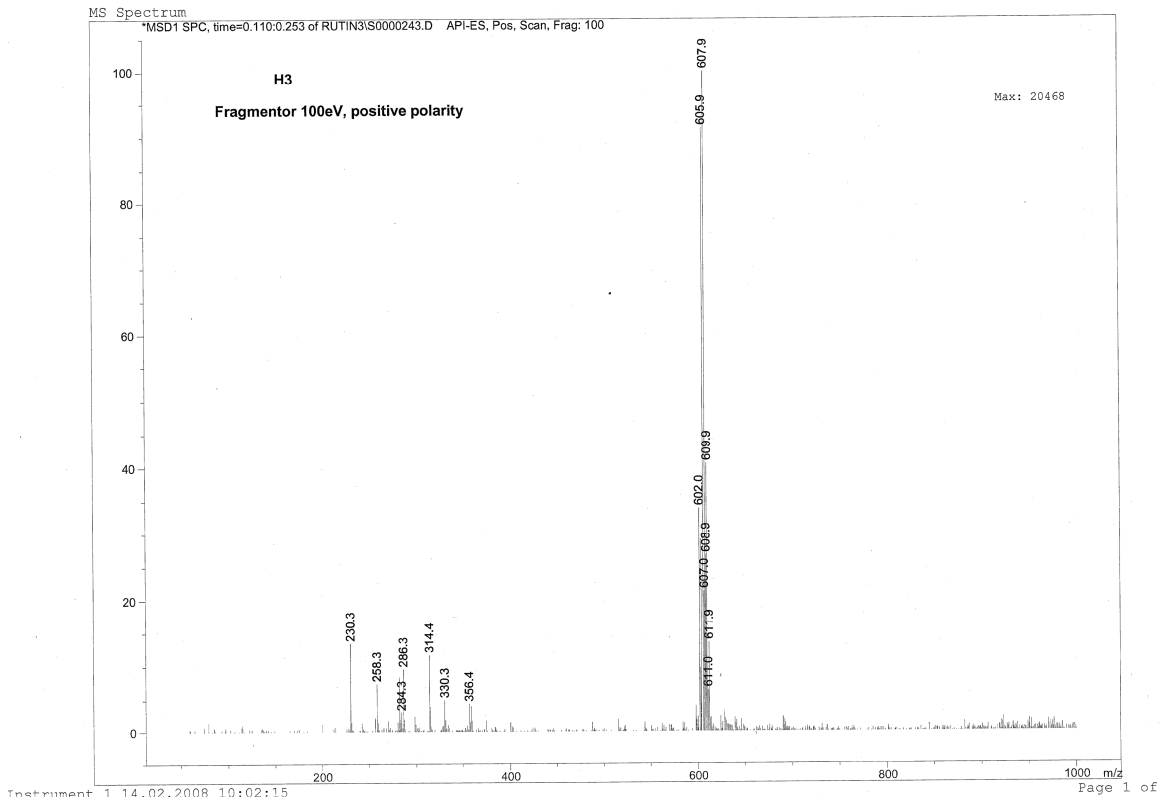


Bileşik 21'in ^{31}P -NMR Spektrumu

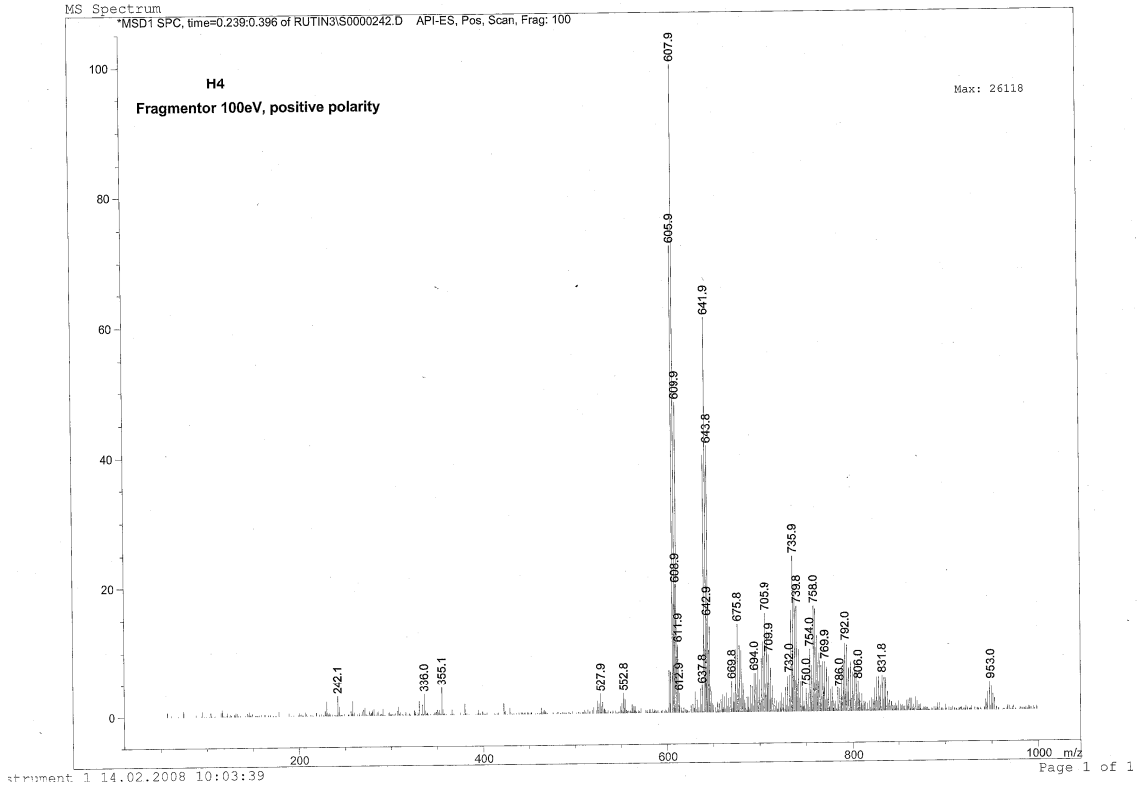
EK 5: Bileşiklerin Kütle Spektrumları



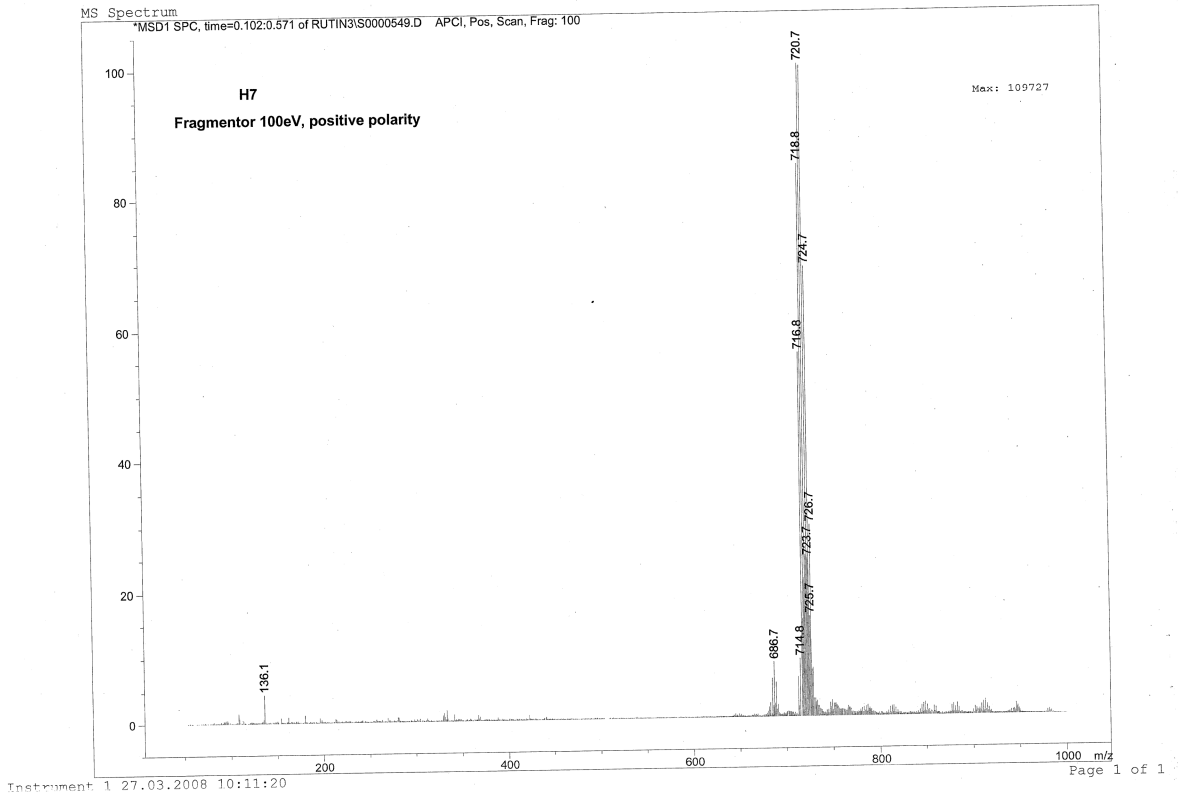
Bileşik 5'in Kütle Spektrumu



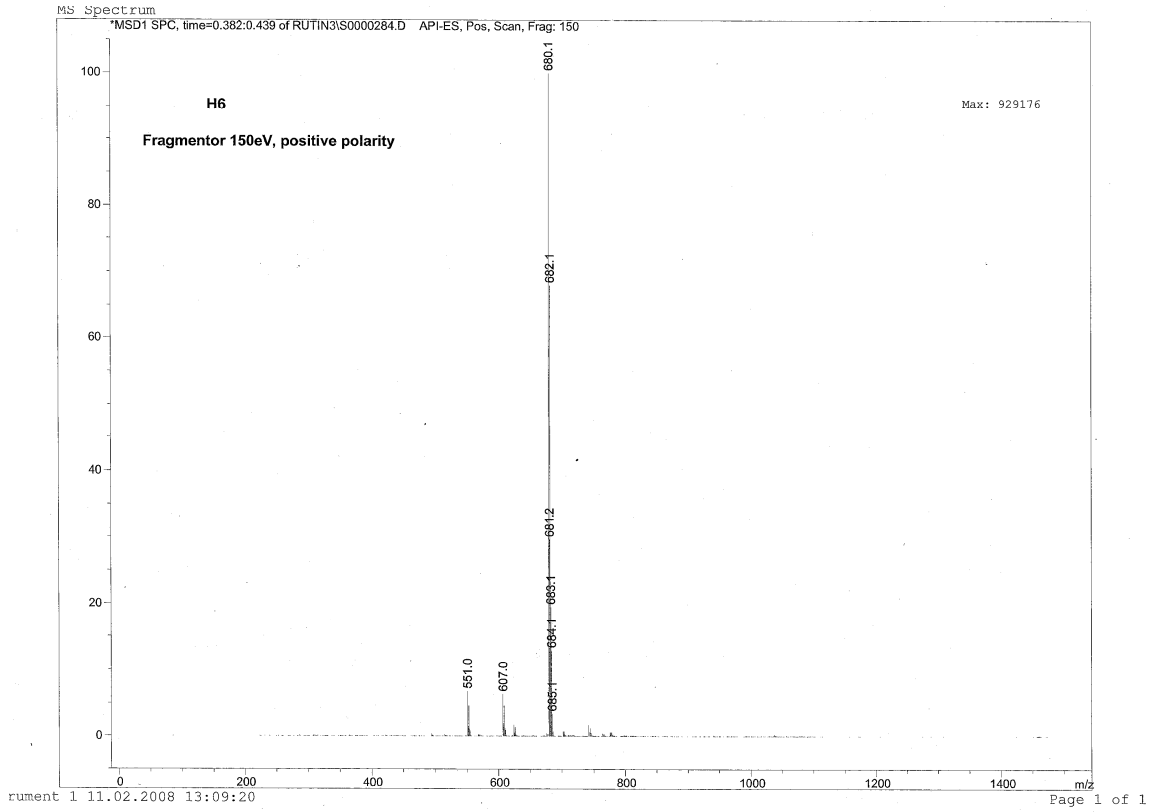
Bileşik 6'nın Kütle Spektrumu



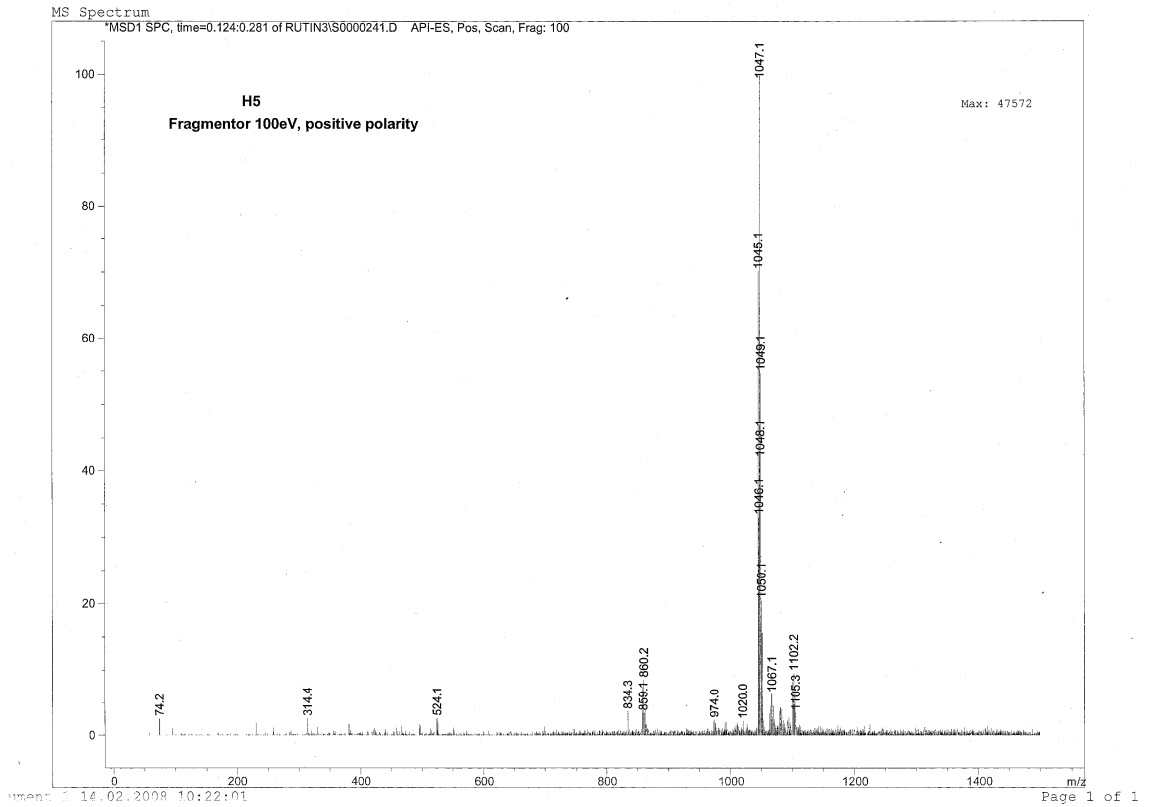
Bileşik 7'nin Kütle Spektrumu



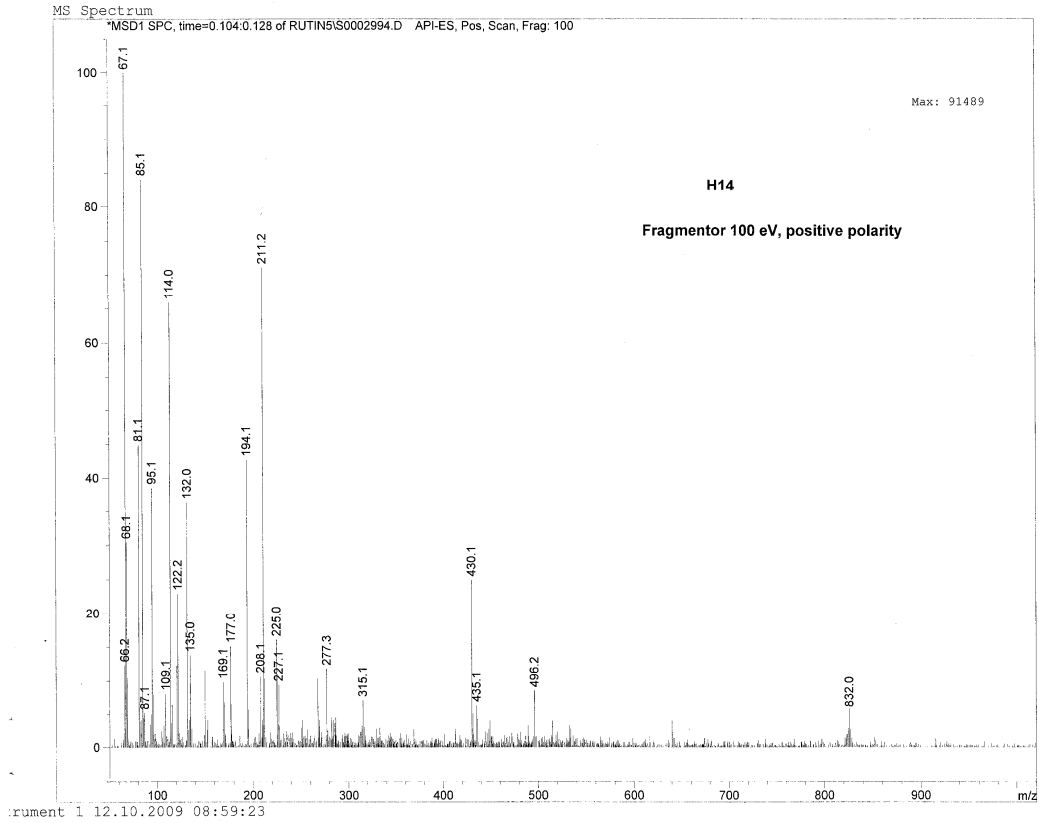
Bileşik 8'in Kütle Spektrumu



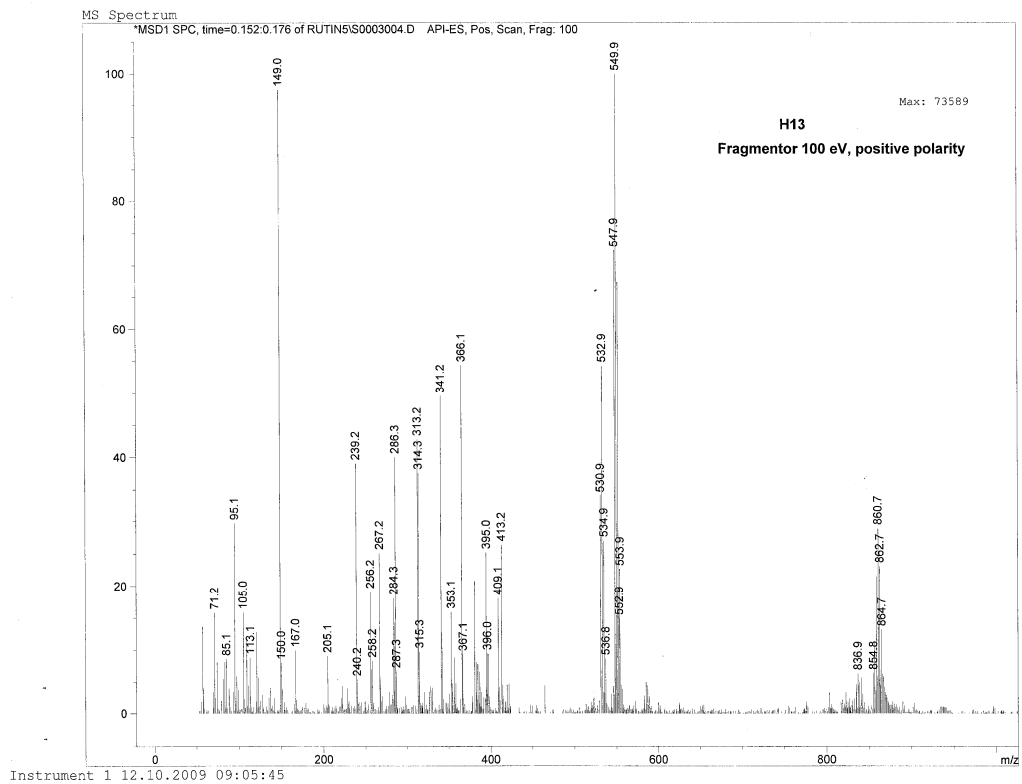
Bileşik 9'un Kütle Spektrumu



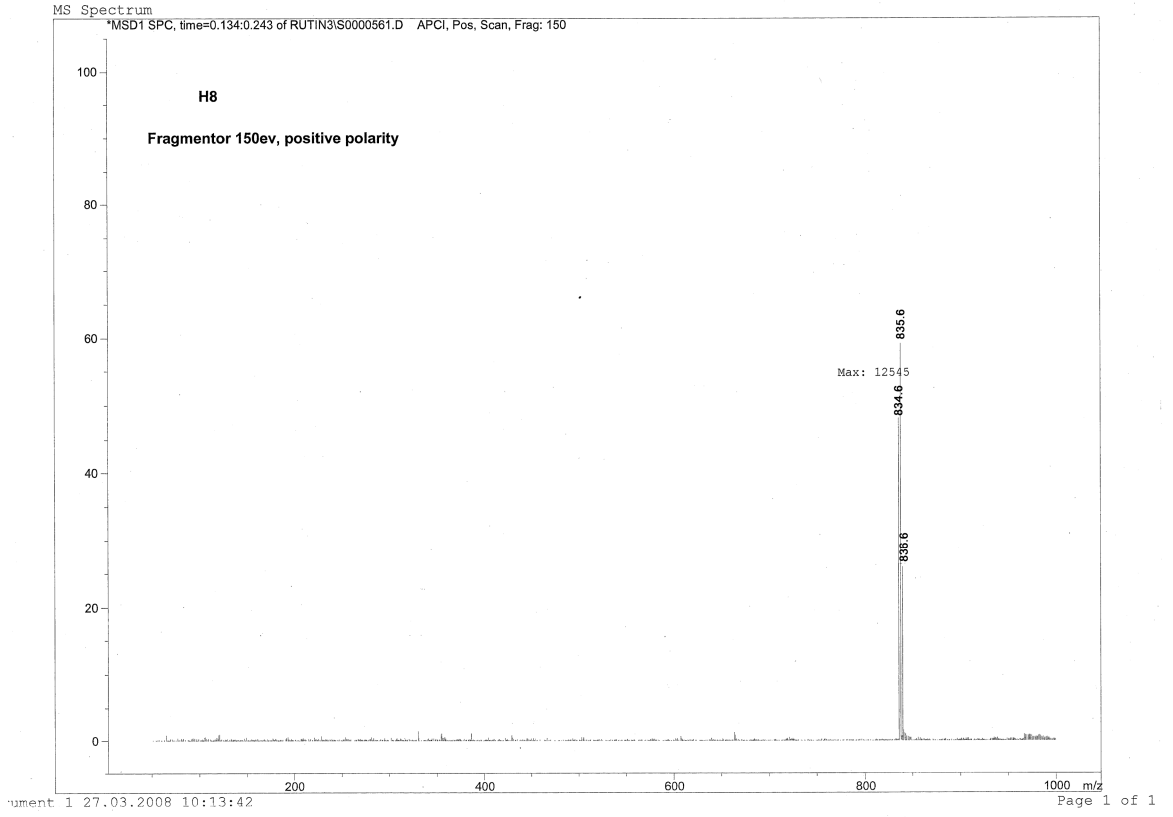
Bileşik 10'un Kütle Spektrumu



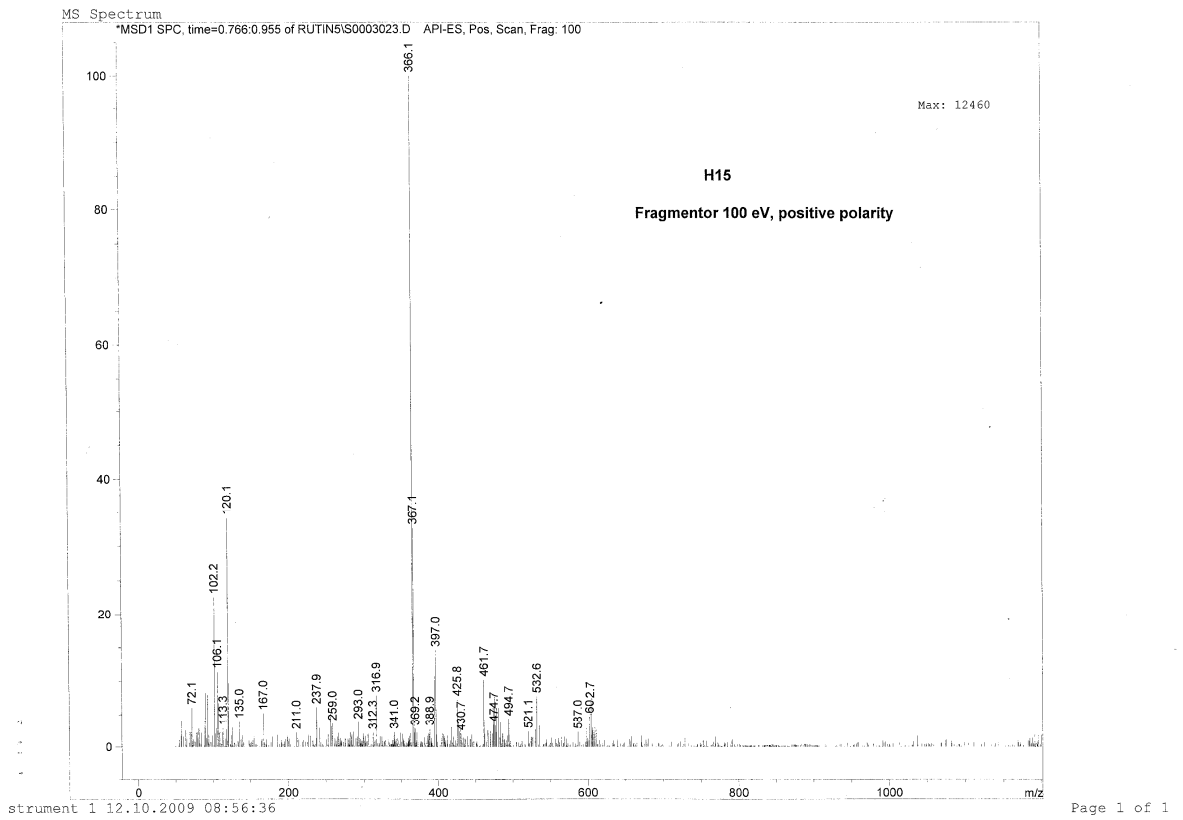
Bileşik 11'in Kütle Spektrumu



Bileşik 12'nin Kütle Spektrumu

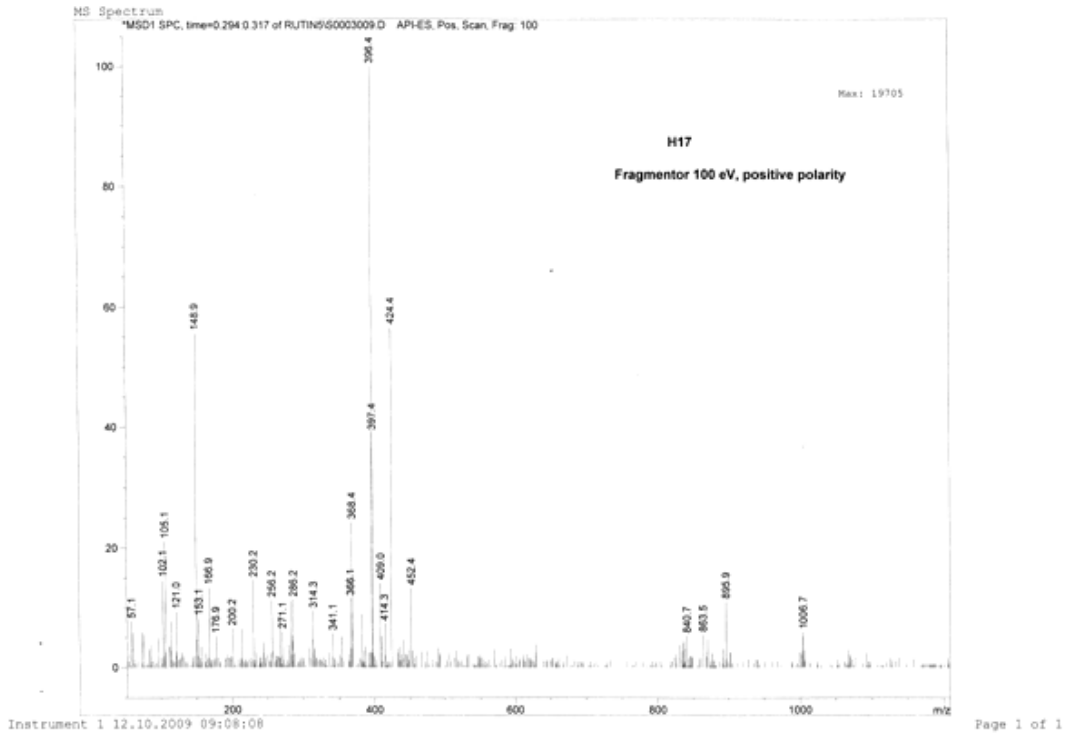


Bileşik 13'ün Kütle Spektrumu



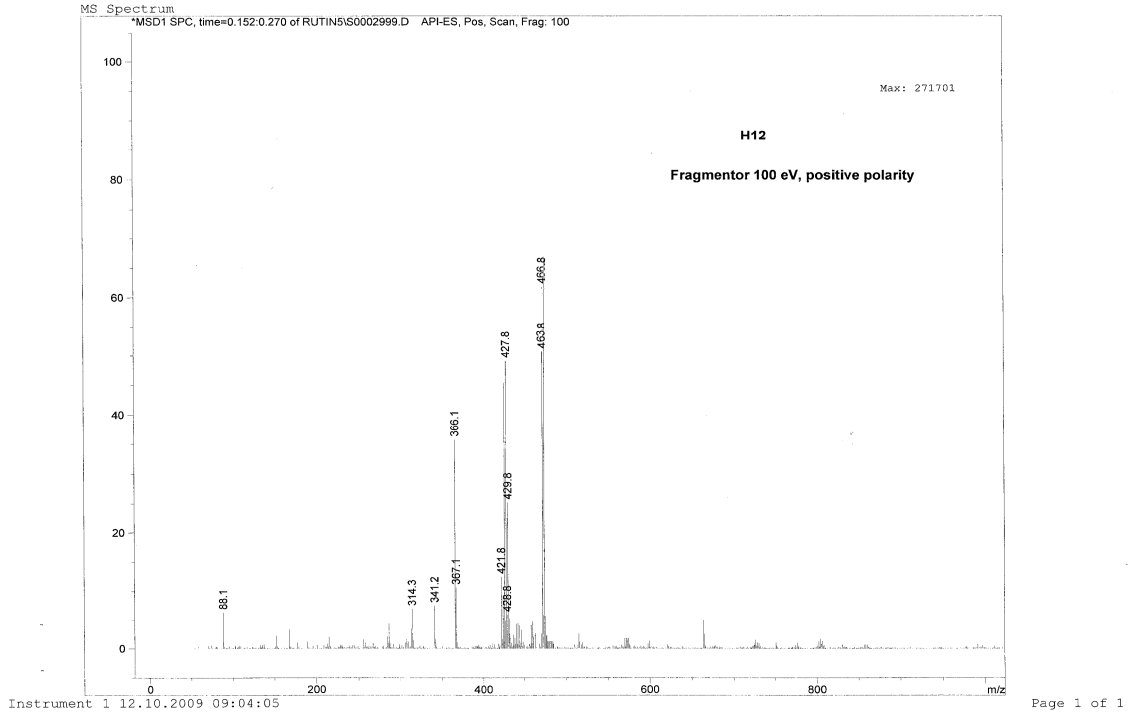
Bileşik 14'ün Kütle Spektrumu

Print of window 80: MS Spectrum

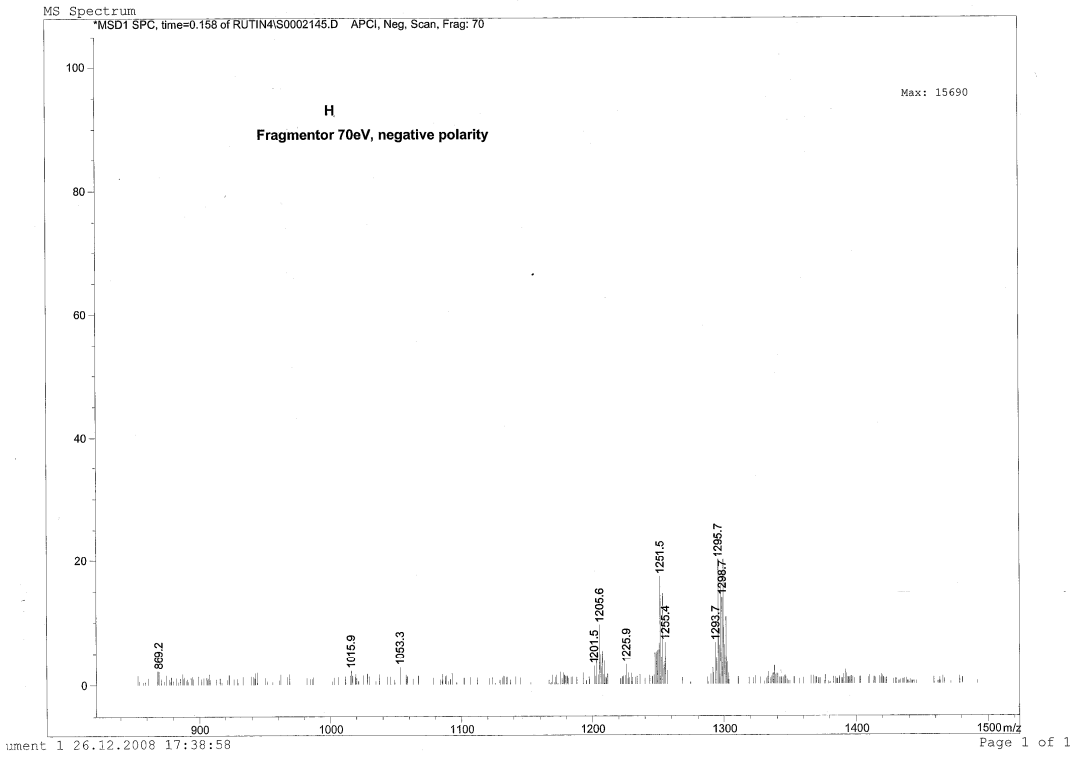


Bileşik 16'nin Kütle Spektrumu

Print of window 80: MS Spectrum

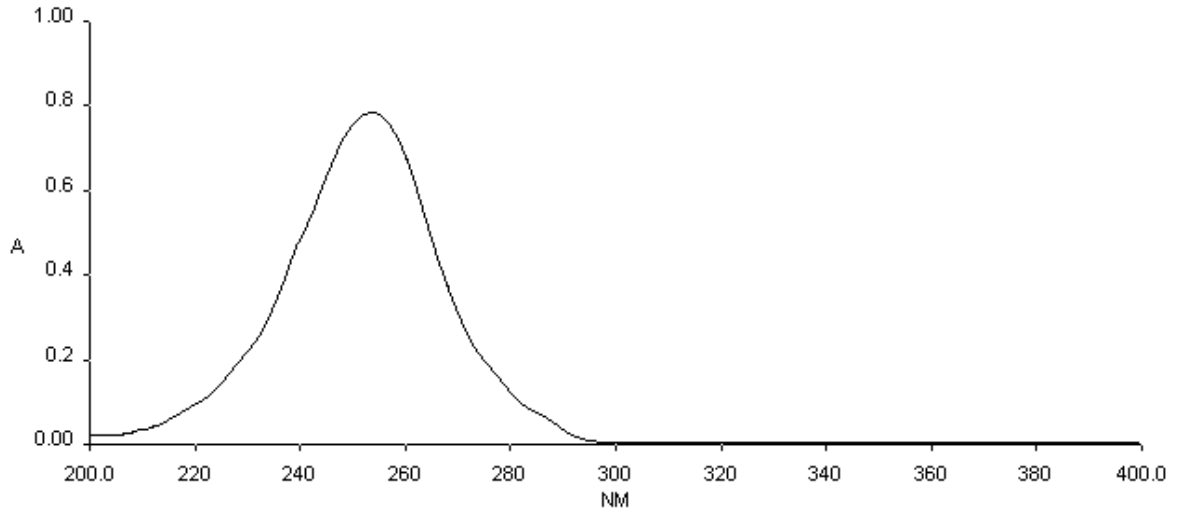


