

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

N/O DONÖRLÜ HALKALI FOSFOZEN BİLEŞİKLERİNİN MİKRODALGA
DESTEKLİ SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE
KRİSTALLOGRAFİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Emre AYDIN

MAYIS 2011

ÖZET

N/O DONÖRLÜ HALKALI FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN MİKRODALGA DESTEKLİ SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE KRİSTALLOGRAFİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

AYDIN, Emre

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN

2011, 95 Sayfa

Bu çalışmada, metilamin, bütilamin ve sec-bütilamin, salisilaldehit ile etkileştirilerek schiff bazları, bu bileşiklerin alkol ortamında NaBH_4 ile indirgenmesinden de N-alkil-o-hidroksibenzilamin bileşikleri (1-3) sentezlendi. Mono-*spiro*-fosfazen bileşikleri (4-6), N-alkil-o-hidroksibenzilaminler ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (trimer)'in THF çözücüsü içerisindeki tepkimesinden elde edildi. Bileşik (8-12) mikrodalga yöntemi kullanılarak mono-*spiro*-fosfazen bileşiklerinin, N-metil-o-hidroksibenzilamin, N-bütil-o-hidroksibenzilamin, 1,3-diaminopropan ve pirolidin ile THF ve toluen çözeltilerindeki tepkimelerinden sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları elemental analiz, FTIR, tek boyutlu ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ve MS verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Fosfazenler, *spiro* fosfazenler, N/O donörlü fosfazenler,
Mikrodalga sentez yöntemi.

ABSTRACT

THE MICROVAWE ASSISTED SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISATION OF N/O DONOR TYPE CYCLIC PHOSPHAZENE COMPOUNDS

AYDIN, Emre

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Muhammet IŞIKLAN

2011, 95 Pages

In this study, N-alkyl-o-hydroxybenzylamines (**1-3**) have been synthesized by the reduction of corresponding schiff bases which prepared by the reactions of methylamine, butylamine and sec-butylamine with salicylaldehyde in alcohol solutions with NaBH₄. The mono-*spiro*-phosphazene compounds (**4-6**) have been obtained via the reactions of N₃P₃Cl₆ with N-alkyl-o-hydroxybenzylamines in THF solutions. The compounds (**8-12**) have been obtained by the reactions of mono-*spiro*-cyclophosphazenes with the N-methyl-o-hydroxybenzylamine, N-butyl-o-hydroxybenzylamine, 1,3-diaminopropane and pyrrolidine in toluen and THF solutions with the microvawe-assisted reactions.

The structure of the compounds have been elucidated by elemental analyses, MS, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR (one dimensional) NMR techniques.

Key Words: Phosphazenes, *spiro* phosphazenes, N/O donor type phosphazenes, microvawe-assisted reactions.

Canım Eşime

TEŐEKKÖR

Tez alıőmam boyunca yardımları ile beni destekleyen, bu alıőmayı yapabilmem için gerekli tđm olanakları sağlayan danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN'a,

Her zaman desteklerini gōrdđđđm ve yđksek lisans çalıőmalarım boyunca da benden desteklerini esirgemeyen ve beni teővik eden biricik eőim Gđlden AYDIN ve sevgili aileme,

Ve de çalıőmalarım boyunca bilgi ve yardımından yararlandıđđm değerli çalışma arkadaőım Őmer Sonkaya 'ya teőekkđr ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi	2
1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması	3
1.3. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik yapıları	3
1.4. Fosfozenlerin Adlandırılması	6
1.5. Fosfazenlerin Sentezi	8
1.6. Fosfozenlerin Reaksiyonları.....	13
1.6.1. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları	17
1.6.2. Friedel-Craft Reaksiyonları.....	21
1.7. Fosfazenlerin Organometalik Bileşikleri.....	23
1.8. Siklofosfazen Kimyasında Kiral Konfigürasyonlar	26
1.9. Mikrodalga Teknolojisi	28
2. MATERYAL VE YÖNTEM	32
2.1. Kullanılan Cihazlar	32
2.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler	33
2.3. Kullanılan kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması	34

2.4. Yöntem.....	34
2.4.1. Amin bileşiklerinin sentezi	34
2.4.2. Monospiro fosfazen bileşiklerinin sentezi	35
2.4.3. Dispirofosfazen bileşiklerinin sentezi	36
2.4.4. Pirolidin ile süstitüe spirofosfazen bileşiklerinin sentezi	36
3. DENEYSEL BÖLÜM	38
3.1. Bileşiklerin sentezi	38
3.1.1. N-Metil-o-hidroksibenzilamin (1) bileşiğinin sentezi	38
3.1.2. N-Bütil-o-hidroksibenzilamin (2) bileşiğinin sentezi.....	38
3.1.3. Sec-Bütil-o-hidroksibenzilamin (3) bileşiğinin sentezi.....	39
3.1.4. 3-Metil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin- [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5, 2,4,6] triaza trifosforin (4) bileşiğinin sentezi.....	39
3.1.5. 3-Bütil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin- [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5, 2,4,6] triaza trifosforin (5) bileşiğinin sentezi.....	39
3.1.6. 3-sec-Bütil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin- [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5, 2,4,6] triaza trifosforin (6) bileşiğinin sentezi.....	40
3.1.7. 6,6-Dikloro-bis{3-metil-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin} 2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (7) bileşiğinin sentezi	40
3.1.8. 6,6-Dikloro-bis{3-bütil-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin} [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (8) bileşiğinin sentezi	41
3.1.9. 6,6-dikloro-spiro(propen-1,3-diamino) {3-metil-3,4-dihidrospiro (1,3,2,benzookzoazofosforin) [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] (9) bileşiğinin sentezi	41
3.1.10. 6,6-dipirolidino-spiro(propen-1,3-diamino)-{3-metil3,4-dihidro-spiro (1,3,2-benzokzoazafosforin)- [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] (10) bileşiğinin sentezi.	41
3.1.11. 3-metil-4-pirolidino-4,6,6,-trikloro-3,4-dihidro-spiro {1,3,2-benzokzoaza fosforin} [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] triazotrifosforin (11) bileşiğinin sentezi ...	42
3.1.12. 3-sec-Bütil-4,4,6,6-tetrapirolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaaza fosforin -[2λ5, 4λ5, 6λ5] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (12) bileşiğinin sentezi.	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	43

4.1. Bileşiklerin Sentezleri İle İlgili Yorumlar.....	43
4.2. Bileşiklerin Yapı Analizleri	43
4.2.1. Bileşik 4'ün Yapı Analizi.....	44
4.2.3. Bileşik 5'in Yapı Analizi	45
4.2.2. Bileşik 6'nın Yapı Analizi	46
4.2.4. Bileşik 7'nin Yapı Analizi	47
4.2.5. Bileşik 8'in Yapı Analizi	48
4.2.6. Bileşik 9'un Yapı Analizi.....	49
4.2.7. Bileşik 10'un Yapı Analizi.....	50
4.2.8. Bileşik 11'in Yapı Analizi	51
4.2.9. Bileşik 12'nin Yapı Analizi	52
4.3. ³¹ P -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	52
4.3. ³¹ P -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	53
4.4. ¹³ C -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	54
4.5. ¹ H -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar	56
4.6. FTIR Spektrumları Yorumları	56
4.7. MS ve Element Analizi Yorumları	57
4.8. Bileşik (4)'ün X-Işınları Yapı Analizi	58
5.SONUÇ.....	62
KAYNAKLAR	66
EK-1.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri.....	32
Çizelge 2.2. Kullanılan çözücülerin özellikleri.....	32
Çizelge 4.1. Bileşik (4)'ün MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	43
Çizelge 4.2. Bileşik (6)'ün MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	44
Çizelge 4.3. Bileşik (5)'ün MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	45
Çizelge 4.4. Bileşik (7)'in MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	46
Çizelge 4.5. Bileşik (8)'nin MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	47
Çizelge 4.6. Bileşik (9)'nin MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	48
Çizelge 4.7. Bileşik (10)'in MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	49
Çizelge 4.8. Bileşik (11)'ün MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	50
Çizelge 4.9. Bileşik (12)'un MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri	51
Çizelge 4.10. Bileşik (4)'ün Kristal Verileri.....	56
Çizelge 4.11. Bileşik (4)'ün Seçilmiş Bağ uzunlukları (Å) Bağ açıları (°).....	57
Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Fosfazenlerin genel gösteriliş biçimleri	1
Şekil 1.2. Fosfazen halkalarındaki $d\pi$ - $p\pi$ örtüşmesi.	4
Şekil 1.3. Üç merkezli ada modeli	5
Şekil 1.4. Trimer halkasının rezonans formülleri.	6
Şekil 1.5. Trimerin yapısı.....	6
Şekil 1.6. Fosfozenlerin isimlendirilmesi	8
Şekil 1.7. Halkalı ve düz zincirli klorofosfazenlerin oluşum mekanizması.....	10
Şekil 1.8. Fosfozenlerin halkalaşma mekanizması	10
Şekil 1.9. Polidiklorofosfazen'den elde edilebilecek bazı polifosfazenler	12
Şekil 1.10. Halkalı fosfazen aminolizi	14
Şekil 1.11. Aminoliz reaksiyonlarında nongeminal değişim	14
Şekil 1.12. S_N1 Mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu	15
Şekil 1.13. S_N2 mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu	15
Şekil 1.14. Aminoliz reaksiyonunda geminal izomer oluşumu	15
Şekil 1.15. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları.....	18
Şekil 1.16. Halka düzleminde nükleofil saldırısı	20
Şekil 1.17. Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu	20
Şekil 1.18. OR^- grubunun aksiyal bağlanması	20
Şekil 1.19. OR^- grubunun ekvatoriyal bağlanması.....	21
Şekil 1.20. Çift iyonize olmuş fosfazenyum oluşumu	22
Şekil 1.21. Fosfazenyum tuzundan fenil bileşiğinin oluşumu	22

Şekil 1.22. Azot atomunun bağ yapmamış elektronlarının etkisi	23
Şekil 1.23. Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonlarının genel gösterimi	23
Şekil 1.24. Bisiklik florofosfazen türevi	24
Şekil 1.25. Grignard bileşikleri ile $N_3P_3Cl_6$ 'in reaksiyonları	25
Şekil 1.26. Kiral merkez içermeyen monospiro halka	26
Şekil 1.27. Cis ve Trans İzomerler	27
Şekil 1.28. Cis- izomer mezo trans- izomer resamat formunda	27
Şekil 2.1. N-alkil-o-hidroksibenzilamin Bileşiklerinin Sentez Yöntemi	35
Şekil 2.2. Monospirofosfazen bileşiklerinin sentez yöntemi	35
Şekil 2.3. Dispirofosfazen bileşiklerinin sentezi	36
Şekil 2.4. Pirolidin ile süstitüe spirofosfazen bileşikleri	37
Şekil 4.1. Bileşik (4)'ün ORTEP3 Çizimi	61

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler Dizini

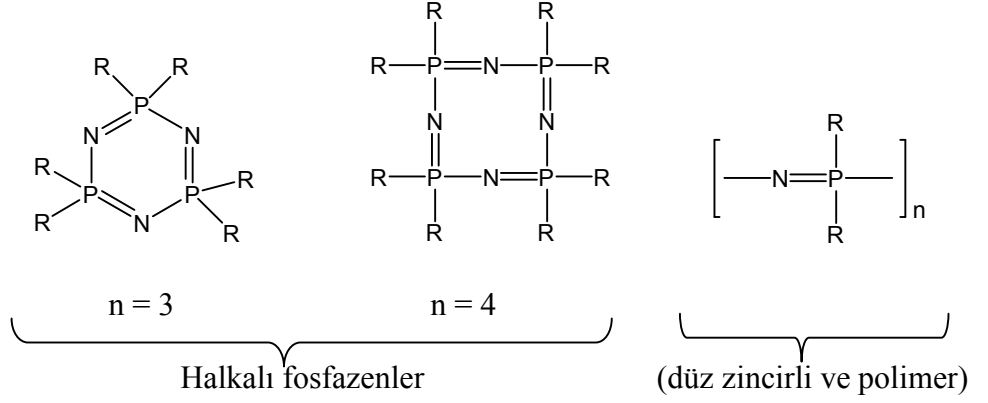
Å	Angström
°C	Santigrad
mmol	Milimol
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
Hz	Hertz

Kısaltmalar Dizini

THF	Tetrahidrofur
Pyr	Pirolidin
TCE	Tetrakloroetan
s-TCE	Simetriktetrakloroetan
NaBH ₄	Sodyumborhidrür

1. GİRİŞ

Fosfazen, fosfor ile azot atomu arasında çift bağ bulunduran düz zincirli yada halkalı yapıdaki bileşiklere verilen isimdir. Linear fosfazenlerde uç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkalı ve poli fosfazenlerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır (Şekil 1.1.). Bu yan gruplar inorganik, organik veya organometalik birimler olabilmektedir [1].



Şekil 1.1. Fosfazenlerin genel gösteriliş biçimleri

Literatürde en çok çalışma yapılmış olan bileşikler düz zincirli $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-N}=\text{PCl}_3$ ve poli(diklorofosfazen), halkalı yapıda trimer $(\text{NPCl}_2)_3$ ve tetramer $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşikleridir.

Süstitüe fosfazen bileşikleri yan gruplara bağlı olarak çok farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterebilmektedir. Fosfazenlerdeki $\text{P}=\text{N}$ bağının kararlı olması nedeni ile fosfazen türevleri ısı, radyasyon, yanma, indirgen ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklılık gibi özelliklere sahip olabilmektedir.

Bu nedenle, polifosfazen türevleri, elastomer, yanmaz fiber, filmler, hidrofob ve süper hidrofob malzeme, biyouyumlu malzemeler (membran, hidrojel, ilaç salınım aracı, enzim immobilizasyonu ve yapay organ mühendisliği), enerji depolama birimi (yakıt hücreleri, yarı iletkenler, katı elektrolitler), sıvı kristal malzemeler, nonlineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar gibi çok geniş alanlarda uygulaması

bulunmaktadır [2]. Halkalı yapıdaki fosfazen bileşiklerinin ise özellikle antikarsinojen [3], biyomedikal [4], antibakteriyel ve DNA etkileşimleri [5,6], güncel olarak çalışılan konulardır.

1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi

Fosfazen kimyası Liebnig ve Rose tarafından 1834 yılında “Ann. Chem.” Dergisinin aynı sayısında yapmış oldukları yayınlar ile başlamıştır [7,8]. Rose ve Leibig NH_3 ile PCl_5 tepkimesinden beyaz, katı, kristal yapıda bir bileşik elde etmişlerdir. On yıl sonra Gerhard ve Laurent yaptıkları analizler sonucunda bu bileşiğin basit formülünün NPCl_2 olduğunu bulmuşlar ve sonraki yirmidört yıl içerisinde Gladstone, Holmes ve Wichelhaus bileşiğin formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu bulmuşlardır. 1930 lu yıllarda Schenk ve Romer $(\text{NPCl}_2)_3$ bileşiğini NH_4Cl ve PCl_5 in simetrik tetrakloroetan (s-TCE) çözücüsü içerisindeki tepkimesinden sentezlemişlerdir. Bu yöntem günümüzde bileşiğin sentezi için kullanılan yöntemdir. Trimerin halkalı yapısı 1890 yılında Amerikan kimyacı H.N. Stokes tarafından önerilmiştir. Stokes ayrıca $(\text{NPCl}_2)_{3-7}$ bileşiklerini izole ederek bu maddelerin erime noktası gibi fiziksel özelliklerini ve bu maddelerin yüksek sıcaklıklarda elastomerik bir materyale dönüştüğünü belirterek buna ‘İnorganik Kauçuk’ ismini vermiştir. 1936 yılında X-ışınları kırınımı çalışmaları inorganik kauçuğun düz zincirli polimerik yapıda olduğunu göstermiştir. Özellikle, düz zincirli yapıdaki poli(diklorofosfazen) bileşiğinin Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında sentezlenmesinden sonra [9] bu bileşiklerin polimerleri konusunda çok hızlı bir gelişme kaydedilmiştir. 1960’lı yılların başından beri bir taraftan alkoliz, aminoliz, organometelik vb. bileşiklerle sübstitüsyon reaksiyonları, diğer taraftan polimerlerinin sentezi ve bu bileşiklerin kullanım alanları konusundaki çalışmalar 1990’lı yıllardan sonra çok büyük bir ivme kazanmış ve çok sayıda makale, patent vb. çalışmalar yapılmıştır. Fosfazenler üzerindeki çalışmalar günümüzün en ilgi çekici konularından birisi olmaya devam etmektedir.

1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler, halkalı ve düz zincirli olmak üzere iki gruba ayrılır. Düz zincirli fosfazenlerin en basit şekli, yapısında bir adet P=N bağı bulunduran $\text{HN}=\text{PH}_3$, $\text{HN}=\text{PR}_3$ ve $\text{R}_2\text{P}-\text{N}=\text{PR}_3$ gibi bileşiklerdir. Düz zincirli fosfazen bileşikler içerisinde en önemli iki bileşik P-trikloro-N-(diklorofosforil)monofosfazen, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NPOCl}_2$, ve P-trikloro-N-(trimetilsilil)monofosfazen $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ bileşikleridir. Diğer bir önemli bileşik ise bu bileşiklerin termal kondanzasyon tepkimelerinden elde edilen $(\text{PNR}_2)_n$ genel formülündeki polifosfazenlerdir.

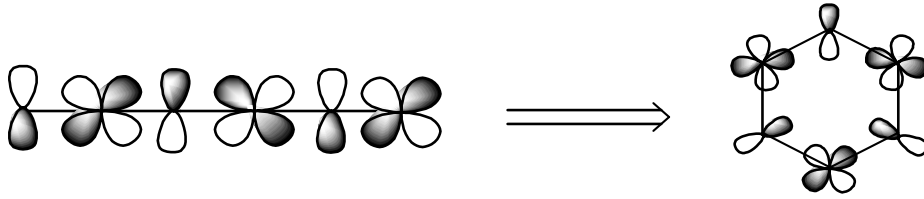
Halkalı fosfazenlerin en genel ifade edilişi $(\text{NPX}_2)_n$ biçimindedir. En çok bilinen ve ticari olarak mevcut olan trimer $[(\text{NPCl}_2)_3]$ ve tetramer $[(\text{NPCl}_2)_4]$ dir. Halkalı fosfazen kimyasında çalışmaların büyük bir kısmı bu iki bileşiğin tepkimeleri ve özellikleri ile ilgilidir. Bu bileşiklerin haricinde fluoro ve bromo fosfazen türevleri olmakla birlikte bunların üzerindeki çalışmalar çok daha azdır.

1.3. Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik yapıları

Fosfazenlerin moleküler yapıları hakkında çok sayıda çalışma olmakla birlikte bu bileşiklerin elektronik yapıları ile ilgili tartışmalar, deneysel ve teorik çalışmalar hala devam etmektedir [10]. Düz zincirli ve halkalı yapıdaki fosfazenler, fosfor ile azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan σ ve π bağı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu, sp^3 hibriti yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronunu diğer atomlar ile σ bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitallerinde bulunur. Azot atomları sp^2 hibriti yapar, bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ bağı yapmakta kullanır, diğer sp^2 hibrit orbitali üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur ve diğer bağ yapmamış tek elektronunu da p_z atomik orbitali üzerinde bulundurur.

Fosforun d orbitallerindeki bir elektron ile azot atomlarının p_z atomik orbitalleri üzerindeki elektronlar π bağlarını oluşturur. π bağlarının varlığı X-ışınları çalışmalarında fosfor-azot bağ uzunluklarının, (1,58Å), tek bağdan, (1,77Å) daha kısa bulunması ile de desteklenmiştir [11]. P-N bağı silioksanlardaki, $(R_2Si-O)_n$, Si-bağı ile izoelektroniktir ve çift bağ karakteri taşıdığı için kinetik olarak Si-O bağına göre daha dayanıklıdır [12]. Hekzaklorosiklotrifosfazen altı üyeli halkalı yapıdadır ve altı tane π elektronu vardır. Hückel kuralına uyar ve aromatik olması beklenir fakat benzendeki gibi bir aromatiklik yoktur. Benzende $p_\pi-p_\pi$ etkileşimi vardır ve atomik orbitallerinin uygun simetride örtüşmesi ile elektron delokalizasyonu sağlanır.

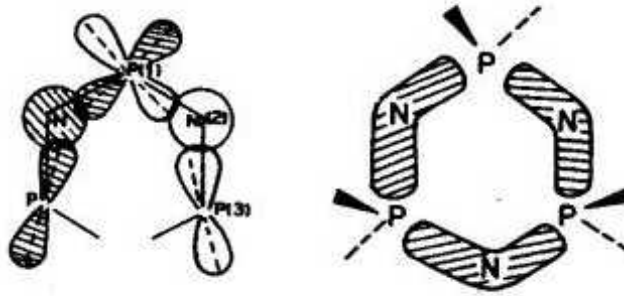
Fosfazenlerde ise, $d_\pi-P_\pi$ etkileşimi vardır ve altı üyeli trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için elektron delokalizasyonu yeterince sağlanamaz (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Fosfazen halkalarındaki $d_\pi-p_\pi$ örtüşmesi.

Bununla beraber sekiz üyeli oktaklorosiklotetrafosfazen halkasında atomik orbitallerin uygun simetride örtüştüğü halde yine benzendeki gibi aromatiklik söz konusu değildir. Fosfazenlerin elektronik yapılarını açıklamak için π bağı oluşumunda fosforun hangi d orbitalini yada orbitallerini kullandığı konusunda birçok teorik çalışma yapılmış ve hala devam etmektedir. Bu konuda ilk olarak Craig ve Paddock [13]. fosforların d_{xz} orbitalleri ile azot atomlarının p_z orbitallerinin fosfazenin halka düzleminde örtüştüklerini ve bu örtüşme sonucu $d_\pi-P_\pi$ sistemi oluşarak halkanın kararlılık kazandığını belirtmişlerdir. Dewar tarafından önerilen diğer bir teoriye göre ise [14], fosforun d_{xz} ve d_{yz} atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu ile ikisi birden azotun p_z orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluştururlar.

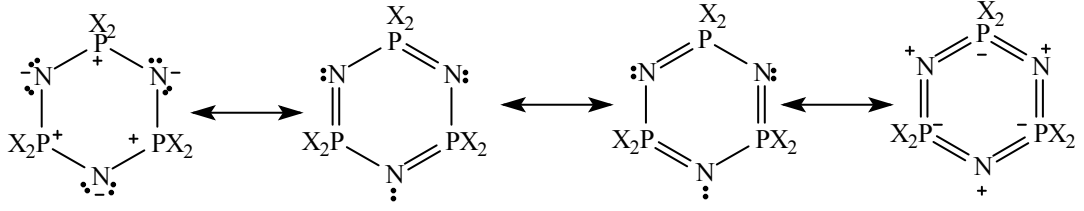
Dewar ayrıca, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektronları bulunduran sp^2 hibrit orbitallerinin, fosfor atomunun d_{xy} ve dx^2-y^2 orbitalleri ile örtüşmesi sonucu düzlem içinde π etkileşiminin olduğunu ve bütün bu etkileşimlerin sonucu fosfazen halkalarının ‘ada’ modelinde (Şekil 1.3.) olduğunu belirtmiştir. Bu modele göre, π bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olmuş, bunun sonucu fosfor üzerindeki π elektron yoğunluğu düşmüştür. Bu model deneysel [15] ve teorik [16] çalışmalar ile desteklenmiştir.



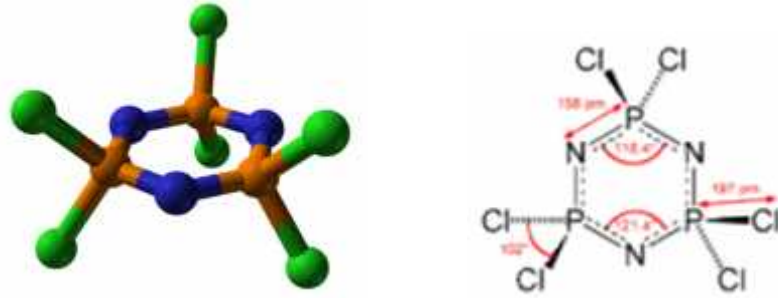
Şekil 1.3. Üç merkezli ada modeli

Ada modelinin haricinde fosfazen halkasında ki ikili bağların fosfor ve azot atomları arasındaki ‘Negatif hiper konjugasyon’ dan kaynaklandığını belirten çalışmalarda mevcuttur [17]. Fosforlara bağlı grupların elektronegativiteleri arttıkça bu bağ uzunlukları azalır. Fosforlar üzerinde farklı atomlar ya da gruplar var ise halkada farklı uzunlukta P-N bağlarına ve düzlemsellikten sapmış halka yapısına rastlamak mümkündür. 2,2-N₃P₃X₄Y₂ yapısındaki bir bileşikte süstitüentin (Y) σ veya π elektron salma özelliği X den büyük ise PY₂ ye yakın olan P-N bağı büyük, diğeri küçük ve X₂PNPNX₂ kısmı ise trimerin bağ uzunluğuna yakındır. Süstitüsyon reaksiyonlarında, özellikle aminofosfazenlerde, azot atomunun geometrisi düzlemsel ise dış PN bağ uzunluğu kabul edilen tek bağdan oldukça kısadır. Eğer dış azot atomu pirazol, imidizol gibi delokalize sistemin bir parçası ise fosfora π elektronu verilmesi söz konusu olmaz. Benzer şekilde aziridin türevlerinde azot atomunun geometrisi düzlemsellikten pramidal geometriye kaydığı için eşleşmiş elektronları fosfora oldukça uzak konumdadır, bunun sonucu elektron delokalizasyonu olmaz ve dış PN bağı önemli ölçüde uzar [18].

Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir (1,581Å). N-P-N ve P-N-P bağ açıları sırası ile, $118,4^{\circ}$ ve $121,4^{\circ}$, dış bağ açısı (Cl-P-Cl), $101,4^{\circ}$ dir. Halkanın rezonans formülleri Şekil 1.4.'de, açık yapısı Şekil 1.5.'de verilmiştir.



Şekil 1.4. Trimer halkasının rezonans formülleri.



Şekil 1.5. Trimerin yapısı

1.4. Fosfozenlerin Adlandırılması

Fosfazen bileşikleri 1965 yılından önce “fosfonitriller” olarak isimlendirilirdi. Bu isimlendirmeye göre $N_3P_3Cl_6$ bileşiği fosfonitrilik trimer, $N_4P_4Cl_8$ bileşiği ise fosfonitriliktetramer olarak isimlendirilirdi. 1965 yılında Shaw tarafından fosfazen olarak isimlendirilmesi önerilmiştir. Halkalı $(NPX_2)_n$ genel formülündeki bileşikler siklofosfazenler olarak adlandırılır. Tekrar eden birim sayısı ‘siklo’ ön ekinden sonra tri, tetra, vb. ilave edilerek belirtilir. Örneğin $N_3P_3Cl_6$ bileşiği siklotrifosfazen veya heksaklorosiklotrifosfazen, $N_4P_4Cl_8$ bileşiği ise siklotetrafosfazen veya oktaklorosiklotetrafosfazen olarak adlandırılır. Polimerik yapıdaki $(NPCl_2)_n$ bileşiği polidiklorofosfazen olarak isimlendirilir.

Monomerik düz zincirli fosfazenler monofosfazenler ya da fosfiniminler olarak adlandırılır. Örneğin $(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}=\text{PCl}_3$ bileşiği N-trimetilsilil-p-triklorofosfaranimin olarak isimlendirilir.

IUPAC kurallarına göre isimlendirmede atomların numaralandırılmasına azot atomlarından başlanılır. Bu sisteme göre $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ bileşiği 2,2,4,4,6,6-hekzakloro-2,2,4,4,6,6-hekzahidro-1,3,5,2,4,6-triazatrifosforin olarak isimlendirilir.

Fosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarının kaç bağ yaptığını belirtmek için sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra bileşikteki fosfor atomunun numarasını ve fosfor atomunun yaptığı bağ sayısını göstermek üzere ‘ $n\lambda^m$ ’ ifadesi yazılmakta, ardından fosfaza terim eklenmekte ve çift bağın sayısı latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilmektedir. Bu sisteme göre $(\text{NPCl}_2)_3$ bileşiği 2,2,4,4,6,6-Hekzakloro- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$ – trifosfazatrien olarak okunur.

Sübstitüe fosfazenlerin isimlendirilmesinde de farklı yöntemler kullanılır. Halka atomları fosfordan veya azottan başlanılarak (azottan başlanması tercih edilir) numaralandırılır. Sübstitüentlerin yerleri buna göre belirlenir. Halkadaki klor atomlarından yalnız biri sübstitüe olmuş ise numaralandırmaya klor atomunun bağlı olduğu fosfor atomundan veya bu fosfor atomunun bağlı olduğu halka azotundan başlanır. İkinci bir klor atomunun sübstitüe olması durumunda ikinci sübstitüent aynı fosfor atomuna veya başka bir fosfor atomuna bağlanabilir. Bu durumda hem bağlanma izomerliği hemde geometrik izomerlik ortaya çıkar. Bu izomerlerin bir birinden farklı olduklarının belirtilmesi için; sübstitüentler aynı fosfor atomu üzerinde ise ‘geminal’, farklı fosfor atomu üzerinde ise ‘nongeminal’ ön ekleri getirilir. Nongeminal izomerlerde sübstitüentler düzlem fosfazen halkasının aynı tarafında ise ‘cis’, farklı taraflarında ise ‘trans’ ön ekleri getirilerek italik olarak yazılır. Şekil 1.6. da $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{CH}_3)_2$ için isimlendirilmeler verilmiştir.

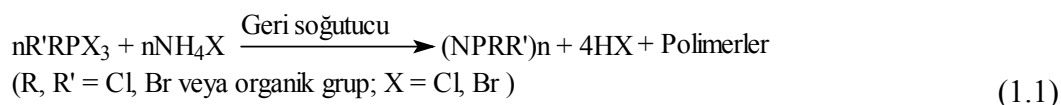
2,2-dimetil-4,4,6,6-tetrakloro-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ – trifosfazatrien <i>gem</i> -2,2-dimetil-2,4,6,6-tetrakloro-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ – trifosfazatrien	<i>nongem</i> -2,4-dimetil-2,4,6,6-tetrakloro-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ – trifosfazatrien <i>cis</i> -2,4-dimetil-2,4,6,6-tetrakloro-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ – trifosfazatrien	<i>Nongem</i> -2,4-dimetil-2,4,6,6-tetrakloro-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ – trifosfazatrien <i>trans</i> -2,4-dimetil-2,4,6,6-tetrakloro-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ – trifosfazatrien

Şekil 1.6. Fozfozenlerin isimlendirilmesi

Ayrıca birden fazla fonksiyonel grup içeren süstitüentler için, fonksiyonel grupların aynı fosfor atomuna bağlanması durumunda “spiro”, farklı fosfor atomuna bağlanması durumunda ise “ansa” ekleri italik olarak ismin baş tarafına yazılır.

1.5. Fosfazenlerin Sentezi

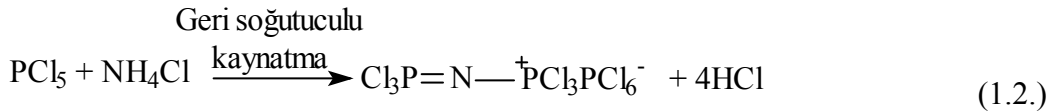
Fosfazenler, fosforun PX_3 ve PX_5 gibi halojen bileşikleri ile amonyum halojenürlerin simetrik tetrakloroetan (s-TCE) yada klorbenzen gibi yüksek kaynama noktasına sahip organik bir çözücü ortamındaki reaksiyonlarından sentezlenir (Eşitlik 1.1).



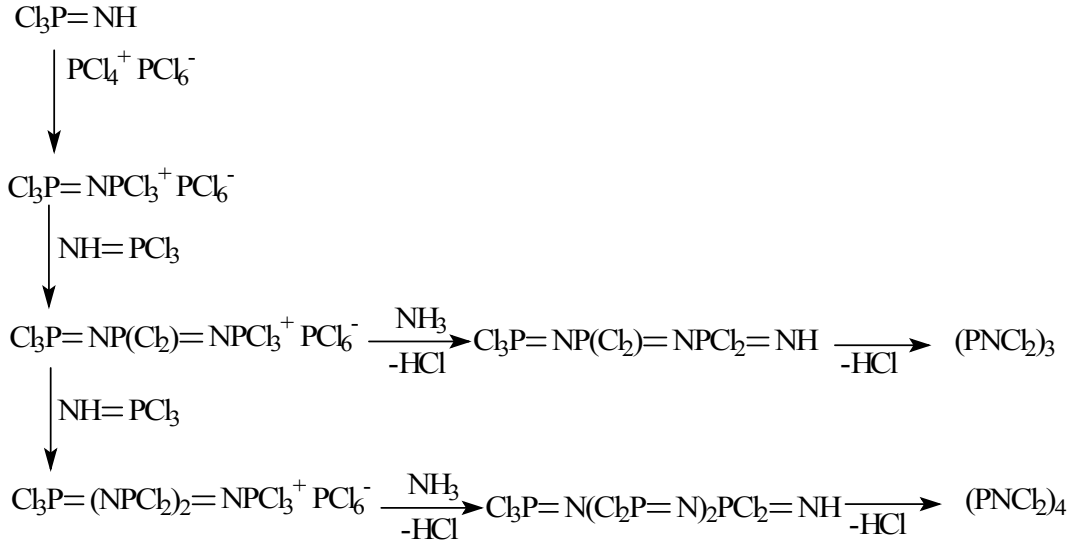
Fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu oldukça karmaşıktır ve bu konuda oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Genel olarak reaksiyon sonucunda % 95 civarı halkalı bileşikler, %5 civarı da düz zincirli bileşikler oluşur.

