

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**FOSFAZA-TAÇ ETERLERİN ve METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
YAPILARININ ve BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ**

Neşe UZUNALIOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2021**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Doktora Tezi

FOSFAZA-TAÇ ETERLERİN VE METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ VE BİYOLOJİK AKTİVİTELERİNİN İNCELENMESİ

Neşe UZUNALIOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Nuran ASMAFİLİZ

Bu çalışmada, çıkış maddeleri olarak dört farklı *mono* ve *bisferrosenildiamin* bileşiği (**1-4**) sentezlenmiştir. *Mono* ve *bisferrosenildiamin*lerin heksaklorosiklotrifosfazen (trimer; $N_3P_3Cl_6$) ile THF ortamında olan reaksiyonlarından tetrakloro *mono* ve *bisferrosenilfosfazen*ler (**5-8**) elde edilmiştir. Bu fosfazenlerin 1-aza-15-crown-5 veya 1-aza-12-crown-4 ile *o*-ksilendeki reaksiyonlarından kısmen veya tamamen taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazen türevleri (**9-19**) sentezlenmiştir. Ayrıca taç-eter-süstitüe türevlerin alkali metal katyonları (Li^+ ve Na^+) ile metal kompleksleri elde edilmiştir (**20-28**). Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, kütle spektrometresi (ESI-MS ve MALDI-TOF MS), 1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR tekniklerinden faydalanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, bazı *mono* ve *bisferrosenilfosfazen* bileşiklerinin (**7, 8** ve **19**) katı hal yapıları X-ışını kırınım metre yöntemi ile aydınlatılmış, molekül yapıları, halka konformasyonları ve hidrojen bağları da araştırılmıştır. Bununla birlikte Hirshfeld (HS) yüzey analizi ile kristal yapılarıdaki moleküller arası etkileşimler belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerden bir kısmının DNA ile etkileşimleri, bazı bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

Temmuz 2021, 179 sayfa

Anahtar Kelimeler: Fosfaza-taç eterler, spirociklofosfazenler, metallo fosfazenler, kristal yapı, antimikrobiyal aktivite, plazmid DNA.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE SYNTHESSES OF THE PHOSHAZA-CROWN ETHERS AND METAL COMPLEXES, THE INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURES AND BIOLOGICAL ACTIVITY

Neşe UZUNALIOĞLU

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

Supervisor: Prof. Dr. Nuran ASMAFİLİZ

In this study, four different ferrocenyldiamine compounds (**1-4**) were synthesized as starting materials. Tetrachloro *mono* and *bis*ferrocenylphosphazenes (**5-8**) were obtained from the reactions of *mono*- and *bis*ferrocenyldiamines with hexachlorocyclotriphosphazene (trimer; $N_3P_3Cl_6$) in THF. Partly or fully crown-ether substituted ferrocenylphosphazene derivatives (**5-19**) were synthesized from the reactions of these phosphazenes with 1-aza-15-crown-5 or 1-aza-12-crown-4 in o-xylene. Metal complexes (**20-28**) were obtained from reactions of the crown-ether-substituted derivatives with the alkali metal cations (Li^+ and Na^+). The structures of the synthesized compounds were determined using elemental analysis, mass spectrometry (ESI-MS and MALDI-TOF MS), 1H , ^{13}C and ^{31}P NMR techniques. In addition, the solid state structures of some *mono* and *bis*ferrocenylphosphazene compounds (**7** and **8**) were illuminated by X-ray diffraction (crystallography) method, and their molecular structures, ring conformations and hydrogen bonds were investigated. Besides, intermolecular interactions in crystal structures were determined by Hirshfeld (HS) surface analysis. Antimicrobial activities of some of the synthesized compounds against some bacteria and yeast and their interactions with DNA were examined.

July 2021, 179 pages

Key Words: Phosphaza-crown ethers, spirocyclophosphazenes, metallo phosphazenes, crystal structure, antimicrobial activity, plasmid DNA.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren, her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren, yol arkadaşlığı yapan danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Nuran ASMAFİLİZ'e (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü) teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bana destek olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü) ve Sayın Dr. Öğr. Üyesi Yasemin TÜMER'e (K.Ü.F.F. Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal deneylerini gerçekleştiren ve plazmid DNA ile etkileşimlerini inceleyen Sayın Prof. Dr. Leyla AÇIK'a (G.Ü.F.F. Biyoloji Bölümü), X-ışınları kristallografisi ile bileşiklerin yapılarının tayin edilmesini sağlayan Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e (H.Ü.M.F. Fizik Mühendisliği Bölümü) ve NMR spektrumlarını kaydeden Prof. Dr. Ali Hakan GÖKER'e (A.Ü.E.F. Farmasötik Kimya Anabilim Dalı) şükranlarımı sunarım.

Desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim Kimya Anabilim Dalı'ndaki hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca MEB bünyesinde tez çalışmalarım için imkânlar sağlayan amirlerime ve beni her zaman yüreklendiren çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Yoğun çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği veren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen babam Süleyman UZUNALIOĞLU ve annem Nurdane UZUNALIOĞLU başta olmak üzere tüm aileme teşekkür ederim. Ayrıca hayatıma dokunan, bana destek veren ve yüreklendiren tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Neşe UZUNALIOĞLU
Ankara, Temmuz 2021

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	11
2.1 Fosfazenler.....	11
2.2 Fosfazenlerin Adlandırılması.....	11
2.3 Fosfazenlerin Sınıflandırılması.....	12
2.4 Siklofosfazenler.....	13
2.4.1 Pirazolsiklofosfazenler.....	23
2.4.2 Siklofosfazen hidrazitleri.....	26
2.4.3 Piridiloksisiklofosfazen.....	28
2.4.4 Piridilaminosiklofosfazen	35
2.4.5 Aminosiklofosfazen.....	36
2.4.6 Fenantrolin-süstitüe siklotrifosfazen.....	38
2.4.7 Ferrosenilfosfazen bileşikleri.....	39
2.4.8 Taç eter bağlı siklofosfazenler.....	47
2.5 Siklofosfazen Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri.....	52
2.6 Siklofosfazen Bileşiklerinin Kiral Özellikleri.....	53
2.7 Siklofosfazen Bileşiklerinin Uygulama Alanları.....	57
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	63
3.1 Materyal	63
3.1.1 Kimyasal maddeler.....	63
3.1.2 Çözücüler.....	63

3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücülerin saflaştırılması	63
3.1.4 Kullanılan cihazlar.....	64
3.2 Yöntem.....	64
3.2.1 Diamin bileşiklerinin sentezi	64
3.2.2 Tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi.....	65
3.2.3 Taç-eter sübstitüe monoferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi.....	66
3.2.4 Taç-eter sübstitüe fosfazenlerin metal komplekslerinin sentezi.....	68
3.2.5 Bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini belirleme metodu.....	70
3.2.6 Madde-DNA etkileşiminin incelenmesi için kullanılan yöntem.....	70
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	71
4.1 Diamin Bileşiklerinin Sentezi.....	71
4.2 Tetrakloro Mono ve Bisferrosenilfosfazen Bileşiklerinin Sentezi.....	71
4.3 Taç-Eter Sübstitüe Monoferrosenilfosfazen Bileşiklerinin Sentezi.....	72
4.4 Taç Eter Sübstitüe Fosfazenlerin Li Komplekslerinin Sentezi.....	74
4.5 Taç Eter Sübstitüe Fosfazenlerin Na Komplekslerinin Sentezi.....	75
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	76
5.1 Bileşiklerin Sentezleri ile İlgili Yorumlar.....	76
5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz ve AAS Sonuçları.....	78
5.3 IR spektrumları ile İlgili Yorumlar.....	80
5.4 Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar.....	81
5.5 ³¹ P NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar.....	83
5.6 ¹³ C NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar.....	87
5.7 ¹ H NMR Spektrumlarının ile İlgili Yorumlar.....	90
5.8 X-Işınları Tek Kristal Yapı Analizi.....	94
5.8.1 Bileşik 7'nin yapısı.....	95
5.8.2 Bileşik 8'nin yapısı.....	96
5.8.3 Bileşik 19'un yapısı.....	100
5.8.4 Hirshfeld yüzey analizi.....	102
5.9 Bazı Taç-Eter-Sübstitüe Fosfazenlerin Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	114
5.10 DNA-Madde Etkileşimi.....	117
5.10.1 BamH1 ve HindIII restriksiyon enzimleri ile kesme deneyleri.....	118
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	119

KAYNAKLAR	122
EKLER	132
EK 1 IR Spektrumları	133
EK 2 Kütle Spektrumları	139
EK 3 31P NMR Spektrumları	150
EK 4 13CNMR Spektrumları	158
EK 5 1H NMR Spektrumları	172
ÖZGEÇMİŞ	178



SİMGELER DİZİNİ

Å	Angström
e.n.	Erime Noktası
Hz	Hertz
M ⁺	Moleküler İyon
mL	Mililitre
Mmol	Milimol
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
°C	Santigrad
(°)	Derece
IR	Infrared

Kısaltmalar

THF	Tetrahidrofuran
CSA	Kiral çözücü [(S)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol]
TAE	<i>Tris</i> asetat tamponu
DMSO	Dimetil Sülfoksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fosfazen bileşiklerinin numaralandırılması.....	12
Şekil 2.2 Üç merkezli ada modeli.....	14
Şekil 2.3 Zwitteriyonik fosfazen modelleri.....	14
Şekil 2.4 Trimer ve tetramer halkasındaki $d\pi-p\pi$ örtüşmesi.....	15
Şekil 2.5 Trimer halkasının rezonans yapıları.....	15
Şekil 2.6 Trimerin yapısı.....	16
Şekil 2.7 Trimerin bağ açılarının simgelenilmesi.....	17
Şekil 2.8 Metallerin siklofosfazen halkasına bağlanma şekilleri.....	20
Şekil 2.9 Siklofosfazene azot üzerinden metal bağlanması.....	20
Şekil 2.10 Fosfor-metal kovalent bağlarına örnekler.....	21
Şekil 2.11 Fosfazenlerde ligant üzerinden metal bağlanması.....	21
Şekil 2.12 Tetramerin koordinasyon bileşiği.....	22
Şekil 2.13 Fosfazen halkasında metal bağlanma yönlerinin gösterimi.....	22
Şekil 2.14 Pirazol grubu içeren fosfazene metalin endotopik bağlanması.....	23
Şekil 2.15 Bor, karbon ve fosfor bağlı poliprazol ligantları.....	24
Şekil 2.16 Pirazolsiklofosfazen sentezi.....	24
Şekil 2.17 Pirazolsiklofosfazen örnekleri.....	25
Şekil 2.18 Pirazolsiklofosfazen metal kompleksleri örnekleri.....	26
Şekil 2.19 (a) bileşiğinin sentezi ve metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonları.....	27
Şekil 2.20 Pridilsiklofosfazenlerin sentezi.....	20
Şekil 2.21 Piridiloksisiklofosfazenlerin kompleksleşme tepkimeleri.....	29
Şekil 2.22 Piridiloksisiklofosfazenlerin kompleksleşme ve polimerleşme tepkimeleri.....	30
Şekil 2.23 Piridiloksisiklofosfazenlerin farklı metallerle tepkimeleri.....	31
Şekil 2.24 Piridiloksisiklofosfazenlerin metal kompleks oluşum tepkimeleri.....	31
Şekil 2.25 Piridiloksisiklofosfazenlerin Cu kompleksinin oluşum tepkimeleri.....	32
Şekil 2.26 Çinko ile piridiloksisiklofosfazenin kompleksleşme tepkimesi.....	32
Şekil 2.27 Nikel kompleksleri.....	33
Şekil 2.28 Piridiloksisiklofosfazenlerin bakır(II) kompleksleri.....	33
Şekil 2.29 Bimoleküler kadmiyum kompleksleri.....	34

Şekil 2.30 Siklofosfazen polimeri.....	34
Şekil 2.31 [CdLCl ₂] kompleksinin üç farklı yapısı.....	35
Şekil 2.32 Çeşitli piridilaminosiklofosfazen kompleksleri.....	36
Şekil 2.33 Aminosiklofosfazen örneklerinin metal kompleksleri.....	37
Şekil 2.34 Aminosiklofosfazenin farklı metaller ile oluşan kompleksleri.....	38
Şekil 2.35 2-oksifenantrolin (ophen)-süstitüesiklotrifosfazenler.....	38
Şekil 2.36 2-oksifenantrolin (ophen)-süstitüesiklotrifosfazenlerin bakır kompleksleri.....	39
Şekil 2.37 Ferrosenin yapısı.....	39
Şekil 2.38 Ferrosen içeren halkalı ve polimerik fosfazenler.....	42
Şekil 2.39 Ferrosenilfosfazen bileşiği.....	42
Şekil 2.40 Etinil türevi siklofosfazen bileşiklerinin hidrojenasyon tepkimeleri.....	43
Şekil 2.41 Alkenil bağlı florofosfazenler.....	43
Şekil 2.42 cis- ve trans-trisüstitüe siklofosfazenler.....	44
Şekil 2.43 Tetrakloro monoferrosenil spiro-fosfazenler.....	45
Şekil 2.44 Ferrosen bağlı mono (3-4) ve dispirosiklotrifosfazenler (5-8).....	46
Şekil 2.45 Piperidino-süstitüe monoferrosenilfosfazenler.....	46
Şekil 2.46 Bis(taç eter) bileşikleri ile katyonun oluşturabileceği farklı yapılarda kompleksler.....	50
Şekil 2.47 Taç eter bağlı fosfazen bileşikleri.....	51
Şekil 2.48 Süstitüe-fosfazen bileşikleri.....	51
Şekil 2.49 Taç eter süstitüe fosfazen bileşiğinin ORTEP diyagramı.....	52
Şekil 2.50 Psedosimetrik merkezlerin fosfor atomları r ve s şeklinde gösterilmektedir.....	54
Şekil 2.51 Bir ve iki adet sterojenik fosfor atomu içeren siklotrifosfazen bileşiklerinde beklenen izomerlik.....	55
Şekil 2.52 Metal iyonlarının siklofosfazenler ile etkileşimi.....	57
Şekil 2.53 Porfirin bağlı fosfazen.....	60
Şekil 2.54 PCPF mikroküreciklerinin sentezi.....	62
Şekil 3.1 Diamin bileşiklerinin sentezi.....	65
Şekil 3.2 Tetrakloro ferrosenilfosfazenlerin sentezi.....	66
Şekil 3.3 Ferrosenilfosfazenlerin sentezi.....	67
Şekil 3.4 Taç eter süstitüe fosfazenlerin metal kompleksleri.....	69
Şekil 5.1 Sentezlenen bileşiklerin genel formülleri.....	84

Şekil 5.2 Şekil 5.2 Bileşik 19'un (a) protonla eşleşmemiş 31P NMR spektrumu (b) protonla eşleşmiş 31P NMR spektrumu.....	86
Şekil 5.3 (a) Bileşik 10 ve (b) bileşik 21'in 13C NMR spektrumlarındaki 68-72 ppm bölgesi.....	90
Şekil 5.4 C16H22Cl4FeN5P3 (7) kristalinin ORTEP çizimi.....	95
Şekil 5.5 C16H22Cl4FeN5P3 (7) kristalinin (a) fosfazen ve (b) spiro halkaların konformasyonları.....	96
Şekil 5.6 C27H32Cl4Fe2N5P3 (8) kristalinin ORTEP çizimi.....	97
Şekil 5.7 C27H32Cl4Fe2N5P3 (8) kristalinin: (a) fosfazen ve (b) spiro halkaların konformasyonları.....	98
Şekil 5.8 C36H62Cl2FeN7P3O8 (19) kristalinin ORTEP çizimi.....	100
Şekil 5.9 C36H62Cl2FeN7P3O8 (19) kristalinin: (a) fosfazen ve (b) spiro halkaların konformasyonları.....	101
Şekil 5.10 Bileşik 7 ve 19'un Hirshfeld yüzeyinin görünümü.....	103
Şekil 5.11 Bileşik 7 için iki boyutlu parmak izi grafikleri.....	104
Şekil 5.12 Bileşik 8 için iki boyutlu parmak izi grafikleri.....	105
Şekil 5.13 Bileşik 19 için iki boyutlu parmak izi grafikleri.....	106
Şekil 5.14 Bileşik 7'nin dnorm fonksiyonu ile yüzey üzerine çizilen Hirshfeld yüzey betimlemeleri (a) H...Cl / Cl...H, (b) H...H ve (c) H...N / N...H etkileşimleri.....	108
Şekil 5.15 Bileşik 19'un dnorm fonksiyonu ile yüzey üzerine çizilen Hirshfeld yüzey betimlemeleri (a) H...H (b) H...Cl / Cl...H ve (c) H...O / O...H etkileşimleri.....	108
Şekil 5.16 Bileşik 7'nin paketlenme diyagramları.....	109
Şekil 5.17 Bileşik 8'in paketlenme diyagramı.....	110
Şekil 5.18 Bileşik 19'un paketlenme diyagramı.....	110
Şekil 5.19 Bileşiklerin farklı konsantrasyonlarda 24 saat boyunca 37°C'de plazmid DNA ile etkileşimine ait elektroforetogramlar.....	117
Şekil 5.20 pBR322 plazmid DNA ile inkübe edilen taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazenlerin BamHI (a) ve HindIII (b) enzimi ile kesme deneyleri sonucu elde edilen elektroforetogramları.....	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları.....	4
Çizelge 2.1 Bazı fosfazen bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	17
Çizelge 2.2 (a-e) yapıları için bağ uzunlukları (Å).....	28
Çizelge 2.3 Piridiloksisiklofosfazen örnekleri.....	28
Çizelge 2.4 Taç eterlerin boşluk büyüklükleri.....	48
Çizelge 2.5 Kiral siklofosfazen için olası yapılar.....	54
Çizelge 2.6 Tip II türündeki bazı bileşiklerin olası yapıları ve örnekleri.....	56
Çizelge 2.7 Kiral metallofosfazenler.....	57
Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve mol kütleleri.....	76
Çizelge 5.2 Olası geometrik ve optik izomerler.....	78
Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin element analiz ve AAS sonuçları.....	79
Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler.....	80
Çizelge 5.5 Bileşiklerin kütle spektrum verileri.....	82
Çizelge 5.6 Bileşiklerin ³¹ P NMR spektrum verileri.....	85
Çizelge 5.7 Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz).....	88
Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili, ii: ikilinin ikilisi).....	89
Çizelge 5.9 Sentezlenen bileşiklerin ¹ H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz).....	92
Çizelge 5.10 Sentezlenen bileşiklerin ¹ H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz).....	93
Çizelge 5.11 Bileşik 7 , 8 ve 19 'un kristal verileri.....	94
Çizelge 5.12 C ₁₆ H ₂₂ Cl ₄ FeN ₅ P ₃ (7) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	95
Çizelge 5.13 C ₂₇ H ₃₂ Cl ₄ Fe ₂ N ₅ P ₃ (8) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	99
Çizelge 5.14 C ₃₆ H ₆₂ Cl ₂ FeN ₇ P ₃ O ₈ (19) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları.....	100
Çizelge 5.15 Bileşik 7 'nin atomlar arası mesafeleri (Å).....	111
Çizelge 5.16 Bileşik 8 'in atomlar arası mesafeleri (Å).....	111
Çizelge 5.17 Bileşik 19 'un atomlar arası mesafeleri (Å).....	113
Çizelge 5.18 Bileşik 7 için hidrojen bağı geometrisi (Å).....	114
Çizelge 5.19 Bileşik 19 için hidrojen bağı geometrisi (Å).....	114
Çizelge 5.20 Bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri.....	115
Çizelge 5.21 Bileşiklerin MİK değerleri (µM).....	116
Çizelge 5.22 Bileşiklerin bakterinin üremesini durduran en düşük konsantrasyon (MBK) ve mayanın üremesini durduran en düşük konsantrasyon (MFK) değerleri (µM).....	116

1. GİRİŞ

Siklofosfazen, tekrarlanan $N=PX_2$ yapısı içeren inorganik hetero halkalı bileşiklerdir. Bu bileşiklerden kapalı formülleri $N_3P_3Cl_6$ (heksaklorosiklotrifosfazen; trimer) ve $N_4P_4Cl_8$ (oktoklorosiklotetrafosfazen; tetramer) ile olan çalışmalar fazladır. Siklofosfazen kimyası iki temel çalışma üzerine yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalar, halosiklofosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ve $N_3P_3Cl_6$ 'nın halka açılma polimerizasyonu ile düz zincirli polidiklorofosfazenlerin $[N=PCl_2]_n$ sentezidir. Çeşitli çalışmalarda polidiklorofosfazenlerin P-Cl bağının nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarından faydanılarak poliorganofosfazenler elde edilmiştir. Bu iki temel çalışma alanına ek olarak siklofosfazenler, ligant olarak kullanılabilmelerinden dolayı organometalik kimya ve koordinasyon kimyasında ilgi çekmektedir. Halka üzerindeki azot atomu, bazikliğinden dolayı Lewis asitleri ile etkileşebilmektedir. Ayrıca, uygun süstitüentler seçilerek halkadaki azot atomunun bazlığı azaltılabilmekte veya arttırılabilmektedir. Birçok metallosiklofosfazenler bu özellikler sayesinde sentezlenmiştir (Chandrasekhar vd. 2007).

Fosfazenler değişik gruplar ile süstitüsyon tepkimeleri verebilmektedir. Trimerin tek dişli ligantlarla (fenoller, alkoller, primer ve sekonder aminler vb.) olan reaksiyonları literatürde mevcuttur (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002). İki dişli ligantlarla olan çalışmalar (Asmafiliz vd. 2007, 2009, 2013, Tümer vd. 2015, Özgüç vd. 2005, Beşli vd. 2009, 2007, Kumar ve Swamy 2008, Coles vd. 2004, Bilge vd. 2006, 2004, Okumuş vd. 2011) ise tek dişli olanlara göre nispeten daha azdır. İki dişli ligantın trimer üzerindeki iki geminal klor atomuyla yer değiştirmesiyle *spiro*, iki non-geminal klor atomuyla yer değiştirmesiyle *ansa* (Bakili vd. 1989) ve iki fosfazen molekülü arasında köprü oluşturmaıyla *bino* izomerler oluşmaktadır (Benson vd. 2007).

Kararlı ve sağlam iskelet yapısı nedeniyle klorosiklofosfazenler çok dişli koordinasyon ligantları olarak kullanılabilmektedir. Halkalı fosfazen ligantlarının kompleksleşme eğilimleri halkada bulunan grupların türüne, adedine ve pozisyonlarına göre farklılaşmaktadır (Chandrasekhar vd. 2007). Buna ilaveten kompleksleşme kabiliyetini önemli ölçüde arttıran bir diğer faktörün de halka büyüklüğü olduğu belirlenmiştir. Son

zamanlarda bazı fosfazen ligantları ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiştir. Metaller fosfazen halkasına üç farklı şekilde bağlanmaktadır. Bunlardan ilki Allen'in 1977 de belirttiği gibi metalin halkadaki azot atomuna bağlandığı yapılardır (Allen 1977). Bir diğer bağlanma şekli ise metalin fosfor atomuna kovalent bağ ile bağlanmasıdır (Cho vd. 1999). Üçüncü bağlanma türü ise yan grup olarak fosfor atomuna bağlanan ligantın fonksiyonlu grubuna metalin bağlanması şeklindedir (Bertani vd. 1989, Ainscough vd. 1999, 2005, 2006).

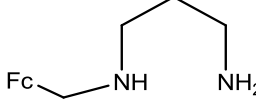
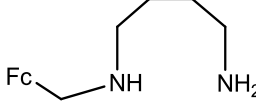
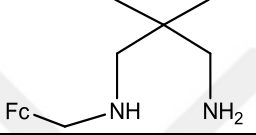
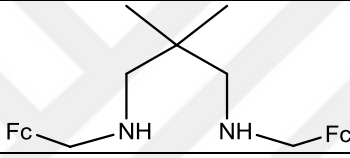
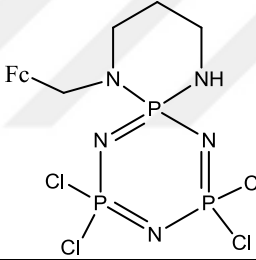
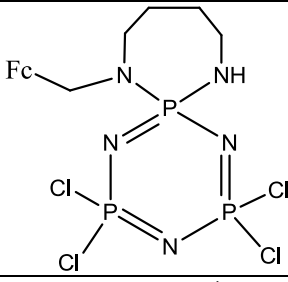
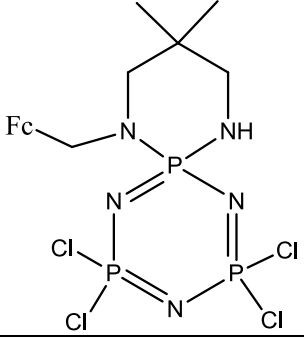
Son yıllarda 'fosfazenlerde optikçe aktiflik' çalışmaları çok ilgi uyandıran konulardan birisidir. Halkalı fosfazenlerin yapılarında bulunan tetrahedral fosfor atomları kiral özellik gösterebilmektedir. İlk defa İngiliz bilim adamı Shaw'un bir çalışmasında (Shaw 1962) trimerik fosfazenlerin bir kısmının stereojenik özellik gösterebileceği ifade edilmiş olmasına rağmen fosfazenlerin kiral özelliklerinin araştırılması ve belirlenmesi son yirmi yıl içinde değer kazanmıştır (Davies vd. 2000, Bešli vd. 2004, İlder vd. 2004, Kajiya vd. 2013, Uslu 2005). Fosfazenlerdeki stereojenik özellik, fosfazen halkasındaki fosfor atomlarından veya fosfora bağlı süstituentlerin kiral merkezlerinden kaynaklanabilmektedir (Vicente vd. 2003). Yapısında stereojenik fosfor atomu bulunduran bileşiklerin optikçe aktif özelliklerinin belirlenmesi için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Eğer bileşiğin uygun kristalleri elde edilebiliyorsa X-ışını kristallografi yöntemiyle, uygun kristalleri bulunmuyorsa kiral çözücü (chiral solvating agent; CSA) ya da kiral kaydırma reaktifi (chiral shift reagent; CSR) ilaveli ³¹P NMR spektrumlarından faydalanılarak yapı incelenebilmektedir. Yine son zamanlarda kullanılan yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) metodu ya da döngüsel dikroizm (circular dichroism; CD) yöntemi ile yapı incelenebilmektedir (Bešli vd. 2006, Çoşut vd. 2009).

Temel ve uygulamalı bilimlerde halkalı ve polimerik fosfazenler oldukça ilgi çeken inorganik maddelerdir (Jaeger ve Gleria 1998). Bu türevler inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, kemoterapik tedavide antikanser araçları, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında faz transfer katalizörleri, dendrimerler için anahtar bileşikler olarak, anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında termal başlatıcılar, serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında

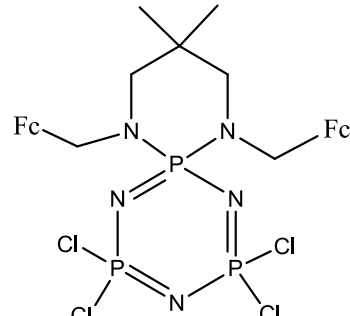
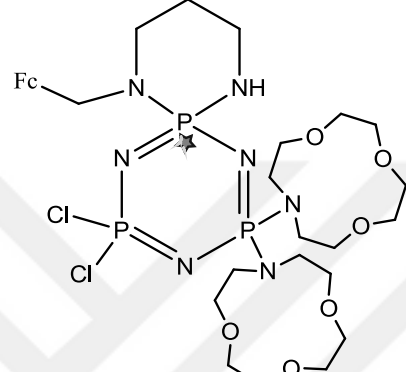
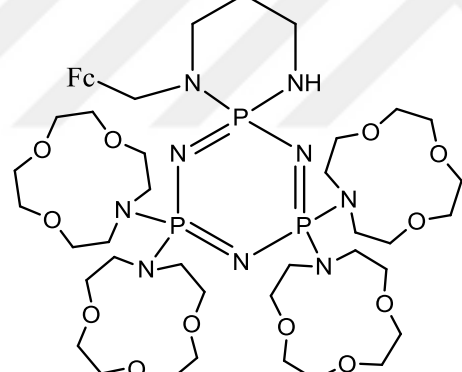
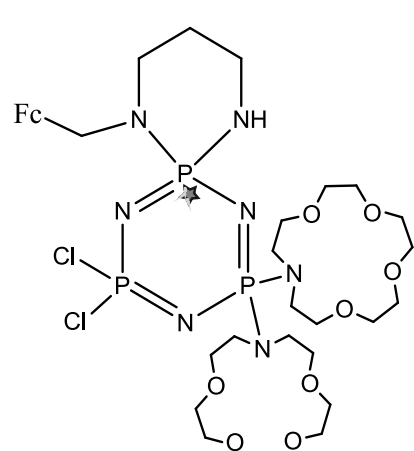
ışıkla indüklenen başlatıcılar ve iyon seçici substratlar olarak kullanılmaktadır. Bu türevler supramoleküler bileşikler olabilmelerinden dolayı potansiyel kaynak olarak da görülmektedir (Jaeger ve Gleria 1998, Brandt vd. 1999, Hertzsch vd. 2002, Allcock 2006, Harmjanz vd. 2004).

Bu doktora tezi çalışmasında ferrosenkarboksaldehit ile alifatik diaminlerin etil alkol ortamındaki reaksiyonları sonucunda Schiff bazları ve bunların NaBH_4 ile indirgenmesinden ferrosenildiamin bileşikleri elde edilmiştir. Bu iki dişli diamin ligantlarının trimer ile etkileştirilmesiyle tetrakloromonoferosenilfosfazen türevleri sentezlenmiştir. Daha sonra, tetraklorofosfazen türevlerinin 1-aza-12-crown-4 veya 1-aza-15-crown-5 ile etkileştirilmesinden fosfaza-taç eter bileşikleri elde edilmiştir. Son olarak, 1-aza-12-crown-4-süstitüe fosfazenlerin lityum iyodür (LiI) ile 1-aza-15-crown-5-süstitüe türevlerin ise sodyum perklorat (NaClO_4) ile THF ortamındaki tepkimelerinden metallofosfazenler sentezlenmiştir. Çizelge 1.1’de bileşiklerin açık yapıları verilmiştir. Elde edilen kısmen süstitüe fosfaza-taç eter bileşikleri kiral özelliğe sahiptir. *Mono* ve *tris*-taç eter süstitüe fosfazen bileşiklerinde iki adet stereojenik fosfor atomu varken gem-taç eter süstitüe türevlerde bir adet stereojenik fosfor atomu vardır. Reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi yöntemi ile takip edilmiş ve bileşikler kolon kromatografisi uygulanarak saflaştırılmıştır. Elde edilen bileşiklerin yapıları element analizi, kütle spektrometresi, FTIR, ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Uygun kristalleri elde edilebilen bileşiklerin katı hal yapıları X-ışını kristallografisi yöntemi ile incelenmiştir. Bunların yanında bazı bileşiklerin biyolojik aktif bileşikler olup olmadıkları araştırılmıştır.

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları

Bileşik no	Açık yapısı
	Fc :  Fe 
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	
(6)	
(7)	

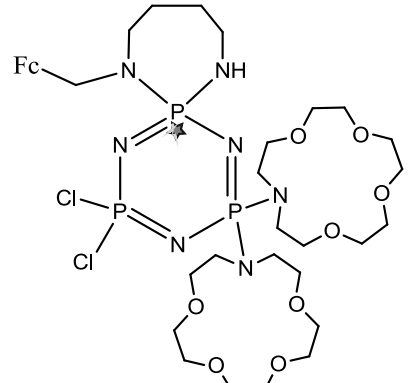
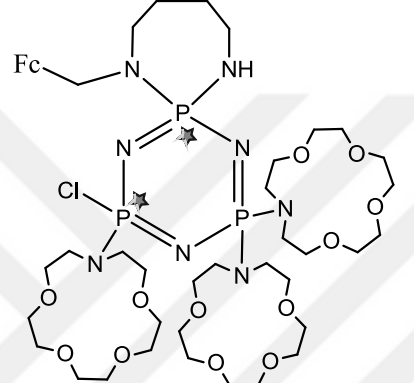
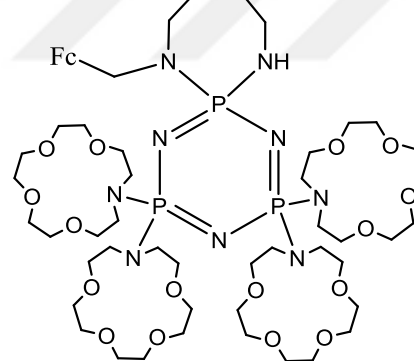
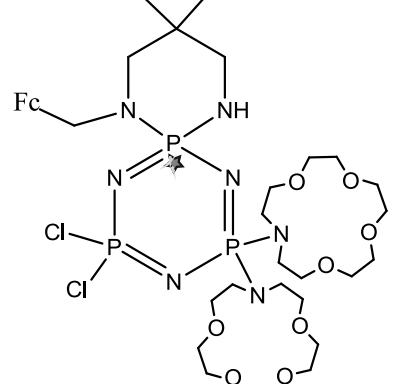
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları (devam)

(8)	
(9)	
(10)	
(11)	

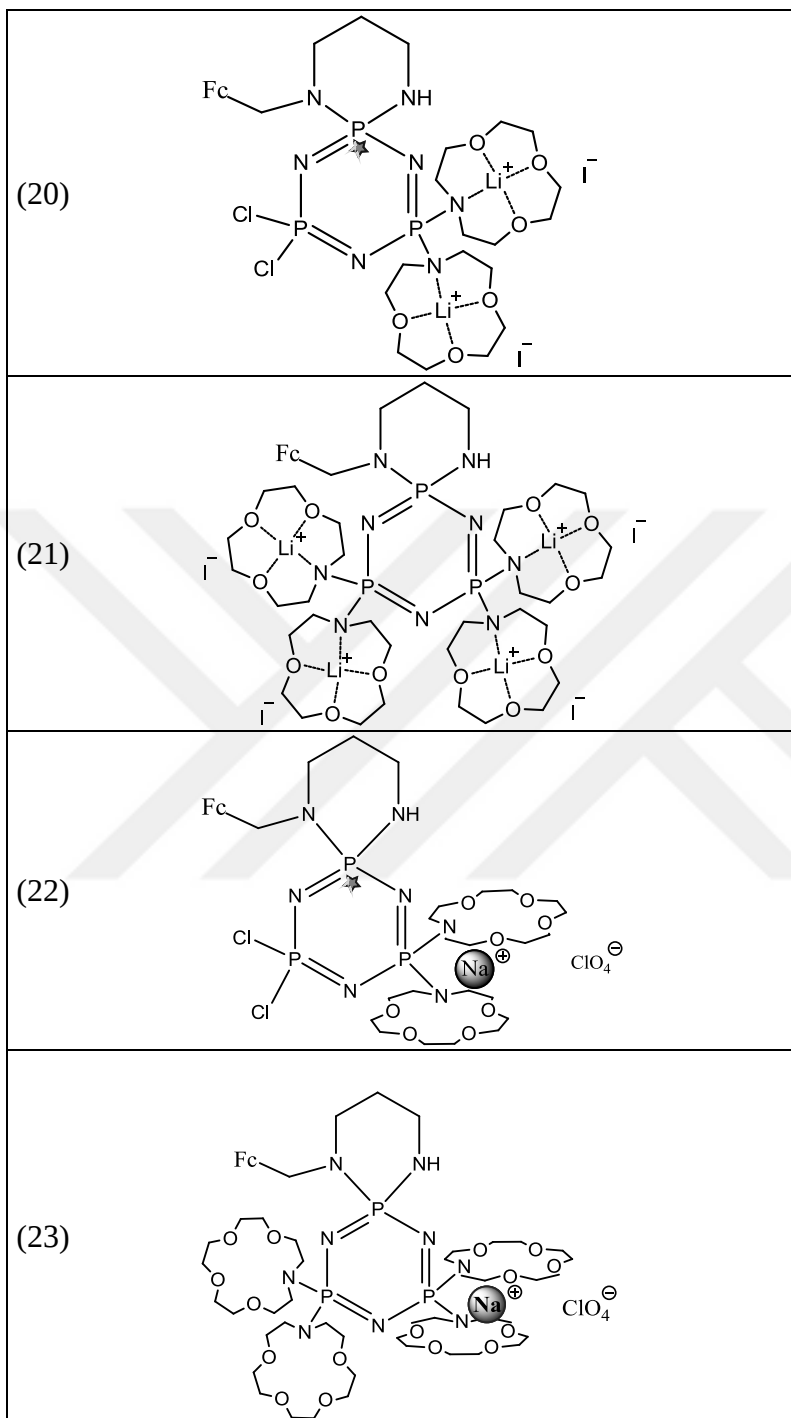
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları (devam)

(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

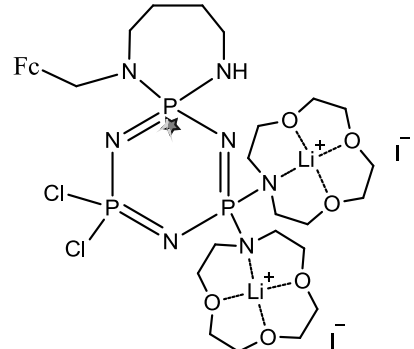
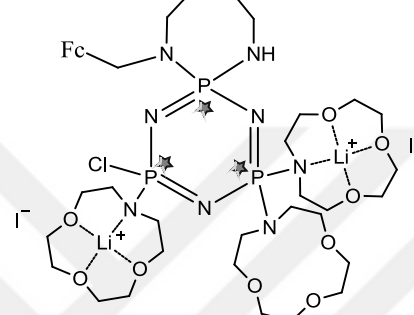
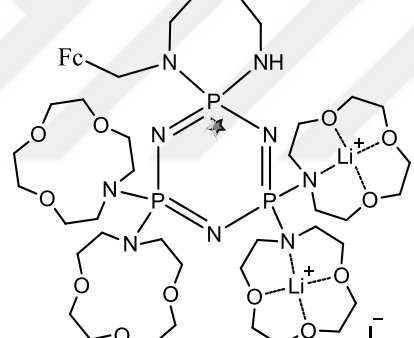
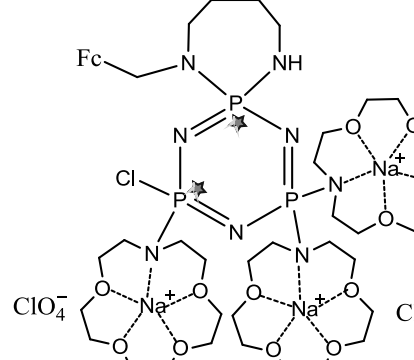
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları (devam)

(16)	
(17)	
(18)	
(19)	

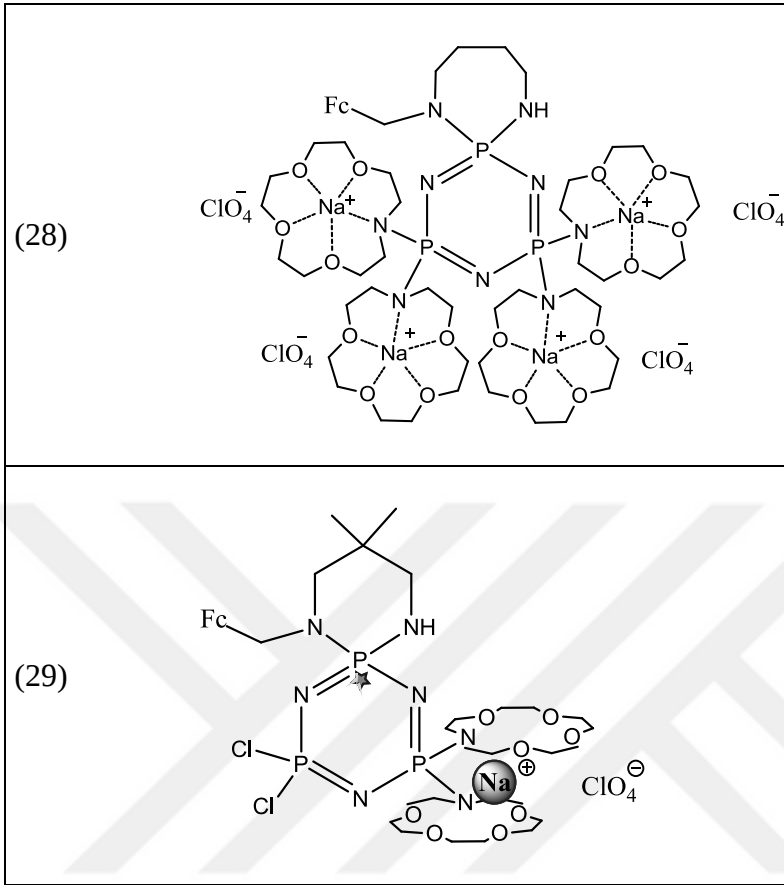
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları (devam)



Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları (devam)

(24)	
(25)	
(26)	
(27)	

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları (devam)



★ Stereojenik fosfor atomlarını göstermektedir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Fosfazenler

Liebig ve Wöhler tarafından 1834'te NH_4Cl ve PCl_5 'in tepkimesiyle anorganik halkalı sistem olan siklofosfazenler elde edilmiştir. Stokes'un 1895 yılında başlayan çalışmaları ile $(\text{NPCl}_2)_n$ bileşikler (n=4, 5, 6 ve 7) elde edilmiş ve halkalı yapıda oldukları tespit edilmiştir. Tekrarlama sayısının (n) 3 ve 4 olduğu halkalı bileşiklerin yüksek verimle elde edildiği çalışmalara 1924 yılında rastlanmaktadır (Allcock 1972). 1960'lerden sonra ise fosfazenler ile olan çalışmalar hız kazanmıştır.

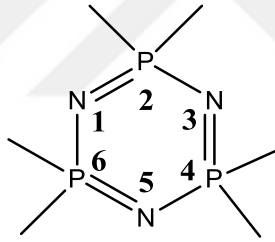
Allcock ve grubunun 1964'te yaptığı bir çalışmada fosfazen halkasının açılarak polimerleştirilmesinden sonra yapıdaki klor atomları ile farklı grupların yer değiştirmesi sonucu ilk poliorganofosfazen bileşikler elde edilmiştir. Bu gelişme ile fosfazen kimyası bilimsel anlamda önemli bir yere sahip olmuştur (Jaeger ve Gleria 1998).

2.2 Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfor-azot bağı içeren bileşiklerin adlandırılmasında farklı sistemler kullanılmıştır. Bunlar; fosfazen, fosfonitril, hidroazofosforin, fosfinimin ya da fosfaza sistemleridir. Günümüzde daha çok kabul göreni ise fosfaza sistemidir (Allcock 1972). Bu sistemde kullanılan bazı kurallar aşağıda belirtilmiştir.

- Fosfazenlerdeki azot ve fosfor atomları N-P şeklinde tek bağı ise fosfazan; N=P şeklinde çift bağı ise fosfazen adı verilir.
- Halkalı yapılarda siklo; oligomerik ya da polimerik yapılar adlandırılırken ise tri, tetra, penta,..., poli ön ekleri kullanılmaktadır.
- Numaralandırma yapılırken azot atomundan başlanır. Önce fosfor atomuna bağı grupların yerleri ve sayısı belirtilir (Şekil 2.1).
- Fosfazen halkasına bağı ligantlar iki dişli ise *spiro*-, *ansa*- ve *bino*- olmak üzere üç farklı ön ek kullanılarak bağlanma şekli ifade edilir.

- Fosfazen halkasındaki bir fosfor atomuna iki dışlı ligant bağlanmışsa *spiro-* eki getirilir.
- Bir fosfazen halkasındaki farklı iki fosfor atomuna çift dışlı ligant bağlanmışsa *ansa-* olarak ifade edilir.
- İki dışlı ligant farklı iki siklofosfazendeki fosforlara bağlanmış ise *bin-* ön eki ile adlandırılması yapılmaktadır.
- Fosfazenlerin geometrik izomerleri adlandırılırken geminal ve non-geminal ifadeleri kullanılır. Non-geminal bileşiklerde *cis* ya da *trans* izomerleri de görülmektedir. *Cis* ve *trans* ifadeleri italik olarak ismin başına yazılır.
- Fosfazenlerin fosforlarının bağ sayısını belirtmek için süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılıp fosfaza terimi eklenir. Çifte bağın sayısı latince belirtildikten sonra *-en* eki ilave edilir. Bu gösterimde **n** fosforun numarası, λ fosfor atomlarının yerini, **m** ise fosforun bağ sayısını belirtmede kullanılır.



Şekil 2.1 Fosfazen bileşiklerinin numaralandırılması

2.3 Fosfazenlerin Sınıflandırılması

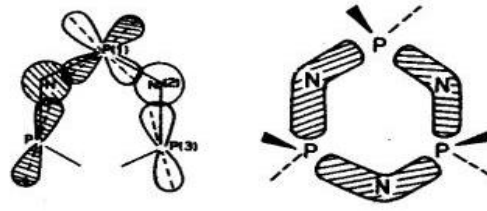
Fosfazenler, tekrar eden grubun $(P=N)_n$ düz zincirli, halkalı ya da polimerik olmasına göre temelde üç sınıfa ayrılmaktadır. Düz zincirli yapılardaki $P=N$ grubundaki P atomuna halojen, alkil, aril, alkoksi, amino grupları bağlı olabilmektedir. Halkalı yapılar ise en az iki, en fazla yirmidört adet $P=N$ bağı içeren bileşiklerden oluşmaktadır. Halkalı fosfazenler trimerik, tetramerik, pentamerik vb. yapılarda olabilmektedir. Ancak en fazla çalışma yapılanlar trimerik ve tetramerik yapılardır. Siklofosfazen bileşiklerinin ilk örneği 1984 yılında sentezlenen $[NP(i-Pr)_2]_2$ (tetrakis(diizopropilamino) siklodifosfazen) bileşiğidir (Baceirado vd. 1984).

Polimer yapılu fosfazenler kendi içlerinde; düz zincirli, lineermatriks, siklomatriks, siklolineer gibi kısımlara ayrılmaktadır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin polimerleri elde edilebilmektedir. Siklofosfazenlerde ısı ile halka açılması ve zincir büyümesi neticesinde düz zincirli yapı oluşmaktadır. Fosfazenlerin ısıya maruz kaldıkları süre uzun olursa moleküllerin çapraz olarak bağlanması ve daha dayanıklı polimerler oluşturması mümkün olmaktadır. İnorganik polimer iskeletine bağlı grupların genelde organik olması polimere çeşitli kimyasal ve fiziksel özellikler kazandırmaktadır.

2.4 Siklofosfazenler

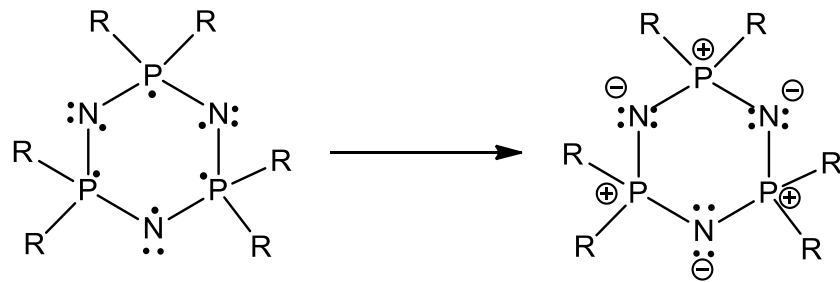
Siklofosfazen bileşikleri tekrarlayan $N=PX_2$ grubu içeren inorganik halkalardır. Liebig ve Wöhler, 1834 yılında fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu ile trimer bileşiğini ilk kez elde etmiştir. Walker ise 1972 yılında PCl_5 ile amonyum tuzlarının yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerdeki (s-TCE, klorbenzen) reaksiyonundan siklofosfazen bileşiklerini $[(NPXY)_n]$ (X, Y: F, Cl, Br, alkil, aril ve diğer organik gruplar; $n= 3-12$) elde etmiştir (Walker 1972). Stokes 1895 yılında, $(NPCl_2)_n$ yapılu bileşiklerden tekrar eden birim sayısının 4, 5, 6 ve 7 olduklarını belirlediği bileşiklerini sentezlemiştir. Ancak, $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ bileşiklerini yüksek verimle elde etmeyi 1924 yılında Schenck ve Römer başarmıştır. 1960 yılından sonra fosfazen kimyası gitgide daha önemli olmuştur (Allcock 1972). Halkalı fosfazenlerin literatürde en fazla çalışılan üyeleri trimer ve tetramerdir.

Siklofosfazenlerin bağ yapısı: 1960 yılında Dewar'a ait ada modeli, fosfazenlerin P-N bağlarını açıklama üzerine yapılan ilk çalışmadır. Bu modelde azotun p orbitalleri ile fosforun d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin lineer kombinasyonları ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluşturduğu söylenmiştir. Buradaki orbital ortogonal yapıda olduğundan, fosfor atomunda π bağı bulunmamaktadır ve π sistemi üç atomlu P-N-P sistemi ile sınırlandırılmıştır (Şekil 2.2). π -Bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olmuş ve bunun sonucu olarak fosfor üzerindeki π elektron yoğunluğu azalmıştır (Dewar vd. 1960).



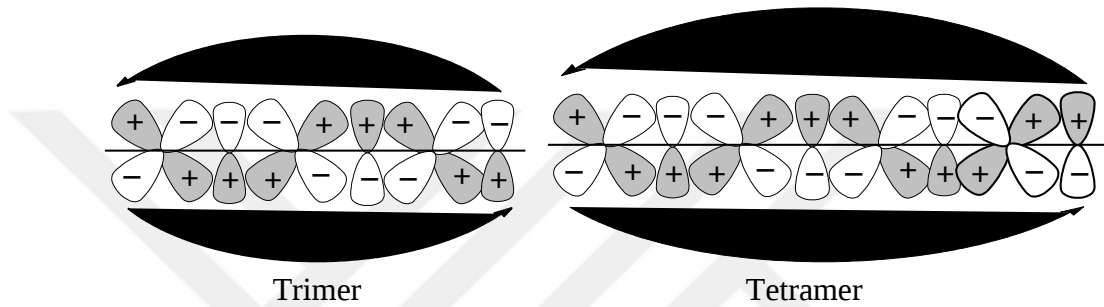
Şekil 2.2 Üç merkezli ada modeli

2005-Yılına kadar fosfazenlerde bulunan bağ yapısı, azot atomunun sp^2 hibritleşmesi yapan p_y orbitali ile fosfor atomunun $d\pi$ (d_{xz} , d_{xy}) üst üste orbital çakışması ile oluşan çift bağ şeklinde olduğu düşünülmekteydi. Fosfazenlere ait elektronik yapı 2005 yılından sonra bazı Zwitteriyonik fosfazen modelleri (Şekil 2.3), bağ yapıcı orbital (natural bond orbitals, NBO) ve topolojik elektron yoğunluk analizleri kullanılarak araştırılmıştır. Bu araştırmalar neticesinde bağ yapıcı orbitallerin doluluk oranları belirlenmiştir. Baskın olan bağın iyonik bağ olduğu topolojik analiz sonuçları ile desteklenmiştir. Ancak bağ tanımının daha doğru olarak yapılabilmesi için negatif hiperkonjugasyonda göz önünde bulundurulmuştur (Chaplin vd. 2005). Fosfazenler için ilk sistematik molekül-orbital yaklaşımı Chaplin ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada siklotrifosfazenler üzerinde yalnız hesapsal analizler değil aynı zamanda kimyasal araştırmalarında dikkate alındığı bildirilmiştir. Bu araştırmalar sayesinde, bağ yapıcı orbitallerin analizi neticesinde bağ tanımında negatif hiperkonjugasyonun etkili rol oynadığı bulunmuştur. Azot atomunun düzlem içi ve düzlem dışı örtüşmemiş orbitalleri ile σ^*_{PN} ve σ^*_{PX} orbitalleri arasındaki etkileşimden negatif hiperkonjugasyon meydana gelmektedir. Zwitteriyonik fosfazen bağ modeli, fosfazenlerdeki π -bağının anlaşılabilmesi için önemliyken yapıdaki fosfor atomundan azota yük aktarımının olması P-N bağına iyonik karakter kazandırmaktadır. Bu, iyonik bağ modelinin bağ modelleri içinde baskın olmasına neden olmaktadır.



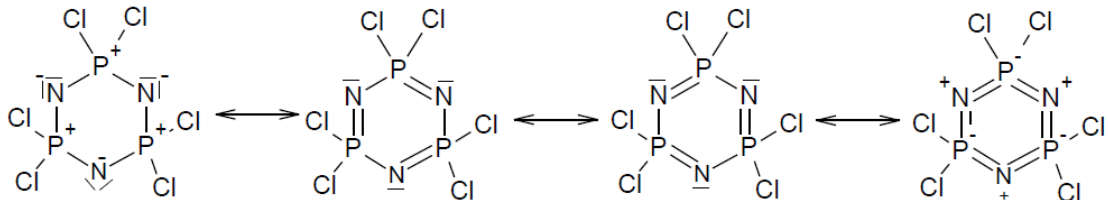
Şekil 2.3 Zwitteriyonik fosfazen modelleri

Dewar yöntemine göre, aromatik delokalizasyonun kesintiye uğramasının nedeni d-orbitallerinin örtüşmesi olarak gösterilmektedir. Çünkü halka oluşması sırasında şekil 2.4'te görüldüğü gibi son azot orbitalinin artı fazı ile ilk fosfor orbitalinin eksi fazı örtüşmektedir. Şekilde de görülen bu örtüşme negatif örtüşmedir. Tetramer bileşiklerinde ise pozitif örtüşme görülmekte ve bunun neticesinde oldukça iyi bir elektron delokalizasyonu vardır (Şekil 2.4) (Allcock 1972).



Şekil 2.4 Trimer ve tetramer halkasındaki d π -p π örtüşmesi

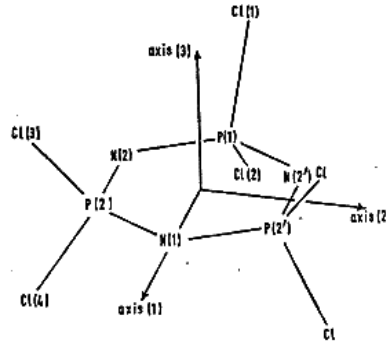
Azot ve fosfor atomları arasında elektronegativite farkına bağlı olarak bu atomların oluşturduğu σ bağının polarlığının büyük olduğu belirlenmiştir. Halka içi etkileşimlerin tümü göz önünde bulundurulduğunda trimer halkasına ait şekil 2.5'te görülen dört rezonans yapı belirlenmiştir (Steiner vd. 2002). Elektron delokalizasyonu sebebiyle fosfazenlerin halkalı yapıları, doğrusal olanlara göre daha kararlı yapıdadır (Allen 1991). π -Bağlarının azotlar üzerine polarizlenmesi, fosfor atomları üzerindeki π -elektron yoğunluğunu azaltmıştır.



Şekil 2.5 Trimer halkasının rezonans yapıları

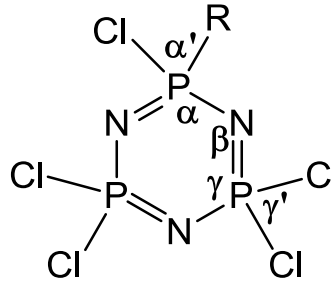
Fosfazenlerin özellikleri, süstitüe gruplar ile önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu grupların halka etrafında simetrik olması bütün fosfor-azot bağ uzunluklarının eşit olmasını sağlamaktadır. Ancak halka üzerinde asimetrik ligantlar varsa bağ uzunlukları farklı olmaktadır (Allen 1994).

Halkalı ve düz zincirli fosfazen bileşiklerindeki P-N bağları kıyaslanacak olursa, halkalı yapının çoklu bağ karakterinde olması nedeniyle düz zincirli fosfazene göre P-N bağı daha kısadır. Bullen'in bildirdiği trimer molekülünün geometrisi şekil 2.6'da görüldüğü gibi düzlemsel ya da düzleme yakın olarak bilinmektedir (Bullen 1971).



Şekil 2.6 Trimerin yapısı

Siklofosfazene bağlı büyük grupların sterik ve elektronik yapıları sebebi ile P=N bağ uzunlukları ve Şekil 2.7'de belirtilen α , α' bağ açıları üzerine etkisi vardır. Genel olarak halkada sterik engelliğe sebep olan süstitüentlerin fosfor atomunun halkanın α' açısını genişlettiği belirlenmiştir. Bununla beraber elektronik etkilerin ise α açının daralmasına sebep olduğu bilinmektedir. Çizelge 2.1'de bununla ilgili bazı bileşiklerin değerleri verilmiştir. Tabloda bağ açıları ve uzunlukları üzerine büyük grupların ve elektronik yapıların etkisi görülmektedir (Yıldız vd. 1999). Ancak bu duruma uymayan yapılar da bulunmaktadır.



Şekil 2.7 Trimerin bağ açılarının simgelenilmesi

Çizelge 2.1 Bazı trimer bileşiklerine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bileşik	Bağ uzunluğu Å			Bağ açısı (°)			
	(R)(X)P-N	N=PCl ₂	Cl ₂ P-N	NPN (α)	XPR (α')	PNP (β)	NPN (γ)
N ₃ P ₃ Cl ₆	-	1,58(3)	-	118,3(2)	101,2(1)	121,4(3)	118,3(2)
N ₃ P ₃ Cl ₅ (OAr)	1,60(1)	1,57(1)	1,58	115,8(1)	104,5(6)	122,5(5)	119,9(9)
N ₃ P ₃ Cl ₅ Ph	1,59(4)	1,55(3)	1,57	117,3(2)	103,5(2)	121,6(2)	118,8(2)
N ₃ P ₃ Cl ₅ (NPPH ₃)	1,60(2)	1,56(2)	1,55	114,4(4)	107,2(1)	122,1(1)	119,6(1)
N ₆ P ₆ Cl ₁₀ C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₂ (bino türev)	1,61(8)	1,58(9)	1,60	117,8(4)	108,3(3)	117,3(4)	120,5(6)
N ₆ P ₆ Cl ₁₀ C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₅ (bino türev)	1,64(3) 1,60(3)	1,54(4) 1,55(3)	1,60 1,62	114,0(2) 115,0(1)	105,0(1) 106,0(1)	120,0(2) 123,0(2)	119,0(2) 119,0(2)

Halkalı fosfazen ve polifosfazenlerde NPN bağ açısı yaklaşık olarak 120° olarak belirlenmiştir. Fosfor atomunun dış açısı bazı bileşiklerde (RNH-P-NHR, Cl-P-Cl ...vb.) 95-104° aralığındadır. Ancak bu açıların 104°'den daha büyük olduğu yapılar da vardır. Bu bileşiklerde sp³ hibritleşmesi yapan bileşiklerdeki NPN açısının 104°'den daha büyük olduğu bulunmuştur. Halka büyüklüğü ve konformasyon etkisi sonucu fosfazen bileşiklerindeki halka azot atomlarının PNP (β) açısının 119,4°-148,6° arasında olduğu belirlenmiştir. Düz zincirli polimerlerde ve halkalı bileşiklerin beşli, altılı, sekizli yapılarında açılar daha büyüktür (Allcock 1972).

Siklofosfazenlerin sentezi: Halkalı fosfazenler içinde fazlaca kullanılan molekül olan klor bağlı siklofosfazen bileşikleri, PCl₃ veya PCl₅ ile amonyum halojenürlerin sym-tetrakloroetan gibi kaynama sıcaklığı yüksek çözücü içerisinde ve sıcaklığın 140-150 °C aralığında tutulduğu reaksiyon ile sentezlenmiştir. Tepkime sonucunda ise halkalı ve

düz zincirli bileşiklerin karışımı oluşmuştur. Tepkimede önce HCl gazı çıkarak düz zincirli yapı oluşmaktadır. Zincir büyümesi ile halkalı türevler oluşmaktadır. Reaksiyon sonucunda halkalı klorofosfazenler toplam ürünün ~%60-70'ini oluşturduğu belirlenmiştir. Ekstraksiyon ile ortamda kalan düz zincirli ve halkalı fosfazenler birbirlerinden ayrılabilmiştir. Ürün karışımında %37 (NPCl₂)₃, %28 (NPCl₂)₄ ve (NPCl₂)_n olduğu bulunmuştur. Saf trimeri karışımdan ayırmak için fraksiyonlu kristallendirme veya fraksiyonlu süblimleştirme kullanılmıştır. Bu metot 1924 yılında bulunmuş ve böylece spesifik klorofosfazenlerin kontrollü olarak elde edilmesinde, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında ve sentez metotlarının geliştirilmesinde yol gösterici olmuştur (Allcock 1972).

Başka bir metotda ise N₃P₃Cl₆ bileşiğinin sentezi için *tris*(metilsilil)amin ve fosforpentaklorür etkileştirilmiştir. Bu reaksiyonda ana ürün olarak N₃P₃Cl₆ veya Cl₃P=NSiMe₃ türevi oluşmuştur. Metilenklorür ortamında 40 °C'taki bu tepkime sonucunda düz zincirli ve halkalı fosfazen türevlerinin karışımı elde edilmiştir. Fosforaniminin olduğu ilk basamaktan sonra zincir büyümektedir. Karışımın ³¹P NMR spektrumu yardımı ile bu reaksiyonda N₃P₃Cl₆ bileşiğinin %76'dan daha fazla verimle olduğu hesaplanmıştır (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

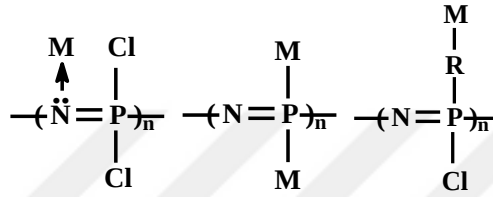
Fosforazidlerden moleküler azotun termal veya fotokimyasal eliminasyonu ile siklofosfazenler elde edilmiştir (Allen 1994). Bu yöntem kullanılarak ilk tamamen süstitüe siklotetrafosfazen, [CH₂(6-*t*-Bu-4-Me-C₆H₂O)₂PN]₄, sentezlenmiş ve yapısı açıklanmıştır (Kommana vd. 2003).

Florofosfazen elde etmekte kullanılan en uygun metot kloro türevlerindeki halojenlerin süstitüsyon reaksiyonlarıdır. N₃P₃Cl₆ ile sodyumflorürün asetonitrildeki tepkimesinden N₃P₃F₆ elde edilmiştir. Bromofosfazen elde etmek için fosfor (III) bromür ve amonyumbromür kullanılmıştır. İyodofosfazenlerin ise hidridofosfazenler ile iyodürün reaksiyonu sonucu elde edildiği bildirilmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

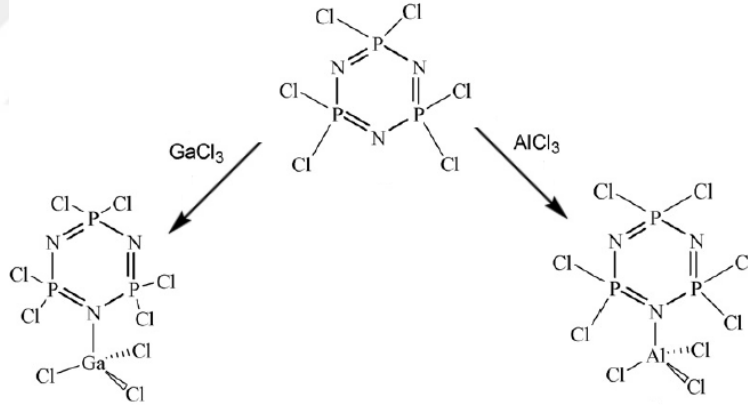
Siklofosfazenlerin sentezini etkileyen faktörler: Emsley ve Udy, 1971 yılında yaptığı bir çalışmada siklofosfazenlerin sentezini etkileyen faktörleri; çözücü, sıcaklık, katalizör ve kullanılan reaktifler olarak bildirmiştir. Tepkimede kullanılan çözücü miktarının reaksiyon ürünlerini değiştirdiği belirlenmiştir. Örneğin, tepkimenin seyreltik çözücü ortamında yapılmasının oluşan ürünlerin halkalı olma olasılığını artırdığı belirtilmiştir. Yine fosfazen sentezlerinde kullanılan çözücülerin, PCl_5 ile tepkime vermesi ve PCl_5 'i iyi çözmesi gerekmektedir. Çözücünün kaynama noktası ise $120^\circ C$ 'ın üzerine çıkmamalıdır. Kaynama noktası bu değerin üzerinde bir çözücü kullanıldığında tepkimenin çok yavaş yürüdüğü ve daha çok düz zincirli ara ürünlerin oluştuğu bildirilmiştir. Söz konusu şartları sağlayan birkaç çözücü; s-tetrakloroetan, o-diklorobenzen, 1,2,4-triklorobenzen ve klorlanmış hidrokarbonlardır. Bileşikler çözücüsüz ortamda da oluşabilir fakat çözücü varlığı reaksiyon veriminde önemli bir artışa neden olmaktadır. Çözücülerden klorobenzenin reaksiyon süresini uzattığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda reaksiyon için en uygun çözücünün tetrakloroetan olduğu ancak bu çözücünün kullanımı ile reaksiyonlarda hidroklorik asit açığa çıktığı ve bir miktar çözücünün kaybolmasına neden olduğu bulunmuştur. Siklofosfazen sentezinde etkili bir diğer faktör ise sıcaklıktır. Tepkime sırasında sıcaklığın genel olarak $150^\circ C$ civarında olması tercih edilmektedir. Bu sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda reaksiyon hızının azaldığı ve baskın olarak düz zincirli ara bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Katalizör etkisini araştırmak için yapılan çalışmalarda Fe, Al, Ge, Zn gibi metaller ve bunların metal klorürlerinin katalizör olarak kullanıldıkları reaksiyonlar da muhtemel metal-N bağlarının oluşmasından dolayı halkalı yapıların oluşumunun azaldığı bulunmuştur. Ayrıca, reaksiyonlarda yüzey alanının büyük olmasının reaksiyonu oldukça hızlandırdığı belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak tepkime ortamında NH_4Cl 'ün çözünmeden kalması ve tepkimenin NH_4Cl yüzeyinde meydana gelmesi olarak gösterilmektedir (Emsley ve Udy 1971).

Metallosiklofosfazenler: Siklofosfazendeki azot atomları baziktir ve Lewis asitleri ile tepkime verebilmektedir. Halkadaki fosfor atomlarındaki substitüe gruplara bağlı olarak azot atomlarının Lewis bazlığı değişebilmektedir. Ayrıca, siklofosfazenlerin halka büyüklüğünün artmasının ligantın daha esnek yapıda olmasına neden olduğu bulunmuştur. Literatürde metal içeren siklofosfazenler bu yaklaşım kullanılarak

hazırlanmıştır (Chandrasekhar vd. 2007). Kompleksleşme reaksiyonları, halkadaki bağlı grupların çeşidine, sayısına ve bağlanma pozisyonlarına göre değişim göstermektedir. Siklofosfazen türevlerine metalin bağlanmasının üç farklı şekilde olduğu bilinmektedir (Şekil 2.8). Bunlardan ilki fosfazen halkasının azot atomundaki elektron çiftlerinin kullanılması ile metalin bağlandığı yapılardır (Allen vd. 1977, O'Brien vd. 1979). Bu bağlanmaya yakın bir tarihte Heston ve ekibinin yaptığı bir çalışmada elde edilen Lewis asidi bağlanmış siklofosfazenler ($N_3P_3Cl_6 \cdot AlCl_3$ ve $N_3P_3Cl_6 \cdot GaCl_3$) şekil 2.9'da örnek olarak verilmiştir (Heston vd. 2005).



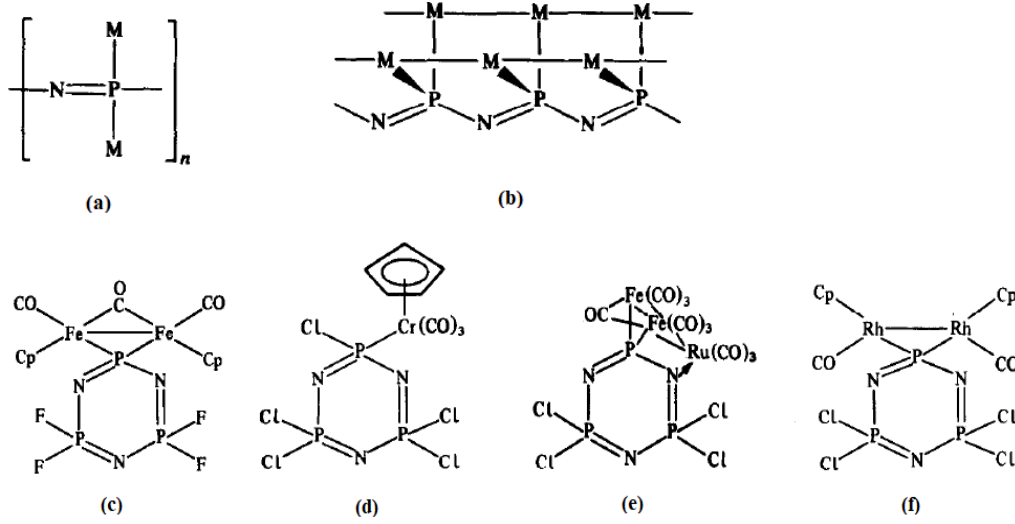
Şekil 2.8 Metallerin siklofosfazen halkasına bağlanma şekilleri



Şekil 2.9 Siklofosfazene azot üzerinden metal bağlanması

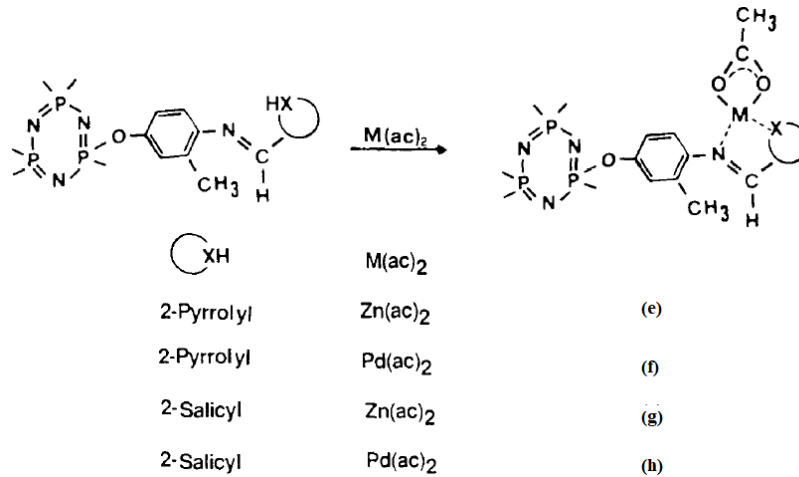
Fosfazen halkasına diğer bir bağlanma şeklinde de halkadaki fosfor atomunun metal ile kovalent bağ yaptığı görülmektedir. Fosfor atomu üzerinden geçiş metallerine bağlı fosfazen halkaları veya zincirleri içeren bileşikler 1979-1985 yılları arasında Greigiger, Wagner, Suszko ve Ridingin isimli bilim insanları tarafından elde edilmiştir. Bu alandaki çalışmalar ilk zamanlarda özellikle halkalı trimerik veya tetramerik fosfazenler ile olmasına rağmen sonraki yıllarda şekil 2.10'daki yüksek polimerik analoglar (a) ve

(b) ile de devam etmiştir. Sentezlenen bazı bileşikler (c-d) şekil 2.10'da verilmiştir (Alcock 1987).



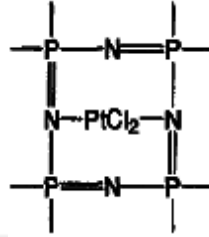
Şekil 2.10 Fosfor-metal kovalent bağlarına örnekler

Metallerin fosfazen halkasına bağlanma şekillerinden sonuncusu olan; fosfor atomuna bağlanan ligant üzerindeki fonksiyonlu grup ile metalin kompleksleşmesi çok sayıda örneği bulunan türevlerdir. Örnek olarak aldimino fosfazen türevlerinin Pd (II), Pt (II) veya Zn (II) tuzuyla reaksiyona girmesi sonucunda oluşan metal kompleksleri verilebilir (Şekil 2.11) (Bertani vd. 1989).



Şekil 2.11 Fosfazenlerde ligant üzerinden metal bağlanması

Tetramere metal bağlanmasında trimerde rastlanılan durumlara ilave olarak halkada karşılıklı duran iki azot atomunun aynı metal ile koordinasyona girdiği bir örnek şekil 2.12’de görülmektedir. Polar çözücünde $N_4P_4Me_8$ bileşiği ile platin veya kobalt metalleri kompleks oluşturmaktadır. Oluşan $N_4P_4(NHMe)_8.PtCl_2$ yapısında metal halkada karşılıklı duran azot atomları ile *cis* pozisyonunda bağlanmıştır (Şekil 2.12).



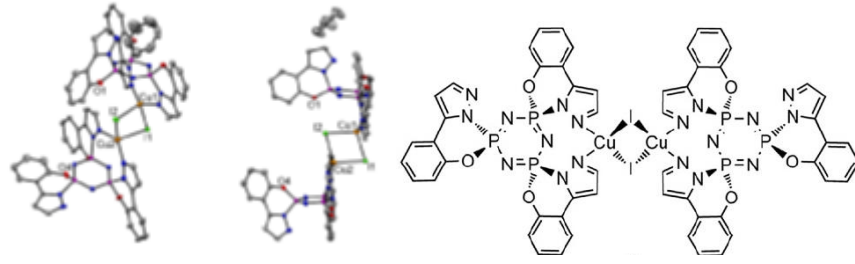
Şekil 2.12 Tetramerin koordinasyon bileşiği

Metallerin siklofosfazen halkasına bağlanmasında kabaca iki yön vardır. Bunlar halka dışı (exo) ve halka içi (endo) yönler olarak belirtilebilir (şekil 2.13).



Şekil 2.13 Fosfazen halkasında metal bağlanma yönlerinin gösterimi

Endotopik fosfazenlerin kompleksleri, fosfazen halkası ile metal arasında yük transferi ile farklı fotokimyasal özelliklere sahip olmaktadır. Birçok fosfazenin metal komplekslerinde metal halka dışındaki atomlardan bağlanırken bazı yapılarda metalin halka içindeki atomlarla bağ yaptığı gözlenmiştir. Kajiya ve ekibinin yaptığı bir çalışmada pirazol grubu ile fosfazen halkasının arasındaki P-N bağının rotasyonu sayesinde endotopik bağlı siklofosfazen yapıları sentezlenebilmiştir (Şekil 2.14) (Kajiya vd. 2017).



Şekil 2.14 Pirazol grubu içeren fosfazene metalin endotopik bağlanması.

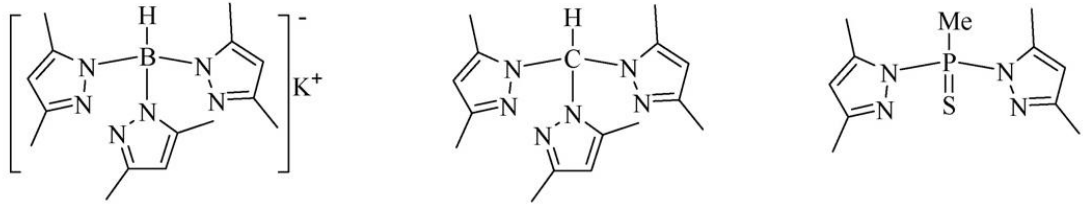
Trimer halkasındaki fosfor atomuna bağlanan pirazol, hidrazin, hidroksipiridin, piridilamin ve amin gibi bileşikler kompleksleşme tepkimeleri verebilmektedir. Bu gibi ligantların ve metal komplekslerinin incelenmesi ile ilgili yapılan bir çalışmada bağlı ligantlara göre siklofosfazen bileşikleri aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır (Chandrasekhar vd. 2007):

- Pirazolsiklofosfazenler
- Siklofosfazen hidrazitleri
- Piridiloksisiklofosfazenler
- Piridilaminosiklofosfazenler
- Aminosiklofosfazenler

Fenantrolin substitüe siklofosfazenler (Ainscough 2007), ferrosenilfosfazenler (Asmafiliz vd. 2009), taç eter bağlı siklofosfazenler (Asmafiliz vd. 2009, Harmjanz vd. 2004) de bu kapsamda incelenecektir.