Bileşik 17'nin Kütle Spektrumu

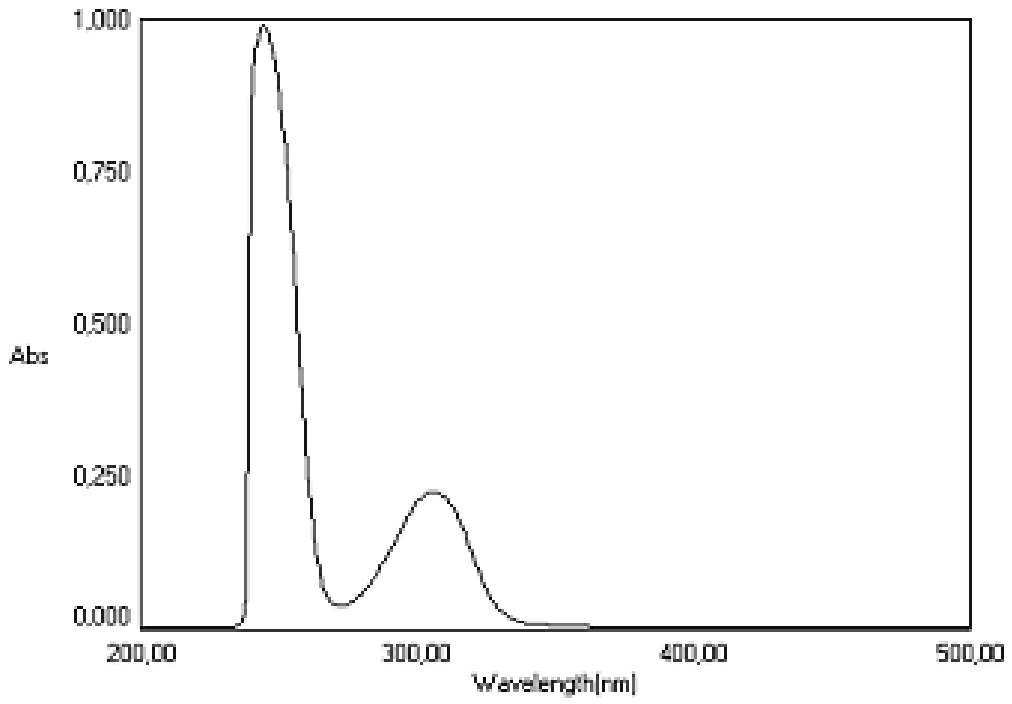


Bileşik 19'un Kütle Spektrumu

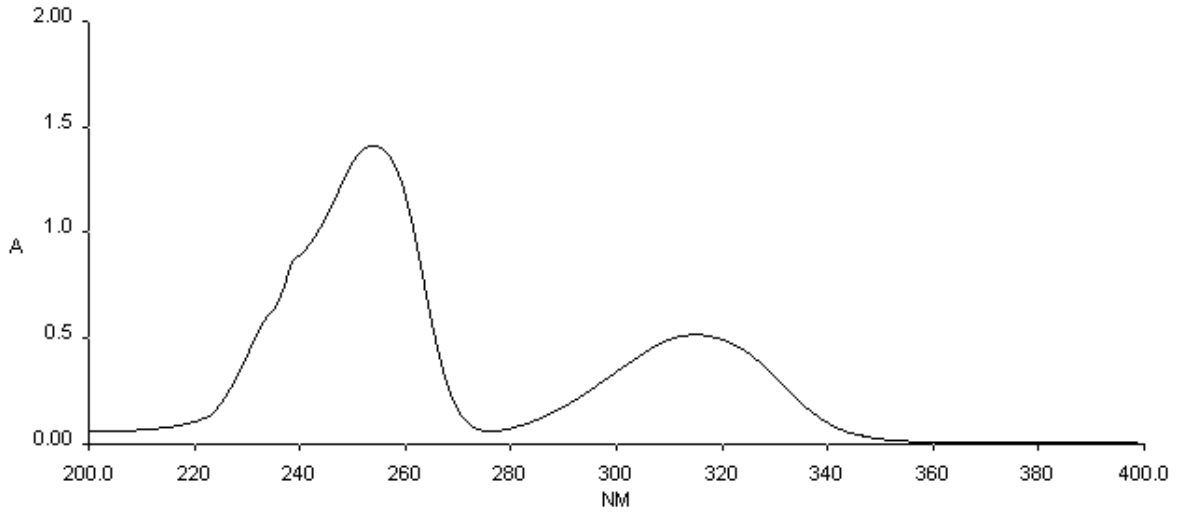
EK 6: Bileşiklerin UV-VIS Spektrumları



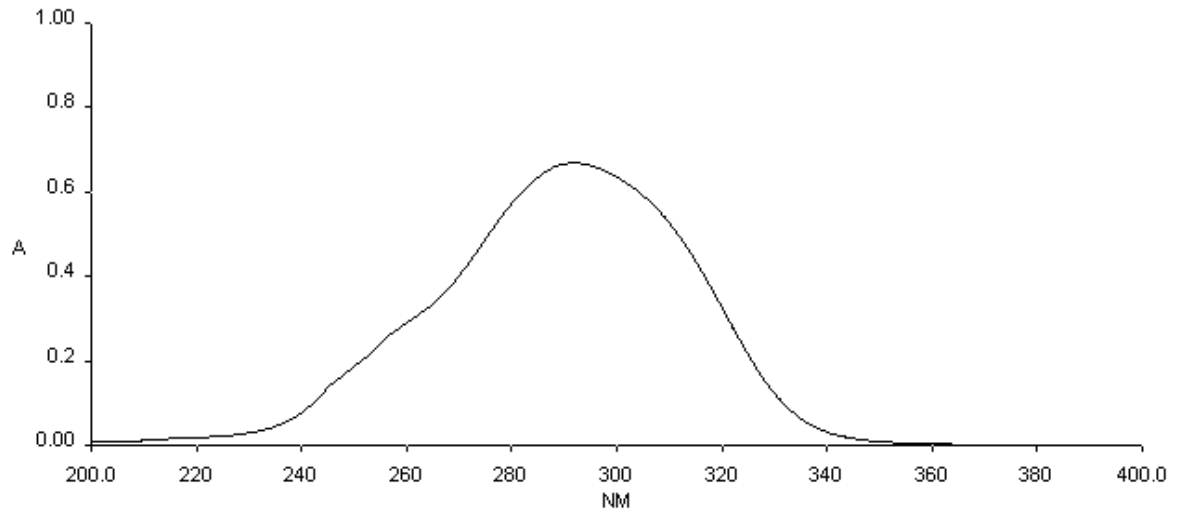
Bileşik 15'in UV-VIS Spektrumu



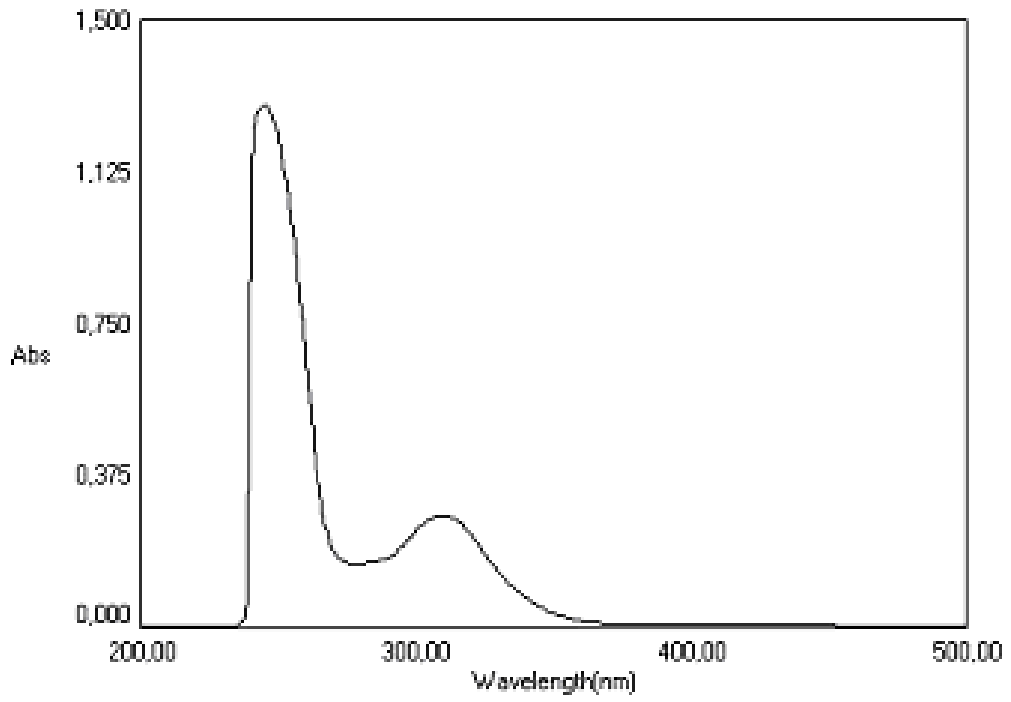
Bileşik 16'nın UV-VIS Spektrumu



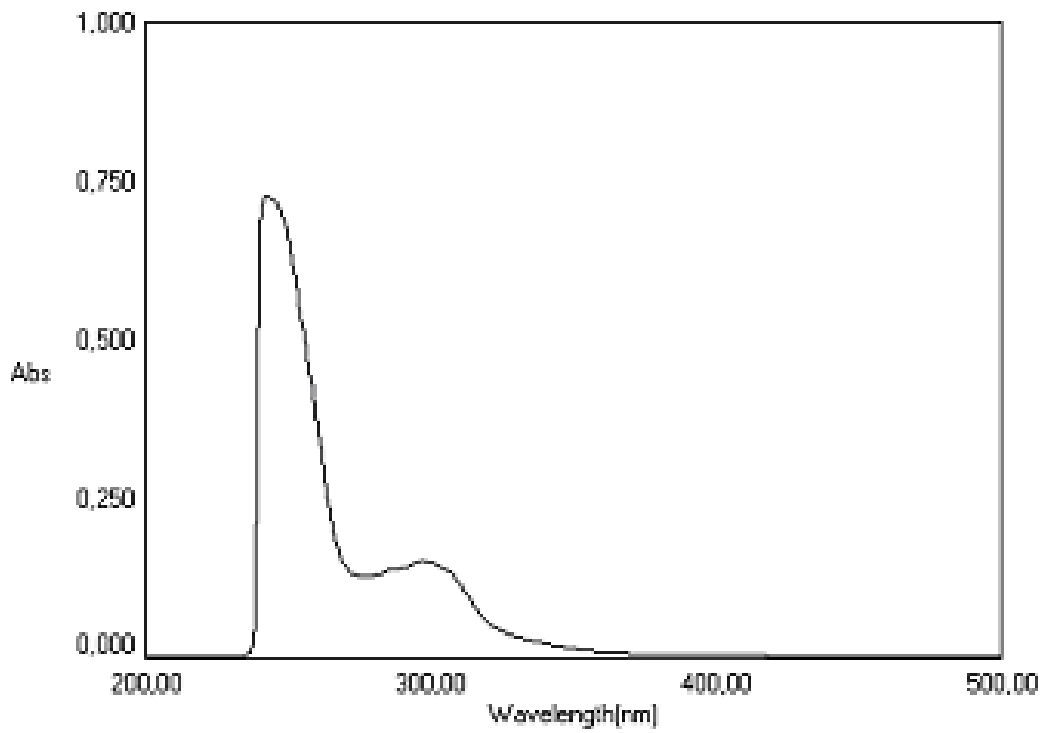
Bileşik 17'nin UV-VIS Spektrumu



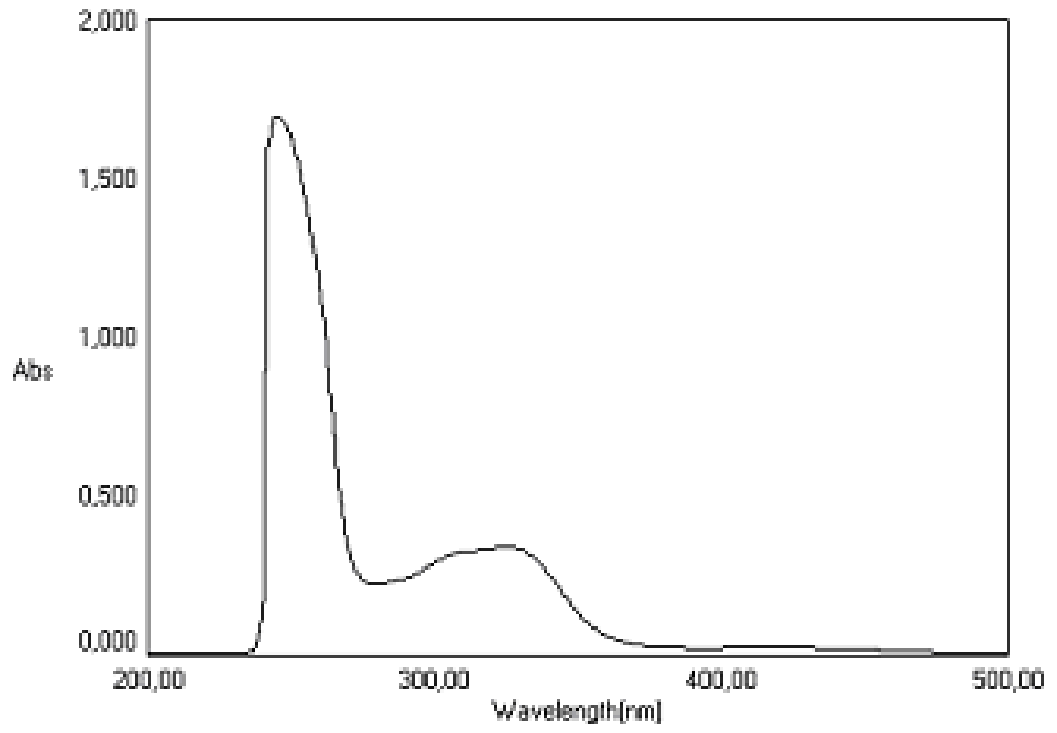
Bileşik 18'in UV-VIS Spektrumu



Bileşik 19'un UV-VIS Spektrumu



Bileşik 20'nin UV-VIS Spektrumu



Bileşik 21'in UV-VIS Spektrumu

ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 1	İçerdiği bağ sayısına göre fosfor-azot bileşikleri 3
Çizelge 2	Bazı fosfazen bileşiklerinin ³¹ P-NMR kimyasal kayma değerleri 31
Çizelge 3	Bazı fosfazen bileşiklerine ait X-ışını verileri 32
Çizelge 4	Bileşiklerin FT-IR spektrum verileri 56
Çizelge 5	Bileşiklerin ¹ H-NMR spektrum verileri..... 59
Çizelge 6	Bileşiklerin ¹³ C-NMR kimyasal kayma (δ: ppm) değerleri..... 62
Çizelge 7	Bileşiklerin ³¹ P-NMR spektrum verileri 67