Halkalı bileşikler 2/3 oranında (NPCl₂)_{3,4}, 1/3 oranında diğer oligomerler den oluşur. Halkalı ve düz zincirli polimerik yapıdaki bileşikler, petrol eterindeki çözünürlük farklarından yararlanılarak ayrılır. Halkalı bileşiklerin, (PNCl₂)₍₃₋₈₎ birbirinden ayrılması, fraksiyonlu kristallendirme, fraksiyonlu destilasyon ve sülfirik asit ekstraksiyonu ile yapılabilir. Halkalı bileşiklerin oranını veya istenilen türün oranını artırmak amacı ile birçok çalışma yapılmış fakat önemli bir mesafe alınamamıştır. Reaksiyon mekanizması net olarak bilinmemektedir. Aynı reaksiyon şartları kullanılmasına rağmen farklı deneylerde farklı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde bu bileşiklerin sentezi ile ilgili detaylı çalışmalar vardır ve bunların büyük bir kısmı patentlidir. Genel olarak reaksiyon ürünlerinin verimi reaktantların özelliğine, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlıdır [1].

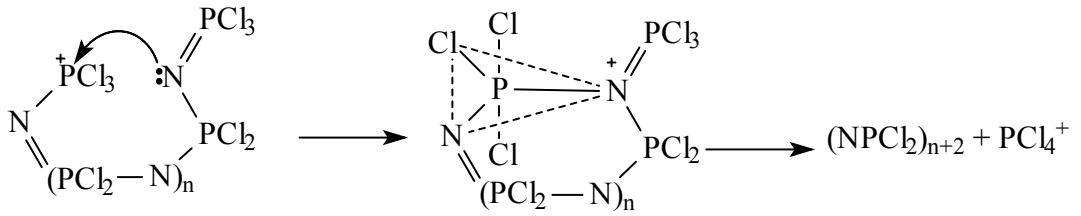
Halkalı fosfazen sentezi için en uygun çözücü s-TCE dir. Bu çözücünün zehirli olması ve parçalanarak HCl çıkması sonucu bir miktar çözücünün kaybolması gibi dezavantajları vardır. S-TCE'in diğer bir sakıncası, çözücü saflaştırılıp ikinci defa kullanıldığında (NPCl₂)₄ ve daha büyük halkalı bileşiklerin veriminin azalmasıdır. Reaksiyonun iki basamakta gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Reaksiyon sırasında ilk basamakta Cl₃PNPCl₃⁺PCl₆⁻ oluşur (Eşitlik 1.2.)



Çözeltinin ısıtılması ile birlikte PCl₅ çözünerek PCl₄⁺PCl₆⁻ iyonik formu oluşur ve PCl₄⁺ bu basamakta en aktif türdür. Reaksiyonun aşağıdaki gibi bir mekanizma izlediği kabul edilir.

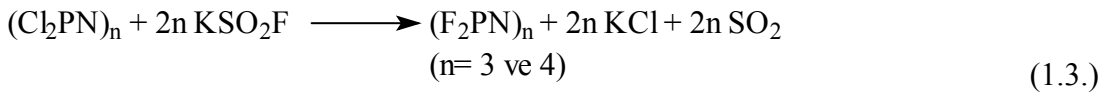


Şekil 1.7. Halkalı ve düz zincirli klorofosfazenlerin oluşum mekanizması



Şekil 1.8. Fosfozenlerin halkalaşma mekanizması

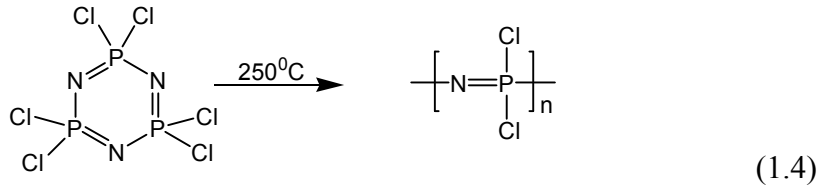
Bromosiklofosfazenler, PBr_5 ile NH_4Br 'ün reaksiyonundan sentezlenir. PBr_3 'ün ortama ilave edilmesi $(\text{NPBr}_2)_3, 4$ türlerinin verimini artırır. Florosiklofosfazenler fosforpentahalojenürler ile amonyumflorürün reaksiyonundan veya klorofosfazenlerin susuz sodyumflorür ile florlanması ile elde edilemez. Florofosfazenler ilk olarak başarılı bir şekilde potasyumflorosülfid ile klorofosfazenlerin reaksiyonundan elde edilmiştir [19]. (Eşitlik 1.3.)



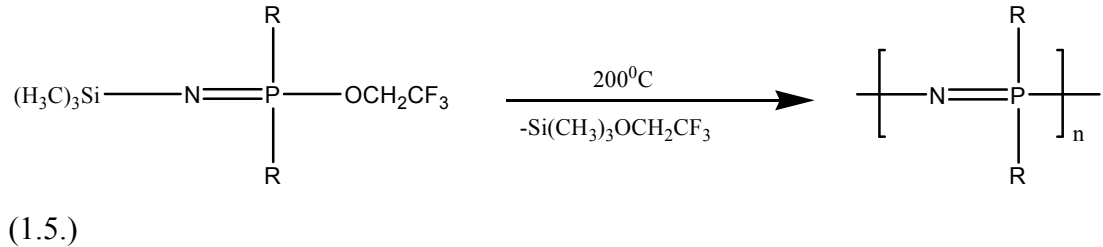
Bu metot geliştirilerek potasyumflorür ile sülfürdioksitin $90-120^\circ\text{C}$ taki reaksiyonundan florofosfazenler elde edilmiştir [20].

Florofosfazenler ayrıca klorofosfazenlerin sodyumflorür veya gümüşflorür ile florlanması ile de sentezlendiği belirtilmiştir [19]. İyodosiklofosfazenlerin sentezi henüz gerçekleştirilememiştir [21].

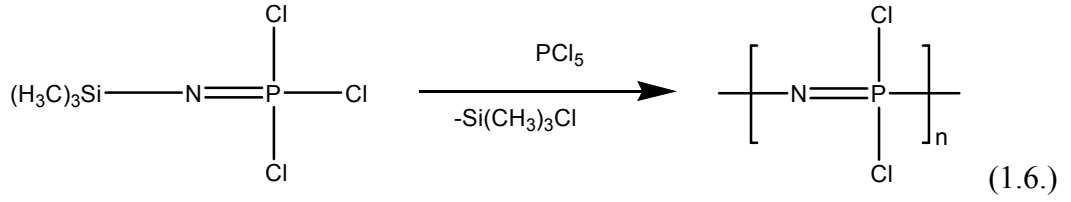
Polifosfazenlerin genel sentez yöntemi, heksaklorotrifosfazen'in termal olarak halka açılması yolu ile polidiklorofosfazen eldesidir. Bu yöntem Allcock ve Kugel tarafından 1965 yılında geliştirilmiştir [9]. Trimerin çok saf olması ve tepkime şartlarının iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu şartların sağlanamadığı zaman çapraz bağlı polidiklorofosfazen elde edildiği bildirilmiştir. Bu durumda organik çözücülerde çözünmeyen inorganik bir kauçuk olduğu bildirilmiştir. Tepkime ortamında bulunabilecek %0,1 oranında su da çapraz bağlayıcı veya inhibitör olarak etki gösterir. Bu yöntem Eşitlik 1.4.'de verilmiştir.



Diğer bir yöntem Eşitlik 1.5.'de gösterilen, polimerleşebilen organik guruplar bulunduran fosfazenlerin kondenzasyon yolu ile polimerleşmesidir [1].

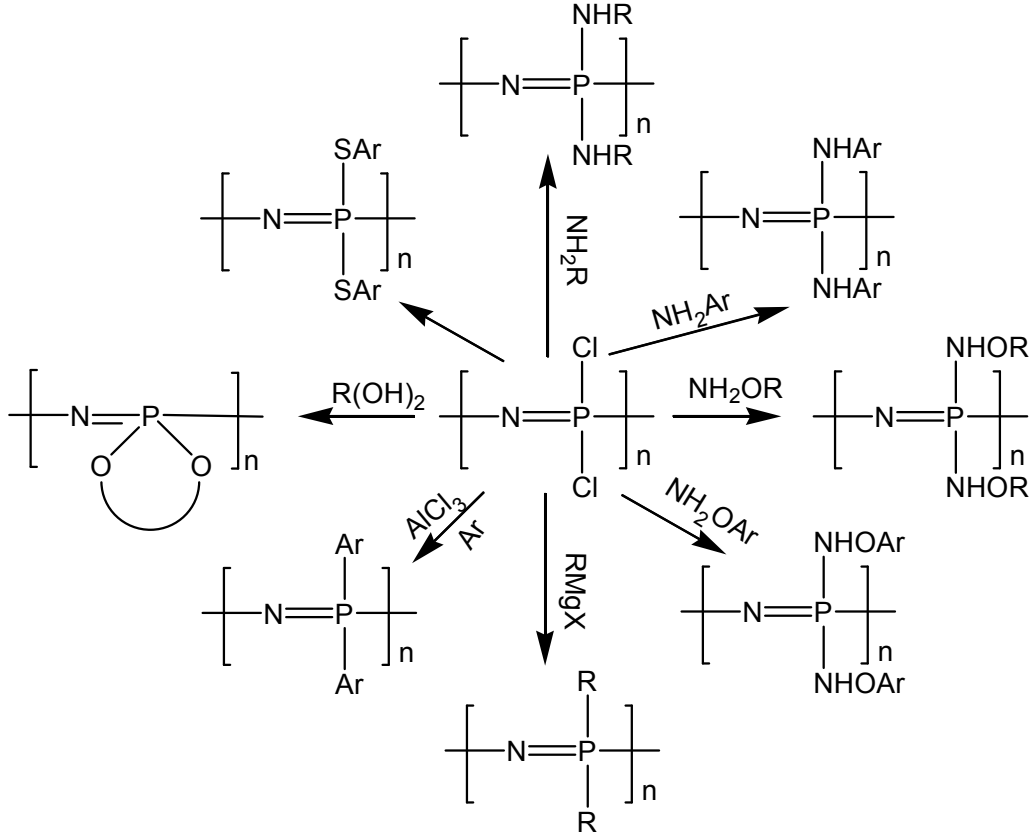


Elde edilecek polimerin zincir uzunluğunun kontrol edilmesi gereken uygulamalarda kullanılabilir bir yöntem ise canlı katyonik polimerizasyondur [1]. Bu yöntemle, katı halde ya da çözeltide oda sıcaklığında polidiklorofosfazen veya poli-alkil veya aril fosfazen sentezlenebilmektedir. Ayrıca monomer-başlatıcı oranına bağlı olarak polimerin molekül kütlesinin kontrol edilebilmesi de mümkündür. Bu yöntem Eşitlik 1.6.'da verilmiştir.



Saf olarak elde edilebilir olması ile polimer verimi yüksek olan N-diklorofosfinil-P-triklorofosfazen'in çözücü ortamında kondenzasyon tepkimesi ile polidiklorofosfazen sentezlenebildiği bildirilmektedir [1].

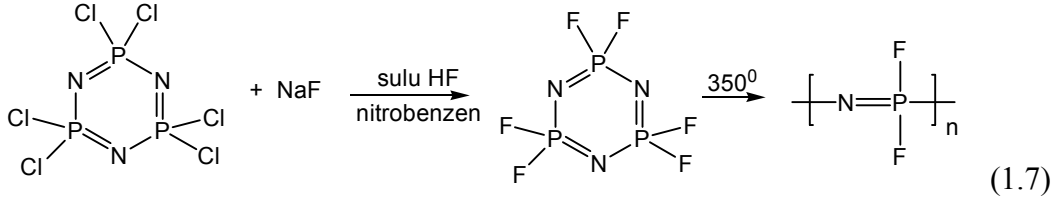
Polidiklorofosfazenden yola çıkılarak hazırlanabilecek yeni bileşikler Şekil 1.9.'da özetlenmiştir. Bunların yanında, fosfazen halkası merkezli yıldız kopolimerler, organik veya inorganik polimerlerle kopolimerleri, organik polimerlere asılı halde bağlanabilen fosfazenler de elde edilebilmektedir [1].



Şekil 1.9. Polidiklorofosfazen'den elde edilebilecek bazı polifosfazenler

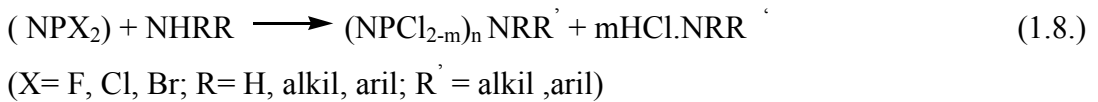
Tamamen süstitüe olmuş trimer halkalı fosfazenin azot atomunu kullanarak iki fosfazen halkasının birbirine organik arabirimler ile bağlanmış bileşiklerin de izole edilmiş olduğu değerdendirilirse bu yolla azot atomundan ilerleyen yeni fosfazen türevlerinin sentezlenmesi mümkün görülmektedir [1].

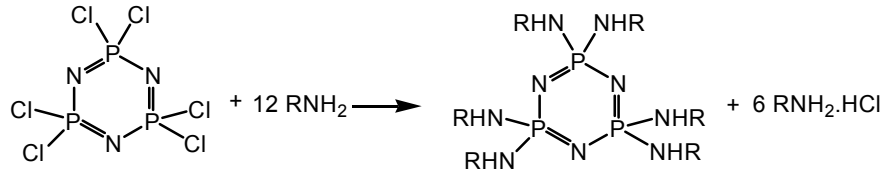
Polimerleşme derecesi yüksek polifosfazen elde edilmek istenirse polidiflorofosfazen kullanılması gerekmektedir. Bunun sebebi elektronegatif flor atomudur, flor atomu sayesinde fosfazen bağı kararlı hale gelerek organometalik bileşiklerin -P=N- bağına parçalaması engellenmiş olur. Yine de polidiklorofosfazen kullanılarak yüksek polimerleşme derecesine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Polidiflorofosfazen sentezi Eşitlik 1.7.'de gösterilmiştir.



1.6. Fosfozenlerin Reaksiyonları

Primer ve sekonder aminlerin halofosfazenler ile reaksiyonundan hidrohalojenür asiti (HX) çıkması sonucu aminofosfazenler oluşur (Eşitlik 1.8.). Çıkan HX genel olarak aminin bir mol fazlası veya trietilamin veya pridin gibi bir amin kullanarak tutulur. Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur. Halkalı fosfazenlerin aminolizi Şekil 1.10.'da gösterilmiştir.

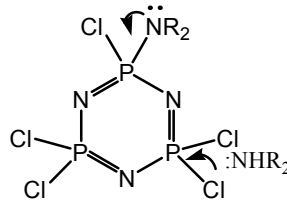




Şekil 1.10. Halkalı fosfazen aminolizi

Birçok aminosiklofosfazen türevi, kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler. Bazık özellik gösterirler. Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları dietiler, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. Sulu ortamda çıkış maddesinin veya ürünlerin hidroliz olma ihtimali yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır.

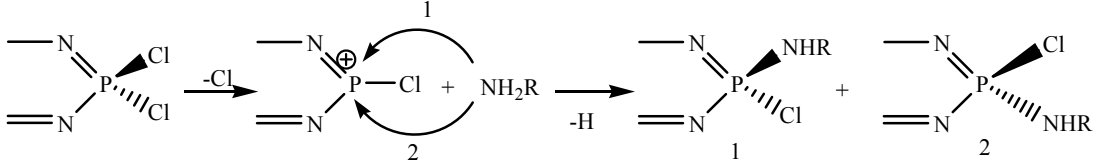
Aminler ile halojenlerin değişimi geminal veya nongeminal yoldan olabilir. Değişimin hangi yolu izleyeceği, aminlerin elektron salma gücüne, sterikliğine ve çözücüye bağlıdır. Eğer geminal ve nongeminal izomer dağılımı var ise, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, (PClR) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir (Şekil 1.11). Bu durumda nongeminal ürün baskın ya da tamamen oluşur.



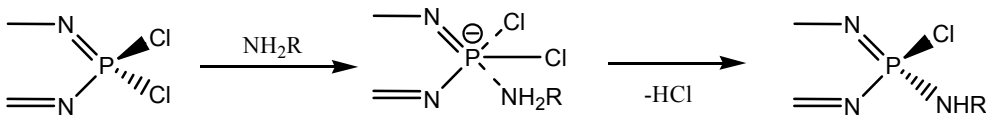
Şekil 1.11. Aminoliz reaksiyonlarında nongeminal değişim

Fosfazenlerin aminoliz tepkimeleri genel olarak unimoleküler (S_N1) ve bimoleküler (S_N2) mekanizmaları üzerinden gerçekleşir. Bu mekanizmalarının hangisinin etkin olduğu çözücüye, nükleofilin elektronik ve sterik etkisine bağlıdır. Bir tepkimede mekanizmalardan biri veya ikisi birden etkin olabilmektedir.

S_N1 mekanizması üzerinden yürüyen tepkimede klorür iyonunun ayrılmasından sonra fosfor atomu trigonal bipiramidal geometriye sahip olur. Sonraki basamakta fosfor katyonu üzerine amin in saldırmasıyla süstitüsyon gerçekleşir. Bu reaksiyon mekanizması Şekil 1.12.' de gösterilmiştir.

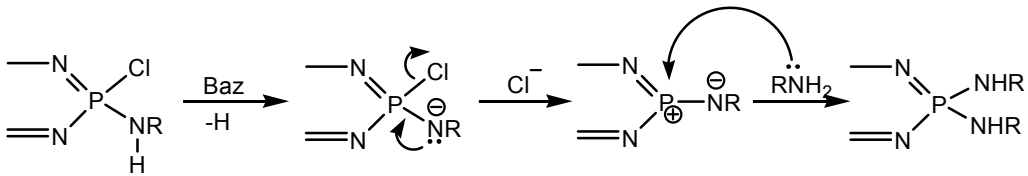


Şekil 1.12. S_N1 Mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu



Şekil 1.13. S_N2 mekanizması üzerinden aminoliz reaksiyonu

İkinci amin bağlanırken geminal izomer oluşumu S_N1 mekanizması üzerinden, non-geminal izomer oluşumu ise S_N2 mekanizması üzerinden yürür. Geminal izomer oluşumunda, baz aminofosfazenden bir proton yakalar, reaksiyon klor iyonunun ayrılması ile devam eder. Oluşan fosforimin bileşiğine amin etkisi ile geminal izomer oluşur (Şekil 1.14.).



Şekil 1.14. Aminoliz reaksiyonunda geminal izomer oluşumu

Yapılan çalışmalarda hız eşitlikleri elde edilmiş ve bu eşitliklerden yararlanılarak geminal izomer oluşumunun aminin cinsine, derişimine, çözücüye ve kullanılan bazın derişimine de bağlı olduğu belirtilmiştir [22].

Sterik engelliliği az olan primer aminler uygun şartlar sağlandığında trimerin halojen atomlarının tamamıyla yer değiştirebilirler.

Dallanmış alkil aminler, yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (toluen, vs.), kaynama sıcaklığındaki tepkimelerde tamamen süstitüe olabilmektedir.

Daha düşük sıcaklıklardaki tepkimelerde ise ancak kısmen süstitüe bileşikler elde edilebilmektedir. Aromatik aminlerin nükleofilik gücü alifatik aminlere göre kısmen daha az olduğu için bu aminlerle halojen atomlarının tamamının süstitüe olması için daha etkin şartlar gerekmektedir.

Trimerin dietilamin gibi sekonder aminlerle tepkimesi koşullara bağlı olarak mono-, di-, tri-, tetra-, ve hekza- süstitüe fosfazenler oluşabilmektedir. Ancak penta-süstitüe bileşiğin izole edilemediği belirtilmiştir.

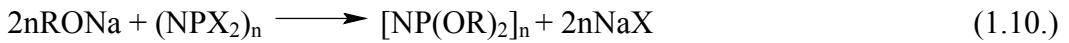
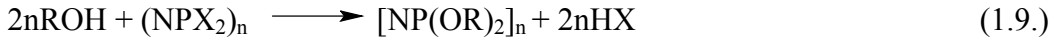
Aminoliz reaksiyonlarında süstitüsyon sonucu açığa çıkan halojenür asitlerinin tutulması gerekmektedir. Bu amaçla aminin aşırısı ya da trietilamin gibi tersiyer bir baz kullanılır. Her iki durumda da halojenür asitleri amin tuzları şeklinde çöker. Eğer tepkimede kısmi süstitüe türevler elde edilmek isteniyorsa bu durumda tersiyer bir aminin tuz tutucu olarak kullanılması tercih edilmelidir. Aminin aşırısının kullanıldığı durumda istenmeyen başka ürünler oluşabilmektedir. Çok az durumda, özellikle nükleofilin zayıf baz olması halinde HCl uzaklaştırmak için trietilamin kullanılır.

Aminoliz reaksiyonlarında kullanılan çözücüler, sıvı aminler, kloroform, ksilen, toluen ya da benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter ya da tetrahidrofuran gibi eterler ve benzen-su gibi heterofaz sistemlerdir. İdeal olarak reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünmeden kaldığı ama amino fosfazenin çözüldüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Genellikle çözücünün kaynama noktası ve polaritesi esas alınarak seçim yapılır. Çünkü farklı çözücülerde tepkimeler farklı mekanizmalar üzerinden yürüyebilmekte ve değişik ürünler oluşabilmektedir.

1.6.1. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile reaksiyonları fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyon türlerinden birisidir.

Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal kararlılığa sahiptir. Alkoksi ve ariloksi fosfazen türevleri siklohalofosfazenlerin organik bir çözücünde, (i) alkol veya fenollerin pridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileştirilmesinden, (ii) alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenir [23]. Sodyum tuzları farklı yöntemlerle (alkol veya fenol sodyumhidrür ile reaksiyona sokularak, yada reaksiyon ortamına susuz sodyum karbonat ilave edilerek) hazırlanabilir.(Eşitlik 1.9, 1.10.)

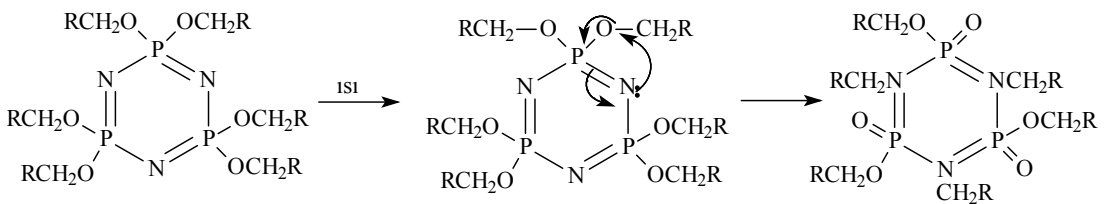


Dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre çok daha kolay reaksiyon verir. Örneğin, trimer, tetramer veya poli(dikloro)fosfazen ile metoksit, etoksit ve n-propoksit çok kolay reaksiyon verirken, fenoksit ile oldukça etkin şartlarda reaksiyon verir. Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Bunlar, dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofuran, pridin vb., veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası da olabilir. Fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için oldukça kuru ortam gereklidir. Bu açıdan özellikle tetrahidrofuran, diokzan gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler iyice kurutulmalıdır. Çözücülerin seçimindeki diğer önemli noktalar çözücünün polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Genellikle çözücünün alkoksit veya ariloksiti çözmesi ve oluşan tuzları çözmemesi istenir. Eterler bu amaç için uygun çözücülerdir. Ayrıca çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerindeki etkilidir.

Bu etki reaksiyona göre değişir. Fakat polar çözücüler alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonizasyonunu kolaylaştırdığı için reaksiyon hızını artırır

Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı polifosfazen sentezi hariç bir çok reaksiyonda HCl tutucu bir baz reaksiyon başlatılmadan ortama ilave edilmelidir. Reaksiyon sırasında oluşan NaCl ortamdaki kolayca uzaklaştırılabilir. Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları eter veya tetrahidrofuran çözeltilerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan reaksiyonların olduğu durumlarda pek uygun değildir. Bu durumda en yumuşak şartlar, tuz tutucu olarak sodyum karbonat, pridin ve trietilamin kullanılarak sağlanabilmektedir. Kullanılan bazlar bazı durumlarda alkollerin veya fenollerin iyonlaşmasını katalizleyebilir. Sodyum karbonat çok yavaş yürüten bazı fenoliz reaksiyonlarında HCl tutucu olarak kullanışlı olabilmektedir.

Alkoksit fosfazen türevleri yalnız başlarına yada bir alkil halejenür varlığında ısıtıldıklarında molekül içi göçme reaksiyonları sonucu okzosiklofosfazenlere dönüşürler [24]. Bu reaksiyonların, halka azotunun alkoksit grubunun α karbonuna molekül içi veya moleküller arası etkisi ile oluştuğuna inanılmaktadır (Şekil 1.15.).



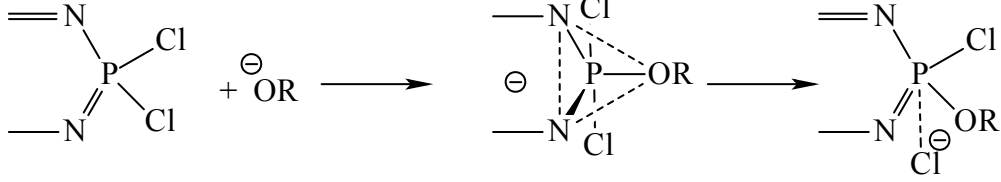
Şekil 1.15. Alkoksit ve ariloksit fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları.

OR grubunun metoksi ve etoksi olduğu durumda bu reaksiyonlar oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu tür reaksiyonların oldukça düşük sıcaklıklarda yapılması gerekmektedir.

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

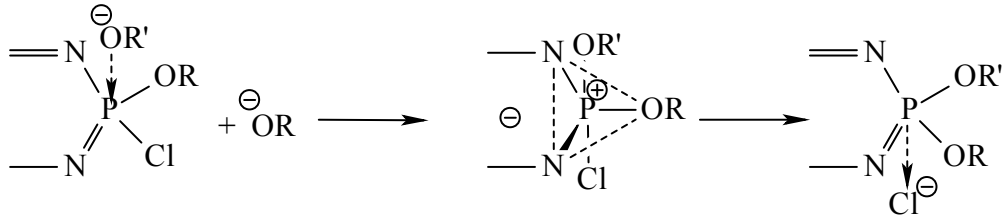
- 1) Halofosfazen ile alkol veya fenolün reaksiyonunda ortamda bir baz yok ise, reaksiyon yavaştır ve süstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri verir. Alkoksit veya fenoksit ile birlikte kuvvetli bir bazın bulunduğu reaksiyonlar ise hızlıdır. Bu durum reaksiyon sırasında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksitlerin olduğunu gösterir. Reaktif türün EtONa değil, EtO^- olduğu, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2$ in sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında tespit edilmiştir [23].
- 2) Etoksit iyonuna iyonlaşma polar çözücülerde daha hızlı olmakta ve bu da süstitüsyon hızını artırmaktadır.
- 3) Süstitüsyon derecesi ve mekanizması nükleofilin sterik karakterine bağlıdır ve dallanmış türlerin süstitüsyonu zor gerçekleşir. Bu yüzden fenoksitlerin süstitüsyonu genellikle *nongeminal* yoldan gerçekleşir.
- 4) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde fosfora elektron verilmesi ile Cl-P-OR biriminin aktifliğinin Cl-P-Cl biriminin aktifliğine altına düşürülmesi sonucu *nongeminal* değişim mekanizmasının gözlenmesi de mümkündür. Spirosiklofosfazenlerin oluşumunda geminal halkalaşma, fosforda beş, altı veya yedi üyeli halkalar olduğu zaman kolayca olur. Bu durum geminal süstitüsyonda sterik etkiler hariç, elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir.
- 5) Hekzaklorosiklotrifosfazen'de klorlar butoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde, reaksiyon hızı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBu}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBu})_3$ sırasında artarken, aktivasyon enerjileri sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde artar. Hızdaki bu azalma bütoksi gruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, $\text{S}_{\text{N}}1$ tipi mekanizmayı olanaksızlaştırır. Çünkü elektron sunulması P-Cl bağının iyonlaşmasını kolaylaştırır ve bunun sonucu hız artar.

6) Eğer reaksiyon S_N2 tipi mekanizmadan yürür ise geçiş haline ulaşmak için iki yol vardır. Birinci yolda (Şekil 1.16.) nükleofil halka düzleminde fosfazen halkasına saldırır



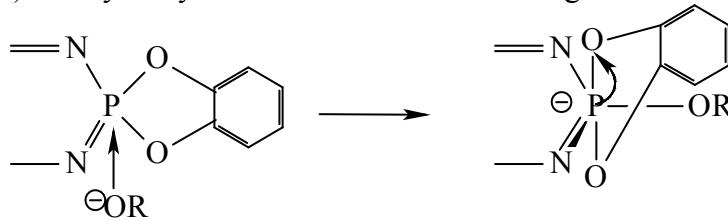
Şekil 1.16. Halka düzleminde nükleofil saldırısı

Konfigrasyonun inversiyonu ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Bütoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması mekanizmanın bu tip olduğuna kanıt olarak gösterilebilir. İkinci ve daha mantıklı diğer bir yolda ise, trigonal bipramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyon ulaşmasıdır (Şekil 1.17.). Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak OH⁻ yada MeO⁻ gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir.



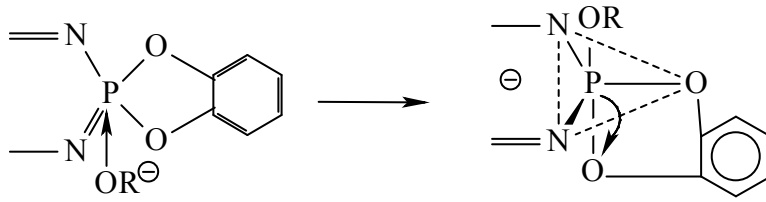
Şekil 1.17. Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu

RO⁻ tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-O-Ph birimini aksiyel pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelmeyebilir (Şekil 1.18.) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



Şekil 1.18. OR⁻ grubunun aksiyel bağlanması

HO⁻ ve RO⁻ tarafından fosforda beş üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstituent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum beş üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları bulunmasının kolaylığını gösterir (Şekil 1.19.). Böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak 90-95⁰ olur. Bundan dolayı geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş üyeli halkanın varlığı ile düşer ve reaksiyon hızı artar. RO⁻ tarafından yapılan saldırının, OH⁻ tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür. Yani bir S_N2 mekanizmasıdır. OH⁻ ve RO⁻ arasındaki farklar R grubunun yüksek polarizlenebilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.



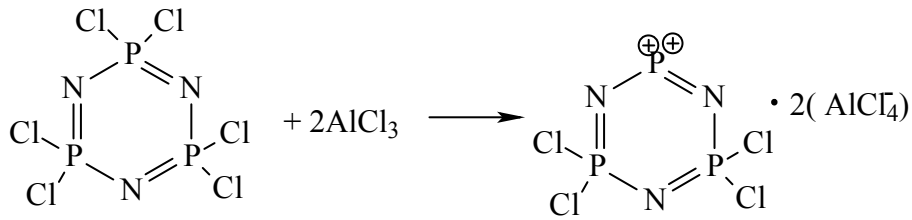
Şekil 1.19. OR⁻ grubunun ekvatoryal bağlanması

1.6.2. Friedel-Craft Reaksiyonları

Halosiklofosfazenler alüminyum klorür varlığında arillenebilirler. Literatürde bu yöntemle alkilleme reaksiyonları belirtilmemiştir [23] İlk fenil bileşiği (2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen), heksaklorosiklotri fosfazen, alüminyum klorür ile benzende kaynatılarak elde edilmiştir [25].

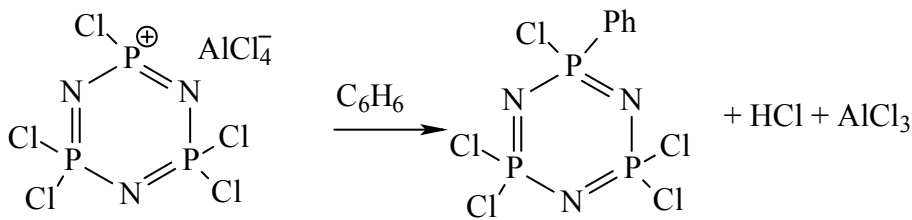
Friedel-Crafts reaksiyonlarının [N₃P₃Cl₅]⁺ [AlCl₄]⁻ iyonik kompleks oluşumunu takip eden fosfazyum katyonu tarafından aromatik moleküle elektrofilik bağlanma sonucu olduğu sanılmaktadır. (NPCl₂)₃ ün arilasyonu sırasında mono-, tris- ve pentakis türevlerinin oluşmaması, sübstitüsyonun geminal yoldan yürümesi, geminal difenil ve tetrafenil türevlerinin arilasyonun da hızın ve verimin azalması, dimetilamin gruplarının aril gruplarını aynı fosfora yönlendirmesi ile açıklanabilir. PClPh grubundaki fenil, heterolitik P-Cl kırılmasında PCl₂ grubundan daha etkindir. Bu fenil grubundan elektron verilmesi P-Cl bağından klorun ayrılmasını kolaylaştırır.

