

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SÜBSTİTÜE *SPIRO-ANSA-SPIRO-* VE *SPIRO- BİNO-SPIRO*-FOSFAZEN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARININ, SPEKTROSKOPİK
ÖZELLİKLERİNİN, BİYOLOJİK AKTİFLİKLERİNİN VE DNA'YA
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Serhat KOÇOĞLU

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA
2012

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SÜBSTİTÜE *SPİRO-ANSA-SPİRO-* VE *SPİRO-BİNO-SPİRO-*FOSFAZEN TÜREVLERİNİN
SENTEZİ, KRİSTAL YAPILARININ, SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN, BİYOLOJİK
AKTİFLİKLERİNİN VE DNA' YA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Serhat KOÇOĞLU

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Selen BİLGE KOÇAK

Bu çalışmada, salisilaldehitin kuru MeOH' de 1,2-diaminoetan ile tepkimesinden elde edilen dibenzo-*bis*-imino podand (1)'in kuru MeOH ortamında NaBH₄/boraks ile indirgenmesinden dibenzo-diamino podand (2) elde edildi. Bileşik (2)'nin kuru THF'de heksazklorosiklotrifosfazatrien [halkalı trimer, N₃P₃Cl₆] ile tepkimesi kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (3) ve *spiro-bino-spiro-* (4) fosfazen türevlerini verdi. Tamamen sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (5a-5d) fosfazen türevleri, kuru THF' de kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (3) ve *spiro-bino-spiro-* (4) fosfazenlerin heterohalkalı aminler (pirolidin, piperidin, morfolin ve DASD) ile nükleofilik sübstitüsyon tepkimesinden sentezlendi. Elde edilen *spiro-ansa-spiro-* (3 ve 5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (4 ve 6a-6d) fosfazen türevlerinin yapısı; element analizi, FTIR, MS, IR, 1D ¹H, ¹³C ve ³¹P NMR, DEPT ve 2D HETCOR tekniklerinden elde edilen veriler kullanılarak belirlendi. Morfolin sübstitüe fosfazen türevleri (5c ve 6c)' nin katı hal yapısı, X-ışınları kırınım metre verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Fosfazen türevlerinde, fosfazen halkalarının bağ açıları ve bağ uzunlukları ile δP kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişkiler araştırıldı. *spiro-ansa-spiro-* (3 ve 5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (4 ve 6a-6d) Fosfazen türevlerinin 6 farklı bakteri ve 2 adet mayaya karşı antimikrobiyal aktivitesi ve DNA ile etkileşimleri incelendi.

Haziran 2012, 180 sayfa

Anahtar Kelimeler : *spiro-*, *ansa-* ve *bino-*Fosfazenler, spektroskopi, kristal yapı, biyolojik aktivite, DNA

ABSTRACT

Master Thesis

THE SYNTHESSES OF SUBSTITUTED *SPIRO-ANSA-SPIRO-* AND *SPIRO-BINO-SPIRO-* PHOSPHAZENE DERIVATIVES AND THE INVESTIGATIONS OF THEIR CRYSTAL STRUCTURES, SPECTROSCOPIC PROPERTIES, BIOLOGICAL ACTIVITIES AND EFFECTS AGAINST DNA

Serhat KOÇOĞLU

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Selen BİLGE KOÇAK

In this study, dibenzo-diamino podand (**2**) has been prepared by the reduction of dibenzo-bis-imino podand (**1**), which has been obtained from the reaction of salicylaldehyde with 1,2-diaminoethane in dry MeOH, with NaBH₄/borax in dry MeOH. The reaction of compound (**2**) with hexachlorocyclotriphosphazatriene [cyclic trimer, N₃P₃Cl₆] in dry THF led to the formation of partially substituted *spiro-ansa-spiro-* (**3**) and *spiro-bino-spiro-* (**4**) phosphazene derivatives. Fully substituted *spiro-ansa-spiro-* (**5a-5d**) and *spiro-bino-spiro-* (**5a-5d**) phosphazene derivatives have been synthesized from the nucleophilic substitution reactions of partially substituted *spiro-ansa-spiro-* (**3**) and *spiro-bino-spiro-* (**4**) phosphazenes with heterocyclic amines (pyrrolidine, piperidine, morpholine and DASD) in dry THF. The structures of *spiro-ansa-spiro-* (**3** and **5a-5d**) and *spiro-bino-spiro-* (**4**, **6a-6d**) phosphazene derivatives have been determined by using data obtained from elemental analyses, MS, IR, 1D ¹H, ¹³C and ³¹P NMR, DEPT and 2D HETCOR techniques. The solid-state structures of morpholine substituted phosphazene derivatives (**5c** and **6c**) have been clarified by using X-ray diffraction data. Antimicrobial activity of *spiro-ansa-spiro-* (**3** and **5a-5d**) and *spiro-bino-spiro-* (**4** and **6a-6d**) against 6 different bacteria and 2 yeast strain and interactions of plasmid DNA with the compounds have been determined.

June 2012, 180 pages

Key Words : *spiro-*, *ansa-* and *bino-*Phosphazenes, spectroscopy, crystal structure, biological activity, DNA

TEŞEKKÜR

Bu konuyu Yüksek Lisans tezi olarak öneren ve çalışmalarımın her aşamasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren, çalışmayı, öğrenmeyi ve üretmeyi öğreten değerli hocam Sayın Doç. Dr. Selen BİLGE KOÇAK (Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi)'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca benimle tecrübelerini paylaşan ve değerli bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ (Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı)'a ve çalışmam boyunca her türlü desteğini ve yardımını gördüğüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Elemanı Sayın Aytağ OKUMUŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin, spektrumlarının kaydedilmesini sağlayan tüm TÜBİTAK-ATATÜRK görevlilerine, X-ışınları kırınım metre yöntemi ile yapılarının aydınlatılmasını sağlayan Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK'e ve biyolojik aktiviteleri ve DNA ile etkileşimlerini inceleyen Gazi Üniversitesi Öğretim Üyesi Prof. Dr. Leyla AÇIK'a teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince her zaman desteklerini gördüğüm ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan sevgili aileme ve bu süreçte hep yanımda olan ve bundan sonra da yanımda olmasını istediğim sevgili İrem OKMAN'a ve ayrıca tüm dostlarıma teşekkür ederim.

Serhat KOÇOĞLU

Ankara, Haziran 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ	8
2.1 Fosfazenlerin Tarihçesi.....	8
2.2 Fosfazenlerin Adlandırılması.....	10
2.3 Fosfazenlerin Sınıflandırılması.....	12
2.3.1 Düz zincirli fosfazenler	12
2.3.2 Halkalı (siklo) fosfazenler.....	13
2.3.3 Fosfazen polimerleri	14
2.4 Fosfazenlerin Sentezleri.....	17
2.4.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi	17
2.4.2 Halkalı (siklo) fosfazenlerin sentezi.....	19
2.4.3 Polifosfazenlerin sentezi	26
2.5 Fosfazenlerin Tepkimeleri.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	50
3.1 Materyal.....	50
3.1.1 Kullanılan cihazlar.....	50
3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları.....	51
3.2 Yöntem	53
3.2.1 Dibenzo-bis-imino podand (1)'in sentez yöntemi	53
3.2.2 Dibenzo-diamino podand (2)'nin sentez yöntemi.....	53
3.2.3 Kısmen sübstitüe <i>spiro-ansa-spiro-</i> (3) ve <i>spiro-bino-spiro-</i> (4) fosfazen	54
3.2.4 Tamamen amin sübstitüe <i>spiro-ansa-spiro-</i> fosfazen türevleri (5a-5d)'nin sentez yöntemi.....	55
3.2.6 Bileşiklerin antimikrobiyel aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan disk difüzyon yöntemi	56
3.2.7 Bileşiklerin DNA ile etkileşiminin incelenmesinde kullanılan agaroz jel elektroforez yöntemi.....	56
4. DENEYSEL BÖLÜM	57
4.1 Dibenzo-bis-imino Podand (1).....	57
4.2 Dibenzo-diaza Podand (2)	57
4.3 Kısmen Sübstitüe <i>spiro-ansa-spiro</i> ve <i>spiro-bino-spiro-</i> Fosfazen Türevleri (3-4).....	58
4.4 Tamamen Heterohalkalı Amin Sübstitüe <i>spiro-ansa-spiro-</i> Fosfazen Türevleri (5a-5d).....	59
4.4.1 18,19-Dihidro-8,8-dipirolidin-1-il-6λ ⁵ ,8λ ⁵ ,10λ ⁵ -6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfonino[2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2] benzoksazafosforin (5a).....	59

4.4.2 18,19-Dihidro-8,8-dipiperidin-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo- 16H,21H [1,3,5,7, 2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2] benzoksazafosforin (5b)	59
4.4.3 18,19-Dihidro-8,8-dimorfolin-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7, 2,4,6] tetrazatrifosfonino[2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2] benzoksazafosforin (5c)	60
4.4.4 .18,19-Dihidro-8,8-di-1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekan-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 , 10 λ^5 -6,10-nitrilo-16H,21H[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino [2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2]benzoksazafosforin (5d)	60
4.5 Tamamen Heterosiklik Amin Süstitüe <i>spiro-bino-spiro-</i> Fosfazen Türevleri (6a-6d).....	61
4.5.1 3,3'-Etan-1,2-diillbis [3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapirolidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5][1,3,5,2,4,6] -triazatrifosforin]] (6a)	61
4.5.2 3,3'-Etan-1,2-diillbis [3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapiperidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5][1,3,5,2,4,6] -triazatrifosforin]] (6b).....	61
4.5.3 3,3'-Etan-1,2-diillbis [3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapiperidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5][1,3,5,2,4,6] -triazatrifosforin]] (6c)	62
4.5.4 3,3'-Etan-1,2-diillbis[3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetra-1,4-dioksa-8 -azaspiro [4,5-dekan]-1-il-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5] [1,3,5,2,4,6]- triazatrifosforin]] (6d)	62
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	63
5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar	63
5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları	66
5.3 Kütle Spektrumu ile İlgili Yorumlar	67
5.4 IR Spektrumu ile İlgili Yorumlar	69
5.5 NMR Spektrumu ile İlgili Yorumlar	70
5.5.1 ^{31}P NMR spektrumları ile ilgili yorumlar	70
5.5.2 ^{13}C NMR spektrumları ile ilgili yorumlar	72
5.5.3 ^1H NMR spektrumları ile ilgili yorumlar	76
5.6 X-Işınlari Kırınımmetresi ile İlgili Yorumlar	79
5.7 X-Işınlari Kırınımmetresi ve ^{31}P NMR Spektroskopisinden Elde Edilen Verilerin Birlikte Değerlendirilmesinden Ortaya Çıkan Sonuçlar	95
5.8 Biyolojik Aktivite ile İlgili Yorumlar	102
5.8.1 Bileşikler (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d)'nin antimikrobiyal aktivitesi.....	102
5.8.2 Bileşikler (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d)'nin DNA ile etkileşimi	102
6. SONUÇLAR	105
KAYNAKLAR	107
EKLER.....	116
EK 1 Kütle Spektrumları	117
EK 2 IR Spektrumları	127
EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları	137
EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları.....	147
EK 5 ^1H NMR Spektrumları.....	157
EK 6 HETCOR Spektrumları	167

EK 7 DEPT Spektrumu	179
ÖZGEÇMİŞ.....	180

KISALTMALAR DİZİNİ

API-MS	Atmosferik Basınç İyonlaştırma-Kütle Spektrometresi
CI-MS	Kimyasal İyonlaştırma-Kütle Spektrometresi
DASD	1,4-dioksa-8-azaspiro [4,5-dekan]
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
EDTA	Etilen Diamin Tetraasetik Asit
EI-MS	Elektron İyonlaştırma-Kütle Spektrometresi
e.n.	Erime Noktası
Et ₃ N	Trietilamin
ESI-MS	Elektrospray İyonlaştırma-Kütle Spektrometresi
FAB-MS:	Hızlı Atom Bombardımanı-Kütle Spektrometresi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HETCOR	Heteronükleer Korelasyon Spektroskopisi
ODCB	<i>o</i> -Diklor Benzen
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
ROP	Halka Açılması Polimerizasyonu (Ring Opening Polymerisation)
SDA	Sabouraud Dextrose Agar
TAE	Tris Asetat Tamponu
THF	Tetrahidrofuran
Trimer	2, 2, 4, 4, 6, 6-Hekzalklorsiklotrifosfazen
UV	Mor Ötesi (Ultra Violet)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Stokes tarafından fosfazen bileşiklerinin sentezi.....	9
Şekil 2.2 Fosfazen bileşiklerinin numaralandırılması.....	10
Şekil 2.3 Geminal ve non-geminal (-cis, -trans) izomeri	11
Şekil 2.4 Staundinger Tepkimesi	12
Şekil 2.5 Düz zincirli fosfazen $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ eldesi	13
Şekil 2.6 Tetrakis(diizopropilamin)siklodifosfazen $[\text{N}_2\text{P}_2(i\text{-Pr}_2)_4]$	14
Şekil 2.7 Tetraikosametilsiklododekafosfazen $(\text{N}_{12}\text{P}_{12}\text{Me}_{24})$ 'in yapısı	14
Şekil 2.8 Lineer fosfazen polimerleri.....	15
Şekil 2.9 Hibrit sistemler	16
Şekil 2.10 Emsley yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi.....	17
Şekil 2.11 Sisler yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi	17
Şekil 2.12 Chapman yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi	18
Şekil 2.13 Staudinger yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi	18
Şekil 2.14 Staudinger yöntemi ile elde edilen düz zincirli fosfazenler.....	18
Şekil 2.15 Azot üzerinden silillenmiş düz zincirli fosfazen sentezi	19
Şekil 2.16 Halkalı fosfazen sentezi	19
Şekil 2.17 Amonyum klorür ve PCl_5 'in siklokondenzasyonu ile $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ sentezi	20
Şekil 2.18 N-Si bileşikleri ile fosfazen sentezi	20
Şekil 2.19 $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ ve PCl_5 'ten yola çıkılarak $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ sentezi	21
Şekil 2.20 Doğrudan süstitüe fosfazen sentezi.....	22
Şekil 2.21 Bezman tuzu ile doğrudan süstitüe fosfazen sentezi	23
Şekil 2.22 Bazı heterofosfazenlerin elde edilmesi için genel sentez yöntemi	23
Şekil 2.23 Boratofosfazenin gümüş tuzları ile süstitüsyon tepkimesi	24
Şekil 2.24 Boratofosfazenin GaCl_3 ile tepkimesi.....	24
Şekil 2.25 Karbofosfazen sentezi.....	25
Şekil 2.26 Lin yöntemi ile tiyonil fosfazen sentezi.....	25
Şekil 2.27 250 °C'ta $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ 'nın ROP tepkimesi.....	27
Şekil 2.28 Emsley ve Allcock tarafından önerilen $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ 'nın ROP mekanizması	29
Şekil 2.29 Oda sıcaklığında $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ 'nın ROP mekanizması.....	30
Şekil 2.30 $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'nin kondenzasyon polimerleşmesi ile polifosfazen oluşması	31
Şekil 2.31 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N-SiMe}_3$ bileşiğinden poli(diklorfosfazen) sentezi	32
Şekil 2.32 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ 'nin kondenzasyon polimerleşmesi ile polifosfazen sentezi	32
Şekil 2.33 Doğrudan alkil ve aril süstitüe fosfazen polimerlerinin sentezi	33
Şekil 2.34 Doğrudan alkil ve/veya aril süstitüe fosfazen polimerlerinin düz zincirli monomerlerinden sentezi	33
Şekil 2.35 Doğrudan alkiloksit ve/veya ariloksit süstitüe fosfazen polimerlerinin düz zincirli monomerlerinden eldesi	34
Şekil 2.36 $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ 'nın sadece bir aktif grup bulunduran nükleofiller ile verdiği ürünler	35
Şekil 2.37 Sadece bir aktif grup bulunduran nükleofiller ile elde edilen tamamen süstitüe fosfazen türevleri	36
Şekil 2.38 Non-geminal ürünün sentezi için $\text{S}_\text{N}2$ mekanizmaları.....	37

Şekil 2.39 S _N 1 mekanizması ile geminal ürün sentezi	38
Şekil 2.40 N ₃ P ₃ Cl ₆ 'nın difonksiyonel nükleofiller ile tepkimesi	39
Şekil 2.41 Mono-, di- ve tri- <i>spiro</i> - fosfazen türevleri	40
Şekil 2.42 <i>spiro</i> -fosfaza (PNP) lariat eterlerin sentezi	41
Şekil 2.43 <i>spiro</i> -Kripta fosfazenler	42
Şekil 2.44 Dolaylı yoldan <i>ansa</i> -fosfazen türevi sentezi	43
Şekil 2.45 Doğrudan <i>ansa</i> -fosfazen türevi sentezi	43
Şekil 2.46 Sırası ile <i>bino</i> -, <i>spiro</i> - ve <i>dibino</i> -fosfazen türevleri	44
Şekil 2.47 <i>spiro</i> - ve <i>ansa</i> -köprülü fosfazen türevlerinin sentezi	45
Şekil 2.48 Değişik kombinasyonlu fosfazen türevleri	46
Şekil 2.49 Trimerik fosfazen [N ₃ P ₃ C ₆] ile ve pentaeritritol (PER)'in tepkimesinden siklomatriks polimerin sentezi	47
Şekil 2.50 Azot üzerinden Li süstitüe fosfazen türevi	47
Şekil 2.51 N ₃ P ₃ F ₆ ile organolityumun tepkimesi	48
Şekil 2.52 RMgX ile trimerik fosfazen [N ₃ P ₃ C ₆]'nın tepkimesinden elde edilen bileşikler	48
Şekil 2.53 Trimerik fosfazen [N ₃ P ₃ C ₆]'nın Friedel-Crafts tepkimesi	49
Şekil 2.54 Lewis asitleri ile etkileşen trimerik fosfazen [N ₃ P ₃ C ₆]'dan oluşan muhtemel ara ürünler	49
Şekil 5.1 N ₃ P ₃ Cl ₆ ve dibenzo-diamino podand (2)'den <i>spiro-ansa-spiro</i> - (3) ve <i>spiro-bino-spiro</i> - (4)' ün oluşum mekanizması	65
Şekil 5.2 NEt ₃ 'ün tepkimedeki rolü	66
Şekil 5.3 Tamamen heterohalkalı amin süstitüe a. <i>spiro-ansa-spiro</i> - (5a-5d) ve b. <i>spiro-bino-spiro</i> - (6a-6d) fosfazenlerde süstitüent karbonlarının kimyasal çevresindeki farklılık	73
Şekil 5.4 Bileşik (5c)'nin ORTEP diyagramı	86
Şekil 5.5 Bileşik (6c)'nin ORTEP diyagramı	86
Şekil 5.6 Bileşik (5c)'nin paketlenme diyagramları	87
Şekil 5.7 Bileşik (6c)'nin paketlenme diyagramı	87
Şekil 5.8.a. Bileşik (5c), b. bileşik (6c)'de fosfazen halkalarının konformasyonu	89
Şekil 5.9.a. Bileşik (5c)'nin <i>spiro</i> - ve <i>ansa</i> -halkalarının, (b) bileşik (6c)'nin <i>spiro</i> -halkasının konformasyonu	90
Şekil 5.10 Bileşik (5c)'nin <i>ansa</i> -halkası ve fosfazen halkasından oluşan bisiklik sistemi	91
Şekil 5.11 Steojenik azot atomu veya atomlarına sahip bileşikler	92
Şekil 5.12.a. Zwitteriyonik model, b. negatif hiperkonjugasyon	94
Şekil 5.13 Ekzosiklik OPN bağ açıları (α') ve bağ uzunlukları (a, a', b ve b')	97
Şekil 5.14 Kısmen ve tamamen süstitüe <i>spiro-ansa-spiro</i> - ve <i>spiro-bino-spiro</i> -fosfazenlerin elektron yoğunluğu transfer parametreleri Δ(P-N) ile: a. δP _{OPN} -kimyasal kayma değerleri, b. Δ(δP) kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki	99

Şekil 5.15.a. Tamamen sübstitüe, b. kısmen sübstitüe <i>spiro-ansa-spiro-</i> <i>spiro-bino-spiro</i> -fosfazenlerin ekzosiklik OPN bağ açıları (α') ile δP_{OPN} -kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki.....	ve 100
Şekil 5.16 ^{31}P NMR spin sistemine göre <i>spiro-ansa-spiro</i> -fosfazenlerde azot atomlarının mutlak konfigürasyonu	101
Şekil 5.17 Plazmit DNA pBR322'nin değişik konsantrasyonlardaki fosfazen türevleri (3 , 4 , 5a-5d ve 6a-6d) ile etkileşimini gösteren elektroforetogramlar [P hattı etkileşime uğramayan plazmit DNA pBR322'yi, 1-4 hatları azalan konsantrasyonlardaki (1: 5000, 2: 2500, 3: 1250 ve 4: 625 μM) bileşik etkileşmelerini göstermektedir. Yukarıdan aşağıya sırası ile Form II (tek çentikli açık halka), Form III (süpersarmal) ve Form I (düz zincirli) DNA'dır]	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerinin genel yapısı	3
Çizelge 1.2 Sentezlenen bileşiklerin açık yapısı ve adlandırılması	4
Çizelge 2.1 Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması	11
Çizelge 2.2 Bazı Grignard reaktifleri ile trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'nın tepkimesinden elde edilen bileşiklerin ürün verimleri	49
Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları [Analiz (hesaplanan)]	66
Çizelge 5.2 Sentezlenen fosfazen türevlerinin kütle spektroskopisi sonuçları	68
Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşikler için IR spektrum verileri (ν cm ⁻¹)	69
Çizelge 5.4 <i>spiro-ansa-spiro-</i> (3 ve 5a-5d) ve <i>spiro-bino-spiro-</i> (4 ve 6a-6d) Fosfazenlerin ³¹ P NMR verileri (CDCl ₃ , δ ppm)	70
Çizelge 5.5 <i>spiro-ansa-spiro</i> -fosfazenler (3 , 5a-5d)'nin ¹³ C NMR spektrum verileri (CDCl ₃ , δ ppm, J Hz)	74
Çizelge 5.6 <i>spiro-bino-spiro</i> -fosfazenler (4 , 6a-6d)'nin ¹³ C NMR spektrum verileri (CDCl ₃ , δ ppm, J Hz)	75
Çizelge 5.7 <i>spiro-ansa-spiro</i> -fosfazenler (3 , 5a-5d)'nin ¹ H NMR spektrum verileri (CDCl ₃ , δ ppm, J Hz)	77
Çizelge 5.8 <i>spiro-ansa-spiro</i> -fosfazenler (4 , 6a-6d)'nin ¹ H NMR spektrum verileri (CDCl ₃ , δ ppm, J Hz)	78
Çizelge 5.9 Bileşik (5c ve 6c)'nin kristalleri için deneysel veriler	80
Çizelge 5.10 Bileşik (5c)'nin atomik koordinatları ve termal parametreleri	81
Çizelge 5.11 Bileşik (6c)'nin atomik koordinatları ve termal parametreleri	83
Çizelge 5.12 (5c , 6c) için seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve torsiyon açıları (°)	85
Çizelge 5.13 Bileşik (5c ve 6c)'nin hidrojen-bağ geometrileri (Å, °)	88
Çizelge 5.14 <i>spiro-ansa-spiro-</i> (3 , 5a , 5c ve 5d) ve <i>spiro-bino-spiro-</i> (6c ve III) Fosfazen türevlerinin ve <i>spiro</i> -fosfazenlerin (I,II) ekzosiklik OPN bağ açıları (α'), bağ uzunlukları (a , a' , b ve b'), δP_{OPN} -kimyasal kayma, $\Delta(P-N)$ ve $\Delta(\delta P)$ değerleri	98

1. GİRİŞ

Fosfazenler $[(N=PR_2)_n]$, fosfor ve azot atomları arasında çift bağ bulunduran, $(P=N)_n$ birimlerinden meydana gelen, her bir fosfor atomunda organik, anorganik veya organometalik iki yan grup (R) içeren, düz zincirli, halkalı veya polimerik yapıda bulunabilen bileşiklerdir (Shaw vd. 1962). Fosfazen kimyası ile ilgili olarak 1834 yılında halkalı fosfazenlerin $[(N=PR_2)_n; n=3, 4]$ sentezi ile başlayan araştırmalar, fosfazen polimerlerinin $\{[NPR_2]_n\}$ 1960'lı yılların ortalarında sentezlenmesi (Allcock ve Kugel 1965) ile hız kazanmıştır. Sentez yöntemlerinin ve enstrümental tekniklerin gelişmesi ile genel olarak halofosfazenlerin süstitüsyon tepkimelerinden bugüne kadar çok sayıda fosfazen türevi ve fosfazen polimeri hazırlanmış ve bileşiklerin kristal yapısı ve tepkime mekanizmaları araştırılmıştır. Özellikle son yıllarda halkalı fosfazen bileşiklerinin kiral özellik göstermesi, bu bileşiklere olan ilgiyi daha da arttırmıştır (Davies vd. 2000, Bilge vd. 2004a).

Fosfazen kimyasındaki en önemli özellik, yapısında fosfor atomlarına bağlı olan halojen (özellikle klor) atomlarının çeşitli gruplar (organik, anorganik veya organometalik) ile nükleofilik süstitüsyon tepkimelerinden yararlanılarak değiştirilebilmesi ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilmesidir. Amin süstitüe halkalı fosfazenlerin antikarsinojenik (Laberre vd. 1979, Siwy vd. 2006) ve antibakteriyel (Konar vd. 2000) özelliklere sahip olduğu ve HIV virüsüne karşı aktivite (Brandt vd. 2001) gösterdiği ve düşük zehirliliğe sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı (Beak vd. 2000) belirlenmiştir. Tümör önleyici etkisi nedeni ile aziridin ve pirolidin süstitüe siklofosfazen türevleri oldukça önemlidir. Ancak bu türevlerin, diğer aziridinil içeren hücresel aktif bileşikler gibi kemik iliklerinde birikerek zehir etkisi göstermesi ve hücresel nükleofiller ile olan tesadüfi tepkimeleri gibi dezavantajları vardır. Bu istenmeyen durumları ortadan kaldırmak ve aziridinilsiklofosfazen türevlerinin tedavi edici etkisini artırmak amacı ile çalışmalar devam etmektedir. Aromatik okso ve amino gruplarının aziridinilfosfazenlerin hücresel özelliklerini süstitüentler arasındaki molekül içi elektronik etkileşimler yolu ile değiştirdiği ve 1-aziridinil gruplarının DNA ile

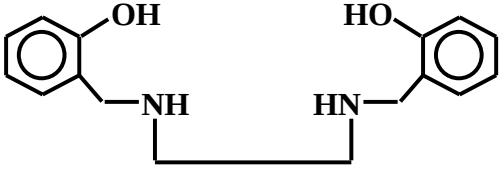
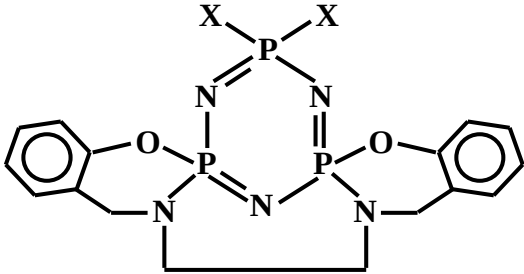
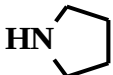
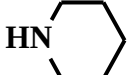
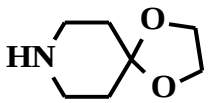
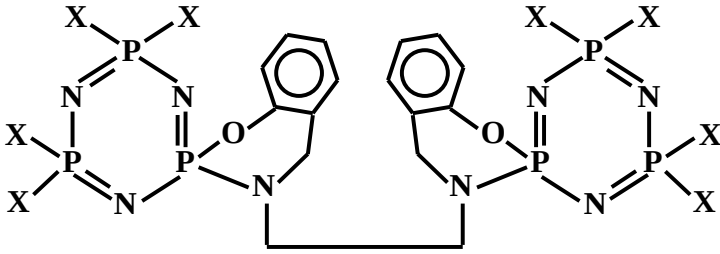
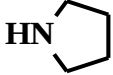
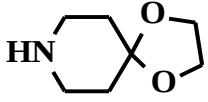
etkileşebilen karbokatyonlara dönüşümlerini kolaylaştırdığı belirlenmiştir (Brandt vd. 2001).

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında genel yapıları çizelge 1.1’de ve özgün formülleri ve adlandırılmaları çizelge 1.2’de verilen 6’sı orijinal (**5b**, **5c**, **6a-6d**) olmak üzere toplam 12 bileşik (**1-4**, **5a-5d** ve **6a-6d**) sentezlenmiştir:

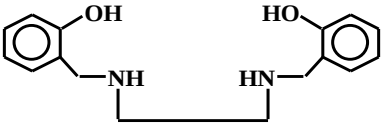
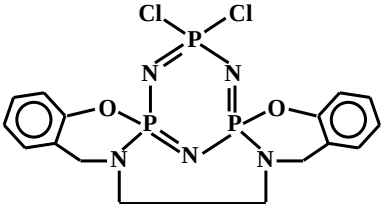
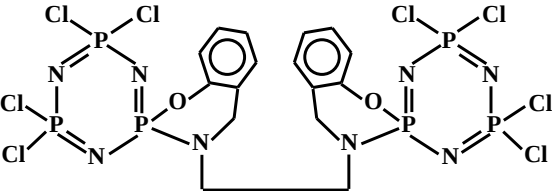
- 1 Dibenzo-*bis*-imino podand
- 1 Dibenzo-diamino podand
- 1 Kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen
- 1 Kısmen süstitüe *spiro-bino-spiro*-fosfazen
- Tamamen pirolidin süstitüe 1 *spiro-ansa-spiro*- ve 1 *spiro-bino-spiro*-fosfazen
- Tamamen piperidin süstitüe 1 *spiro-ansa-spiro*- ve 1 *spiro-bino-spiro*-fosfazen
- Tamamen morfolin süstitüe 1 *spiro-ansa-spiro*- ve 1 *spiro-bino-spiro*-fosfazen
- Tamamen DASD süstitüe 1 *spiro-ansa-spiro*- ve 1 *spiro-bino-spiro*-fosfazen

İlk olarak salisilaldehit ile 1,2-diaminoetan’ın etkileştirilmesinden elde edilen dibenzo-*bis*-imino podand $[(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{N})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$, (Schiff bazı) (**1**), NaBH_4 /boraks ile indirgenerek dibenzo-diamino podand $[(\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH})_2\text{CH}_2\text{CH}_2]$ (**2**) hazırlandı. Hekzaklorsiklotrifosfazatrien $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ ’nın dibenzo-diamino podand (**2**) ile tepkimesinden elde edilen kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro*- (**3**) ve *spiro-bino-spiro*- (**4**) fosfazenlerin heterohalkalı aminler [pirolidin, morfolin, piperidin ve 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan (DASD)] ile etkileştirilmesinden tamamen heterohalkalı amin süstitüe fosfazen türevleri (**5** ve **6**) sentezlendi. Elde edilen *spiro-ansa-spiro*- (**5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro*- (**6a-6d**) fosfazen türevlerinin yapısı element analiz, FTIR, MS ve ^1H , ^{13}C ve ^{31}P NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Bileşik (**5c** ve **6c**)’nin katı hal yapısı X-ışınları kırınım metre yöntemi ile aydınlatıldı. Fosfazen halkalarının kristallografik olarak elde edilen bağ uzunlukları ve bağ açıları ile fosfor atomlarının ^{31}P NMR kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişkiler araştırıldı. Bileşiklerin çeşitli patojen bakteri ve mayalar üzerinde antimikrobiyal aktiviteleri ve DNA ile etkileşimleri incelendi.

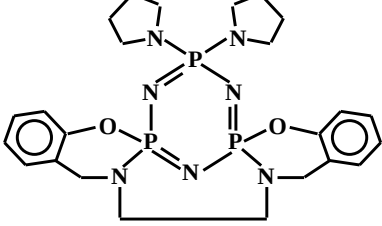
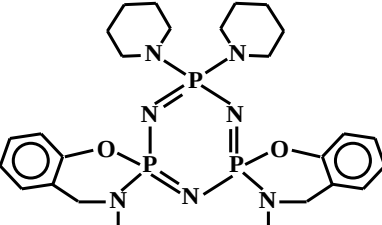
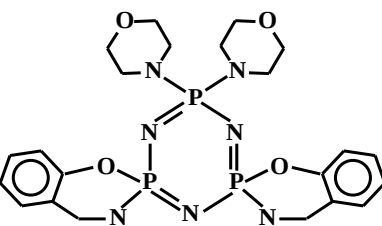
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerinin genel yapısı

Bileşiğin Genel Yapısı (Bileşiğin genel adı)	X
 Dibenzo-bis-imino podand (Schiff Bazı)	----
 Dibenzo-diamino podand	----
 spiro-ansa-spiro-Fosfazen	Cl
	
	
	
	
 spiro-bino-spiro-Fosfazen	Cl
	
	
	
	

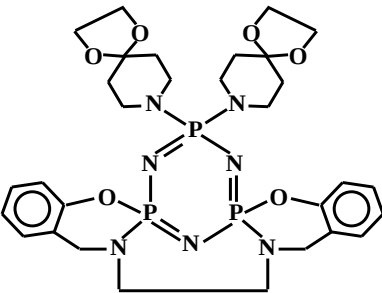
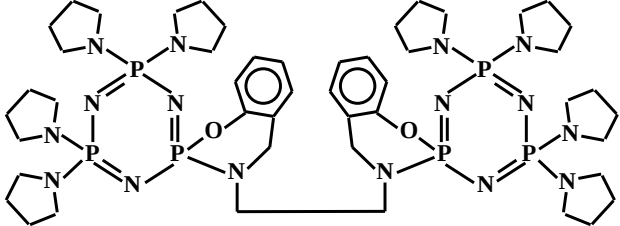
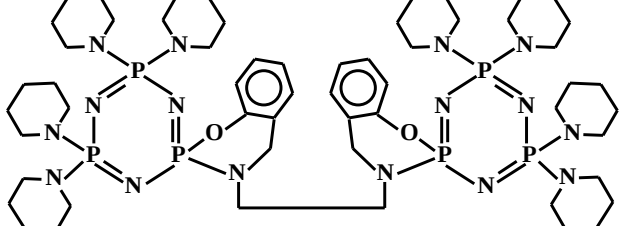
Çizelge 1.2 Sentezlenen bileşiklerin açık yapısı ve adlandırılması

Bileşik No	Açık Yapısı ve Adlandırılması
(1)	
	2-[(E)-({2-[(2-hidroksibenziliden) amino] etil} imino)metil]fenol
	N,N'-Bis(salisiliden)-1,2-etandiamin
(2)	
	2-[(2-[(2-Hidroksibenzil) amino] etil} amino) metil] fenol
	Bis[N,N'-(2-hidroksibenzil)]-1,2-diaminoetan
	2,2'-[Etan-1,2-diilbis(iminometilen)]bis[fenol]
(3)	
	<i>mezo-ansa</i> -N,N'-Etan-2,5-diamino-2,6-bis(spiro-2-oksibenzilamino))-4,4-diklorsiklo-2λ5,4λ5,6λ5-trifosfazatrien
	18,19-Dihidro-8,8-diklor-6λ5,8λ5,10λ5-6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]benzoksazafosforin
(4)	
	N,N'-etan-bis{[<i>spiro</i> -2-(2-oksibenzilamino))-4,4,6,6-tetraklorsiklo-2λ5,4λ5,6λ5-trifosfazatrien}
	3,3''-Etan-1,2-diilbis[4',4',6',6'-tetraklor-3,4-dihidrospiro[1,3,2-benzoxazaphosphorine-2,2'λ5-[4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]]

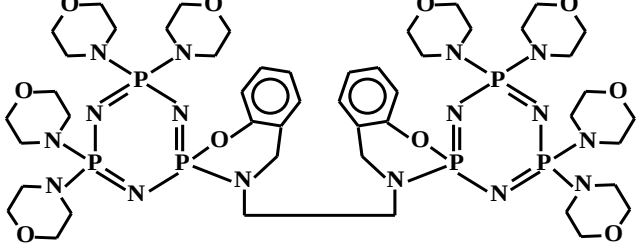
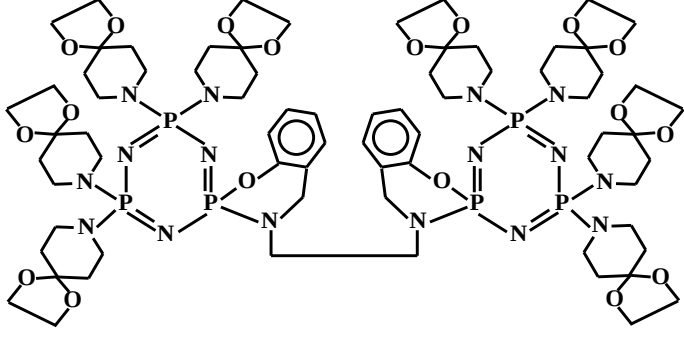
Çizelge 1.2 Sentezlenen bileşiklerin açık yapısı ve adlandırılması (devam)

(5a)	 <i>mezo-ansa-N,N'</i>-Etan-2,5-diamino-2,6-bis(spiro-2-oksibenzilamino)]-4,4-pirolidinosiklo-2λ5,4λ5,6λ5-trifosfazatrien 18,19-Dihidro-8,8-dipirolidin-1-il-6λ5,8λ5,10λ5-6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfino[2,1-b:6,7-b'] bis[1,3,2]benzoksazafosforin
(5b)	 <i>mezo-ansa-N,N'</i>-Etan-2,5-diamino-2,6-bis(spiro-2-oksibenzilamino)]-4,4-piperidinosiklo-2λ5,4λ5,6λ5-trifosfazatrien 18,19-Dihidro-8,8-dipiperidin-1-il-6λ5,8λ5,10λ5-6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfino[2,1-b:6,7-b'] bis[1,3,2]benzoksazafosforin
(5c)	 <i>mezo-ansa-N,N'</i>-Etan-2,5-diamino-2,6-bis(spiro-2-oksibenzilamino)]-4,4-morfolinosiklo-2λ5,4λ5,6λ5-trifosfazatrien 18,19-Dihidro-8,8-dimorfolin-1-il-6λ5,8λ5,10λ5-6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfino[2,1-b:6,7-b'] bis[1,3,2]benzoksazafosforin

Çizelge 1.2 Sentezlenen bileşiklerin açık yapısı ve adlandırılması (devam)

(5d)	 <i>mezo-ansa-N,N'</i>-Propan-2,6-diamino-2,6-bis(<i>spiro</i>-2-oksilbenzilamino)]-4,4-(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekano)-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien 18,19-Dihidro-8,8-bis(1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan)-1-il-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-6,10-nitrilo-16<i>H</i>,21<i>H</i>-[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7b'] bis[1,3,2] benzoksazafosforin
(6a)	 3,3''-Etan-1,2-diillbis[3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapirolidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ⁵-[4 λ⁵,6 λ⁵][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]]
(6b)	 3,3''-Etan-1,2-diillbis[3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapiperidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ⁵-[4 λ⁵,6 λ⁵][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]]

Çizelge 1.2 Sentezlenen bileşiklerin açık yapısı ve adlandırılması (devam)

(6c)	 3,3''-Etan-1,2-diillbis[3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetramorfolin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5-[4 λ^5,6 λ^5][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]]
(6d)	 3,3''-Etan-1,2-diillbis[3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetra-1,4-dioksa-8-azaspiro [4,5dekan]-1-il-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5-[4 λ^5,6 λ^5][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]]

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

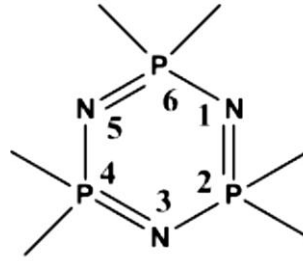
2.1 Fosfazenlerin Tarihçesi

Fosfazenler $[(N=PR_2)_n]$, $(P=N)_n$ birimlerinden meydana gelen, her bir fosfor atomunda organik, anorganik veya organometalik iki yan grup (R) içeren, düz zincirli, halkalı veya polimerik yapıda olabilen ve fosfor-azot kimyasında büyük öneme sahip bileşiklerdir. Fosfazenlerin tarihçesi yaklaşık 170 yıl geriye gitmektedir. Halkalı fosfazenler ($n=3-12$), ilk anorganik halkalı bileşiklerdir (Allen 1992; Chandrasekhar vd. 2007). Halkalı fosfazenlerden $-P=N$ biriminin üç kez tekrarlandığı hekzakilorsiklotrifosfazatrien [halkalı trimer, $(NPCl_2)_3$, $N_3P_3Cl_6$], ilk sentezlenen halkalı fosfazen bileşiği olması dolayısı ile fosfazen kimyası alanında en çok çalışılan bileşiktir. $-P=N$ biriminin dört kez tekrarlandığı oktaklorsiklotetrafosfazen [halkalı tetramer, $(NPCl_2)_4$, $N_4P_4Cl_8$] diğer en bilinen halkalı fosfazendir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N$ birimi içeren halkalı fosfazen bileşiklerine daha az rastlanılmaktadır (Jaeger ve Gleria 1998). 1834 yılında Liebig ve Rose, PCl_5 ile NH_3 'ün tepkimesinden organik çözücülerde çözünebilen beyaz kristal yapılu bir bileşik elde etmiştir. Gerhardt, Laurent, Gladstone ve Holmes ve Wichelhaus, bu bileşiğin $N_3P_3Cl_6$ kapalı formülüne sahip olduğunu belirlemiştir. Bu bileşik ile birlikte $N_4P_4Cl_8$ bileşiği de izole edilmiştir. 1897 yılında Stokes $N_3P_3Cl_6$ ve $N_4P_4Cl_8$ kapalı formülüne sahip olan bileşiklerini Şekil 2.1'de gösterilen halkalı trimerik $[N_3P_3Cl_6]$ ve tetramerik $[N_4P_4Cl_8]$ diklorfosfazenler olarak önermiştir (Stokes 1895, 1897). Ayrıca Stokes PCl_5 'in NH_3 veya NH_4Cl ile olan tepkimesinden daha büyük halkalı fosfazen bileşiklerini de izole edebilmiştir.

2.2 Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfor-azot bileşiklerinde, fosfor ve azot atomları arasında bir, iki ya da üç bağ olabilir. Bağ sayısına göre bu bileşikler, organik bileşiklere benzer şekilde, sırası ile fosfazan, fosfazen ya da fosfazin olarak adlandırılmaktadır. Zaman zaman fosfazenler, $R_2P=N$ monomerik birimlerinin organonitrillere ($RC\equiv N$) benzemesi nedeni ile fosfonitriller olarak da adlandırılmaktadır

Fosfazen bileşikleri adlandırılırken, daha elektronegatif olan N atomundan numaralandırılmaya başlanır (Şekil 2.2) (Allcock 1972).

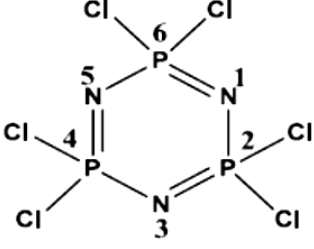
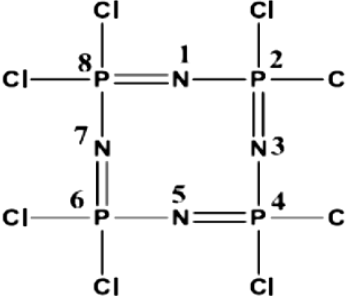


Şekil 2.2 Fosfazen bileşiklerinin numaralandırılması

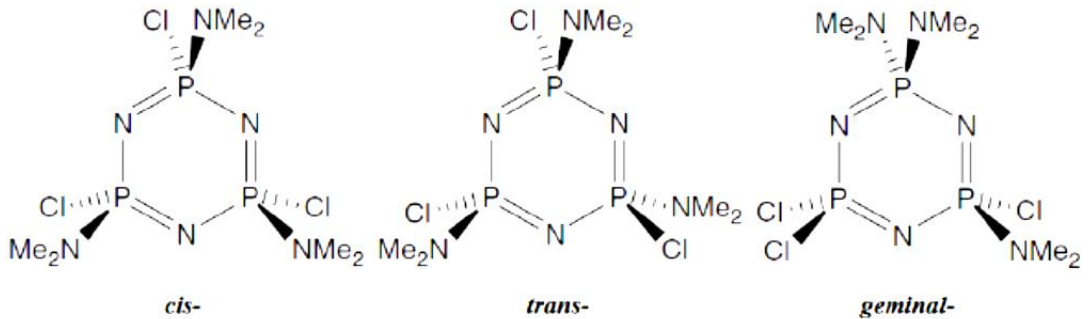
Süstitüent numaraları buna göre verildikten ve sırası ile yazıldıktan sonra süstitüent sayıları Latince olarak belirtilir. Daha sonra, $-N=P$ gruplarının sayısı Latince, ön ek olarak belirtildikten sonra fosfaza terimi yazılır. Çift bağların yeri ve Latince olarak sayıları yazılır ve sonuna $-en$ ifadesi eklenir. Halkalı fosfazenlerde, süstitüent adlandırılmalarından sonra $-siklo$ ön eki getirilir.

Fosfazen bileşiklerinde, fosforların kaç bağ yaptığı belirtilecek ise yukarıda anlatılanlara ek olarak fosfaza teriminden sonra n^m ifadesi kullanılır. Burada n , fosfor atomunun numarasını, m ise belirtilen fosforun yaptığı bağ sayısını gösterir (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1 Fosfazen bileşiklerinin adlandırılması

Molekül	Adı
	Trimer 2,2,4,4,6,6-Hekzalkorsiklotrifosfazen 2,2,4,4,6,6-Hekzalkorsiklotrifosfaza-1,3,5-trien 2,2,4,4,6,6-Hekzalkorsiklotrifosfaza-2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-1,3,5-trien
	Tetramer 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktalkorsiklotetrafosfazen 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktalkorsiklotetrafosfaza-1,3,5,7-tetraen 2,2,4,4,6,6,8,8-Oktalkorsiklotetrafosfaza-2λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵-1,3,5,7-tetraen

Fosfazen halkalarına birden fazla süstitüent bağlandığı, adlandırılmada belirtilir. Fosfazen halkasındaki aynı türden süstitüentler, aynı fosfor atomuna bağlı ise *geminal*, farklı fosfor atomuna bağlı ise *non-geminal* izomer olarak adlandırılır. *Non-geminal* izomerlerde *-cis* ve *-trans* izomerliği söz konusudur. Bu izomer türleri, adlandırmada süstitüent isminin başında *italik* olarak belirtilir (Şekil 2.3) (Allcock 1972).



Şekil 2.3 Geminal ve non-geminal (*-cis*, *-trans*) izomeri

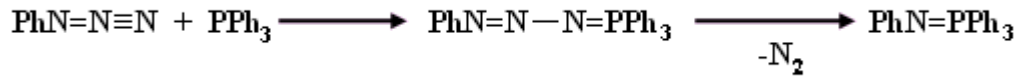
Ayrıca sübstitüentler birden fazla fonksiyonel gruba sahip ise bu sübstitüentler aynı fosfazen halkasına bağlanabildiği gibi farklı fosfazen halkalarına da bağlanabilir. Birden fazla dişli sübstitüent eğer aynı halkadaki aynı fosfor atomuna bağlanıyorsa –*spiro*, aynı halkadaki farklı fosfor atomlarına bağlanıyorsa –*ansa*, farklı halkalardaki fosfor atomlarına bağlanıyorsa –*bino* ön ekleri ile yine italik olarak belirtilir.

2.3 Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler genel olarak, düz zincirli (lineer), halkalı (siklo) ve polimerik fosfazenler olarak üçe ayrılır.

2.3.1 Düz zincirli fosfazenler

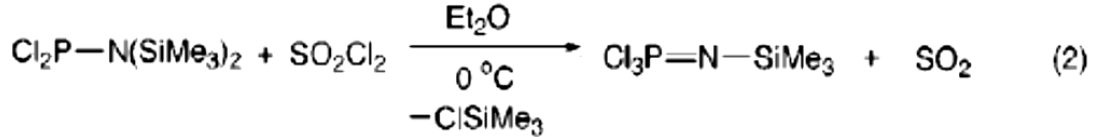
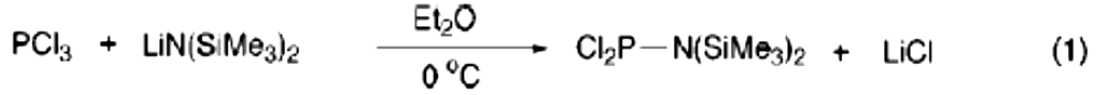
Bu gruptaki fosfazenler, fosforaniminler olarak da bilinen (R)HN=PX₃ veya X₂P(Y)-N=PX₃ (R:alkil; X:halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O, S) bileşikleridir. Bu bileşikler, geçmişten bu zamana kadar monomerik fosfazenler, λ⁵-fosfazenler, iminofosforanlar ve fosfiniminler gibi çeşitli isimler ile de anılmıştır. Fosforaniminler ilk olarak Staundinger ve Mayer tarafından 1919 yılında organik azidler ve fosfinlerin tepkimesinden elde edilmiştir (Staundinger ve Mayer 1919) (Şekil 2.4). Bu tepkime, Staundinger tepkimesi olarak da bilinmektedir. Staundinger tepkimesine göre ilk elde edilen fosforanimin X'in ve R'nin Ph olduğu Ph₃P=NPh bileşiğidir (Staundinger ve Mayer 1919).



Şekil 2.4 Staundinger Tepkimesi

Düz zincirli fosfazenlerin en bilinen örneği olan Cl₃PNP(O)Cl₂'nin sentezi için, PCl₅'in amonyum tuzları ile tepkimesinden yararlanılmış ve en uygun sonucu veren tuzun (NH₄)₂SO₄ olduğu belirlenmiştir (Emsley vd. 1971). (NH₄)₂SO₄ ve PCl₅'in kullanıldığı bu sentez yöntemi halen kullanılmaktadır. Daha sonra 1973 yılında, yine PCl₅'ten yola

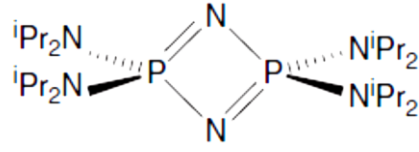
çıkılarak, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ bileşiği sentezlenmiş (Niecke ve Bitter 1973) ve 2001 yılında bu bileşiğin verimi PCl_3 çıkış bileşiği ve başka bir yöntem kullanılarak artırılmıştır (Bin Wang vd. 2001) (Şekil 2.5). Düz zincirli fosfazen $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, fosfazen polimerlerinin sentezinde kullanılmaktadır.



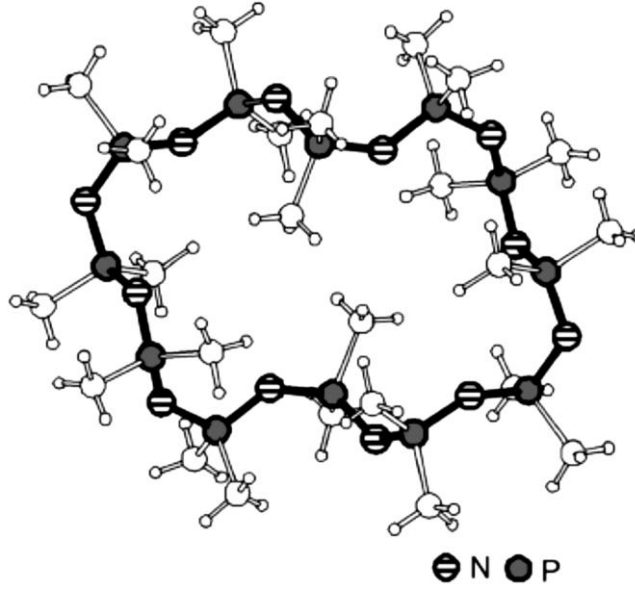
Şekil 2.5 Düz zincirli fosfazen $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ eldesi

2.3.2 Halkalı (siklo) fosfazenler

Halkalı dihalo fosfazenler $(\text{N}=\text{PX}_2)_n$ genel formülü ile gösterilmektedir (X: F, Cl ; n: 3-12). P=N biriminin üç kez tekrarlandığı heksaklorsiklotrifosfazatrien (halkalı trimerik diklorfosfazen, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) ve dört kez tekrarlandığı oktaklorsiklotetrafosfazen (halkalı tetramerik diklorfosfazen, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$), halkalı dihalo fosfazenlerin en bilinen örnekleridir. Ancak P=N birimlerinin daha fazla tekrarlandığı fosfazen halkaları da mevcuttur. Halkalı fosfazenlerin en küçük üyesi olan $[\text{N}_2\text{P}_2(i\text{-Pr}_2)_4]$ (Şekil 2.6), ilk olarak 1984 yılında sentezlenmiştir (Baceirado vd. 1984). Bilinen en büyük halkalı fosfazen olan $[\text{N}_{12}\text{P}_{12}\text{Me}_{24}]$ ise 1985 yılında sentezlenmiş ve yapısı aydınlatılmıştır (Oakley vd. 1985) (Şekil 2.7).



Şekil 2.6 Tetrakis(diizopropilamin)siklodifosfazen $[N_2P_2(i-Pr_2)_4]$

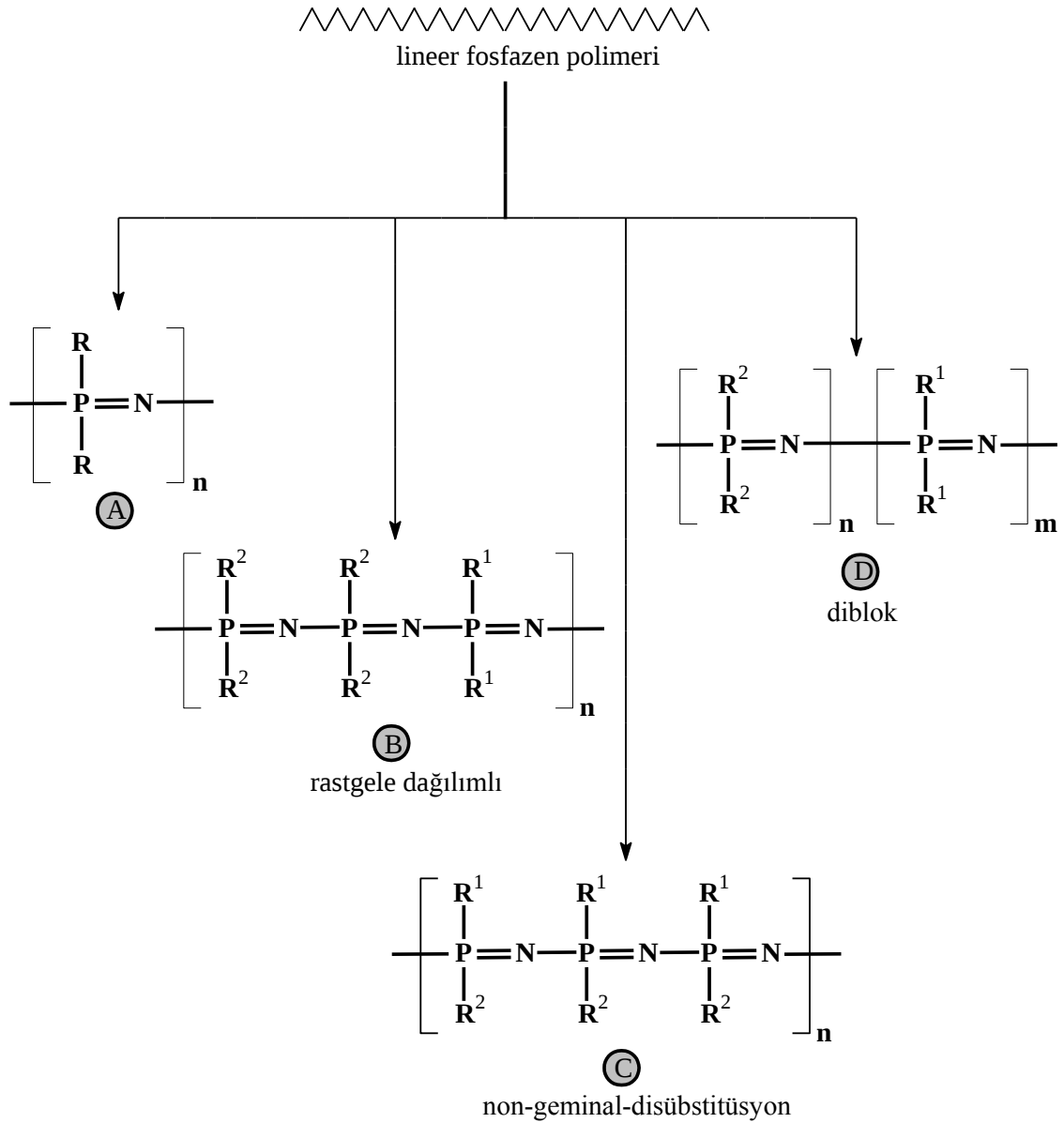


Şekil 2.7 Tetraikosametilsiklododekafosfazen ($N_{12}P_{12}Me_{24}$)' in yapısı

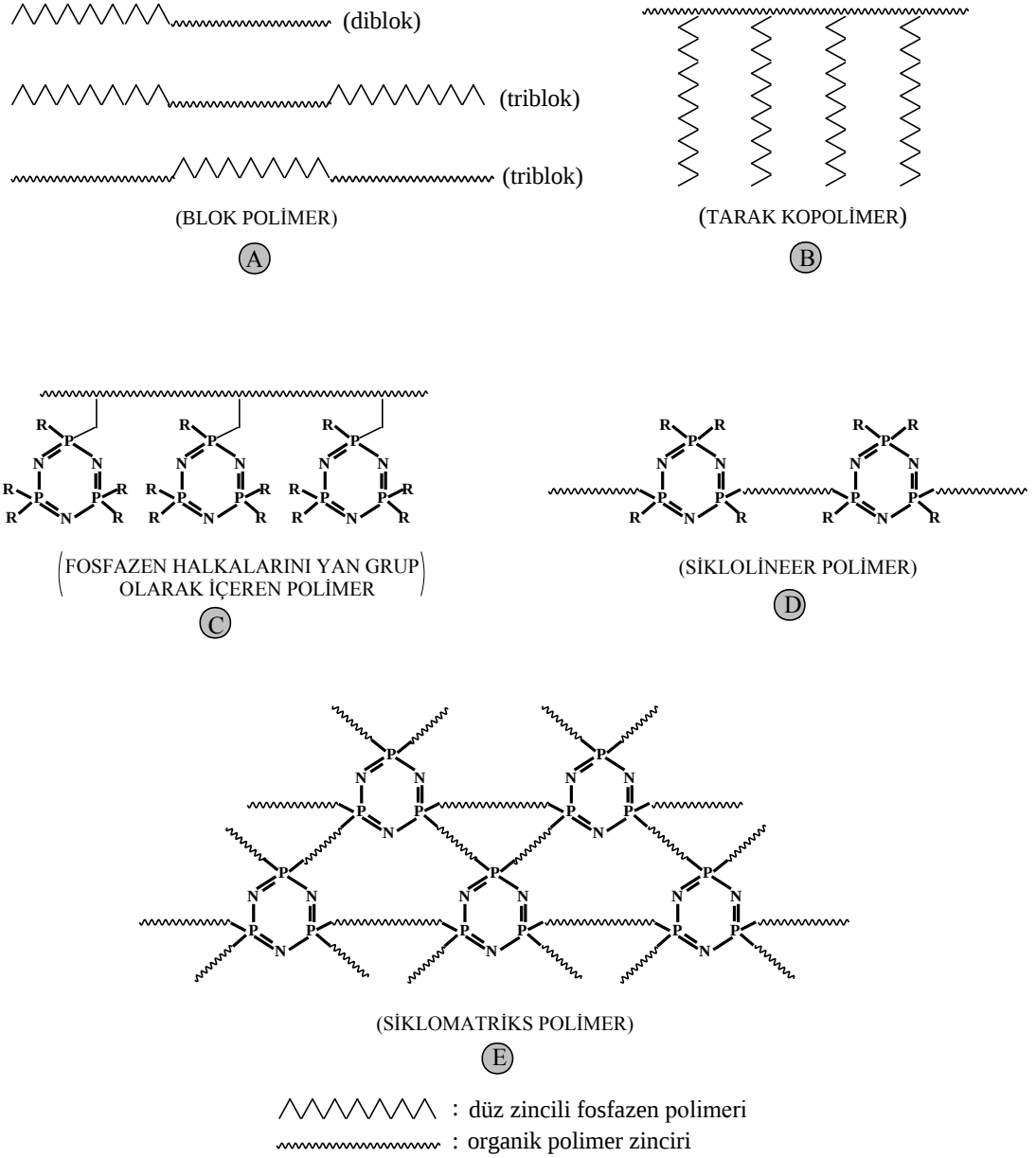
2.3.3 Fosfazen polimerleri

Fosfazen polimerleri veya polifosfazenler $\{[NPR_2]_n\}$, fosfor ve azot tekrarları içeren, her bir tekrarda organik, anorganik veya organometalik iki yan grup (R) ihtiva eden ve termal kararlılıkları yüksek, önemli bir anorganik polimer sınıfıdır (Allcock 1972, Sulkowski 2004). Mol kütlesi 2 milyon ile 10 milyon ve n değeri 100 ile 15.000 arasında değişen polifosfazen zincirinde, R grupları aynı olabileceği gibi grupların farklı olduğu fosfazen polimerleri de mevcuttur. Fosfazen polimerleri; sadece fosfazen zincirlerinden meydana gelen sistemler (düz zincirli organofosfazen polimerleri ve yıldız polimerler) ve hibrit sistemler olmak üzere iki grupta incelenmektedir. Düz zincirli fosfazen polimerlerinin normal dağılımlı (A), rastgele dağılımlı (B), non-geminal disüstitüsyonlu (C) ve diblok (D) polimerler olmak üzere değişik türleri

mevcuttur (Şekil 2.8). Hibrit sitemlerin blok polimerler (A), tarak kopolimerler (B), yan grup olarak fosfazen halkalarını ihtiva eden organik polimerler (C), siklomatriks polimerler (D), siklolineer polimerler (E) olmak üzere değişik türleri mevcuttur (Şekil 2.9) (Allcock 2003).



Şekil 2.8 Lineer fosfazen polimerleri



Şekil 2.9 Hibrit sistemler

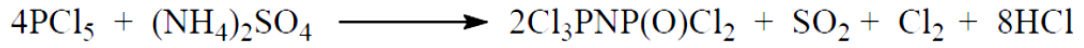
Düz zincirli fosfazen polimerlerinin ana iskeletini oluşturan P=N bağları, $d\pi-p\pi$ etkileşimleri nedeni ile oldukça kuvvetlidir. Bu tür polimerler, ana zincir anorganik olmasına rağmen yan grupların genellikle organik olması dolayısı ile pek çok organik çözücünde kolaylıkla çözünabilmektedir. Bu özellikleri nedeni ile düz zincirli fosfazen polimerleri, organik polimerlere üstünlük sağlamaktadır. Günümüze kadar bilimsel araştırma laboratuvarlarında 700 civarında düz zincirli fosfazen polimeri elde edilmiş

(Allcock 2003), bunların bir kısmı patentlenmiş, bir kısmı da ticari uygulama alanı bulmuştur. Düz zincirli fosfazen polimerlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini, fosfora bağlı olan organik, anorganik ve organometalik yan gruplar (R) belirlemekte ve polimerlerin özellikleri R gruplarına bağlı olarak elastomerlerden camlara, suda çözünebilir olanlardan çözünmeyen hidrofobik polimerlere, biyoinertlerden biyoaktif malzemelere, elektriksel yalıtkanlardan iyonik iletkenlere kadar değişebilmektedir.

2.4 Fosfazenlerin Sentezleri

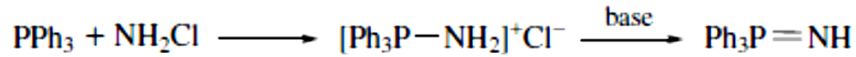
2.4.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

Düz zincirli fosfazenlerin sentezinde en bilinen yöntem, s-TCE veya klorbenzen gibi kaynama noktası yüksek olan bir çözücünde amonyum tuzlarının PCl_5 ile tepkimesidir. Bu tepkime sonucunda elde edilen ürün, $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'dir. Bu yöntemde en yüksek verim, amonyumsülfat tuzu kullanıldığında elde edilmiştir (Şekil 2.10) (Emsley 1971).



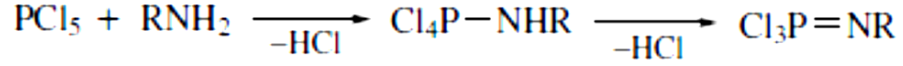
Şekil 2.10 Emsley yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi

Emsley yönteminden önce de farklı düz zincirli fosfazenler elde edilmiştir. Bunlardan bir tanesi, trifenilfosfin (PPh_3) ile amonyum klorür (NH_4Cl)'nin tepkimesi sonucunda oluşan ürünün, HCl kaybetmesi ile elde edilmiştir (Şekil 2.11) (Sisler vd. 1960).



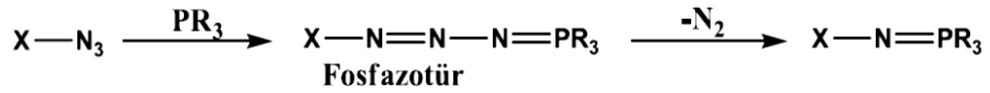
Şekil 2.11 Sisler yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi

Daha benzer bir ürün Chapman ve arkadaşları tarafından farklı bir yöntem ile elde edilmiştir (Şekil 2.12) (Chapman vd. 1961)

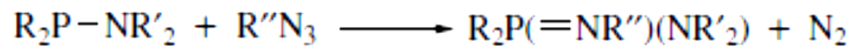
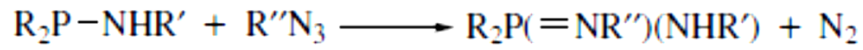
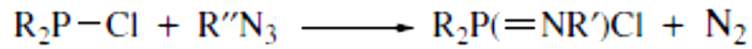
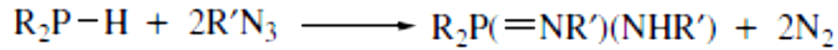


Şekil 2.12 Chapman yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi

Başta Paciorek ve Kratzer olmak üzere farklı araştırmacılar tarafından, Staudinger'in kullandığı yöntem (Şekil 2.13)'e benzer şekilde, çeşitli düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.14) (Staudinger 1921, Paciorek ve Kratzer 1966).

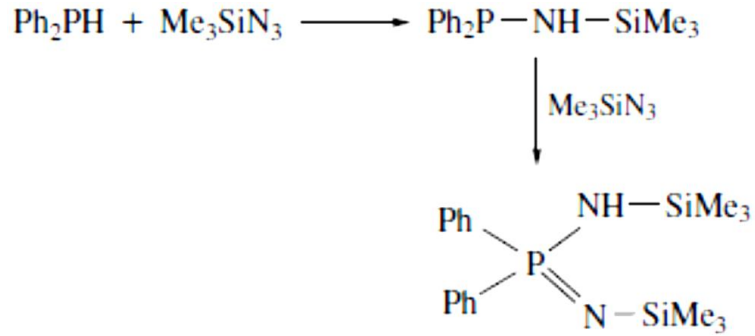


Şekil 2.13 Staudinger yöntemi ile düz zincirli fosfazen sentezi



Şekil 2.14 Staudinger yöntemi ile elde edilen düz zincirli fosfazenler

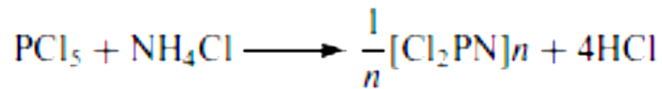
Benzer bir yöntem ile sililazotür kullanılarak, azot üzerinden silillenmiş düz zincirli fosfazen bileşiği elde edilmiştir (Şekil 2.15) (Paciorek ve Kratzer 1966).



Şekil 2.15 Azot üzerinden silillenmiş düz zincirli fosfazen sentezi

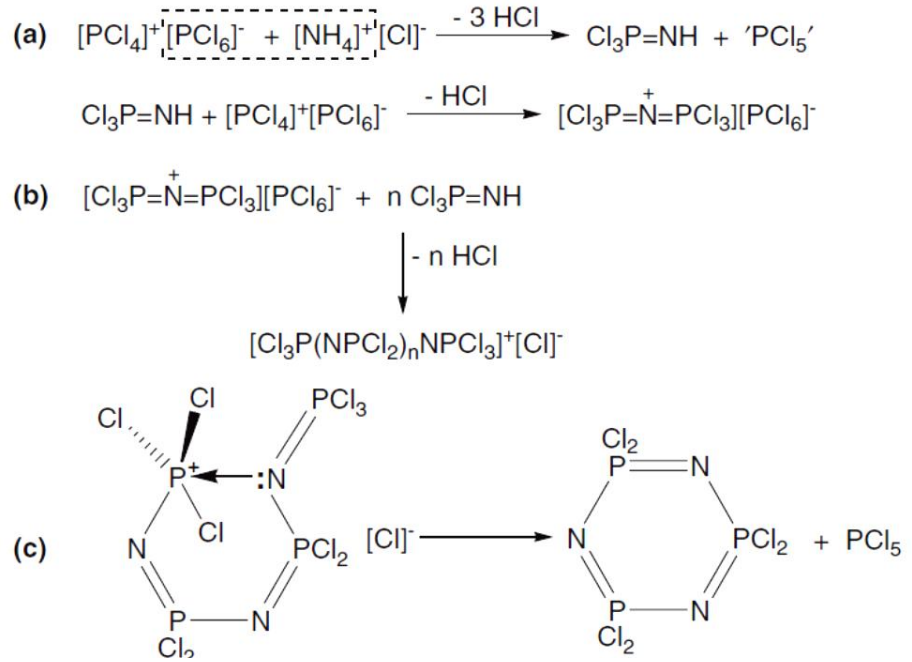
2.4.2 Halkalı (siklo) fosfazenlerin sentezi

Halkalı fosfazenler, 1832’de ilk sentezlenmelerinden bu yana 1,1,2,2 tetrakloro etan gibi kaynama noktası yüksek halojenli organik çözücülerde amonyum tuzları ve PCl_5 ’in tepkimesinden elde edilmektedir. Bu tepkimede 6- ve 8-üyelî fosfazen halkaları daha yüksek verimde elde edilirken, daha fazla üyelî halkaların ve polimerlerin oluşumu da söz konusudur (Şekil 2.16) (Schenk ve Römer 1924).



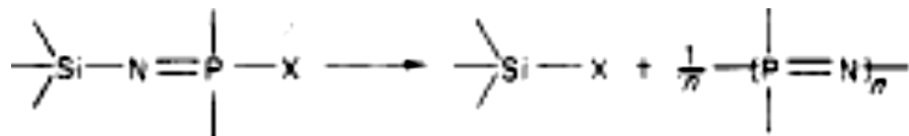
Şekil 2.16 Halkalı fosfazen sentezi

Halkalı fosfazenlerin bu yöntemle göre sentezlenmesinde 3 basamakta gerçekleşen siklokondenzasyon mekanizması geçerlidir. Bu mekanizmaya göre 1. basamakta $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$ tuzu oluşmakta, 2. basamakta zincir büyümesi gerçekleşmekte ve son basamakta halka kapanması ile 6-üyelî fosfazen halkası $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ oluşmaktadır (Şekil 2.17). Son basamakta halka kapanması gerçekleşmeksizin tepkimenin bir basamak daha devam etmesi sonucu $[\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8]$ oluşmaktadır.



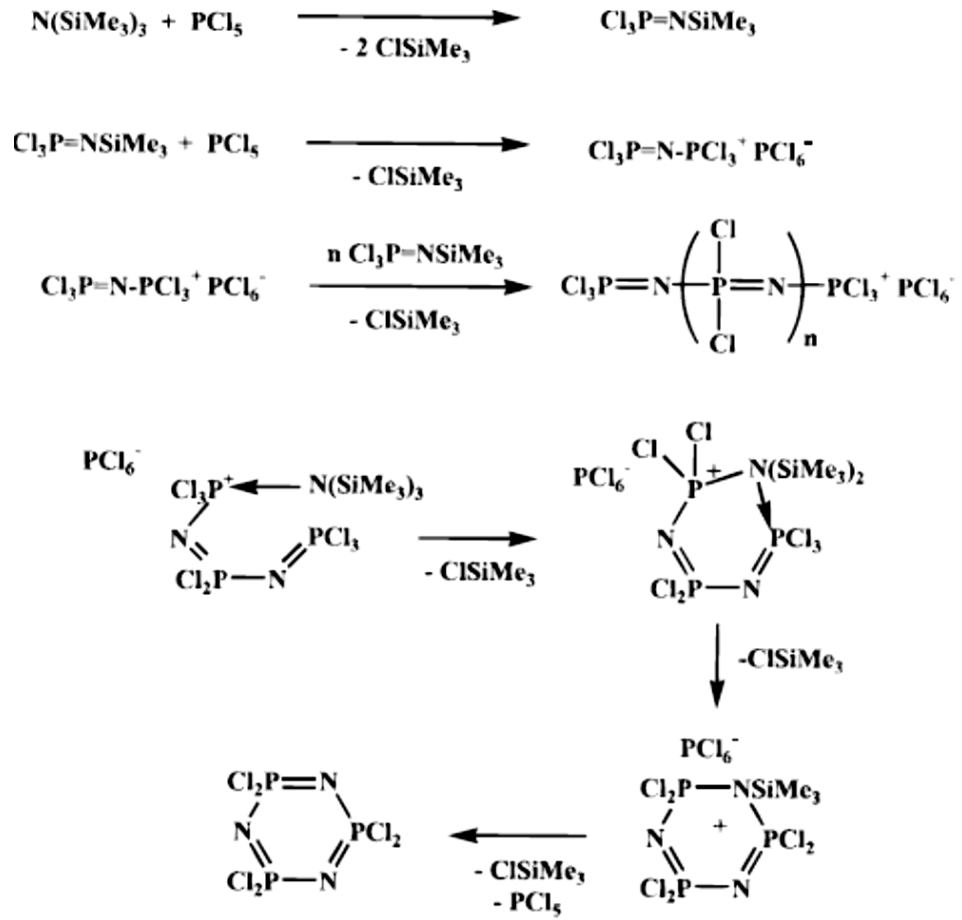
Şekil 2.17 Amonyum klorür ve PCl_5 'in siklokondenzasyonu ile $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ sentezi

Halkalı fosfazenlerin sentezlenmesinde amonyum tuzları dışında N-Si bileşikleri de kullanılabilir (Şekil 2.18). Bu tepkimeler sonrasında amonyum tuzlarından fosfazen bileşiklerinin hazırlanmasına benzer şekilde farklı büyüklükteki fosfazen halkaları ve düz zincirli fosfazenler elde edilmektedir (Allcock 1972).