Çizelge 8	Bileşiklerin element analizi verileri..... 68
Çizelge 9	Bileşik 5'in kristal ve deneysel verileri 73
Çizelge 10	Bileşik 5'in bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)..... 74
Çizelge 11	Bileşik 6'nın kristal ve deneysel verileri 78
Çizelge 12	Bileşik 6'nın bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)..... 79
Çizelge 13	Bileşik 9'un kristal ve deneysel verileri 83
Çizelge 14	Bileşik 9'un bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)..... 84
Çizelge 15	Bileşik 17'nin kristal ve deneysel verileri 88
Çizelge 16	Bileşik 17'nin bazı bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°)..... 89
Çizelge 17	Bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri..... 92
Çizelge 18	Bazı standart antibiyotiklerin antimikrobiyal aktiviteleri..... 93

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 4. 1	Bileşik 5'in X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı..... 71
Şekil 4. 2	Bileşik 5'de paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağları..... 72
Şekil 4. 3	Bileşik 6'nın X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı..... 76
Şekil 4. 4	Bileşik 6'da paketlenme ve moleküller arası hidrojen bağları..... 77
Şekil 4. 5	Bileşik 9'un X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı..... 81
Şekil 4. 6	Bileşik 9'un paketlenmesi ve moleküller arası hidrojen bağları..... 82
Şekil 4. 7	Bileşik 17'nin X-ışınları kristallografisi yöntemiyle belirlenen molekül yapısı..... 86
Şekil 4. 8	Bileşik 17'nin paketlenmesi..... 87

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Hava ÖZAY

Doğum Yeri: Uşak

Doğum Tarihi: 01/01/1981

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2002)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (2005)

Doktora: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (2010)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar SCI-Diğer

- 1- Hüseyin Ünver, Mustafa Yıldız, Hava Özay, Tahsin Nuri Durlu, Spectroscopic Study and Structure of (E)-2-[(2-Chlorobenzylimino)methyl]methoxyphenols, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 74, 1095–1099, 2009.