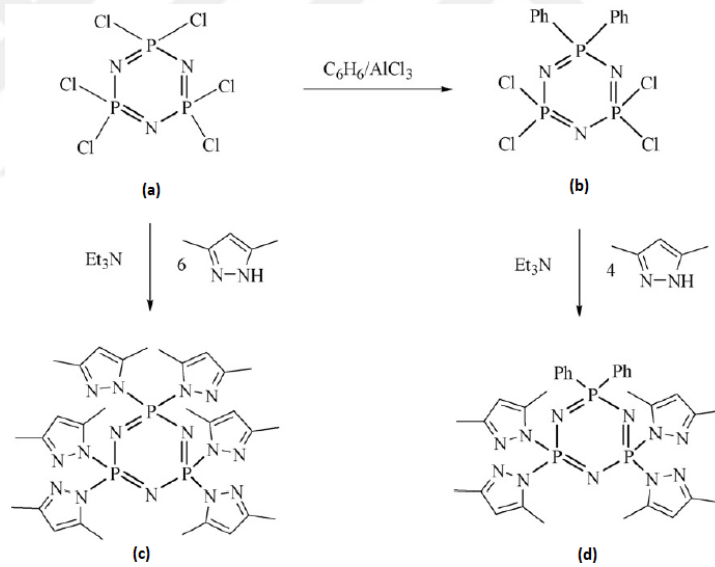
2.4.1 Pirazolsiklofosfazenler

Pirazol koordinasyon kimyasında çok kullanılan ligantlardandır. –NH grubunun bor, fosfor ve karbon gibi atomlara bağlanabilmesi pirazolün önemini artırmaktadır. Pirazol içeren ilk bileşik Trofimenko ve ekibi tarafından sentezlenen poli(pirazol)borattır (Şekil 2.15) (Trofimenko 1993). Bor, karbon ve fosfor içeren polipirazol ligantlarını bulunduran bileşikler; koordinasyon, organometalik ve biyoinorganik kimya alanlarında önem arz etmektedir.



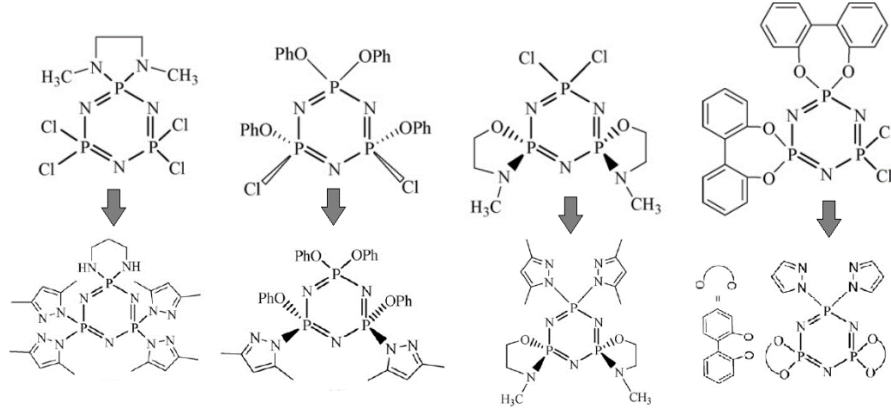
Şekil 2.15 Bor, karbon ve fosfor bağlı polipirazol ligantları

Şekil 2.16’da bazı pirazol süstitüe siklofosfazen bileşikleri görülmektedir. Yapılan bir çalışmada 1 mol siklofosfazene (a) karşılık 6 mol pirolün trietilaminli ortamda etkileştirilmesi ile (c) bileşiği sentezlenmiştir. Farklı bir reaksiyonda ise $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin benzen ile $AlCl_3$ varlığında etkileşmesi ile geminal $N_3P_3Ph_2Cl_4$ (b) bileşiği sentezlenmiştir. Oluşan (b) bileşiğinin pirazol ile reaksiyonunda tamamen süstitüe fosfazen bileşiği (d) sentezlenmiştir (Şekil 2.16) (Chandrasekhar vd. 2007).



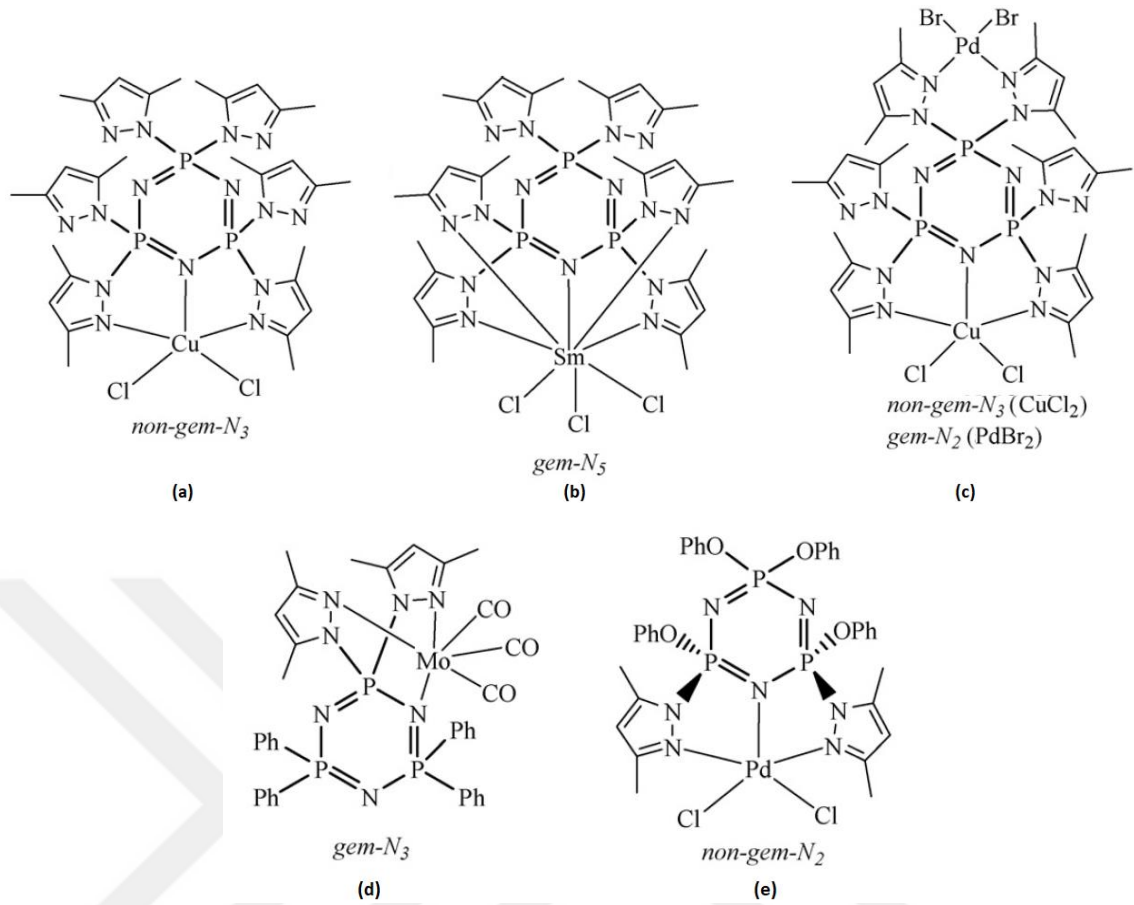
Şekil 2.16 Pirazolsiklofosfazenlerin sentezi

Kısmen süstitüe fosfazen bileşiklerindeki klor atomlarının farklı gruplar ile olan yer değiştirme tepkimeleri sonucunda çeşitli bileşikler elde edilmektedir. Bu bileşiklerden bazılarına pirazolün bağlandığı türevler şekil 2.17’de görülmektedir. Bu şekilde elde edilmiş farklı birçok pirazolsiklofosfazen bileşiği sentezlemek mümkün olmuştur.



Şekil 2.17 Pirazolsiklofosfazen örnekleri

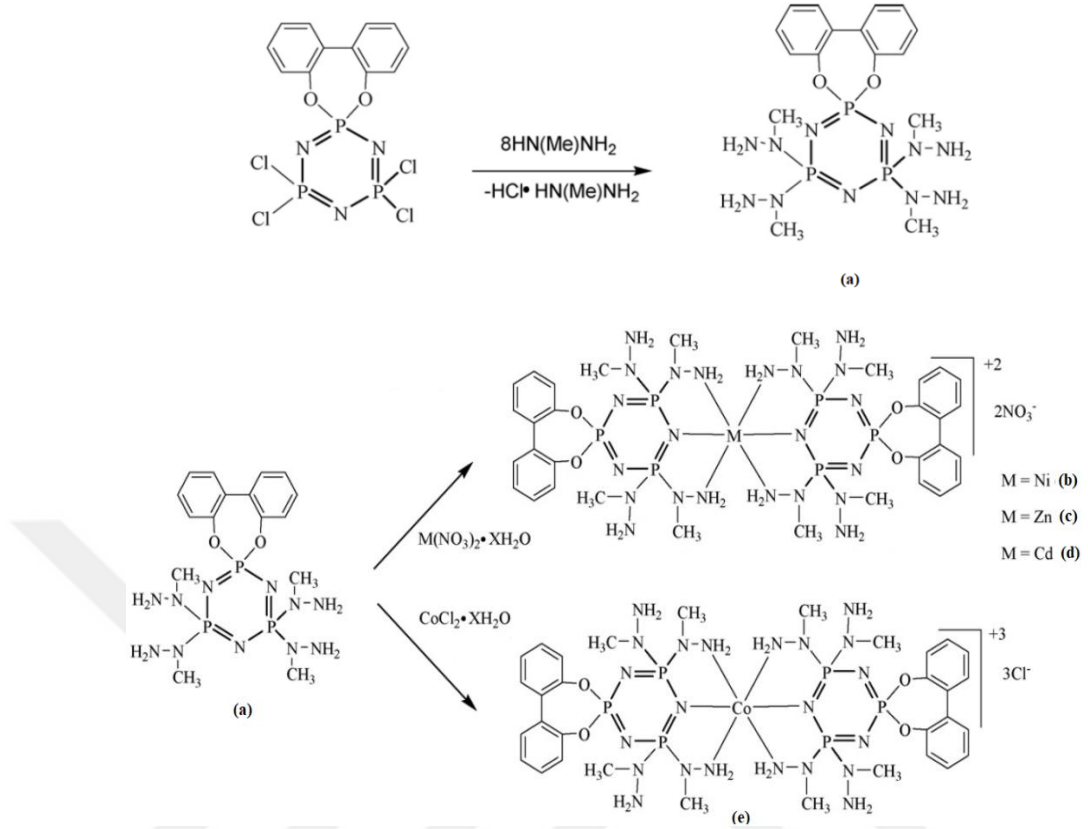
Pirazol süstitüe fosfazen bileşiklerinin metal kompleksleri şekil 2.18’de görölmektedir. Non-gem-N₃ (a) bileşiğinde metal iyonu pirazol halkasının iki azot atomu ve siklofosfazen halkasının bir azot atomu metal ile koordinasyona girmiştir. Toplamda 5 üyeli şelat yapısı oluşmuştur. Maksimum koordinasyon sayısına samaryum kompleksinde ulaşılmış olup liganttan gelen 5 azot atomu kompleksin oluşumunda kullanılmıştır. Bir koordinasyon bileşiğinde iki farklı metalin bulunduğu bileşik (c) de görölmektedir. Bu yapıya heterobimetalik kompleks denilmektedir ve bileşikteki metal iyonlarından Cu(II) üç azot atomuna, Pd(II) ise iki azot atomuna bağlanmıştır (Chandrasekhar vd. 2007). Aynı metalin bir ligantın ayrı iki kısmıyla kompleks oluşturması ile homobimetalik kompleks adı verilen yapı oluşmaktadır. Homobimetalik komplekse örnek olarak Byun ve arkadaşlarının sentezlediği N₃P₃(3,5-Me₂Pz)₆.2ZnCl₂ bileşiği verilebilir (Byun vd. 1996).



Şekil 2.18 Pirazolsiklofosfazen-metal kompleksleri örnekleri

2.4.2 Siklofosfazen hidrazitleri

Koordinasyon kimyasında makrosiklik, kriptand ve dendrimer yapılarında substrat olarak kullanılan fosfahidrazitler son yıllarda önemli hale gelen bileşikler olmuşlardır. Siklofosfazene bağlı hidrazitlerin üzerindeki NH₂ gruplarının metal iyonları ile koordinasyona girdikleri bir çalışmada bildirilmiştir. Şekil 2.19’da verilen süstitüe-fosfazen bileşiğinin (a; L) Co(III), Zn(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları ile kompleksleri sentezlenmiştir. Bu yapıların hepsinde iki siklofosfazen halkası arasında bir metal iyonu bulunmaktadır (2:1, L:M). Homoleptik kompleksler [L₂M]²⁺.2(NO₃)⁻ (M= Ni, Zn, Cd) ve [L₂M]³⁺.3(Cl)⁻ şeklinde belirlenmiştir. Bu tür yapılarda tek bir siklofosfazen halkasına metalin bağlandığı bileşikler oluşmamıştır. Tüm komplekslerde bir metal iyonunun her iki halkanın birer azotu ve geminal N-metilhidrazinlerin –NH₂ grupları ile koordinasyona girdiği görülmüştür. Metal iyonunun bozulmuş oktahedral geometride olduğu bulunmuştur (Chandrasekhar vd. 2007).

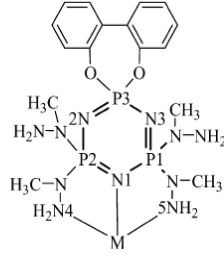


Şekil 2.19 (a) bileşiğinin sentezi ve metal iyonları ile kompleksleşme reaksiyonları

Pirazolsiklofosfazenlerin metal komplekslerinin aksine hidrazitler ile oluşturulan komplekslerde N_3P_3 halkası düzlemsellikten sapmaz. Sentezlenen ligant ve komplekslerin yapısal parametreleri çizelge 2.2’de verilmiştir. Komplekslerin (b-e) ligant (a) ile yapısal karşılaştırması şunları ortaya koyuyor:

- Tüm komplekslerde ortalama P – N bağ uzunluğu, (a) bileşiğinkinden daha uzundur. En uzun P – N bağı ise Co (III) kompleksinde (e) görülmektedir.
- Tüm komplekslerdeki M-N bağ uzunluğu neredeyse aynıdır.

Çizelge 2.2 (a-e) yapıları için bağ uzunlukları (Å)

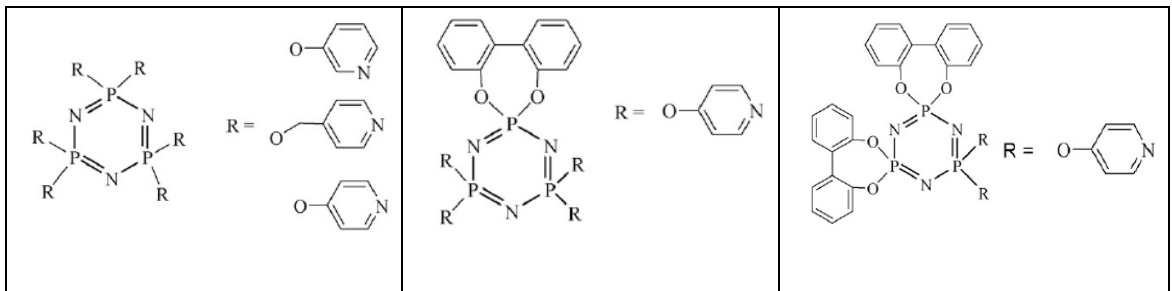


	P1-N1/P2-N1	P1-N3/P2-N2	P3-N2/P3-N3	M-N1	M-N4	M-N5
a	1.572(6)	1.591(5)	1.550(6)	–	–	–
e	1.649(12)	1.582(15)	1.569(14)	1.993(12)	1.940(12)	1.946(11)
b	1.622(4)	1.593(4)	1.566(4)	2.135(30)	2.100(40)	2.106(4)
c	1.617(16)	1.596(16)	1.572(17)	2.189(15)	2.155(17)	2.159(17)
d	1.612(3)	1.584(4)	1.576(4)	2.428(30)	2.309(4)	2.367(4)

2.4.3 Piridiloksisiklofosfazenler

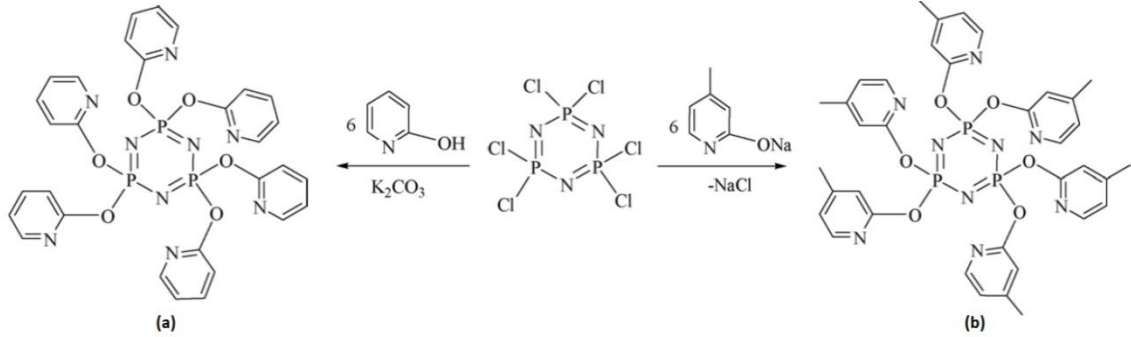
Piridiloksisiklofosfazenler, piridin ligantlarının oksijen atomları üzerinden siklofosfazenin fosfor atomlarına bağlandığı koordinasyon ligantlarıdır. Bazı piridiloksisiklofosfazenlere örnekler çizelge 2.3’de verilmiştir. Bu bileşikler metaller ile oluşturduğu komplekslerde farklı bağlanmalar gösterebilmektedir (Chandrasekhar vd. 2007).

Çizelge 2.3 Piridiloksisiklofosfazen örnekleri



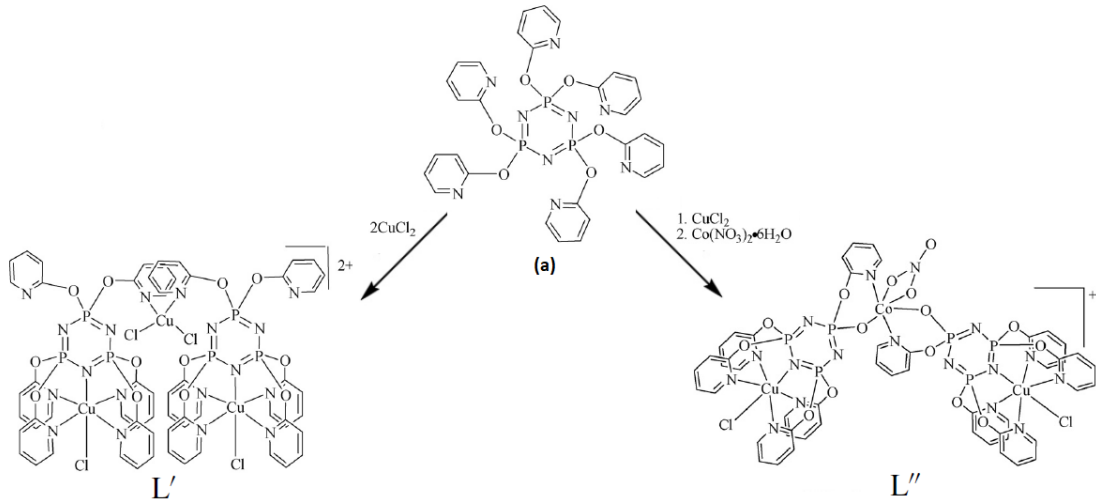
Piridiloksisiklofosfazenler daha önceki yıllarda keşfedilmiş olmalarına rağmen ligant özellikleri son yıllarda farkedilebilmiştir. Bu ligantlardan şekil 2.20’de görülen (a) bileşiğinin trimer ile K_2CO_3 bazı varlığında hidrokspiridinlerin etkileştirilmesiyle elde

edilmektedir. Bileşik (b) ise trimer ile hidroksipiridinlerin sodyum tuzlarının tepkimesi sonucu oluşmuştur.



Şekil 2.20 Piridilsiklofosfazenlerin sentezi

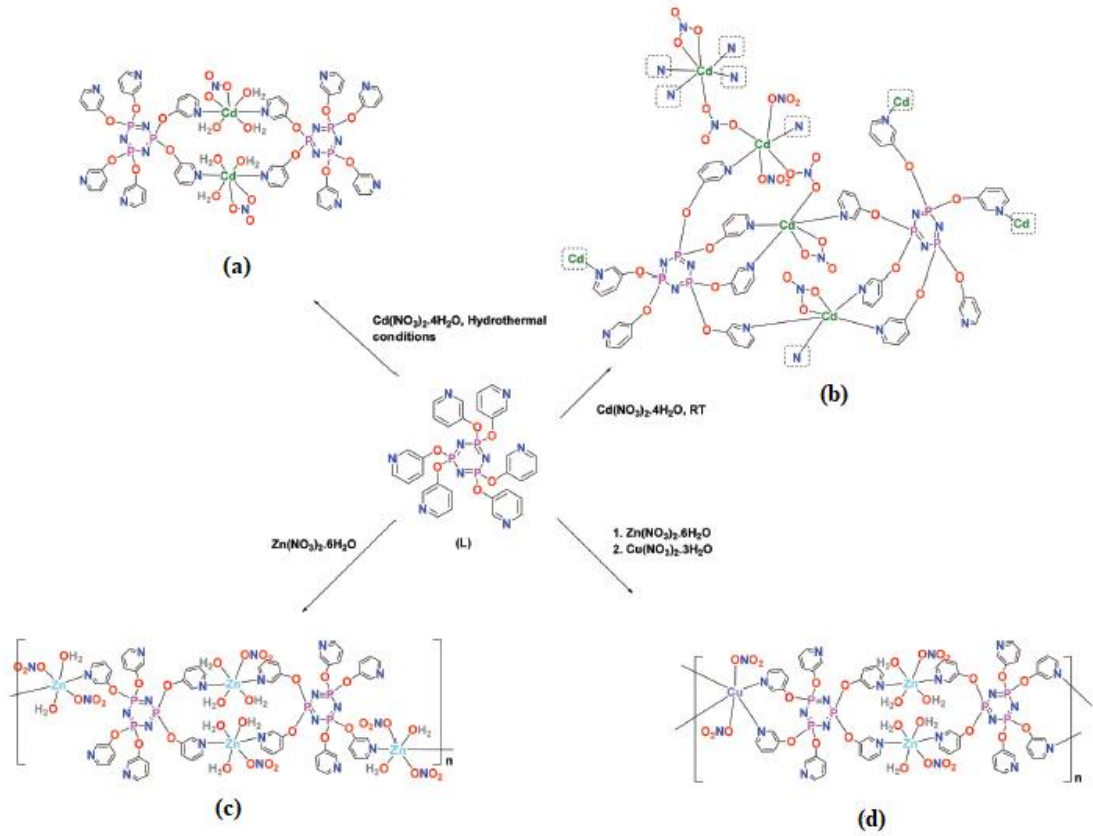
Piridiloksisiklofosfazen ligantlarının metal kompleksleri şekil 2.21’de verilmiştir. Bileşik (a) ile CuCl_2 (1:2 stokiyometrik oranda) kullanılarak trinükleer L' kompleksi sentezlenmiştir. Bu kompleks CuCl_2 köprülü dimer bir yapıya sahiptir. İki fosfazen halkası CuCl_2 ile birbirine bağlanmış ve her bir halkada altılı koordinasyonlu Cu(II) metali vardır. CuCl_2 ile $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve (a) bileşiği 1:1 stokiyometrik oranında kullanıldığında ise L'' kompleksi elde edilmiştir (Ainscough ve Brodie 2006).



Şekil 2.21 Piridiloksisiklofosfazenlerin kompleksleşme tepkimeleri

Narayan ve çalışma arkadaşları, heksakis(3-piridiloksi)siklofosfazenin +2 yükseltgenme basamağına sahip metal iyonlarına yönelik koordinasyon bileşikleri konusunda

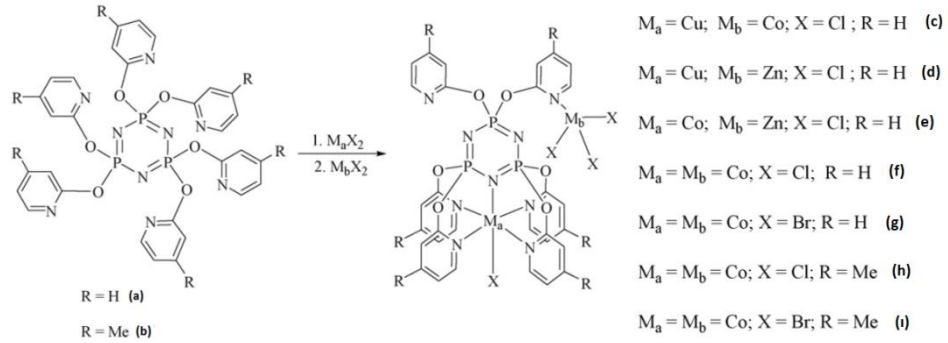
çalışmışlardır (Şekil 2.22). Bu çalışmada siklofosfazenin çinko ve kadmiyum kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen çinko kompleksleri (c ve d) tek boyutlu koordinasyon polimeri iken kadmiyum kompleksleri (a) iki boyutlu koordinasyon polimeridir. Diğer kadmiyum kompleksi (b) ise metal-makrosiklik yapıdadır. Bu dört kompleksin ortak özelliği, bir çift siklofosfazen ligantının geminal piridiloksi süstituentler aracılığıyla oluşturulmuş 20 üyeli bimetal makrosiklik yapıda olmalarıdır. Hekzakis(3-piridiloksi)siklofosfazen ve bunların metal komplekslerindeki P-N bağı uzunluklarının birbirlerine yakın olması, siklofosfazen yapı iskeletinde bulunan koordinasyon piridiloksi gruplarının esneklikleri ile açıklanmaktadır (Narayan vd. 2016).



Şekil 2.22 Piridiloksisiklofosfazenlerin kompleksleşme ve polimerleşme tepkimeleri

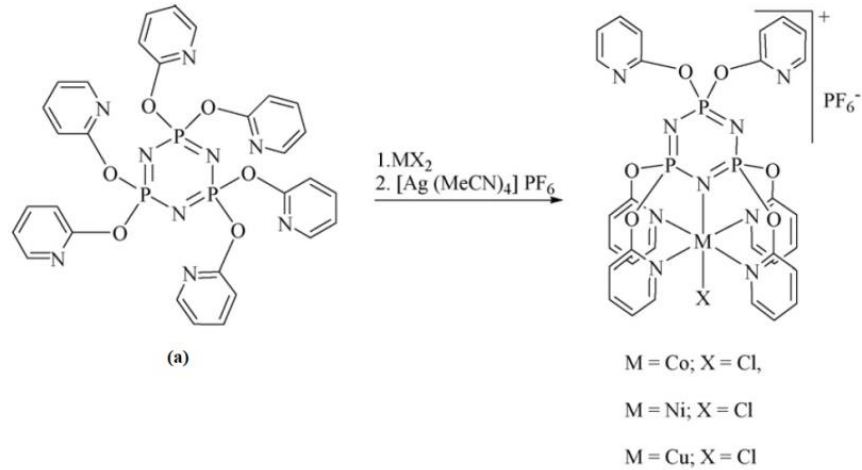
Hekzakis(piridiloksi)siklofosfazenlerin ardışık metallenmesi ile oluşan kompleks yapıları şekil 2.23'de görülmektedir. Bu maddelerde iki tip kompleks mevcuttur. M_a yapısında gem-N₅ içeren altılı koordinasyon; M_b ise piridiloksinin azotuyla bağlı tetra-koordine yapıdır. Beş koordinasyonlu (3N, 2Cl) kompleksler ise (a) ya da (b)

ligantlarının 1:1 oranında CuCl_2 veya CoBr_2 ile reaksiyonunda ise beş koordinasyonuyla oluşmaktadır. Bu kompleks non-gem- N_3 şeklindedir (Chandrasekhar vd. 2007).



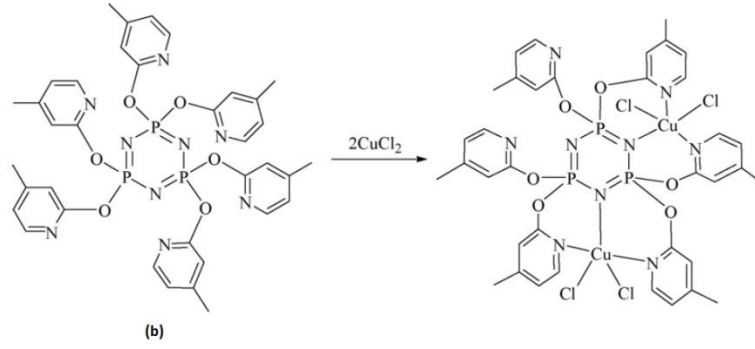
Şekil 2.23 Piridiloksisiklofosfazenlerin farklı metallerle tepkimeleri

Metallerin klorür tuzu ile (a) bileşiğinin 1:1 stokiometrik oranında $[\text{Ag}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ varlığında gerçekleşen reaksiyonları sonucunda şekil 2.24’de görülen metal kompleksleri elde edilmiştir. Bu yapıda altı koordineli metal iyonu 5N ve 1Cl koordinasyon çevresine sahiptir (Chandrasekhar vd. 2007).



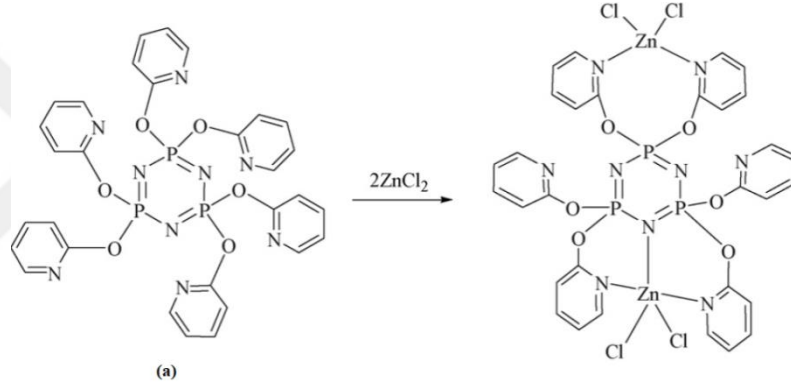
Şekil 2.24 Piridiloksisiklofosfazenlerin metal kompleks oluşum tepkimeleri

Şekil 2.25’de verilen nötral 1:2 (ligant: metal) kompleksi, (b) ligantı ile CuCl_2 ’nin reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Bu yapıdaki her iki bakır kompleksi beş koordinasyonlu (3N, 2Cl non-gem- N_3) olup fosfor atomuna bağlı piridiloksi gruplarının azotları ve fosfazen halkasının azotu ile koordine olmuştur (Chandrasekhar vd. 2007).



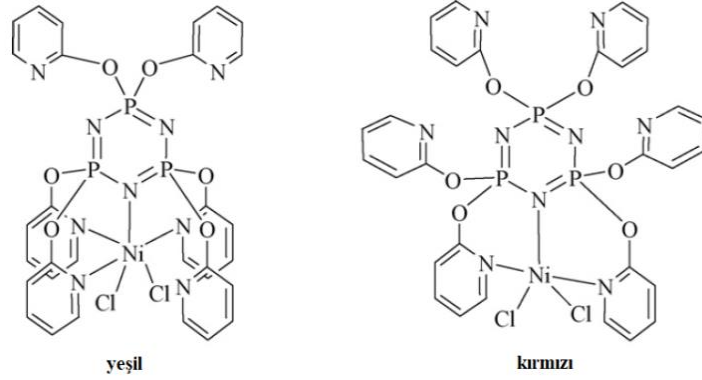
Şekil 2.25 Piridiloksisiklofosfazenlerin Cu kompleksinin oluşum tepkimeleri

Şekil 2.26'daki kompleks (a)'nın 2 eşdeğer ZnCl_2 reaksiyonu ile iki metal merkezli kompleks oluşmuştur. Bir ZnCl_2 kısmı non-gem- N_3 şeklinde bağlanırken diğeri gem- N_2 şeklinde bağlanmıştır (Chandrasekhar vd. 2007).



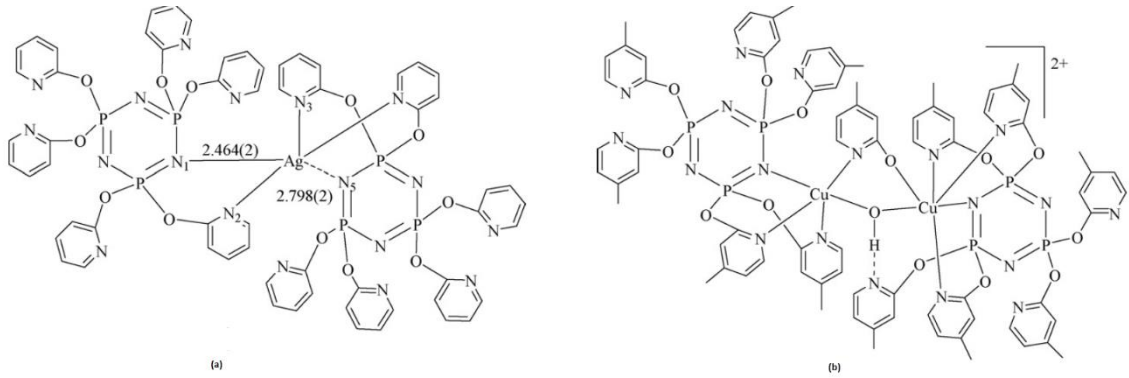
Şekil 2.26 Çinko ile piridiloksisiklofosfazenin komplekleşme tepkimesi

Bir diğer çalışmada ise (a) bileşiği ile NiCl_2 reaksiyona girmiş ve oluşan altı koordinasyonlu Ni(II) kompleksi yeşil renkli iken beş koordinasyonlunun kırmızı renkte olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.27). Yeşil komplekste üç adet piridiloksi azot atomu ile fosfazen halkasının bir azot atomu NiCl_2 ile koordinasyona girerken; kırmızı komplekste, piridiloksinin iki azot atomu ve fosfazen halkasının bir azot atomu NiCl_2 ile koordinasyon bileşiği oluşmuştur (Chandrasekhar vd. 2007).



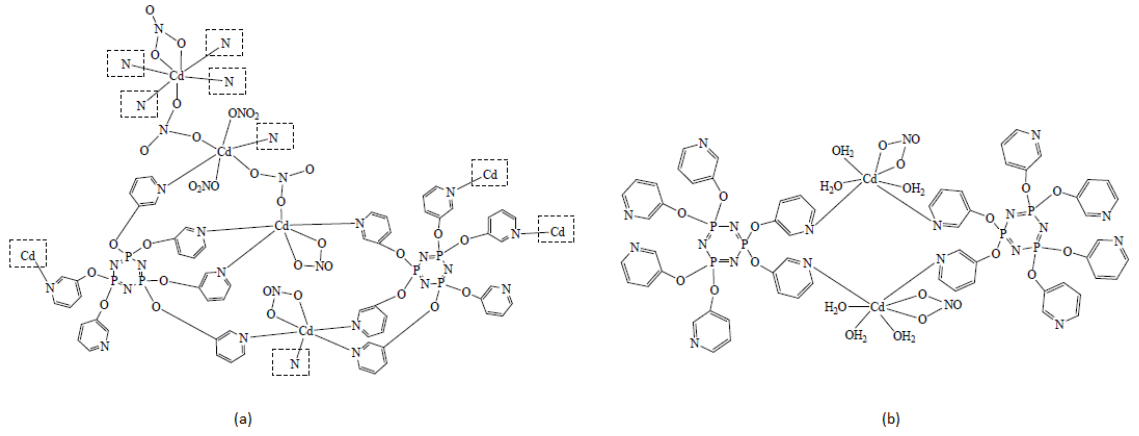
Şekil 2.27 Nikel kompleksleri

Siklofosfazen ligantının iki adedinin Ag(I) köprüsü ile birbirine bağlanmasıyla şekil 2.28'deki (a) kompleksi oluşmaktadır. Metal iyonu halkaların her birine birer halka azotundan bağlanmakta ve diğer üç koordinasyonu ligantlardaki piridiloksinin azotundan sağlanmaktadır. Benzer şekilde hazırlanan bakır kompleksindeki Cu(I) iyonunun Cu(II)'ye yükseltgenmesi ile (b) kompleksi oluşmuştur. Bu bileşikte iki ayrı liganta bağlı Cu(II) iyonları μ -OH köprüsü ile birbirine bağlanmıştır (Chandrasekhar vd. 2007).



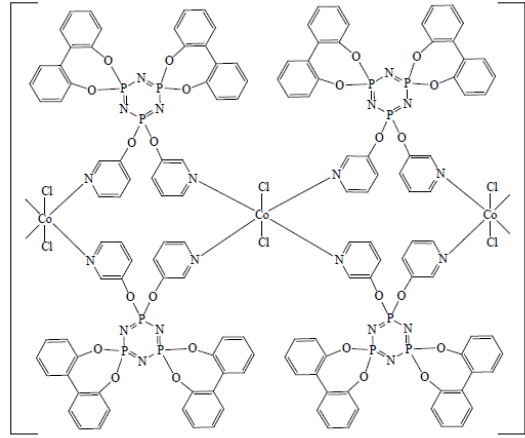
Şekil 2.28 Piridiloksisiklofosfazenlerin bakır(II) kompleksleri

Nikovskii ve ekibi yaptıkları bir çalışmada metal iyonu içeren fosfazen polimerleri elde etmiştir. Bu çalışmada dikkat çektikleri bir nokta, trimer halkasına bağlı pridiloksi gruplarının en fazla 5 tanesinin metal ile kompleks oluşturduğudur (Şekil 2.29). Bununla beraber diğer bimoleküler komplekste (b) koordinasyon sayısı iki olup metal piridiloksi grupları azot atomlarından bağlanmıştır (Nikovski vd. 2018).



Şekil 2.29 Bimoleküler kadmiyum kompleksleri

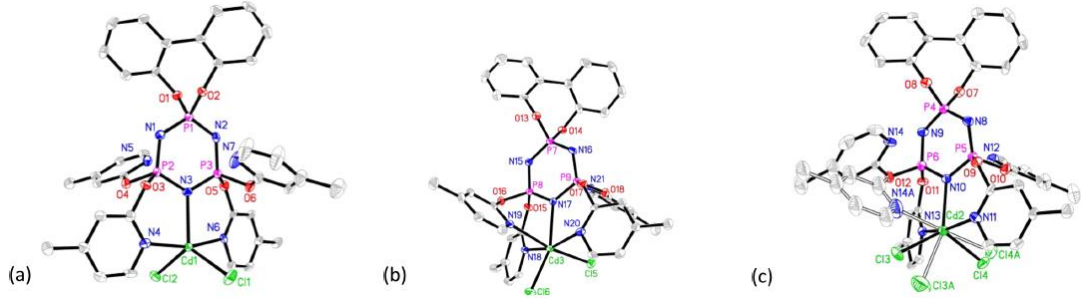
Ayrıca, 2018 yılındaki bir çalışmada polimerik metallofosfazenler polimeri elde edilmiştir (Şekil 2.30) (Nikovski vd. 2018).



Şekil 2.30 Siklofosfazen polimeri

Ainscough ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Zn, Cd ve Hg gibi metaller ile spiro-[(1,1'-bifenil)-2,2'-)]tetrakis(4-metil-2-piridoksi)siklotrifosfazenin (L) kompleksleşme reaksiyonlarını çalışmıştır. Elde edilen metal komplekslerin kristal yapıları X-ışını kristallografi yöntemi ile açıklanmıştır. Bu bileşiklerden biri olan çinko kompleksinin ya tetrahedral ya da trigonal-bipiramidal yapıda elde edildiği bildirilmiştir. Başka bir metal kompleksi olan kadmiyum(II) içeren yapının X-ışınları analizi üç farklı oluşumun söz konusu olduğunu göstermiştir (Şekil 2.31). Bunlardan biri beşli koordinasyon olan trigonalbipiramit (a), ikincisi altılı koordinasyon olan oktahedral (b) ve üçüncüsü 3:1

oranında trigonalbipiramit ile oktahedral yapıların karışım olarak bulunduğu yapıdır (c). Bu üç farklı formun bir kristalde tanımlanması, trigonal-bipiramidal ve bozulmuş oktahedral izomerler arasındaki enerji farkının büyük olmadığını göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen NMR çalışmaları tüm komplekslerin çözelti içinde farklı geometrik yapıda düzenlendiklerini göstermiştir (Ainscough vd. 2012).



Şekil 2.31 [CdLCl₂] kompleksinin üç farklı yapısı

2.4.4 Piridilaminosiklofosfazenler

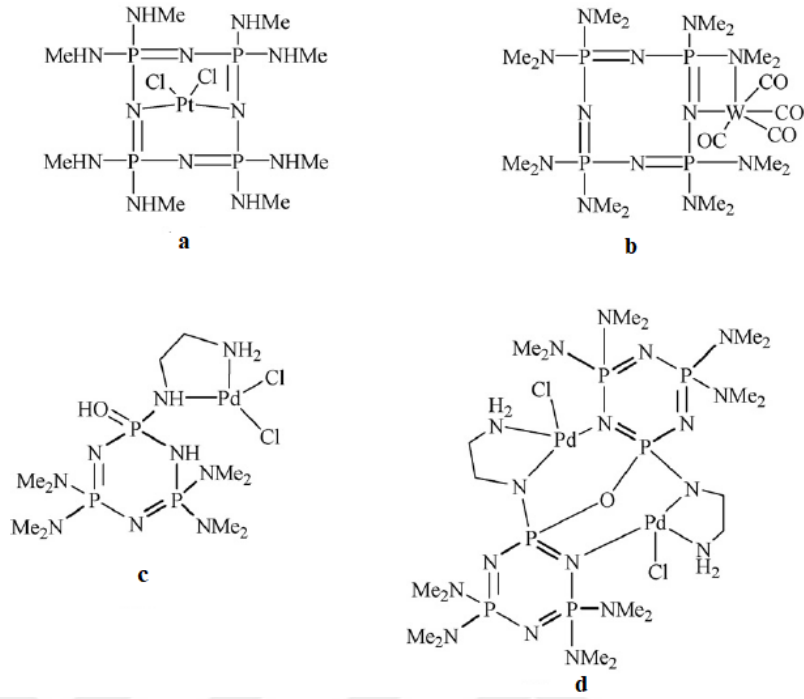
Piridilamino grubundaki –NH grubunun siklofosfazen fosforuna bağlanmasıyla piridilaminosiklofosfazenler elde edilmiştir. Bu fosfazenler ile ilgili 1994'ten beri çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan birinde çözücüsüz sentez metodu kullanılarak *bis*(2-piridil)aminosiklofosfazenlerin (a) bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 2.32) (Harmjans vd. 2004).

Şekil 2.32 Çeşitli piridilaminosiklofosfazen kompleksleri

Şekil 2.32 Çeşitli piridilaminosiklofosfazen kompleksleri

Aminosiklofosfazenler

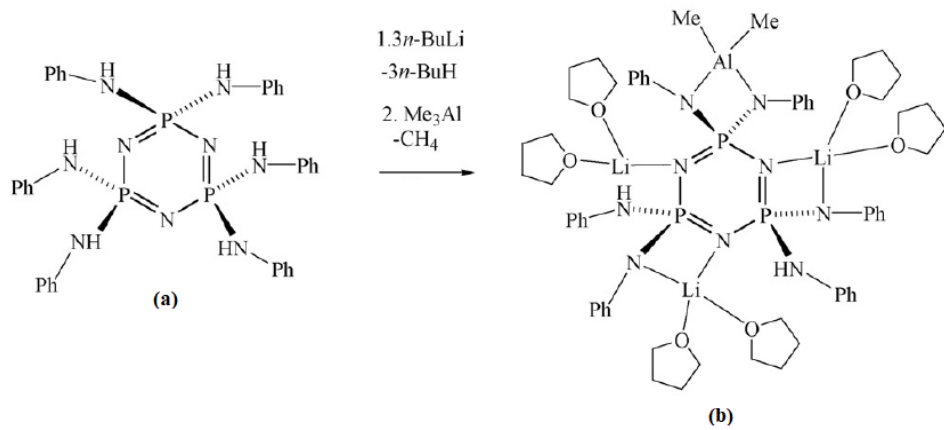
lekleşme kabiliyetleri yönünden araştırılan ilk halkalı fosfazenler arasında $[\text{HR}]_2]_n$ ve $[\text{NP}(\text{NR}_2)_2]_n$ türündeki aminosiklofosfazenler bulunmaktadır. Şekil 1'de bazı aminosiklofosfazen örneklerinin metal kompleksleri görülmektedir.



Şekil 2.33 Aminosiklofosfazen örneklerinin metal kompleksleri

$N_4P_4(NHMe)_8$ bileşiğinden elde edilen (a) kompleksi suda çözünen bir metal kompleksidir ve platinin iki antipodal azot atomu ve siklotetrafosfazen halkasının azot atomu ile bağ oluşturmuştur. Diğer bir örnekte ise oktakis(dimetilamino)siklofosfazenin $W(CO)_6$ reaksiyonuyla (b) kompleksi elde edilmiştir. Bu komplekste tungstenin ekzosiklik azot atomu ve halka azotu ile koordinasyona girmiştir. Benzer yapılarıdaki (c) ve (d) metal kompleksleri de sentezlenmiştir.

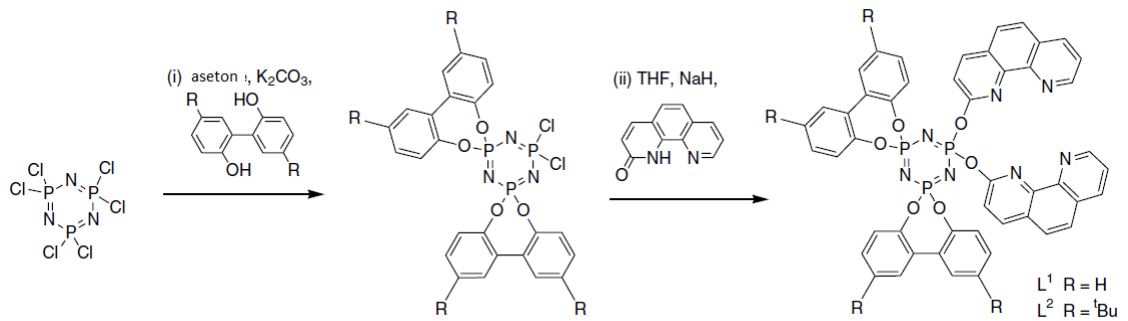
Tamamı süstitüe siklofosfazen türevleri son yıllarda sıkça görülmektedir. Bu siklofosfazenlerin $n-BuLi$ gibi kuvvetli bazlarla kolayca protonları uzaklaştırılabilmektedir. Son zamanlarda, aminosiklofosfazenlerin bu tür deprotonasyon reaksiyonları, çoklu anyonik fosfazenatların eldesi için kullanılmıştır. Bu sayede $[N_3P_3(NR)_6]^{3-}[Li^+]_3$ (R = sikloheksil), non-gem-cis- $[N_3P_3(NHR)_3(NR)_3]^{3-}[Li^+]_3$ (R = sikloheksil, fenil) gibi bileşikler sentezlenmiştir (Chandrasekhar vd. 2007).



Şekil 2.34 Aminosiklofosfazenin farklı metaller ile oluşan kompleksleri

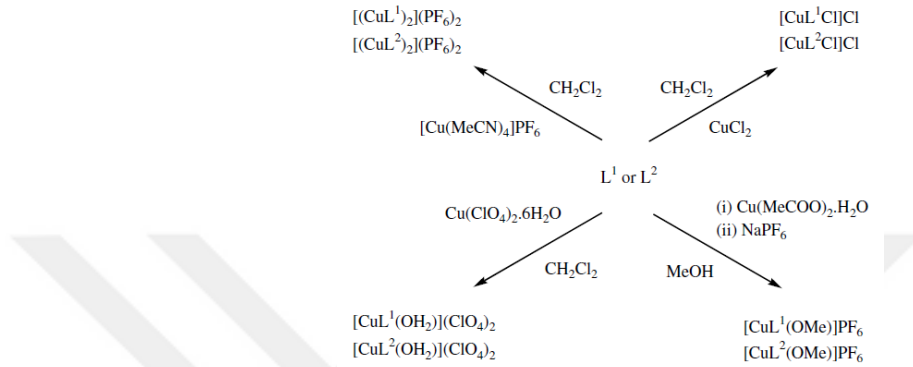
2.4.6 Fenantrolin-süstitüe siklotrifosfazenler

Bipiridil veya fenantrolin grupları içeren siklofosfazenler literatürde karşılaşılan bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bakır(I) ve bakır(II) kompleksleri; redoks tepkimeleri, lüminesans özellikleri, çift sarmallı iç içe geçmiş yapı oluşturma kabiliyetleri gibi özelliklerinden dolayı araştırmalara konu olmuştur. Ayrıca, çift sarmallı DNA'nın tek sarmala bölünmesine neden olması yüzünden de araştırılmıştır. Fenantrolinin trimer halkasına bağlanmasının yapının kararlılığının arttıracığı beklenir. Bu nedenle Ainscough ve arkadaşları aynı fosfor atomuna oksijen köprüsüyle bağlı olan iki 2-oksifenantrolin (*ophen*) grubu içeren siklotrifosfazen ligantlarını sentezlemiştir. Siklofosfazen halkasında kalan diğer iki fosfor atomu, 5,50-di-tert-butil-2,20-dioksibifenil (tBubif) veya 2,20-dioksibifenil(biph) gruplarıyla süstitüe edilerek yeni ligantlar $[N_3P_3(biph)_2]^{2-}$ veren, 2] ve $[N_3P_3(tBubiph)_2-(ofen)_2]$ (L^1 ve L^2 , Şekil 2.35) sentezlenmiştir (Ainscough vd. 2007).



Şekil 2.35 2-oksifenantrolin (*ophen*)-süstitüesiklotrifosfazenler

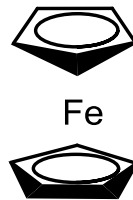
Bu çalışmada, elde edilen yeni ligantların bakır (I) ve (II) ile koordinasyonları incelenmiş ve davranışları diimin türevleri ile karşılaştırılmıştır (Şekil 2.36). Bu ligantların bakır (I) ve bakır (II) ile çift sarmal bir yapı oluşturup oluşturmadığı ve fenantrolin gruplarının gergin yapılar sağlayıp sağlamadıkları incelenmiştir (Ainscough 2007).



Şekil 2.36 2-oksifenantrolin (*ophen*)-süstitüesiklotrifosfazenlerin bakır kompleksleri

2.4.7 Ferrosenilfosfazen bileşikleri

Ferrosen: 1950'lerin başında, ferrosen bileşiği iki bağımsız araştırma grubu tarafından keşfedilmiştir. Her ne kadar başlangıçta demir atomu ve siklopentadienil halkası arasında sigma bağlarının olduğuna dair bir yapı önerilmiş olsa da bu öneri kabul görmemiştir ve Şekil 2.37'de verilen sandviç yapı önerilmiştir. Ferroseninsiklopentadienil halkalarına bağlanmış işlevsel gruplar içeren türevleri farklı moleküller elde etmek için kullanılmıştır (Sethi vd. 2016).



Şekil 2.37 Ferrosenin yapısı

Alkenlerin pi bağı üzerinden geçiş metallerine bağlandığı 1950'li yıllardan beri bilinmektedir. 'Sandviç kompleksleri' olarak da adlandırılan ferrosenler pi bağı

üzerinden bağ yapan organometalik bileşiklerin ilk örneğidir. Ferrosen $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bileşikler, demir metaline eşit mesafede pi bağı ile bağlanan iki siklopentadienil grupları içermektedir. Aromatik olduğuna vurgu yapmak amacıyla Woodward tarafından ferrosen olarak isimlendirilen bileşiğin, *bis*(siklopentadienil)demir kompleksi şeklinde de adlandırılması mümkündür (Kavaklı 2005).

Ferrosen içeren bileşiklerin kullanım alanları: Ferrosen içeren bazı maddeler; moleküler magnetler, moleküler sensörler, homojen katalizörler, non-lineer optik malzemeler, biyosensörler ve likit kristaller olarak kullanılmaktadır (Chandrasekhar vd. 2003, Kavaklı 2005).

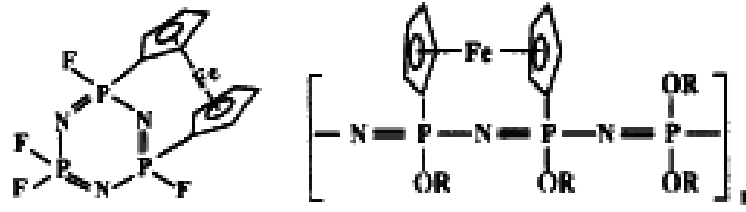
Özbek ve ekibinin yaptığı bir çalışmada ferrosen bağlı imidazol tuzları sentezlenmiş ve bu bileşiklerin bazı bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyal aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Bileşiklerin MIC değerlerinin 169-520 $\mu\text{g/mL}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Bileşiklerden bir tanesi *S. epidermidise* karşı en iyi MIC (169 $\mu\text{g} / \text{mL}$) değeri ile en güçlü aktiviteyi göstermiştir. *E. coli* bakterisine karşı en düşük MIC değeri 468 $\mu\text{g/mL}$ iken en yüksek MIC değeri 520 $\mu\text{g/mL}$ 'dir. *C. Albicans* mayası için bileşiklerin MIC değerleri 312-416 $\mu\text{g/mL}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar ferrosenilmetilimidazonyum tuzlarının güçlü antimikrobiyal etkiye sahip olduklarını göstermiştir (Özbek vd. 2014). Bununla birlikte literatürde ferrosen bağlı imidazolyum veya benzimidazolyum tuzlarının patojenik mantarlara (Dallas vd. 2007) ve Malaria parazitlerine (Howarth ve Hanlon 2001, 2003) karşı antimikrobiyal özellikleri hakkında çalışmalar bulunmaktadır. Başka bir araştırmada, ferrosen türevlerinin *S. aureus*, *P. Aeruginosa* bakterileri ve *C. Albicans* mantarına karşı aktivite gösterdiği bildirilmiştir. Ayrıca meme kanseri tedavisinde kullanılan hormon bazlı bir ilaç olan tamoksifenin ferrosen analoglarının kanser hücrelerine karşı çok aktif olduğu bildirilmiştir (Arbi vd. 2011).

Aminoferrosen; peptit ve ilaç sentezi, elektroaktif indikatör, biyosensör ve biyoyakıt hücreleri, antiparazit ve antikanser ilaç gibi alanlarda kullanılan bileşiktir (Sethi vd. 2016).

Ferrosenildiaminler, dibenzildiamin ve ferrosenilaminoalkollerin antimikrobakteriyel aktiviteye sahip oldukları yapılan bir çalışmada belirlenmiştir. Ferrosenildiaminlerde antimikrobiyal etki yapıda hidroksil grupları bulunmadığında yüksek çıkmıştır. Bu bileşiklerin özellikle *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv'ye karşı aktivitelerinin çok yüksek olduğu bildirilmiştir. Diaminlerde ise amino grupları arasındaki karbon zinciri arttıkça antimikrobiyal aktivitelerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ferrosen yerine fenil gruplarının bağlı olduğu bileşiklerde ise tüberküloz aktivitesinin neredeyse tamamen yok olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç yapıda ferrosenin bulunmasının önemini göstermektedir. Mikrobakteryum Tüberküloz mikrobi, Tüberküloz (TB) hastalığına sebep olan bir çeşit enfeksiyona neden olmaktadır. Bu hastalık her yıl dünyada milyonlarca insanı etkileyen bulaşıcı ve ölümcül bir hastalıktır. Tedavi için kullanılan ilaçlar her geçen gün hastalığa karşı etkisini yitirmektedir. Yapılan araştırmalara göre ferrosen içeren bileşiklerin içermeyenlere göre daha etkili olduğu tesbit edilmiştir. Bu da ferrosen içeren yeni bileşiklerin önemini artırmıştır (Razafimahefa vd. 2005).

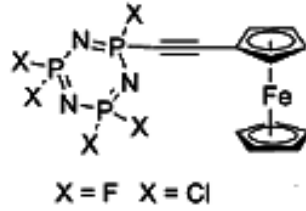
Bir araştırmada Higgins ve Gellett, konjuge ferrosenaminoasit maddelerinin DNA'nın %57'sini parçaladığını bildirmişlerdir. Bundan dolayı ferrosen türevlerinin önemli derecede antitüberküloz, antitümör ve antibakteriyel aktivitelerinin olduğu ifade edilmiştir (Higgins ve Gellett 2009).

Ferrosenilfosfazen bileşikleri: Ferrosenilfosfazen bileşikleri ferrosenin farklı şekillerde fosfazen halkasına bağlanması ile oluşabilmektedir. Bazı çalışmalarda ferrosen P atomları üzerinden arada başka atom olmaksızın fosfazen halkasına bağlanmıştır (Şekil 2.38). Böyle bir madde, ilk kez Allcock ve ekibinin yaptığı bir çalışmada hekzaflorosiklotrifosfazen ve ferrosenin lityum tuzunun etkileştirilmesiyle sentezlenmiştir. Aynı çalışmada ferrosenin köprüde bulunduğu bir polimerik yapı elde edilmiştir. İletken bir polimer olmasının yanında, ferrosenil grubu sayesinde bileşiğin çözünürlüğünün de arttığı belirlenmiştir (Allcock vd. 1993b).



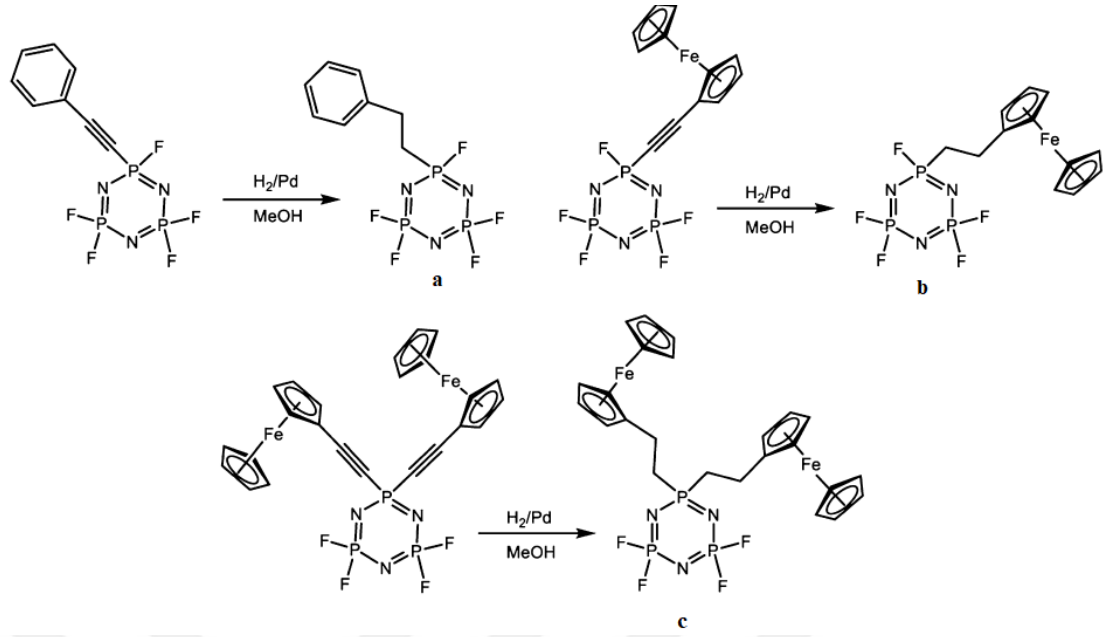
Şekil 2.38 Ferrosen içeren halkalı ve polimerik fosfazenler

Yapılan başka bir çalışmada ise, halkaya bağlı alkil grupları bulunan ilk *mono* (etinilferrosenil) ve geminal *bis*(etinilferrosen) süstitüe kloro ve florofosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.39) (Kershav vd. 2010).



Şekil 2.39 Ferrosenilfosfazen bileşiği

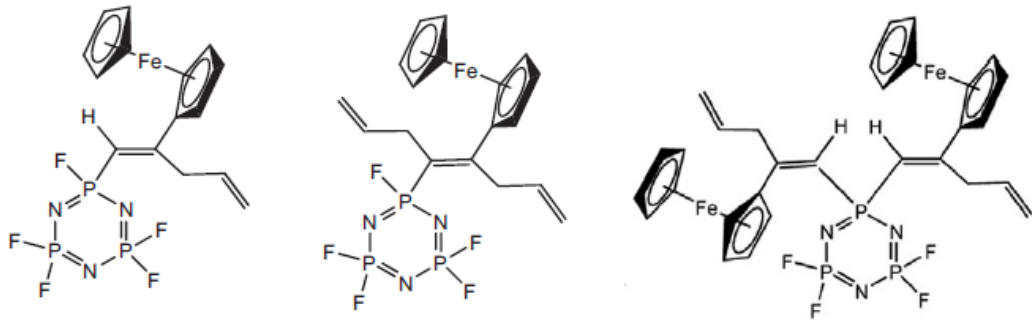
Kumar ve Elias, alifatik etinil türevi siklofosfazen bileşiklerinin, $N_3P_3F_5(C\equiv CR)$ ve $N_3P_3F_4(C\equiv CR)$ ($R=CH_3$, $n-C_4H_9$) hidrojenasyonu üzerinde çalışmıştır (Şekil 2.40). Ferrosen-süstitüe siklofosfazenler benzersiz özelliklere sahip elektroaktif polifosfazenlerin sentezi için kullanılmaktadır. Ferrosen gibi hacimli gruplarının polimerik omurgadan uzaklığı ne kadar iyi olursa polimerik özelliklerinin o kadar iyi olduğu tespit edilmiştir. Değişen zincir uzunluklarına sahip alkilerin doğrudan bir fosfazen halkası üzerine bağlanması zor olduğundan alkinlerin ferrosenil fosfazenlere bağlanması ve hidronejasyon reaksiyonları ile alkil fosfazenlerin elde edilmesi tercih edilmektedir. Bu yüzden ilk reaksiyonlar *mono* ve geminal süstitüe alkin türevi içeren florofosfazenler üzerinde gerçekleştirilmiştir. $[PhC\equiv C(F)PN](PNF_2)_2$, $[FcC\equiv C(F)PN](PNF_2)_2$ ve $[(FcC\equiv C)_2PN](PNF_2)_2$ bileşiklerinin MeOH içerisinde %10 Pd/C kullanarak sırasıyla, $Ph(CH_2)_2P_3N_3F_5$ (a), $Fc(CH_2)_2P_3N_3F_5$ (b) ve $[(FcCH_2CH_2)_2PN](PNF_2)_2$ (c) bileşikleri elde edilmiştir (Kumar ve Elias 2014).



Şekil 2.40 Etinil türevi siklofosfazen bileşiklerinin hidrojenasyon tepkimeleri

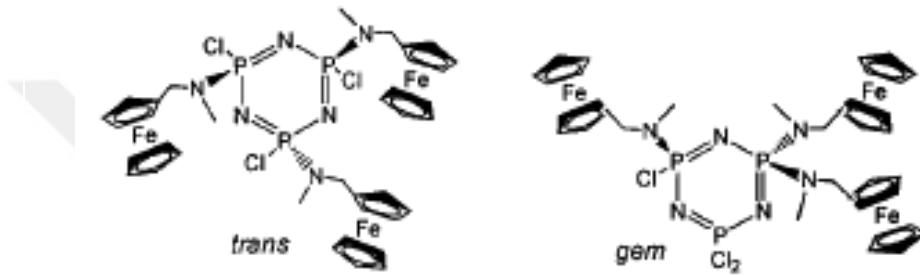
Siklotrifosfazenler elektrokimyasal olarak inettir. Bununla birlikte siklofosfazen halkasının sübstitüentlerin redoks özelliklerini engellemediği tesbit edilmiştir. Bu özelliklerinden yararlanılarak ferrosenilfosfazen bileşikleri redoks katalizörleri olarak bataryaların yapısında kullanılmaktadır (Sengupta 2003).

Biswas ve ekibinin yaptığı bir çalışmada allil çinko bromürün etinilferrosen ile reaksiyonlarından oluşan alken grubunun heksaflorosiklotrifosfazen ile olan reaksiyonundan rejioselektif olarak *mono* ve *geminal* ürünlerin oluştuğu ilk kez belirlenmiştir. Şekil 2.41’de belirtilen bu yeni bileşikler spektral metotlarla karakterize edilmiştir (Biswas 2014).



Şekil 2.41 Alkenil bağlı florofosfazenler

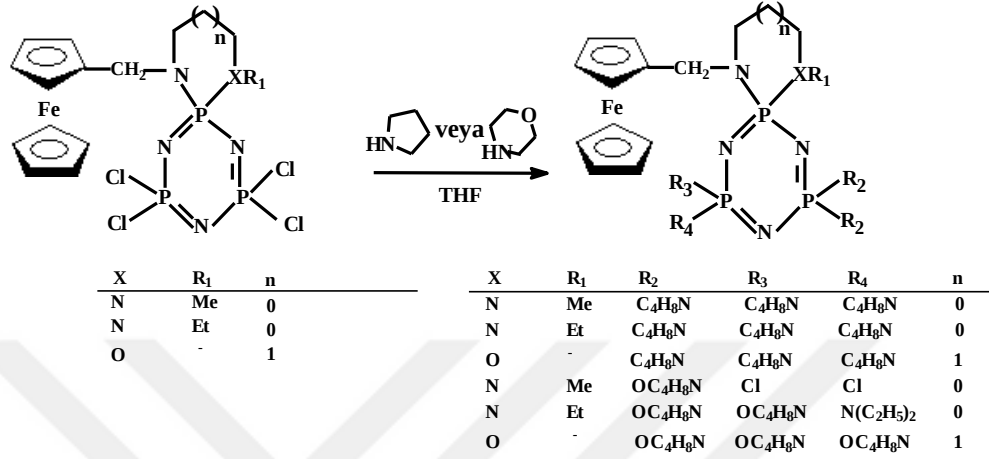
Ferrosenin fosfazen halkasına N- üzerinden bağı olduğu halkalı fosfazen türevlerinin bir örneği Myer ve Allen'in yaptığı bir çalışmada elde edilmiştir. Trimerin N-(ferrosenilmetil)-N-metilamin $[C_5H_5FeC_5H_4CH_2(CH_3)NH]$ ile tepkimesinden monosüstitüe türev (N-(ferrosenilmetil)-N-metilamino)pentaklorosiklotrifosfazen $[N_3P_3Cl_5N(CH_3)CH_2C_5H_4FeC_5H_5]$ elde edilmiştir. Trimerin bu reaksiyonda kullanılan ligantlarla 1:2 mol oranında reaksiyonu sonucu geminal ve non-geminal disüstitüe türevler sentezlenmiştir (Myer ve Allen 2002). Reaksiyondaki oranın 1:3 olması ile geminal, non-geminal-*cis*- ve *trans*-trisüstitüe yapılar elde edilmiştir (Şekil 2.42).



Şekil 2.42 *cis*- ve *trans*-trisüstitüe siklofosfazenler

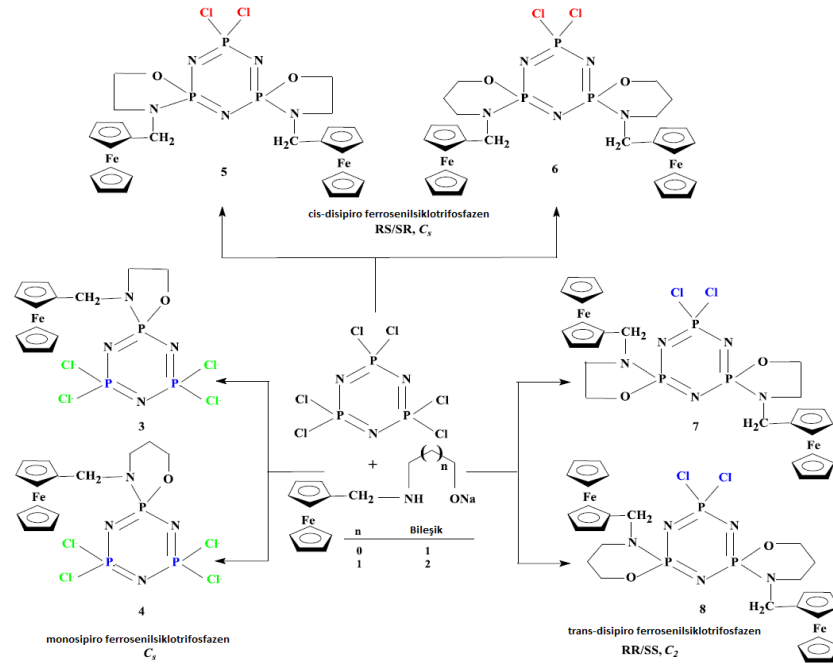
Ferrosenildiamin ligantları ile trimerin reaksiyonlarına ait bir çalışmaya ilk olarak 2009 yılında rastlanmıştır. *Mono* ve *bisferrosenildiamin*ler ile trimerin reaksiyonundan tetrakloro *mono* ve *bisferrosenil spiro*-fosfazen bileşikler sentezlenmiştir (Asmafiliz vd. 2009). Başka bir çalışmada ise yine tetrakloro *monoferrosenil spiro*-fosfazenler elde edilmiştir (Şekil 2.43) (İlter vd. 2010). Bu çalışmalarda elde edilen ferrosenilfosfazenlerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Bu çalışmalarda ferrosenil fosfazen yapılarındaki ferrosen merkezlerinin tersinir davranış gösterdikleri bulunmuştur. Ferrosenilfosfazen yapılarında pirolidino ve/veya morfolino grupları bulunduğunda bu bileşiklerin bazı bakterilere karşı antibakteriyel ve bazı mayalara karşı da antifungal etkilerinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu maddelerin çeşitli türevlerinin plazmid DNA'ya (pUC18 veya pBR322) etkili oldukları bildirilmiştir. Bu çalışmalarda ferrosenilfosfazenlerin *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv referans suşu ve/veya ilaçlara dirençli (multi-drug resistans) altı klinik suşa karşı da etkili oldukları belirlenmiştir.

2010-Yılında yayımlanan bir çalışmada ise ferrosen bağlı fosfazen bileşiklerinin (Şekil 2.43) *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *B. subtilis*, *B. cereus* bakterileri ve tüberküloza neden olan *M. tuberculosis*'e karşı etkili olduğu bildirilmiştir (İlter ve Asmafiliz 2010).



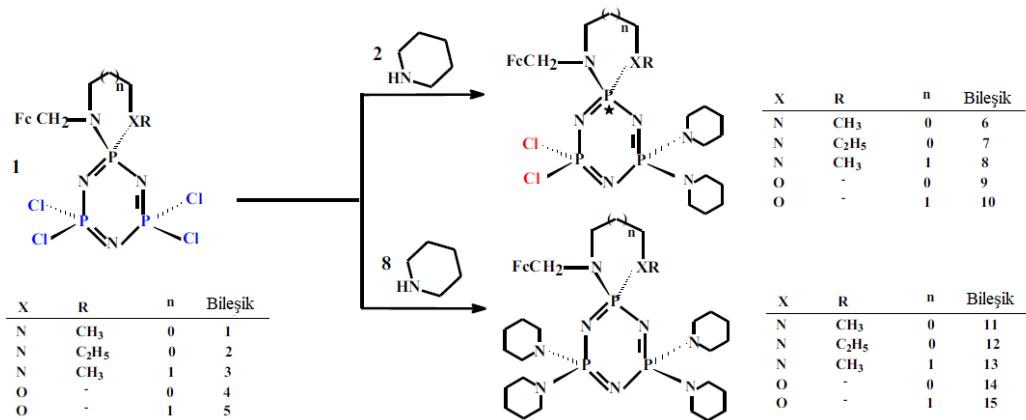
Şekil 2.43 Tetrakloro monoferrosenil spiro-fosfazenler

Tümer ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada şekil 2.44'te görülen ferrosen bağlı *mono* (3-4) ve *cis/trans* dispirosikloferrosenilfosfazenler (5-8), N₃P₃Cl₆'nın N/O ferrosenilaminlerle (1-2) olan reaksiyonlarından elde edilmiştir (Şekil 2.44). X-ışını analiz sonuçları, bileşik (6)'nın asimetrik birimde iki bağımsız moleküle sahip olduğunu ve bu bileşiğin *cis* (mezo) konfigürasyonunda olduğunu göstermiştir. *Monospirobileşikler* (3 ve 4), *cis* (mezo) (5 ve 6) ve *trans* (rasemik) dispirofosfazenler (7 ve 8), sırasıyla, prokiral P atomlarına, diyastereotopik ve homotopik Cl atomlarına sahiptir. *Cis* ve *trans* ferrosenilsiklotrifosfazenlerin (6 ve 8) *C. krusei*'ye karşı güçlü ve *C. tropicalis* maya suşuna karşı orta derecede antimikrobiyal aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bazı türevlerin *E. coli* ATCC 35218'e karşı kontrol antibiyotikler olan Ampisilin ve Cloramphenicol'den daha iyi aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bununla birlikte *cis* ve *trans* ferrosenilsiklotrifosfazenlerin de (6 ve 8) DNA'ya etkisinin olduğu bulunmuştur. Enzim kesme deneyleri sonucunda bileşik 5, 6 ve 7'nin DNA'yı kesmediği, G/G ve A/A nükleotidine bağlandığı belirlenmiştir (Tümer vd. 2018).



Şekil 2.44 Ferrosen bağlı *mono* (3-4) ve dispirosiklotrifosfazenler (5-8)

Asmafiliz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada tetrakloro *monoferrosenil* bağlı spirofosfazenlerin (1-5) piperidin ile kondenzasyon reaksiyonları incelenmiştir ve kısmen ya da tamamen süstitüe N/N ve N/O spirosiklotrifosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.45) (Asmafiliz vd. 2018). Elde edilen bileşiklerin biyolojik aktiviteleri ve DNA ile etkileşimleri incelenmiştir. Tüm yeni fosfazenlerin yapıları (6-15) kütle spektrometresi, elementel analiz, FTIR ve tek boyutlu ¹H, ¹³C ve ³¹P NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Bileşik (6)'nın moleküler ve katı hal yapısı X-ışını kristallografisi kullanılarak aydınlatılmıştır.



Şekil 2.45 Piperidino-süstitüe *monoferrosenil*fosfazenler

2.4.8 Taç eter bağı siklofosfazenler

Taç eterler: Halkalı eterler, taç şekline benzediği için crown (taç) eter adını almıştır. Pedersen, crown eterlerle ilk çalışan bilim insanıdır ve bu çalışmalarıyla 1987 yılında Nobel ödülü almıştır (Pedersen 1967). Taç eterler, nötr bileşikler ve katyonları seçimli bir biçimde bağlama yeteneğine sahip olmalarından dolayı önemli bileşikler olarak bilinmektedir (Christensen ve Izatt 1987). Seçimli katyon bağlama özellikleri sayesinde bazı radyoaktif ve toksik iyonların ortamdan seçilip uzaklaştırılmasında kullanılmıştır (Bond vd. 1998, Avecilla vd. 2003). İyon seçiciliği daha fazla olan taç eterler elde etmek için fonksiyonel yan kol içeren yeni tip taç eterler (lariat eterler) sentezlenmiştir. (Hanes vd. 2010).