Dimetilamino türevleri ile yapılan çalışmalarda da fenil gruplarının nongeminal bağlanması, benzer şekilde tolil gruplarında nongeminal bağlanması da bu şekilde açıklanabilir. Ayrıca elektron çekici etkisi olan p-klorofenil ile yapılan reaksiyonlarda mono(p-klorofenil)pentaklorosiklo-fosfazen bileşiğinin oluşması da bu etkiyi açıklar. Aliminyumklorür bu reaksiyonların temel bileşenidir. Katalizör, fosfazenden klor iyonunun ayrılmasını kolaylaştırarak elektrofilik birim oluşmasını sağlar. Aliminyumklorürün etki mekanizması ile ilgili farklı araştırmacılar tarafından iki açıklama getirilmiştir. Birincisine göre, çift iyonize olmuş fosfazenyum yapısı reaktif ara üründür (Şekil 1.20.).



Şekil 1.20. Çift iyonize olmuş fosfazenyum oluşumu

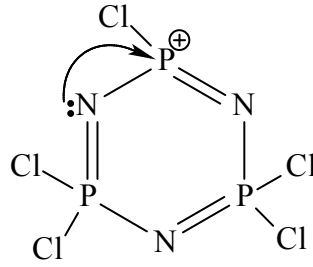
Buna $N_3P_3Cl_4 \cdot 2AlCl_4$ kompleks yapısının izole edilmesi kanıt olarak gösterilmektedir. Diğerine göre ise, yalnızca bir klor iyonu ayrılarak (+1) yüklü fosfazenyum iyonu oluşarak aromatik moleküle etki eder ve HCl ile $AlCl_3$ oluşur (Şekil 1.21.).



Şekil 1.21. Fosfazenyum tuzundan fenil bileşiğinin oluşumu

(+1) yüklü fosfazenyum tipindeki ara ürünlerin varlığı, klorofosfazenlerin polimerizasyonu sırasında ara ürün olan benzer türlerin varlığı içinde önemli bir kanıt oluşturur. Reaksiyonların yavaş olması, fosfazenyum katyonunun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteristiği ile ilgilidir.

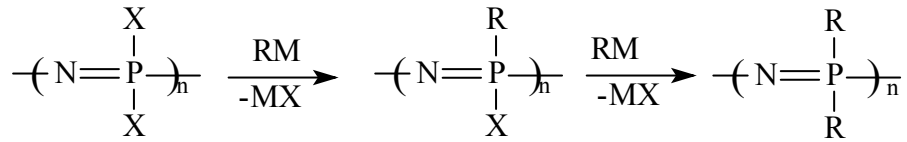
Bunun yanında fosfazenyum kationunun elektrofilliği, fosfazen halkasındaki azot atomlarının bağ yapmamış elektronlarının etkisi ile (+) yükün dağılması da etkilidir (Şekil 1.22.).



Şekil 1.22. Azot atomunun bağ yapmamış elektronlarının etkisi

1.7. Fosfazenlerin Organometalik Bileşikleri

Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonları otuz yıldan beri detaylı olarak çalışılmaktadır. Grignard veya organolityum bileşikleri ile reaksiyonları genel olarak Şekil 1.23.'deki gibi gösterilebilir.

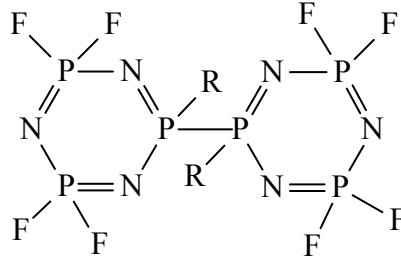


Şekil 1.23. Fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonlarının genel gösterimi

Bu tür reaksiyonlar oldukça karmaşıktır. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının yanında metal halojen değişim reaksiyonları, organik yan grupların proton yakalaması ve halka açılması gibi yan reaksiyonlarda olur. Bunlardan hangisinin oluşacağı organometalik bileşiğe, fosfazen türüne ve kullanılan çözücüyeye bağlıdır. Floro-, kloro- ve bromo fosfazenler Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında oldukça farklı davranış gösterirler. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6$ bileşiğinin Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarında halkalı yapıda bileşikler izole edilememiştir [23]. Fosfazen halkalarının Grignard bileşiklerine karşı dayanıklılığı $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$ şeklindedir. Florofosfazenlerin reaksiyonları, kloro ve bromo fosfazenlerin reaksiyonlarından oldukça farklıdır.

Bu tür reaksiyonlarda en fazla bir ve iki flor atomunun yer değiştirdiği turevler olur. Diğer florların bu metot ile değişimi oldukça zordur. Ancak arillityum ve Friedel-Craft reaksiyonlarının beraber yapılması ile en fazla dört flor atomunun yer değiştirmesi mümkün olmuştur [26].

Bu reaksiyonlarda baskın olarak *nongeminal* yoldan değişim gerçekteşir ve *cis* izomer daha çok olur. Reaksiyon sırasında çok az miktarda da geminal bileşik olduğu belirtilmiştir [27]. Florofosfazenlerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonları çok daha karmaşıktır ve bu reaksiyonlarda bisiklik yapıda bileşikler olur (şekil 1.24.).



şekil 1.24. Bisiklik florofosfazen turevi

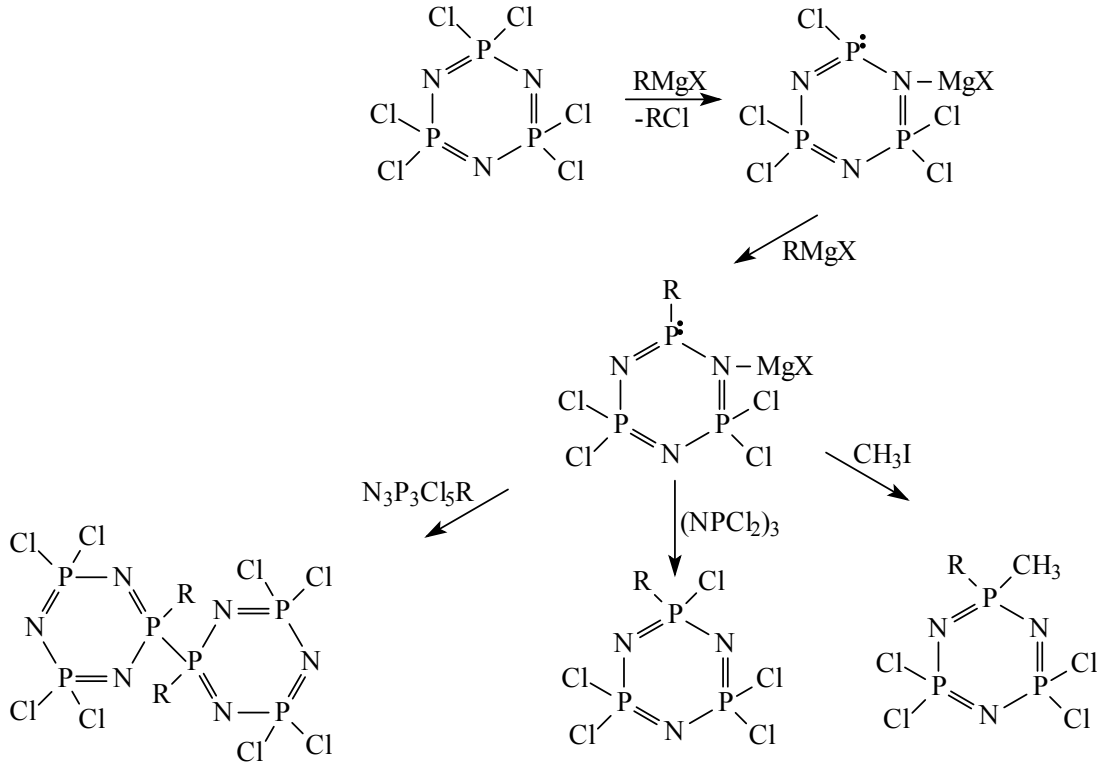
Alkylityum bileşikleri ile florofosfazenlerin reaksiyonlarında büyük oranda yalnızca bir flor atomu yer değiştirir. Metil- ve n-bütillityum reaksiyonlarında çok az miktarda *geminal* pozisyonda iki flor atomunun yer değiştirmiş olduğu bileşiğin olduğu belirtilmiştir [28].

Metil- ve n-bütillityum bileşiklerinin reaksiyonlarında fosfazene bağlanmış olan grubun α pozisyonundan proton yakalanması sonucu bozunma reaksiyonları olur. Halkalı klorofosfazenler grignard bileşikleri ile florofosfazenler de olduğu gibi halka açılması, metal halojen değişimi, halka daralması gibi oldukça farklı reaksiyonlar verir. Hangi reaksiyonun olacağı aynı şekilde organometallic bileşiğin turene, fosfazen halkasının büyüklüğüne ve çözücüye bağlıdır. Yapılan ilk çalışmalarda trimer ile fenilmağnezium bromürün reaksiyonlarından $(NPPH_2)_3$ bileşiğinin olduğu belirtilmiştir.

Bu reaksiyonun dietiler ortamında yeniden çalışıldığında fosfazen halkasının açılarak düz zincirli bileşiklerin oluştuğu, halkanın yeniden kapanarak ancak %1-5 civarında $(\text{PNPh}_2)_3$ bileşiğinin oluştuğu belirtilmiştir [29].

Bunun yanında benzer reaksiyon THF ortamında yapıldığında herhangi bir parçalanma ürününe rastlanılmamış, bir klorun yer değiştirdiği ve iki fosfazen halkasının fosfor atomları üzerinden kenetlenmesi sonucu bisiklik bileşiğin oluştuğu belirtilmiştir [30]. Bu iki bileşiğin oranı RMgX deki organik grubun sterikliliğine bağlıdır. Alkil grubu büyüdükçe monosiklik bileşik yüzdesi artar.

Trimer ile Grignard bileşikleri arasındaki reaksiyonda ilk olarak metal halojen etkileşmesi sonucu metallofosfazen ara bileşiği oluşur. Bunu takiben klor ile organik grup yer değiştirir. Bu basamaktan sonra reaksiyon şartlarına göre, monosiklik ve bisiklik bileşikler oluşur (Şekil 1.25.).



Şekil 1.25. Grignard bileşikleri ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'in reaksiyonları

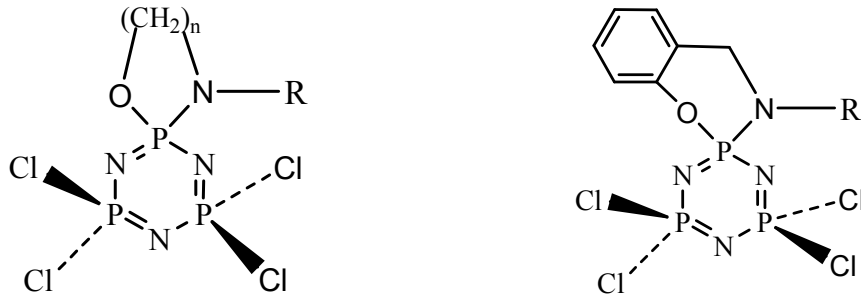
1.8. Siklofosfazen Kimyasında Kiral Konfigürasyonlar

Halkalı fosfazen bileşiklerinde halojen atomlarının monofonksiyonel veya bifonksiyonel nükleofillerle vermiş oldukları sübsitüsyon tepkimeleri sonucunda oluşan bazı bileşikler kiral olabilmektedir.

Siklofosfazenlerin kiral konfigürasyonları ilk olarak 2000 yılında Davies D.B. ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır [31]. Bu çalışmada cis-1,3-[oksi(tetraetilenoksi)]-1,3,5,5 tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği alifatik sekonder aminler ile etkileştirilerek kiral fosfazen türevleri elde edilmiştir. O tarihten günümüze kadar artan bir hızla kiral fosfazen bileşiklerinin sentezi ve bunların karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [32-40].

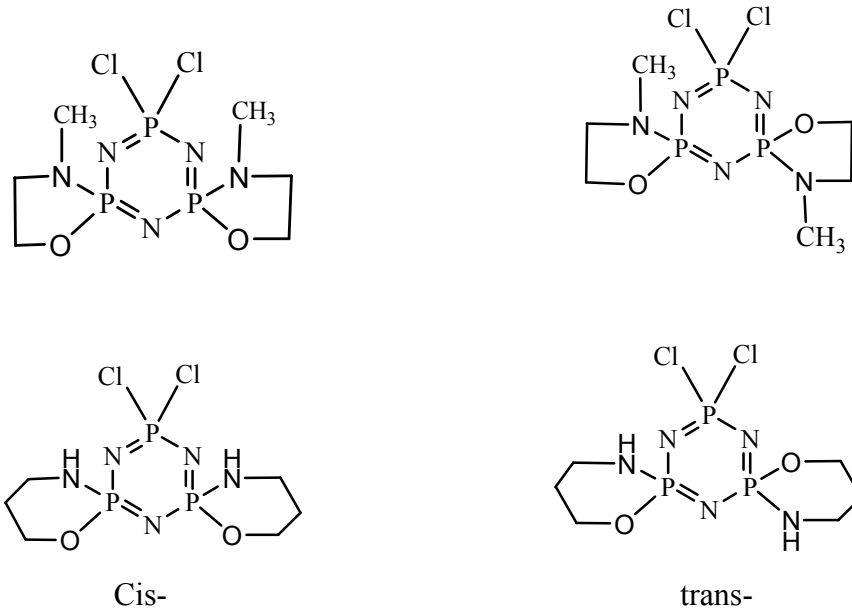
Fosfazen bileşiklerinde kiral merkez fosfor atomları olabildiği gibi sübsitüe olan gruplardaki karbon veya azot atomları da olabilir. Yapıda sübsitüentlere bağlı olarak 1,2 ya da 3 kiral fosfor merkezi olabilir.

Amino alkoller ve N-alkil/aryl-o-hidroksibenzilaminler gibi iki farklı donör atomu bulunduran bifonksiyonel ligandlar ile trimerin 1:1 mol oranında etkileştirilmesinden oluşan monospiro bileşiklerde spiro halkanın fosfor atomu kiral merkez içermez (Şekil 1.26.).



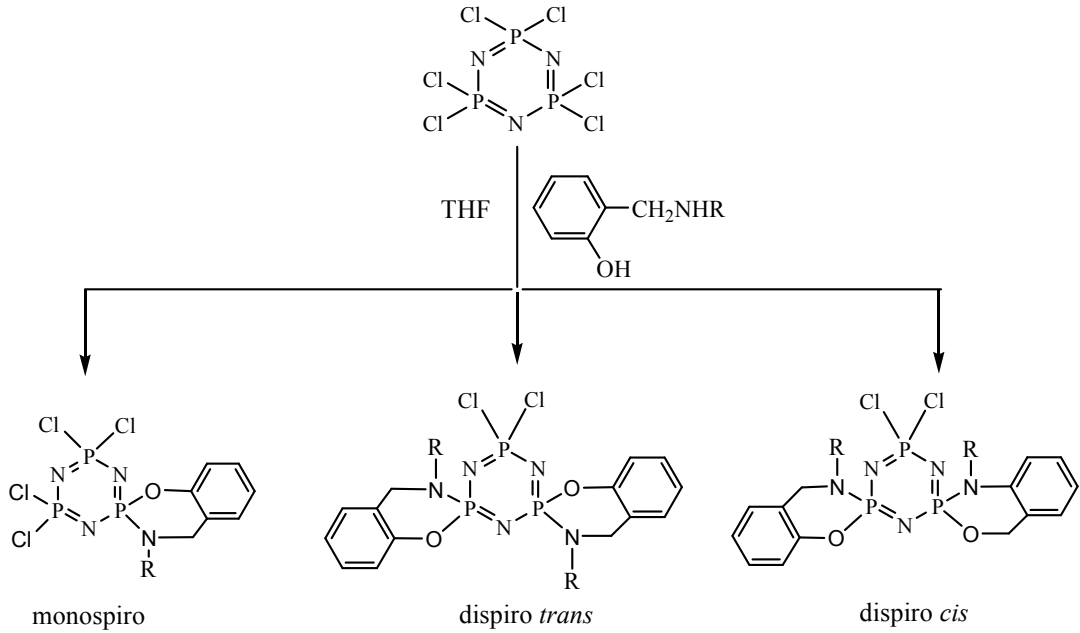
Şekil 1.26. Kiral merkez içermeyen monospiro halka

Fakat diğer iki fosfor atomunun birinin iki Cl monofonksiyonel nükleofiller ile yer değiştirmesi durumunda spiro halkanın fosforu kiral merkez olmaktadır (Şekil 1.27.).



Şekil 1.27. Cis ve Trans İzomerler

Trimer ile bifonksiyonel nükleofilin tepkimesinden dispiro bileşiklerde cis- ve trans-geometrik izomerleri oluşabilmektedir. Cis- izomer mezo formunda trans- izomer resamat şeklindedir (Şekil 1.28.).



Şekil 1.28. Cis- izomer mezo trans- izomer resamat formunda

Fosfazenerin kiral özellikleri x-ışınları kristallografi yöntemi, (s)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-anthryl)ethanol (CSA) ilavesi ile ³¹P-NMR spektroskopisi yöntemi ve kiral kolon kullanılarak HPLC kromatografisi tekniği gibi yöntemlerle belirlenmektedir.

1.9. Mikrodalga Teknolojisi

Geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak ortaya çıkan mikrodalga ile ısıtma, bazı maddelerin elektromanyetik enerjiyi ısıya dönüştürme temeline dayanır. Bu enerji dönüşümü, kimyasal proses uygulamaları için çok caziptir.

Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda IR ve radyo dalgaları arasında kalan, 0,01-1 m dalga boyuna karşılık 30-0,3 GHz arasında değişen frekansa sahiptir. Mikrodalga molekülün yapısında bir değişikliğe yol açmaz. Maddelerin mikrodalga ile etkileşimleri farklıdır. Teflon, kâğıt ve seramik gibi bazı maddeler mikrodalgaya karşı geçirgen olup mikrodalga ile ısınmazlar. Bazı maddeler mikrodalgayı yansıtır. Su gibi polar özellikte olan veya iyonik yapıları maddeler ise mikrodalgayı soğurarak ısınırlar.

Mikrodalga ısıtma mekanizmasının temeli, elektrik ve manyetik alan salınım etkisi altında iyonların veya polar moleküllerin uyarılmasına dayanır. Bu uyarılma elektrik ve manyetik alan etkisi altında gerçekleşir. Bu kuvvetler (parçacık etkileşmesi ve elektrik direnci) parçacıkların hareketlerini sınırlandırıp gelişigüzel hareketlenmelerini sağlamasıyla ısı üretilir [41-45]. Mikrodalga ile enerji transferi, klasik yöntemlerdeki gibi iletim yolu ile değil, maddenin dielektrik özelliklerine göre değişir. Dielektrik sabiti büyük olan maddeler mikrodalgayı daha iyi absorbe ederler ve kolayca ısınırlar. Mikrodalga 2 önemli mekanizmaya göre ısı oluşumuna yol açar. Bunlar Dipolar Polarizasyon Mekanizması ve İletkenlik Mekanizması olarak isimlendirilir.

Dipolar polarizasyona göre, polar moleküller mikrodalga ile etkileşerek dönme hareketlerini değiştirirler. Bunun sonucu polar maddeler ısınır. Apolar maddeler ise mikrodalga ile etkileşemediklerinden ısınma gerçekleşmez. Dipoller, dış alanda duyarlıdırlar, dönerek elektriksel alan yönünde aynı hizaya gelmeye çalışırlar. Dönme için gerekli enerji elektriksel alandan karşılanır. Gazlarda, moleküller arası uzaklık fazladır ve uygulanan alan ile aynı hizaya gelmeleri bu nedenle hızlı olur. Dönen 2 gaz molekülü arasındaki mesafe elektrik alanını izleyebilmek için çok uzundur. Böylece faz farkı oluşmaz ve gaz moleküllerinin mikrodalga ile ısıtılması mümkün olmaz.

Sıvılarda ise moleküllerin aynı hizaya gelmesi diğer moleküller tarafından engellenir. Düşük frekanslı ışınların madde ile etkileşiminden, çok az ısı açığa çıkar. Çünkü dipol, temel hale dönmek için gereken süreye sahiptir. Yüksek frekanslı ışınlarda, elektrik alan dipollerin temel hallerine dönmesi için gereken süreden daha hızlı değiştiği için dipoller dönmezler ve hareket olmadığı için enerji transferi gerçekleşmez. Buna bağlı olarak da ısınma gözlenmez. 2450 MHz mikrodalgada ise alan değişimi için gereken süreyle dipollerin cevap verme süresi yaklaşık olarak aynıdır. Yani polarizasyon elektrik alan değişiminden daha yavaş ilerler. Bu şekilde meydana gelen hareketler komşu moleküller arasında sürtünme ve çarpışmaya neden olur. Sonuçta ısı oluşur.

Polar maddelerin reaktif olarak yer aldığı reaksiyonlar ve polar çözücüler içinde yapılan reaksiyonlar, dipolar polarizasyon sebebiyle mikrodalga etkisinde çok daha hızlı ilerler. İkinci mekanizma iyonik iletimdir. Yüklü parçacıklar yani iyonlar, mikrodalga alanının etkisiyle ileri-geri hareket ederlerken komşu molekül veya atomlarla çarpışırlar. Artan çarpışmalar sonucu enerji harcanır ve kinetik enerji ısıya dönüşür. Bu nedenle iyon içeren çözeltilerde ısınma hem çözücünün polaritesinden kaynaklanan polarizasyon mekanizmasından hem de iyonlardan kaynaklanan iletkenlik mekanizmasından kaynaklanır.

Mikrodalgalar yapıyı direk olarak etkileyemez, iyonlaştıramaz ve bağları kıramazlar. Çünkü herhangi bir kimyasal bağa ait enerji ortalama 84–335 kJ/mol, mikrodalga fotonlarının enerjisi ise 0,123 kJ/mol civarındadır.

Bu sebeple 2450 MHz'lik frekans ile sadece moleküllerdeki dönme hareketleri etkilenebilir. Mikrodalga enerjisi absorbe ederek, uyarılan moleküllerin sadece kinetik enerjilerini artırır. Böylece aktivasyon enerji engelini aşmak için gerekli enerji sağlanmış olur ve reaksiyon klasik yöntemlere göre çok daha hızlı ilerler.

Bu teknoloji kimya alanında birçok yeni olanaklar yaratmış, geleneksel yollarla yapılamayan reaksiyonlar yapılmıştır. Bu yöntem reaksiyon süresini azaltır, reaksiyon verimini artırır hatta çözücü kullanımını dahi ortadan kaldırabilir.

Geleneksel olarak kimyasal reaksiyonlar bir dış ısıtma kaynağının kullanıldığı "kondüktif ısıtma" yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemde, ısının çözücüye ve reaktiflere ulaşması için önce reaksiyon kabının ısınması gerekir. Bu metot oldukça yavaştır çünkü kullanılan maddelerin ısı iletkenlikleri düşüktür. Bu nedenle kabı ısıtmak ve ısıyı transfer etmek zaman alır. Konveksiyon akımları nedeniyle bir sıcaklık gradienti (farkı) oluşur ve sadece ısıtılmak istenen sıvının küçük bir kısmı dışarıdan uygulanan sıcaklığa erişebilir. İstenen iç sıcaklığa ancak kullanılan materyalin yüzey sıcaklığını gereğinden fazla attırarak ulaşabiliriz. Mikrodalgalar ise direkt olarak moleküllerle etkileşir ve sıcaklıkta hızlı bir artışa neden olur. Proses, materyallerin ısı iletkenliklerine bağlı olmadığı için ısıtma anlık gerçekleşir. Yani mikrodalgalar kabı ısıtmadan bütün maddeyi eş zamanlı olarak ısıtırlar böylece örnek kaynama sıcaklığına çok hızlı bir şekilde ulaşır.

Mikrodalga ile ısıtmanın avantajları şunlardır:

1. Bilinen diğer yöntemlerle dıştan içe bir sıcaklık gradienti oluşurken mikrodalga ile madde içinde düzgün bir ısınma sağlanmaktadır.
2. Sadece ısıtılması istenen kütle ısındığından, ısıtma sisteminin duvarına ve etrafına ısı kaybı yoktur. Fırının taşıyıcı bandı ve etrafındaki hava mikrodalga ile ısınmamaktadır. Sistem ısınmadığından, tesis civarında izolasyon veya soğutmaya gerek yoktur.

3. Proses kontrolü, diğer yöntemlere göre daha hızlı yapılabilmektedir. Isıtma derecesine anında müdahale edilebilmekte, mikrodalga gücünü değiştirmekle, ısıtma hemen kontrol altına alınabilmektedir. Kontrol işlemi, hızlı, hassas ve etkilidir. Isıtma işlemi çok hızlı olduğundan, kullanılan ısıtıcıların boyutları küçük ve kapladığı alan çok azdır.

4. Heterojen kütlelerde seçici ısıtma yapma imkanı vardır. Elektromanyetik alan sadece solvent veya nemi etkilediğinden ana kütlenin veya taşıyıcının ısıtılması kondüksiyonla ve az miktarda olmaktadır.

5. Kütle yüzeyden ısıtılmadığından aşırı ısınmalara ve yüzeyde kabuk oluşmasına ya da yanmalara neden olmamaktadır. Böylece atık azalmakta ve daha kaliteli ürün alınmaktadır.

6. Bazı kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel işlemler hızlandırılabilir. Kurutma, ergitme, protein denatürasyonu, jelleşme ve benzeri reaksiyonlar için mikrodalga ile ısıtma idealdir. Isıtma anında iç stresler oluşmamaktadır.

7. Mikrodalga ısıtma uygulamalarında sıcak hava sirkülasyonu, infrared ve vakum sistemleri ile birlikte çalışma imkanı vardır. Böylece işlemin ekonomisi ve kurutmanın verimi artmaktadır. Sirküle eden sıcak hava yüzeye yakın olan serbest suyun kütleden kolaylıkla uzaklaşmasına yardım etmektedir. Mikrodalga ile kütlenin ortasında serbest hale gelen su buharının dışarıya difüzyonu daha kolay olmaktadır. Böylece kurutmanın maliyeti, işletme ve yatırım masrafları açısından düşmekte ve operasyonun verimi artmaktadır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Cihazlar

- ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ve ^{31}P -NMR spektrumları (CDCl_3 , %85 H_3PO_4 dış standart), Varian INOVA 500 MHz spektrometresi ile (Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Laboratuvarları) ve Bruker DPXFT-NMR, 400 MHz. (TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuvarlarında) spektrometresi ile kaydedilmiştir.
- Kütle spektrumları Bruker MicrOTOF LC-MS spektrometresi ile Electronspray İonization (ESI) metodu kullanılarak, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü (GYTE) Laboratuvarlarında kaydedildi.
- Element analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuvarlarında yapıldı.
- İnfrared spektrumları, (KBr disk) Jasco 425 FT-IR Plus cihazı ile Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde kaydedildi.
- Erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Bamstead Electrothermal erime noktası tayin cihazı kullanılarak Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde belirlendi.
- Mikrodalga ile ısıtma işlemlerinde; Milestone markalı, Stars model mikrodalga fırın kullanılmıştır

2.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücüler

Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddelerin özellikleri

<u>Madenin Adı</u>	<u>Firma Adı</u>	<u>Özelliği</u>
Salisilaldehit	Fluka	%98
Metilamin solution	Fluka	%41.0 in water
NaBH ₄	Riadel-de Haën	%98
Ninhidrin	Merck	%99
Pirolidin	Fluka	%99
Silika jel	Merck	(0,063-0,200mm) 60
Silikajel(alüminyum tabaka)	Merck	(20X20)-60F ₂₅₄ -UV aktif
Tetramer	Sigma-Aldrich	-
Trietilamin	Fluka	%99

Çizelge 2.2. Kullanılan çözücülerin özellikleri

<u>Çözücü Adı</u>	<u>Firma Adı</u>	<u>Özelliği</u>
Asetonitril	Riadel-de Haën	%99,90
Benzen	Riadel-de Haën	%99,50
Diklorometan	Riadel-de Haën	%99,80
Kloroform	Riadel-de Haën	%99-99,4
Metanol	Riadel-de Haën	%99,70
n-Hekzan	Riadel-de Haën	%95
n-Heptan	Riadel-de Haën	%99
Petrol eteri	Merck	40-60 °C
Tetrahidrofuran	Riadel-de Haën	%99
Toluen	Riadel-de Haën	%99

2.3. Kullanılan kimyasal madde ve çözücülerin saflaştırılması

Tetrahidrofur : CaH₂ üzerinden distillendikten sonra içine “Na” teli çekilerek kurutuldu.

Toluen : CaH₂ üzerinden distillendikten sonra içine “Na” teli çekilerek kurutuldu.

Dietileter : İçerisine Na teli çekilerek kurutuldu.

n-Heptan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

n-Hekzan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Petrol Eteri : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Trimer : Hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

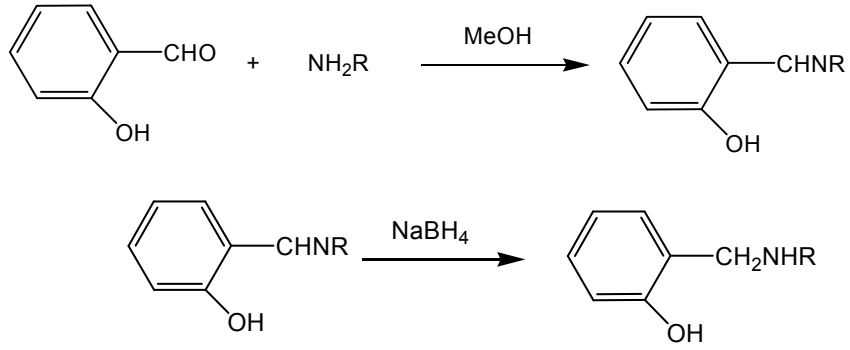
Asetonitril : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Benzen : Distillendikten sonra sodyum teli çekilerek kurutuldu.

2.4. Yöntem

2.4.1. Amin bileşiklerinin sentezi

Salisilaldehitin metilamin, n-Bütülin ve sec-Bütülin ile 1:1 mol oranında metanol ortamındaki reaksiyonlarında imin bileşikleri; bu bileşiklerin yine metanol ortamında NaBH₄ ile indirgenmesinden N-alkil-o-hidroksibenzilamin bileşikleri (**1-2**) sentezlendi.(Şekil 2.1).

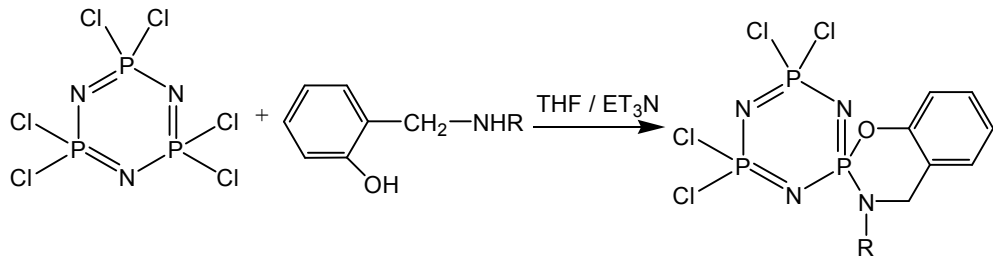


Bileşik No	R
1	CH ₃
2	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
3	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃

Şekil 2.1. N-alkil-o-hidroksibenzilamin Bileşiklerinin Sentez Yöntemi

2.4.2. Monospiro fosfazen bileşiklerinin sentezi

$N_3P_3Cl_6$ (trimer) ile N-alkil-o-hidroksibenzilamin bileşiklerinin 1:1 mol oranında THF ortamında, tepkimelerinden monospiro yapıda **3** ve **4** nolu bileşikler elde edildi (Şekil.2.2.).