- 2- Hava Ozay, Mustafa Yıldız, Basaran Dulger, Huseyin Unver, Synthesis, Spectroscopic Studies and Antimicrobial Activity of Tetrakis(4-bromo-2-formylphenoxy)cyclotriphosphazene and its Imino-Amino Derivatives, Asian Journal of Chemistry, 22(5), 3813-3823, 2010.
- 3- Hava Ozay, Nahit Aktas, Yakup Baran, Vijay T. John, and Nurettin Sahiner, Hydrogel Networks for Metal Nanoparticle Syntheses and Their Applications in Catalysis, Polymeric Materials: Science and Engineering, 101, 1701–1702, 2009.

b) Bildiriler Uluslar Arası-Ulusal

- 1- Pinar Ilgin, Hava Ozay, Nahit Aktas, Vijay T. John, Diane A. Blake, Ramesh S. Ayyala, and Nurettin Sahiner, Hyaluronic Acid Hydrogel Particles with Micron and

- Nano Dimensions and Their Applications in Drug Delivery, 238th ACS, COLL-246, Washington DC, USA August 16–20, 2009.
- 2- Yakup Baran, Hava Ozay, Nahit Aktas, Hiroshi Miyamae and Nurettin Sahiner, Complexation of Some Pendant Arm Tetraazamacrocycles of Cu(II) and Co(II): Structural, Thermodynamic and Kinetic Studies, 238th ACS, INOR-558, Washington DC, USA, August 16–20, 2009.