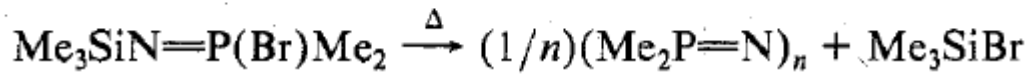
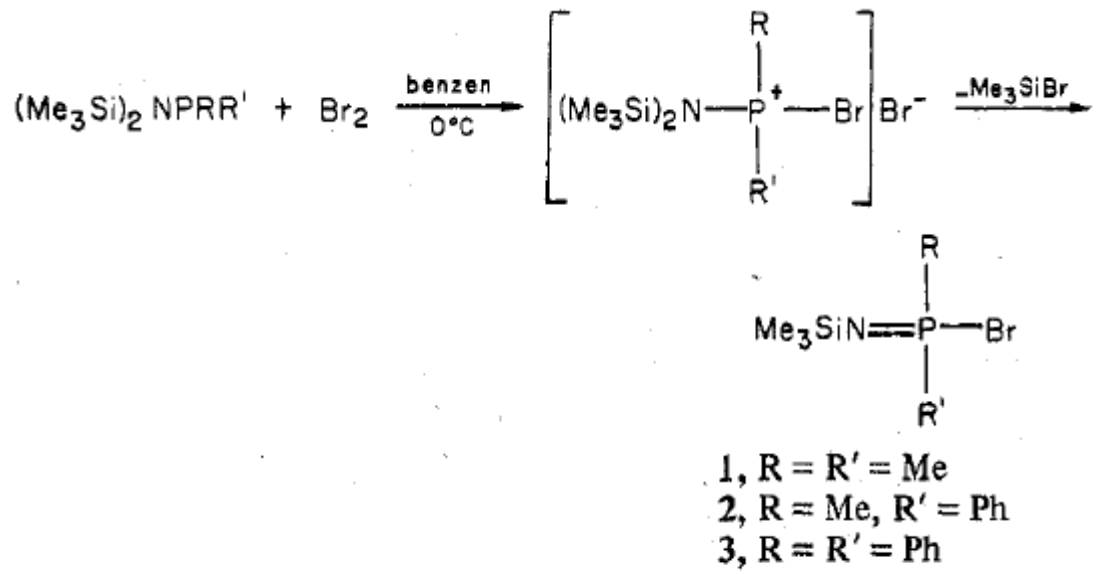
Şekil 2.18 N-Si bileşikleri ile fosfazen sentezi

Metilenklorürde $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ ve PCl_5 'in tepkimesinden yine sırası ile tuz oluşumu, zincir büyümesi ve halka kapanması sonrasında 6-üyelî halka $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ öncelikli olarak elde edilirken, halka kapanmadan zincir büyümesi devam ederek daha büyük halkalar, oligomerler ve polimer de oluşmuş ve tepkime süresi ve sıcaklık gibi parametreler değiştirilerek bu ürünlerin verimleri değiştirilebilmiştir (Şekil 2.19) (Allcock 1999).



Şekil 2.19 N(SiMe₃)₃ ve PCl₅'ten yola çıkılarak [N₃P₃Cl₆] sentezi

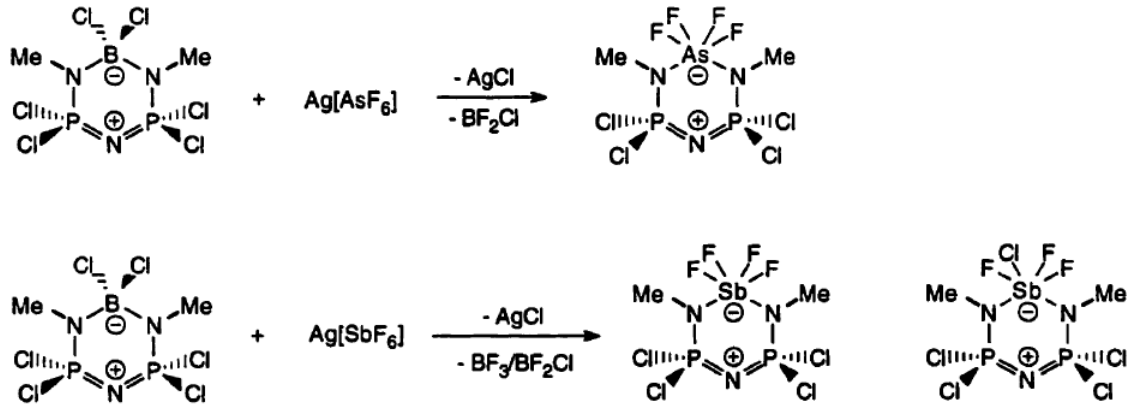
N-Si bileşiklerinden fosfazen eldesinde, çıkış bileşikleri değiştirilerek doğrudan süstitüe fosfazen halkaları, oligomerleri ve polimerleri de elde edilmiştir (Şekil 2.20). (Wisian-Nielson ve Nielson 1980).



Şekil 2.20 Doğrudan süstitüe fosfazen sentezi

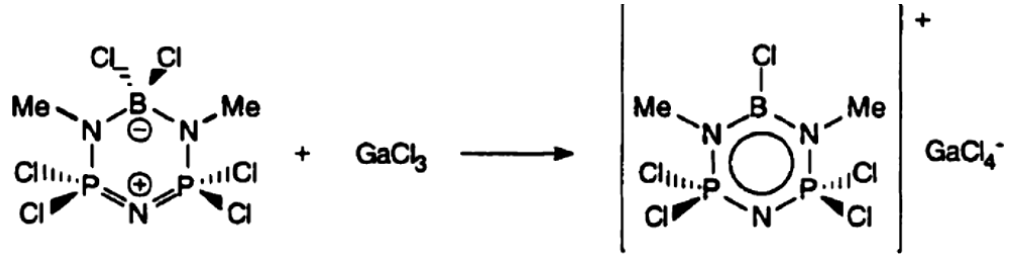
Doğrudan süstitüe halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezlenmesine ilişkin bir diğer sentez yöntemi, Bezman tuzu ($[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NP}(\text{NH}_2)\text{Ph}_2]^+\text{Cl}^-$)'nin kullanımını içeren ve şekil 2.21'de verilen yöntemdir. (Allcock 1972).

Halkasında bor içeren boratofosfazenler, çeşitli gümüş tuzları ($\text{Ag}[\text{MF}_6]$; M:As,Sb) ile süstitüsyon tepkimeleri verebilmektedir. Süstitüsyon sonucunda BF_2Cl gazı ve AgCl açığa çıkarken As ya da Sb içeren heterofosfazen halkaları oluşmaktadır (Şekil 2.23).



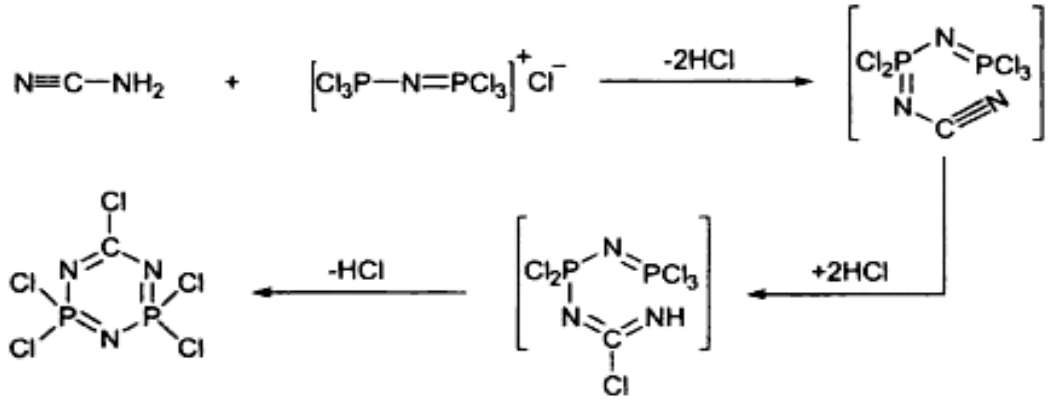
Şekil 2.23 Boratofosfazenin gümüş tuzları ile süstitüsyon tepkimesi

Boratofosfazenlerin GaCl_3 ile verdiği GaCl_4^- tuzları (Şekil 2.24) (Gates vd. 1994), bazı 3A grubu elementlerinin halojenürleri ile süstitüsyon tepkimeleri vermektedir.



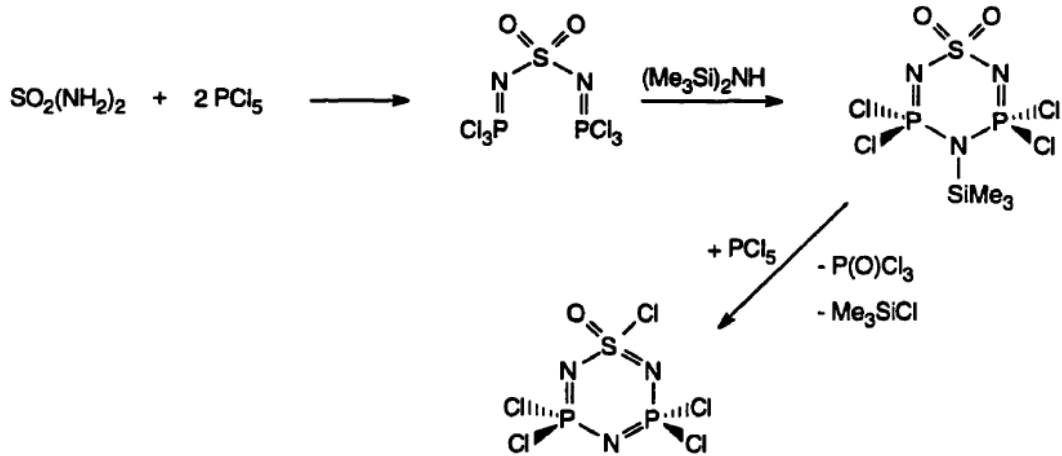
Şekil 2.24 Boratofosfazenin GaCl_3 ile tepkimesi

Halkada karbon içeren, karbofosfazenler, boratofosfazene benzer şekilde, $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3]\text{Cl}$ bileşiğinin (Becke-Goehring 1963) siyanamid (NCNH_2) ile tepkimesinden elde edilmektedir (Şekil 2.25) (Fluck vd. 1975).



Şekil 2.25 Karbofosfazen sentezi

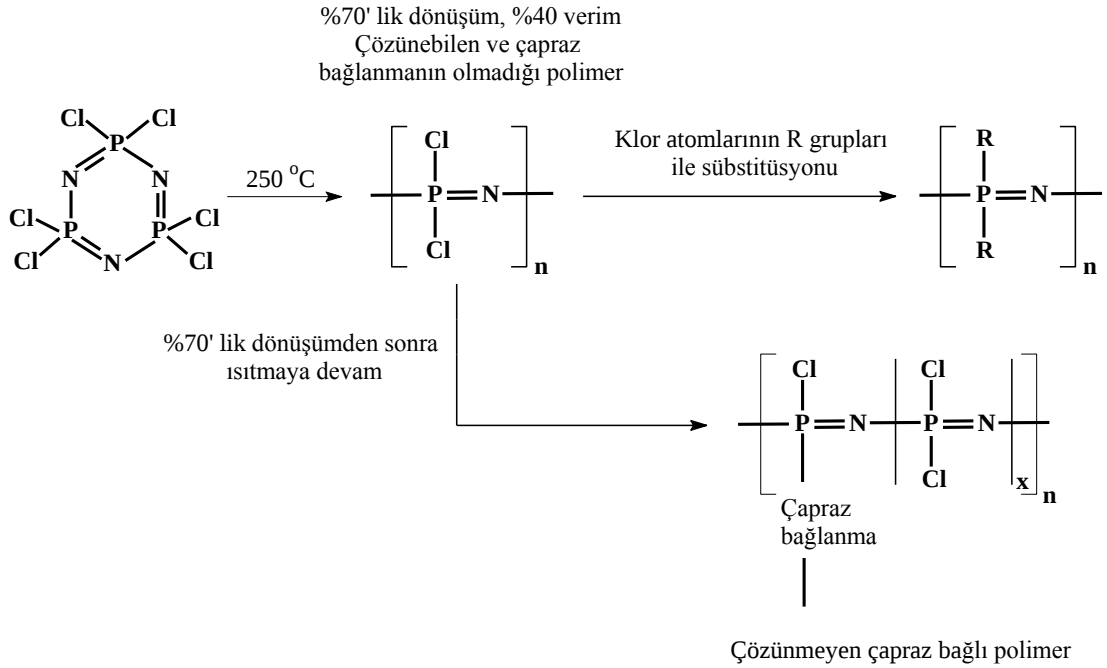
Halkada kükürt içeren ve kükürtün yükseltgenme sayısının 4 olduğu tiyofosfazen, PCl_5 ve $\text{S}(\text{NSO})_2$ 'nin tepkimesinden elde edilmiştir (Roesky 1972). Bir tiyofosfazen türevi olan ve daha yaygın olarak bilinen tiyonilfosfazen bileşiği ilk olarak 1972 yılında $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_2=\text{SO}_2\text{Cl}$ 'nin ısıtılması ile düşük verimde sentezlenmiş, $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}=\text{PCl}_3]\text{PCl}_6$ ve sülfamit ($\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$)'nin siklokondenzasyon tepkimesinden yüksek verimde elde edilmiştir (Şekil 2.26) (Lin vd. 1972)



Şekil 2.26 Lin yöntemi ile tiyonil fosfazen sentezi

2.4.3 Polifosfazenlerin sentezi

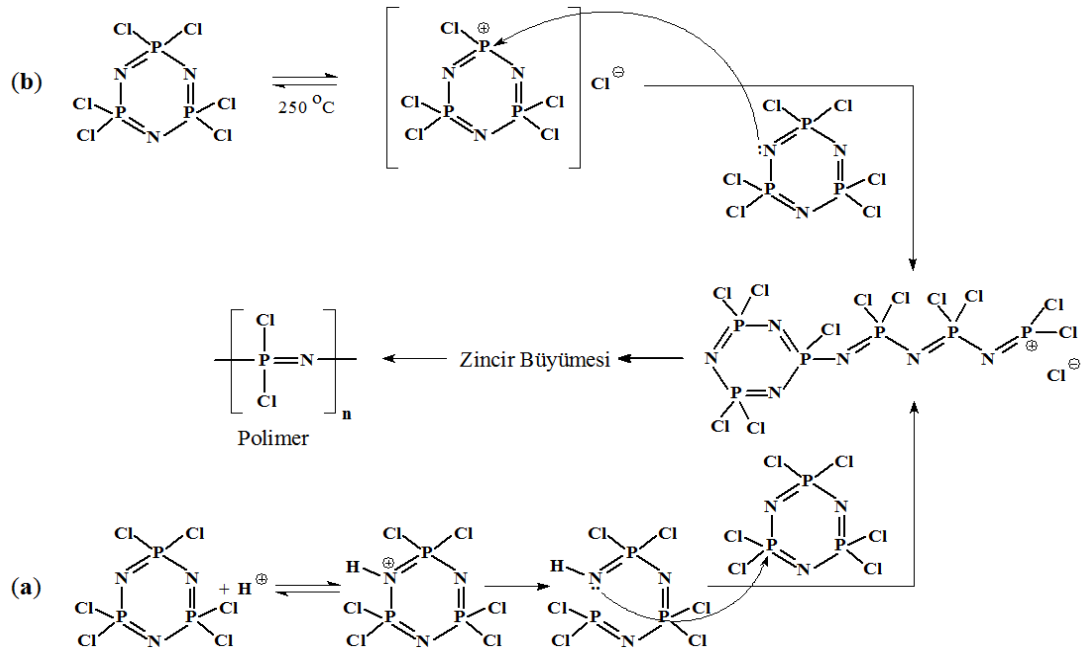
İlk fosfazen polimeri, 1897 yılında Stokes tarafından şekil 2.1’de verilen tepkime sonucunda elde edilen halkalı bileşiklerin ayrı ayrı ısıtılması ile sentezlenmiştir. Ancak, organik çözücülerde çözünmediğinden o zamanlarda “inorganic rubber” olarak isimlendirilen bu polimerler için uygulama alanı bulunamamış ve 1960 yılına kadar fosfazen polimerlerinin sentezi ile ilgili olarak herhangi bir çalışma yapılmamıştır. Allcock ve çalışma arkadaşları 1960 yılının ortalarında 250 °C’ta halkalı trimerik diklorfosfazenin $[N_3P_3Cl_6]$ termal yol ile halka açılması polimerizasyon (ring opening polymerization, ROP) tepkimesi ile poli(diklorfosfazen)’i elde etmiş ve poli(diklorfosfazen)’in süstitüsyon tepkimeleri ile poliorganofosfazenleri sentezlemiştir (Şekil 2.27) (Allcock ve Kugel 1965). Ayrıca Stokes tarafından elde edilen ve “inorganic rubber” olarak adlandırılan fosfazen polimerlerinin çapraz bağlı polimerler olduğu da anlaşılmıştır. O zamandan bu zamana kadar birçok endüstriyel uygulamalarda kullanılan yaklaşık 700 farklı organofosfazen polimeri elde edilmiştir. Ancak bu tepkime şartlarında (250 °C’ta erime ile), polimer zincirindeki çapraz bağlanmalardan dolayı polimerin mol kütlesinin ve dispersliğinin kontrol edilmesi zor olmuştur. Çapraz bağlanmalar ise çözünürlüğü az olan ve kullanım alanı bulunmayan polimer oluşumuna neden olarak monomerin daha yüksek oranda istenen polimere dönüşümüne engel olmuştur (Mujumdar vd. 1990). Çapraz bağlı polimer oluşumunu önlemek için tepkimenin %70’lik polimer dönüşümünden önce sonlandırılması gerekmektedir. Bu nedenle tepkime sonucu izole edilen çözünür polimer oranı %40’tan daha düşüktür (Şekil 2.27) (Carriedo vd.2003).



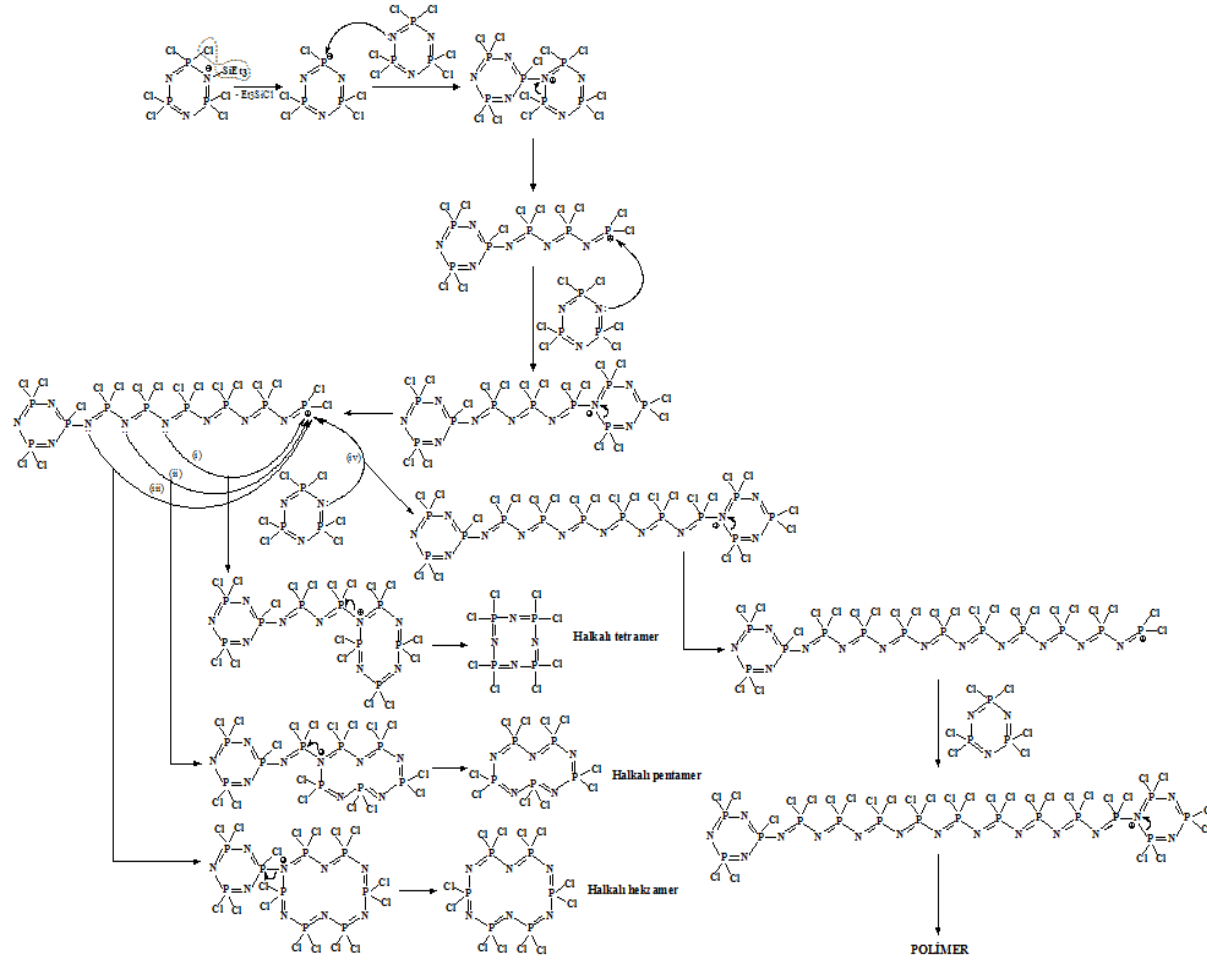
Şekil 2.27 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta $[N_3P_3Cl_6]$ 'nın ROP tepkimesi

Fosfazen polimerlerinin sentezinde çeşitli yöntemler geliştirilmiş, ancak deneyler yüksek sıcaklıklarda yapıldığından polimerin mol kütlelerinin kontrolü zor olmuş ve geniş mol kütle dağılımına sahip polimerler elde edilmiştir (Wisian-Neilson ve Neilson 1980, Neilson ve Wisian-Neilson 1988, Montague ve Matyjaszewski 1990, D'Halluin vd. 1992). Bazı Lewis asitlerinin $[BCl_3]$ (Sennett vd. 1986) veya $AlCl_3$ (Sohn vd. 1995)], kullanılması ile katalizlenen ROP tepkimelerinin sıcaklığı ancak $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'a kadar düşürülmüştür (Tun vd. 2011). Fosfazen polimerlerinin sentezlenmesinde halen ROP tepkimesi kullanılsa da, polimerleşmede Lewis asit katalizörlerinin etkisinin az olması, katalizör geri kazanım proseslerinin yetersiz kalması ve bu katalizörler ile genel bir sonuca varılamaması (Allcock 1972), bu alanın daha detaylı bir şekilde araştırılmasını gerektirmiş ve 1965'ten bu yana birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Örneğin Magill ve çalışma arkadaşları, 1,2,4-triklorbenzende yönlendirici (promoter) olarak kalsiyum sülfat dihidrat ve katalizör olarak sülfamik asit kullanarak halkalı trimerik diklorfosfazenin $[(NPCl_2)_3]$ polimerleşme zamanını $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta 1 saate kadar düşürmüştür. Carriedo ve arkadaşları ise aynı tepkime şartlarını kullanarak $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ta 3.5 saatte PCl_5 ve NH_4Cl 'den direkt olarak poli(diklorfosfazen)i sentezlemiş, ancak elde edilen polimerin yüksek mol kütlelerine sahip olduğunu bulmuştur (Mujumdar vd. 1990).

ROP tepkimesinin mekanizması için Emsley (Emsley vd. 1972) ve Allcock (Allcock 1972, 2003) tarafından önerilen iki öneri söz konusudur (Şekil 2.28). Emsley'in mekanizmasında (Şekil 2.28.a), başlangıçta $[N_3P_3Cl_6]$ 'nın azot atomu protonlanmaktadır. Protonlanma azot ve ona komşu olan fosfor atomu arasındaki bağı zayıflatarak kırmakta ve fosfazenyum katyonu oluşmaktadır. Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin başka bir $[N_3P_3Cl_6]$ halkasına atağı ile polimerizasyon başlamaktadır. Daha fazla kabul gören ve Allcock tarafından önerilen mekanizmaya (Şekil 2.28.b) göre $[N_3P_3Cl_6]$ 'nın ROP mekanizmasının fosfor atomu üzerindeki bir klor atomunun iyonlaşması ile $[N_3P_3Cl_5]^+$ katyonik ara ürününün oluşması ve bu katyonik türün $[N_3P_3Cl_6]$ 'ya elektrofilik atağı üzerinden yürüdüğü ifade edilmiştir. Ancak, $[N_3P_3Cl_5]^+$ katyonik türünün varlığına ilişkin herhangi bir delil bulunamamıştır. $[N_3P_3Cl_6]$ 'nın katyonik türevlerine oldukça nadir rastlanmaktadır ve $[N_3P_3Cl_6]$ 'dan bir klorür iyonunun uzaklaştırılması ile $[N_3P_3Cl_5]^+$ katyonunu elde etmek için birçok denemeler yapılmıştır. Fakat, $[N_3P_3Cl_6]$ 'nın düşük bazik karakteri [benzende $pK=-6$ (Feakins vd. 1965)], klor iyonu koparılması için oldukça güçlü Lewis veya Brønsted asiti gerektirmektedir (Heston vd. 2004, 2005, Gonsior 2006). $[N_3P_3Cl_5]^+$ katyonik türünün varlığını ispatlamak için Bilge tarafından $[Et_3Si(HCB_{11}H_5Br_6)]$ karboran bileşiği kullanılarak $N_3P_3Cl_6$ halkasının N-trietilsilillenmiş türevi $[Et_3Si(N_3P_3Cl_6)][CHB_{11}H_5Br_6]$ hazırlanmış, bu bileşik oda sıcaklığında $N_3P_3Cl_6$ monomerinin o-diklorbenzen (ODCB)'deki ROP tepkimesi ile düz zincirli poli(diklorfosfazen) bileşiğinin sentezinde ön katalizör olarak kullanılmış ve NMR spektroskopisi ile polimerizasyonun ilerleyişi takip edilmiştir (Bilge 2011). ^{31}P NMR spektrumunda polimer zinciri üzerinde, büyüyen polimer zincirleri ve sonlanma grupları görülebilmiş, polimerleşme sırasında $N_3P_3Cl_6$ halkasından daha büyük halkaların (halkalı tetramer, pentamer, hekzamer ve heptamer) oluştuğu ve $[N_3P_3Cl_5]^+$ katyonunun varlığı tespit edilmiştir. Bu bulgulardan yararlanılarak $N_3P_3Cl_6$ monomerinin ROP tepkime mekanizması aydınlatılmıştır (Şekil 2.29) (Bilge 2011).



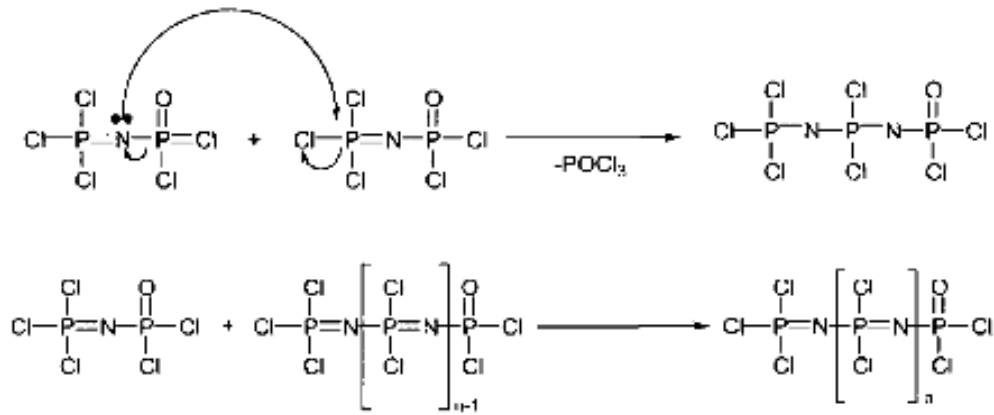
Şekil 2.28 Emsley ve Allcock tarafından önerilen $[N_3P_3Cl_6]$ 'nın ROP mekanizması



Şekil 2.29 Oda sıcaklığında $[N_3P_3Cl_6]$ 'nin ROP mekanizması

ROP tepkimesi için gerekli sıcaklığın düşürülmesine yönelik katalizör araştırılması (Bilge 2010) ve verimliliğin artırılması çalışmalarının yanı sıra, çeşitli fosfazen monomerlerinin katılma ve kondenzasyon tepkimelerinden elde edilmesi ile ilgili çalışmalar da halen devam etmektedir.

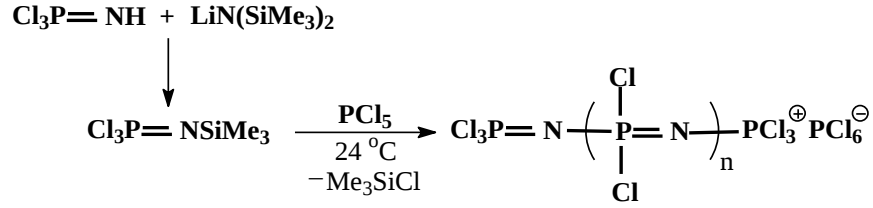
Düz zincirli fosfazen, $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'nin 240°C 'ta kendine katılırken, POCl_3 birimlerini kaybederek polimerleşmesi ile de polifosfazenler elde edilmiştir. Düz zincirli fosfazen üzerindeki azot, diğer bir fosfazen molekülündeki fosfor atomuna nükleofilik olarak saldırır ve bu sırada oluşan dimerik yapıdan bir POCl_3 biriminin ayrılması gerçekleşir. Bu tepkimenin devam etmesi ile oluşan oligomerler de birbirlerine bu şekilde katılır ve fosfazen polimerlerini oluştururlar (Şekil 2.30) (De Jaeger ve Gleria 1998).



Şekil 2.30 $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'nin kondenzasyon polimerleşmesi ile polifosfazen oluşması

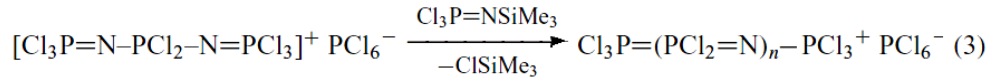
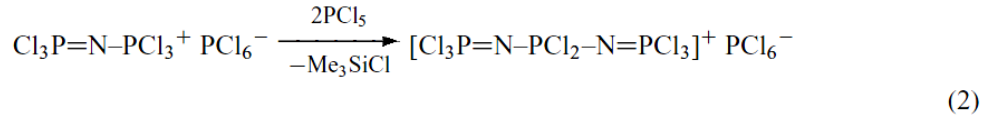
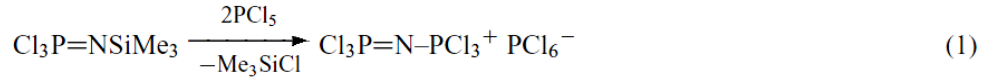
Son yıllarda yapılan çalışmalarda triklor(trimetilsilil)fosforanimin ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$) bileşiğinin oda sıcaklığında polimerleştirilmesi ile poli(diklorfosfazen)in sentezi gerçekleştirilebilmiştir (Şekil 2.31) (Honeyman vd. 1995, Allcock vd. 1996, Allcock vd. 1999). Bu yöntem ile katı halde veya çözeltide poli(diklorfosfazen) ve poli(alkil/arilfosfazen) bileşikler sentezlenmiş ve polimerlerin mol kütlesi monomer-başlatıcı oranının değiştirilmesi ile kontrol edilebilmiştir. Ancak, sadece laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen bu yöntem, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ ile PCl_5 'in tepkimesinden elde edilen N-sililfosfinimin monomerinin çok saf olmasını gerektirdiğinden ve $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ bileşiğinin çok pahalı olmasından dolayı ticari olarak uygulanamamıştır (Şekil 2.31).

Monomer ilk sentezlendiğinde %20, daha sonraki çalışmalarda %60 ve son olarak %80 verim ile sentezlenmiştir (Wang vd. 2002).



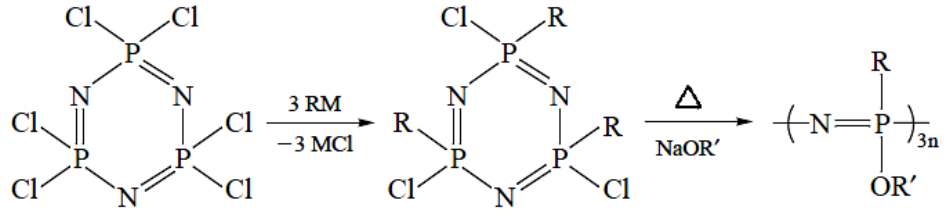
Şekil 2.31 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ bileşiğinden poli(diklorfosfazen) sentezi

Düz zincirli poli(diklorfosfazen)'i sentezlemek için diğer bir yöntem, oda sıcaklığında $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ ile PCl_5 'in kondenzasyon polimerleşmesidir (Şekil 2.32) (Honeyman 1995).



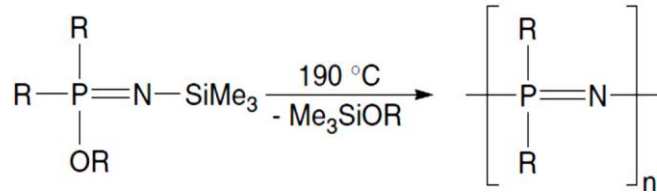
Şekil 2.32 $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ 'nin kondenzasyon polimerleşmesi ile polifosfazen sentezi

Fosfazen polimerleri sadece tamamen klorlanmış şekilde elde edilmez. Sübstitüe fosfazen halkalarından ya da düz zincirli monomerlerden doğrudan sübstitüe fosfazen polimerleri elde edilebilir. Bu fosfazen polimerleri bir ya da daha fazla sübstituent içerebilir. Fosfazen polimerlerinin, alkil ya da alkil grupları ile sübstitüsyon tepkimeleri oldukça zordur. Bu nedenle aril ya da alkil sübstitüe fosfazen polimerleri, halka açılması polimerleşmesinden önce halkanın arillenmesi ya da alkillenmesi veya düz zincirli monomerlerin polimerleşmesi ile elde edilebilir. Örneğin heksazklorosiklofosfazenin organometalik bileşikler ile alkillendikten sonra sodyumalkoksitler ile ısıtılmasından doğrudan alkil veya aril sübstitüe fosfazen polimerleri elde edilmiştir (Şekil 2.33).



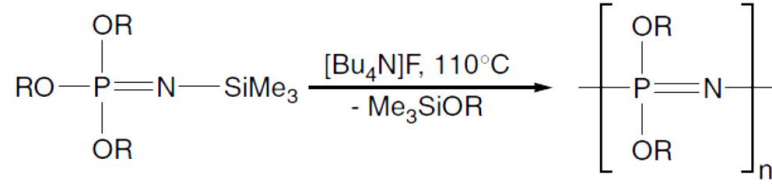
Şekil 2.33 Doğrudan alkil ve aril süstitüe fosfazen polimerlerinin sentezi

Doğrudan aril ya da alkil süstitüe fosfazen polimerlerinin sentezlenmesine diğer bir örnek, düz zincirli monomerlerin kullanımına dayanan yöntemdir (Şekil 2.34) (Wisian-Neilson ve Neilson 1980).



Şekil 2.34 Doğrudan alkil ve/veya aril süstitüe fosfazen polimerlerinin düz zincirli monomerlerinden sentezi

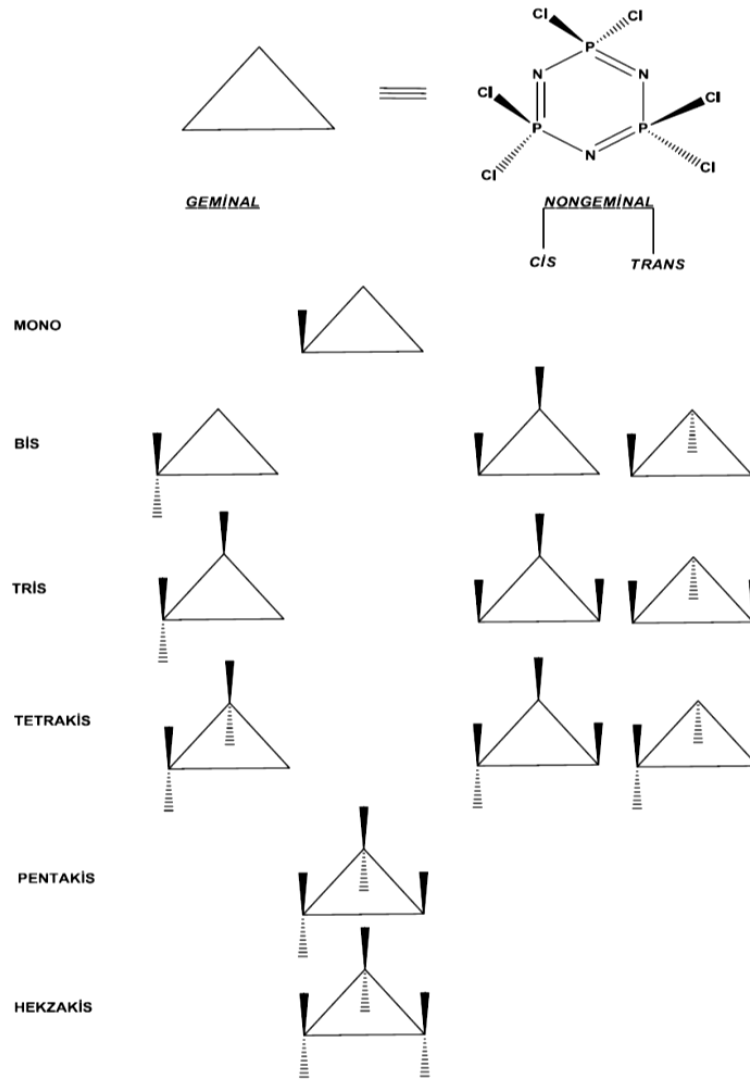
Doğrudan süstitüe alkoksit ve/veya ariloksit süstitüe fosfazen polimerlerinin sentezlenmesinde kullanılan yöntem, fosfazen polimerinin süstitüsyon tepkimeleri ile alkoksit ve/veya alkoksit süstitüe fosfazen polimerlerinin sentezlenmesi için alternatif bir yöntemdir. Öncelikle alkoksit ve/veya ariloksit süstitüe düz zincirli fosfazen monomerinin sentezlendiği ve bu monomerin $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ tuzu ile polimerleşme tepkimesinin başladığı bu yöntem ile $(\text{Me})_3\text{SiOR}$ gruplarının ayrılması ile doğrudan süstitüe fosfazen polimeri elde edilmiştir (Şekil 2.35) (Montague ve Matyjaszewski 1990).



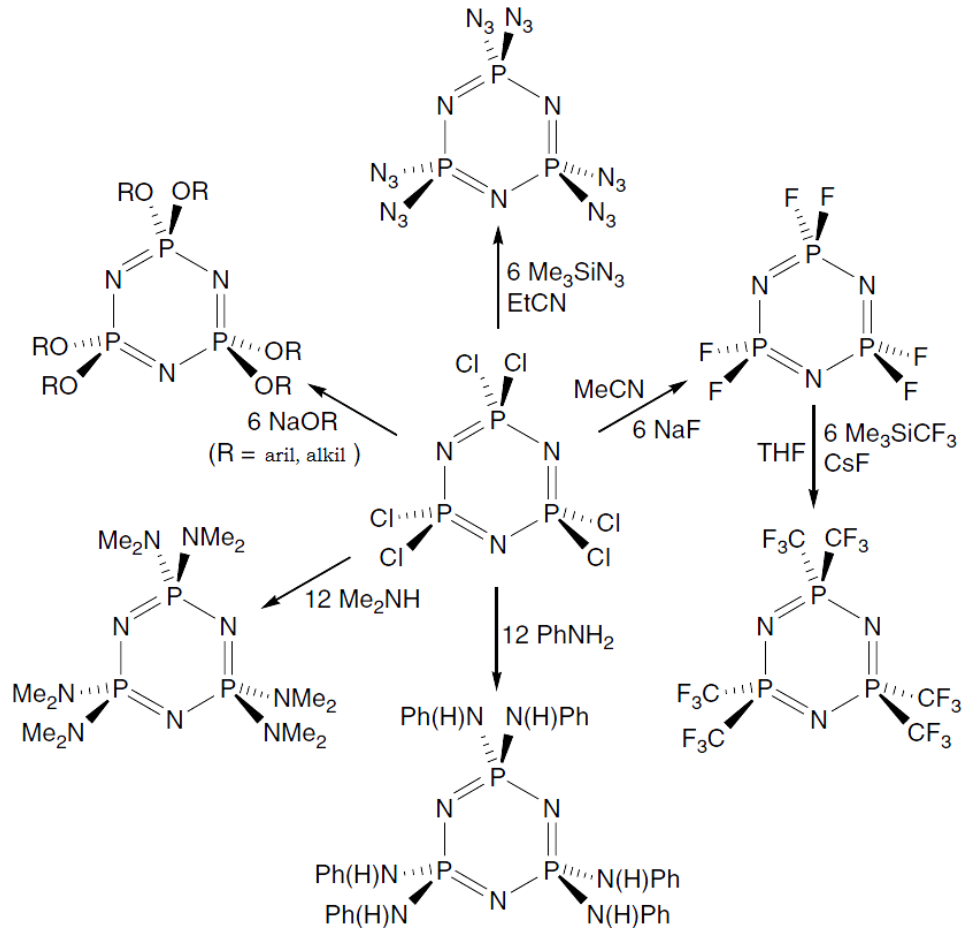
Şekil 2.35 Doğrudan alkiloksit ve/veya ariloksit süstitüe fosfazen polimerlerinin düz zincirli monomerlerinden eldesi

2.5 Fosfazenlerin Tepkimeleri

Endüstrinin önemli uygulamalarında kullanılan birçok siklofosfazen bileşiği, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ bileşiğindeki fosfor atomu ve/veya atomlarına bağlı olan ve oldukça reaktif olan klor atomu ve/veya atomlarının organik, anorganik veya organometalik bileşikler [örneğin primer ve sekonder aminler (Krishnamurthy vd.1978, Contractor vd. 1987), poliaminler (Kılıç vd. 1991, Porwollik-Czomperlic vd. 2002), ariloksitler (Kılıç vd. 1996, Hökelek vd. 2000, Carriedo vd. 2002, Chandrasekhar vd. 2002, Kumar vd. 2008), hidroksilaminler (Harris ve Williams 1984), oligoetilen glikoller (Shaw ve Türe 1991), difenolatlar (Hökelek vd. 2000, Öztürk vd. 2001, İter vd. 2007), dioller (Veldboer vd. 2011)] ile nükleofilik süstitüsyon tepkimeleri ile hazırlanmakta ve fosfor atomu ve/veya atomlarına bağlanan süstitüentlere göre bileşikler çok farklı özellikler gösterebilmektedir. Bu, fosfazen kimyasındaki en önemli özelliktir. Yapısında sadece bir aktif grup bulunduran nükleofiller ile trimerik fosfazen $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ 'nın tepkimesinden, sitokiyometriye göre farklı sayıda süstitüe ürünler oluşabilmekte ve süstitüent sayısa göre geminal (Halkadaki aynı fosfor atomuna bağlanma) ve non-geminal (Halkadaki farklı fosfor atomlarına bağlanma) bağlanmalar görülebilmektedir. Non-geminal bağlanmada –*cis* ve –*trans* izomerlik söz konusudur (Şekil 2.36-2. 37).

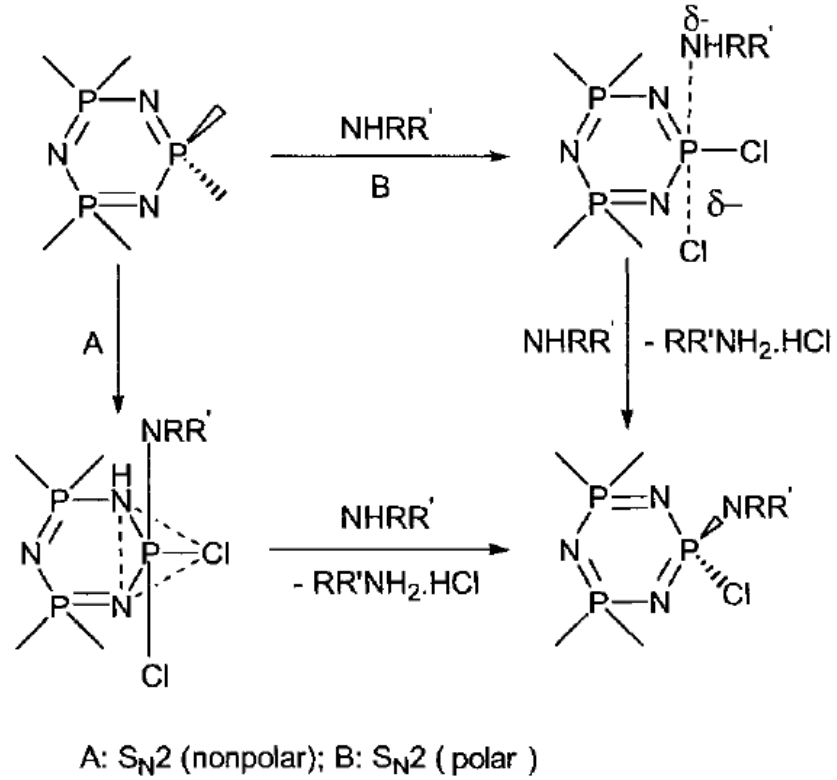


Şekil 2.36 $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6]$ 'nın sadece bir aktif grup bulunduran nükleofiller ile verdiği ürünler



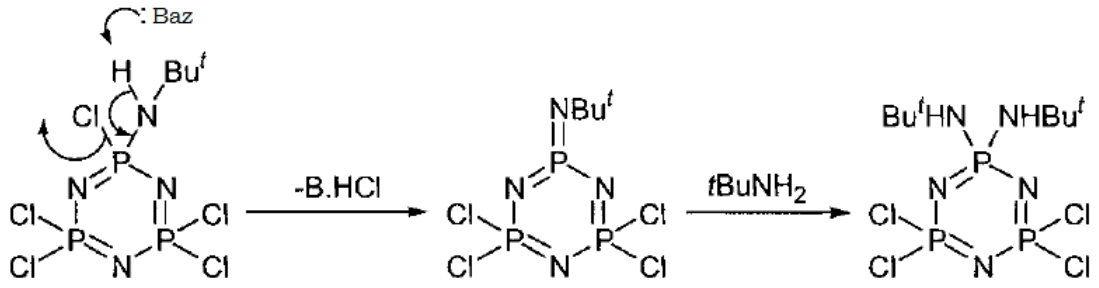
Şekil 2.37 Sadece bir aktif grup bulunduran nükleofiller ile elde edilen tamamen sübstitüe fosfazen türevleri

Trimerik fosfazen $[N_3P_3Cl_6]$ için geminal ürüne göre non-geminal ürünün oluşumu daha olasıdır. Örneğin, $[N_3P_3Cl_6]$ halkasına bir sekonder amin grubu bağlandığında, ikinci sekonder amin grubunun bağlanabilmesi için iki merkez $[PCl_2$ ve $P(Cl)NRR']$ söz konusudur. Ancak, PCl_2 merkezinin $P(Cl)NRR'$ merkezine göre daha elektronegatif olması nedeni ile ikinci bir sekonder amin sübstitüsyonu PCl_2 merkezi üzerinden devam edecektir. Non-geminal ürün oluşumu, S_N2 mekanizması üzerinden yürümeyi tercih etmektedir (Şekil 2.38). (A) yolu, nötral 5 koordinasyonlu fosfor atomu üzerinden yürürken, (B) yolunda, karbon kimyasındaki gibi polarlanma gerçekleşmektedir.



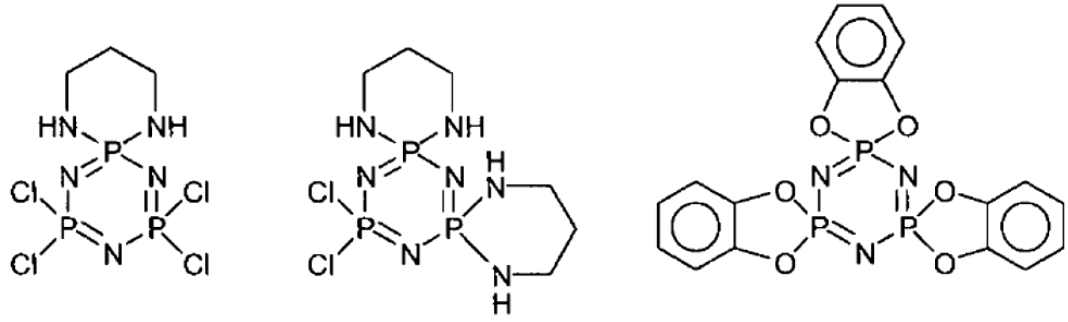
Şekil 2.38 Non-geminal ürünün sentezi için S_N2 mekanizmaları

Fosfazenlerde, S_N1 mekanizması bazı amin sübstitüsyonları için geçerlidir. $[N_3P_3Cl_6]$ halkasına bağlanan bir primer amin, hidrojenlerinden birini açığa çıkan klor ile harcar. Geride kalan diğer hidrojen, aminin bağlandığı fosfordaki diğer kloru da alır ve sübstitüsyonun gerçekleştiği fosfor atomu 3 koordinasyonlu hale gelir. Aminin fosfor atomuna çift bağ ile bağlanması sonucu elektronegatif hale gelen fosfor atomuna bir diğer aminin atağı ile geminal ürün oluşur. Aminler ile gerçekleştirilen sübstitüsyon tepkimelerinde aminin fazlası ya da trietilamin, açığa çıkan HCl 'yi tutmak için baz olarak kullanılmaktadır (Şekil 2.39).



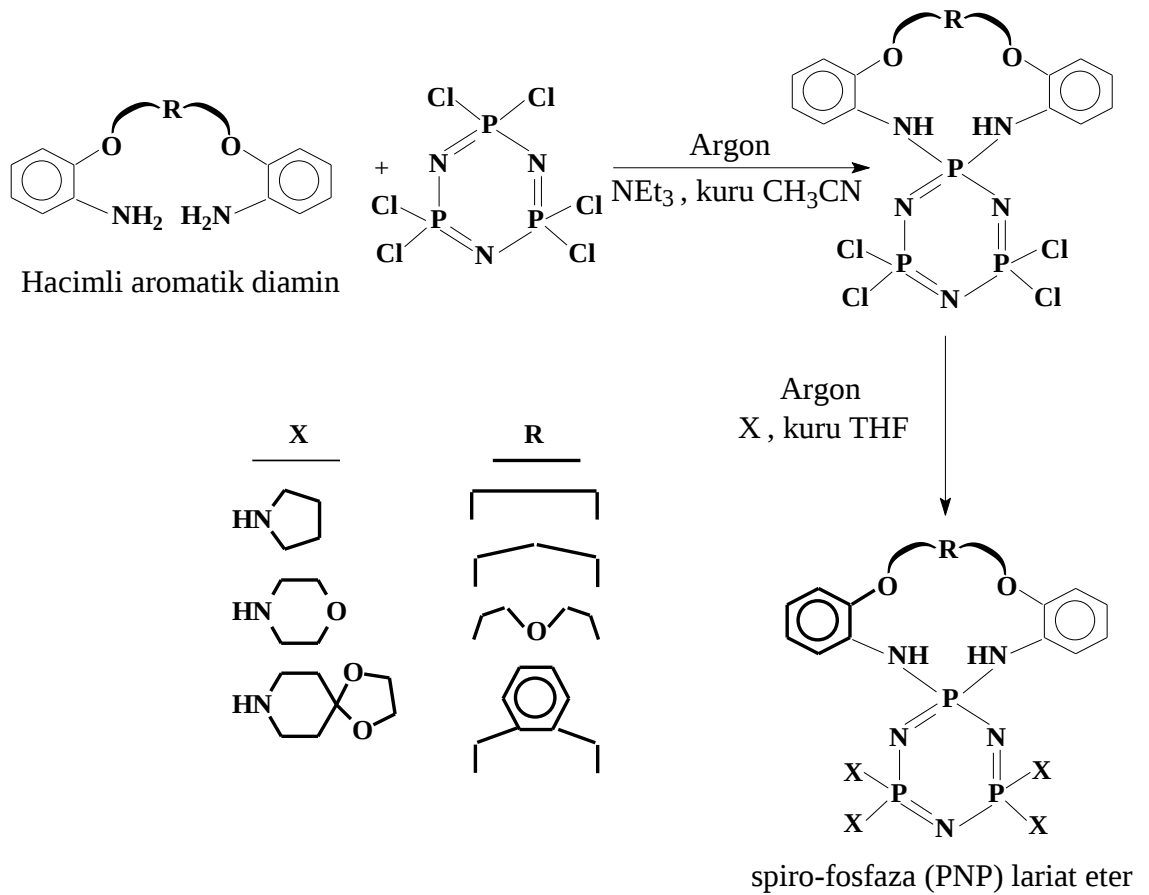
Şekil 2.39 S_N1 mekanizması ile geminal ürün sentezi

Ayrıca sübstitüentler birden fazla fonksiyonel gruba sahip ise bu sübstitüentler aynı fosfazen halkasına bağlanabildiği gibi farklı fosfazen halkalarına da bağlanabilir. Fosfazen halkasına bağlanabilecek birden fazla fonksiyonel gruba sahip olan bileşikler ile gerçekleştirilen sübstitüsyon tepkimelerinde, iki fonksiyonel grup aynı halkadaki aynı fosfor atomuna bağlanıyorsa *spiro*-, aynı halkadaki farklı fosfor atomlarına bağlanıyorsa *ansa*-, farklı halkalardaki fosfor atomlarına bağlanıyorsa *bino*-fosfazen türevleri olarak isimlendirilir (Şekil 2.40).



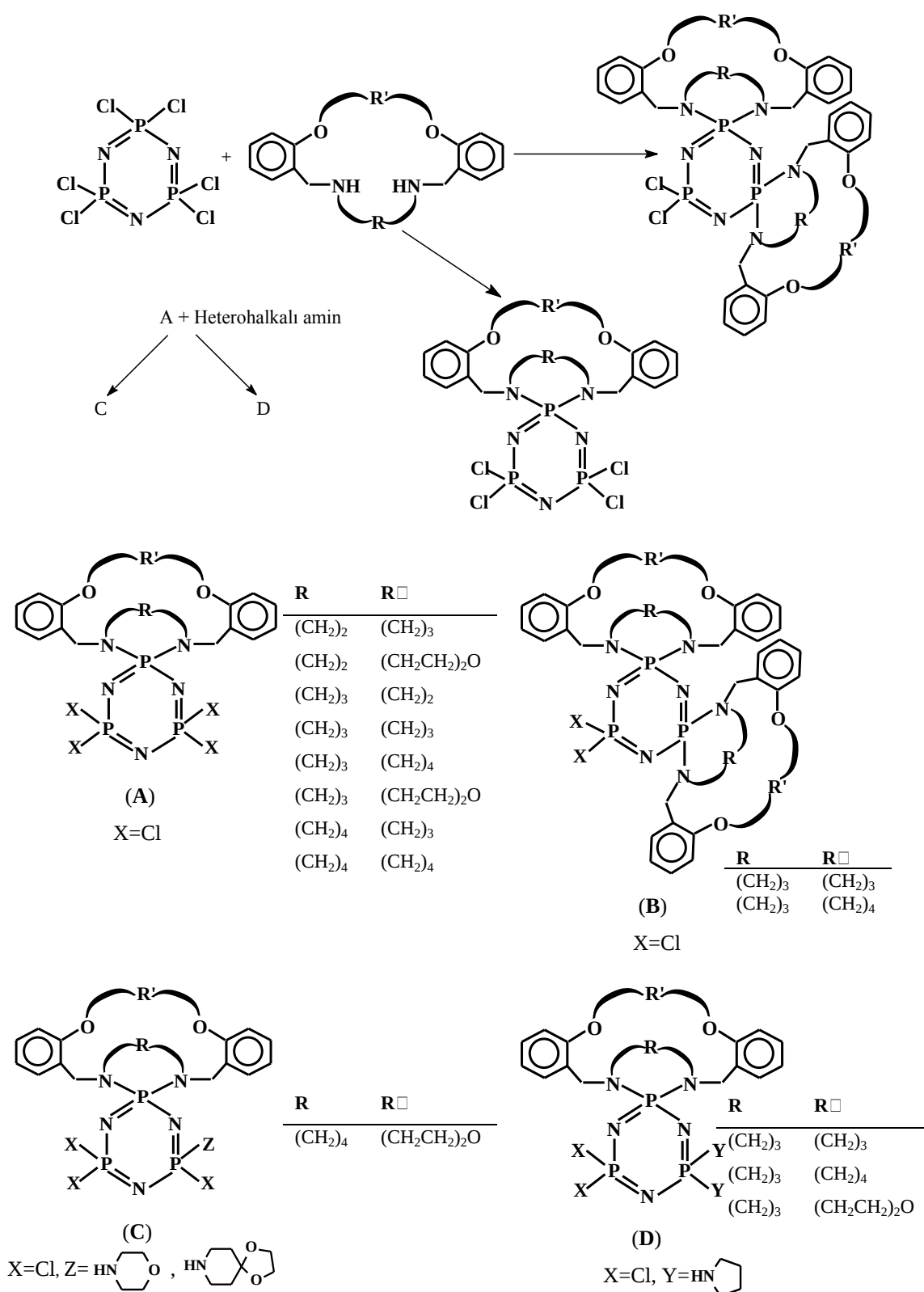
Şekil 2.41 Mono-, di- ve tri-*spiro*- fosfazen türevleri

Başka bir çalışmada hacimli aromatik diaminler ile halkalı trimer $[N_3P_3C_6]$ 'nın tepkimesinden 11-14 üyeli makrohalkalara ve dört merkezli (trifurcate) N-H...O / N-H...N hidrojen bağlarına sahip *spiro*-fosfaza (PNP) lariat eterler sentezlenmiş (Özgüç vd. 2005) ve bu bileşiklerin pirolidin (Bilge vd. 2005), morfolin ve DASD (Okumuş vd. 2010) ile tepkimesinden heterohalkalı amin sübstitute *spiro*-fosfaza (PNP) lariat eterler elde edilmiştir (Şekil 2.42).



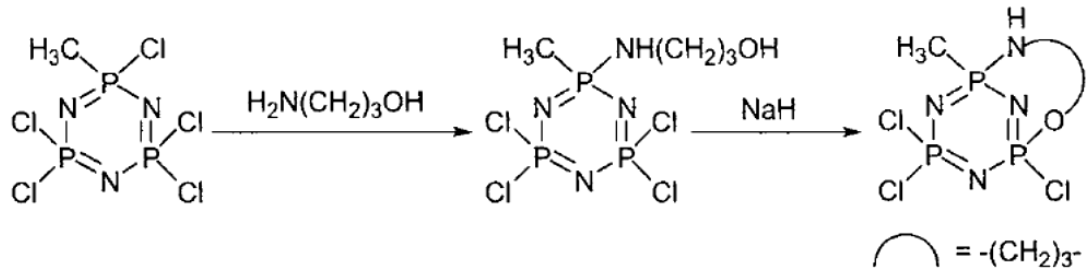
Şekil 2.42 *spiro-fosfaza (PNP) lariat eterlerin sentezi*

Diğer taraftan halkalı trimer $[N_3P_3C_6]$ 'nın dibenzo-diaza-taç eterler ile tepkimesinden stereojenik azot atomlarına sahip *spiro-kripta* (**A**) (Bilge vd. 2004a, 2006, Tercan vd. 2004c, İlter vd. 2004, 2007, Asmafiliz 2005, Asmafiliz vd. 2007) ve di-*spiro-kripta* (**B**) (Asmafiliz 2005, Tercan vd. 2005) fosfazenler elde edilmiş ve *spiro-kripta* fosfazenlerin (**A**) çeşitli heterohalkalı aminler ile tepkimesinden mono morfolin ve DASD süstitüe (**C**) (Kılıç vd. 2009) ve geminal pirolidin süstitüe (**D**) (Tercan vd. 2005, Asmafiliz vd. 2007, Asmafiliz vd. 2008, Kılıç vd. 2009) kripta fosfazen türevleri hazırlanmıştır (Şekil 2.43).



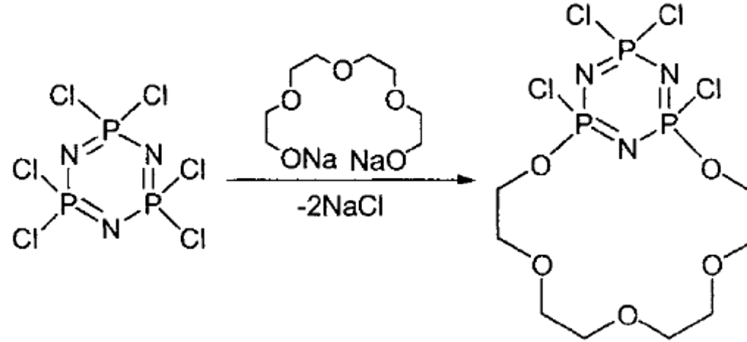
Şekil 2.43 spiro-Kripta fosfazenler

Yukarıdaki tepkimelerden de anlaşılabileceği üzere halkalı trimer $[N_3P_3C_6]$ 'nın difonksiyonel nükleofiller ile tepkimelerinden *spiro*-fosfazen türevlerinin oluşma ihtimali, *ansa*-türevlerinin oluşma ihtimalinden daha yüksektir. *ansa*-Fosfazen türevleri dolaylı yoldan yüksek verim ile elde edilebilir. Örneğin, doğrudan mono metil süstitüe fosfazen $N_3P_3(CH_3)Cl_5$, 1-aminopropanol ile geminal olarak tepkime vermiş ve sodyum hidrür ile *ansa*-ürün elde edilmiştir (Şekil 2.44) (Harris 1984).



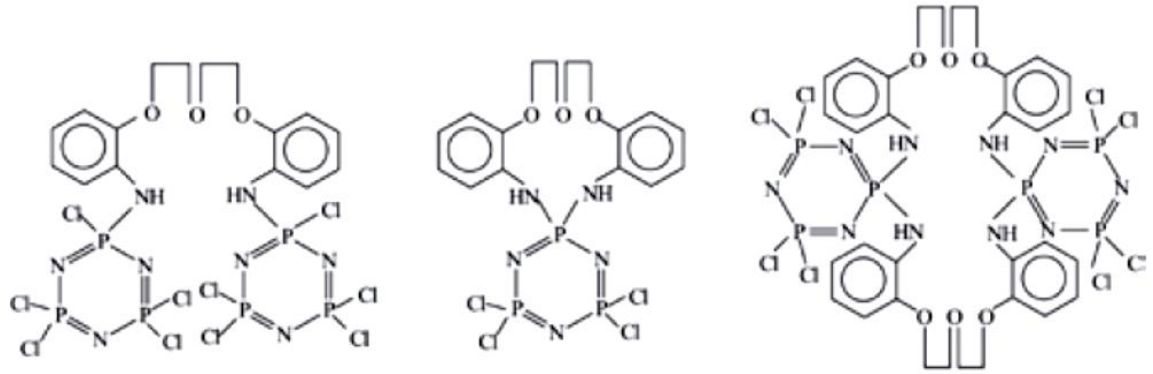
Şekil 2.44 Dolaylı yoldan *ansa*-fosfazen türevi sentezi

Bunun yanında bazı diollerin sodyum tuzları ile halkalı trimer $[N_3P_3C_6]$ 'nın etkileştirilmesinden doğrudan *ansa*-türevleri elde edilebilmiştir. Ancak burada diğer türevlerin oluşumu da söz konusudur (Şekil 2.45) (Allcock 2004).



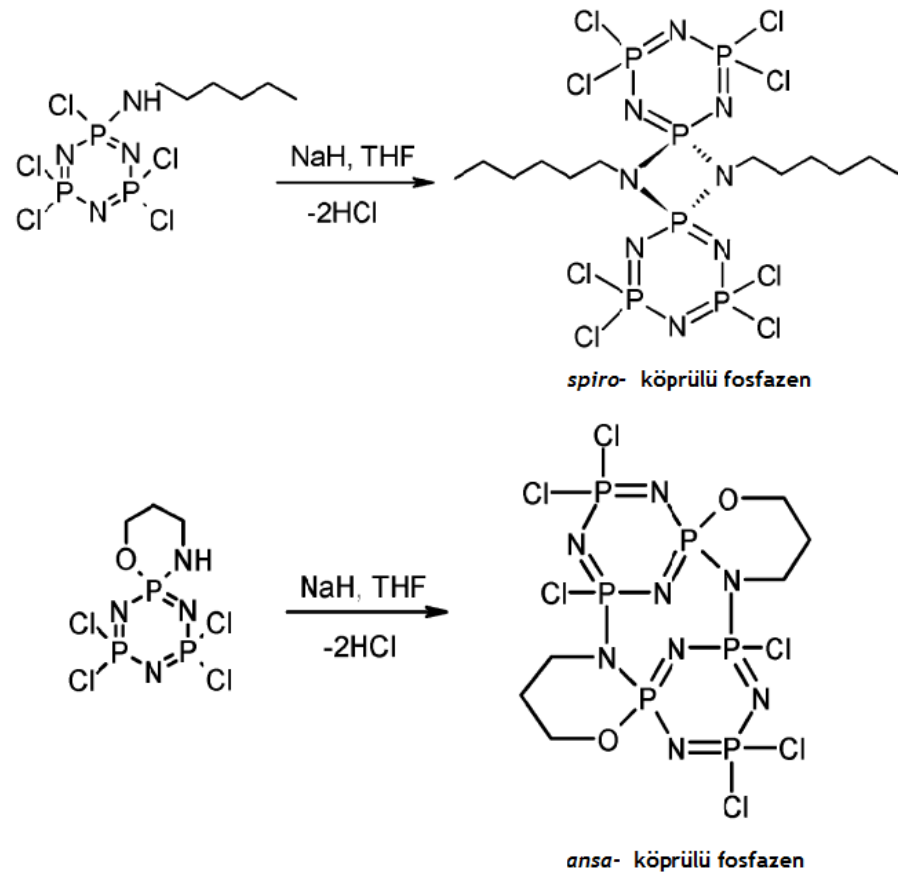
Şekil 2.45 Doğrudan *ansa*-fosfazen türevi sentezi

Trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'nın, oksidiamin [bis-(2-*o*-aminofenoksietil)eter] ile *spiro*-, *bino*- ve di-*bino*- ürünler verdiği görülmüştür. Dietileter ve sulu Na_2CO_3 çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilen tepkime sonrasında *bino*-, Al_2O_3/KOH kullanılarak gerçekleştirilen tepkime sonrasında *spiro*- ve NEt_3 ilaveli ortamda mono- ve di-*bino*- ürünler elde edilmiştir (Şekil 2.46) (Tarassoli vd. 2006).



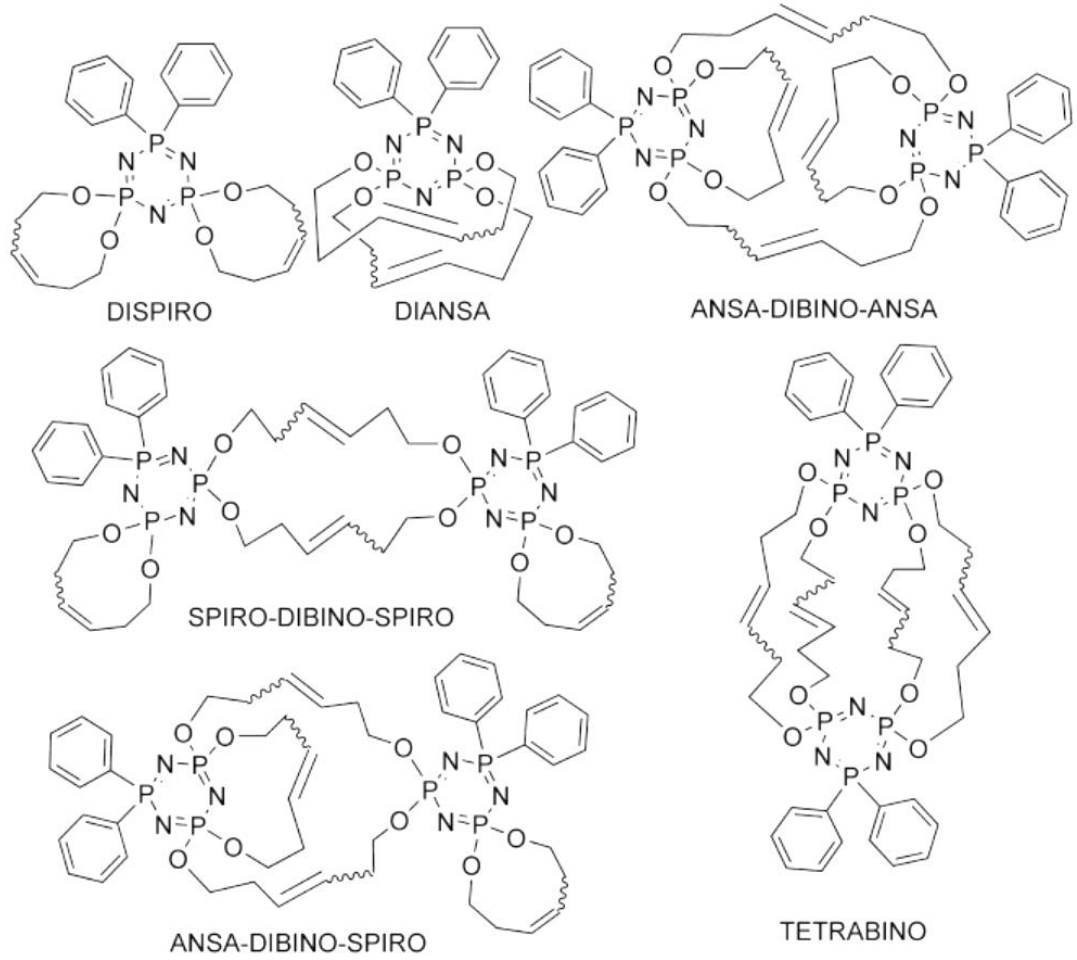
Şekil 2.46 Sırası ile *bino*-, *spiro*- ve *dibino*-fosfazen türevleri

Aminoalkil süstitüe fosfazen $N_3P_3Cl_5[NH(CH_2)_5CH_3]$, THF’de NaH ile tepkimeye sokulduğunda, süstitüe amin protonunu kaybederek kendisi gibi tepkimeye girmiş olan başka bir fosfazen ile *spiro*-köprülü fosfazen bileşiğini vermiştir. Bu bileşik siklofosfazen-siklofosfazan-siklofosfazen şeklinde dizilmiş üç halkadan oluşan bir yapı olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde bir NH grubuna sahip *spiro*-fosfazen $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3NH]$, THF’de NaH ile tepkimeye sokulduğunda *ansa*-köprülü fosfazen bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğe ait yapının, siklofosfazen-siklofosfazan-siklofosfazen şeklinde dizilmiş üç halkadan meydana geldiği belirlenmiştir. Ortada bulunan halkanın 8-üyeli bir fosfazen halkası olduğu ifade edilmiştir (Şekil 2.47) (Beşli vd. 2008).