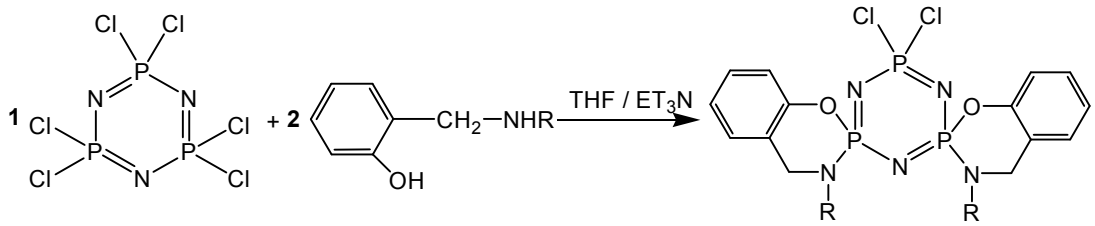


Bileşik No	R
4	CH ₃
5	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
6	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃

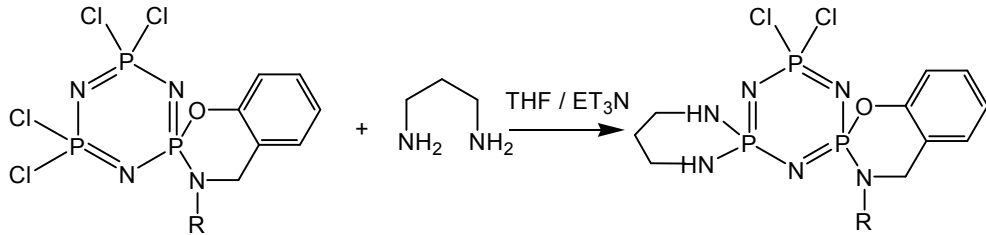
Şekil 2.2. Monospirofosfazen bileşiklerinin sentez yöntemi

2.4.3. Dispirofosfazen bileşiklerinin sentezi

Dispirofosfazen bileşikleri iki farklı türde sentezlenmiştir. Birinci tür bileşikler N-alkil-o-hidroksibenzilamin bileşiklerinin trimer ile 2:1 mol oranında etkileştirilmesinden veya mono spiro bileşiklerin N-alkil-o-hidroksibenzilaminler ile 1:1 mol oranında THF ortamında etkileştirilmesinden elde edilmiştir. İkinci tür spiro bileşikler ise monospirofosfazen bileşiklerinin 1,3-Diaminopropanın 1:1 mol oranında THF çözücüsü içerisindeki tepkimesinden sentezlenmiştir. Elde edilen bileşikler Şekil 2.3. de verilmiştir.



Bileşik No	R
7	CH ₃
8	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃

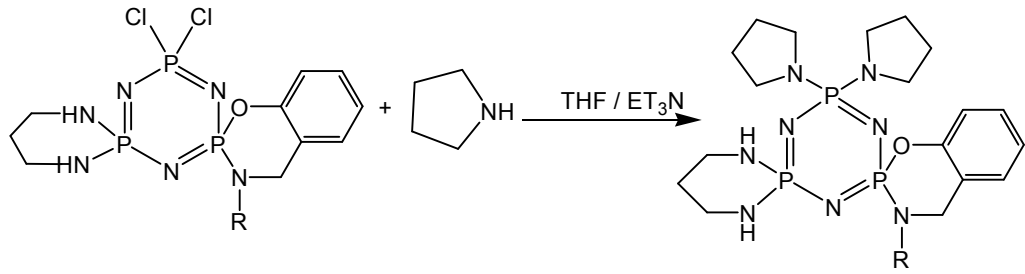


Bileşik No	R
9	CH ₃

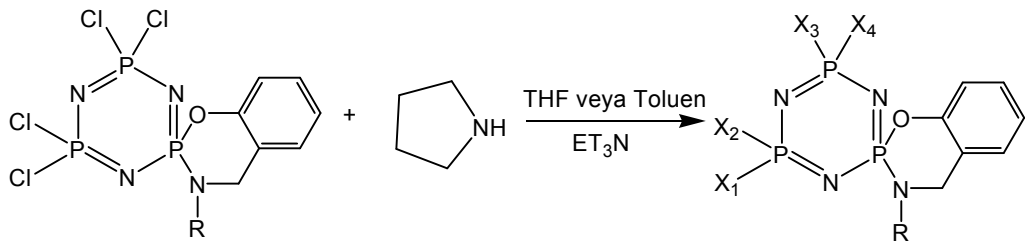
Şekil 2.3. Dispirofosfazen bileşiklerinin sentezi

2.4.4. Prolidin ile süstitüe spirofosfazen bileşiklerinin sentezi

Monospirofosfozen ve dispirofosfazen bileşiklerinin prolidin ile belirli oranlarda etkileştirilmesinden kısmen yada tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Bu tepkimelerde çözücü olarak THF veya toluen kullanılmıştır.



Bileşik No	R
10	CH ₃



Bileşik No	R	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄
11	CH ₃	Cl	Cl	Cl	NC ₄ H ₈
12	CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	NC ₄ H ₈	NC ₄ H ₈	NC ₄ H ₈	NC ₄ H ₈

Şekil 2.4. Pirolidin ile süstitüe spirofosfazene bileşikleri

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1. Bileşiklerin sentezi

3.1.1. N-Metil-o-hidroksibenzilamin (1) bileşğinin sentezi

5,0 ml (47,7 mmol) salisilaldehitin 50 mL metanoldeki çözeltilisine 2,30 mL (47,79 mmol) metilamin 25 mL metanoldeki çözeltilisi damla damla ilave edildi. Bir saat geri soğutucu altında kaynatılarak sarı renkli çözeltili elde edildi. Çözeltili soğutulduktan sonra parça parça NaBH₄ ilave edildi. İndirgenmenin tamamlandığı ince tabakayla kontrol edildikten sonra metanolün tamamı döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı ve geride kalan yağmsı kısma diklorometan eklenerek su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik fazları toplandı. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağmsı N-metil-o-hidroksibenzilamin vakum etüvünde suyun tamamı uzaklaşncaya kadar kurutuldu. Elde edilen N-metil-o-hidroksibenzilamin yağmsı olup verim % 47 olarak bulundu.

3.1.2. N-Bütil-o-hidroksibenzilamin (2) bileşğinin sentezi

5,0 ml (4,79 mmol) salisilaldehitin 50 mL metanoldeki çözeltilisine 0,47 mL (4,79 mmol) bütilaminin 25 mL metanoldeki çözeltilisi damla damla ilave edildi. Bir saat geri soğutucu altında kaynatılarak sarı renkli çözeltili elde edildi. Çözeltili soğutulduktan sonra parça parça NaBH₄ ilave edildi. İndirgenmenin tamamlandığı ince tabakayla kontrol edildikten sonra metanolün tamamı döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı ve geride kalan yağmsı kısma diklorometan eklenerek su ile ekstraksiyon yapıldı. Organik fazları toplandı. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağmsı N-Bütil-o-hidroksibenzilamin vakum etüvünde suyun tamamı uzaklaşncaya kadar kurutuldu. Elde edilen N-bütil-o-hidroksibenzilamin yağmsı olup verim % 62 olarak bulundu.

3.1.3. Sec-Bütıl-o-hidroksibenzilamin (3) bileşğinin sentezi

5,0 ml (47,9 mmol) salisilaldehitin 50 mL metanoldeki çözeltilisine 0,47 mL (47,9 mmol) sec-Bütılaminin 50 mL metanoldeki çözeltilisi damla damla ilave edildi. Bir saat kaynatılarak sarı renkli çözeltili elde edildi. Çözeltili soğutulduktan sonra parça parça NaBH₄ ilave edildi. İndirgenmenin tamamlandığı ince tabakayla kontrol edildikten sonra metanolün tamamı döner buharlaştırıcıda vakum altında uzaklaştırıldı ve geride kalan yağimsı kısma diklorometan eklenerek suyla ekstraksiyon yapıldı. Organik fazlar toplandı. Çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yağimsı N-sec-Bütıl-o-hidroksibenzilamin vakum etüvünde tamamı ile suyu uzaklaşınca kadar kurutuldu. Elde edilen N-sec-Bütıl-o-hidroksibenzilamin genel olarak yağimsı olup verim % 71 bulundu.

3.1.4. 3-Metil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-[2λ5,4λ5,6λ5]][1,3,5, 2,4,6] triaza trifosforin (4) bileşğinin sentezi

5,00 g (14,4 mmol) trimer 75 mL THF de çözüldü. Çözeltiliye 5,00 mL (36 mmol) trietilamin eklendi. 1,97 g (14,4 mmol) N-metil-o-hidroksibenzilaminin (1)'in 25 mL THF deki çözeltilisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak toluen kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. n-Hekzan dan kristallendirildi.

R_f = 0,66 (Toluen), Verim % 78, En: 101 °C

3.1.5. 3-Bütıl-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-[2λ5,4λ5,6λ5]][1,3,5, 2,4,6] triaza trifosforin (5) bileşğinin sentezi

2,20 g (6,32 mmol) trimer 75 mL THF de çözüldü. Çözeltiliye 5,00 mL (36 mmol) trietilamin eklendi. N-bütıl-o-hidroksibenzilamin (2)'nin (1,13 g, 6,31 mmol) 25 mL THF deki çözeltilisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi.

Oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak toluen kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. n-Hekzan dan kristallendirildi. $R_f = 0,66$ (Toluen), Verim % 85, En: 79,5 °C.

3.1.6. 3-sec-Bütil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin- [2λ5,4λ5,6λ5]][1,3,5, 2,4,6] triaza trifosforin (6) bileşiğinin sentezi

4 g (11,5 mmol) trimer 75 mL THF de çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (36 mmol) trietilamin eklendi. sec-Bütil-o-hidroksibenzilaminin (3)'ün (2,06 g, 11,51 mmol) 25 mL THF deki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 12 saat karıştırıldı. Oluşan beyaz renkli tuz süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak toluen kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. n-Hekzan dan kristallendirildi. $R_f = 0,66$ (Toluen), Verim % 73, En: 108 °C

3.1.7. 6,6-Dikloro-bis{3-metil-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin} 2λ5,4λ5,6λ5]][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (7) bileşiğinin sentezi

2,20 g (6,32 mmol) trimerin 100 mL toluendeki çözeltisine 5,00 ml (36,0 mmol) trietilamin ilave edildi. Çözeltiye 1:2 mol oranında 25 ml toluende çözülmüş olan 1,70 g (12,40 mmol) N-metil-o-hidroksibenzilamin (1) damla damla oda sıcaklığında ilave edildi. Oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında mikrodalga cihazında bir saat kaynatıldı. Sistem soğutulduktan sonra oluşan beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım n-hekzan ile kristallendirildi. $R_f = 0,61$ (CH₂Cl₂), Verim % 10, En: 110 °C.

3.1.8. 6,6-Dikloro-bis{3-bütil-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin]} [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (8) bileşğinin sentezi

3,00 g trimerin (8,62 mmol) 75 mL toluendeki çözeltilisine 5,00 ml (36,0mmol) trietilamin ilave edildi. Çözeltiye 25 ml toluende çözülmüş olan 3,09 g (17,26 mmol) N-bütil-o-hidroksibenzilamin (1) damla damla oda sıcaklığında ilave edildi. Oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra geri soğutucu altında mikrodalga cihazında bir saat kaynatıldı. Sistem soğutulduktan sonra oluşan beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücünün tamamı döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı ve kalan yağimsı kısım n-hekzan ile kristallendirildi. $R_f = 0,27$ (Toluen), Verim % 34, En: 102 °C.

3.1.9. 6,6-dikloro-spiro(propen-1,3-diamino) {3-metil-3,4-dihidrospiro (1,3,2,benzookzoazofosforin) [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] (9) bileşğinin sentezi

3,05 g (7,42 mmol) (4) bileşğii 100 mL THF de çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (36 mmol) trietilamin ilave edildi. 0,61 mL (7,40 mmol) 1,3-diaminopropanın 25 mL THF deki çözeltilisi oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 10 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak toluen kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Heptan ile kristallendirildi. $R_f = 0,31$ (Tol/THF; 3/1), Verim % 30, En: 159 °C.

3.1.10. 6,6-dipirolidino-spiro(propen-1,3-diamino)-{3-metil3,4-dihidro-spiro (1,3,2-benzokzoazafosforin)- [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6] (10) bileşğinin sentezi.

1,83 g (4,41 mmol) (9) bileşğii 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (36,0 mmol) trietilamin ilave edildi.

0,73 mL (8,83 mmol) pirolidin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Mikrodalga cihazı ile 30 dakika kaynatıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak toluen kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Heptan ile kristallendirildi.

$R_f = 0,42$ (Toluen/THF; 3/1), Verim % 50, En: 105 °C.

3.1.11. 3-metil-4-pirolidino-4,6,6,-trikloro-3,4-dihidro-spiro{1,3,2-benzokzoaza fosforin} [2λ5,4λ5,6λ5][1,3,5,2,4,6]triazotrifosforin (11) bileşiğinin sentezi

3,36 g (8,19 mmol) (4) bileşiği 100 mL THF de çözüldü. Çözeltiye 5,00 mL (36,0 mmol) trietilamin ve 0,66 mL (7,98 mmol) pirolidin oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. 24 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak toluen kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Hekzan ile kristallendirildi.

$R_f = 0,36$ (Toluen), Verim % 40, En: 134°C.

3.1.12. 3-sec-Bütil-4,4,6,6-tetrapirolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaaza fosforin -[2λ5, 4λ5, 6λ5] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin (12) bileşiğinin sentezi.

1,46 g (3,22 mmol) (3) bileşiği 100 mL toluende çözüldü. Çözeltiye 10,0 mL (72,0 mmol) trietilamin ve damla damla 2,66 mL (3,22 mmol) pirolidin oda sıcaklığında ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 30 dakika geri soğutucu altında mikrodalga cihazında kaynatıldı. Çöken beyaz renkli trietilaminhidroklorür tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. Kalan yağimsı kısım elüent olarak Toluen /THF (4:1) kullanılarak silika kolonda saflaştırıldı. Asetonitril ile kristallendirildi.

$R_f = 0,30$ (Toluen/THF; 4/1), Verim, % 50, En: 109°C.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Bileşiklerin Sentezleri İle İlgili Yorumlar

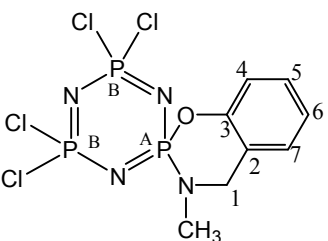
N-alkil-o-hidroksibenzilamin (**1-3**) ligandları ile trimerin 1:1 mol oranında THF ortamındaki tepkimelerinden bino ve ansa türevler oluşmazken, yalnızca spiro halkalı fosfazen türevleri oluşmuştur. Monospiro bileşikler genel olarak %50 -% 80 verimle elde edilmiştir. Monospiro bileşiklerin tepkimeleri oda sıcaklığında 12-24 saatlik sürelerde tamamlanmıştır. Dispiro türevler ve tamamen süstitüe türevlerin sentezi etkin şartlar gerektirdiği için bu bileşiklerin sentezleri mikrodalgada yapılmıştır. Tepkimenin hızı aminlerin nükleofilik gücüne bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle mikrodalga çalışmaları dispiro ile tamamen süstitüsyon tepkimelerinde yapıldı. Mikrodalga deneyleri kaynatma yöntemindeki aynı çözücü ve mol oranları kullanılarak yapıldı. Toluen apolar bir çözücü olması nedeni ile mikrodalga ışının absorbe edebilmesi için çözelti içerisine weflon (Milestone firması tarafından patentli) magnet konularak 500 watt güçte tepkimeler gerçekleştirildi. Buna göre mikrodalga yöntemi bu çalışma çerçevesinde sentezlenen bileşiklerin sentezinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir.

4.2. Bileşiklerin Yapı Analizleri

Bileşiklerin yapıları elemental analiz, ESI-MS, GC-MS, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

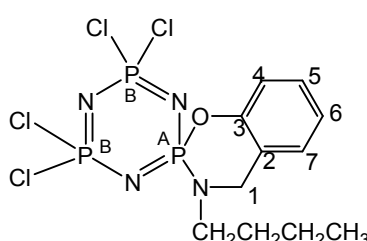
4.2.1. Bileşik 4'ün Yapı Analizi

Çizelge 4.1. Bileşik (4)'ün MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

	Kapalı Formülü: C ₈ H ₉ N ₄ OP ₃ Cl ₄	
	m/z: 411 [412 (MH) ⁺]	
	En: 101 °C	
	Verim : % 78	
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan):		
%C	%H	%N
23,30	2,18	13,59
(23,82)	(2,15)	(13,56)
NMR (δ = ppm, J = Hz)		
³¹P-		
Spin Sistemi	P_A	P_B
AX ₂	δ = 7,67 (t, ² J _{PP} = 55,9)	25,41 (d, ² J _{PP} = 55,9)
Fonksiyonel Grup	¹H-	¹³C-
NCH ₃	2,80 (d, 3H, ³ J _{PH} = 13,7)	34,60 (d, ² J _{PC} = 2,7)
Ar-CH ₂	4,28 (d, 2H, ³ J _{PH} = 15,9)	51,20 (s)
Ar-H	7,05-7,35 (m, 4H)	-
C ₂	-	122,80 (d, ³ J _{PC} = 7,3)
C ₃	-	149,80 (d, ² J _{PC} = 7,9)
C ₄	-	118,80 (d, ³ J _{PC} = 8,7)
C ₅	-	128,90 (s)
C ₆	-	124,20 (s)
C ₇	-	126,60 (s)

4.2.3. Bileşik 5'in Yapı Analizi

Çizelge 4.2. Bileşik (5)'in MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

		Kapalı Formülü: C ₁₁ H ₁₅ N ₄ P ₃ OCl ₄	
		m/z: 454,0 [454] ⁺	
		En: 80 °C	
		Verim : % 82	
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan):			
%C		%H	%N
29,08		3,33	12,34
(28,59)		(3,08)	(12,81)
NMR (δ=ppm, J=Hz)			
³¹ P-			
Spin Sistemi	P_A	P_B	
AX ₂	5,38 (² J _{pp} :56,5)	23,66	
Fonksiyonel Grup	¹H-	¹³C-	
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	0,97 (t, 3H ³ J _{HH} = 7,4)	13,80 (s)	
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,39 (m, 2H ³ J _{HH} = 7,4)	20,02 (s)	
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,65 (m, 2H)	29,75 (d, ³ J _{PC} = 3,8)	
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3,10 (m, 2H ³ J _{HH} :7,2 ³ J _{PH} :12,5)	47,73 (d, ² J _{PC} = 3,7)	
Ar-CH ₂	4,28 (d, 2H ³ J _{PH} =15,6)	48,15 (d, ² J _{PC} = 2,0)	
Ar-H	7,09-7,30 (m, 5H)		
C ₂	-	123,93 (d, ³ J _{PC} = 7,1)	
C ₃	-	149,94 (d, ² J _{PC} = 9,3)	
C ₄	-	118,73 (d, ³ J _{PC} = 7,1)	
C ₅	-	128,97 (s)	
C ₆	-	123,96 (s)	
C ₇	-	126,51 (s)	

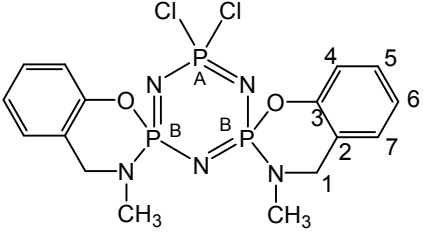
4.2.2. Bileşik 6'nın Yapı Analizi

Çizelge 4.3. Bileşik (6)'nın MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

	Kapalı Formülü: $C_{11}H_{15}N_4OP_3Cl_4$		
	m/z: 454 [$454 (M)^+$]		
	En: $108^\circ C$		
	Verim : % 73		
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan):			
%C	%H	%N	
29,10	3,33	12,34	
(29,34)	(3,42)	(12,09)	
NMR ($\delta = \text{ppm}$, J = Hz)			
^{31}P-			
Spin Sistemi	P_A	P_B	P_C
AMX	$\delta = 6,02$	24,60 (dd, $^2J_{PP} = 58,9$)	24,48 (dd, $^2J_{PP} = 55,1$)
Fonksiyonel Grup	1H-	^{13}C-	
NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	0,93 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7,4$)	11,37 (s)	
NHCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	1,25 (d, 2H, $^3J_{HH} = 11,7$)	18,12 (s)	
NCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	1,28-1,70 (m, 2H, $^3J_{HH} = 7,4$ ve $7,5$)	27,03 (d, $^3J_{PC} = 5,1$)	
NCH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	3,47 (m, 1H)	$\delta = 53,03$ (d, $^2J_{PC} = 4,5$)	
Ar-CH ₂	4,1 ve 4,2 (dd, 2H, $^3J_{PH} = 14,9$ ve $^2J_{HH} = 14,7$)	40,79 (d, $^2J_{PC} = 2,8$)	
Ar-H	7,08-7,30 (m, 4H)	-	
C ₂	-	125,17 (d, $^3J_{PC} = 7,0$)	
C ₃	-	150,15 (d, $^2J_{PC} = 8,2$)	
C ₄	-	118,67 (d, $^3J_{PC} = 4,8$)	
C ₅	-	128,97 (s)	
C ₆	-	124,33 (s)	
C ₇	-	126,31 (s)	

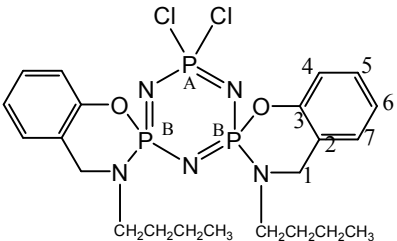
4.2.4. Bileşik 7'nin Yapı Analizi

Çizelge 4.4. Bileşik (7)'in MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

	Kapalı Formülü:	C ₁₆ H ₁₈ N ₅ O ₂ P ₃ Cl ₂	
	m/z:	475 [475,92H ⁺]	
En:	110 °C		
Verim:	% 18		
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan):			
	%C	%H	%N
	40,33	3,81	14,71
	(40,24)	(3,83)	(14,38)
NMR (δ=ppm, J=Hz)			
³¹P-			
Spin Sistemi	P_A	P_B	
AX ₂	12,67 (d, ² J _{PP} = 60,8)	28,90 (t, ² J _{PP} = 60,8)	
Fonksiyonel Grup	¹H-	¹³C-	
NCH ₃	2,84 ve 2,86 (d, 6H, ³ J _{PH} = 7,4)	35,18 (s)	
Ar-CH ₂	4,28 ve 4,30 (d, 4H, ³ J _{PH} = 14,4)	51,33(s)	
Ar-H	7,00-7,29 (m, 8H)	-	
C ₂	-	122,93 (d, ³ J _{PC} = 7,6)	
C ₃	-	150,37 (s)	
C ₄	-	118,81 (d, ³ J _{PC} = 8,6)	
C ₅	-	128,67 (s)	
C ₆	-	123,61 (s)	
C ₇	-	126,58 (s)	

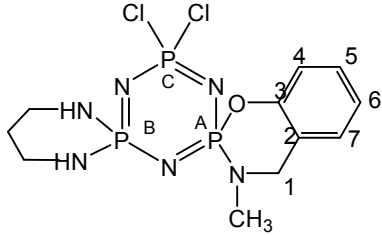
4.2.5. Bileşik 8'in Yapı Analizi

Çizelge 4.5. Bileşik (8)'nin MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

	Kapalı Formülü: C ₂₂ H ₃₀ N ₅ P ₃ O ₂ Cl ₂	
	m/z: 559 [560(MH) ⁺]	
En: 102 °C		Verim: % 27
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan):		
%C	%H	%N
47,16	5,40	12,50
(46,63)	(5,29)	(12,21)
NMR (δ=ppm, J=Hz)		
³¹P-		
Spin Sistemi	P_A	P_B
AX ₂	11,53 (d, ² J _{pp} = 64,0)	27,54 (t, ² J _{pp} = 64,0)
Fonksiyonel Grup	¹H-	¹³C-
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,00 (t, 3H, ³ J _{HH} = 7,4)	13,80 (s)
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,44 (m, 4H, ³ J _{HH} = 7,4)	20,02 (s)
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,68 (m, 4H)	29,75 (d, ³ J _{PC} =3,8)
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	3,17 (m, 4H)	47,73(d, ² J _{PC} =3,7)
Ar-CH ₂	4,20 ve 4,35 (m, 4H)	48,15 (d, ² J _{PC} =2,0)
AR-H	6,99-7,10 (m, 8H)	
C ₂	-	123,93 (d, ³ J _{PC} = 7,1)
C ₃	-	149,94 (d, ² J _{PC} = 9,0)
C ₄	-	118,73 (d, ³ J _{PC} = 7,1)
C ₅	-	128,97 (s)
C ₆	-	123,96 (s)
C ₇	-	126,51 (s)

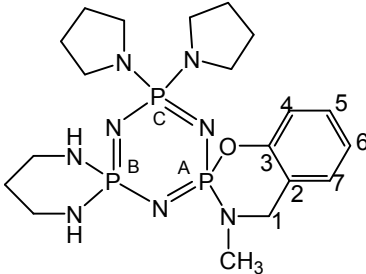
4.2.6. Bileşik 9'un Yapı Analizi

Çizelge 4.6. Bileşik (9)'nin MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

	Kapalı Formülü: C ₁₁ H ₁₇ N ₆ P ₃ OCl ₂		
	m/z: 412,36[412,98(MH) ⁺]		
En: 159 ⁰ C			
Verim : % 30			
Element analizi Hesaplanan(Bulunan):			
%C	%H	% N	
32,06 (31,86)	4,16 (4,06)	20,39 (19,64)	
NMR (δ=ppm, J=Hz)			
³¹P-			
Spin Sistemi	P_A	P_B	P_C
AMX	11,23 (dd, ² J _{PP} = 55,8)	13,42 (dd, ² J _{PP} = 56,4)	25,64 (dd, ² J _{PP} = 56,2)
Fonksiyonel Grup	¹H-	¹³C-	
<u>N</u> CH ₃	2,75 (d, ³ J _{PH} = 13,5)	34,92 (d, ² J _{PC} =2,0)	
NHCH ₂ <u>CH</u> ₂	1,77 (m, 2H)	26,12 (d, ³ J _{PC} = 6,2)	
NHCH ₂ <u>CH</u> ₂	3,38 (m, 4H)	40,92 (d, ² J _{PC} = 2,7)	
<u>N</u> HCH ₂ CH ₂	2,56 ve 2,70 (bs, 2H)		
Ar-CH ₂	4,24 (m, 2H)	51,36 (s)	
AR-H	6,98-7,26 (m, 4H)	-	
C ₂	-	122,87(d, ³ J _{PC} = 7,4)	
C ₃	-	150,44 (d, ² J _{PC} = 7,8)	
C ₄	-	118,63 (d, ³ J _{PC} = 8,6)	
C ₅	-	128,46 (s)	
C ₆	-	123,39 (s)	
C ₇	-	126,62 (s)	

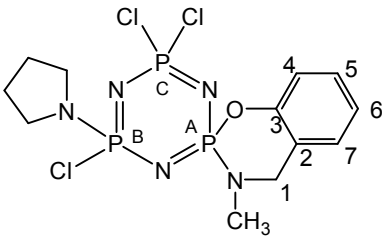
4.2.7. Bileşik 10'un Yapı Analizi

Çizelge 4.7.Bileşik (10)'in MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

		Kapalı Formülü: C ₁₉ H ₃₃ N ₈ P ₃ O	
		m/z:	482 [483,71 (MH) ⁺]
		En:	105 ⁰ C
		Verim:	% 50
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan) :			
	%C	%H	%N
	47,30	6,89	23,23
	(46,76)	(6,72)	(22,90)
NMR (δ=ppm, J=Hz)			
³¹P-			
Spin Sistemi	P_A	P_B	P_C
AMX	16,87 (dd, ² J _{PAPB} = 48,5)	18,56 (dd, ² J _{PAPC} = 42,8)	20,56 (dd, ² J _{PBPC} = 43,2)
Fonksiyonel Grup	¹H-	¹³C-	
NCH ₃	2,77(d, ³ J _{PH} =13,1)	35,40 (s)	
NCH ₂ CH ₂ (Pyr)	1,85 (m, 8H)	26,15 ve 26,30 (d, ³ J _{PC} =5,2)	
NCH ₂ CH ₂ (Pyr)	3,20 (m, 8H)	46,14 (d, ² J _{PC} = 3,7)	
NHCH ₂ CH ₂	1,60-1,80 (m, 2H)	27,02(d, ³ J _{PC} = 6,1)	
NHCH ₂ CH ₂	3,25-3,50 (m, 4H)	41,76 (d, ² J _{PC} = 3,8)	
NHCH ₂ CH ₂	2,32 ve 2,44 (bs, 2H)	-	
Ar-CH ₂	4,25 (m, 2H, ³ J _{PH} =14,1)	51,80(s)	
AR-H	6,95-7,21 (m)	-	
C ₂	-	123,09(d, ³ J _{PC} = 7,5)	
C ₃	-	151,47 (d, ² J _{PC} = 7,8)	
C ₄	-	118,52(d, ³ J _{PC} = 8,1)	
C ₅	-	127,75(s)	
C ₆	-	122,17 (s)	
C ₇	-	126,58 (s)	

4.2.8. Bileşik 11'in Yapı Analizi

Çizelge 4.8. Bileşik (11)'ün MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

		Kapalı Formülü: C ₁₂ H ₁₇ N ₅ OP ₃ Cl ₃	
		m/z:	445 [445(M) ⁺]
		En:	134 °C
		Verim:	% 40
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan):			
		%C	%H
		32,35	3,83
		(32,31)	(3,77)
		%N	15,67
		(15,58)	(15,58)
NMR (δ = ppm, J = Hz)			
³¹P-			
Spin Sistemi	P_A	P_B	P_C
AMX	8,69 (dd, ² J _{PA_PC} = 56,6)	24,71 (dd, ² J _{PA_PB} = 46,7)	25,76 (dd, ² J _{PA_PC} = 56,6)
Fonksiyonel Grup	¹H-	¹³C-	
NCH ₃	2,84(d, ³ J _{PH} =13,4)	13,89 (s)	
NCH ₂ CH ₂ (Pyr)	1,93(m, 4H)	20,15 (s)	
NCH ₂ CH ₂ (Pyr)	3,31 (m, 4H)	29,84(s)	
Ar-CH ₂	4,19 ve 4,31 (dd, 2H, ³ J _{PH} =14,5)	51,20(s)	
AR-H	7,02-7,31 (m, 4H)	-	
C ₂	-	122,09(d, ³ J _{PC} = 7,3)	
C ₃	-	150,10 (d , ² J _{PC} = 8,0)	
C ₄	-	118,54(d, ³ J _{PC} = 7,2)	
C ₅	-	129,0 (s)	
C ₆	-	126,6 (s)	
C ₇	-	123,9(s)	

4.2.9. Bileşik 12'nin Yapı Analizi

Çizelge 4.9. Bileşik (12)'un MS, element analizi, % verim, e.n.ve NMR verileri

		Kapalı Formülü: C ₂₇ H ₄₉ N ₈ P ₃ O	
		m/z:	593 [594 (MH) ⁺]
		En:	109 °C
		Verim:	% 50
Element Analizi Hesaplanan (Bulunan):			
	%C	%H	%N
	54,72	7,99	18,91
	(54,53)	(7,81)	(18,98)
NMR (δ=ppm, J=Hz)			
³¹P-			
Spin Sistemi	P_A	P_B	
AB ₂	10,84 (dd, ² J _{PP} = 67,8)	27,09 (dd, ² J _{PP} = 67,8)	
Fonksiyonel Grup	¹H-NMR	¹³C-NMR	
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	0,87 (t, 3H, ³ J _{HH} = 7,4)	11,61 (s)	
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	1,16 (d, 3H, ³ J _{HH} = 6,70 Hz)	17,56 (s)	
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	1,43 ve 1,67 (m, 2H)	27,44 (d, ³ J _{PC} = 5,0)	
NCH ₂ CH ₂ Pirolidin	1,76 (m, 16H)	26,34 (d, ³ J _{PC} = 5,0)	
NCH ₂ Pirolidin	3,09 ve 3,17 (m, 16H)	46,14 ve 46,00 (s)	
CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃	3,65 (m, 1H)	51,99 (d, ² J _{PC} = 3,70)	
Ar-CH ₂	4,06 ve 4,15 (dd, ³ J _{PH} ve ¹ J _{HH} = 14,2), (dd, ³ J _{PH} ve ¹ J _{HH} = 15,70)	41,40 (s)	
AR-H	6,84-7,15 (m)	-	
C ₂	-	126,15 (d, ² J _{PC} = 6,4)	
C ₃	-	152,08 (d, ² J _{PC} = 8,6)	
C ₄	-	118,36 (d, ³ J _{PC} = 7,1)	
C ₅	-	127,61 (s)	
C ₆	-	121,97 (s)	
C ₇	-	126,04 (s)	

4.3. ³¹P -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin ³¹P-NMR spektrumları Ek-1’de, spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen kimyasal kayma değerleri ve P-P etkileşim sabitleri Çizelge 4.1.-4.9.’da verilmiştir. Trimerin N-alkil-ortohidroksi-benzilamin ligandları ile 1:1 mol oranında tepkimesinden elde edilen bileşik (4) ve (5)’in proton ile etkileşmemiş ³¹P-NMR spektrumları AX₂ türü ve bileşik (6)’nın spektrumu AB₂ türü spektrumlardır.