 - 3- Pinar Ilgin, Alper Onder, Hava Ozay, Vijay T. John, Ramesh S. Ayyala, Nurettin Sahiner, Facile Method for Sub/Micron Hyaluronic Acid Hydrogel Particles Synthesis and Their Applicaton as Biomaterials, Biomed 2009, 15th International Biomedical Science & Technology Symposium, Northerm Cyprus, August 16–19, 2009.
 - 4- H. Özay, M.Yıldız, Formil Fosfazenlerin Sentezi ve Aminler İle Reaksiyonlarının İncelenmesi, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, Haziran 2009.
 - 5- H. Özay, P. Ilgın, N. Şahiner, Hiyaluronik Asit Partikülleri ile İlaç Salım Sistemleri, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, Haziran 2009.
 - 6- P. Ilgın, H. Özay, N. Şahiner, Hiyaluronik Asit Mikron ve Nano Hidrojel Partiküllerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyolojik Alanlardaki Uygulamaları, XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Sivas, Haziran 2009.
 - 7- H. Özay, M. Yıldız, Aminopodand Sentezi ve Trimerik Fosfazen İle Reaksiyonunun İncelenmesi, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Magusa-KKTC, Ekim 2008.
 - 8- H. Özay, M. Yıldız, H. Ünver, N. Ocak İskeleli, 2-[(Benzo[D]tiyazol-2-ylamino)Metil]fenol Sentezi, Yapısının Spektroskopik ve Kristallografik Yöntemler İle İncelenmesi, XXII. Ulusal Kimya Kongresi, Magusa-KKTC, Ekim 2008.
 - 9- H. Cündelli, Ş. Gülten, Maleimit, Maleik Anhidrit Ve 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidritin Olefinik ve Asetilenik Bağ İçeren Moleküllerle Verdiği [2+2] Fotosiklokatalıma Reaksiyonlarının İncelenmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası, Ekim 2005.
 - 10- M. Yıldız, N. Bulut, B. Bağdır, H. Cündelli, T. Hökelek, Pentadentad Schiff Bazı Ligand ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Yapılarının Kristallografik Yöntemle İncelenmesi, XVI. Ulusal Kimya Kongresi, Konya, 2002.

c) Katıldığı Projeler

- 1- Halkalı fosfazenlerin Aminoliz ve Alkoliz Reaksiyonlarının İncelenmesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi 2009–69 nolu BAP projesi, Yardımcı Araştırmacı (Devam ediyor).