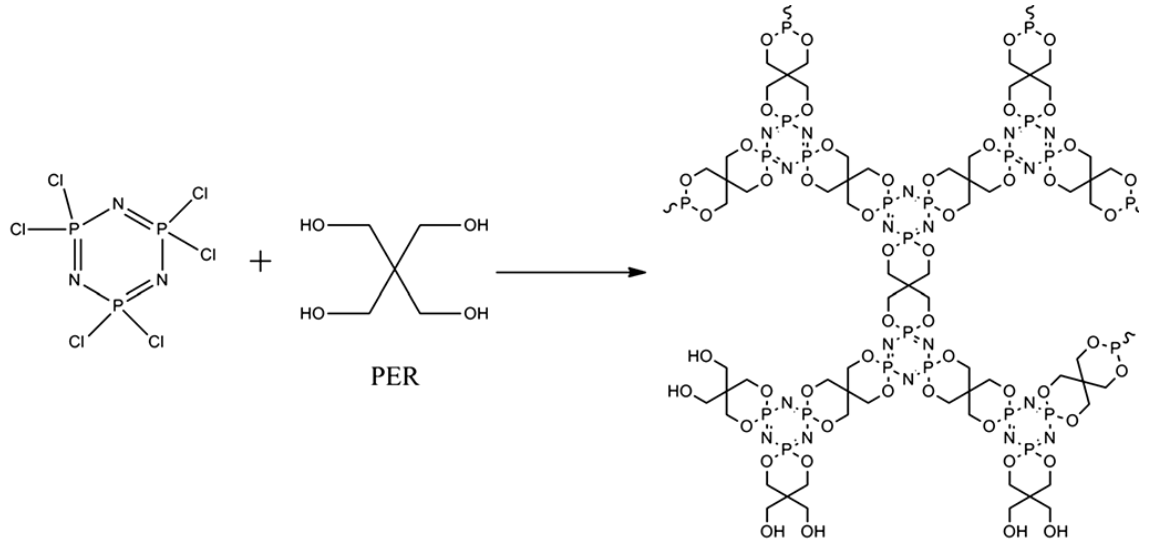
Şekil 2.47 *spiro*- ve *ansa*-köprülü fosfazen türevlerinin sentezi

Bu fosfazen türevlerinin dışında, *dispiro*-, *diansa*- ve *tetrabino*- gibi sırası ile yapısında iki adet *spiro*-, iki adet *ansa*- ve dört adet *bino*-halkası içeren türevlerin yanı sıra, *ansa-dibino-ansa*, *spiro-dibino-ansa*, *tetrabino*- gibi karışık *spiro*-, *ansa*- ve *bino*-kombinasyonlarını içeren birçok fosfazen türevi de sentezlenmiştir (Şekil 2.48) (Kumar vd. 2011).



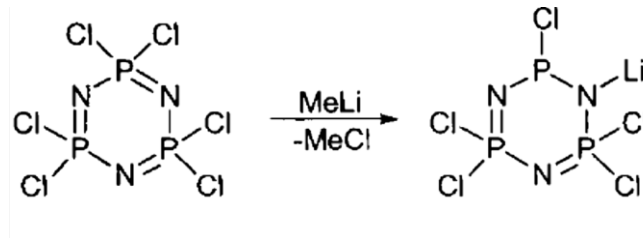
Şekil 2.48 Değişik kombinasyonlu fosfazen türevleri

Fosfazen halkası ile etkileşebilecek dört fonksiyonel gruba sahip olan pentaeritritol (PER) ile trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'nın etkileştirilmesinden, tamamen süstitüe türevler elde edilmiştir. Herbir PER, ikişer fonksiyonel OH grubu ile $N_3P_3C_6$ halkasındaki fosfor atomlarına geminal olarak bağlanmış ve açıkta kalan diğer iki fonksiyonel OH grubu başka bir fosfazen halkasına bağlanarak polimerik yapıdaki siklomatriks fosfazeni oluşturmuştur (Şekil 2.49) (Tao vd. 2011)



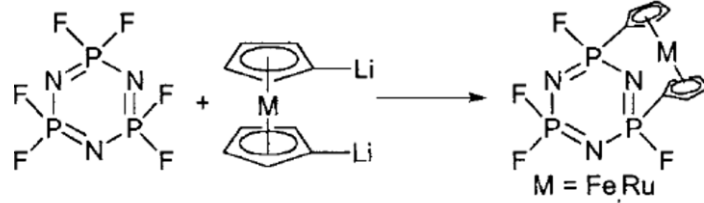
Şekil 2.49 Trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ ile ve pentaeritritol (PER)'in tepkimesinden siklomatriks polimerin sentezi

Grignard reaktifleri ve organolityum ile trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'nın tepkimeleri de incelenmiş ve organolityum ve Grignard reaktifleri ile aril/alkil süstitüe fosfazen türevlerinin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Metillityum ile $[N_3P_3C_6]$ 'nın tepkimesinin iki farklı şekilde yürüdüğü görülmüştür. Bunlardan biri, bir metil grubu ile bir klor atomunun yerdeğiştirme tepkimesidir, diğeri ise halka azotu ile lityum arasında bir koordinasyon bağının oluşmasıdır. Lityum azot atomuna bağlanırken, bu azot atomuna komşu olan fosfor atomu bir klor atomunu kaybederek 3-koordinasyonlu hale gelmektedir. Ancak oluşan ürünün kararsız olduğu görülmüştür (Şekil 2.50) (Chandrasekhar 2005).



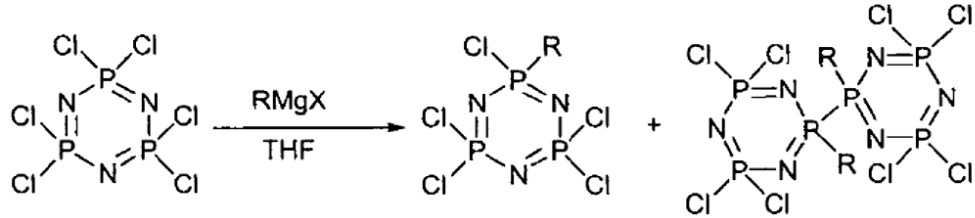
Şekil 2.50 Azot üzerinden Li süstitüe fosfazen türevi

Trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ yerine florlu trimerik fosfazen halkası $[N_3P_3F_6]$ kullanılarak halka azotunun koordinasyon yeteneği azaltılabilmektedir. Yüksek elektronegatifliğe sahip olan flor atomları, halka azotundan da elektron çekerek azotun Lewis bazlığını azaltarak, organolityumun halkadaki fosfor atomu ile etkileşmesini sağlamıştır (Şekil 2.51) (Chandrasekhar 2005).



Şekil 2.51 $N_3P_3F_6$ ile organolityumun tepkimesi

Grignard reaktifleri ($RMgX$) ile monoalkil sübstitüe fosfazen türevlerinin sentezlenmesinde de istenmeyen ürünlerin oluşumu söz konusu olmuştur. Bu tepkimelerde, Grignard reaktifleri ile tepkimeye giren fosfazen halkasının dimerleşerek mono alkil sübstitüe ürünün verimini düşürdüğü görülmüştür (Şekil 2.52 ve Çizelge 2.2) (Chandrasekhar 2005).

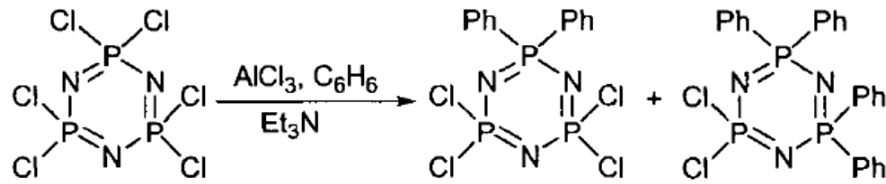


Şekil 2.52 $RMgX$ ile trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'nın tepkimesinden elde edilen bileşikler

Çizelge 2.2 Bazı Grignard reaktifleri ile trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'nın tepkimesinden elde edilen bileşiklerin ürün verimleri

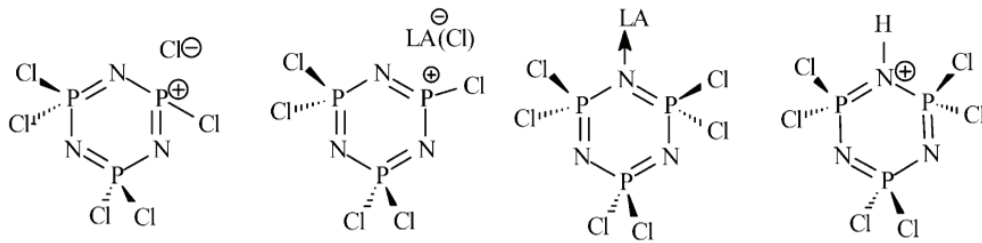
RMgX	% $N_3P_3Cl_5R$	% $(N_3P_3Cl_4R)_2$
PhMgCl	0	100
MeMgCl	15	85
<i>n</i> BuMgCl	69	35
Me ₃ SiCH ₂ MgCl	100	0

Trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ ve bir Lewis asidi olan $AlCl_3$ ile fosfazenyum tuzu üzererinden yürüyen bir Friedel-Crafts tepkimesinden geminal fenil sübtitüe fosfazen türevleri elde edilmiştir (Şekil 2.53) (Chandrasekhar 2005)



Şekil 2.53 Trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'nın Friedel-Crafts tepkimesi

Lewis asitleri ile gerçekleştirilen başka bir çalışmada ise Lewis asidi olan $AlCl_3$ gibi bazı metal halojenürlerin hem Lewis bazı olan trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'dan fosfazenyum katyonunun oluşmasını kolaylaştırarak trimerik fosfazenin polimerleşme sıcaklığını düşürdüğü hem de $[N_3P_3C_6]$ halkasındaki azot atomu ile etkileştiği görülmüştür (Şekil 2.54) (Tun vd. 2011).



Şekil 2.54 Lewis asitleri ile etkileşen trimerik fosfazen $[N_3P_3C_6]$ 'dan oluşan muhtemel ara ürünler

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Yapı aydınlatılmasında kullanılan cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu yer
Erim Noktası Tayin Cihazı	Gallenkamp (kapiler tüpler kullanılarak tayin edildi)	A.Ü.F.F. Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı
IR Spektrumu Kayıt Cihazı	Matson 1000 FT-IR spektrometresi (KBr disk, 4000-400 cm^{-1} aralıkta 4 cm^{-1} çözünürlükte 30 tarama sayısı ile kaydedildi ve FIRST Soft ware programı ile değerlendirildi.	A.Ü.F.F. Alet Odası
Element Analizi Tayin Cihazı	LECO CHNS-932	Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL)
Kütle Spektrumu Kayıt Cihazı	(Electron Impact):PLATFORM II LC-MS spektrometresi (Electron Spray) :AGILEND 1100 MSD spektrometresi (Kimyasal İyon.): AGILEND 1100 MSD spektrometresi (FAB):VG-ZAPSPEC spektrometresi	Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL) Tübitak Marmara Araştırma Merkezi (TÜBİTAK_MAM)
^1H -NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	Bruker DPX FT-NMR spektrometresi (400 MHz, SiMe_4 iç standart)	Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL)
^{13}C -NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	Bruker DPX FT-NMR spektrometresi (101.6 MHz, SiMe_4 iç standart)	Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL)
^{31}P -NMR Spektrumu Kayıt Cihazı	Bruker DPX FT-NMR spektrometresi (161.99 MHz, %85 H_3PO_4 dış standart)	Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarı (TÜBİTAK-ATAL)
X-ışını Yapı Tayini Cihazı	Enraf- Nonius CAD4 difraktometre ve özel yazılımı (CAD4 soft ware, version 1.1, 1993)	Hacettepe Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü
Transillüminatör	BioDoc Analyzer, Biometra	Gazi Üniversitesi, Biyoloji Bölümü

3.1.2 Kullanılan maddeler, çözücüler ve saflaştırılmaları

Kullanılan madde ve çözücüler için saflaştırma teknikleri çizelge 3.3'te verilmiştir. Bazı tepkimeler, kullanılan maddelerin hava oksijeni ve nemden etkilenmesini önlemek amacı ile argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlerde kullanılan madde ve çözücülerin üretici firma ve katalog bilgileri çizelge 3.2'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2 Kullanılan maddeler ve çözücüler

Adı	Üretici Firma	Katalog No
Salisilaldehit	Merck	800640
1,2-Diaminoetan	Aldrich	E2, 626-6
Sodyum borhidrür (NaBH_4)	Merck	806373
Boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$)	Merck	106303
Hekzalklorsiklofosfazatrien ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$)	Otsuka	-
Kalsiyum sülfat (CaSO_4)	Merck	101987
Potasyum karbonat (K_2CO_3)	Merck	104924
Pirolidin	Fluka	83240
Piperidin	Merck	822299
Morfolin	Merck	806127
1,4-Dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan	Fluka	42498
MeOH	Merck	106008
Diklormetan (CH_2Cl_2)	Merck	106049
<i>n</i> -Heptan	Merck	104365
Dietileter	Merck	100926
Tetrahidrofuran (THF)	Merck	822306
Asetonitril (CH_3CN)	Carlo Erba	412412
Benzen	Merck	101782
EtOH	Merck	100971
Moleküler elek	Fluka	69841
Silikajel (230-400 mesh)	Merck	109385

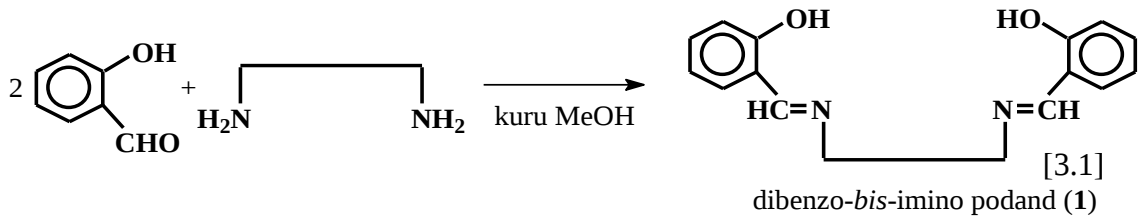
Çizelge 3.3 Kullanılan madde ve çözücüler için saflaştırma teknikleri

Kullanılan madde ve çözücüler	Saflaştırılma tekniği
<i>Salisilaldehit</i>	Vakum altında damıtıldıktan sonra kullanıldı.
<i>MeOH</i>	150 °C'ta kurutulmuş CaO ile geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatıldı, bir gece bekletildi ve ayrışsal damıtma ile saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.
<i>Dietileter</i>	Sodyum teli çekildikten sonra kullanıldı.
<i>THF</i>	Sodyum teli çekildikten sonra damıtıldı ve 300 °C'a kadar kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kullanıldı.
<i>Benzen</i>	Damıtıldıktan sonra kullanıldı.
<i>CaSO₄</i>	Kullanılmadan önce 250 °C'a kadar kızdırıldı.
<i>K₂CO₃</i>	Kullanılmadan önce 300 °C'a kadar kızdırıldı.
<i>CaO</i>	150 °C'ta kurutuldu.
<i>N₃P₃Cl₆</i>	Kullanılmadan önce <i>n</i> -heptan'dan kristallendirildi.
<i>Silikajel</i>	Kullanılmadan önce 150 °C'ta aktive edildi.
<i>Tris asetat (TAE) tamponu</i>	242 g Tris bazı, 57,1 mL Glasiyel asetik asit, 100 mL 0,5M EDTA (pH:8), saf su kullanılarak hazırlanmıştır.
<i>Etidyum bromür</i>	10mg/mL derişimde hazırlanmıştır.
<i>Sabouraud Dextrose Agar (SDA)</i>	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.
<i>Mc Farland No: 0,5 bulanıklık standardı</i>	BaCl ₂ (%1,175) (0,5 mL) ve H ₂ SO ₄ (99,5 mL) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.2 Yöntem

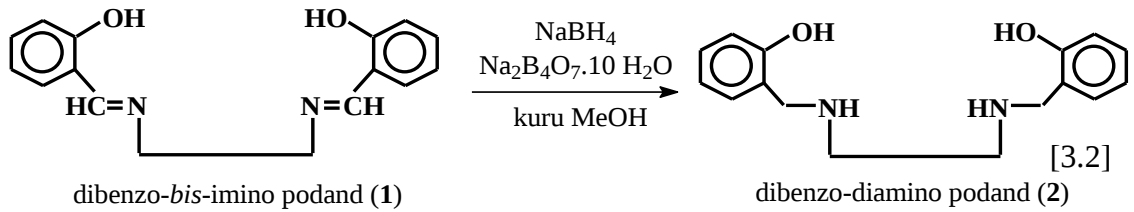
3.2.1 Dibenzo-*bis*-imino podand (1)'in sentez yöntemi

Dibenzo-*bis*-imino podand (1), salisilaldehitin 1,2-diaminoetan ile kuru metanol ortamındaki kondenzasyon tepkimesi sonucunda sentezlendi (Tepkime 3.1) (Natsagdorj 2005).



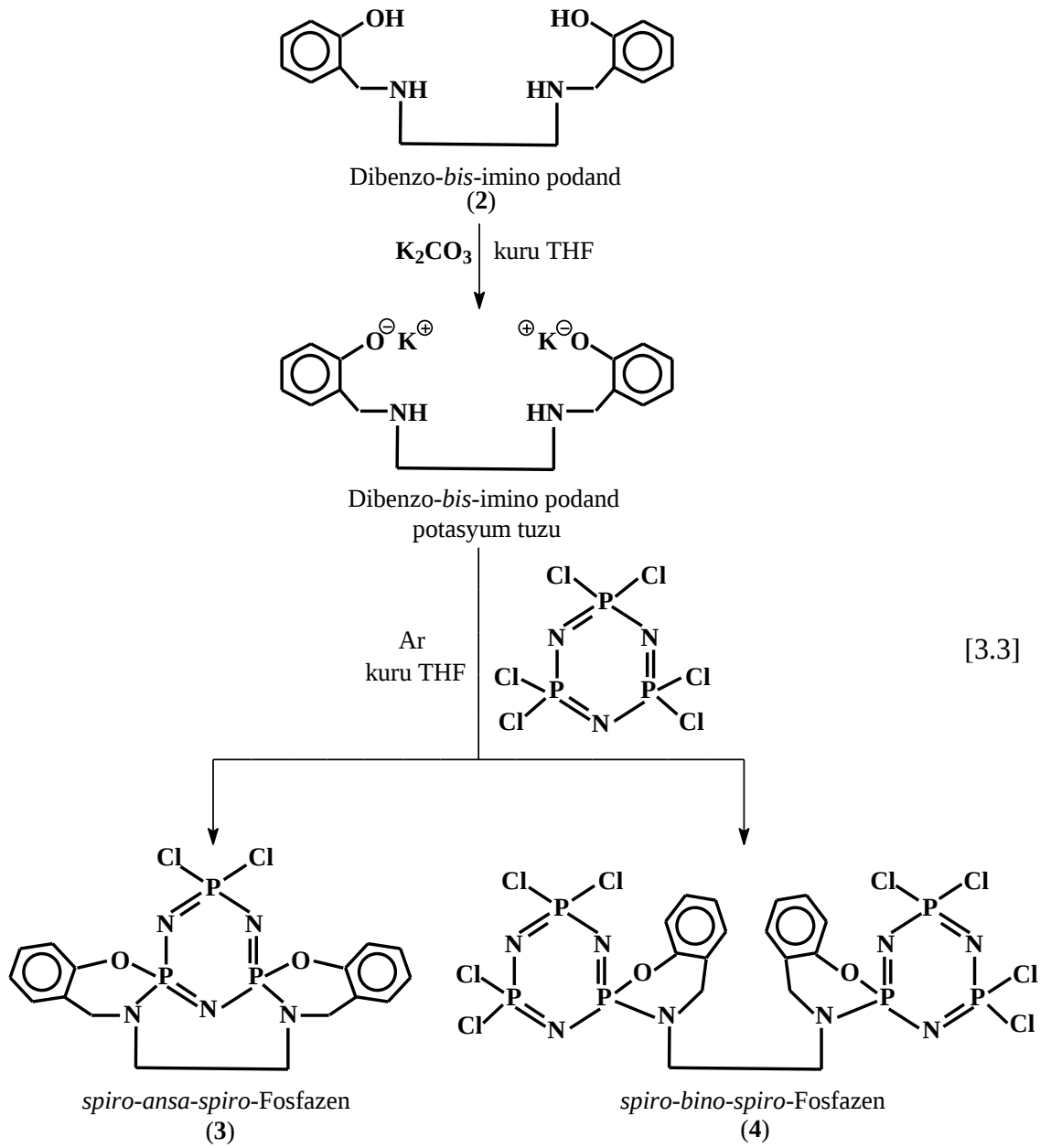
3.2.2 Dibenzo-diamino podand (2)'nin sentez yöntemi

Dibenzo-diamino podand (2), dibenzo-*bis*-imino podand (1)'in kuru metanol ortamında NaBH₄/boraks ile indirgenmesi sonucu elde edildi (Tepkime 3.2) (Natsagdorj, 2005).



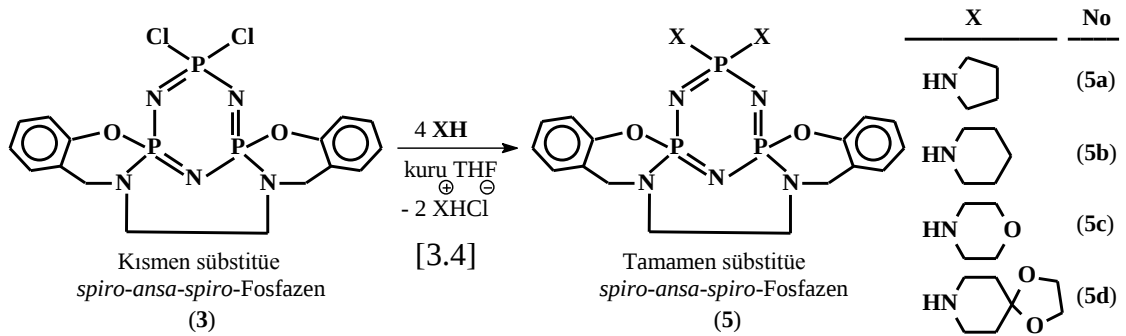
3.2.3 Kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (3) ve *spiro-bino-spiro-* (4) fosfazen türevlerinin sentez yöntemi

Aminopodand (2), kuru THF ortamında ve argon atmosferinde K_2CO_3 ile potasyum tuzu haline getirildi. Elde edilen potasyum tuzunun $N_3P_3Cl_6$ ile tepkimesinden hem *spiro-ansa-spiro-* (3), hem de *spiro-bino-spiro-* (4) fosfazen türevleri elde edildi (Tepkime 3.3) (Bilge vd. 2004b).



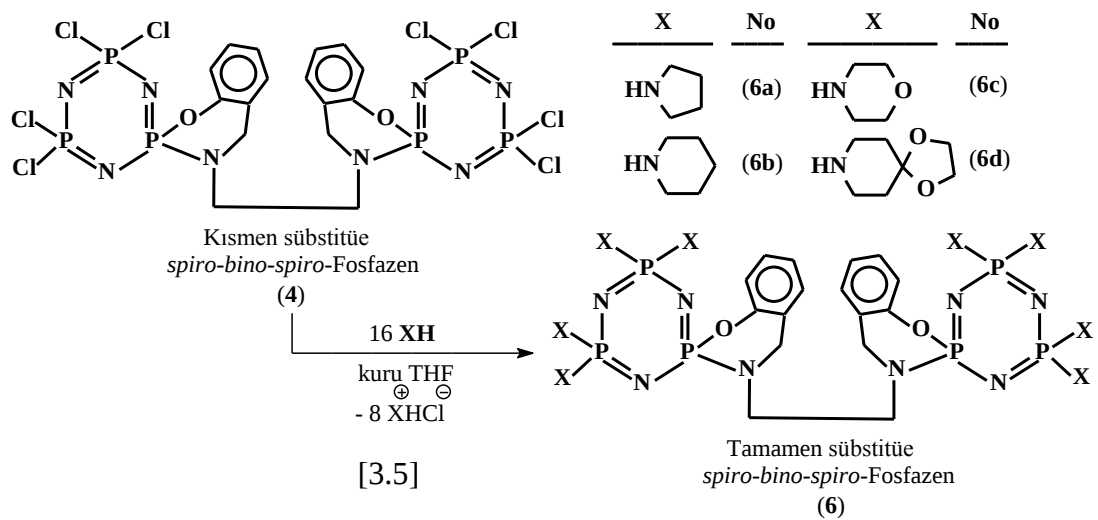
3.2.4 Tamamen amin sübstütüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen türevleri (5a-5d)'nin sentez yöntemi

Tamamen amin sübstütüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazenler (5a-5d), kısmen sübstütüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (3)'ün kuru THF ortamında ve argon atmosferinde sırası ile piriolidin, piperidin, morfolin ve 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan'ın aşırısı ile tepkimesinden elde edildi (Tepkime 3.4).



3.2.5 Tamamen amin sübstütüe *spiro-bino-spiro*-fosfazen türevleri (6a-6d)'nin sentez yöntemi

Tamamen amin sübstütüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazenler (6a-6d), kısmen sübstütüe *spiro-bino-spiro*-fosfazen (4)'ün kuru THF ortamında ve argon atmosferinde sırası ile piriolidin, piperidin, morfolin ve 1,4-dioksa-8-azaspiro[4,5]dekan'ın aşırısı ile tepkimesinden elde edildi (Tepkime 3.5).



3.2.6 Bileşiklerin antimikrobiyel aktivitelerinin belirlenmesinde kullanılan disk difüzyon yöntemi

25 mL Sabouraud Dextrose Agar (SDA) steril edilmiş 120 mm çapındaki petri kabına konulmuştur. Besiyeri katılaştıktan sonra, önceden hazırlanmış bakteri kültüründen (10^7 hücre/mL) 100 µL petri kabının yüzeyine ilave edilmiş ve drigalski çubuğu ile besiyeri üzerinde homojen bir şekilde yayılması sağlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin (**3**, **4**, **5a-5d** ve **6a-6d**) 50 µL'lik çözeltisi steril kağıt disklere emdirilerek bakteri ekilmiş besiyeri üzerine dikkatlice yerleştirilmiş ve 37 °C'ta 24 saat kültüre edilmiştir.

3.2.7 Bileşiklerin DNA ile etkileşiminin incelenmesinde kullanılan agaroz jel elektroforez yöntemi

Sentezlenen bileşiklerin (**3**, **4**, **5a-5d** ve **6a-6d**) plazmit DNA (pBR322) ile etkileşimleri agaroz jel elektroforez yöntemi ile incelenmiştir. Plazmit DNA ile bileşiklerin 5000-625 µM arasında değişen konsantrasyonlarındaki çözeltileri, kültür kabında, 24 saat ve 37 °C'ta kültüre edilmiştir. Kültüre edilme işleminden sonra bileşik-DNA karışımlarının numunelerinden alınan, 10 µL'lik örnekler, %1 agaroz jele yüklenmiş ve tris asetat tamponu (TAE) altında, 3 saat ve 80 V'ta elektroforez işlemi uygulanmıştır (Cheng vd. 2006, Okumuş vd. 2011). Daha sonra bu jel, ethidyum bromür (0.5 µg/mL) ile boyanarak işaretlenmiş, bir transillüminatör kullanılarak UV ışığı altında görüntülenmiş ve bir video-kamera ile fotoğraflanarak TIFF dosyası olarak kaydedilmiştir. Deneyler üç kez tekrarlanmıştır.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Dibenzo-bis-imino Podand (1)

{*N,N'*-Bis(salisiliden)-1,2-etandiamin}: 500 mL'lik iki ağızlı bir balona salisilaldehit (17.49 g, 143 mmol)'in 100 mL kuru MeOH'deki çözeltisi konuldu. Buz banyosunda soğutulan bu çözeltiye 1,2-diaminoetan (4.30 g, 72 mmol)'ın 50 mL MeOH içerisindeki çözeltisi yavaş yavaş damlatma hunisi ile ilave edildi. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldıktan sonra 1 gece buzdolabında bekletilen çözeltiden elde edilen sarı renkli kristaller süzüldü, verim: %70 (18.0 g), e.n. 52°C.

4.2 Dibenzo-diaza Podand (2)

{*Bis*[*N,N'*-(2-hidroksibenzil)]-1,2-diaminoetan}: Tek ağızlı 500 mL'lik bir balona bileşik (1) (12.8 g, 48 mmol) ve kuru MeOH (300 mL) konuldu ve üzerine düz geri soğutucu takıldı. Çözeltiye boraks (7.23 g, 20.0 mmol) ilave edildi. Ilık çözeltiye NaBH₄ (7.23 g, 190 mmol) parça parça ilave edildi. Çözelti 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. MeOH, berrak çözeltinin hacmi 30 mL oluncaya kadar vakum altında uzaklaştırıldı. 200 mL saf suyun ilavesi ile oluşan süspansiyon CHCl₃ ile (3x100 mL) ekstrakte edildi. CHCl₃ fazı susuz CaSO₄ ile kurutulduktan sonra döner buharlaştırıcıda kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ürün dietil eterden kristallendirildi, verim: %70 (13.2 g), e.n. 101 °C.

4.3 Kısmen Sübstitüe *spiro-ansa-spiro* ve *spiro-bino-spiro*-Fosfazen Türevleri (3-4)

spiro-ansa-spiro-Fosfazen türevi {18,19-Dihidro-8,8-diklor-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo-16H,21H[1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfonino[2,1-b:6,7-b']bis[1,3,2]benzoksazafosforin} (3) ve *spiro-bino-spiro*-fosfazen {3,3''-etan-1,2-diilbis[4',4',6',6'-tetraklor-3,4-dihidrospiro[1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5][1,3,5,2,4,6]triazatri-fosforin]]} (4):

1. Deney: 500 mL'lik üç ağızlı bir balona dibenzo-diamino podand (2) (1.15 g, 4.2 mmol)'nin 200 mL kuru THF' deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen çözeltiye 200 °C'deki fırında 1-saat süre ile bekletilen K₂CO₃ (2.35 g, 16.8 mmol) ilave edildi ve çözelti geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Buz banyosu ile soğutulan ve içerisinden argon gazı geçirilen çözeltiye N₃P₃Cl₆ (1.46 g, 4.20 mmol)'nin 100 mL kuru THF içerisindeki çözeltisi 1 saat içerisinde damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra çözelti oda sıcaklığında 23 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan aminopodand hidroklorür ve K₂CO₃'ün fazlası süzüldü ve THF'nin döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı, 50 mL CH₂Cl₂/benzen karışımında (5/1) çözüldü ve aynı çözücü karışımı kullanılarak silika jel (30 g) dolgulu kolon kromatografisine tabi tutuldu. Kolondan ilk ayrılan bileşik *spiro-bino-spiro*-fosfazen (4)'tür. Rf: 0.69. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı THF/benzen karışımından (1/1) kristallendirildi, verim: %41 (0.7 g), e.n.230 °C. Kolon kromatografisinde ikinci olarak ayrılan bileşik *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (3)'tür. Rf: 0.30. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı CH₂Cl₂/n-heptan karışımından (4/1) kristallendirildi, verim: %23 (0.46 g), e.n.280 °C.

2. Deney: N₃P₃Cl₆ (1.46 g, 4.20 mmol), dibenzo-diamino podand (2) (1.15 g, 4.2 mmol), K₂CO₃ (1.17 g, 8.4 mmol) ve trietilamin (1.70 g, 16.8 mmol) kullanıldı. *spiro-ansa-spiro*-Fosfazen (3) ve *spiro-bino-spiro*-fosfazen (4) için verimler sırası ile %64 ve %11'dir.

4.4 Tamamen Heterohalkalı Amin Sübstitüe *spiro-ansa-spiro*-Fosfazen Türevleri (5a-5d)

4.4.1 18,19-Dihidro-8,8-dipirolidin-1-il-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfonino[2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2]benzoksazafosforin (5a)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balonda bileşik (3) (0.5 g, 1.05 mmol)'ün 100 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen bu çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF'de çözölmüş pirolidin (0.45 g, 6.3 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 48 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan C₄H₉N.HCl tuzu süzölerek ortamdan ayrıldı ve çözöcünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL benzen/THF karışımında (1:1) çözöldü ve silika jel (5 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Rf: 0.84. Çözöcö karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı CH₃CN'den kristallendirildi, verim: %71 (0.39 g), e.n.250 °C.

4.4.2 18,19-Dihidro-8,8-dipiperidin-1-il-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-6,10-nitrilo- 16H,21H [1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2]benzoksazafosforin (5b)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balonda bileşik (3) (1.0 g, 2.10 mmol)'ün 200 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen bu çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF' de çözölmüş piperidin (1.1 g, 12.6 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 34 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan C₅H₁₁N.HCl tuzu süzölerek ortamdan ayrıldı ve çözöcünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL tolüen/THF karışımında (4:1) çözöldü ve silika jel (15 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözöcö karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı CH₃CN'den kristallendirildi, verim: %66 (0.80 g), e.n.218 °C.

4.4.3 18,19-Dihidro-8,8-dimorfolin-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo-16H,21H [1,3,5,7,2,4,6] tetrazatrifosfonino[2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2]benzoksazafosforin (5c)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balonda bileşik (3) (0.5 g, 1.05 mmol)'ün 200 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen bu çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF'de çözölmüş morfolin (0.58 g, 6.7 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 36 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan C₄H₉ON.HCl tuzu süzölerek ortamdan ayrıldı ve çözöcünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL benzen/THF karışımında (1:1) çözöldü ve silika jel (10 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözöcü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı CH₃CN'den kristallendirildi, verim: %70 (0.45 g), e.n.135 °C.

4.4.4 18,19-Dihidro-8,8-di-1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekan-1-il-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo-16H,21H[1,3,5,7,2,4,6]tetrazatrifosfonino[2,1b:6,7-b']bis-[1,3,2]benzoksaza-fosforin (5d)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balonda bileşik (3) (0.5 g, 1.05 mmol)'ün 200 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen bu çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF'de çözölmüş 1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekan (1.00 g, 6.3 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 40 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan C₇H₁₃O₂N.HCl tuzu süzölerek ortamdan ayrıldı ve çözöcünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL benzen/THF karışımında (1:1) çözöldü ve silika jel (10 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözöcü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı *n*-heptan'dan kristallendirildi, verim: %76 (0.55 g), e.n.252 °C.

4.5 Tamamen Heterosiklik Amin Sübstitüe *spiro-bino-spiro*-Fosfazen Türevleri (6a-6d)

4.5.1 3,3''-Etan-1,2-diillbis [3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapirolidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2'λ⁵-[4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]] (6a)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balona bileşik (5) (0.7 g, 0.85 mmol)'in 100 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF'de çözölmüş pirolidin (1.21 g, 0.017 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 65 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan C₄H₉N.HCl tuzu süzölerek ortamdan ayrıldı ve çözöcünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL toluen/THF karışımında (1:4) çözöldü ve silika jel (20 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözöcü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı *n*-hekzan'dan kristallendirildi, verim: %74 (0.69 g), e.n.164 °C.

4.5.2 3,3''-Etan-1,2-diillbis [3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapiperidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2'λ⁵-[4λ⁵,6λ⁵][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]] (6b)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balona bileşik (5) (0.7 g, 0.85 mmol)'in 100 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF'de çözölmüş piperidin (1.50 g, 17 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 46 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan C₅H₁₁N.HCl tuzu süzölerek ortamdan ayrıldı ve çözöcünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL benzen/THF karışımında (3:1) çözöldü ve silika jel (10 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözöcü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı CH₃CN'den kristallendirildi, verim: %70 (0.72 g), e.n.232 °C

4.5.3 3,3''-Etan-1,2-diillbis [3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetrapiperidin-1-il-spiro [1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]] (6c)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balona bileşik (5) (0.7 g, 0.85 mmol)'in 100 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF'de çözülmüş morfolin (1.48 g, 17 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 60 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan $C_4H_9ON.HCl$ tuzu süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL toluen/THF karışımında (1:1) çözüldü ve silika jel (10 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı CH_3CN 'den kristallendirildi, verim: %69 (0.64 g),

4.5.4 3,3''-Etan-1,2-diillbis[3,4-dihidro-4',4',6',6'-tetra-1,4-dioksa-8-azaspiro [4,5-dekan]-1-il-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-2,2' λ^5 -[4 λ^5 ,6 λ^5][1,3,5,2,4,6]-triazatrifosforin]] (6d)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balona bileşik (5) (0.7 g, 0.85 mmol)'in 100 mL kuru THF'deki çözeltisi konuldu. İçerisinden argon gazı geçirilen çözeltiye oda sıcaklığında 50 mL kuru THF'de çözülmüş morfolin (2.43 g, 17 mmol) yarım saat içerisinde damla damla ilave edildi. Çözelti 42 saat oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edildi. Oluşan $C_4H_9ON.HCl$ tuzu süzülerek ortamdan ayrıldı ve çözücünün döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile geride kalan katı 20 mL benzen/THF karışımında (1:1) çözüldü ve silika jel (10 g) dolgulu kolon kullanılarak kolon kromatografisine tabi tutuldu. Çözücü karışımının uzaklaştırılması ile geride kalan beyaz katı CH_3CN 'den kristallendirildi, verim: %72 (1.02 g),

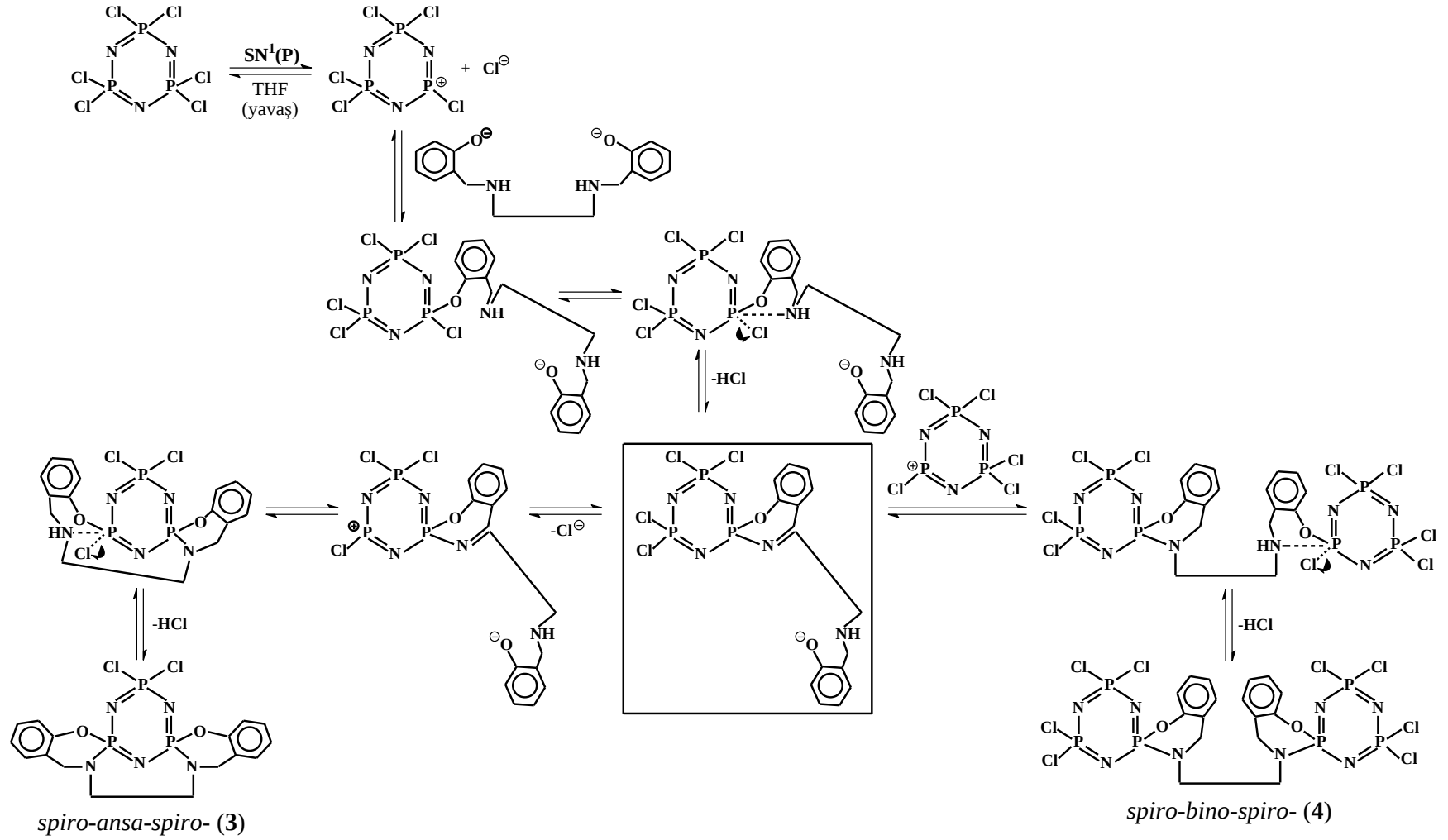
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar

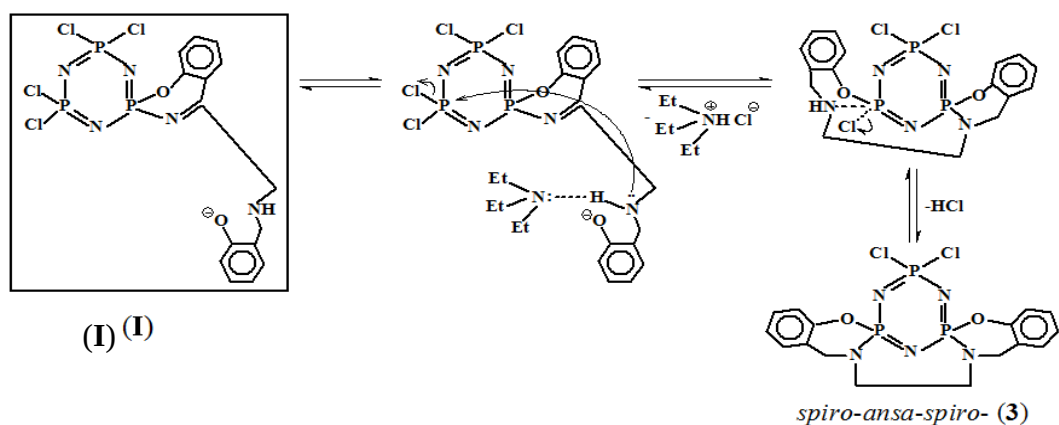
Bu çalışmada, salisilaldehitin kuru MeOH ortamında 1,2-diaminoetan ile etkileştirilmesinden dibenzo-*bis*-imino podand (1) elde edildi. Dibenzo-*bis*-imino podand (1)'in kuru MeOH ortamında NaBH₄/boraks ile indirgenmesinden dibenzo-diamino podand (2) hazırlandı. Dibenzo-*bis*-imino podand (1) ve dibenzo-diamino podand (2)'nin sentezi Natsagdorj'un Doktora tezinde belirtildiği gibi gerçekleştirildi (Natsagdorj, 2005). *spiro-ansa-spiro*- (3) ve *spiro-bino-spiro*- (4) Fosfazenler, dibenzo-diamino podand (2)'nin kuru THF ortamında ve argon atmosferinde halkalı trimer N₃P₃Cl₆ ile tepkimesinden sentezlendi. Öncelikle dibenzo-diamino podand (2)'nin K₂CO₃ ile K⁺ tuzu hazırlandı, daha sonra bu tuz N₃P₃Cl₆ ile etkileştirildi. Bu tepkime, trietilamin (NEt₃) kullanılmadan ve trietilamin kullanılarak iki farklı yol izlenerek gerçekleştirildi. Birinci tepkimede NEt₃ kullanılmaksızın 1 mol N₃P₃Cl₆, 2 mol dibenzo-diamino podand (2) ile etkileştirildi. Dibenzo-diamino podand (2)'nin 1 mol fazlası tepkimede açığa çıkan HCl asiti dibenzo-diamino podand (2).2HCl tuzunu oluşturarak tutmak amacı ile kullanıldı. İkinci tepkime, NEt₃ kullanılarak 1 mol N₃P₃Cl₆ ve 1 mol dibenzo-diamino podand (2)'nin etkileştirilmesi ile gerçekleştirildi. İkinci tepkimede NEt₃, tepkimede açığa çıkan HCl asiti NEt₃.HCl tuzu oluşturarak tutmak amacı ile kullanıldı. Dibenzo-diamino podand (2)'nin N₃P₃Cl₆ ile tepkimesinden hem *spiro-ansa-spiro*- (3) hem de *spiro-bino-spiro*- (4) fosfazen türevleri elde edildi ve bu fosfazen türevleri kolon kromatografisi ile birbirinden ayrıldı. Ancak, tepkimelerde NEt₃'ün kullanılmasına bağlı olarak farklı verimlerde *spiro-ansa-spiro*- (3) ve *spiro-bino-spiro*- (4) fosfazen türevleri elde edildi. NEt₃ kullanılmadığında *spiro-bino-spiro*- (4)'ün *spiro-ansa-spiro*- (3)'ten daha fazla oluştuğu; NEt₃ kullanıldığında ise *spiro-ansa-spiro*- (3)'ün veriminin *spiro-bino-spiro*- (4)'ün veriminden daha fazla olduğu bulundu.

$N_3P_3Cl_6$ ve dibenzo-diamino podand (2)'den *spiro-ansa-spiro-* (3) ve *spiro-bino-spiro-* (4)'ün sentezine ilişkin tepkime SN^1P mekanizması üzerinden yürümektedir (Şekil 5.1). $N_3P_3Cl_6$ halkasından bir klorür anyonunun ayrılması ile fosfazenyum katyonu $[N_3P_3Cl_5]^+$ oluşumu ile başlayan tepkime, ilk etapta dibenzo-diamino podand (2)'deki fenolik oksijenin pozitif yüklü fosfora bağlanması ile devam etmektedir. İkinci etapta; azot atomunun, oksijenin bağlandığı fosfor atomuna atağı ve bu sırada yapıdan HCl asidin ayrılması ile 6-üyeli ilk *spiro*-halkasına sahip ara ürün (I) oluşmaktadır. *spiro-ansa-spiro-* ve *spiro-bino-spiro-* İskeletlerinin oluşumu bu ara ürün üzerinden gerçekleşmektedir. Ara ürün (I)'deki fenolik oksijenin aynı halkadaki farklı fosfor atomuna bağlanması sonucunda *spiro-ansa-spiro-* (3), farklı fosfazen halkasındaki fosfor atomuna bağlanması sonucunda *spiro-bino-spiro-* (4) yapıları elde edilmektedir. NEt_3 varlığında gerçekleştirilen tepkimede, *spiro-ansa-spiro-* (3)'ün *spiro-bino-spiro-* (4)'den daha fazla elde edilmesinin nedeni, NEt_3 'ün ara ürün (I)'deki serbest N-H ucundaki H ile hidrojen bağı vererek N-H azotunun fosfora atağını kolaylaştırmasına atfedilebilir (Şekil 5.2).

Tamamen heterohalkalı amin (pirolidin, piperidin, morfolin ve DASD) süstitüe *spiro-ansa-spiro-* (5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (6a-6d) fosfazenler, *spiro-ansa-spiro-* (3) ve *spiro-bino-spiro-* (4)'ün heterohalkalı aminlerin aşırısı ile tepkimesinden elde edildi. Heterohalkalı aminlerin aşırısı, tepkimelerde açığa çıkan HCl asidi heterohalkalı amin.HCl tuzu oluşturarak tutmak amacı ile kullanıldı.



Şekil 5.1 $N_3P_3Cl_6$ ve dibenzo-diamino podand (2)'den spiro-ansa-spiro- (3) ve spiro-bino-spiro- (4)'ün oluşum mekanizması



Şekil 5.2 NEt₃'ün tepkimedeki rolü

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Sentezlenen tamamen süstitüe *spiro-ansa-spiro-* (5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (6a-6d) fosfazen türevleri için, element analizi sonuçları, çizelge 5.1' de verilmiştir. Bileşiklerin element analizi sonuçları ile hesaplanan değerler arasındaki yakınlık bileşikler için öngörülen yapıları doğrulamaktadır.

Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin element analizi sonuçları [Analiz (hesaplanan)]

Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi	%C	%H	%N
(5a)	C ₂₄ H ₃₂ N ₇ O ₂ P ₃	543.50	53.04 (53.44)	5.93 (5.92)	18.04 (17.95)
(5b)	C ₂₆ H ₃₆ N ₇ O ₂ P ₃	571.55	54.79 (54.64)	6.28 (6.35)	17.07 (17.15)
(5c)	C ₂₄ H ₃₂ N ₇ O ₄ P ₃	575.49	50.16 (50.09)	5.81 (5.60)	16.97 (17.04)
(5d)	C ₃₀ H ₄₀ N ₇ O ₆ P ₃	687.63	52.40 (52.81)	5.86 (5.90)	14.26 (14.08)
(6a)	C ₄₈ H ₈₀ N ₁₆ O ₂ P ₆	1099.13	52.73 (52.50)	6.92 (7.34)	19.80 (20.39)
(6b)	C ₅₆ H ₉₆ N ₁₆ O ₂ P ₆	1211.35	55.79 (55.53)	7.51 (7.99)	18.60 (18.50)
(6c)	C ₄₈ H ₈₀ N ₁₆ O ₁₀ P ₆	1227.13	46.66 (46.98)	6.54 (6.57)	17.74 (18.26)
(6d)	C ₇₂ H ₁₁₂ N ₁₆ O ₁₈ P ₆	1675.65	51.50 (51.61)	6.79 (6.74)	13.27 (13.37)

5.3.1 Kütle spektrumu ile ilgili yorumlar

Bileşiklere ait kütle spektrumları, bileşik (3) için Elektron Impact (EI-MS), bileşik (4) için Fast Atomic Bombardment (FAB-MS), bileşik (5a, 5b, 6b ve 6d) için Elektrospray Ionization (ESI-MS), bileşik (5c, 6a ve 6c) için Atmospheric Pressure Ionization (API-MS) ve bileşik (5d) için Chemical Ionization (CI-MS) yöntemine göre kaydedilmiş olup molekül parçaları en bol bulunan izotopun kütlelerine göre hesaplanmış ve kütle spektrumu değerlendirmeleri çizelge 5.2’de gösterilmiştir. Bileşik (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d)’ye ait kütle spektrumları Ek 1’de sırası ile (sayfa 117-126) verilmiştir.

Kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (3)’ün kütle spektrumunda moleküler iyon piki $[M]^+$ gözlenirken *spiro-bino-spiro*- (4, 6a ve 6c) ve tamamen süstitüe *spiro-ansa-spiro*- (5b-5d) fosfazenlerin kütle spektrumunda $[MH]^+$ iyon piki belirlenmiştir. Bu $[MH]^+$ iyon pikleri, fosfazen türevleri (5c, 5d ve 6a) için temel pik olarak görülmektedir. Moleküllerden fosfazen halkasına süstitüe olmuş heterohalkalı aminlerin ayrılmasına karşılık gelen iyon pikleri *spiro-ansa-spiro* türevleri (5c ve 5d) için saptanmıştır. Diğer taraftan tamamen heterohalkalı amin süstitüe *spiro-bino-spiro*-fosfazen türevleri (6b-6d) için N-CH₂-CH₂-N köprüsündeki N-C bağının kopmasına ait parçalanmalara karşılık gelen $[(heterohalkalı\ amin)_4P_3N_3OArCH_2NCH_3]^+$ iyon piki gözlenmiştir. Tamamen amin süstitüe *spiro-ansa-spiro*- fosfazen (5a) için moleküler iyon piki gözlenmemiştir ancak, m/z= 516 ve 530’ da gözlenen pikler {sırası ile $[MH-C_2H_4]^+$ ve $[MH-CH_2]^+$ } yapıdan CH₂ ve C₂H₄ parçalarının ayrıldığını ifade etmektedir.

Çizelge 5.2 Sentezlenen fosfazen türevlerinin kütle spektroskopisi sonuçları

Bileşik No	İyon	Kütlesi (m/z)	Bağıl Bolluk (%)
(3)	$[M]^+$	473	6
(4)	$[MH]^+$	819	7
(5a)	$[(MH-CH_2)]^+$	530	60
	$[(MH-C_2H_4)]^+$	516	78
(5b)	$[MH]^+$	572	92
(5c)	$[MH]^+$	576	100
	$[MH-MorfolinH]^+$	490	3
(5d)	$[MH]^+$	688	100
	$[MH-DASDH]^+$	545	29
(6a)	$[MH]^+$	1099	100
	$[MH-7\text{pirolidin}+5H]^+$	544	23
(6b)	$[(\text{pirolidin})_4P_3N_3OArCH_2NCH_2CH_3H]^+$	621	4
	$[(\text{pirolidin})_4P_3N_3OArCH_2NCH_3]^+$	606	100
(6c)	$[MH]^+$	1227	43
	$[(\text{morfolin})_4P_3N_3OArCH_2NCH_3]^+$	614	12
(6d)	$[(DASD)_4P_3N_3OArCH_2NCH_3]^+$	838	100

5.4 IR Spektrumu ile İlgili Yorumlar

spiro-ansa-spiro- (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**) Fosfazenlere ait IR spektrumları Ek 2’de sırası ile (sayfa 127-136) ve gözlenen karakteristik pikler çizelge 5.3’te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşikler için IR spektrum verileri ($\nu \text{ cm}^{-1}$)

Bileşik No	$\nu_{\text{C-H (arom.)}}$	$\nu_{\text{C-H (alif.)}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{P-Cl}}$
(3)	3078	2933-2848	1583	1167	546
(4)	3059	2966-2941	1585	1188	575; 522
(5a)	3060	2966-2866	1583	1187	-
(5b)	3041	2931-2829	1583	1184	-
(5c)	3071	2960-2850	1585	1185	-
(5d)	3062	2954-2837	1583	1180	-
(6a)	3043	2960-2827	1587	1178	-
(6b)	3028	2929-2817	1589	1180	-
(6c)	3055	2958-2843	1589	1198	-
(6d)	3030	2956-2844	1591	1180	-

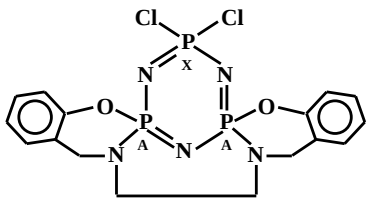
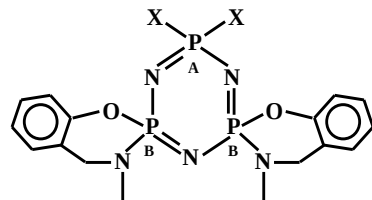
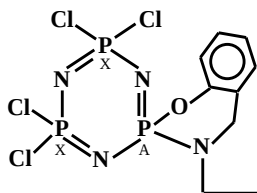
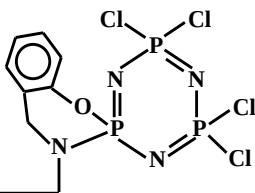
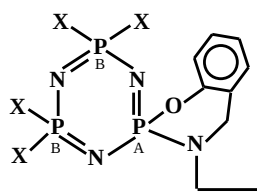
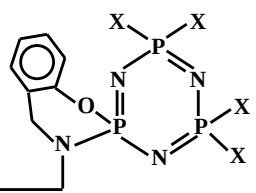
Sentezlenen tüm fosfazen türevleri (**3**, **4**, **5a-5d** ve **6a-6d**) aromatik halka içermektedir ve bu nedenle IR spektrumlarında $3028\text{-}3078 \text{ cm}^{-1}$ de aromatik C-H bağlarına ve $1583\text{-}1591 \text{ cm}^{-1}$ de C=C bağlarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. *spiro-ansa-spiro-* (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**) Fosfazenlerin IR spektrumunda bu bileşikler için karakteristik olan P=N bağına ait gerilme titreşimleri $1167\text{-}1198 \text{ cm}^{-1}$ de gözlenmektedir. Kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro* (**3**) için 546 cm^{-1} de ve *spiro-bino-spiro-* (**4**) fosfazenler için 575 ve 522 cm^{-1} de gözlenen P-Cl bağına ait gerilme titreşimleri, tamamen heterohalkalı amin sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (**5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**6a-6d**) fosfazenlerin IR spektrumunda P-Cl bağlarının yerini P-N bağlarının almasından dolayı görülmemektedir. Bileşik **5c**, **6c** ve **6d** için sırası ile 3442 , 3446 ve 3500 cm^{-1} de görülen geniş bandlar, **5c** ve **6c**’ nin X-ışınları kırınım metresi ile belirlenen katı-hal yapısından da görüleceği üzere, CH_3CN ile fosfazen moleküller arasındaki hidrojen bağlarına atfedilebilir.

5.5 NMR Spektrumu ile İlgili Yorumlar

5.5.1 ^{31}P NMR spektrumları ile ilgili yorumlar

spiro-ansa-spiro- (3 ve 5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (4 ve 6a-6d) Fosfazenlere ait ^{31}P NMR kimyasal kayma değerleri çizelge 5.4'te ve ^{31}P NMR spektrumları Ek 3'te (sayfa 137-146) verilmiştir.

Çizelge 5.4 *spiro-ansa-spiro-* (3 ve 5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (4 ve 6a-6d) Fosfazenlerin ^{31}P NMR verileri (CDCl_3 , δ ppm)

 					
Bileşik No	Spin sistemi	δClPCl	δNPN	δOPN	$^2J_{\text{PP}}$
(3)	A_2X	P_X :29.35	—	P_A :19.59	$^2J_{\text{AX}}$:70.1
(5a)	AB_2	—	P_A :20.15	P_B :24.10	$^2J_{\text{AB}}$:53.5
(5b)	AB_2	~ 23.69			
(5c)	AB_2	~ 23.90			
(5d)	AB_2	~ 23.50			
   					
Bileşik No	Spin sistemi	δPCl_2	δNPN	δOPN	$^2J_{\text{PP}}$
(4)	AX_2	P_X :25.10	—	P_A :6.56	$^2J_{\text{AX}}$:56.1
(6a)	$\text{AB}_2\text{A}'\text{B}'_2$	—	P_B :18.98 $\text{P}_{\text{B}'}$:18.96	P_A :17.47 $\text{P}_{\text{A}'}$:17.42	$^2J_{\text{AB}}$:47.3 $^2J_{\text{A}'\text{B}'}$:44.5
(6b)	AB_2	—	P_B :22.49	P_A :16.68	$^2J_{\text{AB}}$:46.0
(6c)	AB_2	—	P_B :21.62	P_A :16.53	$^2J_{\text{AB}}$:47.0
(6d)	AB_2	—	P_B :21.58	P_A :16.12	$^2J_{\text{AB}}$:47.3

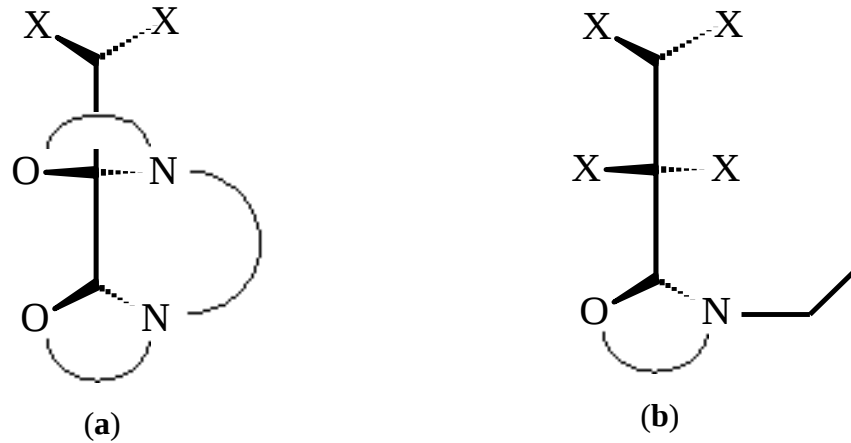
spiro-ansa-spiro-Yapısındaki fosfazen türevi (**3**) A_2X spin sistemine sahip bir ^{31}P NMR spektrumu verirken, tamamen heterohalkalı amin süstitüe türevler (**5a-5d**) AB_2 spin sistemine sahip spektrum vermektedir. Diğer taraftan *spiro-bino-spiro*- yapısındaki fosfazen türevi (**4**) AX_2 spin sistemine sahip bir ^{31}P NMR spektrumu verirken, tamamen heterohalkalı amin süstitüe türevler (**6b-6d**) AB_2 ve (**6a**) $AB_2A \square B \square_2$ tipi spektrum vermektedir. *spiro-ansa-spiro*-fosfazenler (**3** ve **5a**)'nın ^{31}P NMR spektrumunda üçlü ve ikili pik görülmektedir. İkili pik *spiro-ansa-spiro*-yapısındaki iki OPN fosforunu [**3** için P_A ; **5a** için P_B], üçlü pik ise bileşikler **3** ve **5a** için sırası ile $ClPCl$ (P_X) ve NPN (P_B) fosforunu göstermektedir. Süstitüsyon ile daha elektronegatif olan Cl yerine pirolidin gruplarının geçmesi ile beklenildiği gibi fosforun kimyasal kayma değerinde 9.20 ppm'lik bir azalma, OPN fosforların kimyasal kayma değerinde 4.51 ppm'lik bir artma söz konusudur. *spiro-ansa-spiro*-Türevler (**5b-5d**) için fosfor sinyallerinin $\delta \sim 24.0$ ppm'de üst üste çakışmasından dolayı ikili ve üçlü piklerin yerleri belirlenememektedir. *spiro-bino-spiro*-Fosfazenler (**4** ve **6a-6d**) ise ^{31}P NMR spektrumunda iki OPN fosforunu (P_A) gösteren üçlü ve dört P_X veya P_B fosforunu gösteren ikili pik vermektedir. Benzer şekilde süstitüsyon ile daha elektronegatif olan Cl yerine heterohalkalı amin gruplarının geçmesi ile fosforun kimyasal kayma değerinde ~ 3.9 ppm'lik bir azalma, OPN fosforların kimyasal kayma değerinde ~ 10 ppm'lik bir artma söz konusudur. Kısmen süstitüe (**3** ve **4**) ve tamamen süstitüe (**5a-5d** ve **6a-6d**) fosfazen türevlerinin OPN fosforlarının kimyasal kayma değeri karşılaştırıldığında, tamamen süstitüe türevlerdeki OPN fosforlarının kimyasal kayma değerinin kısmen süstitüe türevlere göre daha büyük bulunmasının nedeni, kısmen süstitüe türevlerde halkalardan fosfazen halkasına doğru bir elektron akışının, tamamen süstitüe türevlerde fosfazen halkasından halkaya doğru elektron akışının olduğunu göstermektedir. Bu durum 5.6. X-ışınları kırınım metresi ile yapı tayini konusunda ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Bununla birlikte ^{31}P NMR spektrumundaki üçlü ve ikili piklerin yerlerinden yararlanılarak, dibenzo-diamino podand (**2**) ile $N_3P_3Cl_6$ 'nın tepkimesinden elde edilecek olan bileşiğin *spiro-ansa-spiro*- (**3**) iskeleti ya da *spiro-bino-spiro*- (**4**) iskeletine sahip olduğu kolaylıkla anlaşılabilir. Tüm iki bağ öteden P-P eşleşmeleri ($^2J_{PP}$) 44.5 ile 70.1 Hz arasında değişmektedir (Çizelge 5.13). Genel olarak *spiro-bino-spiro*-fosfazenlerin $^2J_{PP}$ değerleri *spiro-ansa-spiro*-fosfazenlerinkinden daha düşüktür.

5.5.2 ^{13}C NMR spektrumları ile ilgili yorumlar

spiro-ansa-spiro- (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**) Fosfazenlere ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri sırası ile çizelge 5.5-5.6'da ve ^{13}C NMR spektrumları Ek 4'te (sayfa 147-156) verilmiştir.

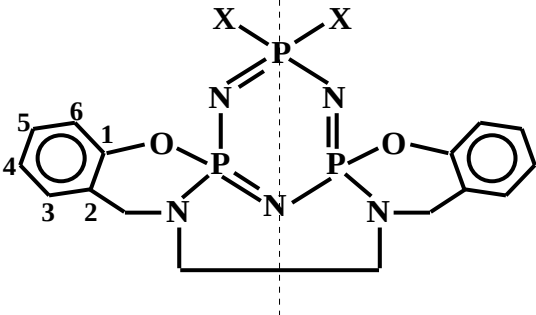
Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumundan elde edilen pikler, moleküllerin yarı parçasındaki karbon sayısına eşittir. Bu durum bileşiklerin çözeltide simetrik olduğunu göstermektedir. Sentezlenen, kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro-* (**3**) ve *spiro-bino-spiro-*(**4**) ve tamamen heterohalkalı amin süstitüe *spiro-ansa-spiro-*(**5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-*(**6a-6d**) fosfazenlerin ^{13}C NMR spektrumunda ArCH_2N karbonları için kimyasal kayma değeri $\delta=49.7\text{-}53.7$ ppm aralığında görülmektedir. Bu fosfazen türevlerinden *spiro-ansa-spiro-*(**3** ve **5a-5d**) için *ansa-* ve *spiro-bino-spiro-*(**4** ve **6a-6d**) için *bino-*halkalarındaki NCH_2 karbonlarının kimyasal kayma değeri $\delta=43.6\text{-}53.6$ ppm aralığında değişmektedir. *spiro-ansa-spiro-* (**3**) ve *spiro-bino-spiro-*(**4**) Türevlerindeki Cl atomlarının heterohalkalı aminler ile tamamen süstitüe olduğunu gösteren en önemli deliller, tamamen süstitüe *spiro-ansa-spiro-*(**5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-*(**6a-6d**) fosfazenlerin ^{13}C NMR spektrumunda heterohalkalı amin süstitüentlerine ait karbon sinyallerinin [**5a** ve **6a** için NCH_2CH_2 ve NCH_2 , **5b** ve **6b** için $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, NCH_2CH_2 ve NCH_2 , **5c** ve **6c** için NCH_2 ve OCH_2 , **5d** ve **6d** için NCH_2CH_2 , NCH_2 , OCH_2 ve OCO] gözlenmesidir. Tamamen heterohalkalı amin süstitüe *spiro-ansa-spiro-* (**5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**6a-6d**) fosfazenlerde pirolidin, piperidin, morfolin ve DASD süstitüentlerine ait karbonlar için iki farklı kimyasal kayma değeri gözlenmiştir. Bunun nedeni heterohalkalı amin gruplarındaki eşdeğer olarak düşünülen karbonların kimyasal çevrelerinin farklı olmasıdır (Çizelge 5.5-5.6). Şekil 5.3'ten de anlaşılacağı üzere heteroamin süstitüentlerinden birisi eşit mesafeden 1,2-etandiamin parçasındaki azotları görürken diğeri *spiro-*halkasındaki ArOCH_2 oksijenlerini yine eşit mesafeden görmektedir. Üç bağ öteden karbon-fosfor eşleşmeleri ($^3J_{\text{PC}}$) pirolidin ve piperidin süstitüe *spiro-ansa-spiro-* (**5a** ve **5b**) ve *spiro-bino-spiro-* (**6a** ve **6b**) fosfazenlerin NCH_2CH_2 karbonları (ortalama 8.2 Hz lik bir eşleşme sabiti) ve morfolin süstitüe türevler (**5c** ve **6c**)'nin OCH_2 karbonları (ortalama 7.8 Hz lik bir eşleşme sabiti) için gözlenmektedir. Diğer taraftan iki bağ öteden karbon-fosfor eşleşmeleri

($^2J_{PC}$), kısmen süstitüe (4) ve piperidin ve morfolin süstitüe (6b ve 6c) fosfazenlerin *bino*-köprüsündeki NCH₂ karbonları için görölmektedir. Bileşiklerdeki aromatik karbon atomları ile fosfor atomları arasındaki eşleşmeler C₁, C₂ ve C₆ numaralı karbon atomları için karşımıza çıkmaktadır. Bu eşleşmeler ($^2J_{PC1}$, $^3J_{PC2}$ ve $^3J_{PC6}$), *spiro-ansa-spiro*-fosfazenler (3 ve 5a-5d) için üçlü (triplet) ve *spiro-bino-spiro*-fosfazenler (4 ve 6a-6d) için ikili (doublet) pik olarak görölmektedir. *spiro-ansa-spiro*-Fosfazenler için gözlenen bu üçlü pikler, ikincil etkiden (second order effect) (Shaw 1989) kaynaklanabilir. Bu üçlü piklere ait eşleşme sabitleri, uç sinyaller dikkate alınarak hesaplanmıştır. C₁, C₂ ve C₆ numaralı karbonlar için gözlenen sinyal desenlerinden yararlanılarak sentezlenen bileşiklerin *spiro-ansa-spiro*- ya da *spiro-bino-spiro*-iskeletlerinden hangisine sahip olduğuna karar verilebilir. Ayrıca bileşiklerin aromatik karbonlarının yerinin belirlenmesinde tamamen morfolin süstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (5c)'nin, Ek 7'de yer alan, DEPT spektrumundan (sayfa 179) ve tamamen pirolidin, morfolin ve DASD süstitüe *spiro-ansa-spiro*- (5a, 5c ve 5d) ve tamamen piperidin süstitüe *spiro-bino-spiro*- (6b) fosfazen türevlerinin, Ek 6'da yer alan, HETCOR spektrumundan (sayfa 167-178) yararlanılmıştır.

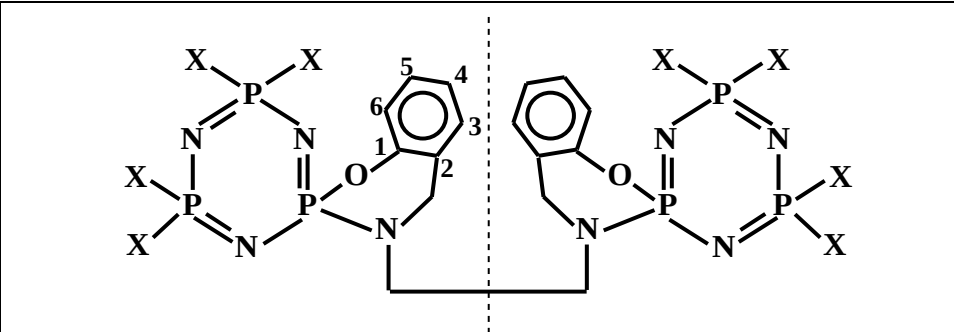


Şekil 5.3 Tamamen heterohalkalı amin süstitüe: a. *spiro-ansa-spiro*- (5a-5d), b. *spiro-bino-spiro*- (6a-6d) fosfazenlerde süstitüent karbonlarının kimyasal çevresindeki farklılık

Çizelge 5.5 *spiro-ansa-spiro*-fosfazenler (**3**, **5a-5d**)'nin ^{13}C NMR spektrum verileri (CDCl_3 , δ ppm, J Hz)

						
C	(3)	(5a)	(5b)	(5c)	(5d)	
NCH ₂ CH ₂ CH ₂	-	-	25.0 25.1	-	-	
NCH ₂ CH ₂	-	26.3 ³ J _{PC} =6.3 26.4 ³ J _{PC} =5.9	26.2 ³ J _{PC} =5.9 26.4 ³ J _{PC} =7.1	-	35.3 ³ J _{PC} =5.7 35.6 ³ J _{PC} =4.9	
NCH ₂	52.0	<i>pirolidin</i> : 46.1 ² J _{PC} =3.8 <i>pirolidin</i> : 46.3 ² J _{PC} =4.0 <i>ansa</i> : 53.6	<i>piperidin</i> : 45.1 <i>piperidin</i> : 45.2 <i>ansa</i> : 51.5	<i>morfolin</i> : 42.8 <i>morfolin</i> : 42.7 <i>ansa</i> : 51.7	<i>DASD</i> : 42.6 <i>DASD</i> : 42.8 <i>ansa</i> : 53.5	
OCH ₂	-	-	-	65.4 ³ J _{PC} =6.6 65.2 ³ J _{PC} =6.7	64.2 64.3	
OCO	-	-	-	-	107.6	
ArCH ₂ N	53.7	51.6	53.4	49.7	51.6	
Ar-C	C ₁	150.5 ² J _{PC} =6.2	151.2 ² J _{PC} =6.1	151.2 ² J _{PC} =5.0	149.1	151.1
	C ₂	124.1 ³ J _{PC} =8.3	124.8 ³ J _{PC} =8.1	124.8 ³ J _{PC} =7.5	122.6 ³ J _{PC} =7.3	123.2
	C ₃	127.0	126.4	126.3	126.8	126.4
	C ₄	124.5	123.0	126.3	121.5	124.6
	C ₅	129.4	128.4	128.4	124.6	128.5
	C ₆	119.6 ³ J _{PC} =9.2	119.0 ³ J _{PC} =8.6	118.9 ³ J _{PC} =9.0	117.1 ³ J _{PC} =7.5	119.1

Çizelge 5.6 *spiro-bino-spiro*-fosfazenler (**4**, **6a-6d**)'nin ^{13}C NMR spektrum verileri (CDCl_3 , δ ppm, J Hz)

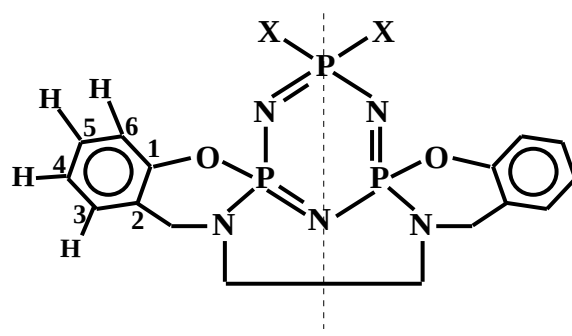
						
C		(4)	(6a)	(6b)	(6c)	(6d)
$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$		-	-	25.0 25.1	-	-
NCH_2CH_2		-	26.36 $^3J_{\text{PC}}=9.3$ 26.37 $^3J_{\text{PC}}=8.7$	26.3 $^3J_{\text{PC}}=7.9$ 26.4 $^3J_{\text{PC}}=8.0$		35.76 35.82
NCH_2		47.3 $^2J_{\text{PC}}=3.1$	<i>pirolidin</i> : 46.0 <i>pirolidin</i> : 46.2 <i>bino</i> : 47.6	<i>piperidin</i> : 45.3 <i>piperidin</i> : 45.4 <i>bino</i> : 47.6 $^2J_{\text{PC}}=7.0$	<i>morfolin</i> : 44.6 <i>morfolin</i> : 42.7 <i>bino</i> : 47.1 $^2J_{\text{PC}}=6.0$	<i>DASD</i> : 42.8 <i>DASD</i> : 42.9 <i>bino</i> : 46.9
OCH_2		-	-	-	67.14 $^3J_{\text{PC}}=8.5$ 67.18 $^3J_{\text{PC}}=8.1$	64.4
OCO		-	-	-	-	107.7 108.0
ArCH_2N		50.2 $^2J_{\text{PC}}=1.8$	49.8	50.0	49.8	49.7
Ar-C	C_1	150.2 $^2J_{\text{PC}}=8.4$	152.0 $^2J_{\text{PC}}=8.0$	151.9 $^2J_{\text{PC}}=8.5$	151.1	151.7 $^2J_{\text{PC}}=8.6$
	C_2	124.5 $^3J_{\text{PC}}=7.0$	124.7 $^3J_{\text{PC}}=7.4$	124.7 $^3J_{\text{PC}}=7.5$	123.7 $^3J_{\text{PC}}=8.0$	125.0 $^3J_{\text{PC}}=7.7$
	C_3	127.0	126.3	126.4	126.7	127.0
	C_4	123.0	121.9	123.0	122.9	122.5
	C_5	128.4	128.2	127.8	128.4	128.1
	C_6	119.0 $^3J_{\text{PC}}=8.2$	119.0 $^3J_{\text{PC}}=7.5$	118.3 $^3J_{\text{PC}}=7.5$	118.3 $^3J_{\text{PC}}=7.6$	118.7 $^3J_{\text{PC}}=6.9$

5.5.3 ^1H NMR spektrumları ile ilgili yorumlar

spiro-ansa-spiro- (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**) Fosfazenlere ait ^1H NMR kimyasal kayma değerleri sırası ile çizelge 5.7-5.8’de ve ^1H NMR spektrumları Ek 5’te (sayfa 157-166) verilmiştir.