AX₂ türü spektrumlarda spiro halkanın PCI₂ grubu fosforları tarafından üçe, PCI₂ grubu P atomları ise spiro halkaya ait P atomları tarafından ikiye yarılmıştır. AB₂ türü spektrumlar ise, PCI₂ grubu fosforları birbirinden farklıdır. Fosforların üçüde birbirini ikiye yardığı için spiro halkaya ait piki ikilinin ikilisi olarak gözlenmiştir. PCI₂ fosforlarına ait sinyallerde spiro halkanın fosforları tarafından ayrı ayrı ikiye yarıldığı için dörtlü pik olarak gözlenmiştir. Spiro halkadaki fosfor atomları ile PCI₂ grubu fosfor atomları arasındaki iki bağ uzaklıktaki etkileşim sabitleri sırasıyla 58,9 Hz ve 56,5 Hz olarak hesaplanmıştır.

Trimerin, N-alkil-ortohidroksibenzilamin ligandları ile 1:2 mol oranında etkileşmesinden elde edilen dispiro bileşiklerin (7 ve 8) proton ile etkileşmemiş ³¹P- spektrumları AX₂ türü spektrumlar olup iki bağ uzaklıktan etkileşim sabitleri sırasıyla 60,8 ve 64,0 Hz olarak hesaplanmıştır. Bu bileşiklerin etkileşim sabitleri monospiro etkileşim sabitlerinden 5-8 Hz kadar daha büyüktür.

1,3-diaminopropan’ın 1:1 oranında etkileştirilmesinden elde edilen dispiro yapısındaki bileşik (9)’un protonla etkileşmemiş ³¹P- spektrumu AMX türü bir spektrum olup P_A fosfor atomuna ait pik 11,23 ppm’de P_B ve P_C grubu fosforlarına ait piklerde dörtlü pikler olarak sırasıyla 13,42 ve 25,64 ppm’de gözlenmiştir. Fosfor atomları birbirleri ile etkileşim sabitleri 55,8 ve 56,4 Hz arasında hesaplanmış olup bu çıkış maddesi olan literatürde verilen madde ile (6) fosfor atomlarının etkileşimlerinden (58,9 Hz) 3Hz kadar daha küçük olduğu bulunmuştur.

Bileşik (9)'un pirolidinin aşırısı ile tepkimesinden elde edilen bileşik (10)'un ^{31}P -spektrumu AMX türü olup P_A 16,87 ppm'de, P_B 18,56 ppm'de ve P_C 20,56 ppm'de ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü pikler olarak gözlenmiştir.

Halkadaki Cl atomları tamamen süstitüe olmasıyla elde edilen bu bileşikler fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri bileşik (9)'un değerlerine göre ortalama 5 ppm civarı daha düşük alana kaymıştır. Fosfor atomlarının etkileşim sabitleri de önemli ölçüde düşmüştür.

Bileşik (11)'in protonla etkileştirilmemiş ^{31}P -spektrumu AMX türü bir spektrum olup fosfor atomlarına ait sinyaller, $P_A= 8,69$ ppm'de, $P_B= 24,71$ ppm'de, $P_C= 25,76$ ppm'de ikilinin ikilisi pikler olarak gözlenmiştir.

4.4. ^{13}C -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları Ek-1'de spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen kimyasal kayma değerleri ve P-C etkileşim sabitleri Çizelge 4.1.-4.9.'da verilmiştir. Bileşiklerdeki fosfor atomları iki bağ ve üç bağ uzaklıkta olan karbon atomlarının sinyalleri ikiye ayrılmıştır. N-alkil-o-hidroksibenzilaminlerin yapısında bulunan

Ar-CH₂ karbon atomları fosfora iki bağ uzaklıkta olup 51,20 ile 41,40 ppm aralığında genel olarak tekli pikler olarak çıkmıştır. Bileşik (5) ve (6) iki bağ uzaklıktan etkileşim sabitleri sırasıyla 2,8 ve 2,0 Hz'dir. Buradan da anlaşılacağı gibi benzilik karbonların fosforla etkileşim sabitleri çok küçük olduğu için genellikle bu karbona ait pikler tekli pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkanın C₂ karbon atomu sinyalleri 122,0-126,2 ppm aralığında ve üç bağ uzaklıktan fosfor ile etkileşim sabitleri 6,4 ile 7,6 Hz aralığındadır.

Bileşik (12)'nin C₂ karbon atomuna ait pik diğer bileşiklere göre belirgin bir şekilde daha düşük alanda çıkmıştır. Aynı karbon atomunu fosfor ile etkileşim sabiti ise diğerlerinin etkileşim sabitlerinden kısmen daha küçük çıkmıştır. Aromatik halkadaki C₃ karbon atomlarına ait pikler spektrumların tamamında en büyük δ değerine sahip olan pikler olup, 149,8 ile 154,5 ppm aralığında ikili pikler olarak gözlenmiştir. Bu karbonların fosfor ile etkileşim sabitleri 7,7-9,3 Hz aralığında değişmektedir. Benzilik karbonların aynı mesafeden etkileşim sabitlerinin 0-2,8 Hz arasında iken C₃ karbonlarının etkileşim sabitlerinin çok daha büyük olması dikkat çekici bir durumdur. Aromatik halkadaki C₄ karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri 118,4 ile 118,8 ppm arasında olup bu karbonların kimyasal kaymalarında çok az farklılıklar vardır. Üç bağ uzaklıktan fosfor ile fosfor ile etkileşim sabitleri genel olarak 7,1 ile 8,7 Hz arasındadır.

Bileşik (5)'in C₄ karbon atomu ile fosfor atomu arasındaki etkileşim sabiti 4,8 Hz olup diğer bileşiklere göre oldukça küçüktür. Spiro halkanın fosfor atomu ile C₂ karbon atomları üç bağ uzaklıktan etkileşim sabiti ve C₃ karbon atomlarının iki bağ uzaklıktaki etkileşim sabitleri birbirine yakın değerlerdedir. Üç bağ uzaklıktan olan etkileşimlerin iki bağ uzaklıktan etkileşimlere göre daha küçük olması beklenir. Fakat fosfazen bileşiklerinde bu durum oldukça yaygındır ve literatürde bu durum "Long Range-VirtualCompling" olarak tanımlanmaktadır [46].

P-C etkileşim sabitlerinin üç bağ uzaklıktan etkileşim sabitlerine göre daha küçük olması alkil grupları içindeki karbon atomları içinde geçerlidir. Bileşik (12)'nin ¹³C spektrumunda yapıdaki pirolidin sinyallerinin iki gruba ayrıldığı görülmektedir. Bu durum pirolidin gruplarının spiro halkanın farklı kısımlarını görmesinden kaynaklanmaktadır.

4.5. ¹H -NMR Spektrumu İle İlgili Yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları Ek-1'de spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen kimyasal kayma değerleri ve P-H etkileşim sabitleri Çizelge 4.1.-4.9.'da verilmiştir. Bileşiklerin Ar-CH₂ protonlarına ait pikler 4,00 ile 4,35 ppm arasında çıkmıştır. Bu protonların fosfor ile etkileşim sabitleri 14,1 ile 15,9 Hz arasındadır. Yapısında dört adet Cl atomu bulunduran monospiro yapısındaki (5) numaralı bileşiğin Ar-CH₂ sinyalleri fosfor tarafından yarılmış ikili pikler olarak gözlenmiştir. Bununla beraber benzer yapıya sahip (7) numaralı bileşikte bu protona ait pik sekizli pik olarak çıkmıştır. Bu durum protonların birbirlerini ve her bir sinyalin fosfor tarafından ikiye yarıldığı düşünülmektedir. Benzer şekilde Ar-CH₂ farklaşması kiral fosfor atomu içeren (7-12) numaralı bileşiklerde de gözlenmiştir. Ar-CH₂ protonlarının fosfor ile etkileşim sabitleri literatürde verilen değerler ile uygunluk göstermektedir [32,33].

Dispiro yapıdaki bileşiklerin Ar-CH₂ protonlarının diastreopik protonlar olduğu spektrumlardan görülmektedir. Yapısında pirolidin bulunduran bileşik (10) ve (12)'nin pirolidin halkasına ait NCH₂CH₂ ve NCH₂CH₂ proton sinyalleri birbirinden çok az farklıdır. Benzilik protonların fosfor ile etkileşim benzer yapıdaki alifatik amino alkoller ile trimerin tepkimesinden elde edilen monospiro yapıdaki bileşiklerin etkileşim sabitlerinden 5-6 Hz kadar yüksek olduğu görülmektedir [47].

4.6. FTIR Spektrumları Yorumları

Bileşiklerin FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu bütün bileşiklerin spektrumlarında aromatik CH gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşim batları sırası ile 3085-3060, 3035-3014 cm⁻¹ de gözlenmiştir. Fosfazen halkasının $\nu_{P=N}$ gerilme titreşimleri 1126 ile 1241 cm⁻¹ arasında gözlenmiştir.

Kısmen sübstitüe olmuş yapıdaki monospiro fosfazen türevlerinin ν_{PCl} absorpsiyon pikleri 582-570 ve 523-524 cm^{-1} aralığında iki grup halinde gözlenmiştir. Alifatik CH gerilme titreşim bantları ise 2967-2800 cm^{-1} arasında gözlenmiştir.

4.7. MS ve Element Analizi Yorumları

Element analizleri, bileşikler kolondan alındıktan sonra ince tabaka kromatografisi yöntemi ile saflıklarından emin olunduktan sonra alınmıştır. Elde edilen sonuçlar, teorik değerler ile deneysel hata sınırları içerisinde uyumludur. Bu nedenle element analizi sonuçları bileşiklerin içerdikleri atom tür ve sayılarının hesaplanan kapalı formülleri doğrulamaktadır.

Bileşiklerin ESI-MS yöntemine göre alınan kütle spektrumları Ek-1'de verilmiştir. Hesaplamalar, en bol izotopun kütesine göre yapılmıştır. Spektrumlarda moleküler iyon pikleri veya bazı bileşikler için $(\text{MH})^+$ iyon pikleri gözlenmiştir. Spektrumlardan açıkça görüldüğü gibi moleküler iyon pikleri hesaplanan değerler ile bire bir uyum içerisinde dir.

4.8. Bileşik (4)'ün X-Işımları Yapı Analizi

Bileşiğin X-ışınları kırınımı yöntemi ile yapı aydınlatma çalışmalarında elde edilen kristal verileri Çizelge 4.10.'da, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları Çizelge 4.11.'de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Bileşik (4)'ün Kristal Verileri

Kapalı Formülü	$C_8H_9Cl_4N_4OP_3$
Molekül Kütlesi	411,90
Crystal Sistemi	triclinic
Uzay Grubu	P -1
a (Å)	8,5545(4)
b (Å)	12,1377(3)
c (Å)	16,6964(4)
α (°)	84,618(3)
β (°)	77,680(4)
γ (°)	74,287(5)
Z	4
V (Å ³)	1629,21(11)
μ (cm ⁻¹)	1,019 (Mo K _{α})
ρ (calcd) (g cm ⁻¹)	1,679
Toplam Yansımaya	6603
Bağımsız Yansımaya	7065

Çizelge 4.10. (devam)

R_{int}	0,0424
$2\theta_{\text{max}}$ (°)	52,58
$T_{\text{min}} / T_{\text{max}}$	0,780 / 0,855
Parametre Sayısı	364
R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	0,0749
wR	0,1840

Çizelge 4.11. Bileşik (4)'ün Seçilmiş Bağ uzunlukları (Å) Bağ açıları (°)

	4	4'
P1–N1	1,588(4)	1,596(4)
P1–N3	1,587(3)	1,596(3)
P1–N4	1,617(3)	1,627(3)
P1–O1	1,572(3)	1,567(3)
P2–N1	1,555(4)	1,550(4)
P2–N2	1,565(4)	1,570(4)
P3–N2	1,568(4)	1,571(4)
P3–N3	1,556(3)	1,557(3)
N1–P1–N3	113,75(18)	113,21(18)
N1–P2–N2	119,5(2)	119,92(19)
N2–P3–N3	119,4(2)	119,77(19)
N4–P1–O1	103,60(18)	103,61(16)
P1–N1–P2	123,9(2)	118,7(2)

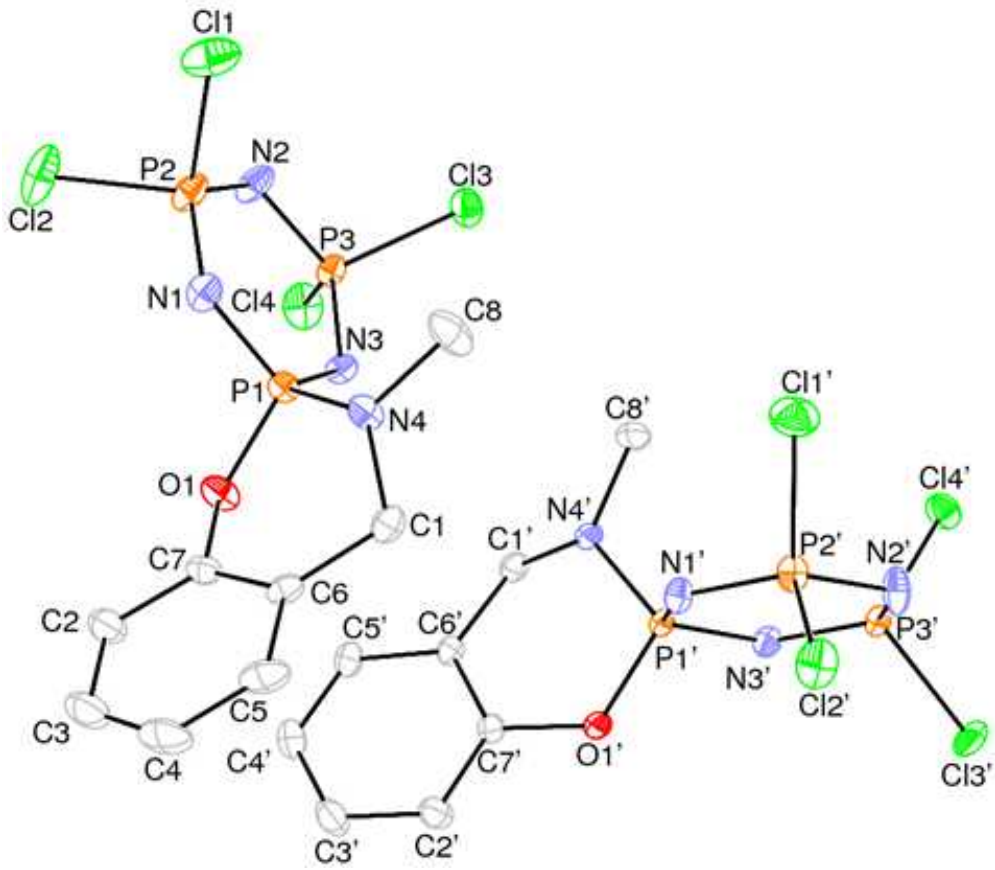
Çizelge 4.11. (devam)

P1– N1– P2	123,9(2)	118,7(2)
P2– N2– P3	119,3(2)	123,9(2)
P1– N3– P3	123,9(2)	127,2(2)

Bileşiğin asimetrik birimi bağımsız iki molekül içermektedir. Fosfazen halkası yaklaşık olarak düzlemseldir [$\phi_2 = -79,7(5,3)^\circ$, $\theta_2 = 54,9(4,7)^\circ$]. Cremer pople parametresi, $Q_t = 0,045(3)$ Å olarak bulunmuştur.

Bileşikte altı üyeli spiro halkalar (P1/O1/C1/C6/C7/N4) ve (P1'/O1'/C1'/C6'/C7'/N4') kayak konformasyonundadır [$Q_t = 0,431(4)$ Å, $\phi_2 = -164,2(1)^\circ$, $\theta_2 = 128,4(1)^\circ$].

Bileşikte halka içi P-N bağ uzunlukları, 1,548(3)-1,596(3) Å aralığında, ortalama P-N bağ uzunlukları ise 1,570(4) Å'dur. Halkadışı P-N bağ uzunlukları ortalama 1,622(3) Å olup endosiklik bağlardan daha uzundur.

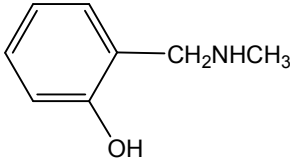
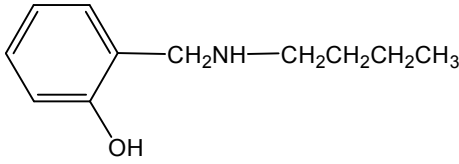
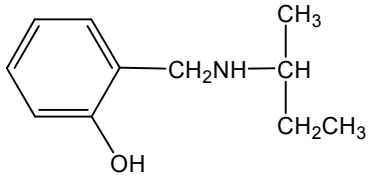
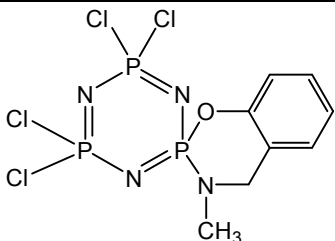


Şekil 4.1. Bileşik (4)'ün ORTEP3 Çizimi

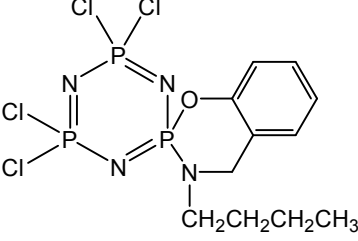
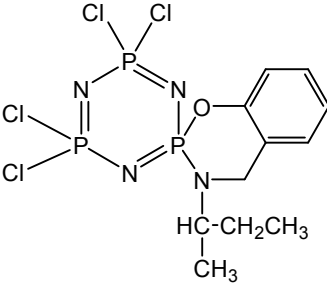
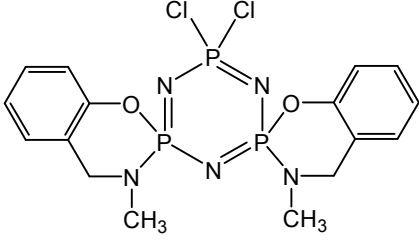
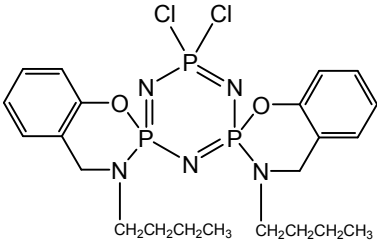
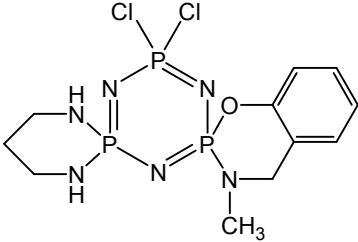
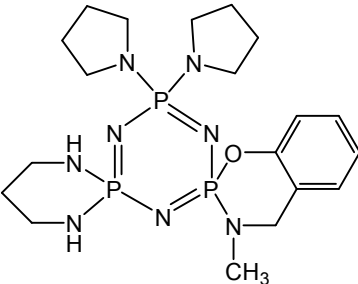
5.SONUÇ

Bu çalışmada, açık yapıları ve isimleri Çizelge 5.1.'de verilen, üçü N-alkil-0-hidroksibenzilamin ve dokuzu fosfazen türevi olmak üzere toplam oniki adet madde sentezlendi. Fosfazen türevlerinin yapıları element analizi, FTIR, tek boyutlu ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR ve MS verilerinden faydalanılarak kesin olarak aydınlatıldı.

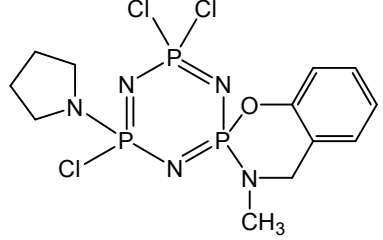
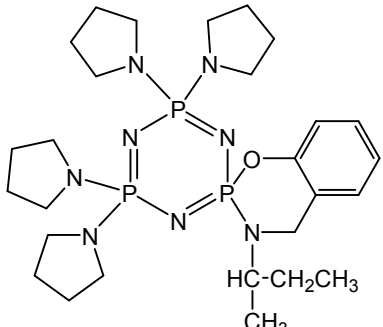
Çizelge 5.1. Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık Yapısı	Adı
1.		N-Metil-o-hidroksibenzilamin
2.		N-Bütül-o-hidroksibenzilamin
3.		N-sec-Bütül-o-hidroksibenzilamin
4.		3-Metil-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-[2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵][1,3,5, 2,4,6] triaza trifosforin

Çizelge 5.1. (devam)

5		<p>3-Bütül-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-$[2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5][1,3,5, 2,4,6]$ triaza trifosforin</p>
6		<p>3-sec-Bütül-4,4,6,6-tetrakloro-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin-$[2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5][1,3,5, 2,4,6]$ triaza trifosforin</p>
7		<p>6,6-Dikloro-bis {3-metil-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin} $[2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5][1, 3,5,2,4,6]$ triazatrifosforin</p>
8		<p>6,6-Dikloro-bis {3-bütül-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzoksazafosforin} $[2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5][1, 3,5,2,4,6]$ triazatrifosforin</p>
9		<p>6,6-diklaroo-spiro(propen-1,3-diamino) {3-metil-3,4-dihidrospiro(1,3,2,benzookzoazofosforin) $[2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5][1,3,5,2,4,6]$</p>
10		<p>6,6-dipirilidino-spiro(propen-1,3-diamino)- {3-metil3,4-dihidro-spiro(1,3,2-benzookzoazofosforin)- $[2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5][1,3,5,2,4,6]$</p>

Çizelge 5.1. (devam)

11		3-metil-4-pirilidino-4,6,6,-trikloro-3,4-dihidro-spiro {1,3,2-benzokzoazofosforin} [2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵][1,3,5,2,4,6]triazotrifosforin
12		3-Sec-bütül-4,4-6,6-tetraprolidino-3,4-dihidro-spiro[1,3,2-benzokzaazafosforin] -[2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵] [1,3,5,2,4,6] triazatrifosforin

İlk olarak salisilaldehit ile bütülin ve sec-bütülinin alkol ortamında kondensasyon tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının NaBH₄ ile indirgenmesinden N/O donör atomlu bifonksiyonel, N-alkil-0-hidroksibenzilamin (1,3) ligandları sentezlendi.

Sentezlenen ligandların THF ortamında N₃P₃Cl₆ ile 1:1 mol oranında tepkimelerinden mono-*spiro*-fosfazen türevleri (4-6) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin spiro yapıda olması bu tepkimelerin yer seçimli tepkimeler olduğunu göstermektedir.

Daha önce grubumuz tarafından yapılan çalışmalarda (6,32,33) salisilaldehitin metilamin, etilamin, propilamin, t-bütülin ve benzilamin ile tepkimelerinden oluşan Schiff bazlarının indirgenmesi ile elde edilen ligandların trimer ile 1:1 mol oranlarındaki tepkimelerinden elde edilen bileşiklerinde spiro yapıda olması bu tepkimelerin azota bağlı süstitüente bağlı olmaksızın yer seçici tepkimeler olduğu gözlenmiştir.

Fosfazen kimyasında tepkimelerin mikrodalga kullanımı çok yeni bir tekniktir. Bu konuda literatürde yalnızca bir adet çalışma mevcuttur [32]. Bu çalışmada, sentezinde yüksek sıcaklık gerekli olan tepkimelerde mikrodalga kullanılarak sentez yapılmış ve bu tepkimelerde konvensiyonel yöntemlere göre maddelerin sentez sürelerinin önemli ölçüde kısaldığı ve verimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Sentezlenen dispiro yapıdaki (7) ve (8) numaralı bileşiklerin cis- ve trans- geometrik izomerlerinin oluştuğu ve bu izomerlerden trans olan izomerlerin rasem karışım olduğu bilinmektedir. Ayrıca bileşik (9) ve (10) bir kiral merkez, bileşik (11) ise iki kiral merkez içermektedir. Bu bileşiklerin stereojenik özelliklerinin ³¹P NMR ölçümlerinde NMR kaydırma reaktifi, (S)-2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol), CSA ilave edilerek veya kiral kromatografik ayırma yöntemleri (kiral-HPLC) ile belirlenebilir. Dolayısı ile bu çalışma fosfazenlerin kiral özelliklerinin belirlenmesi çalışmalarına katkı sağlayacaktır.

Klor atomlarının tamamının süstitüe olması ile oluşan bileşikler güçlü fosfazen bazlarını oluşturur. Bu bazlar geçiş metallerine karşı çok dişli ligand olarak davranabilir. Bu tür fosfazenlerin koordinasyon bileşikleri sentezlenebilir.

Fosfazen kimyasında koordinasyon bileşikleri ile ilgili çalışmalar henüz çok az olup fosfazen kimyası açısından çalışmalar yapılması gereken bir konudur. Bu çalışmada elde edilen tamamen süstitüe olmuş fosfazenlerin koordinasyon bileşikleri hazırlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Allcock, H.R., Chemistry and Applications of Polyphosphazenes, John Wiley Sons Inc., New Jersey, 2003.
- [2] Gleria, M., Jaegler, R.D., Phosphazenes A Worldwide Insight, Nova Science Publishers Inc., New York, 2004.
- [3] Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M., Şek, D., Kaczmarczyk, B., Nasulewicz, A., Jaroszewicz, I., Pelczyńska, M., Opolski, A., Synthesis and in vitro cytostatic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)-cyclotriphosphazatriene derivatives *Acta Pol. Pharm.*, 61 (4): 267-272, 2004.
- [4] Greish, Y. E., Bender, J. D., Lakshmi, S., Brown, P. W., Allcock, H. R., Laurencin, C. T., Low temperature formation of hydroxyapatite-poly(alkyl oxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications, *Biomaterials*, 26 (1): 1-9, 2005.
- [5] Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç, L.Y., Açık, L., Kısa, Ö., Albay, A., Üstündağ, Z., Solak, A.O., Phosphorus-Nitrogen Compounds. 18. Synthesis, Stereochemical Properties, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Spirocyclic Mono- and Bisferrocenylphosphazene Derivatives., *Inorg. Chem.*, 48 (21): 10102-10116, 2009.

- [6] Işıklan, M., Asmafiliz, N., Özalp, E. E., İltter, E. E., Kılıç, Z., Çoşut, B., Yeşilot, S., Kılıç, A., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç Bilir, L.Y., Açık, L., Akyüz, E., Phosphorus-Nitrogen Compounds. 21. Synthesis, Structural Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives. The NMR Behaviors of Chiral Phosphazenes with Stereogenic Centers upon the Addition of Chiral Solvating Agents., *Inorg. Chem.*, 49 (15): 7057-7071, 2010.
- [7] Liebig, J., *Ann. Chem.*, 11, 139, 1834.
- [8] Rose, H., *Ann. Chem.*, 11, 131, 1834.
- [9] Allcock, H.R. and Kugel. R. L., Synthesis of Polymeric Alkoxy and Aryloxy-phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87: 4216-4217, 1965.
- [10] Chaplin, A.B., Harrison J.A., Dyson P.J., Revisiting the Electronic Structure of Phosphazenes, *Inorg. Chem.* 44: 8407-8417, 2005.
- [11] Corbridge, D.E.C. *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds.* Elsevier, 333-365., Amsterdam, 1974.
- [12] Stainer, A., Zacchini, S. and Richards, P.I., From neutral iminophosphoranes to multi anionic phosphazenes. The coordination Chemistry of imino-aza-P(V)ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 227: 193-216, 2002.
- [13] Craig, D.P. and Paddock, N.L., Electron Distribution in Cyclic $p\pi-d\pi$ Systems. *J. Chem. Soc.*, 23: 4118-4133, 1962.
- [14] Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C. and Whitehead, M.A., The Structure of Phosphonitrilic Halides, *J. Am. Chem. Soc.*, 29: 2423-2429, 1960.

- [15] Cameron, T.S., Borecka, B. and Kwiatkowski, W., Observed and Theoretical Deformation Density Studies of the Aziridinyl, Benzene and Phosphazene Rings in the Crystal Structure of the Benzene Solvate of Hexaaziridinylcyclotriphosphazene. *J. Am. Chem. Soc.*, 116: 1211-1219, 1994.
- [16] Breza, M., The electronic Structure of planar phosphazene rings. *Polyhedron.*, 19: 389-397, 2000.
- [17] Krishnamurthy, S.S., Phosphorus, Sulfur, Silicon, *Relat. Elem.* 87: 101-111, 1994.
- [18] Allen, C.W., Regio and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes, *Chem. Rev.*, 91: 119-135, 1991.
- [19] Haiduc, I., *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley Interscience, London, 1970.
- [20] Chapman, A.C., Paine, D.H., Searle, H.T., Smith, D.R. and White, R.F.M., Phosphonitrilic derivatives Part V. The triphosphonitrilic fluoride chlorides, *J. Chem Soc.*, 1768-1770, 1961.
- [21] Shaw, R.A. and Keat, R. *Organic Phosphorus Compounds*, Wiley Interscience, 6: 833-940, New York, 1973.
- [22] Gabay Z. and Goldschmidt, J.M.E., Studies in cyclophosphazenes. Part 11. Geminalamination of (Alkylamino)pentachlorocyclotriphosphazenes via a conjugate-base mechanism. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 7: 1456-1458, 1981.
- [23] Allcock H.R. *Phosphorus-Nitrogen compounds*, Academic 68res, New York, 1972.

- [24] Fitzsimmon, B. W., and Shaw, R.A., Phosphorus-Nitrogen compounds Part VIII. The alkoxyphosphazane-oxophosphazane rearrangement. *J. Chem. Soc.*, 4459-4464, 1964.
- [25] Bode, H. And Bach, H., Über Phosphonitrilic- verbindungen 1. Mitteil. Phenyl derivative des Triphosphortrichlorides. *Chem. Ber.*, B75: 215-226, 1942.
- [26] Allen, C.W. and Toch, P.L., Organophosphazenes 13. Reactions of hexafluorocyclotriphosphazene with p-(Dimethylamino)phenyl Grignard and Lithium Reagents . *Inorg. Chem.*, 20: 8-11, 1981.
- [27] Allen, C.W. and Moeller, T., Aryl-sübstitüted phosphonitrilic florides.III. Geminally substituted phenylphosphonitrilic floride trimers. *Inorg. Chem.*, 7: 2183-2188, 1968.
- [28] Ramachandran, K. and Allen, C.W., Organophosphazenes 15. Reactions of hexafluorocyclotriphosphazene with tert- and n-buthyllithium Reagents., *J. Am. Chem. Soc.*, 104: 2396-2399, 1982.
- [29] Biddlestone, M. and Shaw, R.A., Phosphorus-Nitrogen compounds. Part XXXII. The reaction of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with diphenylmagnesium in 1,4-dioxan. *J. Chem. Soc. A.*, 62: 2715-2750, 1970.
- [30] Allcock, H.R., Desorcie, L.J. and Harris, P.J., Mechanisms of the Reaction between Alkyl or Aryl Grignard Reagents and Hexachlorocyclotriphosphazene: An explanation of Bi(cyclophosphazenes) formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 105: 2814-2819, 1983.
- [31] Davies, D.B., Clayton T. A., Eaton E. A., Shaw R. A., Chiral Configurationsof Cyclophosphazenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (50): 12447-12457, 2000.

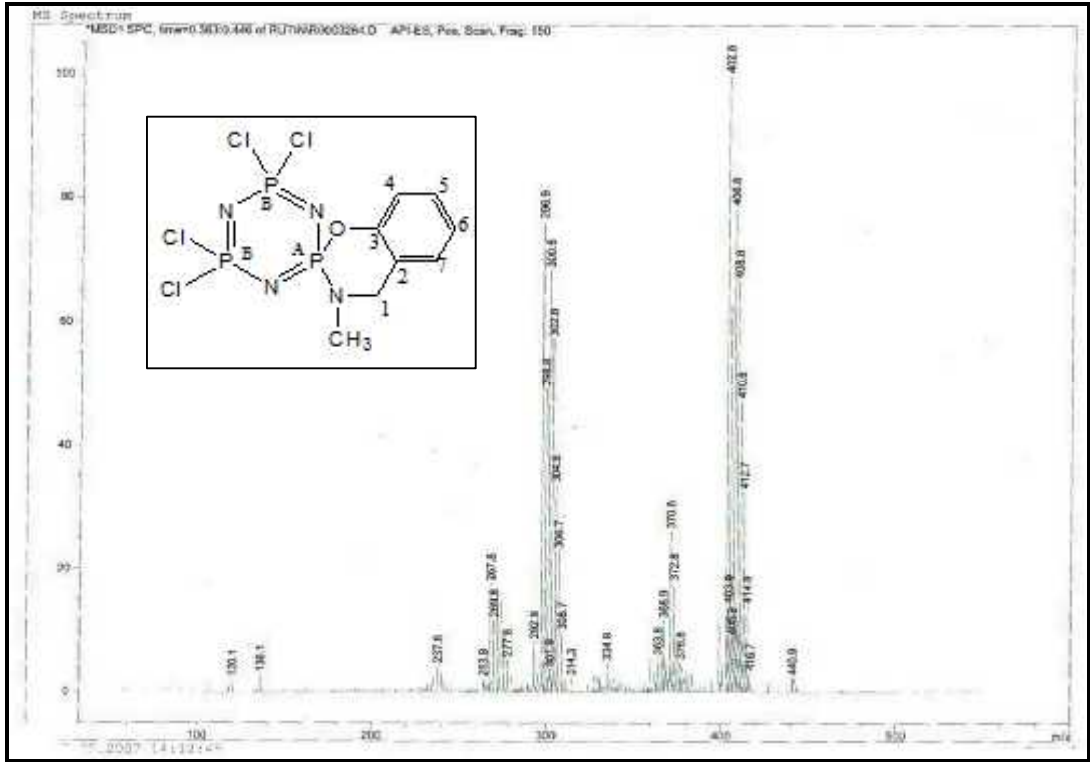
- [32] Işıklan, M., Sonkaya, Ö., Çoşut, B., Yeşilot, S. ve Hökelek, T., “Microwave-assisted and Conventional Synthesis and Stereogenic Properties of Monospirocyclotriphosphazene Derivatives”, *Polyhedron*, 29, 1612-1618, 2010.
- [33] İltter, E.E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Işıklan, M., Hökelek, T., Çaylak, N. ve Şahin, E., “Phosphorus-Nitrogen Compounds. 14. Synthesis, Stereogenism, and Structural Investigations of Novel N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives”, *Inorganic Chemistry*, 46, 9931-9944, 2007.
- [34] Coles, S. J., Davies D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Mayer, T.A., Shaw, R.A., Yenilmez G., Chiral Configurations of Spermine-bridged cyclotriphosphazatrienes., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 365-370, 2002.
- [35] Czomperlik, I. P., Brandt, K., Clayton, T.A., Davies, B.D., Eaton, J.R., Shaw, R.A., Diastereoisomeric Single Bridged Cyclophosphazene-Macrocyclic Compounds, *Inorganic Chem.*, 41, 4944-4951, 2002.
- [36] Beşli, S., Coles, S.J., Davies, B.D., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Uslu, A., Yeşilot, S., Chirality in Cyclotriphosphazenes with one Stereogenic Centre., *Inorganic Chem. Communications*, 7: 842-846, 2004.
- [37] Coles, S.J., Davies, B.D., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin, Ş., Uslu, A., Yeşilot, S., Stereogenic properties of 1,3-disubstituted derivatives of cyclotriphosphazene: Cis (meso) and trans (racemic) isomers., *Inorganic Chem. Communications*, 7: 657-661, 2004.
- [38] Bui, T.T.T., Coles, S.J., Davies, B.D., Drake, A.F., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Yeşilot, S., Chiral Separation and CD Characterisation of Enantiomeric Cyclotriphosphazene Derivatives, *Chirality*, 17: 438-443, 2005.