- 2- Foto-Elektro-Aktif Yeni Bir İyon Sensörü Sentezi, Tanımlanması ve Fotofiziksel Özellikleri, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi 2008–36 nolu BAP Projesi, Yardımcı Araştırmacı.
- 3- Bazı Makrosiklik ve Asiklik N_xO_y , N_xS_y ve N_x Donör Atomlu Ligantların Metal Komplekslerinin Oluşum Kinetiklerinin ve Kararlılık Sabitlerinin Spektrofotometrik Yöntemlerle İncelenmesi, 104T389 nolu TÜBİTAK Projesi, Yardımcı Araştırmacı.
- 4- [2+2] Fotokatılma Reaksiyonları Kullanılarak Maleik Anhidrit ve Maleimitten Trisiklik Lakton Sentezi, 103T127 nolu TÜBİTAK Projesi, Yardımcı Araştırmacı.
- 5- Maleik anhidrit, Maleimit ve 3,4,5,6-Tetrahidroftalik Anhidritin Molekül İçi ve Moleküller Arası [2+2] Fotokatılma Reaksiyonlarının İncelenmesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi 2004–29 nolu BAP Projesi, Yardımcı Araştırmacı.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yılı: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü (2002–.....)

İLETİŞİM

E-posta Adresi: havaozay@hotmail.com