Taç eterler endüstri, ilaç sanayi, kimya ve biyoloji gibi alanlarda kullanılmaktadır. Taç eterler kompleks oluşturmalarından ötürü metal tuzlarının organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmaktadır. Ayrıca, bu bileşikler indirgeme-yükseltgeme, anyonik polimerleşme gibi organik fazdaki birçok tepkimenin katalizini sağlamaktadır. Polimerizasyon tepkimelerinde faz-transfer katalizörü olarak kullanımları da mevcuttur (Jane vd. 1994). Taç eter kompleksleri aynı zamanda iyon kromatografisinde, iyon seçici elektrotlarda kullanılırlar. Taç eter içeren Schiff bazı ligantları alkali, toprak alkali ve geçiş metal katyonları ile homo- ve heteronükleer kompleksler oluşturabilmektedir. Bu amaçla taç eter içeren Schiff bazı ligantları ve komplekslerinin sentezlendiği bilinmektedir (Hayvalı vd. 2004).

Taç eterlerin metal kompleksleri: Pedersen yaptığı çalışmalar sonucunda taç eterdeki oksijen sayısı beş ile on arasında olan halkaların Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , Au^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , La^{3+} , Tl^+ , Ce^{3+} ve Pb^{2+} iyonları ile kararlı kompleksler oluşturduklarını bulmuştur. Taç eter oksijenleri ve metal katyon arasındaki etkileşim elektrostatik olarak düşünülmekle birlikte bu tip komplekslerle ilgili yapılan çalışmalar sonucunda host-guest (konuk-ev sahibi) kompleksleşmesi adını alan etkileşimin sadece elektrostatik olmadığını aynı zamanda hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimler gibi etkileşimlerden de kaynaklandığını göstermektedir (Weber 1985). Bu etkileşimin gücü ev sahibi molekülde sunulan donör atomların türü ve taç eter halkasının büyüklüğü ile

değişim göstermektedir. Beklendiği gibi sert metal iyonları (Na^+ ve K^+ vb.), sert donör atomları içeren bileşiklere daha uygun olarak bağlanmaktadır. Bununla birlikte yumuşak metal iyonları da (Ag^+ vb.), yumuşak donör atomları içeren bileşiklere daha kolay bağlanmaktadır. Bağlanma gücünü ve seçiciliğini kontrol eden en güçlü faktör taç eter halkasının boyutudur. Katyon çapı ve taç eter halkasının boşluk büyüklüğünün uygun olması neticesinde oluşacak etkileşimin çok güçlü olduğu tesbit edilmiştir. Örneğin Li^+ iyonu ile 12-taç-4, Na^+ iyonu ile 15-taç-5, K^+ iyonu ile 18-taç-6 ve Rb^+ iyonu ile 21-taç-7 kararlı kompleks oluşturmaktadır. Bu komplekslerin önemli bir kısmı X-ışınları kristallografisi ile incelenmiştir. Yapılar, basit koordinasyon geometrilerinden karmaşık olanlarına kadar değişiklik göstermektedir. Katyon çapı-halka büyüklüğü etkileşimi keşfedildiğinden beri mevcut X-ışınları kristallografik verileri ile CPK (Corey–Pauling–Kortum) boşluk doldurma (Space filling) modeli iyi bir şekilde uyduğundan dolayı taç eter halka boyutları tahmin edilebilmiş ve olası polieter ligantların seçiciliğinin tahmininde kullanılmıştır (Cram 1986). Çizelge 2.4’te çeşitli taç eterlerin boşluk çapları, alkali ve toprak alkali metal katyonlarının çapları verilmiştir.

Çizelge 2.4 Taç eterlerin boşluk büyüklükleri

Ligand	Boşluk Büyüklüğü ($\text{\AA}$)	Katyon	İyonik Çap ($\text{\AA}$)
12-taç-4	1.2 – 1.4	Li^+	1.36
14-taç-4	1.2 – 1.5	Na^+	1.94
15-taç-5	1.7 – 2.2	K^+	2.66
16-taç-5	1.9	Rb^+	2.94
18-taç-6	2.6 – 3.2	Cs^+	3.34
21-taç-7	3.4 – 4.3	Mg^{2+}	1.44
24-taç-8	4.5	Ca^{2+}	2.00
		Sr^{2+}	2.36
		Ba^{2+}	2.70
		Ag^+	2.52

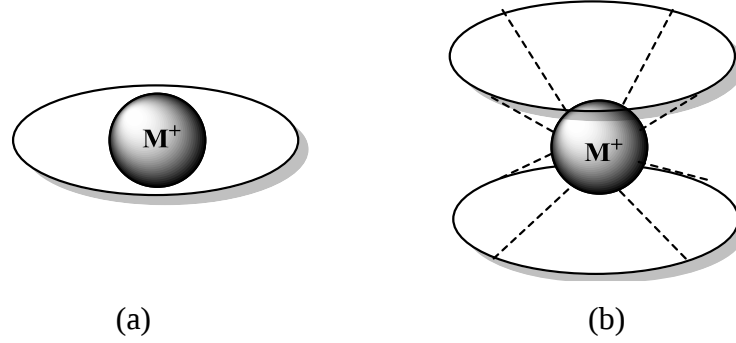
Bis(taç eterler): Yapısında bir taç eter birimi bulunduran yapılar *mono*-taç eterler, iki taç eter halkası bulunduran yapılar ise *bis*(taç eterler) olarak tanımlanır. *Bis*(taç eterler) iki taç eter halkasının birbirine bir köprü ile bağlanması sonucu oluşur. *Bis*(taç eterler) bileşiklerinde kompleks oluşumunda, polieter halkasının boşluk büyüklüğünden daha fazla çapı olan metal katyonlarıyla sandviç kompleksler verdikleri gözlenmiştir. Tek halkalı eterlere kıyasla bu tür metal komplekslerin daha kararlı oldukları tespit

edilmiştir. Wong ve arkadaşları metal katyonları ile sandviç türü kompleks oluşturmuş ilk *bis*(taç eter) bileşiğini 1974 yılında yayınlamışlardır (Wong vd. 1974).

Monosiklik yapılara göre *bis*(taç eter) bileşikleri farklı kompleksleşme özelliklerine sahiptirler. *Bis*(taç eterler) taç halkasının boşluğundan biraz daha büyük katyonlarla moleküller arası sandviç türü kompleksler vermeyi tercih etmektedirler. Bu kompleks oluşumunun sonucu olarak, *bis*(taç eterler) *monosiklik* benzerleriyle karşılaştırıldıklarında belirli katyonlara karşı mükemmel seçicilik sergilemektedir. Örneğin, *bis*(15-taç-5) ve *bis*(12-taç-4) türevi bileşikler sırasıyla K^+ ve Na^+ için yüksek seçicilikte olmasıyla birlikte seçicilik zincir uzunluğuna ve konfigürasyona bağlıdır. Bugüne kadar birçok *bis*(taç eter) bileşiği sentezlenmiş ve tasarlanmıştır, bununla beraber katyon ayırma ve iyon seçici elektrotlar gibi çeşitli uygulamaları da geliştirilmiştir (Vogtle 1980, Smith vd. 1983).

Bis(taç eter)'lerin alkali metaller ve diğer katyonlarla kompleksleşme davranışları yaygın olarak çalışılmaktadır. Bu alana ilginin nedeni, moleküler reseptörler olarak kullanılan taç eterlerin bir veya birden fazla metal katyonunu bağlayabilme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. *Bis*(taç eter) bileşiklerinde en önemli nokta ev sahibi ve konuk katyonun özelliklerine bağlı olarak farklı yapılarda komplekslerin oluşabileceğidir. Kompleks oluşturma ve seçicilik için özellikler bilindiği gibi; taç eter bileşiğinin içerdiği heteroatom türü ve sayısı, zincir uzunluğu ve yapısı, katyon yükü ve katyon büyüklüğünün taç eter boşluğu ile eşleşmesidir. *Bis*(taç eter) bileşiğinin içine yerleşmiş bir katyonun oluşturduğu 1:1 sitokiyometrisindeki kompleksler en basit komplekstir (Şekil 2.46 a). Uygun katyon yarıçapında, her bir taç eter boşluğuna bir katyon yerleşecek şekilde 2:1 (konuk-ev sahibi) *bis*(taç) kompleksleri oluşabilir. Bu tarz komplekslere ikinci bir katyonun birinciye göre daha zor veya kolay yerleşmesi farklılık göstermektedir. Konjuge moleküllerde elektron alan ilk katyon, ikinci taç bileşiğinin elektron ortamını hazırlamaktadır. Bu işbirliği etkisi literatürde birçok makalede açıklanmıştır ve şu an iki taç halkasının kompleksleşmeyi bağımsız olarak etkilediği kabul edilmiştir. Katyon bir taç eter boşluğuna yerleşmek için çok büyük olduğunda iki taç halkası sandviç türü kompleksler (Şekil 2.46 b) oluşturmaktadır. Wong ve Bourgoin

iki ta halkası bir zincirle bağlı olduğunda bu tarz molekül içi komplekslerin kolaylıkla oluştuğunu göstermiştir (Wong vd. 1974, Bourgoin 1975).

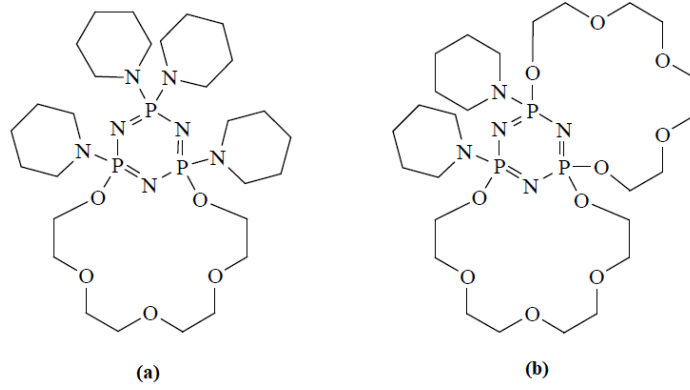


şekil 2.46 Bis(taç eter) bileşikleri ile katyonun oluşturabileceği farklı yapılar da kompleksler

Taç eter ve metal tuzları arasında kompleks oluşumunu belirlemek için Pedersen  kriteri gözönünde tutmuş ve bağlanmanın olup olmadığını değerlendirmiştir. Bu kriterler: a) farklı gzcler içinde tuzların ve polieterlerin gznrlğnn değişimi, b) komplekslerin saf bileşikler olarak ayrılması, c) UV spektrumlarındaki karakteristik değişimler şeklinde dir. Bunların dışında NMR spektroskopisi, iyon seçici elektrotlar, gzc ekstraksiyonu ve kalorimetri de metal komplekslerin yapısı aydınlatmak için kullanılan metotlardandır (Pedersen 1967).

Taç eter bağlı siklotrifosfazenlerin metal kompleksleri: Siklofosfazene bağlı gruplar içinde ta eterlerin oldukça dikkat gktiği bilinmektedir. Trimerin oligomerik eterler ile reaksiyonlarından ansa bağlı taç eter sübstitüe türevlerin elde edildiği ve bunların farklı metaller ile kompleksler yaptığı bir glişmada bildirilmiştir. şekil 2.47’de (a) olarak belirtilen taç eter bağlı fosfazen bileşiğinin Ag (I) ile beş tip kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. Taç eter ve piperidin bağlı siklofosfazen bileşiğinin “L” ile gösterildiği bu kompleksler: AgL (1:1), AgL₂ (1:2), Ag₂L (2:1), Ag₃L (3:1) ve Ag₄L (4:1) şeklinde dir. Bileşik (b) için ise  kompleksin ortaya gktiği bulunmuştur. Bu kompleks yapıları: AgL (1:1), Ag₂L (2:1) ve AgL₂ (1:2) şeklinde dir. Metanol ve asetonitril içinde her iki ligantında kararlı yapıları belirlenmiştir. Ancak, metanol ortamında elde edilen

1:1 komplekslerinin (AgL) daha kararlı oldukları bulunmuştur. AgL (1:1) kompleksleri sandviç komplekslerdir (Nikovski vd. 2018).



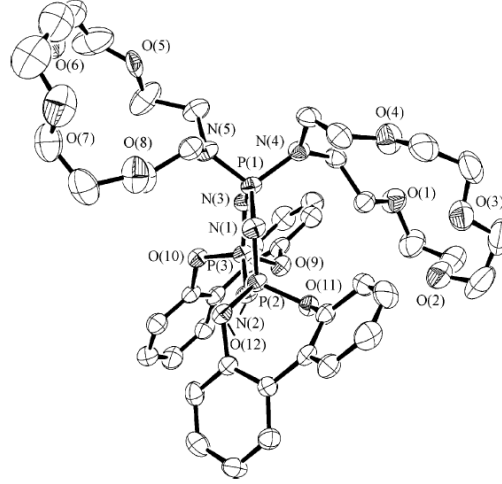
Şekil 2.47 Taç eter bağlı fosfazen bileşikler

Harmjanz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada trimer halkasına pirazol, piridin ve anilin gibi grupların yanında aza-15-crown-5'in de siklofosfazen halkasına bağlandığı bildirilmiştir. ^{31}P NMR spektrum verileri şekil 2.48' de verilen bu bileşiklerden 1a-3g için bir üçlü (P_{L2}) ve bir ikili (P_{spiro}) pik gözlemlenmişken, taç eter türevi 3h'nin spektrumunda bir AB_2 sistemleri için tipik olan toplam sekiz sinyal gözlenmiştir ($J_{\text{PP}}/\Delta\nu=0,8$). Her iki durumda da, bu bulgular siklofosfazen halkasında bulunan iki farklı fosfor atomuyla uyumludur (Harmjanz vd. 2004).

Yan grup	Bileşik	Verim(%)	^{31}P NMR
pirazol	1a	81	28.3 (d, $J_{\text{PP}} = 58.8$ Hz) 6.8 (t, $J_{\text{PP}} = 58.8$ Hz)
	2a	92	23.2 (d, $J_{\text{PP}} = 57.1$ Hz) 6.8 (t, $J_{\text{PP}} = 57.1$ Hz)
	3a	82	23.8 (d, $J_{\text{PP}} = 80.7$ Hz) 4.7 (t, $J_{\text{PP}} = 80.7$ Hz)
3,5-dimetilpirazol	3b	58	23.7 (d, $J_{\text{PP}} = 80.8$ Hz) 4.5 (t, $J_{\text{PP}} = 80.8$ Hz)
	1c	62	28.0 (d, $J_{\text{PP}} = 58.8$ Hz) 6.8 (t, $J_{\text{PP}} = 58.8$ Hz)
3,5-dimetilanilin	3d	97	26.2 (d, $J_{\text{PP}} = 73.1$ Hz) 6.5 (t, $J_{\text{PP}} = 73.1$ Hz)
1,4-fenilendiamin	3e	88	26.4 (d, $J_{\text{PP}} = 69.6$ Hz) 9.0 (t, $J_{\text{PP}} = 69.6$ Hz)
2-aminopiridin	1f	81	29.1 (d, $J_{\text{PP}} = 55.4$ Hz) 6.3 (t, $J_{\text{PP}} = 55.4$ Hz)
2,2'-dipiridilamin	3g	68	25.9 (d, $J_{\text{PP}} = 77.1$ Hz) 10.2 (t, $J_{\text{PP}} = 77.1$ Hz)
aza-15-crown-5	3h	61	25.8 ($J_{\text{PP}} = 66.7$ Hz) 25.1 ($J_{\text{PP}} = 66.7$ Hz)

Şekil 2.48 Sübstitüe-fosfazen bileşikler

Şekil 2.49'da 3h bileşiğinin X-ışını yapısı gösterilmektedir. Kristal yapısından mezo formunda (R,S) olduğu belirlenmiştir (Harmjan vd. 2004).



Şekil 2.49 Taç eter süstitüe fosfazen bileşiğinin ORTEP diyagramı

2.5 Siklofosfazen Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Siklofosfazen bileşikleri içeren bazı çalışmalardan bu bileşiklere ait çeşitli fiziksel özellikler tesbit edilmiştir. IR spektrumunda yapıya bağlı olarak PN gerilme titreşimleri farklılık gösterebilmektedir. Trimer için yaklaşık olarak 1200 cm^{-1} olan PN gerilme titreşimi, tetramerde $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmektedir (Allcock 1972, Allen 1994).

Trimer, oda koşullarında beyaz kristal halde olup erime noktası $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Hava ortamında kolay bozunmamaktadır. Organik çözücülerde çözünmektedir. Tetramer ise $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de erir ve trimere göre daha az çözücüde iyi çözünür (Allcock 1972, Allen 1994).

Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR) fosfazen kimyasında oldukça yaygın biçimde kullanılmaktadır. ^{31}P NMR spektrumunda P atomunun karakteristik ppm değerleri bu atomun kimyasal çevresinden dolayı farklılıklar göstermektedir.

Kırınım (difraksiyon) alanında yapılan çalışmalar fosfazenin halkalı yapısını, kristal ve moleküler niteliklerini belirlemek için kullanılmaktadır. Trimer ile ilgili ilk çalışmalar 1943 yıllarına dayanmaktadır. Yapılan incelemeler sonucunda halkanın düzleme çok yakın olduğu ve P-N atomları arası mesafenin 1,581 Å olduğu belirlenmiştir. Tetramerin sandalye ve kayık konformasyonlarına sahip olduğu bildirilmiştir. Halka yapısında P-N bağ uzunlukları eşittir ve bu atomların halka dışındaki tek bağ uzunluklarından daha kısadır. Bununla birlikte trimer yapısına flor gibi elektron çekici grupların bağlanmasıyla P-N bağının boyunda kısalma olduğu bildirilmiştir (Allcock 1972, Allen 1994).

Polifosfazenlerin genellikle suya ve ısıya karşı dayanıklı oldukları gözlenmiştir. Polifosfazen bileşiklerine bağlı yan grupların büyüklüğünün ve polarlığının, molekül üzerinde esneklik ve camsı geçiş sıcaklığı gibi özellikleri etkilediği tespit edilmiştir. Ayrıca bu gruplar sayesinde çözünme ve kristal özelliklerinde kontrol edilebildiği belirlenmiştir. Zincirler arasında bulunan çapraz bağlar sayesinde yapı daha sert ve daha fazla termal kararlılığa sahip olmaktadır (Allcock 1972, Allen 1994).

2.6 Siklofosfazen Bileşiklerinin Kiral Özellikleri

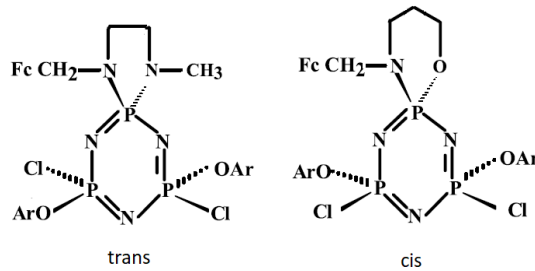
Bir fosfor atomuna dört farklı grup bağlı olduğu zaman bu atoma stereojenik fosfor atomu denmektedir ve siklofosfazenlerin kiralitesi son on beş yılda birçok makaleye konu olmuştur. Siklotrifosfazen halkasındaki klorların farklı atom veya gruplar ile yer değiştirmesinden dolayı kiral özellik gösteren çok sayıda bileşik sentezlenebilmektedir. Sentezlenen bu bileşiklerin kiraliteleri; dairesel dikroizm (CD) spektroskopisi, X-ışını kırınım metre yöntemi, kiral kaydırma reaktifi (chiral shift reagent; CSR) veya kiral çözücü (chiral solvating agent; CSA) ile alınan ^{31}P NMR spektrumları veya yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi ile belirlenebilmektedir (Bešli vd. 2004, Davies vd. 2000, İlder vd. 2007, Işıklan vd. 2010, Asmafiliz vd. 2009).

Bir siklofosfazenin sahip olabileceği kiral merkezler Ün tarafından yapılan bir çalışmada; bir, iki eşdeğer, iki farklı, üç farklı ve iki eşdeğer (bir asimetric P atomlu) fosfor atomu içeren yapılar olarak incelenmiştir (Çizelge 2.5). Yine bu çalışmada aynı

grupların bağlı olduğu iki eşdeğer fosfor atomuna sahip olan halkadaki üçüncü fosfor atomunun kiral olmadığı ifade edilmiştir (Ün 2014). Buradan hareketle 2015 yılında yapılan bir çalışmada iki eşdeğer stereojenik P atomu içeren şekil 2.50’de verilen siklofosfazen türevlerindeki üçüncü P atomunun kiral olmadığı ifade edilmiştir. Bu nedenle dört izomer beklenmesine rağmen iki mezo (RS/SR) ve bir rasem (RS/SR ve SR/RS) oluştuğu belirtilmiştir. Bileşiklerin kiraliteleri CSA ilaveli ^{31}P NMR spektrumları ve uygun kristali elde edilenler için X-ışını kırınım metre yöntemi ile belirlemiştir (Tümer vd. 2015).

Çizelge 2.5 Kiral siklofosfazen için olası yapılar

Kiral merkez	Stereojenik P atomu (n)	Stereoizomerler (2 ⁿ)	Kiralite	Geometrik izomerler
Bir	1	R / S	rac	–
İki eşdeğer	2	RR	rac (RR = SS)	trans
		RS	meso (RS = SR)	cis
		SR		
		SS		
İki farklı	2	RR'	rac (RR' = SS')	–
		RS'	rac (RS' = SR')	–
		SR'		
		SS'		
Üç farklı	3	RR'R''	rac	–
		RR'S''	(RR'R'' = SS'S'')	–
		RS'R''	rac	–
		RS'S''	(RR'S'' = SS'R'')	–
		SS'S''	rac	–
		SS'R''	(RS'R'' = SR'S'')	–
		SR'S''	racemic	–
		SR'R''	(RS'S'' = SR'R'')	–
İki eşdeğer (bir asimetrik P atomlu)	2	RR	rac (RR = SS)	trans
		RS	meso (RS = SR)	cis
		SR	meso (RS = SR)	cis
		SS		

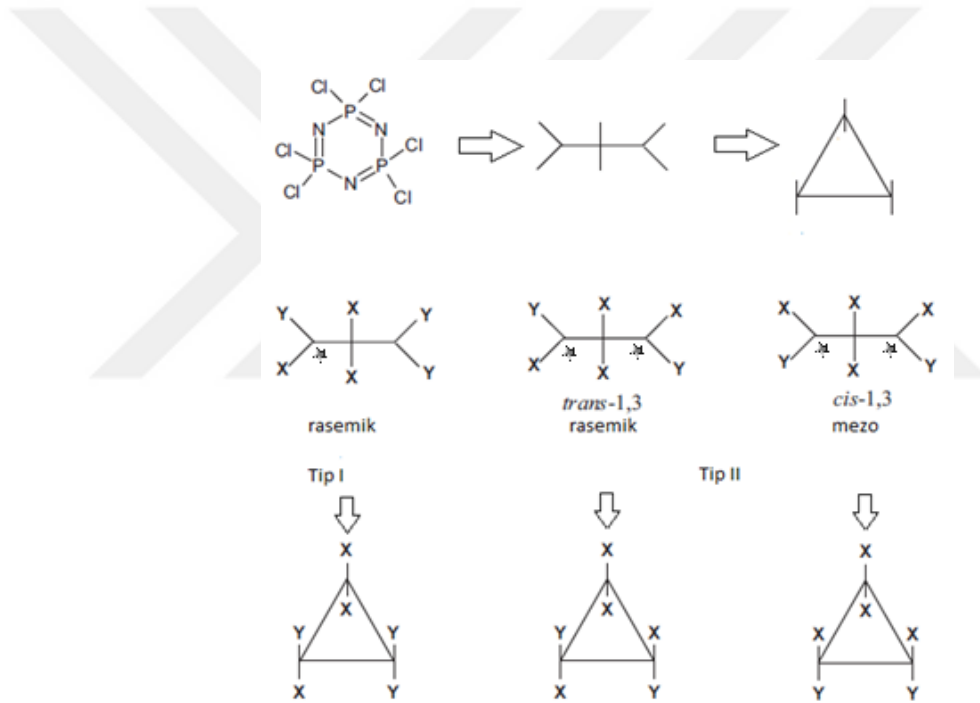


Şekil 2.50 Psedosimetrik merkezlerin fosfor atomları r ve s şeklinde gösterilmektedir.

Siklofosfazen türevlerinin enantiyomerlerinin kiral HPLC ile ayrılması ve bunların dairesel dikroizm (CD) spektroskopisi ile karakterizasyonu hakkında Bui (2005)

tarafından yayımlanan bir makale bulunmaktadır. Bu çalışmada kiral siklofosfazen halkasının kiral merkezde olduğu bileşikler için, CD spektrumlarının çok zayıf olduğu ayrıca saptama sınırı olan 589 nm' ye yakın olduğu için optik rotasyonun kaybolacak kadar küçük olduğu bildirilmiştir. X-ışını kristallografisinin, bu tür siklofosfazen türevlerinde mutlak konfigürasyonu tayin etmek için muhtemelen en güvenilir yöntem olduğu öne sürülmüştür (Bui 2005).

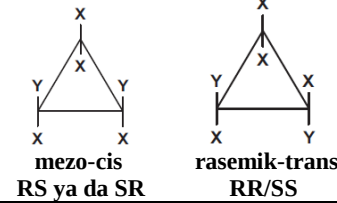
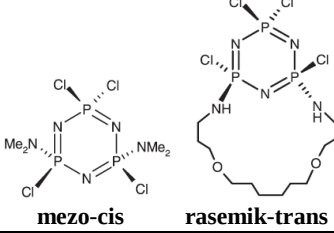
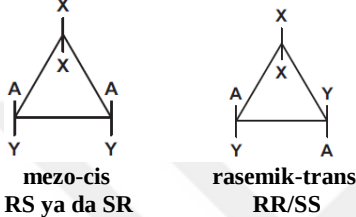
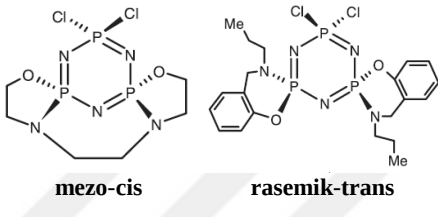
Uslu ve Yeşilot (2015) tarafından yayınlanan bir makalede bir ve iki adet stereojenik merkez içeren bazı trimerik fosfazen bileşiklerinde beklenen optik izomerler irdelenmiştir (Şekil 2.51).



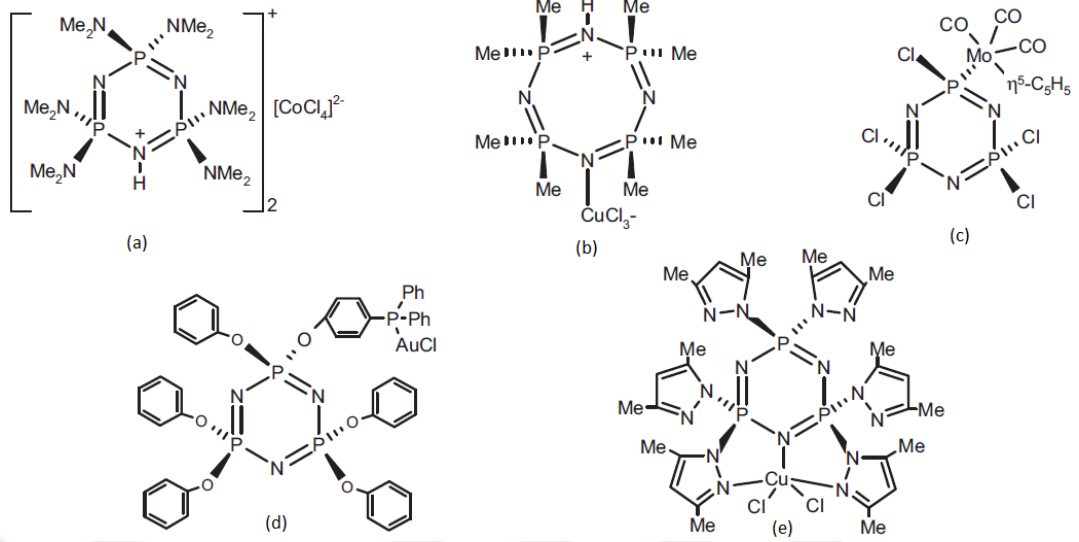
Şekil 2.51 Bir ve iki adet stereojenik fosfor atomu içeren siklotrifosfazen bileşiklerinde beklenen izomerlik

Siklotrifosfazen halkasında bir tane kiral fosfor olması durumu şekil 2.51’de Tip I olarak adlandırılmaktadır. Kiral fosfor sayısı iki ise Tip II şeklinde belirtilmektedir ve bu tür bileşiklere örnekler çizelge 2.6’da verilmiştir.

Çizelge 2.6 Tip II türündeki bazı bileşiklerin olası yapıları ve örnekleri

İki süstitüentli (X, Y)	
Tip II X_4Y_2  mezo-cis RS ya da SR rasemik-trans RR/SS	 mezo-cis rasemik-trans
Üç süstitüentli (X, Y, A)	
Tip II $X_2Y_2A_2$  mezo-cis RS ya da SR rasemik-trans RR/SS	 mezo-cis rasemik-trans

Metallosiklofosfazenlerin kiral konfigürasyonları üzerinde çok fazla çalışma olmamasına rağmen konunun daha önemli hale gelmesi beklenmektedir. Gelecekte kiral fosfazenlerin metal komplekslerinin yeni malzemelerin elde edilme reaksiyonlarında katalizör olarak ve enantiyoselektif sentezde kullanılması beklenmektedir. Polimerik metallofosfazen bileşiklerinin kullanım alanlarından bazıları; elektron iletkenliği ve duyarlılığı olan polimerler, katalitik substratlar, lineer olmayan optik materyaller ve antikanser ilaçlardır. Küçük moleküllü metallosiklofosfazenler ise yeni polifosfazen polimerik malzemelerin geliştirilmesinde ve anlaşılmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Metal iyonlarının siklofosfazenler ile etkileşimi dörde ayrılabilir (Şekil 2.52). Bileşik (a)'daki gibi iyonik tuzlar koordinasyon bileşiği değildir. Çünkü metal iyonu, fosfazen halkası azotunun pozitif yapısını dengelemek için yapıda bulunmaktadır. Eğer baziklik fosfor atomları üzerindeki elektron salıcı gruplarca artırılmışsa (b) bileşiğinde olduğu gibi fosfazen halka azotları ile bir geçiş metal iyonu koordinasyona girebilir. Bileşik (c)'deki gibi halka fosfor atomu metal kompleksi ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları vererek kovalent bağ yapabilir. Fosfora bağlı büyük gruplar (d) bileşiğindeki gibi benzen de olabilmekte, (e) bileşiğinde olduğu gibi pirazol de olabilmektedir. Bu bileşiklerde metal iyonunun bağlaması asılı grubu üzerindeki bir çift elektron verici atom vasıtasıyla olabilmektedir (Uslu 2015).



Şekil 2.52 Metal iyonlarının siklofosfazenler ile etkileşimi

Kiralite merkezlerine sahip metallofosfazenlerin yapıları, fosfazen bileşiklerin düzenlenmesine benzer şekilde yapılmıştır ve bazı örnekler çizelge 2.7’de verilmiştir.

Çizelge 2.7 Kiral metallofosfazenler

Tip IV (1)	cis-mezo (R=F ya da Cl)
Tip IV (2)	cis-mezo rasemik

2.7 Siklofosfazen Bileşiklerinin Uygulama Alanları

Fosfazenlerin bugüne kadar birçok farklı halkalı ve düz zincirli türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin bazı kullanım alanları;

- polifosfazenler, siklolineer ve/veya siklomatriks fosfazen bileşikleri için çıkış maddeleri,
- karbon iskeletinden oluşan polimerlerde süstitüe grup,
- inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, kemoterapik tedavide antikanser araçları,
- böcek zehiri ve gübre,
- boya ve katalizörlerde destek maddeleri,
- nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında faz transfer katalizörleri,
- dendrimerler için anahtar bileşikler olarak,
- anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında termal başlatıcılar,
- serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında ışıkla indüklenen başlatıcılar,
- iyon seçici substratlar olarak kullanılmaktadır (Jaeger ve Gleria 1998, Brandt vd. 1999, Davies vd. 2000, Hertzsch vd. 2002, Allcock 2006b).

Süstitüe *monofosfazenlerin* bazı bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır. Bu çalışmalara göre bazı düz zincirli *monofosfazenlerin* bazı bakteri ve mayalara karşı aktivitelerinin olduğu belirlenmiştir (Konar vd. 2000, Öztürk vd. 2000, Yılmaz vd. 2002). Ayrıca aminofosfazenlerin tetrafirolidin türevlerinin antibakteriyel ve HIV virüsüne karşı aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajları olduğu belirlenmiştir. Labarre ve grubu (1982) doğrudan tümör üzerinde etkili fosfazen bileşikleri ile seçiciliği artırmayı hedeflemiştir. Asmafiliz, (2011) bir çalışmasında antitümör etkisi nedeniyle aziridin ve firolidin süstitüentleri içeren siklofosfazen türevleri üzerinde de çalışmalar olduğunu söylemiştir. Aziridinilsiklofosfazen bileşiği insandaki bazı kanser hücrelerine karşı denenmiştir ve bu bileşiğin dikkate değer sitotoksik etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiklerin diğer aziridinil içeren hücresel aktif bileşikler gibi kemik iliklerinde birikerek zehir etkisi göstermesi, çözünmemesi ve hücresel nükleofillerle olan tesadüfi reaksiyonlar gibi dezavantajları vardır. Çözünürlük problemi taç-eter grubunun aziridinilfosfazen bileşiğine bağlanması ile ortadan kaldırılmıştır. Aromatik oksi ve amino gruplar aziridinilfosfazenlerin biyolojik etkilerini süstitüentler arasındaki molekül içi elektronik etkileşimler yolu ile değiştirmektedir (Siwy vd. 2006). Aziridinil gruplarının sitotoksik aktivitelerinin, DNA ile etkileşebilen ve alkilleşme yoluyla oluşmuş bir

karbokatyondan kaynaklandığını düşündürmektedir. Yani karbokasyon oluşumu aziridinil içeren ilaçların hücresel aktifliklerini daha çok artırmaktadır (Brandt vd. 2001c). DNA ile etkileşmeye kolay giren diğer bir grup 2-kloroetilamindir (Broch vd. 1996, Leroux vd. 1998, Fan ve Gold 1999).

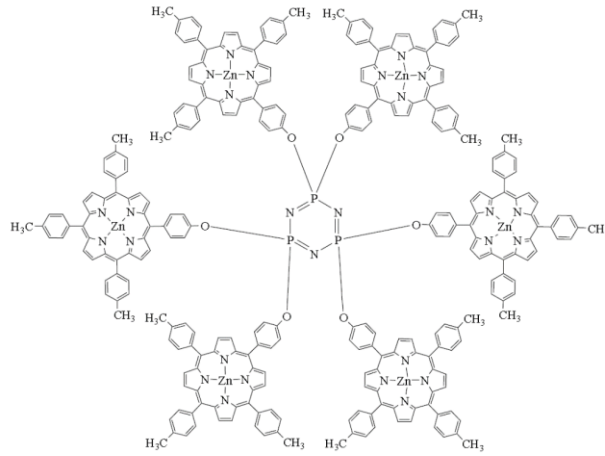
Siwy ve çalışma arkadaşları 2-kloroetilaminin yapıda olduğu bir seri tamamen sübstitüe fosfazen bileşikleri sentezlemişlerdir. Ayrıca, antrakınon veya 2-naftolün fosfazen halkasına bağlı olduğu bileşikler de hazırlamışlardır. Sentezlenen bu sübstitüe fosfazen türevleri insanlardaki ve farelerdeki kanser hücrelerinde denenmiştir ve birçoğunda yapıya eklenen yeni sübstitüe grupların sitotoksik etkiyi farklı şekillerde etkiledikleri belirlenmiştir. Antrakınon grubunun aktiviteyi azaltırken, 2-naftolün aktiviteyi değiştirmedeği bulunmuştur. Aldehit gruplarının yapılar da bulunduğu bileşiklerin ise yüksek aktiviteleri oldukları bildirilmiştir. Tetra(2-kloroetilamino)fosfazen bileşiğinin ise bir aktivitesinin olmadığı bulunmuştur. Aldimin bileşiklerinin asılı olarak (pendant) bulunduğu fosfazen bileşiklerinin de lösemiye karşı aktif bileşikler olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Siwy vd. 2006).

Elmas ve arkadaşları $N_4P_4Cl_8$ 'in iki eşmolar miktarda *monoferrosenildiamin*le olan reaksiyonları sonucunda *bis(ferrosenil)-2-trans-6* ve *bis(ferrosenil)-2-cis-6* dispirosiklotetrafosfazenler ve *monoferrosenilspirosiklotetrafosfazen* sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin antikanser ve antitüberküloz aktiviteleri araştırılmıştır. Aynı sübstitüentlere sahip *mono-ferrosenil-fosfazen*lerle *bis-ferrosenilsiklotetrafosfazen*lerin karşılaştırılması sonucunda, *monoferrosenil* fosfazen türevlerinin *bis* türevlerden daha fazla biyolojik aktiviteye sahip olduğu ortaya çıkmıştır (Elmas 2017).

2014-Yılında yapılan bir çalışmada, geminal sübstitüe 2-trans-6-dikloro asa (1b, 2b, 1c ve 2c) ve 2-trans-6-dikloro *mono-ferrosenil-spiro-asa* siklotetrafosfazenlerin anti-kanser ve antitüberküloz aktivitelerini belirlemek için ferrosenil siklotetrafosfazenler sentezlenmiştir. Siklotetafosfazenlerin MCF-7 hücre hatları üzerindeki sitotoksik etkisi, siklotetrafosfazenlerin meme kanseri hücre hatlarına karşı antikanser potansiyelini göstermektedir. Sentezlenen bazı bileşiklerin, MCF-7 meme kanser hücre canlılığını

yaklaşık %40 azalttığı belirtilmiştir. Öte yandan, bileşiklerin Gram pozitif bakterilerine karşı aktif oldukları bulunmuştur. Bileşiklerin süper sarmal pBR322 DNA ile etkileşimleri agaroz jel elektroforez yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Yine bu çalışmadaki bazı bileşiklerin DNA'yı parçalama kabiliyetine sahip olduğu gözlenmiştir (Elmas vd. 2014).

Fosfazen halkasında süstitüe grup olarak porfirinin bulunduğu bileşikler katalizör olarak, ışığa duyarlı malzeme yapımında, ilaç yapımında ve fotodinamik tedavilerde kullanılmaktadır. Örneğin şekil 2.53'teki porfirin bağlı fosfazen türevleri ile çinko iyonu koordinasyona girmiş ve metal kompleksleri elde edilmiştir. Bu kompleks, hem donör hem de akseptör grupları kendi içinde bulundurmaktadır (Nikovski vd. 2018).



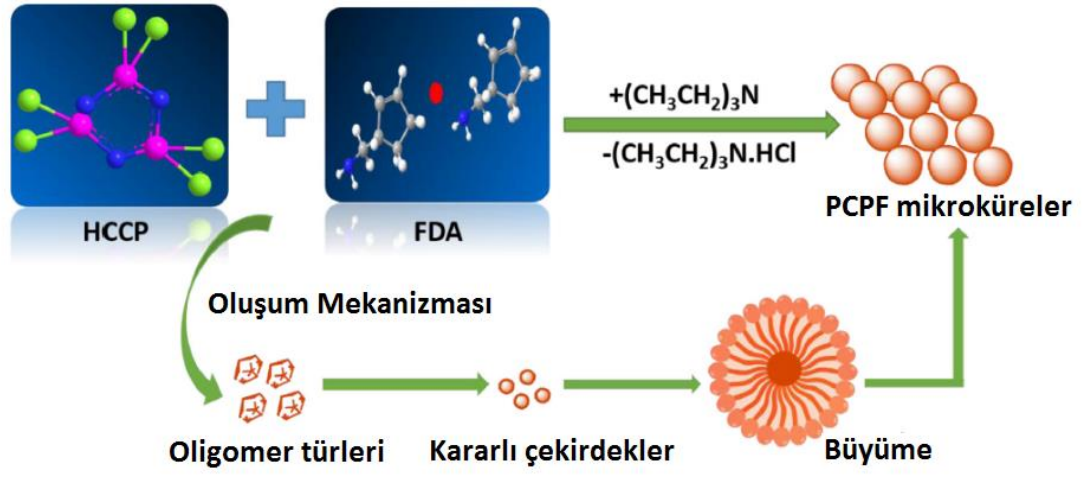
Şekil 2.53 Porfirin bağlı fosfazen

Yapılan bir araştırmada halkalı ve polimerik fosfazenlerin yüksek termal kararlılık ve floresans özellik sergiledikleri tespit edilmiştir. Bununla birlikte polimer yapıdaki fosfazenler ile kıyaslandığında halkalı fosfazenlerin daha çok floresans özellik gösterdikleri bildirilmiştir. Fenoksi gruplarındaki kovalent olmayan π - π etkileşimlerinin buna sebep olduğu belirtilmiştir (Çoşut vd. 2009). Fosfazenlerin lif ve iplik halini alabiliyor olmalarının yanı sıra sıvı kristal özelliğe sahip olmaları da son yıllarda önem arz etmiştir.

Ayrıca polifosfazenler; elektronik malzemelerde, sentetik kemik yapımında (Nair vd. 2004, Greish vd. 2005) yüksek performanslı elastomerlerde, ısıya dayanıklı materyallerde, enerji üretiminde ve depolanmasında kullanılmaktadır (Rao vd. 2009).

Fosfazen polimerlerinin hidrofobik yüzeyler, biyomedikal materyaller (Allcock 2006a), ısıya karşı dayanıklı termal kararlı makromoleküller, biyomateryaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid materyalleri, katalizörler, biyosensör ve lityum iyon- ve proton- iletken membranlar (bataryalar ve yakıt hücreler) olarak kullanım alanları vardır. Bu türevler kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısıya, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır (Allcock 2004).

Poli(siklotrifosfazen-co-bis(aminometil)ferrosen (PCPF) mikrokürecikleri, Şekil 2.54'de verilen reaksiyon ile farklı verimlerle sentezlenmiştir. PCPF mikrokürelerinin eldesi, ultrasonik bir banyoda ve trietilamin ile gerçekleştirilmiştir. Polimerik mikroküreler, monomerlerin çapraz bağlayıcılarla bağlanmasıyla oluşmuş ve seçilen reaksiyon ortamında yeni oluşan polimerlerin düşük çözünürlüğü nedeniyle homojen çözeltilerden çöktürülmüştür. Sentezlenen mikroküreler tam olarak çökeltme polimerizasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Yeni çok fonksiyonlu çapraz bağlı poli (siklotrifosfazen-co-bis (aminometil) ferrosen türevi süperparamanyetik, floresan ve elektrokimyasal özelliklere sahip bir çökeltme polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Polimerdeki mikroküreler yüksek çapraz bağlanma nedeniyle üstün termal kararlılık göstermiştir. Bu mikrokürelerin elektrikli ve manyetik cihazlar ve katalizörler gibi birçok uygulamada kullanılabildikleri belirlenmiştir. Ayrıca, çok çeşitli başlangıç boya konsantrasyonları üzerinde metilen mavisi için mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesine sahip oldukları bulunmuştur. Bu mikromoleküllerin sahip oldukları özellikleri ile sentezlenen mikrokürelerin endüstriyel atıkların sudan uzaklaştırılması için çevre dostu ve verimli bir adsorban olarak kullanılabilmek potansiyeline sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Ali vd. 2017).



Şekil 2.54 PCPF mikroküreciklerinin sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kimyasal maddeler

Tez kapsamında kullanılan trimer, ferrosenkarboksaldehit ve sodyum hidrür Aldrich; 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan, 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan, trietilamin, pirolidin, 1-aza-12-crown-4, 1-aza-15-crown-5 Fluka; sodyumborhidrür ve silikajel ise Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Çözücüler

Tetrahidrofuran (THF), benzen, toluen, kloroform, diklormetan, n-heptan, metanol, o-ksilen Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücülerin saflaştırılması

- Trimer: *n*-Hekzanda (40-60°C) kristallendirilerek saflaştırılmıştır.
- Toluen: İçerisine sodyum atılarak destillendi.
- Metanol: 150°C'da kurutulmuş kalsiyum oksit üzerinde geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılmıştır ve daha sonra destillenmiştir.
- Tetrahidrofuran: CaH₂ üzerinden destillendikten sonra içerisine sodyum teli çekilerek kurutulmuştur.
- Kloroform: İçerisindeki suyun uzaklaştırılması için su ile üç defa ekstrakte edilerek CaCl₂ üzerinden destillenmiştir.
- Diklormetan: Fosfor pentaoksit üzerinde bir gece bekletildikten sonra destillenmiştir.
- *Tris* asetat (TAE) tamponu: 242 g *Tris* bazı, 57,1 mL Glasiyel asetik asit, 100 mL 0,5 M EDTA (pH: 8), saf su kullanılarak hazırlanmıştır.
- Etidyum bromür: 10 mg/mL derişimde hazırlanmıştır.

- Sabouraud Dextrose Agar: Bacto pepton(10,0 gr), Bacto Dekstroz (40,0 gr) ve Bacto Agar (15,0 gr) kullanılmış ve destile su ile 1000 mL'ye tamamlanmıştır 121 °C' de 15 dakika otoklavlanarak steril edilmiştir.
- Mc Farland No: 0,5 bulanıklık standardı: BaCl₂ (%1,175) (0,5 mL) ve H₂SO₄ (99,5 mL) kullanılarak hazırlanmıştır.

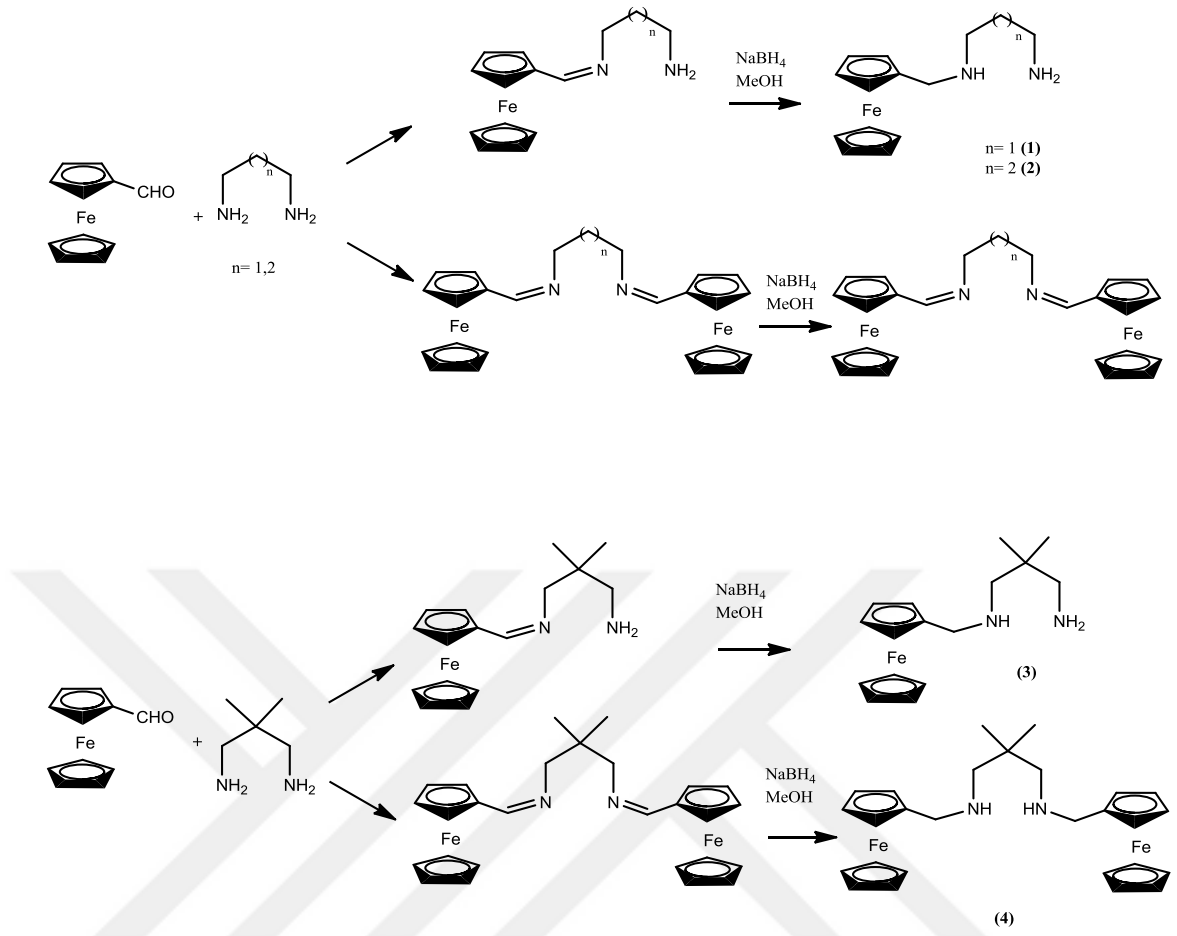
3.1.4 Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler yardımıyla Gallenkamp erime noktası cihazıyla belirlenmiştir. IR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ aralığında Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile kaydedilmiştir. Element analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile yapılmıştır. ¹H NMR (400 MHz, SiMe₄ iç standart), ¹³C NMR (100 MHz, SiMe₄ iç standart) ve ³¹P NMR (161.99 MHz, %85 H₃PO₄ dış standart) spektrumları Bruker Avance DPX-400-NMR spektrometresi ile belirlenmiştir. Kütle spektrumları AGILENT 1100 MSD cihazı ile ve Bruker microflex LT MALDI-TOF MS cihazı ile belirlenmiştir. X-ışınları yapıları Bruker Smart Apex II Quazar X-ışını tek kristal kırınım cihazı ile belirlenmiştir. AAS (atomik absorpsiyon spektroskopisi) için GBC AVANTA cihazı kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1 Diamin bileşiklerinin sentezi

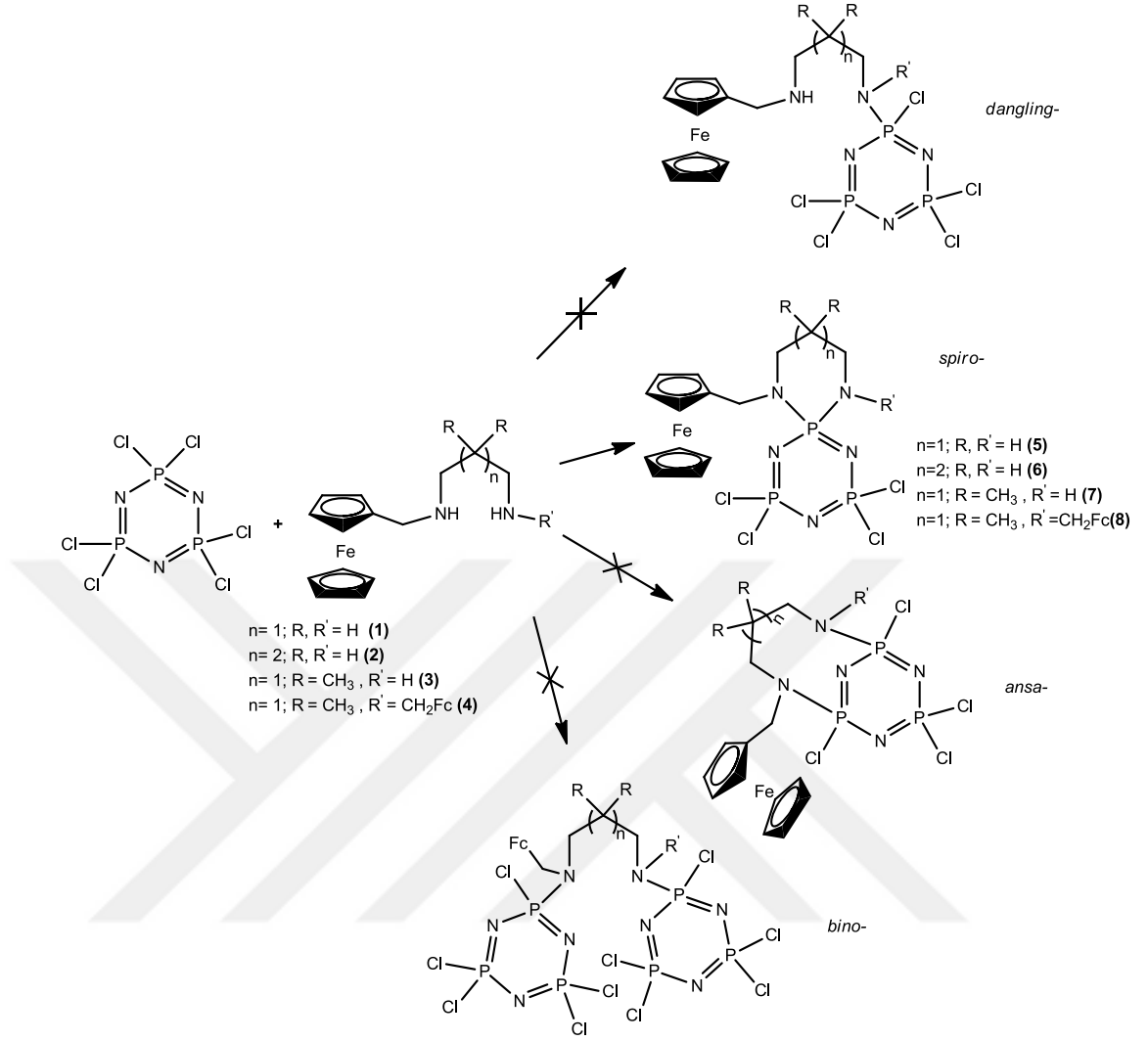
Ferrosenkarboksaldehit ile uygun alifatik diaminlerin (1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan ve 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan) metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucunda Schiff bazları, bu Schiff bazlarının NaBH₄ ile indirgenmesinden ise *mono* ve *bisferrosenildiaminler* (**1-4**) elde edilmiştir (Şekil 3.1). Elde edilen ferrosenildiamin bileşiklerinden **1**, **2** ve **4** literatürde bulunan maddelerdir (Neuse vd. 1988, Schuhmann vd. 1991, Kim vd. 1997). Bu tez çalışmasında literatürdeki yöntemden biraz daha farklı bir metotla diamin bileşikleri elde edilmiştir. Bileşik **3** ise ilk kez bu tez kapsamında sentezlenmiştir.



Şekil 3.1 Diamin bileşiklerinin sentezi

3.2.2 Tetrakloro *mono* ve *bisferrosenil*fosfazen bileşiklerinin sentezi

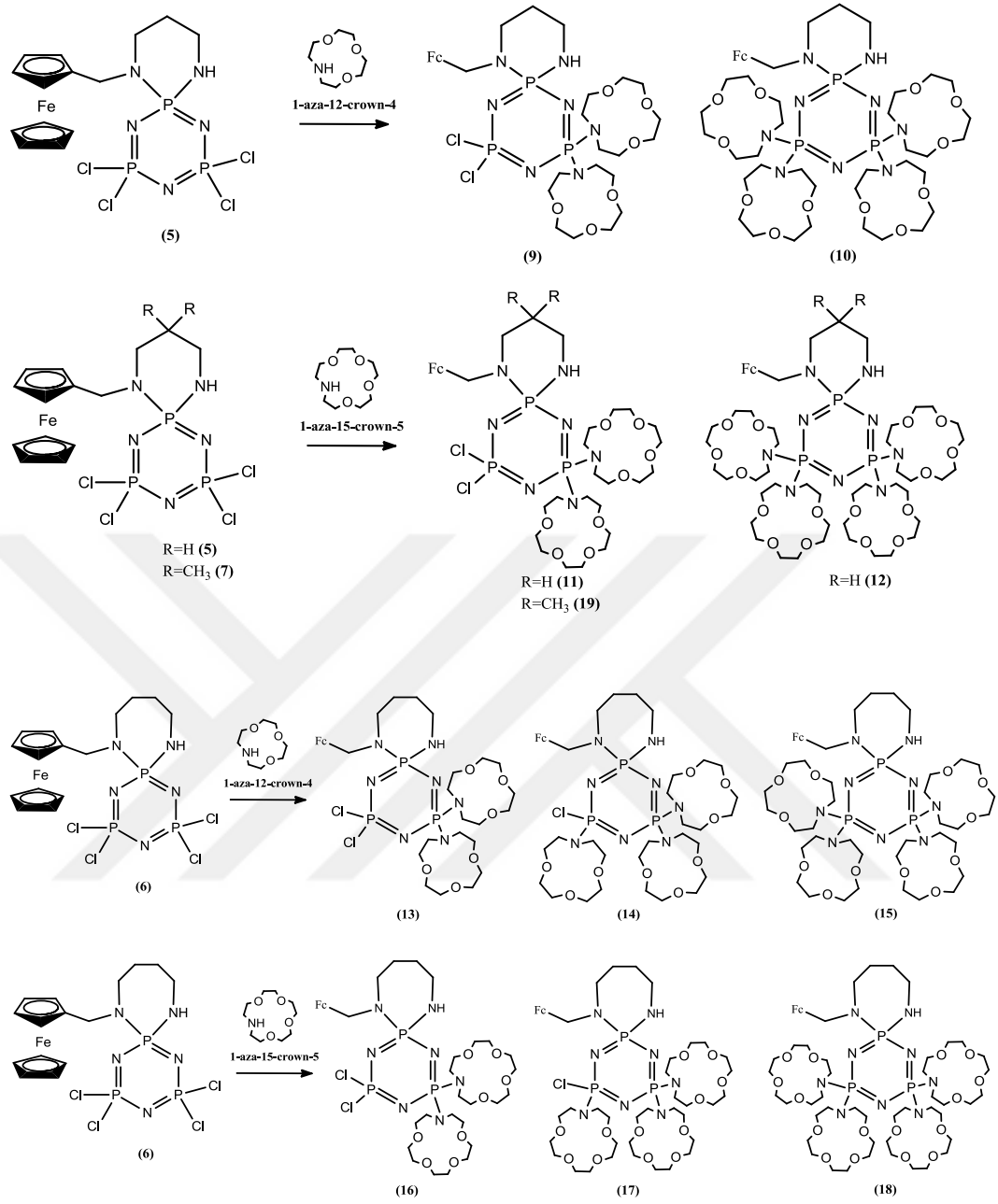
Trimer ile ferrosenildiaminlerin 1:1 stokiyometrik oranda, kuru THF ortamında, susuz trietilamin varlığında ve oda sıcaklığında etkileştirilmesinden *mono* ve *bisferrosenil spiro*-fosfazenler elde edilmiştir. Bu tepkimelerde diaminlerin *dangling*-, *spiro*-, *ansa*- ve *bino*- olarak bağlı olduğu türevlerden sadece *spiro*- izomerin oluştuğu tesbit edilmiştir (Şekil 3.2). Bu nedenle, reaksiyonların regioselektif olduğu söylenebilir.



Şekil 3.2 Tetrakloro ferrosenilfosfazenlerin sentezi

3.2.3 Taç-eter süstitüe monoferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi

Monoferrosenilfosfazenlerin (5, 6 ve 7) *o*-ksilen ortamında, argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 1-aza-12-crown-4 ya da 1-aza-15-crown-5 ile farklı stokiometrik oranlardaki reaksiyonlarından kısmen veya tamamen taç-eter süstitüe monoferrosenilfosfazen bileşikleri (9-19) sentezlenmiştir (Şekil 3.3). Ürünler kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılıp ayrılmıştır.



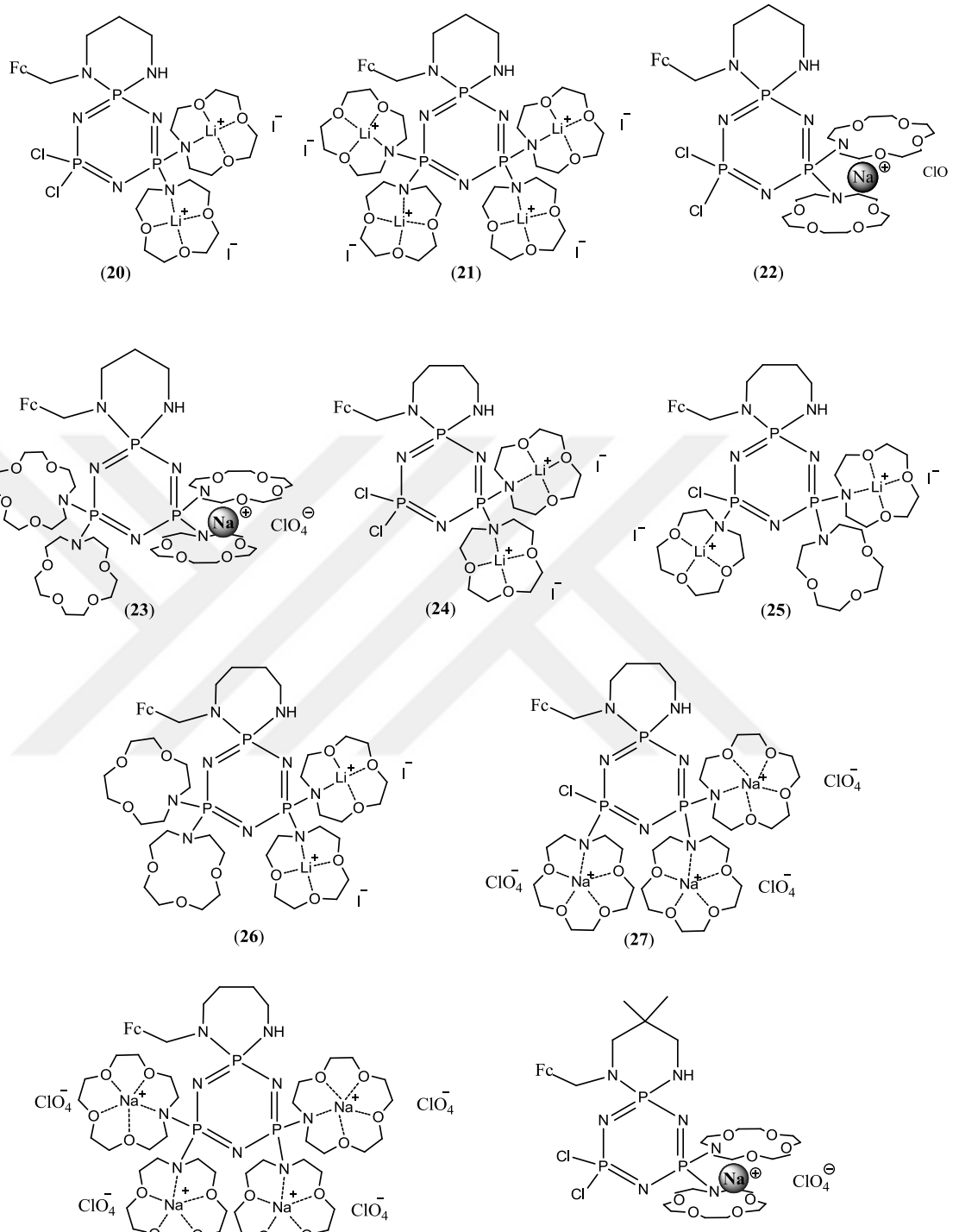
Şekil 3.3 Ferrosenilfosfazenlerin sentezi

Bileşik 5'in 1-aza-12-crown-4 ile 1:2 oranındaki reaksiyonundan gem-taç-eter sübstiüe bileşik **(9)** elde edilirken 1:4 oranındaki reaksiyonu ile tamamen-sübstitüe türev **(10)** sentezlenmiştir. Benzer şekilde bileşik 5'in 1-aza-15-crown-5 ile 1:2 oranındaki reaksiyonundan bis-taç-eter sübstiüe fosfazen **(11)**, 1:4 oranındaki reaksiyonu sonucu tamamen-sübstitüe bileşik **(12)** elde edilmiştir. Bir diğer *monoferrosenilfosfazen* olan bileşik 7'nin 1-aza-15-crown-5 ile 1:2 oranındaki reaksiyonundan gem-taç-eter sübstiüe bileşik **(19)** sentezlenmiştir.

Ayrıca, bileşik 6'nın 1-aza-12-crown-4 ile 1:2 oranında etkileştirilmesinden gem-taç eter süstitüe türev (13), 1:4 oranındaki reaksiyonu sonucu *tris*- (14) ve tetrakis-süstitüe bileşikler (15) elde edilmiş ve kolon kromatografisi ile ayrılmıştır. Benzer şekilde bileşik 6'nın 1-aza-15-crown-5 ile 1:2 oranındaki tepkimesinden *bis*-taç-eter süstitüe bileşik (16), 1:4 oranındaki reaksiyonu sonucu *tris*- (17) ve tetrakis-süstitüe bileşikler (18) elde edilmiş ve kolon kromatografisi ile ayrılmıştır.

3.2.4 Taç-eter süstitüe fosfazenlerin metal komplekslerinin sentezi

Fosfaza-taç eter bileşiklerinin THF ortamında taç eter boşluklarına uygun şekilde seçilen metal tuzları ile olan reaksiyonları incelenmiştir. Literatür verileri dikkate alınarak, 1-aza-12-crown-4 süstitüe bileşikler için LiI tuzu kullanılırken, 1-aza-15-crown-5 süstitüe bileşiklerde NaClO₄ tuzu kullanılmıştır. Bileşiklerdeki taç eterle aynı stokiyometride tuz miktarları ile reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. İnce tabaka ile takip edilen reaksiyonların sonunda taç eter süstitüe fosfazen metal kompleksleri (20-29) sentezlenmiştir. Fosfazen-metal komplekslerinin yapıları element analizi, kütle ve ³¹P NMR spektrumları dikkate alınarak belirlenmiştir. Bileşik 22, 23 ve 29'da sandviç yapıli kompleksler elde edildiği düşünölmektedir. Bileşik 23, 27 ve 29'un yapılarının aydınlatılmasında diğer yöntemler dışında AAS de kullanılmıştır. Elde edilen tüm taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazen bileşiklerinin açık yapıları şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 Taç-eter süstitüe fosfazenlerin metal kompleksleri

3.2.5 Bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini belirleme metodu

Yapılan çalışmada, antibakteriyel aktiviteleri altı adet Gram-negatif [*E. coli* (ATCC 35218), *P. aeruginosa* (ATCC 27853), *K. pneumoniae* (ATCC 13883), *S. typhimurium* (ATCC 14028), *E. coli* (ATCC 25922) ve *P. vulgaris* (RSKK 96029)] ve beş adet Gram-pozitif bakteri türü [*B. cereus* (NRRL B-3711), *B. subtilis* (ATCC 6633), *S. aureus* (ATCC 25923), *E. faecalis* (ATCC 29212) ve *E. hirae* (ATCC 9790)] ve antifungal etkileri incelemek için de üç farklı mayaya [*C. albicans* (ATCC 10231), *C. krusei* (ATCC 6258) ve *C. tropicalis* (Y-12968)] karşı incelenmiştir. Deneyler DMSO'da çözülmüş fosfazen bileşikleri ile gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin antimikrobiyal aktivitelerini belirlemek için yapılan çalışmalarda aşağıdaki yöntem kullanılmıştır.

Disk-difüzyon yöntemi: 60 mm yarıçapındaki petri kaplarına 25 mL steril edilmiş Sabouraud Dextrose Agar (SDA) konulmuştur. Besiyeri'nin katılaşmasının ardından daha önceden hazırlanmış bakteri kültüründen (10^7 hücre/mL) 100 µL petri kutularının yüzeyine eklenerek drigalski çubuğuyla besiyeri üzerinde homojen bir biçimde yayılması sağlanmıştır. Sentezlenmiş maddeden 50 µL, steril kağıt disklerle emdirilmiş ve dikkatlice bakteri ekilmiş besiyeri üstüne yerleştirilmiştir. Sıcaklığın 37 °C olması sağlanarak 24 saat inkübe edilmiştir. Zon çaplarının ölçümü ise mm olarak yapılmıştır.

3.2.6 Bileşik-DNA etkileşiminin incelenmesi amacıyla kullanılan metod

Plazmit DNA (pBR322) ile sentezlenen bileşiklerin etkileşimleri agaroz jel elektroforez metoduyla incelenmiştir. DMSO içinde çözünen fosfazen bileşikleri farklı konsantrasyona sahip olacak biçimde hazırlandıktan sonra plazmit DNA ile inkübasyona bırakılmıştır. Sıcaklığın 37 °C olduğu ortamda bileşik ve DNA'da 24 saat inkübasyon sonrası %1'lik agaroz jel elektroforezde 60 V'da iki saat TAE tampon içinde yürütülmüştür. Boyama işlemi jel etidyum bromür ile yapıldıktan sonra UV-DNA görüntüleme sisteminde fotoğrafı çekilmiştir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Diamin Bileşiklerinin Sentezi

Bileşik (1 ve 2): Literatür yöntemine göre sentezlenmiştir (Neuse vd. 1988, Schuhmann vd. 1991, Kim vd. 1997).

Bileşik (3 ve 4): 100 mL'lik iki ağızlı balonda metanol içerisinde çözünmüş 2,2-dimetil-1,3-diaminopropan bileşiğine (2,24 mL, 19,00 mmol), ferrosenkarboksaldehit (4,00 g, 19,00 mmol) 50 mL metanol içinde çözülüp damlatma hunisiyle eklenmiştir. Geri soğutucu altında 12 saat sürmüştür. Kondenzasyon tepkimesi ürünü olarak oluşan Schiff bazını diamine indirgemek için oda sıcaklığında NaBH₄ kullanılmıştır. Reaksiyonun takibi ince tabaka (TLC) kromatografisi ile yapılmıştır. Daha sonra yapılan ekstraksiyonda çözücü olarak kloroform kullanılmış ve bileşikler tepkime ortamından izole edilmiştir (Neuse vd. 1988, Schuhmann vd. 1991, Kim vd. 1997).

4.2 Tetrakloro *Mono* ve *Bisferrosenilfosfazen* Bileşiklerinin Sentezi

Bileşik (5 ve 6): *Mono* ve *bisferrosenilfosfazen* bileşikleri literatürde belirtilen yöntemle sentezlenmiştir (Neuse vd. 1988, Schuhmann vd. 1991, Kim vd. 1997).

Bileşik (7 ve 8): 250 mL'lik iki ağızlı cam balona *mono* ve *bisferrosenildiamin* bileşikleri (3 ve 4) karışımı (1,50 g, 5,00 mmol) konularak THF ile çözünmeleri sağlanmıştır. Daha sonra karışıma trietilamin (1,39 mL) eklenmiş ve 50 mL THF'de çözünmüş trimer (1,74 g, 5,00 mmol) damlatma hunisi ile ilave edilmiştir. Oda koşullarında tepkime 12 saat devam etmiştir. Elde edilen *mono* ve *bisferrosenilfosfazen* karışımı kolon kromatografisi kullanılarak ayrılmıştır. Kolon çözücüsü olarak toluen kullanılmış ve turuncu renkli bileşikler ayrı ayrı saf olarak elde edilmiştir. Bileşik 7 toluende ve bileşik 8 ise asetonitrilde kristallendirilmiştir. Bileşik 7 ve 8 bu tez kapsamında ilk defa sentezlenmiştir. Rf: 0,27 (toluen); Verim: 1,54 g (%54) e.n.: 165 °C (bileşik 7 için),

Rf: 0,66 (toluen); Verim: 1,65 g (%43) e.n.: 178 °C (bileşik 8 için).

4.3 Taç-Eter Sübstitüe *Monoferrosenilfosfazen* Bileşiklerinin Sentezi

Bileşik (9): *Monoferrosenilfosfazen* bileşiği (5) (0,91 g, 1,66 mmol) 100 mL *o*-ksilen kullanılarak çözünmüş ve trietilamin (0,94 mL) oda koşullarında eklenmiştir. Bu karışıma daha sonra *o*-ksilende çözünmüş 1-aza-12-crown-4 (0,58 g, 3,33 mmol) ilave edilmiştir. Tepkime argon atmosferinde ve geri soğutucu altında 6 saat TLC takibi yapılarak sürdürülmüştür. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen ürün, toluen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılan kolon kromatografisiyle saf olarak yağimsı halde elde edilmiştir. Rf: 0,69 (1:1 toluen-THF).

Bileşik (10): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiğinden (5) 0,65 g (1,19 mmol); 1-aza-12-crown-4 bileşiğinden 0,83 g (4,75 mmol) ve trietilaminden ise 1,34 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 8 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında toluen-THF (7:1) çözücü karışımı kullanılarak turuncu renkli yağimsı ürün elde edilmiştir. Rf: 0,27 (1:1 toluen-THF).

Bileşik (11): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiğinden (5) 1,25 g (2,29 mmol); 1-aza-15-crown-5 bileşiğinden 1,00 g (4,57 mmol) ve trietilaminden ise 1,34 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 6 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında toluen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak turuncu renkli yağimsı ürün elde edilmiştir. Rf: 0,54 (1:1 toluen-THF).

Bileşik (12): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiğinden (5) 0,57 g (1,04 mmol); 1-aza-15-crown-5 bileşiğinden 0,91 g (4,17 mmol) ve trietilaminden ise 1,17 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 8 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında toluen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak turuncu renkli yağimsı ürün elde edilmiştir. Rf: 0,21 (1:1 toluen-THF).

Bileşik (13): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiğinden (6) 0,80 g (1,43 mmol); 1-aza-12-crown-4 bileşiğinden 0,50 g (2,85 mmol) ve trietilaminden ise 0,80 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 6 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında toluen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak katı

ve turuncu ürün elde edilmiştir. Rf: 0,63 (1:1 tolüen-THF). Verim: 0,42 g (%35) e.n.: 126 °C

Bileşik (14 ve 15): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiğinden (6) 0,82 g (1,46 mmol); 1-aza-12-crown-4 bileşiğinden 1,02 g (5,85 mmol) ve trietilaminden ise 1,64 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 8 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında tolüen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak turuncu renkli iki madde saf ve yağimsı olarak elde edilmiştir. Bileşik 14 için Rf: 0, 56 (1:1 tolüen-THF). Bileşik 15 için Rf: 0, 48 (1:1 tolüen-THF).

Bileşik (16): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiğinden (6) 1,08 g (1,93 mmol); 1-aza-15-crown-5 bileşiğinden 0,84 g (3,85 mmol) ve trietilaminden ise 1,08 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 5 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında tolüen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak katı ve turuncu ürün elde edilmiştir. Rf: 0,65 (1:1 tolüen-THF). Verim: 0,46 g (%31) e.n.: 119°C

Bileşik (17 ve 18): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiğinden (6) 0,59 g (1,05 mmol); 1-aza-15-crown-5 bileşiğinden 0,92 g (4,20 mmol) ve trietilaminden ise 1,18 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 8 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında tolüen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak turuncu renkli iki madde saf ve yağimsı olarak elde edilmiştir. Bileşik 17 için Rf: 0,54 (1:1 tolüen-THF). Bileşik 18 için Rf: 0,17 (1:1 tolüen-THF).

Bileşik (19): Bileşik (9) ile aynı yöntem kullanılmıştır. *Monoferrosenilfosfazen* (7) 0,92 g (1,60 mmol); 1-aza-15-crown-5 bileşiğinden 0,70 g (3,20 mmol) ve trietilaminden ise 0,90 mL kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon 4 saat sürmüştür. Saflaştırma aşamasında tolüen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak sarı renkli katı ürün elde edilmiştir. Rf: 0,46 (1:1 tolüen-THF). Verim: 0,65 g (%43) e.n.: 170°C

4.4 Taç Eter Sübstitüe Fosfazenlerin Lityum Komplekslerinin Sentezi

Bileşik (20): THF’de çözünmüş LiI (0,08 g, 0,60 mmol) bileşik (9)’un (0,25 g, 0,30 mmol) THF’deki çözeltisine eklenmiştir. Tepkime oda koşullarında ve geri soğutucu altında 5 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu renkli kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,60 (THF).

Bileşik (21): Bileşik (20) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (10) (0,07 g, 0,06 mmol) ile LiI (0,03 g, 0,25 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda turuncu renkli bileşik yağimsı olarak elde edilmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 10 saat sürmüştür. Rf: 0,56 (THF).

Bileşik (24): Bileşik (20) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (13) (0,21 g, 0,25 mmol) ile LiI (0,07 g, 0,50 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda kompleks sentezlenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 6 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu renkli kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,82 (THF).

Bileşik (25): Bileşik (20) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (14) (0,03 g, 0,031 mmol) ile LiI (0,012 g, 0,093 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda bileşik 25 sentezlenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 8 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu renkli kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,54 (THF).