- [39] Coles, S.J., David, D.B., Eaton, R.J., Kılıç, A., Shaw, R.A., Yenilmez Çiftçi, G., Structural and stereogenic properties of spiro- and ansa-substituted 1,3-propanedioxy derivatives of a spermine-bridged cyclophosphazene, *Polyhedron*, 25: 953-962, 2006.
- [40] Yeşilot, S., Çoşut, B., Comparison of HPLC and NMR characterization of the stereogenic properties of cyclotriphosphazene derivatives containing two equivalent centres of chirality: Cis (meso) and trans (racemic) isomers., *Inorganic Chem. Communications*, 10: 88-93, 2007.
- [41] Loupy A., *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, 2002.
- [42] Varma R. S., *Solvent-free Organic Synthesis on mineral Supports Using Microwave Irradiation, Clean Products and Processes*, Springer-Verlag, 1999.
- [43] Topal, T., *Mikrodalga Enerjisi İle Yeni Ftalosiyaminlerin Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2008.
- [44] Saral, H., *Bazı Dmin Türevlerinin Mikrodalga Yardımıyla Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2007.
- [45] Basarır M., *N-Süstitüe Pirel Türevlerinin Mikrodalga Etkisi Altında Sentezi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.
- [46] Isıklan, M., Kılıç, Z., Akduran, N. ve Hökelek, T., "Phosphorus-nitrogen compounds. Part VI. Aminolysis of octachlorocyclotetraphosp-hazatetraene and the crystal structure of 2-trans-6-bis(n-propylamino)-2,4,4,6,8,8-hexakis-tert-butylaminocyclo-2λ5, 4λ5, 6λ5, 8λ5-tetraphosphazetetraene", *Journal of Molecular Structure*, 660: 167-179, 2003.

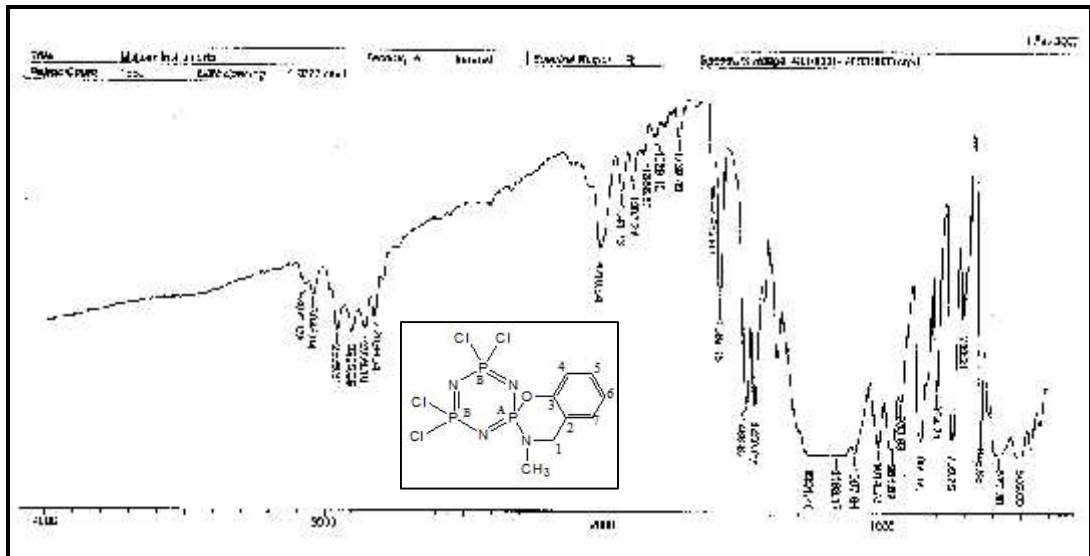
- [47] Bešli, S., Isomeric spiro and ansa macrocyclic derivatives of spiro-aminopropanoxy-cyclotriphosphazene., *Inorganic Chem. Communications*, 8: 449-452, 2005.

EK-1

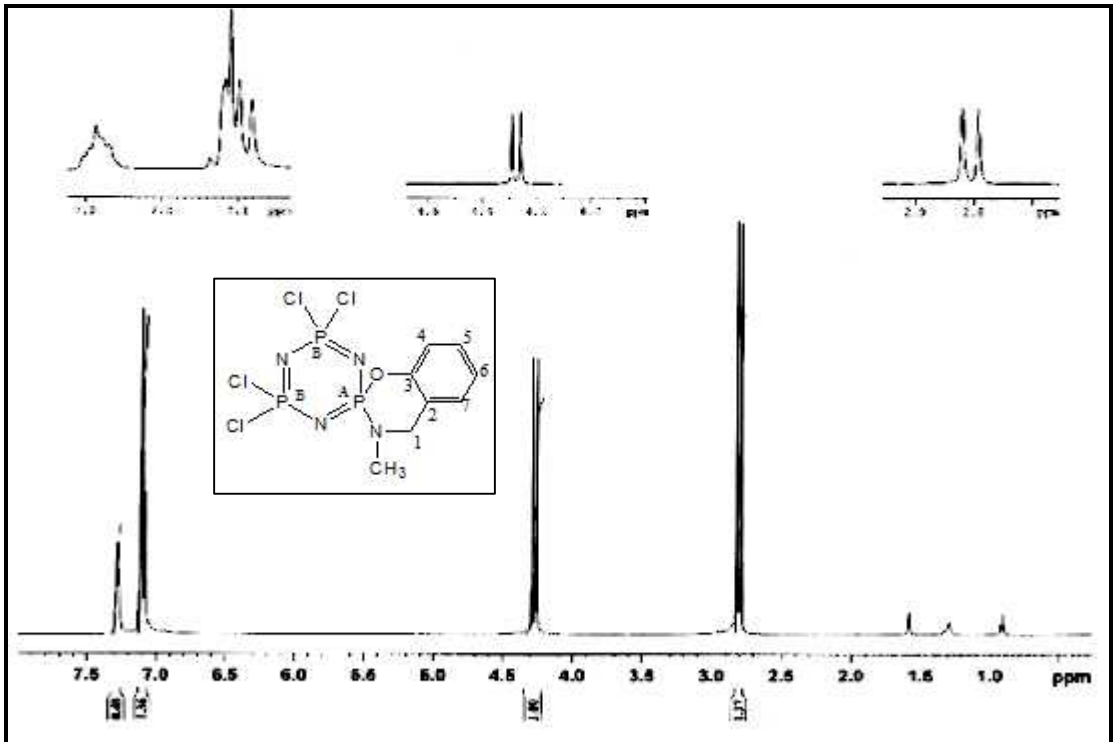
Bileşiklerin ESI-MS, GC-MS, FTIR, ^1H -, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR NMR Spektrumları