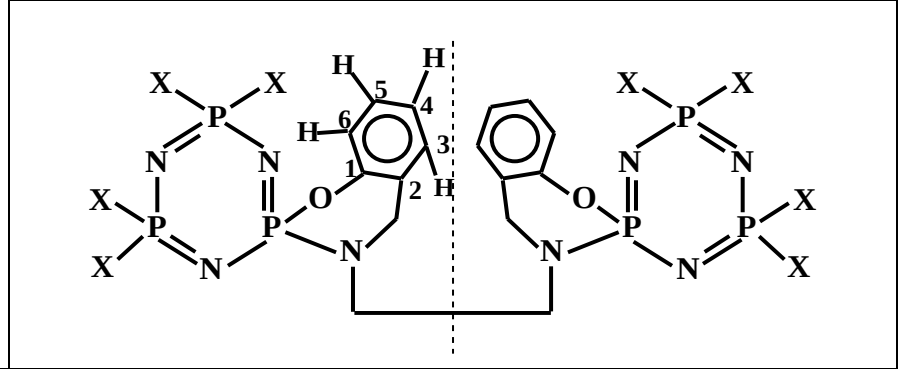
Sentezlenen *spiro-ansa-spiro-* (**3** ve **5a-5d**)’nin *ansa*-halkasındaki ve *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**)’nin *bino*-köprüsündeki NCH_2 protonları $\delta=3.12\text{-}3.54$ ppm aralığında görülmektedir. Bu protonlar, *spiro-ansa-spiro-* (**3** ve **5a-5d**) fosfazenler için çoklu, *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**) fosfazenler için ikili pik ($^3J_{\text{PH}}\sim 10.0$ Hz) olarak karşımıza çıkmaktadır. Kısmen sübtitüe *spiro-ansa-spiro-* (**3**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4**) fosfazenlerdeki klor atomlarının tamamının heteroalkalı aminler (pirolidin, piperidin, morfolin ve DASD) ile yer değiştirdiğini ve dolayısı ile tamamen sübtitüe *spiro-ansa-spiro-* (**5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**6a-6d**) fosfazen türevlerinin sentezlendiğini gösteren en iyi deliller, sübtitüe olmuş heterohalkalı amin protonlarına ait piklerin (**5b** ve **6b** için $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; **5a**, **5b**, **5d**, **6a**, **6b** ve **6d** için NCH_2CH_2 , **5a-5d** ve **6a-6d** için NCH_2 ; **5c**, **5d**, **6c** ve **6d** için OCH_2) gözlenmesidir. ArCH_2N protonları, *spiro-bino-spiro*-fosfazenler (**4** ve **6a-6d**) için $\delta\sim 4.35$ ppm’de fosfor atomu tarafından üç bağ öteden $^3J_{\text{PH}}\sim 15.0$ Hz’lik bir eşleşme sabiti ile yarılmakta ve ikili pik vermektedir. Diğer taraftan , *spiro-ansa-spiro*-fosfazenler (**3** ve **5a-5d**)’deki ArCH_2N protonları, birbirinden farklı iki kimyasal kayma değerinde ($\delta\sim 3.90$ ve 4.50 ppm) sırası ile ikili ($^3J_{\text{PH}}\sim 15.0$ Hz) ve çoklu pikler olarak görülmektedir. ArCH_2N protonları için gözlenen farklı sinyal desenleri, *spiro-bino-spiro*-fosfazen türevlerinin *spiro-ansa-spiro*-fosfazen türevlerinden daha esnek bir yapıya sahip olmasından kaynaklanabilir. Bu nedenle ArCH_2N protonlarının ^1H NMR’deki kimyasal kayma değerlerinden ve sinyal desenlerinden yararlanılarak bileşiğin *spiro-ansa-spiro-* ya da *spiro-bino-spiro*-iskeletlerinden hangisine sahip olduğuna karar verilebilir. Tamamen pirolidin, morfolin ve DASD sübtitüe *spiro-ansa-spiro-* (**5a**, **5c** ve **5d**) ve tamamen piperidin sübtitüe *spiro-bino-spiro-* (**6b**) fosfazen türevleri için kaydedilen ve Ek 6’da yer alan HETCOR spektrumu (sayfa 167-178), bileşiklerdeki alifatik ve aromatik hidrojen ve karbonların kimyasal kayma değerlerinin belirlenmesinde oldukça yararlı olmuştur.

Çizelge 5.7 *spiro-ansa-spiro-fosfazenler (3, 5a-5d)*'nin ^1H NMR spektrum verileri (CDCl_3 , δ ppm, J Hz)



<i>H</i>	(3)	(5a)	(5b)	(5c)	(5d)	
NCH ₂ CH ₂ CH ₂	-	-	1.67 (ç,4H)	-	-	
NCH ₂ CH ₂	-	1.86 (ç,8H)	1.59 (ç,8H)	-	1.62 (b,2H) 1.77 (b,6H)	
NCH ₂	<i>ansa</i> 3.30 (ç,2H) 3.54 (ç,2H)	<i>pirolidin</i> 3.23 (ç,4H) 3.27 (ç,4H) <i>ansa</i> 3.12 (ç,2H) 3.43 (ç,2H)	<i>piperidin</i> 3.13 (ç,4H) 3.20 (ç,4H) <i>ansa</i> 3.14 (ç,2H) 3.44 (ç,2H)	<i>morfolin</i> 3.21 (ç,4H) 3.25 (ç,4H) <i>ansa</i> 3.14 (ç,2H) 3.45 (ç,2H)	<i>DASD</i> 3.32 (ç,4H) 3.38 (ç,4H) <i>ansa</i> 3.15 (ç,2H) 3.44 (ç,2H)	
OCH ₂	-	-	-	3.71 (ç,8H)	3.99 (t,4H) 4.00 (t,4H)	
ArCH ₂ N	3.94 (ç,2H) ³ J _{PH} =15.0 4.56 (ç,2H) ³ J _{PH} =15.1	3.84 (i,2H) ³ J _{PH} =15.0 4.47 (i,2H) ³ J _{PH} =15.0	3.85 (d,2H) 4.49 (i,4H) ³ J _{PH} =16.3	3.84 (d,2H) ³ J _{HH} =15.0 ³ J _{PH} =11.0 4.47 (i,2H) ³ J _{HH} =15.0 ³ J _{PH} =10.2	3.84 (d,2H) 4.48 (i,2H) ³ J _{PH} =14.8	
Ar- <i>H</i>	<i>H</i> ₃	7.09-7.29	7.03 (i,2H)	7.05 (i,2H)	7.04 (i,2H)	7.02 (i,2H)
	<i>H</i> ₄	7.09-7.29	7.00 (ü,2H)	7.00 (ü,2H)	7.01 (ü,2H)	6.96 (ü,2H)
	<i>H</i> ₅	7.09-7.29	7.18 (ü,2H)	7.20 (ü,2H)	7.21 (ü,2H)	7.16 (ü,2H)
	<i>H</i> ₆	7.09-7.29	7.02 (i,2H)	7.03 (i,2H)	7.03 (i,2H)	7.01 (i,2H)
³ J ₃₋₄	*	8.4	8.7	8.7	8.5	
³ J ₄₋₅	*	7.3	7.7	7.6	7.3	
³ J ₅₋₆	*	8.0	8.2	8.5	8.1	
t:tekli; i:ikili; ü:üçlü; d:dörtlü, ç:çoklu pik						
*Aromatik proton sinyallerinin iç içe geçmesinden dolayı hesaplanamamaktadır.						

Çizelge 5.8 *spiro-ansa-spiro-fosfazenler (4, 6a-6d)*'nin ^1H NMR spektrum verileri (CDCl_3 , δ ppm, J Hz)



H		(4)	(6a)	(6b)	(6c)	(6d)
NCH ₂ CH ₂ CH ₂		-	-	1.67 (ç,16H)	-	-
NCH ₂ CH ₂		-	3.32 (ç,32H)	1.53 (ç,32H)	-	1.67(ç,32H)
NCH ₂		<i>bino</i> 3.34 (i,4H) ³ J _{PH} =14.0	<i>pirolidin</i> 3.17 (ç,32H) <i>bino</i> 3.32 (i,4H) ³ J _{PH} =10.6	<i>piperidin</i> 3.09 (ç,32H) <i>bino</i> 3.31 (i,4H) ³ J _{PH} =10.4	<i>morfolin</i> 3.10 (ç,32H) <i>bino</i> 3.28 (i,4H) ³ J _{PH} =9.9	<i>DASD</i> 3.21 (ç,32H) <i>bino</i> 3.26 (i,4H) ³ J _{PH} =10.0
OCH ₂		-	-	-	3.66 (ç,32H)	3.93 (t,16H) 3.96 (t,16H)
ArCH ₂ N		4.38 (i,4H) ³ J _{PH} =15.5	4.33 (i,4H) ³ J _{PH} =14.3	4.37 (i,4H) ³ J _{PH} =14.8	4.38 (i,4H) ³ J _{PH} =14.4	4.35 (i,4H) ³ J _{PH} =14.4
	H ₃	6.96-7.09	6.94-6.84	6.90-6.86	7.09-6.96	6.87-7.09
	H ₄	6.96-7.09	6.94-6.84	6.91 (ü,2H)	7.09-6.96	6.87-7.09
	H ₅	7.28 (ü,2H)	7.13 (ü,2H)	7.14 (ü,2H)	7.19 (ü,2H)	7.12 (ü,2H)
	H ₆	6.96-7.09	6.94-6.84	6.90-6.86	6.88 (i,2H)	6.87-7.09
³ J ₃₋₄		*	*	*	*	*
³ J ₄₋₅		*	*	*	7.6	*
³ J ₅₋₆		*	*	*	7.9	*

t:tekli; i:ikili; ç:çoklu pik

*Aromatik proton sinyallerinin iç içe geçmesinden dolayı hesaplanamamaktadır.

5.6 X-Işınları Kırınım Metresi ile İlgili Yorumlar

Tamamen morfolin sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (**5c**) ve *spiro-bino-spiro-* (**6c**) fosfazen türevlerinin katı-hal yapısı X-ışınları kırınım metresi ile aydınlatıldı. Bileşiklere ait deneysel veriler çizelge 5.9’da, atomik koordinatlar ve termal parametreler çizelge 10, çizelge 5.11 ve bileşiklere ait bağ uzunlukları ve bağ ve torsiyon açıları çizelge 5.12’de verilmiştir. *spiro-ansa-spiro-* (**5c**) ve *spiro-bino-spiro-* (**6c**) fosfazen türevlerinin kristal yapısı, sırası ile şekil 5.4 ve şekil 5.5’te görülmektedir. Bileşik (**5c**)’nin asimetrik birimi 1 mol koordine olmamış CH₃CN molekülünü (Şekil 5.4) ve bileşik (**6c**)’nin asimetrik birimi 0.5 mol (**6c**)’ye karşılık 1 mol CH₃CN (Şekil 5.5) içermektedir. Bileşik (**5c** ve **6c**)’nin paketlenme diyagramından fosfazen moleküllerinin oluşturduğu kanallar içerisinde CH₃CN moleküllerinin yerleştiği anlaşılmaktadır. Bileşik (**5c** ve **6c**)’de görülen hidrojen bağları çizelge 5.13’te verilmiştir.

Çizelge 5. 9 Bileşik (5c ve 6c)'nin kristalleri için deneysel veriler

	(5c)	(6c)
Ampirik formülü	$C_{24}H_{32}N_7O_4P_3 \cdot C_2H_3N$	$C_{48}H_{80}N_{16}O_{10}P_6 \cdot 2C_2H_3N$
Renk/biçim	Renksiz / prizma	Renksiz / blok
Formül ağırlığı	616.53	1309.21
Sıcaklık (K)	294(2)	100(2)
Kullanılan radyasyon, grafit monokromatör	MoK_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)	MoK_{α} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Kristal sistemi	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Uzay grubu	monoklinik	monoklinik
a, b, c (Å)	18.2722(3), 11.0971(2), 15.5465(2)	15.8439(6), 10.0433(4), 21.0252(7)
α, β, γ (°)	90.00, 109.954(8), 90.00	90.00, 107.22(2), 90.00
V (Å ³)	2963.10(17)	3195.62(21)
Z	4	2
Soğurma katsayısı (mm ⁻¹)	0.248	0.237
D_{calc} (Mg m ⁻³)	1.382	1.361
Mak. Kristal boyutu. (mm)	0.25 × 0.30 × 0.35	0.32 × 0.38 × 0.48
θ (max) (°)	26.29	25.01
Ölçülen yansımalar	5999	5605
h, k, l Aralığı	$-21 < h < 22$; $0 < k < 13$; $-19 < l < 0$	$-17 < h < 18$; $-11 < k < 11$; $-25 < l < 25$
Difraktometre/tarama	Enraf-Nonius Turbo CAD-4/ non-profiled w	Bruker-Kappa APEXII CCD/ profiled f and w
Yansıma sayısı $I > 2 \sigma(I)$	4739	22931
Uygulanan düzeltmeler	Lorentz-polarizasyonu	Lorentz-polarizasyonu
Bilgisayar programları	SHELXS97, SHELXL97, ORTEP-3	
Atomik saçılma faktörlerinin kaynağı	Int. Table for X-ray Cryst. Vol. IV, 1974	
Yapı çözümü	Direkt metodlar	Direkt metodlar
Hidrojen atomlarının işlemi	Geometric calculation & Difference map.	Geometric calculation & Difference map.
No. of parametreler var.	383	389
GOF	1.150	1.015
$R = F_o - F_c / F_o $	0.0561	0.0778
R_w	0.1351	0.1993
$(\Delta/\rho)_{max}$ (eÅ ⁻³)	0.781	1.597
$(\Delta/\rho)_{min}$ (eÅ ⁻³)	-0.748	-1.508

Çizelge 5.10 Bileşik (5c)'nin atomik koordinatları ve termal parametreleri

Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
C26	0.01424(31)	1.43478(34)	0.11486(32)	1060(21)
N8	0.08602(32)	1.41089(40)	0.12363(45)	1929(41)
C25	-0.07755(28)	1.46496(36)	0.10146(27)	988(19)
H25A	-0.10353(0)	1.50027(0)	0.05069(0)	
H25B	-0.08078(0)	1.52164(0)	0.14013(0)	
H25C	-0.11113(0)	1.39360(0)	0.10440(0)	
P1	0.04447(4)	0.73256(5)	0.28961(3)	321(2)
P3	0.05075(4)	0.97949(5)	0.25909(3)	314(2)
P2	0.08645(4)	0.83280(5)	0.17279(3)	326(2)
O4	-0.14287(11)	0.81855(15)	0.08193(9)	434(6)
N1	-0.02381(12)	0.71755(16)	0.20328(10)	353(6)
N6	-0.00590(13)	0.67698(17)	0.34933(10)	372(7)
O3	0.12656(12)	0.63952(15)	0.30236(9)	467(7)
C15	0.16494(15)	0.57076(20)	0.36906(13)	389(7)
N4	0.12879(12)	1.04661(17)	0.23106(10)	360(7)
N2	-0.03490(12)	0.95721(16)	0.18104(10)	377(6)
N7	-0.16482(12)	0.83281(18)	0.21597(10)	384(6)
N3	0.08709(12)	0.86305(16)	0.31299(10)	372(6)
N5	0.03219(13)	1.08384(17)	0.31652(11)	388(7)
C9	0.05632(18)	0.65961(23)	0.42991(13)	458(9)
H9A	0.02285(0)	0.62453(0)	0.46078(0)	
H9B	0.08012(0)	0.73703(0)	0.45248(0)	
C22	-0.23216(16)	0.77189(21)	0.05613(13)	409(7)
C24	-0.16956(15)	0.72844(23)	0.26466(13)	425(8)
H24A	-0.16491(0)	0.65505(0)	0.23742(0)	
H24B	-0.22886(0)	0.72830(0)	0.27129(0)	
O2	-0.01158(17)	1.26629(20)	0.40593(13)	736(10)
C23	-0.09524(16)	0.72736(23)	0.34477(13)	421(7)
H23A	-0.08570(0)	0.80957(0)	0.36389(0)	
H23B	-0.11781(0)	0.68183(0)	0.37978(0)	
C10	0.13435(16)	0.57827(22)	0.43182(13)	422(8)
C16	-0.25418(16)	0.88297(25)	0.16583(14)	465(9)
H16A	-0.24600(0)	0.96511(0)	0.15128(0)	
H16B	-0.29668(0)	0.88399(0)	0.19427(0)	
C4	0.21383(17)	1.08595(25)	0.29011(15)	508(9)
H4A	0.25584(0)	1.01855(0)	0.30604(0)	
H4B	0.20143(0)	1.11540(0)	0.33549(0)	
C8	0.00775(20)	1.05417(25)	0.38390(15)	531(10)
H8A	0.04051(0)	0.98259(0)	0.40896(0)	
H8B	-0.05735(0)	1.03790(0)	0.36814(0)	
C1	0.14290(17)	1.01067(23)	0.15916(14)	459(9)
H1A	0.08435(0)	0.99360(0)	0.11940(0)	
H1B	0.17967(0)	0.93796(0)	0.16810(0)	
C17	0.29215(16)	0.80674(22)	0.09395(14)	429(8)
C14	0.23472(18)	0.49378(24)	0.36894(16)	529(10)
H14	0.25419(0)	0.49048(0)	0.32617(0)	

Çizelge 5.10 Bileşik (5c)'nin atomik koordinatları ve termal parametreleri (devam)

C18	-0.38130(18)	0.76472(27)	0.06563(17)	585(10)
H18	-0.42248(0)	0.78616(0)	0.09023(0)	
C21	-0.25820(20)	0.69783(23)	-0.00791(15)	535(10)
H21	-0.21717(0)	0.67589(0)	-0.03255(0)	
C11	0.17657(19)	0.50631(29)	0.49545(15)	618(11)
H11	0.15749(0)	0.50983(0)	0.53842(0)	
C20	-0.34865(25)	0.65655(26)	-0.03476(17)	708(12)
H20	-0.36810(0)	0.60502(0)	-0.07741(0)	
C5	-0.00924(19)	1.19779(23)	0.28057(16)	528(11)
H5A	-0.07521(0)	1.18912(0)	0.25889(0)	
H5B	0.01298(0)	1.21861(0)	0.23862(0)	
C6	0.01525(23)	1.29624(26)	0.34112(19)	653(12)
H6A	0.08082(0)	1.30969(0)	0.35890(0)	
H6B	-0.01468(0)	1.37048(0)	0.31785(0)	
O1	0.27355(16)	1.14273(28)	0.19033(15)	985(13)
C19	-0.40892(22)	0.69145(29)	0.00131(20)	745(13)
H19	-0.46929(0)	0.66509(0)	-0.01812(0)	
C13	0.27508(21)	0.42197(31)	0.43298(19)	724(13)
H13	0.32141(0)	0.36880(0)	0.43321(0)	
C2	0.19042(24)	1.10978(36)	0.13191(19)	770(15)
H2A	0.20285(0)	1.08326(0)	0.08592(0)	
H2B	0.15054(0)	1.17953(0)	0.11773(0)	
C12	0.24708(22)	0.42864(34)	0.49660(19)	780(14)
H12	0.27525(0)	0.38132(0)	0.54023(0)	
C3	0.25582(22)	1.18352(34)	0.25756(21)	775(14)
H3A	0.21480(0)	1.25219(0)	0.24400(0)	
H3B	0.31262(0)	1.20931(0)	0.29663(0)	
C7	0.03222(26)	1.15897(30)	0.43989(18)	729(15)
H7A	0.01511(0)	1.13987(0)	0.48488(0)	
H7B	0.09795(0)	1.17103(0)	0.45778(0)	

Çizelge 5.11 Bileşik (6c)'nin atomik koordinatları ve termal parametreleri

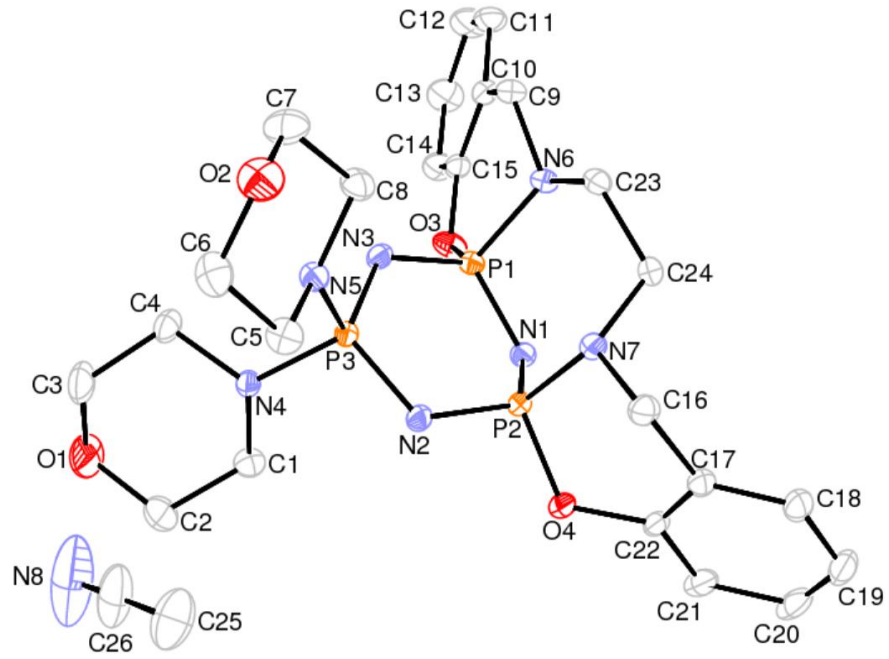
Atom	x	y	z	$U_{eq}/\text{\AA}^2$
P2	0.78583(7)	0.52079(10)	0.44010(4)	230(3)
P1	0.63954(6)	0.37397(10)	0.44621(5)	235(3)
P3	0.78678(6)	0.39238(9)	0.55817(4)	187(3)
N1	0.68460(22)	0.47707(35)	0.41034(16)	284(10)
N3	0.68683(20)	0.34831(34)	0.52286(15)	251(10)
O4	0.80123(22)	0.64193(30)	0.73668(14)	359(11)
O2	0.87304(44)	0.30024(47)	0.29848(18)	997(25)
O1	0.63130(18)	0.23131(27)	0.40996(13)	278(9)
N6	0.78460(22)	0.68358(35)	0.43073(16)	270(12)
N4	0.53474(22)	0.41275(36)	0.43225(17)	313(13)
N7	0.79782(20)	0.48432(31)	0.62566(14)	190(9)
N8	0.84012(21)	0.25565(32)	0.59149(15)	239(11)
N5	0.84948(26)	0.47571(42)	0.39429(16)	388(14)
C7	0.46305(26)	0.32456(45)	0.39779(21)	313(13)
H7A	0.40835(0)	0.37739(0)	0.38009(0)	
H7B	0.45259(0)	0.25914(0)	0.42986(0)	
C19	0.81048(27)	0.50111(40)	0.74260(18)	262(13)
H19A	0.78608(0)	0.46952(0)	0.77816(0)	
H19B	0.87397(0)	0.47755(0)	0.75550(0)	
C20	0.76321(24)	0.43256(41)	0.67817(17)	234(12)
H20A	0.77294(0)	0.33522(0)	0.68277(0)	
H20B	0.69891(0)	0.44972(0)	0.66666(0)	
O3	0.78896(26)	0.96361(33)	0.42033(16)	463(13)
C15	0.70768(34)	0.89279(44)	0.40062(23)	396(16)
H15A	0.69251(0)	0.87167(0)	0.35256(0)	
H15B	0.66019(0)	0.94989(0)	0.40750(0)	
C16	0.71238(28)	0.76548(42)	0.43950(20)	295(13)
H16A	0.72295(0)	0.78593(0)	0.48729(0)	
H16B	0.65578(0)	0.71659(0)	0.42338(0)	
C8	0.51225(27)	0.52303(41)	0.46921(20)	297(13)
H8A	0.46190(0)	0.57277(0)	0.43956(0)	
H8B	0.56321(0)	0.58460(0)	0.48320(0)	
C17	0.79119(26)	0.62810(39)	0.61956(18)	240(11)
H17A	0.72827(0)	0.65509(0)	0.60495(0)	
H17B	0.81908(0)	0.65906(0)	0.58584(0)	
C18	0.83725(33)	0.69030(43)	0.68631(20)	346(16)
H18A	0.90113(0)	0.66935(0)	0.69878(0)	
H18B	0.83057(0)	0.78828(0)	0.68297(0)	
O5	0.95284(28)	0.03107(38)	0.62676(18)	622(15)
C22	0.96850(37)	0.14881(54)	0.66704(25)	520(19)
H22A	1.03275(0)	0.15850(0)	0.68892(0)	
H22B	0.93910(0)	0.13980(0)	0.70233(0)	
C21	0.93460(27)	0.27077(46)	0.62671(21)	339(14)
H21A	0.94368(0)	0.34948(0)	0.65632(0)	
H21B	0.96775(0)	0.28507(0)	0.59409(0)	
N2	0.83476(20)	0.47150(33)	0.51375(14)	223(11)

Çizelge 5.11 Bileşik (6c)'nin atomik koordinatları ve termal parametreleri (devam)

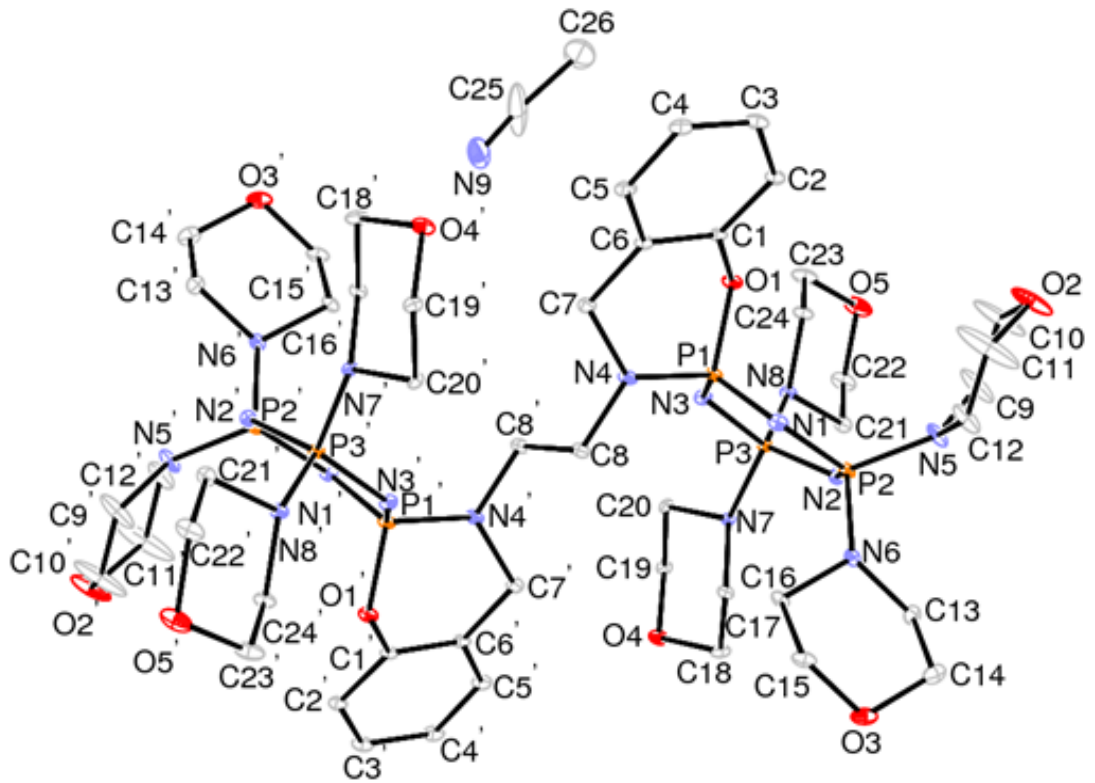
C14	0.85863(38)	0.88336(52)	0.41184(24)	470(19)
H14A	0.91471(0)	0.93393(0)	0.42638(0)	
H14B	0.84678(0)	0.86192(0)	0.36404(0)	
C13	0.86830(30)	0.75599(47)	0.45114(21)	352(15)
H13A	0.91577(0)	0.70071(0)	0.44296(0)	
H13B	0.88444(0)	0.77628(0)	0.49933(0)	
C12	0.81967(44)	0.50406(64)	0.32267(22)	627(23)
H12A	0.76203(0)	0.55037(0)	0.31240(0)	
H12B	0.86222(0)	0.56667(0)	0.31256(0)	
C11	0.81122(110)	0.40748(111)	0.28484(31)	2179(89)
H11A	0.80914(0)	0.44299(0)	0.24047(0)	
H11B	0.75240(0)	0.36839(0)	0.28046(0)	
C10	0.89893(91)	0.26940(91)	0.36819(29)	1643(65)
H10A	0.85434(0)	0.20750(0)	0.37594(0)	
H10B	0.95551(0)	0.22014(0)	0.37869(0)	
C9	0.90850(59)	0.36171(78)	0.40904(26)	949(35)
H9A	0.96946(0)	0.39587(0)	0.41762(0)	
H9B	0.90462(0)	0.32261(0)	0.45131(0)	
C6	0.48271(26)	0.25186(40)	0.34172(19)	275(14)
C1	0.56774(26)	0.21008(39)	0.34909(18)	252(12)
C2	0.59134(29)	0.14165(42)	0.30001(20)	306(14)
H2	0.65105(0)	0.11726(0)	0.30569(0)	
C3	0.52526(33)	0.10950(45)	0.24208(22)	382(17)
H3	0.53937(0)	0.06004(0)	0.20808(0)	
C4	0.43918(31)	0.14903(46)	0.23364(21)	375(15)
H4	0.39430(0)	0.12629(0)	0.19396(0)	
C5	0.41812(29)	0.22127(45)	0.28250(21)	348(15)
H5	0.35907(0)	0.25044(0)	0.27574(0)	
C23	0.86106(41)	0.01736(49)	0.59442(26)	521(21)
H23A	0.82944(0)	0.00819(0)	0.62835(0)	
H23B	0.85069(0)	-0.06474(0)	0.56713(0)	
C24	0.82451(31)	0.13428(42)	0.55067(20)	328(14)
H24A	0.85376(0)	0.14187(0)	0.51523(0)	
H24B	0.76034(0)	0.12211(0)	0.52927(0)	
C26	0.43079(69)	-0.11917(84)	0.37749(64)	1222(59)
H26A	0.43040(0)	-0.08815(0)	0.33321(0)	
H26B	0.40192(0)	-0.20635(0)	0.37361(0)	
H26C	0.49194(0)	-0.12684(0)	0.40602(0)	
C25	0.38454(125)	-0.02663(104)	0.40596(157)	3599(222)
N9	0.35472(76)	0.04880(76)	0.42167(75)	1901(87)

Çizelge 5.12 (5c, 6c) için seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ ve torsiyon açıları (°)

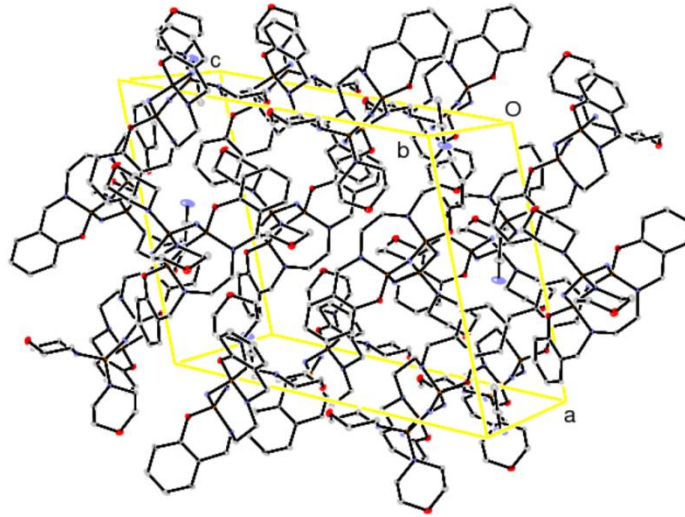
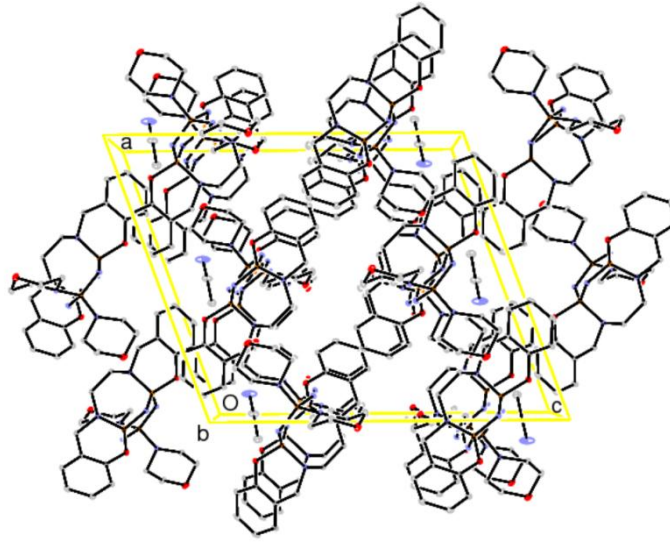
(5c)		(6c)	
P1–O3	1.5956(19)	P1–O1	1.6099(29)
P1–N1	1.5811(16)	P1–N1	1.5715(39)
P1–N3	1.5891(18)	P1–N3	1.5843(30)
P1–N6	1.6636 (23)	P1–N4	1.6451(36)
P2–O4	1.5990(15)	P2–N1	1.6008(34)
P2–N1	1.5887(18)	P2–N2	1.5916(28)
P2–N2	1.5775(19)	P2–N5	1.6507(44)
P2–N7	1.6622(22)	P2–N6	1.6462(37)
P3–N2	1.6037(16)	P3–N2	1.5818(36)
P3–N3	1.6059(18)	P3–N3	1.5996(30)
P3–N4	1.6472(22)	P3–N7	1.6582(31)
P3–N5	1.6529(22)	P3–N8	1.6553(32)
C16–N7–C24	115.87(18)	C7–N4–C8	116.80(34)
P1–N6–C23	117.91(16)	N1– P1– N3	116.75(18)
N1–P2–N2	116.13(10)	N2– P2– N1	115.98(17)
N1–P1–N3	116.14(10)	P1–N4–C8	118.57(29)
P2–N7–C16	112.93(16)	P1–N4–C7	122.90(29)
P2–N7–C24	118.75(15)	P1– N3– P3	122.15(20)
P2–N2–P3	117.42(12)	N2– P3– N3	116.60(18)
P1–N6–C9	114.13(14)	N5–P2–N6	100.96(20)
N2–P3–N3	115.65(10)	N7– P3– N8	100.87(16)
C9–N6–C23	113.03(19)	P1–N1–P2	122.56(23)
N4–P3–N5	100.80(10)	P2–N2– P3	123.36(19)
P1–N1–P2	112.80(11)	O1–P1–N4	100.96(17)
P1–N3–P3	122.76(12)		
O3–P1–N6	101.33(10)		
O4–P2–N7	105.17(9)		
N7–P2–N2–P3	84.47(14)	N4–P1–N3–P3	–143.11(23)
N7–P2–N1–P1	–74.44(13)	N4–P1–N1–P2	146.95(24)
N1–P2–N2–P3	–39.60(16)	N1–P1–N3–P3	–15.89(32)
N2–P2–N1–P1	52.45(15)	N3–P1–N1–P2	18.78(33)
N3–P1–N1–P2	–37.04(15)	N2–P2–N1–P1	–9.19(33)
N1–P1–N3–P3	10.84(18)	N1–P2–N2–P3	–4.05(31)
N6–P1–N3–P3	–115.79(14)	N3–P3–N2–P2	6.60(31)
N2–P3–N3–P1	2.51(18)	N2–P3–N3–P1	3.74(31)
N6–P1–N1–P2	92.56(13)		
N3–P3–N2–P2	11.57(17)		



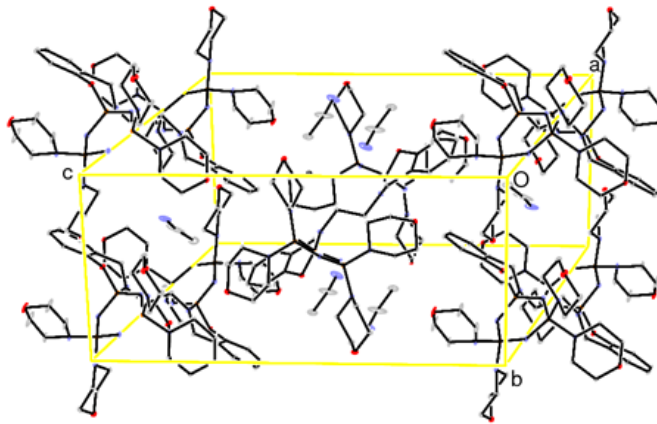
Şekil 5.4 Bileşik (5c)'nin ORTEP diyagramı



Şekil 5.5 Bileşik (6c)'nin ORTEP diyagramı



Şekil 5.6 Bileşik (5c)'nin paketlenme diyagramları



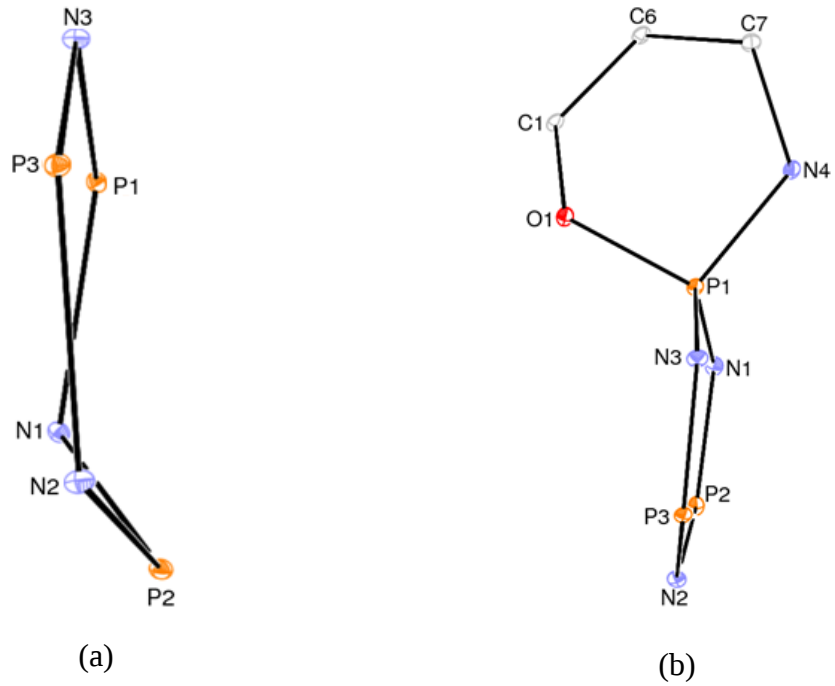
Şekil 5.7 Bileşik (6c)'nin paketlenme diyagramı

Çizelge 5.13 Bileşik (5c ve 6c)'nin hidrojen-bağ geometrileri (Å, °)

Bileşik	D-H...A (Å)	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
(5c)	C4-H4B...N5	0.97	2.56	3.023(4)	109.5
	C8-H8A...N3	0.97	2.50	2.965(4)	109.6
	C1-H1A...N2	0.97	2.51	2.984(4)	110.1
	C20-H20...N2 ⁱ	0.93	2.57	3.466(3)	162.1
	C25-H25B...N1 ⁱⁱ	0.96	2.48	3.310(5)	144.8
(6c)	C7-H7B...N9	0.99	2.60	3.373(11)	135.4
	C20-H20A...N8	0.99	2.58	3.046(5)	108.6
	C16-H16B...N1	0.99	2.48	2.966(5)	110.0
	C21-H21A...N7	0.99	2.59	3.044(6)	108.0
	C13-H13A...N5	0.99	2.57	3.038(6)	108.7
	C9-H9B...N2	0.99	2.46	2.992(9)	113.3
	C24-H24B...N3	0.99	2.54	2.994(6)	107.9
	C14-H14B...O4 ⁱⁱⁱ	0.99	2.56	3.531(6)	167.3

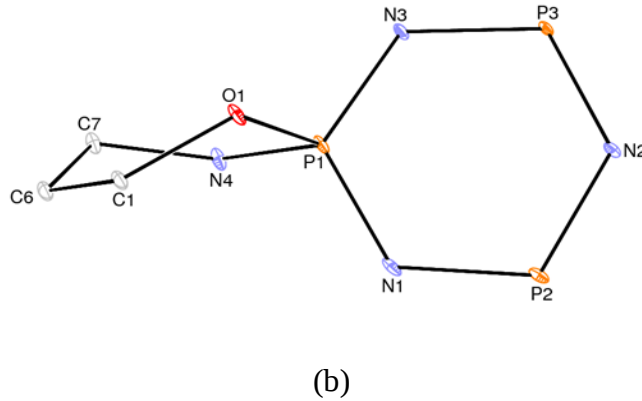
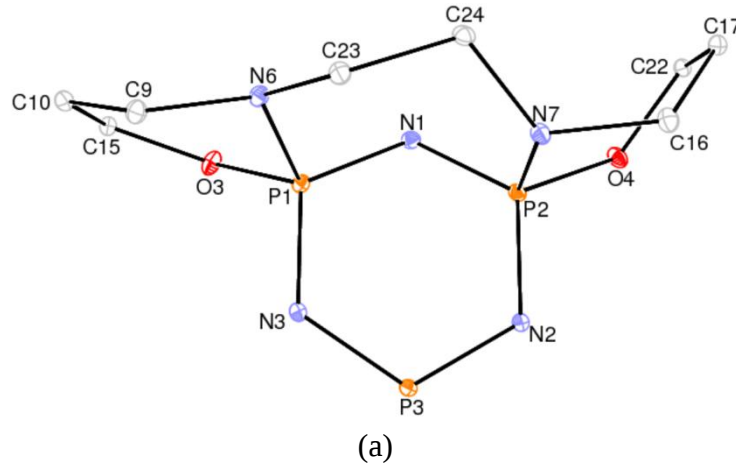
Simetri kodu: (i) $-x - 1/2, y - 1/2, -z$, (ii) $x, y + 1, z$, (iii) $x, -y + 3/2, z - 1/2$.

Cremer Pople parametresi (Q_T) halkaların düzlemsel olup olmadığını gösteren bir parametredir. *Cremer Pople* parametresi 0 veya 0'a yakın olan halkalar düzlemsel iken, 0'dan farklı değerlere sahip olan halkalar düzlemsellikten sapmaktadır. Bileşik (5c ve 6c)'nin fosfazen halkaları [P1/N1/P2/N2/P3/N3], sırası ile $Q_T=0.421(2)$ ve $Q_T=0.170(3)$ Å'luk *Cremer Pople* parametresi (Cremer ve Pople 1975) ile düzlemsel bir yapıya sahip değildir; bileşik (5c)'nin fosfazen halkası burkulmuş form (twisted-form [Şekil 5.8a; $\varphi_2=90.4(2)^\circ$, $\theta_2=53.5(2)^\circ$] ve bileşik (6c)'nin fosfazen halkası düzlem kayık (flattened-boat) [Şekil 5.8b; $\varphi_2=-168.3(8)^\circ$, $\theta_2=110.7(8)^\circ$] konformasyonundadır.

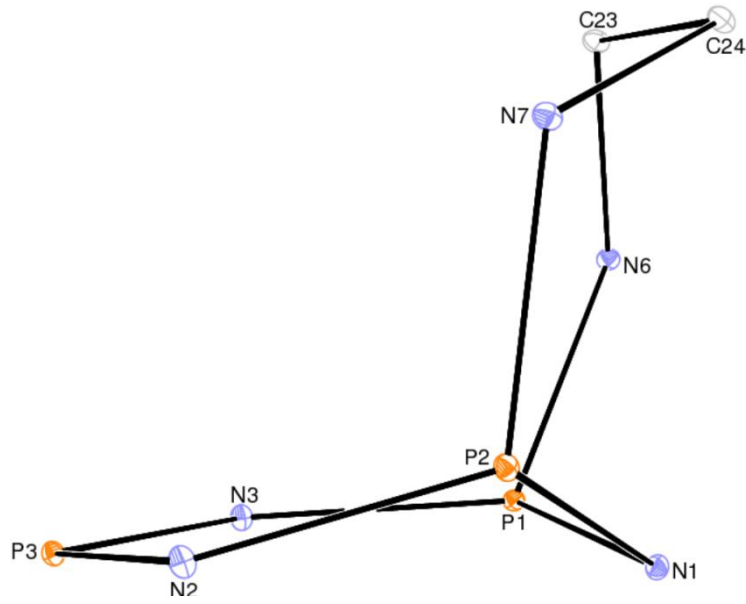


Şekil 5.8.a. Bileşik (5c), b. bileşik (6c)'de fosfazen halkalarının konformasyonu

Bileşik (5c)'nin yedi-üyeli *ansa*-halkası [N1/P1/N6/C23/C24/N7/P2] [Şekil 5.9a; $Q_T=1.333(3)$ Å, $\varphi_2=98.9(4)^\circ$, $\theta_2=12.0(1)^\circ$] ve 6-üyeli *spiro*-halkaları [(P1/N6/C9/C10/C15/O3)] [Şekil 5.9a; $Q_T=0.552(2)$ Å, $\varphi_2=162.9(3)^\circ$, $\theta_2=92.7(3)^\circ$] ve [(P2/N7/C16/C17/C22/O4)] [Şekil 5.9a; $Q_T=2.478(2)$ Å, $\varphi_2=148.1(3)^\circ$, $\theta_2=21.1(1)^\circ$], sırası ile burkulmuş form, kayık ve burkulmuş form konformasyonundadır. Diğer taraftan bileşik (6c)'nin 6-üyeli *spiro*-halkası [P1/O1/C1/C6/C7/N4], $Q_T=0.527(3)$ Å' luk *Cremer Pople* parametresi ile burkulmuş formdadır [Şekil 5.9b; $\varphi_2=123.5(2)^\circ$, $\theta_2=91.3(5)^\circ$]. Bununla beraber, bileşik (5c)'nin *ansa*-halkası ve fosfazen halkasından oluşan bisiklik sistemi, sofa konformasyonundadır. Her bir halka, düzlemsel olmayan iki yarı parça [(P2/N2/P3/N3/P1) ve (P1/N6/C23/C24/N7/P2)] ile V-şeklindedir (Şekil 5.10).



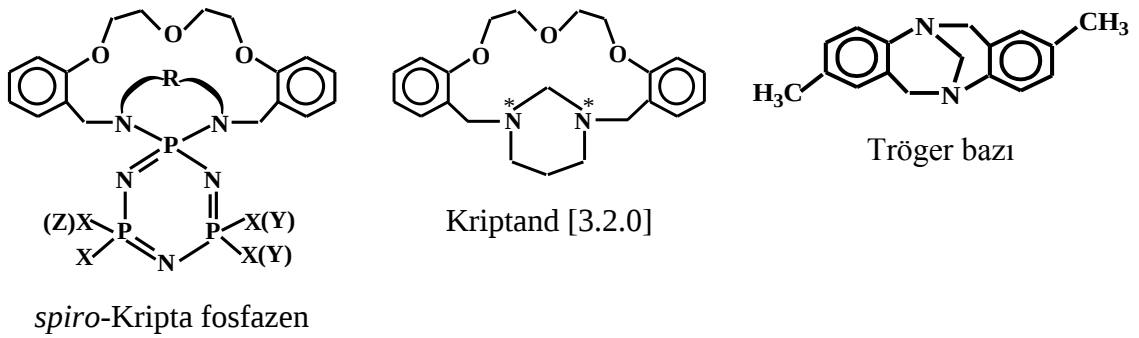
Şekil 5.9.a. Bileşik (5c)'nin *spiro*- ve *ansa*-halkalarının, b. bileşik (6c)'nin *spiro*-halkasının konformasyonu



Şekil 5.10 Bileşik (5c)'nin *ansa*-halkası ve fosfazen halkasından oluşan bisiklik sistemi

Bileşik (5c)'de N6 ve N7 atomları etrafındaki bağ açılarının toplamı sırası ile 345.1 ve 347.6°'dir. Bu açı değerleri, N6 ve N7 atomlarının hibritleşmesinin değiştiğini ve dolayısı ile azot atomları etrafındaki geometrinin üçgen düzlemde piramidal doğru gittiğini göstermektedir. Bu nedenle her iki azot atomunun stereojenik olduğu söylenebilir. N atomlarının piramidallığı, özellikle fosfazen halkasının ve *spiro*-halkasının konformasyonuna bağlıdır (Şekil 5.9). Azot atomları üç farklı süstitüente sahip ise ve azot atomları etrafındaki P-N tek bağlarında bir dönme engelliliği var ise, fosfazen türevlerinde atropizomerlik olabilir. Diğer taraftan bileşik (6c)'de N4 atomu etrafındaki bağ açıları toplamı 358.3°'dir. Bu nedenle N4 atomu stereojenik değildir ve *spiro-bino-spiro*-iskeletinde atropizomerlik söz konusu değildir. Son yıllarda fosfazen halkasına bağlı olan azot atomu veya atomlarındaki stereojenikliğin incelendiği çalışmalar ile ilgili makaleler göze çarpmaktadır (Bilge vd. 2004a, 2004b, 2006, Safran vd. 2005, Tercan vd. 2006, Kılıç vd. 2009). Buna göre azot atomu veya atomlarının stereojenik olabilmesi için azot atomuna bağlı olan grupların farklı olması, azot atomu üzerindeki elektron çifti için dönme engelliliğinin bulunması ve azot atomunun piramidal olması gerekmektedir. Azot atomuna bağlı olan grupların farklı olduğu moleküllerdeki azot atomu veya atomlarının piramidal olabilmesi için azot atomu etrafındaki bağ açıları toplamı 360°'den küçük olmalıdır. Piramidal azot atomu veya

atomları tervalent (üç farklı grup bağlı, dördüncü grup ortaklanmamış elektron çiftidir) olduğunda, stereojeniklik gösterebilir (Bilge 2005). Azot atomu üzerindeki elektron çiftinin hızlı bir şekilde yer değiştirmesi (piramidal inversiyon) nedeni ile enantiyomerlerin birbirinden ayrılması (rezolüsyonu) zordur, bu nedenle ancak köprü başında azot atomuna sahip olan moleküllerde piramidal inversiyon engellenmekte ve rezolüsyon gerçekleştirilebilmektedir. Azot atomu üzerinde stereojeniklik gösteren bileşiklere örnek olarak kriptand [3.2.0] (Bilge 2005) ve Tröger bazı (March 1992) ve *spiro*-kripta fosfazenler (Bilge vd. 2004a, 2006, Kılıç vd. 2009) verilebilir (Şekil 5.11).



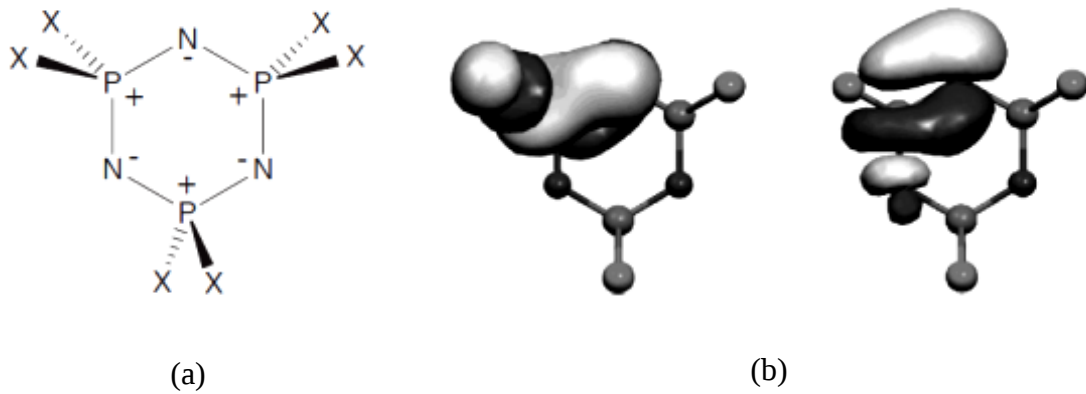
Şekil 5.11 Steojenik azot atomu veya atomlarına sahip bileşikler

X-ışınları kırınım metresinden yararlanılarak, stereojenik merkezlerin mutlak konfigürasyonlarının belirlenmesinde Flack parametresinden yararlanılmaktadır. Flack parametresi, 0 ile 1 arasında değişen değerlere sahiptir (Flack 1983). Bir bileşik X-ışını kırınım metresinde bir Flack parametresi vermesi, o bileşikte stereojenik merkez veya merkezlerin mevcut olduğunu göstermektedir. Ancak, her stereojenik merkez içeren bileşik, X-ışınları kırınım metresinde bir Flack parametresi vermek zorunda değildir. Flack parametresi 0 veya 0'a çok yakın bir değerde ise bileşiğin ORTEP diyagramına Cahn–Ingold–Prelog (CIP) (Cahn vd. 1976) kuralı uygulanarak bulunan konfigürasyon geçerlidir (Bilge vd. 2004a). Flack parametresi 1 veya 1'e yakın bir değerde ise bileşiğin ORTEP diyagramına CIP kuralının uygulanması sonucu bulunan konfigürasyonun tam tersi konfigürasyon geçerlidir. *spiro*-ansa-*spiro* (5c)'nin N6 ve N7 azotları için mutlak konfigürasyonlar, Cahn–Ingold–Prelog $PN_2 > CH_2Ph > CH_2CH_2$ sırası dikkate alınarak (*R* ve *S*) veya (*S* ve *R*) olarak belirlenebilmektedir. Ancak X-ışınları kırınım metresinden bileşik (5c)'nin Flack parametresi gözlenmediğinden, stereojenik azot atomlarının mutlak konfigürasyonu tam olarak belirlenmemektedir. Diğer taraftan,

bileşik (5c)'deki 7-üyeli *ansa*-halkasındaki P1 ve P2 fosfor atomlarına dört farklı grup bağlıdır. Bu nedenle bu iki fosfor atomunun stereojenik merkez ve mutlak konfigürasyonlarının *R* ve *S* olması beklenmektedir (*mezo*-formu).

Bileşik (5c ve 6c)'nin fosfazen halkalarında, endosiklik PN bağ uzunlukları sırası ile 1.578(2)–1.606(2) Å ve 1.571(4)–1.601(4) Å aralığındadır (Çizelge 5.12). Bileşik (5c)'nin endosiklik PN bağ uzunlukları P3: P3-N2 $\approx$ P3-N3 > P1-N3 $\approx$ P2-N1 > P1-N1 $\approx$ P2-N2 sırasında düzenli bir değişim göstermektedir. Bileşik (6c)'de ise endosiklik PN bağ uzunluklarında düzenli bir değişim söz konusu değildir. Her iki bileşik için de, ekzosiklik PN bağ uzunlukları neredeyse birbirine eşittir. Bileşik (5c ve 6c)'nin ortalama ekzosiklik bağ uzunlukları sırası ile 1.657(2) ve 1.651(3) Å iken ortalama endosiklik PN bağ uzunlukları sırası ile 1.591(2) Å ve 1.588(4) Å' dur ve bu bağ uzunlukları, ortalama ekzosiklik PN bağ uzunluklarından daha kısadır. Bileşik (5c ve 6c) için ortalama NPN endosiklik bağ açısı sırası ile 116.0(1)° ve 116.5(2)°'dir. Bileşik (5c)'nin endosiklik PNP açı değerleri çok farklıdır ve özellikle P1N1P2 açısı [112.8(1)], P2N2P3 [117.4(1)] ve P1N3P3 [122.8(1)] bağ açılarından oldukça küçük bir değere sahiptir (Çizelge 5.12). Tamamen morfolin sübstitüe *spiro-ansa-spiro*- (5c)'nin P1N1P2 açısı, kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro*- (3) [114.1(3)] ile karşılaştırılabilir (Bilge vd. 2004b). Bileşik (6c)'nin tüm endosiklik PNP bağ açıları, ortalama 122.7(2)° ile neredeyse birbirine eşittir. Sonuç olarak, bileşik (5c ve 6c)'nin endosiklik NPN bağ açıları, “standart” bileşik olan N₃P₃Cl₆ [118.3(2)°] (Bullen 1971) ile karşılaştırıldığında, önemli derecede daralmaktadır. Ayrıca, bileşik (5c)'nin tüm endosiklik PNP açılarında P1N3P3 açısı hariç, önemli derecede daralma görülmektedir fakat, bileşik (6c)'nin endosiklik PNP açıları N₃P₃Cl₆'nin açısı [121.4(3)°] (Bullen 1971) ile karşılaştırıldığında bir miktar genişlemektedir.

Diğer yandan, $N_3P_3Cl_6$ 'nin NPN ve PNP endosiklik bağ açıları, sırası ile $107-122^\circ$ ve $114-128^\circ$ arasındadır (Allcock 1972, 2006, Kılıç vd. 1996). PN bağı, kimyada oldukça dikkat çekmektedir. Genel olarak PN tekli ve ikili bağları sırası ile 1.628-1.691 ve 1.571-1.604 Å aralıklarındadır (Allen vd. 1987). Buna rağmen, siklofosfazen türevlerindeki PN bağlarının doğası tam olarak anlaşılamamış; ada modeli (Dewar vd. 1960, Mitchell 1969, Luaña vd. 2001, Minkin ve Minyaev 2001) ve negatif hiperkonjugasyon modeli (Krishnamurty 1994, Gilheany 1994, Chaplin vd. 2005, Ainscough vd. 2007, Davidson vd. 2010) gibi çeşitli modeller ile açıklanmaya çalışılmıştır. Dewar'ın ada moleline göre $d_{II}(P)-p_{II}(N)$ bindirmesi ile P-N-P birimleri üzerinde, fosfor atomları üzerinde daha yoğun olmakla birlikte bir adaya benzeyen elektron yoğunluğu oluşmaktadır ve elektron delokalizasyonu gözlenmektedir. En yeni model olan negatif hiperkonjugasyon modelinde elektronik yapılar ve fosfazenlerdeki PN bağları, doğal bağ orbitali (NBO) ve topolojik elektron yoğunluğu analizleri kullanılarak açıklamaktadır. Halkalı fosfazenlerdeki elektron yoğunluk dağılımı topolojik analizler ile incelendiğinde, P-N bağının iyonik karakteri olduğu (zwitteriyonik model, Şekil 5.12.a) görülmüştür (Luaña vd. 2001). Bununla birlikte, doğal bağ orbitali (NBO) analizine göre, negatif hiperkonjugasyon ile yardımcı bir bağ katkısı sağlamaktadır. Şekil 5.12.b'den de görüldüğü gibi düzlem içi ve düzlem dışı orbital çiftlerinin sırası ile $\sigma^*(P-N)$ ve $\sigma^*(P-X)$ orbitalleri ile etkileşimi söz konusudur (Chaplin vd. 2005).



Şekil 5.12.a. Zwitteriyonik model, b. negatif hiperkonjugasyon

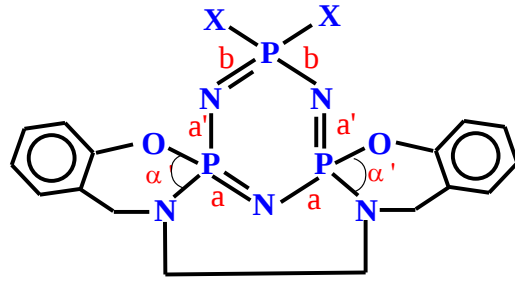
Fosfor atomuna bağlanan sübstitüentin elektronegatifliğinin artması ile ikincil katılım, artar. Özetle, siklofosfazen bağlanmaları, iyonik katılım ve negatif hiperkonjugasyonun kombinasyonu ile en iyi şekilde ifade edilmiştir. d-orbitallerinin girişi ile bu bağlanmalar tam olarak açıklanamamaktadır. Farklı büyüklüklerdeki halkaların benzer serileri kapsamlı olarak düşünüldüğünde, siklofosfazenler dikkate değer aromatik sistemler değildir. Fosfor atomlarına elektron verici gruplar bağlandığında PN bağlarının negatif hiperkonjugasyonu azalırken, elektron çekici gruplar bağlandığında PN bağlarının çoklu bağ karakterinde artma görülmektedir. Sonuç olarak, *spiro-ansa-spiro-* (5c) ve *spiro-bino-spiro-* (6c)'nin NPN ve PNP bağ açılarındaki daralma ve genişleme ve endosiklik PN bağlarındaki kısılma; sübstituentlerin elektronik ve sterik özelliklerine, P atomlarına bağlanan *spiro*-halkalarına ve büyük ölçüde negatif hiperkonjugasyona dayandırılabilir. Bu sonuçlar, literatürdeki bulgular ile uyum içindedir (Kılıç vd. 1996, Contractor vd. 1985, Fincham vd. 1988).

5.7 X-Işınlari Kırınımnetresi ve ^{31}P NMR Spektroskopisinden Elde Edilen Verilerin Birlikte Değerlendirilmesinden Ortaya Çıkan Sonuçlar

Fosfazen halkalarının bağ açıları (α ve α') ve bağ uzunluklarını (a ve b) kullanılarak, ^{31}P NMR spektral ve X-ışınları kırınımnetresi verilerinin birarada değerlendirilmesi ile çok sayıda ilişki elde edilebilir. Bu nedenle *spiro-ansa-spiro-* ve *spiro-bino-spiro-* fosfazenlerin;

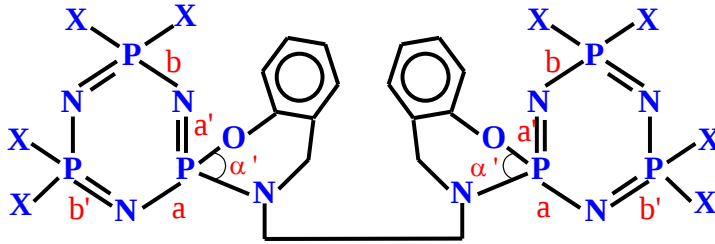
- i. Ekzosiklik (α') OPN bağ açıları ile δP_{OPN} -kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişkiler (Şekil 5.15),
- ii. Elektron yoğunluğu transfer parametreleri $\Delta(\text{P-N})$ [$\Delta(\text{a-b})$: birbirine komşu iki P-N bağ uzunluğu arasındaki fark] ile $\Delta(\delta P)$ kimyasal kayma değerleri farkı arasındaki ilişkiler (Şekil 5.14.a),
- iii. Elektron yoğunluğu transfer parametreleri $\Delta(\text{P-N})$ [$\Delta(\text{a-b})$: birbirine komşu iki P-N bağ uzunluğu arasındaki fark] ile δP_{OPN} -kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişkiler (Şekil 5.14.b), incelenmiştir.

Ekzosiklik OPN bağ açıları (α') ve bağ uzunlukları (a, a', b ve b'), *spiro-ansa-spiro-* ve *spiro-bino-spiro*-fosfazenlerin formülleri üzerinde işaretlenmiş (Şekil 5.13) ve ilişkileri incelemek ve dolayısı ile grafikleri çizmede kullanılan veriler çizelge 5.14'te verilmiştir. Fosfazen türevlerinde bağ açılarındaki değişiklikler, sterik ve elektronik faktörlere (örneğin konformasyon, fosfor atomlarına bağlı olan sübstitüentlerin elektron çekme veya elektron verme gücü, ekzosiklik grupların sterik engelliliği) bağlıdır (Shaw 1986, Kılıç vd. 1996, Bilge vd. 2005, 2006). δP -kimyasal kayma değerleri büyük ölçüde fosfor atomları etrafındaki açılara özellikle de endosiklik NPN ve ekzosiklik OPN (α') açılarındaki değişikliklere bağlıdır. δP_{OPN} -kimyasal kayma değerleri ile ekzosiklik OPN (α') bağ açıları arasındaki ilişkiyi gösteren şekil 5.15 te, ekzosiklik bağ açılarındaki küçük değişimlerin δP_{OPN} -kimyasal kayma değerlerinde büyük değişikliklere neden olduğu görülmüştür. Bu ilişkilere göre kısmen sübstitüe ve tamamen sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* ve *spiro-bino-spiro*-fosfazen türevlerine ait eğriler (sırası ile Şekil 5.15.b ve Şekil 5.15.a), birbirlerine göre zıt eğilim göstermektedir. Diğer taraftan, elektron yoğunluğu transfer parametresi $\Delta(P-N)$, fosfazen halkasına bağlı olan sübstitüentlerin elektron çekme ve verme kapasitesinin bir ölçüsüdür (Kılıç vd. 2009). $\Delta(P-N)$ değerleri arttıkça, fosfazen halkasına bağlı olan sübstitüentler, fosfazen halkasından elektron çekmektedir. Diğer taraftan, $\Delta(P-N)$ değerleri azaldıkça, fosfazen halkasına bağlı olan sübstitüentler fosfazen halkasına elektron vermektedir. Tamamen heterohalkalı amin sübstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen türevleri (**5a**, **5c** ve **5d**), kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (**3**) ile karşılaştırıldığında, heterohalkalı amin gruplarının elektron verme gücü, klor gruplarından daha fazladır. Bileşikler (**5a**, **5c** ve **5d**)'nin $\Delta(P-N)$ değerlerine bakıldığında, heterohalkalı amin gruplarının elektron verme kapasitesi DASD>pirolidin>morfolin şeklinde sıralanabilir. Benzer durum kısmen sübstitüe *spiro-bino-spiro-* (**III**) fosfazen türevi ile tamamen morfolin sübstitüe *spiro-bino-spiro-* (**6c**) fosfazen türevi için de görülmektedir. Diğer taraftan tamamen morfolin sübstitüe fosfazen türevleri (**5c** ve **6c**)'nin $\Delta(P-N)$ değerleri karşılaştırıldığında, morfolin sübstitüentlerinin *spiro-ansa-spiro*-iskeletindeki fosfazen halkasına *spiro-bino-spiro*-iskeletindeki fosfazen halkasına oranla nispeten daha fazla elektron verdiği görülmektedir.