Bileşik (26): Bileşik (20) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (15) (0,24 g, 0,22 mmol) ile LiI (0,12 g, 0,88 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda bileşik 26 sentezlenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 10 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu renkli kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,36 (THF).

4.5 Taç Eter Sübstitüe Fosfazenlerin Sodyum Komplekslerinin Sentezi

Bileşik (22): THF’de çözünmüş NaClO₄ (0,17 g, 1,35 mmol) bileşik (11)’in (0,62 g, 0,68 mmol) THF’deki çözeltisine eklenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 15 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu renkli kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,82 (THF).

Bileşik (23): Bileşik (22) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (12) (1,13 g, 0,88 mmol) ile NaClO₄ (0,43 g, 3,52 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda kompleks sentezlenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 10 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu renkli kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,44 (THF).

Bileşik (27): Bileşik (22) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (17) (0,20 g, 0,18 mmol) ile NaClO₄ (0,07 g, 0,54 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda bileşik 27 sentezlenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 5 saat sürmüştür. Katı haldeki ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda kompleks elde edilmiştir. Rf: 0,44 (THF). Verim: 1,0 g (%34) e.n.: 130°C

Bileşik (28): Bileşik (22) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (18) (0,06 g, 0,062 mmol) ile NaClO₄ (0,03 g, 0,248 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda kompleks sentezlenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 9 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,31 (THF).

Bileşik (29): Bileşik (22) ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bileşik (19) (0,31 g, 0,33 mmol) ile NaClO₄ (0,08 g, 0,66 mmol) arasındaki THF ortamındaki reaksiyon sonucunda bileşik 29 sentezlenmiştir. Tepkime oda atmosferinde ve geri soğutucu altında 6 saat sürmüştür. Yağimsı ürünün çözücüsü uçurulmuş ve diklormetan ile tuzlarının yıkanması sonucunda turuncu renkli kompleks yapı saf olarak elde edilmiştir. Rf: 0,74 (THF).

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezleri ile İlgili Yorumlar

Bu çalışmada ilk olarak, metanol ortamındaki ferrosenkarboksaldehit ile uygun alifatik diaminlerin reaksiyonlarından Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının aynı ortamda NaBH_4 ile indirgenmesinden *mono* ve *bisferrosenildiaminler* sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve mol kütleleri çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve mol kütleleri

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütleşi (g/mol)
1	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Fe}$	272,18
2	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Fe}$	286,20
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{Fe}$	302,24
4	$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{Fe}_2$	498,28
5	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{FeP}_3\text{Cl}_4$	546,91
6	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{FeP}_3\text{Cl}_4$	560,94
7	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{FeP}_3\text{Cl}_4$	574,97
8	$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Fe}_2\text{P}_3\text{Cl}_4$	773,02
9	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_7\text{O}_6\text{FeP}_3\text{Cl}_2$	824,44
10	$\text{C}_{46}\text{H}_{82}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Fe}$	1101,98
11	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_7\text{O}_8\text{FeP}_3\text{Cl}_2$	912,55
12	$\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{N}_9\text{O}_{16}\text{P}_3\text{Fe}$	1278,19
13	$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{N}_7\text{O}_6\text{P}_3\text{FeCl}_2$	838,47
14	$\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_9\text{P}_3\text{FeCl}$	977,24
15	$\text{C}_{47}\text{H}_{84}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Fe}$	1116,00
16	$\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{N}_7\text{O}_8\text{P}_3\text{FeCl}_2$	926,58
17	$\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{FeP}_3\text{Cl}$	1109,40
18	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{N}_9\text{O}_{16}\text{FeP}_3$	1292,20
19	$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_7\text{O}_8\text{P}_3\text{FeCl}_2$	940,61
20	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_7\text{O}_6\text{P}_3\text{FeCl}_2\text{Li}_2\text{I}_2$	1092,14
21	$\text{C}_{46}\text{H}_{82}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{P}_3\text{FeLi}_4\text{I}_4$	1637,36
22	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_7\text{O}_{12}\text{P}_3\text{FeCl}_3\text{Na}$	1034,99
23	$\text{C}_{54}\text{H}_{98}\text{N}_9\text{O}_{20}\text{P}_3\text{FeClNa}$	1400,64
24	$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{N}_7\text{O}_6\text{P}_3\text{FeCl}_2\text{Li}_2\text{I}_2$	1106,17
25	$\text{C}_{39}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_9\text{P}_3\text{FeClLi}_2\text{I}_2$	1244,93
26	$\text{C}_{47}\text{H}_{84}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{P}_3\text{FeLi}_2\text{I}_2$	1383,70
27	$\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{24}\text{P}_3\text{FeCl}_4\text{Na}_3$	1476,72
28	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{N}_9\text{O}_{32}\text{P}_3\text{FeCl}_4\text{Na}_4$	1781,99
29	$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_7\text{O}_{12}\text{P}_3\text{FeCl}_3\text{Na}$	1063,05

Mono ve *bisferrosenildiaminler* (**1-4**) tepkime ortamlarında karışım halinde elde edilmiştir. *Mono* ve *bisferrosenildiaminlerin* trimer (1:1) ile THF ortamında ve oda sıcaklığında etkileştirilmesinden tetrakloro *mono* ve *bisferrosenilfosfazenler* saf olarak elde edilmiştir. *Ansa* ve *bin*o gibi olası ürünler yanında bu tepkimelerden sadece *spiro* izomerler (**5-8**) izole edilmiştir. Dolayısıyla ferrosenildiaminler ile trimer arasındaki reaksiyonların regioselektif oldukları söylenebilir. Sentezlenen bu bileşikler, fosfazen halkası üzerinde ferrosenildiamin gruplarının bulunduğu *spiroferrosenilfosfazen* bileşikleridir. Ferrosenildiaminler ile trimerin reaksiyonlarında tuz tutucu olarak aminin kendisi kullanılabildiği gibi trietilamin gibi kuvvetli bir baz da ortama ilave edilebilmektedir. Bu çalışmada trietilamin tuz tutucu olarak tercih edilmiştir. Tepkime ortamları ince tabaka kromatografisi yöntemi ile izlenmiştir ve elde edilen tetrakloroferrosenilfosfazenler çözücü olarak toluenin kullanıldığı silikajel dolgulu kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılmıştır.

Monoferrosenilfosfazenlerin, yüksek kaynayan bir çözücü olan *o*-ksilende trietilamin varlığında 1-aza-12-crown-4 veya 1-aza-15-crown-5 ile farklı stokiometrik oranlarda etkileştirilmesinden *bis*- (**9, 11, 13, 16** ve **19**), *tris*- (**14** ve **17**) ve *tetrakis*- (**10, 12, 15** ve **18**) taç eter süstitüe *monoferrosenilfosfazenler* elde edilmiştir. Bileşik **9, 11, 17** ve **18** literatürde bulunan türevlerdir (Asmafiliz 2011) ve bu tez kapsamında metal komplekslerini elde etmek için tekrar sentezlenmiştir. Bileşik **9, 11, 13, 16, 19, 20, 22, 24, 26** ve **29**'da bir adet stereojenik fosfor atomu vardır, dolayısıyla R ve S enantiyomer karışımı halinde olması beklenmektedir. X-ışını kristallografi verilerine göre, bileşik **19**'un tek bir enantiyomer halinde kristallendiği ve stereojenik fosforun mutlak konfigürasyonunun R olduğu belirlenmiştir. Diğer taraftan bileşik **14, 17** ve **27**'de iki adet stereojenik fosfor atomu vardır ve 4 adet diyastereoizomere (RR'/SS'; RS'/SR') sahiptir. Bileşik **25**'te ise üç adet stereojenik fosfor atomu vardır ve 8 adet diyastereoizomere (RRR'/SSS'; SRR'/RSS'; SSR'/RRS'; RSR'/SRS') sahiptir. Tetraklorofosfazenlerin taç eterler ile olan reaksiyonlarından oluşabilecek muhtemel geometrik ve optik izomerler çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Olası geometrik ve optik izomerler

Bileşik	Stereojenik P-atom sayısı (n)	Stereoizomerler	Stereoizomer sayısı, (2) ⁿ
9, 11, 13, 16, 19, 20, 22, 24, 26, 29	1	R ve S	2
14, 17, 27	2		4
25	3		8

Bis-taç eter sübstitüe *monoferrosenilfosfazen* bileşiği **22**'nin taç eter boşluklarına uygun metal iyonları ile 1:2 oranında kompleks oluşturması beklenirken yapıda bir metal iyonunun bulunduğu belirlenmiştir. Bu *bis*-taç eter sübstitüe fosfazen türevin sandviç kompleksi verdiği düşünülmektedir. Benzer şekilde *tris*-taç eter sübstitüe bileşik **25**'in de yapısında iki adet metal iyonunun olduğu belirlenmiş ve bu iyonlardan birinin geminal sübstitüe taç eterler arasında sandviç kompleksi yaptığı düşünülmektedir. Tamamen-sübstitüe türev olan bileşik **26** ile uygun metal tuzunun 1:4 oranında oranında kompleks oluşturması beklenirken iki metal iyonu bağlandığı belirlenmiştir. Bileşik **23**'te ise uygun metal tuzunun 1:4 oranında oranında kompleks oluşturması beklenirken bir metal iyonu bağlandığı belirlenmiştir. Bu kompleksin de sandviç yapıda olduğu düşünülmektedir.

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz ve AAS Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Alınan sonuçlar sentezlenen bileşikler için düşünülen yapıları

doğrulamıştır. Bileşiklerin element analiz sonuçları çizelge 5.3’de verilmiştir. Sodyum içeren metal komplekslerinden bir kısmının AAS sonuçları da çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin element analiz ve AAS sonuçları

Bileşik	Kapalı Formül	Hesaplanan (Bulunan) (%)			
		C	H	N	Na
7	$C_{27}H_{32}N_5P_3Fe_2Cl_4$	41,95 (41,67)	4,17 (4,17)	9,06 (9,24)	-
8	$C_{16}H_{22}N_5P_3FeCl_4$	33,42 (33,03)	3,86 (3,86)	12,18 (12,27)	-
10	$C_{46}H_{82}N_9O_{12}P_3Fe$	50,13 (50,31)	7,50 (7,62)	11,44 (11,63)	-
12	$C_{54}H_{98}N_9O_{16}P_3Fe$	50,74 (51,07)	7,73 (7,84)	9,86 (10,17)	-
13	$C_{31}H_{52}N_7O_6P_3FeCl_2$	44,41 (44,56)	6,25 (6,31)	11,69 (11,80)	-
14	$C_{39}H_{68}N_8O_9P_3FeCl$	47,93 (47,76)	7,01 (6,74)	11,47 (11,25)	-
15	$C_{47}H_{84}N_9O_{12}P_3Fe$	50,58 (50,67)	7,59 (7,80)	11,30 (10,99)	-
16	$C_{35}H_{60}N_7O_8P_3FeCl_2$	45,37 (45,88)	6,53 (6,78)	10,58 (10,34)	-
19	$C_{36}H_{62}N_7O_8P_3FeCl_2$	45,97 (45,80)	6,64 (6,69)	10,42 (10,36)	-
20	$C_{30}H_{50}N_7O_6P_3FeCl_2Li_2I_2$	32,99 (32,75)	4,61 (4,79)	8,98 (9,03)	-
21	$C_{46}H_{82}N_9O_{12}P_3FeLi_4I_4 \cdot \frac{1}{2}C_4H_8O$	34,45 (34,44)	5,18 (5,02)	7,53 (7,28)	-
22	$C_{34}H_{58}N_7O_{12}P_3FeCl_3Na \cdot C_4H_8O$	41,23 (41,47)	6,01 (5,99)	8,86 (9,09)	-
23	$C_{54}H_{98}N_9O_{20}P_3FeClNa \cdot 3H_2O$	44,59 (44,61)	7,20 (6,92)	8,67 (7,47)	1,64 (1,41)
24	$C_{31}H_{52}N_7O_6P_3FeCl_2Li_2I_2 \cdot C_4H_8O$	35,68 (35,73)	5,13 (4,82)	8,32 (7,89)	-
25	$C_{39}H_{68}N_8O_9P_3FeClLi_2I_2 \cdot 2C_4H_8O$	40,63 (40,04)	6,10 (6,47)	8,07 (7,60)	-
26	$C_{47}H_{84}N_9O_{12}P_3FeLi_2I_2 \cdot C_4H_8O$	42,08 (42,41)	6,37 (6,57)	8,66 (8,53)	-
27	$C_{45}H_{80}N_8O_{24}P_3FeCl_4Na_3$	36,60 (36,22)	5,46 (5,62)	7,59 (7,90)	5,36 (4,67)
28	$C_{55}H_{100}N_9O_{32}P_3FeCl_4Na_4$	37,07 (37,42)	5,66 (5,35)	7,07 (6,84)	-
29	$C_{36}H_{62}N_7O_{12}P_3FeCl_3Na \cdot \frac{1}{2}C_4H_8O$	41,53 (41,78)	6,05 (6,18)	8,92 (8,62)	2,09 (1,65)

Metallofosfazenlerden bileşik 22, 23, 25, 26 ve 29'un kompleksleşme reaksiyonlarında beklenen stokiometrik oranlarından farklı olarak metal iyonu içerdikleri belirlenmiştir. Bileşik 23, 27 ve 29'un AAS verilerine göre yapılarında sırasıyla bir, üç ve bir sodyum bulunduğu belirlenmiştir.

5.3 IR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin IR spektrumları bölüm EK 1'de bulunmaktadır. Bu spektrumlarda gözlenen karakteristik pikler ise çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler (cm^{-1})

Bileşik	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H(aromatik)}}$	$\nu_{\text{C-H(alifatik)}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{P-Cl}}$
7	3323	3092	2953;2869	1234;1173	570;513
8	-	3087	2956;2869	1221;1144	578
10	3275	3083	2915;2848	1176	-
12	3275	3092	2956;2859	1182	-
13	3323	3089	2943;2856	1222;1156	596;527
14	3335	3087	2947;2860	1214	531
15	3330	3089	2900;2850	1246;1175	-
16	3354	3089	2943;2861	1213;1160	530
19	3335	3089	2947;2861	1214;1159	533
20	3389	3090	2952;2871	1213;1172	Belirlenemedi
21	3404	3092	2914;2850	1155	-
22	3320	3088	2918;2864	1222;1168	Belirlenemedi
23	3303	3092	2915;2850	1250;1180	-
24	3390	3090	2916;2862	1242;1185	Belirlenemedi
25	3389	3089	2916;2849	1226	556
26	3389	3090	2918	1240	-
27	3275	3090	2924;2874	1249	554
28	3336	3099	2917;2870	1248	-

Bileşiklerin beklenen pikleri IR spektrumlarında gözlenmiştir. Bileşiklerin yapılarında bulunan N-H bandının IR spektrumunda $3269\text{-}3404\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Aromatik halkaya ait C-H asimetrik gerilme titreşimi ($\nu_{\text{C-H}}$) $3083\text{-}3099\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmüştür. Alifatik C-H gerilme pikleri ($\nu_{\text{C-H alifatik}}$) ise IR spektrumlarında $2900\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ ve $2848\text{-}2874\text{ cm}^{-1}$ aralığında spektrumda çıkmıştır.

Diamin bileşiklerinin trimere bağlandığına en önemli kanıtlardan biri, *spiro* halkalı ferrosenilfosfazen türevlerinin IR spektrumlarında 1250-1144 cm⁻¹ aralığında fosfor-azot ($\nu_{P=N}$) ve 596-513 cm⁻¹ aralığında fosfor-klorür (ν_{P-Cl}) gerilme titreşimlerinin belirgin bir şekilde gözlenmesidir. Ancak IR spektrumu alınan tetrakloro türevlerden bileşik **10**, **12**, **15**, **21**, **23**, **26** ve **28**'in spektrumlarında ν_{P-Cl} piklerinin bulunmaması bileşiklerin tamamen sübstitüe ürünler olduğunu işaret etmektedir. Ancak bileşik **20**, **22** ve **24**'ün IR spektrumlarında ν_{P-Cl} piki belirlenememiştir.

Sodyum komplekslerinin (**22**, **23**, **27** ve **28**) IR spektrumlarında perklorat bandları sırasıyla 1102, 1082, 1063, 1071 cm⁻¹'de şiddetli bandlar olarak gözlenmiştir. Bu aralıkta taç eter gerilme titreşimlerine ait bandlar da gözlenmektedir ancak sodyum komplekslerinin oluşumu ile perklorat anyonundan kaynaklanan Cl-O gerilme titreşimlerinden dolayı bu bandların yayvanlaştığı belirlenmiştir.

Lityum komplekslerinde (**20**, **24**, **25** ve **26**) ligantlardan (**9**, **13**, **14** ve **15**) farklı olarak ν_{N-H} bandlarının yayvanlaşarak spektrumun soluna kaydığı gözlenmiştir.

5.4 Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin kütle spektrumları EK 2'de, spektrumların değerlendirilmesi sonucunda elde edilen veriler çizelge 5.5'de verilmiştir. *Mono* ve *bisferrosenilfosfazen* bileşiklerinin kütle spektrumları ESI-MS veya MALDI-TOF MS yöntemine göre kaydedilmiştir. Mol kütleleri ³⁵Cl ve ⁵⁶Fe izotopları esas alınarak hesaplanmıştır. Bileşik **9**, **11**, **17** ve **18** literatürde bulunan türevlerdir (Asmafiliz 2011) ve bu tez kapsamında tekrar sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin kütle spektrumları çizelge 5.5'te yapılarının aydınlatılması amacıyla verilmiştir. **7-13**, **15**, **16** ve **19** bileşiklerinin kütle spektrumlarında molekül iyon piki; [M]⁺ veya bir proton almış halinin [M+H]⁺ piki gözlenmiştir. Bileşik **14**'ün spektrumunda, taç eterin bir kısmının (C₂H₄O) ve bir adet Cl atomunun yapıdan ayrılmasına karşılık gelen iyon piki 899'da gözlenmiştir. Bileşik **18**'den yapıdaki üç adet taç-eterin tamamı ve dördüncü taç eterin C₂H₄ parçasının kopması ile oluşmuş 610 iyon piki belirlenmiştir.

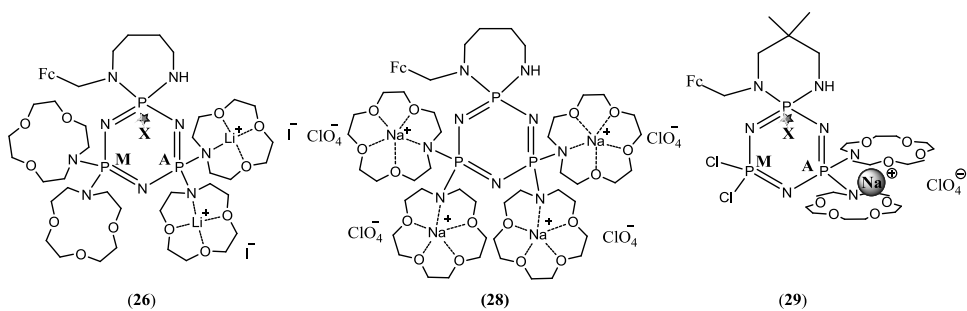
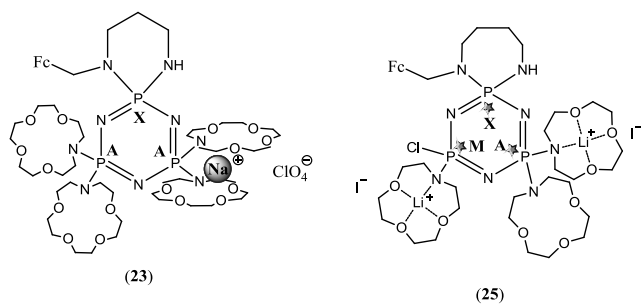
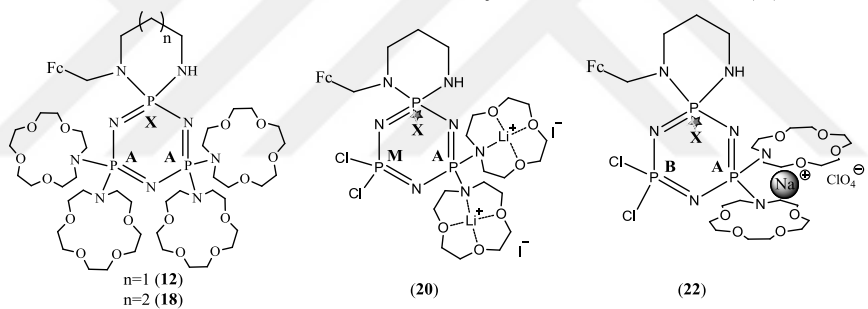
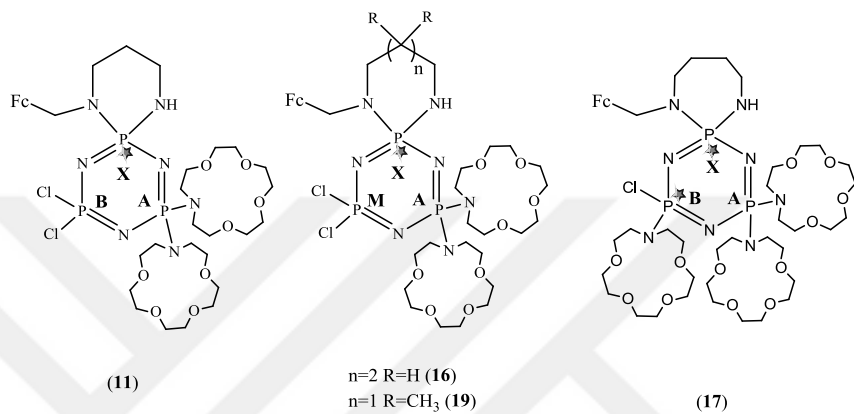
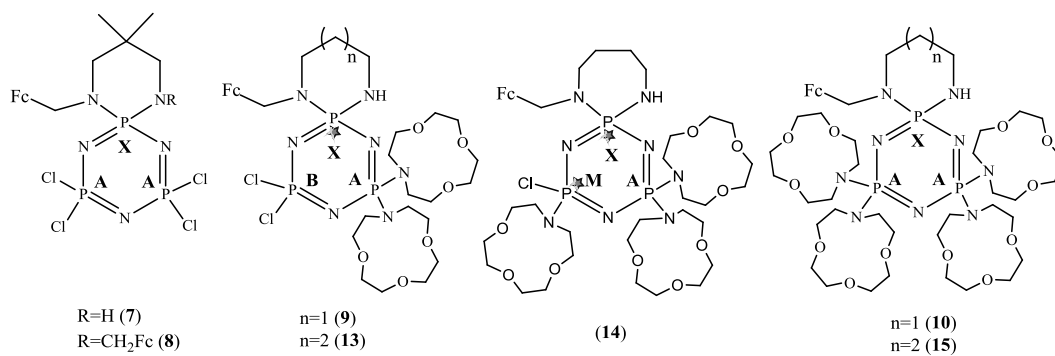
Çizelge 5.5 Bileşiklerin kütle spektrum verileri

Bileşik	Kütle	Bağıl Bolluk (%)	İyon
7	574	76	$[MH]^+$
8	772	54	$[MH]^+$
9	825	100	$[MH]^+$
10	1103	100	$[MH]^+$
11	913	100	$[MH]^+$
12	1279	100	$[MH]^+$
13	839	100	$[MH]^+$
14	899	100	$[MH-(C_2H_4OCl)]^+$
15	1117	100	$[MH]^+$
16	927	100	$[MH]^+$
17	1109	40	M^+
18	610	100	$[MH-(C_{32}H_{64}O_{12}N_3)]^+$
19	941	100	$[MH]^+$
20	1028	94	$[M-(Cl + C_2H_4)]^+$
21	1103	90	$[MH-(Li_4I_4)]^+$
	905	100	$[M-(Li_4I_4 + Fc + CH_2)]^+$
22	913	100	$[MH-(NaClO_4)]^+$
23	1279	100	$[M-(NaClO_4)]^+$
24	853	100	$[MH-(I_2)]^+$
25	963	70	$[M-(Li_2I_2 + CH_2)]^+$
26	1116	100	$[M-(Li_2I_2)]^+$
27	742	84	$[M-(C_{24}H_{37}NO_{14}FeCl_2Na_2)]^+$
28	1309	50	$[MH-(C_{16}H_{32}NO_{11}ClNa)]^+$

Metallofosfazenlerden bileşik **20**'ye ait kütle spektrumu MALDI-TOF MS yöntemi ile kaydedilmiştir. Bu spektrumda bir klorun ve taç eterin C_2H_4 kısmının yapıdan koptuğu 1028 piki gözlenmiştir. Bileşik **21**'in dört adet LiI tuzunun yapıdan ayrıldığı 1103 piki yanında ferrosen ve CH_2 gruplarının koptuğu 905 piki de gözlenmiştir. Bileşik **22**, **23** ve **26**'nın spektrumlarında sadece metal tuzlarının yapıdan koptuğu pikler gözlenmiştir. Bileşik **24**'de iki iyodürün yapıdan ayrılmasına ait 853 piki gözlenmiştir. Bileşik **25**'e ait spektrumda iki adet metal tuzu ve taç eterin CH_2 kısmının yapıdan koptuğu 963 pikine rastlanılmıştır. Bileşik **27**'e ait kütle spektrumu MALDI-TOF MS yöntemi ile kaydedilmiştir. Bu spektrumda yapıdan iki adet $NaClO_4$, bir taç eterin tamamının ve diğer taç eterin $C_4H_8O_2$ kısmının koptuğu yapıya ait 742 iyon piki gözlenmiştir. Bileşik **28**'in yapısından bir $NaClO_4$, bir taç eterin tamamının ve diğer taç eterin $C_6H_{12}O_3$ kısmının koptuğu yapıya ait 1309 iyon piki gözlenmiştir.

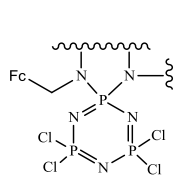
5.5 ^{31}P NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumları EK 3’de, yapılarıdaki fosforlara karşılık gelen kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 5.6’da verilmiştir. Kaydedilen spektrumlar protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumlarıdır ve CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Tüm yeni bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumlarındaki spin sistemleri şekil 5.1’de verilmiştir. Bileşik **9**, **11**, **17** ve **18** literatürde bulunan türevlerdir (Asmafiliz 2011) ve bu tez kapsamında tekrar sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumları çizelge 5.6’da kıyaslama amacıyla verilmiştir. Tetrakloro ve tetrakis-taç eter süstitüe bileşiklerin bir üçlü ve bir ikili pik verdikleri ve spin sistemlerinin A_2X olduğu belirlenmiştir. *Bis*- ve *tris*- taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazen bileşiklerinin ve metal komplekslerinin spektrumlarında yapıdaki fosforların kimyasal çevreleri farklı olduğu için üç adet ikilinin ikilisi pik gözlenmiştir ve spin sisteminin ABX veya AMX olduğu bulunmuştur. Sentezlenen ferrosenilfosfazen bileşiklerinin eşleşme sabitleri 29,8-48,6 Hz arasındadır ve diaminlerin bağlı olduğu fosfazen türevleri için beklenen değerlerde olduğu belirlenmiştir (Asmafiliz vd. 2018).

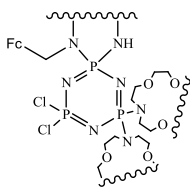


Şekil 5.1 Sentezlenen bileşiklerin genel formülleri

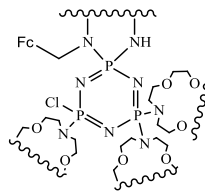
Çizelge 5.6 Bileşiklerin ^{31}P NMR spektrum verileri (kimyasal kayma değerleri ppm, eşleşme sabitleri Hz olarak verilmiştir) (ü: üçlü, i: ikili, ii: ikilinin ikilisi)



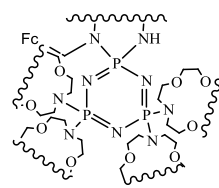
(7, 8)



(9, 11, 13, 16, 19, 22, 29)



(14, 17, 25)

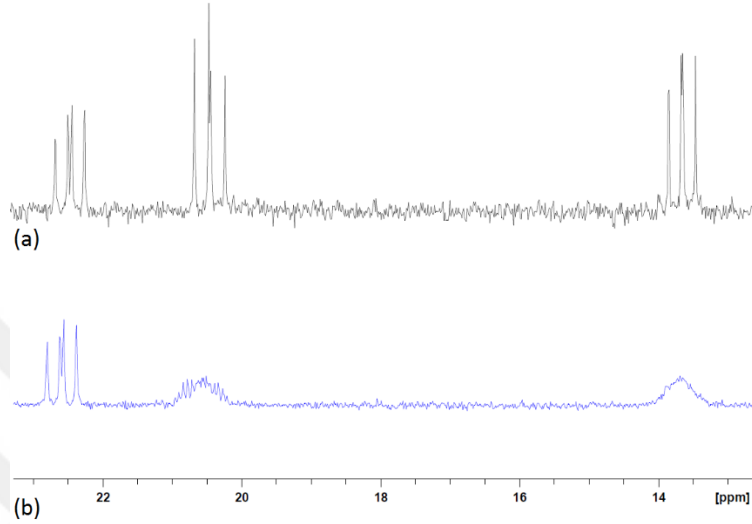


(10, 12, 15, 18, 23, 26, 28)

Bileşik	Spin Sistemleri	δ (ppm)				$^2J_{PP}(\text{Hz})$
		P(spiro)	P(NR) ₂	P(NR)Cl	PCl ₂	
7	A ₂ X	9,59 (ü)	-	-	21,88 (i)	41,3
8	A ₂ X	10,60 (ü)	-	-	22,07 (i)	36,4
9*	ABX	14,80 (ii)	22,33 (ii)	-	21,56 (ii)	29,8; 44,0; 49,2
10	A ₂ X	19,42 (ü)	25,73 (i)	-	-	42,1
11*	ABX	14,56 (ii)	22,01 (ii)	-	21,04 (ii)	32,5; 44,6; 48,6
12	A ₂ X	19,22 (ü)	24,90 (i)	-	-	38,9
13	ABX	13,82 (ii)	22,34 (ii)	-	21,84 (ii)	32,2; 42,5; 46,2
14	AMX	13,68 (ii)	22,58 (ii)	20,56 (ii)	-	36,4; 41,3; 48,6
15	A ₂ X	18,56 (ü)	25,50 (i)	-	-	37,25
16	AMX	13,68 (ii)	22,59 (ii)	-	20,56 (ii)	37,7; 43,7; 48,6
17*	ABX	16,69 (ii)	22,40 (ii)	19,94 (ii)	-	43,9; 46,3; 50,7
18*	A ₂ X	19,64 (ü)	26,49 (i)	-	-	42,5
19	AMX	13,68 (ii)	20,56 (ii)	-	22,58 (ii)	38,9; 40,1; 46,2
20	AMX	14,76 (gp)	27,99 (gp)	-	22,07 (ü)	42,5; 43,7
22	ABX	14,57 (ii)	21,98 (ii)	-	21,06 (ii)	34,0; 46,2; 46,8
23	A ₂ X	18,06 (gp)	25,32 (i)	-	-	36,4
25	AMX	13,87 (ii)	23,87 (gp)	21,78 (gp)	-	38,9
26	AMX	12,24 (ii)	20,36 (ii) 22,68 (gp)	-	-	39,2; 40,9; 41,3
28	Belirlenemedi	21,17 (gp)	25,59 (gp)	-	-	Belirlenemedi
29	AMX	13,66 (ii)	22,90 (ii)	-	21,23 (ii)	38,5; 44,5; 46,6

* Asmafiliz 2011

Bileşik **19**'un protonla eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumundan taç eter gruplarının geminal olarak bağlandıkları belirlenmiştir (Şekil 5.2). Sekonder bir aminin geminal bağlanması dikkat çekici durumdur, çünkü literatürde Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah sekonder aminlerin non-geminal olarak bağlandıklarını bildirmektedir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



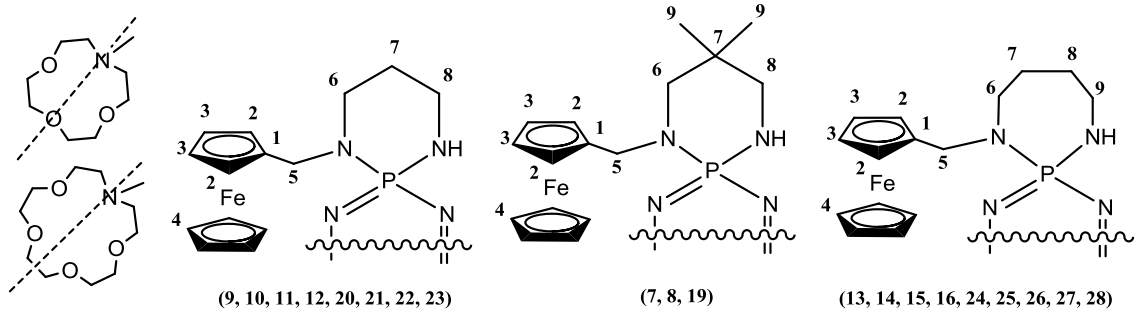
Şekil 5.2 Bileşik **19**'un (a) protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) protonla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

Metal komplekslerin piklerinin ligantlarına göre daha yayvan olduğu ve piklerin keskinliklerinin azaldığı belirlenmiştir. Ancak bileşik **11** ve metal kompleksi bileşik **22**'nin ^{31}P NMR spektrumunda spiro fosfor atomunun piklerinde bu durum gözlenmemiştir. Bileşik **14** ve metal kompleksi bileşik **25**'de ise bu pik farklılıkları gözlenmiştir. Her iki metal kompleks de sandviç yapıdadır. Bileşik **28**'de ise diğer metal komplekslerden farklı olarak tüm piklerde yayvanlaşma gözlenmiştir. Dört adet taç eterin metal iyonu ile koordinasyona girmesinin buna neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, metal komplekslerin ve ligantların kimyasal kayma değerleri çok yakın olsalar bile eşleşme sabitlerinin oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. Spin sistemleri dikkate alındığında metal kompleksi ve ligantların aynı spin sistemine sahip olduğu belirlenmiştir. Bileşik **26** için ise diğerlerinden farklı olarak yapısındaki dört adet taç eter boşluğundan aynı fosfor atomuna bağlı olan iki taç-etere metalin bağlandığı ^{31}P NMR spektrumundaki iki adet sivri ikilinin ikilisi pik ve bir geniş pikin bulunması ile belirlenmiştir.

5.6 ^{13}C NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları EK 4'de, spektrumların değerlendirilmesi sonucunda elde edilen veriler çizelge 5.7 ve 5.8'de verilmiştir. Bileşik **9**, **11**, **17** ve **18** Asmafiliz tarafından üretilen doktora tezinde sentezlenen bileşiklerdir. Dolayısıyla verileri burada tekrarlanmamıştır (Asmafiliz vd. 2011). Kaydedilen ^{13}C NMR spektrumları proton ile eşleşmemiş spektrumlardır. Bu nedenle fosfor ile etkileşmeye girmeyen bütün karbonlar tek pik vermiştir. Spektrumlar CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde beklenilene uygun piklerin ve eşleşmelerin olduğu gözlenmiştir. Ferrosen grubundaki ipso-karbonun (C1) ligantlarda (**9-18**) kimyasal kayma değerlerinin 82,65-87,39 ppm aralığında, komplekslerde (**20-28**) ise 82,89-86,37 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir. Ferrosen halkasındaki diğer karbonların (C2, C3 ve C4) taç-eter-süstitüe fosfazenler için kimyasal kayma değerleri 67,64-70,04 ppm aralığında iken komplekslerde 66,75-69,89 ppm aralığında gözlenmiştir. Ferrosenil $-\text{CH}_2-$ karbonuna (C5) ait piklerin tüm bileşiklerde 47,01-57,06 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir. N- CH_2 karbonları (C6) taç-eter-süstitüe türevlerde 41,87-52,42 ppm aralığında iken metal komplekslerinde ise 45,17-47,30 ppm yani daha dar bir aralıkta değiştiği belirlenmiştir. Taç eterin N- CH_2 karbonları ise ligantta 47,24-49,39 ppm aralığında, komplekslerde ise 47,69-49,47 ppm aralığında değiştiği gözlenmiştir. Benzer şekilde NCH_2CH_2 karbon piklerinin kimyasal kayma değerlerinin tüm yeni bileşiklerde 24,91-32,57 ppm aralığında olduğu bulunmuştur. Tüm ferrosenil fosfazen bileşiklerinin NHCH_2 karbonuna (C8) ait piklerinin 30,01-49,44 ppm aralığında, taç eterin O- CH_2 karbonlarının δ değerlerinin ise 68,49-71,94 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir. Metal komplekslerinin ligant ile benzer kimyasal kayma değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Genel olarak taç eterin N- CH_2 piklerinin daha düşük alana kaydığı söylenebilir. Taç eter süstitüe ligantların metallenmesi ile ^{13}C NMR spektrumlarında taç etere ait pik boylarının küçüldüğü belirlenmiştir. Ayrıca, komplekslerdeki C1 ve C5 karbonlarının kimyasal kayma değerinin genellikle liganttakine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bileşik **28** hariç, diğer ^{13}C NMR spektrumu kaydedilen komplekslerde C1 karbonunun kimyasal kayma değerinin ligantinkine göre düşük alana kaydığı gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumları incelenen

metallofosfazenlerin hepsinde NCH_2CH_2 karbonuna ait piklerin kimyasal kayma değerinin liganttakine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



Çizelge 5.7 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili)

Bileşi k	δ (ppm), J (Hz)					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
7	82,69 (i) $^3J_{\text{PC}} = 9,9$	69,90	68,38	68,74	56,90	52,06 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,3$
8	82,84 (i) $^3J_{\text{PC}} = 8,4$	69,99	68,42	68,75	56,41	44,65
9*	83,40 (i) $^3J_{\text{PC}} = 11,9$	69,63 70,11	67,92 68,15	68,49	46,66	45,92
10	84,19 (i) $^3J_{\text{PC}} = 14,7$	70,38	67,90	68,46	47,30	41,87
11*	83,37 (i) $^3J_{\text{PC}} = 13,1$	70,32 69,82	68,05 68,03	68,51	46,72	45,93
12	82,65	71,16	67,90	70,04	49,92	47,90
13	83,87	70,35	68,01 67,88	68,55	57,06	52,31 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,8$
14	83,68	70,00	67,78	68,53	56,88	52,41
15	87,39	68,41	67,64 67,91	68,31	53,42	51,41
16	85,84	69,61 69,63	68,12 67,78	68,44	48,49	45,43
17*	85,86	69,63 69,60	68,11 67,76	68,44	47,17 (i) $^2J_{\text{PC}} = 56,5$	45,44
18*	87,38 (i) $^3J_{\text{PC}} = 5,8$	69,47	67,60	68,30	47,29 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,0$	45,32 (i) $^2J_{\text{PC}} = 7,1$
19	83,87 (i) $^3J_{\text{PC}} = 12,2$	69,58	67,93 67,78	68,51	57,04	52,42 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,2$
20	86,91 86,37	69,48	67,94	67,96	48,19	45,20
21	84,45	69,49 69,87	68,15	68,70	48,18	47,30
22	84,67	69,08 69,44	67,93 68,77	68,62	47,01	45,17
23	84,12	69,33 69,89	68,10	68,54	53,44	45,57
28	82,89	68,78 69,03	68,12 66,75	68,59	47,90	45,55

* Asmafiliz 2011

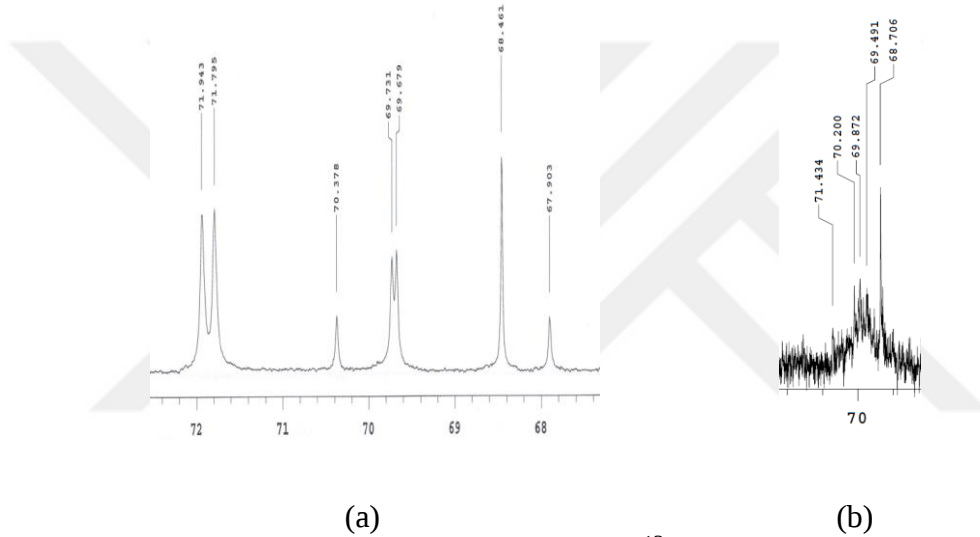
Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili, ii: ikilinin ikilisi)

Bileşik	δ (ppm), J (Hz)				
	C7	C8	C9	N-CH ₂ taç eter	O-CH ₂ taç eter
7	32,60	46,63 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,8$	24,92	-	-
8	32,84 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,0$	46,86 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,3$	24,60	-	-
9*	26,79 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,8$	41,10 $^2J_{\text{PC}} = 4,2$	-	47,34 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,6$ 49,33 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,3$	69,86; 70,55; 70,88; 70,99 71,49; 71,30 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,7$
10	28,28	46,64	-	47,42 47,56	71,94; 71,80; 69,71 (i) $^3J_{\text{PC}} = 5,2$
11*	26,87	41,18	-	47,52 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,0$ 48,56 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,1$	69,95; 70,22; 70,49; 70,84; 71,10 (i) $^3J_{\text{PC}} = 9,9$
12	27,80	45,58	-	49,13	68,49; 70,28
13	24,91	32,43	24,28	47,24 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,8$ 49,39 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,5$	69,74; 70,07; 70,80 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,1$; 71,06; 71,23; 71,51
14	29,68	32,54	24,69	47,56 48,59	70,00; 70,24; 70,52; 71,05; 71,17
15	28,19	39,79	25,57	47,47 47,67	69,54; 69,65; 69,75(i) $^3J_{\text{PC}} = 7,0$; 69,99(i) $^3J_{\text{PC}} = 7,7$; 71,14; 71,48; 71,57; 71,74
16	31,41	40,11	27,92	47,58	70,04; 70,19; 70,28; 70,50; 71,01; 71,03; 71,07; 71,15
17*	27,94	31,42	40,11	47,56 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,1$ 48,47 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,1$	69,81; 70,06; 70,21; 70,30; 70,53; 71,06; 71,13 (i) $^3J_{\text{PC}} = 7,9$
18*	28,12	31,88	39,81	47,92	70,06 (i) $^3J_{\text{PC}} = 7,2$; 70,46 (i) $^3J_{\text{PC}} = 7,2$; 71,18; 71,67
19	32,57 (i) $^3J_{\text{PC}} = 2,5$	49,44	24,42 24,70	47,50 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,5$ 48,51 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,5$	69,99; 70,22; 70,28; 70,52; 70,91 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,8$; 71,01 (i) $^3J_{\text{PC}} = 2,5$; 71,07; 71,17
20	29,70	30,33	-	48,19	69,06; 69,38
21	29,68	47,42	-	48,17	70,20; 71,43
22	29,69	43,08	-	47,69 49,47	69,54; 69,80; 70,04; 70,17; 70,31; 70,39; 70,97; 71,12
23	29,67	46,95	-	48,11 48,52	70,05; 70,73; 70,99
28	29,65	30,29	21,69	48,42	69,37; 69,64; 69,92; 70,06; 70,13; 70,18; 70,24; 70,31; 70,57; 71,44
28	82,89	68,78 69,03	68,12 66,75	68,59	47,90; 45,55

* Asmafiliz 2011

Bis-, *tris-* ve tetrakis-taç eter sübstitüe fosfazenlerdeki taç eter karbonları (NCH₂ ve OCH₂) aynı fosfora bağlı grupların karbonlarının kimyasal çevreleri farklı olduğu için ve stereojenik P-atomlarından dolayı birden fazla pik grubu olarak karşımıza çıkmıştır.

Sentezlenen metal komplekslerinin kaydedilen ¹³C NMR spektrumları ligant ile karşılaştırıldığında kimyasal kayma değerlerinde bazı farkların olduğu, özellikle ta eterin N-CH₂ grubuna ait pik sayısının değiştiği belirlenmiştir (şekil 5.3). Bileşik **10** ve **21**'e ait spektrum kesitlerinde taç eter bölgesinde gözlenen değişim kompleksleşmenin sonucu olarak yorumlanabilir.



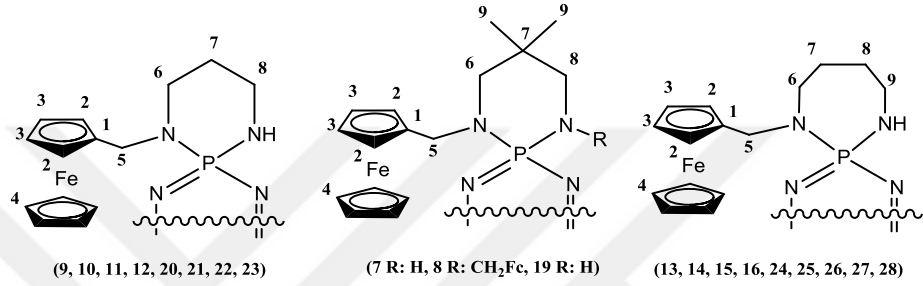
şekil 5.3 (a) Bileşik 10 ve (b) bileşik 21'in ¹³C NMR spektrumlarındaki 68-72 ppm bölgesi

5.7 ¹H NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin ¹H NMR spektrumları EK 5'de, protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri ise izelge 5.9 ve 5.10'da verilmiştir. Spektrumlar CDCl₃ içerisinde alınmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, 4,05-4,32 ppm bölgesinde ferrosen halkasına ait  farklı pik (H2, H3 ve H4 protonları için) grubu gözlenmiştir. *Monoferrosenilfosfazen* bileşiklerindeki **NH** protonuna ait pikler beklendiği gibi 1,74-2,87 ppm aralığında geniş pik olarak gözlenmiştir. Ferrosenil

protonu (H5) 3,03-3,96 ppm aralığında karşımıza çıkmıştır. Bileşik **7**, **8** ve **16**'daki bu hidrojenlerin fosfor tarafından ortalama 9,9 Hz ile ikiye yarıldığı hesaplanmıştır. H6 protonlarının kimyasal kayma değerinin 2,63-3,86 ppm aralığında olduğu belirlenmiştir. Bu protonların $^3J_{\text{PH}}$ değerleri bileşik **7** ve **19** için 15,2 Hz; bileşik **8** için ise 15,4 Hz olarak bulunmuştur. Ayrıca, bileşik **7**, **8** ve **19**'da bulunan H9 pikleri 0,74-0,89 ppm aralığında gözlenmiştir. Taç eter N-CH₂ protonları 3,03-3,86 ppm aralığında, O-CH₂ protonları ise 3,03-3,90 ppm aralığında çoklu veya geniş pik olarak belirlenmiştir.



Çizelge 5.9 Sentezlenen bileşiklerin ¹H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili, ii: ikilinin ikilisi, çp: çoklu pik, gp: geniş pik)

Bileşik	δ (ppm), J (Hz)				
	H2	H3	H4	H5	H6
7	4,29 (gp) (2H)	4,15 (gp) (2H)	4,15 (gp) (5H)	3,77 (i) (2H) ³ J _{PH} =9,6	2,72 (i) (2H) ³ J _{PH} =15,2
8	4,26 (gp) (4H)	4,12 (gp) (4H)	4,12 (gp) (10H)	3,81 (i) (4H) ³ J _{PH} =10,4	2,63 (i) (4H) ³ J _{PH} =15,4
10	4,20 (ii) (2H) ⁴ J _{HH} =1,6 ³ J _{HH} =2,0	4,07 (ii) (2H) ⁴ J _{HH} =1,2 ³ J _{HH} =2,0	4,15 (gp) (5H) ⁴ J _{HH} =1,2 ³ J _{HH} =1,6	3,58-3,86 (gp) (2H)	3,16-3,36 (gp) (2H)
12	4,19 (gp) (2H)	4,07 (gp) (2H)	4,12 (gp) (5H)	3,61-3,76 (gp) (2H)	3,16-3,36 (çp) (2H)
13	4,16 (gp) (2H)	4,08-4,11 (gp) (2H)	4,12 (gp) (5H)	3,57-3,89 (çp) (2H)	3,28-3,33 (çp) (2H)
14	4,16 (gp) (2H)	4,08-4,10 (gp) (2H)	4,12 (gp) (5H)	3,61-3,79 (çp) (2H)	3,61-3,79 (çp) (2H)
15	4,20 (gp) (2H)	4,06 (gp) (2H)	4,13 (gp) (5H)	3,96 (gp) (2H)	3,24 (gp) (2H)
16	4,20-4,30 (gp) (2H)	4,12-4,08 (gp) (2H)	4,10 (gp) (5H)	3,91 (i) (2H) ³ J _{PH} = 9,6	2,91-3,05 (gp) (2H)
19	4,14-4,27 (gp) (2H)	4,06-4,11 (çp) (2H)	4,06-4,11 (çp) (5H)	3,62-3,76 (çp) (2H)	2,63 (i) (2H) ³ J _{PH} = 15,2
20	4,18 (gp) (2H)	4,18 (gp) (2H)	4,18 (gp) (5H)	3,84 (i) (2H) ³ J _{PH} = 5,2	3,73 (çp) (2H) ³ J _{HH} = 6,8
21	4,23-4,27 (çp) (2H)	4,13-4,14 (çp) (2H)	4,17 (çp) (5H)	3,03-3,86 (çp) (2H)	3,03-3,86 (çp) (2H)
22	4,21-4,28 (çp) (2H)	4,10 (gp) (2H)	4,13 (gp) (5H)	3,63-3,78 (çp) (2H)	3,25-3,37 (çp) (2H)
23	4,18 (gp) (2H)	4,10 (gp) (2H)	4,12 (gp) (5H)	3,46-3,78 (çp) (2H)	3,46-3,78 (çp) (2H)
27	4,36 (çp) (2H)	4,33 (çp) (2H)	4,34 (çp) (5H)	3,65 (gp) (2H)	3,65 (çp) (2H)
28	4,09-4,15 (çp) (2H)	4,09-4,15 (çp) (2H)	4,09-4,15 (çp) (5H)	3,40-3,90 (çp) (2H)	3,28 (gp) (2H)

Çizelge 5.10 Sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili, ii: ikilinin ikilisi, çp: çoklu pik, gp: geniş pik, t: tekli pik)

Bileşik	δ (ppm), J (Hz)					
	H7	H8	H9	N-H	N-CH ₂ (taç eter)	O-CH ₂ (taç eter)
7	-	2,87 (ii) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 6,4$ $^3J_{\text{HH}} = 6,8$	0,89 (t) (6H)	2,77 (çp) (1H) $^3J_{\text{HH}} = 6,8$	-	-
8	-	-	0,74 (t) (6H)	-	-	-
10	1,52 (çp) (2H)	3,19-3,38 (çp) (2H)	-	2,87 (çp) (1H)	3,19-3,38 (çp) (16H)	3,16-3,36 (çp) (48H)
12	1,56 (çp) (2H)	3,16-3,36 (çp) (2H)	-	2,34 (gp) (1H)	3,61-3,76 (çp) (16H)	3,61-3,76 (çp) (64H)
13	1,25 (gp) (2H)	1,50 (gp) (2H)	3,28-3,33 (çp) (2H) $^3J_{\text{PH}}=4,8$ $^3J_{\text{PH}}=5,6$	2,66 (gp) (1H)	3,28-3,33 (çp) (8H)	3,57-3,89 (çp) (24H)
14	1,25 (gp) (2H)	1,25 (gp) (2H)	3,22-3,38 (çp) (2H)	2,66 (çp) (1H)	3,22-3,38 (çp) (12H)	3,61-3,79 (çp) (36H)
15	1,20 (gp) (2H)	1,36 (gp) (2H)	3,24 (gp) (2H)	2,34 (gp) (1H)	3,24 (gp) (16H)	3,59-3,73 (gp) (48H)
16	1,33 (gp) (2H)	1,44 (gp) (2H)	2,91-3,05 (çp) (2H)	2,34 (gp) (1H)	3,23 (gp) (8H)	3,63-3,70 (çp) (32H)
19	-	2,85-2,95 (çp) (2H)	0,79 0,87 (gp) (6H)	1,86 (gp) (1H)	3,23-3,46 (çp) (8H)	3,62-3,76 (çp) (32H)
20	1,83-1,88 (çp) (2H) $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ $^3J_{\text{HH}} = 6,4$	3,73 (çp) (2H) $^3J_{\text{HH}} = 6,4$	-	1,74 (gp) (1H)	3,73 (çp) (8H)	3,73 (çp) (24H)
21	1,20-1,27 (çp) (2H)	3,03-3,86 (çp) (2H)	-	1,74 (gp) (1H)	3,03-3,86 (çp) (16H)	3,03-3,86 (çp) (48H)
22	1,43 (gp) (2H)	3,25-3,37 (çp) (2H)	-	2,67 (gp) (1H)	3,25-3,37 (çp) (8H)	3,63-3,78 (çp) (32H)
23	1,53 (gp) (2H)	3,20-3,34 (çp) (2H)	-	2,11 (gp) (1H)	3,20-3,34 (çp) (16H)	3,46-3,78 (çp) (64H)
27	1,59 (gp) (2H)	1,59 (gp) (2H)	3,65 (gp) (2H)	2,48 (çp) (1H)	3,65 (gp) (12H)	3,65 (gp) (48H)
28	1,23 (gp) (2H)	1,41 (gp) (2H)	2,75 (gp) (2H)	2,10 (gp) (1H)	3,28 (gp) (16H)	3,40-3,90 (çp) (64H)

5.8 Tek Kristal X-Işını Kırınım Yöntemi ile Yapı Analizi

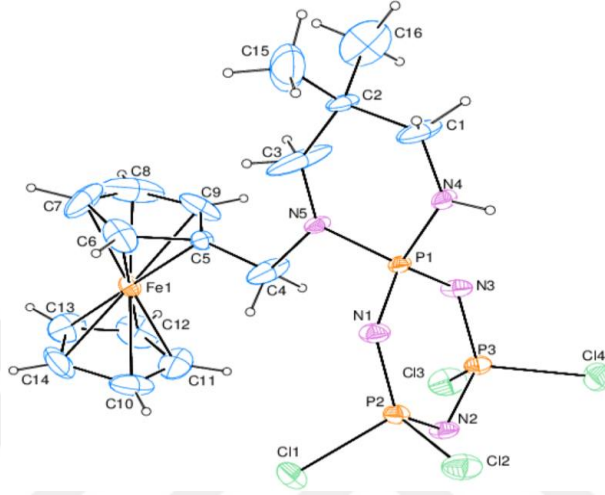
Uygun tek kristali elde edilen bileşik **7**, **8** ve **19**'un X-ışını kırınım yöntemiyle molekül ve katı hal yapıları, bağ açıları, bağ uzunlukları, fosfazen ve spiro halkalarının konformasyonları incelenmiştir. Bu değerler çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11 Bileşik **7**, **8** ve **19**'un kristal verileri

Bileşik	7	8	19
Kapalı Formülü	$C_{16}H_{22}Cl_4FeN_5P_3$	$C_{27}H_{32}Cl_4Fe_2N_5P_3$	$C_{36}H_{62}Cl_2FeN_7P_3O_8$
Mol Kütlesi	574,95	772,99	940,59
Kristal Sistemi	Monoklinik	Triklinik	Triklinik
Uzay Grubu	$P 2_1/n$	P-1	P-1
a (Å)	12.0535(3)	17,7014(3)	10,9837(3)
b (Å)	12.2439(3)	17,7618(3)	14,1019(4)
c (Å)	16.9604(4)	19,1093(4)	14,5080(4)
α (°)	90,00	69,354(3)	86,435(2)
β (°)	90,129(3)	62,499(2)	83,130(2)
γ (°)	90,00	89,888(3)	76,419(2)
V	2503,04(11)	4892,42(16)	2167,29(10)
Birim hücre sayısı (Z)	4	6	2
μ (cm ⁻¹)	1,235 (Mo K α)	1,392 (Mo K α)	0,639
ρ (calcd) (g cm ⁻³)	1,526	1,574	1,441
Toplam yansıma sayısı	18465	35520	40804
Çözüm için gerekli veri sayısı	4419	17043	9927
Rint	0,0535	0,0316	0,0639
2 θ max (°)	44,44	50,06	50,06
Tmin / Tmax	0,730/0,830	0,9170/0,9490	0,730/0,830
Parametre sayısı	268	1114	520
R [F2 > 2 σ (F2)]	0,0678	0,0518	0,0519
wR	0,1717	0,1229	0,1287

5.8.1 Bileşik 7'nin yapısı

Bileşik 7'nin katı hal ve moleküler yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir ve ORTEP diyagramı şekil 5.4'te verilmiştir. Bileşik 7'nin kristal verileri çizelge 5.11'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları ise çizelge 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.4 $C_{16}H_{22}Cl_4FeN_5P_3$ (7) kristalinin ORTEP çizimi

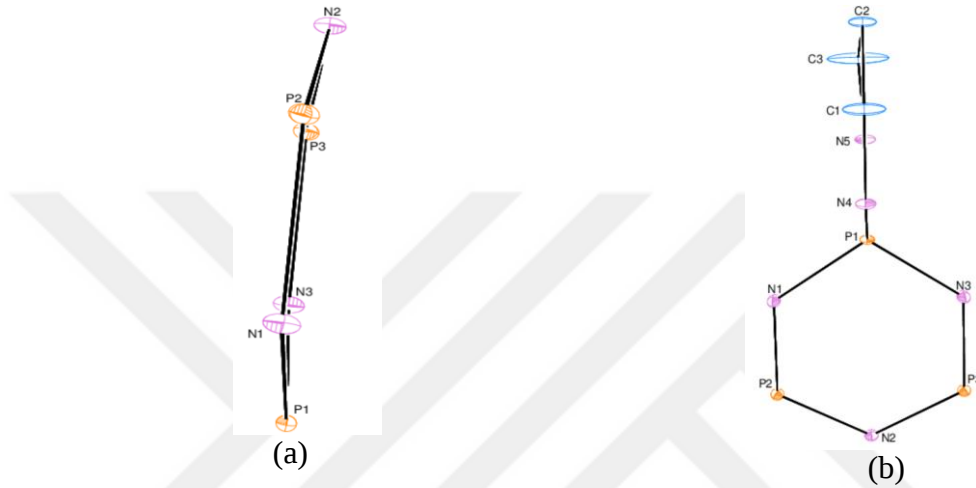
Çizelge 5.12 $C_{16}H_{22}Cl_4FeN_5P_3$ (7) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları	
P1– N1	1,598(6)
P1– N3	1,599(6)
P2– N1	1,547(5)
P2– N2	1,564(6)
P3– N2	1,573(6)
P3– N3	1,548(5)
P1– N4	1,596(5)
P1– N5	1,628(5)

Bağ Açıları	
N2– P2–N1	120,2(3)
N2– P3– N3	120,3(3)
N1– P1–N3 (α)	111,8(3)
P1– N3– P3 (β)	124,4(4)
P1– N1– P2 (β)	124,8(4)
P2– N2– P3	117,6(3)
N4– P1–N5 (α')	101,8(3)
Cl1– P2– Cl2	100,42(15)
Cl3– P3– Cl4	100,60(14)

Uygun tek kristali elde edilen bileşik 7'nin X-ışını kırınım metre yöntemi ile katı hal yapısı aydınlatılmış, halkaların konformasyonları belirlenmiş ve bağ uzunlukları/bağ açılarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil 5.5). X-ışını verilerine göre, altı üyeli spirohalkanın (P1/N4/N5/C1-C3) zarf konformasyonunda [$Q_T = 0,146(9)$ Å, $\phi_2 = 117,11(9,5)^\circ$

ve $\theta_2 = 43,6(8,4)^\circ$] ve N_3P_3 halkasının ise düzlemsel [$Q_T = 0,106(4)$, $\phi_2 = 2,12(2,6)^\circ$ ve $\theta_2 = 93,9(2,4)^\circ$] olduğu belirlenmiştir. Çizelge 5.12'ye göre N_3P_3 halkasının halka içi P-N bağ uzunluğunun 1,547(5)-1,599(6) Å aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca trimerik fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu 1,572(6) Å olup halka dışı ortalama P-N bağ uzunluğundan [1,612(5) Å] küçüktür. Bileşik 7'de P1 atomundan başlamak üzere $P1-N1 \approx P1-N3 > P2-N2 \approx P3-N2 > P2-N1 \approx P3-N3$ şeklinde P-N bağ uzunluklarında düzenli bir azalma olduğu bulunmuştur.

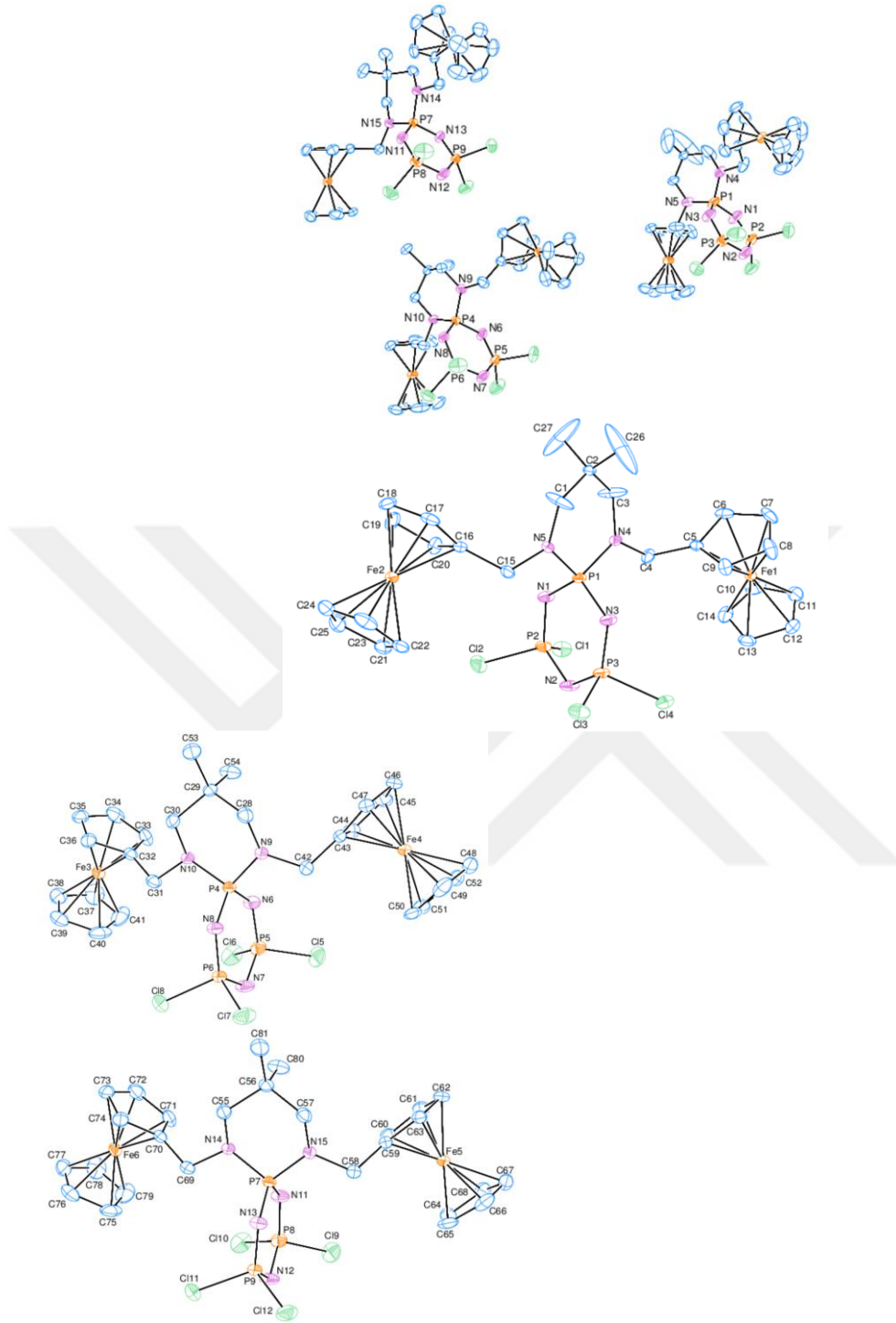


Şekil 5.5 $C_{16}H_{22}Cl_4FeN_5P_3$ (7) kristalinin (a) fosfazen ve (b) spiro halkaların konformasyonları

Bileşik 7'nin bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere [α , α' ve β : $118,3(2)^\circ$, $101,2(1)^\circ$ ve $121,4(1)^\circ$] göre halka içi $N1-P1-N3$ (α) açısının önemli derecede daraldığı, $N4-P1-N5$ (α') açısının çok değişmediği, $P1-N1-P2$ ve $P1-N3-P3$ (β) açılarının ise genişlediği belirlenmiştir. Bununla birlikte, halka içi P-N-P bağ açılarının $117,6(3)^\circ$ - $124,8(4)^\circ$ aralığında değiştiği bulunmuştur.

5.8.2 Bileşik 8'in yapısı

Bileşik 8'in katı hal ve moleküler yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir ve ORTEP diyagramı Şekil 5.6'da verilmiştir. Bileşik 8'in kristal verileri çizelge 5.11'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları ise çizelge 5.13'te verilmiştir.



Şekil 5.6 $C_{27}H_{32}Cl_4Fe_2N_5P_3$ (**8**) kristalinin ORTEP çizimi

Bileşik **8**'in X-ışını kırınım metre yöntemi ile katı hal yapısı aydınlatılmış, halkaların konformasyonları belirlenmiş ve bağ uzunlukları/bağ açılarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil 5.7). X-ışını verilerine göre *bisferrosenilfosfazen* bileşiğinin

düzenli bir azalma olduğu bulunmuştur. Bisferrosenilfosfazen bileşiğinin bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere [α , α' ve β : 118,3(2)°, 101,2(1)° ve 121,4(1)°] göre ferrosenil diaminin bağlı olduğu halka içi NPN (α) açısının çok daraldığı, halka dışı NPN (α') açısının biraz genişlediği, halka içi PNP (β) açılarının ise genişlediği belirlenmiştir.

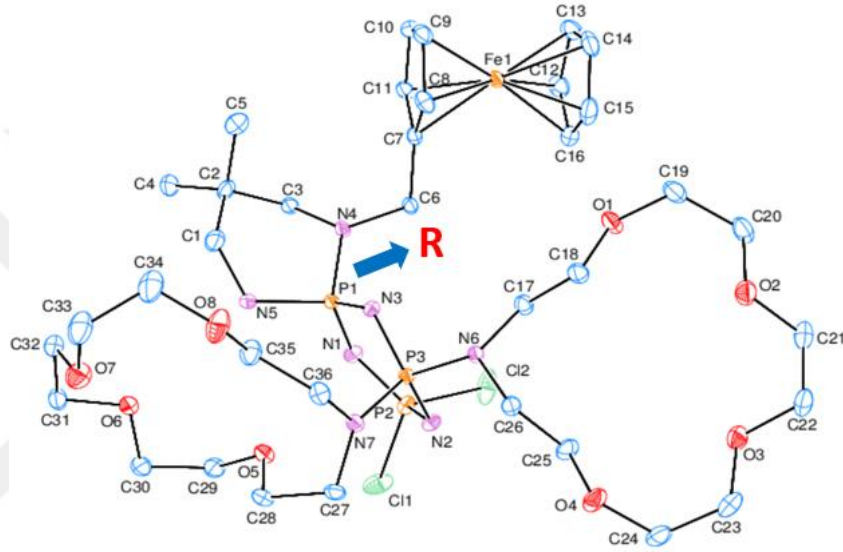
Çizelge 5.13 C₂₇H₃₂Cl₄Fe₂N₅P₃ (**8**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları	
P1– N1	1,603(4)
P1– N3	1,604(4)
P2– N1	1,556(4)
P2– N2	1,568(5)
P3– N2	1,565(4)
P3– N3	1,557(4)
P1– N4	1,623(4)
P1– N5	1,623(4)
P4– N6	1,596(3)
P4– N8	1,614(3)
P5– N6	1,553(4)
P5– N7	1,573(4)
P6– N7	1,568(4)
P6– N8	1,557(3)
P4– N9	1,630(3)
P4– N10	1,637(4)
P7– N11	1,603(3)
P7– N13	1,613(3)
P8– N11	1,551(4)
P8– N12	1,570(4)
P9– N12	1,574(4)
P9– N13	1,554(3)
P7– N14	1,636(3)
P7– N15	1,628(4)

Bağ Açıları	
N2– P2– N1	119,9(2)
N2– P3– N3	119,8(2)
N1– P1– N3 (α)	111,2(2)
P1– N3– P3 (β)	125,1(2)
P1– N1– P2 (β)	125,0(2)
P2– N2– P3	118,4(2)
N4– P1– N5 (α')	102,86(18)
Cl1– P2– Cl2	100,21(10)
Cl3– P3– Cl4	100,15(10)
N6– P4– N8 (α)	111,50(18)
N6– P5– N7	119,99(19)
N8– P6– N7	119,86(19)
P5– N6– P4 (β)	125,2(2)
P6– N7– P5	118,0(2)
P6– N8– P4	124,5(2)
N9– P4– N10 (α')	103,24(17)
Cl6– P5– Cl5	100,37(9)
Cl7– P6– Cl8	100,06(8)
N11– P7– N13 (α)	111,42(17)
N11– P8– N12	120,08(19)
N13– P9– N12	120,04(19)
P7– N11– P8 (β)	125,2(2)
P8– N12– P9	117,9(2)
P7– N13– P9 (β)	124,4(2)
N14– P7– N15 (α')	103,52(17)
Cl9– P8– Cl10	100,27(9)
Cl11– P9– Cl12	100,19(8)

5.8.3 Bileşik 19'un yapısı

Bileşik **19**'un katı hal ve moleküler yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir ve ORTEP diyagramı Şekil 5.8'de verilmiştir. Bileşik **19**'un kristal verileri çizelge 5.11'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları ise çizelge 5.14'te verilmiştir.



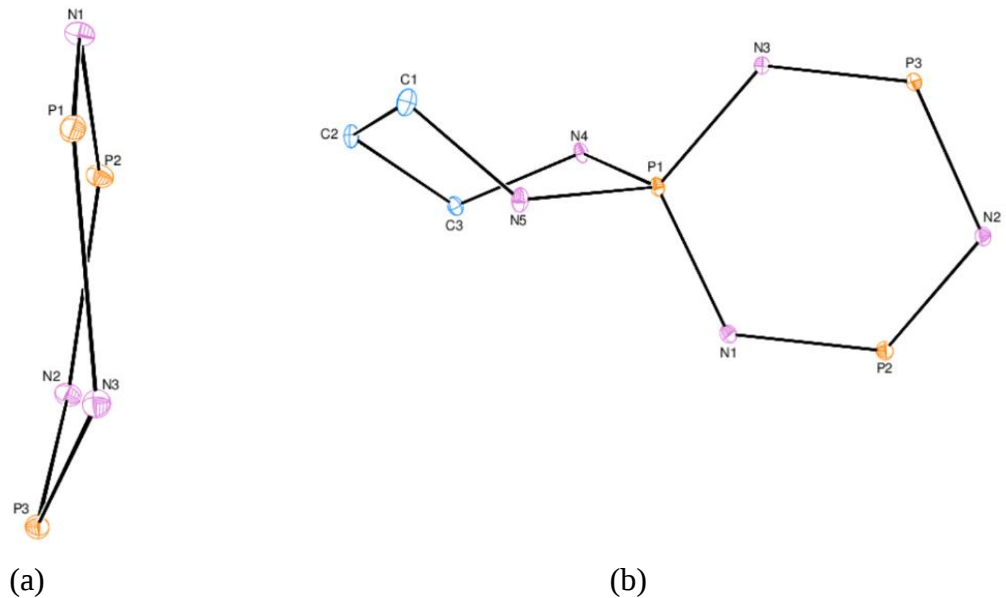
Şekil 5.8 $C_{36}H_{62}Cl_2FeN_7P_3O_8$ (**19**) kristalinin ORTEP çizimi

Çizelge 5.14 $C_{36}H_{62}Cl_2FeN_7P_3O_8$ (**19**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları	
P1– N1	1,623(3)
P1– N3	1,593(3)
P2– N1	1,556(3)
P2– N2	1,561(3)
P3– N2	1,624(3)
P3– N3	1,588(2)
P1– N4	1,648(3)
P1– N5	1,641(3)
P3– N6	1,657(3)
P3– N7	1,646(3)

Bağ Açıları	
N2– P2–N1	122,69(14)
N2– P3– N3 (α)	114,93(13)
N1– P1–N3 (α)	113,28(13)
P1– N3– P3 (β)	123,91(16)
P1– N1– P2 (β)	124,54(17)
P2– N2– P3	118,14(16)
N4– P1–N5 (α')	98,10(13)
Cl1– P2– Cl2	98,20(6)
N6– P3– N7	104,51(13)

Bileşik **19**'un X-ışını kırınım metre yöntemi ile katı hal yapısı aydınlatılmış, halkaların konformasyonları belirlenmiş ve bağ uzunlukları/bağ açılarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil 5.9). Gem-taç eter ferrosenilfosfazen bileşiğinde (**19**) bir adet stereojenik-P atomu vardır ve bundan dolayı R ve S enantiyomerik karışım halinde olması beklenilmektedir. X-ışını kristallografi verilerine göre, P1 fosforunun mutlak konfigürasyonunun R bulunmuştur ve bileşik **19**'un tek bir enantiyomer halinde kristallendiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, altı üyeli spiro-halkanın (P1/N4/N5/C1-C3) vida gibi burkulmuş kayık (screw-boat) [$Q_T = 0,817(3) \text{ \AA}$, $\phi_2 = -77,00(3)^\circ$ ve $\theta_2 = 118,51(3)^\circ$] ve N_3P_3 halkasının ise burkulmuş-kayık (twisted-boat) [$Q_T = 0,272(2) \text{ \AA}$, $\phi_2 = 103,62(5)^\circ$ ve $\theta_2 = 105,66(4)^\circ$] konformasyonunda olduğu belirlenmiştir. Çizelge 5.15'e göre N_3P_3 halkasının halka içi P-N bağ uzunluğunun $1,556(3)$ - $1,624(3) \text{ \AA}$ aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca trimerik fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu $1,591(3) \text{ \AA}$ olup halka dışı ortalama P-N bağ uzunluğundan [$1,648(3) \text{ \AA}$] küçüktür. Bileşik **19**'da P1 atomundan başlamak üzere $P1-N1 \approx P3-N2 > P1-N3 \approx P3-N3 > P2-N1 \approx P2-N2$ şeklinde P-N bağ uzunluklarında düzenli bir azalma olduğu bulunmuştur. Ayrıca, N6/O1-O4/C17-C26 ve N7/O5-O8/C27-C36 makro halkalarının polihedral hacimleri sırasıyla $16.481(81) \text{ \AA}^3$ ve $20.514(99) \text{ \AA}^3$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.9 $C_{36}H_{62}Cl_2FeN_7P_3O_8$ (**19**) kristalinin: (a) fosfazen ve (b) spiro halkaların konformasyonları

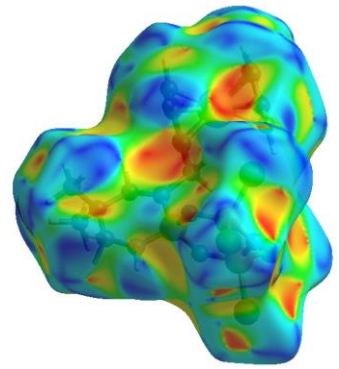
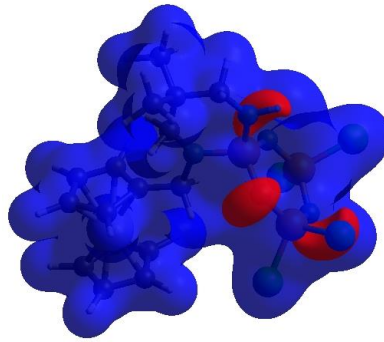
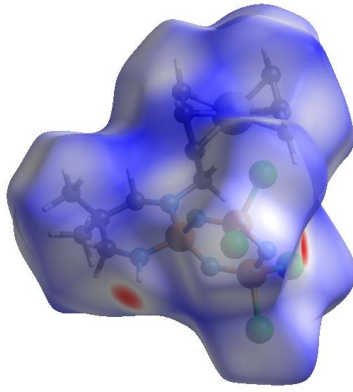
Bileşik **19**'un bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere [α , α' ve β : 118,3(2)°, 101,2(1)° ve 121,4(1)°] göre halka içi N1-P1-N3 ve N2-P3-N3 (α) açılarının önemli derecede daraldığı, P1-N1-P2 ve P1-N3-P3 (β) açılarının çok değişmediği ve N4-P1-N5 (α') açısının daraldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, halka içi P-N-P bağ açılarının 118,14(16)°-124,54(17)° aralığında değiştiği bulunmuştur.