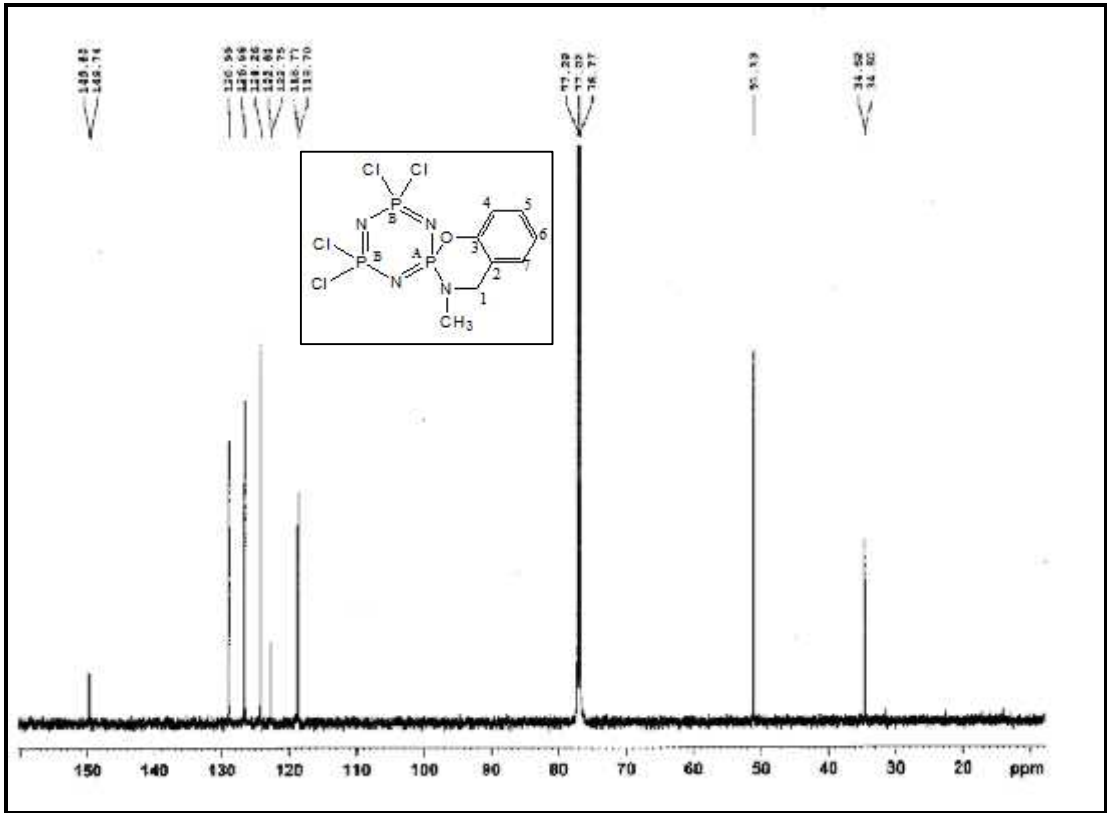
Bileşik (4)'ün Kütle Spektrumu



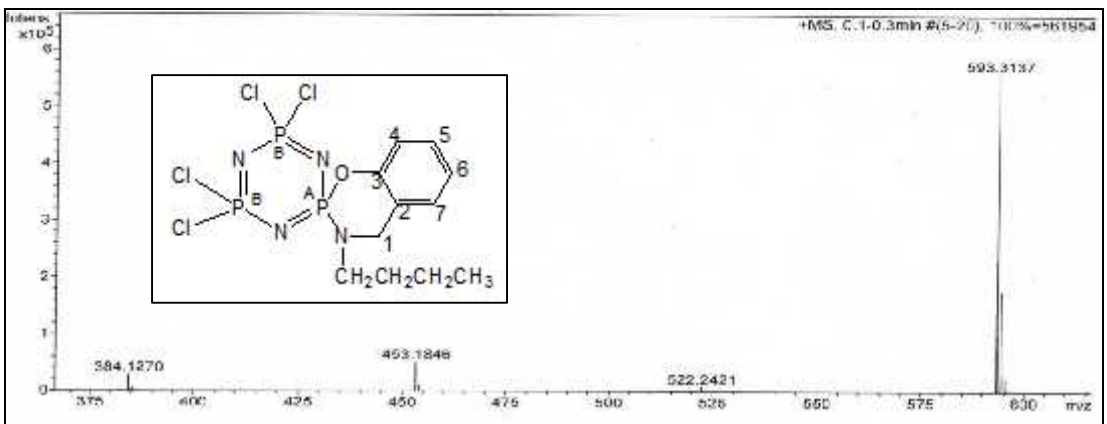
Bileşik (4)'ün FTIR Spektrumu



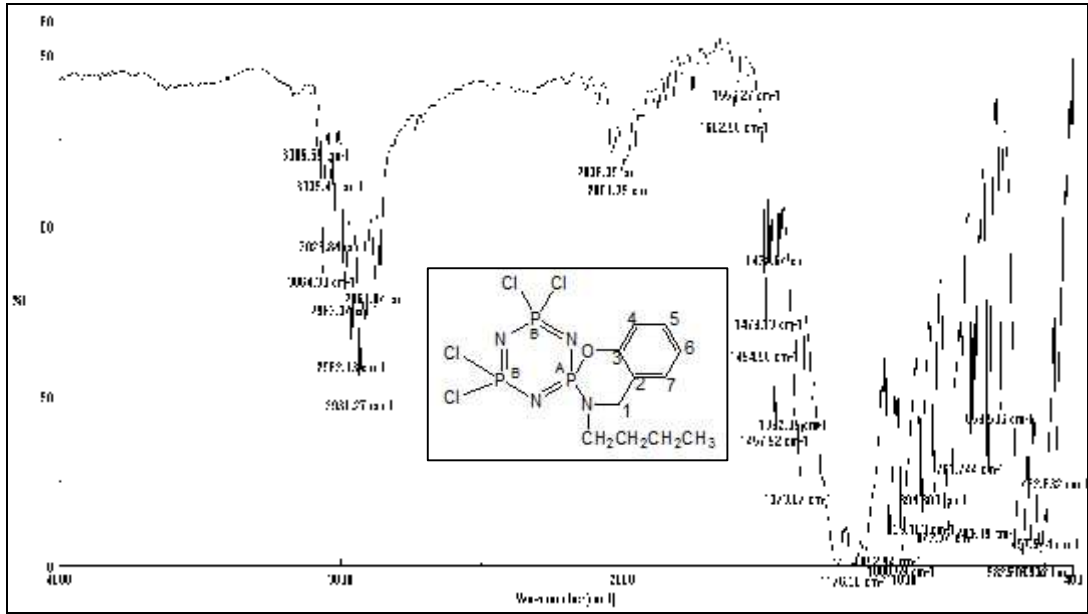
Bileşik (4)'ün ¹H-NMR Spektrumu



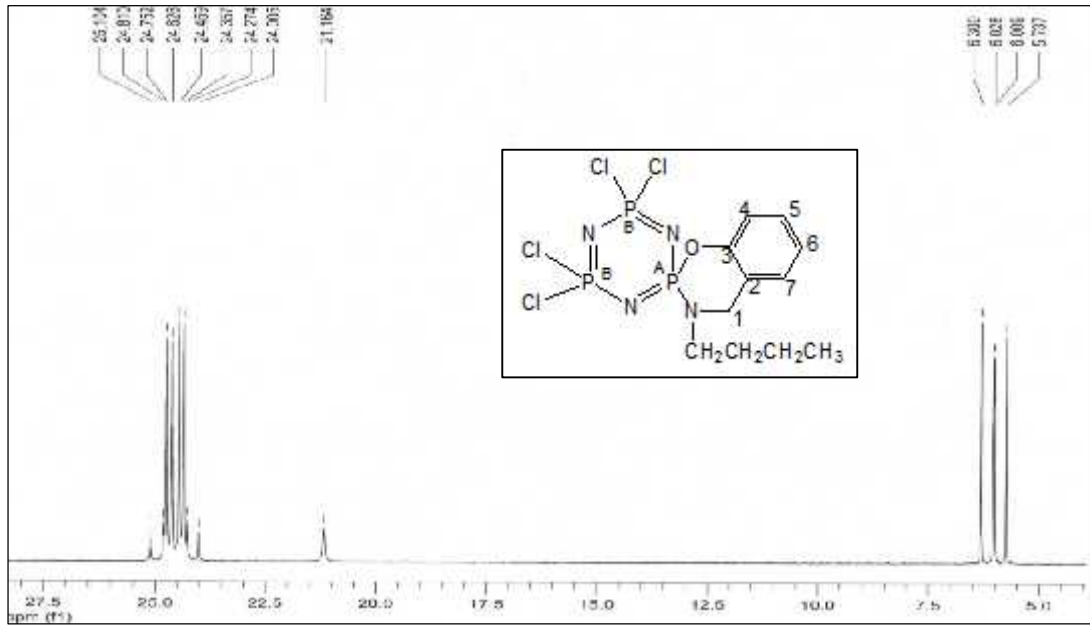
Bileşik (4)'ün ¹³C-NMR Spektrumu



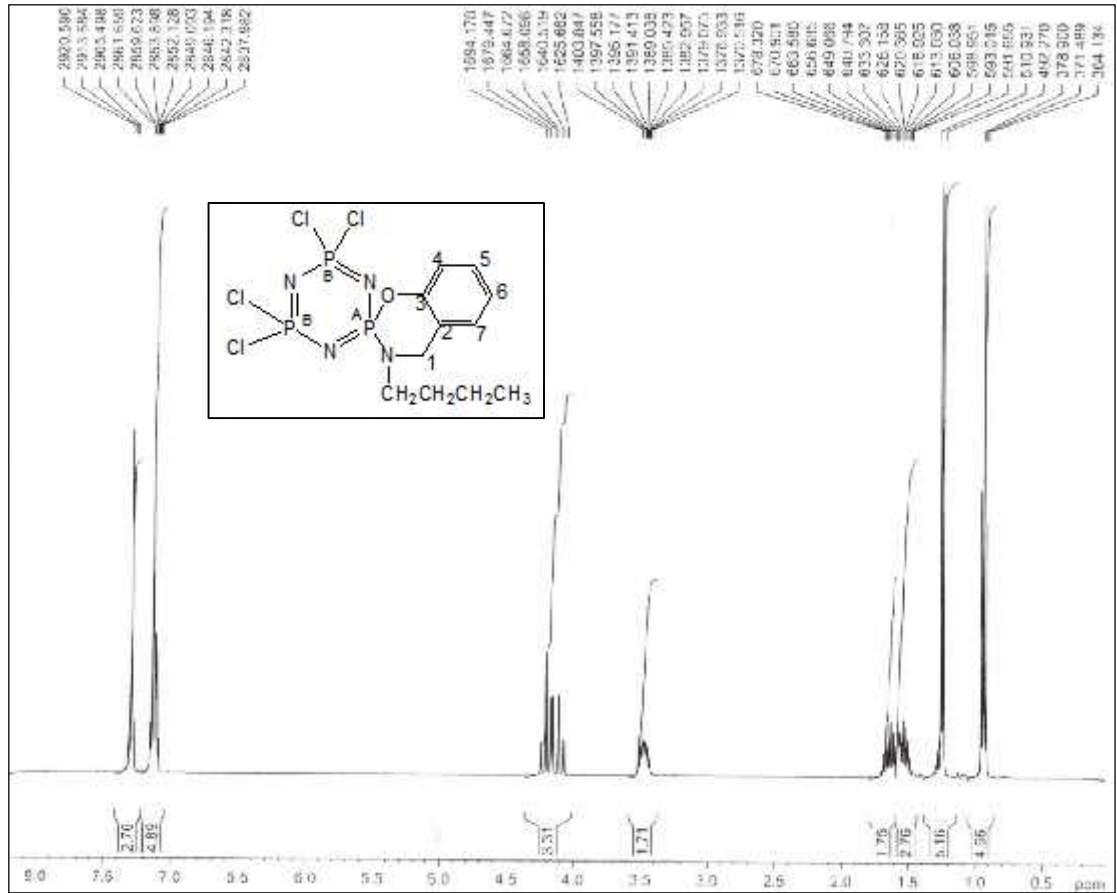
Bileşik (5)'in Kütle Spektrumu



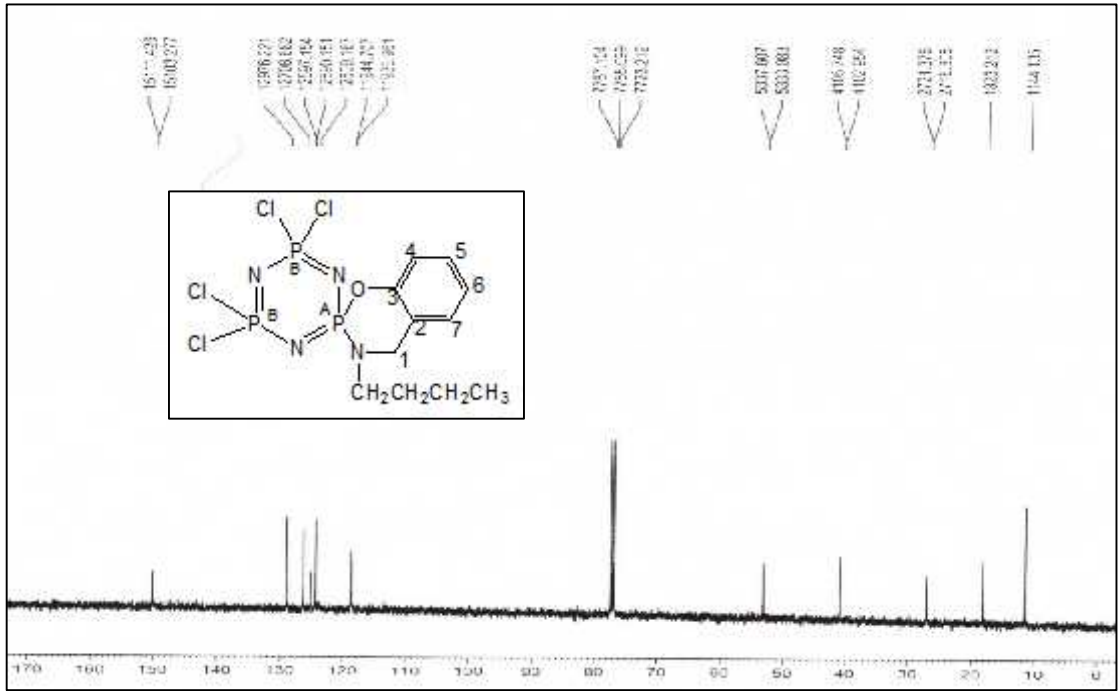
Bileşik (5)'in FTIR Spektrumu



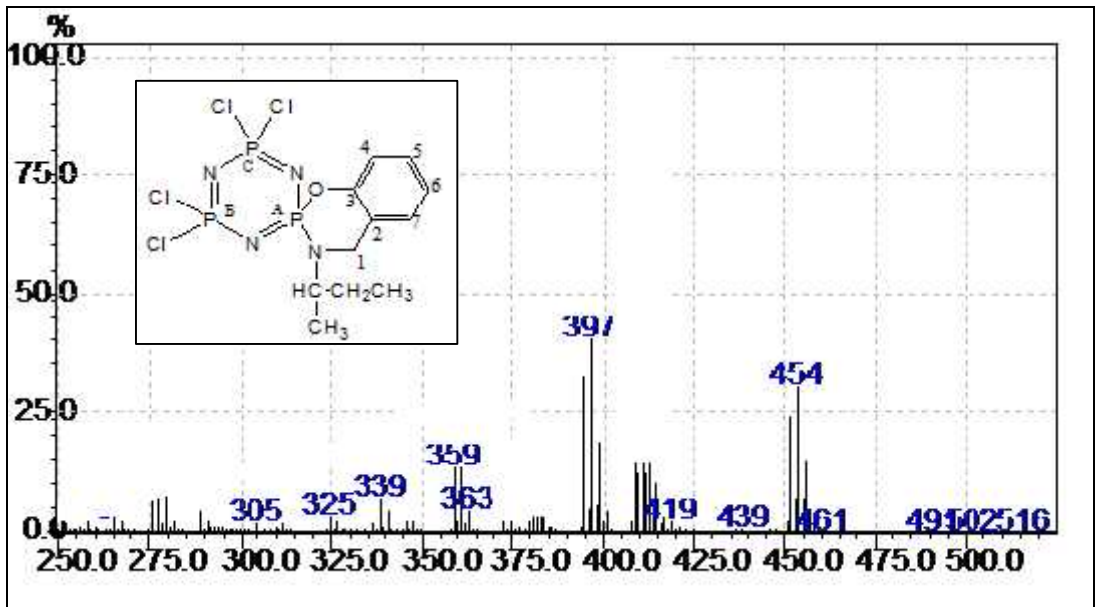
Bileşik (5)'in ³¹P-NMR Spektrumu



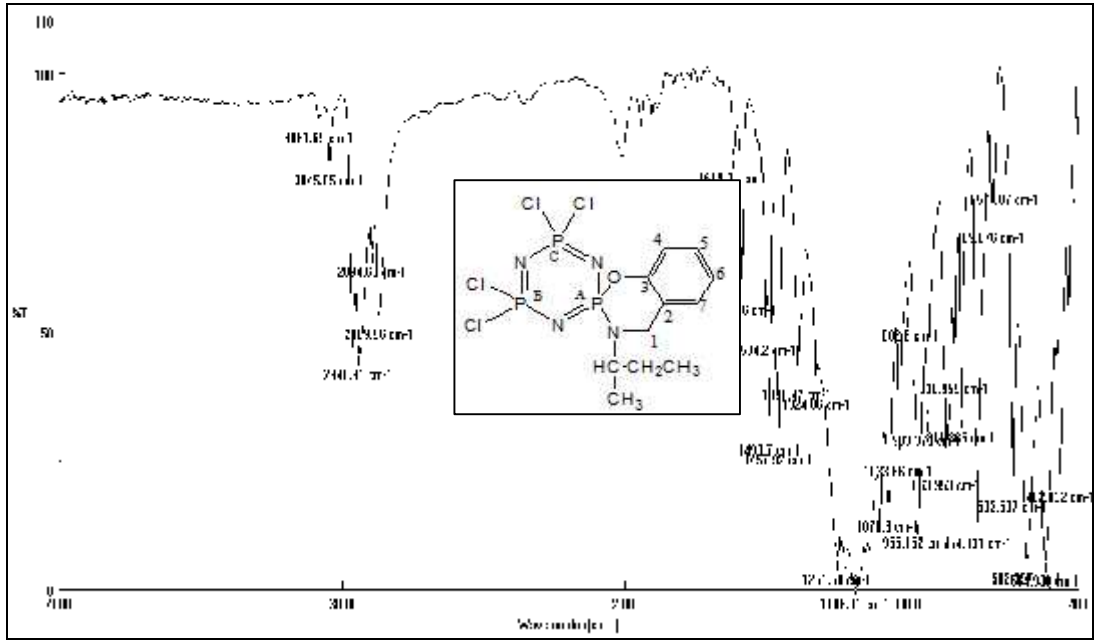
Bileşik (5)'in ¹H-NMR Spektrumu



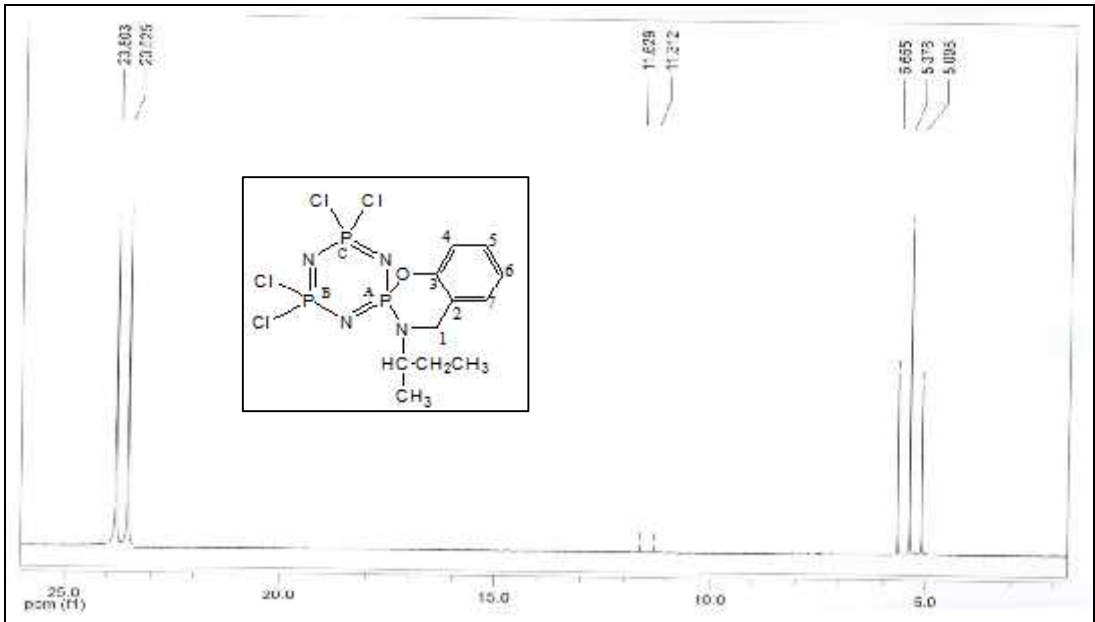
Bileşik (5)'in ¹³C-NMR Spektrumu



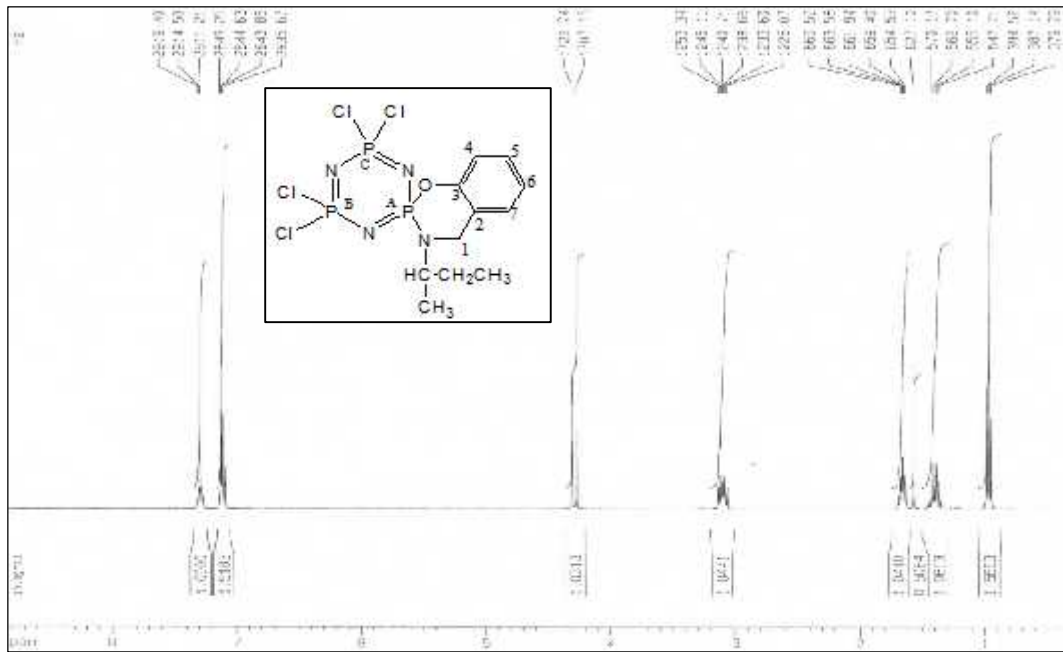
Bileşik (6)'nın Kütle Spektrumu



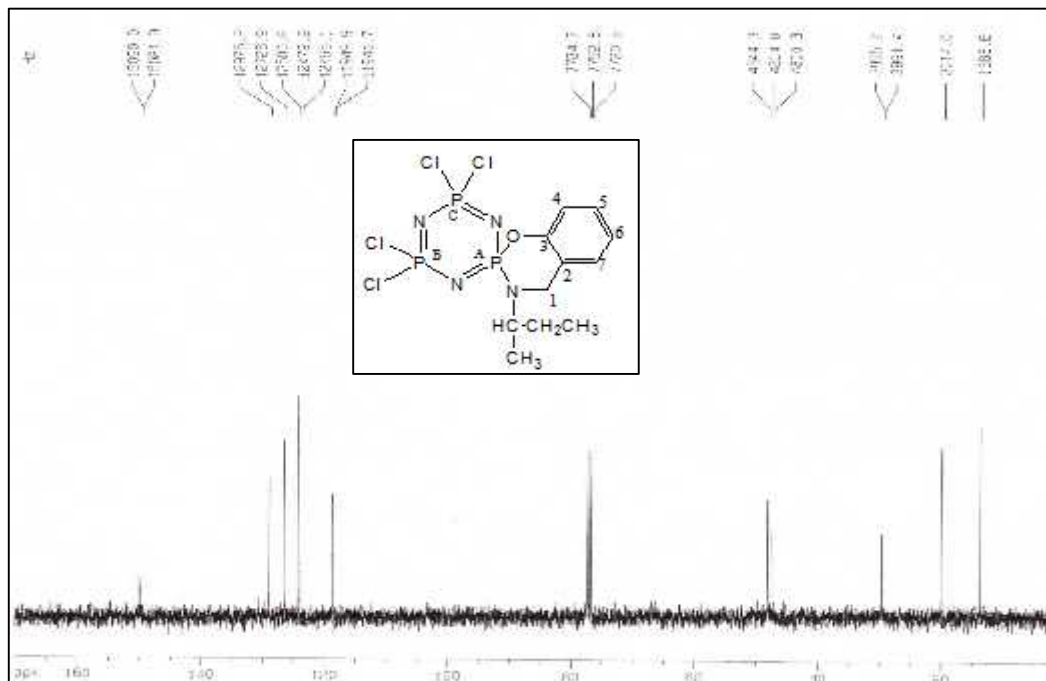
Bileşik (6)'nın FTIR Spektrumu



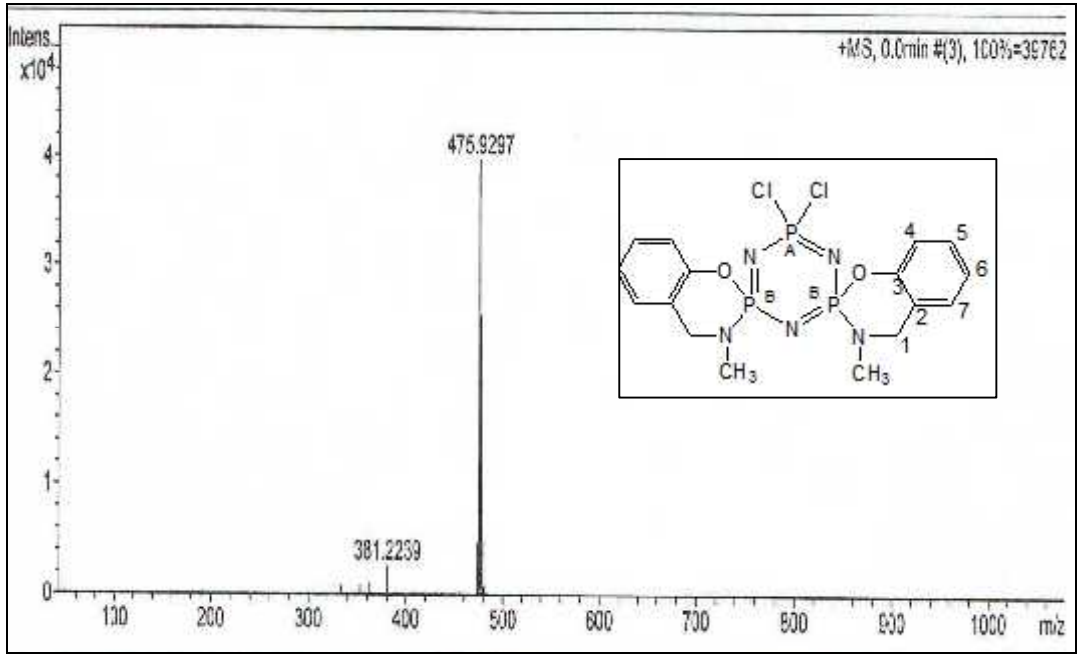
Bileşik (6)'nın ³¹P-NMR Spektrumu



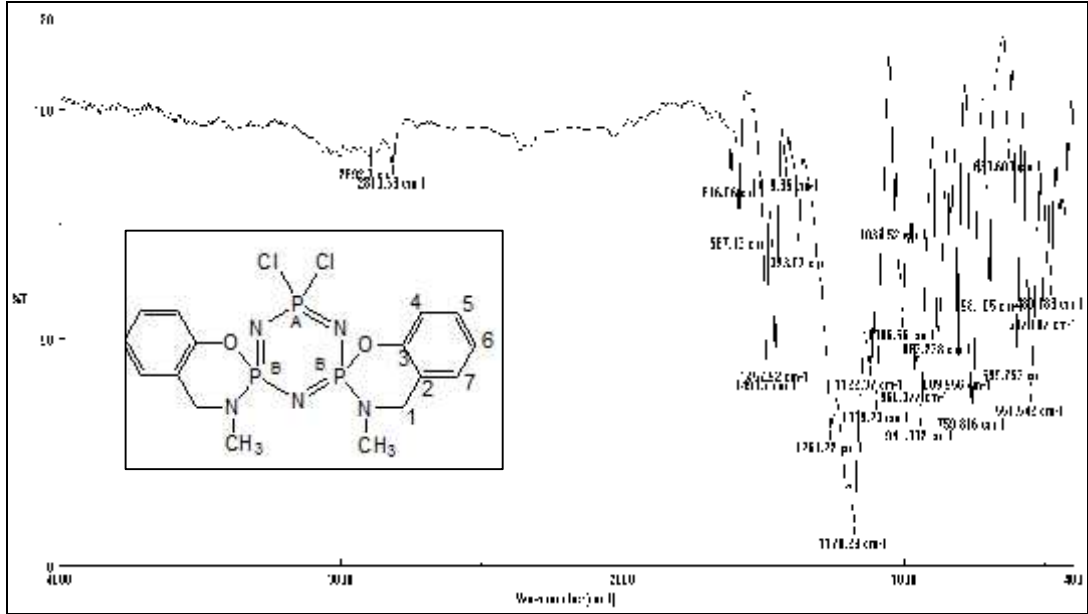
Bileşik (6)'nın ¹H-NMR Spektrumu



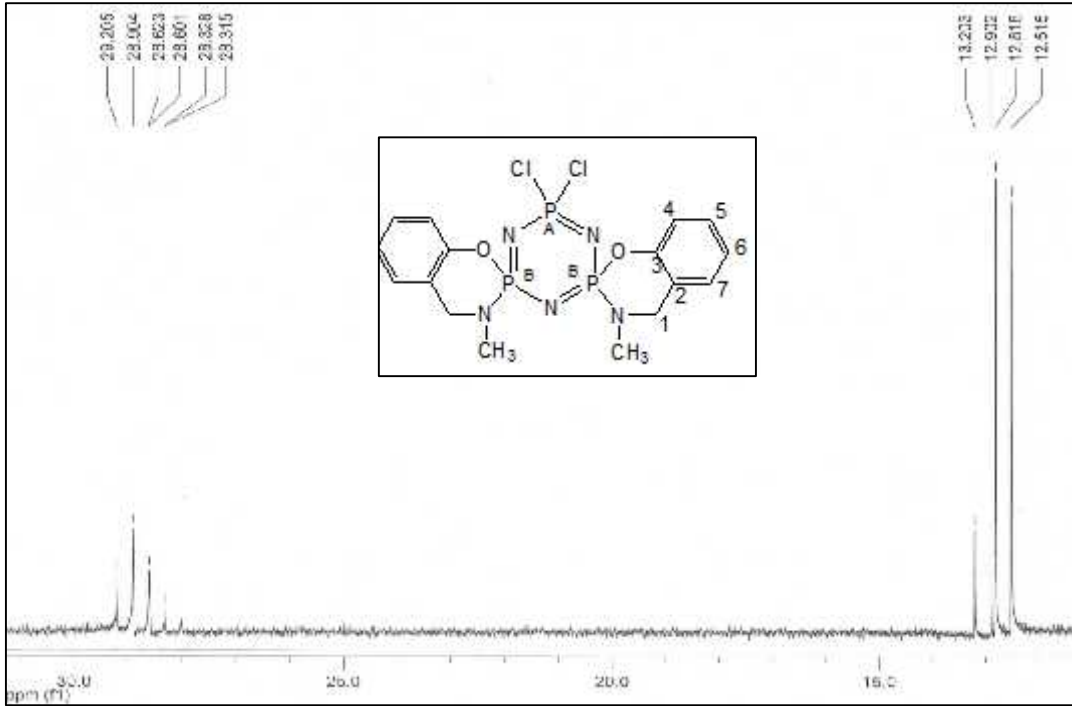
Bileşik (6)'nın ¹³C-NMR Spektrumu



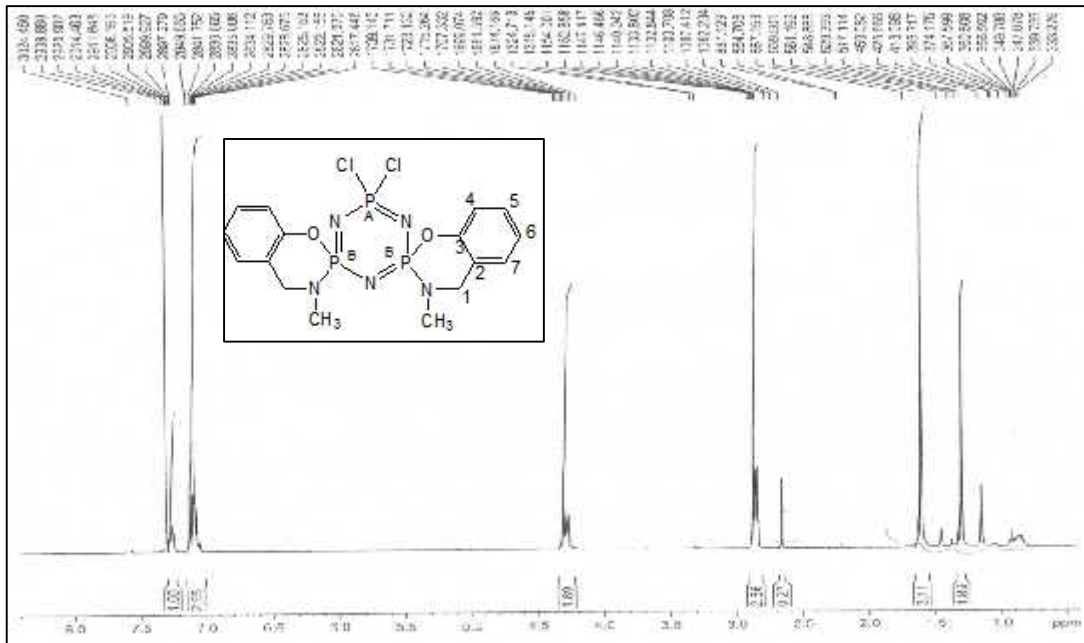
Bileşik (7)'nin Kütle Spektrumu



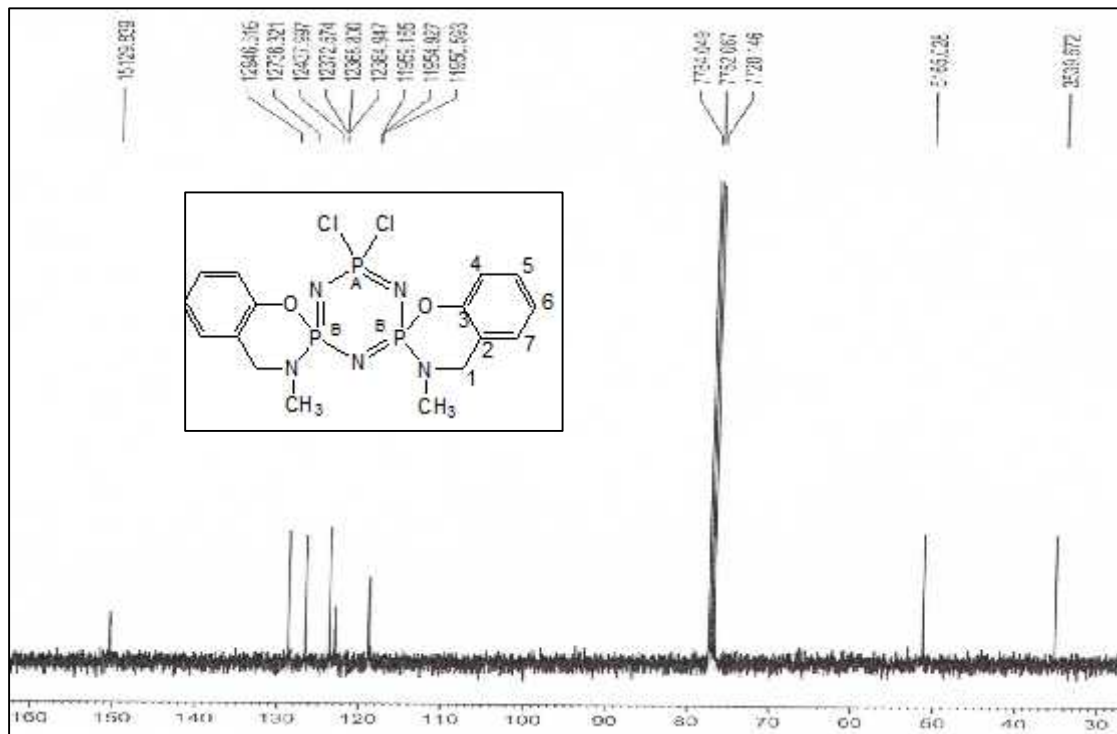
Bileşik (7)'nin FTIR Spektrumu



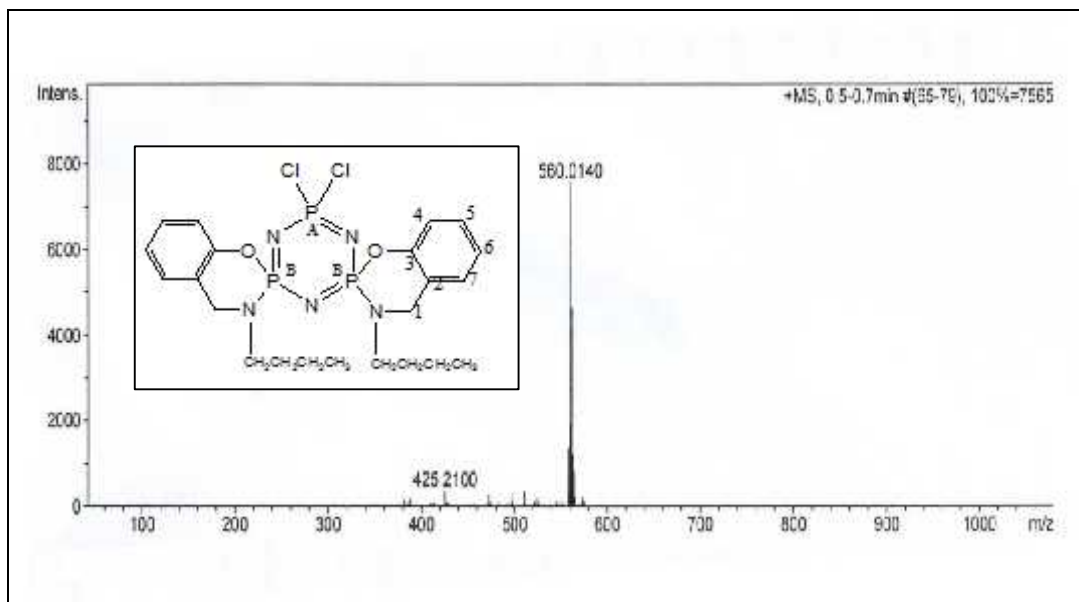
Bileşik (7)'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



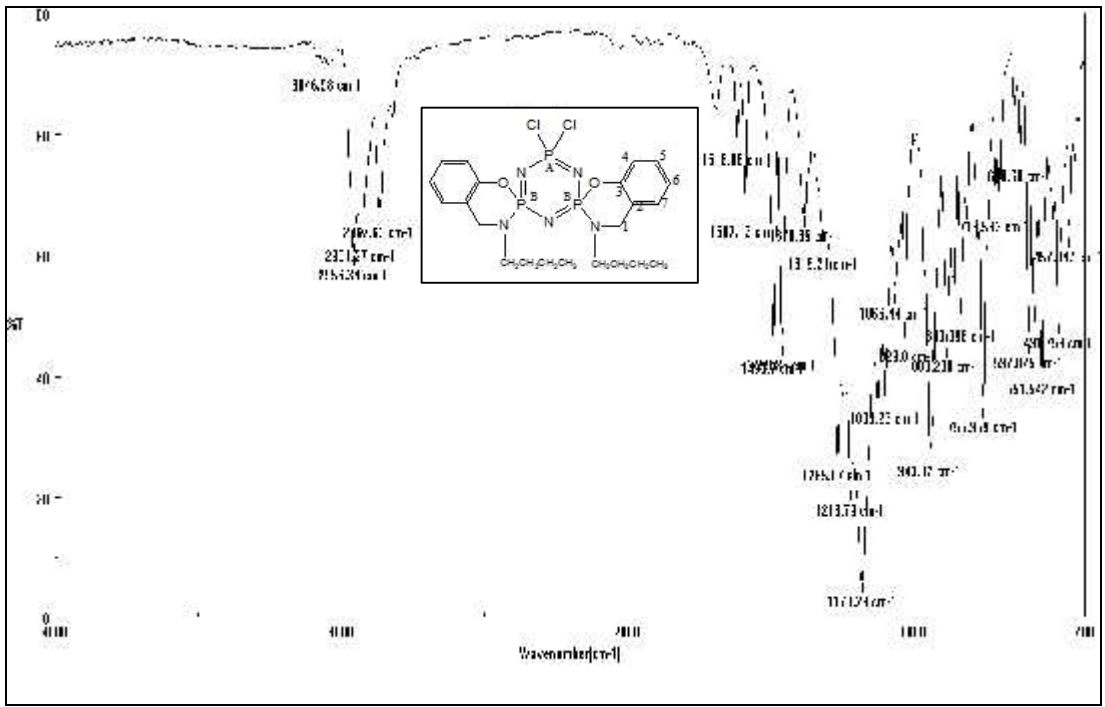
Bileşik (7)'nin ^1H -NMR Spektrumu



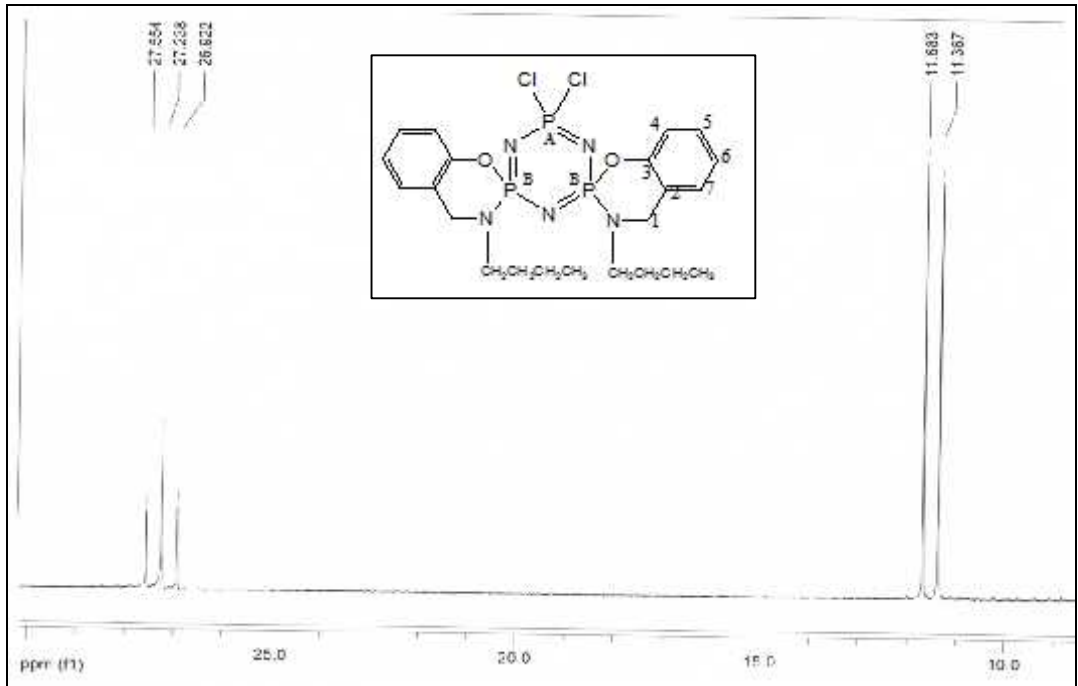
Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