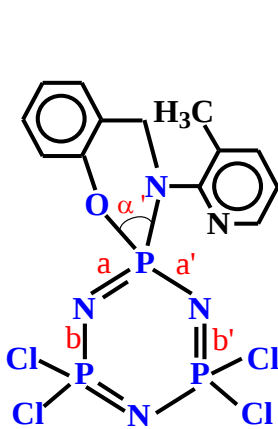
$$\Delta(\delta P) = \delta P_{X_2} - \delta P_{OPN}$$

$$\Delta(P-N) = \frac{a + a'}{2} - b$$

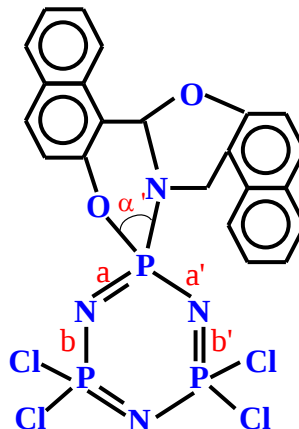


$$\Delta(\delta P) = \delta P_{X_2} - \delta P_{OPN}$$

$$\Delta(P-N) = \frac{a + a'}{2} - \frac{b + b'}{2}$$



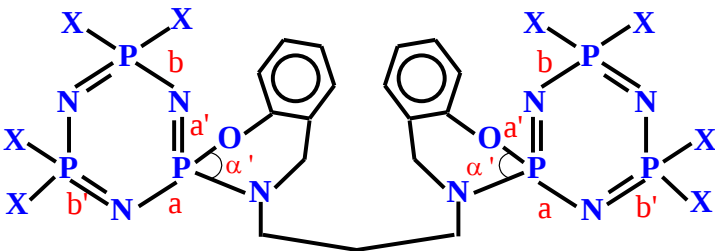
(I)



(II)

$$\Delta(\delta P) = \delta P_{Cl_2} - \delta P_{OPN}$$

$$\Delta(P-N) = \frac{a + a'}{2} - \frac{b + b'}{2}$$



(III)

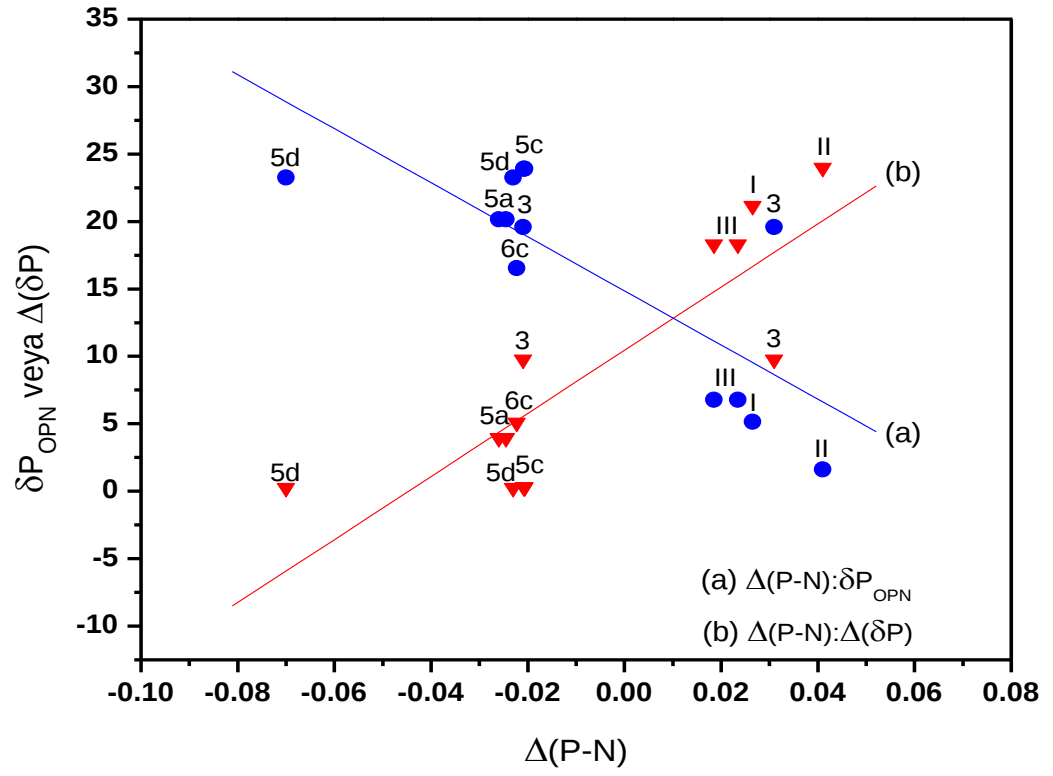
$$\Delta(\delta P) = \delta P_{Cl_2} - \delta P_{OPN}$$

$$\Delta(P-N) = \frac{a + a'}{2} - \frac{b + b'}{2}$$

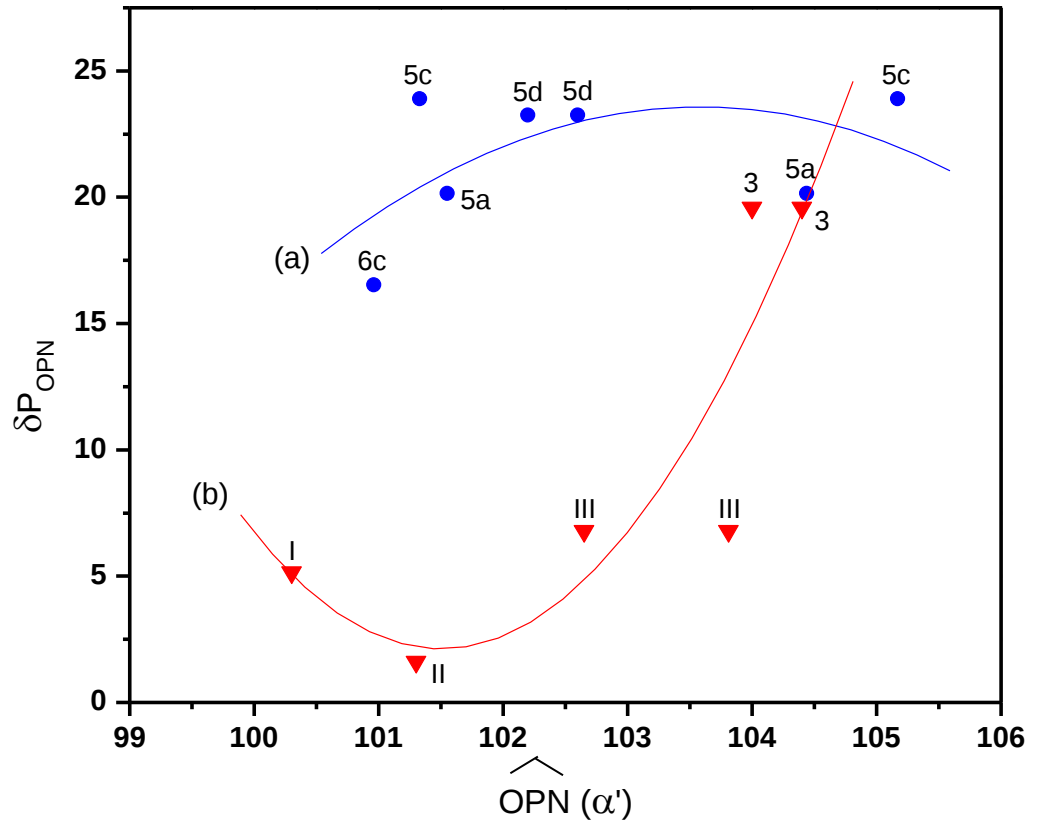
Şekil 5.13 Ekzosiklik OPN bağ açıları (α') ve bağ uzunlukları (a, a', b ve b')

Çizelge 5.14 *spiro-ansa-spiro-* (3, 5a, 5c ve 5d) ve *spiro-bino-spiro-* (6c ve III) Fosfazen türevlerinin ve *spiro-fosfazenlerin* (I,II) ekzosiklik OPN bağ açıları (α'), bağ uzunlukları (a, a', b ve b'), δP_{OPN} -kimyasal kayma, $\Delta(P-N)$ ve $\Delta(\delta P)$ değerleri

Bileşik	(a)	(a')	(b)	(b')	$\Delta(P-N)$	(α')	δP_{OPN}	δP_{xz}	$\Delta(\delta P)$
(3) ¹	1.588(5)	1.602(5)	1.564(5)	-	0.0310	104.0(3)	19.59	29.35	9.76
	1.579(5)	1.621(6)	1.621(6)	-	-0.0210	104.4(2)			
(5a) ²	1.589(3)	1.577(3)	1.697(3)	-	-0.0260	101.55(16)	20.15	24.10	3.95
	1.584(3)	1.567(3)	1.600(3)	-	-0.0245	104.44(15)			
(5c)	1.5811(16)	1.5891(18)	1.6059(18)	-	-0.0208	101.33(10)	23.9	24.2	0.30
	1.5887(18)	1.5775(19)	1.6037(16)	-	-0.0206	105.17(9)			
(5d) ³	1.590(5)	1.586(4)	1.595(5)	-	-0.0700	102.2(2)	23.25	23.50	0.25
	1.577(5)	1.585(4)	1.604(4)	-	-0.0230	102.6(2)			
(6c)	1.5843(30)	1.5715(39)	1.5996(30)	1.6008(34)	-0.0223	100.96(17)	16.53	21.62	5.09
(III) ⁴	1.594(5)	1.589(5)	1.563(5)	1.573(6)	0.0235	103.81(17)	6.78	25.09	18.31
	1.575(5)	1.582(6)	1.566(5)	1.554(6)	0.0185	102.65(15)			
(I) ⁵	1.589(4)	1.597(4)	1.569(3)	1.564(3)	0.0265	100.3	5.15	26.32	21.17
(II) ⁶	1.592(3)	1.607(3)	1.563(3)	1.554(3)	0.0410	101.03	1.60	24.5 26.7	24.00
¹ Tercan vd. 2004a, ² Tercan vd. 2007, ³ Bilge vd. 2006, ⁴ Bilge vd. 2004b, ⁵ Dal vd. 2005, ⁶ İltar vd. 2004, Tercan vd. 2004b.									

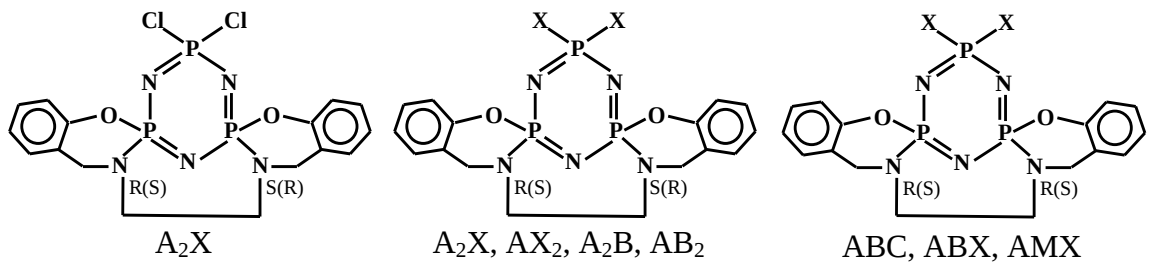


Şekil 5.14 Kısmen ve tamamen süstitüe *spiro-ansa-spiro-* ve *spiro-bino-spiro-* fosfazenlerin elektron yoğunluğu transfer parametreleri $\Delta(P-N)$ ile: a. δP_{OPN} -kimyasal kayma değerleri, b. $\Delta(\delta P)$ kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki



Şekil 5.15.a. Tamamen süstitüe, b. kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro-* ve *spiro-bino-spiro-*fosfazenlerin ekzosiklik OPN bağ açıları (α') ile δP_{OPN} -kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişki

spiro-ansa-spiro-Fosfazenlerde azot atomu veya atomlarının stereojenikliği, X-ışınları kırınım metresi kullanılmaksızın doğrudan bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumunda verdikleri spin sisteminden kolaylıkla belirlenebilir. A_2X spin sistemine sahip kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (3) ve AB_2 spin sistemine sahip tamamen pirolidin süstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (5a)'daki her iki azot atomunun da stereojenik olduğu X-ışınları kırınım metresi ile bulunmuştur (Tercan vd. 2004a, 2007). Bu bileşiklerde azot atomlarından birisinin mutlak konfirügasyonu R diğ erinin S olduğu ve dolayısı ile bileşiklerin *mezo* yapısında (RS) olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle yapısında iki stereojenik azot atomu bulunduran *spiro-ansa-spiro*-fosfazen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumunda vereceği spin sisteminin A_2X , AX_2 , A_2B veya AB_2 olacağı veya ^{31}P NMR spektrumunda A_2X , AX_2 , A_2B veya AB_2 spin sistemlerinden birisini veren bir *spiro-ansa-spiro*-fosfazen türevinin iki stereojenik azot atomu içerdiği ve *mezo* yapısında olduğu sonucuna varılabilir (Şekil 5.16). Bir *spiro-ansa-spiro*-fosfazen olan tamamen morfolin süstitüe türev (5c) için X-ışınları kırınım metresinden iki azot atomunun da stereojenik ve birisinin mutlak konfirügasyonu R diğ erinin mutlak konfirügasyonunun S olduğ unun gözlenmesi yukarıdaki bulguları desteklemektedir. Benzer şekilde tek kristali elde edilemediği için X-ışını kırınım metresi ile katı hal yapısı incelenemeyen tamamen piperidin (5b) ve DASD (5d) süstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen türevlerinin ^{31}P NMR spektrumunda verdiği AB_2 spin sistemin dolayı bileşiklerin iki stereojenik azot atomuna ve *mezo* (RS) yapısına sahip olduğu söylenebilir. Diğ er taraftan ^{31}P NMR spektrumunda ABC, AMX veya ABX türü spin sistemine sahip olan *spiro-ansa-spiro* fosfazenlerde, iki azot atomu da stereojeniktir ve azot atomlarının her ikisinin de mutlak konfirügasyonu R veya S'dir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16 ^{31}P NMR spin sistemine göre *spiro-ansa-spiro*-fosfazenlerde azot atomlarının mutlak konfirügasyonu

5.8 Biyolojik Aktivite ile İlgili Yorumlar

5.8.1 Bileşikler (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d)'nin antimikrobiyal aktivitesi

Fosfazen türevleri (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d)'nin antimikrobiyal aktivitesi, altı adet Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteri türü [*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (G+), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 (G-), *Escherichia coli* ATCC 25922 (G-), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (G+), *Bacillus cereus* NRRL-B-3711 (G+), ve *Enterococcus faecalis* ATCC 292112 (G+)]'ne karşı antibakteriyel etkisi ve iki adet maya türü [*Candida albicans* ATCC 10231 ve *Candida tropicalis* ATCC 13803]'ne karşı antifungal etkisi incelenmiştir. Sentezlenen fosfazen türevleri için antibakteriyel aktivite gözlenmezken, tamamen pirolidin süstitüe fosfazen türevi (6a)'nın *Candida tropicalis* maya türüne karşı aktivite gösterdiği görülmüştür. Bileşik (6a)'nın iyi bir antifungal aktivite göstermesinin nedeni, *spiro-bino-spiro-* iskeletine ve pirolidin süstitüentlerine sahip olmasına bağlanabilir.

5.8.2 Bileşikler (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d)'nin DNA ile etkileşimi

Fosfazen türevleri (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d)'nin plazmit DNA pBR322 ile etkileşimlerini gösteren elektroforetogramları şekil 5.17'de verilmiştir. Şekil 5.17'deki hat P, bileşiğin ilave edilmediği ve kontrol olarak kullanılan plazmit DNA pBR322'yi göstermektedir. Plazmit DNA pBR322'yi gösteren hat P'de iki bant görülmektedir. Bu bantlardan altta olan süpersarmal DNA (Form I)'i, üstte olan çentik oluşmuş (açık dairesel) DNA (Form II)'yi simgelemektedir. Hatlar 1-4, sırası ile 5000 (hat 1), 2500 (hat 2), 1250 (hat 3) ve 625 (hat 4) µM konsantrasyonlardaki fosfazen türevleri (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d) ile kültüre edilmiş plazmit DNA pBR322'yi göstermektedir.

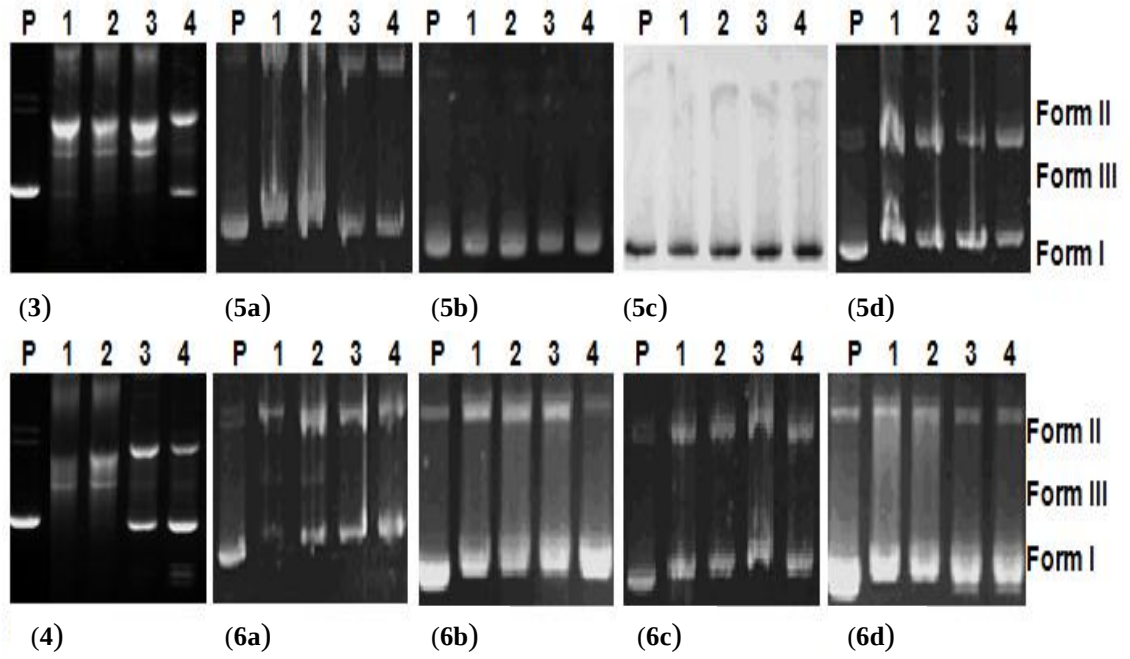
Bileşikler plazmit DNA pBR322 ile etkileştiklerinde, konformasyonel değişimden dolayı DNA'da hasar gerçekleşmektedir ve bu hasar jel elektroforez ile belirlenebilmektedir. Plazmit DNA pBR322'ye elektroforez uygulandığında, DNA'nın diğer formlarına göre Form I daha fazla hareket etmektedir. DNA'nın bir zincirinde

kopma gerçekleşirse; Form I gevşeyerek kendisinden daha yavaş hareket eden Form II'ye dönüşür. İki zincirde kopma gerçekleştiğinde, Form I ve Form II arasında düz zincirli (Form III)'ü gösteren bir band oluşmaktadır. İki zincirin çeşitli yerlerinden kopma gerçekleştiğinde, Form I'den daha hızlı hareket eden küçük DNA parçaları oluşmaktadır (Asmafiliz vd. 2009, İlter vd. 2010, Okumuş vd. 2011).

Fosfazen türevleri (**5d**, **6b** ve **6c**), Form I'in hareketliliğinde ve yoğunluğunda azalmaya neden olurken Form II'nin bandında bir değişim göstermemektedir. Plazmit DNA pBR322 ile *spiro-ansa-spiro*-fosfazen türevleri (**5b** ve **5c**) etkileştiğinde, Form I'nin yoğunluğunda önemsizmeyecek bir azalma ve Form II'nin yoğunluğu ve hareketliliğinde bir değişim gözlenmemiştir. Bileşik (**6a**) için de Form I bandının hareketliliğinde azalma görülmüştür. Kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro*- (**3**) ve *spiro-bino-spiro*- (**4**) fosfazen türevlerinin DNA ile daha fazla etkileştiği belirlenmiştir. Bileşik (**3**)'ün üç yüksek derişimdeki çözeltisi (5000, 2500 ve 1250 µM) ve bileşik (**4**)'ün iki yüksek derişimdeki çözeltisi (5000 ve 2500 µM) ile DNA' nın etkileşmesi sonucunda, Form I'e ait band gözlenmemiştir. Her iki bileşik (**3** ve **4**) için Form III bandlarına ilave olarak, form II bandlarında yoğunluk ve hareketlilik artışı gerçekleşmiştir.

Kısmen süstitüe *spiro-ansa-spiro*-fosfazen (**3**)'deki ClPCl açısının (99.6°) (Tercan vd. 2004a) *cis*-platin kompleksindeki ClPtCl (92°) açısına DNA ile *cis*-platin'in etkileşimine benzer bir etkileşim gösterdiği düşünülebilir. Bileşik (**3**)'teki ClPCl açısının (99.6°), önemli olabilir ve *cis*-platin kompleksindeki ClPtCl (92°) açısına benzerliği dolayısı ile bu davranış gözlenmiş olabilir. Analog başka bileşikler sentezlenerek konu derinlemesine incelenmelidir. Kanser tedavisinde kullanılabilecek etkin maddeler olarak *cis*-platinle beraber birçok farklı bileşikler incelenmiştir ve bu araştırmalar sonucunda şu sonuçlar ortaya çıkmıştır:

- *cis* konumunda, DNA azotları ile yer değiştirebilecek bir çift sert, eksi yüklü ligand bulunmalıdır (klor veya oksijen gibi),
- Hücre zarından geçebilmeli (yüksüz kompleksler) ve suda çözünür olmalıdır,
- Diğer iki ligant tepkimede etkinliği olmayan birincil ya da ikincil aminler olmalıdır (Miessler ve Tarr 1999).



Şekil 5.17 Plazmit DNA pBR322'nin değişik konsantrasyonlardaki fosfazen türevleri (3, 4, 5a-5d ve 6a-6d) ile etkileşimini gösteren elektroforetogramlar [P hattı etkileşime uğramayan plazmit DNA pBR322'yi, 1-4 hatları azalan konsantrasyonlardaki (1: 5000, 2: 2500, 3: 1250 ve 4: 625 μ M) bileşik etkileşmelerini göstermektedir. Yukarıdan aşağıya sırası ile Form II (tek çentikli açık halka), Form III (süpersarmal) ve Form I (düz zincirli) DNA dır]

6. SONUÇLAR

Bu çalışmada salisilaldehit' in 1,2-diaminoetan ile etkileştirilmesinden elde edilen dibenzo-bis-imino podand (1)'in NaBH₄/boraks ile indirgenmesinden elde edilen dibenzo-diaza podand (2)'nin N₃P₃Cl₆'daki Cl atomları ile sübstitüsyonu kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (3) ve *spiro-bino-spiro-* (4) fosfazen türevlerini verdi. Tamamen heterohalkalı amin (pirolidin, piperidin, morfolin ve DASD) sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (5a-5d) ve *spiro-bino-spiro-* (6a-6d) fosfazenler, kısmen sübstitüe *spiro-ansa-spiro-* (3) ve *spiro-bino-spiro-* (4) fosfazen türevlerinin heterohalkalı aminin aşırısı ile tepkimesinden elde edildi. Tamamen heterohalkalı amin sübstitüe fosfazen türevlerinin geçiş metali iyonları için güçlü fosfazen bazları ve ligandları olabileceği söylenebilir.

Sentezlenen fosfazen türevlerinin yapısı; element analizi, MS, FTIR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, HETCOR ve DEPT tekniklerinden elde edilen veriler ve X-ışınları kırınım metre verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. ³¹P NMR spektrumundaki sinyal deseninden yararlanılarak dibenzo-diaza podand (2)'nin N₃P₃Cl₆ ile verdiği tepkime sonucunda oluşan fosfazen türevlerinin *spiro-ansa-spiro-* ya da *spiro-bino-spiro-* iskeletinden hangisine sahip olduğu kolaylıkla belirlenebilmektedir.

Literatürde 1,2-diamino etan ile N₃P₃Cl₆'nın etkileştirilmesinden *spiro-* ve *bino-* ürünler elde edilmiştir. Bu bakımdan *spiro-ansa-spiro-* fosfazenler (3 ve 5a-5d), etan-1,2-diamin grubuna sahip *ansa-* türevlerinin ilk örnekleri olduğundan önemlidir. *spiro-ansa-spiro-* fosfazenler (3 ve 5c)'nin 7-üyeli *ansa-* halkasındaki P-N bağları, X-ışınları kırınım metresine göre *cis-* konfigürasyonuna sahiptir. Aynı *ansa-* halkasına sahip olan ancak kristalleri elde edilemediği için X-ışınları kırınım metresi ile yapısı aydınlatılamayan fosfazen türevleri (5a, 5b ve 5d)'nin yedi-üyeli *ansa-* halkasındaki P-N bağlarının da aynı konfigürasyona sahip olacağı düşünülebilir. *spiro-ansa-spiro-* Fosfazen türevleri (3 ve 5a-5d)'nin *ansa-* halkasındaki iki fosfor atomu, dört farklı gruba bağlı olduğundan stereojeniktir. Ancak fosforlardan birisi *R* diğeri ise *S* konfigürasyonuna sahip olduğundan bileşikler için *mezo* yapısı söz konusudur.

Ayrıca 5.6 X-ışınları kırınımnetresi ile ilgili yorumlar bölümünde de ayrıntılı olarak ifade edildiği gibi *spiro-ansa-spiro-* iskeletine sahip olan fosfazen türevlerinin *ansa-* halkasındaki azot atomları piramidal olduğundan stereojeniktir. *spiro-ansa-spiro-* (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**) fosfazenlerin ekzosiklik OPN (α') açıları ile δP_{OPN} -kimyasal kayma değerleri arasındaki ilişkiler, δP_{OPN} -kimyasal kayma değerlerindeki küçük değişikliklerin büyük ölçüde fosfor atomu etrafındaki açılarda meydana gelen değişikliklere özellikle de ekzosiklik OPN bağ açılarındaki (α') değişime bağlı olduğunu gösterdi. ^{31}P NMR ve X-ışınları kırınımnetresi arasındaki ilişkiler, X-ışını kırınımnetresi ile incelenmeyen bir fosfazen türevinin δP_{OPN} -kimyasal kayma değerinden yararlanılarak α' -açısının tahmin edilmesini veya X-ışınları kırınımnetresi ile yapısı incelenebilen bir fosfazen türevinin α' -açısından yararlanılarak δP_{OPN} -kimyasal kayma değerinin tahmin edilmesine yardımcı olabilir. *spiro-ansa-spiro-* (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4** ve **6a-6d**) fosfazen türevlerinin elektron yoğunluğu transfer parametresi $\Delta(P-N)$ ile δP_{OPN} -kimyasal kayma ve $\Delta(\delta P)$ değerleri arasındaki ilişkiler, beklenildiği gibi heterohalkalı amin sübstitüentlerinin fosfazen halkasına klor gruplarından daha fazla elektron verdiği ve heterohalkalı amin sübstitüentlerinde fosfazen halkasına elektron verme gücünün DASD>pirolidin>morfolin sırasını takip ettiği görüldü. Morfolin sübstitüentlerinin *spiro-bino-spiro-* iskeletine *spiro-ansa-spiro-* iskeletine oranla nispeten daha fazla elektron sunduğu belirlendi. $N_3P_3Cl_6$ 'nın açısı ile karşılaştırıldığında *spiro-ansa-spiro-* (**5c**)'nin endosiklik PNP açılarında önemli ölçüde daralma ve *spiro-bino-spiro-* (**6c**)'nin endosiklik PNP açılarında bir miktar genişleme söz konusudur. Bu durum ve bileşiklerin endosiklik PN bağ uzunluklarındaki kısalma, sübstitüentlerin elektronik ve sterik özelliklerine, fosfor atomlarına bağlanan *spiro-* halkalarına ve büyük ölçüde negatif hiperkonjugasyona dayandırılabilir.

spiro-ansa-spiro- (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4**, **6a-6d**) Fosfazen türevlerinin 6 bakteri türüne karşı antimikrobiyel aktivitesinin olmadığı ve bileşiklerden sadece *spiro-bino-spiro-*iskeletine ve pirolidin sübstitüentlerine sahip (**6a**)'nın *Candida tropicalis* maya türüne karşı aktivite gösterdiği belirlendi. *spiro-ansa-spiro-* (**3** ve **5a-5d**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4**, **6a-6d**) Fosfazen türevlerinin plazmid DNA pBR322 ile etkileşiminden, *spiro-ansa-spiro-* (**3**) ve *spiro-bino-spiro-* (**4**) fosfazenlerin DNA'nın hareketliliği üzerinde önemli etkilere sahip olduğu yani DNA ile aktif olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

- Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Chaplin, A.B., Derwahl, A., Harrison, J.A. and Otter, C.A. 2007. Conformational flexibility in 2,2'-Dioxybiphenyl-chlorocyclotetraphosphazenes and its relevance to polyphosphazene analogues. *Inorg. Chem.*, Vol. 46; pp. 2575-2583.
- Allcock, H.R. and Kugel, R.L. 1965. Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 87; pp. 4216-4217.
- Allcock, H.R. 1972. Recent Advances in Phosphazene (Phosphonitrilic) Chemistry. *Chem. Rev.*, pp. 315-356.
- Allcock, H.R., Crane, C.A., Morrissey, C.T., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H. and Manners, I. 1996, "Living" Cationic Polymerization of Phosphoranimines as an Ambient Temperature Route to Polyphosphazenes with Controlled Molecular Weights. *Macromolecules*, Vol. 29; pp. 7740-7747.
- Allcock, H.R., Crane, A.C., Morrissey, T.C. and Olshavsky, A. 1999. A New Route to the Phosphazene Polymerization Precursors, $\text{Cl}_3\text{P}:\text{NSiMe}_3$ and $(\text{NPCl}_2)_3$. *Inorg. Chem.*, Vol. 38; pp.280-283.
- Allcock, H. R. 2003. Chemistry and Applications of Polyphosphazenes. John Wiley & Sons, Inc., 744 p. ,New Jersey.
- Allcock, H.R. 2004. Development of new polymers. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, Vol. 179; pp. 661-671.
- Allcock, H.R. 2006. Recent developments in polyphosphazene materials science. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 10; pp. 231-240.
- Allen, C.W. 1992. In *Studies in Inorganic Chemistry*; Steudel, R. Ed. Elsevier Science Publishers B.V., 171 p.
- Allen, F.H., Kennard, O., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, G. and Taylor, R.J. 1987. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *Chem. Soc. Perkin Trans.*, Vol. 12; pp.1-19.
- Asmafiliz, N.G. 2005. Synthesis of crypta phosphazene derivatives. Master Dissertation, Ankara University, Ankara, Turkey.
- 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.*, Vol. 832; pp. 172-183.
- Asmafiliz, N., İlter, E.E., Kılıç, Z., Hökelek, T. and Şahin, E. 2008. Synthesis, anisochronism and the relationship between crystallographic and spectral data of monotopic spiro-crypta phosphazenes. *J. Chem. Sci.*, Vol. 120; pp. 363-376.
- 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 Mono- and Bisferrocenylphosphazene Derivatives. *Inorg. Chem.*, Vol. 48; pp. 10102-1116.
- Baceiredo, A., Bertrand, G., Majoral, J.P., Sicard, G., Jaud, J. and Galy, J. 1984. Synthesis and structure of the cyclodiphosphazene. Dimerization of a phosphonitrile $>\text{P}=\text{N}$. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 106; pp. 6088-6099.

- Beak, H., Cho, Y., Lee, C. and Shon, Y. 2000. Synthesis and Antitumor Activity of Cyclotriphosphazene-(diamine) Platinum(II) Conjugates. *Anti Cancer Drugs*, Vol. 11; pp. 715-725.
- Becke-Goehring, M. and Fluck, E. 1962. Phosphonitrilic Chlorides from Phosphorus Pentachloride. *Ang. Chem. Int.*, Vol. 1; pp. 281-285.
- 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.*, Vol. 7; pp. 842-846.
- Bešli, S., Coles, S.J., Davies, D.B., Erkovan, A.O., Hursthouse, M.B. and Kılıç, A. 2008. Stable P-N Bridged Cyclophosphazenes with a Spiro or Ansa Arrangement. *Inorg. Chem. Vol.* 47; pp. 5042-5044.
- Bickley, J.F., Bonar-Law, R., Lawson, G.T., Richards, P.I., Rivals, F., Steiner, A. and Zacchini, S. 2003. Supramolecular variations on a molecular theme: the structural diversity of phosphazenes (RNH)₆P₃N₃ in the solid state. *Dalton Trans.*, pp. 1235-1244.
- Bilge, S., Kılıç, Z., Çaylak, N. and Hökelek, H. 2004a. 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-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazatriene}. Part IX. *J. Molecular Structure.*, Vol. 707; pp. 139-146.
- Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş., Çaylak, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2004b. Phosphorus-nitrogen compounds: Novel spiro-cyclic phosphazene derivatives. Structure of N,N'-propane-bis[spiro-2-(2-oxybenzylamino)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazatriene}. Part VIII. *Helv. Chim.Acta.*, Vol. 87; pp. 2088-2099.
- Bilge, S., Özgüç, B., Safran, S., Demiriz, Ş., İşler, H., Hayvalı, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2005. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Novel Fully Substituted spiro-Cyclophosphazenic Lariat (PNP-pivot) Ether Derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrapyrrolidino-2,2-[3-oxa-1,5-pentane dioxy bis(2-phenylamino)cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene and 4,4,6,6-tetrapyrrolidino-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)cyclo[2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵]-triphosphazene. Part XI. *J. Mol. Struct.*, Vol. 748; pp. 101-109.
- 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.*, Vol. 45; pp. 8755-8767.
- Bilge, S. 2011. Studies on the mechanism of phosphazene ring-opening polymerization (ROP). *Turk. J. Chem.*, Vol. 35; pp. 745-756.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T.J. and Czomperlik, I.P. 2001. AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg. Chim. Acta.*, Vol. 322; pp. 138-144.
- Bullen, G.J. 1971. Improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrile chloride cyclic trimer). *J. Chem. Soc. A.*, Vol. 10; pp. 1450-1453.

- Cahn, R. S., Ingold, C. K. and Prelog, V. 1976. IUPAC rules for the nomenclature of organic chemistry. E. Stereochemistry. Pure Appl. Chem., Vol. 45; pp. 10-30.
- Carriedo, G.A., Martinez, J.I.F., Alonso, J.F.G., Gonzalez, E.R. and Soto, A.P. 2002. The Reaction of Poly(chlorophosphazene)s with p-Aminophenol – Specific Formation of Aminophosphazenes with Terminal OH Groups and Aryloxyphosphazenes with Terminal NH₂ Groups. Eur. J. Inorg. Chem., Vol. 6; pp. 1502-1510.
- Carriedo, G.A., Garcia Alonso, F.J., Gomez-Elipe, P., Ignacio Fidalgo, J., Garcia Alvarez, J. L. and Presa-Soto, A. 2003. A simplified and convenient laboratory-scale preparation of ¹⁴N or ¹⁵N high molecular weight poly(dichlorophosphazene) directly from PCl₅. Chem. -Eur. J., Vol. 9; pp. 3833-3836.
- Chandrasekhar, V., Athimoolam, A., Srivatsan, S.G., Sundaram, P.S., Verma, S., Steiner, A., Zacchini, Z. and Butcher, R. 2002, Pyrazolylcyclotriphosphazene Containing Pendant Polymers: Synthesis, Characterization, and Phosphate Ester Hydrolysis Using a Cu(II)-Metalated Cross-Linked Polymeric Catalyst. Inorg. Chem., Vol. 41; pp. 5162-5173.
- Chandrasekhar, V. 2005. Inorganic and Organometallic Polymers. Springer, 339 p., India.
- Chandrasekhar, V., Thilagar, P. and Pandian, B.M. 2007. Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands. Coord. Chem. Rev., Vol. 251; pp. 1045-1074.
- Chaplin, A.B., Harrison, J.A. and Dyson, P.J. 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. Inorg. Chem. Vol. 44; pp. 8407-8417.
- Chapman, A. C., Holmes, W. S., Paddock, N. L. and Searle, H. T. 1961. Phosphonitrilic derivatives. VI. N-Methyltrichloro- phosphimine dimer. J. Chem. Soc., pp. 1825-1827.
- Cheng, H., Huq, F., Beale, P. and Fisher, K. 2006. Synthesis, characterization, activities, cell uptake and DNA binding of a trinuclear complex: [{trans-PtCl(NH₃)}₂μ-{trans-Pd(NH₃)(2-hydroxypyridine)(H₂N(CH₂)₆NH₂)₂}]Cl₄. European Journal of Medicinal Chemistry, Vol. 41; pp. 896-903.
- Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Kılıç, A., Shaw, R.A. and Çiftçi, G.Y. 2006. Structural and stereogenic properties of spiro- and ansa-substituted 1,3-propanedioxy derivatives of a spermine-bridged cyclotriphosphazene, Polyhedron, Vol. 25; pp. 953-962.
- Contractor, S.R., Hursthouse, M.B., Show, L.S., Show, R.A. and Yılmaz, H. 1985. Structural investigations of phosphorus-nitrogen compounds. 1. The structures of three monospiro compounds: N₃P₃[O(CH₂)₂O]Cl₄, N₃P₃[O(CH₂)₃O]Cl₄ and N₃P₃[O(CH₂)₄O]Cl₄. The relationship of OPO bond angles in PO₂N₂ tetrahedra with phosphorus-31 chemical shifts. Acta Crystallogr., Vol. B41; pp. 122-131.
- Contractor, S.R., Kılıç, Z. and Shaw, R.A. 1987. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 50. Further studies on the formation of bicyclic cyclotetraphosphazetene derivatives. J. Chem. Soc. Dalton Trans., Vol. 8; pp. 2023-2029.
- Cremer, D. and Pople, J.A. 1975. General definition of ring puckering coordinates. J. Am. Chem. Soc., Vol. 97; pp. 1354-1358.
- Czomperlik, I.P., Brandt, K., Clayton, T.A., Davies, D.B., Eaton, R.J. and Shaw, R.A. 2002. Diastereoisomeric Singly Bridged Cyclophosphazene-Macrocyclic Compounds. Inorg. Chem., Vol. 41; pp. 4944-4951.

- Dal, H., Safran, S., Süzen, Y., Hökelek, T. and Kılıç, Z. *J. Mol. Struct.* 2005. Phosphorus-nitrogen compounds: New *spiro*-cyclic phosphazene derivatives. Structure of 4',4',6',6'-tetrachloro-3,4-dihydro-3-(3-methylpyridin-2-yl)*spiro*-[1,3,2-benzoxazaphosphinine-2,2'-(2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazene)]. Part XII Vol. 753; pp. 84-91.
- Davidson, R.J. Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Harrison, J.A. and Waterland, M.R. 2010. The nature of the phosphazene nitrogen-metal bond: DFT calculations on 2-(pyridyloxy)cyclophosphazene complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.*, Vol. 11; pp. 1619-1625.
- 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.*, Vol. 122; pp. 12447-12457.
- Dewar, M. J. S., Lucken, E. A. C. and Whitehead, M.A. 1960. The structure of the phosphonitrilic halides. *J. Chem. Soc.*, pp. 2423-2429.
- D'Halluin, G., De Jaeger, R., Chambrette, J.P. and Potin, P. 1992. Synthesis of poly(dichlorophosphazenes) from $\text{Cl}_3\text{P}:\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$. 1. Kinetics and reaction mechanism. *Macromolecules*, Vol. 25; pp. 1254-1258.
- Emsley, J., Moore, J. and Udy, P.B. 1971. A new and simple method of preparing dichlorophosphinylphosphorimidic trichloride. *J. Chem. Soc. (A)*; pp. 2863-2864.
- Emsley, J. and Udy, P. B. 1972. Polymerization of hexachlorotriphosphonitrile, $(\text{NPCL}_2)_3$. *Polymer*, Vol. 13; pp. 593-594.
- Feakins, D., Last, W.A., Neemuchwala, N. and Shaw, R.A. 1965. Structure and basicity. III. The basicity of homogeneously substituted cyclotriphosphazatrienes and cyclotetraphosphazetatrienes. *J. Chem. Soc.*, pp. 2804-2811.
- Farrugia, L.J. 1997. ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI). *J. Appl. Cryst.*, Vol. 30; pp. 565-568.
- Fincham, J.K., Parkes, H.G., Show, L.S., Show, R.A. and Hursthouse, M.B. 1988. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 54. The reactions of geminal $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_4$ and of $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NH}_2)\text{Cl}_5$ with alkoxide ions in alcohols. The geminal $\equiv\text{P}(\text{NH}_2)_2$ to nongeminal $\equiv\text{P}(\text{NH}_2)(\text{OR})$ rearrangement. The crystal structures of 2-trans-4-diamino-2,4,6,6-tetrapropoxy-, 2-cis-4-diamino-2,4,6,6-tetramethoxy-, and 2,2-diamino-4,4,6,6-tetramethoxycyclotri(λ^5 -phosphazene). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, Vol. 5; pp. 1169-1178.
- Flack, H.D. 1983. On Enantiomorph-Polarity Estimation. *Acta Cryst.*, Vol. A39; pp. 876-881.
- Fluck, E., Schmid, E. and Haubold, W. 1975. 2,2,4,4,6-Pentachloro-2,4-diphosphazene-1,3,5-s-triazine. *Z. Naturforsch.(B)*, Vol. 30B; pp. 808-809.
- Gates, D.P., Ziembinski, R., Rheingold, A.L., Haggerty, B.S. and Manners, I. 1994. Synthesis and structure of the first hybrid borazine-phosphazene ring. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 33; pp. 2277-2279.
- Gates, D.P., Liable-Sands, L.M., Yap, G.P.A., Rheingold, A.L. and Manners, I. 1997. Skeletal substitution as a route to new inorganic heterocycles: The unexpected replacement of boron in a borazine-like environment. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 119; pp. 1125-1126.

- Gilheany, D.G. 1994. Ylides, phosphoniumno d orbitals but walsh diagrams and maybe banana bonds: chemical bonding in phosphines, phosphine oxides, and phosphonium ylides. *Chem. Rev.*, Vol. 94; pp. 1339-1374.
- Gladstone, J.H. and Holmes, J.D. 1864. On chlorophosphuret of nitrogen, and its products of decomposition. *J. Chem. Soc.*, Vol. 17; pp. 225-237.
- Gonsior, M., Antonijevic, S. and Krossing, I. 2006. Silver complexes of cyclic hexachlorotriphosphazene. *Chem. -Eur. J.*, Vol. 12; pp. 1997-2008.
- Greish, Y.E., Bender, J.D., Lakshmi, S., Brown, P.W., Allcock, H.R. and Laurencin, C.T. 2005. Low temperature formation of hydroxyapatite-poly(alkyl oxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications. *Biomaterials*, Vol. 26(1); pp. 1-9.
- Harris, P.J. and Williams, K.B. 1984. Synthesis and characterization of the first ansa-cyclotriphosphazene. *Inorg. Chem.*, Vol. 23; pp. 1495-1496.
- Heston, A. J., Panzner, M., Youngs, W. J. and Tessier, C. A. 2004. Acid-base chemistry of $[\text{PCl}_2\text{N}]_3$. *Phosph. Sulf. Silicon*, Vol. 179; pp. 831-837.
- Heston, A. J., Panzner, M., Youngs, W. J. and Tessier, C. A. 2005. Lewis acid adducts of $[\text{PCl}_2\text{N}]_3$. *Inorg. Chem.*, Vol. 44; pp. 6518-6520.
- Honeyman, C.H., Manners, I., Morrissey, C.T. and Allcock, H.R. 1995. Ambient temperature synthesis of poly(dichlorophosphazene) with molecular weight control. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 117; pp. 7035-7036.
- Hökelek, T., Akduran, N., Yıldız, M., Dal, H. and Kılıç, Z. 2000a. 2,4-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)]-2,4,6,6-tetrachlorocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphazatriene (ansa). *Acta Crystallogr.*, Vol. C56; pp. 90-92.
- International Tables for X-Ray Crystallography. 1974) Vol. IV. Kynoch Press, Birmingham (Present Distributor: Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, The Netherlands)
- İlter, E.E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2004. Phosphorus- nitrogen compounds. *spiro-* and Cryptaphosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. *J. Mol. Struct.*, Vol. 697; pp. 119-129.
- İlter, E.E., Asmafiliz, N., Işıklan, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., Çaylak, N. and Şahin, E. 2007. Phosphorus–Nitrogen Compounds. 14. Synthesis, stereogenism, and structural investigations of novel n/o spirocyclic phosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, Vol. 46(23); pp. 9931-9944.
- İlter, E.E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Açıık, L., Yavuz, M., Bali, E.B., Solak, A.O. Büyükkaya, F., Dal, H. and Hökelek. T. 2010. Phosphorus-nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes. *Polyhedron*, Vol. 29; pp. 2933-2944.
- Jaeger, R. and Gleria, M. 1998. Poly(organophosphazene)s and related compounds: synthesis, properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23; pp. 179-276
- Jimenez, J., Laguna, A., Benouazzane, M., Sanz, J.A., Diaz, C., Valenzuela, M.L. and Jones, P.G. 2009. Metallocyclo- and polyphosphazenes containing gold or silver: thermolytic transformation into nanostructured materials. *Chem. Eur. J.*, Vol. 15; pp. 13509 - 13520
- Kılıç, A., Kılıç, Z. and Shaw, R.A. 1991. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 72. The reactions of octachlorocyclotetraphosphazetetrane with spermidine and spermine. *Phosphorus Sulfur Silicon*, Vol. 57; pp. 111-117.

- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Kılıç, Z., Hökelek, T., Gündüz, N. and Yıldız, M. 1996. Unusual products in the reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with sodium aryloxides. *Heteroat. Chem.*, Vol. 7(4); pp. 249-256.
- Kılıç, Z., Okumuş, A., Demiriz, Ş., Bilge, S., Öztürk, A and Hökelek, T. 2009. Phosphorus–nitrogen compounds: part 16. Synthesis, stereogenism, anisochronism and the relationship between ^{31}P NMR spectral and crystallographic data of monotopic *spiro*-crypta phosphazene derivatives. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, Vol. 65; pp. 269-286.
- Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kirbağ, S. and Arslan, M. 2000. Antimicrobial and biological effects of bomphos and phomphos on bacterial and yeast cells. *Bioorg. Chem.*, Vol. 28; pp. 214-225.
- Krishnamurthy, S.S., Sau, A.C. and Woods, M. 1978. Cyclophosphazenes. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 21; pp. 41-112.
- Krishnamurthy, S.S. 1994. Phosphazenes and phosphazanes - the nature of the P-N bond. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, Vol. 87; pp. 101-111.
- Kumar, N.N.B. and Swamy, K.C.K. 2008. Single diastereomers of unsymmetrical trispirocyclic cyclotriphosphazenes based on 1,1'-bi-2-naphthol—Synthesis and structures. *Chirality*, Vol. 20; pp. 781-789.
- Kumar, D., Singh, N., Keshav, K. and Elias, A. J. 2011. Ring-closing metathesis reactions of terminal alkene-derived cyclic phosphazenes. *Inorg. Chem.*, Vol. 50; pp. 250-260.
- Laberre, J.F., Bovin, O.J. and Galy, J. 1979. The crystal structure of a new antitumour agent: 2,2,4,4,6,6,8,8-octapyrrolidinylcyclotetra(phosphazene), $\text{N}_4\text{P}_4(\text{NC}_4\text{H}_8)_8$. *Acta Cryst.*, Vol. B35; pp. 1182-1186.
- Labarre, J.F., Guerch, G., Sournies, F., Lahana, R., Enjalbarert, R. and Galy, J. 1984. An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes : Part IV. Reaction of spermidine and spermine on $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$. *J. Mol. Struct.*, Vol. 116; pp. 75-88.
- Lin, T. P., Klingebiel, U. and Glemser, O. 1972. Oxohalocyclothiazenes. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 11; pp. 1095-1096.
- Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G.A. and Garcia-Alonso, F.J. 2001. Topological analysis of chemical bonding in cyclophosphazenes. *J. Phys. Chem. A.*, Vol. 105; pp. 5280-5291.
- Macdonald, A. L. and Trotter, J. C. 1974. Crystal structure of bis [hexakis(dimethylamino)cyclotriposphonitrilium]tetrachlorocobaltate(II). *J. Chem.*, Vol. 52; pp. 734-737.
- March, J. 1992. *Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, Chapter 4, Fourt Edition, John Wiley and Sons, New York, pp. 94-164.
- Meyer, K.H., Lotmar, W. and Pankow, G.W. 1936. Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique. *Helv. Chim. Acta.*, Vol. 19; pp. 930-948.
- Minkin, V.L. and Minyaev, R.M. 2001. Cyclic aromatic systems with hypervalent centers. *Chem. Rev.*, Vol. 101; pp. 1247-1265.
- Mitchell, K. A. R. 1969. Use of outer d orbitals in bonding. *Chem. Rev.*, Vol. 69; pp. 157-178.
- Montague, R.A. and Matyjaszewski, K. 1990. Synthesis of poly[bis(trifluoroethoxy) phosphazene] under mild conditions using a fluoride initiator. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 112; pp. 6721-6723.

- Mujumdar, A., Young, N.S.G., Merker, R.L. and Magill, J.H. 1990. A study of solution polymerization of polyphosphazenes. *Macromolecules*, Vol. 23; pp. 14-21.
- Natsagdorj, A. 2005. Podandların ve fosfor içeren podandların sentezi, kompleksleri ve yapılarının spektroskopik ve kristallografik yöntemler ile incelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı, 125 sayfa, Ankara.
- Neilson, R.H. and Wisian-Neilson, P. 1988. Poly(alkyl/arylphosphazenes) and their precursors. *Chem. Rev.*, Vol. 88; pp. 541-562.
- Niecke E. and Bitter W. 1973. N-trimethylsilyl-trichlorophosphinimin. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*, Vol. 9; pp. 127-129.
- Oakley, R.T., Rettig, S.J., Paddock, N.L. and Trotter, J. 1985. Preparation and conformations of the medium-ring dimethylphosphazenes (NPM₂)₉₋₁₂: Crystal and molecular structures of octadecamethylcyclononaphosphazene, eicosamethylcyclodecaphosphazene, docosamethylcycloundecaphosphazene, and tetracosamethylcyclododecaphosphazene. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 107; pp. 6923-6936.
- Okumuş, A., Bilge, S., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T. and Yılmaz, F. 2010. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 20: Fully substituted spiro-cyclophosphazenic lariat (pnp-pivot) ether derivatives. *Spectrochim. Acta Part A*, Vol. 76; pp. 401-409.
- 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*, Vol. 30; pp. 2896-2907.
- 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-pentane dioxy bis(2-phenylamino)cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)cyclo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triphosphazene. Part X. *J. Mol. Struct.*, Vol. 748; pp. 39-47.
- Öztürk, L., Hökelek, T., Dal, H. and Kılıç, Z. 2001. 2,2-[2,2'-Methylenebis(4-nitrophenoxy)]-4,6-[2,2'-methylenebis(4-nitrophenoxy)]-4,6-dichloro-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triazatriphosphorine (spiro-ansa) acetonitrile. *Acta Crystallogr.*, Vol. E58; pp. 20-23.
- Paciorek, K.L. and Kratzer, R.H. 1966. Reactions of triphenylsilyl azide with tetraphenyldiphosphine and diphenylphosphine. *J. Org. Chem.*, Vol. 31; pp. 2426-2427.
- Roesky, H. W. 1972. 1,3,3,5,5-Pentachloro-1λ⁴,2,4,6,3λ⁵,5λ⁵-thiatriazadiphosphorine. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11; 642-643.
- Safran, S., Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Natsagdorj, A., Kılıç, Z. 2005. Crystal Structure of 8,8-dichloro-1,2,10,11,13,14-hexahydro-6λ⁵,8λ⁵,10λ⁵-6,10-nitrilo [1,3,5,7,2,4,6]tetrazatriphosphoninobis[1,3,2]Oxazaphosphorine. *Anal. Sci.*, 21; 77-78.
- Sennett, M.S., Hagnauer, G.L., Singler, R.E. and Davis, G. 1986. Kinetics and mechanism of the boron trichloride-catalyzed thermal ring-opening polymerization of hexachlorocyclotriphosphazene in 1,2,4-trichlorobenzene solution. *Macromolecules*, Vol. 19; pp. 959-964.

- Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W. and Smith, B.C. 1962. The phosphazenes (phosphonitrilic compounds). *Chem. Rews.*, Vol. 62; pp. 242-281.
- Shaw, R.A. 1986. The phosphazenes-structural parameters and their relationships to physical and chemical properties. *Phosphorus Sulfur Silicon*, Vol. 28; pp. 99-128.
- Shaw, R.A. 1989. The reactions of phosphazenes with difunctional and polyfunctional nucleophilic reagents. *Phosphorus Sulfur Silicon*, Vol. 45; pp. 103-136.
- Shaw, R.A. and Türe, S. 1991. Phosphorus-Nitrogen compounds. Part 71. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with bis(2-hydroxyethyl)ether. Nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of the products. *Phosphorus Sulfur Silicon*, Vol. 57 ; pp. 103-109.
- Sheldrick, G.M. 1997. SHELXS-97 and SHELXL-97 University of Göttingen Germany
- Sisler, H.H., Ahuja, H. S. and Smith, N.L. 1961. Further studies in the synthesis of quaternary hydrazinium and aminophosphonium salts. *J. Org. Chem.*, Vol. 26; pp. 1819-1821
- Siwy, M., Seük, 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.*, Vol. 49; pp. 806-810.
- Sohn, Y.S., Cho, Y.H., Baek, H. and Jung, O.-S. 1995. Synthesis and properties of low molecular weight polyphosphazenes. *Macromolecules*, Vol. 28; pp. 7566-7568.
- Staudinger, H. and Mayer, J. 1919. New organic compounds of phosphorus. III. Phosphinethylene derivatives and phosphinimines. *Helv. Chim. Acta.*, pp. 635-646.
- Stokes H. N. 1895. On the chloronitrides of phosphorus. *American Chem. J.*, Vol. 17; pp. 275-290.
- Stokes, H.N. 1896. On trimetaphosphimic acid and its decomposition- products. *Amer. Chem. J.*, Vol. 18; pp. 629-663.
- Stokes, H.N. 1897. On the chloronitrides of phosphorus (II). *Am. Chem. J.*, Vol. 19; pp. 782-795.
- Sulkowski, W.W. 2004. Some aspects of synthesis and investigation of poly(diorganoxyposphazene)s. In synthesis and characterizations of poly-(organophosphazenes). Nova Science, pp. 69-100, New York.
- Tao K., Li J., Xu L., Zhao X., Xue L., Fan X. and Yan Q. 2011. A novel phosphazene cyclomatrix network polymer: Design, synthesis and application in flame retardant polylactide. *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 96; pp. 1248-1254.
- Tarassoli A., Sedaghat T. and Goudarzi, H.R. 2009 .Macrocyclic host cyclophosphazenes from aminolysis of $N_3P_3Cl_6$ by bis-(2-ortho-aminophenoxyethyl)ether. *Central European Journal of Chemistry*, Vol. 7; pp. 130-133.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Natsagdorj, A., Demiriz, Ş. and Kılıç, Z. 2004a. 6',6'-Dichloro-3,3''-etheno-3,4,3'',4''-tetrahydro-2H-1,3-benzoxazine-2-spiro-2'-(2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-cyclotriphosphazene)-4'-spiro-2''-2H-1,3-benzoxazine. *Acta Cryst.*, Vol. E60; pp. 795-797.

- Tercan, B., Hökelek, T., Işıklan, M., İlter, E. E. and Kılıç, Z. 2004b. 4,4,6,6-Tetrachloro-4a',8'-dihydrodinaphtho[2,1-c';2,1-g']-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazene-1-spiro-1'-[2,5,8a,1]dioxazaphosphanaphthalene. *Acta Cryst.*, Vol. E60; pp. 971-973.
- Tercan, B., Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş. and Kılıç Z. 2004c. 4,4,6,6-Tetrachloro-1',3'-[2,2'-3-oxapentane-1,5-dioxi)dibenzyl]-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -cyclotriphosphazene-2-spiro-2'-1,3,2-diazaphospholane benzene hemisolvate. *Acta Cryst.*, Vol. E60; pp. 1370-1373.
- Tercan, B., Hökelek, T., Büyükgüngör, O., Asmafiliz, N., İlter, E.E. and Kılıç, Z. 2005. 7,11-[butane-1,4-diylldioxydi-o-phenylene-dimethylene- 6,6-dichloro-4,4-bis(pyrrolidino)2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphaza-1,3,5,7,11-pentaazaspiro[5.5]-undeca-1,3,5-triene. *Acta Cryst.*, Vol. E61; pp. 2145-2147.
- Tercan, B., Hökelek, T., Büyükgüngör, T., Bilge, S., Okumuş, A. and Kılıç, Z. 2006. Crystal Structure of 18,19-Dihydro-8,8-dipyrrolidine-1-yl-6 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -6,10-nitrilo-16H,21H-[1,3,5,7,2,4,6] tetrazatriphosphonino[2,1-b:6,7b'] bis[1,3,2] benzoxazaphosphorine. *Anal. Sci.*, Vol. 33; pp. 121-122.
- Tun, Z.M., Heston, A.J., Panzner, M.J., Medvetz, D.A., Wright, B.D., Savant, D., Dudipala, V.R., Banerjee, D., Rinaldi, P.L. and Youngs, W.J. 2011. Group 13 Lewis Acid Adducts of [PCl₂N]₃. *Inorg. Chem.*, Vol. 50; pp. 8937-8945.
- Veldboer, K., Schürmann, T., Vogel, M., Wiemhöfer, H.D. and Karst, U. 2011. Liquid chromatography/electrospray time-of-flight mass spectrometry for the characterisation of cyclic phosphazenes. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, Vol. 25; pp. 147-154.
- Wang, B., Rivard, E. and Manners, I. 2002. A new high-yield synthesis of Cl₃P=NSiMe₃, a monomeric precursor for the controlled preparation of high molecular weight polyphosphazenes. *Inorg. Chem.*, Vol. 41; pp. 1690-1691.
- Wisian-Neilson, P. and Neilson, R. H. 1980. Poly(dimethylphosphazene), (Me₂PN)_n. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 102; pp. 2848-2849.
- Xu, G., Lu, Q., Yu, B. and Wen, L. 2006. Inorganic polymer phosphazene disulfide as cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, Vol. 177; pp. 305-309.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. and Hökelek T. 1999. Phosphorus–nitrogen compounds: Part IV. New podand and lariat ether-type macrocycles with cyclophosphazenes. Structure of 2,2'-[triethyleneglycolbis(phenylether-2-amino)]-2,2',4,4',4',6,6,6',6'-decachlorobicyclo-2 λ^5 , 2' λ^5 , 4 λ^5 , 4' λ^5 , 6 λ^5 , 6' λ^5 -triphosphazatriene. *J. Mol. Struct.*, Vol. 510 ; pp. 227-235.

EKLER

EK 1 Kütle Spektrumları

EK 2 IR Spektrumları

EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları

EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları

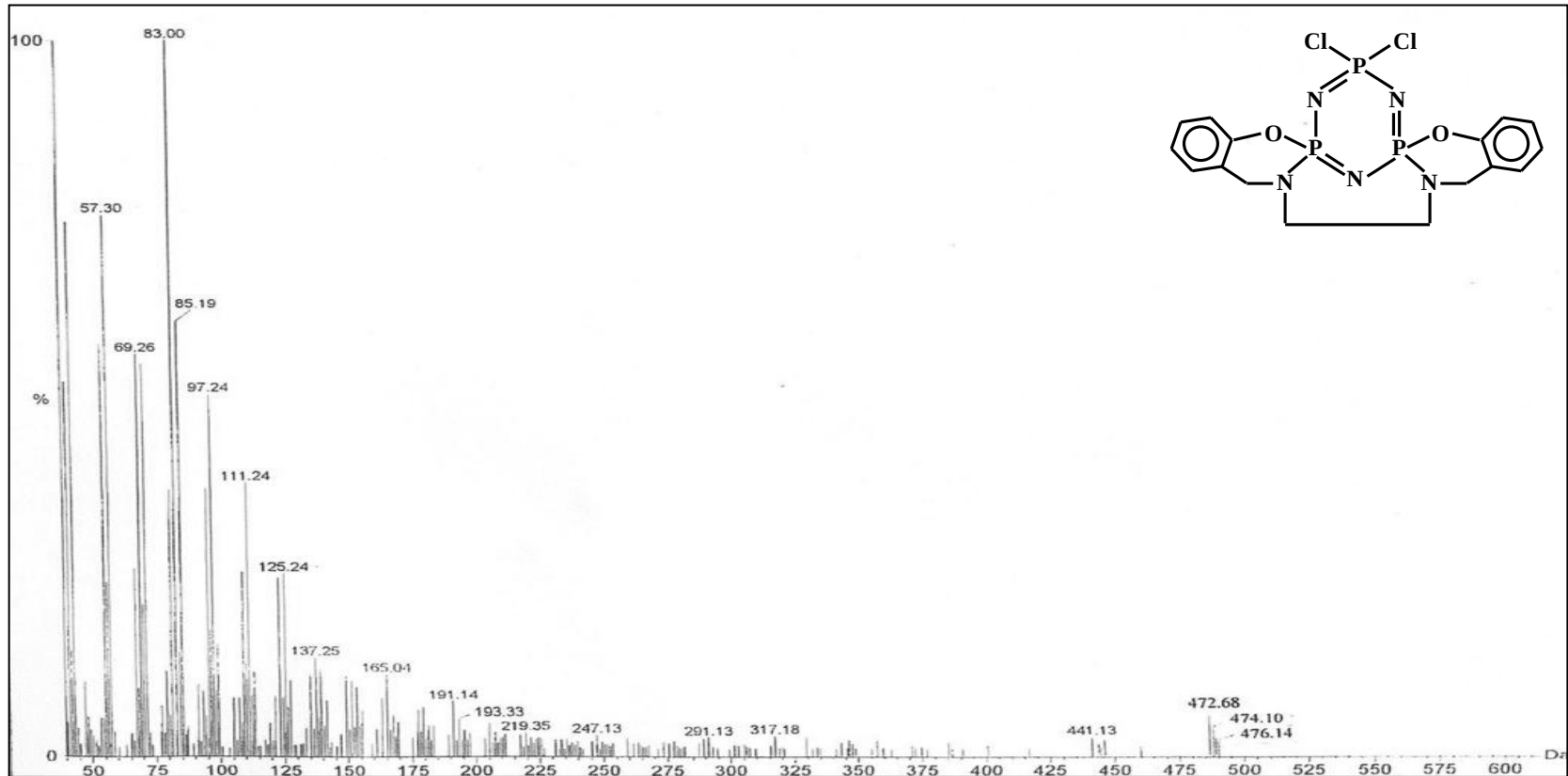
EK 5 ^1H NMR Spektrumları

EK 6 HETCOR Spektrumları

EK 7 DEPT Spektrumu

EK 1 Kütle Spektrumları

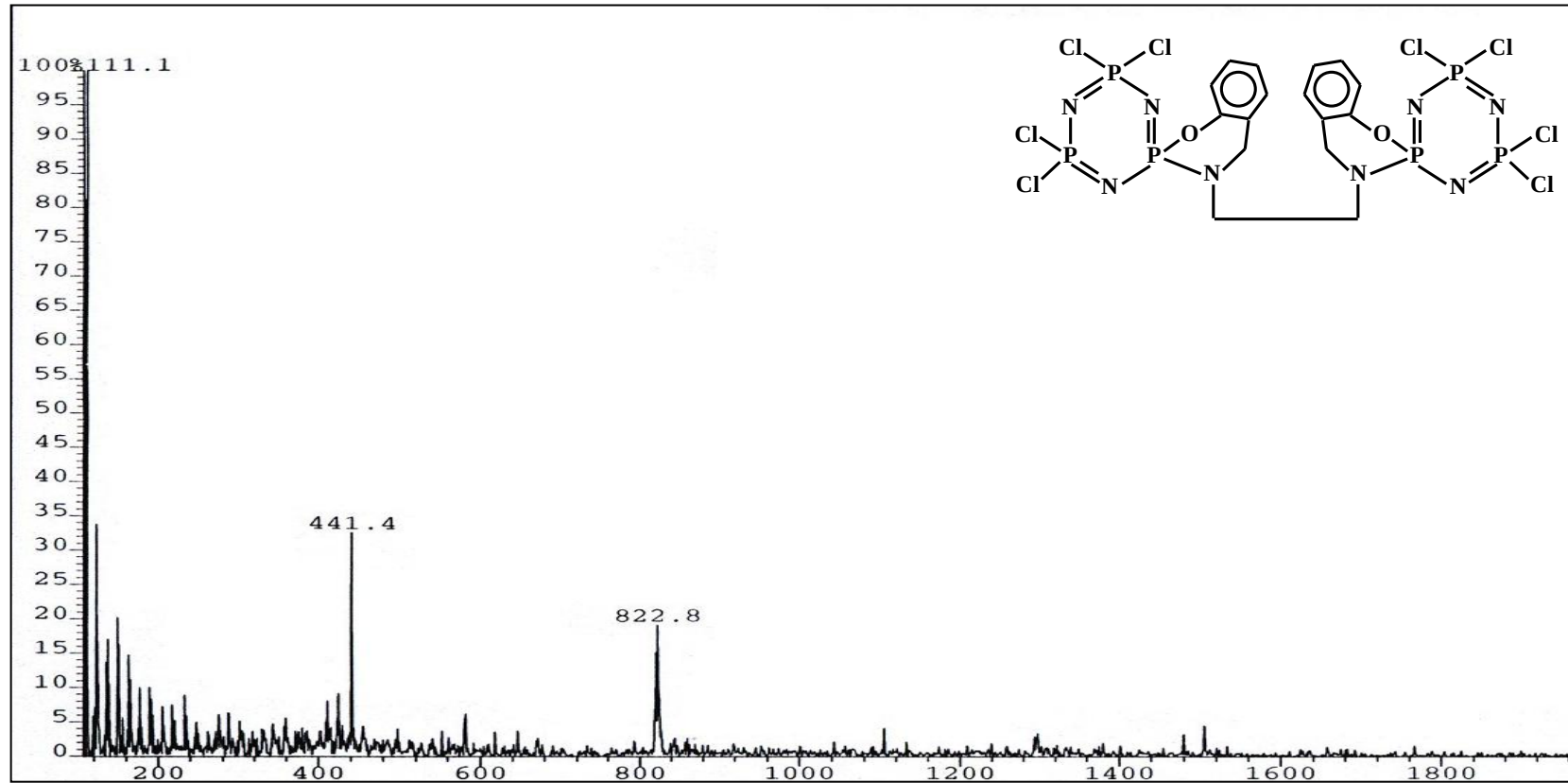
Bileşik (3)'ün kütle spektrumu



EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

Bileşik (4)'ün kütle spektrumu

118



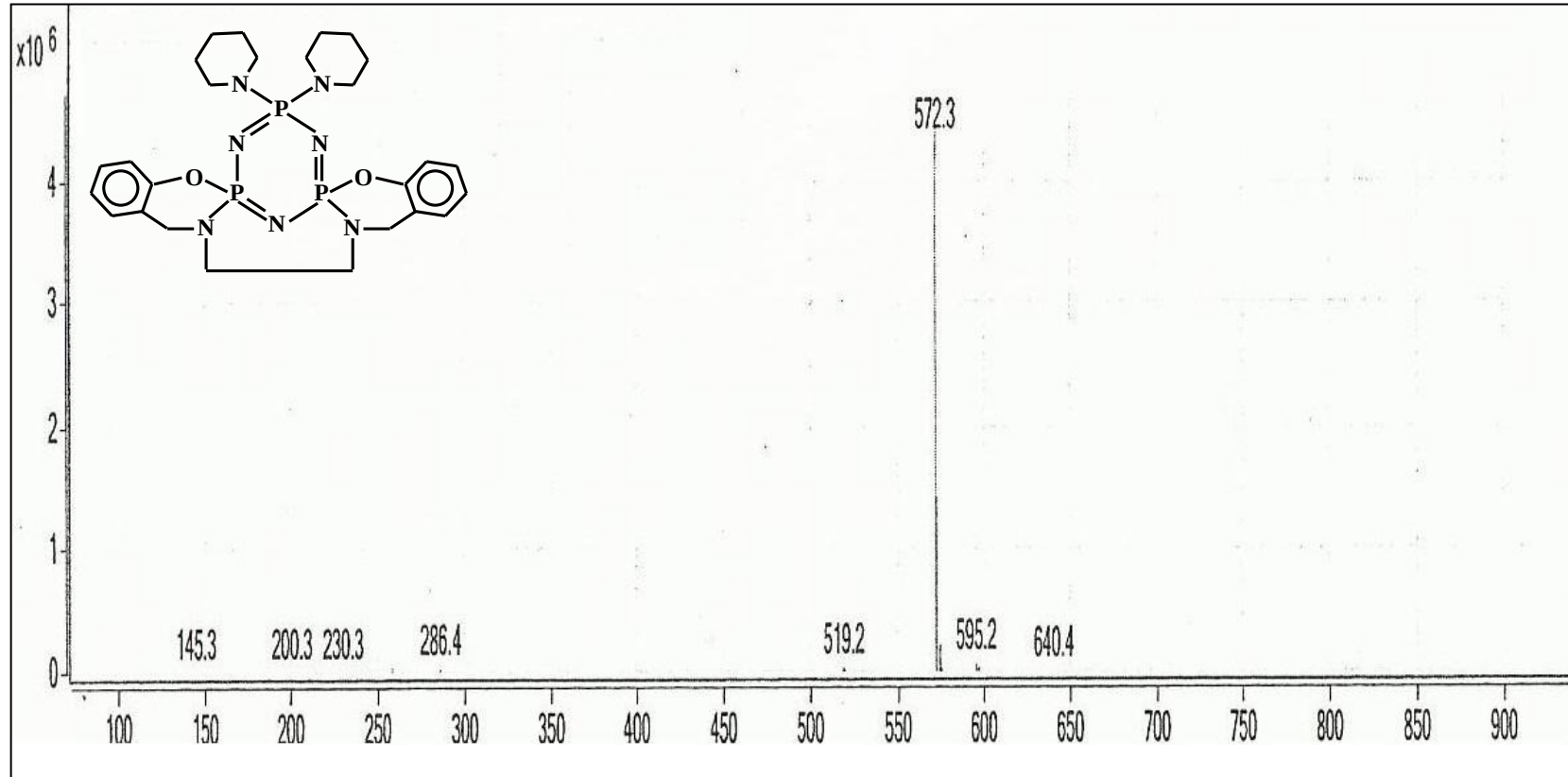
EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

Bileşik (5a)'nın kütle spektrumu



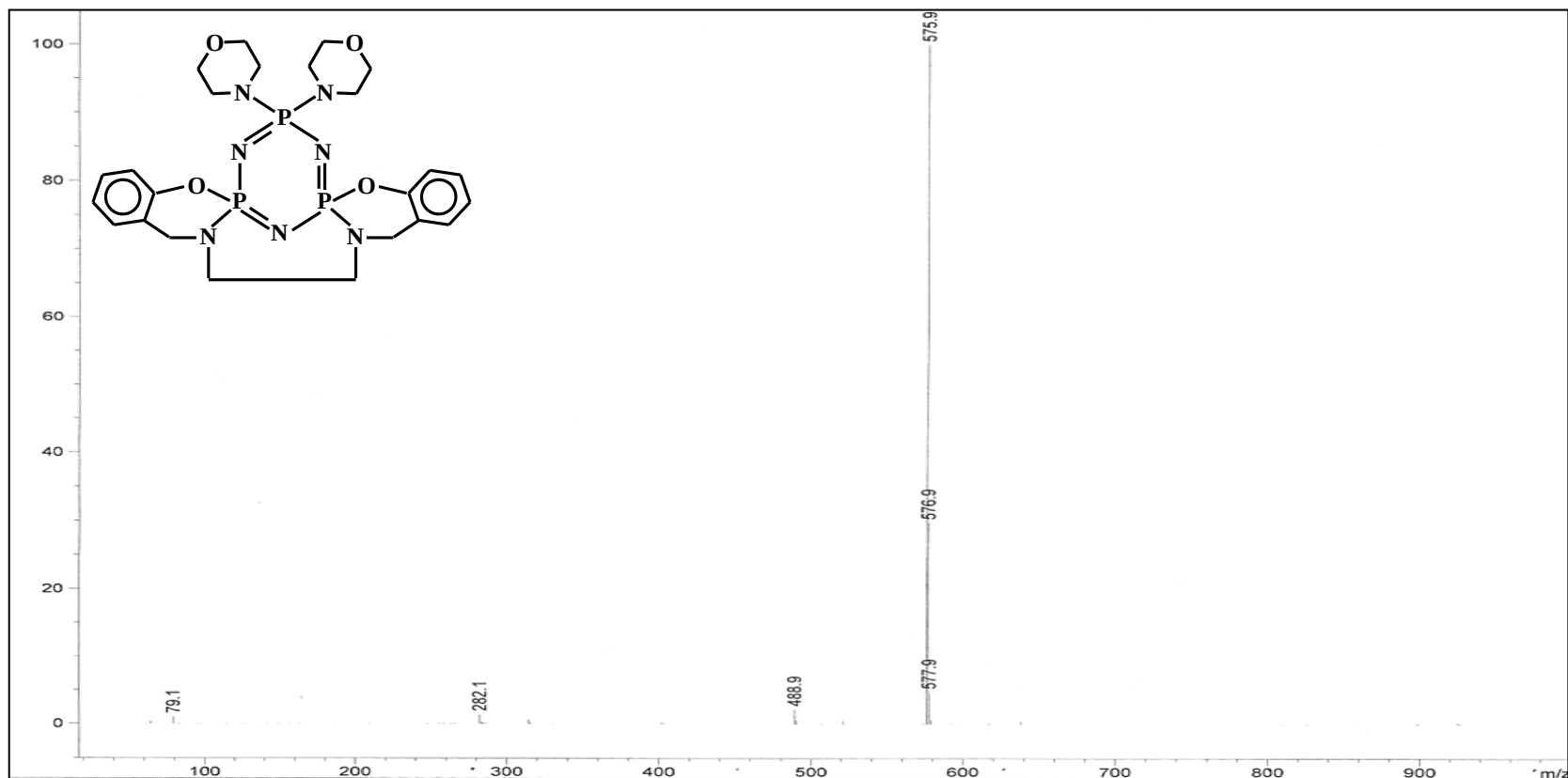
EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

Bileşik (5b)'nin kütle spektrumu



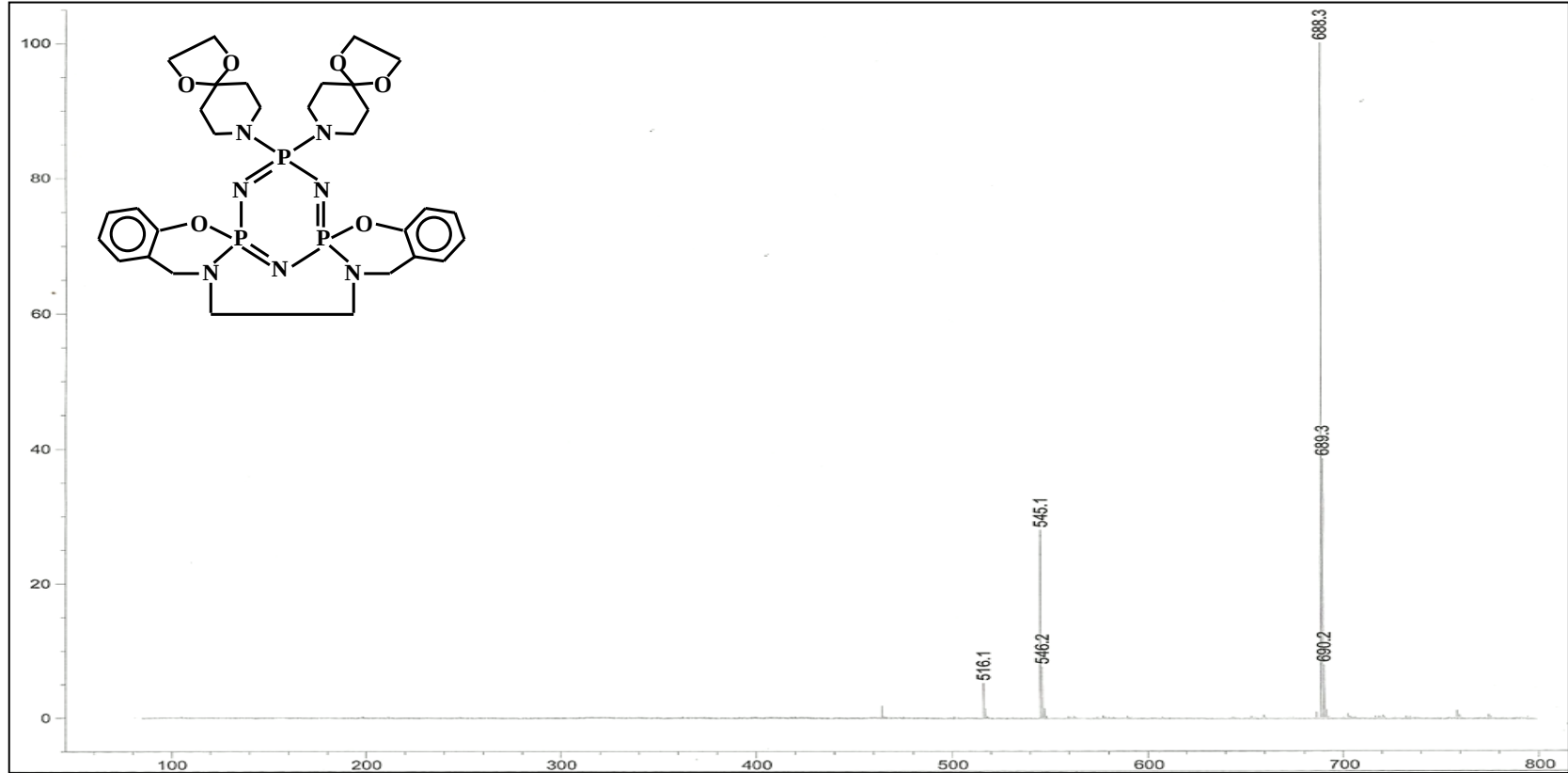
EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

Bileşik (5c)'nin kütle spektrumu



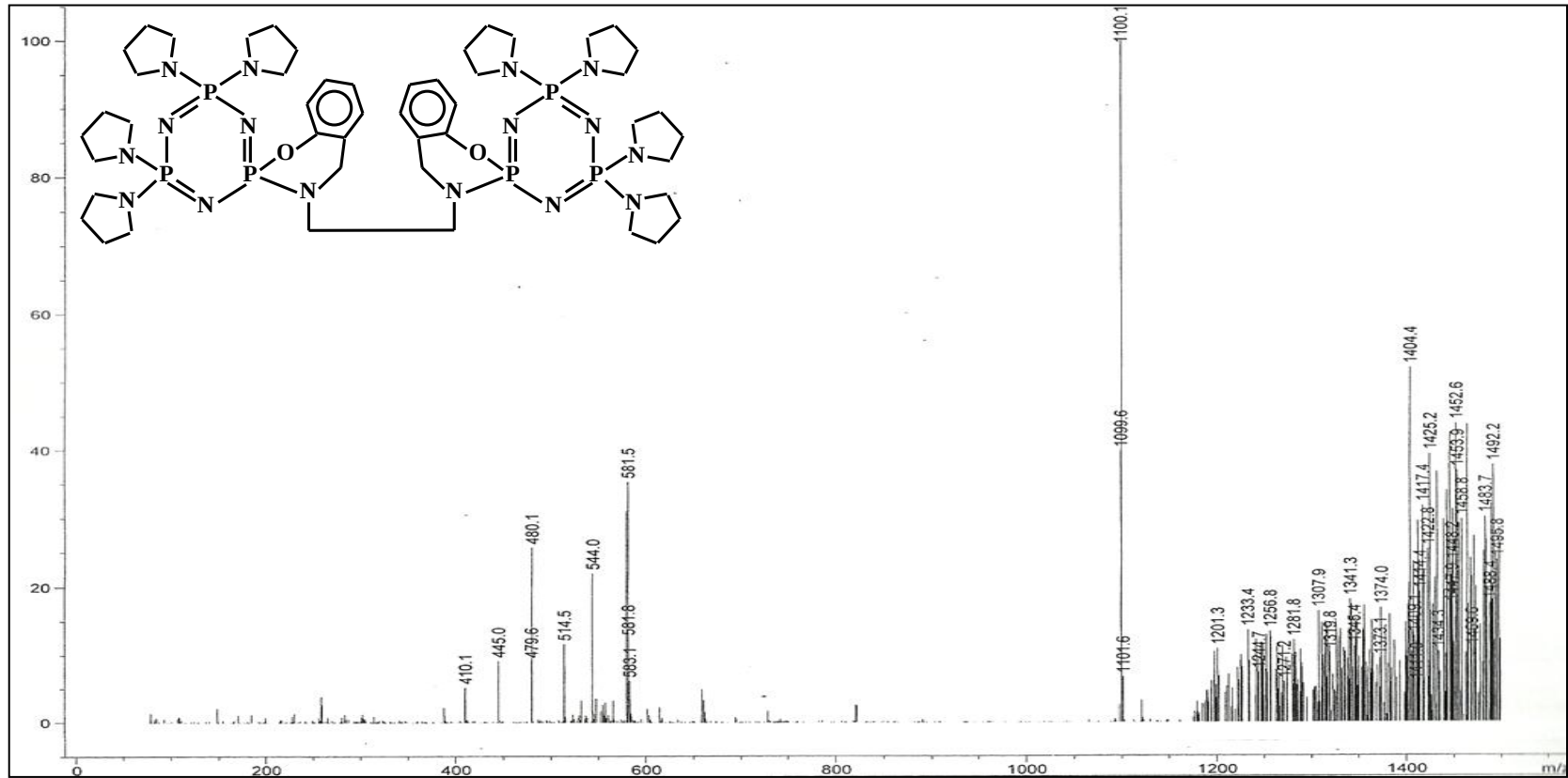
EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

Bileşik (5d)'nin kütle spektrumu



EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

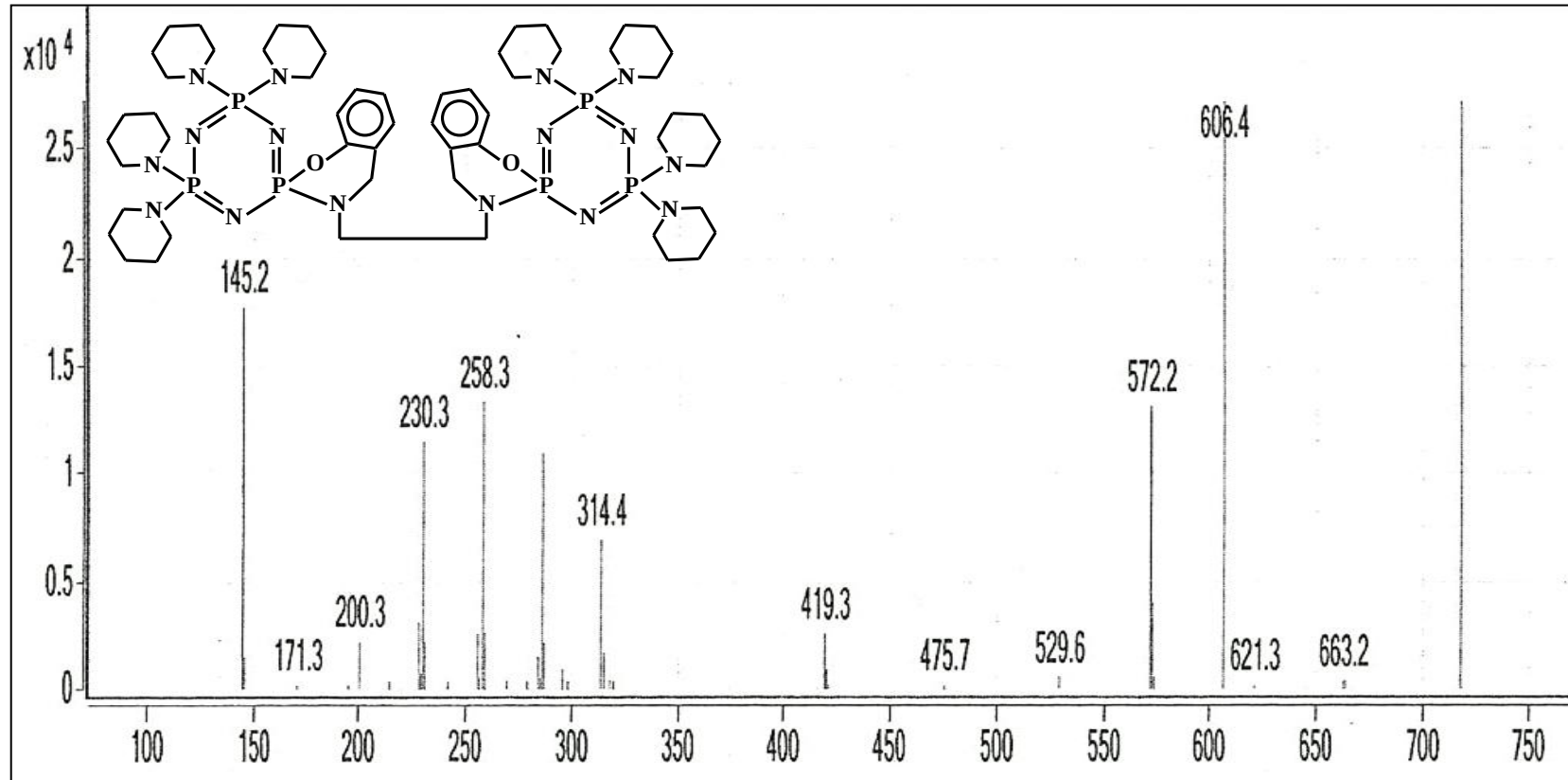
Bileşik (6a)'nın kütle spektrumu



EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

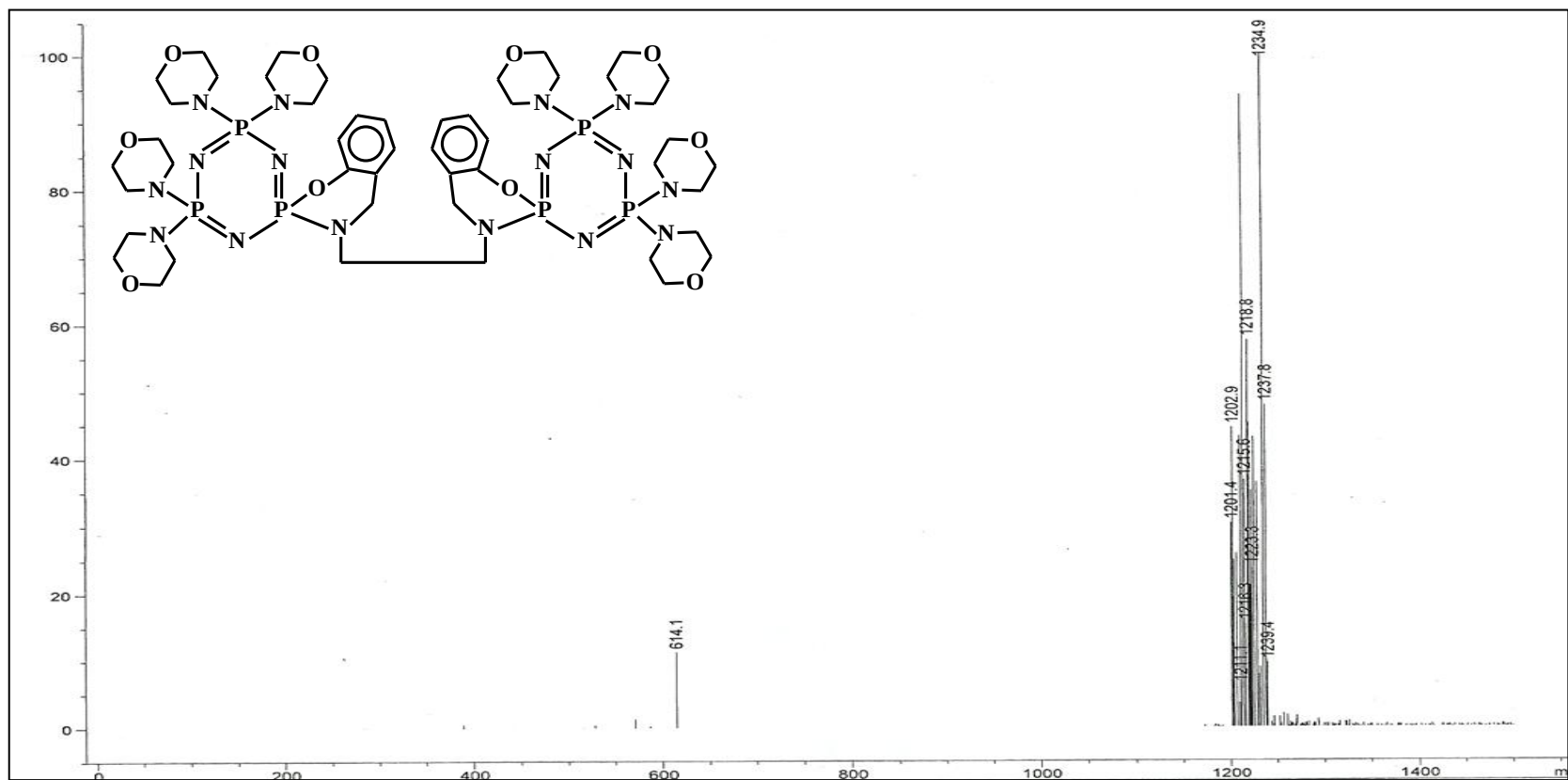
Bileşik (6b)'nin kütle spektrumu

124



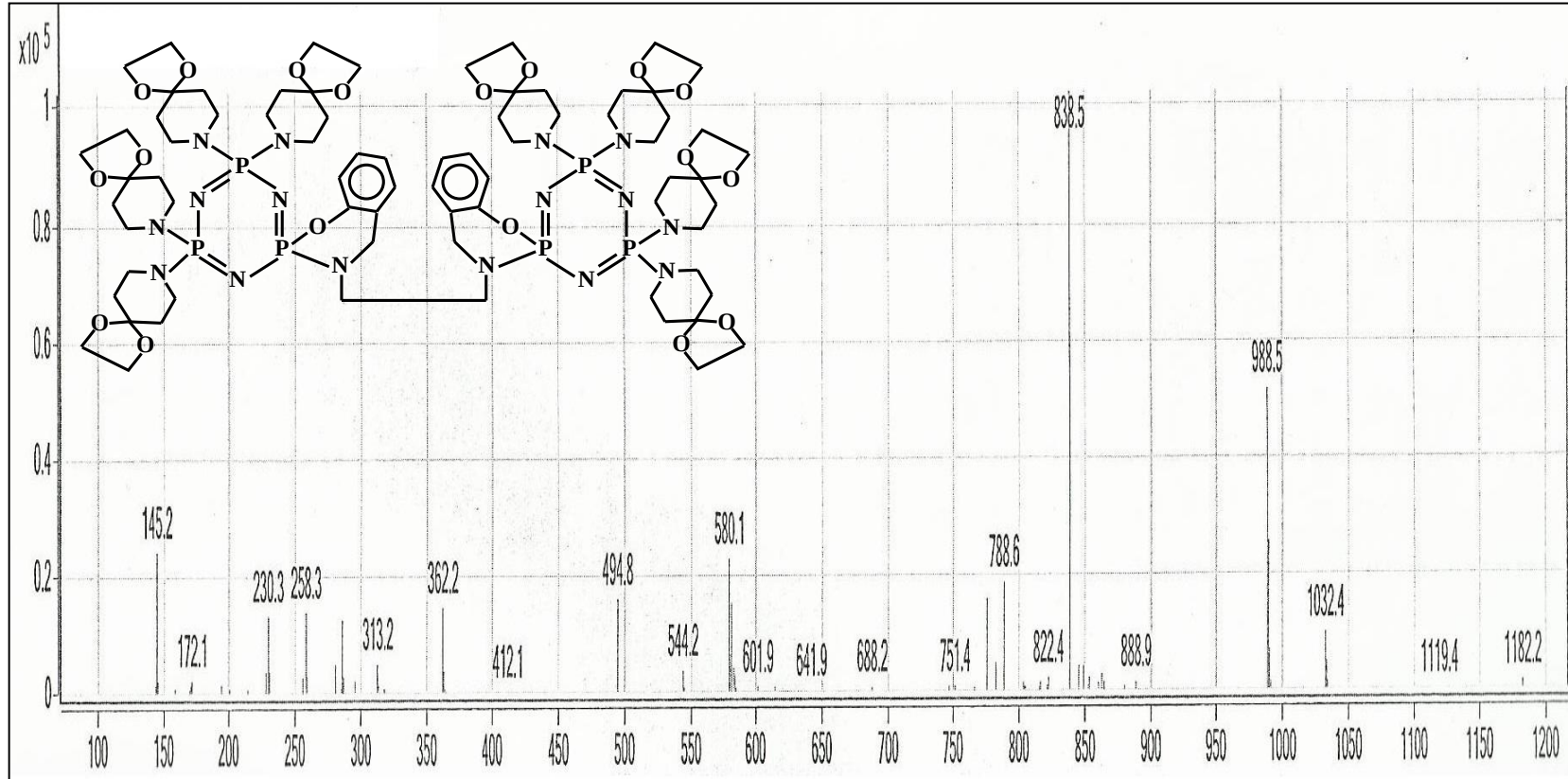
EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

Bileşik (6c)'nin kütle spektrumu



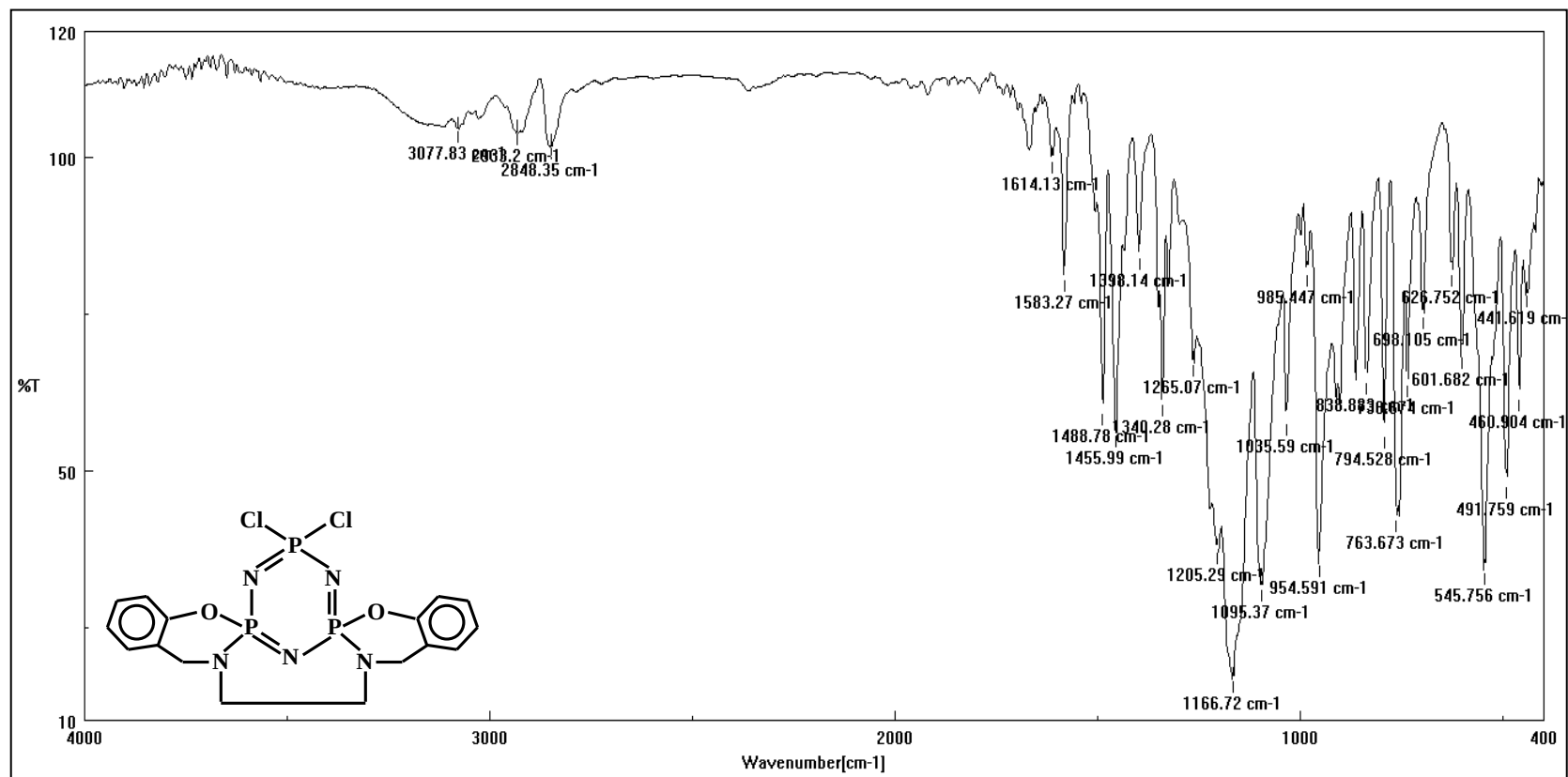
EK 1 Kütle Spektrumları (devam)

Bileşik (6d)'nin kütle spektrumu



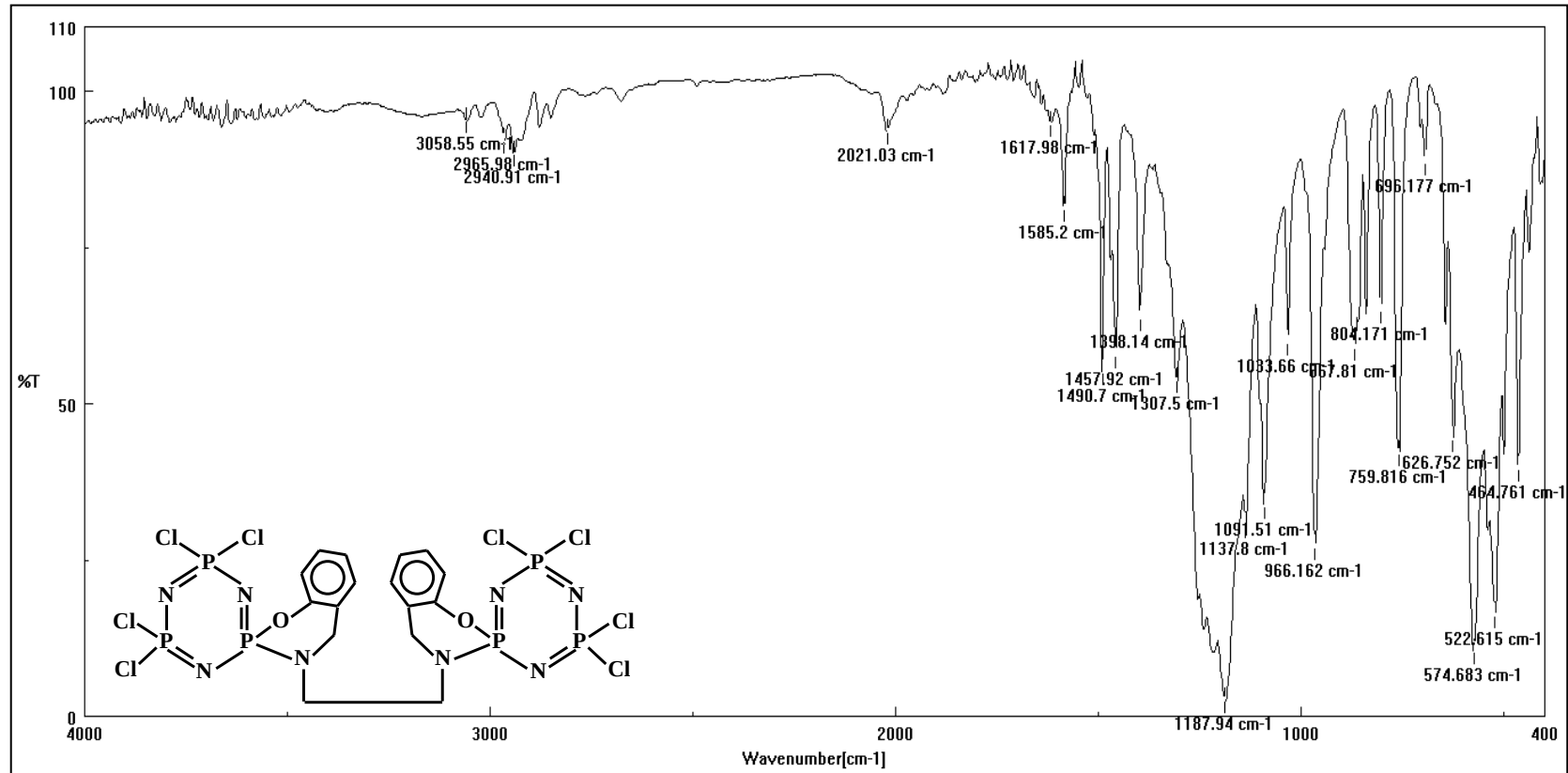
EK 2 IR Spektrumları

Bileşik (3)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR Spektrumları (devam)

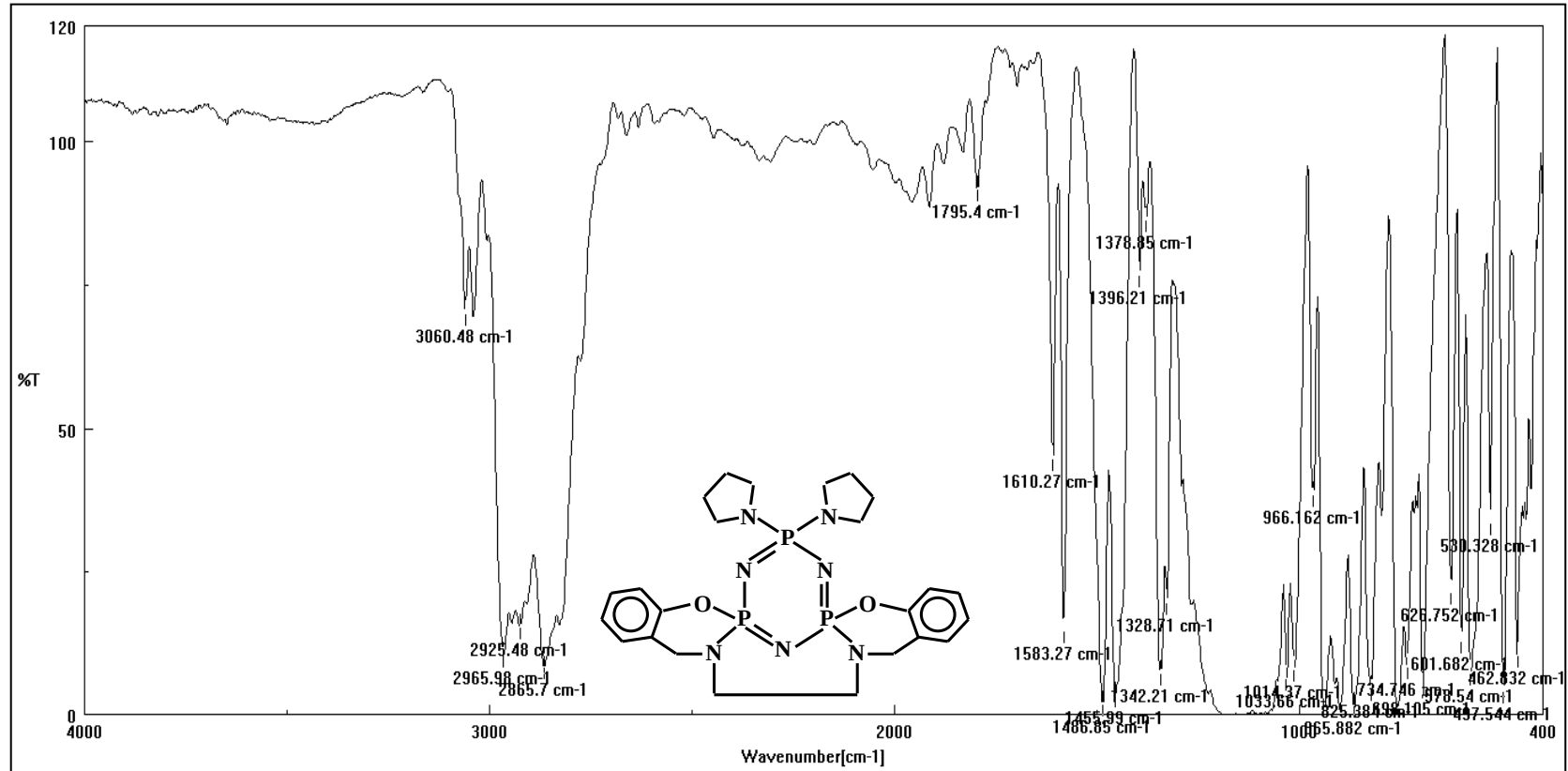
Bileşik (4)'ün IR Spektrumu



EK 2 IR Spektrumları (devam)

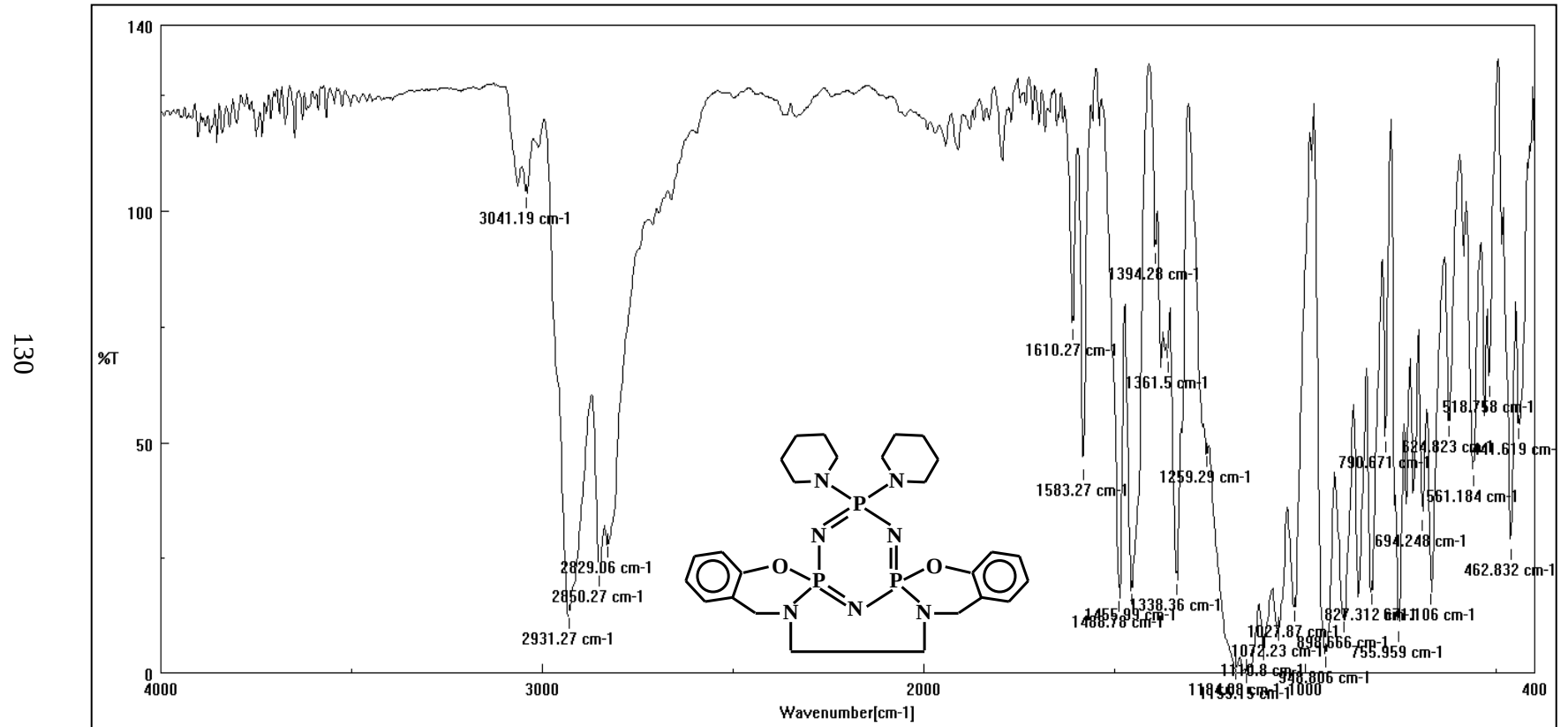
Bileşik (5a)'nın IR Spektrumu

129



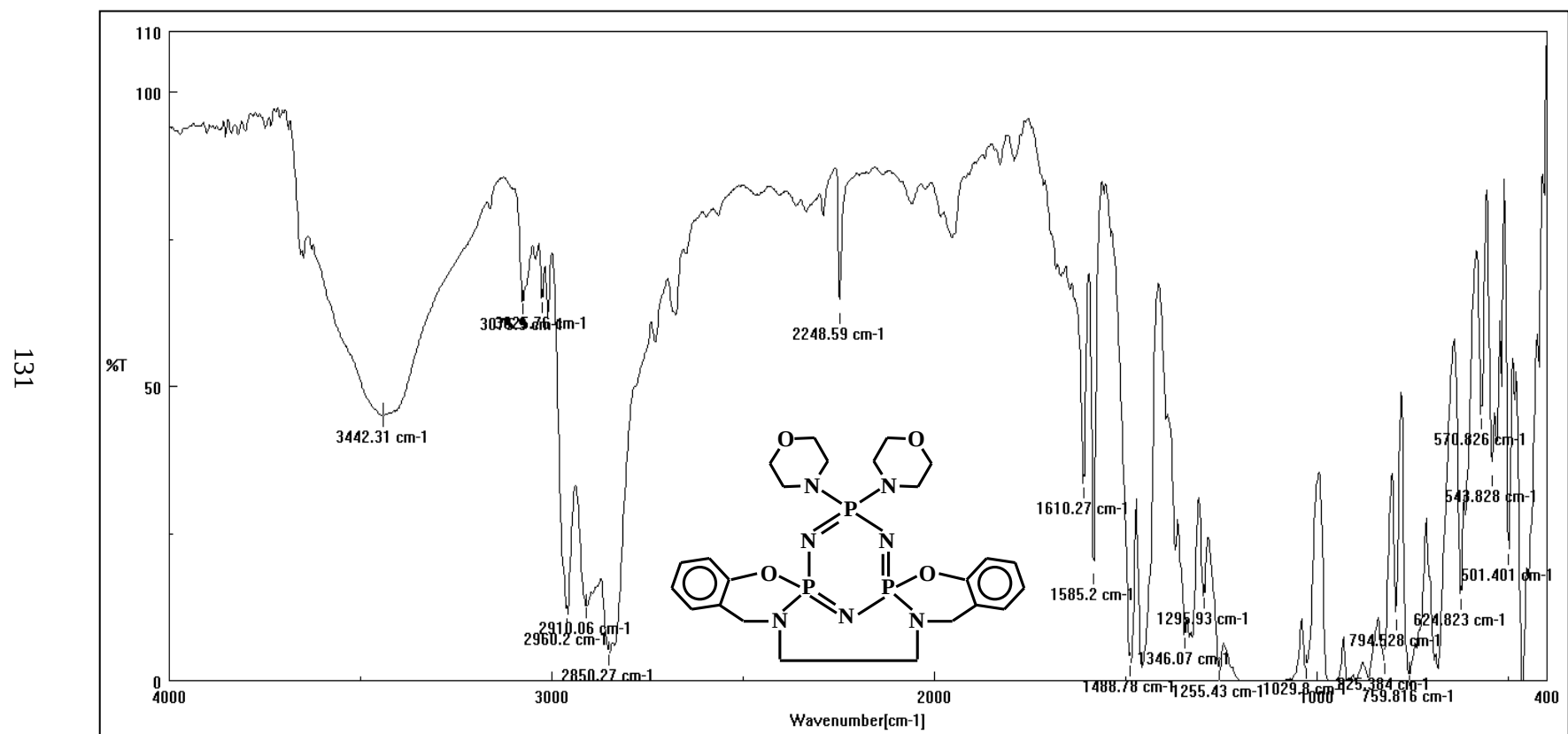
EK 2 IR Spektrumları (devam)

Bileşik (5b)'nin IR Spektrumu



EK 2 IR Spektrumları (devam)

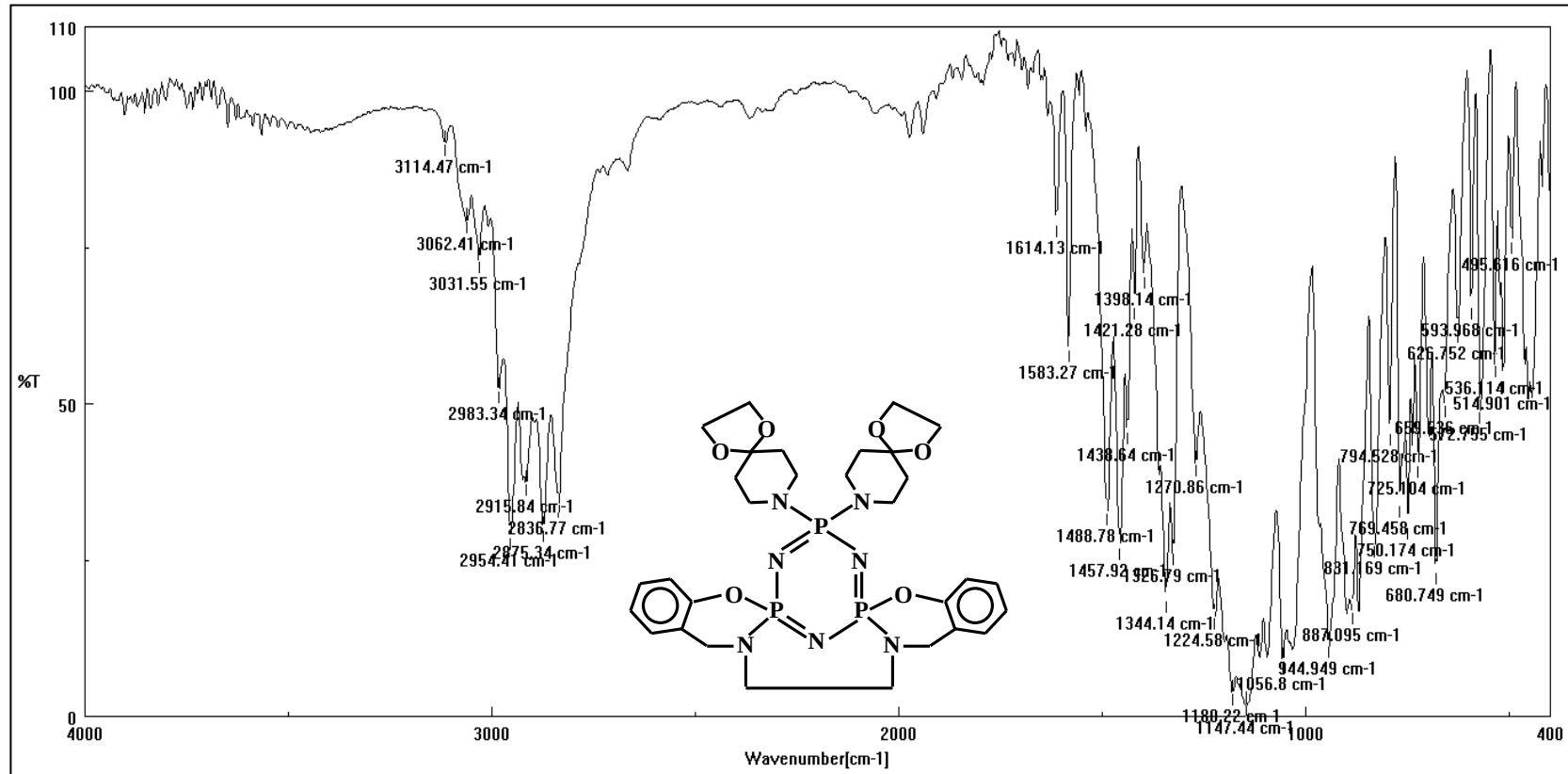
Bileşik (5c)'nin IR Spektrumu



EK 2 IR Spektrumları (devam)

Bileşik (5d)'nin IR Spektrumu

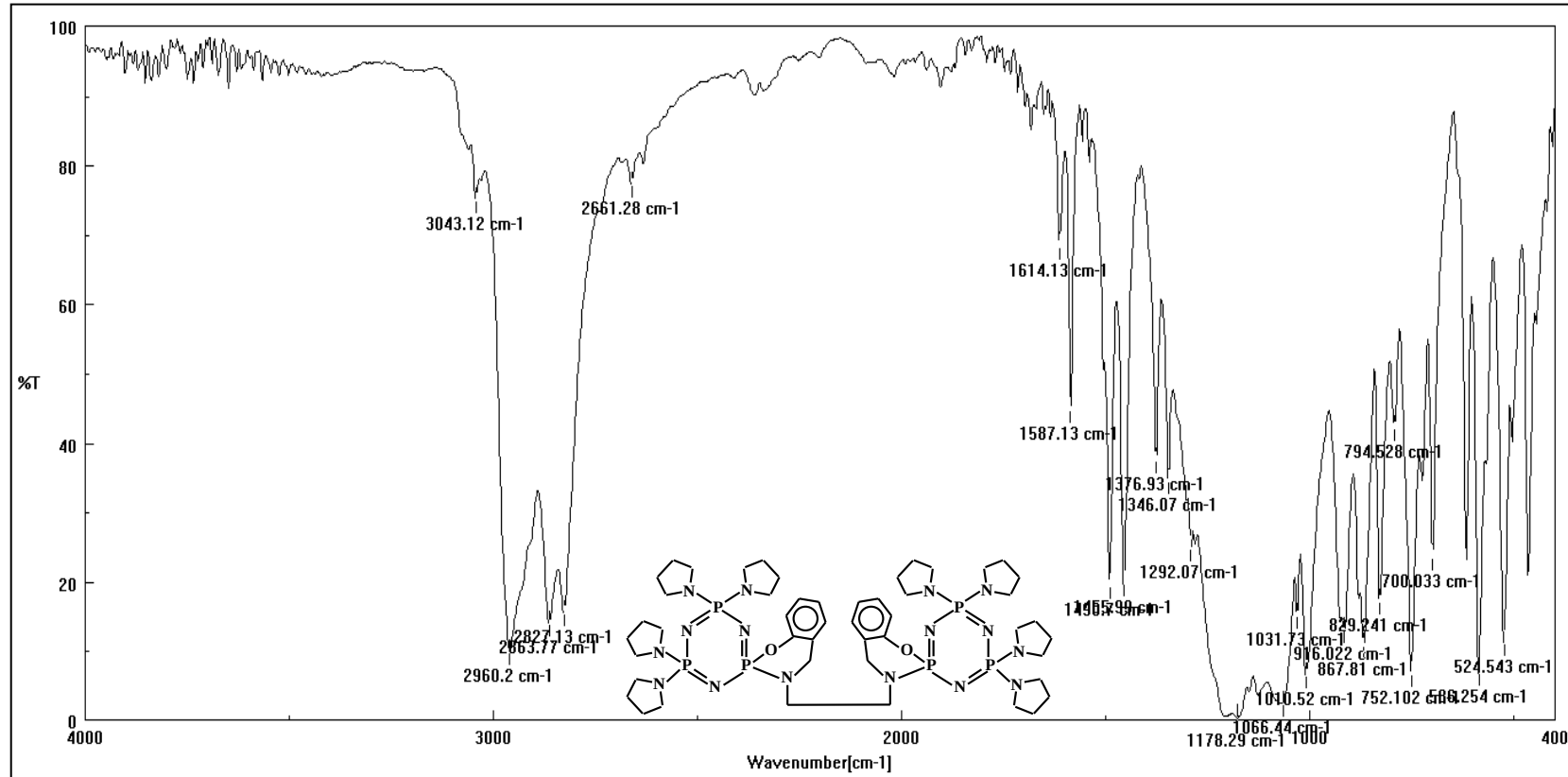
132



EK 2 IR Spektrumları (devam)

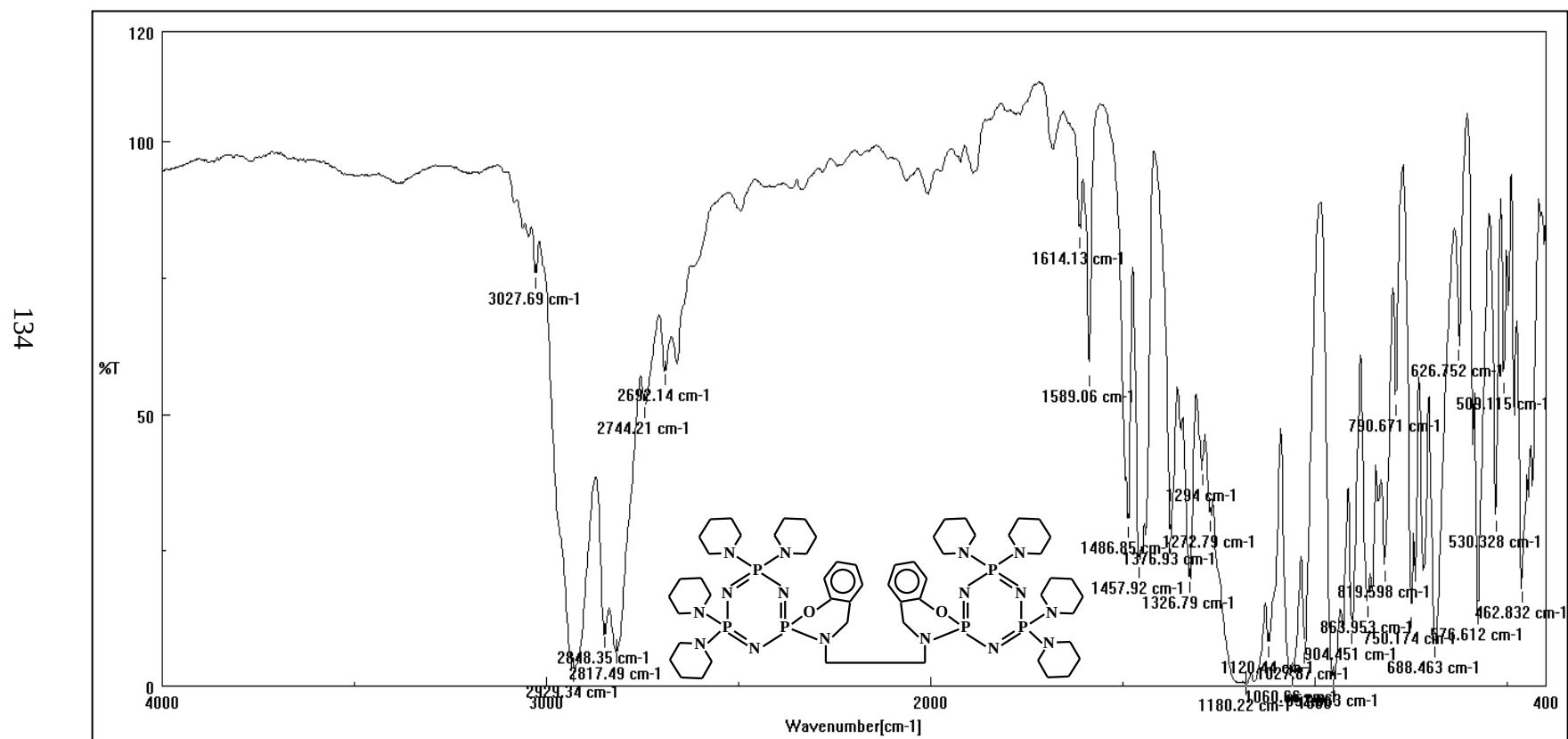
Bileşik (6a)'nın IR Spektrumu

133



EK 2 IR Spektrumları (devam)

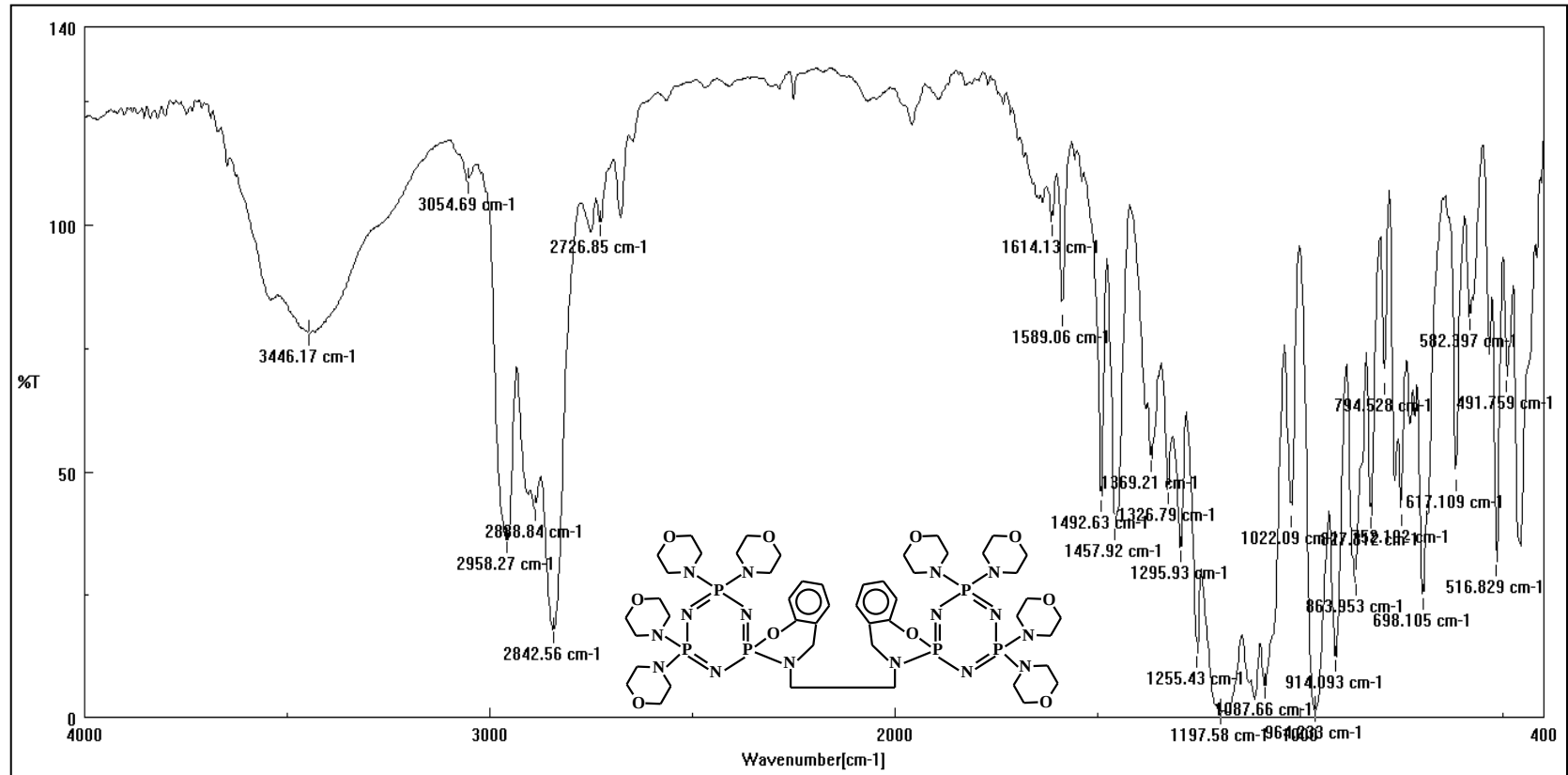
Bileşik (6b)'nin IR Spektrumu



EK 2 IR Spektrumları (devam)

Bileşik (6c)'nin IR Spektrumu

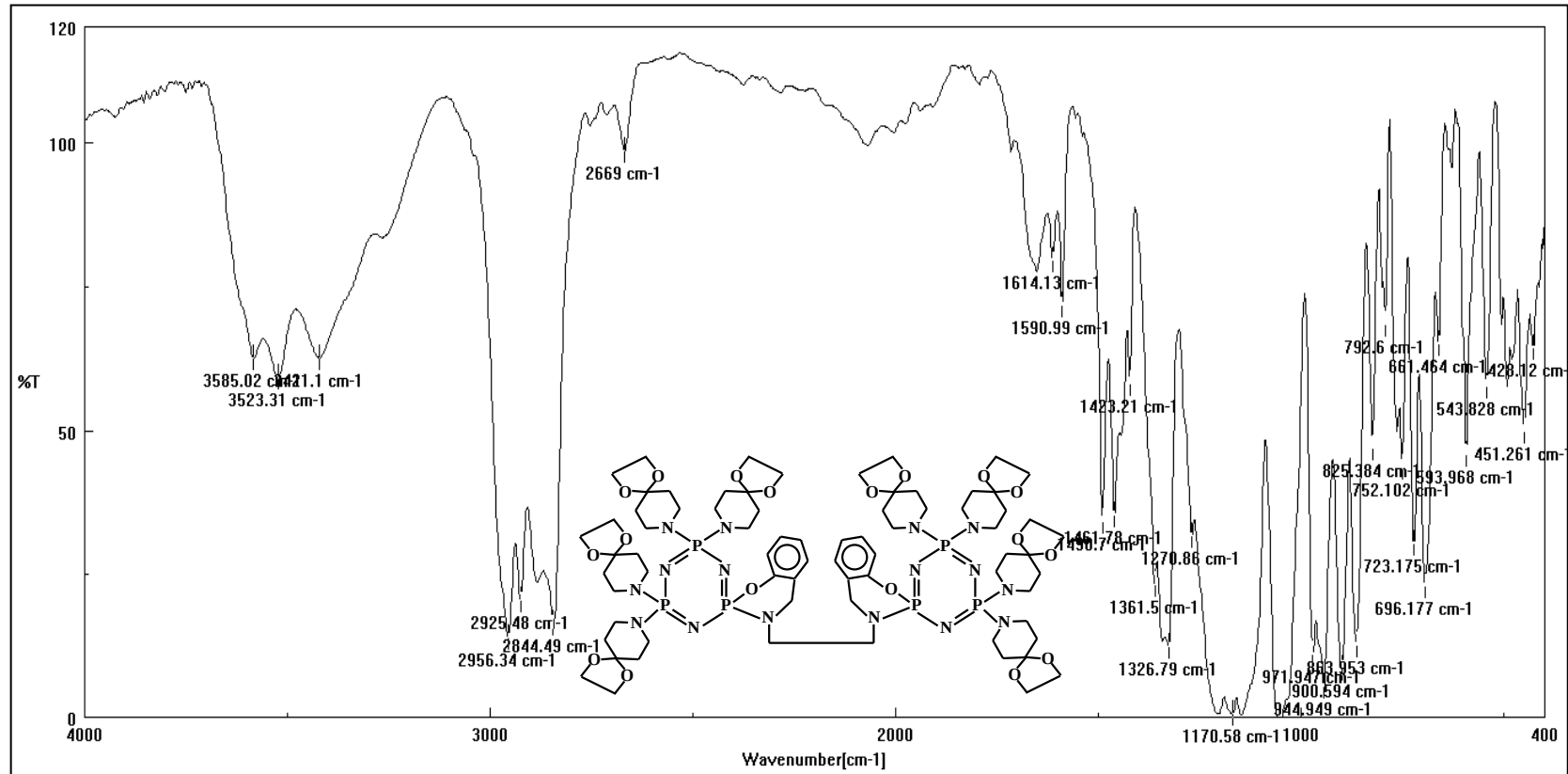
135



EK 2 IR Spektrumları (devam)

Bileşik (6d)'nin IR Spektrumu

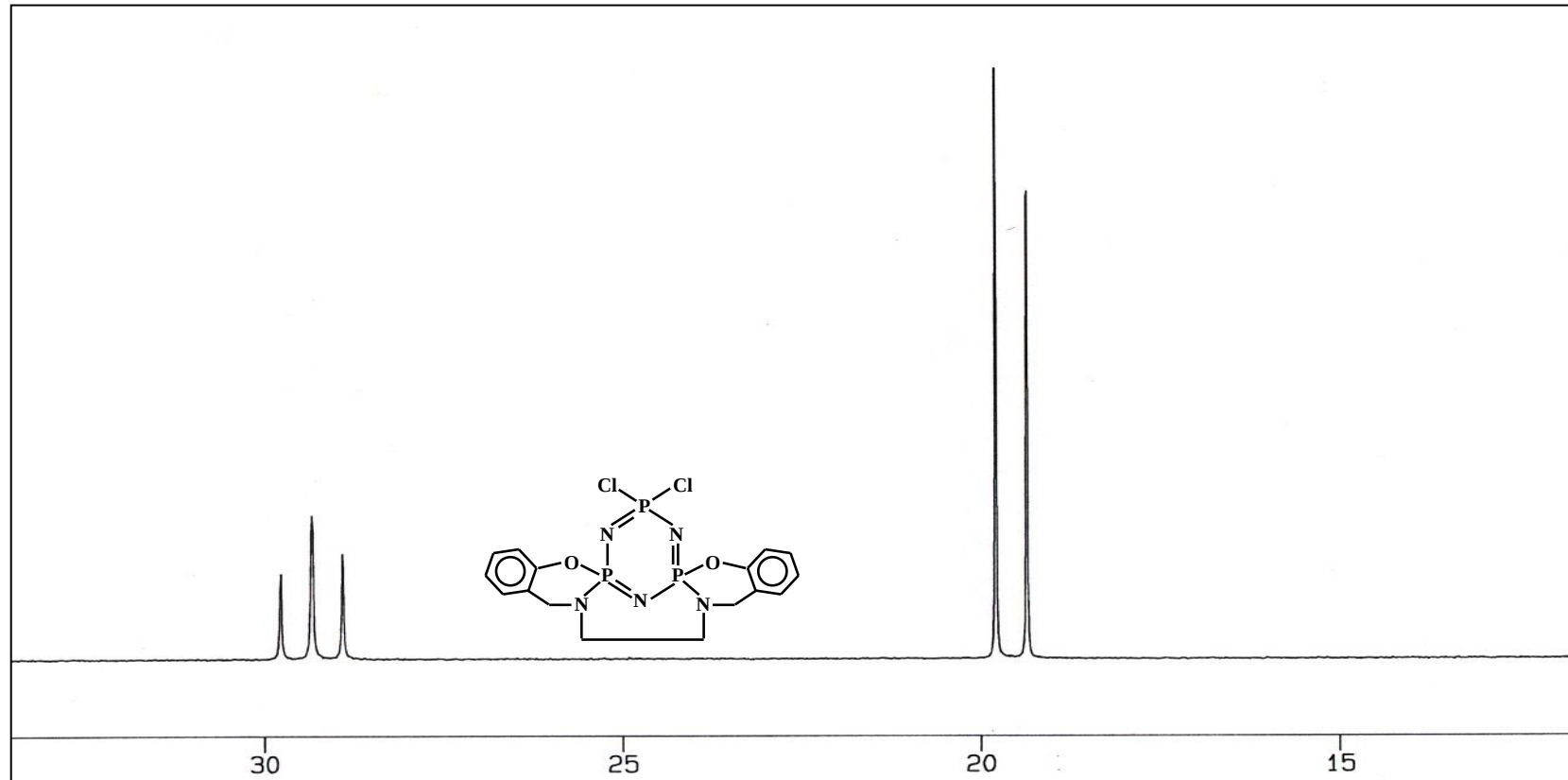
136



EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları

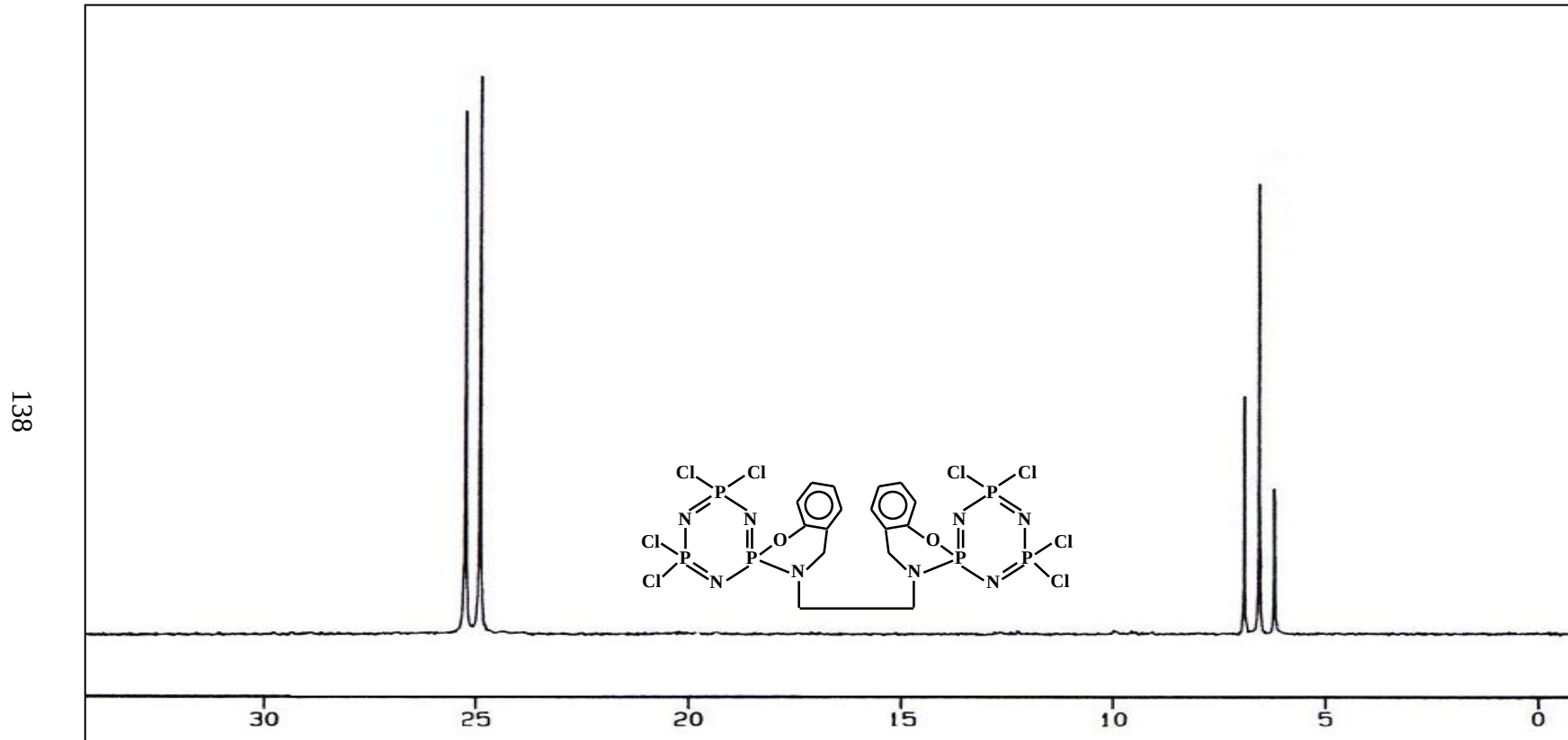
Bileşik (3)'ün ^{31}P NMR Spektrumu

137



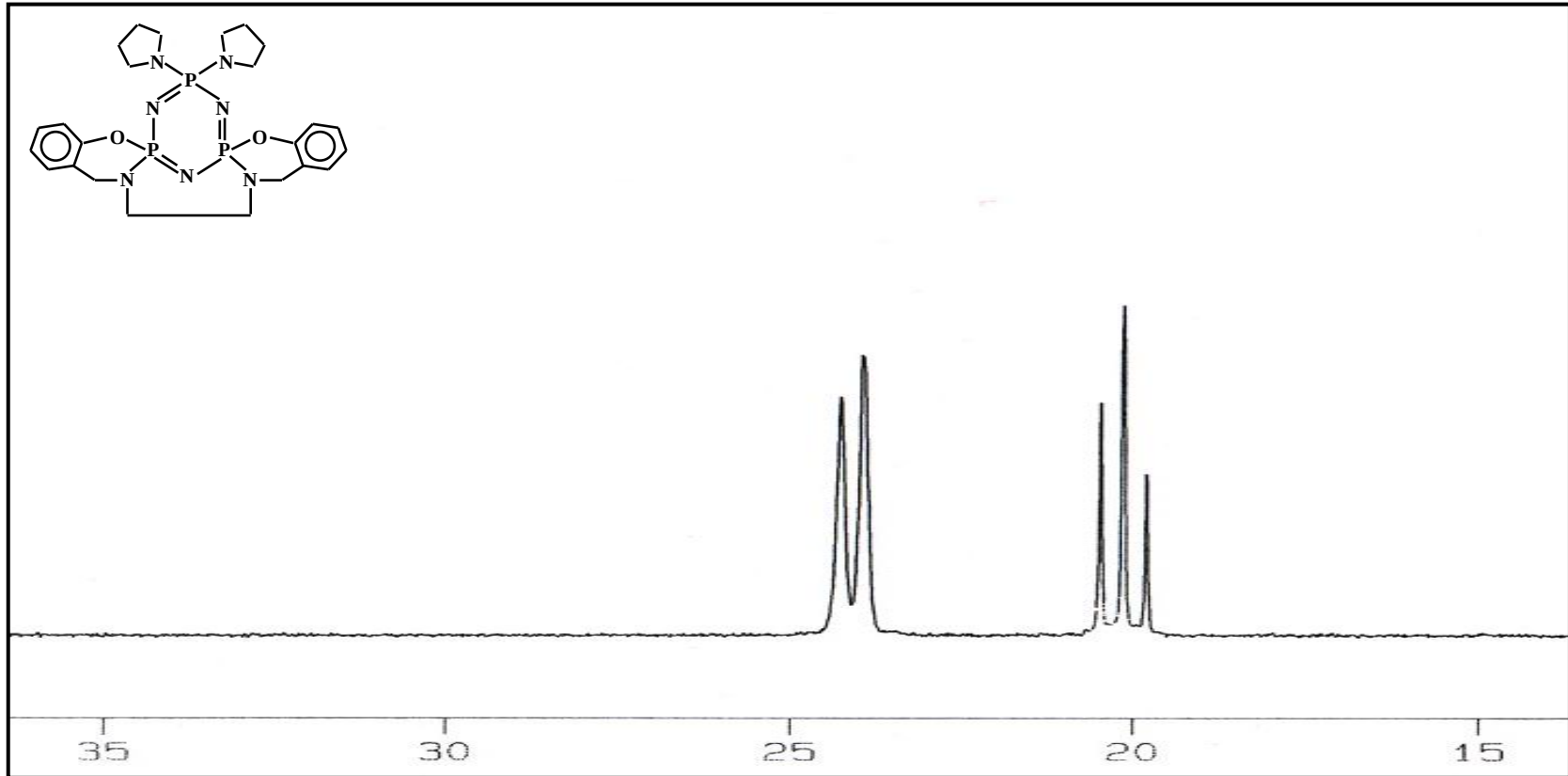
EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (4)'ün ^{31}P NMR Spektrumu



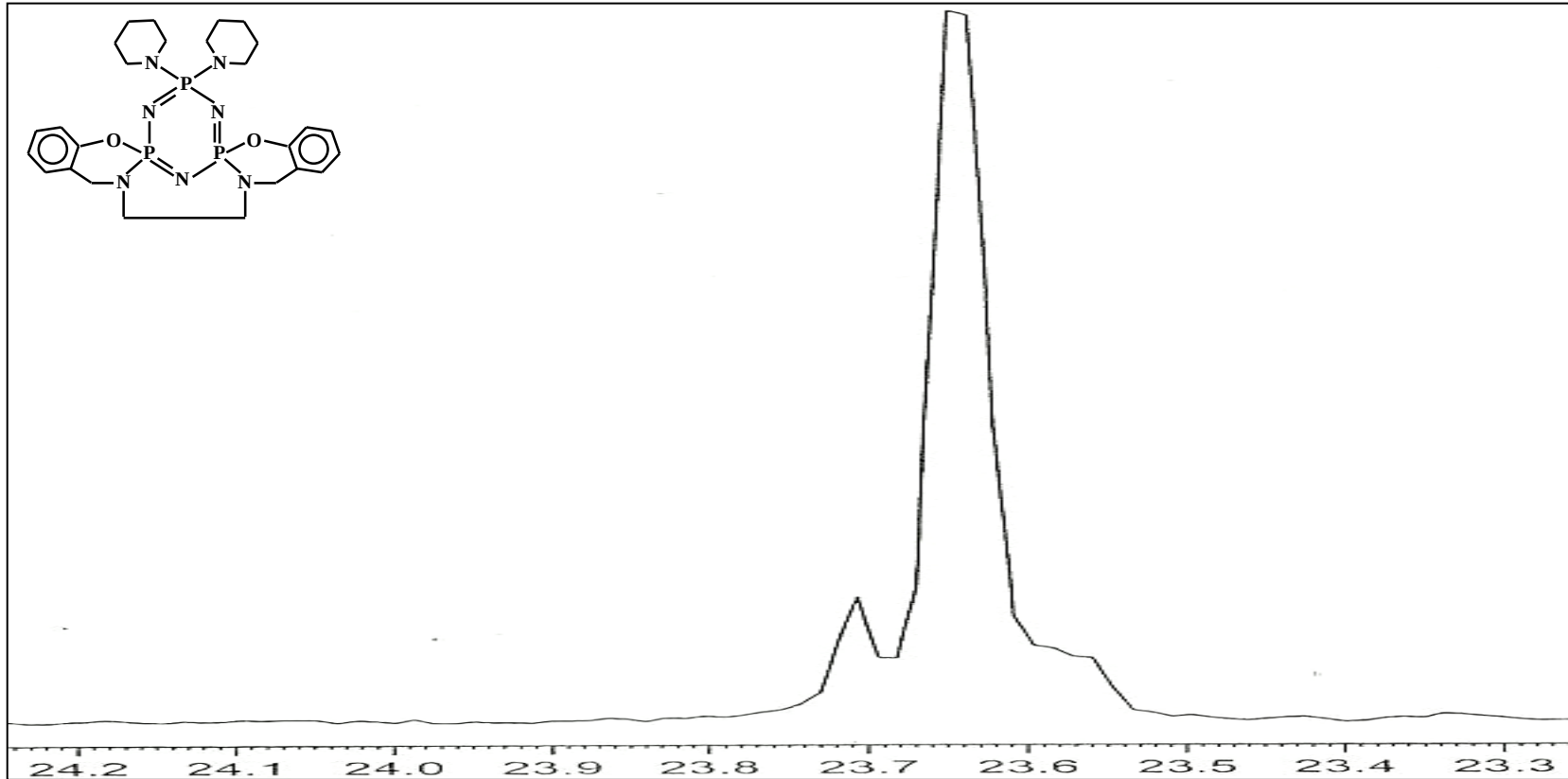
EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (5a)'nın ^{31}P NMR Spektrumu



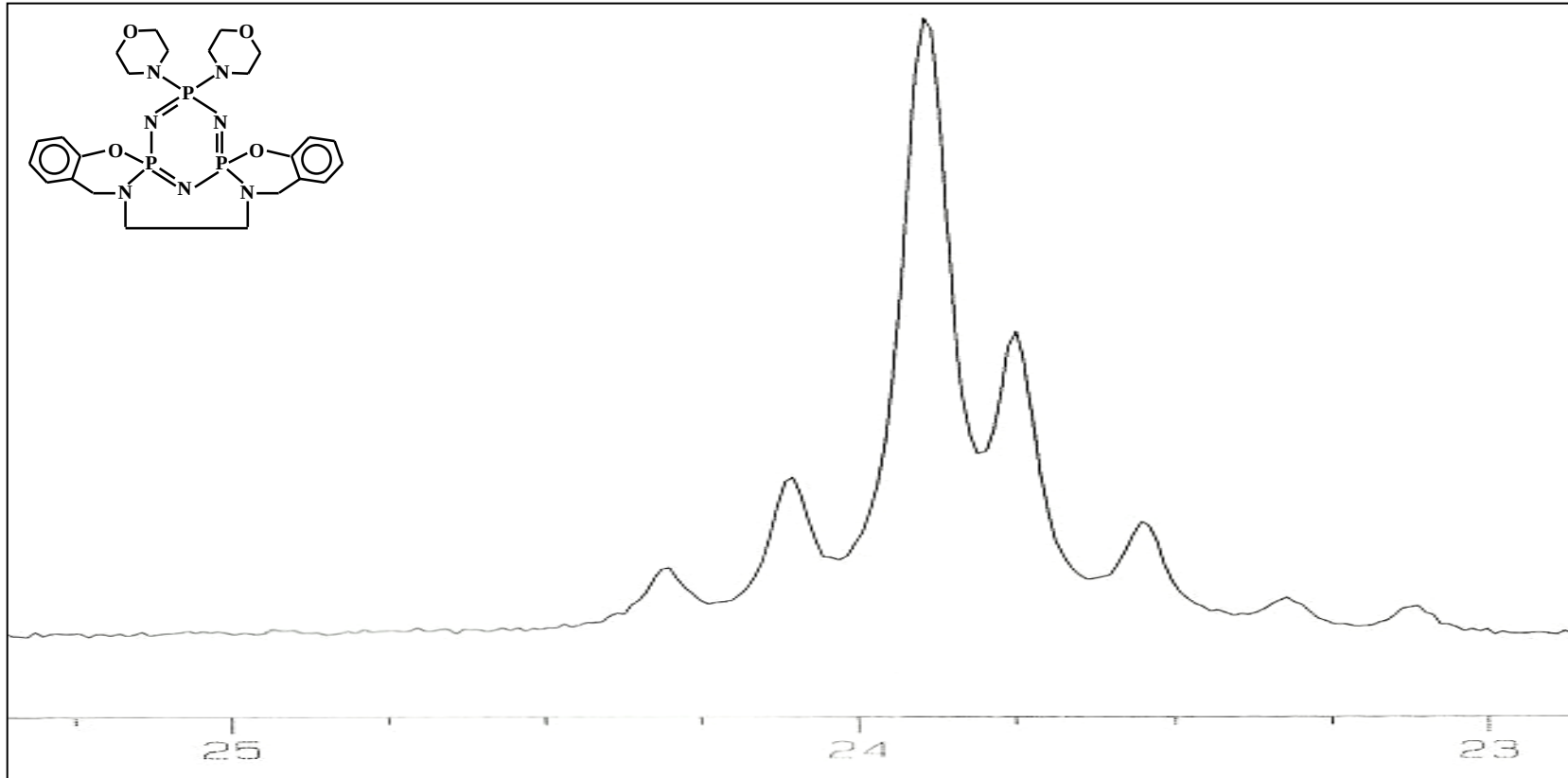
EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (**5b**)'nin ^{31}P NMR Spektrumu



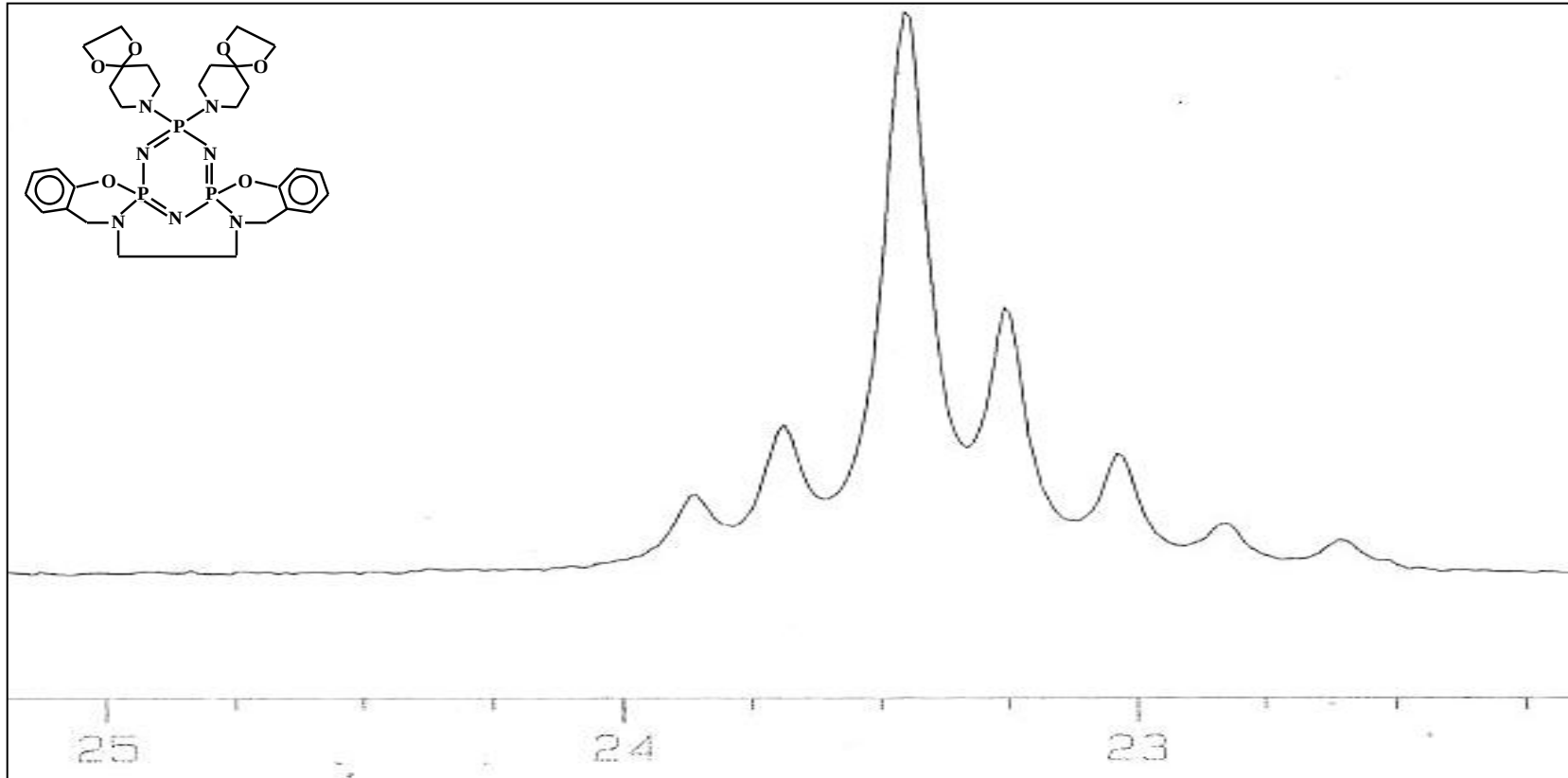
EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (5c)'nin ^{31}P NMR Spektrumu



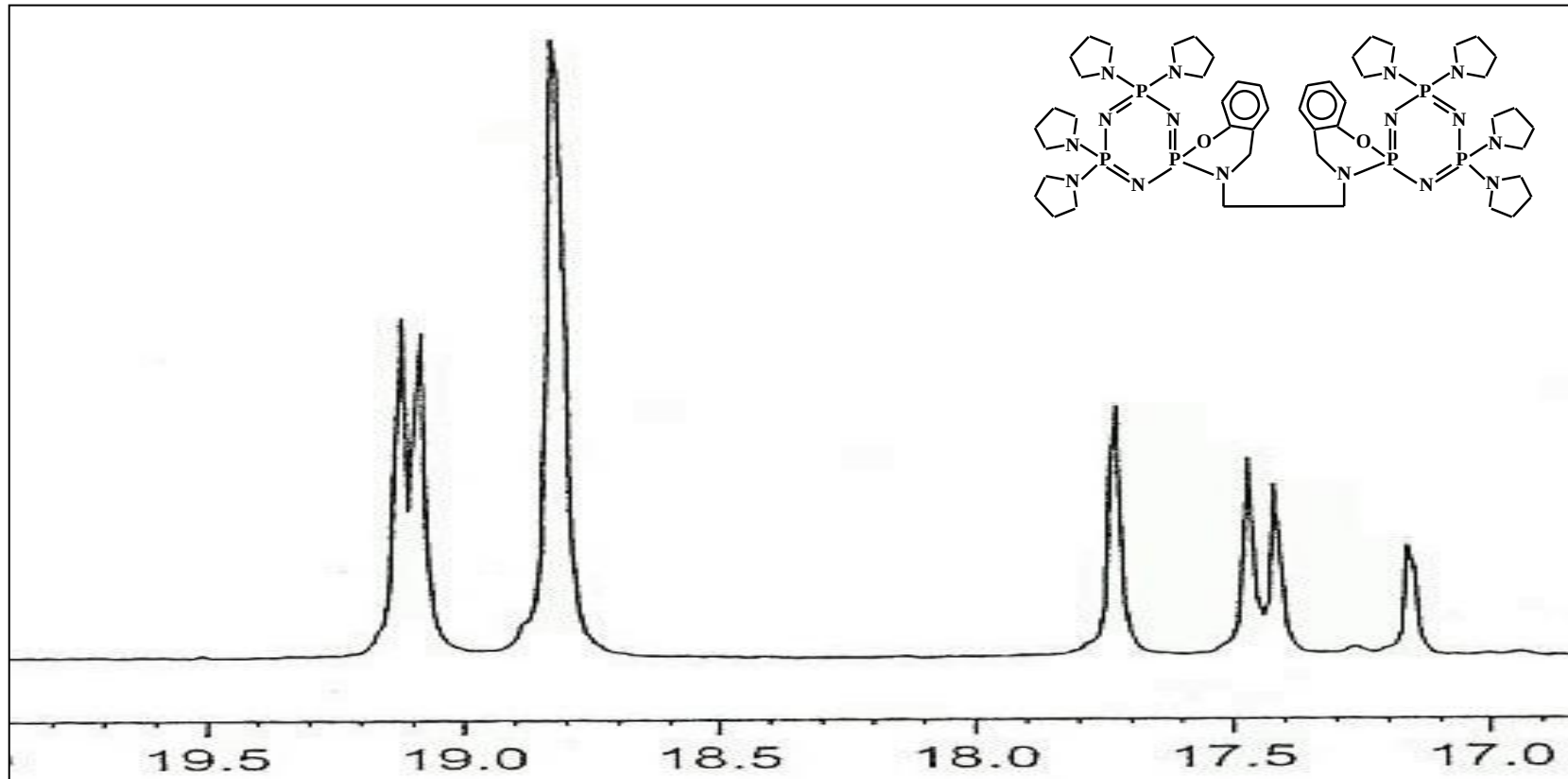
EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (5d)'nin ^{31}P NMR Spektrumu



EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

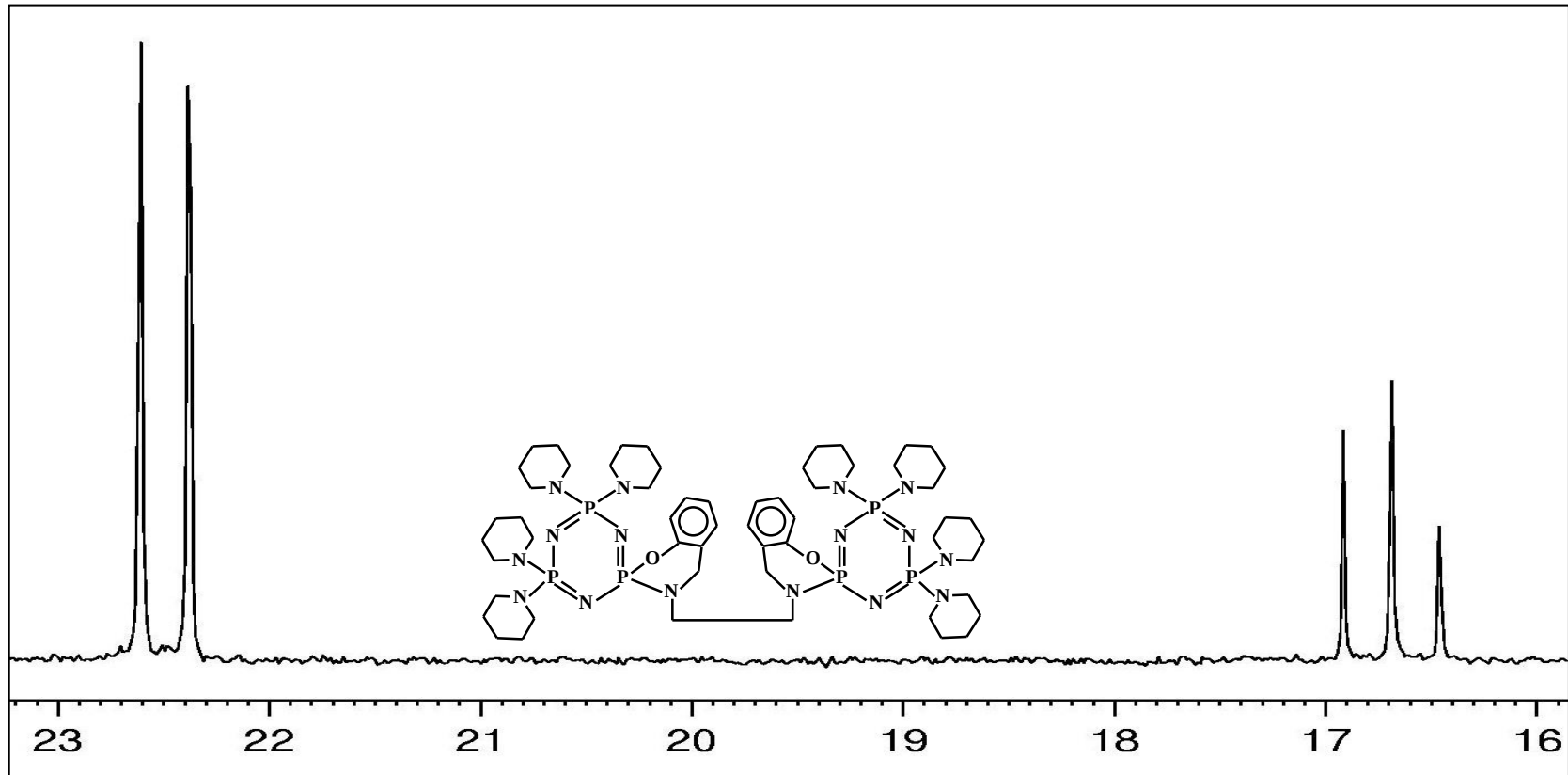
Bileşik (**6a**)'nın ^{31}P NMR Spektrumu



EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (**6b**)'nin ^{31}P NMR Spektrumu

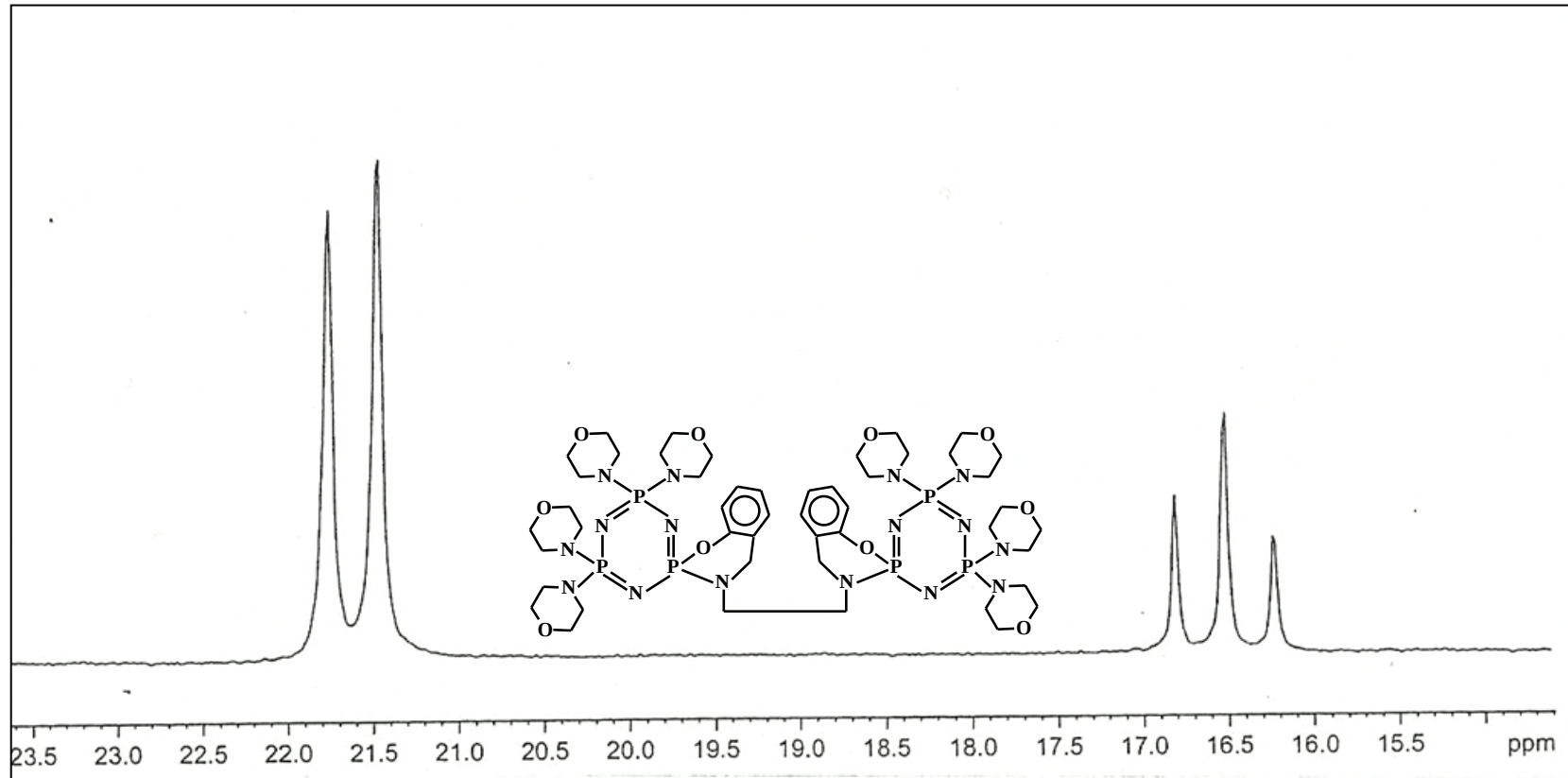
144



EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (6c)'nin ^{31}P NMR Spektrumu

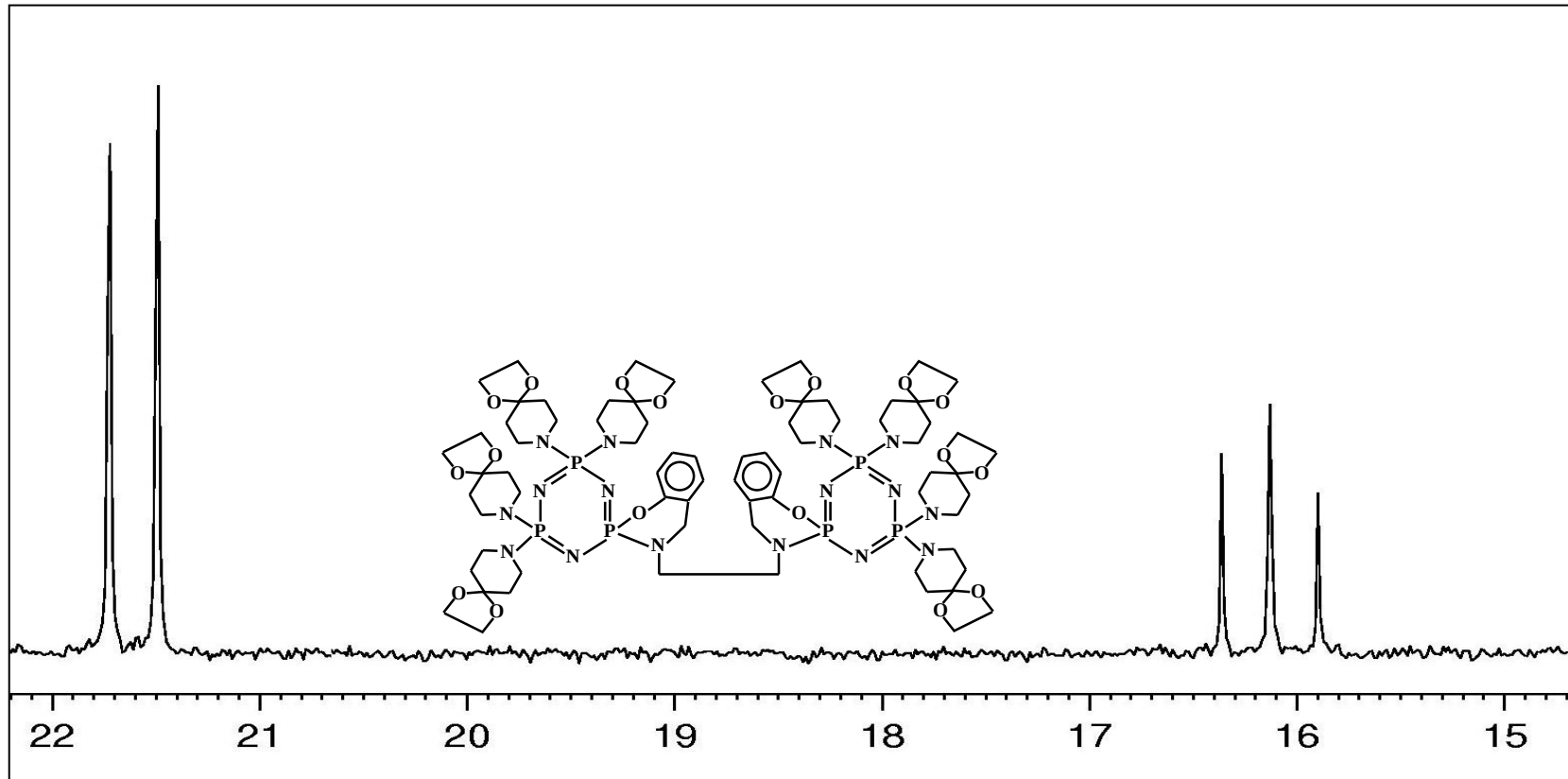
145



EK 3 ^{31}P NMR Spektrumları (devam)

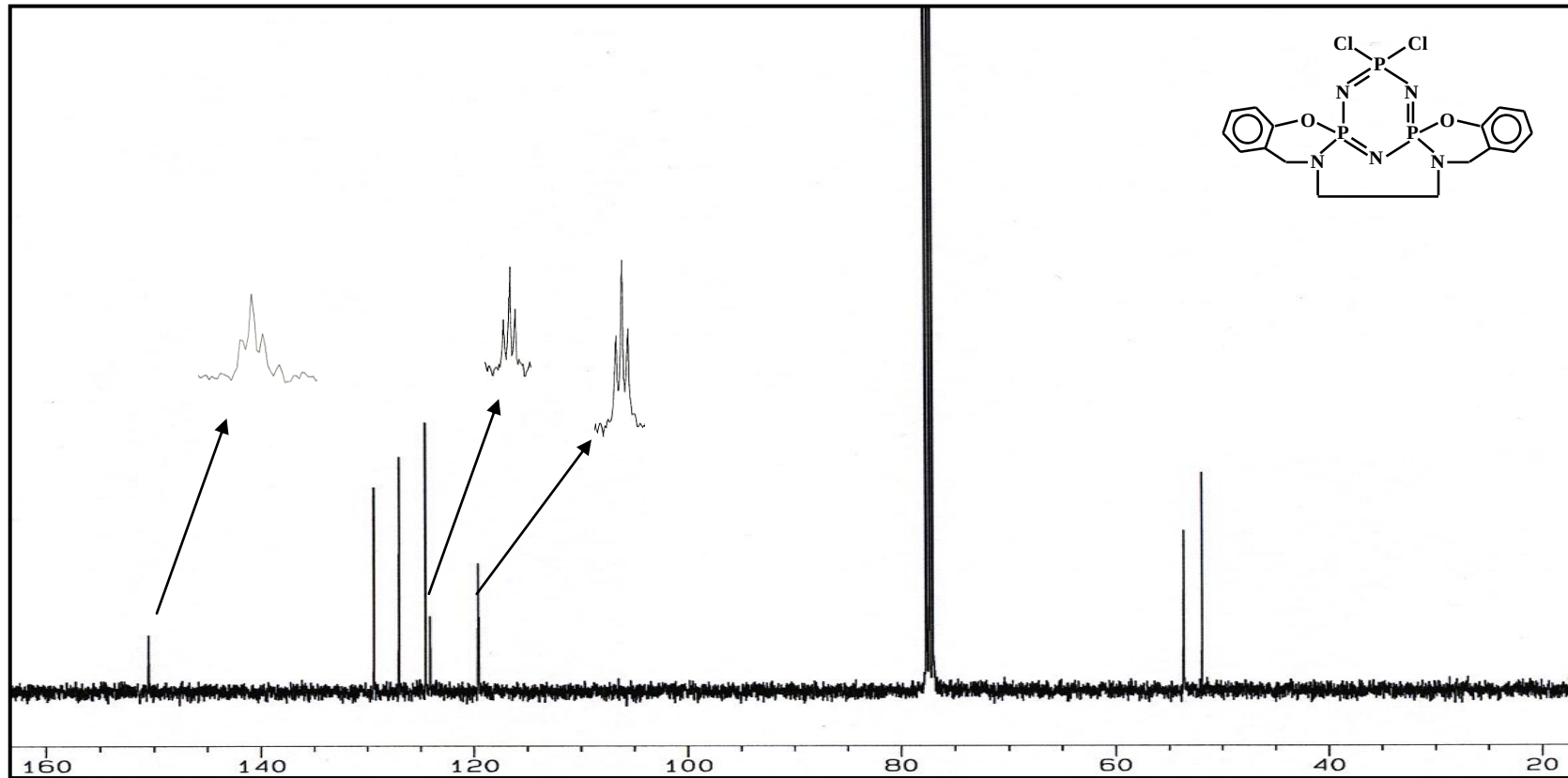
Bileşik (**6d**)'nin ^{31}P NMR Spektrumu

146



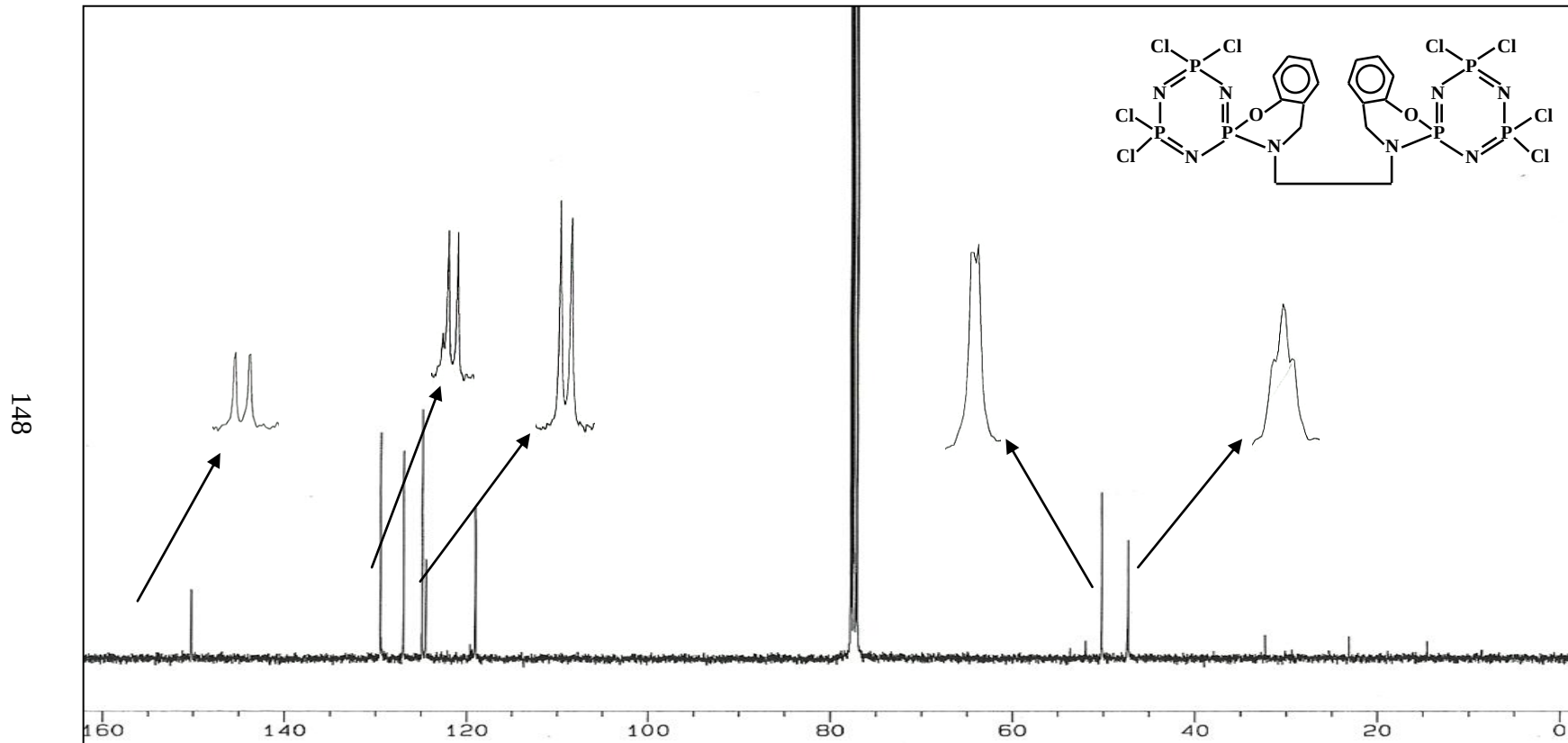
EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları

Bileşik (3)'ün ^{13}C NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

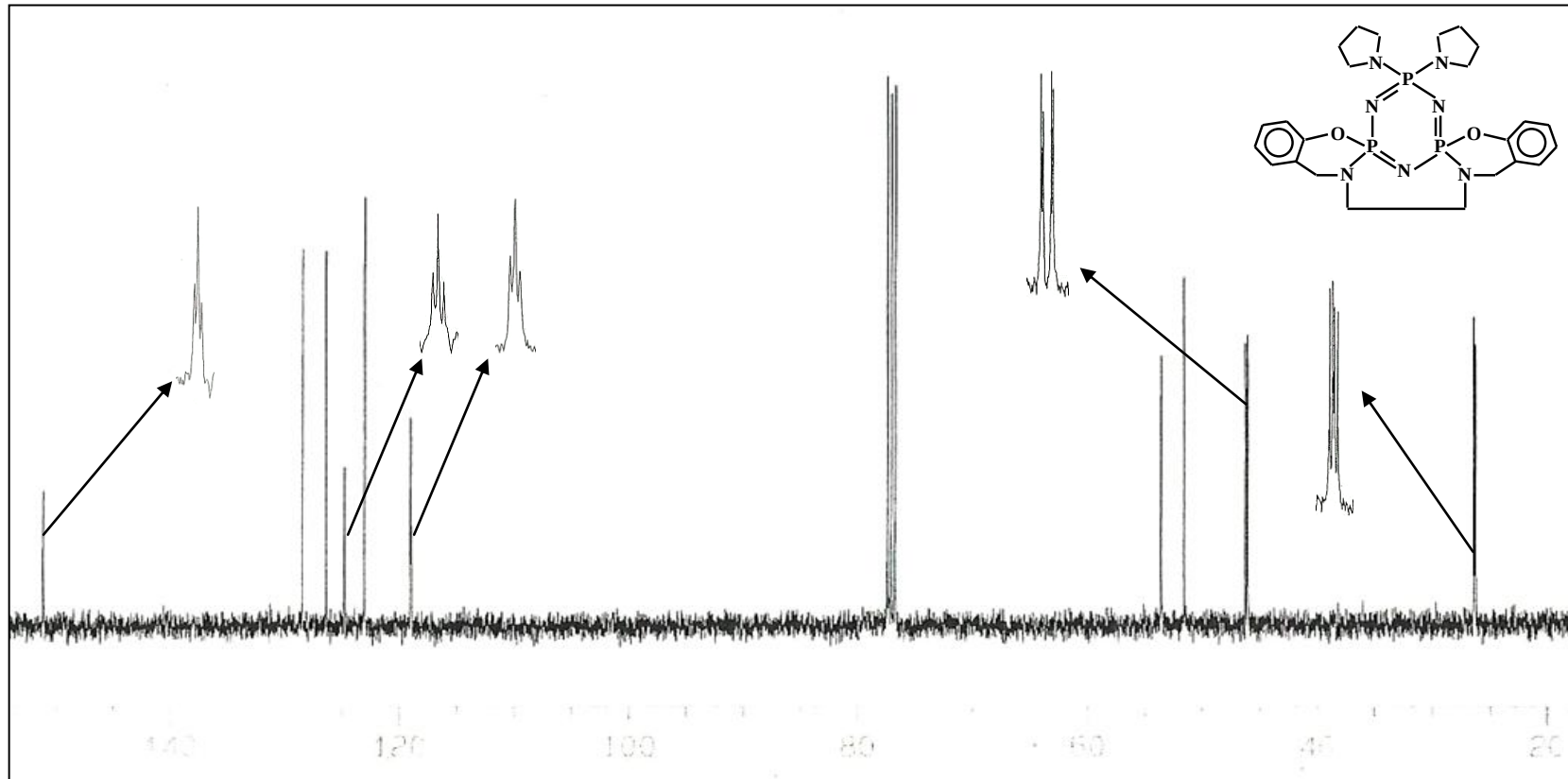
Bileşik (4)'ün ^{13}C NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

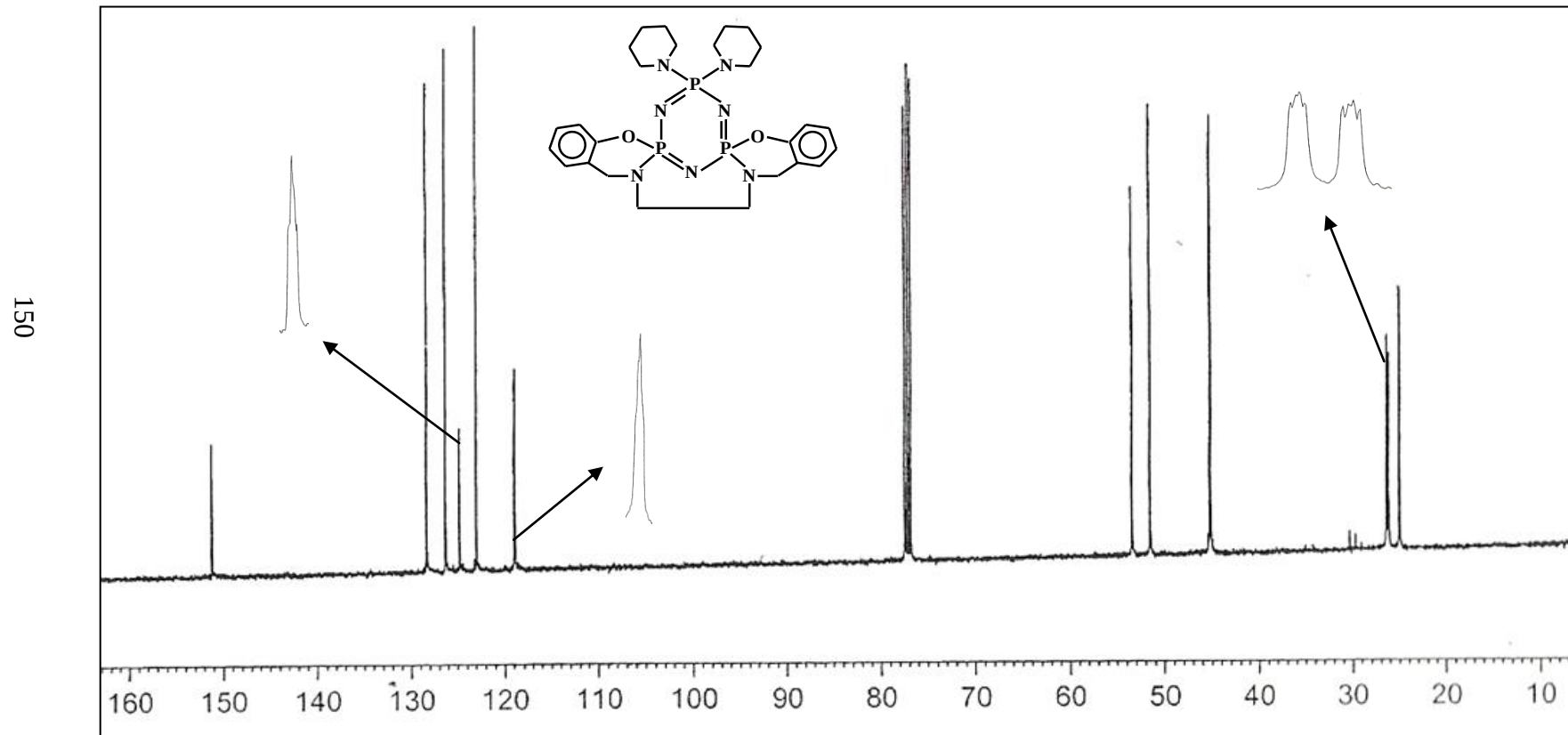
Bileşik (5a)'nın ^{13}C NMR Spektrumu

149



EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

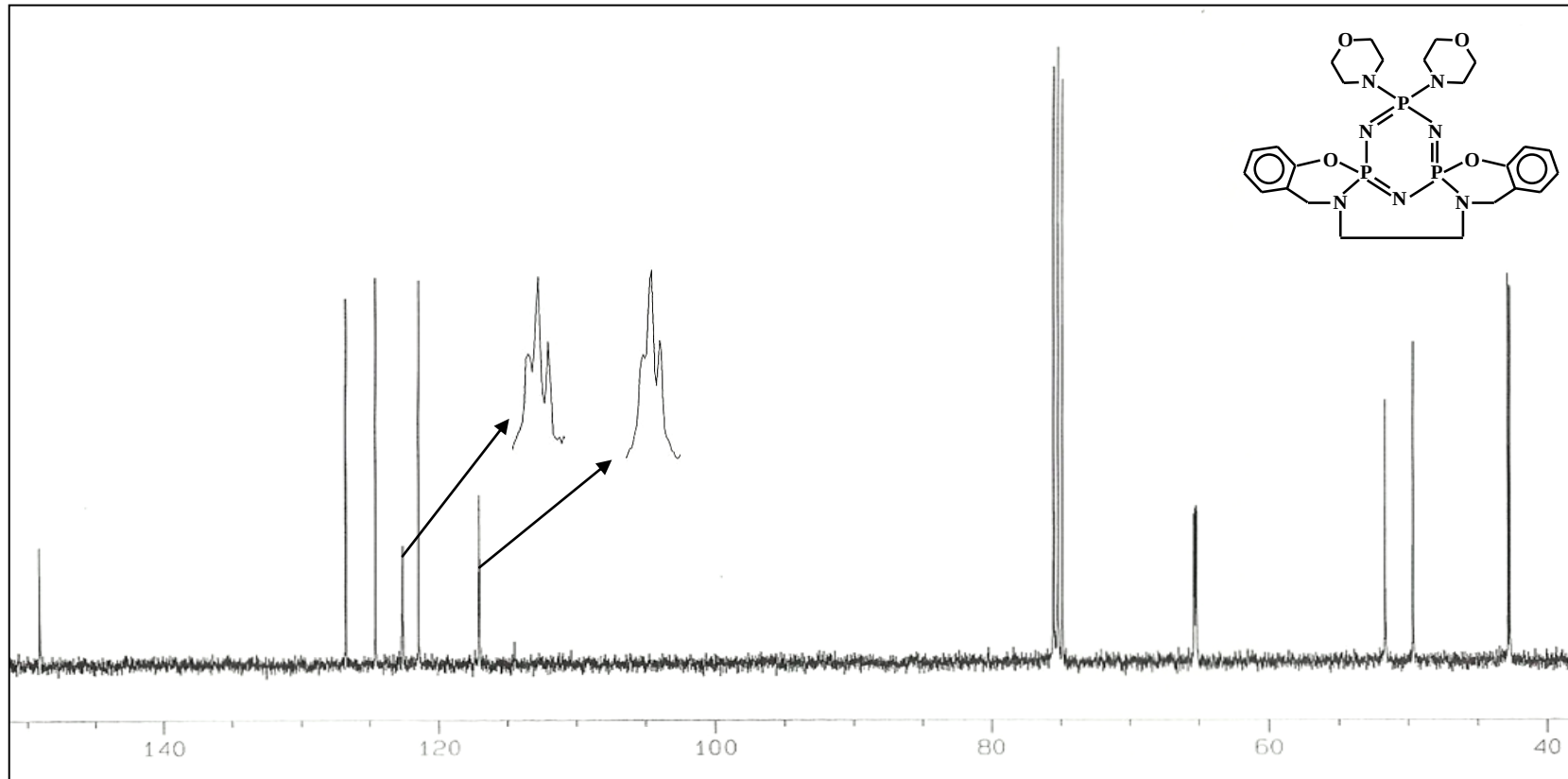
Bileşik (5b)'nin ^{13}C NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

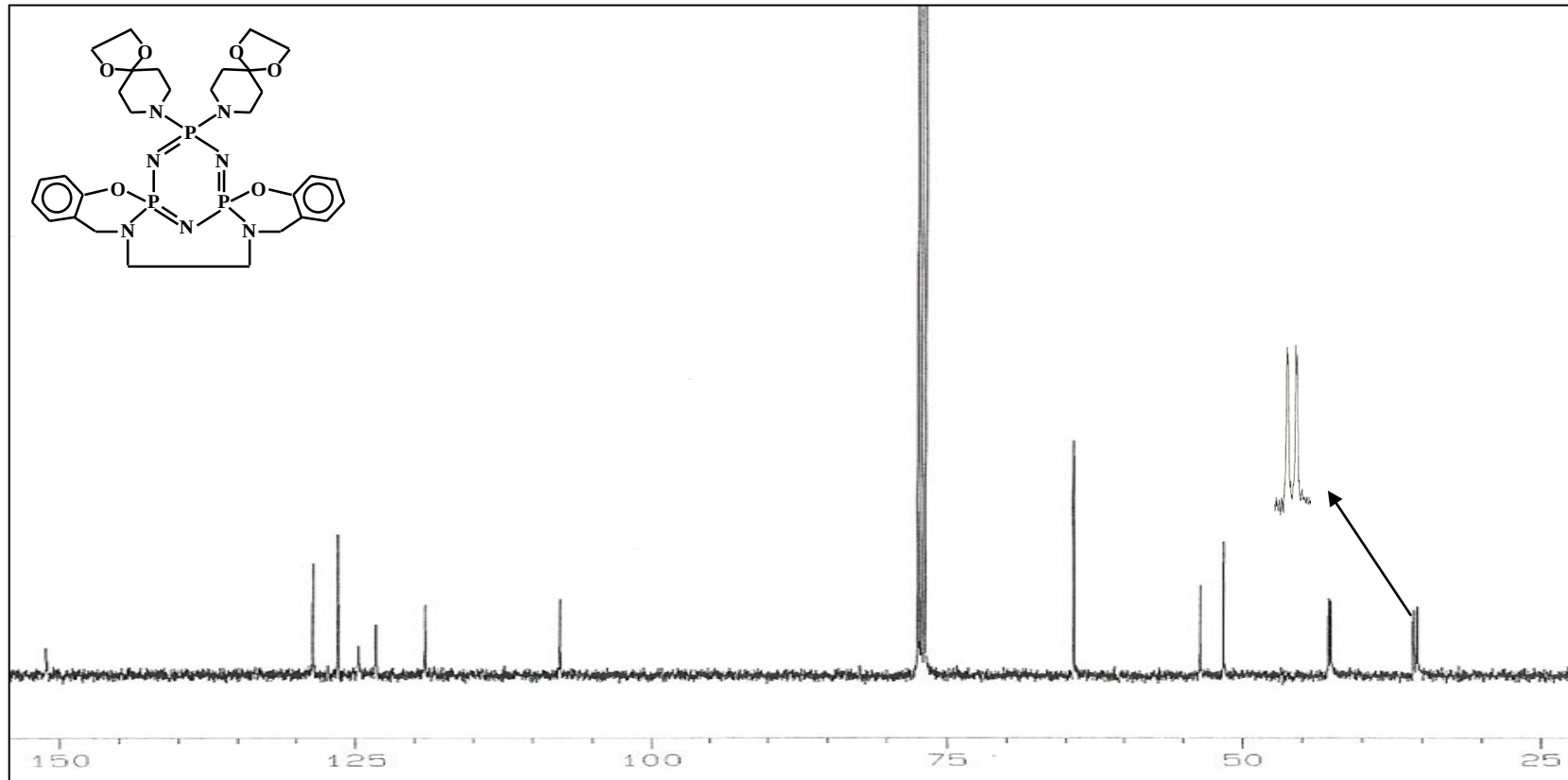
Bileşik (5c)'nin ^{13}C NMR Spektrumu

151



EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

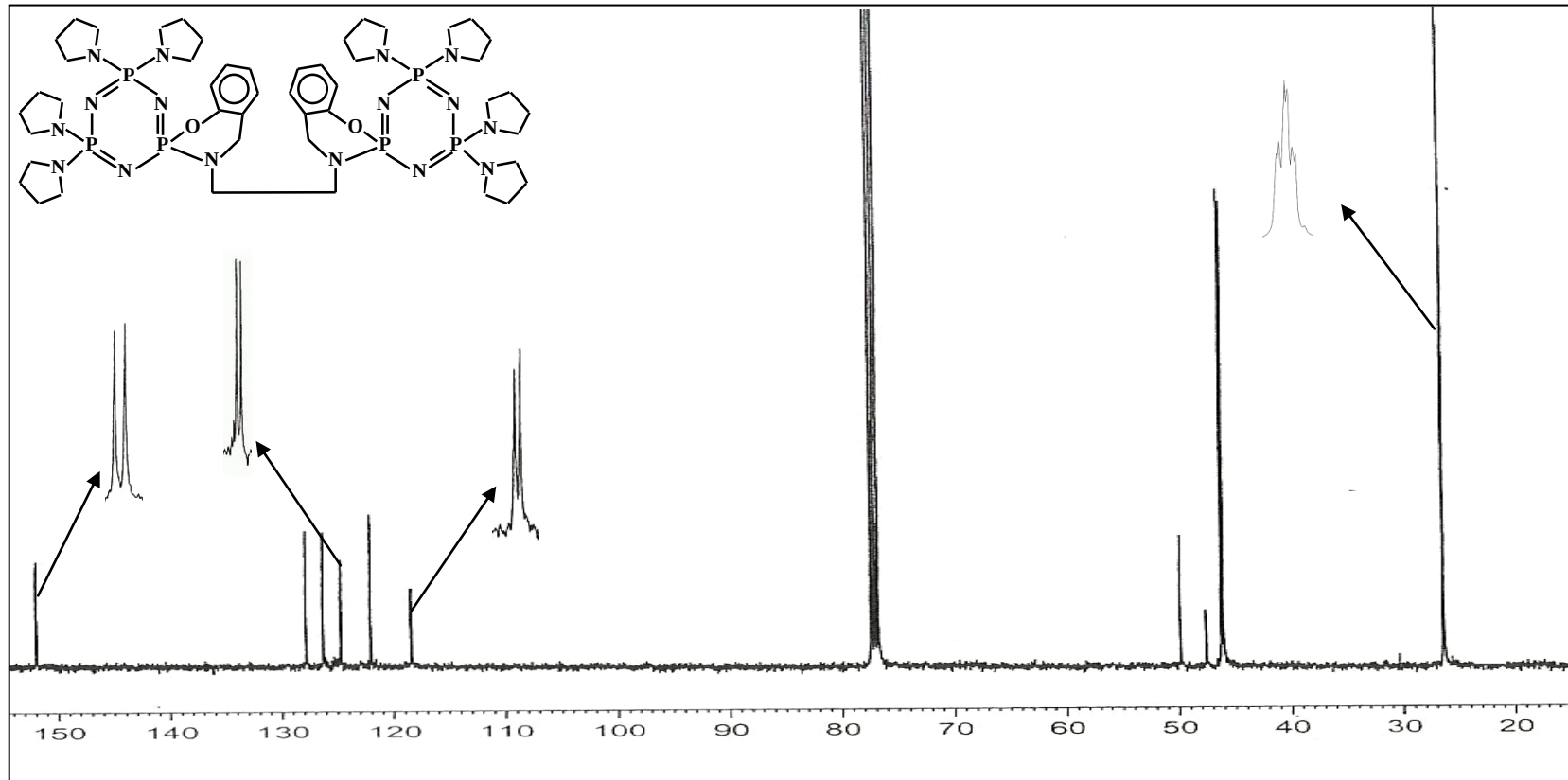
Bileşik (**5d**)'nin ^{13}C NMR Spektrumu



EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (**6a**)'nın ^{13}C NMR Spektrumu

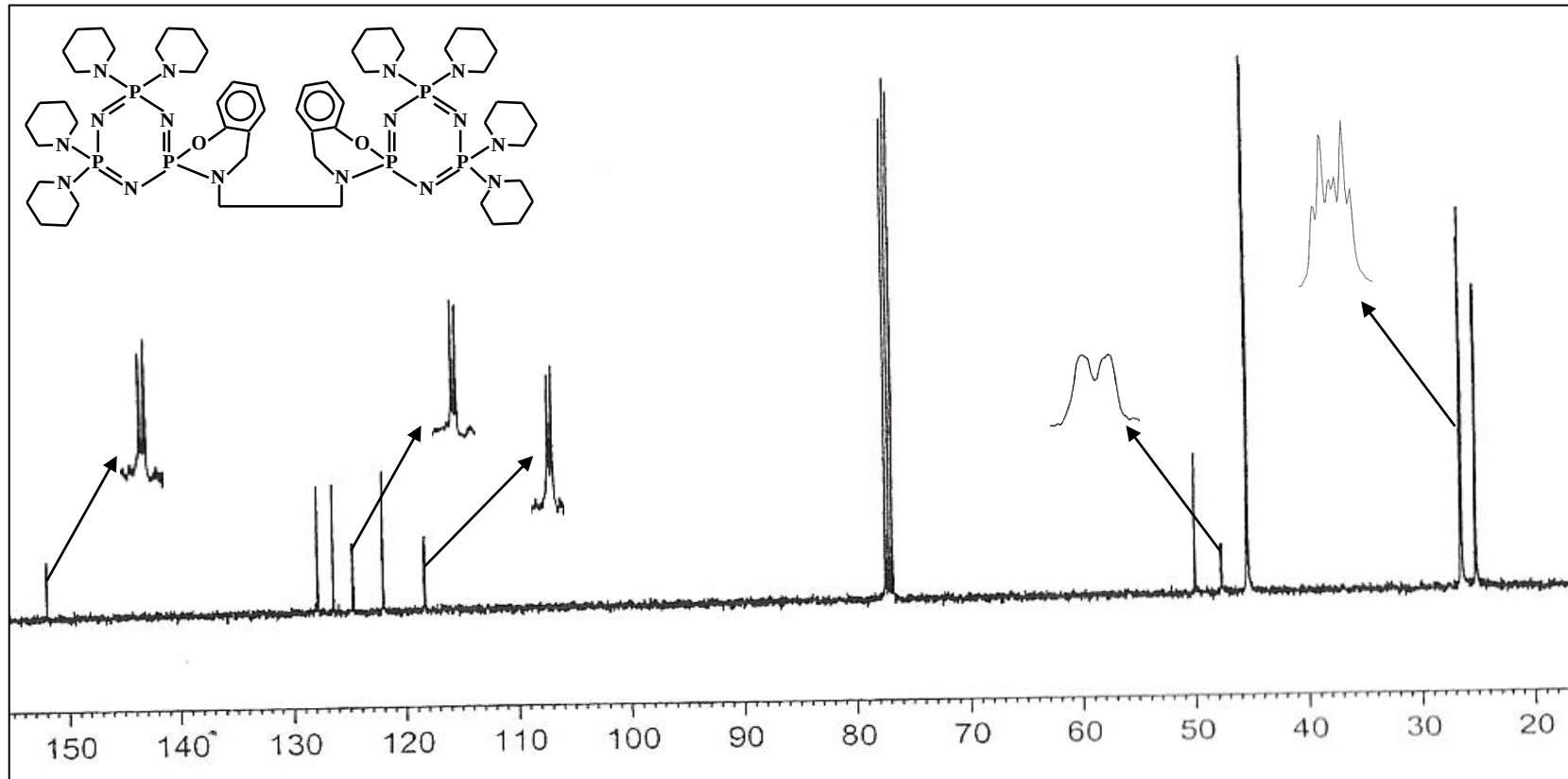
153



EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

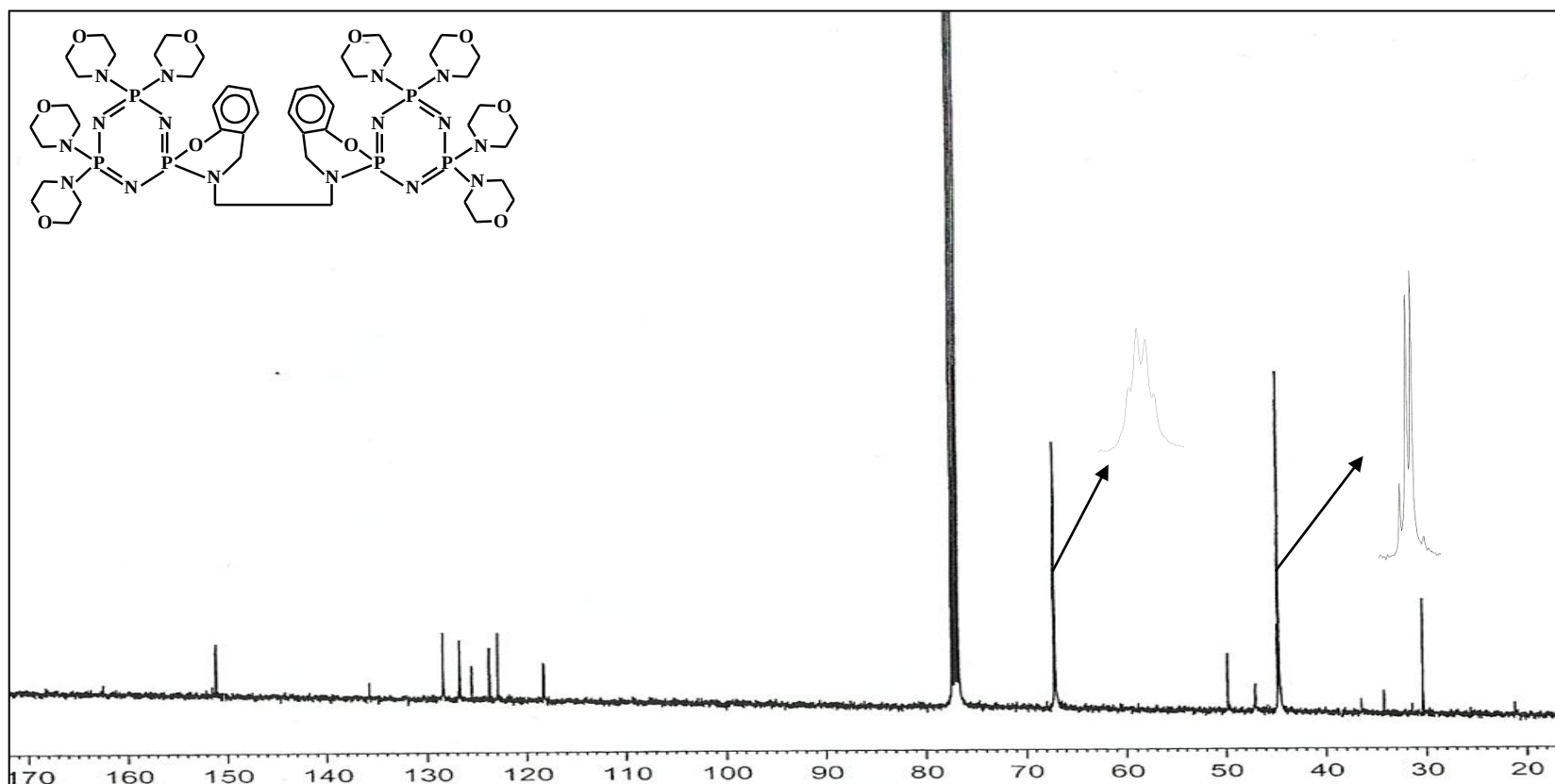
Bileşik (6b)'nin ^{13}C NMR Spektrumu

154



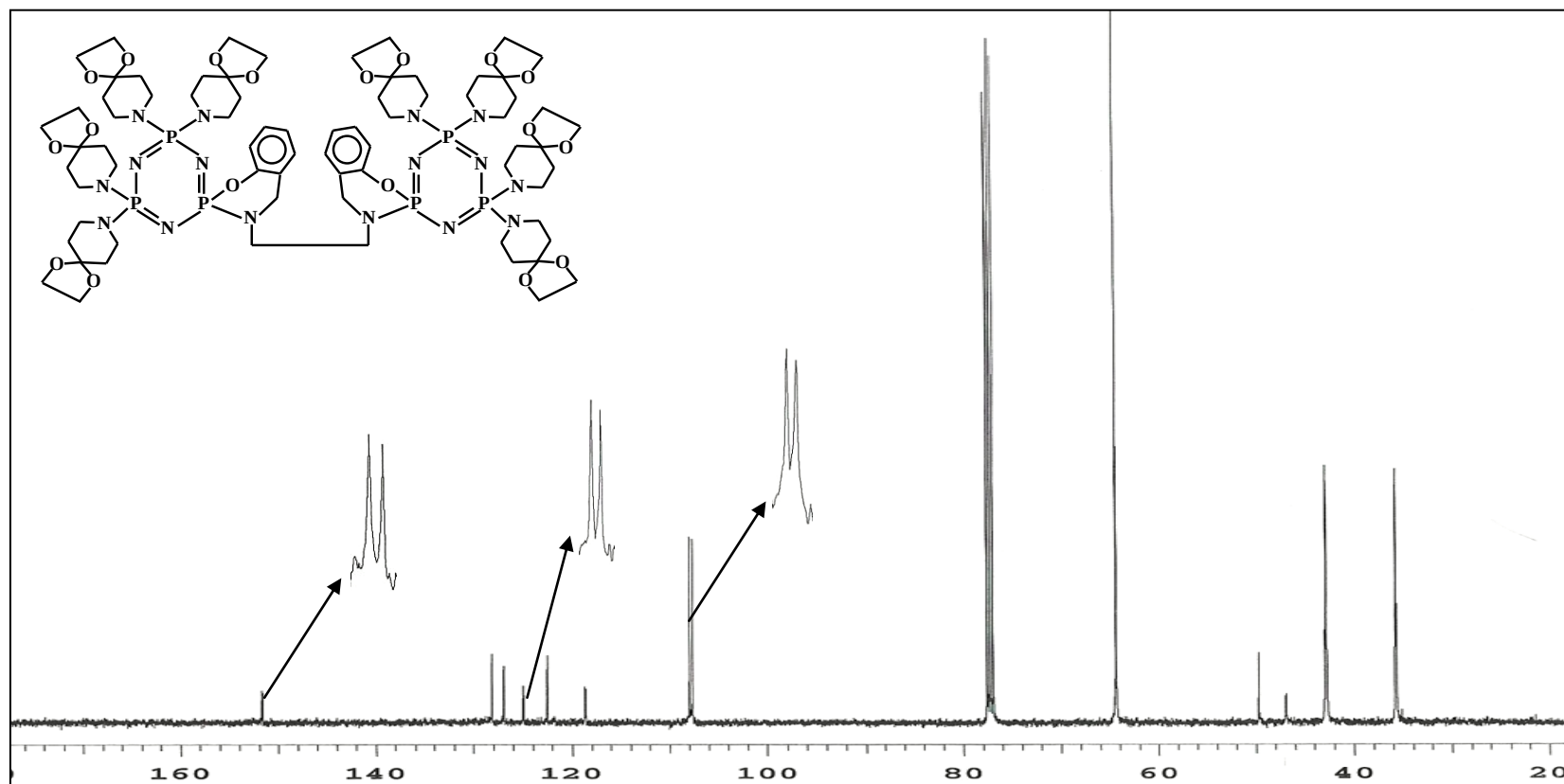
EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (6c)'nin ^{13}C NMR Spektrumu



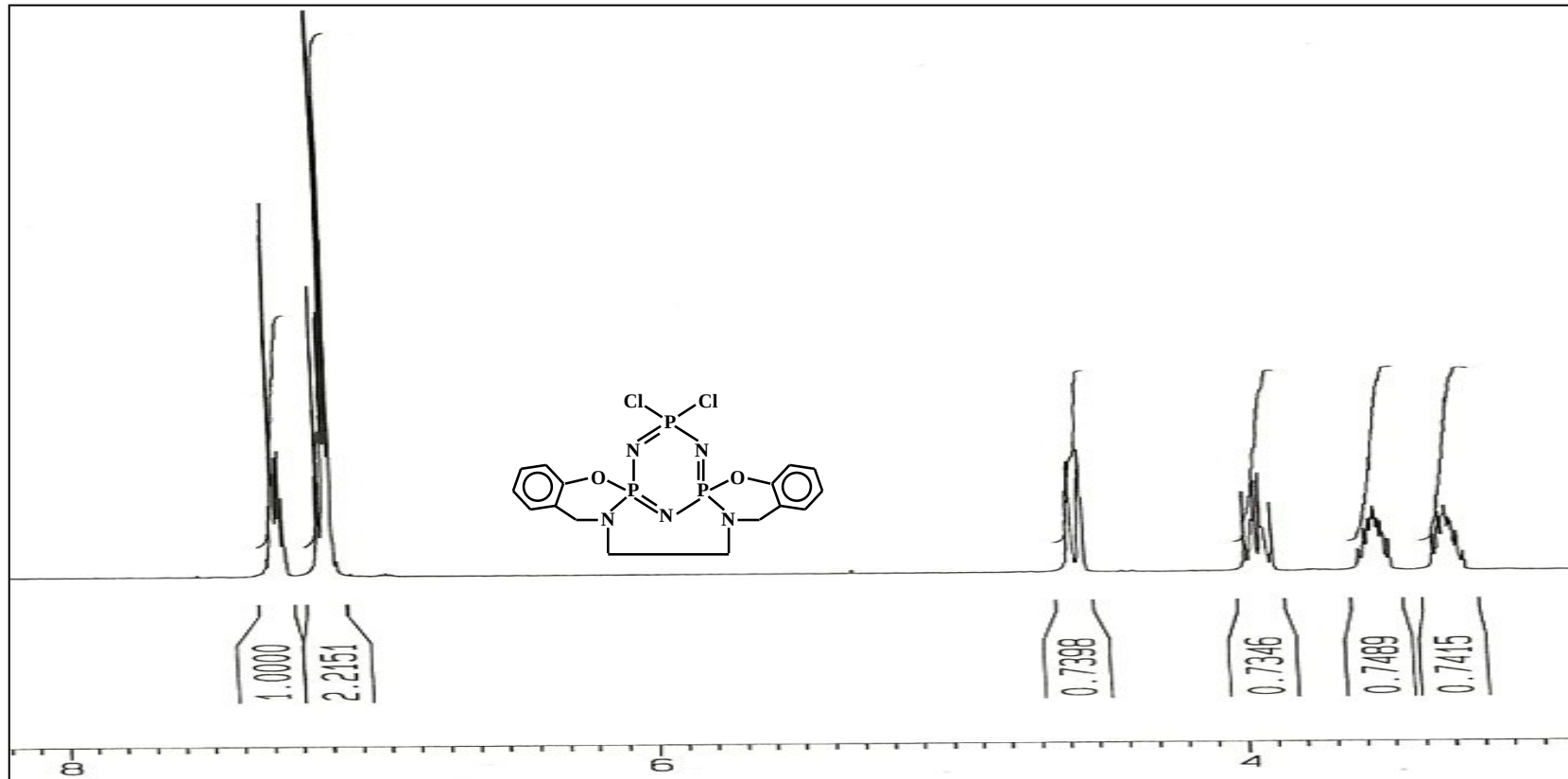
EK 4 ^{13}C NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (**6d**)'nin ^{13}C NMR Spektrumu



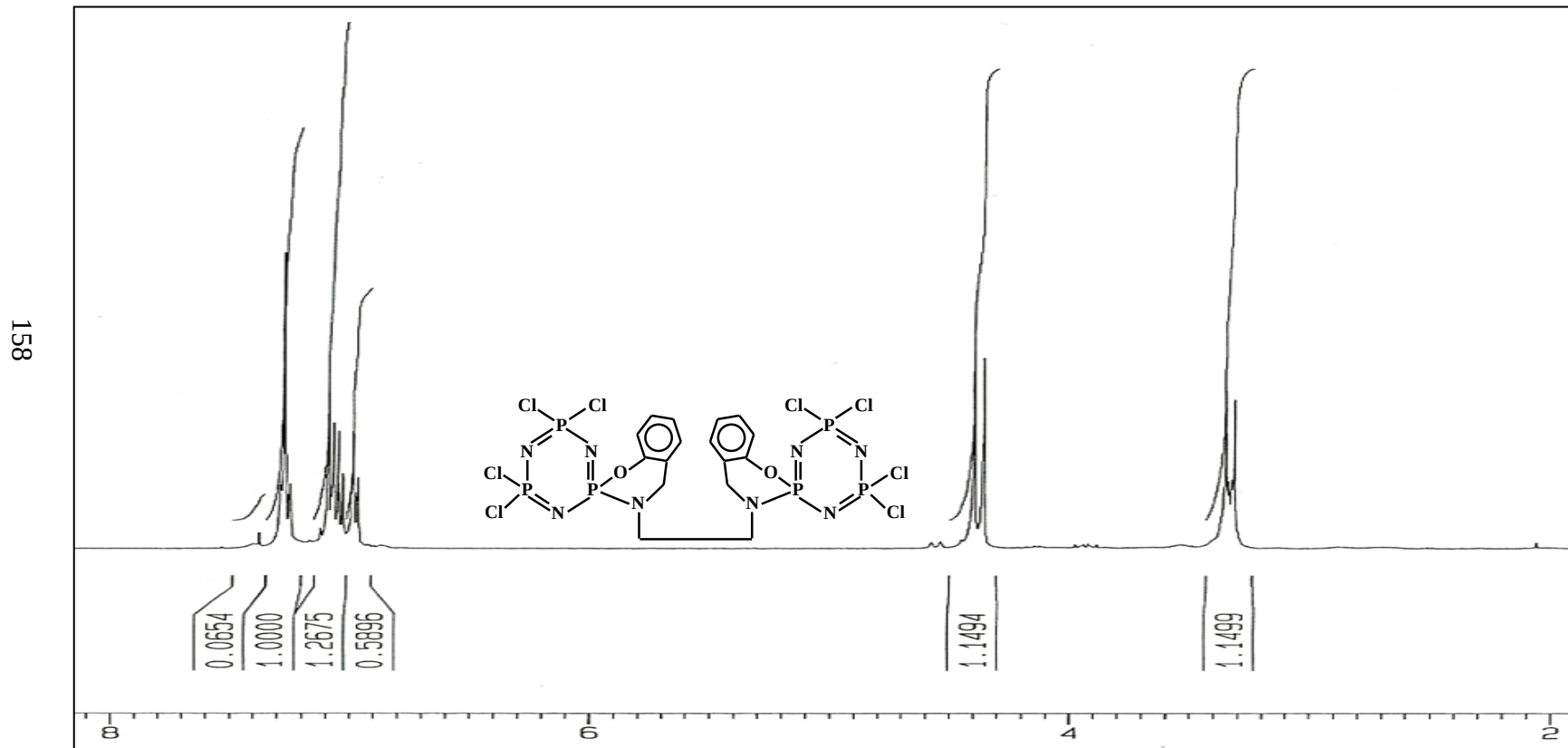
EK 5 ^1H NMR Spektrumları

Bileşik (3)'ün ^1H NMR Spektrumu



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

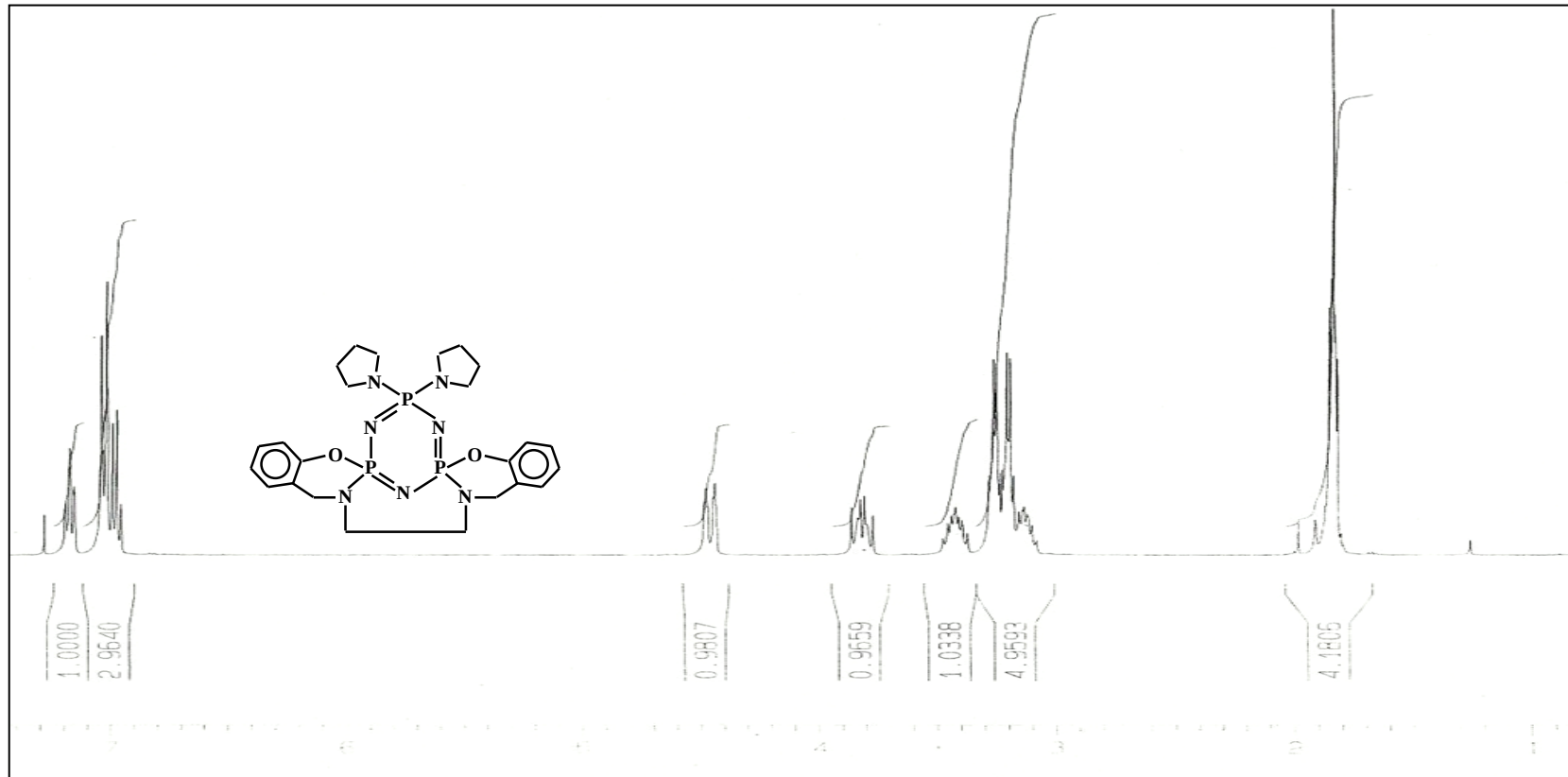
Bileşik (4)'ün ^1H NMR Spektrumu



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

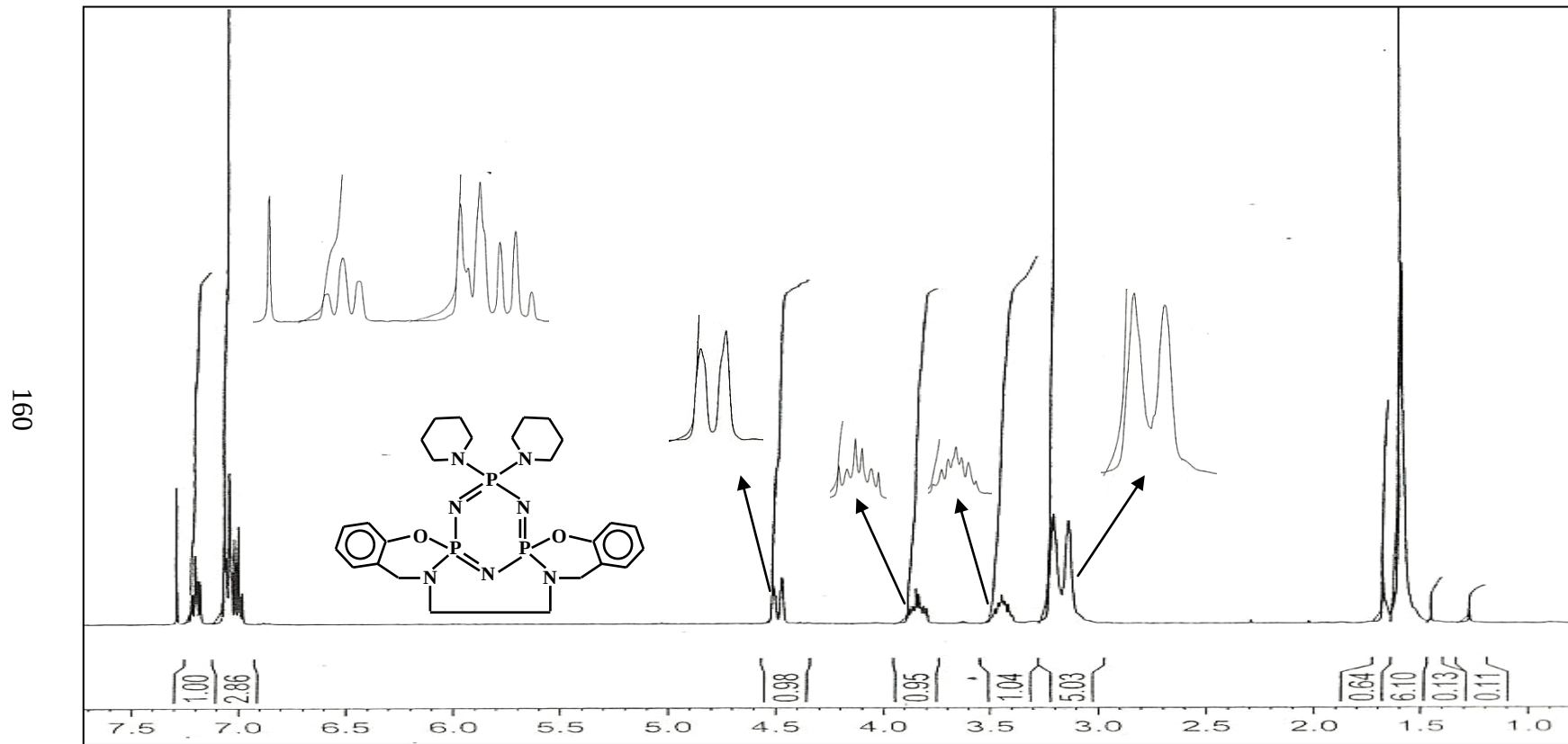
Bileşik (5a)'nın ^1H NMR Spektrumu

159



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

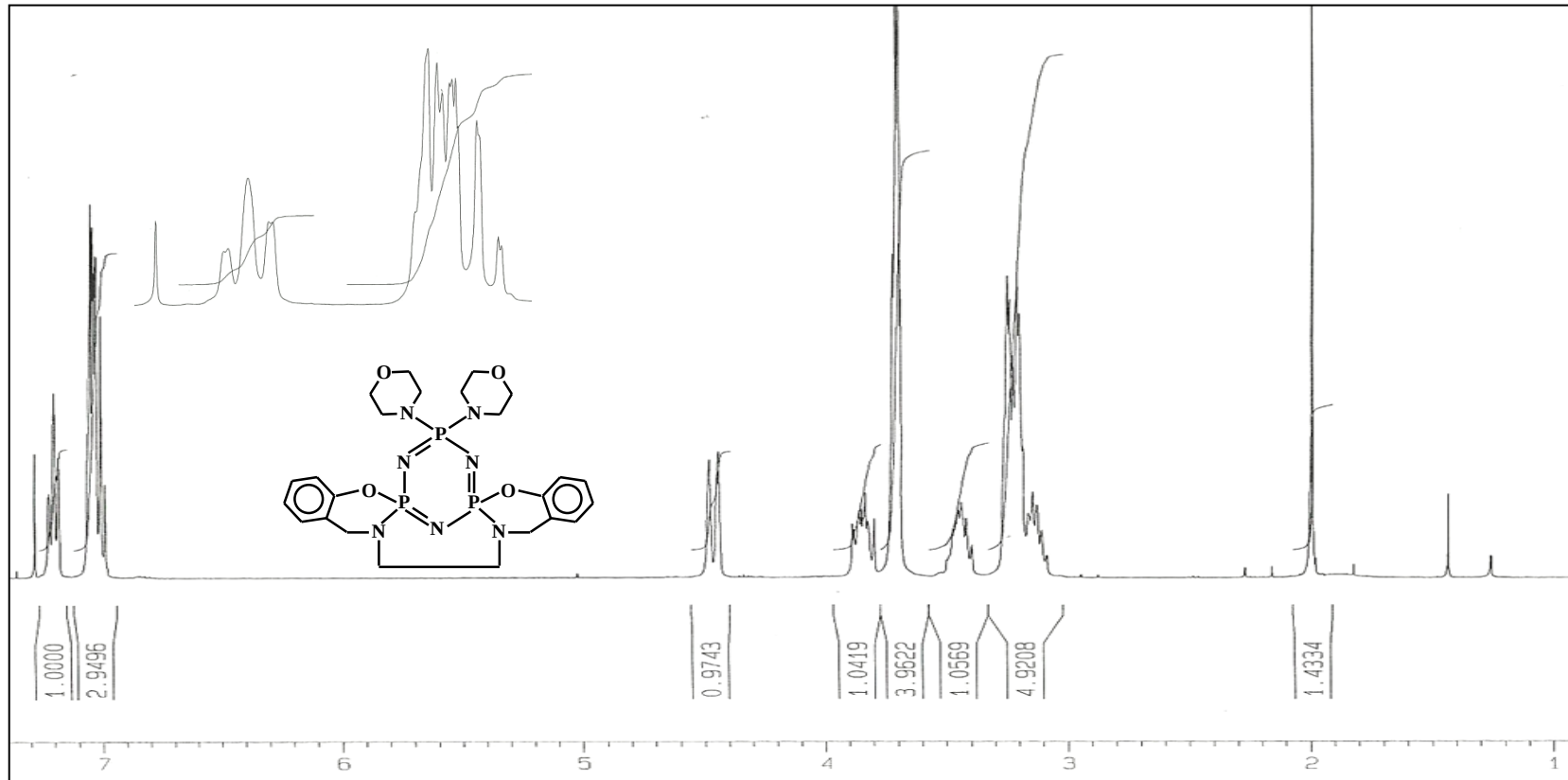
Bileşik (5b)'nin ^1H NMR Spektrumu



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (5c)'nin ^1H NMR Spektrumu

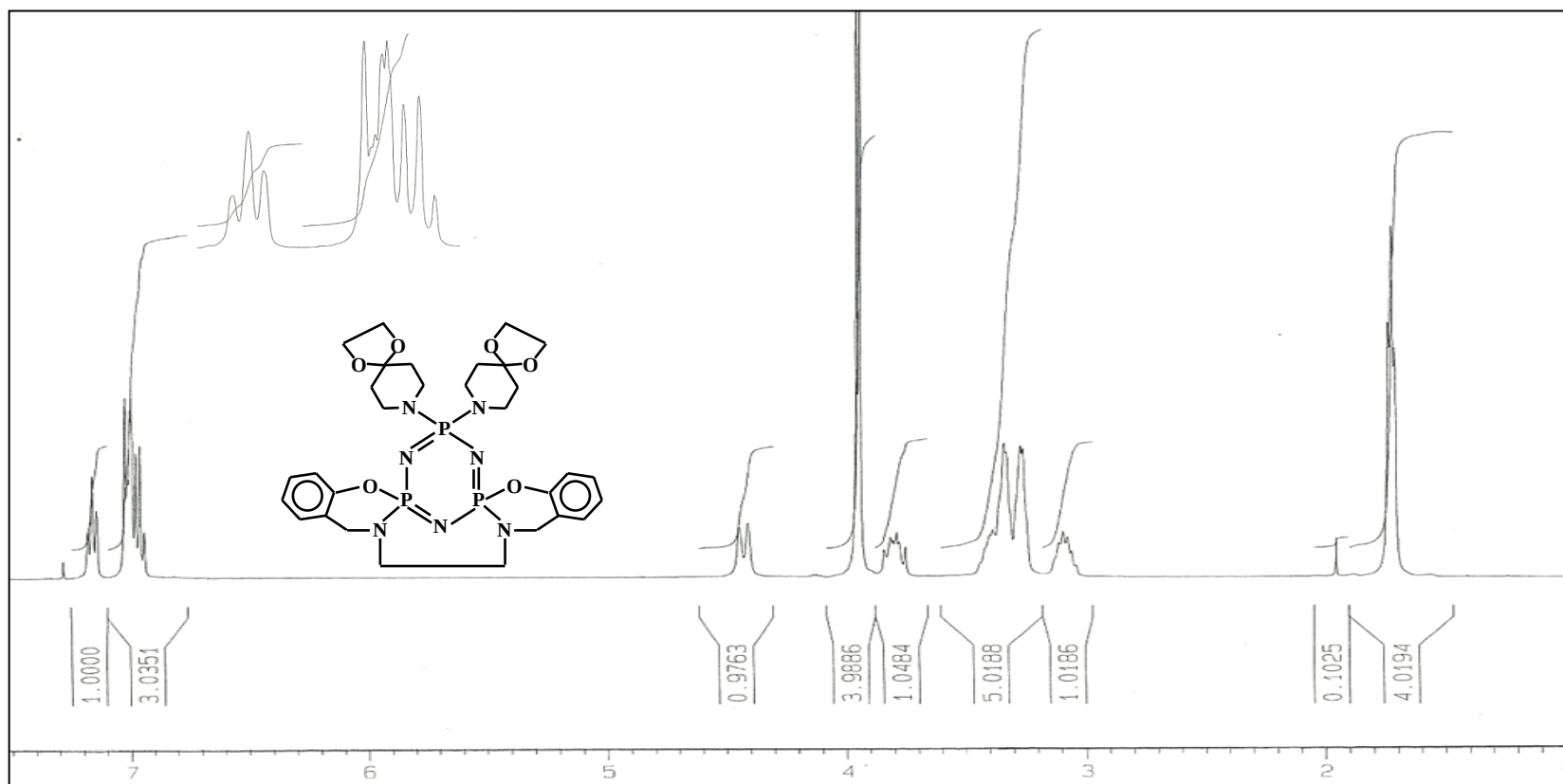
161



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (5d)'nin ^1H NMR Spektrumu

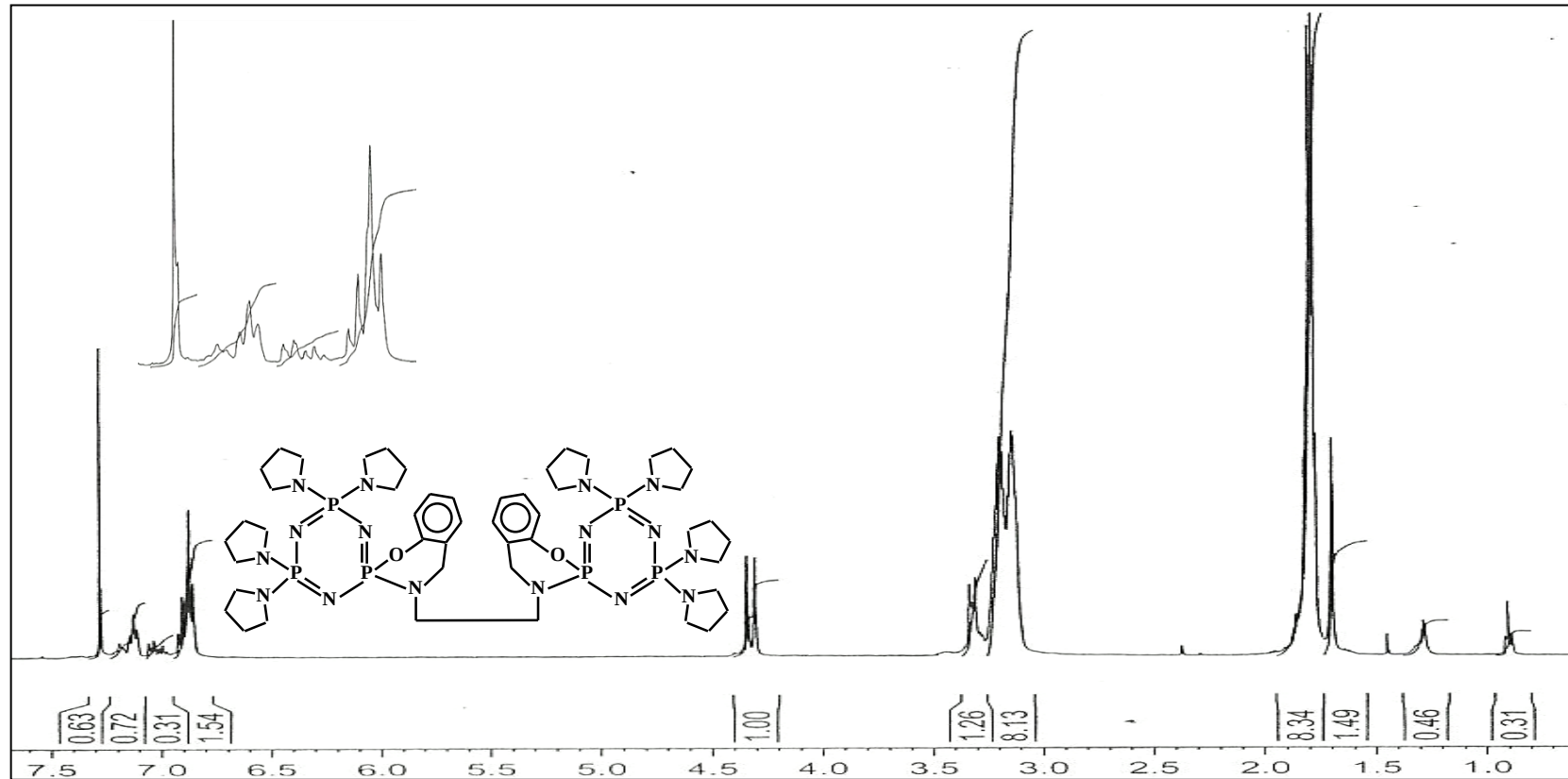
162



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (6a)'nın ^1H NMR Spektrumu

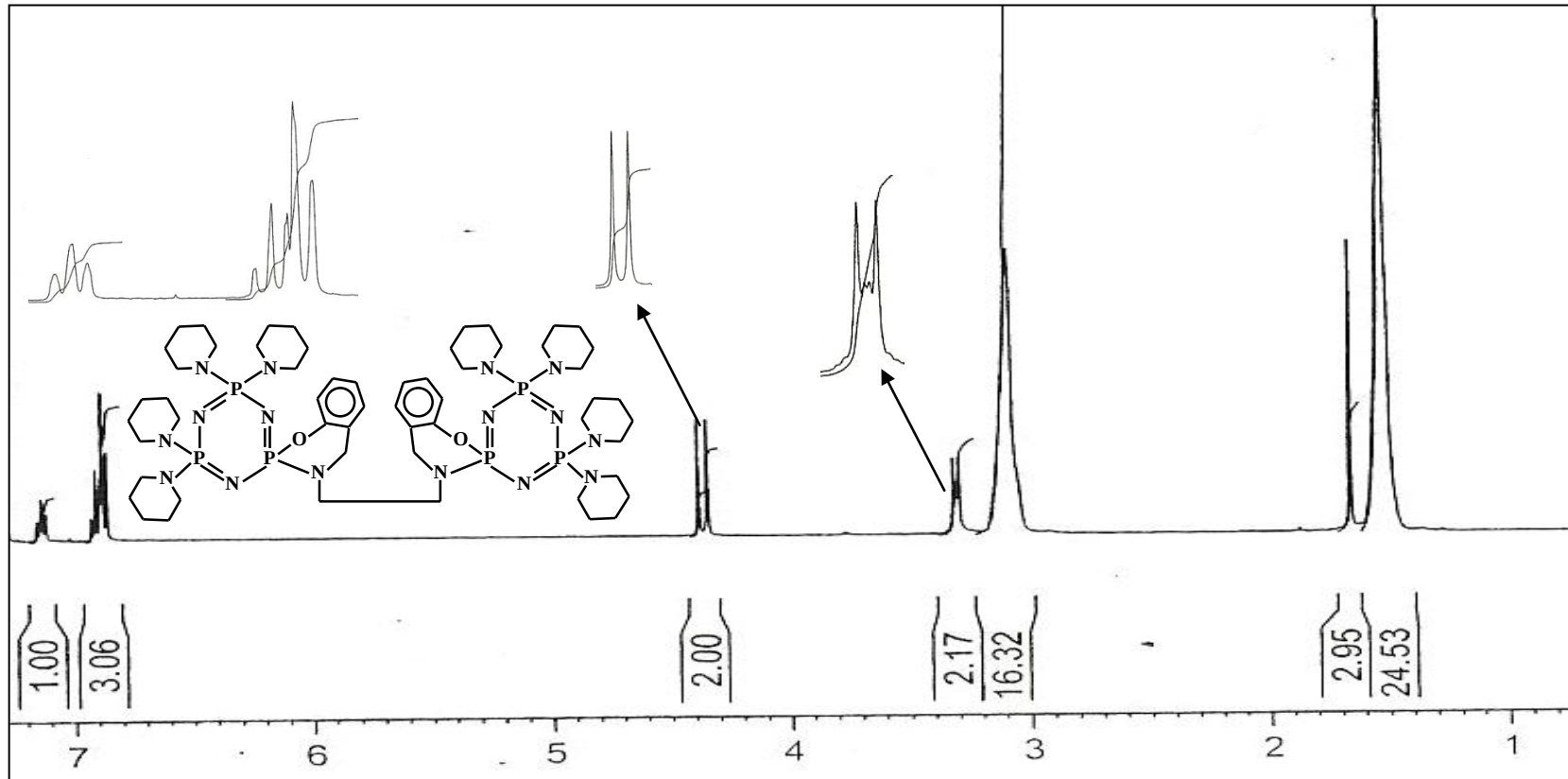
163



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (6b)'nin ^1H NMR Spektrumu

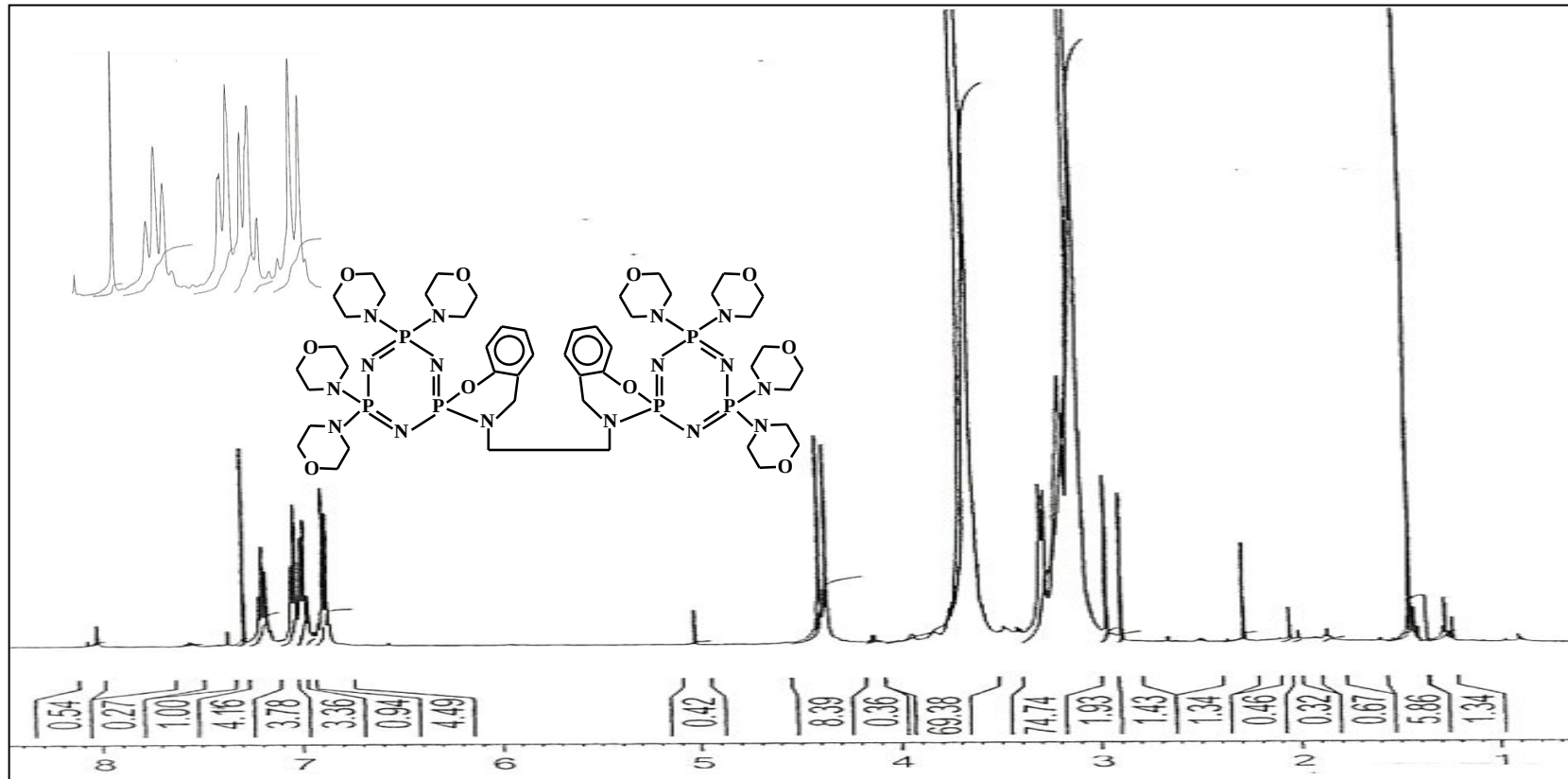
164



EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

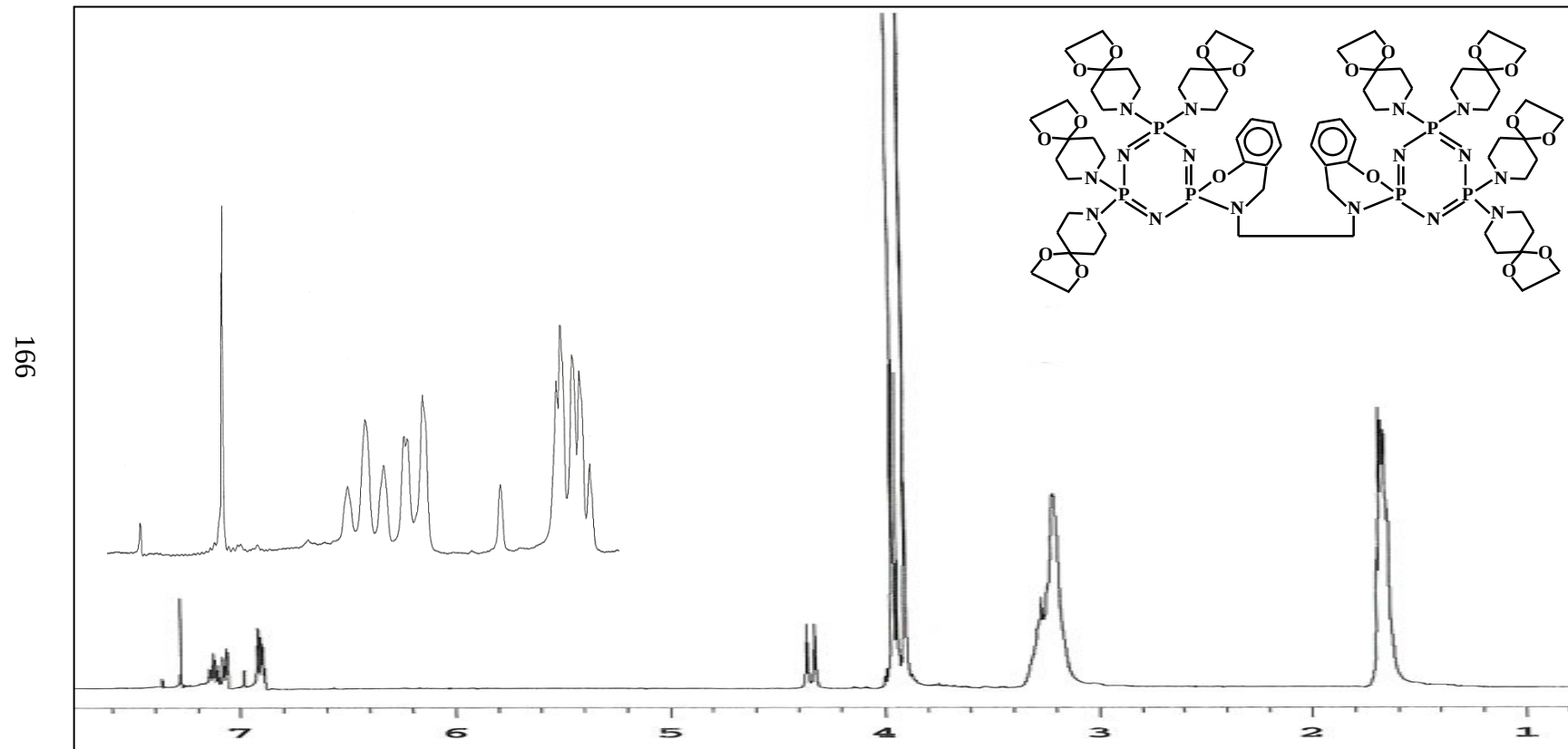
Bileşik (6c)'nin ^1H NMR Spektrumu

165



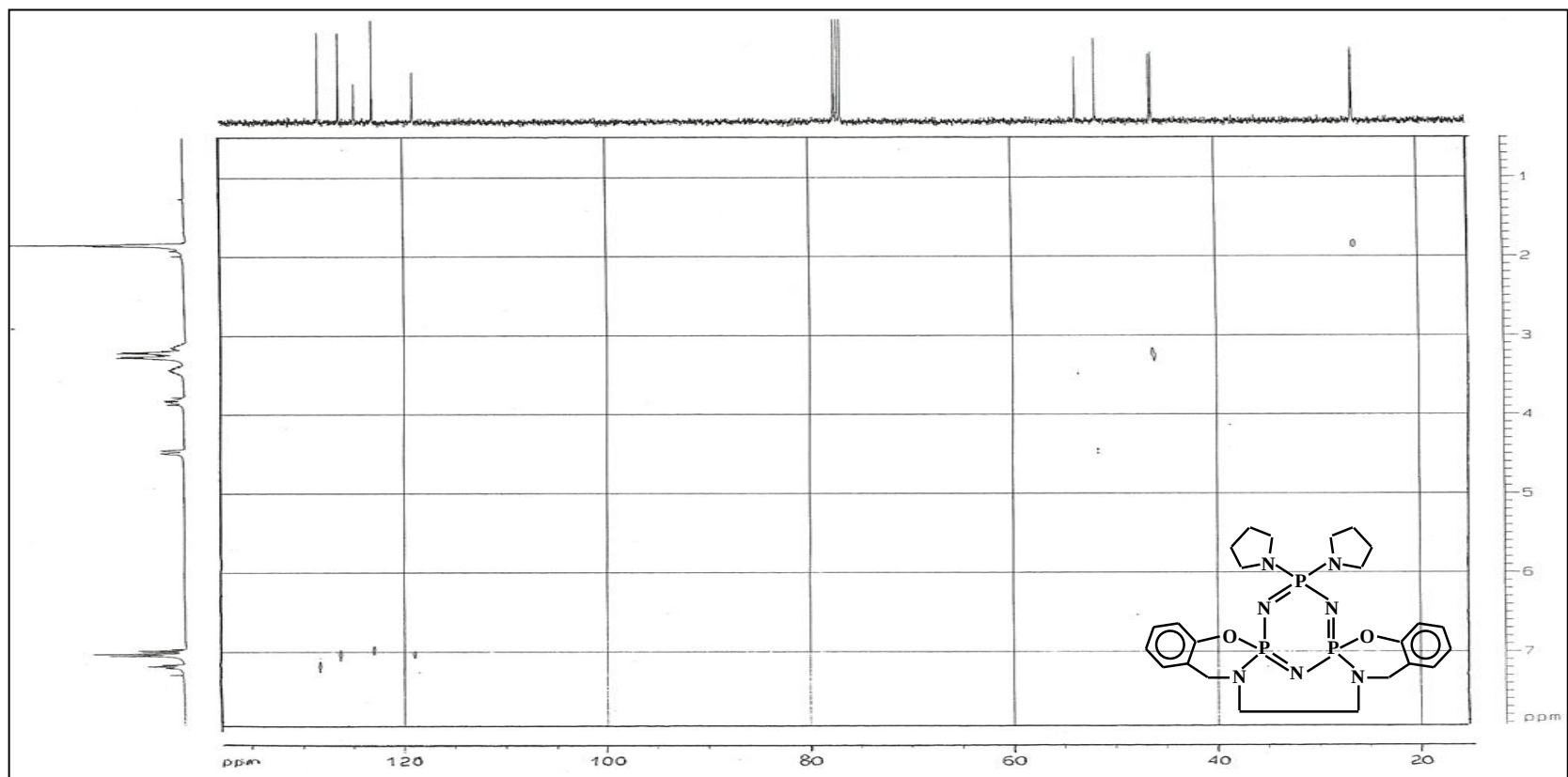
EK 5 ^1H NMR Spektrumları (devam)

Bileşik (**6d**)'nin ^1H NMR Spektrumu



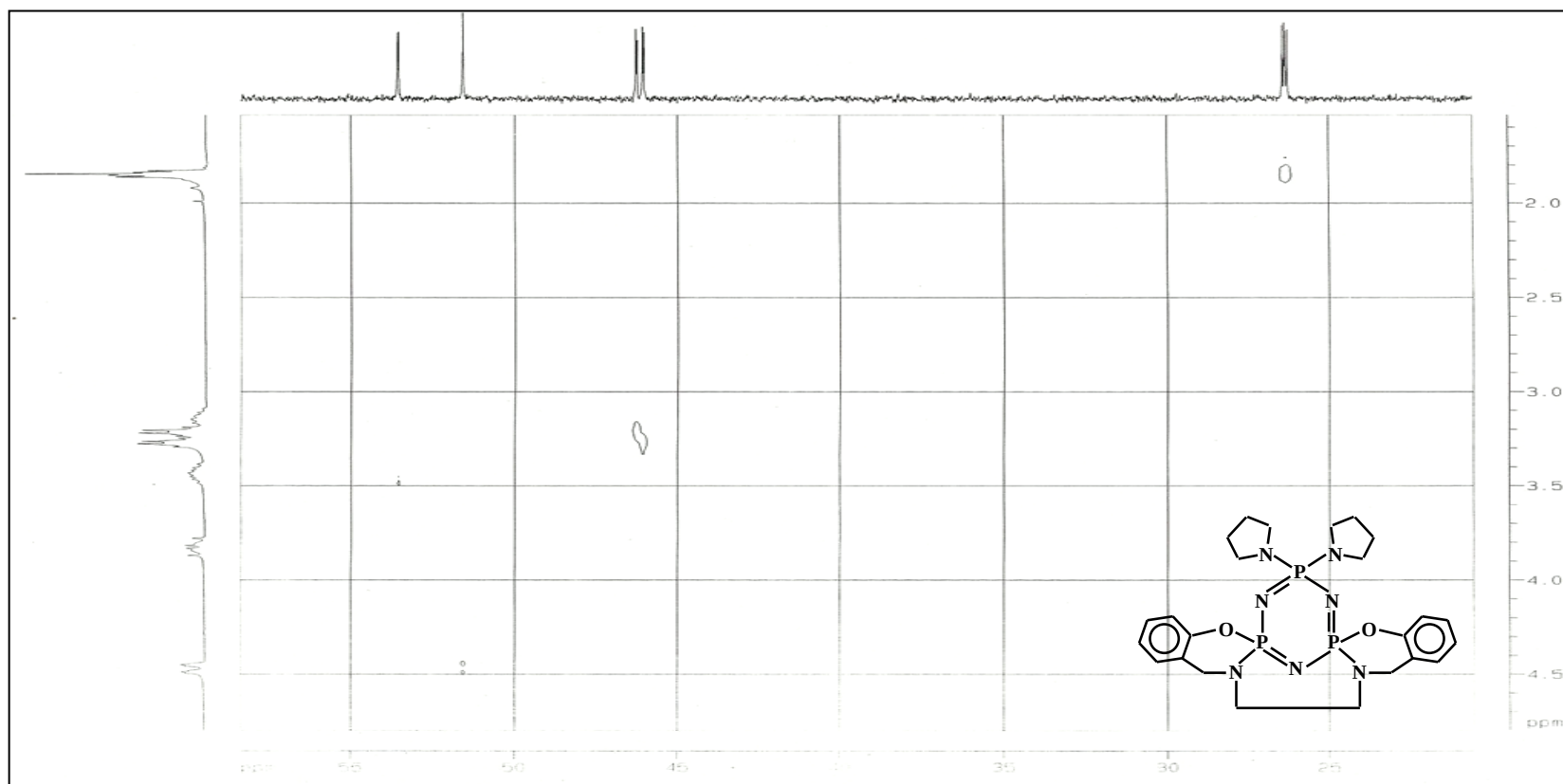
EK 6 HETCOR Spektrumları

Bileşik (5a)'nın HETCOR Spektrumu



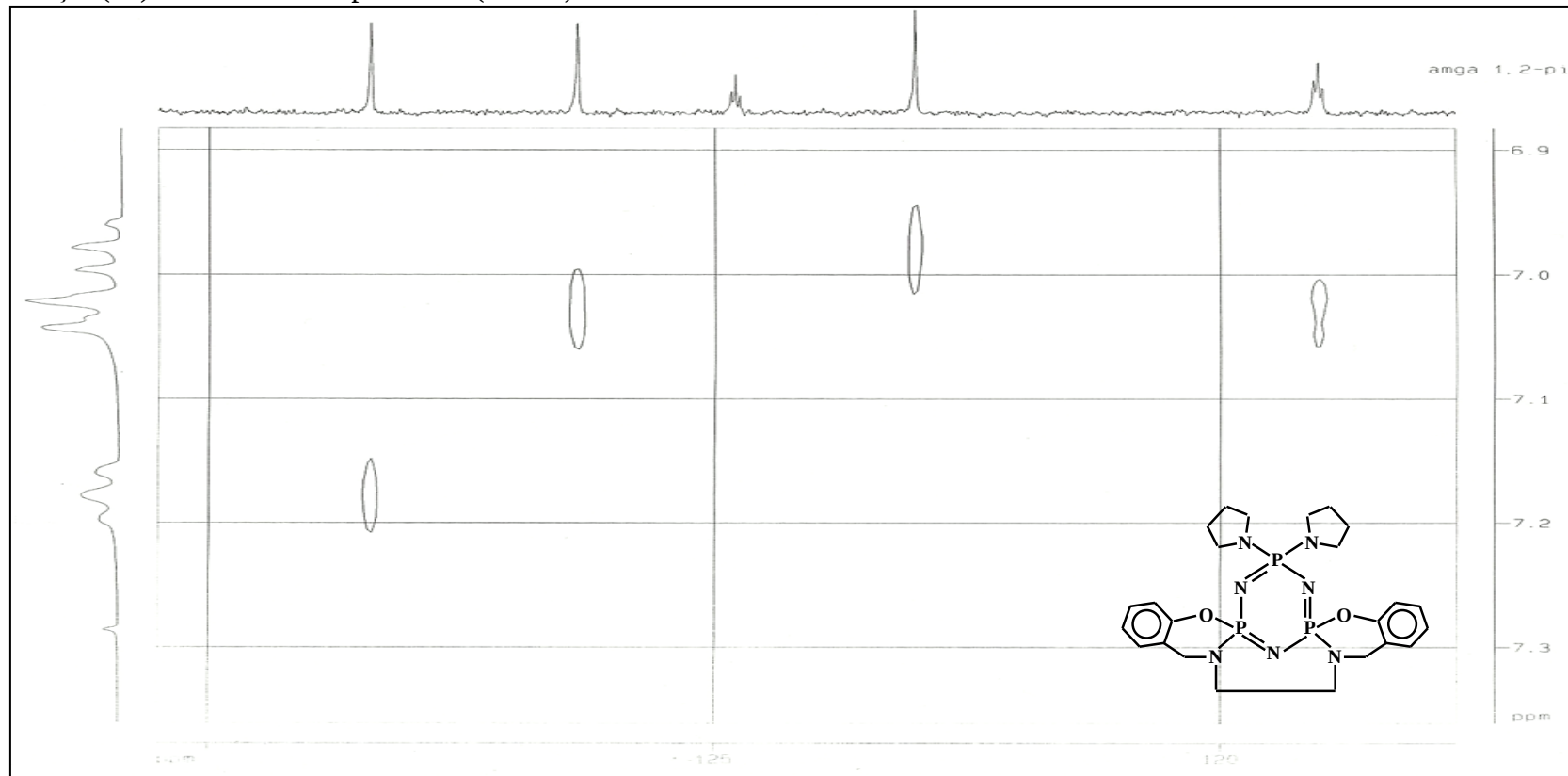
EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

Bileşik (5a)'nın HETCOR Spektrumu (devam)



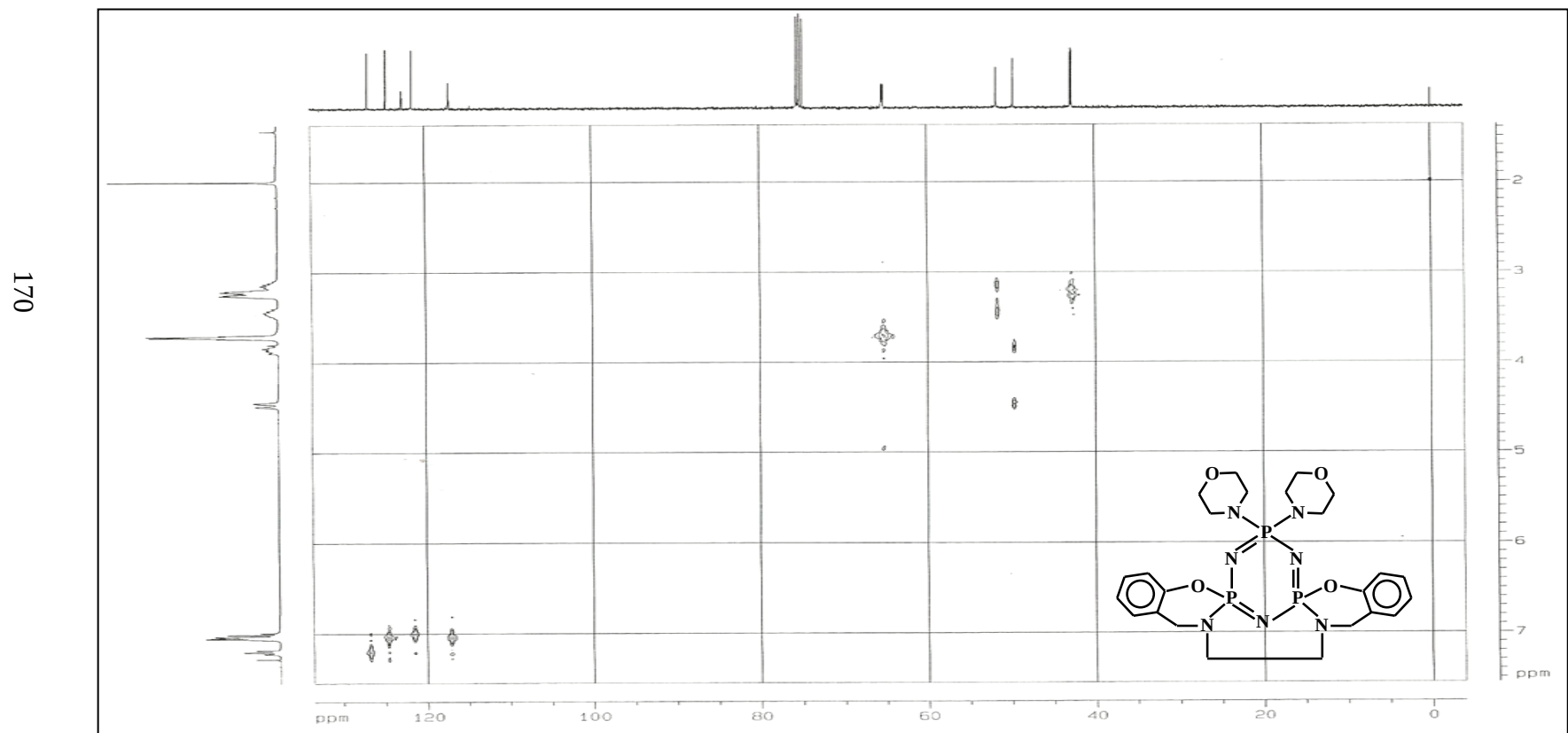
EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

Bileşik (5a)'nın HETCOR Spektrumu (devam)



EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

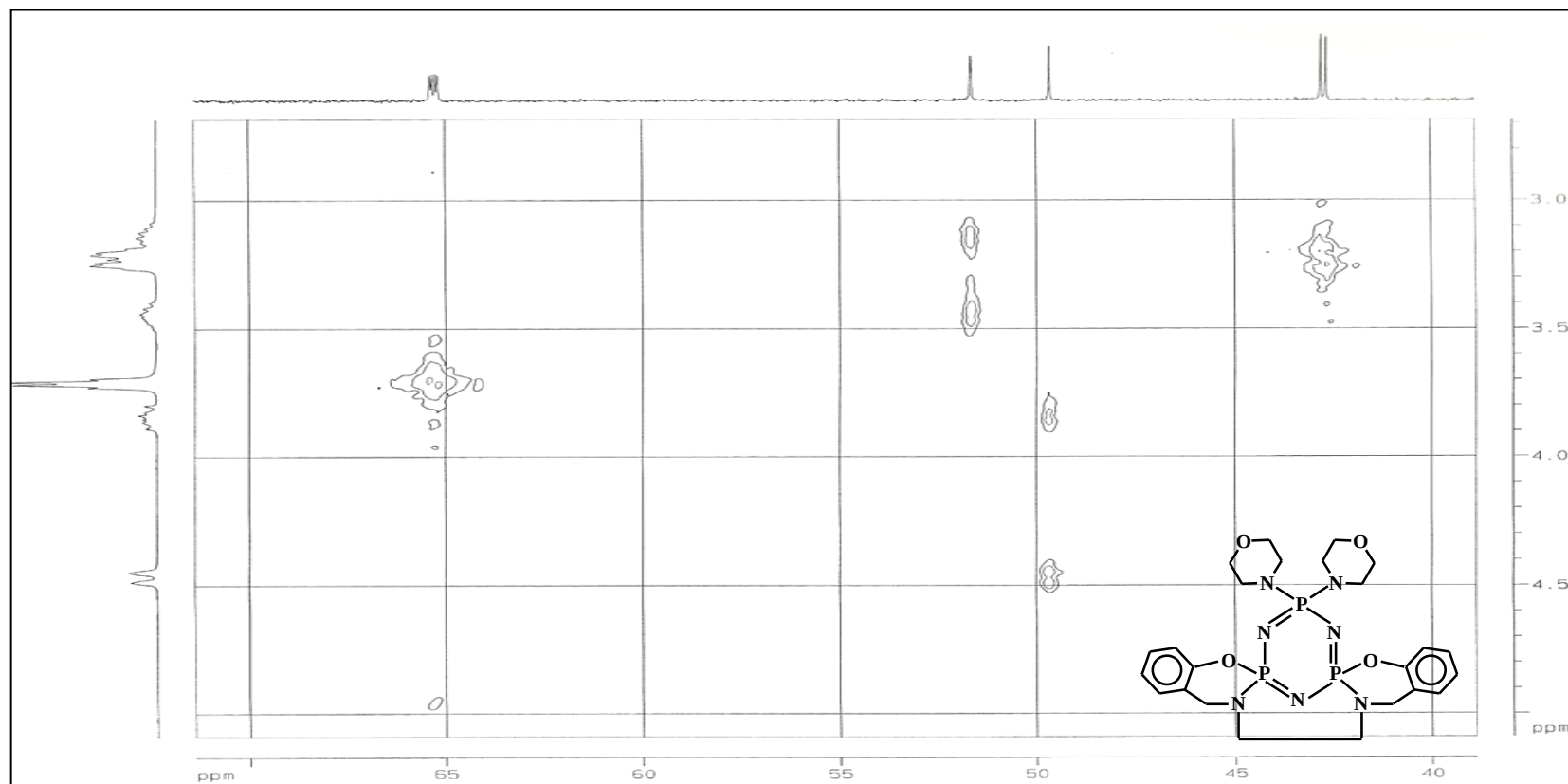
Bileşik (5c)'nin HETCOR Spektrumu



EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

Bileşik (5c)'nin HETCOR Spektrumu (devam)

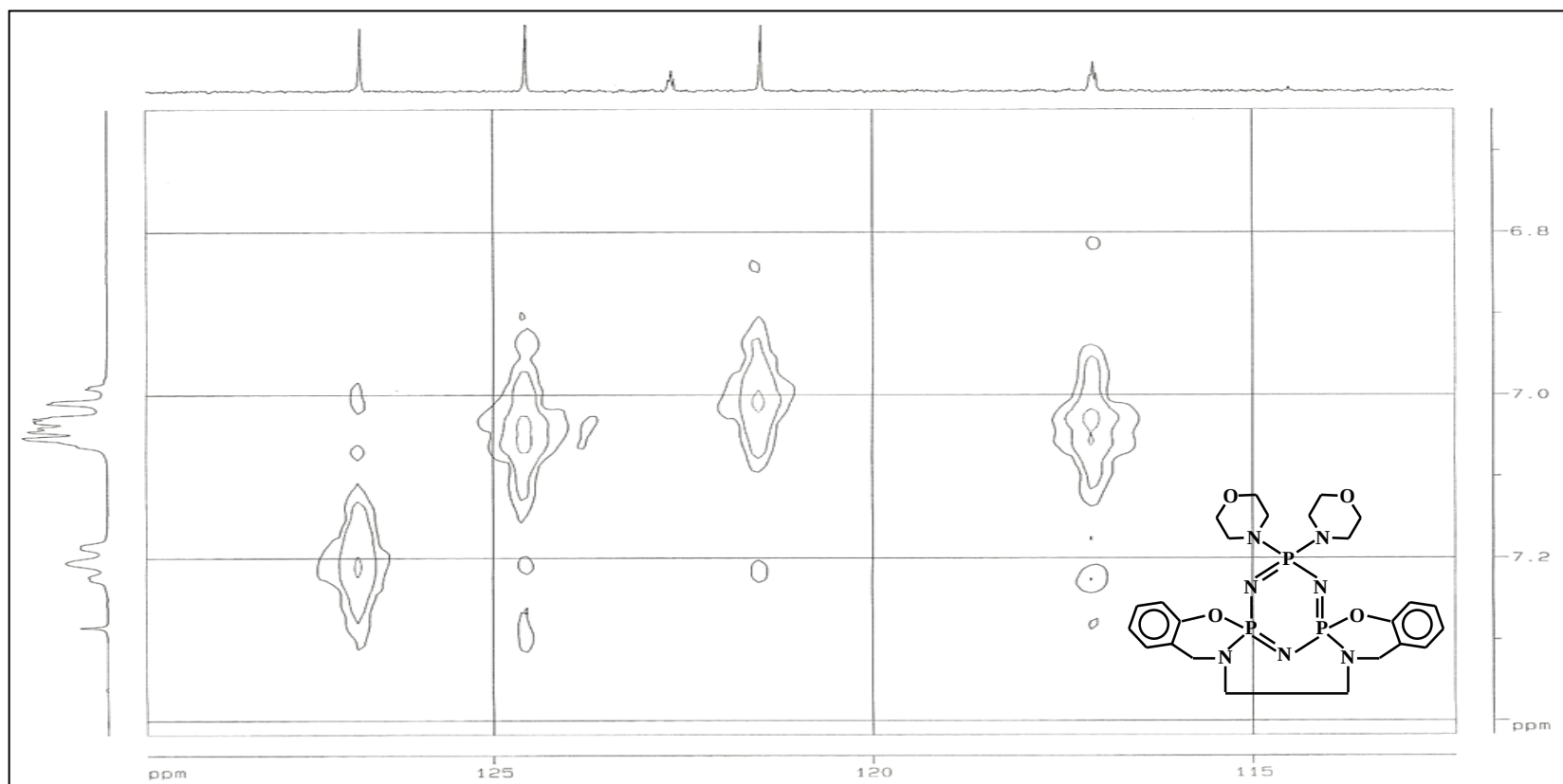
171



EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

Bileşik (5c)'nin HETCOR Spektrumu (devam)

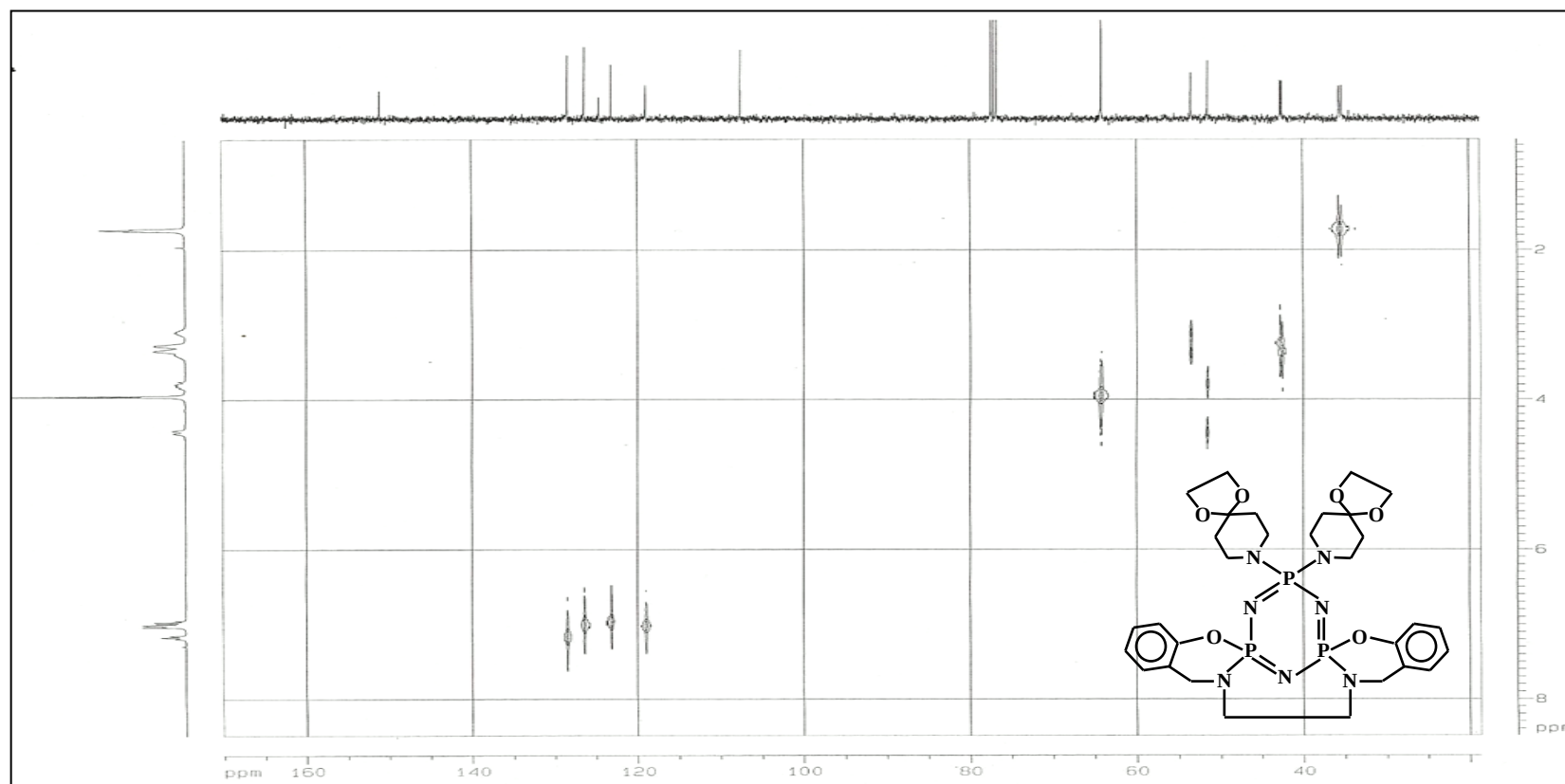
172



EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

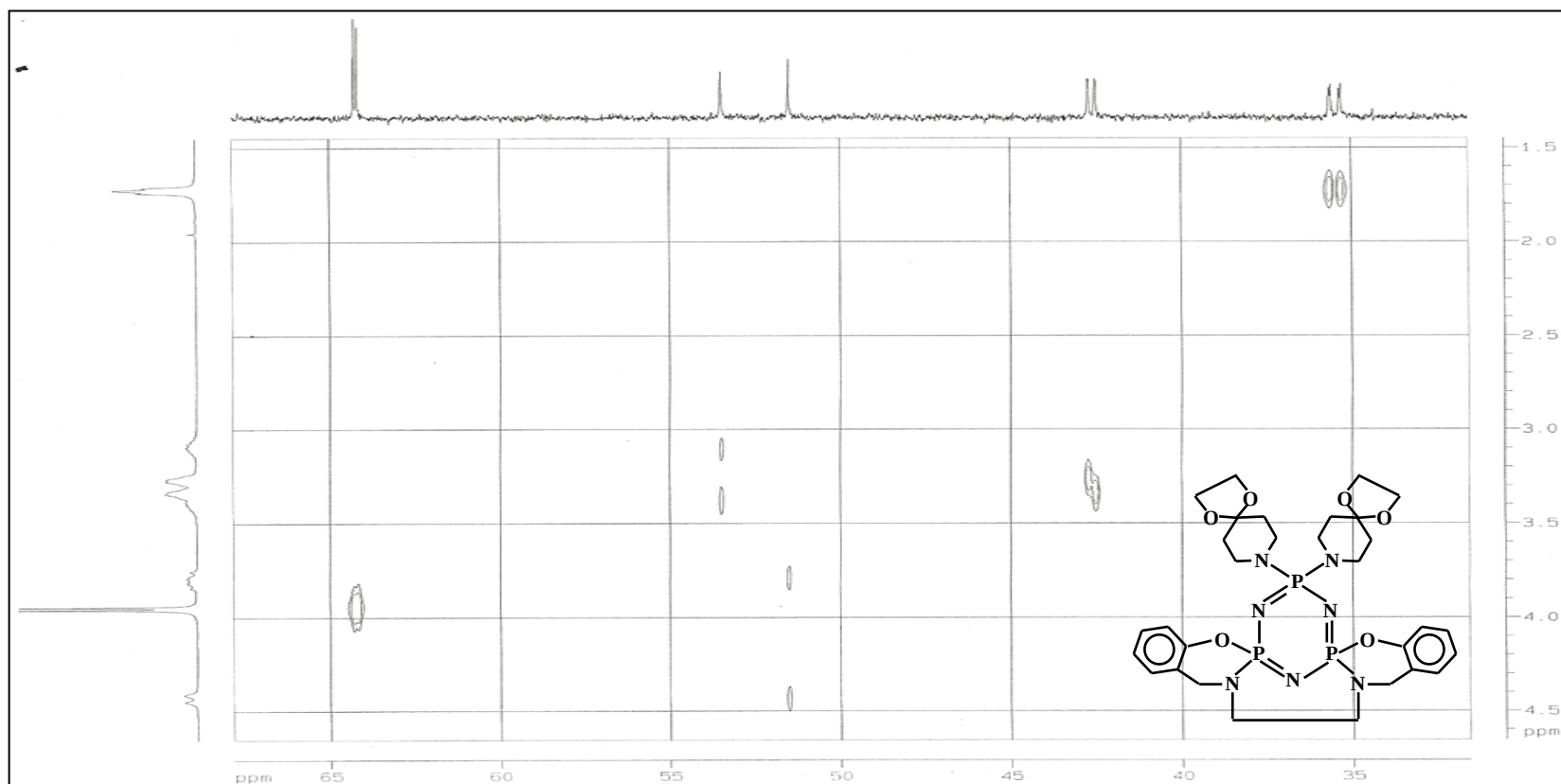
Bileşik (5d)'nin HETCOR Spektrumu

173



EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

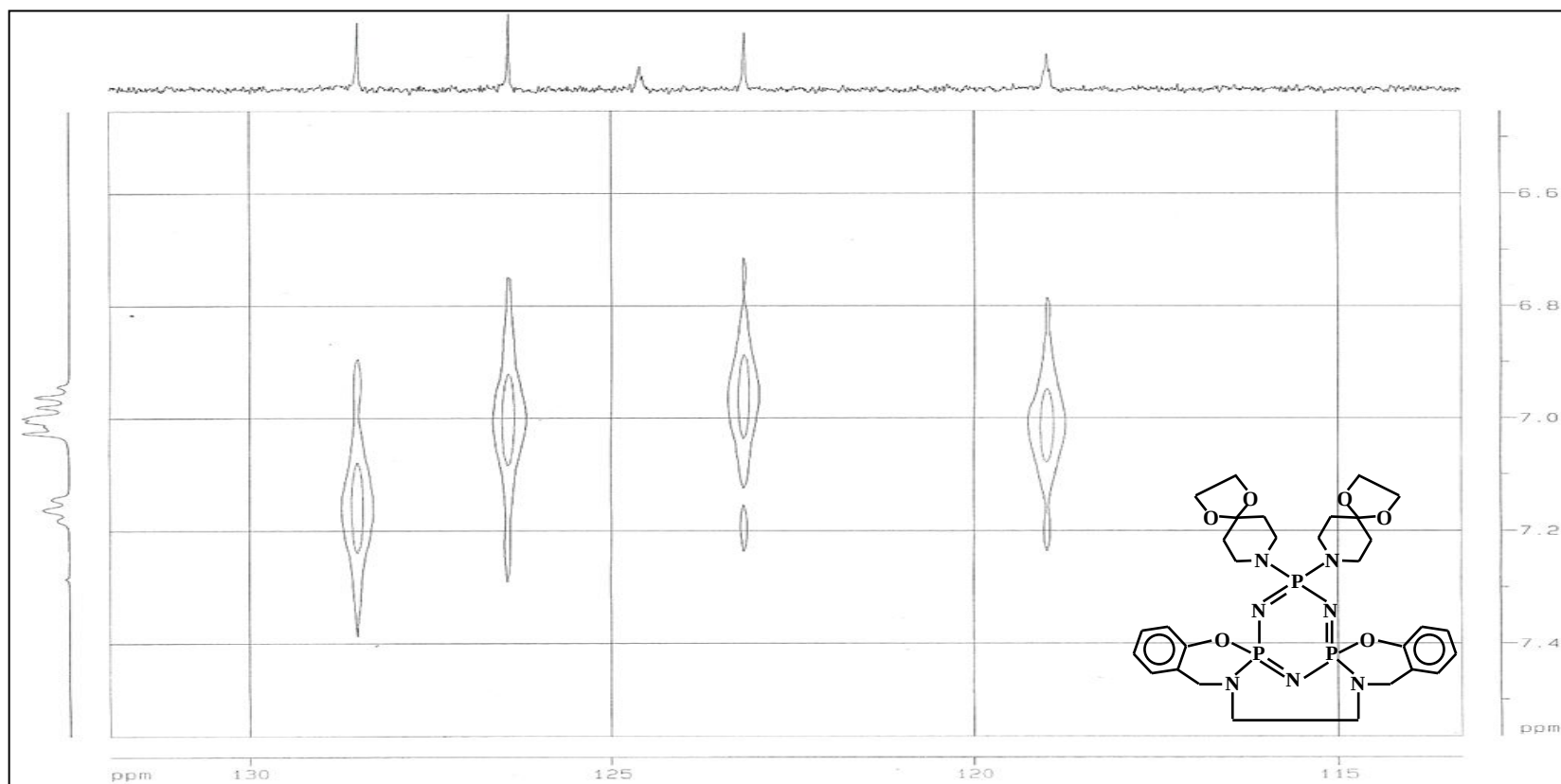
Bileşik (5d)'nin HETCOR Spektrumu (devam)



EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

Bileşik (5d)'nin HETCOR Spektrumu (devam)

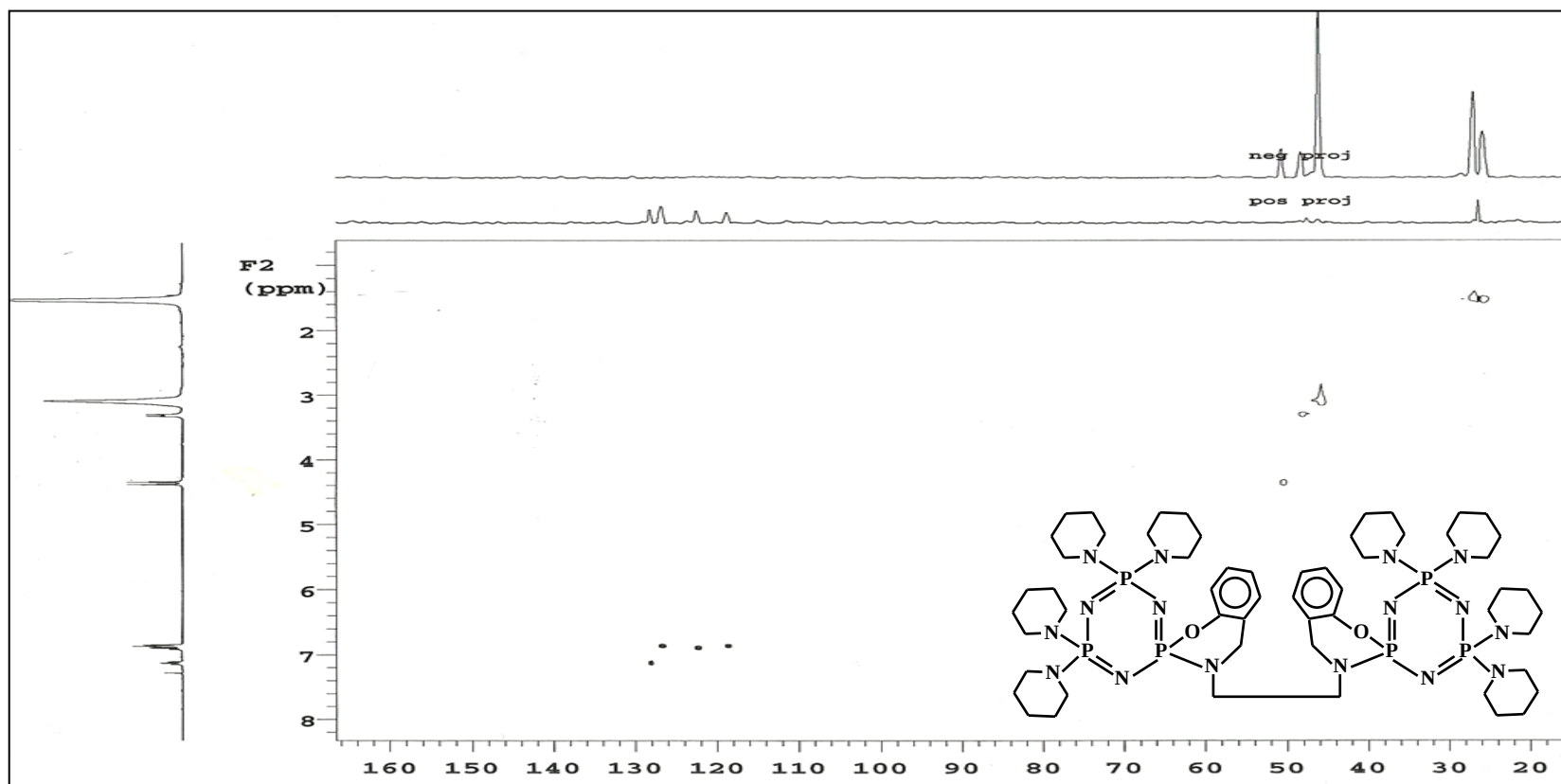
175



EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

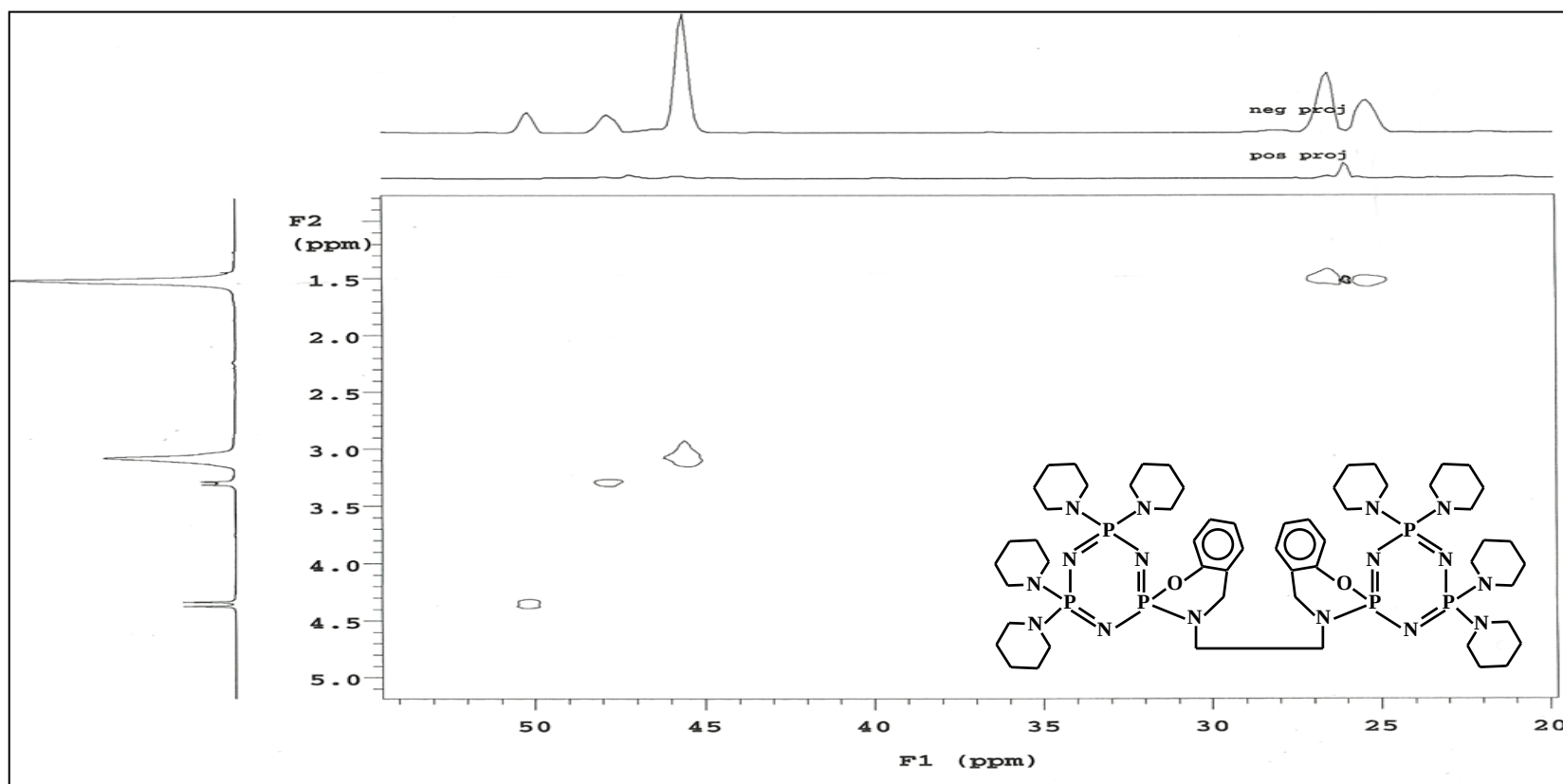
Bileşik (6b)'nin HETCOR Spektrumu

176



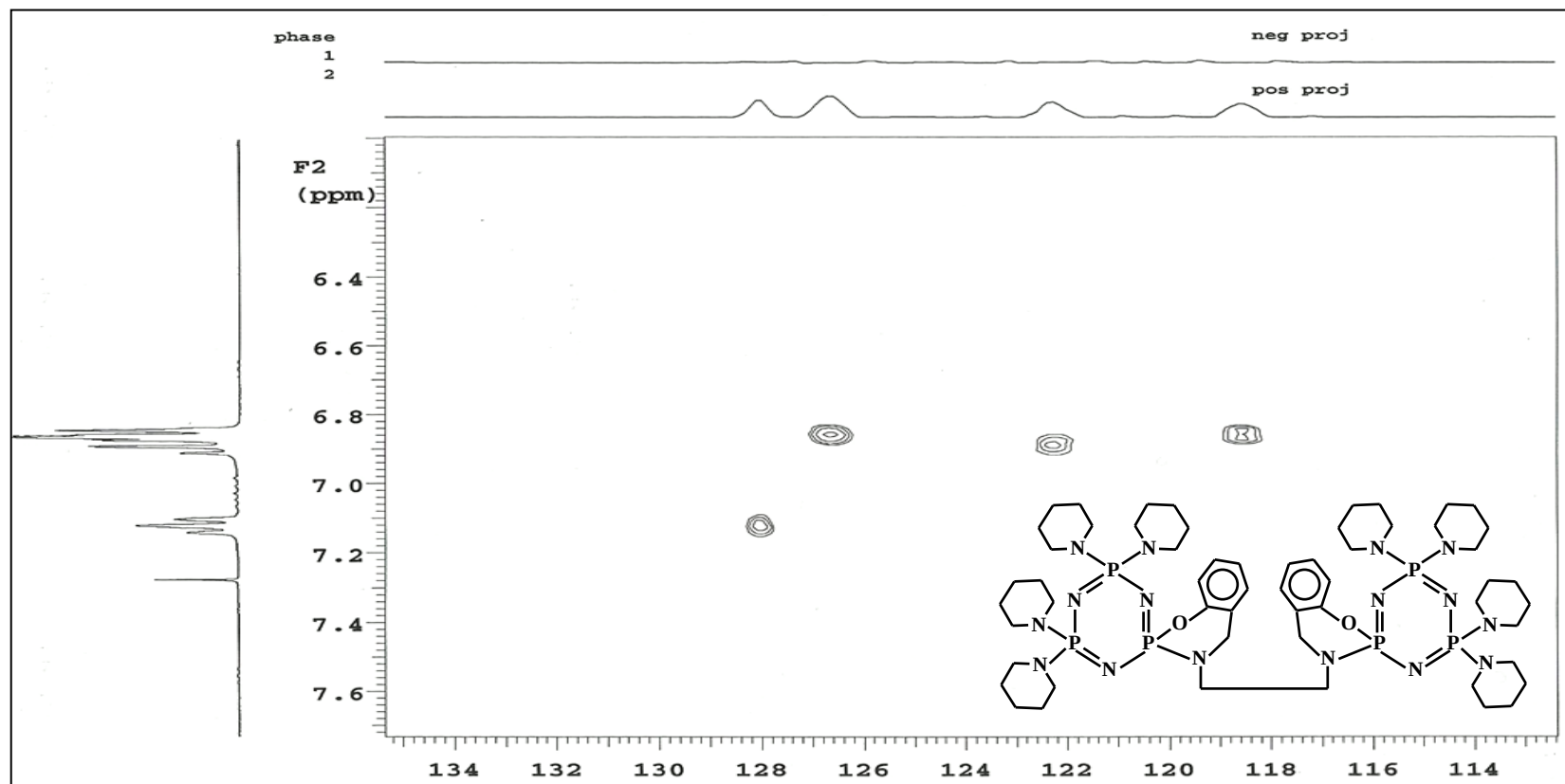
EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

Bileşik (6b)'nin HETCOR Spektrumu (devam)



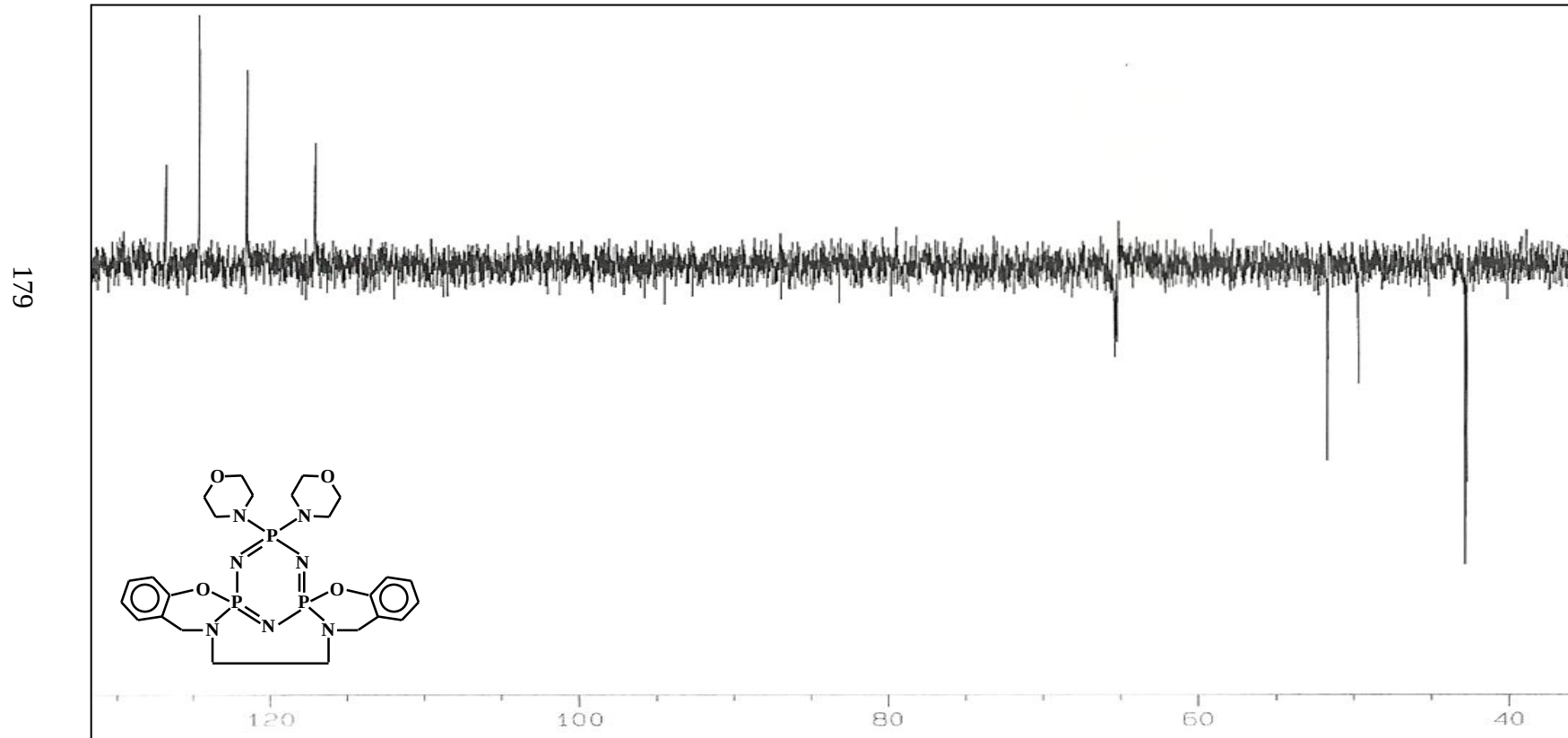
EK 6 HETCOR Spektrumları (devam)

Bileşik (6b)'nin HETCOR Spektrumu (devam)



EK 7 DEPT Spektrumu

Bileşik (5c)'nin DEPT Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serhat KOÇOĞLU

Doğum Yeri : Bursa

Doğum Tarihi : 23/06/1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : İzzet Baysal Anadolu Lisesi (2000-2004)

Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2005-2009)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim
Dalı (Eylül 2009- Temmuz 2012)

Bildirileri

1. III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi (19-22 Mayıs 2011) Çanakkale, Çanakkale On Sekiz Mart Üniversitesi; **Serhat Koçoğlu**, Aytuğ Okumuş, Selen Bilge, Zeynel Kılıç, Leyla Açık, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek “Amin Süstitüe *spiro-ansa-spiro-* ve *spiro-bino-spiro-*Fosfazen Türevlerinin Sentezi, Kristal Yapılarının, Spektroskopik Özelliklerinin, Biyolojik Aktivliklerinin ve DNA’ ya Etkilerinin İncelenmesi”, Sözlü Bildiri.