5.8.4 Hirshfeld yüzey analizi

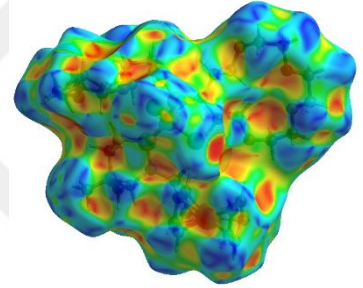
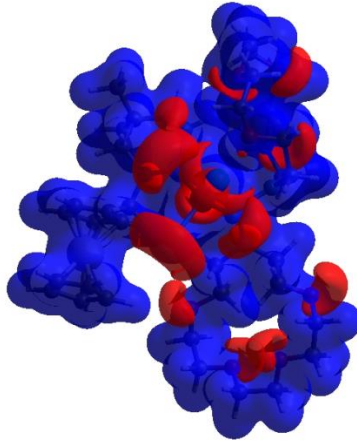
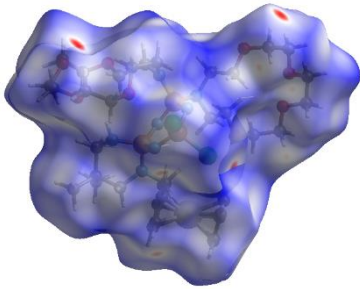
Bileşiklerin (**7**, **8** ve **19**) kristallerindeki moleküller arası etkileşimleri belirlemek için Hirshfeld yüzey (HS) analizleri (Hirshfeld 1977, Spackman ve Jayatilaka 2009), Crystal Explorer 17.5 bilgisayar program paketi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Turner vd. 2017). Bileşik **7** ve **19** için d_{norm} üzerinde çizilen HS'de, beyaz yüzeyler van der Waals yarıçaplarının toplamına eşit mesafelerdeki etkileşimleri göstermekte iken, kırmızı ve mavi renkler ise sırasıyla van der Waals yarıçapları toplamından daha kısa (yakın etkileşim) veya daha uzak (uzak etkileşim) mesafelere sahip etkileşimleri göstermektedir (Şekil 5.10a) (Venkatesan vd. 2016).

Şekil 5.10b'de **7** ve **19** bileşikleri için üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinin görünümü verilmektedir. Parlak kırmızı noktalar, donörler ve akseptör bölgeleri göstermektedir. Bu noktalar aynı zamanda, elektrostatik potansiyel enerji üzerinden haritalanan Hirshfeld yüzeyi (HS) üzerinde sırasıyla pozitif ve negatif potansiyellere karşılık gelen mavi ve kırmızı bölgeler olarak ortaya çıkmaktadır (Spackman 2008 ve Jayatilaka 2005). Mavi bölgeler pozitif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı-donörleri) gösterirken, kırmızı bölgeler negatif elektrostatik potansiyeli (hidrojen bağı-akseptörleri) gösterir. Hirshfeld yüzeyinin şekil dizini (shape index) bitişik kırmızı ve mavi üçgenlerin ortaya çıkmasıyla varlığı saptanan $\pi \cdots \pi$ istiflenmesini saptamak için kullanılan bir araçtır. Eğer bitişik kırmızı ve/veya mavi üçgenler yoksa o zaman yapıda hiçbir $\pi \cdots \pi$ etkileşimi yoktur.

Şekil 5.10c açık bir biçimde **7** ve **19** bileşikleri için herhangi bir $\pi \cdots \pi$ etkileşiminin olmadığını göstermektedir.



Bileşik 7



Bileşik 19

(a) Bileşik 7 için -0,3487 ile 1,6314 a.u aralığında, bileşik 19 için -0,1938 ile 1,3981 a.u. aralığında d_{norm} üzerinde çizilen üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinin görünümü

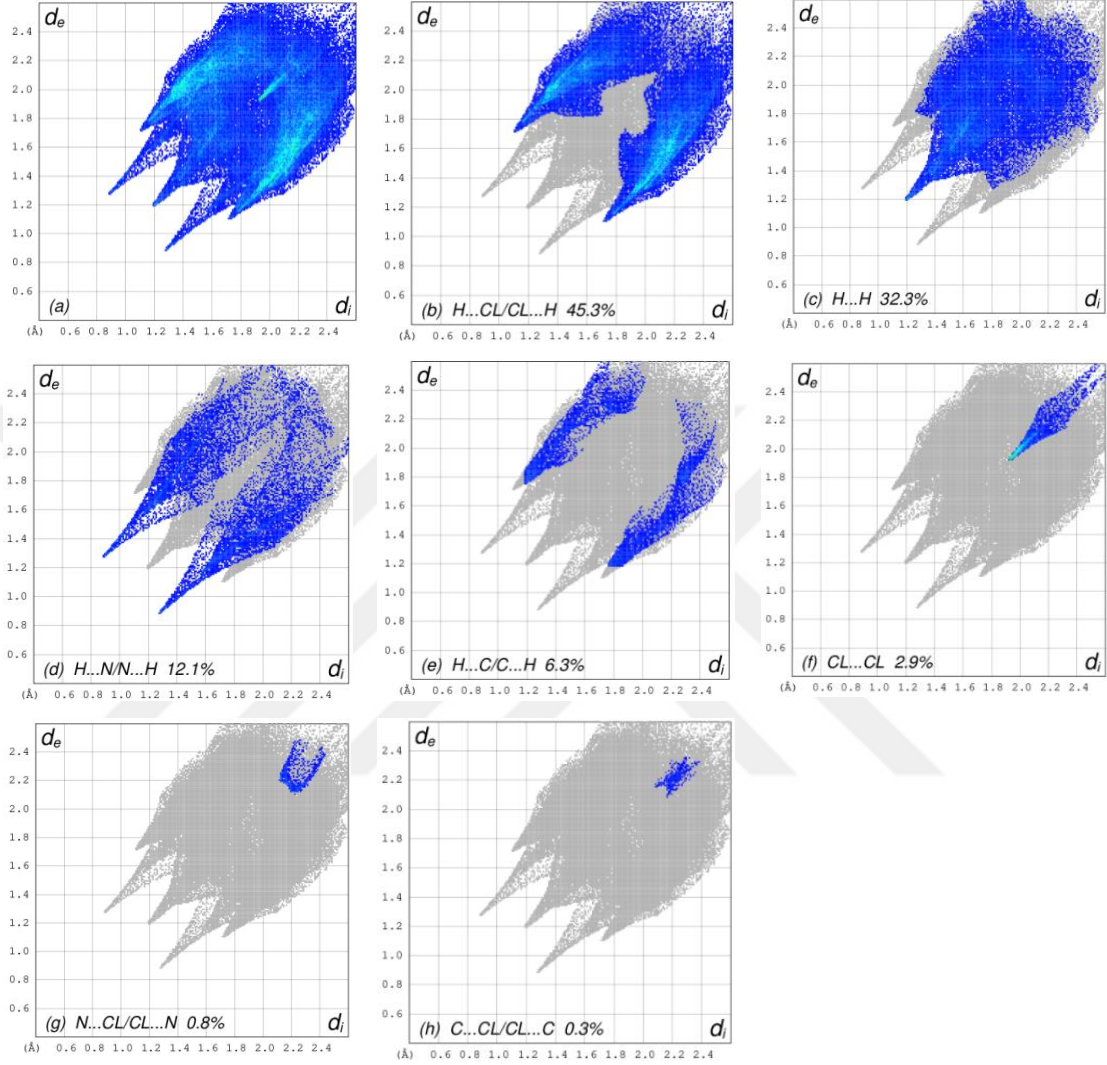
(b) Bileşik 7 ve 19 için -0,0500 ile 0,0500 a.u aralığında elektrostatik potansiyel enerji üzerinde çizilen üç boyutlu Hirshfeld yüzeyinin görünümü

(c) Hirshfeld yüzeyinin görünümü

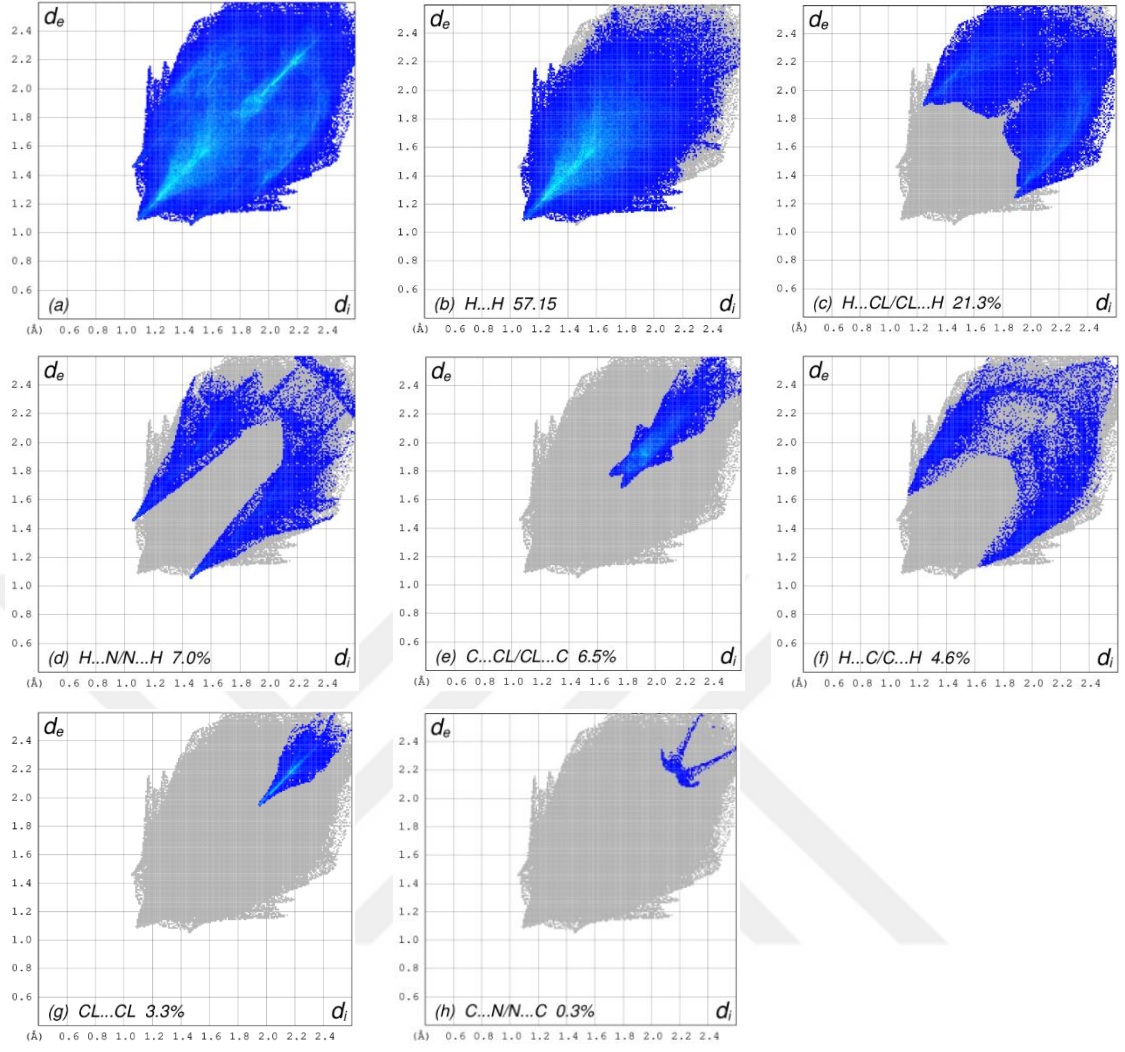
Şekil 5.10 Bileşik 7 ve 19'un Hirshfeld yüzeyinin görünümü

Kapsamlı iki boyutlu parmak izi grafikleri şekil 5.11, 5.12 ve 5.13'te verilmiştir. Her üç şekilde de (a) tüm etkileşimleri gösterirken, $\text{H}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{N} / \text{N}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C} / \text{C}\cdots\text{H}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$, $\text{N}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{N}$ ve $\text{C}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{C}$ (7 bileşiği için), $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{N} / \text{N}\cdots\text{H}$, $\text{C}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{C}$, $\text{H}\cdots\text{C} / \text{C}\cdots\text{H}$, $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ ve $\text{C}\cdots\text{N} / \text{N}\cdots\text{C}$ (8 bileşiği için) ve $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{O} / \text{O}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{N} / \text{N}\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{C} / \text{C}\cdots\text{H}$ ve $\text{O}\cdots\text{C} / \text{C}\cdots\text{O}$ (19

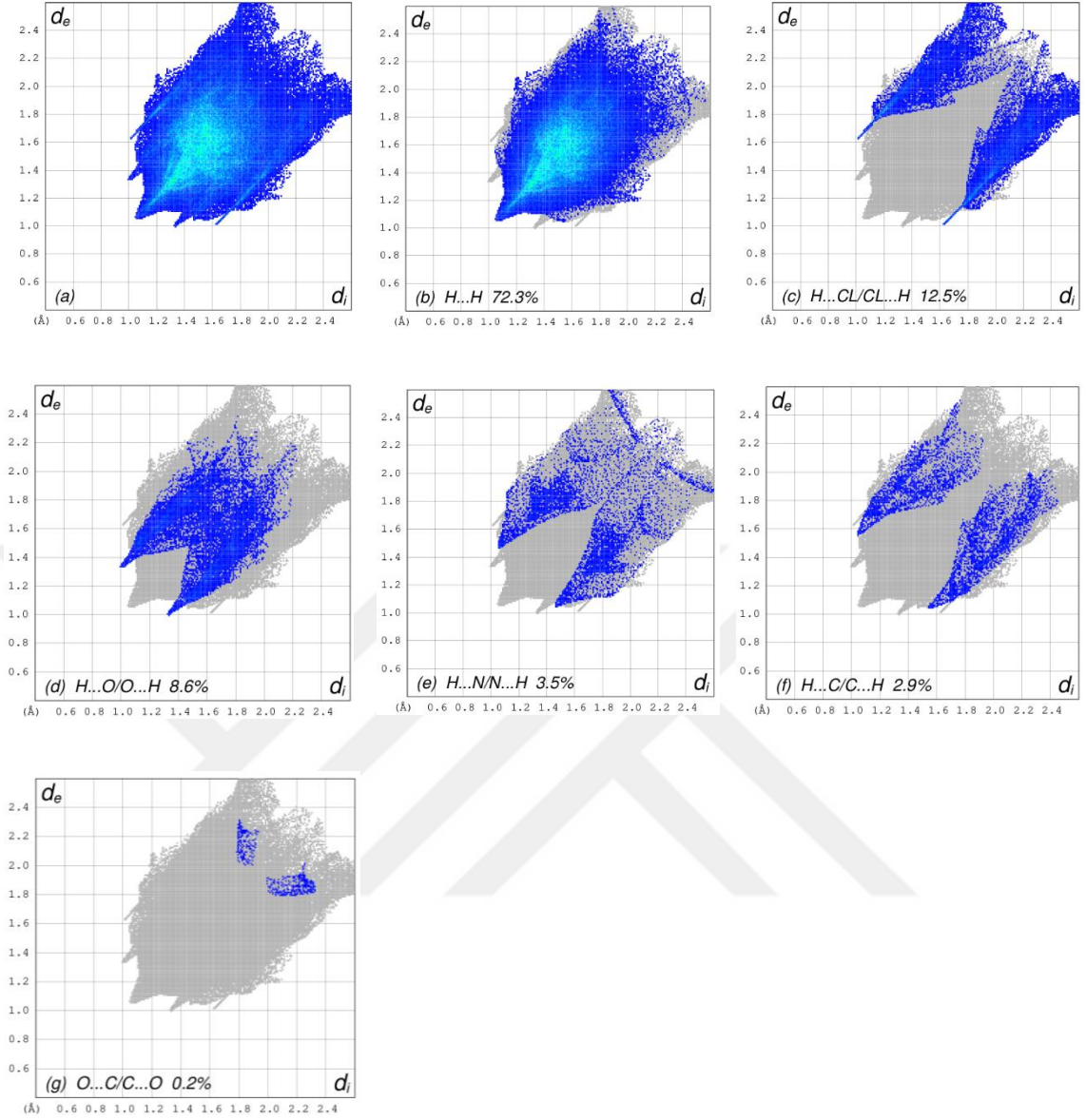
bileşiği için), Hirshfeld yüzeylerine olan göreceli katkılarıyla birlikte şekil 5.11, 5.12(b-h) ve 5.13(b-g)'de görülmektedir.



Şekil 5.11 Bileşik 7 için iki boyutlu parmak izi grafikleri



Şekil 5.12 Bileşik 8 için iki boyutlu parmak izi grafikleri

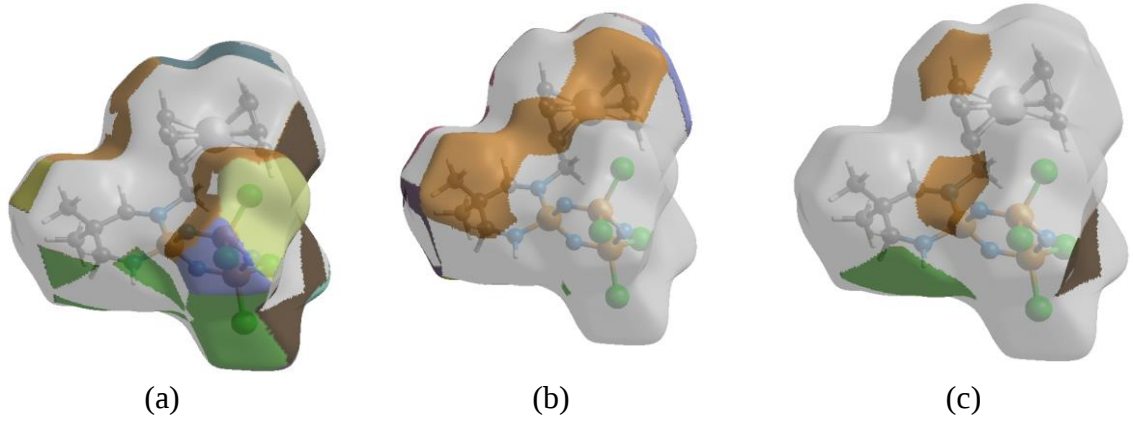


Şekil 5.13 Bileşik 19 için iki boyutlu parmak izi grafikleri

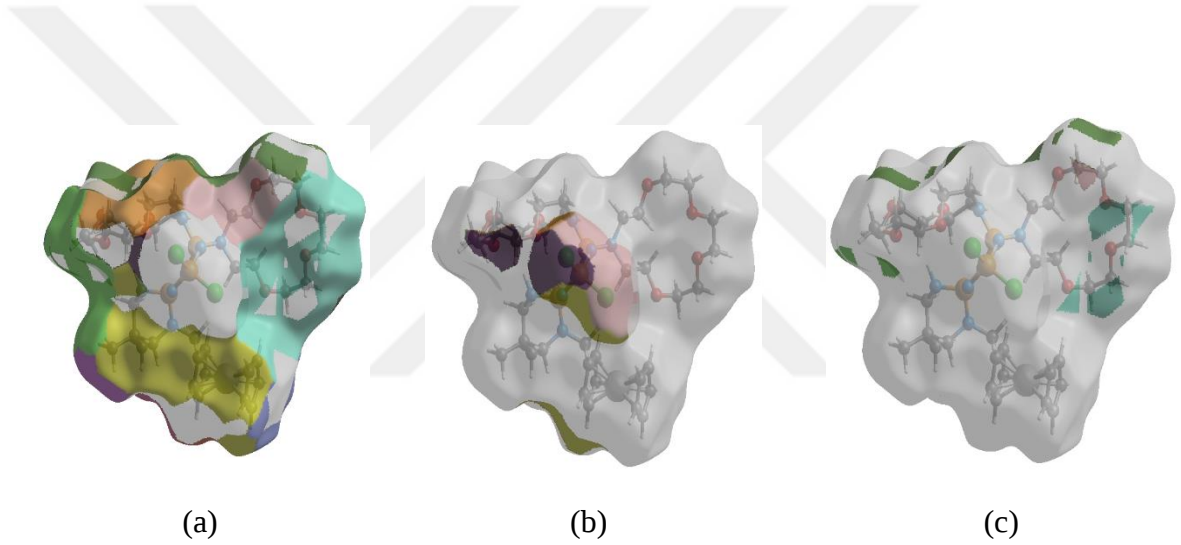
En önemli etkileşimler, kristal paketlenmesine %32,3 (bileşik 7), %57,1 (bileşik 8) ve %72,3 (bileşik 19) oranlarında katkılarda bulunan $H\cdots H$ etkileşimleri (Çizelge 5.15, 5.16 ve 5.17) olup moleküllerin fazla miktarda hidrojen içermelerinden dolayı yüksek yoğunluklu geniş biçimde saçılmış noktalar olarak 7, 8 ve 19 bileşikleri için sırasıyla $d_e = d_i = 1.20 \text{ Å}$, $d_e = d_i = 1.10 \text{ Å}$ ve $d_e = d_i = 1.05 \text{ Å}$ değerleri ile şekil 5.11 (c), şekil 5.12 (b) ve şekil 5.13(b)'te gösterilmiştir. $H\cdots Cl / Cl\cdots H$ parmak izi grafiklerindeki karakteristik kanat çiftleri şekil 5.11 (b), şekil 5.12 (c) ve şekil 5.13 (c) Hirshfeld yüzeylerine %45,3 (bileşik 7 için), %21,3 (bileşik 8 için) ve %12,5 (bileşik 19 için)

oranlarında katkılarda bulunarak $d_e + d_i = 2,82 \text{ Å}$ (bileşik 7 için) ve $d_e + d_i = 3,23 \text{ Å}$ (küçük olanlar), $3,11 \text{ Å}$ (daha büyük olanlar) (bileşik 8 için) ve $2,64 \text{ Å}$ (bileşik 19 için) değerlerinde sivri uçlu çiftler olarak gözlenmiştir. Kristal paketlenmelerine %12,1 (7 bileşiği için), %7,0 (8 bileşiği için) ve %3,5 (19 bileşiği için) oranlarında katkıda bulunan $H\cdots N / N\cdots H$ etkileşimleri (Çizelge 5.15-19), şekil 5.11(d), 5.12(d) ve 5.13(e)'de yansıtılmış olup $d_e + d_i = 2,15 \text{ Å}$ (7 bileşiği için), $d_e + d_i = 2,50 \text{ Å}$ (8 bileşiği için) ve $2,52 \text{ Å}$ (19 bileşiği için) değerlerinde sivri uçlu çiftler olarak belirlenmiştir. $C\cdots Cl / Cl\cdots C$ etkileşimlerinin [şekil 5.11 (h) ve şekil 5.12 (e)], Hirshfeld yüzeylerine %0,3 (7 bileşiği için) ve %6,5 (8 bileşiği için) oranlarındaki katkıları $d_e + d_i = 3,45 \text{ Å}$ olduğu bulunmuştur. $C-H\cdots \pi$ etkileşimleri söz konusu değilken, $H\cdots C / C\cdots H$ etkileşimlerini gösteren parmak izi grafiklerindeki karakteristik kanat çiftleri [şekil 5.11 (e), şekil 5.12 (f) ve 5.13(f)], Hirshfeld yüzeylerine %6,3 (bileşik 7 için), %4,6 (bileşik 8 için) ve %2,9 (bileşik 19 için) oranlarındaki katkılarıyla (çizelge 5.15, 5.16 ve 5.17) sivri uçlu çiftler olarak $d_e + d_i = 2,93 \text{ Å}$ (7 bileşiği için), $d_e + d_i = 2,76 \text{ Å}$ (8 bileşiği için) ve $d_e + d_i = 2,61 \text{ Å}$ (19 bileşiği için) değerinde belirlenmiştir. $Cl\cdots Cl$ etkileşimlerinin [şekil 5.11 (f) ve şekil 5.12 (g)], kristal paketlenmelerine %2,9 (7 bileşiği için) ve %3,3 (8 bileşiği için) oranlarında katkılarda bulunan noktaların ok ucu şeklindeki dağılımlarıyla $d_e = d_i = 1,92 \text{ Å}$ (7 bileşiği için) ve $d_e = d_i = 1,95 \text{ Å}$ (8 bileşiği için) değerinde bulunmuştur. Kristal paketlenmeye %8,6 (19 bileşiği için) oranında katkıda bulunan $H\cdots O / O\cdots H$ etkileşimleri şekil 5.13(d)'de gösterilmiştir ve sivri uçlu çiftler olarak $d_e + d_i = 2,32 \text{ Å}$ değerinde belirlenmiştir.

Son olarak, şekil 5.11 (g)'de $N\cdots Cl / Cl\cdots N$ ve şekil 5.11 (h)'de $C\cdots Cl / Cl\cdots C$ (bileşik 7 için); şekil 5.12 (h)'de $C\cdots N / N\cdots C$ (bileşik 8 için); şekil 5.13 (g)'te $O\cdots C / C\cdots O$ (bileşik 19 için) etkileşimlerinin kristal paketlenmelerine sırasıyla %0,8; %0,3; %0,3 ve %0,2 oranlarında katkıda bulundukları ve düşük yoğunluklu dağılımlarına sahip oldukları belirlenmiştir. Bileşik 7 ve 19'a ait d_{norm} fonksiyonu ile yüzey üzerine çizilen Hirshfeld yüzey betimlemeleri $H\cdots Cl / Cl\cdots H$, $H\cdots H$ ve $H\cdots N / N\cdots H$ (bileşik 7 için) ve $H\cdots H$, $H\cdots Cl / Cl\cdots H$ ve $H\cdots O / O\cdots H$ (bileşik 19 için) etkileşimleri, şekil 5.14 (a-c) ve şekil 5.15 (a-c)'de gösterilmiştir.



Şekil 5.14 Bileşik 7'nin d_{norm} fonksiyonu ile yüzey üzerine çizilen Hirshfeld yüzey betimlemeleri (a) $\text{H}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{H}$, (b) $\text{H}\cdots\text{H}$ ve (c) $\text{H}\cdots\text{N} / \text{N}\cdots\text{H}$ etkileşimleri.

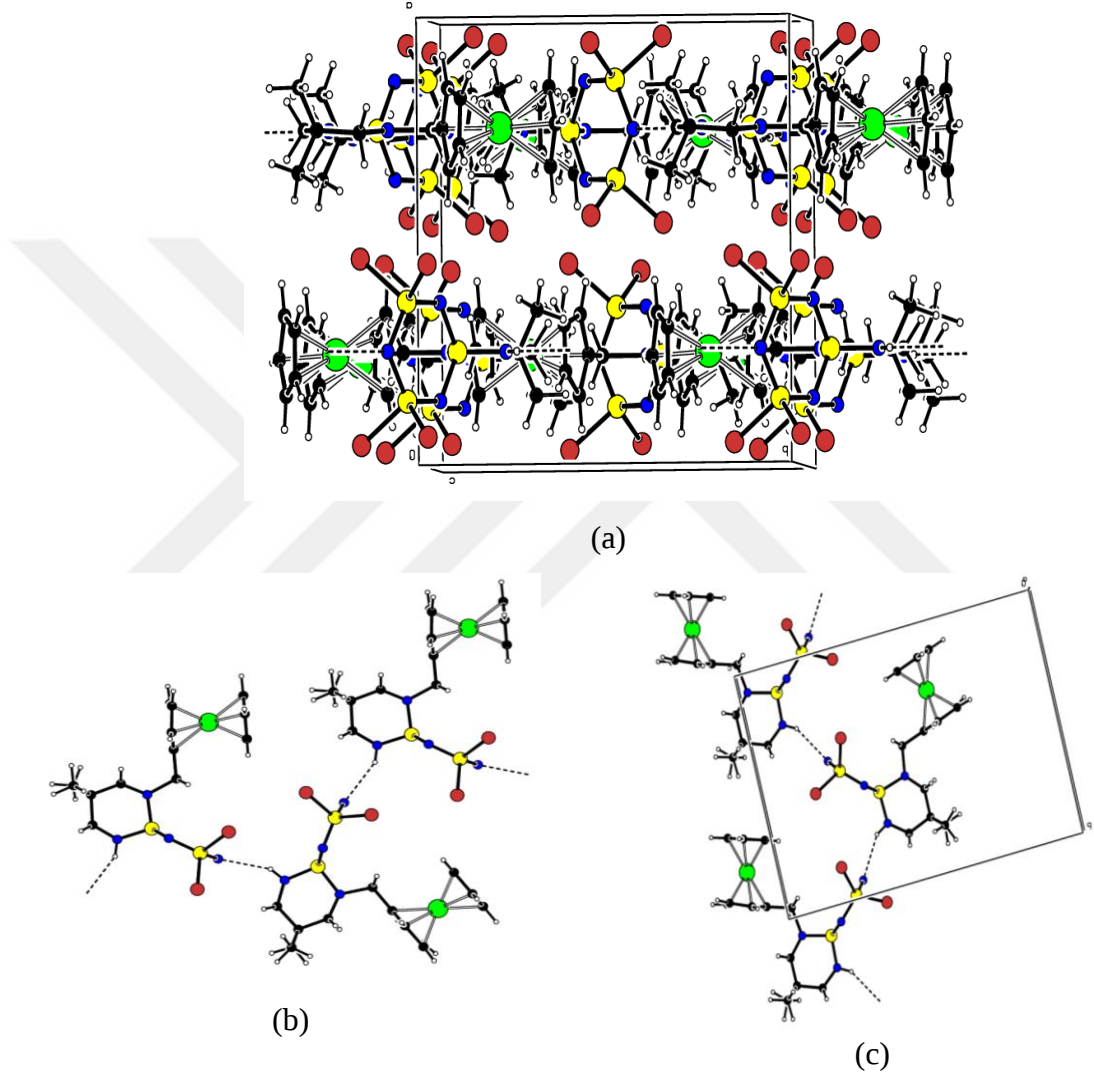


Şekil 5.15 Bileşik 19'un d_{norm} fonksiyonu ile yüzey üzerine çizilen Hirshfeld yüzey betimlemeleri (a) $\text{H}\cdots\text{H}$ (b) $\text{H}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{H}$ ve (c) $\text{H}\cdots\text{O} / \text{O}\cdots\text{H}$ etkileşimleri.

Hirshfeld yüzey analizi, kristallerin paketlenmelerinin oluşmasında H-atomu etkileşimlerinin önemini doğrulamaktadır. Bileşik 7, 8 ve 19'un yapısında gözlenen çok sayıda $\text{H}\cdots\text{H}$ ve $\text{H}\cdots\text{Cl} / \text{Cl}\cdots\text{H}$ ve Van der Waals etkileşimlerinin kristal paketlenmelerinde önemli olduğunu göstermektedir (Hartwar 2015).

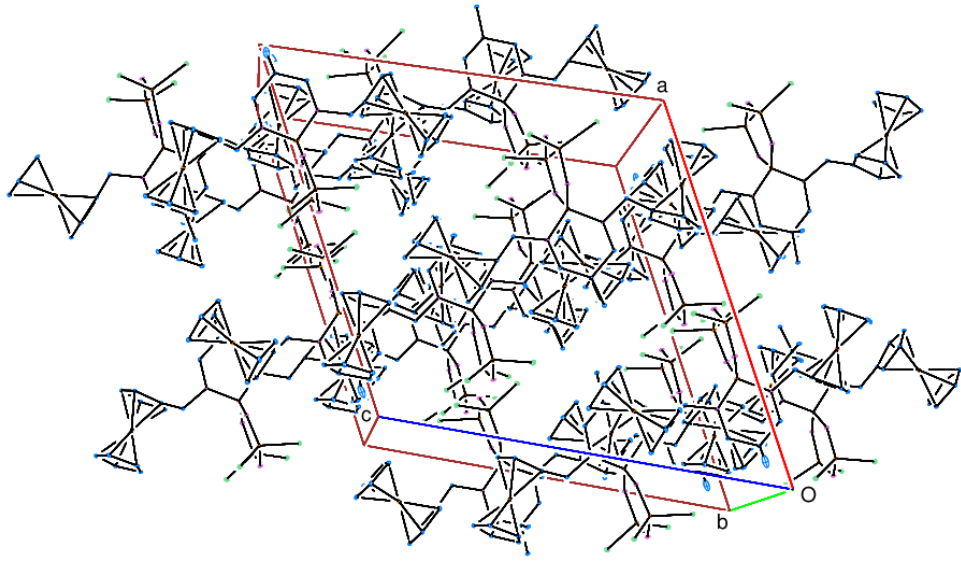
Bileşik 7 için ayrıntılı paketlenme diyagramları şekil 5.16'da gösterilmiştir. Şekil 5.16a, c-ekseninden bakıldığı zaman ab düzlemindeki paketlenme görünümünü göstermektedir. Burada moleküller bc düzlemine paralel plakalar oluşturacak şekilde

hidrojen bağlarıyla bağlanmışlardır. Bu plakalardan sadece bir tanesi ele alınarak hidrojen bağlarının molekülleri birbirine bağladıkları şekil 5.16b ile gösterilmiştir. Bu diyagramdaki şekle birim hücre ilave edildiğinde ise şekil 5.16c elde edilmiştir. Dolayısıyla bu diyagram da a ekseninden bakıldığı zaman bc düzlemindeki molekülerin hidrojen bağlarıyla birbirlerine bağlanarak plaka oluşturduğunu göstermektedir.

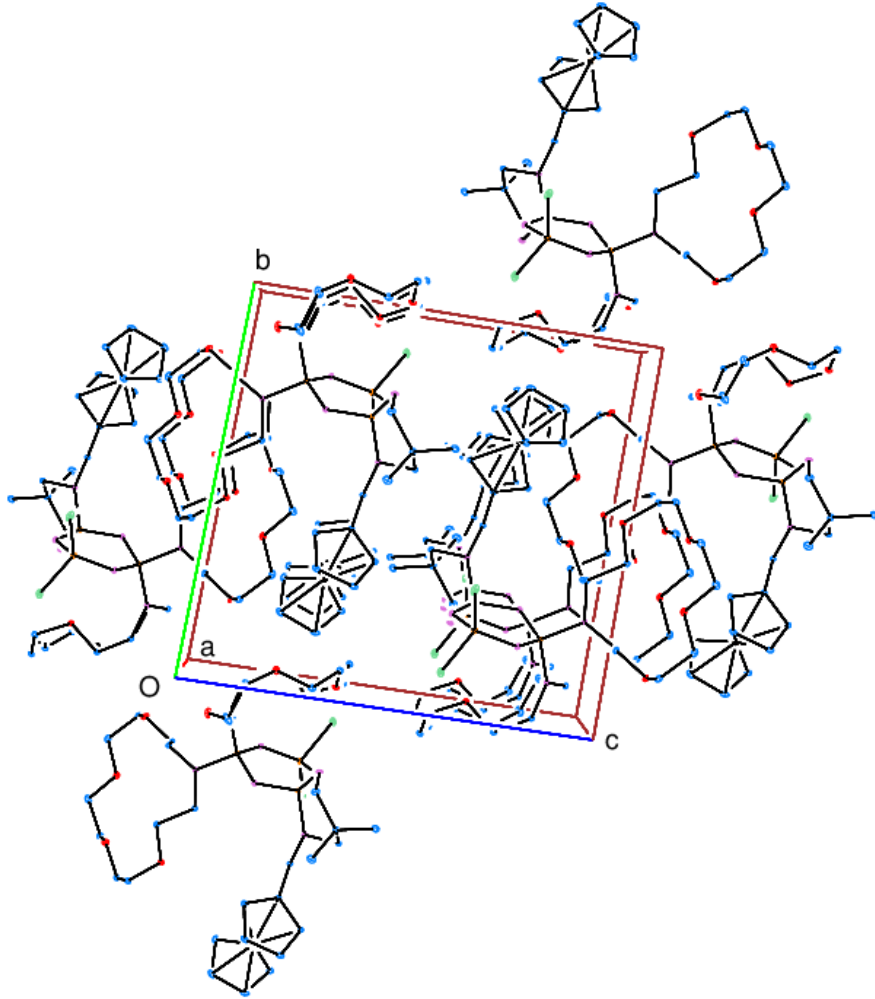


Şekil 5.16 Bileşik 7'nin paketlenme diyagramları

Bileşik 8 ve 19'un paketlenme diyagramları sırasıyla şekil 5.17 ve şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.17 Bileşik **8**'in paketlenme diyagramı



Şekil 5.18 Bileşik **19**'un paketlenme diyagramı

Çizelge 5.15 Bileşik 7'nin atomlar arası mesafeleri (Å)

Cl1...H15C ⁱ	3,07	C9...H3B	2,87
Cl2...H12 ⁱⁱ	3,05	H1A...H16A	2,15
H14...C14 ⁱⁱⁱ	2,96	H1A...H16C	2,22
C1...N2 ^{iv}	3,434 (10)	H1B...H15A	2,58
N4...N2 ^{iv}	3,092 (8)	H1B...H15B	1,91
N1...H6 ⁱ	2,89	H3A...H15B	2,53
N1...H4B	2,76	H3A...H15C	1,90
H4...N2 ^{iv}	2,35 (6)	H3B...H16B	2,24
N3...H4A	2,75	H3B...H16C	2,36
C3...C6	3,539 (18)	H4A...H9	2,59
C3...C9	3,510 (19)	H15A...H16A	2,09
C5...H3B	2,55	H15A...H16B	2,38
C5...H3A	2,75		

Simetri kodları: (i) $-x+1, -y+2, -z$; (ii) $x+1/2, -y+3/2, z-1/2$; (iii) $x+1/2, -y+3/2, z+1/2$; (iv) $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$.

Çizelge 5.16 Bileşik 8'in atomlar arası mesafeleri (Å)

Cl3...C66 ⁱ	3,580 (9)	H1A...H31A ⁱ	2,54
Cl9...C22 ⁱ	3,638 (12)	H1A...H26B	1,75
Cl9...C23 ⁱ	3,465 (13)	H1A...H26C	2,48
P4...C54	3,639 (8)	H1A...H15A	2,52
P7...C80	3,632 (6)	H1B...H27B	1,74
P4...H54C	3,12	H3A...H69A ⁱⁱ	2,54
P7...H80C	3,11	H3A...H27C	1,66
H74...N1 ⁱⁱ	2,65	H3A...H4A	2,54
N1...H15B	2,82	H3A...H27A	2,55
N3...H36 ⁱ	2,65	H3B...H26A	1,82
N3...H4B	2,81	H4A...H55A ⁱⁱ	2,37
N6...H45 ⁱ	2,71	H14...H81B ⁱⁱ	2,45
N6...H31B	2,76	H15A...H30A ⁱ	2,37
N6...H42A	2,72	H22...H53B ⁱ	2,46
N9...H54C	2,65	H26A...H27A	2,34

Çizelge 5.16 Bileşik 8'in atomlar arası mesafeleri (Å) (devam)			
N10···H54C	2,69	H26C···H27B	2,42
N11···H69B	2,76	H26C···H27A	1,98
N11···H58A	2,73	H28A···H42B	2,59
N14···H80C	2,69	H28A···H53A	2,46
N15···H80C	2,64	H28A···H54A	2,46
C30···C36	3,591 (7)	H28B···H53B	2,43
C33···C52 ⁱ	3,593 (8)	H28B···H30A	2,47
C44···C44 ⁱ	3,556 (7)	H30A···H53B	2,39
C53···C65	3,405 (11)	H30B···H53C	2,50
C55···C74	3,597 (7)	H30B···H54B	2,52
C5···H3B	2,56	H45···H54C ⁱ	2,46
C6···H3B	2,94	H53A···H54A	2,49
C16···H1B	2,56	H53C···H65	2,47
C17···H1B	2,94	H54B···H53C	2,47
C32···H30B	2,54	H55A···H57B	2,49
C33···H52 ⁱ	2,93	H55A···H81B	2,37
C36···H30B	2,92	H55B···H80B	2,51
C43···H28A	2,68	H55B···H81C	2,53
C44···H44 ⁱ	2,99	H57A···H58B	2,59
C47···H28A	2,90	H57A···H80A	2,46
C53···H65	2,77	H57A···H81A	2,45
C59···H57A	2,67	H57B···H81B	2,46
C63···H57A	2,89	H80A···H81A	2,52
C70···H55B	2,56	H80B···H81C	2,46
C74···H55B	2,92		

Simetri kodları: (i) $-x, -y+1, -z+1$; (ii) $-x, -y+1, -z$.

Çizelge 5.17 Bileşik **19**'un atomlar arası mesafeleri (Å)

O1···H18A ⁱ	2.73	C26···H18B	2.69
O1···H15	2.54	C28···H35B	2.83
O2···H18B	2.41	C28···H30B	2.69
O3···H25B	2.50	C30···H28B	2.77
O3···H20A ⁱⁱ	2.67	C32···H34A	2.89
O4···H28B ⁱⁱⁱ	2.64	C36···H26A	2.89
O5···H5	2.58 (4)	H1A···H5C	2.35
O6···H31B ^{iv}	2.68	H3A···H4B	2.41
O6···H5	2.45 (2)	H3B···H5B	2.41
O7···H24B ⁱⁱⁱ	2.44	H6B···H17A	2.43
O7···H35B	2.51	H18A···H19A	2.40
N1···H11 ^v	2.67	H18B···H25B	2.38
N2···H27B	2.40	H18B···H26B	2.26
N3···H17A	2.51	H19B···H36A ⁱ	2.38
N3···H6B	2.75	H20A···H21B	2.32
N3···H35A	2.63	H22A···H23B	2.42
N4···H5C	2.73	H22B···H23A	2.40
N5···H3A	2.63	H24A···H25B	2.42
N6···H36A	2.75	H27A···H36B	2.29
N7···H26A	2.48	H28A···H29A	2.35
C7···H3B	2.64	H28B···H30B	2.41
C8···H5C	2.89	H28B···H35B	2.20
C11···H3B	2.67	H30B···H31A	2.28
C17···H25B	2.80	H32A···H34A	2.37
C18···H26B	2.59	H32B···H33B	2.30
C25···H17B	2.86	H34A···H35A	2.28

Simetri kodları: (i) $-x, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z$; (iii) $-x, -y+2, -z$; (iv) $-x-1, -y+2, -z+1$; (v) $-x, -y+1, -z+1$.

Bileşik 7 ve 19'da molekül içi ve/veya moleküller arası hidrojen bağlarının olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.18 ve Çizelge 5.19).

Çizelge 5.18 Bileşik 7 için hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N4-H4\cdots N2^{iv}$	0,82 (7)	2,35 (6)	3,092 (8)	152 (6)

Simetri kodları: (iv) $-x+1/2, y+1/2, -z-1/2$.

Çizelge 5.19 Bileşik 19 için hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$N5-H5\cdots O6$	0.84 (4)	2.45 (4)	3.228 (4)	155 (4)
$C5-H5A\cdots Cl2^{vi}$	0.96	2.78	3.738 (5)	175
$C15-H15\cdots O1$	0.93	2.54	3.459 (5)	168
$C24-H24B\cdots O7^{iii}$	0.97	2.44	3.327 (5)	151

Simetri kodları: (iii) $-x, -y+2, -z$; (vi) $x-1, y, z$.

5.9 Bazı Taç-Eter-Süstitüe Fosfazenlerin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Bileşik 13, 15, 16 ve 18'in antimikrobiyal aktiviteleri 5 adet Gram pozitif [G(+)], 6 adet Gram negatif [G(-)] bakteri ve 3 adet mayaya karşı incelenmiştir. Bileşiklerin konsantrasyonları 2500 µM olacak şekilde hazırlanmıştır. Kloramfenikol ve Amfisilin antibiyotik diskleri bakteriler için, Ketokonazol ise mayalar için kontrol olarak kullanılmıştır. Deneyler üç kez tekrarlanmıştır. Bileşikler DMSO'da çözünmüştür. Elde edilen sonuçlar çizelge 5.20'de verilmiştir. Çizelge 5.20'ye göre test edilen bileşiklerden 13, 15 ve 18 hiçbir bakteri ve mayaya karşı aktivite göstermezken, bileşik 16'nın sadece *C. albicans* mayasına karşı etkili olduğu bulunmuştur. Üstelik bileşik 16'nın Ketokonazol'den bile daha aktif olduğu belirlenmiştir. Test edilen bir bileşiğin spesifik bir türe hem de önemli derecede aktif olduğunun bulunmasının dikkate değer bir sonuç olduğu düşünülmektedir. Bu açıdan gem-taç-eter-süstitüe türevin *C. albicans* mayasına karşı aktivitesinin bulunmuş olması önemlidir.

Çizelge 5.20 Bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri, (Amp: Amfisilin, C: Kloroamfenikol, Keto: Ketokonazol, Ç: Çalışılmadı, “-“ : bileşik herhangi bir büyüme inhibisyonuna neden olmadı)

Test mikroorganizma	Bileşik				Pozitif kontrol		
	13	15	16	18	Amp	C	Keto
<i>E. coli</i> ATCC 35218 G(-)	-	-	-	-	-	8,0±0,0	Ç
<i>E. coli</i> ATCC 25922 G(-)	-	-	-	-	18,0±0,0	25,0±0,0	Ç
<i>B. cereus</i> NRRL B-3711 G(+)	-	-	-	-	-	-	Ç
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633 G(+)	-	-	-	-	23,0±1,0	21,0±0,0	Ç
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 G(+)	-	-	-	-	44,0±1,0	24,0±1,0	Ç
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212 G(+)	-	-	-	-	27,0±0,0	20 ± 0	Ç
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853 G(-)	-	-	-	-	60,0±0,0	34,0±0,0	Ç
<i>K. pneumoniae</i> ATCC 13883G(-)	-	-	-	-	-	31,0±1,0	Ç
<i>S. typhimurium</i> ATCC 14028G(-)	-	-	-	-	19,0±1,0	38,0±1,0	Ç
<i>E. hirae</i> ATCC 9790 G(+)	-	-	-	-	9,0±1,0	22,0±1,0	Ç
<i>P. vulgaris</i> RSKK 96029 G(-)	-	-	-	-	-	32,0±1,0	Ç
<i>C. albicans</i> ATCC 10231	-	-	12,0±1,0	-	Ç	Ç	11,0±1,0
<i>C. krusei</i> ATCC 6258	-	-	-	-	Ç	Ç	18,0±1,0
<i>C. tropicalis</i> Y-12968	-	-	-	-	Ç	Ç	34,0±2,0

Ayrıca, bileşik **16**'nın mikroorganizmanın üremesini durduran en düşük konsantrasyon (MIC; MİK) değerleri (µM) (Çizelge 5.21) ve mayanın üremesini durduran en düşük konsantrasyon (MFK) değerleri (µM) de belirlenmiştir (Çizelge 5.22). Buna göre bileşik **16**'nın MİK değerinin 312,5 µM ve MFK değerinin ise 1250 µM olduğu belirlenmiştir. Bu konsantrasyonların kontrol bileşik olan Ketokonazol ile aynı olması dikkat çekicidir. Bu sonuçlar bileşik **16**'nın etkili bir antikandida bileşik olarak önerilmesinin uygun olacağını göstermektedir.

Çizelge 5.21 Bileşiklerin MİK değerleri (µM)

Test mikroorganizma	Bileşik				Pozitif kontrol		
	13	15	16	18	Amp	C	Keto
<i>E. coli</i> ATCC 35218 G(-)	-	-	-	-	2500	625	Ç
<i>E. coli</i> ATCC 25922 G(-)	-	-	-	-	<19,5	78,1	Ç
<i>B. cereus</i> NRRL B-3711 G(+)	-	-	-	-	156,3	156,3	Ç
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633 G(+)	-	-	-	-	<19,5	78,1	Ç
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 G(+)	-	-	-	-	<19,5	156,3	Ç
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212 G(+)	-	-	-	-	<19,5	312,5	Ç
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853 G(-)	-	-	-	-	>2500	>2500	Ç
<i>K. pneumoniae</i> ATCC 13883G(-)	-	-	-	-	1250	625	Ç
<i>S. typhimurium</i> ATCC 14028G(-)	-	-	-	-	<19,5	156,3	Ç
<i>E. hirae</i> ATCC 9790 G(+)	-	-	-	-	19,5	156,3	Ç
<i>P. vulgaris</i> RSKK 96029 G(-)	-	-	-	-	1250	1250	Ç
<i>C. albicans</i> ATCC 10231	-	-	312,5	-	Ç	Ç	312,5
<i>C. krusei</i> ATCC 6258	-	-	-	-	Ç	Ç	<19,5
<i>C. tropicalis</i> Y-12968	-	-	-	-	Ç	Ç	78,1

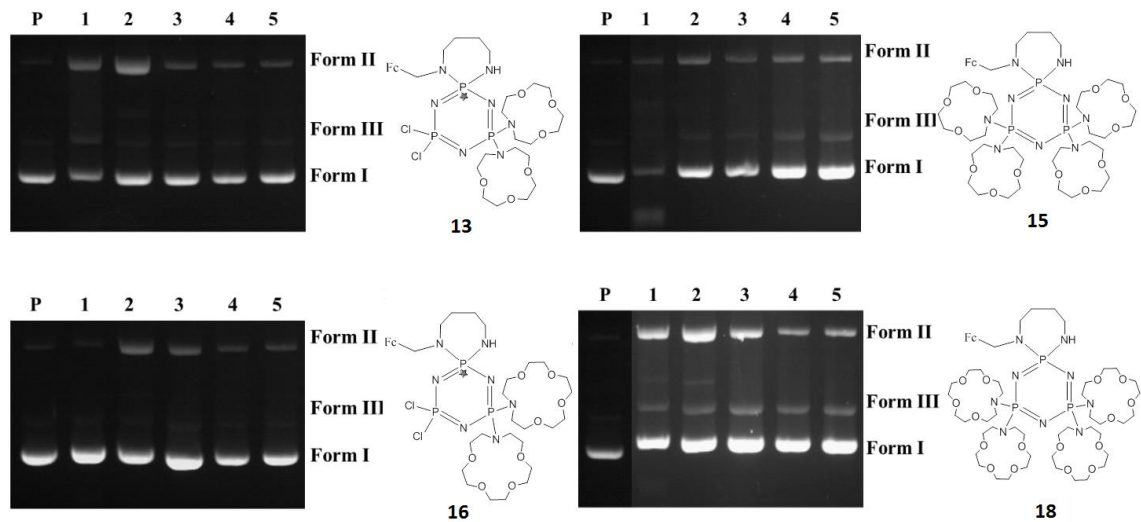
Çizelge 5.22 Bileşiklerin bakterinin üremesini durduran en düşük konsantrasyon (MBK) ve mayanın üremesini durduran en düşük konsantrasyon (MFK) değerleri (µM)

Test mikroorganizma	Bileşik				Pozitif kontrol		
	13	15	16	18	Amp	C	Keto
<i>E. coli</i> ATCC 35218 G(-)	-	-	-	-	2500	>2500	Ç
<i>E. coli</i> ATCC 25922 G(-)	-	-	-	-	<19,5	1250	Ç
<i>B. cereus</i> NRRL B-3711 G(+)	-	-	-	-	2500	1250	Ç
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633 G(+)	-	-	-	-	19,5	78,1	Ç
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 G(+)	-	-	-	-	<19,5	2500	Ç
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212 G(+)	-	-	-	-	312,5	625	Ç
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853 G(-)	-	-	-	-	2500	2500	Ç
<i>K. pneumoniae</i> ATCC 13883G(-)	-	-	-	-	1250	2500	Ç
<i>S. typhimurium</i> ATCC 14028G(-)	-	-	-	-	<19,5	1250	Ç
<i>E. hirae</i> ATCC 9790 G(+)	-	-	-	-	39,1	2500	Ç
<i>P. vulgaris</i> RSKK 96029 G(-)	-	-	-	-	>2500	2500	Ç
<i>C. albicans</i> ATCC 10231	-	-	1250	-	Ç	Ç	1250
<i>C. krusei</i> ATCC 6258	-	-	-	-	Ç	Ç	156,3
<i>C. tropicalis</i> Y-12968	-	-	-	-	Ç	Ç	1250

5.10 DNA-Madde Etkileşimi

Bileşik **13**, **15**, **16** ve **18** ile plazmit DNA (pBR322 veya pUC18) arasındaki etkileşim agaroz jel elektroforez yöntemi ile incelenmiştir. Taç-eter süstitüe fosfazen bileşiklerinin DMSO içerisindeki çözeltilerinin konsantrasyonları 156-2500 μM olacak şekilde hazırlandıktan sonra plazmit DNA ile 24 saat inkübasyona bırakılmış ve agaroz elektroforezde yürütülerek etkileşim belirlenmiştir (Şekil 5.19). İlk kuyucuğa kontrol plazmit DNA yüklenmiştir. Kontrolde (P) arkada yer alan zayıf bant Form II DNA (açık halkasal), öndeki daha güçlü bant ise Form I (süpersarmal) DNA'dır.

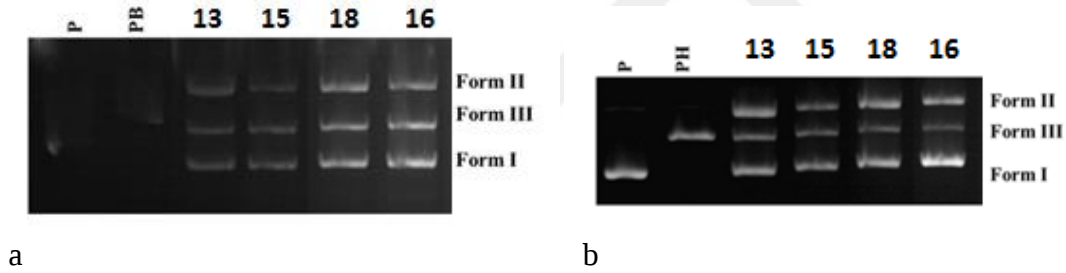
Bileşik **13**'de ilk iki yüksek konsantrasyonda Form II DNA'nın konsantrasyonunda artış gözlenirken Form I DNA'nın hareketliliğinde çok az azalma gözlenmiştir. Ayrıca, Form III (doğrusal) DNA da gözlenmiştir ve bu durum maddelerin DNA kesim aktivitesinin olduğunu göstermektedir. Bileşik **18** için de benzer durum gözlenmiştir. Madde **15** ve **16**'da ise Form II DNA'nın yoğunluğunda azalma gözlenmiştir. Bununla birlikte doğrusal DNA'nın da ortaya çıktığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, elektroforetogramlarda gözlenen bant yoğunluk farklılığı ve Form III doğrusal DNA'nın gözlenmesi maddelerin DNA kesim aktivitesine sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.19 Bileşiklerin farklı konsantrasyonlarda 24 saat boyunca 37°C'de plazmit DNA ile etkileşimine ait elektroforetogramlar. P: pBR322 plazmit DNA(kontrol); hat 1: 2500 μM ; hat 2: 1250 μM ; hat 3: 625 μM ; hat 4: 312,5 μM ; hat 5: 156,3 μM .

5.10.1 *Bam*HI ve *Hind*III restriksiyon enzimleri ile kesme deneyleri

Bileşik 13, 15, 16 ve 18'in pBR322 plazmid DNA'daki hangi nükleotitlerle etkileştiğini belirlemek amacıyla DNA-bileşik karışımlarının *Bam*HI ve *Hind*III restriksiyon enzimleri ile kesme deneyleri gerçekleştirilmiştir. *Bam*HI tanıma dizisi 5'-G/GATCC-3', *Hind*III enzimi tanıma dizisi 5'-A/AGCTT-3'nükleotitleridir. Şekil 5.20'de P kesilmemiş ve bileşik ile muamele edilmemiş plazmit DNA'yı, PB ya da PH ise sırasıyla *Bam*HI ve *Hind*III enzimi ile kesilmiş plazmit DNA'yı göstermektedir. Plazmid DNA'nın bileşik 13, 15, 16 ve 18 ile etkileşime maruz bırakılmasıyla elde edilen elektroforetogramlarda üç band gözlenmiştir. Bu, enzimin DNA'yı tam olarak kesmesinin engellendiğini göstermektedir. Taç eter sübtitüe ferrosenilfosfazen bileşiklerinin muhtemelen DNA'da A/A ve/veya G/G nükleotitine bağlanarak bu kesimi önlediği düşünülmektedir.



Şekil 5.20 pBR322 plazmid DNA ile inkübe edilen taç-eter sübtitüe ferrosenilfosfazenlerin *Bam*HI (a) ve *Hind*III (b) enzimi ile kesme deneyleri sonucu elde edilen elektroforetogramları

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Doktora tezi kapsamında yapılan bu çalışmalardan çıkan sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. *Mono* ve *bisferrosenildiaminlerin* (3-4) trimer ile olan reaksiyonlarından elde edilen *mono* ve *bisferrosenil* fosfazen bileşikleri (7-8) literatürdeki ilk türevlerdir ve X-ışınları krsitallografi tekniği ile yapıları aydınlatılmıştır. Ayrıca, bu bileşiklerin fosfazen ve spiro-halkalarının konformasyon analizleri yapılmıştır. Bileşik 7'nin moleküller arası N-H...N hidrojen bağlarının olduğu bulunmuştur. Çözeltide 8 bileşiğinin simetrik yapıda olduğu ancak kristal halde simetrik yapıda olmadıkları belirlenmiştir.
2. Tez kapsamında 11 adet *bis*, *tris* ve tetrakis-taç-eter-süstitüe ferrosenilfosfazen bileşiği ve 10 adet metal kompleksi sentezlenmiştir. Taç-eter süstitüe türevlerden 7 tanesi bu doktora tezi kapsamında ilk kez elde edilmiştir.
3. Tez kapsamında sentezlenen metal kompleksleri (20-29) literatürde trimer halkasına bağlı ilk taç-eter metal kompleksleridir.
4. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde element analizi, kütle spektrometresi, AAS, ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR teknikleri kullanılmıştır. Bu spektroskopik bulguların spektroskopi bilimine katkılarının olacağı düşünülmektedir.
5. Metal komplekslerden bazılarının analiz sonuçları yapıların sandviç kompleksi olabileceğini göstermektedir.
6. Sodyum içeren bazı metal komplekslerin (23, 27 ve 29) AAS ile bulunan kütlece sodyum miktarları bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmada önemli katkılar sağlamıştır.
7. X-ışını kristallografi tekniği ile iki adet tetrakloro ferrosenilfosfazen (7 ve 8) ve bir adet *bis*-taç-eter süstitüe *monoferrosenilfosfazen* (19) bileşiğinin moleküler ve katı hal yapıları belirlenmiştir.

8. X-ışını kristallografi verilerinden bileşik **19**'daki iki adet taç eter grubunun geminal olarak bağlandığı kesin olarak bulunmuştur.

9. Bileşik **19**'da bir adet stereojenik fosfor atomu vardır ve R/S enantiyomer karışımı olarak bulunması beklenmektedir. X-ışını kristallografi verilerine göre, bileşik **19**'un tek bir enantiyomer halinde kristallendiği ve fosforun mutlak konfigürasyonunun R olduğu belirlenmiştir.

10. Bileşik **7** ve **19**'da molekül içi ve/veya moleküller arası hidrojen bağlarının olduğu bulunmuştur.

11. Hirshfeld yüzey analizi ile kristal yapılarıdaki moleküller arası etkileşimler belirlenmiştir.

12. Taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazenlerin (**13**, **15**, **16** ve **18**) bazı G(+)/G(-) bakterilere ve bazı mayalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir. Bu bileşiklerden gem-taç-eter-süstitüe türev olan bileşik **16**'nın *C. albicans* mayasına karşı aktivitesi bulunmuştur. Bileşik **16**'nın MİK ve MFC değerlerinin kontrol bileşik olan Ketokonazol ile aynı olması, bu bileşiğin antikandida ilaçlarda kullanılabileceğini düşündürmektedir.

13. Bileşik **13**, **15**, **16** ve **18**'in pBR322 plazmid DNA'daki hangi nükleotitlerle etkileştiğini belirlemek amacıyla DNA-bileşik karışımlarının *Bam*H1 ve *Hind*III restriksiyon enzimleri ile kesme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektroforetogramlarda üç band gözlenmiştir. Bu, enzimin DNA'yı tam olarak kesmesini engellediğini göstermektedir. Taç eter süstitüe ferrosenilfosfazen bileşikleri DNA'nın A/A veya G/G nükleotidine bağlanmaktadır.

14. *Tris*-taç-eter-süstitüe ferrosenilfosfazen bileşikleri (**14**, **17**, **25** ve **27**) polimerlerin sentezinde kullanılabilecek potansiyel bileşiklerdir.

15. Ayrıca, bu tez kapsamında sentezlenen metallofosfazenlerin lityum iyon pillerinde ve sodyum bataryalarında iyon taşıyıcı elektrolit olarak kullanılabileceğinden dolayı önemli bileşikler olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların literatüre ve yeni çalışmalara katkılarda bulunabilecek niteliklere sahip olduğu düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Depree, C.V. 1999. Polymer building blocks: A CuCl_2 -bridged phosphazene dimer containing $\kappa^5\text{N}$ coordinated Cu(II). *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions*, (23), 4123-4124
- Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Depree, C.V., Jameson, G.B., Otter, C.A. 2005. Polymer building blocks: Self-assembly of silver(I) cyclotriphosphazene cationic columns. *Inorganic Chemistry*, 44(21), 7325-7327
- Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Depree, C.V., Otter, C.A. 2006. Divalent cobalt, nickel and zinc halide complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform: A structural study. *Polyhedron*, 25(11), 2341-2352
- Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Jameson G.B., Otter, C.A. Copper complexes with 1,10-phenanthrolines tethered to a cyclotriphosphazene platform. 2007. *Polyhedron*, 26, 2, 460-471
- Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Edwards, P.J.B., Jameson G.B., Otter, C.A. and Kirk, S. 2012. Zinc, Cadmium, and Mercury Complexes of a Pyridyloxy-Substituted Cyclotriphosphazene: Syntheses, Structures, and Fluxional Behavior. *Inorg. Chem*, 51, 10884–10892
- Ali, S., Zuhra, Z., Butler, I.S., Dar, S.U., Hameed, M.U., Wu, D., Zhang, L., Wu, Z. 2017. High-throughput synthesis of cross-linked poly(cyclotriphosphazene-co-bis(aminomethyl)ferrocene) microspheres and their performance as a superparamagnetic, electrochemical, fluorescent and adsorbent material. *Chemical Engineering Journal*, 315, 448–458
- Allcock, H.R. 1972. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 315-356.
- Allcock, H.R., Desorcie, J.L. and Riding, G.H. 1987. Polyhedron Report Number 18 The Organometallic Chemistry Of Phosphazenes. *Polyhedron*, 6, 2, 119-157.
- Allcock, H.R., Nelson, C.J., Coggio, W.D. and Manners, I. 1993. Gas permeation and selectivity of poly(organophosphazene) membranes. *Macromolecules*, 26, 1493-1502.
- Allcock, H.R. 2004. Development of new polymers. *Phosphorus, sulfur silicon*, 179; 661-671.
- Allcock, H.R. 2006. A perspective of polyphosphazene research. *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.*, 16, 277-294.

- Allen, R.W., Brien, J.P. and Allcock, H.R. 1977. Crystal and molecular structure of a platinum-cyclophosphazene, complex cis-dichloro[octa(methylamino)cyclotetraphosphazene -N,N]platinum(II). J. Am. Chem. Soc., 99, 3987-3991.
- Allen, C.W. 1991. Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes. Chemical Rev., 91, 119-135.
- Allen, C.W. 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. Coord. Chem. Rev., 130, 137-173.
- Arbi, M., Pigeon, P., Top, S., Rhouma, A., Aifa, S., Rebai, A., Vessieres, A., Plamont, M.A., Jaouen, G., Organomet. 2011. Evaluation of bactericidal and fungicidal activity of ferrocenyl or phenyl derivatives in the diphenyl butene series. J. Chem., 696, 1038-1048
- Asmafiliz, N., İlter, E.E., Işıklan, M., Kılıç, Z., Tercan, B., Çaylak, N., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. 2007. Novel phosphazene derivatives: Synthesis, anisochronism and structural investigations of *mono*- and ditopic spiro-crypta phosphazenes. J. Mol. Struct., 30, 172-183.
- Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç, L.Y., Açık, L., Kısa, Ö., Albay, A., Üstündağ, Z. and Solak, A.O. 2009. Phosphorus-nitrogen compounds. 18. Syntheses, stereogenic properties, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic 185 *mono*- and *bis*ferrocenylphosphazene derivatives. Inorg. Chem., 48, 10102-10116.
- Asmafiliz, N. 2011. *Mono* ve *bis*(ferrosenil)-fosfazen türevlerinin sentezi, kristal yapıları, spektroskopik ve stereojenik özelliklerinin incelenmesi ve biyolojik aktifliklerinin araştırılması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. 298s.
- Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., Koç, L. Y., Açık, L., Süzen Y., Öner, Y. 2013. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 26. Syntheses, Spectroscopic and Structural Investigations, Biological and Cytotoxic Activities, and DNA Interactions of *Mono* and *Bis*ferrocenylspirocyclotriphosphazenes. Inorg. Chim. Acta, 400, 250-261.
- Asmafiliz, N., Civan, M., Uzunalioğlu, N., Özben, A., Kılıç, Z., Kayalak, H., Açık, L., Hökelek, T. 2018. Phosphorus–nitrogen compounds. Part 41. Ferrocenyl pendant-armed spirocyclopiperidinocyclotriphosphazatrienes: Langmuir–Blodgett thin films and biological activity studies. Journal of Chemical Sciences, 130, 152.
- Bakili, A.E., Castera, P., Faucher, J.P., Sournies, F. and Labarre, J.F. 1989. An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes: Part XI. The first macro-spiro and macro-ansa species from dioxodiamines. J. Mol. Struct., 195, 21-31.

- Benson, M.A., Boomishankar, R., Wright, D.S. and Steiner, A. 2007. Cyclophosphazenes tethered together via N-ring centres with *ortho*-, *meta*- and *para*-xylylene linkers. *J. Organomet. Chem.*, 692, 2768-2772.
- Bertani, R., Giacano, F. and Gleria, M. 1989. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) complexes on Schiff base-containing cyclophosphazenes. *Inorg. Chim. Acta*, 165, 73-82.
- Bešli, S., Coles, S.J. Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Uslu, A. and Yeşilot, S. 2004. Chirality in cyclotriphosphazenes with one stereogenic centre. *Inorg. Chem. Commun.*, 7, 842-846.
- Bešli, S., Davies, D.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin Ş., Uslu A. and Yeşilot S. 2006. Comparison of high-performance liquid chromatography of cyclotriphosphazene derivatives with one or two equivalent stereogenic centres. *Journal of Chromatography A*, 1132, 201-205.
- Bešli, S., Coles, S.J., Davies, D.B., Hursthouse, M.B., Kılıç, A. and Shaw, R.A. 2007. A spiro to ansa rearrangement in cyclophosphazene derivatives. *Dalton Trans.*, 26, 2792-2801.
- Bešli, S., Coles, S.J. Davies, D.B., Erkovan, A.O., Hursthouse, M.B. and Kılıç, A. 2009. Single-, double- and triple-bridged derivatives of cyclotriphosphazenes with an octafluorohexane-1,6-diol. *Polyhedron*, 28, 3593-3599.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and 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., Kılıç, Z., Tercan, B., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. 2006. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 13. Syntheses, crystal structures, spectroscopic, stereogenic, and anisochronic properties of novel spiro-ansa-spiro-, spiro-bino-spiro-, and spiro-crypta phosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, 45, 875-876.
- Biswas, R., Keshav, K., Kumar, D., Elias, A.J. 2014. Reactions of allylzinc bromide with ethynylferrocene derived fluorinated cyclophosphazenes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 768, 157-162
- Bond, A.H. and Rogers, R.D. 1998. Synthesis and X-ray Crystallographic Characterization of [Cd(NO₃)(15-crown-5)] and [Cd(NO₃)(18-crown-6)], *Journal of Chemical Crystallography*, 28, 521-527.
- Brandt, K., Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M. Kupka, T., Shaw, R. A., Ture, S., Clayton, A., Davies, D. B., Hursthouse, M. B. and Sykara, G. D. 1999. A regioselective route to new polytopic receptors by diaminolysis of

- chlorocyclotriphosphazatriene-containing crown ethers. *J. Org. Chem.*, 64, 7299-7304.
- Bui, T.T., Coles, S.J., David, Davies, B., Drake, A.F., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Yeşilot, S. 2005. Chiral separation and CD characterisation of enantiomeric cyclotriphosphazene derivatives. 17, 8, 438-443.
- Bullen, G.J. 1971. An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilicchloride). *J. Chem. Soc. (A)*, 1450-1453.
- Byun, Y., Min, D., Do, J., Yun, H., Do, Y. 1996. *Mono- and Dinuclear d10 Metal Complexes of Hexakis(3,5-dimethylpyrazolyl)cyclotriphosphazene*. Synthesis, Structures, and Unusual Solution Dynamic Behavior. *American Chemical Society*, 35(13), 3981-3989.
- Chandrasekhar, V., Andavan, G.T.S., Nagendran, S., Krishnan, V., Azhakar, R. and Butcher, R.J. 2003. Cyclophosphazene hydrazides as scaffolds for multi-ferrocenyl assemblies: Synthesis, structure and electrochemistry. *Organometallics*, 22, 976-986.
- Chandrasekhar, V. and Venkatasubbaiah, K. 2002. Advances in the chemistry of cyclophosphazenes. *Adv. Inorg. Chem.*, 53, 159-211.
- Chandrasekhar, V., Thilagar, P. and Pandian, B.M. 2007. Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 251, 1045-1074.
- Chaplin, A.B., Harrison, J.A. and Dyson, P.J. 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 44, 8407-8417.
- Christensen, J. J. and Izatt, R. M. 1987. *Synthesis of Selectivite Agents, Progress in Macrocyclic Chemistry*, Vol.3, 519-519, Wiley, New York.
- Cho, Y., Baek, H., Sohn, 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, 2167-2172.
- Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin, Ş., Uslu, A. and Yeşilot, S. 2004. Stereogenic properties of 1,3-disubstituted derivatives of cyclotriphosphazatriene *cis* (mezo) and *trans* (racemic) isomers. *Inorg. Chem. Commun.*, 7, 657-661.
- Coşut, B., İbişoğlu, H., Kılıç, A., Yeşilot, S. 2009a. "Synthesis and enantiomeric analysis of cyclotriphosphazene derivatives with one centre of chirality", *Inorg. Chim. Acta*, 362, 4931-4936.

- Coşut, B., Hacıvelioğlu, F., Durmuş, M., Kılıç, A. and Yeşilot, S. 2009b. The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphazeny-substituted cyclic and polymeric phosphazenes. *Polyhedron*, 28, 2510-2516.
- Coşut, B., Durmuş, M., Kılıç, A., Yeşilot, S. 2011. "Synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxy-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", *Inorg. Chim. Acta*, 366, 161–172.
- Dallas, A., Kuhtz, H., Farrell, A., Quilty, B., Nolan, K. 2007. Versatile reagents: ferrocenyl azolium compounds as auxiliary ligands for the Heck reaction and potential antifungal agents. *Tetrahedron Lett.*, 48, 1017-1021.
- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, R.J., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, G.D., Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M. and Brandt, K. 2000. Chiral configurations of cyclotriphosphazatrienes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 12447-12457.
- Davidson, R.J., Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Jameson, G.B., Waterland, M.R., Allcock, H.R., Hindenlang, M.D., Moubaraki, B., Murray, K.S., Gordon, K.C., Horvath, R., Jameson, G.N.L. 2012. Toward an Iron(II) Spin-Crossover Grafted Phosphazene Polymer *Inorg. Chem.*, 51, 8307–8316.
- Elmas, G., Okumuş, A., Koç, Y., Soltanzade, H., Kılıç, Z., Hökelek, T., Dal, H., Açık, L., Üstündağ, Z., Dündar, D., Yavuz, M. 2014. Phosphorus–nitrogen compounds. Part 29. Syntheses, crystal structures, spectroscopic and stereogenic properties, electrochemical investigations, antituberculosis, antimicrobial and cytotoxic activities and DNA interactions of ansa-spiro-ansa cyclotetraphosphazenes, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 87, 662-676.
- Elmas, G., Okumuş, A., Cemaloğlu, R., Kılıç, Z., Çelik, Z.P., Açık, L., Tunalı, B.Ç., Türk, M., Çerzi, N.A., Güzel, R., Hökelek, T. 2017. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 38. Syntheses, characterizations, cytotoxic, antituberculosis and antimicrobial activities and DNA interactions of spirocyclotetraphosphazenes with *bis*-ferrocenyl pendant arms. *Journal of Organometallic Chemistry*, 853, 93-106
- Esteban, D., Avecilla, F., Iglesias, P.C., de Blas, A. and Rodriguez-Blas, T. 2003. Synthesis and Structural Characterization of Lead (II) Isothiocyanate Complexes with Receptors Derived from 1,10-diaza-15-crown-5. *Polyhedron*, 22, 2709-2717.
- Gülhan, S., Kılıç, A., Tas, E. and Temel, H. 2008. Preparation and Spectral Characterization of New Macrocyclic Ni(II) and Co(II) Complexes Derived from 1,4-Bis(2-carboxylaldehydephenoxy)butane and Various Diamines, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 1443-1454.

- Harmjanz, M., Piglosiewicz, I.M., Scott, B.L. and Burns, C.J. 2004. Generation of spirotricyclic site-differentiated cyclotriphosphazenes: a solvent-free approach to multidentate N/O donor ligand systems. *Inorganic Chemistry*, 43(2), 642-650.
- Hartwar, V. R., Sist, M., Jorgensen, M. R. V., Mamakhel, A. H., Wang, X., Hoffmann, C. M., Sugimoto, K., Overgaard, J., Iversen, B. B. 2015. Quantitative analysis of intermolecular interactions in orthorhombic rubrene. *IUCrJ*, 2, 563—574.
- Hanes, Jr., Jang, C.L., Richard, A.B., Robert, E., Pakla, A. and Sheryl, N.I. 2010. Preparation of benzo- and polybenzo crown ethers by macrocyclization reactions, *ARKIVOC*, (vii), 238-248.
- Hayvalı, Z., Havyalı, M. and Dal, H. 2004. Synthesis and Spectroscopic Characterization of New Schiff Bases Containing the Benzo-15-crown-5 Moiety. *Molecules*, 9, 860-866.
- Hertzsch, T., Budde, F., Weber, E. and Hulliger, J. 2002. Supramolecular-wire confinement of I₂ molecules in channels of the organic zeolite *tris*-(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene. *Angew. Chem. Int. Edn.*, 41, 2281-2284.
- Heston, A.J., Panzner, M.J., Youngs, W.J. and Tessier, C.A. 2005. Lewis Acid Adducts of [PCl₂N]₃. *Inorg. Chem.*, 44, 6518-6520.
- Howarth, J. and Hanlon, K. 2001. Novel N-ferrocenylmethyl, N'-methyl-2-substituted benzimidazolium iodide salts with in vitro activity against the *P. falciparum* malarial parasite strain NF54. *Tetrahedron Lett.*, 42, 751-754.
- Howarth, J. and Hanlon, K. 2003. N-Ferrocenylmethyl, N'-Methyl-2-substituted benzimidazolium iodide salts with In vitro activity against the *Leishmania infantum* parasite strain L1. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 13, 2017-2020.
- Higgins, P.J., Gellett, A.M. 2009. Enhancement of DNA cleavage activity of an unnatural ferrocene-amino acid conjugate. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19, 1614-1617.
- Hirshfeld, F. L. 1977. Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities. *Theor. Chim. Acta*, 44, 129—138.
- İlter, E.E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T. 2004. "Phosphorus-nitrogen compounds. spiro- and crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane-N,N'-bis(1,4-oxybenzyl)-spiro(propene-1,3-diamino) tetrachloro cyclo-2λ₅, 4λ₅, 6λ₅-triphosphazatriene. Part VII". *J. Mol. Struct.*, 697, 119-129.
- İlter, E.E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Acık, L., Yavuz, M., Bali, E.B., Solak, A.O., Buyukkaya, F., Dal, H., Hökelek, T. 2010. "Phosphorus-nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations,

- biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic *monoferrocenylcyclotriphosphazenes*". Polyhedron, 29, 2933-2944.
- Jaeger, R. and Gleria, M. 1998. Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. Prog. Poly. Sci., 23, 179-276.
- Jayatilaka, D., Grimwood, D.J., Lee, A., Lemay, A., Russel, A. J., Taylor, C., Wolff, S. K., Cassam-Chenai, P. & Whitton, A. 2005. TONTO - A System for Computational Chemistry. Available at: <http://hirshfeldsurface.net/>
- Jane, Y.S. and Shih J.S. 1994. Crown Ether Phase-Transfer Catalysts for Polymerization of Phenylacetylene. Journal of Molecular Catalysis, 89, 29-40.
- Kajiyama, K., Suzuki, M., Kojima, M. and Setone, Y. 2013. "Stereoselective synthesis of trans N/O dispirocyclic cyclotriphosphazenes based on the steric demands of the constrained 2-pyridyl group". Inorg. Chem. Commun., 35, 330-332.
- Kajiyama, K., Iwanami, J., Fukushima, Y., Takahashi, Y., Yuge, H. 2017. Syntheses and characterisation of novel N/O *trispicrocyclic* cyclotriphosphazenes as ligands for endotopic metal-binding complexes. Inorganic chemistry communication, 82, 52-56.
- Kavaklı, C. 2005. Synthesis and characterization of carbonyl-tungsten (0) complexes of [N, N'-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine]. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, 64 sayfa, Ankara.
- Kim, E., Kwon, S., Shim, S., Kim, T. and Jeong, J.H. 1997. Catalytic and stoichiometric synthesis of ferrocene-containing polyazamacrocycles and chelating bidentate nitrogen ligands. Bull. Korean Chem. Soc., 18; 579-584.
- Kommana, P., Kumaraswamy, S. and Swamy, K.C. 2003. A novel paddle-wheel shaped spirocyclic cyclotetraphosphazene from the thermolysis of a P(III) azide. Inorg. Chem. Com., 6; 394-397.
- Kumar, B., and Swamy, K. 2008. Single diastereomers of unsymmetrical *tris*-spirocyclic cyclotriphosphazenes based on 1,1'-bi-2-2-naphthol-synthesis and structures. Chirality, 20, 781-789.
- Kumar, D. and Elias, A.J. 2014. Reduction reactions of alkyne and butadiyne derived fluorinated cyclophosphazenes. Journal of Fluorine Chemistry, 166, 69-77.
- McKinnon, J.J., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. 2007. Towards quantitative analysis of intermolecular interactions with Hirshfeld surfaces. Chem. Commun. 3814-3816.
- Myer, C.N. and Allen, C.W. 2002. N-(Ferrocenylmethyl)-N-methylaminocyclotriphosphazenes. Inorg. Chem., 41, 60-66.

- Narayan, R.S. and Chandrasekhar, V. 2016. Molecular, 1D and 2D assemblies from hexakis(3-pyridyloxy)cyclophosphazene containing 20-membered metallamacrocyclic motifs. *Dalton Trans.*, 45, 2273-2283.
- Nataro, C., Myer, C.N., Cleaver, W.M. and Allen, C.W. 2001. Synthesis and characterization of ferrocenylalcohol derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene. X-ray crystal structure of $N_3P_3Cl_5OCH_2C_5H_4FeCp$. *J. Organomet. Chem.*, 637-639, 284-290.
- Neuse, E.W., Meirim, M.G. and Blorn, N.F. 1988. Metallocene-containing platinum complexes as potential antitumor agents. 1. Dichloro(1,6-differrocenyl-2,5-diazaheptane)platinum(II) and cis-dichlorobis(1-ferrocenylethylamine)platinum(II). *Organometallics*, 7; 2562-2565.
- Nikovski, I.A., Chistyakov, E.M., Tupikov, A.S. 2018. Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base. *Russian Journal of General Chemistry*, 88; 474-494.
- Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Dal, H., Açık, L., Öner, Y. and Koç L.Y. 2011. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 22. Syntheses, structural investigations, biological activities and DNA interactions of new *mono* and *bis* (4-fluorobenzyl) spirocyclophosphazenes. *Polyhedron*, 30, 2896-2907.
- Özbek, H.A., Aktaş, P.S., Daran, J.C., Oskay, M., Demirhan, F., Çatinkaya, B. 2014. Synthesis, structure, electrochemical and antimicrobial properties of N,N'-bis(ferrocenylmethyl)imidazolinium salts. *Inorganica Chimica Acta*. 423, Part A, 435-442.
- Özgüç, B., Bilge, S., Çaylak, N., Demiriz, Ş., İşler, H., Hayvalı, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2005. Phosphorus-nitrogen compounds: novel *spiro*-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[3-oxa-1,5-pentanedioxybis(2-phenylamino)] cyclo- $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -triphosphazene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo- $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -triphosphazene. Part X. *J. Mol. Struct.*, 748, 39-47.
- Pedersen, C.J. 1967. Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 7017- 7036.
- Schuhmann, W., Ohara, T.J., Schmidt, H. and Heller, A.J. 1991. Electron transfer between glucose oxidase and electrodes via redox mediators bound with flexible chains to the enzyme surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 113; 1394-1397.
- Sengupta, S. 2003. A hexaferrocenyl cluster based on a cyclotriphosphazene core: Synthesis and electrochemistry. *Polyhedron*, 22, 1237-1240.

- Sethi, S., Das, P.K. and Behera, N. 2016. The chemistry of aminoferrocene, $\text{Fe}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{NH}_2)(\eta^5\text{-Cp})\}$: Synthesis, reactivity and applications. *Journal of Organometallic Chemistry*, 824, 140-165.
- Shaw, R.A., Fitzsimmons, B.W. and Smith, B.C. 1962. "The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)". *Chem. Rev.*, 62, 247-281.
- Siwy, M., Seik, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczynska, M., Nevozhay, D. and Opolski, A. 2006. Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives. *J. Med. Chem.*, 49, 806-810.
- Spackman, M.A., McKinnon, J.J., Jayatilaka, D. 2008. Electrostatic potentials mapped on Hirshfeld surfaces provide direct insight into intermolecular interactions in crystals. *CrystEngComm*, 10, 377-388.
- Spackman, M.A., Jayatilaka, D. 2009. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm*, 11, 19-32.
- Turner, M.J., McKinnon, J.J., Wolff, S.K., Grimwood, D.J., Spackman, P.R., Jayatilaka, D., Spackman, M.A. 2017. *CrystalExplorer17*. The University of Western Australia.
- Tümer, Y., Koç, L., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., Soltanzade, H., Açıık, L., Yola, M., L., Solak, A.O. 2015. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 30. Syntheses and structural investigations, antimicrobial and cytotoxic activities and DNA interactions of vanillinato-substituted N/N or N/O spirocyclic *monoferrocenyl* cyclotriphosphazenes. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 20, 165-178.
- Tümer, Y., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Aydın, B., Açıık, L., Hökelek, T. 2018. Phosphorus-nitrogen compounds: Part 43. Syntheses, spectroscopic characterizations and antimicrobial activities of *cis*- and *trans*-N/O dispirocyclotriphosphazenes containing ferrocenyl pendant arms. *Journal of Molecular Structure*, 1173, 885-893.
- Trofimenko, S., 1993. Recent advances in poly (pyrazolyl) borate (scorpionate) chemistry *Chem. Rev.* 93,3, 943-980.
- Uslu, A. 2005. "Evidence for a racemisation reaction giving diastereoisomers in the aminolysis of a chiral tetra-aminocyclotriphosphazene", *Inorg. Chem. Commun.*, 8, 1002-1008
- Uslu, A. And Yeşilot, S. 2015. "Chiral configurations in cyclophosphazene chemistry", *Coord. Chem. Rev.*, 291, 28-67.
- Ün, Ş. 2014. "Cyclotriphosphazenes having stereogenic phosphorus atoms: Synthesis, characterization and their stereogenic properties", *Polyhedron*, 70, 148-154.

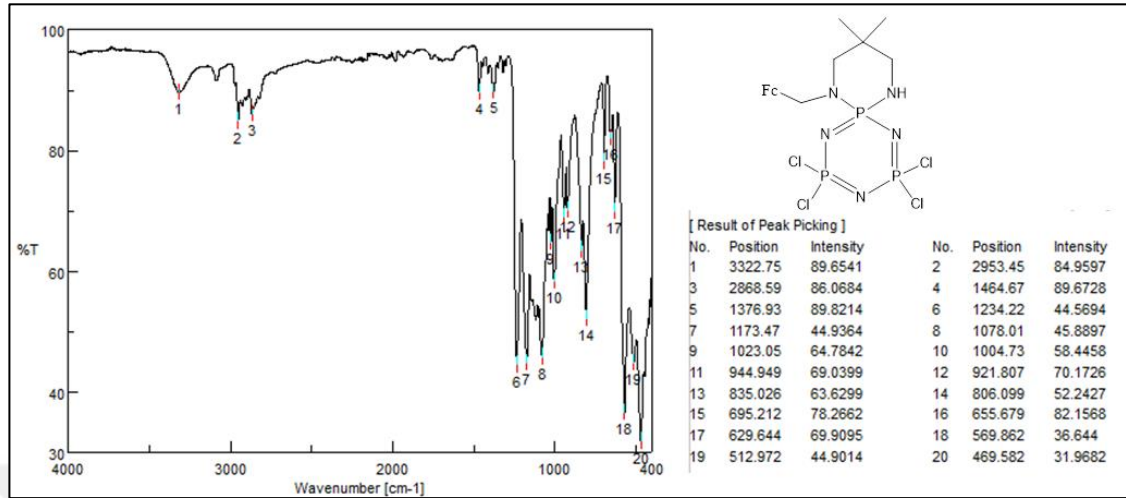
- Ün, Ş., Özcan, E., Uslu, A., Yüksel, F., Kılıç, A. 2013. "Cyclotriphosphazene derivatives with three different chiral centres: Synthesis, characterization and investigation of their stereogenic properties", *Polyhedron*, 62, 250-259.
- Venkatesan, P., Thamotharan, S., Ilangoan, A., Liang, H., Sundius, T. 2016. Crystal structure, Hirshfeld surfaces and DFT computation of NLO active (2E)-2-(ethoxycarbonyl)-3-[(1-methoxy-1-oxo-3-phenylpropan-2-yl)amino] prop-2-enoic acid. *Spectrochim. Acta Part A*, 153, 625—636.
- Vicente, V., Fruchier, A. and Cristau, H.J. 2003. Determination of ^{31}P , ^{31}P coupling constants in cyclotriphosphazenes and their influence on ^1H and ^{13}C NMR spectra of phosphorus substituents. *Magn. Reson. Chem.*, 41, 183–192.
- Yeşilot, S., Coşut, B. 2007. "Comparison of HPLC and NMR characterization of the stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives containing two equivalent centres of chirality: *Cis* (*meso*) and *trans* (racemic) isomers", *Inorg. Chem. Commun.*, 10, 88–93.
- Wong, K. H., Bourgoin, M. and Smid, J. 1974. Spectrophotometric detection of ion pair–crown ether complexes of alkali picrates. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* pp. 715 - 716.

EKLER

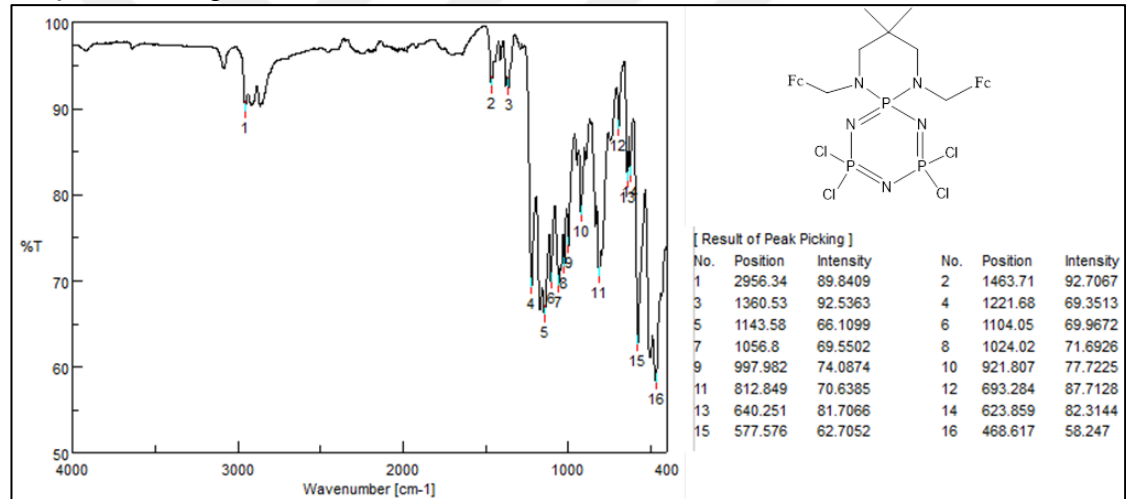
EK 1 IR Spektrumları	132
EK 2 Kütle Spektrumları	206
EK 3 ³¹P NMR Spektrumları	218
EK 4 ¹³C NMR Spektrumları.....	241
EK 5 ¹H NMR Spektrumları.....	264

EK 1 IR SPEKTRUMLARI

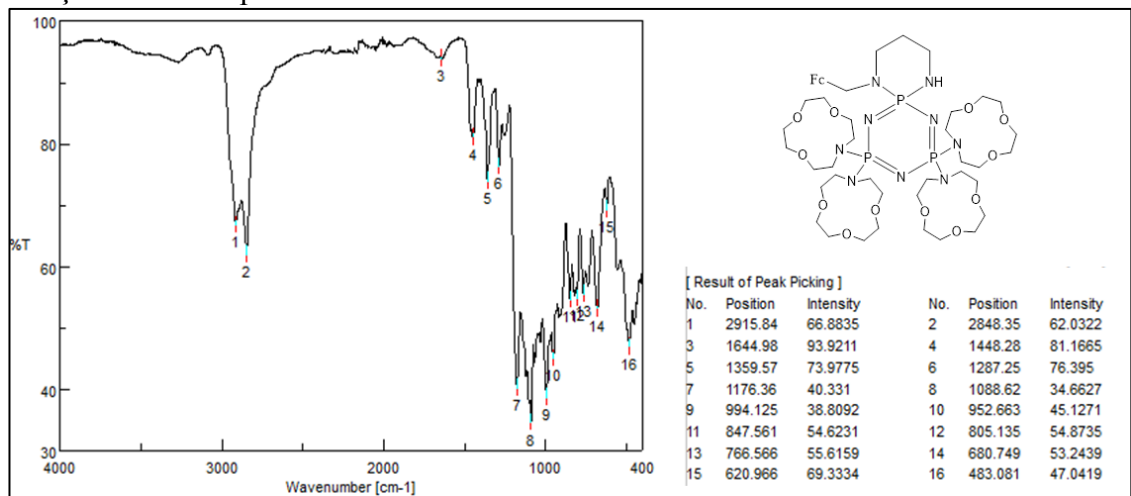
Bileşik 7'nin IR spektrumları



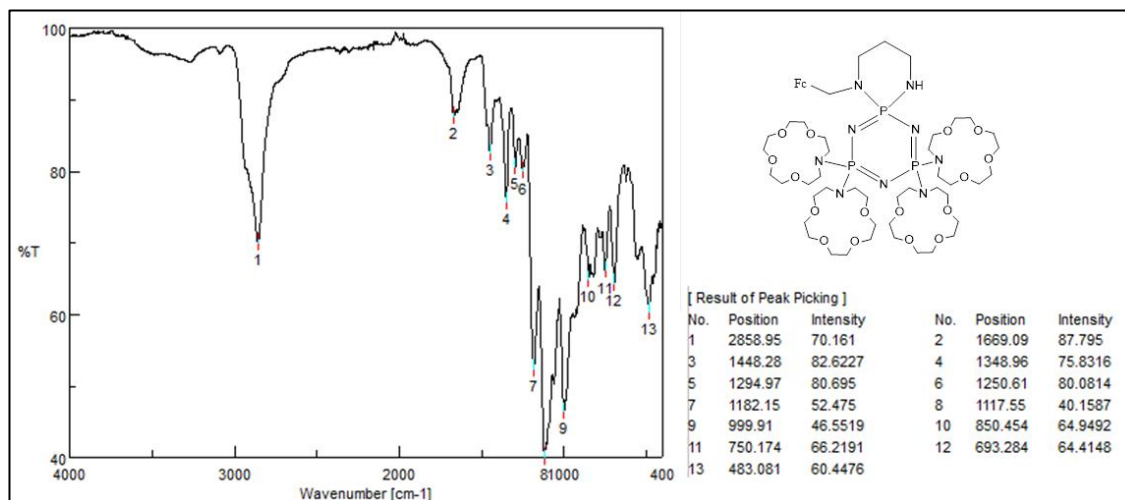
Bileşik 8'in IR spektrumları



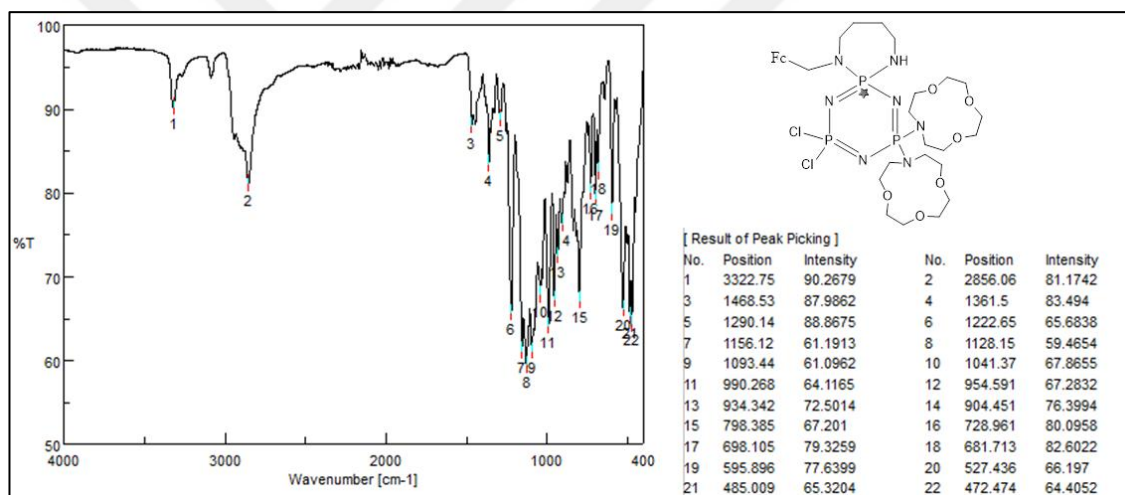
Bileşik 10'un IR spektrumları



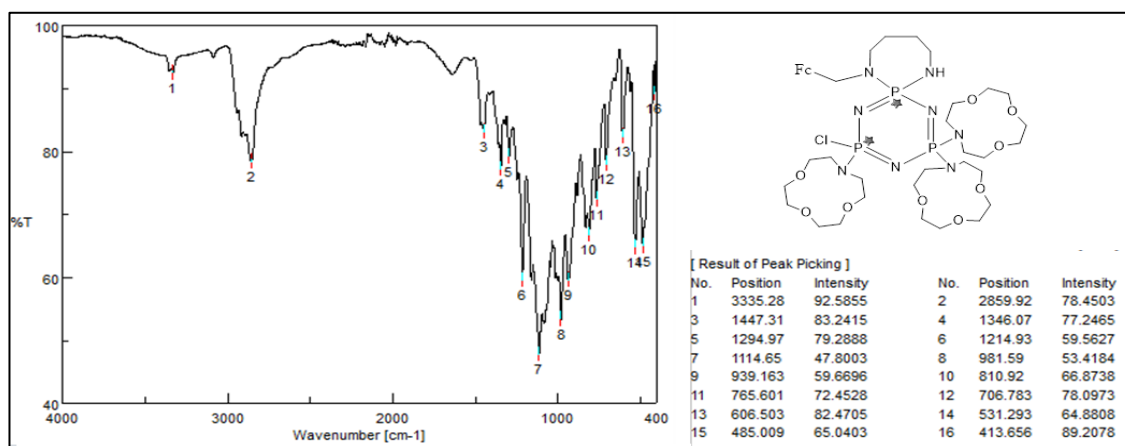
Bileşik 12'nin IR spektrumları



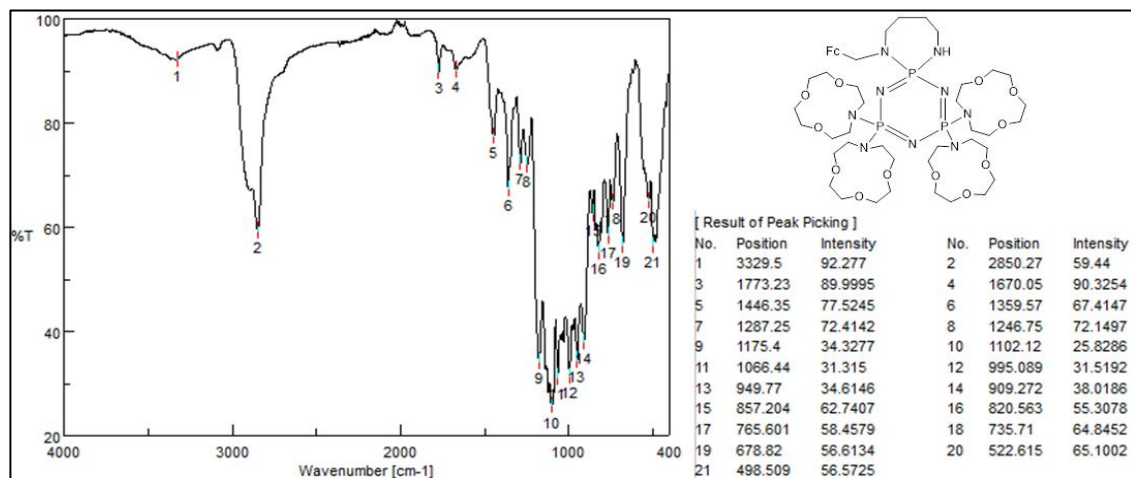
Bileşik 13'ün IR spektrumları



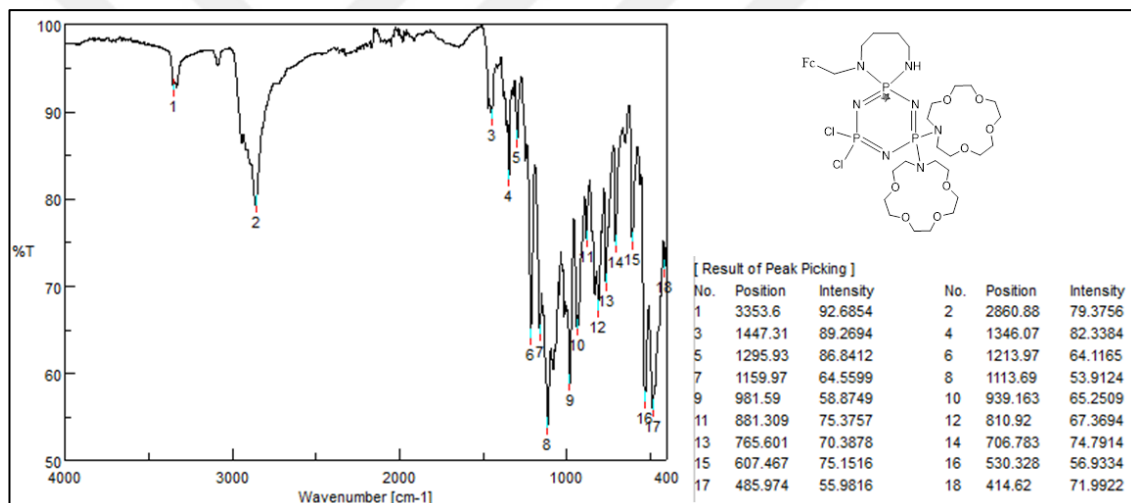
Bileşik 14'ün IR spektrumları



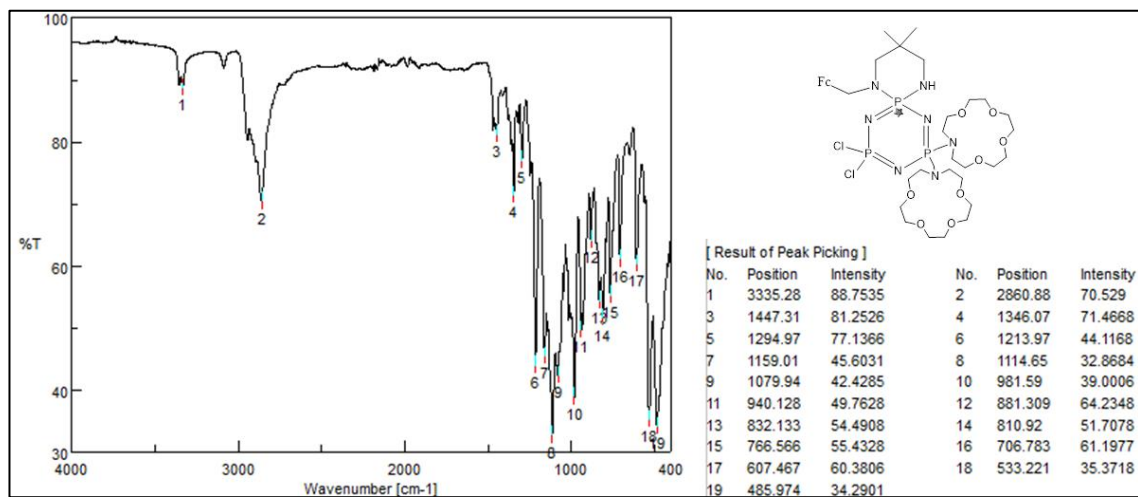
Bileşik 15'in IR spektrumları



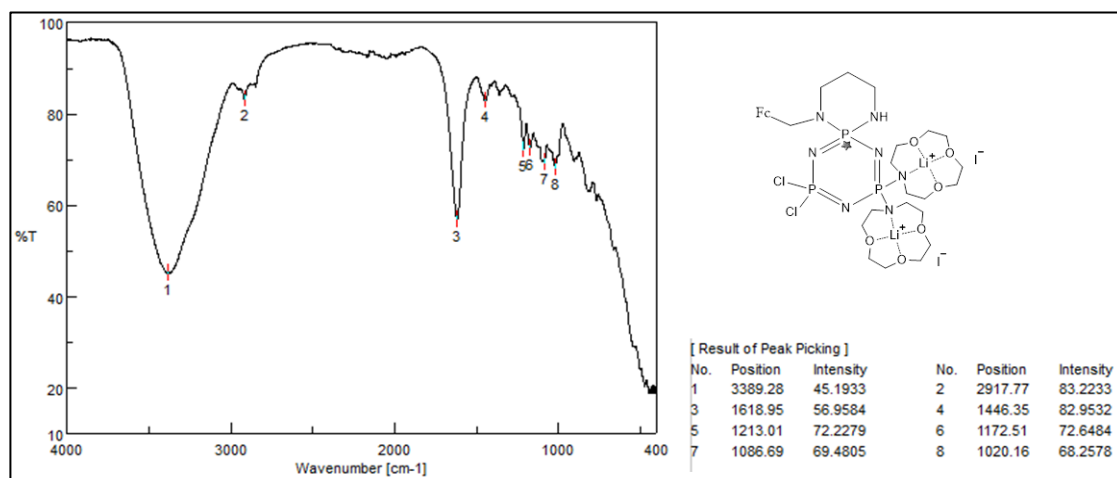
Bileşik 16'nın IR spektrumları



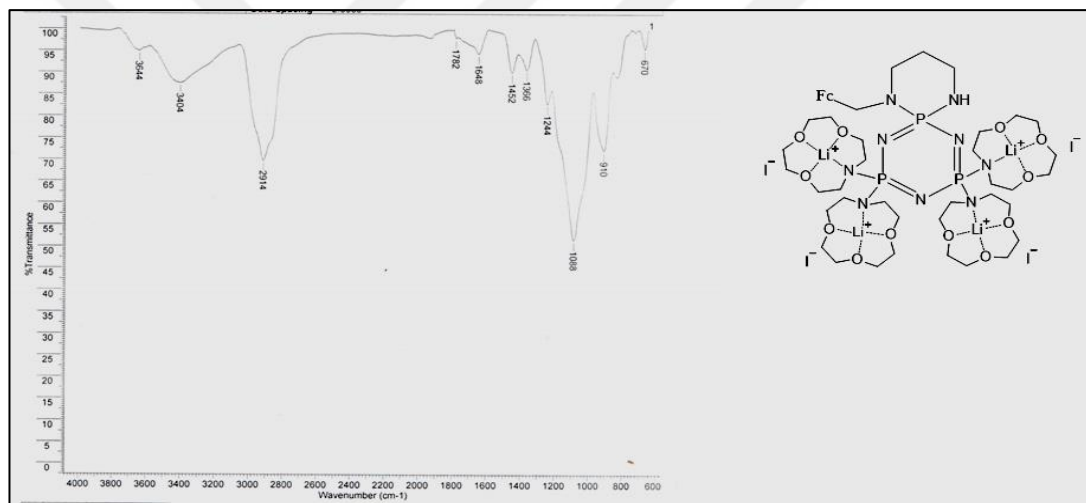
Bileşik 19'un IR spektrumları



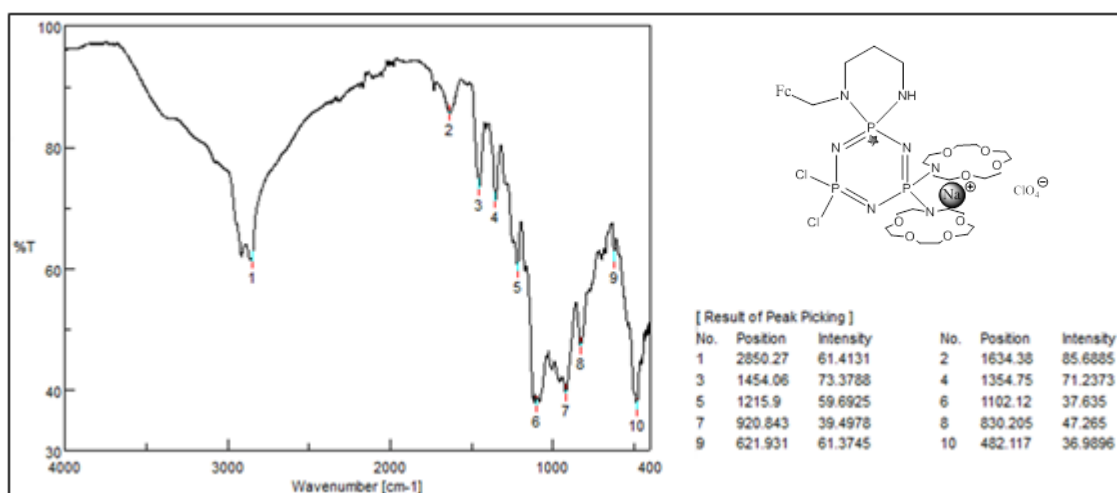
Bileşik 20'nin IR spektrumları



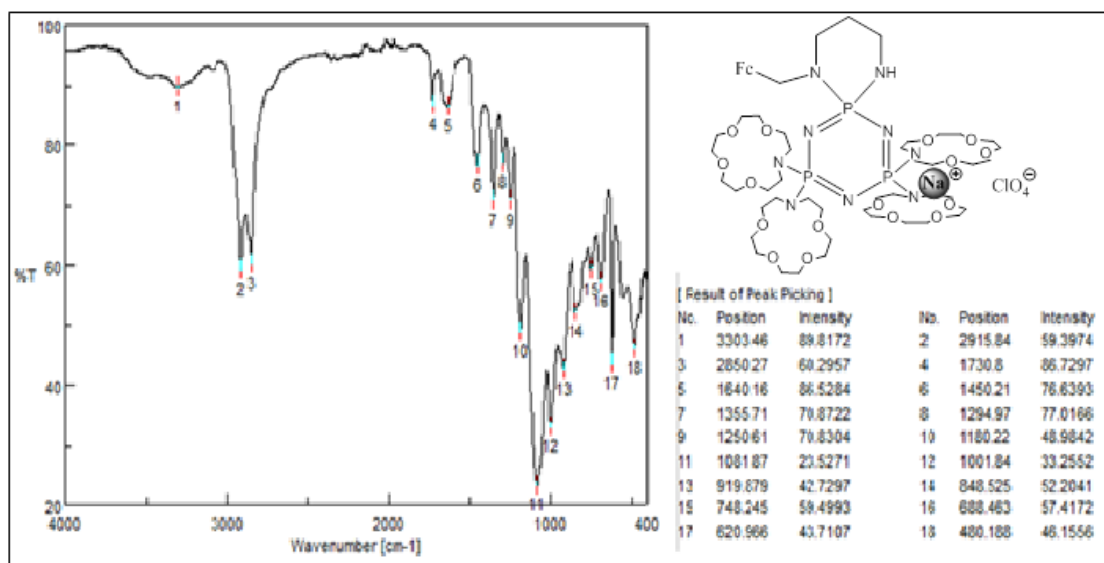
Bileşik 21'in IR spektrumları



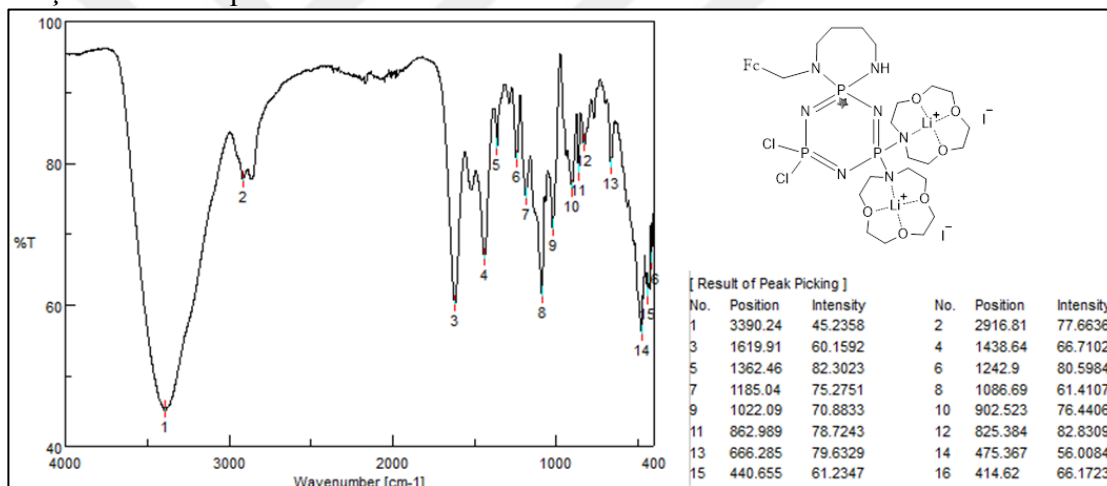
Bileşik 22'nin IR spektrumları



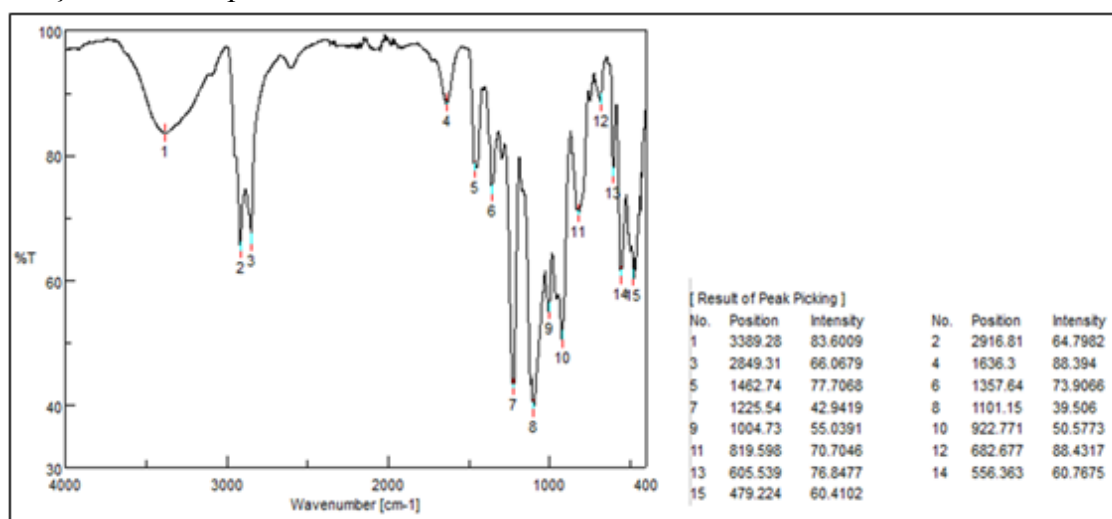
Bileşik 23'ün IR spektrumları



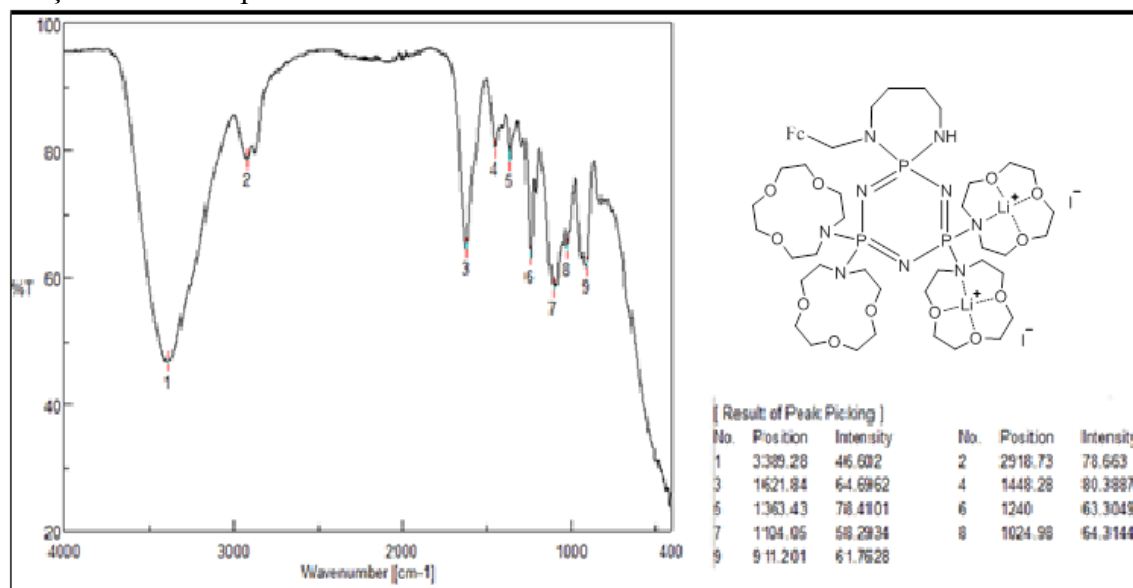
Bileşik 24'ün IR spektrumları



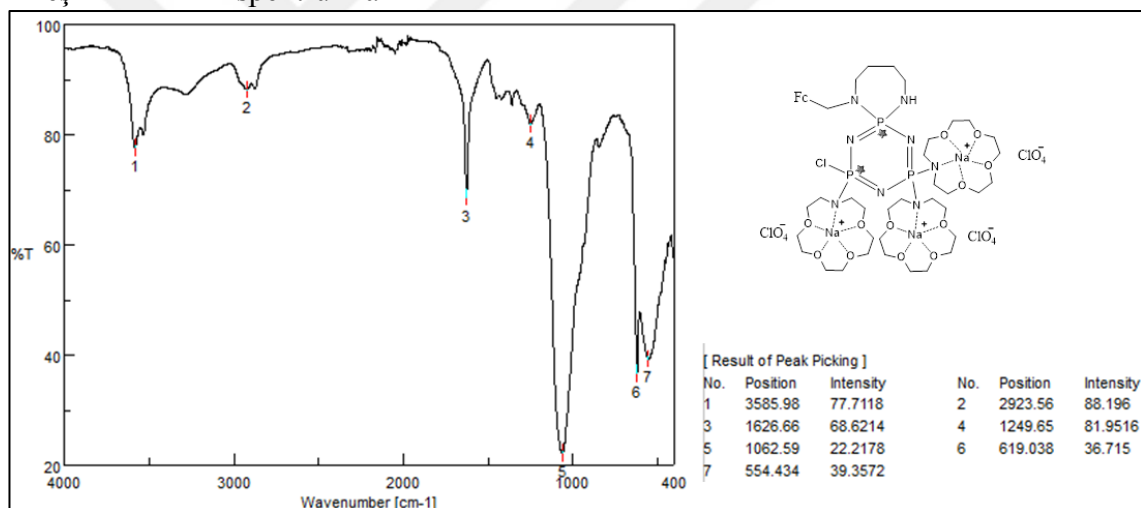
Bileşik 25'in IR spektrumları



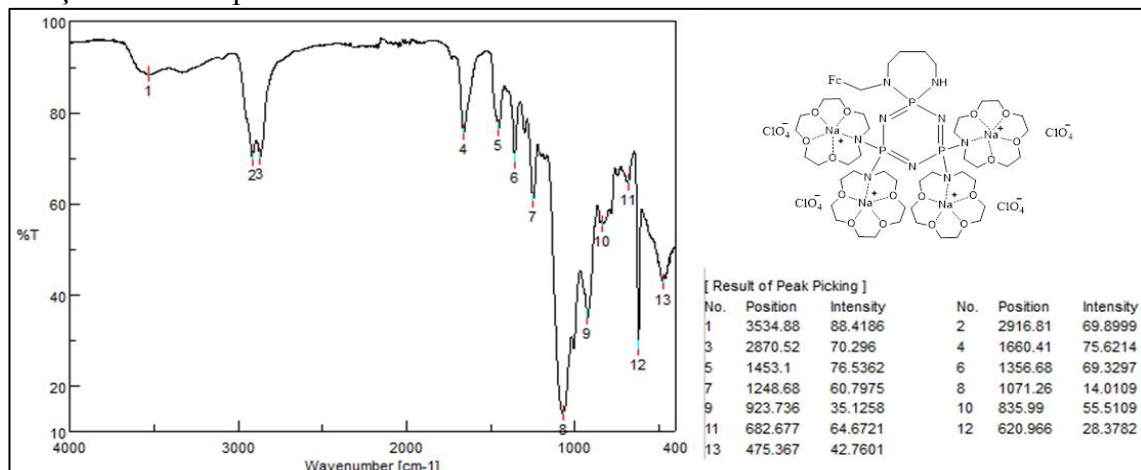
Bileşik 26'nin IR spektrumları



Bileşik 27'nin IR spektrumları

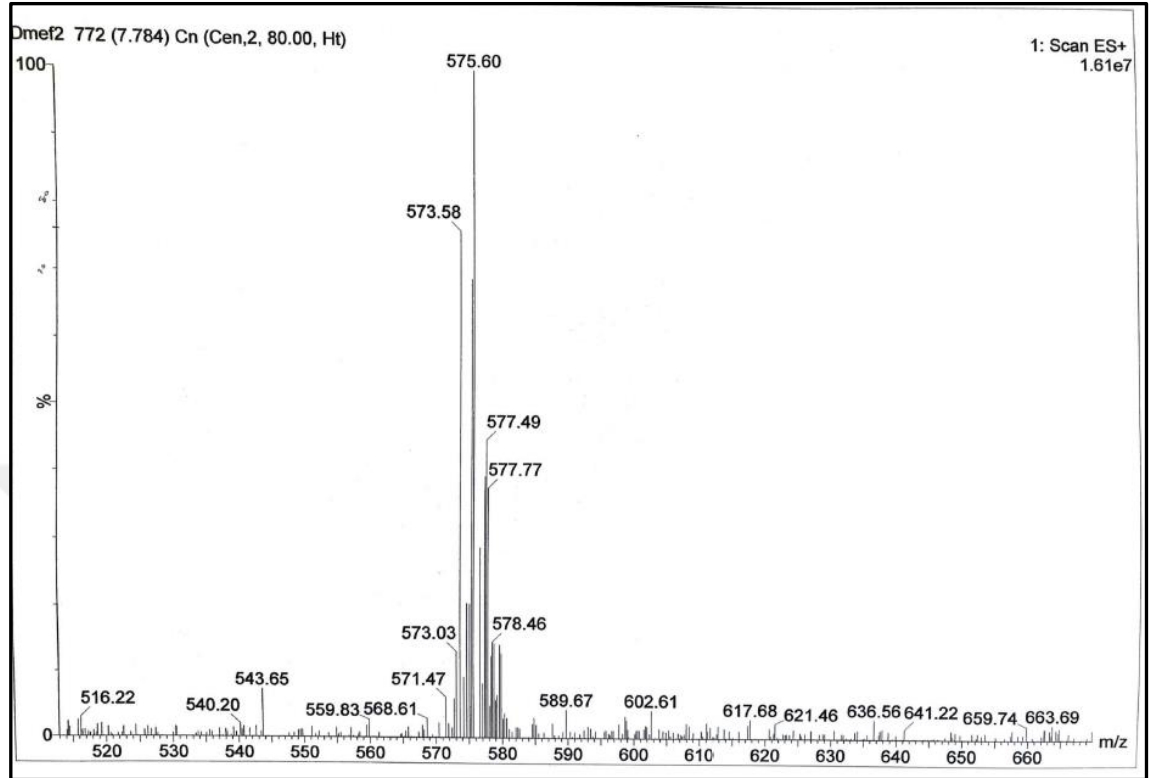


Bileşik 28'in IR spektrumları

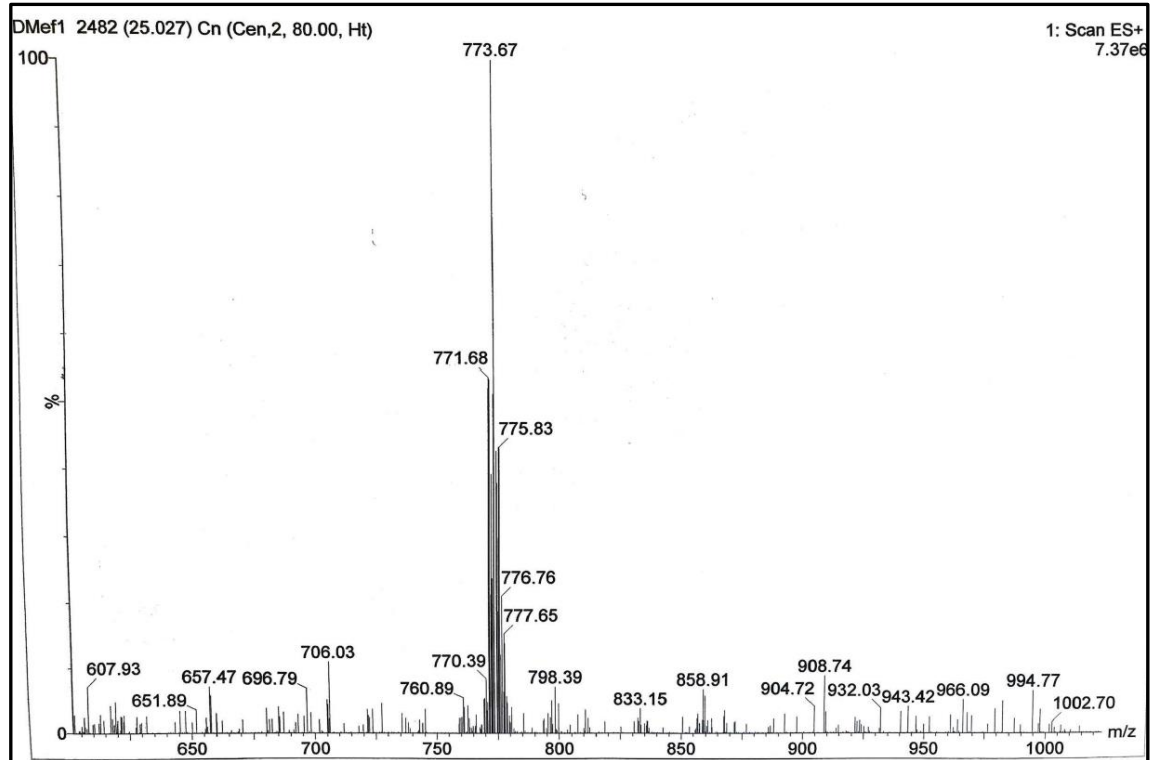


EK 2 KÜTLE SPEKTRUMLARI

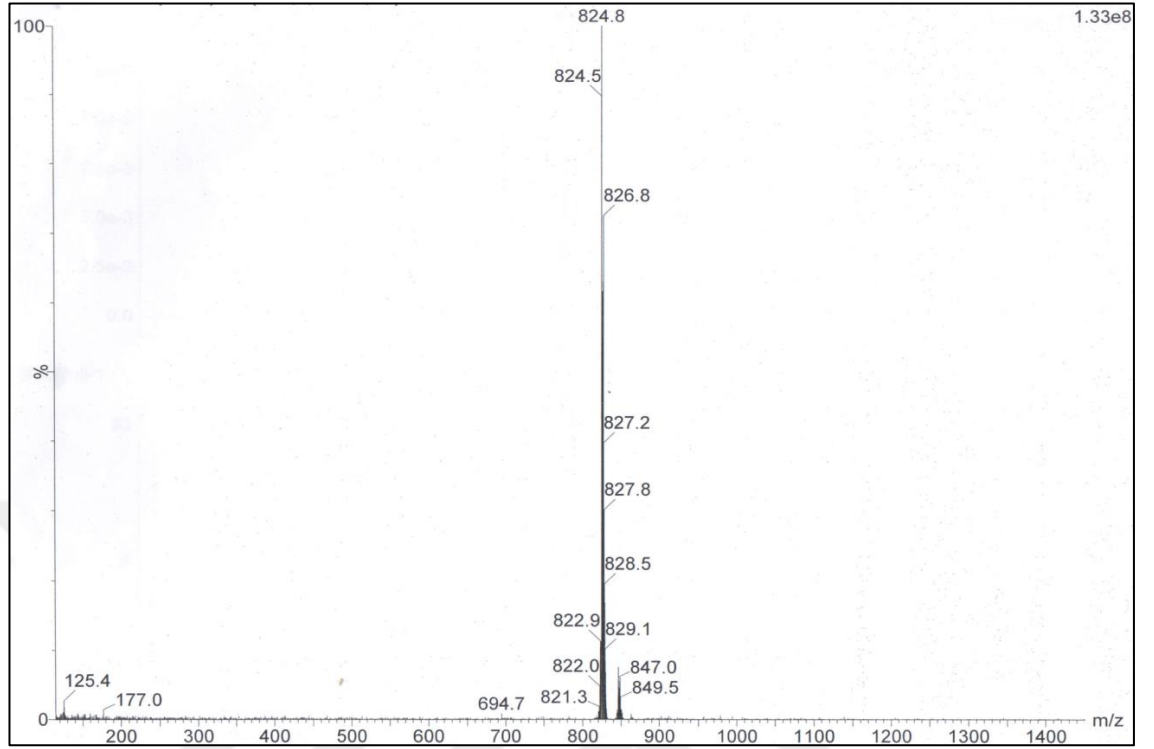
Bileşik 7'nin kütle spektrumu



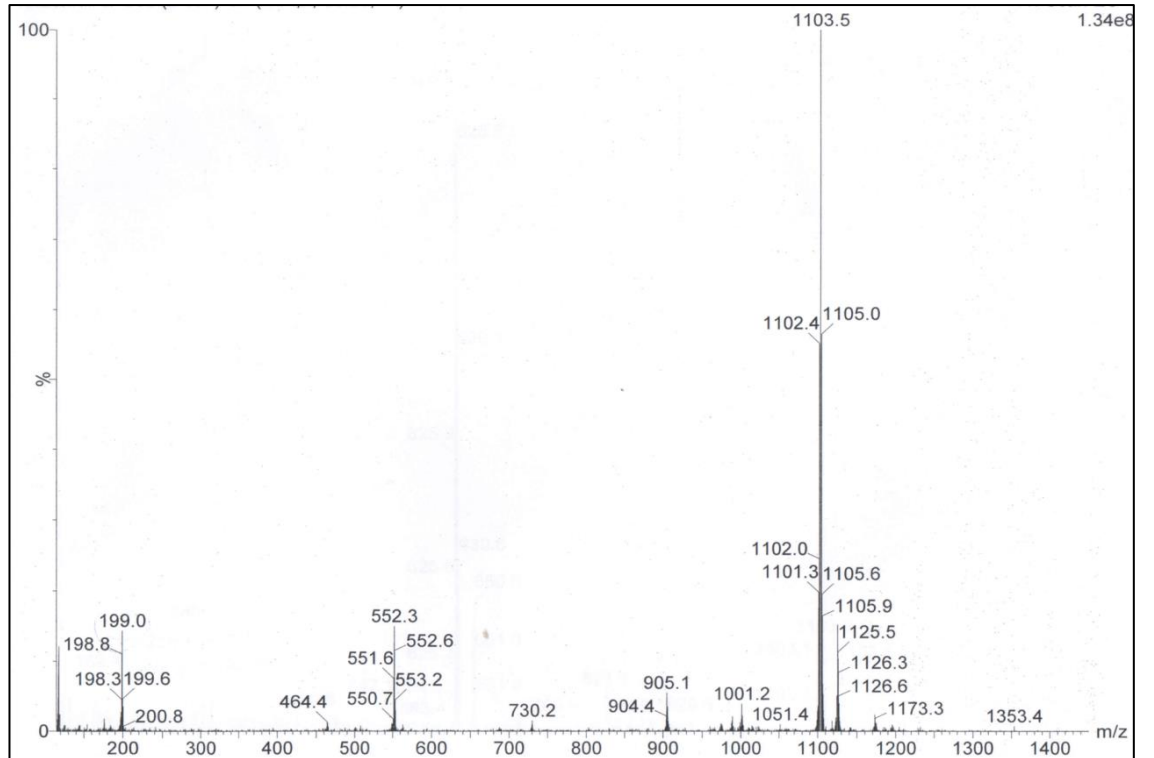
Bileşik 8'in kütle spektrumu



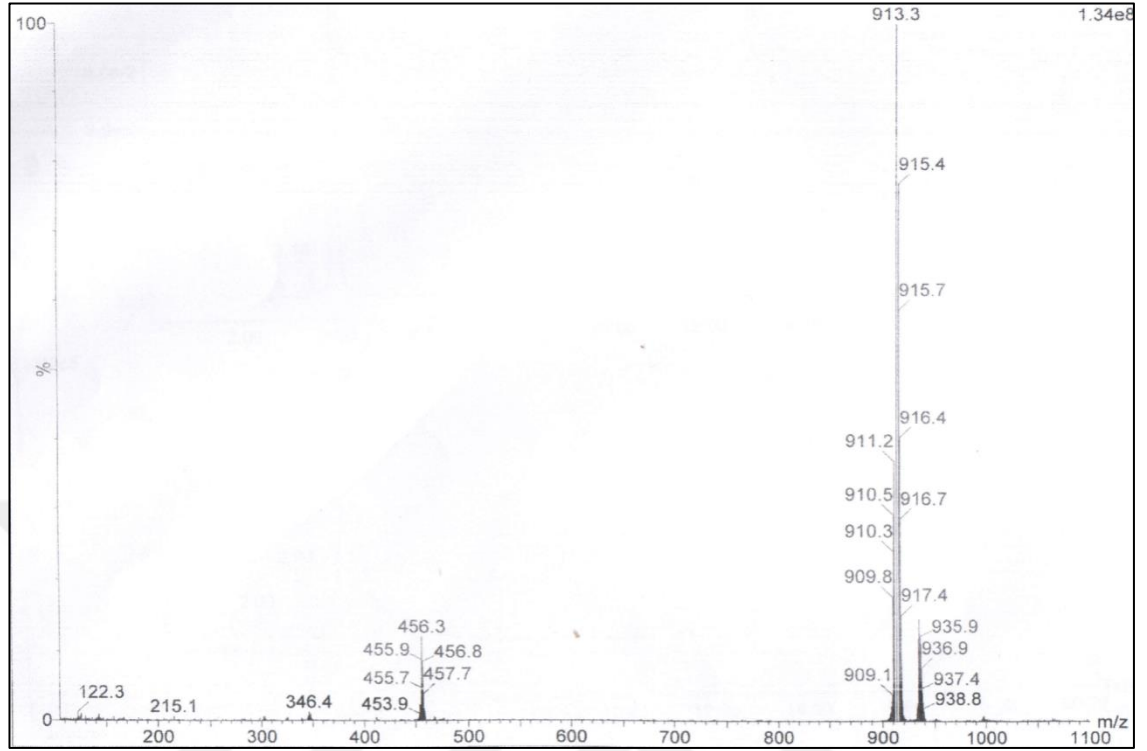
Bileşik 9'un kütle spektrumu



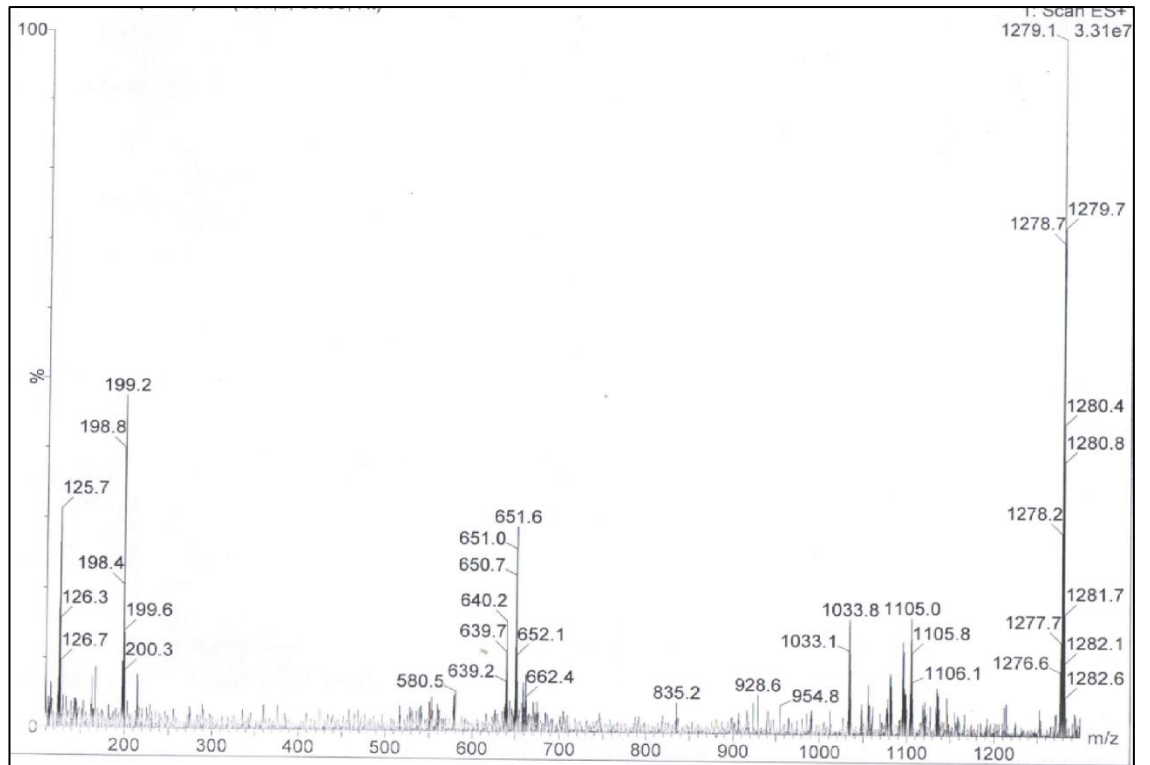
Bileşik 10'un kütle spektrumu



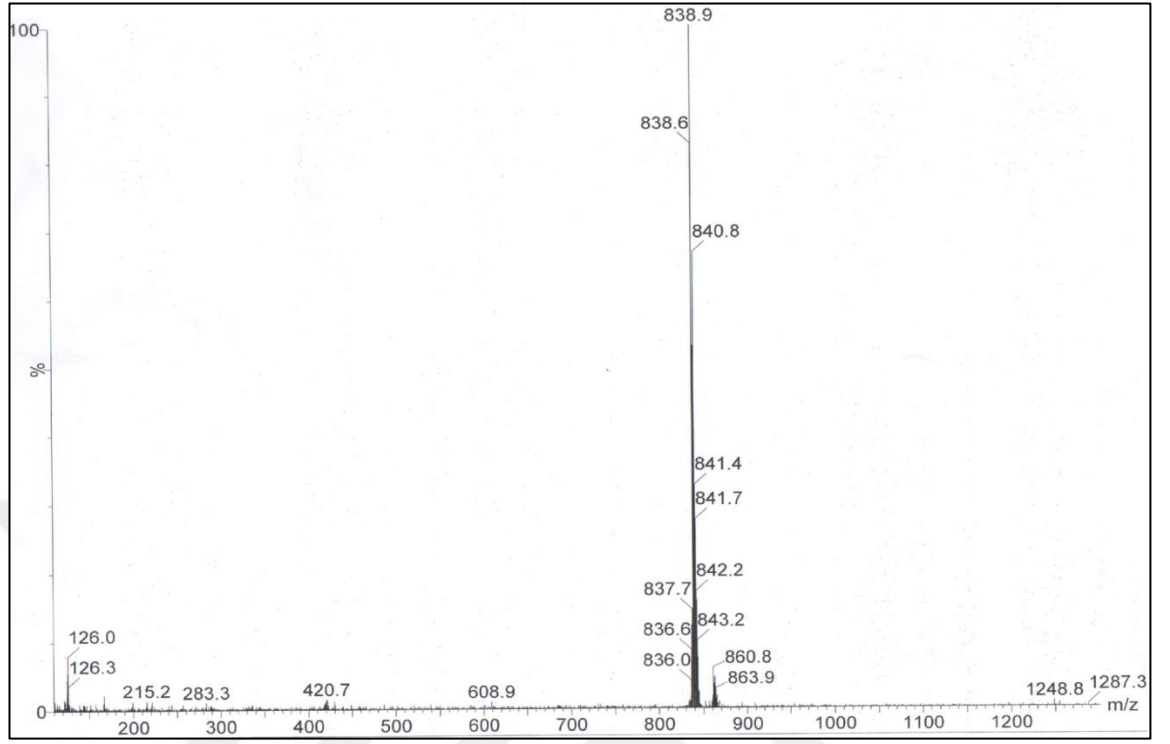
Bileşik 11'in kütle spektrumu



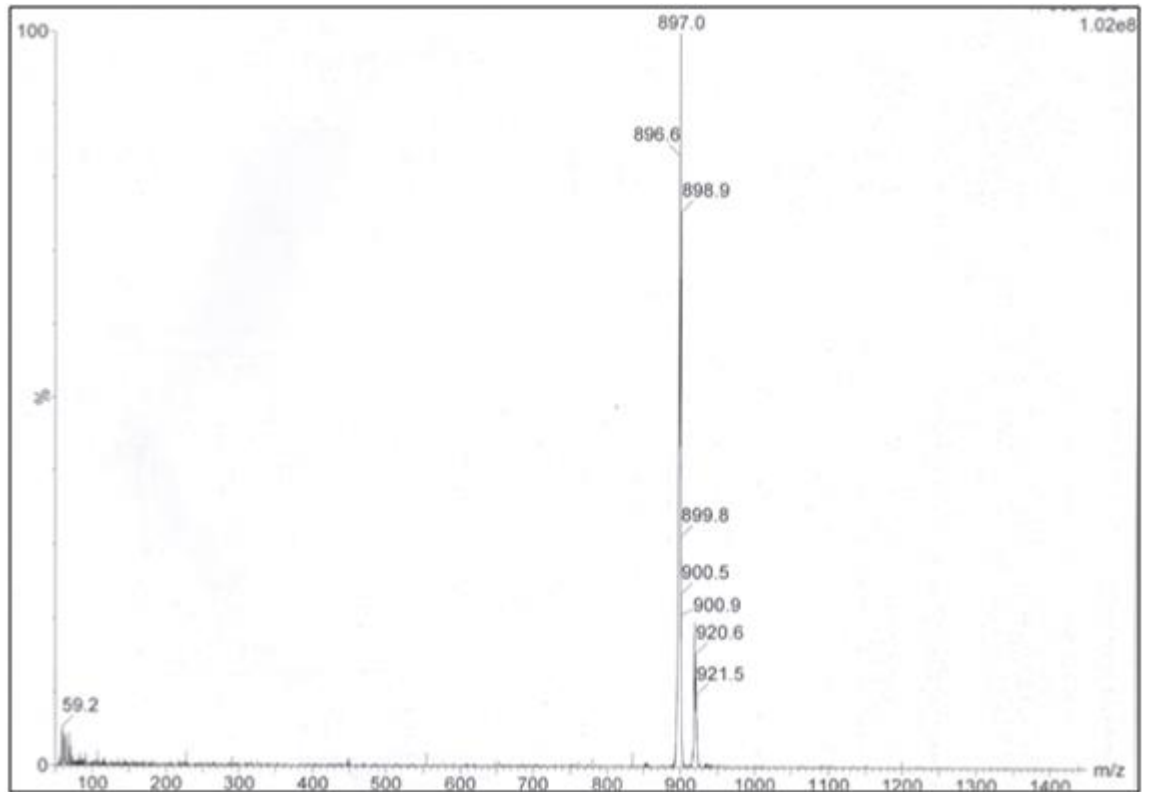
Bileşik 12'nin kütle spektrumu



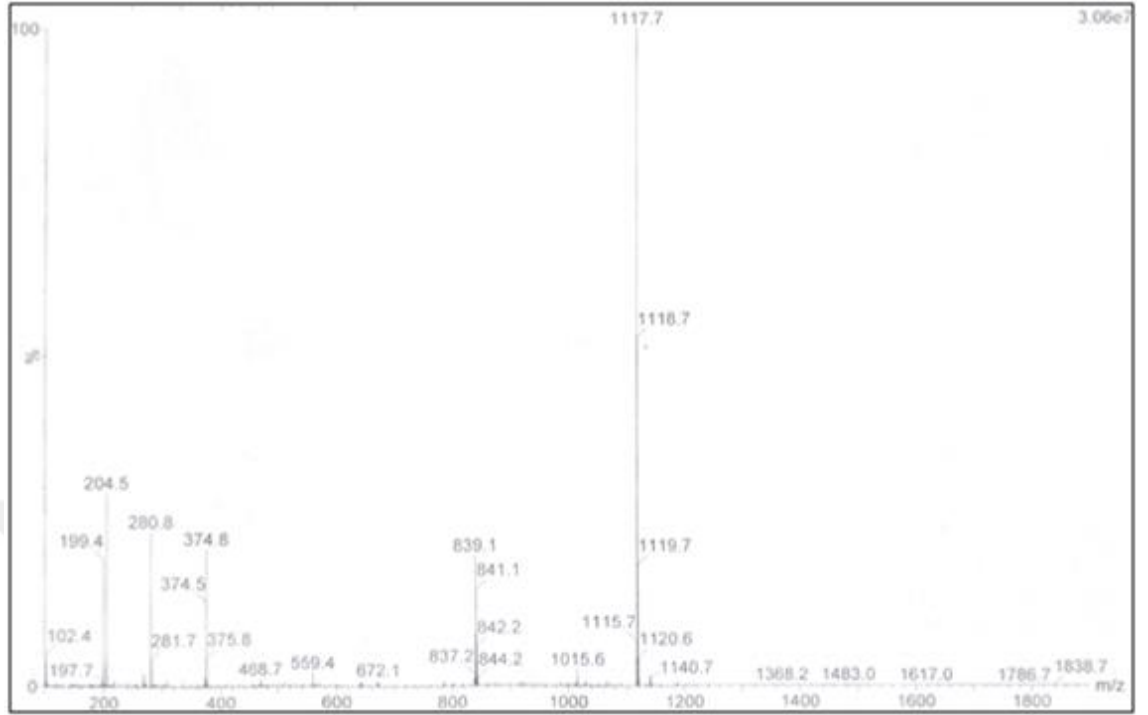
Bileşik 13'ün kütle spektrumu



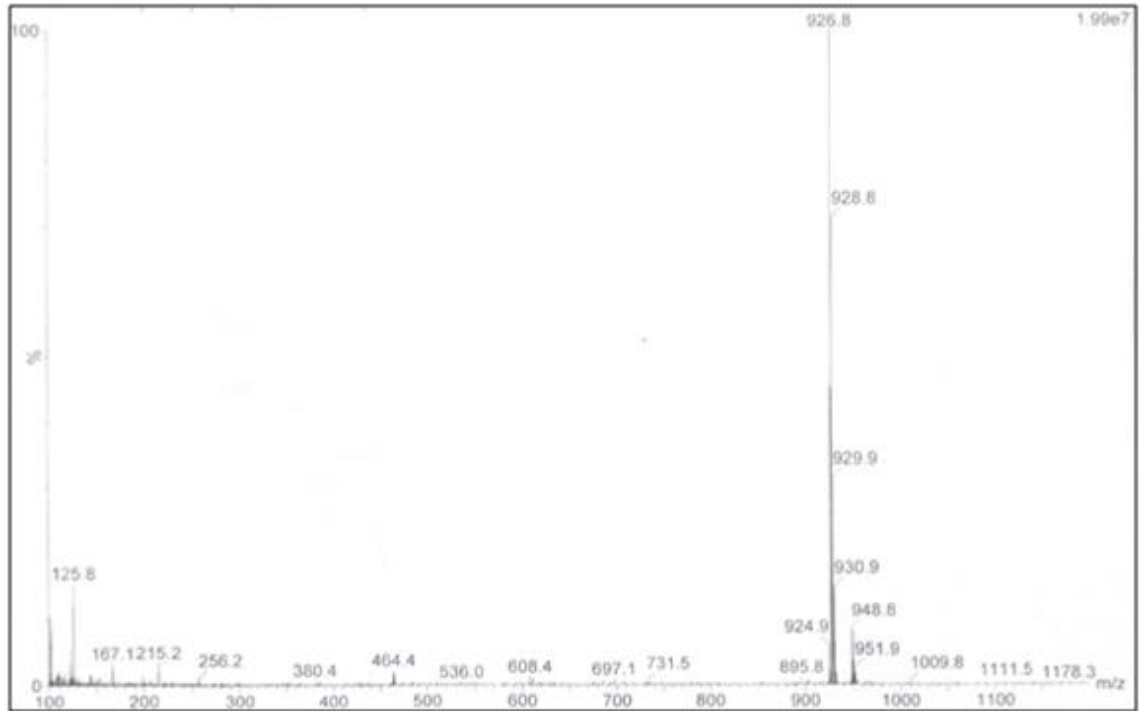
Bileşik 14'ün kütle spektrumu



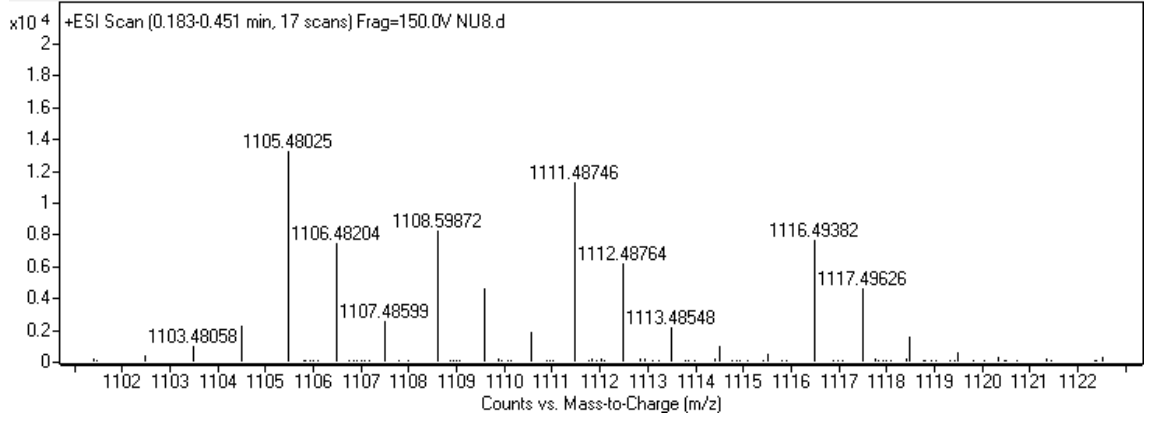
Bileşik 15'in kütle spektrumu



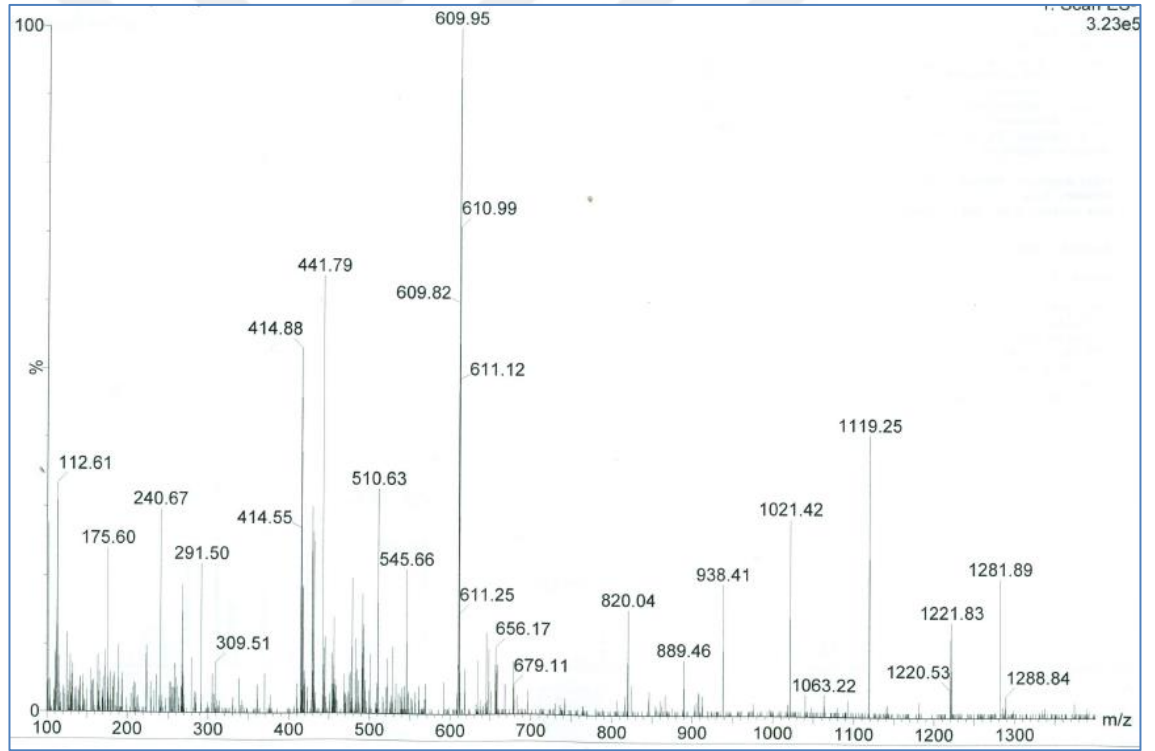
Bileşik 16'nın kütle spektrumu



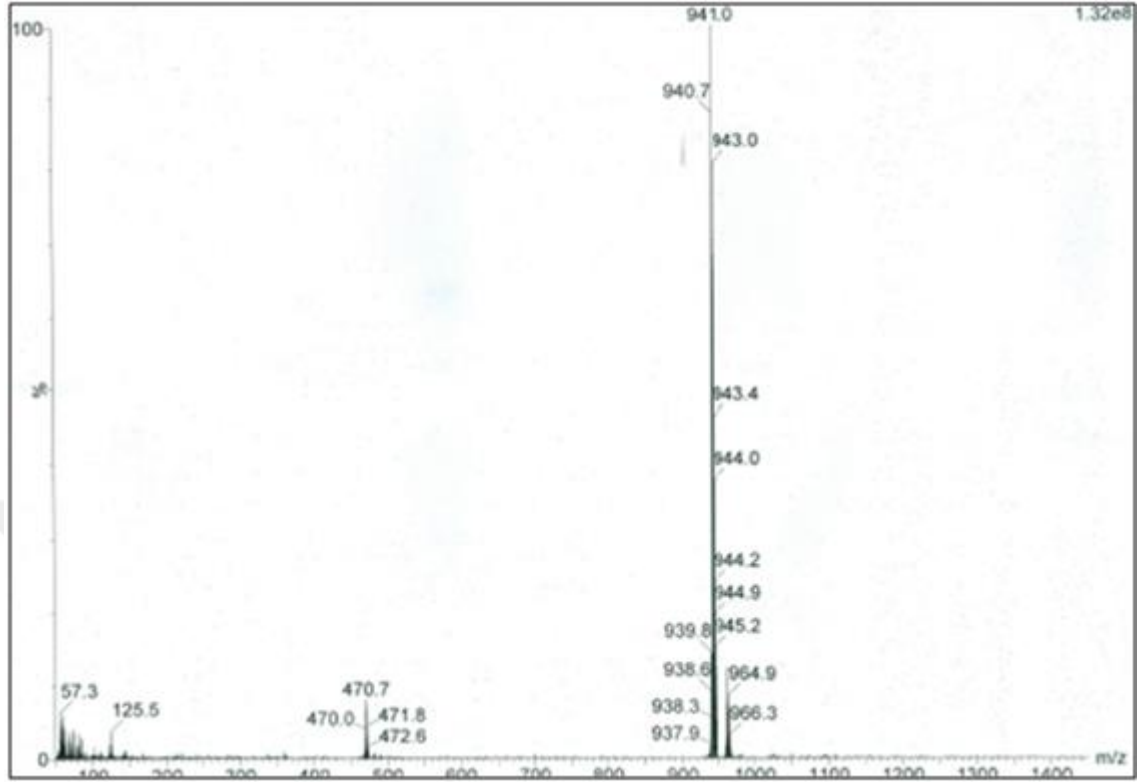
Bileşik 17'nin kütle spektrumu



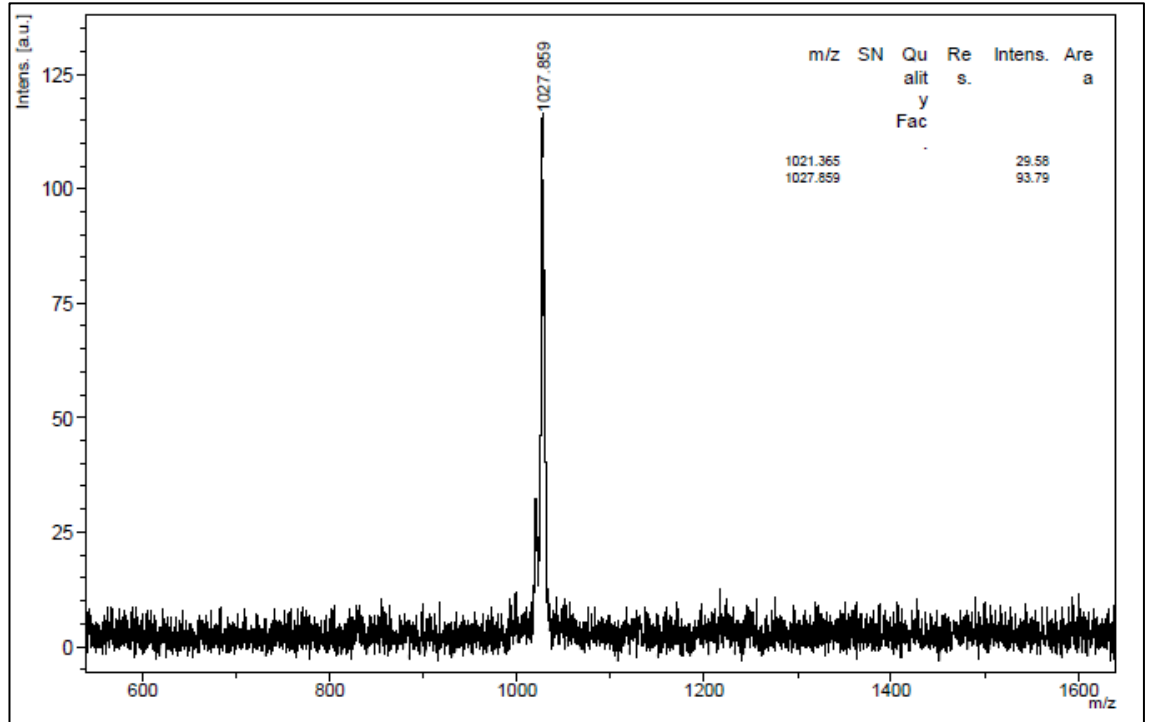
Bileşik 18'in kütle spektrumu



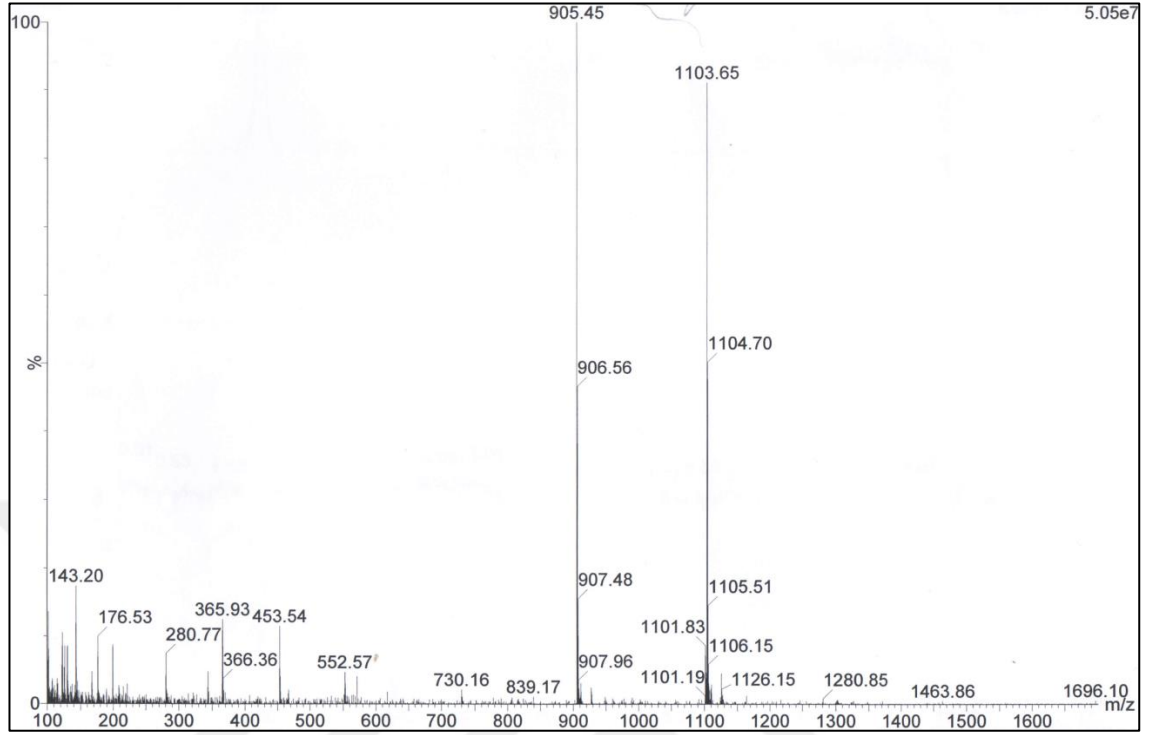
Bileşik 19'un kütle spektrumu



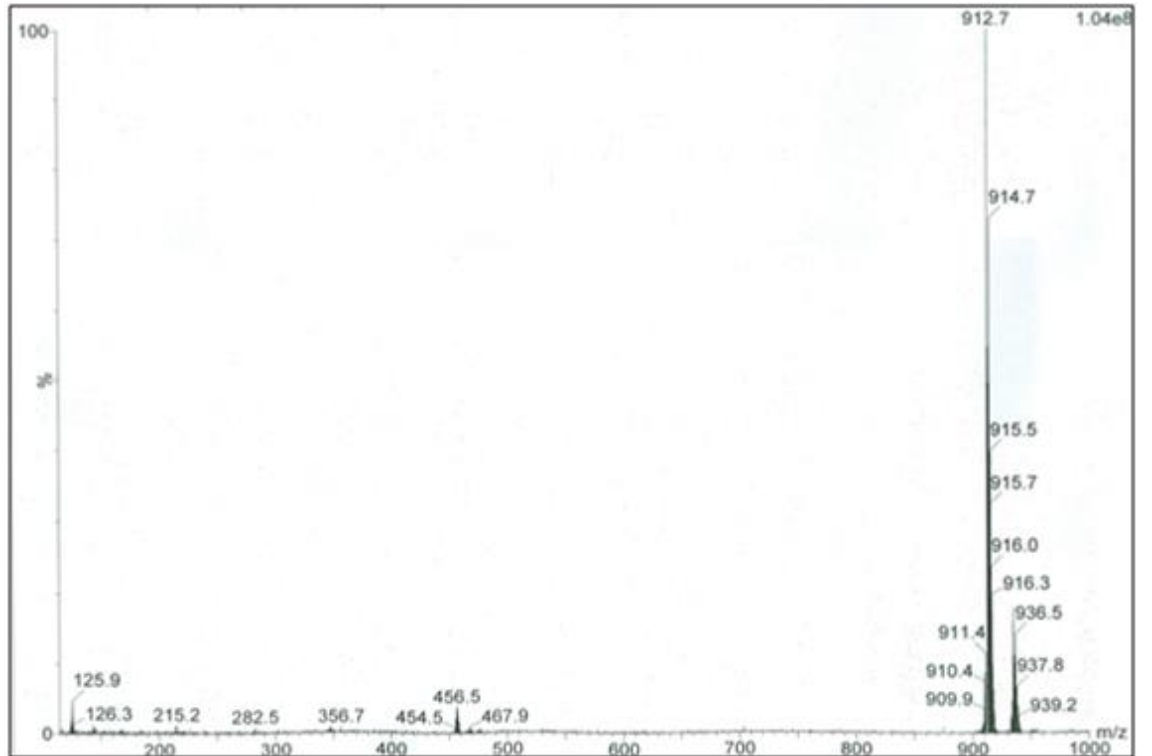
Bileşik 20'in kütle spektrumu



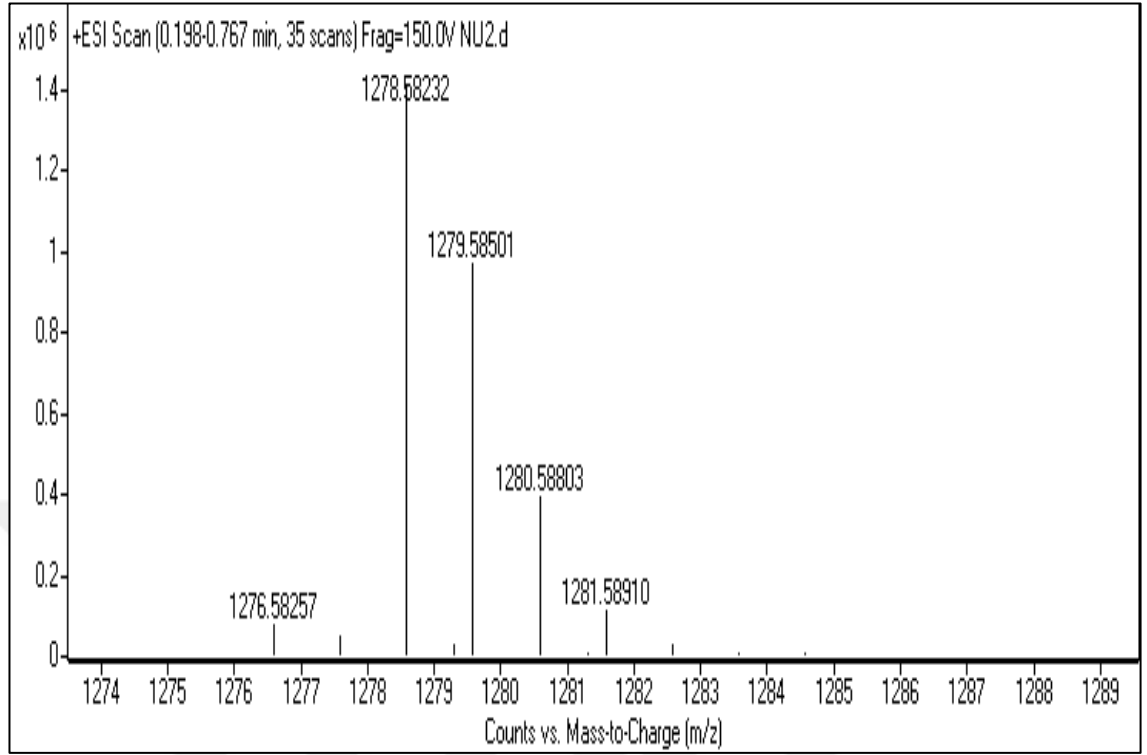
Bileşik 21'nin kütle spektrumu



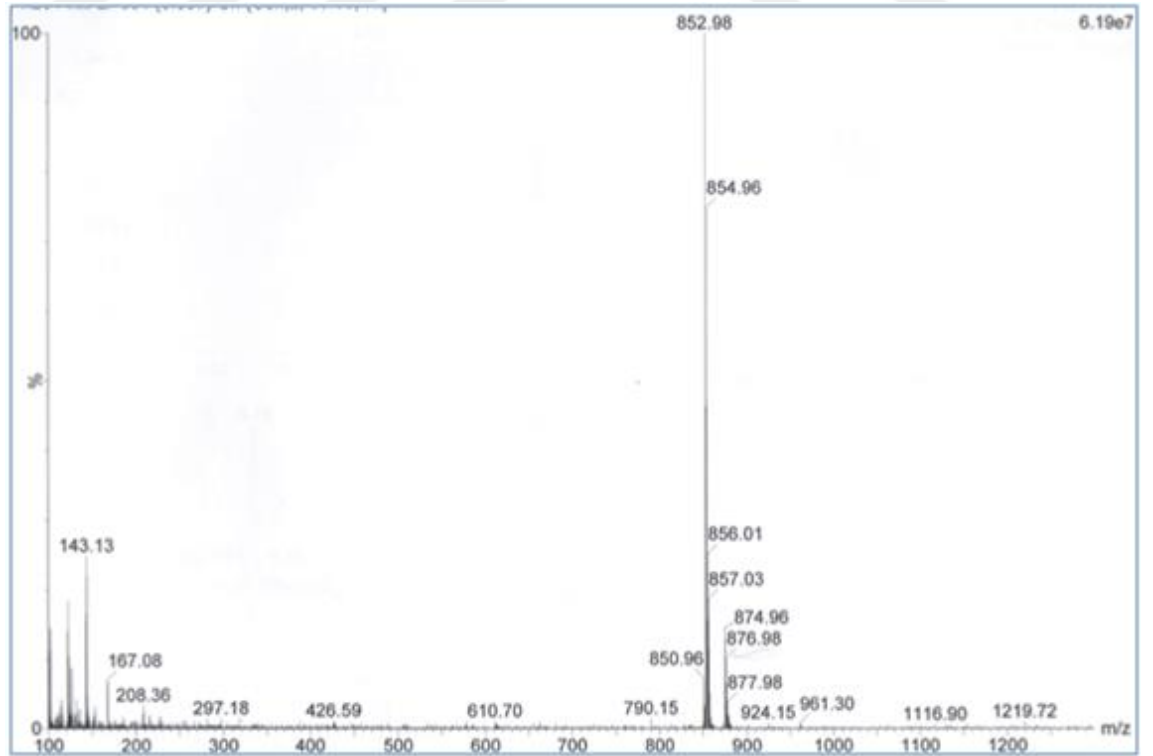
Bileşik 22'nin kütle spektrumu



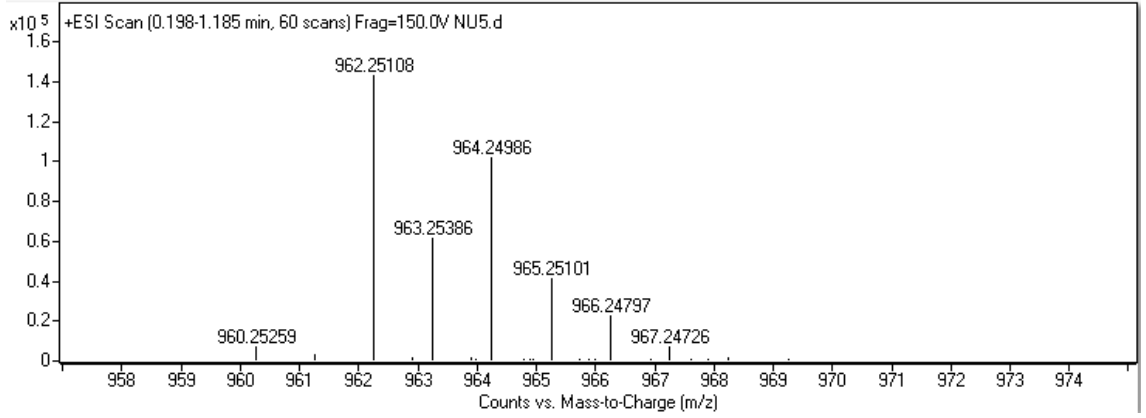
Bileşik 23'ün kütle spektrumu



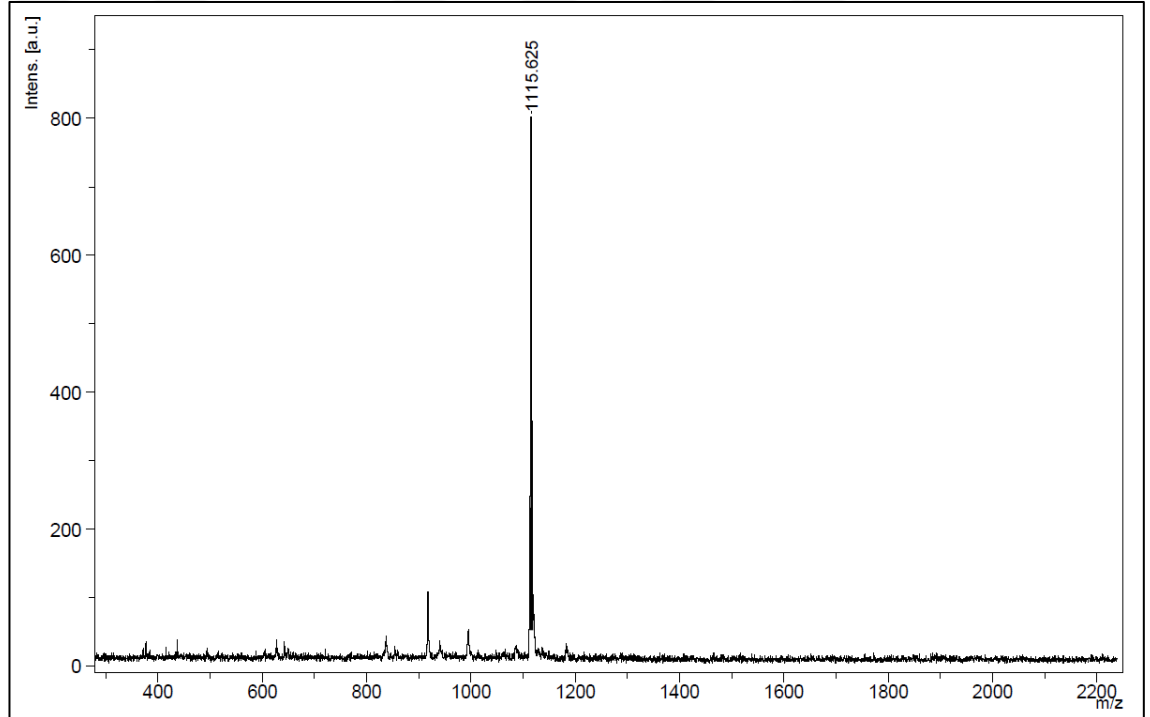
Bileşik 24'ün kütle spektrumu



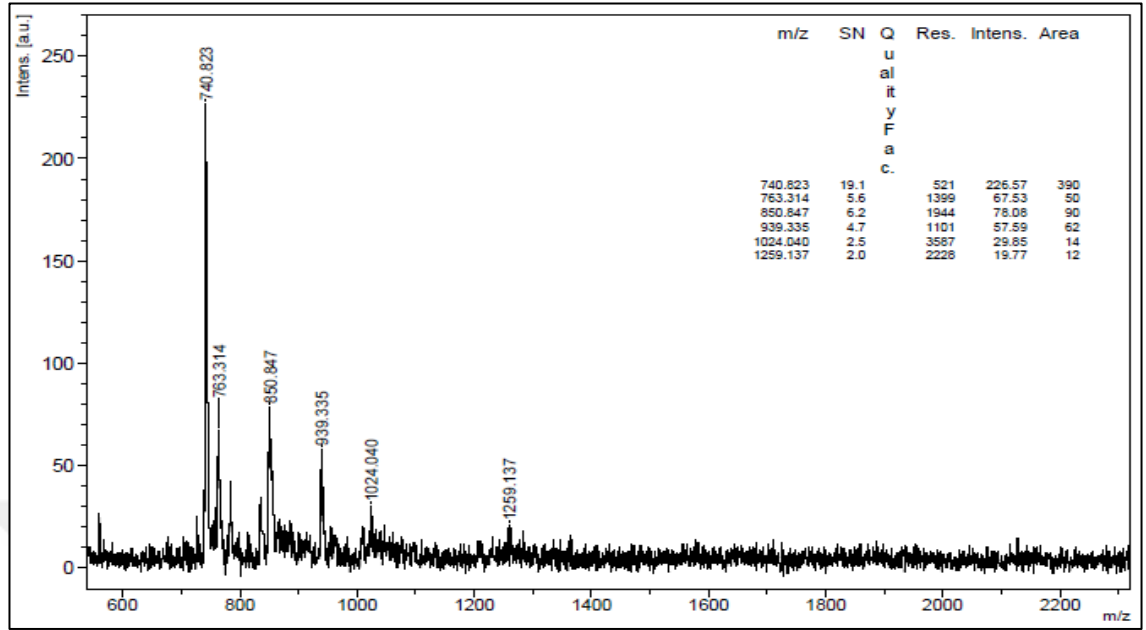
Bileşik 25'in kütle spektrumu



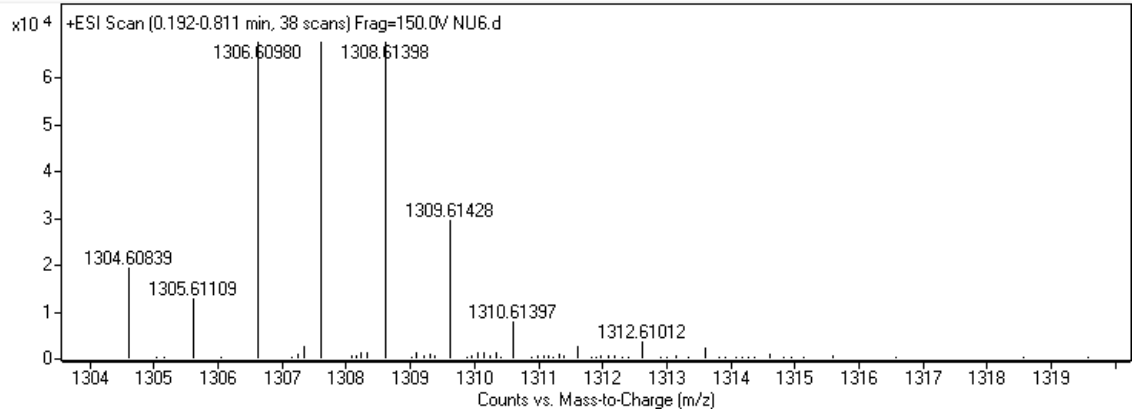
Bileşik 26'nin kütle spektrumu



Bileşik 27'nin kütle spektrumu

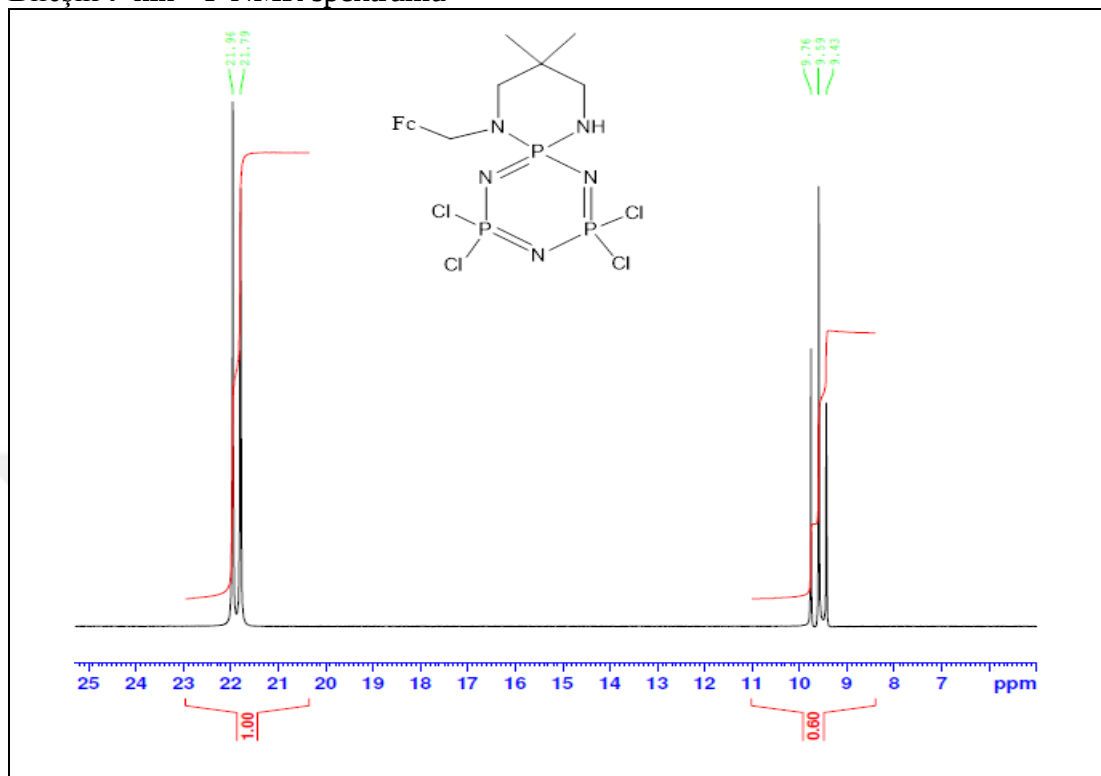


Bileşik 28'in kütle spektrumu

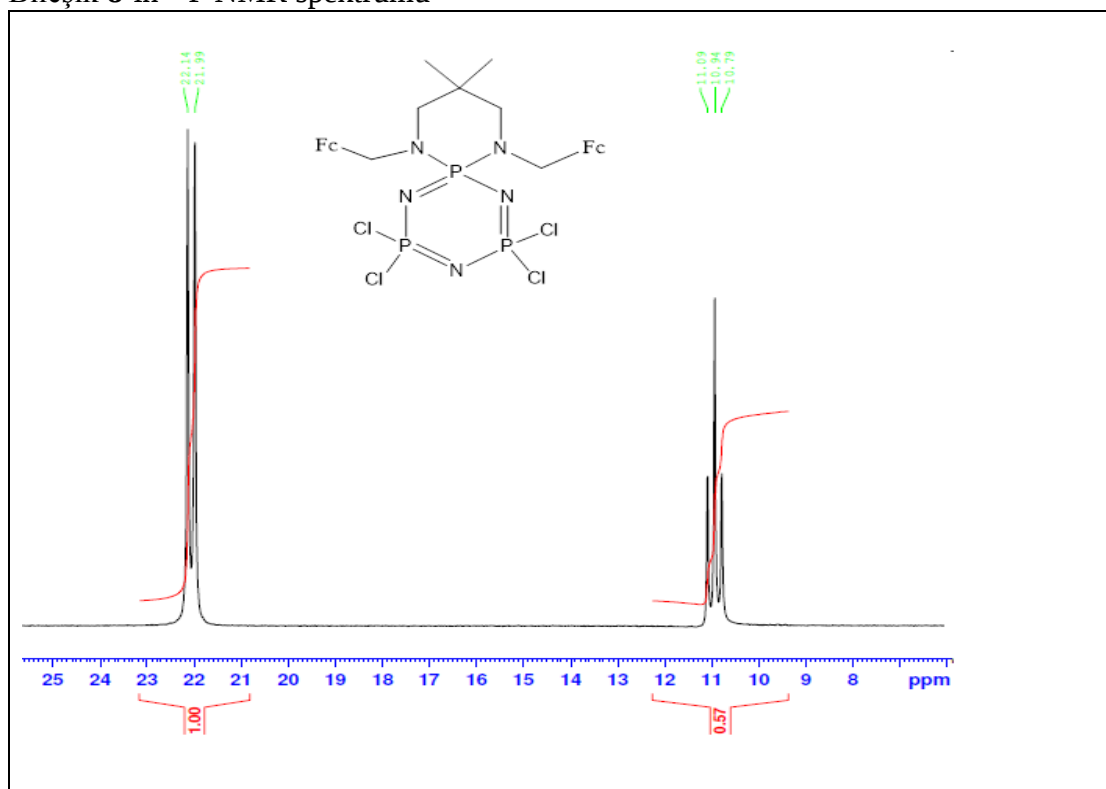


EK 3 ^{31}P NMR SPEKTRUMLARI

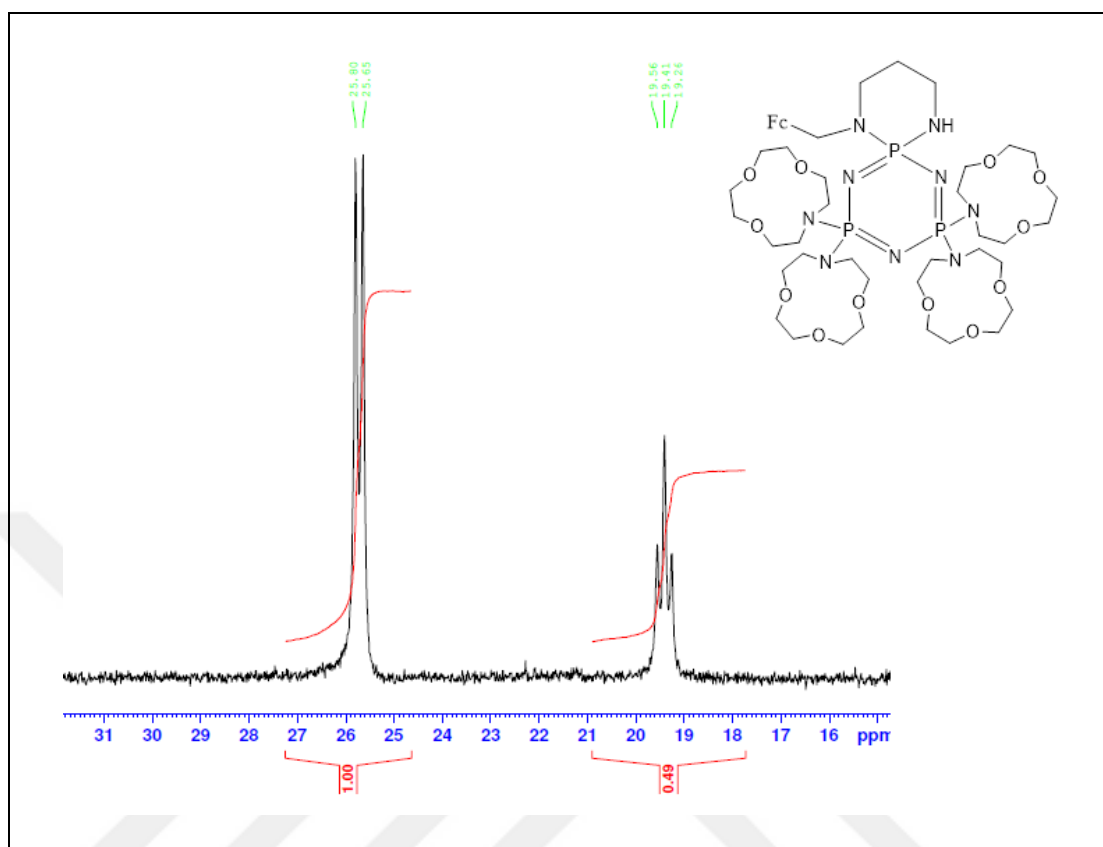
Bileşik 7'nin ^{31}P NMR spektrumu



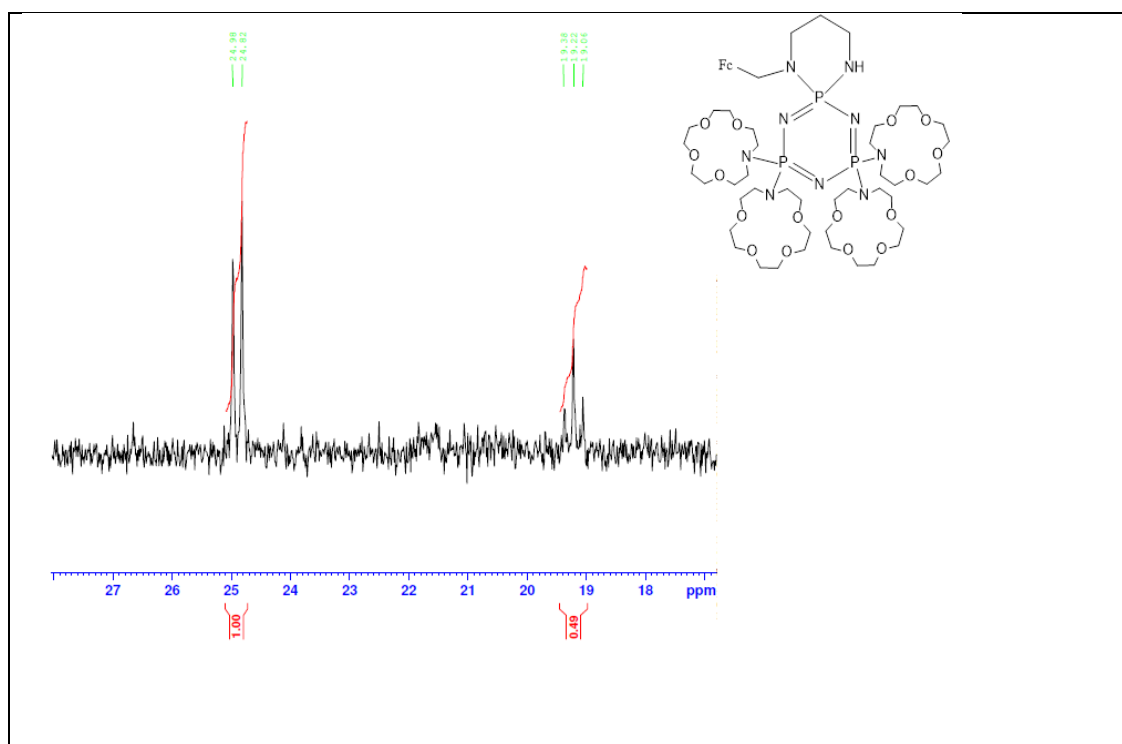
Bileşik 8'in ^{31}P NMR spektrumu



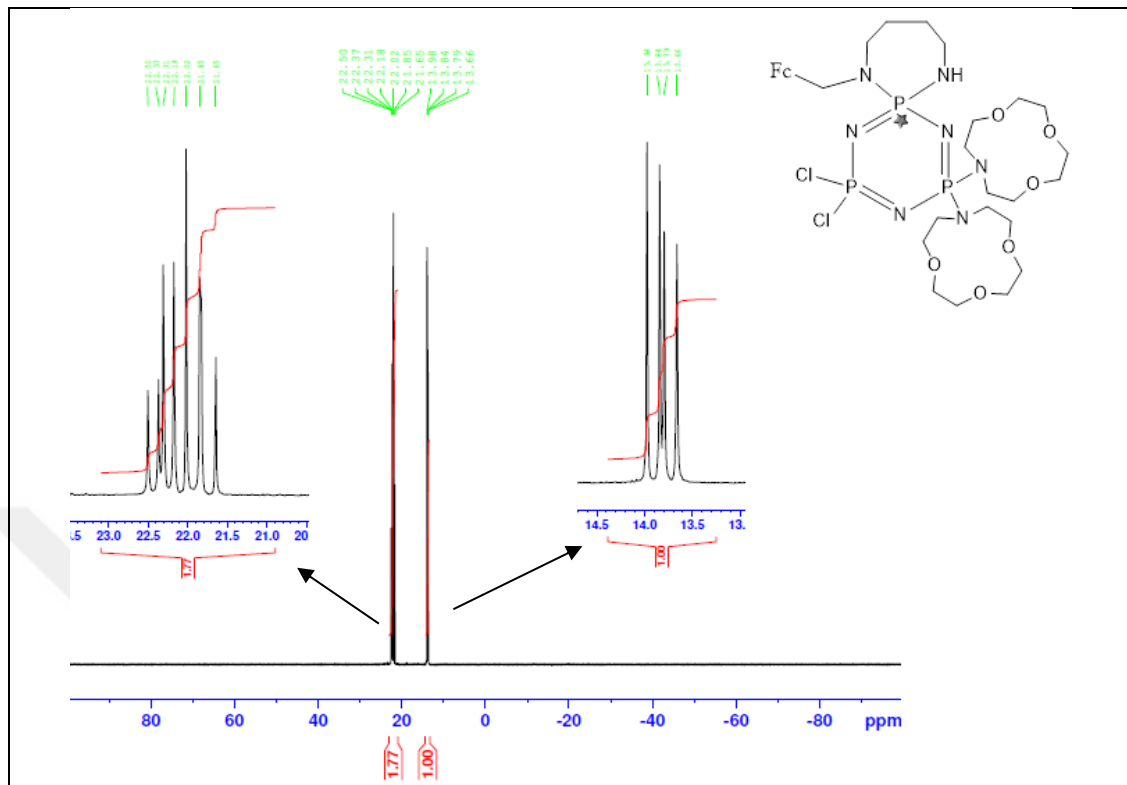
Bileşik **10**'un ^{31}P NMR spektrumu



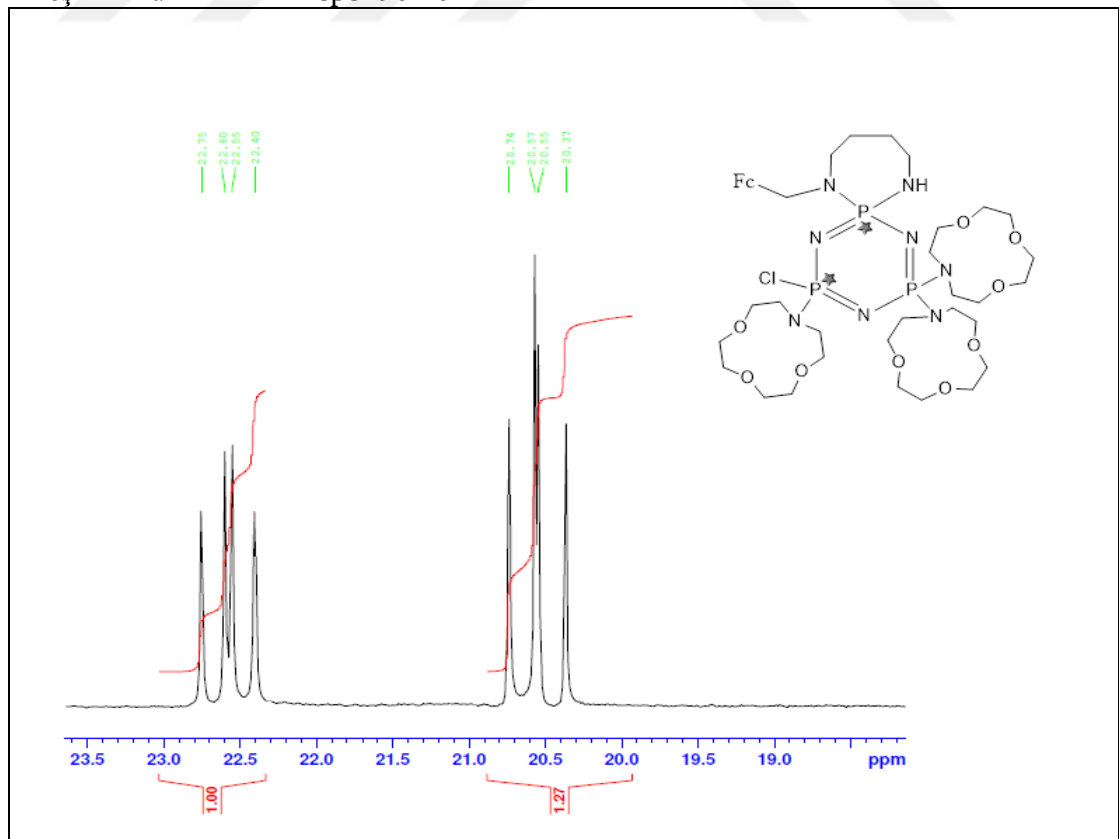
Bileşik **12**'nin ^{31}P NMR spektrumu



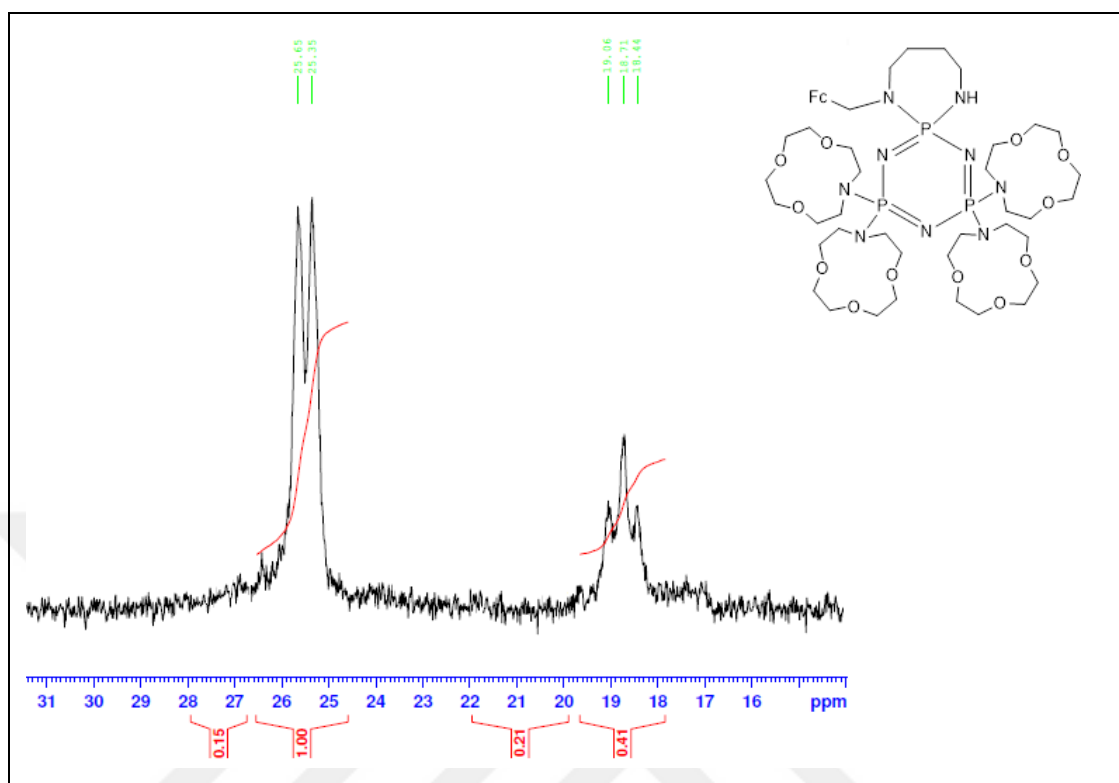
Bileşik 13'ün ^{31}P NMR spektrumu



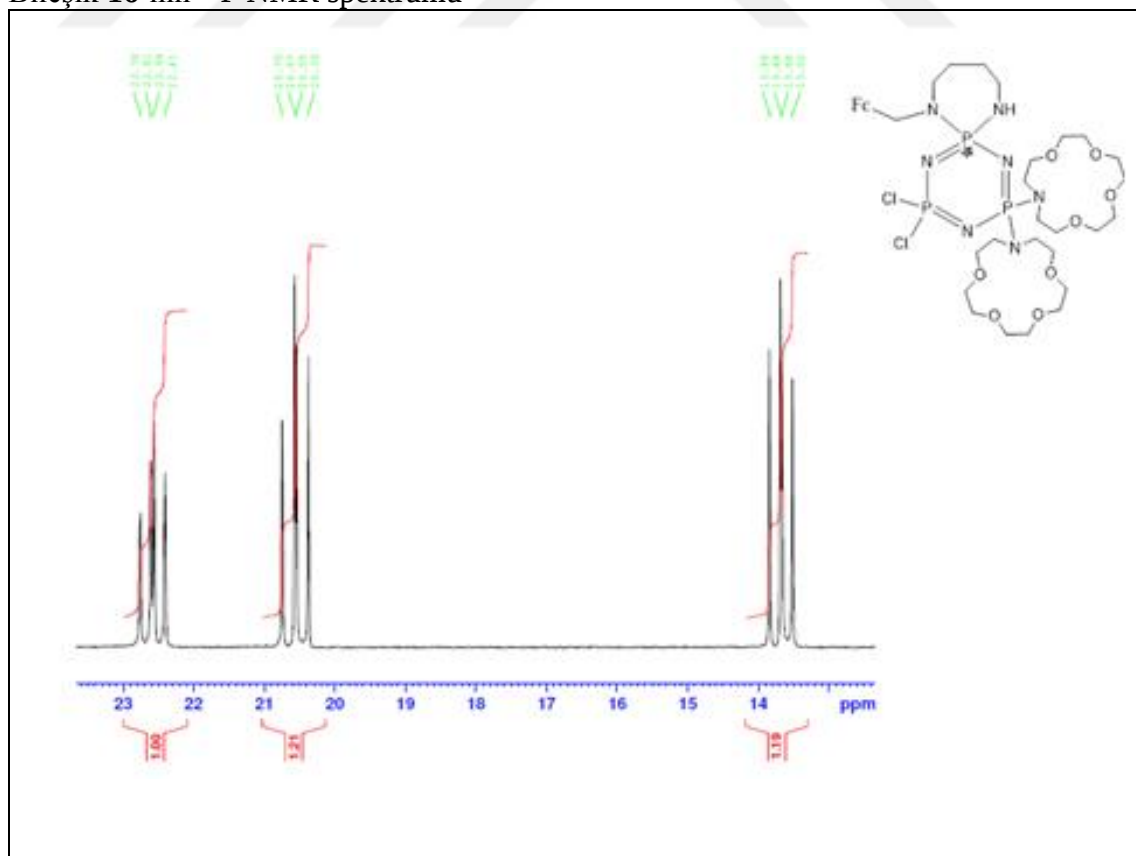
Bileşik 14'ün ^{31}P NMR spektrumu



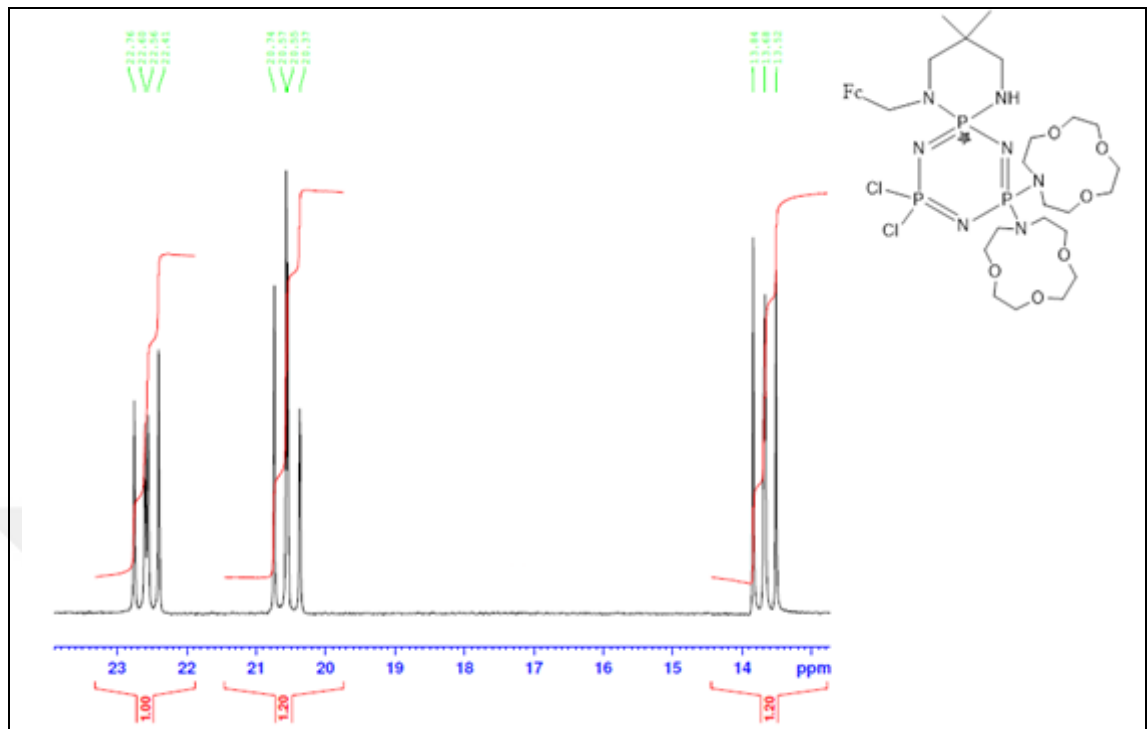
Bileşik 15'in ^{31}P NMR spektrumu



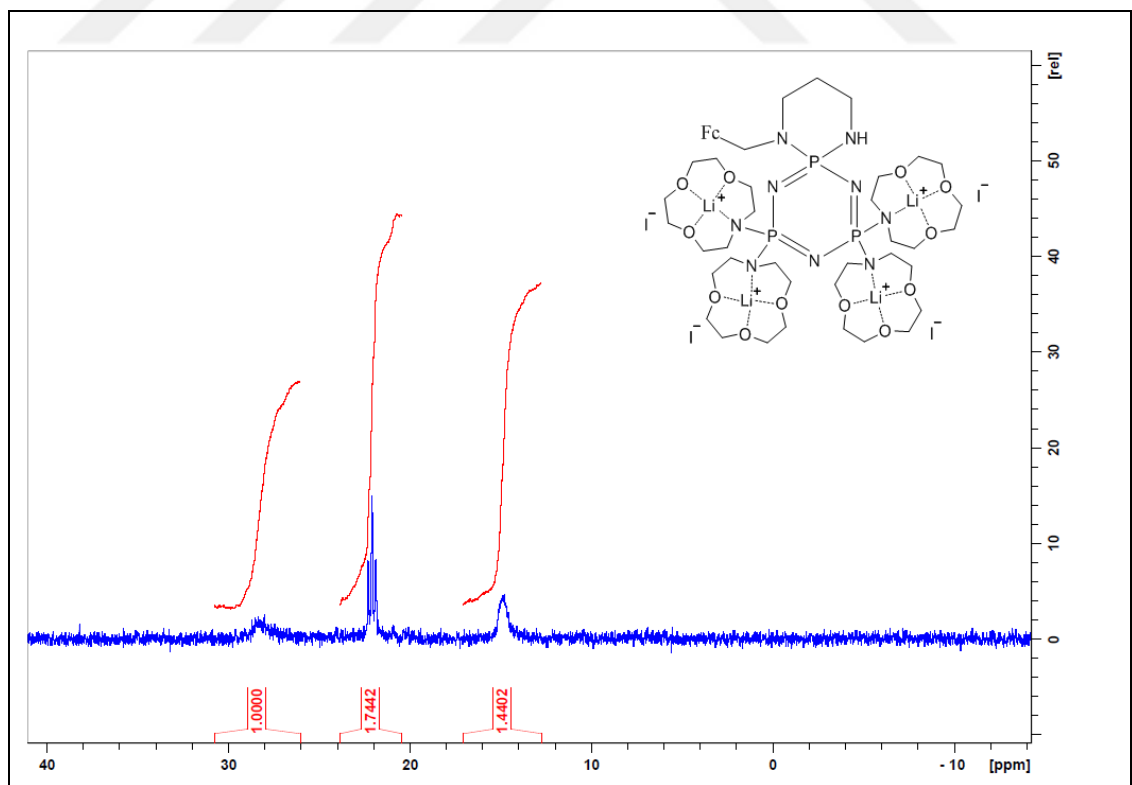
Bileşik 16'nın ^{31}P NMR spektrumu



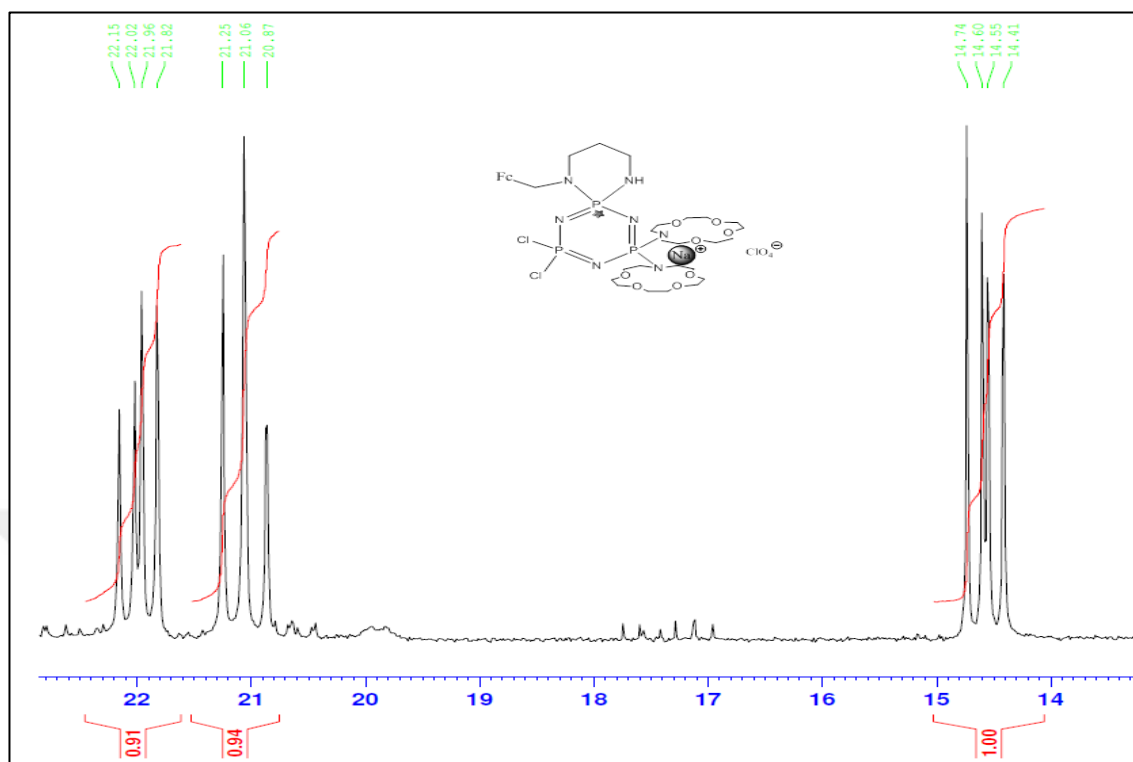
Bileşik **19**'un ^{31}P NMR spektrumu



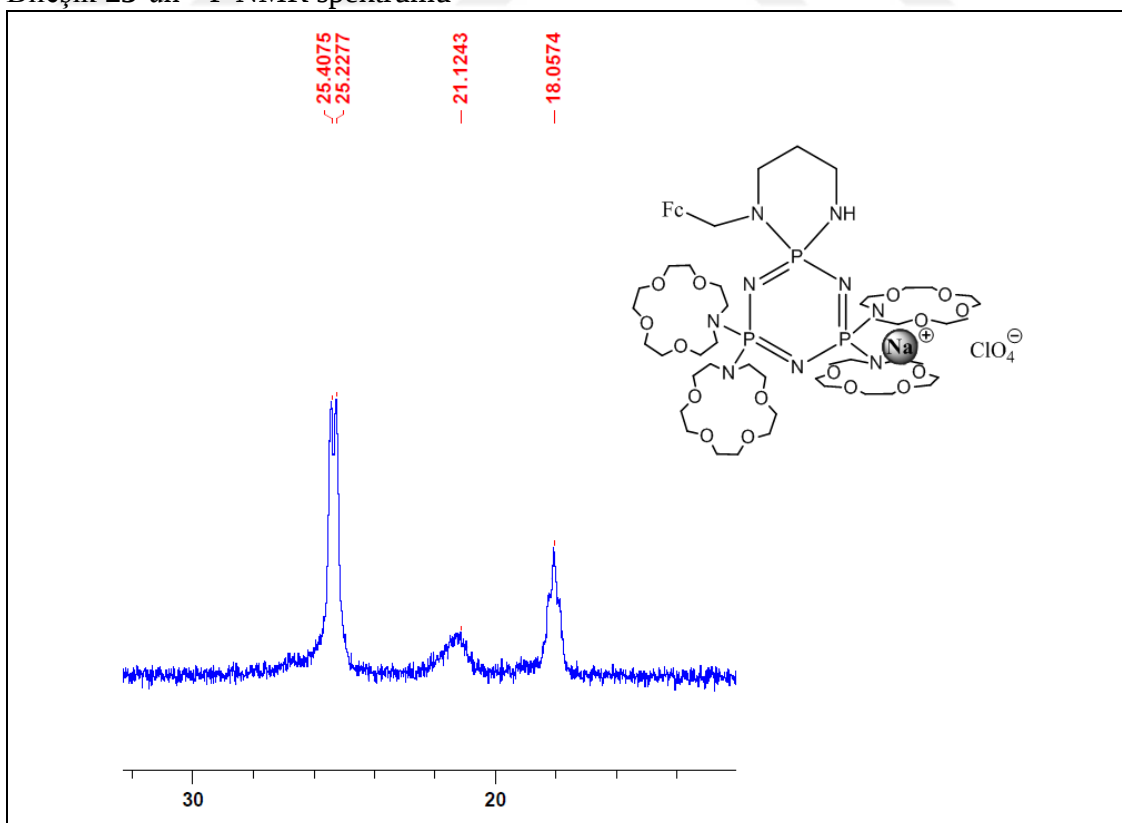
Bileşik **21**'in ^{31}P NMR spektrumu



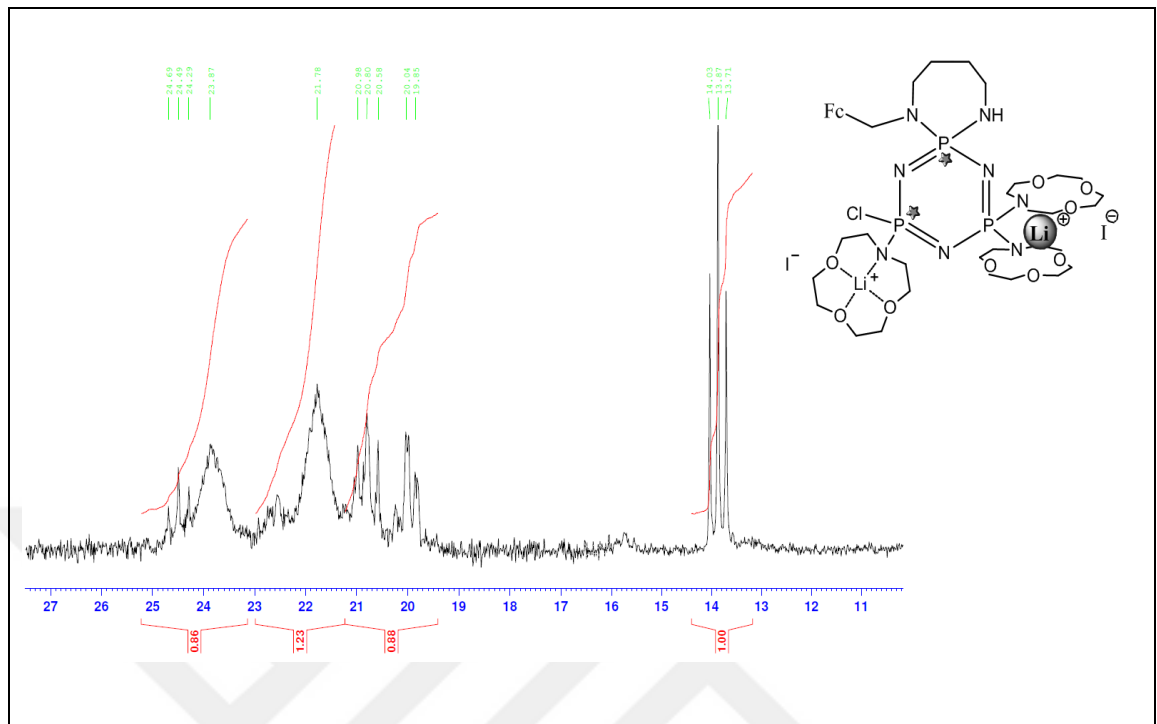
Bileşik 22'nin ^{31}P NMR spektrumu



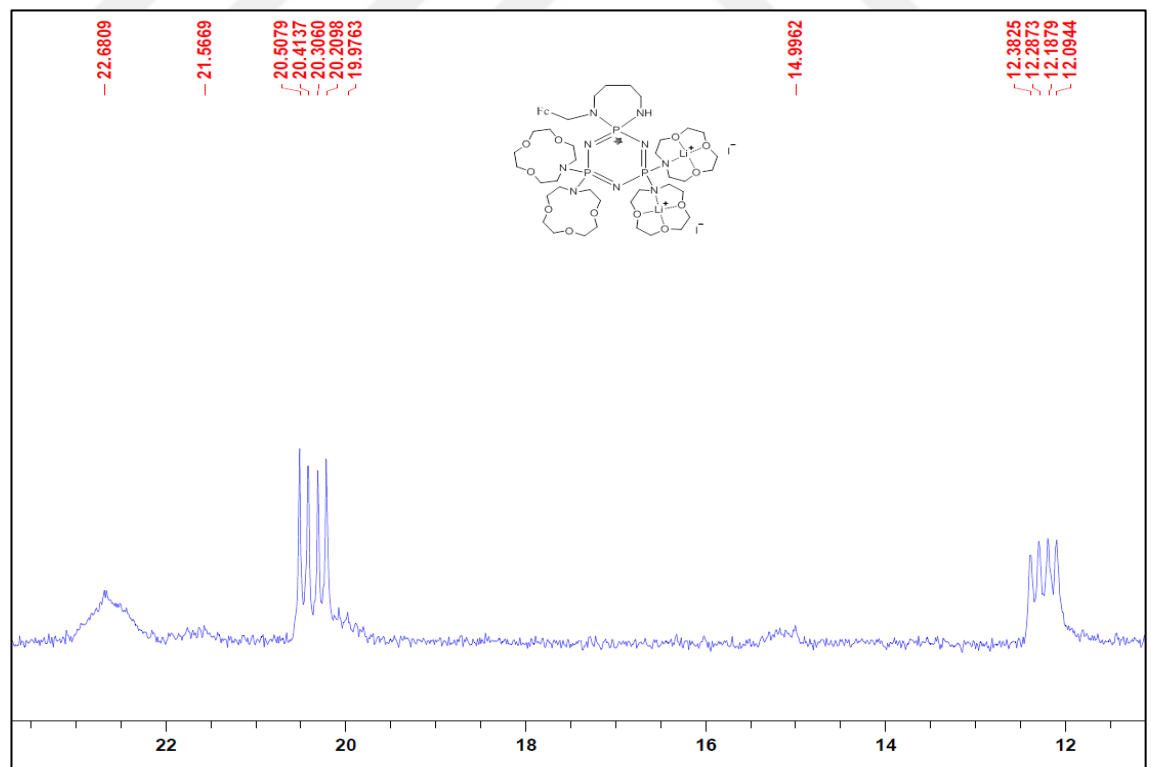
Bileşik 23'ün ^{31}P NMR spektrumu



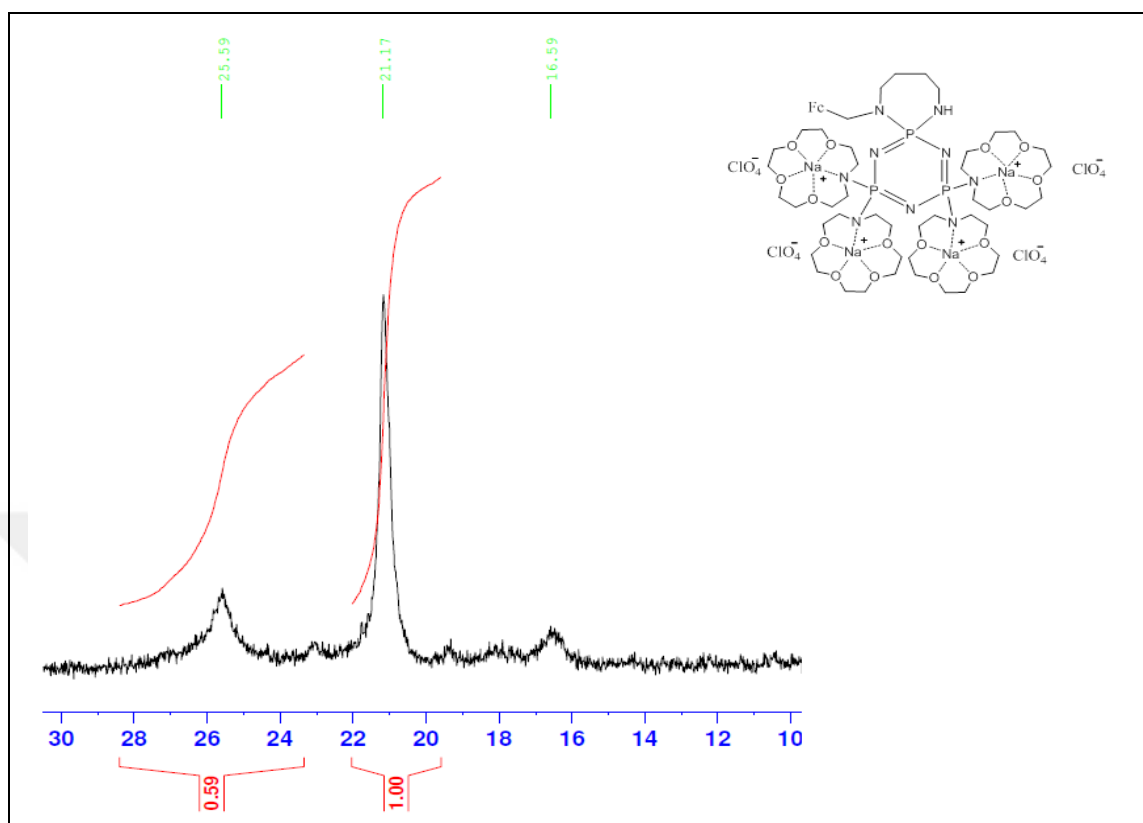
Bileşik 25'in ^{31}P NMR spektrumu



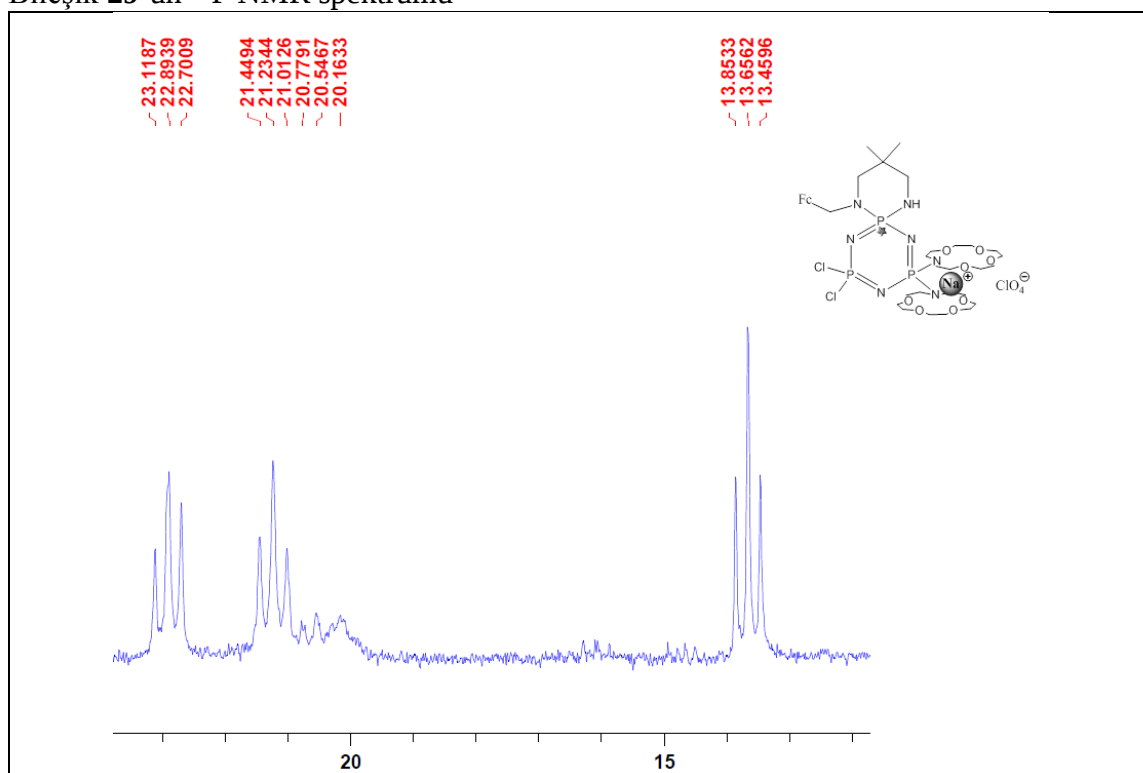
Bileşik 26'nın ^{31}P NMR spektrumu



Bileşik 28'in ^{31}P NMR spektrumu

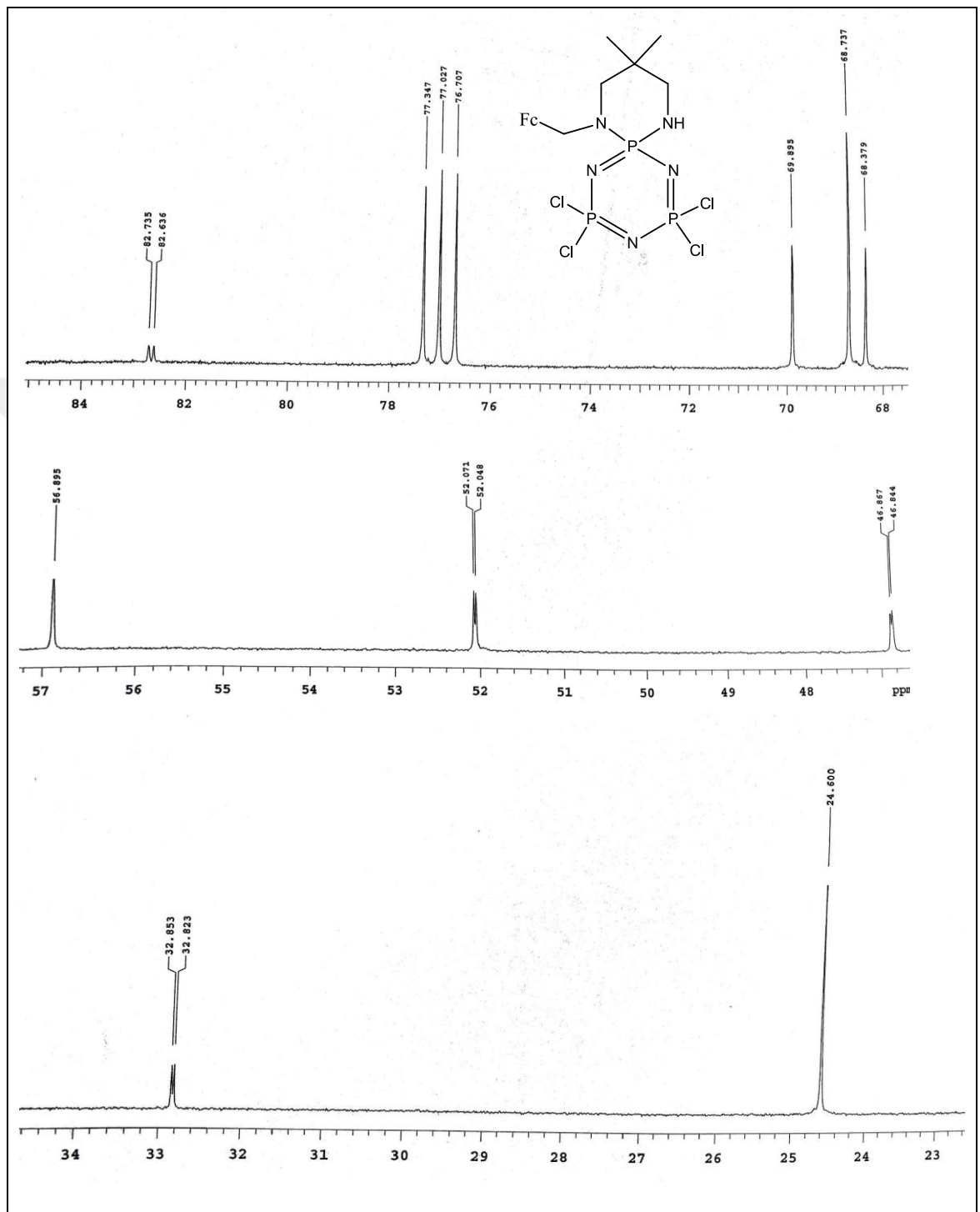


Bileşik 29'un ^{31}P NMR spektrumu

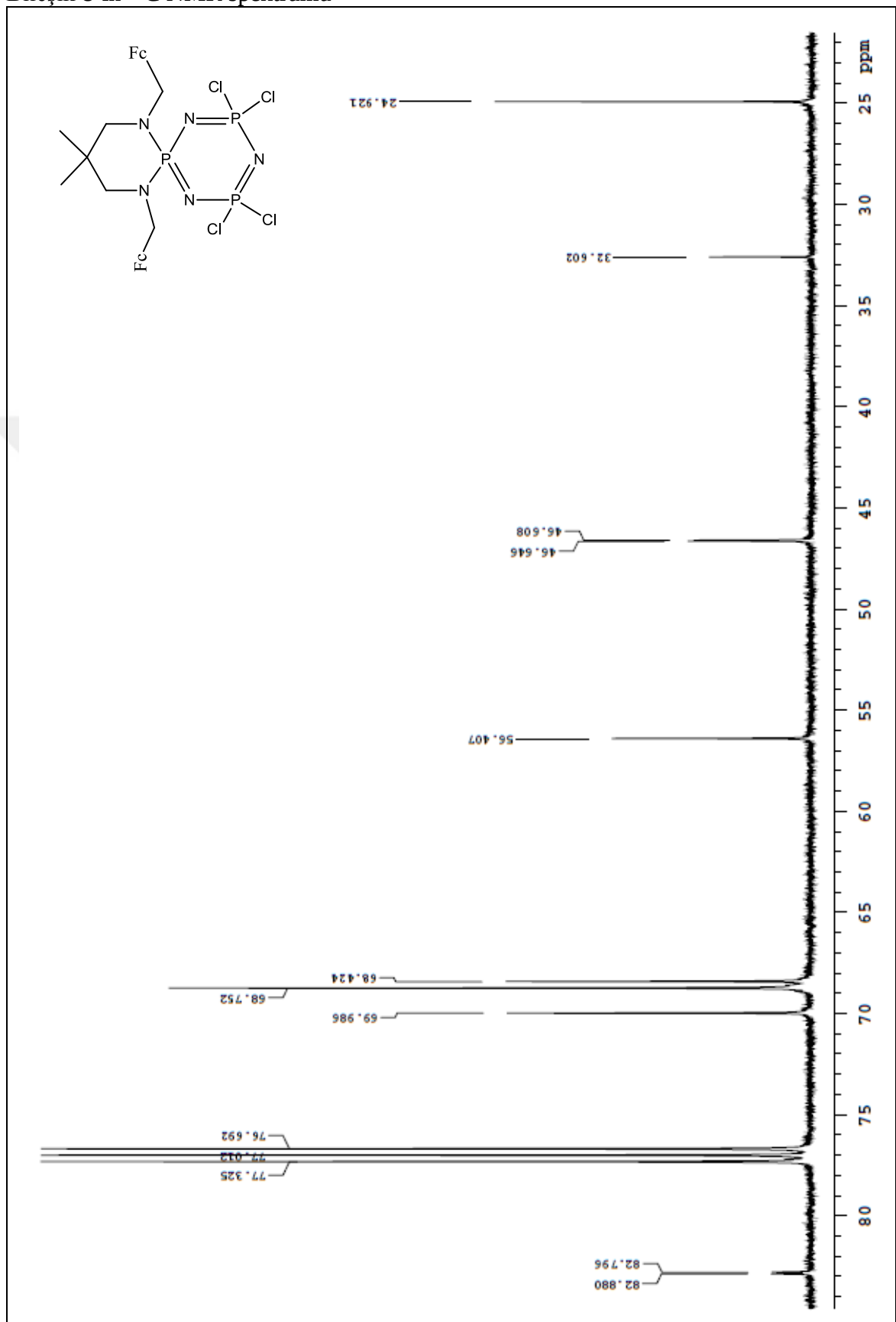


EK 4 ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI

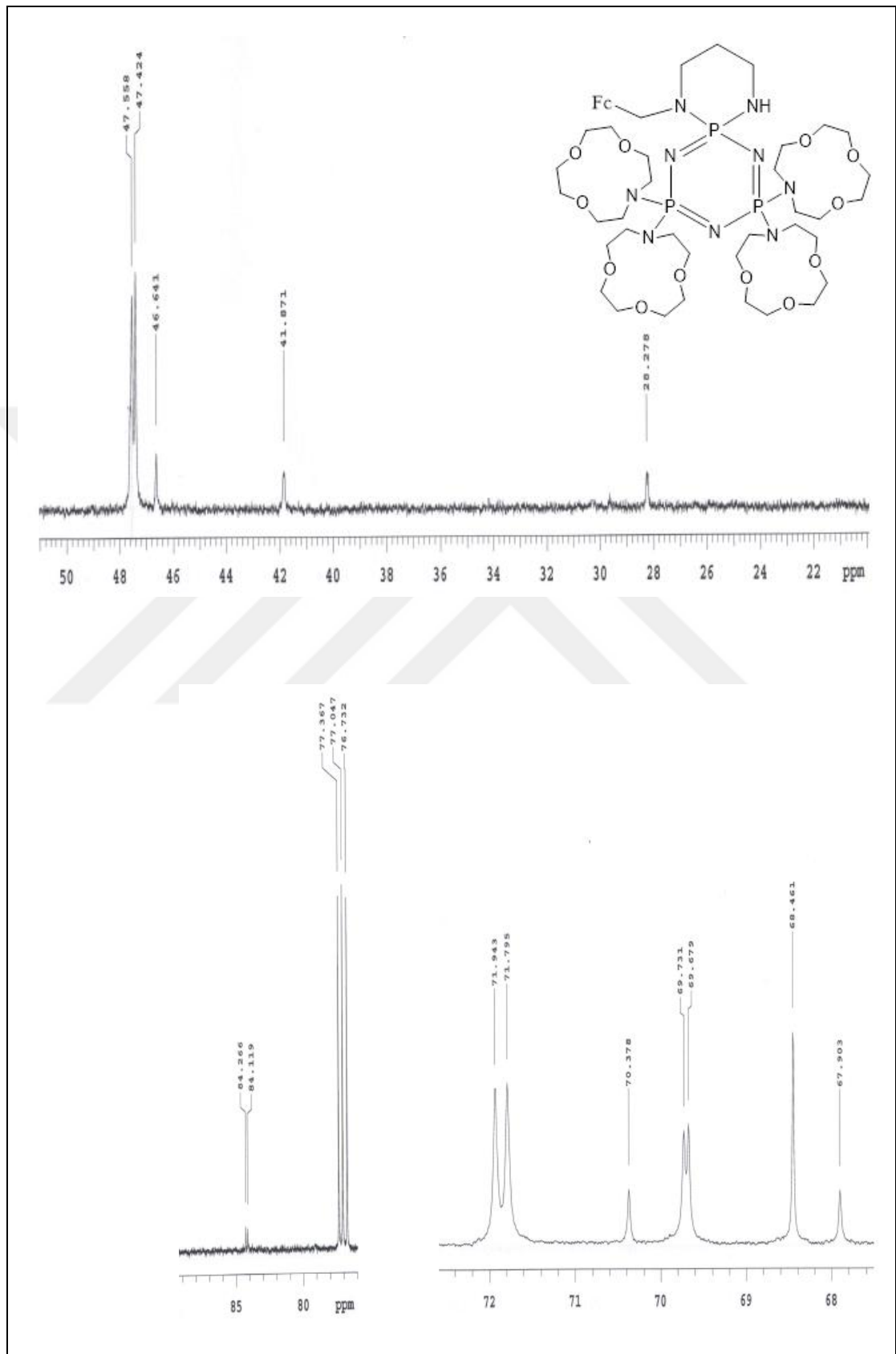
Bileşik 7'nin ^{13}C NMR spektrumu



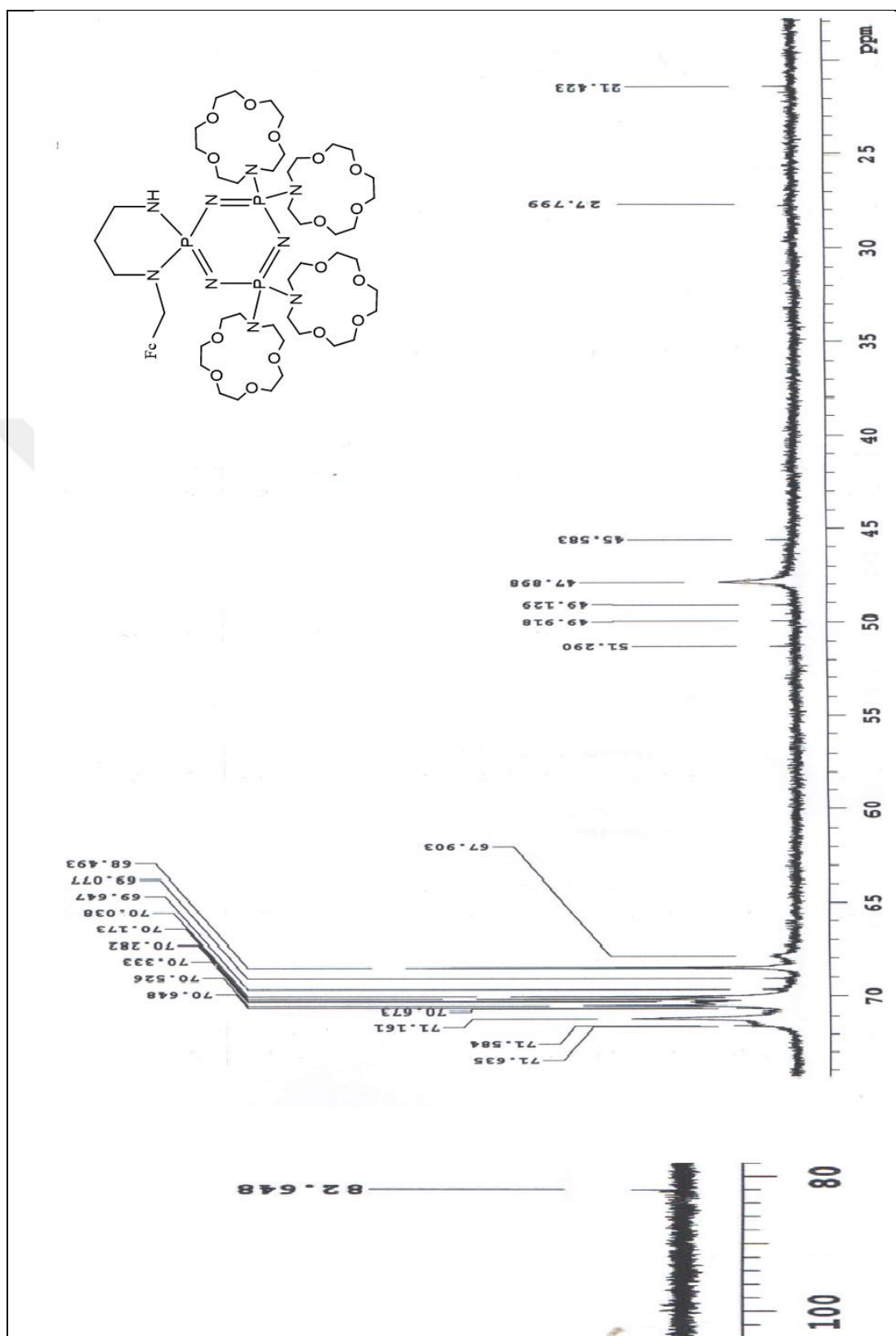
Bileşik **8**'in ^{13}C NMR spektrumu



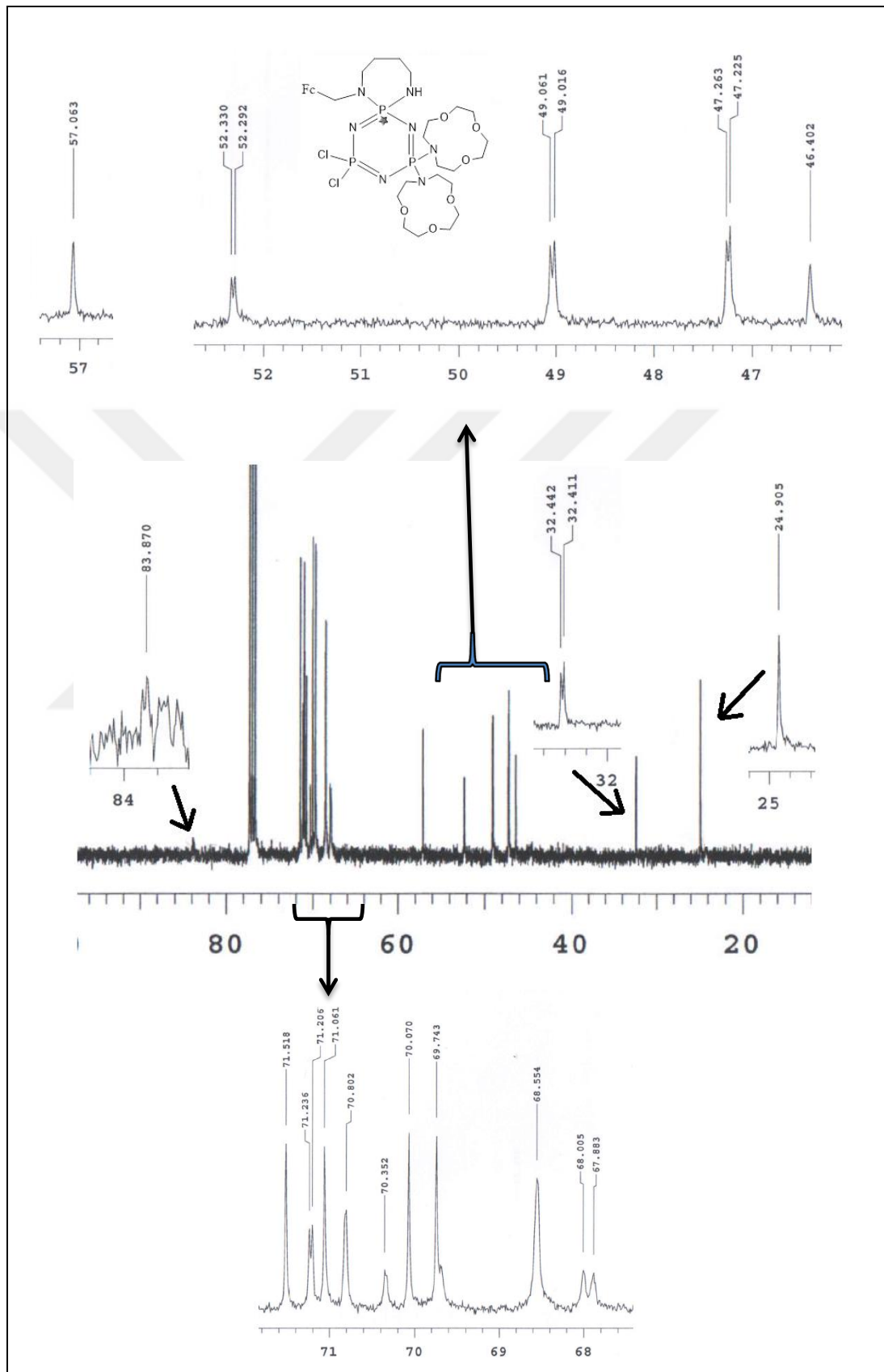
Bileşik **10**'un ^{13}C NMR spektrumu



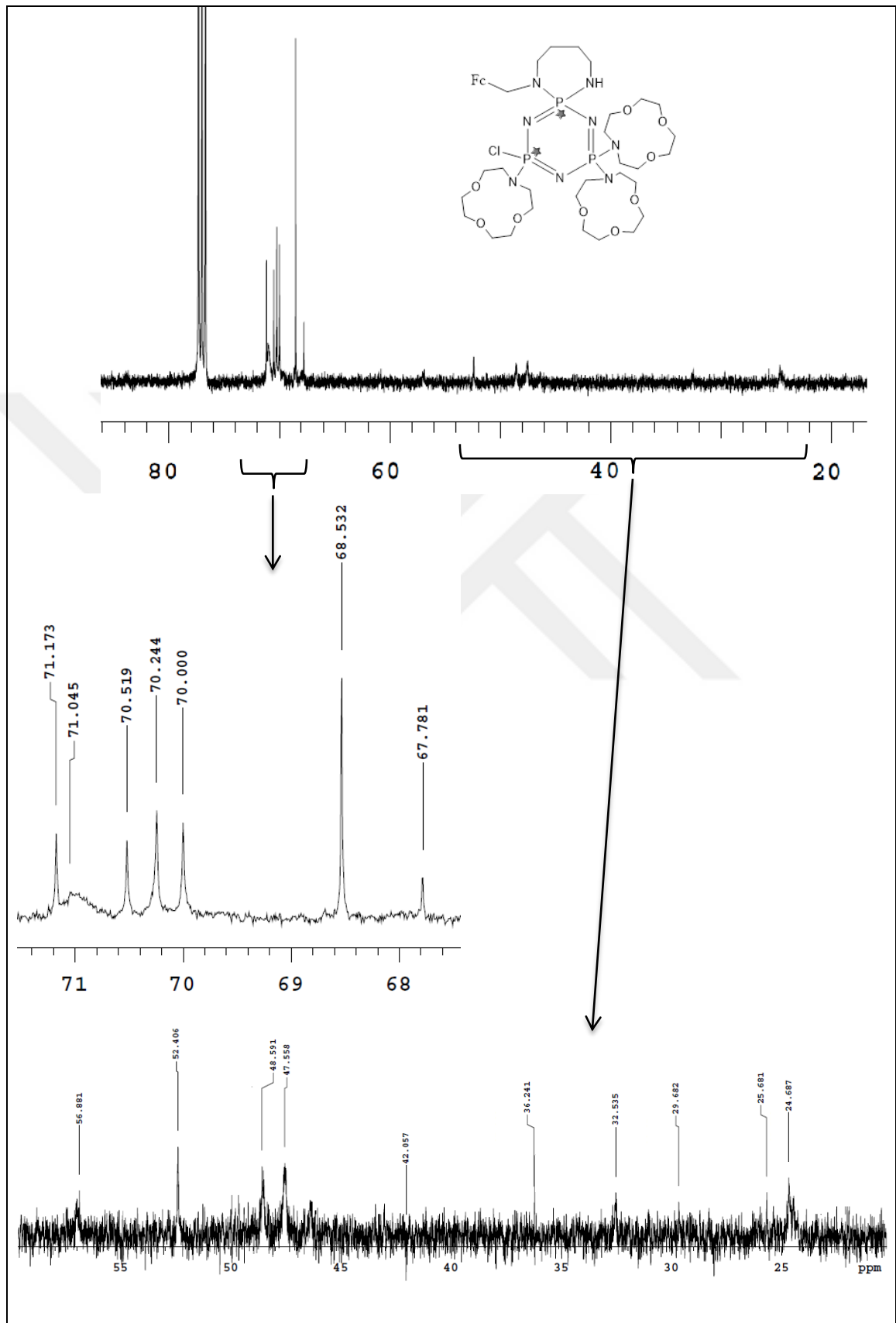
Bileşik 12'nin ^{13}C NMR spektrumu



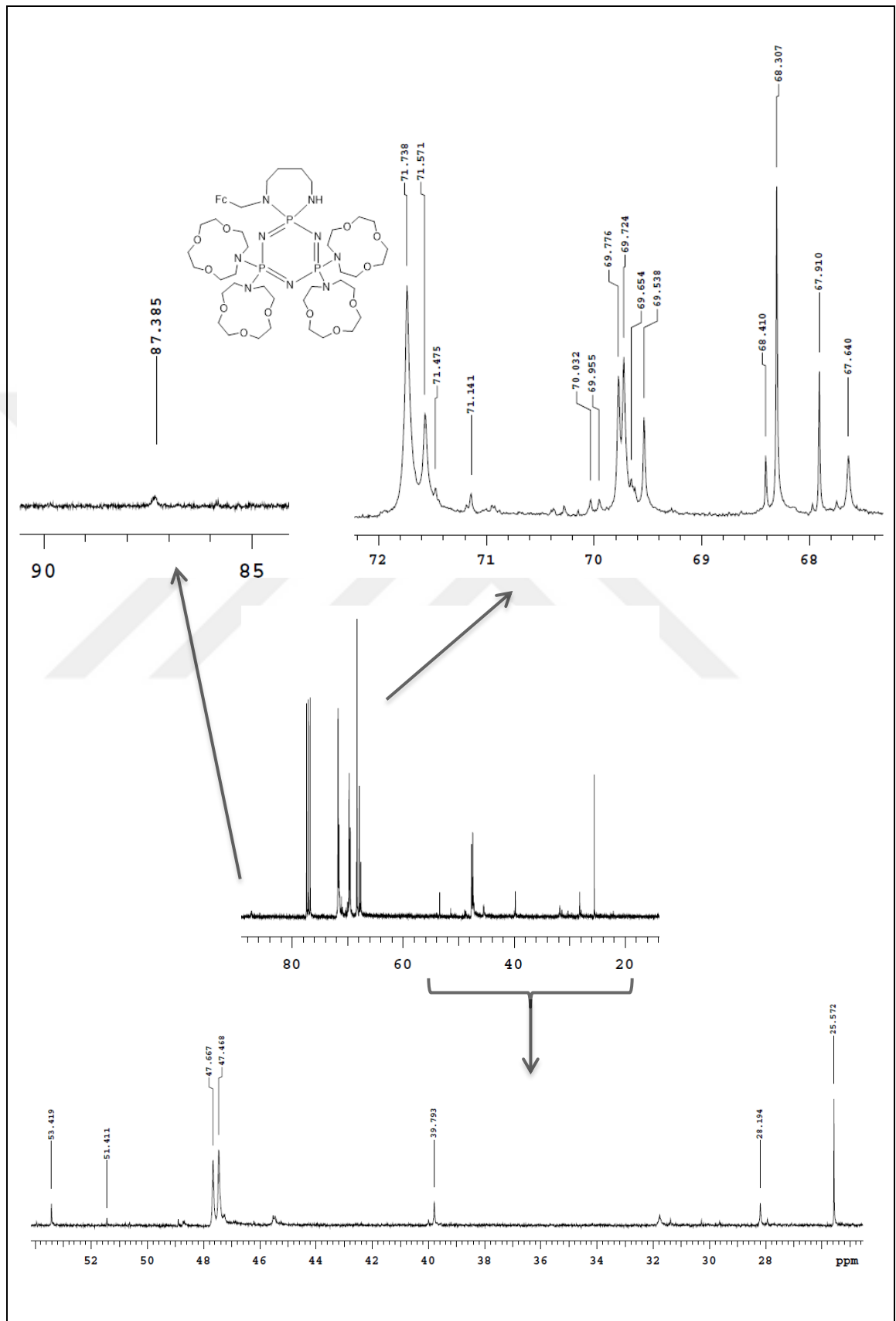
Bileşik 13'ün ^{13}C NMR spektrumu



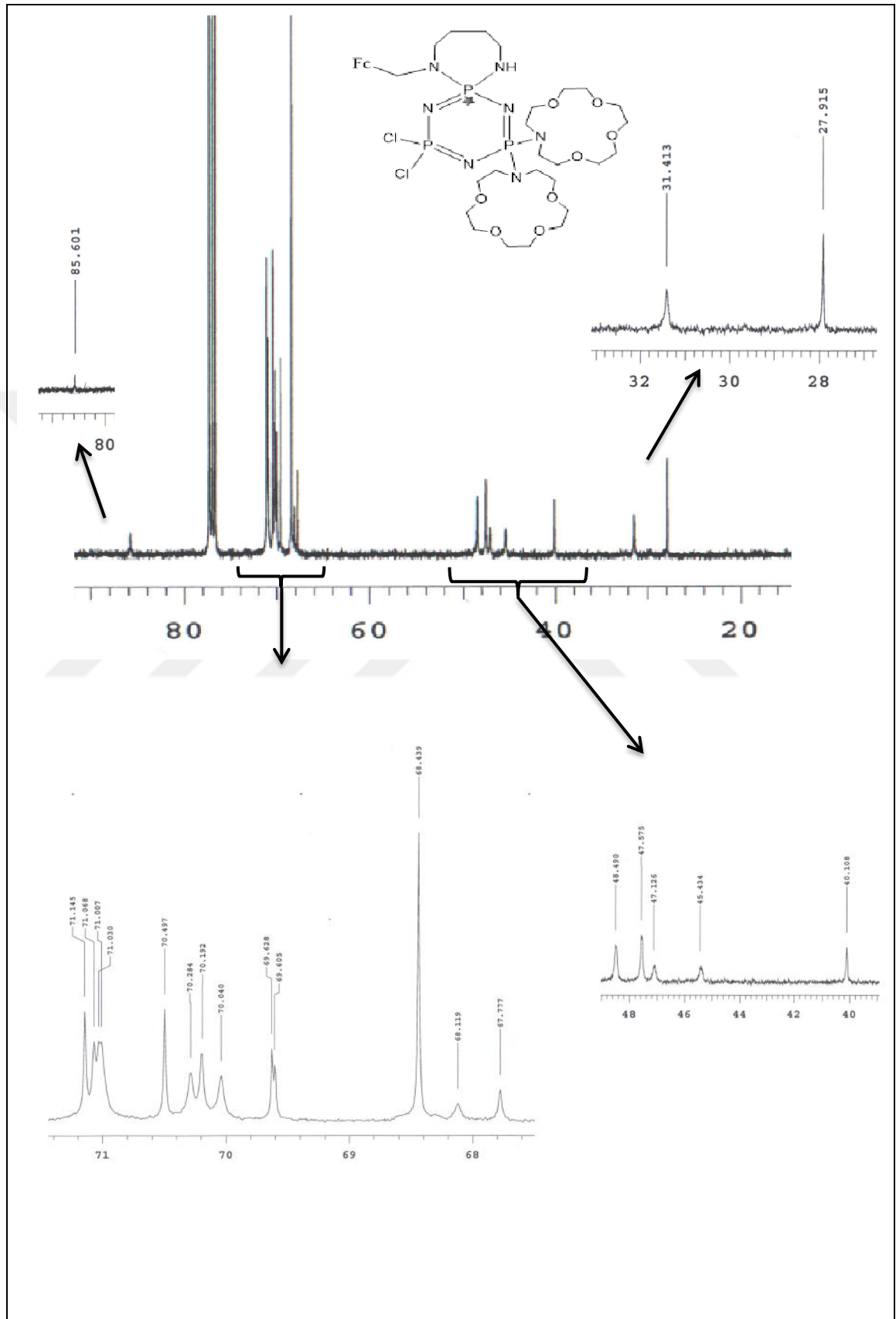
Bileşik **14**'ün ^{13}C NMR spektrumu



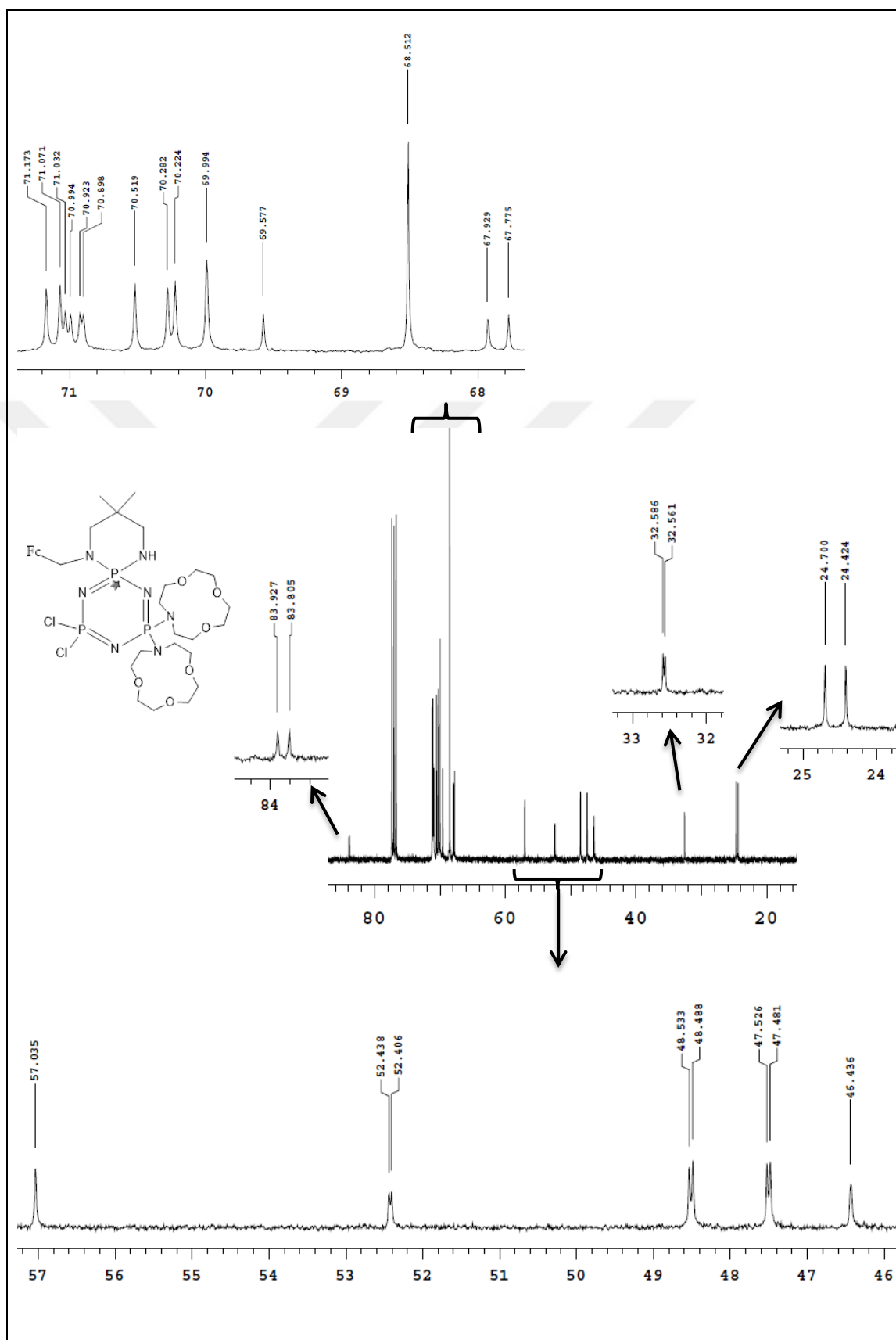
Bileşik 15'in ^{13}C NMR spektrumu



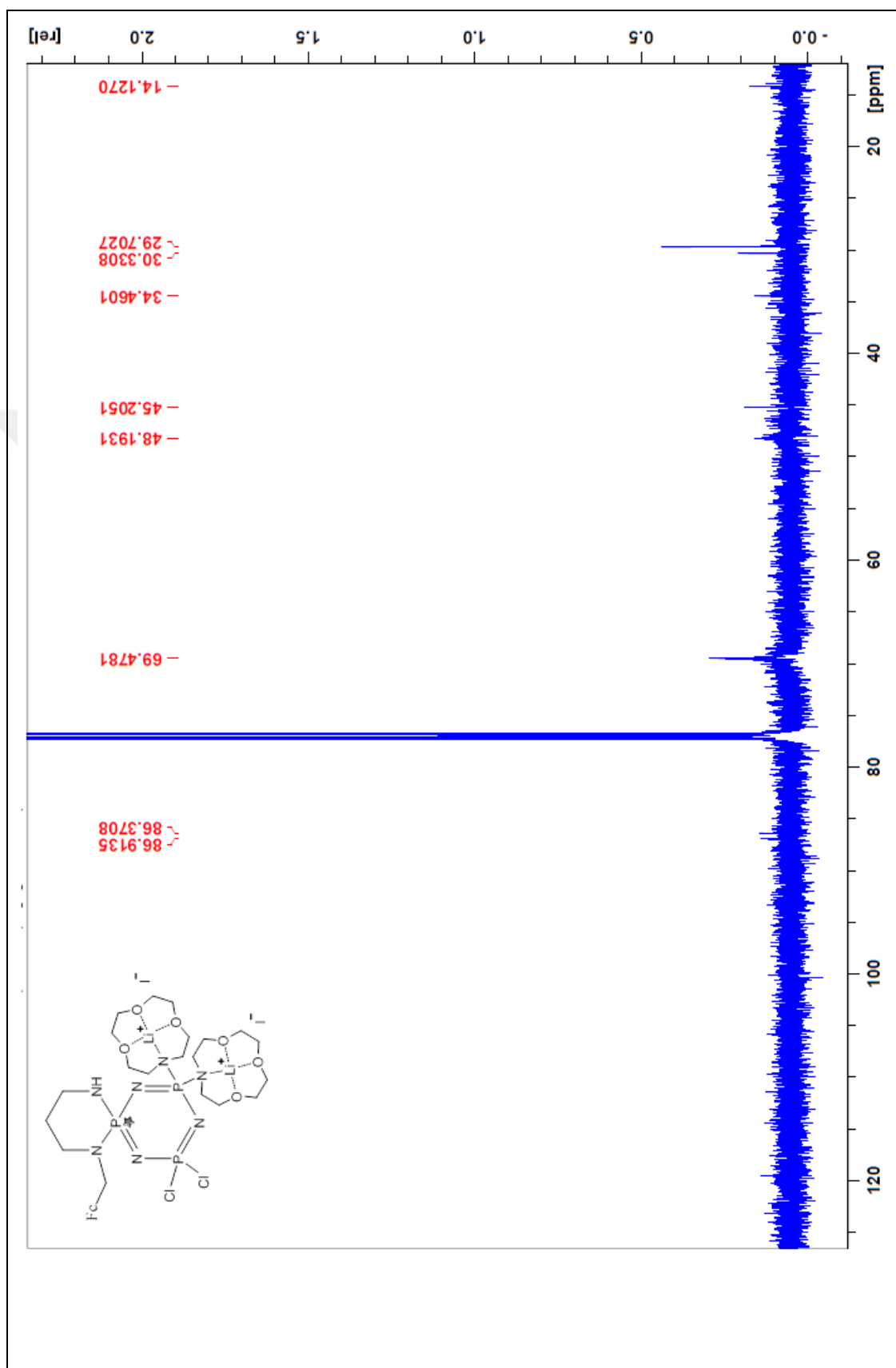
Bileşik 16'nın ^{13}C NMR spektrumu



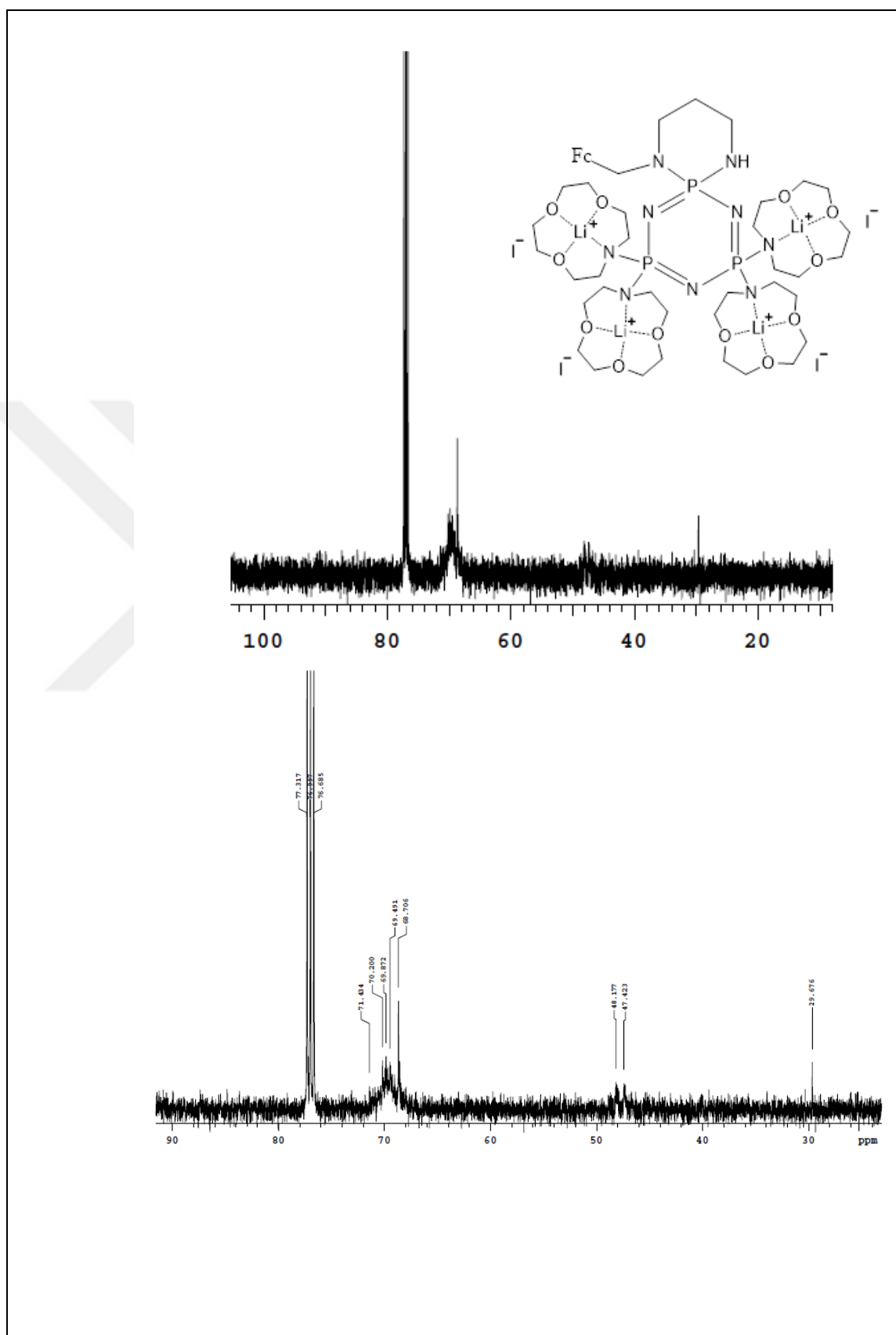
Bileşik 19'un ^{13}C NMR spektrumu



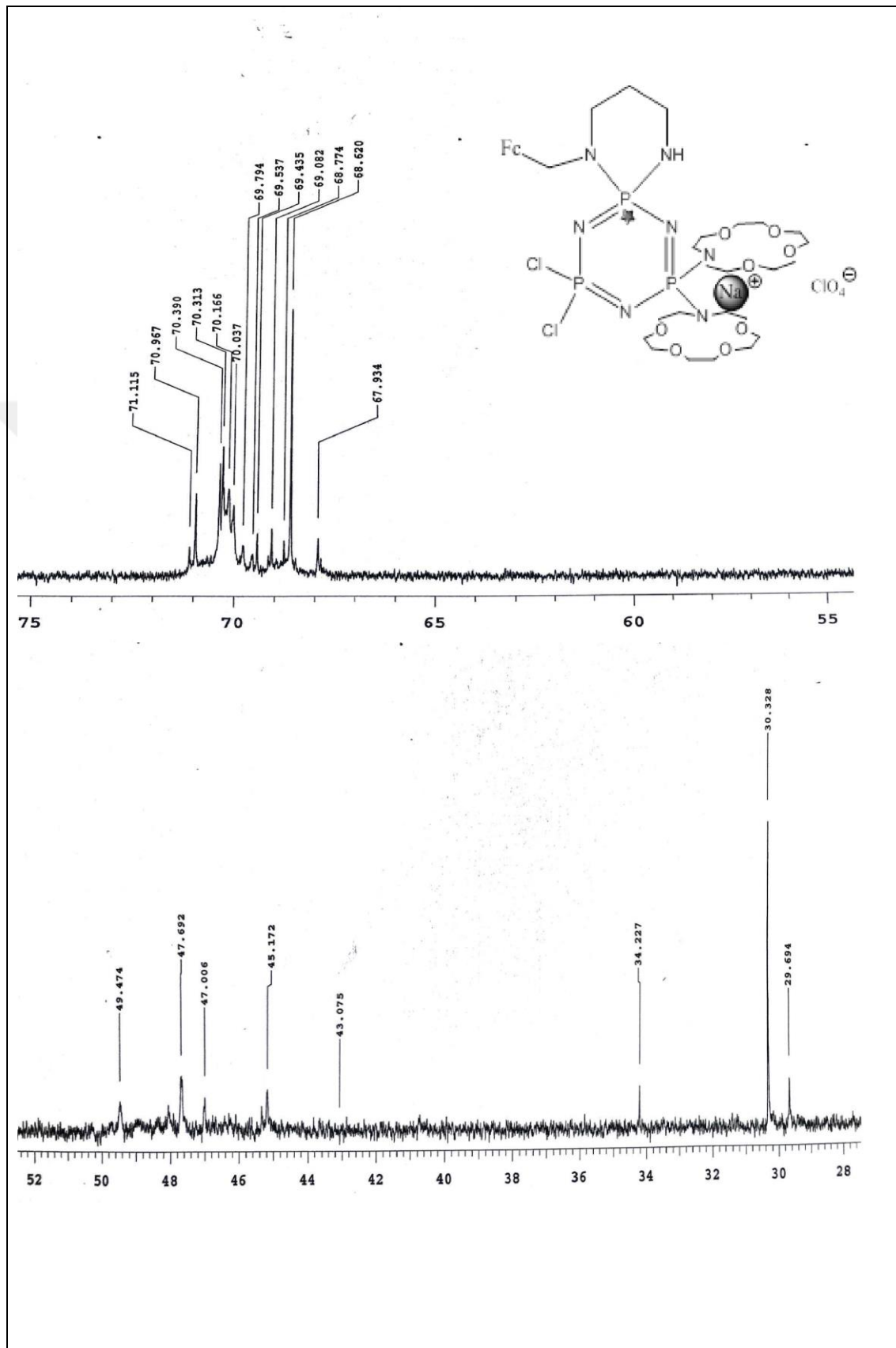
Bileşik 20'nin ^{13}C NMR spektrumu



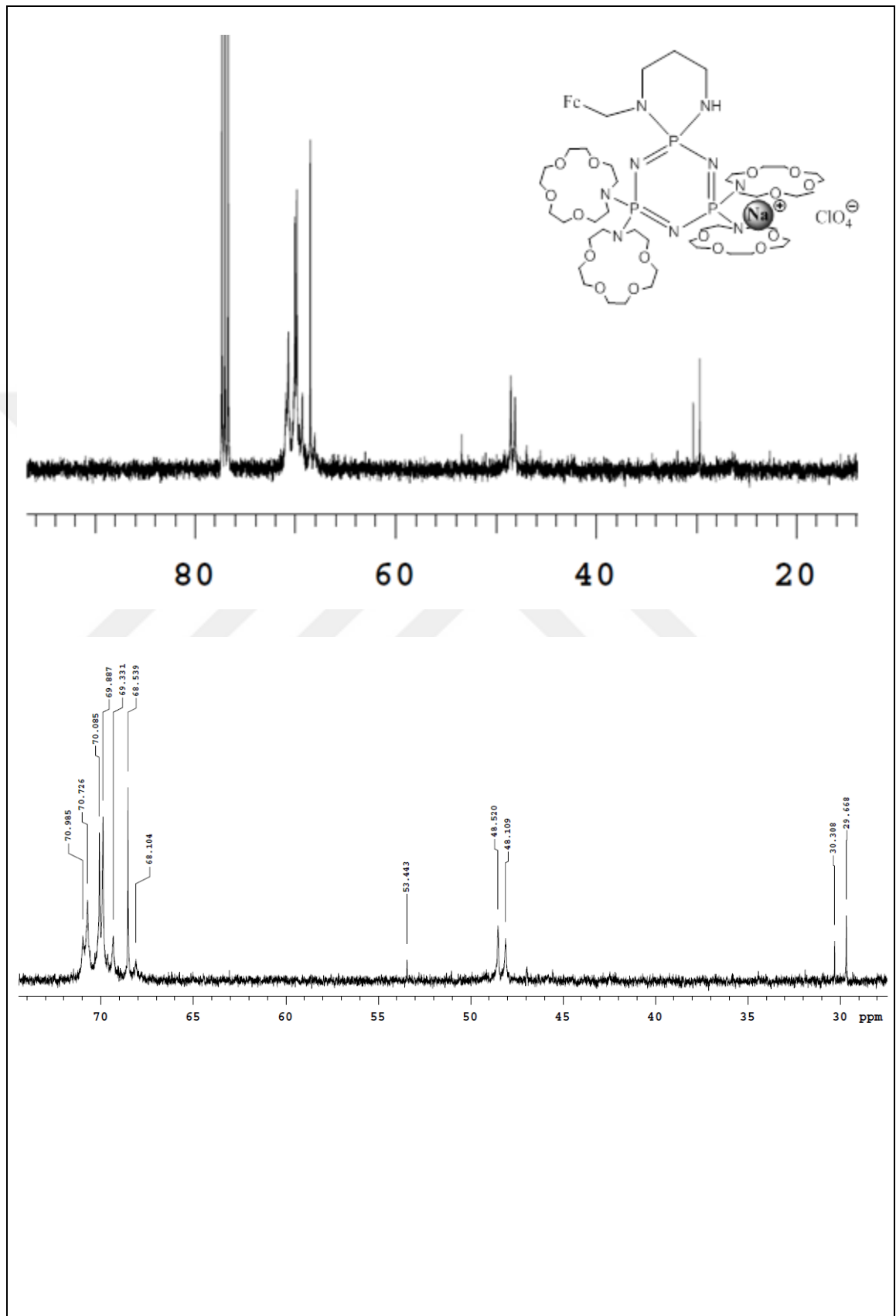
Bileşik 21'nin ^{13}C NMR spektrumu



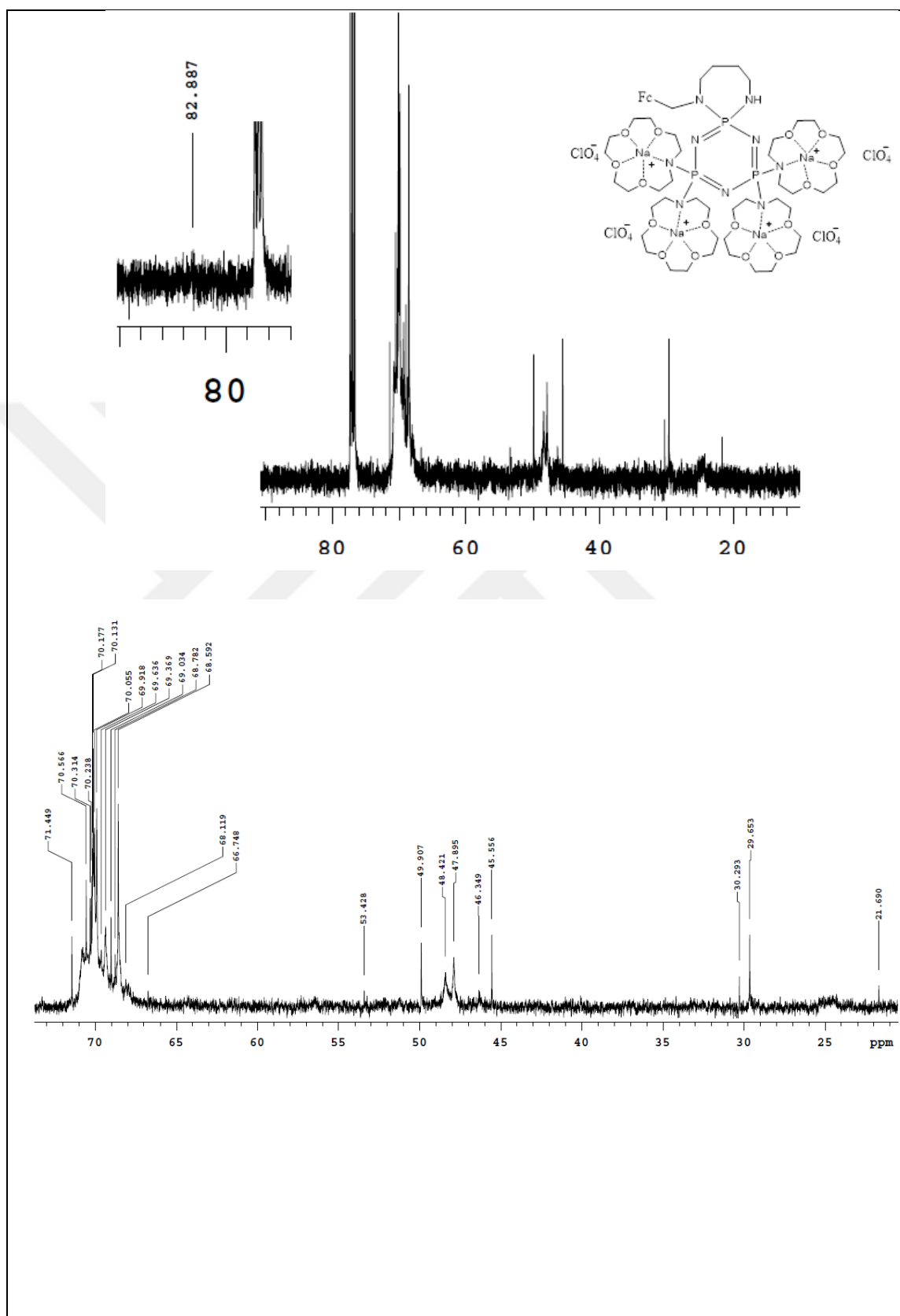
Bileşik 22'nin ^{13}C NMR spektrumu



Bileşik 23'ün ^{13}C NMR spektrumu

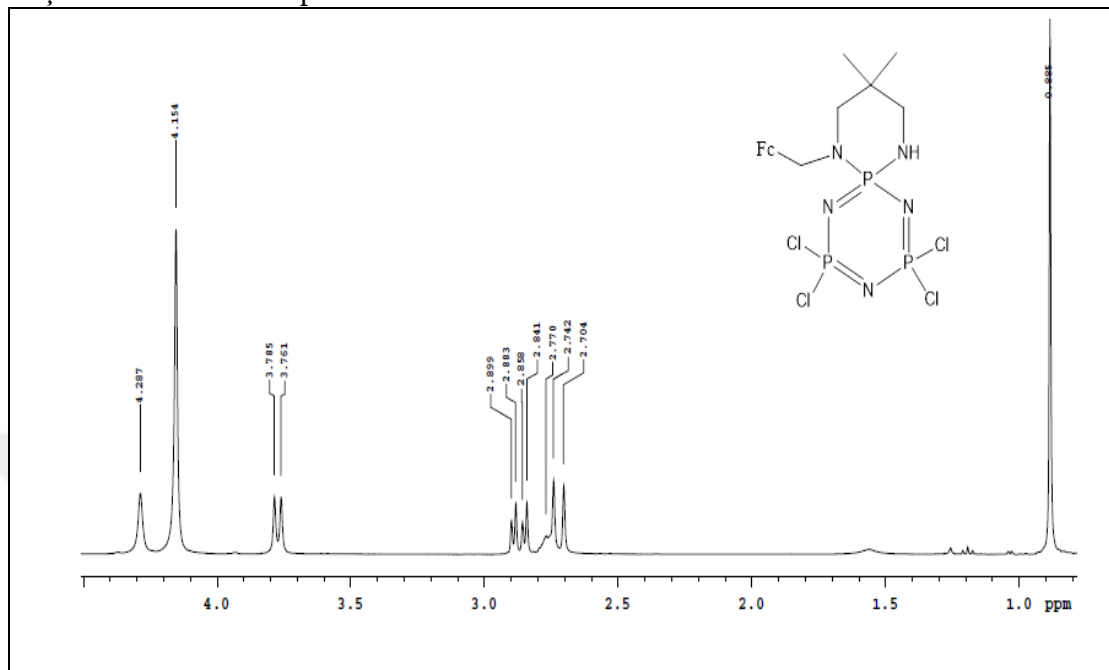


Bileşik 28'in ^{13}C NMR spektrumu

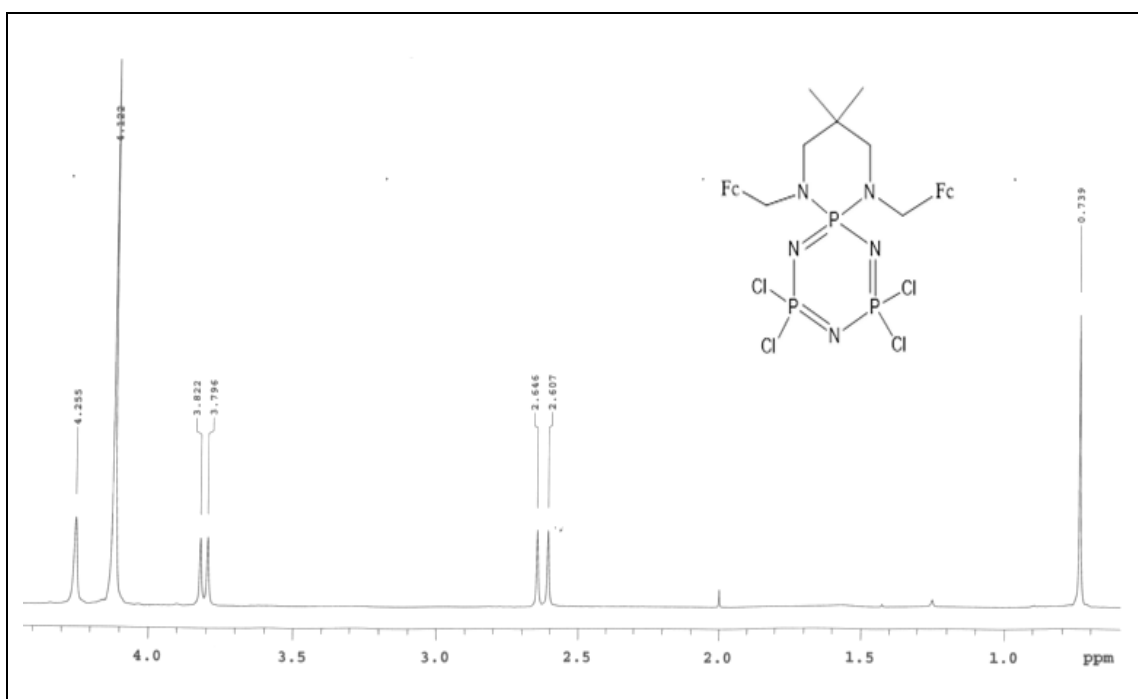


EK 5 ^1H NMR SPEKTRUMLARI

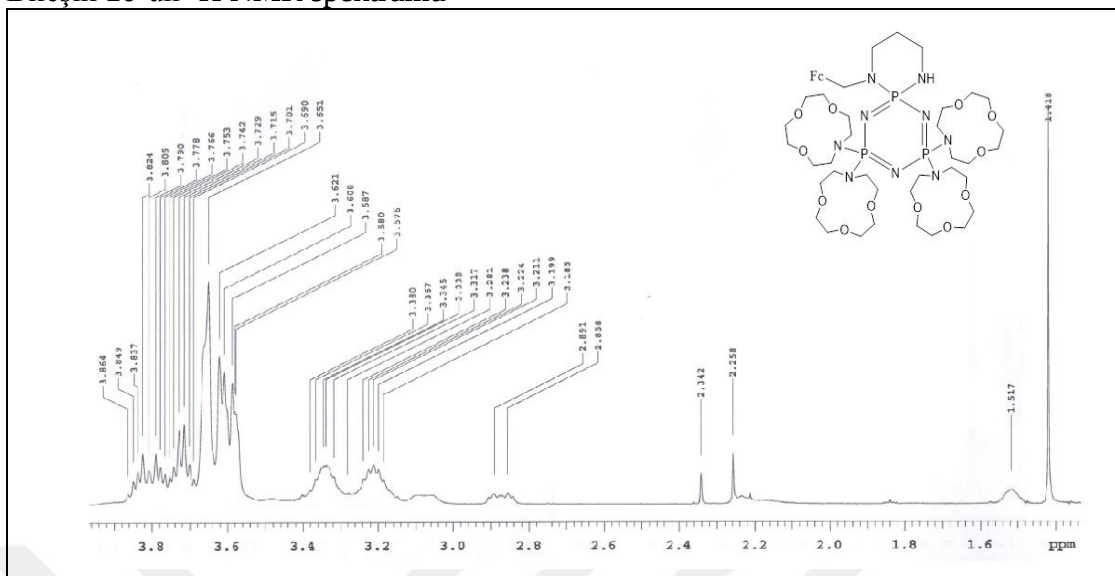
Bileşik 7'nin ^1H NMR spektrumu



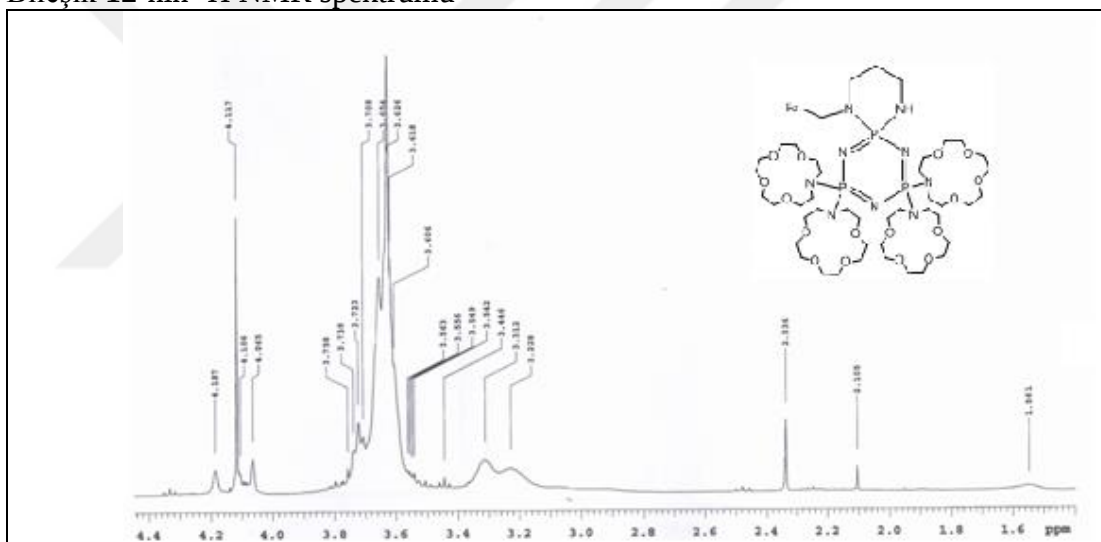
Bileşik 8'in ^1H NMR spektrumu



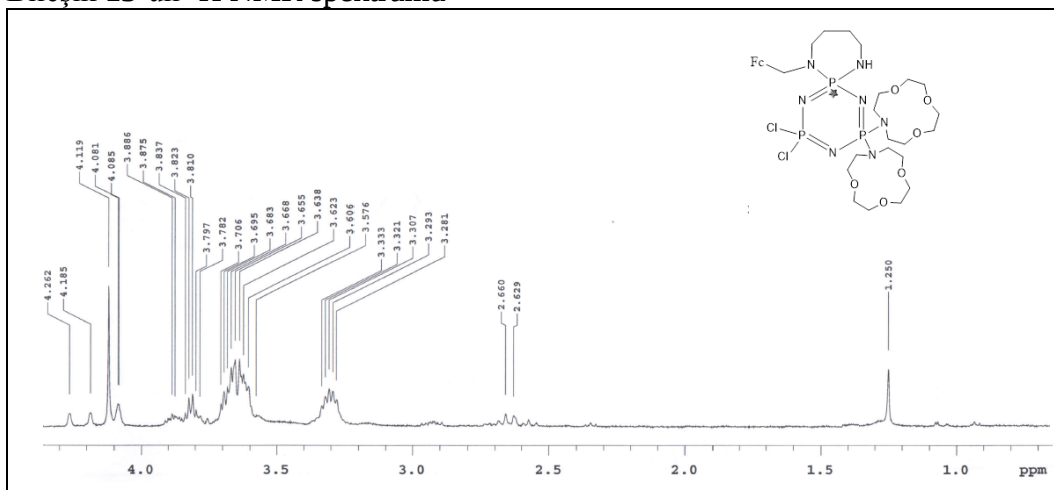
Bileşik 10'un ^1H NMR spektrumu



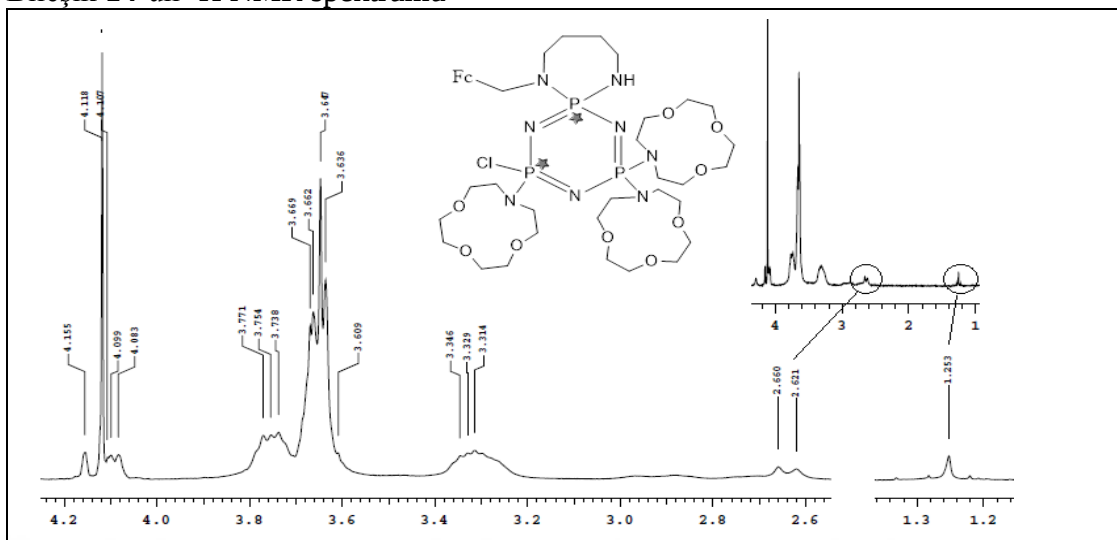
Bileşik 12'nin ^1H NMR spektrumu



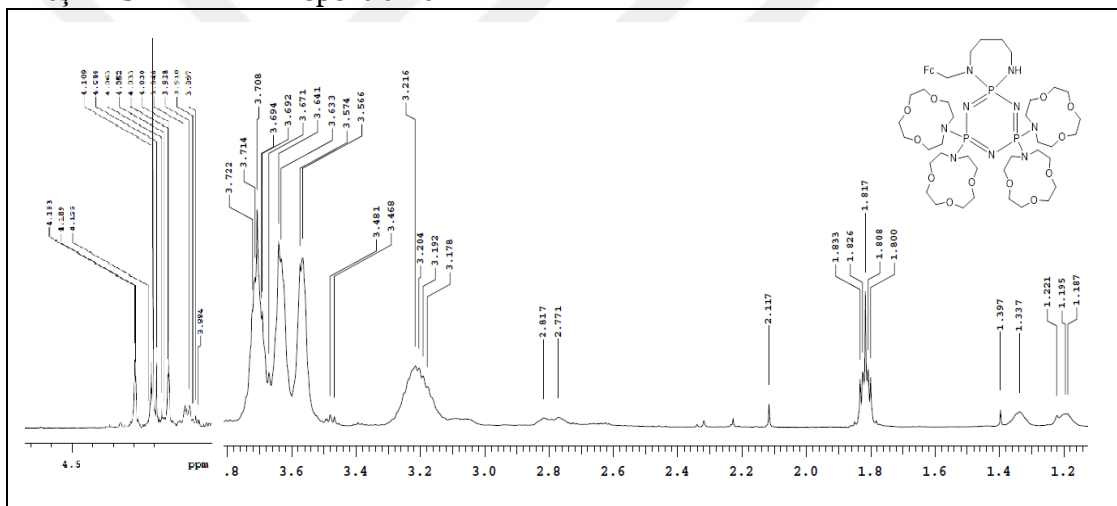
Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu



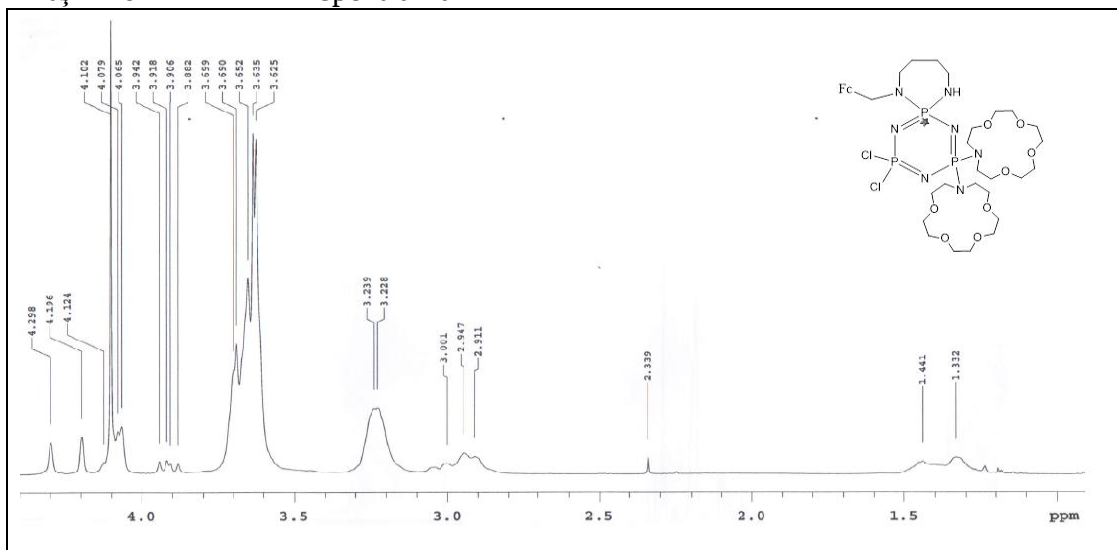
Bileşik 14'ün ^1H NMR spektrumu



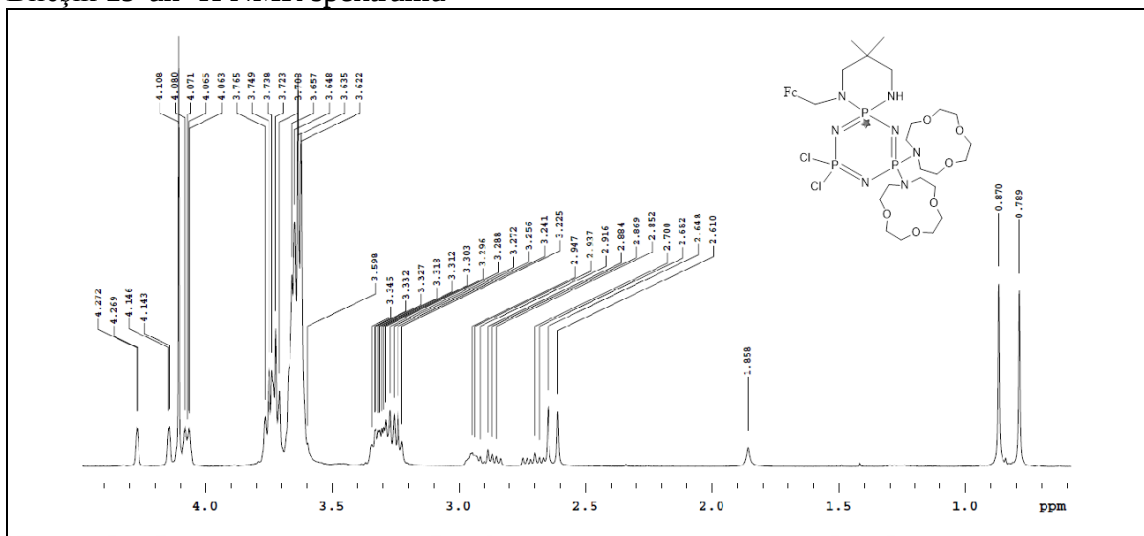
Bileşik 15'in ^1H NMR spektrumu



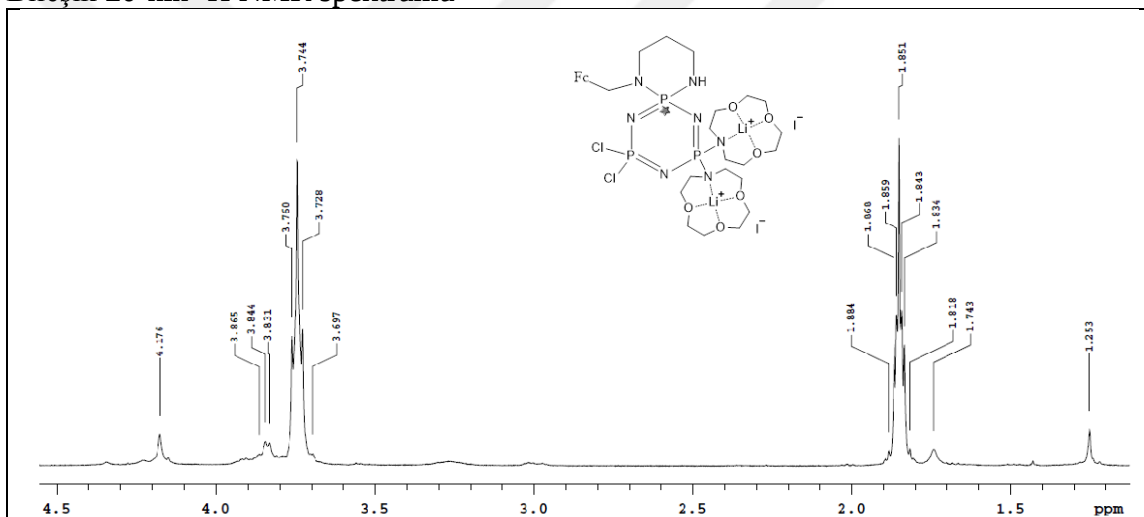
Bileşik 16'nın ^1H NMR spektrumu



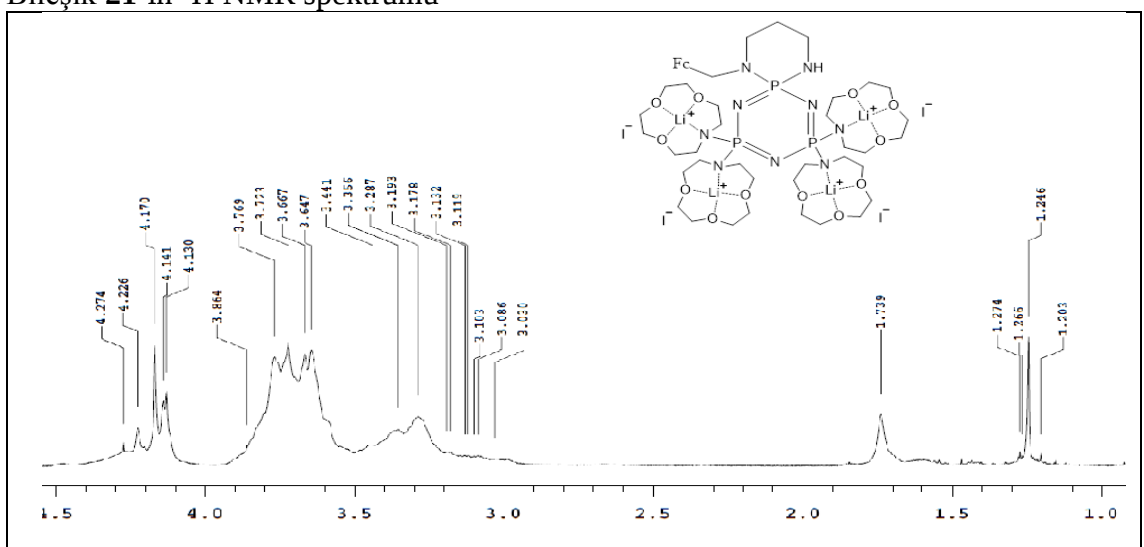
Bileşik 19'un ^1H NMR spektrumu



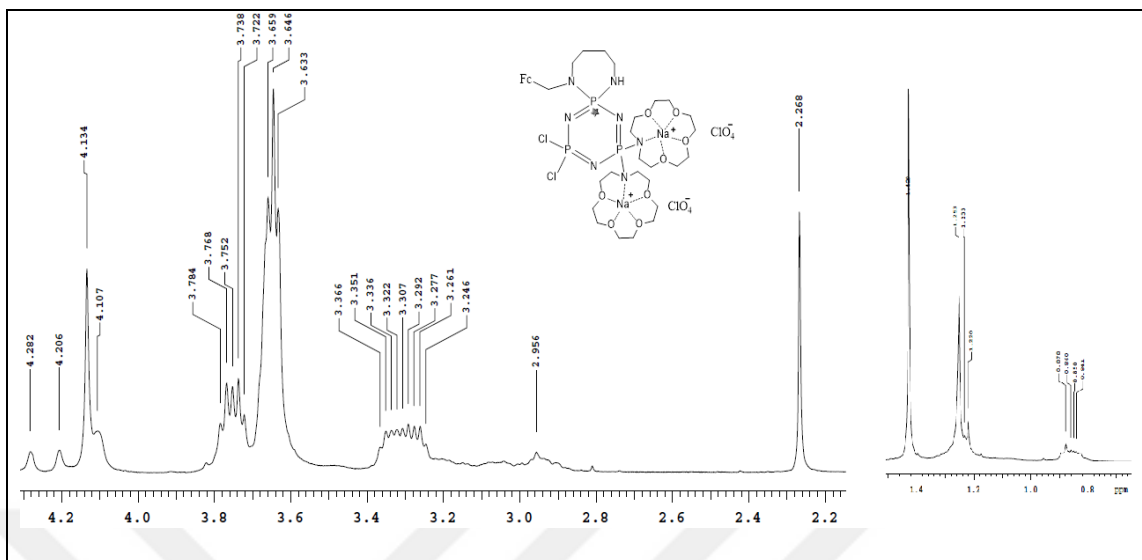
Bileşik 20'nin ^1H NMR spektrumu



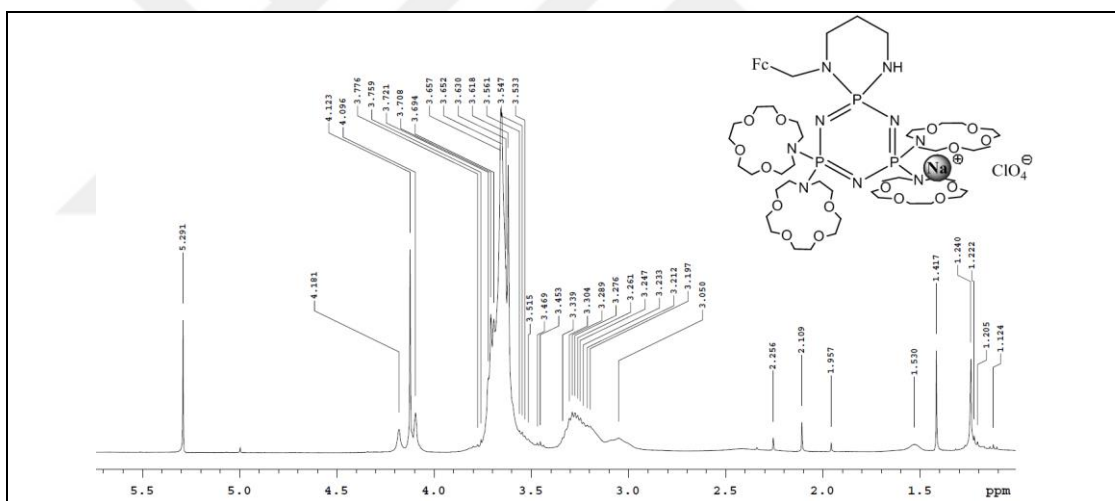
Bileşik 21'in ^1H NMR spektrumu



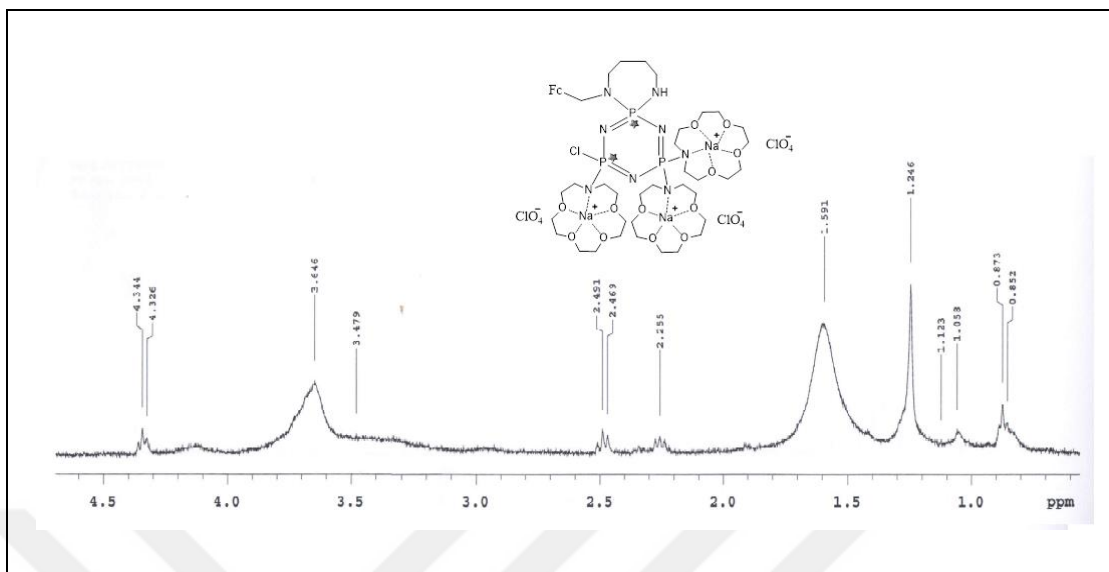
Bileşik 22'nin ^1H NMR spektrumu



Bileşik 23'ün ^1H NMR spektrumu



Bileşik 27'nin ^1H NMR spektrumu



Bileşik 28'in ^1H NMR spektrumu