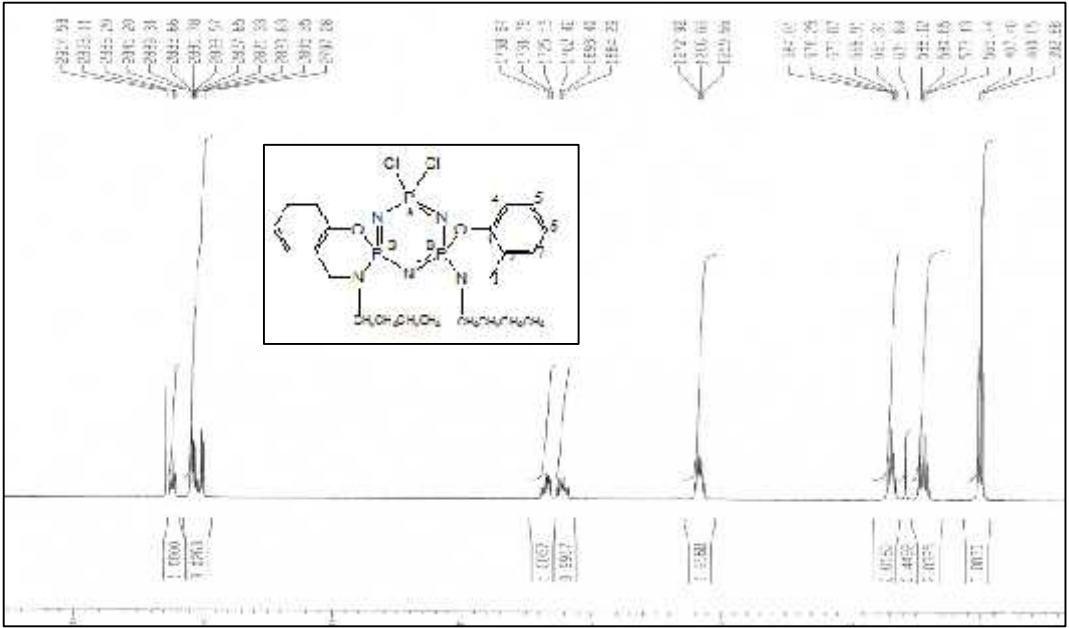
Bileşik (8)'in Kütle Spektrumu

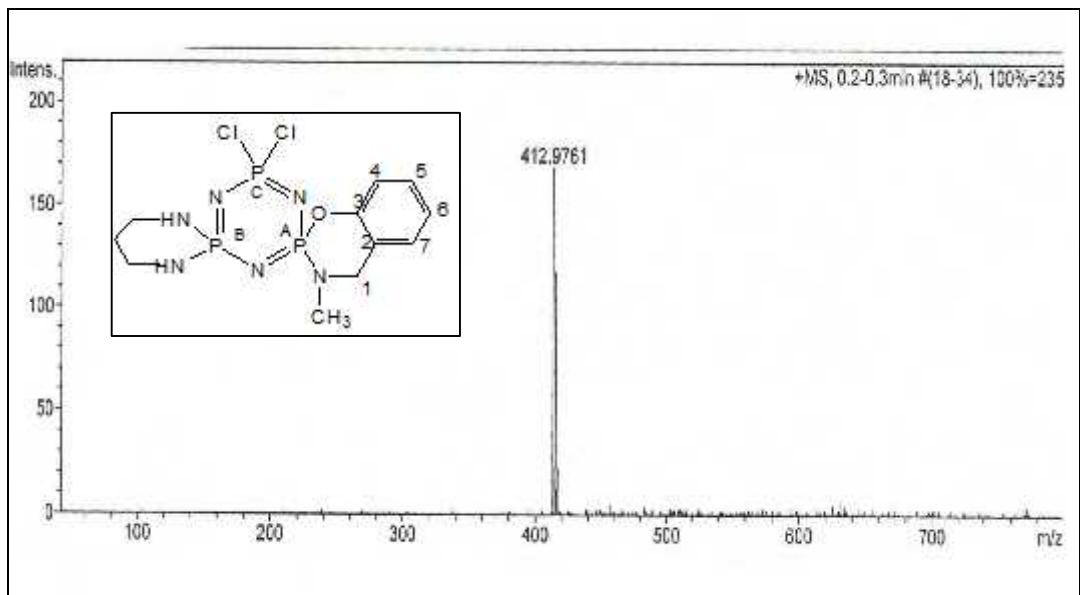


Bileşik (8)'in FTIR Spektrumu

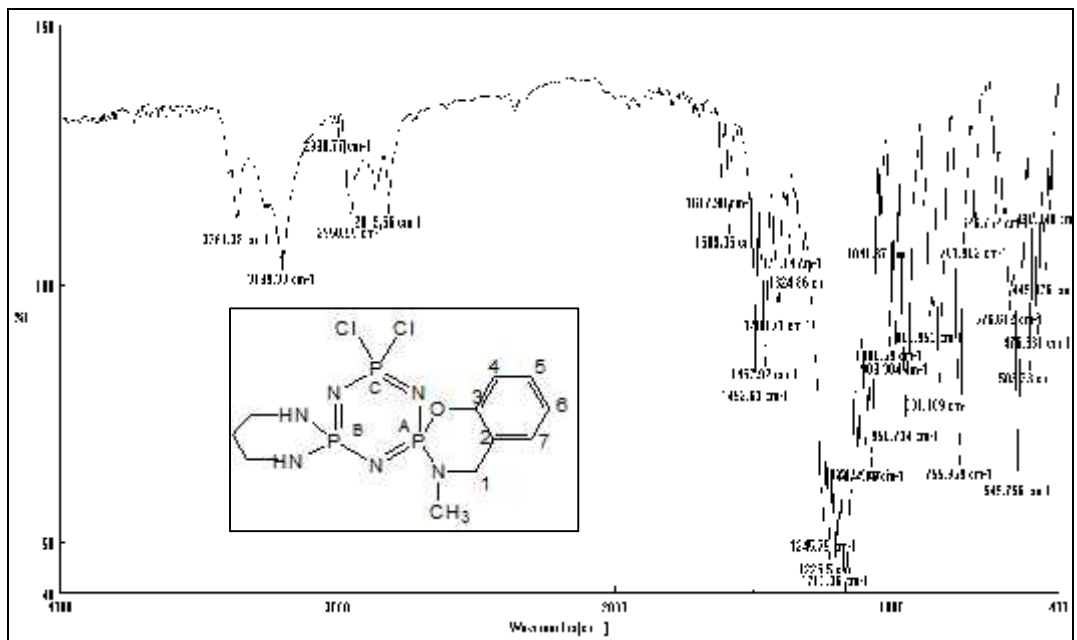


Bileşik (8)'in ³¹P-NMR Spektrumu

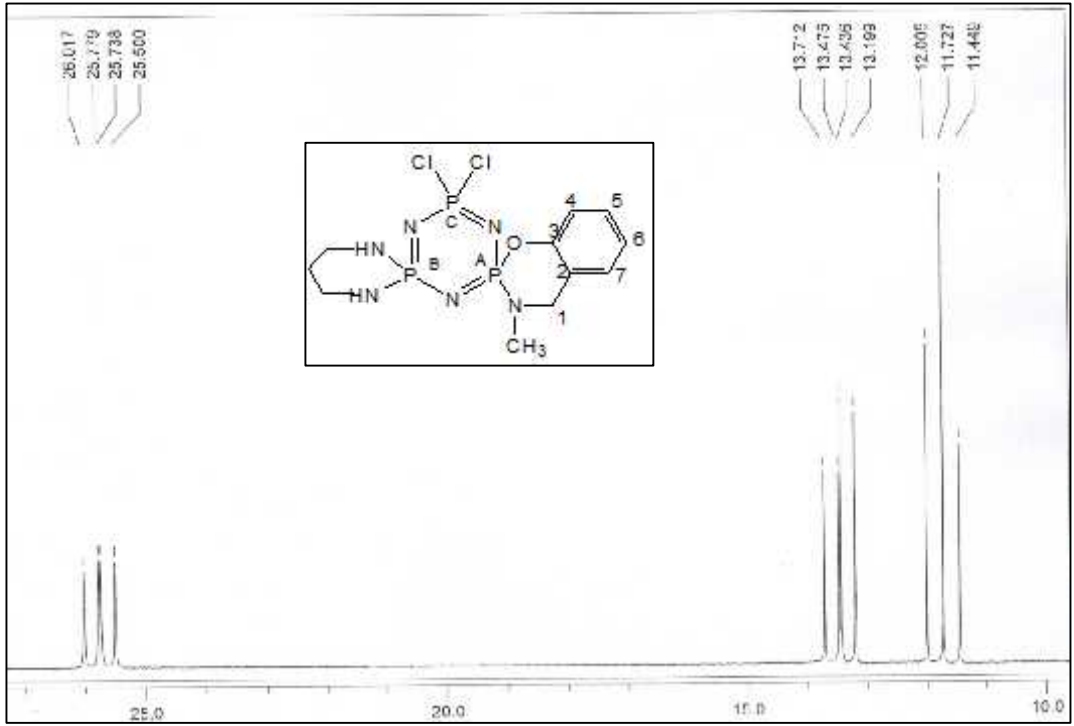




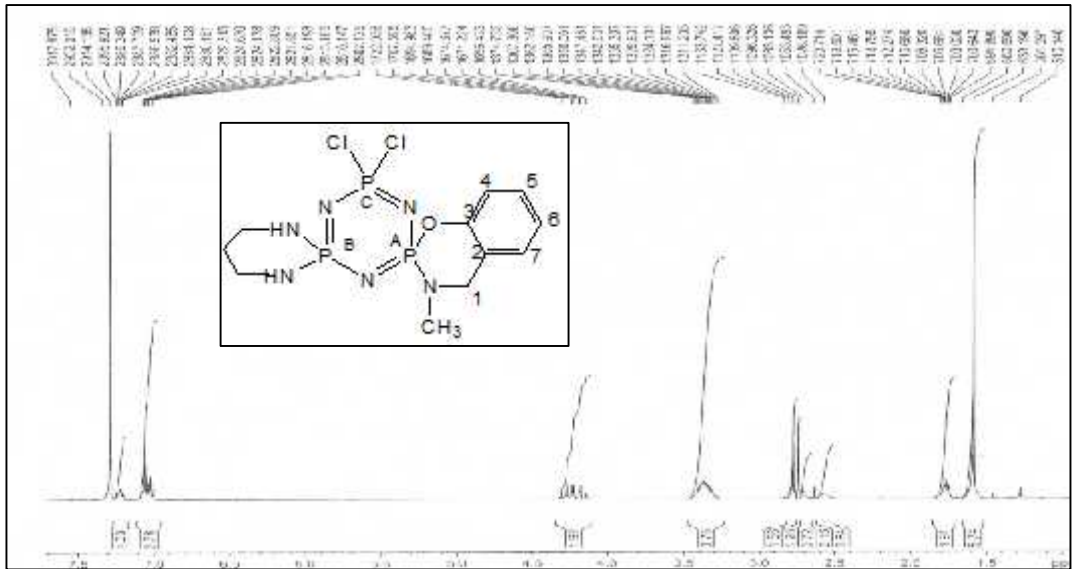
Bileşik (9)'un Kütle Spektrumu



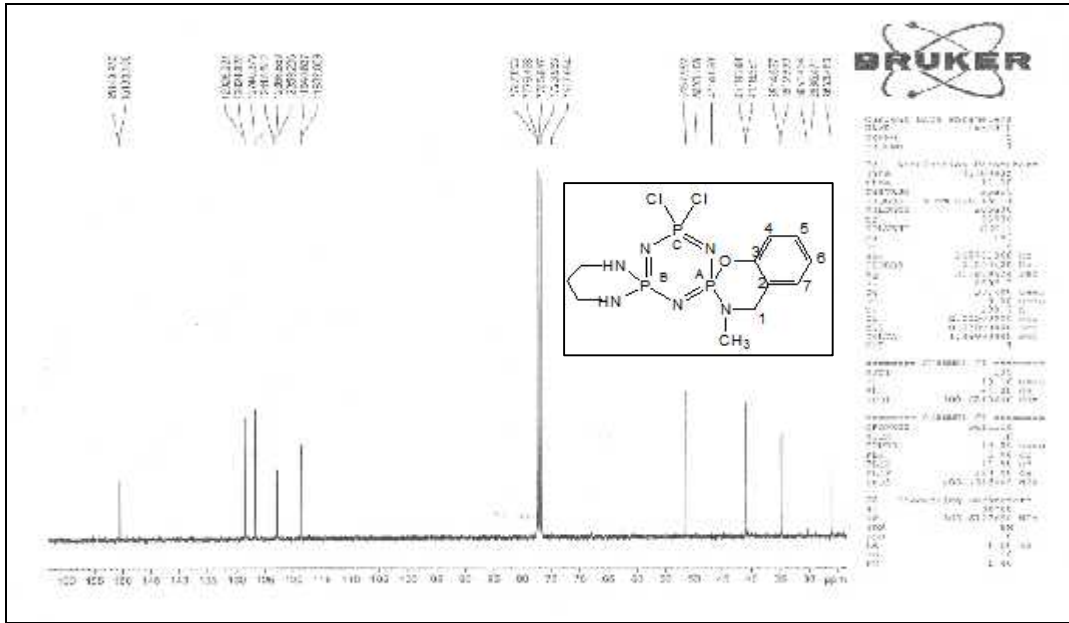
Bileşik (9)'un FTIR Spektrumu



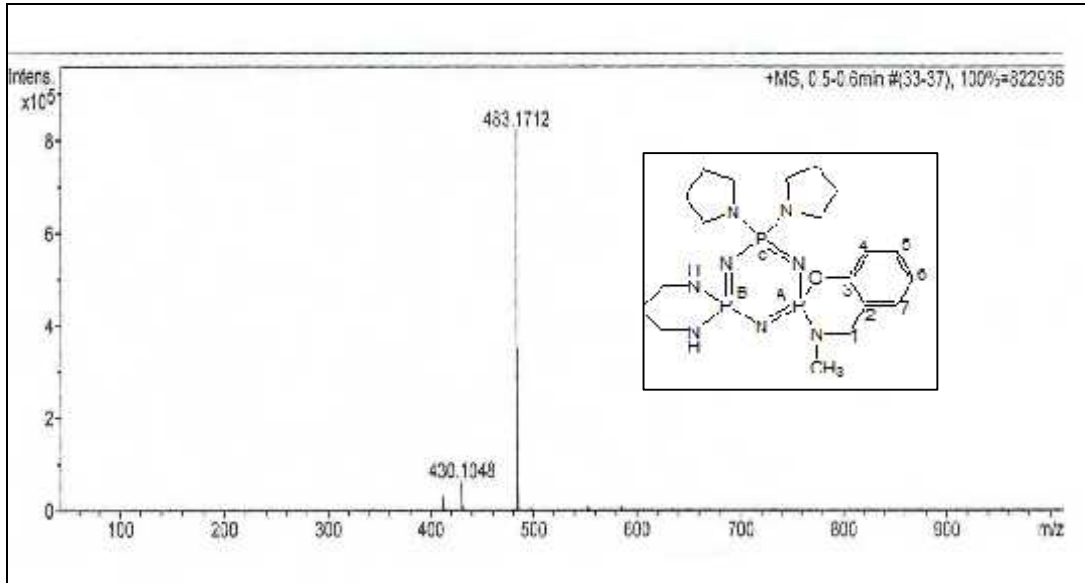
Bileşik (9)'un ³¹P-NMR Spektrumu



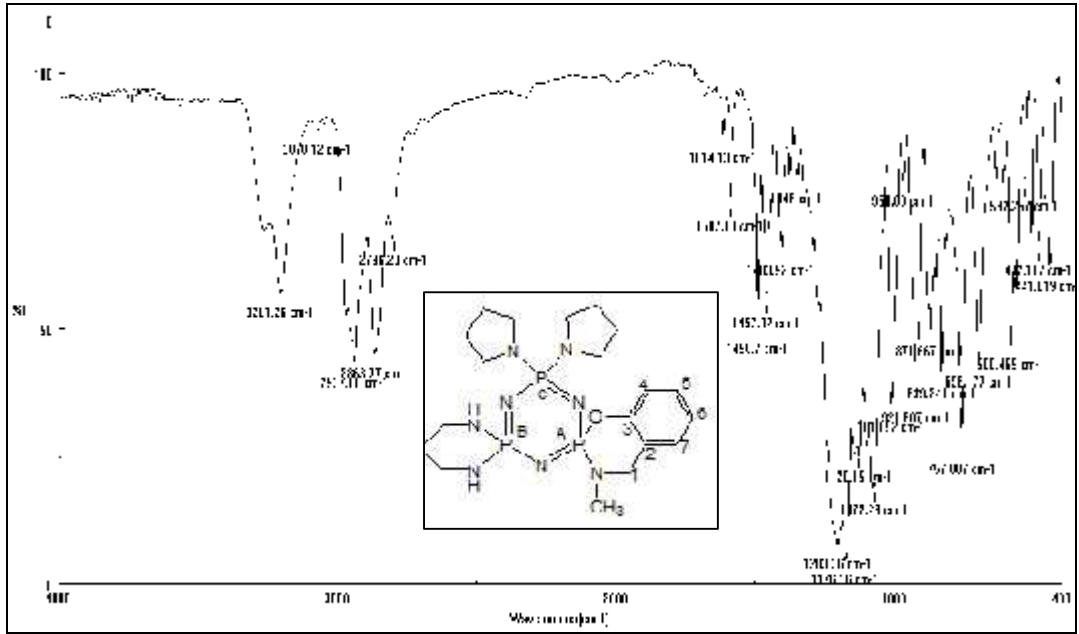
Bileşik (9)'un ¹H-NMR Spektrumu



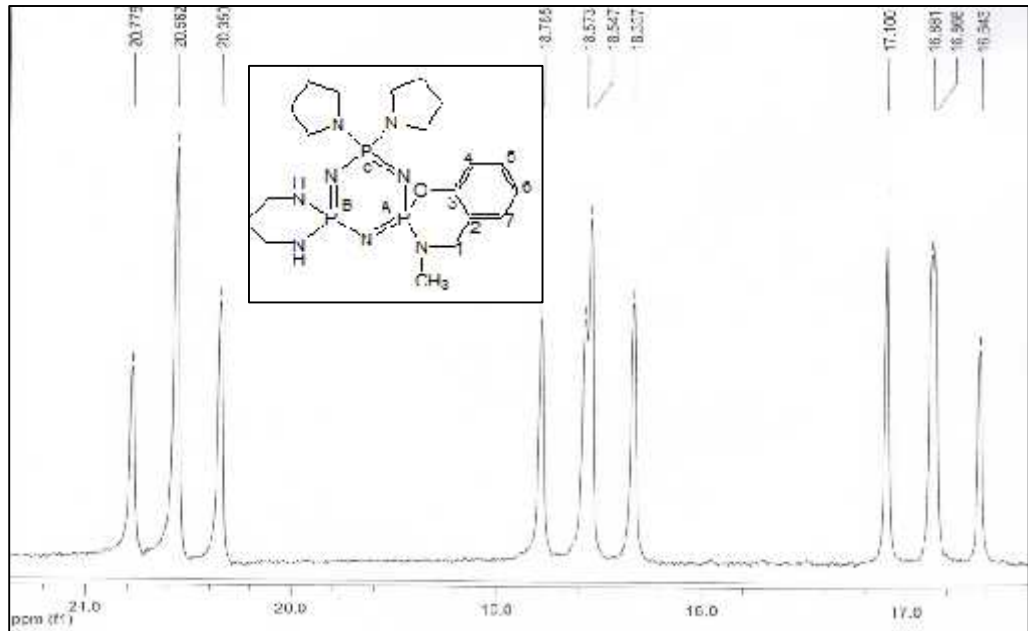
Bileşik (9)'un ¹³C-NMR Spektrumu



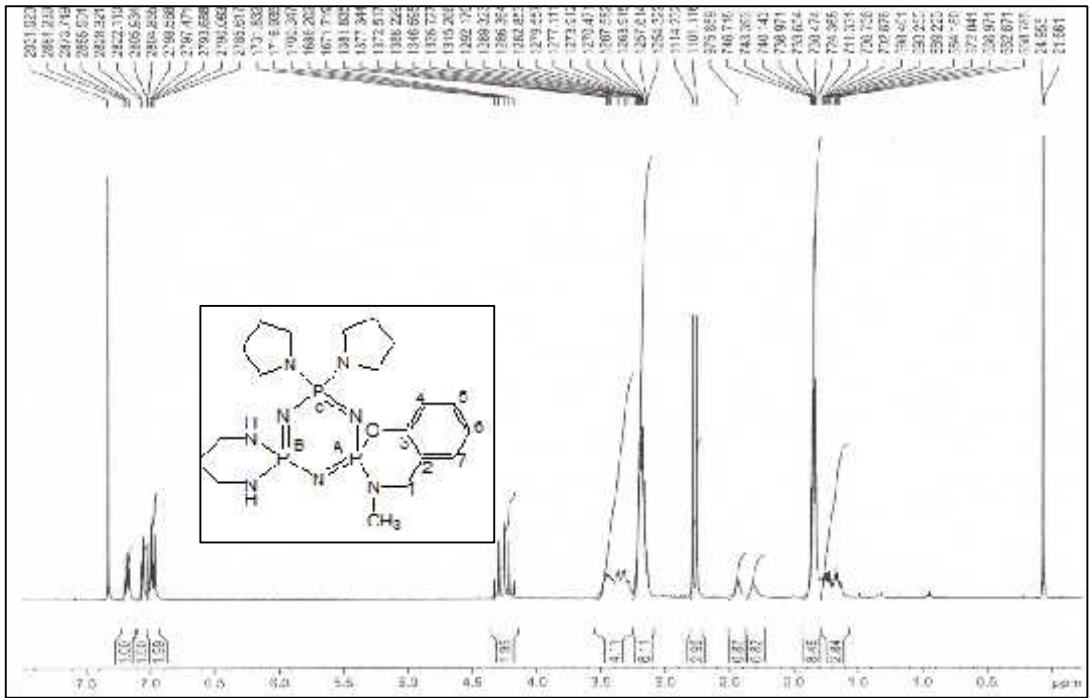
Bileşik (10)'un Kütle Spektrumu



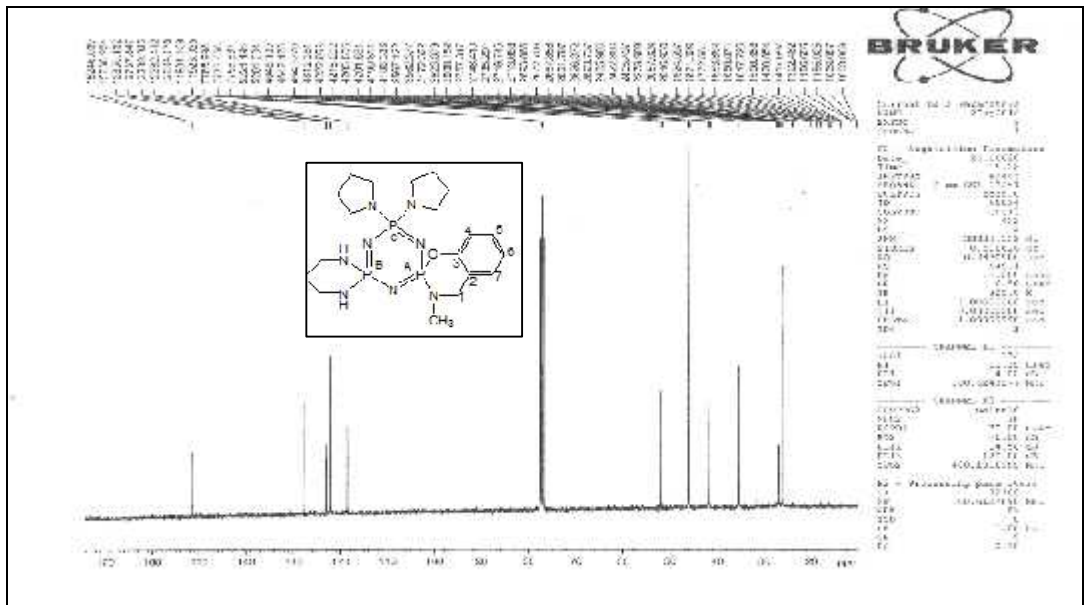
Bileşik (10)'un FTIR Spektrumu



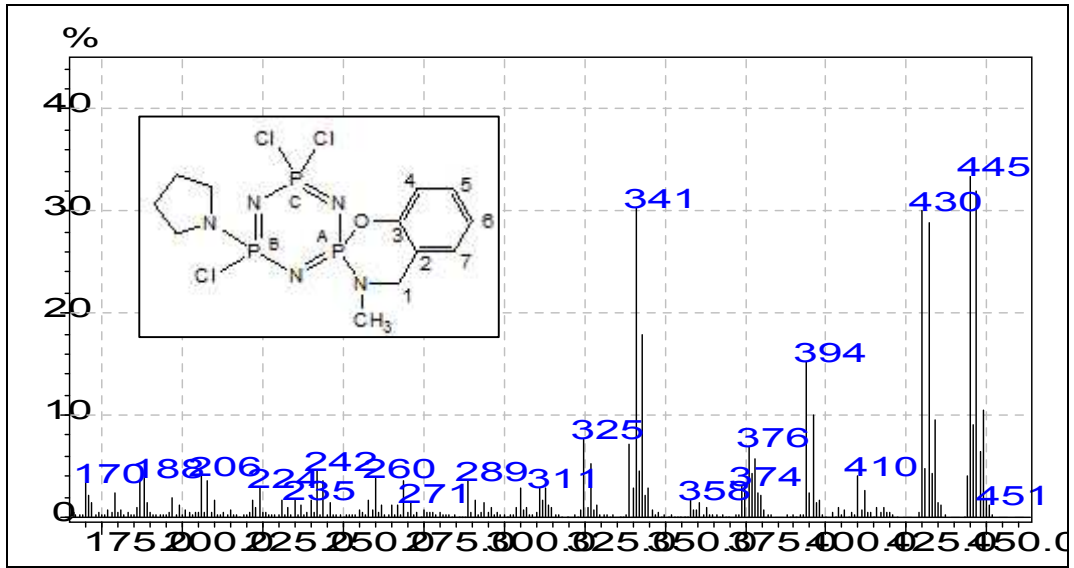
Bileşik (10)'un ³¹P-NMR Spektrumu



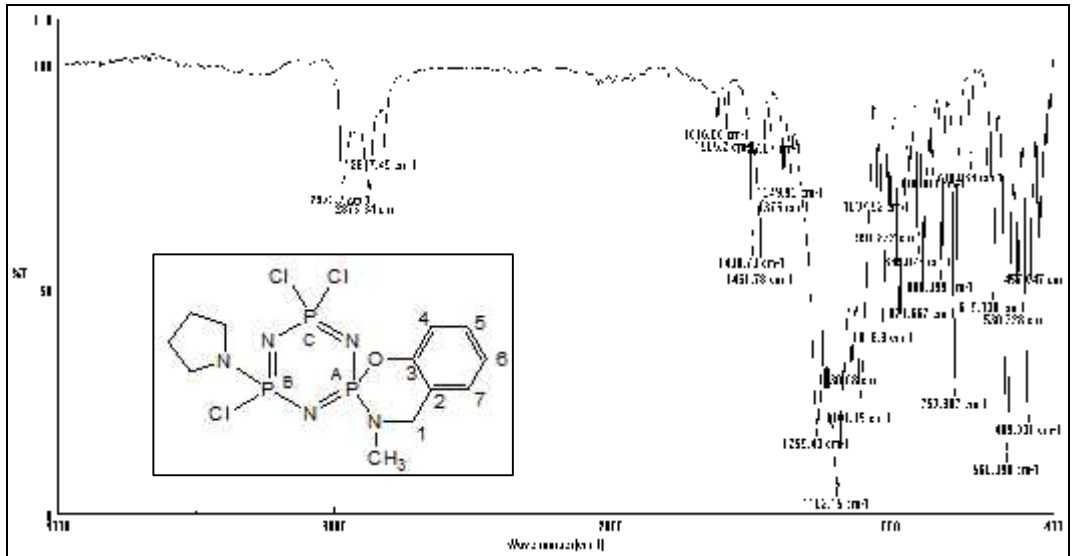
Bileşik (10)'un ¹H-NMR Spektrumu



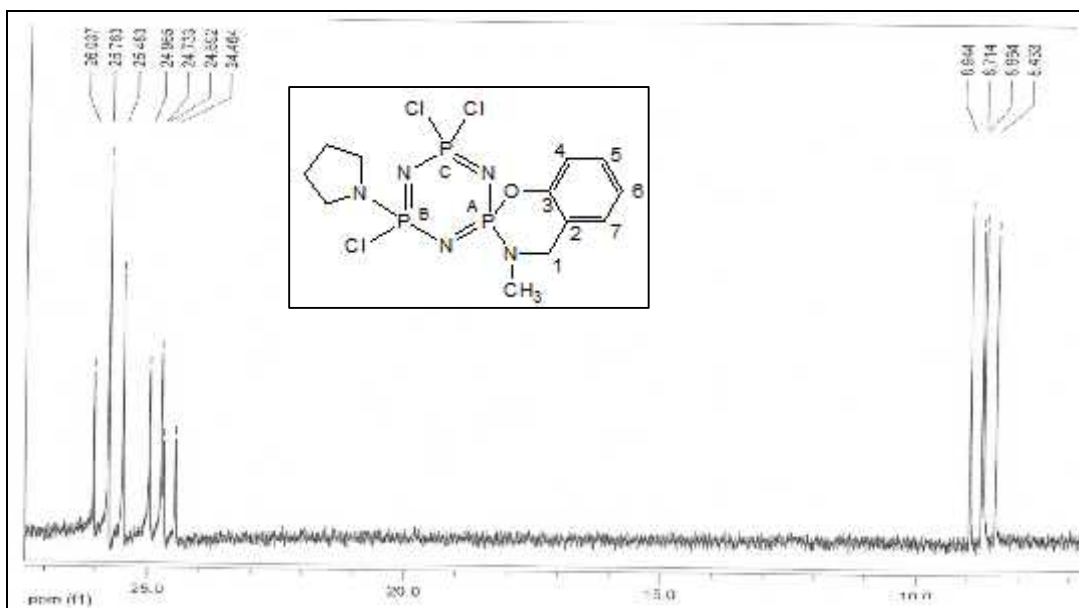
Bileşik (10)'un ¹³C-NMR Spektrumu



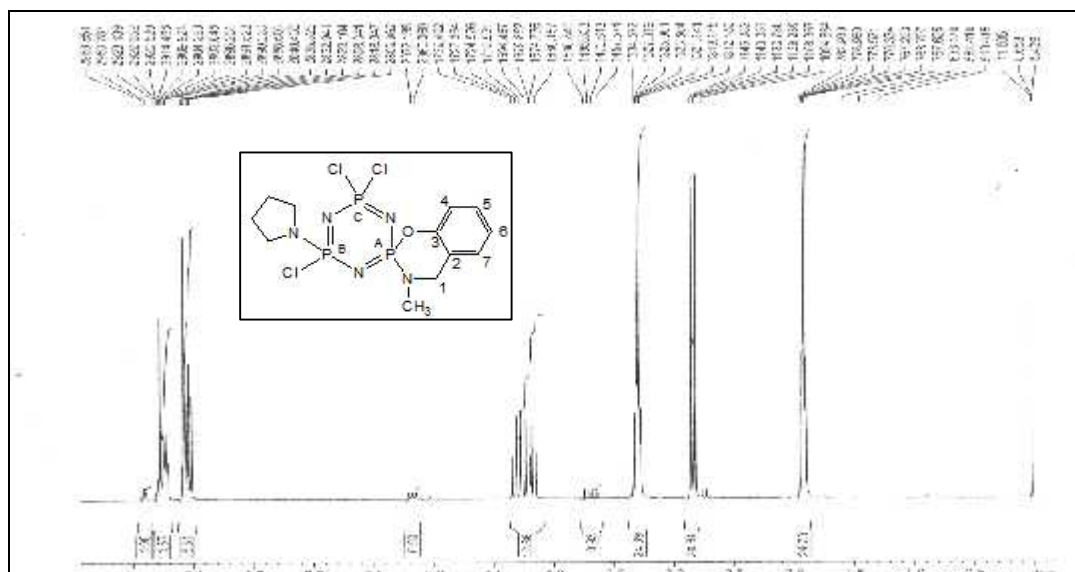
Bileşik (11)'in Kütle Spektrumu



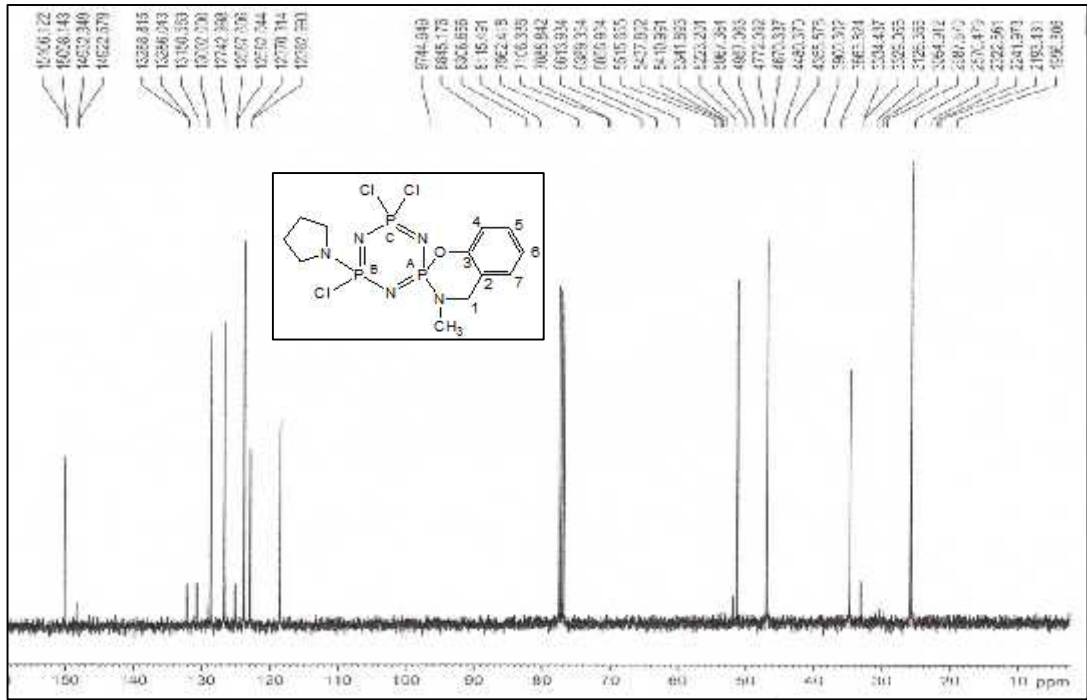
Bileşik (11)'in FTIR Spektrumu



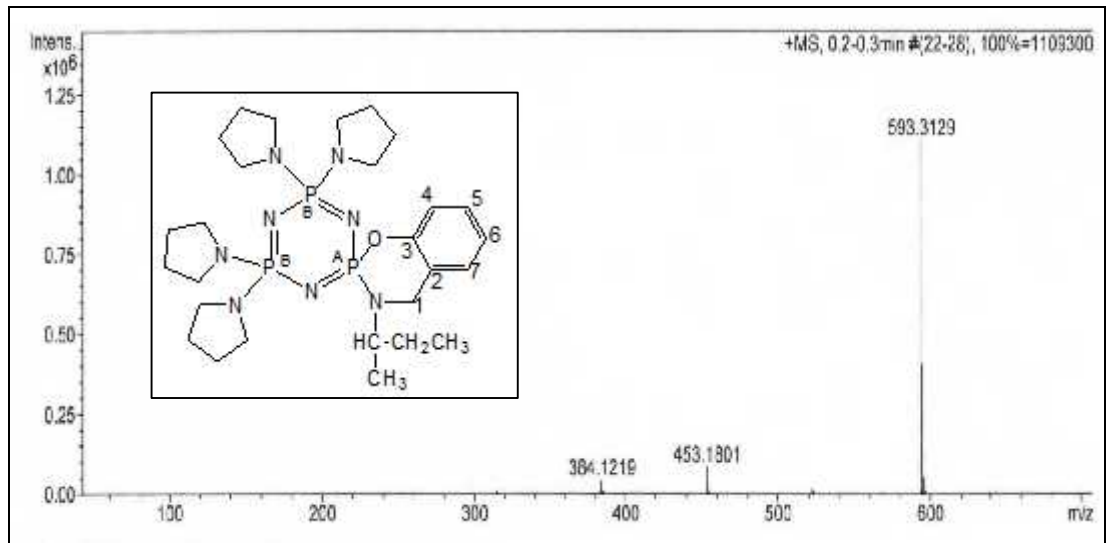
Bileşik (11)'in ^{31}P -NMR Spektrumu



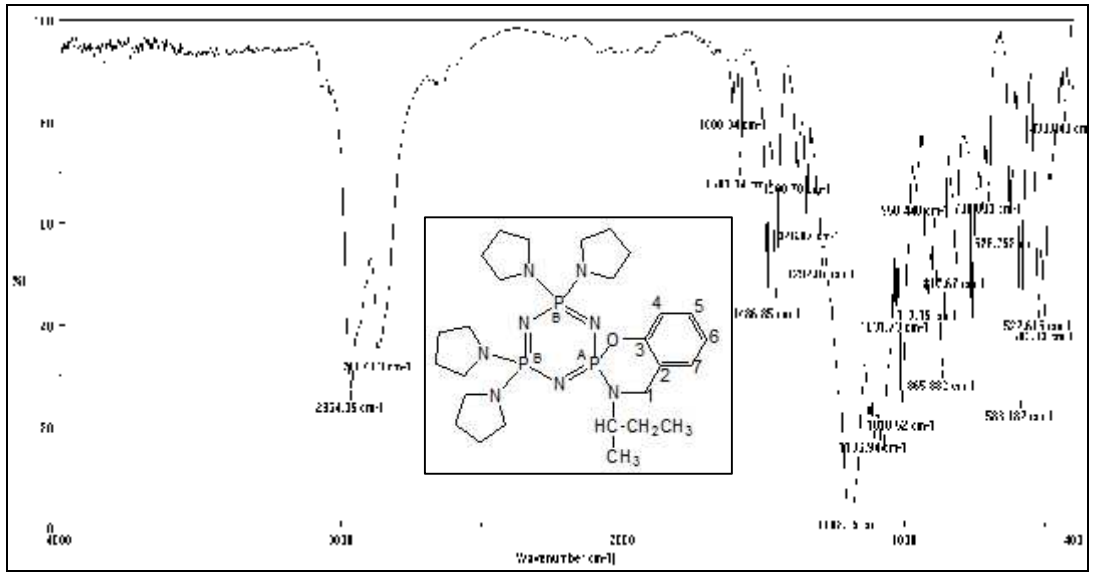
Bileşik (11)'in ^1H -NMR Spektrumu



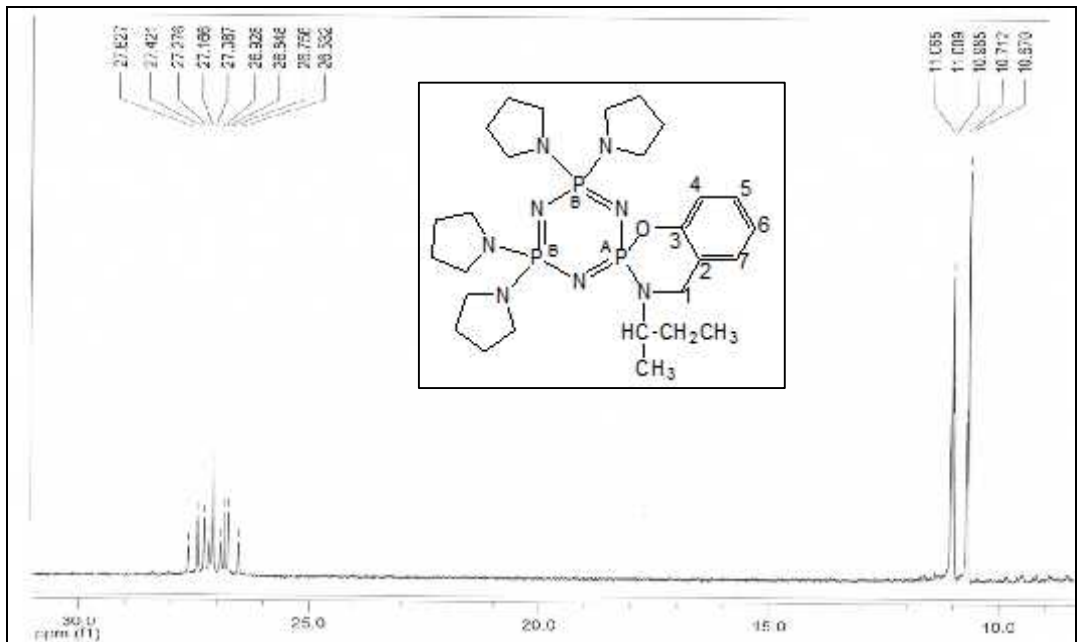
Bileşik (11)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



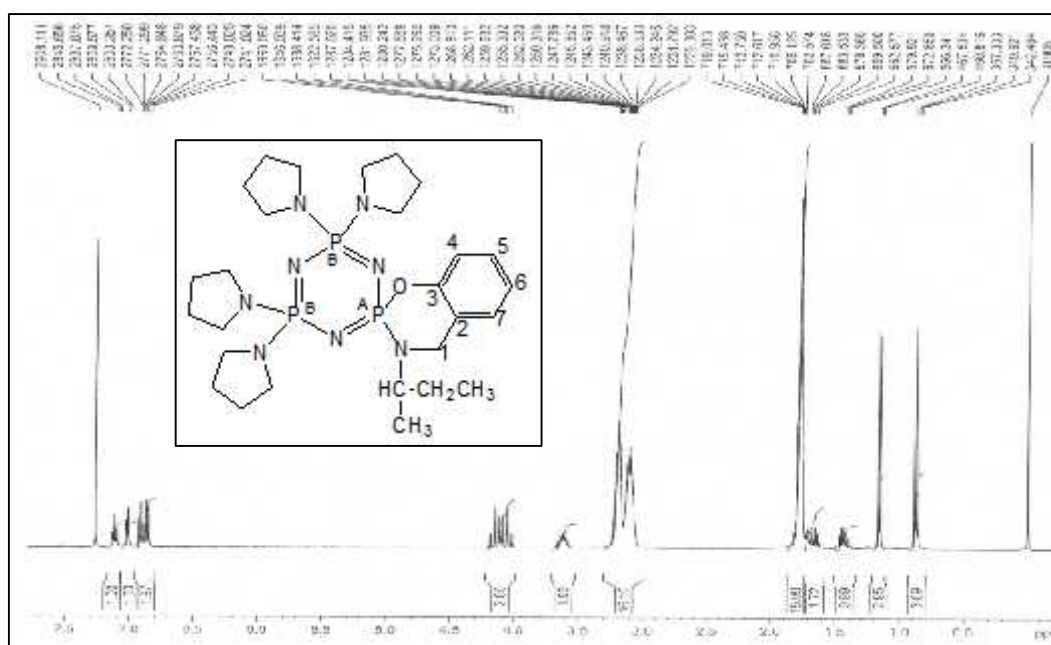
Bileşik (12)'nin Kütle Spektrumu



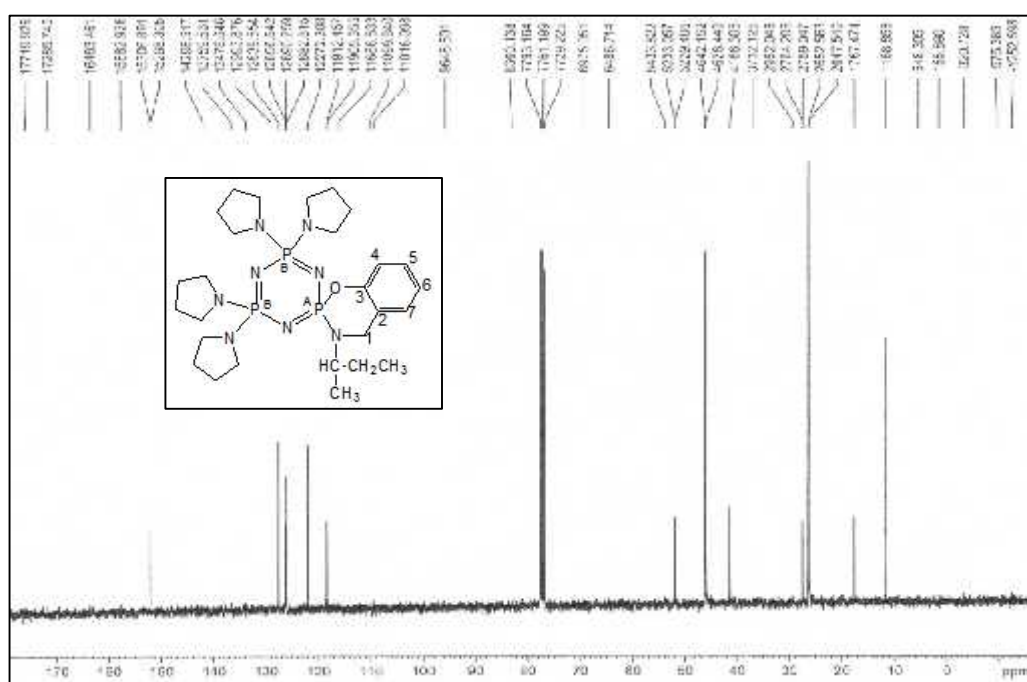
Bileşik (12)'nin FTIR Spektrumu



Bileşik (12)'nin ³¹P-NMR Spektrumu



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



Bileşik (12)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu