T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AZOL TÜREVİ SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

SEVİLAY DURAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2016

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI AZOL TÜREVİ SİKLOFOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

SEVİLAY DURAL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AYLİN USLU

GEBZE
2016

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

SYNTHESIS AND STRUCTURAL INVESTIGATION OF SOME AZOLE CYCLOPHOSPHAZENE DERIVATIVES

SEVİLAY DURAL

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. AYLİN USLU

GEBZE

2016

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/01/2016 tarih ve 2016/02 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 25/01/2016 tarihinde tez savunma sınavı yapılan SEVİLAY DURAL'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. AYLİN USLU

ÜYE : PROF. DR. ADEM KILIÇ

ÜYE : PROF. DR. HAKAN DAL

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada temel olarak, bazı siklotrifosfazen türevleri ile azol gruplarının reaksiyonları incelendi.

Öncelikle hekzaklorosiklotrifosfazen ile morfolinin reaksiyonu gerçekleştirilerek, bu reaksiyondan $N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1), geminal olmayan *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (2) ve *cis*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (3) bileşikleri elde edildi. Elde edilen bileşiklerden *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (2) ile azol gruplarının (imidazol, pirazol ve benzimidazol) uygun şartlar altında reaksiyonları gerçekleştirilerek, bütün klorların azoller ile yer değiştirdiği üç adet yeni azol türevi (4-6) sentezlendi. Ayrıca, hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1,3-propandiolün reaksiyonu gerçekleştirilerek mono-spiro $N_3P_3Cl_4(OC_3H_6O)$ (7) bileşiği sentezlendi ve bileşik 7 ile azol gruplarının (imidazol, pirazol ve benzimidazol) uygun şartlar altında reaksiyonları gerçekleştirilerek, bütün klorların azoller ile yer değiştirdiği üç adet yeni azol türevi (8-10) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle, ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopileri, elementel analiz ve uygun bileşikler için tek kristal X-ışını kırınımı çalışmalarından elde edilen veriler ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Siklotrifosfazen, Morfolin, İmidazol, Pirazol, Benzimidazol, 1,3-propandiol.

SUMMARY

In this study mainly, it was investigated the reactions of some cyclotriphosphazene derivatives with azole groups.

Firstly, compounds $N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1), nongeminal *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (2) and *cis*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (3) were obtained from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with morpholine. Compound *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (2) was reacted with azole groups (imidazole, pyrazole, benzimidazole) under suitable reaction conditions and three new compounds (4-6) were synthesized from these reactions. Compound mono-spiro $N_3P_3Cl_4(OC_3H_6O)$ (7) was synthesized from the reaction of hexachlorocyclotriphosphazene with 1,3-propanediol. Compound $N_3P_3Cl_4(OC_3H_6O)$ (7) was reacted with azole groups (imidazole, pyrazole, benzimidazole) under suitable reaction conditions and three new compounds (8-10) were synthesized from these reactions. Structures of synthesized compounds have been characterized by mass, ^{1}H, ^{31}P NMR spectroscopies, elemental analysis, and single crystal X-ray diffraction measurement has been used for obtained suitable crystals.

Keywords: **Cyclophosphazene, Morpholine, Imidazole, Pyrazole, Benzimidazole, 1,3-propanediol.**

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun oluşturulmasında, planlanmasında, yürütülmesinde, bilgi birikimleri ve tecrübeleri ile desteklerinden ötürü ve tez çalışmasının ilerlemesinde açmış oldukları yol dolayısıyla değerli hocam Sayın Prof. Dr. Aylin USLU'ya saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince ilgi, destek ve anlayışları dolayısıyla Sayın hocam Prof. Dr. Adem KILIÇ'a, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen Kimya Anabilim Dalı'ndaki sayın hocalarıma ve değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her anında olduğu gibi yüksek lisans eğitimim süresince de her türlü destekleri, sabırları ve anlayışları en önemlisi de hissettirdikleri güven için başta annem olmak üzere tüm aile bireylerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	4
2.1. Fosfazenlerin Tarihi	4
2.2. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları	5
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$)	6
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Reaksiyonları	7
2.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Aminoliz Reaksiyonları	7
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	9
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyonları	9
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile İmidazol ve Türevlerinin Reaksiyonları	16
3.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Pirazol ve Türevlerinin Reaksiyonları	18
3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Benzimidazol Türevlerinin Reaksiyonları	19
4. MATERYAL ve YÖNTEM	21
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler	21
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	22
5. DENEYSEL BÖLÜM	23
5.1. Genel İşlemler	23
5.1.1. İnce Tabaka Kromatografisi İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması:	23
5.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Saflaştırılması:	23
5.2. Deneysel Çalışmalar	24

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyonu: 24
5.2.2. Bileşik 2 ile İmidazolün Reaksiyonu: 25
5.2.3. Bileşik 2 ile Pirazolün Reaksiyonu: 26
5.2.4. Bileşik 2 ile Benzimidazolün Reaksiyonu: 27
5.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1,3-propandiolün Reaksiyonu: 28
5.2.6. Bileşik 7 ile İmidazolün Reaksiyonu: 29
5.2.7. Bileşik 7 ile Pirazolün Reaksiyonu: 30
5.2.8. Bileşik 7 ile Benzimidazolün Reaksiyonu: 31
6. DENEYSEL VERİ DEĞERLENDİRİLMESİ 32
6.1. $N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1) Bileşiğinin Yapı Analizi 32
6.2. *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (2) Bileşiğinin Yapı Analizi 36
6.3. *cis*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (3) Bileşiğinin Yapı Analizi 39
6.4. *trans*-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_3H_3N_2)_4$ (4) Bileşiğinin Yapı Analizi 42
6.5. *trans*-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_3H_3N_2)_4$ (5) Bileşiğinin Yapı Analizi 44
6.6. *trans*-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_7H_5N_2)_4$ (6) Bileşiğinin Yapı Analizi 48
6.7. $N_3P_3(OC_3H_6O)(C_3H_3N_2)_4$ (8) Bileşiğinin Yapı Analizi 51
6.8. $N_3P_3(OC_3H_6O)(C_3H_3N_2)_4$ (9) Bileşiğinin Yapı Analizi 54
6.9. $N_3P_3(OC_3H_6O)(C_7H_5N_2)_4$ (10) Bileşiğinin Yapı Analizi 57
7. SONUÇLAR 60

KAYNAKLAR 65
ÖZGEÇMİŞ 72
EKLER 73

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar	**Açıklamalar**
°C	: Santigrad cinsinden sıcaklık birimi
δ	: Kimyasal Kayma
^{1}H	: Hidrojen atomunun 1 kütle numaralı izotopu
^{31}P	: Fosfor atomunun 31 kütle numaralı izotopu
$CDCl_3$	: Dötorokloroform
Hz	: Hertz
H_3PO_4	: Fosforik Asit
J	: Eşleşme sabiti
K	: Kelvin
MALDI-TOF	: Matriks ile Desteklenmiş Lazer Desorpsiyon/İyonizasyon Uçuş Zamanı Kütle Spekstrometresi
NEt_3	: Trietilamin
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromotography)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
1.1:	Fosfazen Bileşikleri.	1
2.1:	Hekzaklorosiklotrifosfazenin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Yöntemi ile Aydınlatılmış Yapısı.	6
2.2:	Siklofosfazenlerde İki Amin Grubunun Yönlenmeleri.	8
3.1:	Tetramorfolinosiklotrifosfazenin Mn^{2+} Kompleksi.	10
3.2:	Spiro-siklotrifosfazen Türevi ile Morfolinin Reaksiyonu.	10
3.3:	Spirosiklik-Monoferrosenil Morfolino Siklotrifosfazen Türevleri.	11
3.4:	Spiro-Siklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyon Ürünleri.	12
3.5:	Spirosiklik Fosfazen Türevleri.	13
3.6:	Monospirosiklotrifosfazen Türevi ile Morfolinin Reaksiyonları.	14
3.7:	Spiro-Ansa-Spiro(I) ve Spiro-Bino-Spiro-Fosfazenler (II) ile Morfolinin Reaksiyonları.	15
3.8:	Tetrakloro Mono ve Bisferrosenilfosfazen ile Morfolinin Reaksiyonları.	15
3.9:	Siklofosfazen ile İmidazol Reaksiyonu.	16
3.10:	İmidazol İçeren Siklofosfazen Bileşiğinin Yapısı.	17
3.11:	Bifenoksi Siklofosfazen Türevi ile İmidazol Grubunun Reaksiyonu.	17
3.12:	Siklofosfazen dimetilpirazol Türevlerinin Kompleks Yapıları.	18
3.13:	Fenil ve Pirazol Bağlı Siklofosfazen Türevi.	19
3.14:	Pentafenoksi-siklotrifosfazen ile 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)piridinin Reaksiyonu.	19
5.1:	Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyonu.	24
5.2:	Bileşik 2 ile İmidazolün Reaksiyonu.	25
5.3:	Bileşik 2 ile Pirazolün Reaksiyonu.	26
5.4:	Bileşik 2 ile Benzimidazolün Reaksiyonu.	27
5.5:	Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1,3-propandiolün Reaksiyonu.	28
5.6:	7 Bileşiğinin İmidazol ile Reaksiyonu.	29
5.7:	Bileşik 7 ile Pirazol Reaksiyonu.	30
5.8:	Bileşik 7 ile Benzimidazolün Reaksiyonu.	31
6.1:	1 Nolu Bileşiğin Yapısı.	32
6.2:	1 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.	32

6.3: 1 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 33
6.4: 1 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 33
6.5: 1 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu. 34
6.6: 1 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 35
6.7: 1 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı. 35
6.8: 2 Nolu Bileşiğinin Yapısı. 36
6.9: Bileşik 2'nin Kütle Spektrumu. 36
6.10: 2 Bileşiğinin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu. 37
6.11: 2 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu. 38
6.12: 2 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı. 38
6.13: 3 Nolu Bileşiğin Yapısı. 39
6.14: 3 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 39
6.15: 3 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu. 40
6.16: 3 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu. 41
6.17: 3 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı. 41
6.18: 4 Nolu Bileşiğin Yapısı. 42
6.19: 4 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 42
6.20: 4 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 43
6.21: 4 Nolu Bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu. 44
6.22: 5 Nolu Bileşiğin Yapısı. 44
6.23: 5 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 45
6.24: 5 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu. 46
6.25: 5 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu. 47
6.26: 5 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı. 47
6.27: 6 Nolu Bileşiğin Yapısı. 48
6.28: 6 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 48
6.29: 6 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu. 49
6.30: 6 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu. 50
6.31: 6 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı. 50
6.32: 8 Nolu Bileşiğin Yapısı. 51
6.33: 8 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 51
6.34: 8 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu. 52
6.36: 8 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı. 53

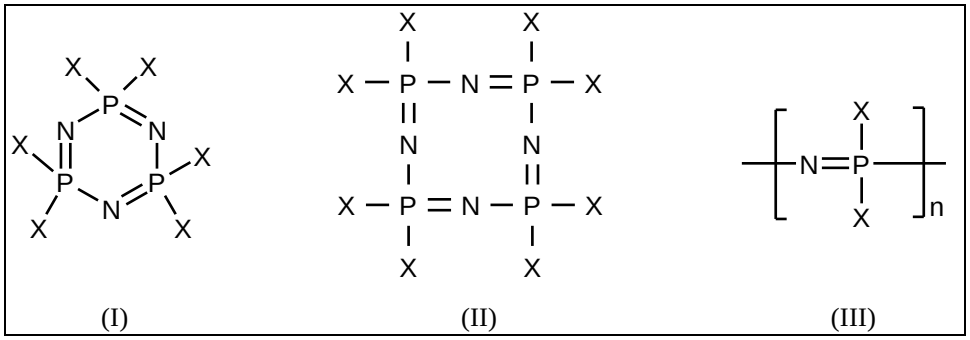
6.37: 9 Nolu Bileşiğin Yapısı. 54
6.38: 9 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 54
6.39: 9 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu. 55
6.41: 9 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı. 56
6.42: 10 Nolu Bileşiğin Yapısı. 57
6.43: 10 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu. 57
6.44: 10 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu. 58
6.45: 10 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu. 59
7.1: Elde Edilen Bileşiklerin (1-3) Yapıları. 60

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Klorofosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elde Edilme Verimleri.	5
3.1:	Morfolinosiklotrifosfazen türevleri.	9
3.2:	Bileşik I ve Bileşik II için Fiziksel ve ^{31}P NMR Verileri.	10
3.3:	Bileşik II, III, IV için ^{31}P NMR Verileri.	11
3.4:	$CDCl_3$ İçinde ^{31}P NMR Spektrumları.	12
3.5:	Morfolin Türevi Spirosiklik Fosfazen Bileşikleri.	13
3.6:	$CDCl_3$ içinde ^{31}P NMR Spektrumları.	13
3.7:	$CDCl_3$ içinde ^{31}P NMR spektrumları.	14
3.8:	Bileşiklerin $CDCl_3$ İçinde ^{31}P NMR Spektrumları.	16
4.1:	Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.	21
4.2:	Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar.	22
5.1:	Bileşik (1, 2, 3) Erime Noktası ve Verimler.	25
7.1:	Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri.	63

1. GİRİŞ

Fosfazenler, fosfor ve azot atomu arasında çift bağ bulunduran ve bu birimin –($N=PX_2$)– alternatif olarak tekrarlanması ile halkalı veya düz zincirli olmak üzere küçük moleküllü yapılardan polimerlere kadar birçok bileşiği içine alan inorganik bir bileşik grubudur [1], [2] (Şekil 1.1). Fosfazen bileşikleri içinde halkalı yapıda olan ve üzerinde en çok çalışma yapılan bileşikler hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$), (I, X=Cl) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$), (II, X=Cl) bileşikleridir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1: Fosfazen Bileşikleri.

Siklofosfazenler, $(NPX_2)_n$ (X =Cl veya F; n = 3 veya 4), yapısında bulunan klor (veya halojen) atomlarının çeşitli sübstitüentler ile kolaylıkla yer değiştirme reaksiyonları verebilmeleri, yüksek molekül ağırlıklı polidiklorofosfazen, (Şekil 1.1, III, X=Cl) bileşiğinin elde edilmesinde başlangıç maddesi (özellikle $N_3P_3Cl_6$) olarak yaygın bir şekilde kullanılmaları ve metaller ile farklı yapılarda koordinasyon bileşikleri meydana getirebilmeleri sebebiyle önemli ve üzerinde çalışmalar yapılan bir bileşik sınıfıdır [3]-[5].

Fosfazen türevli bileşikler; antibakteriyal madde [6], memranlar [7], anti-HIV madde [8], biyomedikal malzeme [9], materyal uygulamalar [10], antikanser madde [10] - [14], biyomedikal kompozitler [16], [17], şarj edilebilir lityum piller [18], [19], yanmaz tekstil elyafı ve elastomerler [20]-[26] gibi potansiyel uygulama alanlarının belirlenmesi için yapılan birçok çalışmada da kullanılmaktadır.

Morfolin grubu içeren siklofosfazen türevleri antimikrobiyal ve antitümör özellik gösterirler ve DNA işlevlerinde de değişikler meydana getirebilme özelliğine sahiptirler [27].

Azoller, birçok ilacın, doğal ürünlerin, tıbbi kimyasalların ve biyolojik aktif moleküllerin önemli bir heterosiklik sınıfının bileşenlerindendir. Bu sebeple yeni azol türevlerinin çalışılması ve bu alanda etkili sentez metotlarının geliştirilmesi önemli bir çalışma alanı oluşturur [28]. Azol grubu içeren yapılar antibakteriyel - antifungal aktivite gösterirler [29] - [32].

Azol gruplarının bir üyesi olan benzimidazolün türevleri de çeşitli hastalıkların tedavisinde uzun bir süredir, oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Özellikle 1960'dan bu yana antihelmintik ve antiparazitik etkileri nedeni ile tedavilerde, veteriner hekimlikte ve tarımda kullanılmaktadır [33]. Azol gruplarının diğer bir üyesi olan pirazol türevleri ise antimikrobiyal, HIV-1 inhibitörü, antideprasan, antitümöral ve insektisit aktivileri gibi özelliklere sahiptir [34] - [36]. Azol gruplarının bir başka üyesi olan imidazol türevlerinin özelliklerinin incelenmesi ise protozal parazitlerin neden olduğu sıtma hastalığının tedavisi için imidazol bileşenleri içeren ilaçların geliştirilmesiyle başlar ve halen devam etmektedir [37], [38].

Bu tez çalışmasında morfolin grubu içeren siklofosfazen türevleri ve 1,3-propandiol grubu içeren siklofosfazen türevleri ile bazı azol bileşiklerinin (imidazol, pirazol, benzimidazol), reaksiyonları incelendi. Siklotrifosfazen, ($N_3P_3Cl_6$) ile tetrahidrofuran çözücüsü içinde morfolinin reaksiyonu sonucu; $N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (2,2,4,4,6-pentakloro-6-morfolinosiklotrifosfazen) (bileşik 1), *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (*trans*-2,2,4,6-tetrakloro-4,6-dimorfolinosiklotrifosfazen) (bileşik 2), *cis*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (*cis*-2,2,4,6-tetrakloro-4,6-dimorfolinosiklotrifosfazen) (bileşik 3) bileşikleri elde edildi. Sentezlenen *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (*trans*-2,2,4,6-tetrakloro-4,6-dimorfolinosiklotrifosfazen) (bileşik 2) bileşiği başlangıç maddesi olarak kullanılarak, tetrahidrofuran çözücü ortamında imidazol, pirazol ve benzimidazol reaktifleri ile reaksiyonları gerçekleştirildi ve üç adet yeni ürün (bileşik 4, 5 ve 6) sentezlendi. Aynı şekilde siklotrifosfazen, ($N_3P_3Cl_6$) ile tetrahidrofuran çözücü ortamında 1,3-propandiolün reaksiyonu sonucu monospiro-$N_3P_3Cl_4(OC_3H_6O)$ (bileşik 7) elde edildi. Sentezlenen monospiro-$N_3P_3Cl_4(OC_3H_6O)$ (bileşik 7) ile tetrahidrofuran çözücü ortamında imidazol, pirazol ve benzimidazol reaktiflerinin reaksiyonları gerçekleştirildi ve üç adet yeni ürün (bileşik 8, 9 ve 10) sentezlendi.

Elde edilen bileşiklerin yapıları; kütle, ^{1}H, ve ^{31}P NMR spektroskopileri ve elementel analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı. Uygun kristal yapısında olan bileşiklerin (1, 2, 3, 5, 6, 8, 9), yapıları da tek kristal X-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenlerin Tarihi

Fosfazen kimyasına giriş; ilk elde edilen fosfazen bileşiği siklotrifosfazenin, ($N_3P_3Cl_6$) 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından amonyak ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyondan çok az miktarda beyaz katı kristal bir bileşik olarak elde edilmesi ile başlamıştır. Daha sonra fosforpentaklorür ile amonyumklorürün günümüzde de halen kullanılan reaksiyonu gerçekleştirilerek, halkalı $(NPCl_2)_n$ (n=3-9) bileşikler ve polidiklorofosfazen elde edilmiştir [1], [39].

$$nNH_4Cl + nPCl_5 \xrightarrow[120\text{-}150^oC]{\text{diklorbenzen}} (NPCl_2)_n + 4nHCl \qquad (2.1)$$

Bu reaksiyon sonucu elde edilen ürünlerin çeşitliliği ve verimleri;

i) Çözücülere (diklorobenzen, tetrakloroetan, 1,2,4-triklorobenzen, ve klorobenzen),
ii) Reaksiyon sıcaklığına,
iii) Katalizöre,
iv) Reaksiyon sürelerinin etkisine bağlı olarak değişmektedir [40].

2014 yılında Tessier ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu tekrar ele alınmıştır ve bu reaksiyon sonucu elde edilen halkalı klorofosfazen bileşikleri incelenmiştir. Bu çalışmadan elde edilen halkalı fosfazen türlerinin oluşma verimleri ve bazı özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir [41], [42].

Tablo 2.1: Klorofosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elde Edilme Verimleri. ([a]Reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumundan belirlenen ürünlerin oluşma oranları; [b]izole edilen ürünlerin oranları).

Fosfazenler	Kristal yapısı	Verim[a] %	Verim[b] %	Erime noktası °C	^{31}P kimyasal kayma ppm
$[PNCl_2]_3$	Ortorombik	64	-	114	23
$[PNCl_2]_4$	Tetragonal	5	-	123.5	-4
$[PNCl_2]_5$	Ortorombik	7	16	40.5-41	-15.1
$[PNCl_2]_6$	Monoklinik	6	16	90-91	-15.3
$[PNCl_2]_7$	-	3	13	-18	-17
$[PNCl_2]_8$	Monoklinik	2	6	-	-17.7
$[PNCl_2]_9$	-		2	-	
Lineer oligomerik fosfazenler karışımı	-	13	-	-	-

2.2. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

Fosfazenlerin elektronik yapılarını oluşturmada öne sürülen ilk teorilerden biri, ardışık olarak bağlı fosfor ile azot atomunun σ ve π bağlı bir iskelet yapısı oluşturduğu ile ilgilidir. Bu yapıda, fosforun sp^3 hibrit orbitalleri ile azotun sp^2 hibrit orbitallerinin oluşturduğu σ bağına ek olarak, fosforun 3d orbitallerindeki bir elektron ile azot atomunun atomik p_z orbitali üzerindeki elektronlar π bağlarını oluştururlar. Fosfazenlerin π bağlarının varlığı, X-ışınları kırınımı çalışmalarından elde edilen fosfor-azot bağ uzunluklarının, (1.58 Å), fosfor-azot tek bağ uzunluğundan (1.77Å) daha kısa bulunmasına dayandırılmıştır. Dewar ise, fosforun d orbitalleri ile azotun sp^2 hibrit orbitallerinin örtüşerek, üç merkezli (P-N-P) bir π sisteminin oluştuğunu öne sürmüş ve buna "ada modeli" (island model) adını vermiştir [43]-[47].

Hekzaklorosiklotrifosfazende ($N_3P_3Cl_6$) halka düzlemseldir ve altı tane π elektronu vardır. Fakat yapı, benzen halkasında olduğu gibi bir aromatikliğe sahip

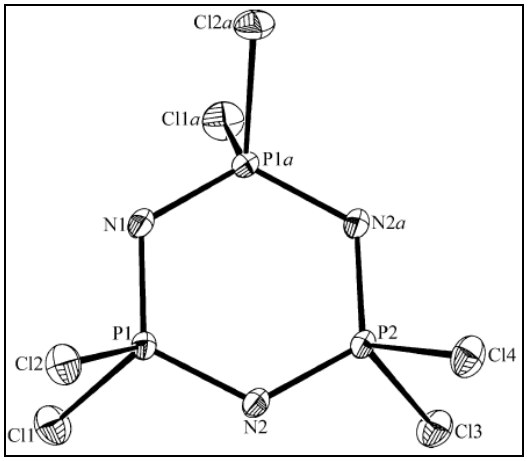
değildir. Bunun nedeni, benzendeki π bağları p_π-p_π etkileşimi ile oluşmaktadır ve bütün atom orbitalleri uygun simetride örtüştüğü için tam bir elektron delokalizasyonu sağlanmıştır. Fosfazenlerde ise d_π-p_π örtüşmesinin olduğu düşünülmektedir ve tüm atomik orbitaller uygun simetride örtüşemediği için tam bir elektron delokalizasyonu yoktur, bunun yerine her bir P-N-P biriminde kesintiye uğrayan bir delokalizasyon vardır [45].

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise fosfazen halkasındaki bağlanmada negatif hiperkonjugasyon etkisinin olduğu ve ayrıca yapının zwitteriyonik (çift kutuplu) bir yapı olduğu bilgisayar destekli modelleme çalışmaları ile desteklenmiştir [45], [48].

2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$)

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, $N_3P_3Cl_6$, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan altı üyeli halkalı bir yapıdır σ ve π bağları halkanın iskelet yapısını oluşturur. $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin erime noktası 114 °C'dır. Molekül ağırlığı 347.66 g/mol'dur. Beyaz kristal yapıda olan bileşik, hekzan gibi çözücülerde kristallendirilebilir ve 60°C, 0.05 mm Hg basınç altında süblimleşebilir [49], [50].

Hekzaklorosiklotrifosfazenin, $N_3P_3Cl_6$, tek kristal X-ışını kırınımı yöntemi ile aydınlatılmış yapısında (Şekil 2.1) [51] fosfor atomları tetrahedral geometridedir, altı üyeli fosfazen halkası düzlemsel yapıdadır ve D_{3h} nokta grubundadır [45]. Kristal yapısı ortorombiktir [51].



Şekil 2.1: Hekzaklorosiklotrifosfazenin Tek Kristal X-ışını Kırınımı Yöntemi ile Aydınlatılmış Yapısı.

Hekzaklorosiklotrifosfazende, halkadaki fosfor atomları dört koordinasyonlu ve beş değerlikli, azot atomu ise iki koordinasyonlu ve üç değerliklidir. 120 K'de alınmış X-ışını kırınımı sonuçlarına göre; halkadaki bütün P-N bağ uzunlukları 1.577 Å ve P-Cl bağ uzunlukları 1.986 Å dur. N-P-N bağ açısı 118.5º, P-N-P bağ açısı 121.1˚ ve Cl-P-Cl bağ açısı 101.9˚ dir [51].

2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Reaksiyonları

Fosfazenlerin genel olarak reaksiyonları; hidroliz ve aminoliz reaksiyonları, alkoksit veya ariloksitlerin sübstitüsyon reaksiyonları, metatetik değişim reaksiyonları ve organometalik gruplar ile sübstitüsyon reaksiyonlarıdırlar. Hekzaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonlarının büyük kısmı, fosfor üzerindeki klor atomlarının çeşitli nükleofilik gruplar ile yer değiştirme yani nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarıdır.

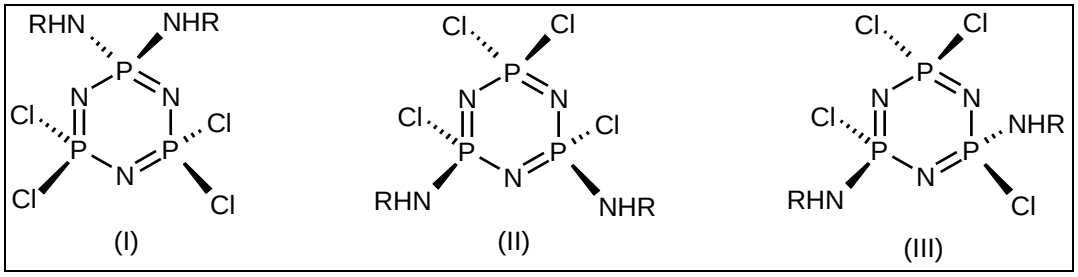
2.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Aminoliz Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazenin primer veya sekonder amin grupları ile olan reaksiyonları genel olarak aminoliz reaksiyonları olarak ifade edilir. Siklofosfazenin yapısında bulunan halka fosforuna bağlı klor atomlarının amin grubu ile reaksiyonu sonucu hidrojenklorür ayrılması ile bir aminofosfazen yapısının oluşmasına dayalı reaksiyonlardır. Bu tür bir reaksiyonda oluşan hidrojen klorürün tutulması ise ya reaktif olan amin grubunun fazlası ile olur veya reaksiyon ortamına ilave edilen bir tersiyer amin bazı (pridin veya trietilamin gibi) ile olur. Reaksiyon şeması primer aminler için baz olarak trietilamin kullanıldığında genel olarak aşağıdaki gibidir (2.2).

$$N_3P_3Cl_6 \quad + \quad n\ H_2NR \xrightarrow[-\,n\,(C_2H_5)_3N.HCl]{n\,(C_2H_5)_3N} N_3P_3Cl_{6-n}(NHR)_n \qquad (2.2)$$

- R=alkil veya aril

Hekzaklorosiklotrifosfazende, $P_3N_3Cl_6$, fosfor atomunlarına bağlı altı adet klor atomu vardır. Bu altı klor atomundan iki, üç veya dört tanesinin amino grupları ile yer değiştirmesi durumda yeni oluşacak ürün için birden fazla olasılık meydana gelir. [44]. İki adet klor atomu yerine amin grubu bağlanması sonucu oluşabilecek olası üç izomer bileşik yapısı Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Her iki amino grubunun yer değişimi, aynı fosfor üzerindeki iki klor atomu ile meydana geldiğinde değişim, geminal bir değişimdir (I) (Şekil 2.2). İki amin grubu farklı fosforlar üzerindeki klorlar ile yer değiştirirse geminal olmayan bir değişim (non-geminal) meydana gelir ve bu durumda, molekül için *cis* (II) ve *trans* (III) olmak üzere iki tane geometrik izomer ortaya çıkar (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Siklofosfazenlerde İki Amin Grubunun Yönlenmeleri (I; geminal, II; cis, III;trans).

Genellikle hekzaklorosiklotrifosfazen, $N_3P_3Cl_6$ ile sekonder aminlerin reaksiyonları sonucu oluşan ürünler, az miktarda geminal ürünlerin yanında başlıca geminal olmayan ürünlerdir. Primer aminler ile de daha çok geminal ürünleri meydana getirir. Amin grubundan kaynaklanan sterik ve elektronik etkiler de ayrıca reaksiyon ve ürünler üzerinde etkilidir. Bunun yanı sıra reaksiyon ortamında kullanılan çözücünün polaritesi de izomer oluşumu üzerinde etkilidir [44], [52].

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

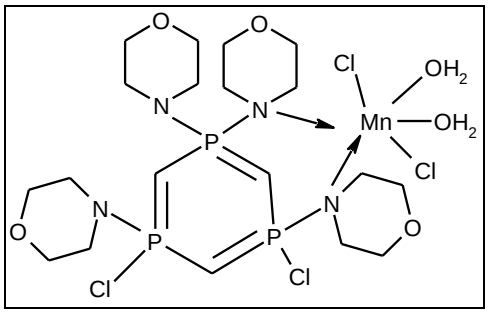
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen ile morfolinin reaksiyonları ilk olarak 1962 ve 1963 yıllarında incelenmiştir [53]-[55]. Yapılan çalışmalarda eter ya da benzen çözücüsü içinde mono-, bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, ve hekzakis-siklotrifosfazen türevlerinin sıcaklık artışı ve amin derişimine bağlı olarak elde edilmesinin mümkün olduğu ve reaksiyonun geminal olmayan bir yol ile yürüdüğü gözlenmiştir [53]-[55]. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile morfolinin reaksiyonlarında; morfolin grubunun, iki klor ile yerdeğiştirmiş olması halinde *trans* ürün veriminin *cis* üründen daha fazla olduğu gözlenmiştir [56].

Tablo 3.1: Morfolinosiklotrifosfazen türevleri.

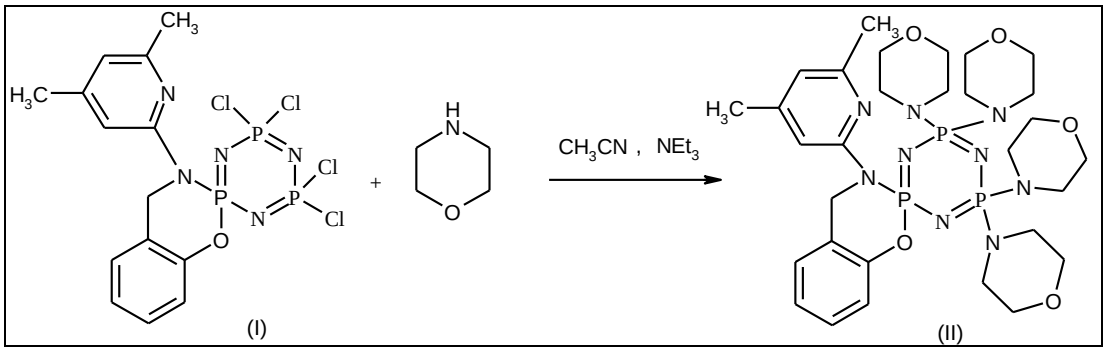
Bileşik	**Erime Noktası (°C)**	**Kaynak**
$N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$	92-93	[54]
cis-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$	200	[56]
trans-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$	105	[56]
$N_3P_3Cl_3(NC_4H_8O)_3$	114-115 101-103	[55]
$N_3P_3Cl_2\ (NC_4H_8O)_4$	157-158	[54]
$N_3P_3Cl(NC_4H_8O)_5$	171-172	[54]
$N_3P_3(NC_4H_8O)_6$	293	[55]

Yapılmış olan bir başka çalışmada ise; diklorotetramorfolinosiklotrifosfazenin bazı metal (Ni(II), Co(II), ve Mn(II)) kompleksleri sentezlenmiş ve biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Bu komplekslerin fiziksel özellikleri ve bazı organizmalarda mayalara karşı aktiviteleri çalışılmıştır. Sentezlenmiş olan bileşiklerin organizmalarda bakterilere karşı ketokonazol ile karşılaştırması yapılmıştır. En aktif özellik gösteren yapının Mn^{2+} metalli bileşik (Şekil 3.1) olduğu görülmüştür [57].



Şekil 3.1: Tetramorfolinosiklotrifosfazenin Mn^{2+} Kompleksi.

2007 yılında yapılan bir çalışmada kısmen sübstitüe spiro-siklotrifosfazenin yapısındaki dört klorun morfolin grupları ile yer değiştirmesi sonucu Şekil 3.2'deki bileşik II sentezlenmiştir [58].



Şekil 3.2: Spiro-siklotrifosfazen Türevi ile Morfolinin Reaksiyonu.

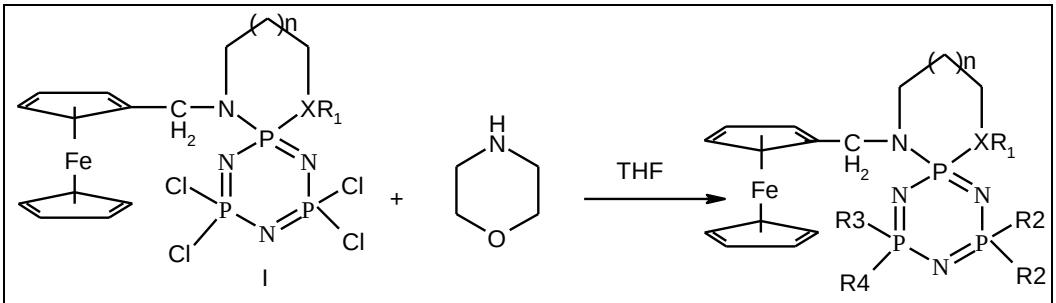
Yapılmış olan çalışmada elde edilen ürünlere ait fiziksel özellikler ve ^{31}P NMR verileri belirlenmiştir (Tablo 3.2). ^{31}P NMR verileri 500 MHz'de ve $CDCl_3$ çözücüsünde, dış referansı %85'lik H_3PO_4 kullanılarak alınmıştır [58].

Tablo 3.2: Bileşik I ve Bileşik II için Fiziksel ve ^{31}P NMR Verileri.

			^{31}P NMR			
Bileşik	**Verim (%)**	**Erime Noktası (°C)**	**δP(spiro) ppm**	**δPX_2 ppm**	**X**	**$^2J_{PP}$ Hz**
I	72	228	6.43	29.89	Cl	62.8
II	51	234	12.01	19.90	NC_4H_8O	49.9

2010 yılında yapılan bir çalışmada ise; öncelikle çeşitli spirosiklik-monoferrosenil tetraklorofosfazenler sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin morfolin

ile reaksiyonları incelenmiştir (Şekil 3.3). Elde edilen bileşik IV'ün Gram-positive ve Gram-negative bakterilere karşı antibakteriyel özellik ve mayalara karşı mantarla mücadelede aktif ajan özellik gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca söz konusu makalede bu bileşiklerin anti-tüberküloz aktiviteleri de değerlendirilmiştir [59].



Bilesik	X	R1	R2	R3	R4	n
II	N	Me	OC_4H_8N	Cl	Cl	0
III	N	Et	OC_4H_8N	OC_4H_8N	$N(C_2H_5)_2$	0
IV	O	-	OC_4H_8N	OC_4H_8N	OC_4H_8N	1

Şekil 3.3: Spirosiklik-Monoferrosenil Morfolino Siklotrifosfazen Türevleri.

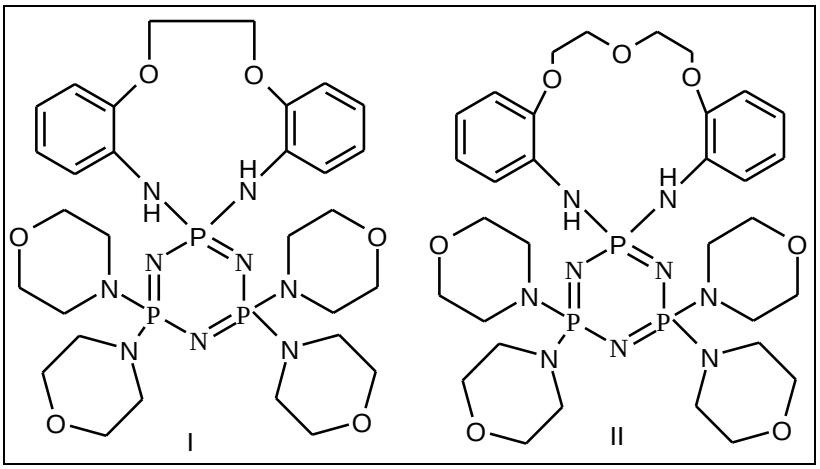
Elde edilen bileşiklerin (II, III, IV) 293 K'de ve $CDCl_3$ çözücüsünde, ^{31}P NMR verileri Tablo 3.3'de verilmiştir [59].

Tablo 3.3: Bileşik II, III, IV için ^{31}P NMR Verileri.

Bileşik	**Spin Sistemi**	**δPCl ppm**	**δPNX ppm**	**δPC_4H_8NO ppm**	**δPC_4H_8NO, $N(C_2H_5)_2$ ppm**	**$^2J_{PP}$ Hz**
II	AMX	26.30	22.32	18.25	-	54.0; 39.8; 44.4
III	ABX	-	26.97	22.25	20.08	46.6; 42.7; 41.7
IV	AB_2	-	19.62	21.50	-	43.2

Başka bir çalışma ise; spiro-siklotrifosfazen [(N_3P_3[(o-NHPhO)$_2$R]Cl_4) (R=–CH_2CH_2– (I) ve –$CH_2CH_2OCH_2CH_2$– (II))] ile morfolin reaksiyonları sonucunda morfolinin klorlar ile tamamen yer değiştirdiği bileşikler sentezlenmiştir. 4,4,6,6-

Tetrakismorfolino-2,2-[1,2-etandioksibis(2-fenilamino)]siklotrifosfazen (I) bileşiği %79 verimle elde edilmiştir ve erime noktası 235 °C olarak belirlenmiştir. 4,4,6,6-Tetrakismorfolino-2,2-[3-oksa-1,5-pentandioksibis(2-fenilamino)]siklotrifosfazen (II) bileşiği ise %72 verimle elde edilmiştir ve erime noktası 206 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 3.4) [60].



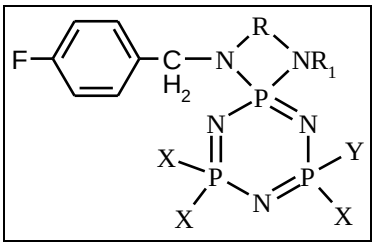
Şekil 3.4: Spiro-Siklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyon Ürünleri.

Elde edilen ürünlerin $CDCl_3$ çözücüsünde ^{31}P NMR spektrumları incelenmiştir (Tablo 3.4) [60].

Tablo 3.4: $CDCl_3$ İçinde ^{31}P NMR Spektrumları.

Bileşik	**Spin Sistemi**	**δPA**	**δPX ppm**	**$^2J_{PP}$ Hz**
I	AX_2	12.44	19.31	43.2
II	AX_2	6.64	20.11	46.5

2011 yılında yürütülmüş olan bir çalışmada ise bazı spirosiklik fosfazen türevleri (Şekil 3.5) ile morfolinin reaksiyonları incelenmiştir (Tablo 3.5) ve sentezlenen bileşik III'ün bakterilere karşı antibakteriyel özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen yapıların ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen veriler Tablo 3.6'de verilmiştir [61].



Şekil 3.5: Spirosiklik Fosfazen Türevleri.

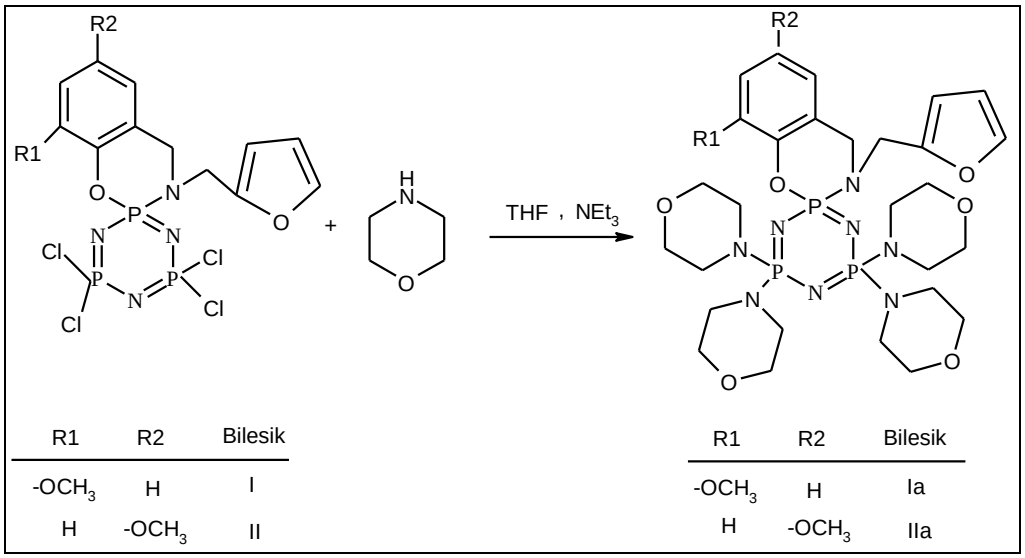
Tablo 3.5: Morfolin Türevi Spirosiklik Fosfazen Bileşikleri.

R	**R_1**	**X**	**Y**	**Bileşik**
$(CH_2)_4$	H	NC_4H_8O	NC_4H_8O	I
$(CH_2)_3$	H	NC_4H_8O	NC_4H_8O	II
$(CH_2)_3$	$FC_6H_4CH_2$	NC_4H_8O	Cl	III
$(CH_2)_2$	$FC_6H_4CH_2$	NC_4H_8O	NC_4H_8O	IV

Tablo 3.6: $CDCl_3$ içinde ^{31}P NMR Spektrumları.

Bileşik	**Spin Sistemi**	**δPN (spiro)**	**δPCl_2 ppm**	**δPN_2 ppm**	**δPNCl ppm**	**$^2J_{PP}$ Hz**
I	AB_2	22.54	-	21.72	-	43.9
II	AB_2	19.97	-	P_B: 21.06	-	38.3
III	ABX	19.55	31.15	-	20.01	41.4
						39.4
						47.9
IV	AX_2	28.14	-	22.17	-	42.5

2012 yılında yürütülen bir çalışmada; monospirosiklotrifosfazen (bileşik I, bileşik II) ile morfolinin THF çözücü içersinde, çözücünün kaynama noktasında gerçekleştirilen reaksiyonlarından bileşikler (Ia ve IIa) sırasıyla %58 (en: 160˚C) ve %54 (en: 157˚C) verimle sentezlenmiştir (Şekil 3.6). Sentezlenen bileşiklerin patojen bakterilere ve mayalara karşı antimikrobiyal aktivite özellikleri araştırılmıştır [62].



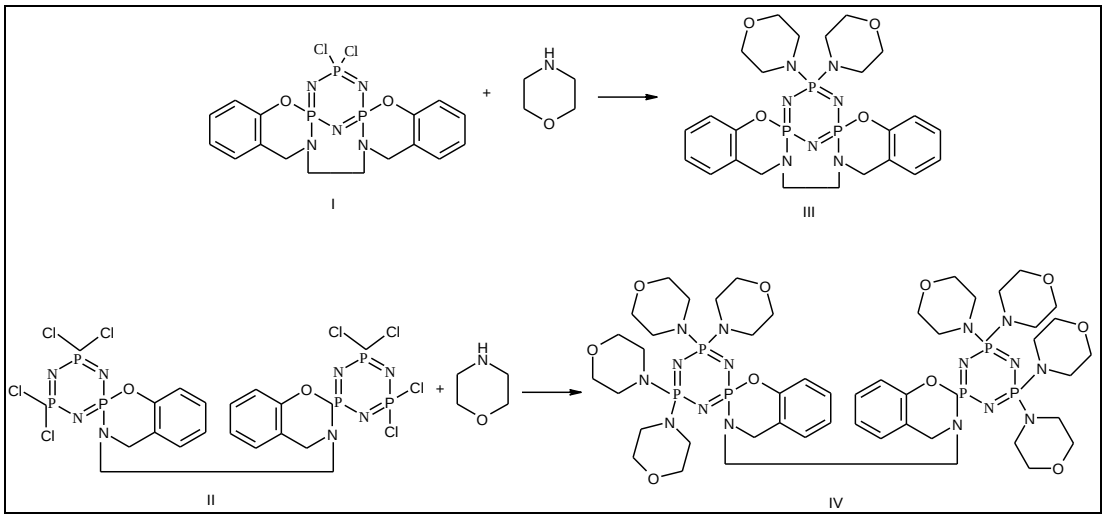
Şekil 3.6: Monospirosiklotrifosfazen Türevi ile Morfolinin Reaksiyonları.

Elde edilen bileşiklerin (Ia, IIa) 293 K'de ve $CDCl_3$ çözücüsünde alınan ^{31}P NMR verileri (Tablo 3.7)'de verilmiştir [62].

Tablo 3.7: $CDCl_3$ içinde ^{31}P NMR spektrumları.

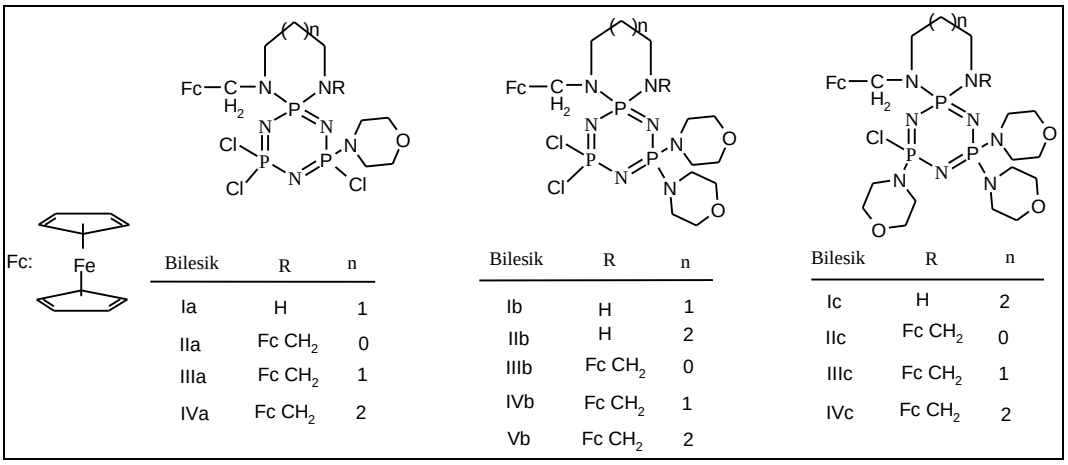
Bileşik	**Spin Sistemi**	**δPspiro ppm**	**δPC_4H_8NO ppm**	**$^2J_{PP}$ Hz**
Ia	AX_2	16.62	22.04	48.5
IIa	AX_2	16.27	21.75	49.3

2013 yılında yürütülen başka bir çalışmada ise; spiro-ansa-spiro (I) ve spiro-bino-spiro-fosfazenler (II) ile morfolinin reaksiyonları incelenmiştir (Şekil 3.7). Elde edilen bileşik III, %70 verimle sentezlenmiştir ve erime noktası 135˚C olarak belirlenmiştir. Elde edilen bir diğer bileşik IV ise %69 verimle sentezlenmiştir ve erime noktasının 350˚C'den büyük olduğu belirlenmiştir [63].



Şekil 3.7: Spiro-Ansa-Spiro(I) ve Spiro-Bino-Spiro-Fosfazenler (II) ile Morfolinin Reaksiyonları.

2014 yılında yapılan bir çalışmada da; tetrahidrofuran çözücüsü içerisinde tetrakloromono- ve bis-ferrosenil spirosiklotrifosfazen ile morfolinin reaksiyonlarında kısmi morfolin bağlı ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir. Yapılan reaksiyonlarda, mono-morfolino-ferrosenilfosfazen (Ia-IVa), di-morfolino-ferrosenilfosfazen (Ib–Vb) ve tri-morfolino-ferrosenilfosfazen (Ic–IVc), ürünleri sentezlenmiştir (Şekil 3.8) [64].



Şekil 3.8: Tetrakloro Mono ve Bisferrosenilfosfazen ile Morfolinin Reaksiyonları.

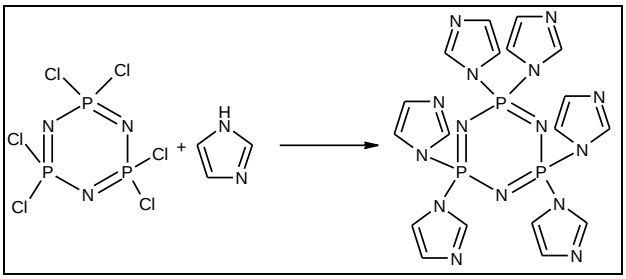
Yürütülen bu çalışmaya göre, elde edilen bileşiklerin 293 K'de ve $CDCl_3$ çözücü ortamında, ^{31}P NMR verileri tablo 3.8'de verilmiştir [64].

Tablo 3.8: Bileşiklerin $CDCl_3$ İçinde ^{31}P NMR Spektrumları.

Bileşik	Spin Sistemi	δPCl_2 ppm	$\delta P(NR)_2$ Spiro ppm	$\delta P(NR)_2$ ppm	$\delta P(NR)Cl$ ppm	$^2J_{PP}$ Hz
Ia	AMX	25.67	12.66	-	22.24	28.3; 44.6; 55.5
IIa	AMX	25.68	18.14	-	21.14	38.2; 45.6; 54.4
IIIa	AMX	25.93	14.31	-	22.70	23.8; 44.7; 59.2
IVa	ABX	23.80	16.36	-	21.91	41.3; 42.9; 59.9
Ib	AMX	23.69	17.99	15.10	-	34.5; 42.8; 46.3
IIb	ABX	23.84	18.91	16.34	-	38.3; 42.9; 49.2
IIIb	ABX	25.87	20.44	18.36	-	38.5; 45.5; 54.7
IVb	AMX	22.49	17.27	14.48	-	40.9; 45.3; 47.6
Vb	AMX	23.34	18.18	15.80	-	44.3; 46.0; 47.6
Ic	ABX	-	17.56	17.97	24.23	44.6; 48.4; 55.7
IIc	ABX	-	16.85	21.07	25.89	39.9; 45.6; 51.7
IIIc	ABX	-	16.86	17.14	24.26	38.8; 45.9; 49.6
IVc	ABX	-	17.47	18.38	23.14	44.1; 44.4; 49.9

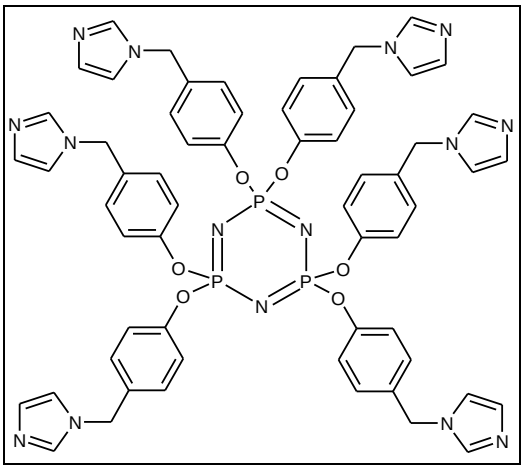
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile İmidazol ve Türevlerinin Reaksiyonları

1981 yılında yapılan bir çalışmada; hekzaklorosiklotrifosfazen ile imidazolün THF çözücüsü içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonunda, siklofosfazen halkasındaki tüm klor atomları ile imidazol atomlarının yerdeğiştirdiği gözlenmiştir (Şekil 3.9) [65].



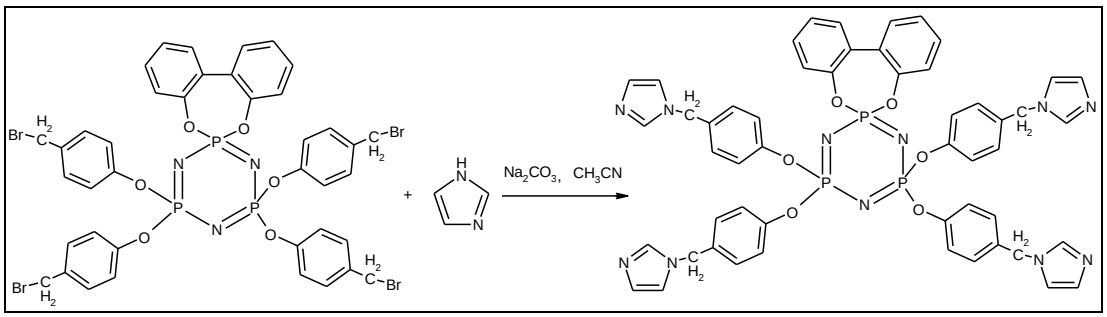
Şekil 3.9: Siklofosfazen ile İmidazol Reaksiyonu.

2011 yılında yürütülmüş bir çalışmada; imidazol içeren siklofosfazen bileşiği, metal (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}) kompleksleri ($N_3P_3(NC_3H_3N)_6Mx$; M= Zn^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}; x=1, 2, 3) incelenmiştir. Bu çalışma ile imidazol türevi siklofosfazen bileşiğinin (Şekil 3.10), metal bağlı zincir yapılarının histidin ile benzerlik gösterdiği bildirilmiştir. Metal iyonu bağlı bu bileşiklerin biyolojik reaksiyonlarda katalitik aktivite gösterdikleri de belirlenmiştir [66].



Şekil 3.10: İmidazol İçeren Siklofosfazen Bileşiğinin Yapısı.

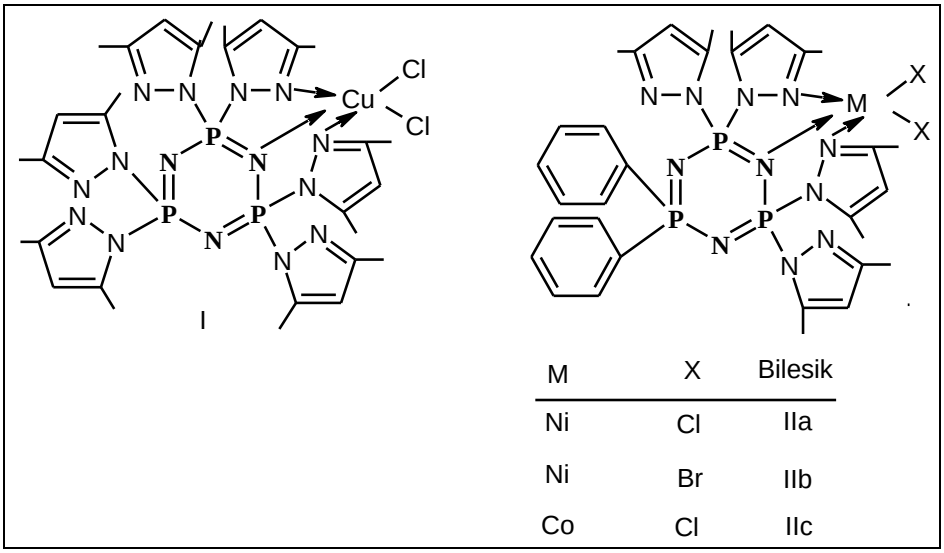
Bir başka çalışmada ise; bifenoksi siklofosfazen türevi ile imidazol gruplarının sentezi (Şekil 3.11) ve karekterizasyonu incelenmiştir. Bu çalışma ile elde edilen bileşiğin çeşitli metaller ile komplekslerinin DNA bölünmelerinde etkin olduğu gözlenmiştir. Ürün % 59 verimle sentezlenmiştir [67].



Şekil 3.11: Bifenoksi Siklofosfazen Türevi ile İmidazol Grubunun Reaksiyonu.

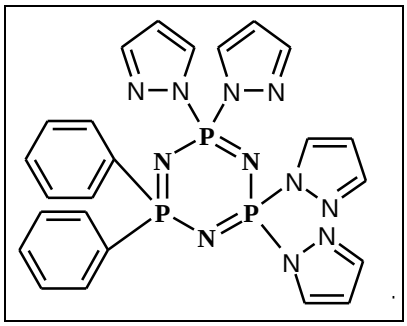
3.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Pirazol ve Türevlerinin Reaksiyonları

Yapılan literatür araştırmalarına göre, 1994 yılında yapılmış bir çalışmada tamamen dimetilpirazol bağlı siklofosfazen türevinin ve geminal fenil ve dimetilpirazol bağlı siklofosfazen türevinin metal komplekslerinin sentezi (Şekil 3.12) ve spektroskopik (IR, 'H ve ^{31}P NMR) incelemeleri yapılmıştır. Elde edilen IIa bileşiğinin kristal yapısı da incelenmiştir. IIa Kompleksinde Ni atomunun trigonalbipiramidal geometriye sahip olduğu gözlenmiştir [68].



Şekil 3.12: Siklofosfazen dimetilpirazol Türevlerinin Kompleks Yapıları.

1995 yılında yapılan bir başka çalışmada ise; fenil grubu ve pirazol bağlı siklofosfazen türevinin (Şekil 3.13) metal kompleksleri incelenmiştir, $N_3P_3Ph_2Pz_4.MX_2$ (M=Cu, X=CI ya da Br; M=Co, X=C1) [69].

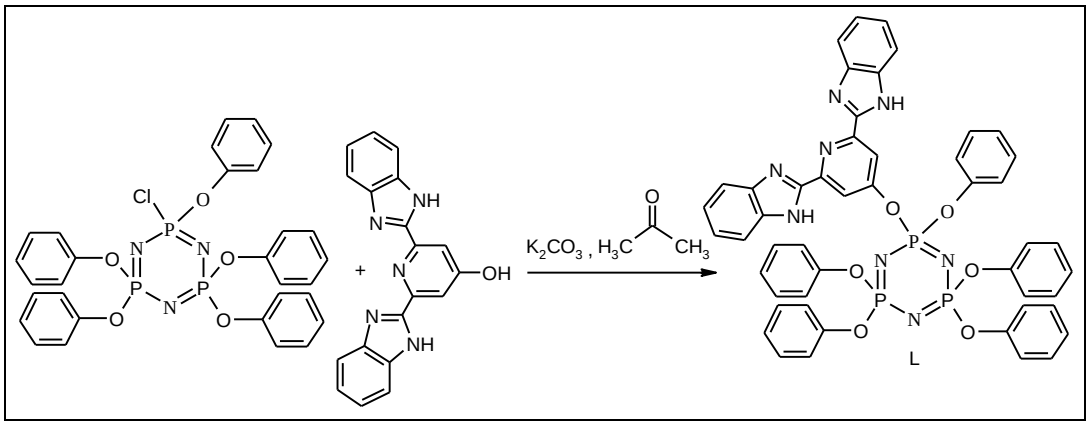


Şekil 3.13: Fenil ve Pirazol Bağlı Siklofosfazen Türevi.

Bu çalışmada $N_3P_3Ph_2Pz_4$ yapısının kobalt (II) ve bakır (II) kompleks çeşitlerinin sentezi, magnetik momenti, iletkenliği ve spektral karekterizasyonu çalışılmıştır. $N_3P_3Ph_2Pz_4$ yapısının kobalt (II) ile bileşiğinin kristal yapısı X-ışını kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerle ile açıklanmıştır. Komplekste kobalt atomunun trigonalbipiramidal geometriye sahip olduğu gözlenmiştir [69].

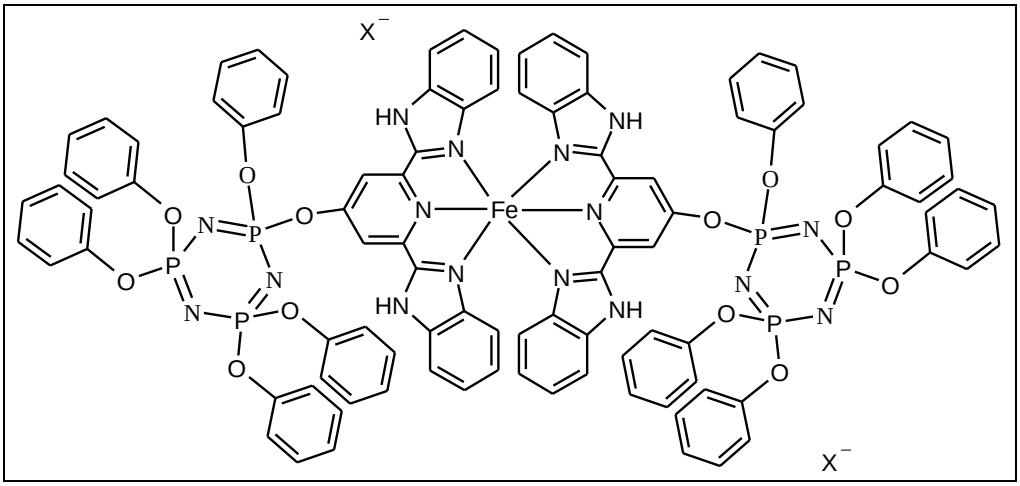
3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Benzimidazol Türevlerinin Reaksiyonları

2013 yılında R.J. Davidson ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, pentafenoksi-siklotrifosfazen ile 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)piridinin reaksiyonu incelenmiştir (Şekil 3.14). Bu reaksiyon sonucu elde edilen ürünün kristal yapısı incelenmiştir [70].



Şekil 3.14: Pentafenoksi-siklotrifosfazen ile 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)piridinin Reaksiyonu.

Elde edilen bu bileşik (L) (Şekil 3.14) ile FeX_2 ($X=ClO_4^-$ ya da BF_4^-) reaksiyonları sonucu metal kompleksleri oluşturulmuştur (Şekil: 3.15). $[FeL_2](BF_4)_2$ kompleksinin kristal yapısı incelenmiştir [70].



Şekil: 3.15: $[FeL_2]X_2$ Yapısı.

4. MATERYAL ve YÖNTEM

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma basamaklarında kullanılmış olan kimyasal maddeler tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Sentez, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasal Maddeler.

Adı	Üretici firma	Katalog No
Hekzaklorosiklotrifosfazen	Aldrich	23.028-6
Morfolin	Merck	806127
İmidazol	Alfa Aesar	A10221
Benzimidazol	Merck	821956
Pirazol	Merck	807572
1,3-propandiol	Merck	807481
Ninhidrin	Merck	106762
Diklorometan	Merck	106049
Trietilamin	Merck	808352
Tetrahidrofuran	Merck	108114
n-Hekzan	Merck	104368
Dötoro kloroform ($CDCl_3$)	Merck	103420
Silikajel	Merck	107734

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışması kapsamı içerisinde yapılmış olan çalışmada sentezi gerçekleştirilen ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında ve özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar Tablo 4.2' de verilmiştir.

Tablo 4.2: Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian Inova 500 MHz	GTÜ
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GTÜ
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GTÜ
Elementel Analiz	Elementar Vario Micro Cube	Kırıkkale Uni
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP 3	GTÜ
Döner Buharlaştırıcı	Heidolph	GTÜ
Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı	Arex	GTÜ

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

Reaksiyonlar esnasında, inert bir ortam sağlamak için reaksiyonlar argon gazı altında gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda kullanılan kimyasalların uygun saflıkta, malzemelerin ise uygun temizlikte ve kurulukta olmasına dikkat edildi. Yapılan reaksiyonlar sonucu sentezi gerçekleştirilen bileşiklere, ince tabaka (TLC) ve kolon kromotografisi teknikleri ve kristallendirme yöntemleri uygulanarak ayırma ve saflaştırma işlemleri yapıldı. Elde edilen bileşiklerin nükleer manyetik rezonans (NMR) analizlerinde, ^{31}P NMR ölçümleri için %85'lik H_3PO_4, ^{1}H NMR ölçümleri için $Si(CH_3)_4$ referans alındı. Tüm NMR ölçümleri için bileşikler $CDCl_3$ içinde çözüldü.

5.1.1. İnce Tabaka Kromatografisi İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması:

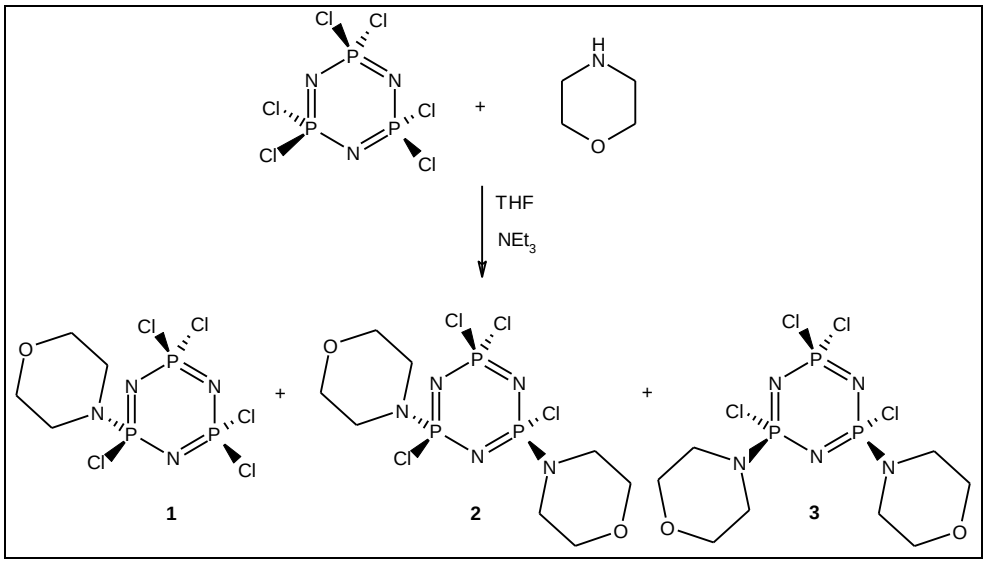
Ninhidrinin (0.6 g), 2-propanol (190 mL) ve asetik asitten (10 mL) oluşan çözelti karışımı hazırlandı.

5.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Saflaştırılması:

Hekzaklorosiklotrifosfazen, *n*-hekzanda çözüldü ve yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı.

5.2. Deneysel Çalışmalar

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyonu:



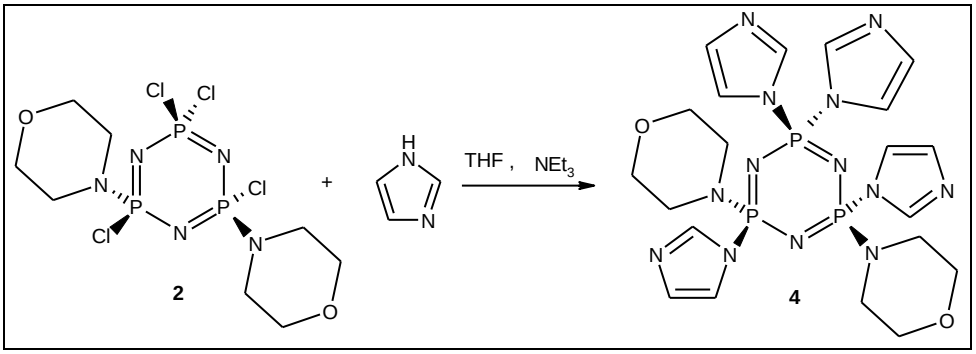
Şekil 5.1 : Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Morfolinin Reaksiyonu.

Hekzaklorosiklotrifosfazen, (2.0 g, 5.76 mmol), argon atmosferi altında 50 mL THF'de 250 mL'lik reaksiyon balonunda çözüldü. Reaksiyon karışımı tuz-buz banyosu ile soğutuldu. Soğutulan ortama trietilamin (1.13 g, 1.55 ml, 11.17 mmol) ilave edildi. Morfolinin (0.85 g, 9.76 mmol) 30 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyon karışımı kontrol edilerek başlangıç maddesi (hekzaklorosiklotrifosfazen) ortamda kalmayıncaya kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı ve 24 saat sonunda reaksiyonun karışması durdurularak, karışım sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF), kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü faz olarak etilasetat:*n*-hekzan (1:6) çözücü karışımı, adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile sırasıyla tek morfolin bağlı (1), iki morfolin bağlı *trans* (2) ve *cis* (3) ürünler izole edildi. İzole edilen bileşikler (1-3) diklorometan:*n*-hekzan:THF çözücü sisteminde (2:1:2) kristallendirildi. Sentezlenen ve izole edilen bileşikler (1-3) için erime noktaları ve verimleri tablo 5.1'de verilmiştir.

Tablo 5.1: Bileşik (1, 2, 3) Erime Noktası ve Verimler.

Bileşik	Görünüşü	Erime Noktası (°C)	Miktar (g)	Verim (%)
1	Kristal	94-96	0.18	8
2	Kristal	108-110	1.52	59
3	Kristal	198-200	0.06	2

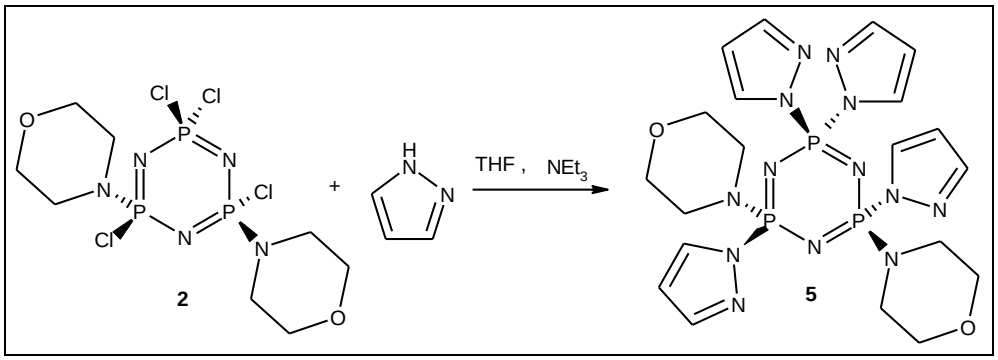
5.2.2. Bileşik 2 ile İmidazolün Reaksiyonu:



Şekil 5.2 : Bileşik 2 ile İmidazolün Reaksiyonu.

Bir reaksiyon balonunun içerisinde bileşik 2 (0.50 g, 1.11 mmol) argon atmosferi altında 20 mL THF'de çözüldü ve ortama trietilamin (0.45 g, 0.62 ml, 4.45 mmol) ilave edildi. İmidazolün (0.30 g, 4.44 mmol) 15 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyon karışımı kontrol edilerek başlangıç maddesi (bileşik 2) ortamda kalmayıncaya kadar THF'in kaynama noktasında manyetik karıştırıcı ile 21 saat karıştırıldı ve 21 saat sonunda reaksiyon durdurularak, oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelen karışım, sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü olan THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü faz olarak THF ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile elde edilen bileşik 4, % 78 verim ile 0.50 g (erime noktası 172 ˚C) olarak elde edildi.

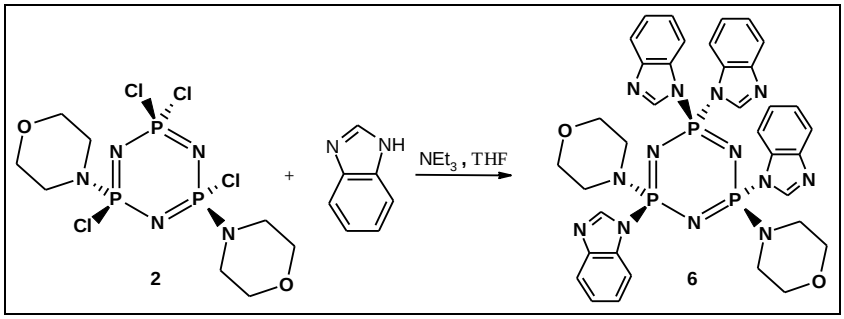
5.2.3. Bileşik 2 ile Pirazolün Reaksiyonu:



Şekil 5.3 : Bileşik 2 ile Pirazolün Reaksiyonu.

Bir reaksiyon balonunun içerisinde bileşik 2 (0.50 g, 1.11 mmol) argon atmosferi altında 20 mL THF'de çözüldü ve ortama trietilamin (0.45 g, 0.62 ml, 4.44 mmol) ilave edildi. Pirazolün (0.30 g, 4.44 mmol) 15 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı THF'in kaynama noktasında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. TLC sistemi ile reaksiyon karışımında başlangıç maddesinin (bileşik 2) kontrolü yapılarak THF'in kaynama noktasında manyetik karıştırıcı ile 7 gün karıştırıldı ve 7 günün sonunda reaksiyon durdurularak, oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelen karışım, sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü olan THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü faz olarak THF:*n*-hekzan çözücü karışımı (1:1), adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile elde edilen bileşik 5, diklorometan:THF (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bileşik 5 (erime noktası: 173-174 ˚C) % 63 verim ile 0.40 g olarak izole edildi.

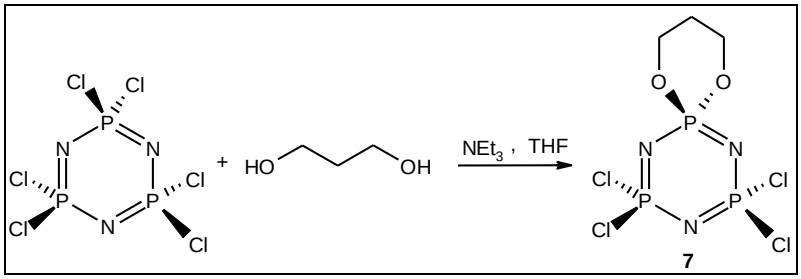
5.2.4. Bileşik 2 ile Benzimidazolün Reaksiyonu:



Şekil 5.4 : Bileşik 2 ile Benzimidazolün Reaksiyonu.

100 mL'lik reaksiyon balonunda bileşik 2 (0.50g, 1.11 mmol) argon atmosferi altında 20 mL THF'de çözüldü ve ortama trietilamin (0.45 g, 0.62 ml, 4.44 mmol) ilave edildi. Benzimidazolün (0.52 g, 4.44 mmol) 20 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyon karışımı kontrol edilerek başlangıç maddesinin (bileşik 2) ortamda kalmayıncaya kadar THF'in kaynama noktasında manyetik karıştırıcı ile 4 gün boyunca karıştırıldı ve 4 günün sonunda reaksiyon durdurularak, oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelen karışım, sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü olan THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü faz olarak THF:*n*-hekzan (2:1) çözücü karışımı ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile elde edilen bileşik 6, diklorometan:THF (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bileşik 6 % 85 verim ile 0.73 g (erime noktası 150-151 ˚C) olarak izole edildi.

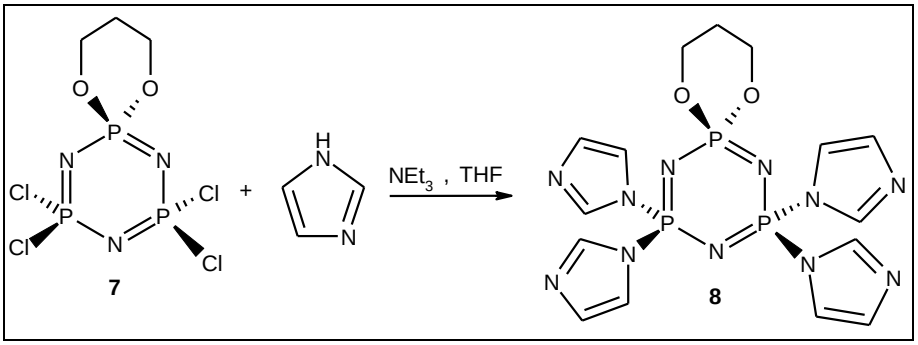
5.2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1,3-propandiolün Reaksiyonu:



Şekil 5.5. : Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1,3-propandiolün Reaksiyonu.

Literatürden [71], [72] faydalanılarak, hekzaklorosiklotrifosfazen, (5.00 g, 14.41 mmol), 50 ml THF ile argon atmosferi altında 250 mL'lik reaksiyon balonunda çözüldü. Reaksiyon ortamına trietilamin (2.92 g 4.02 ml, 28.82 mmol) ilave edildi. 1,3-propandiolün (0.99 g, 13.01 mmol) 30 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyon karışımı kontrol edilerek başlangıç maddesi (hekzaklorosiklotrifosfazen) ortamda kalmayıncaya kadar oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 20 saat karıştırıldı. 20 saat sonunda reaksiyonun karışması durdurularak, karışım sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü olan THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü faz olarak, diklorometan:*n*-hekzan (1:1) çözücü karışımı, adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile elde edilen bileşik 7, diklorometan:*n*-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bileşik 7 % 61 verim ile 3.07 g (erime noktası 159-160 ˚C) olarak izole edildi.

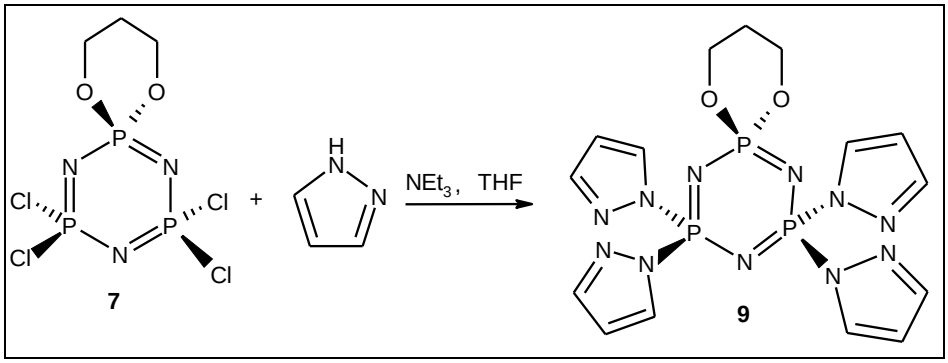
5.2.6. Bileşik 7 ile İmidazolün Reaksiyonu:



Şekil 5.6 : 7 Bileşiğinin İmidazol ile Reaksiyonu.

Bir reaksiyon balonunun içerisinde bileşik 7 (0.60 g, 1.71 mmol) argon atmosferi altında 30 mL THF'de çözüldü ve ortama trietilamin (0.69 g, 0.95 ml, 6.84 mmol) ilave edildi. İmidazolün (0.47 g, 6.84 mmol) 20 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyon karışımı kontrol edilerek başlangıç maddesi (bileşik 7) ortamda kalmayıncaya kadar THF'in kaynama noktasında manyetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı ve 24 saat sonunda reaksiyon durdurularak, oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelen karışım, sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü olan THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Buradan elde edilen yağımsı kısım su ile ekstraksiyon yapılmasının ardından da diklorometan sistemi ile kristallendirilerek bileşik 8 % 64 verimle 0.49 g (erime noktası: 142-143˚C) olarak elde edildi.

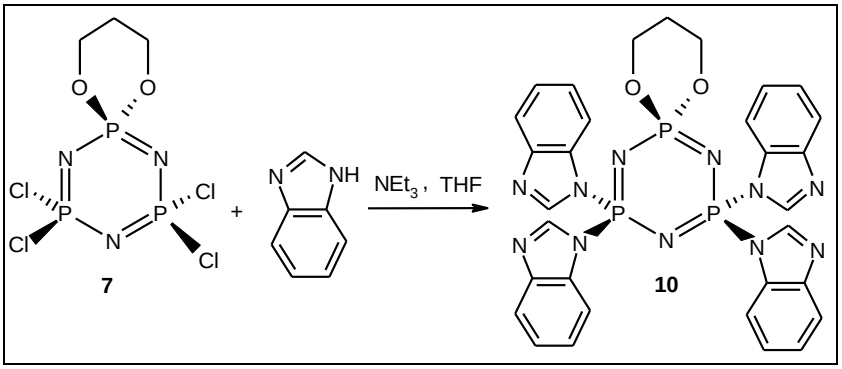
5.2.7. Bileşik 7 ile Pirazolün Reaksiyonu:



Şekil 5.7 : Bileşik 7 ile Pirazol Reaksiyonu.

Bir reaksiyon balonunda bileşik 7 (0.4 g, 1.14 mmol) argon atmosferi altında 30 ml THF'de çözüldü ve ortama trietilamin (0.46 g, 0.64 ml 4.56 mmol) ilave edildi. Pirazolün (0.31 g, 4.56 mmol) 15 ml THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımında, başlangıç maddesinin (bileşik 7) ortamda kalıp kalmaması TLC sistemi ile kontrol edilerek, karışım 7 gün THF'in kaynama noktasında manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 7 günün sonunda reaksiyon durdurularak, oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelen karışım, sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü olan THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Buradan elde edilen yağımsı kısım su ile ekstraksiyon yapılmasının ardından da diklorometan:hekzan (1:1) sistemi ile kristallendirilerek bileşik 9, % 75 verimle 0.38 g (erime noktası: 214˚C) olarak elde edildi.

5.2.8. Bileşik 7 ile Benzimidazolün Reaksiyonu:

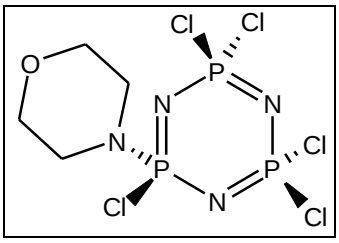


Şekil 5.8 : Bileşik 7 ile Benzimidazolün Reaksiyonu.

100 mL'lik bir reaksiyon balonunda bileşik 7 (0.4 g, 1.14 mmol) argon atmosferi altında 20 mL THF'de çözüldü ve ortama trietilamin (0.46 g, 0.64 ml 4.56 mmol) ilave edildi. Benzimidazolün (0.54 g, 4.56 mmol) 20 mL THF'deki çözeltisi damlatma hunisi ile reaksiyon ortamına damlatılarak ilave edildi. TLC sistemi ile reaksiyon karışımı kontrol edilerek başlangıç maddesi (bileşik 7) ortamda kalmayıncaya kadar THF'in kaynama noktasında manyetik karıştırıcı ile 44 saat boyunca karıştırıldı ve 44 saat sonunda reaksiyon durdurularak, oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Oda sıcaklığına gelen karışım, sinterli filtre (G4) ile süzüldü ve trietilamin hidroklorür tuzlarından ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü olan THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Yürütücü faz olarak THF:*n*-hekzan (6:1) çözücü karışımı ve adsorban olarak da silikajel (70-230 mesh) kullanılarak yapılan kolon kromotografisi ile bileşik 10 % 86 verim ile 0.66 g yağımsı olarak izole edildi.

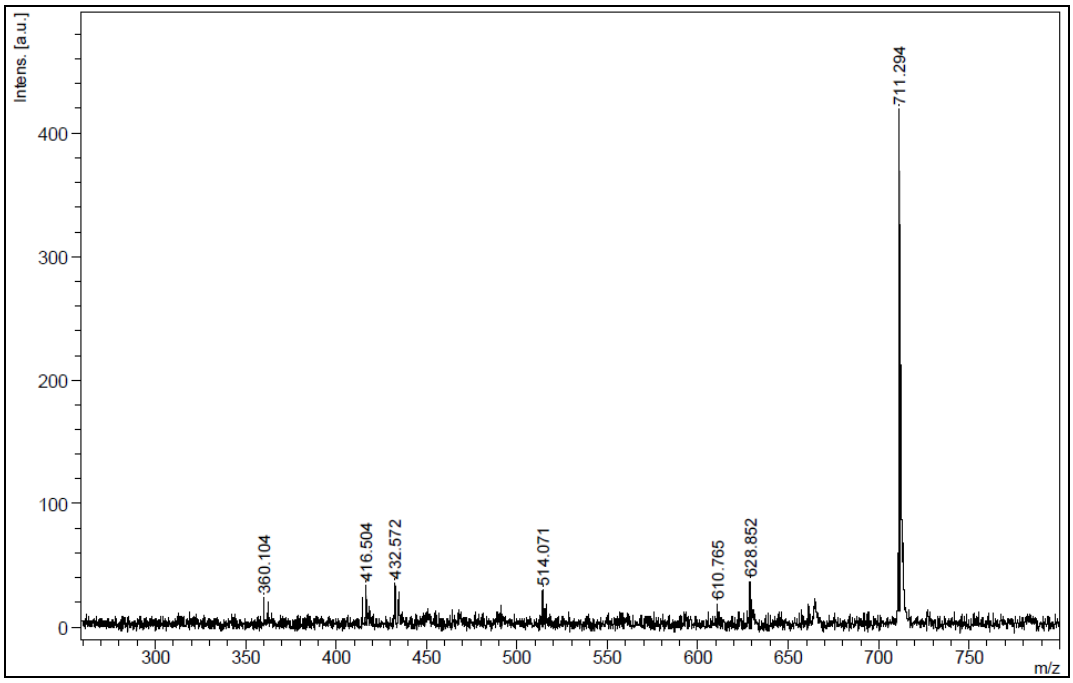
6. DENEYSEL VERİ DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1. $N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1) Bileşiğinin Yapı Analizi

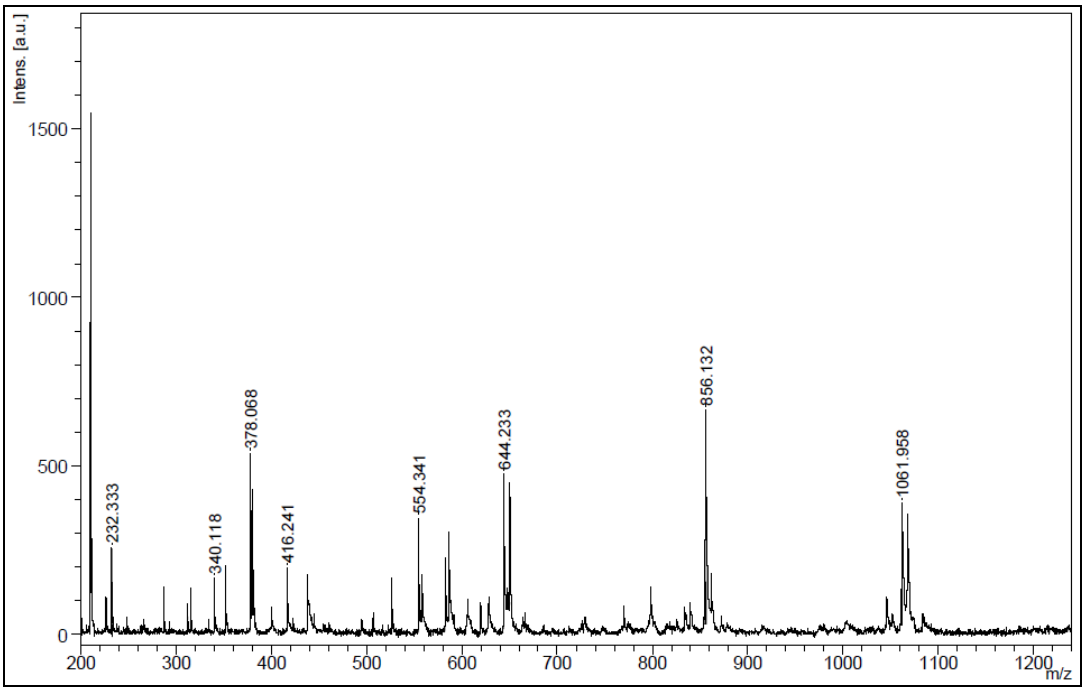


Şekil 6.1: 1 Nolu Bileşiğin Yapısı.

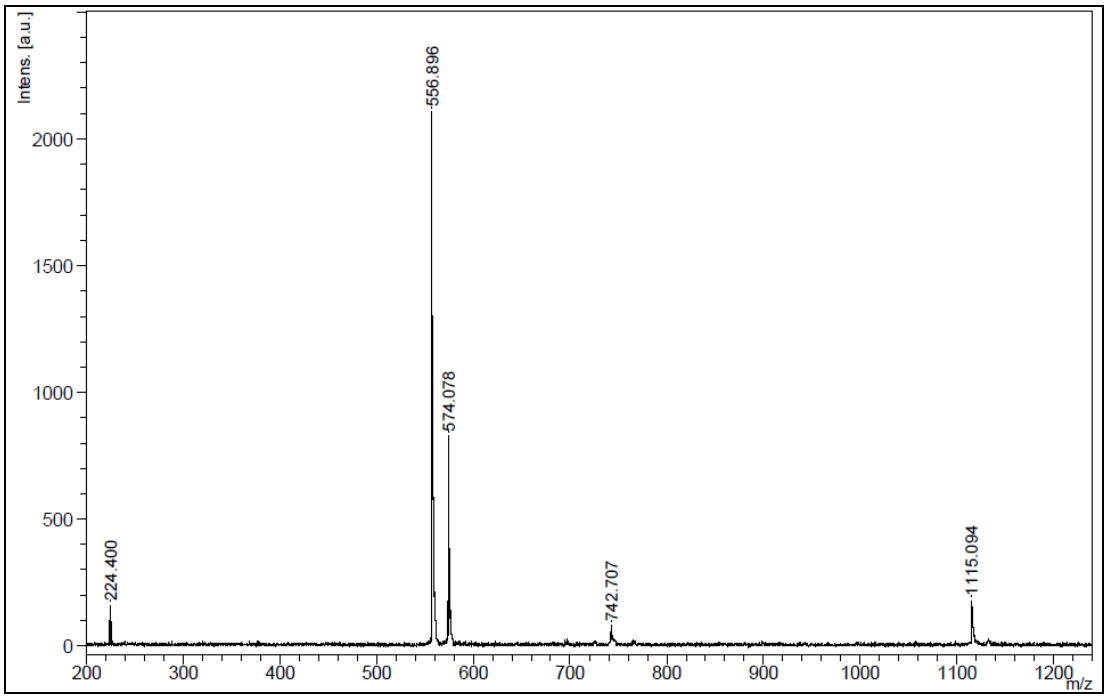
$N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1) bileşiğinin MALDI yöntemi ile çeşitli matrikslerle (Dithranol (DIT), α-Siyano-4-hidroksisinamik asit (CHCA)) ve matriksiz olarak denenmesine karşın moleküler iyon piki gözlenmemiştir. Dithranol (DIT) matriksi kullanılarak (Şekil 6.2), α-Siyano-4-hidroksisinamik asit (CHCA) matriksi kullanılarak (Şekil 6.3), matriksiz (Şekil 6.4) olarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 398.32) uyumlu moleküler iyon piki gözlenmemiştir.



Şekil 6.2: 1 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.



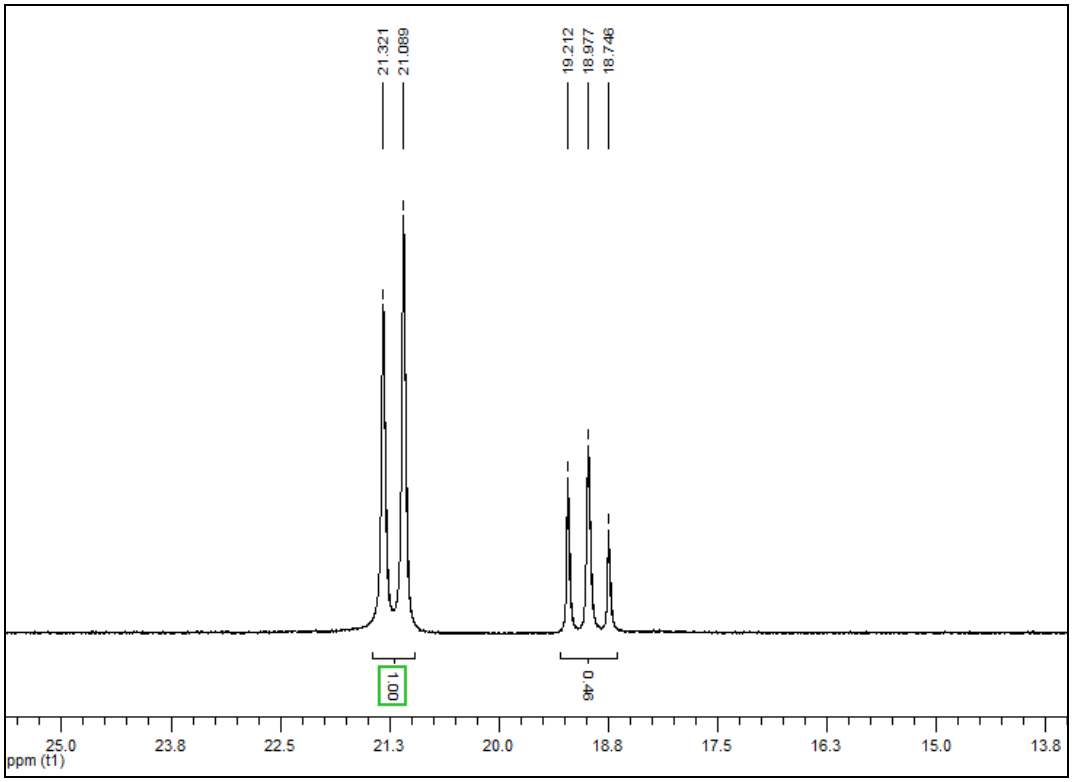
Şekil 6.3: 1 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.



Şekil 6.4: 1 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

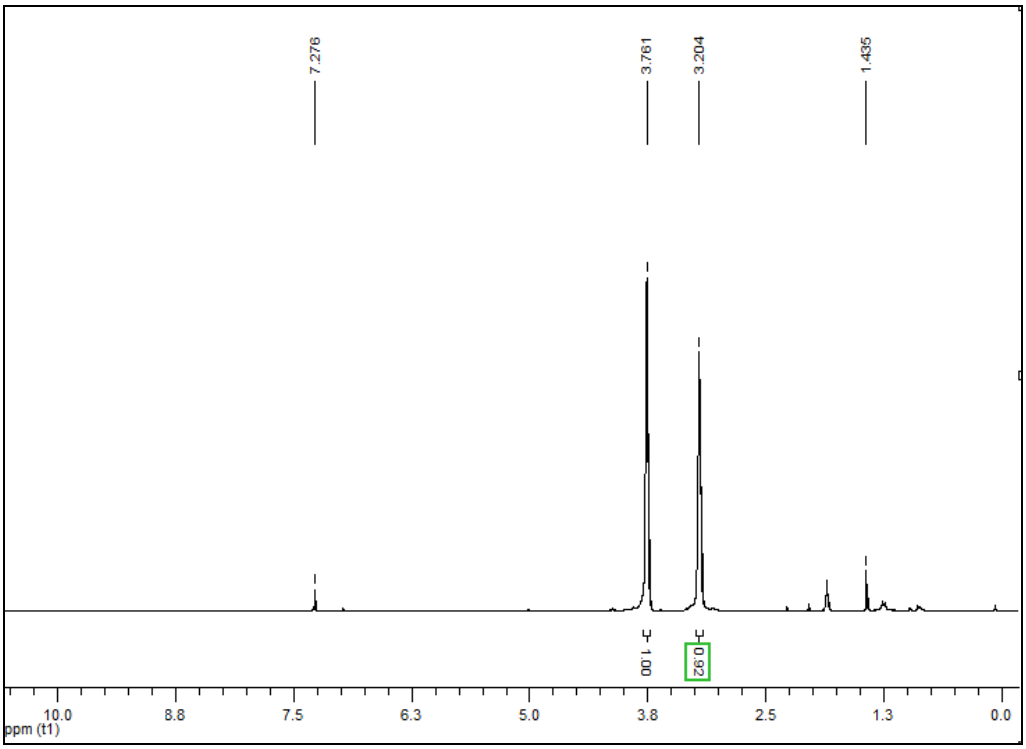
$N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sisteminde olup, $[PCl(NC_4H_8O)]$ fosfor atomu δ= 18.98 ppm'de, $[PCl_2]$ fosfor atomları δ= 21.20 ppm' de rezonansa gelmiştir. $[PCl(NC_4H_8O)]$ grubundaki fosfor atomu $[PCl_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $[PCl_2]$

grubundaki fosfor atomları ise [PCl(NC_4H_8O)] grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P-P}$=47.00 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.5).



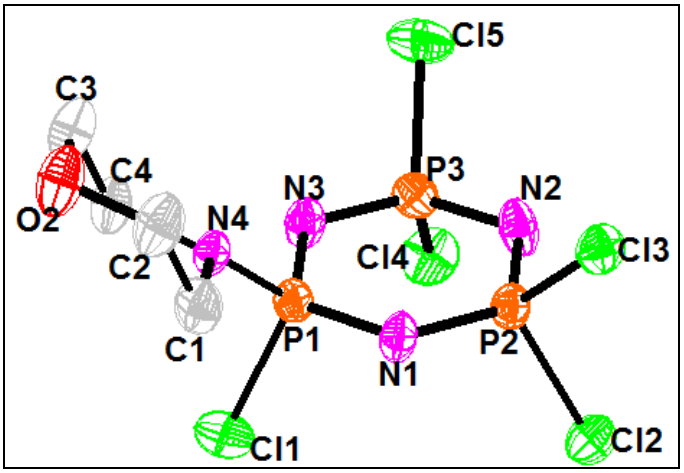
Şekil 6.5: 1 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

$N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1) bileşiğinin ^1H NMR spektrumunda morfolin halkasına ait NC*H*$_2$- grubuna ait protonlar δ=3.20 ppm' de, OC*H*$_2$- grubuna ait protonlar δ=3.76 ppm'de görülmektedir (Şekil 6.6).



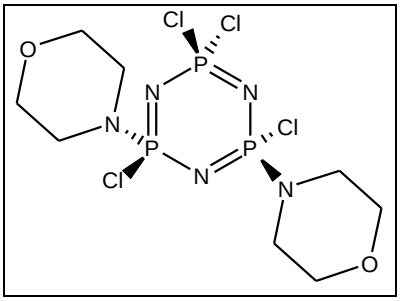
Şekil 6.6: 1 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

$N_3P_3Cl_5(NC_4H_8O)$ (1) bileşiğinin, tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak çözülen yapısında; siklotrifosfazen yapısında beş klor atomu ve morfolinin tek klor atomu ile yerdeğiştirdiği görülmektedir (Şekil 6.7).



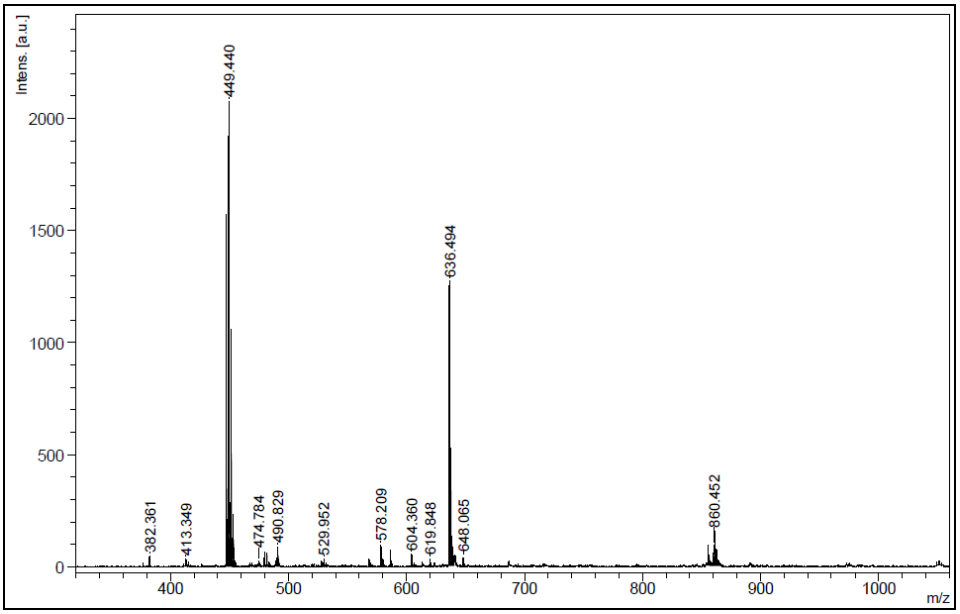
Şekil 6.7: 1 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı.

6.2. *trans*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (2) Bileşiğinin Yapı Analizi



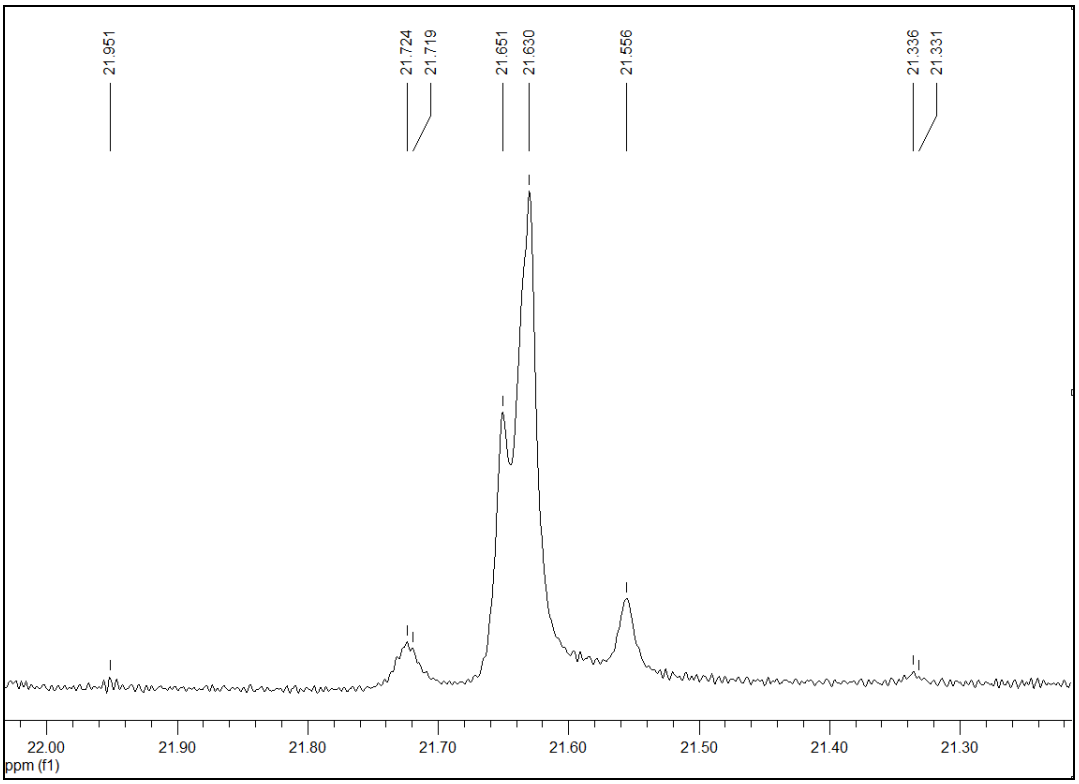
Şekil 6.8: 2 Nolu Bileşiğinin Yapısı.

trans-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (2) bileşiğinin MALDI yöntemi ile Dithranol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 449.44 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 448.98) uyum göstermektedir (Şekil 6.9).



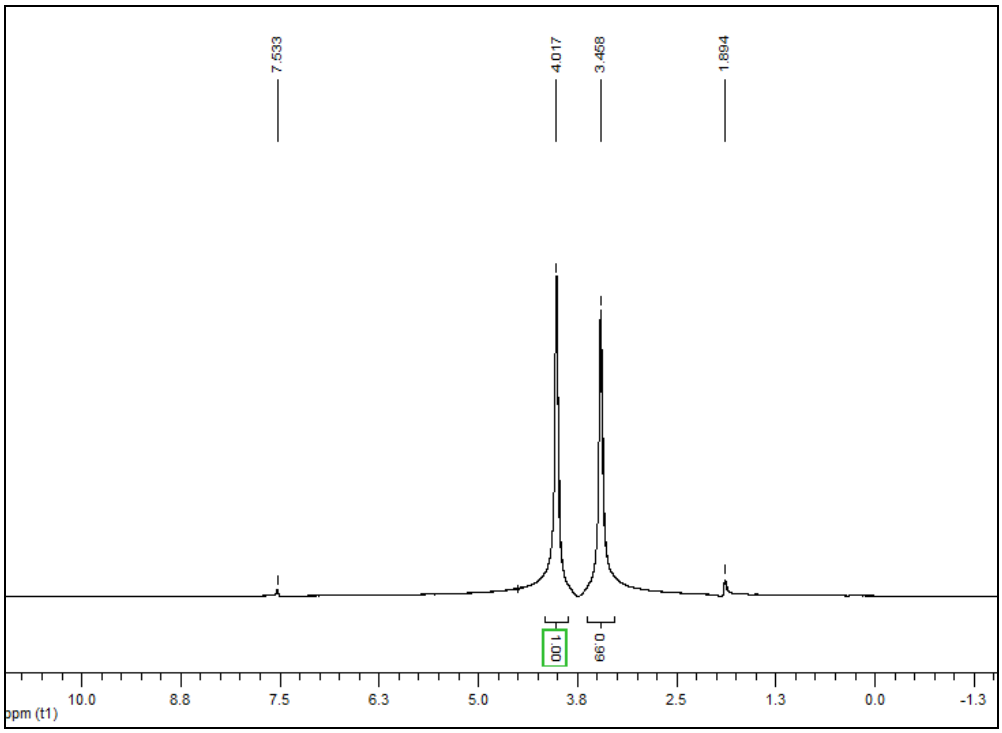
Şekil 6.9: Bileşik 2'nin Kütle Spektrumu.

Bileşiğin 2 protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AB_2 spin sisteminde ikinci dereceden olup, $[PCl(NC_4H_8O)]$ fosfor atomları δ=21.59 ppm'de, $[PCl_2]$ fosfor atomu δ= 21.72 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=44.98 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.10).



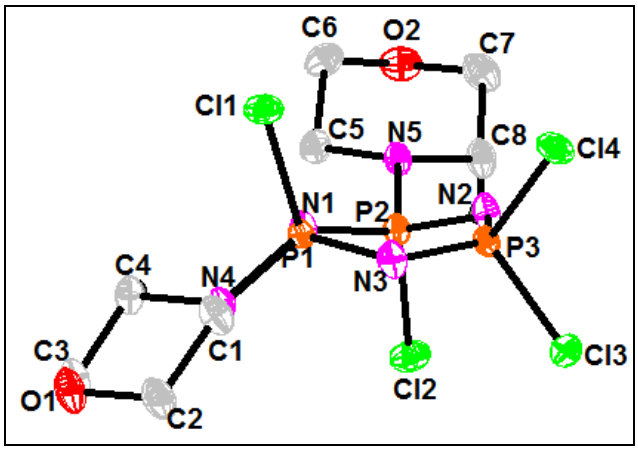
Şekil 6.10: 2 Bileşiğinin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

Bileşik 2'nin ^{1}H NMR spektrumunda morfolin halkasına ait NC*H*$_2$- grubuna ait protonlar δ=3.46 ppm' de, OC*H*$_2$- grubuna ait protonlar δ=4.02 ppm'de görülmektedir (Şekil 6.11).



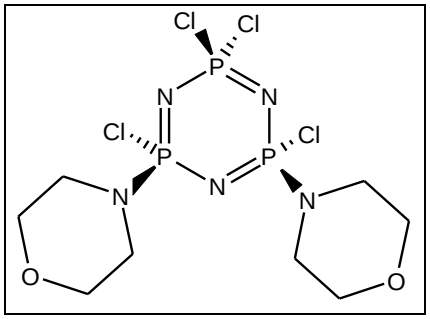
Şekil 6.11: 2 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu.

Bileşiğin (2), tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında; siklofosfazene bağlı morfolin gruplarının birbirine göre *trans* konumda olduğu görülmektedir (Şekil 6.12).



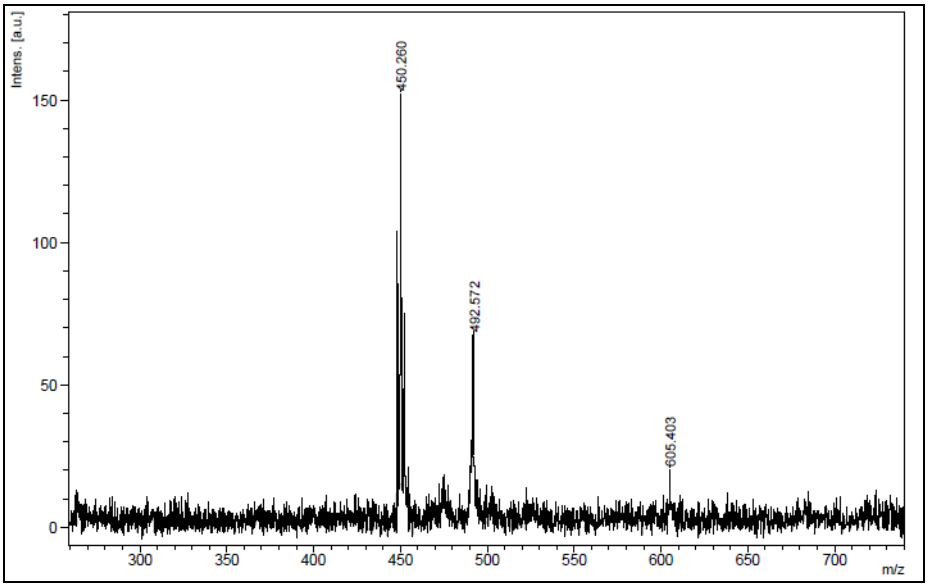
Şekil 6.12: 2 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı.

6.3. *cis*-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (3) Bileşiğinin Yapı Analizi



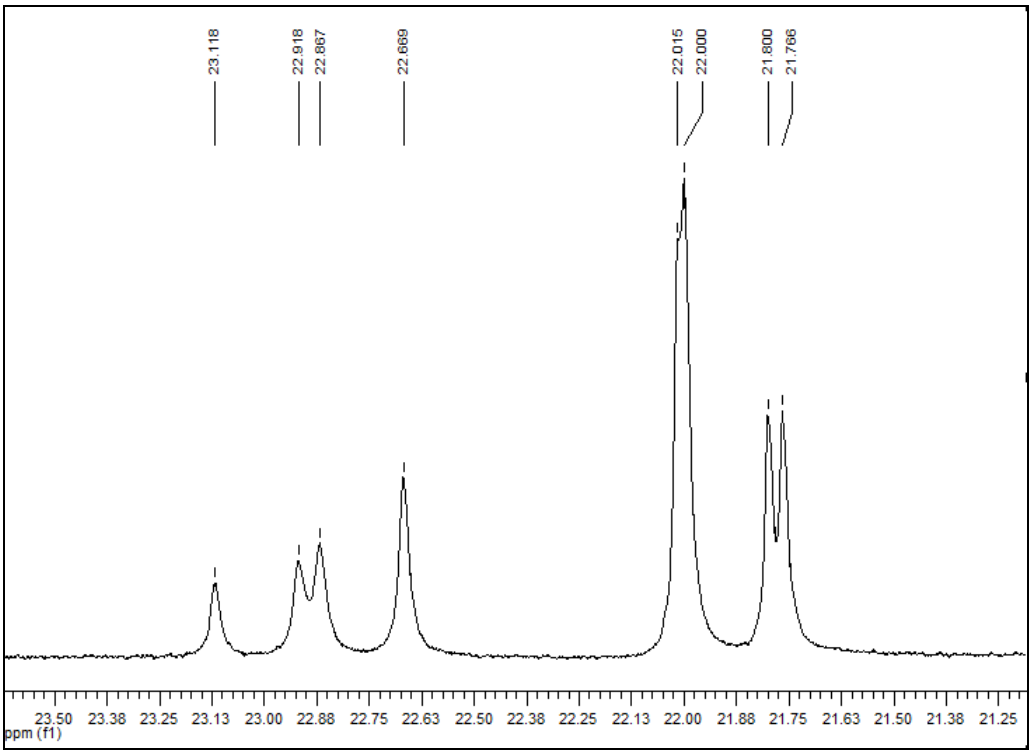
Şekil 6.13: 3 Nolu Bileşiğin Yapısı.

cis-$N_3P_3Cl_4(NC_4H_8O)_2$ (3) bileşiğinin MALDI yöntemi ile Sinapik asit (SA) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 450.26 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 448.98) uyum göstermektedir (Şekil 6.14).



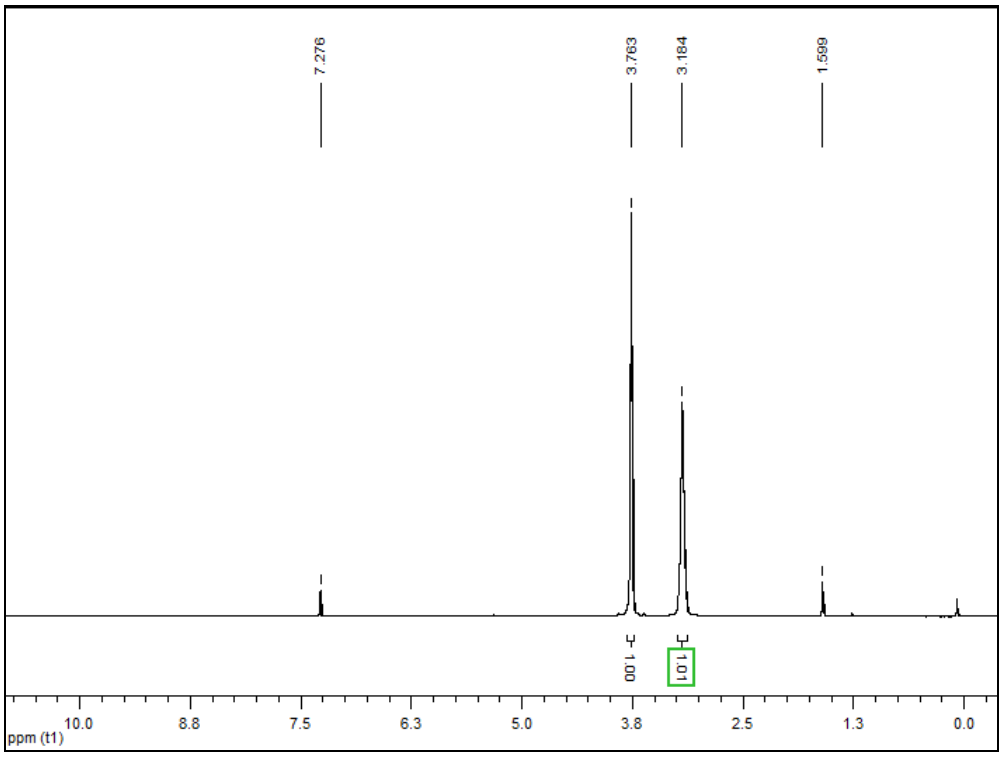
Şekil 6.14: 3 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

Bileşiğin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AB_2 spin sisteminde olup [$PCl(C_4H_8NO)$] fosfor atomları δ= 21.91 ppm'de, [PCl_2] fosfor atomu δ= 22.87 ppm' de rezonansa gelmiştir. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=46.17 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.15).



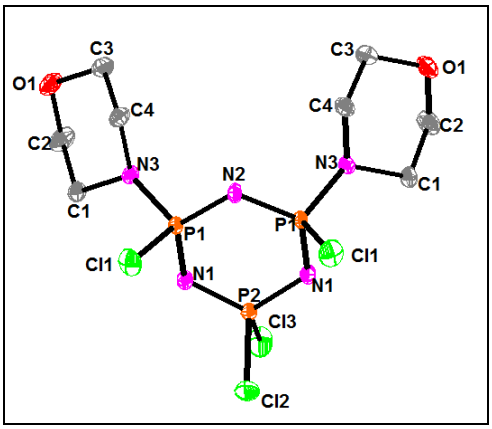
Şekil 6.15: 3 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

Bileşiğin (3) ^{1}H NMR spektrumunda morfolin halkasına ait NC*H*$_2$- grubuna ait protonlar δ=3.18 ppm' de, OC*H*$_2$- grubuna ait protonlar δ=3.76 ppm'de görülmektedir (Şekil 6.16).



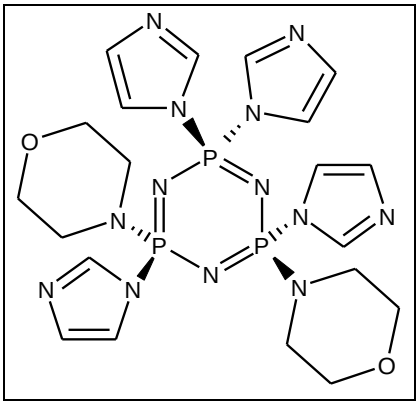
Şekil 6.16: 3 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu.

Bileşiğin (3), tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında; siklofosfazen halkasına bağlı morfolin gruplarının birbirine göre *cis* konumda olduğu görülmektedir (Şekil 6.17).



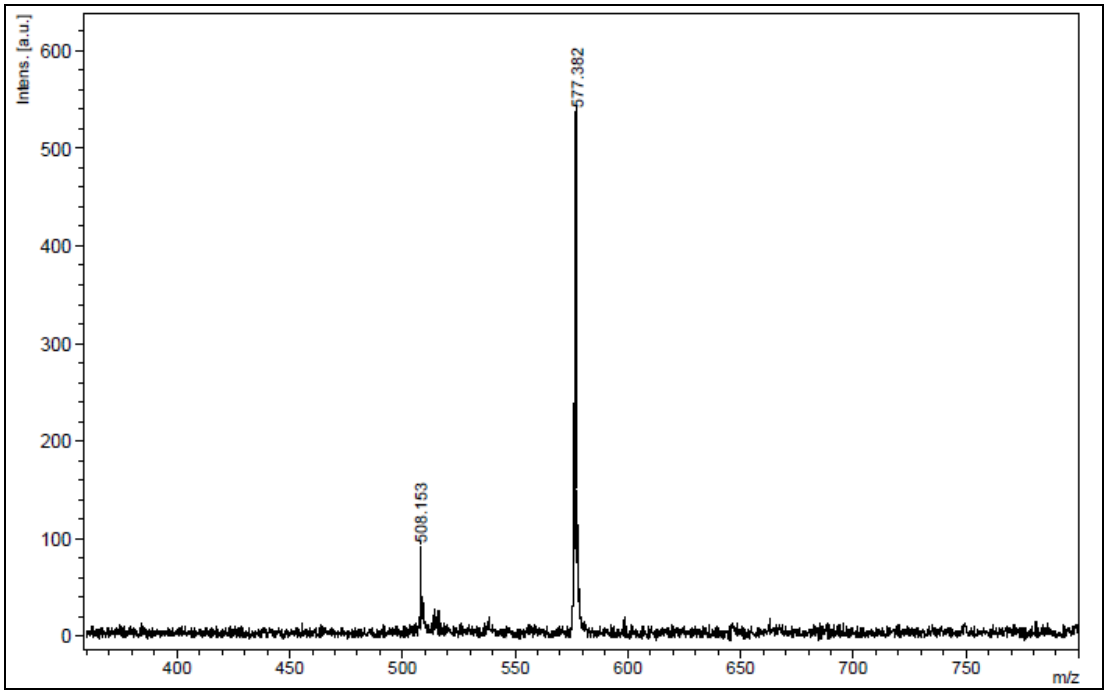
Şekil 6.17: 3 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı.

6.4. *trans*-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_3H_3N_2)_4$ (4) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.18: 4 Nolu Bileşiğin Yapısı.

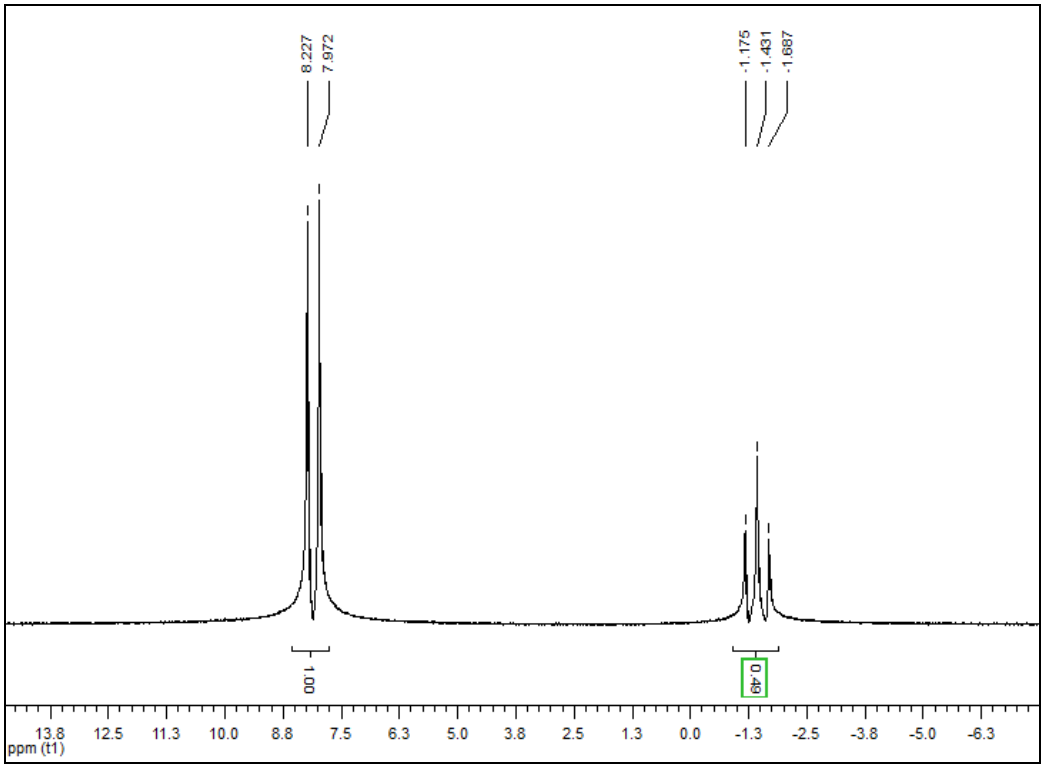
trans-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_3H_3N_2)_4$ bileşiğinin (4) MALDI yöntemi ile Sinapik asit (SA) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki ([M+1]) 577.38 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 575.44 g/mol) uyum göstermektedir (Şekil 6.19).



Şekil 6.19: 4 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

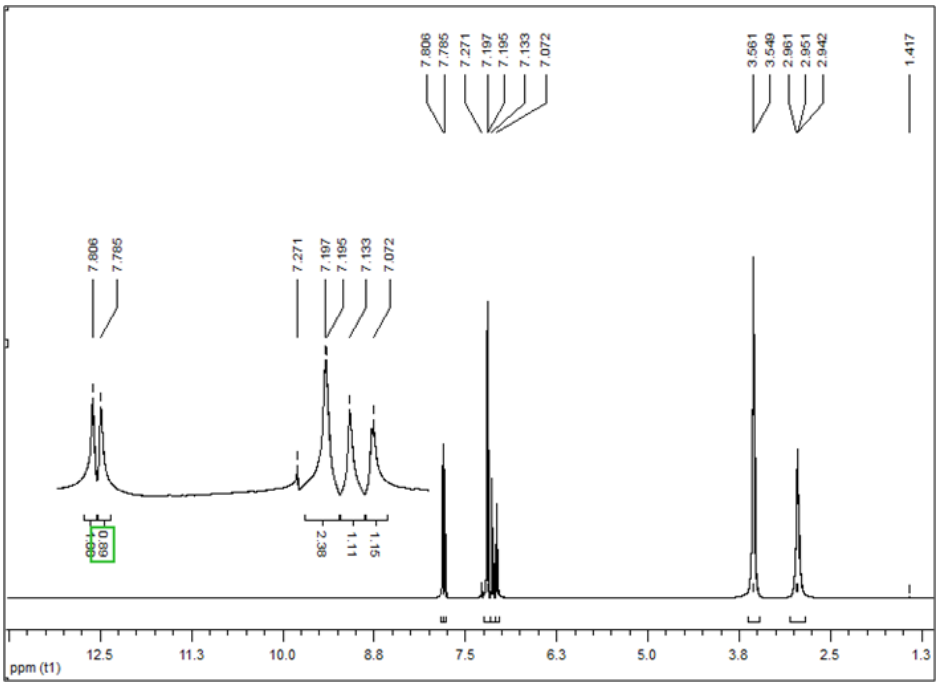
Bileşiğin (4) elementel analiz sonuçları (%); C 41.37, H 4.64, N 30.70 teorik olarak hesaplanan sonuçlar (hesaplanan: C 41.74; H 4.90; N 31.64) ile uyumludur.

Bileşiğin (4) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sisteminde olup, δ= -1.43 ppm' de $[P(C_3H_3N_2)_2]$ ve δ= 8.09 ppm' de $[P(C_3H_3N_2)(NC_4H_8O)]$ gruplarının fosfor atomları rezonansa gelmiştir. $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomu $[P(C_3H_3N_2)(C_4H_8NO)]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe ve $[P(C_3H_3N_2)(C_4H_8NO)]$ grubundaki fosfor atomları $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=51.40 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.20).



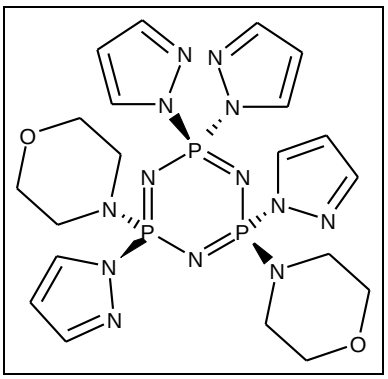
Şekil 6.20: 4 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşiğin ^1H NMR spektrumunda morfolin halkalarına ait NC$\underline{H_2}$- protonları δ=2.95 ppm'de ve OC$\underline{H_2}$- protonları δ=3.55 ppm'de gözlenmiştir. Geminal ve geminal olmayan şekilde bağlı imidazol halkalarına ait C$\underline{H}$ protonları δ=7.80 - 7.07 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.21).



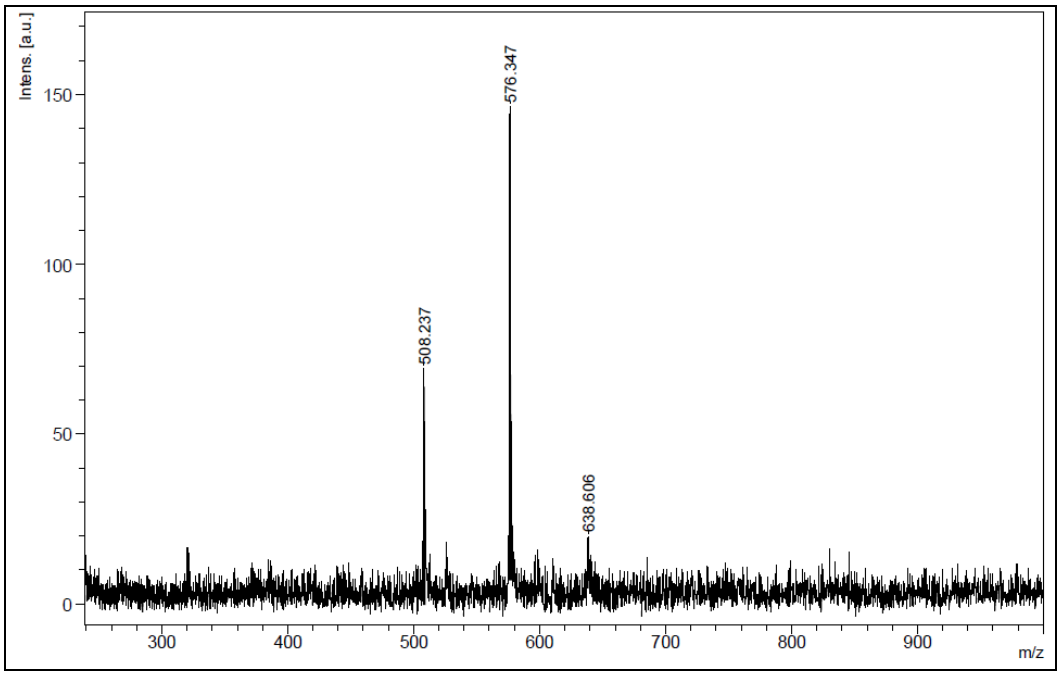
Şekil 6.21: 4 Nolu Bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu.

6.5. *trans*-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_3H_3N_2)_4$ (5) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.22: 5 Nolu Bileşiğin Yapısı.

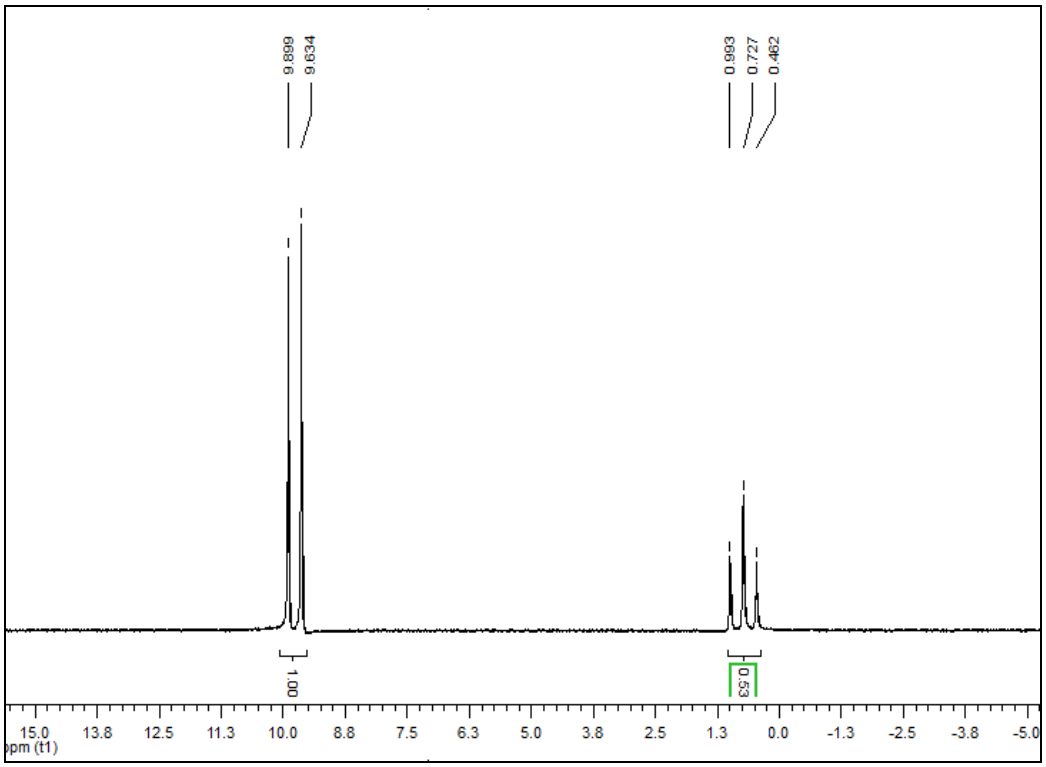
trans-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_3H_3N_2)_4$ (5) bileşiğinin MALDI yöntemi ile Sinapik asit (SA) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 576.35 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 575.44 g/mol) uyum göstermektedir (Şekil 6.23).



Şekil 6.23: 5 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

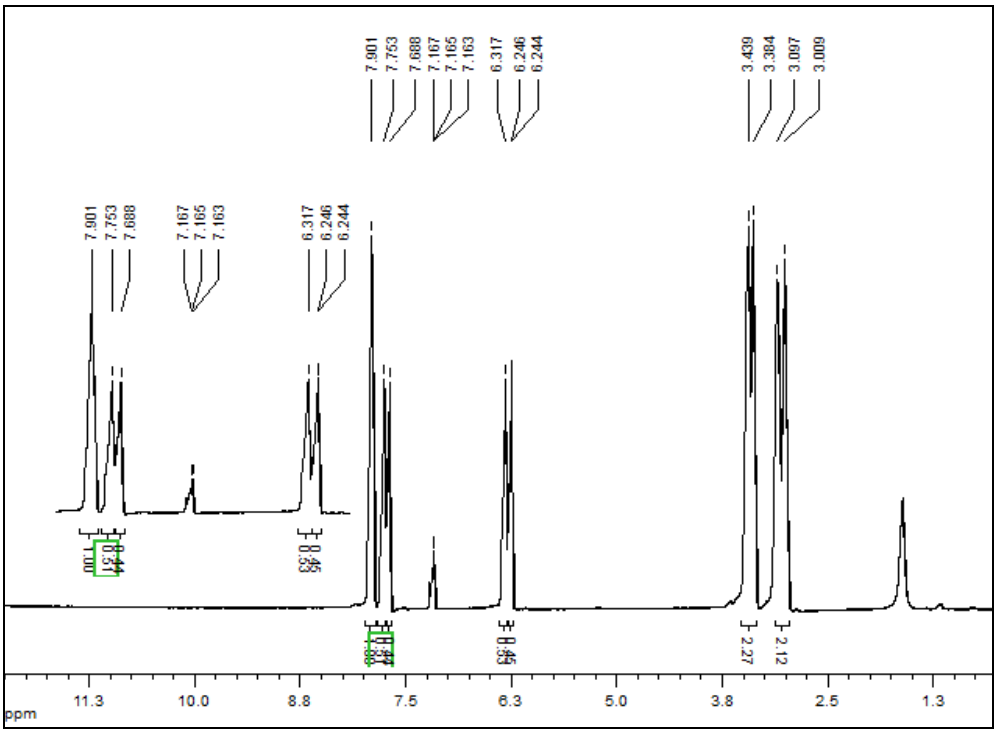
Bileşiğin (5) elementel analiz sonuçları (%); C 41.72; H 4.89; N 31.21 teorik olarak hesaplanan sonuçlar (hesaplanan: 41.74; 4.90; 31.64) ile uyumludur.

Bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sisteminde olup, $[P(C_3H_3N_2)(NC_4H_8O)]$ fosfor atomları δ= 9.76 ppm'de, $[P(C_3H_3N_2)_2]$ fosfor atomu δ=0.72 ppm' de rezonansa gelmiştir. $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomu $[P(C_3H_3N_2)(C_4H_8NO)]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe ve $[P(C_3H_3N_2)(C_4H_8NO)]$ grubundaki fosfor atomları $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=53.60 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.24).



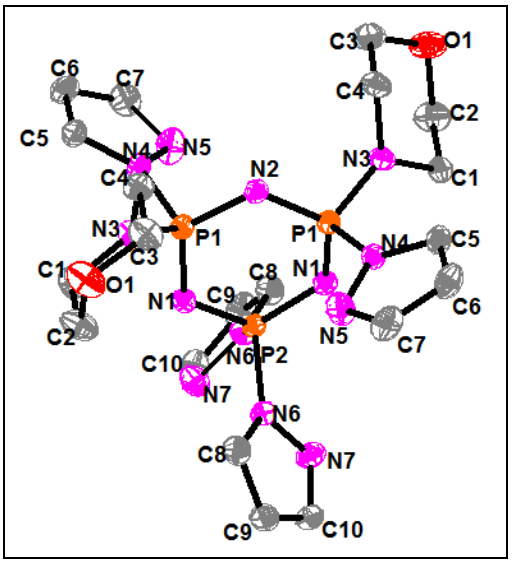
Şekil 6.24: 5 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

Bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda morfolin halkalarına ait NC$\underline{H_2}$- protonları δ=3.06 ppm'de ve OC$\underline{H_2}$- protonları δ=3.43 ppm'de gözlenmiştir. Geminal ve geminal olmayan şekilde bağlı imidazol halkalarına ait C$\underline{H}$ protonları δ=7.90 - 6.24 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.25).



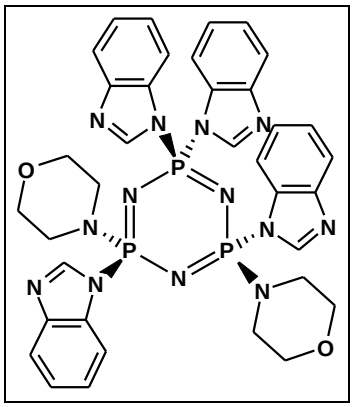
Şekil 6.25: 5 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu.

Bileşiğin (5), tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında; fosfazene bağlı morfolin gruplarının *trans*, pirazol grupların ise geminal ve *trans* konumlarda olduğu görülmektedir (Şekil 6.26).



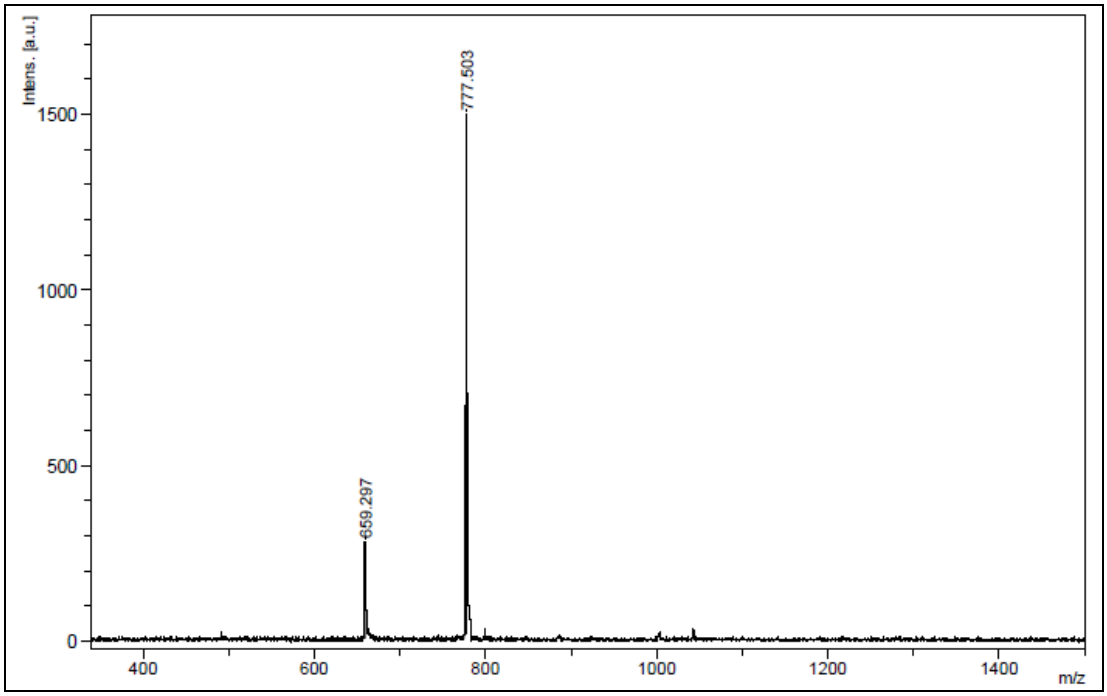
Şekil 6.26: 5 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı.

6.6. *trans*-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_7H_5N_2)_4$ (6) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.27: 6 Nolu Bileşiğin Yapısı.

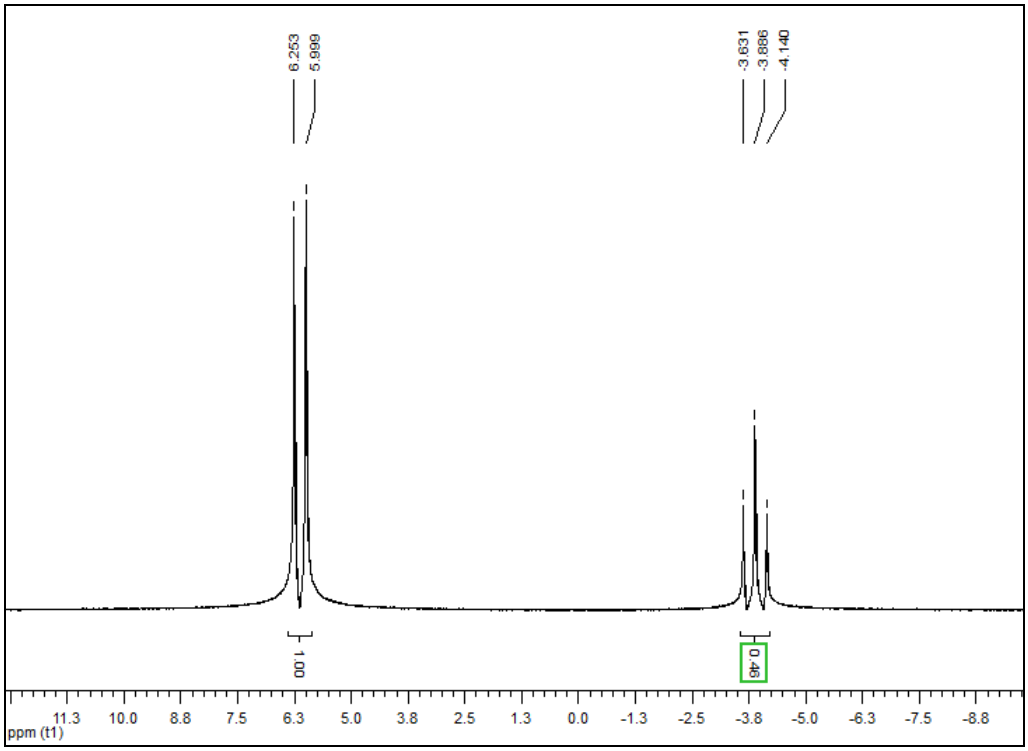
trans-$N_3P_3(NC_4H_8O)_2(C_7H_5N_2)_4$ (6) bileşiğinin MALDI yöntemi ile Sinapik asit (SA) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki ([M+1]) 777.51 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 775.68 g/mol) uyum göstermektedir (Şekil 6.28).



Şekil 6.28: 6 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

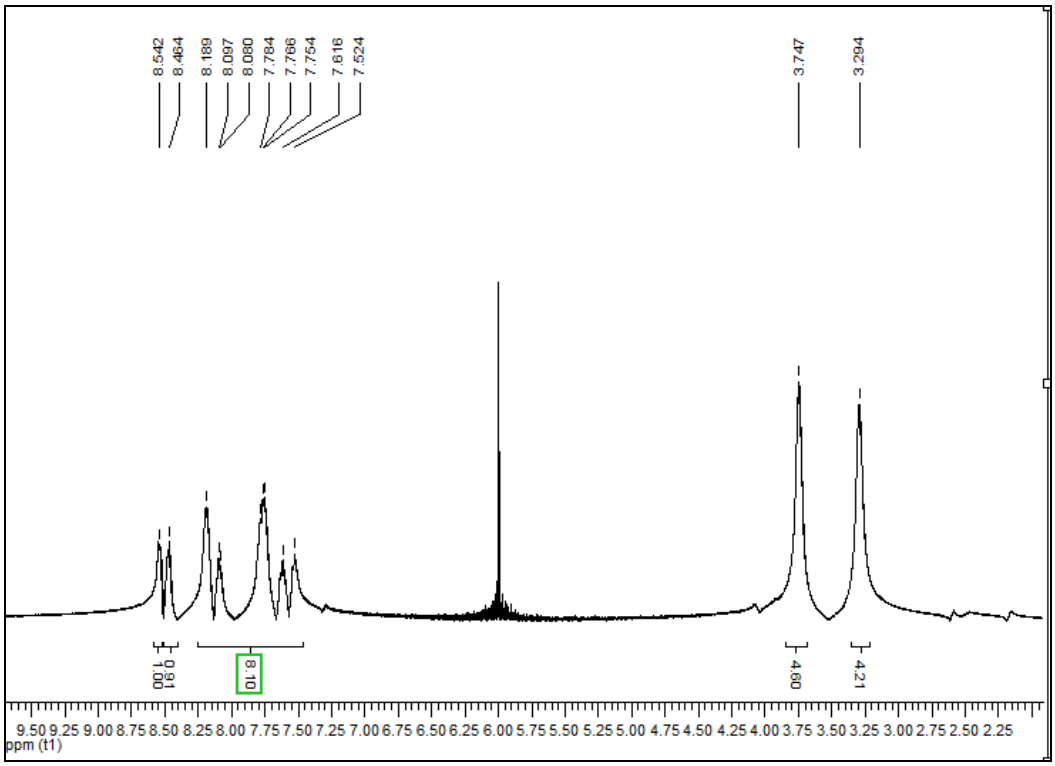
Bileşiğin (6) elementel analiz sonuçları (%); C 54.69, H 4.54, N 22.46 teorik olarak hesaplanan sonuçlar (hesaplanan: C 55.74; H 4.68; N 23.47) ile uyumludur.

Bileşiğin (6) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu A_2X spin sisteminde olup, $[P(C_7H_5N_2)(NC_4H_8O)]$ fosfor atomları δ=6.11 ppm'de, $[P(C_7H_5N_2)_2]$ fosfor atomu δ= -3.89 ppm' de rezonansa gelmiştir. $[P(C_7H_5N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomu $[P(C_7HN_2)(NC_4H_8O)]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe ve $[P(C_7H_5N_2)(C_4H_8NO)]$ grubundaki fosfor atomları $[P(C_7H_5N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=51.10 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.29).



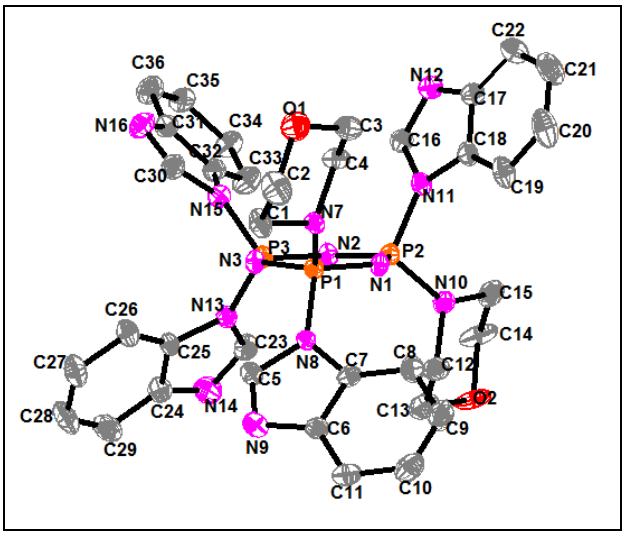
Şekil 6.29: 6 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

Bileşiğin (6) ^1H NMR spektrumunda morfolin halkasına ait NC$\underline{H_2}$- protonları δ=3.30 ppm'de ve OC$\underline{H_2}$- grubuna ait protonlar δ=3.75 ppm'de gözlenmiştir. Hem geminal hem de geminal olmayan benzimidazol halkalarına ait pikler δ=7.53 ppm ile 8.53 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 6.30).



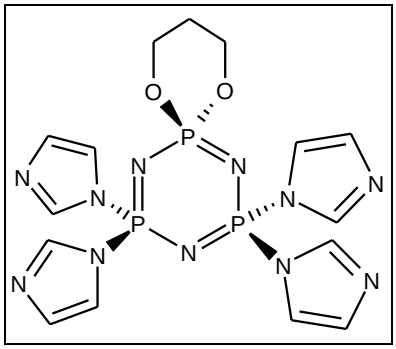
Şekil 6.30: 6 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu.

Bileşiğin (6), tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında; fosfazen halkasına bağlı morfolin gruplarının birbirine göre *trans*, benzimidazol grupların ise geminal ve *trans* konumda oldukları görülmektedir (Şekil 6.31).



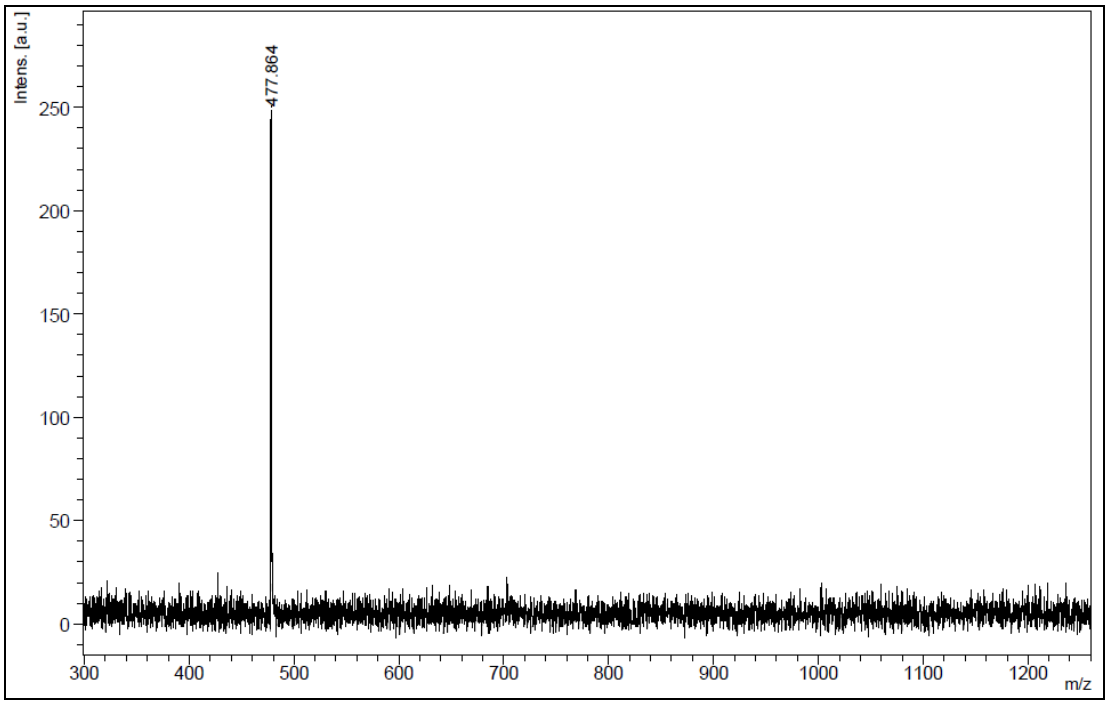
Şekil 6.31: 6 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı.

6.7. $N_3P_3(OC_3H_6O)(C_3H_3N_2)_4$ (8) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.32: 8 Nolu Bileşiğin Yapısı.

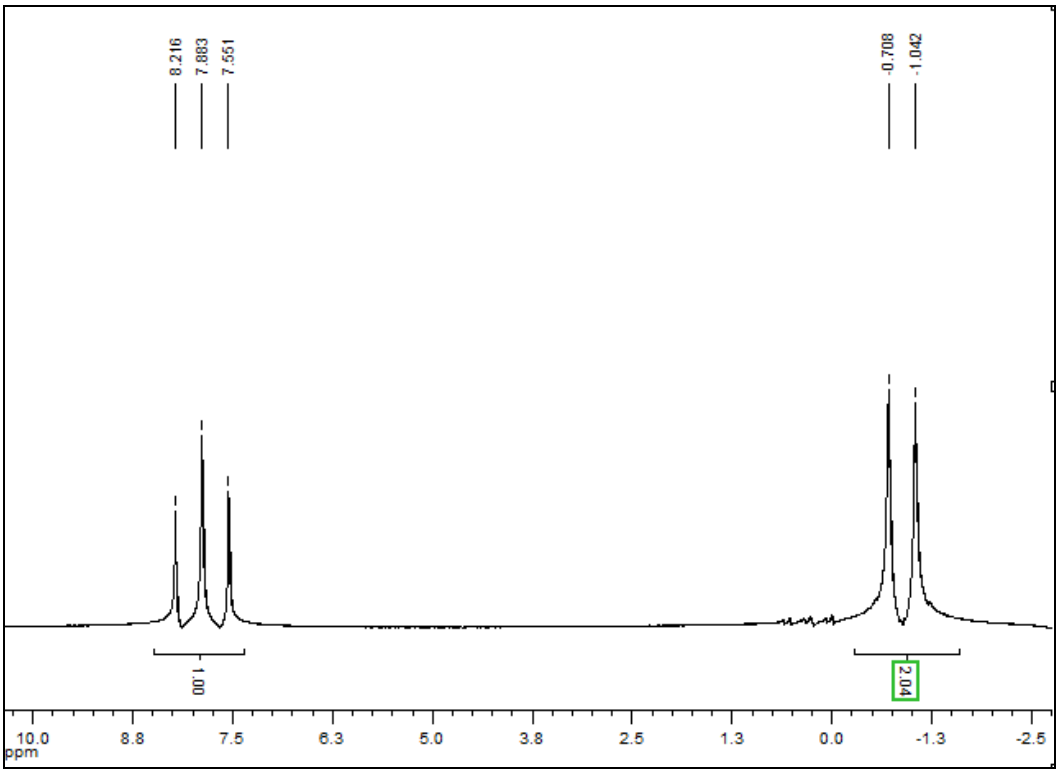
$N_3P_3(OC_3H_6O)(C_3H_3N_2)_4$ bileşiğinin MALDI yöntemi ile Dithranol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki ([M]) 477.86 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 477.30 g/mol) uyum göstermektedir (Şekil 6.33).



Şekil 6.33: 8 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

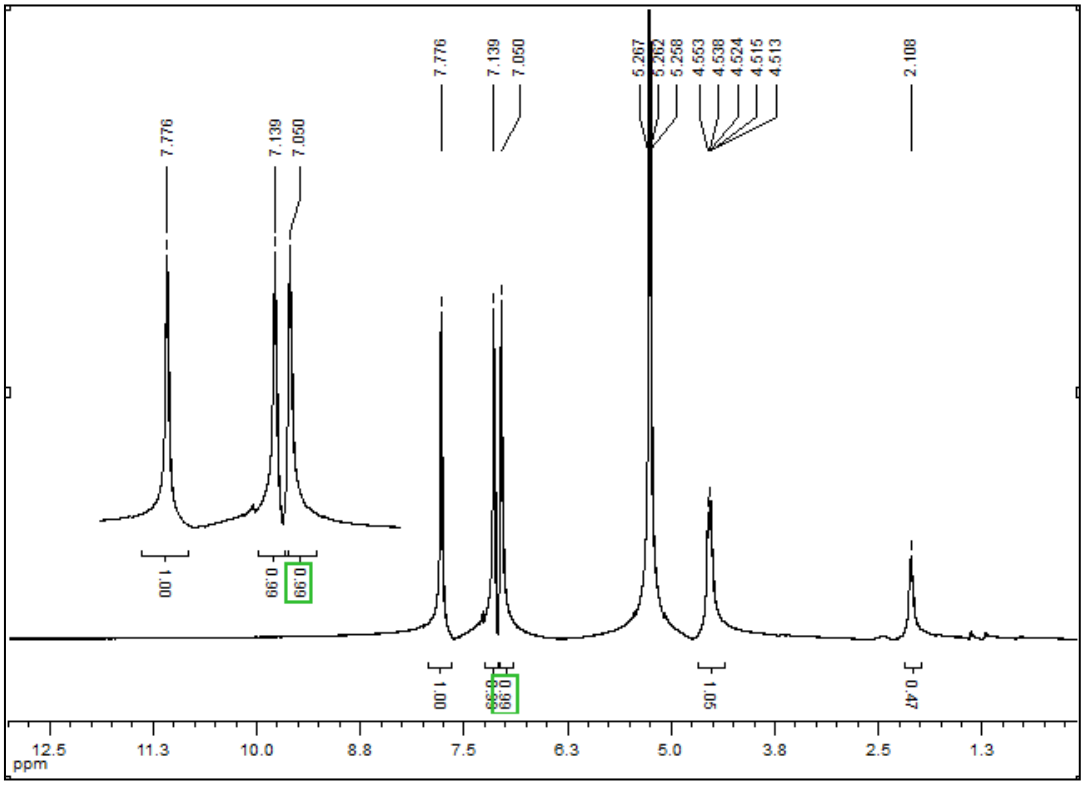
Bileşiğin (8) elementel analiz sonuçları (%); C 36.39, H 3.44, N 31.46 teorik olarak hesaplanan sonuçlar (hesaplanan: C 37.75; H 3.80; N 32.28) ile uyumludur.

Bileşiğin (8) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sisteminde olup, $[P(C_3H_6O_2)]$ fosfor atomları δ= 7.88 ppm'de, $[P(C_3H_3N_2)_2]$ fosfor atomu δ= -0.88 ppm' de rezonansa gelmiştir. $[P(C_3H_6O_2)_2]$grubundaki fosfor atomu $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomları ise $[P(C_3H_6O_2)_2$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P-P}$=67.37 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.34).



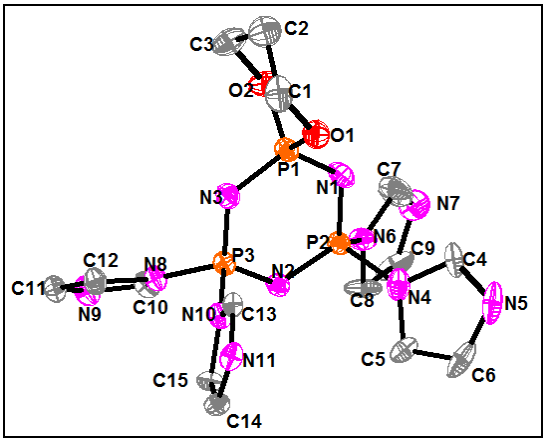
Şekil 6.34: 8 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

Bileşiğin (8) ^1H NMR spektrumunda 1,3-propandioksi halkasına ait OC<u>*H*</u>$_2$-protonları δ=4.53 ppm'de ve CH_2-C<u>*H*</u>$_2$- protonları δ=2.11 ppm'de rezonansa gelmiştir. İmidazol halkalarına ait C<u>*H*</u> protonları δ=7.78 ppm'de, δ=7.14 ppm'de, ve δ=7.05 ppm'de gözlenmiştir. (Şekil 6.35).



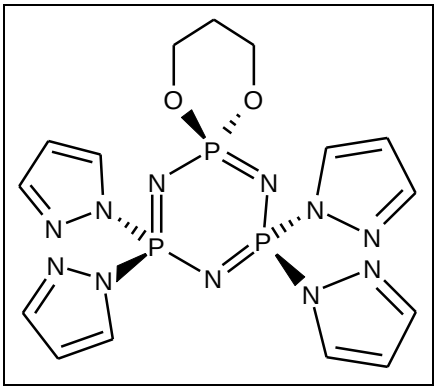
Şekil 6.35: 8 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu.

Bileşiğin (8), tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında; fosfazen halkasına 1,3-propandioksi grubunun mono-spiro olarak bağlı ve diğer fosforlara da dört tane imidazol grubunun bağlı olduğu görülmektedir (Şekil 6.36).



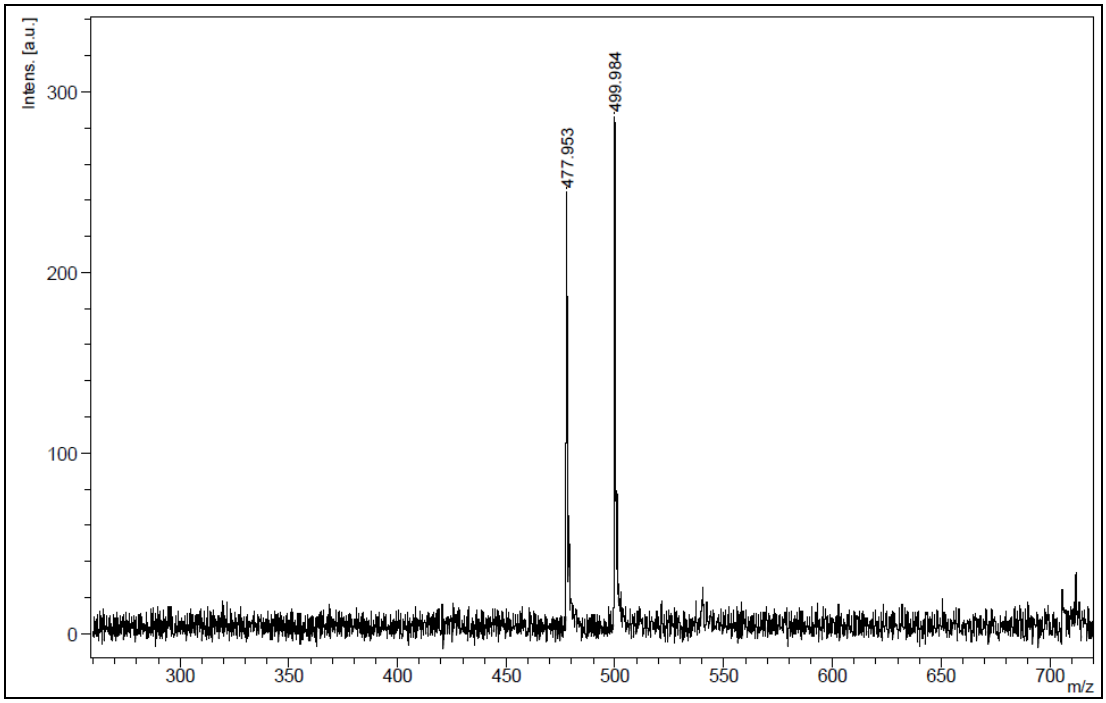
Şekil 6.36: 8 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı.

6.8. $N_3P_3(OC_3H_6O)(C_3H_3N_2)_4$ (9) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.37: 9 Nolu Bileşiğin Yapısı.

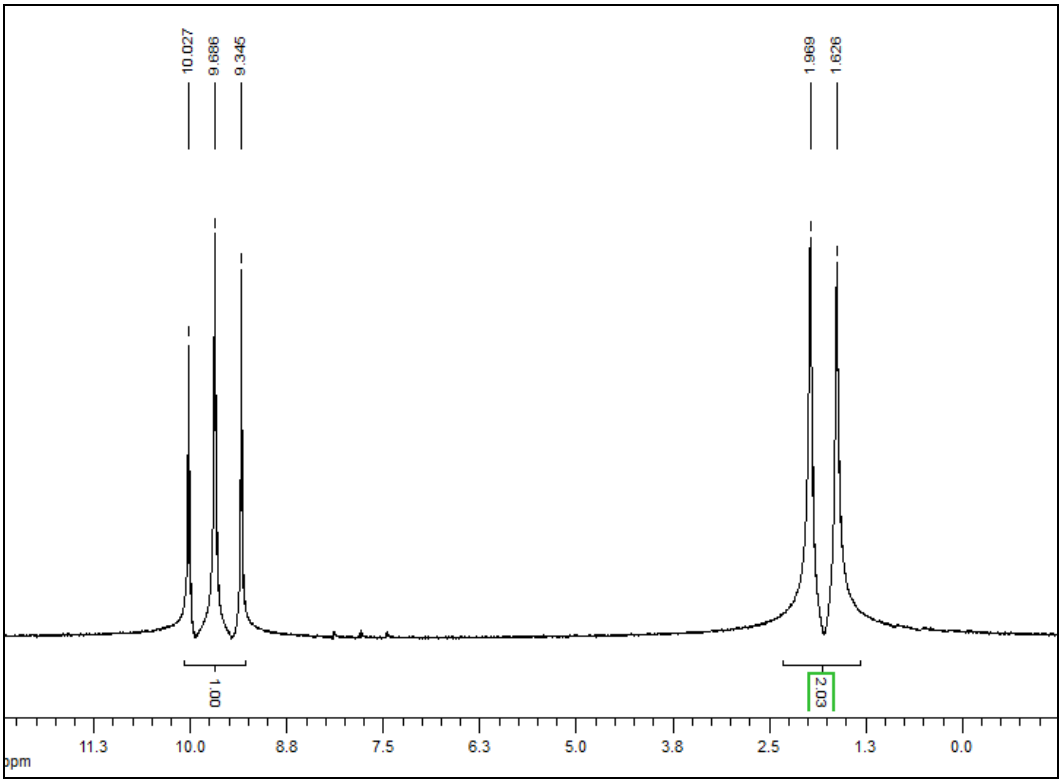
Bileşiğin (9) MALDI yöntemi ile α-Siyano-4-hidroksisinamik asit (CHCA) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki ([M]) 477.95 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 477.30 g/mol) uyum göstermektedir. 499.99 m/z piki ise [M]+Na ile uyum göstermektedir (Şekil 6.38).



Şekil 6.38: 9 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

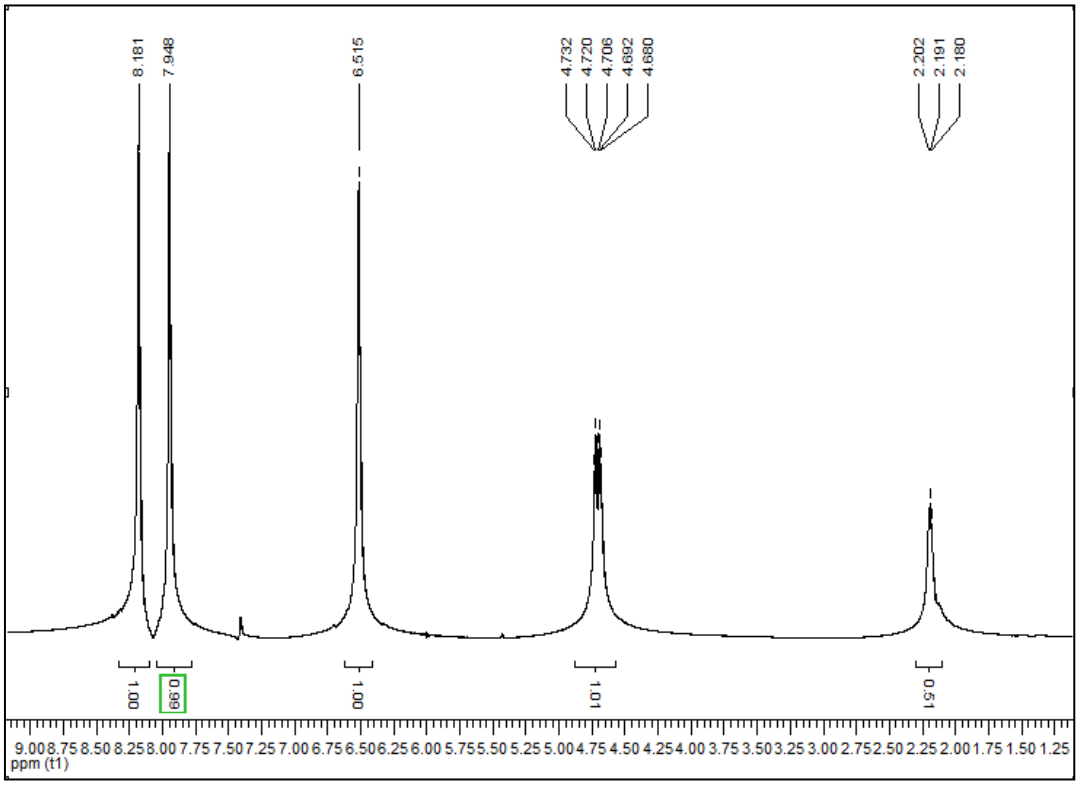
Bileşiğin (9) elementel analiz sonuçları (%); C 37.73, H 3.74, N 31.67 teorik olarak hesaplanan sonuçlar (hesaplanan: C 37.75; H 3.80; N 32.28) ile uyumludur.

Bileşiğin (9) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sisteminde olup, $[P(OC_3H_6O)]$ fosfor atomu δ=9.68 ppm'de, $[P(C_3H_3N_2)_2]$ fosfor atomları δ=1.79 ppm' de rezonansa gelmiştir. $[P(C_3H_6O_2)_2]$grubundaki fosfor atomu $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $[P(C_3H_3N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomları ise $[P(C_3H_6O_2)_2$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=69.67 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.39).



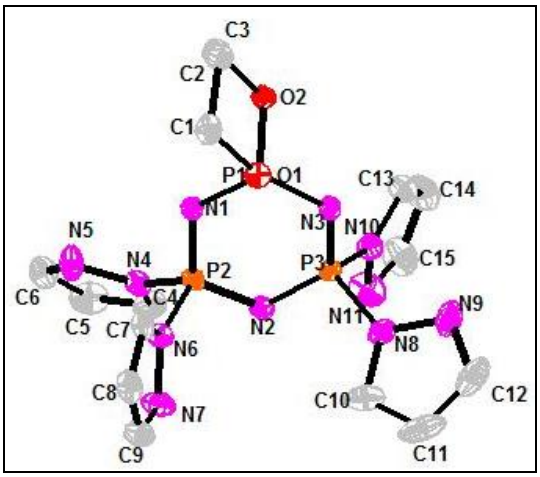
Şekil 6.39: 9 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

Bileşiğin (9) ^1H NMR spektrumunda 1,3-propandioksi halkasına ait OC*H*$_2$-protonları δ=4.71 ppm'de ve CH_2-C*H*$_2$- protonları δ=2.19 ppm'de rezonansa gelmiştir. Pirazol halkalarında C*H* protonları δ=7.95 ppm'de, δ=8.18 ppm'de ve δ=6.51 ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 6.40).



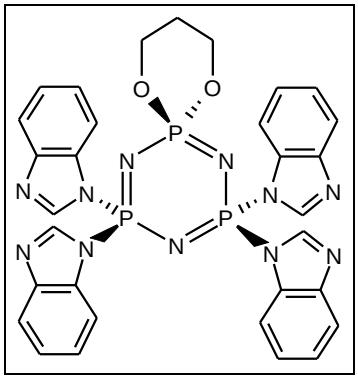
Şekil 6.40: 9 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu.

Bileşiğin (9), tek kristal X-ışınları kırınımı tekniği kullanılarak belirlenen yapısında; 1,3-propandioksi grubunun, siklotrifosfazen halkasına mono-spiro olarak bağlandığı ve dört tane pirazol grubunun olduğu görülmektedir (Şekil 6.41).



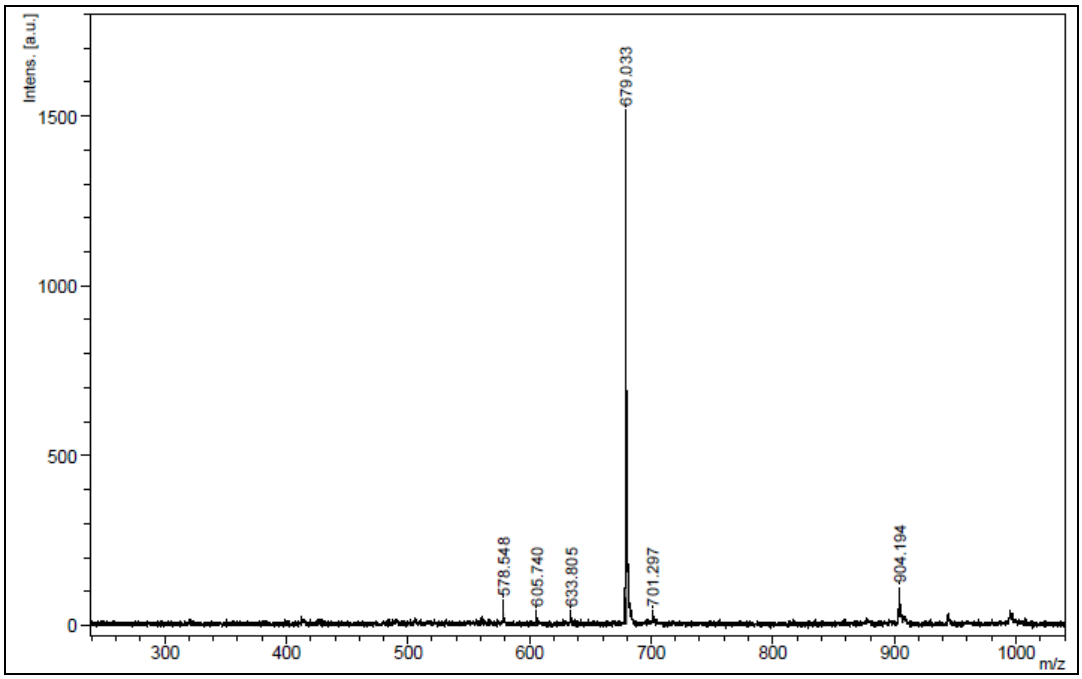
Şekil 6.41: 9 Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımı Ölçümüyle Belirlenen Yapısı.

6.9. $N_3P_3(OC_3H_6O)(C_7H_5N_2)_4$ (10) Bileşiğinin Yapı Analizi



Şekil 6.42: 10 Nolu Bileşiğin Yapısı.

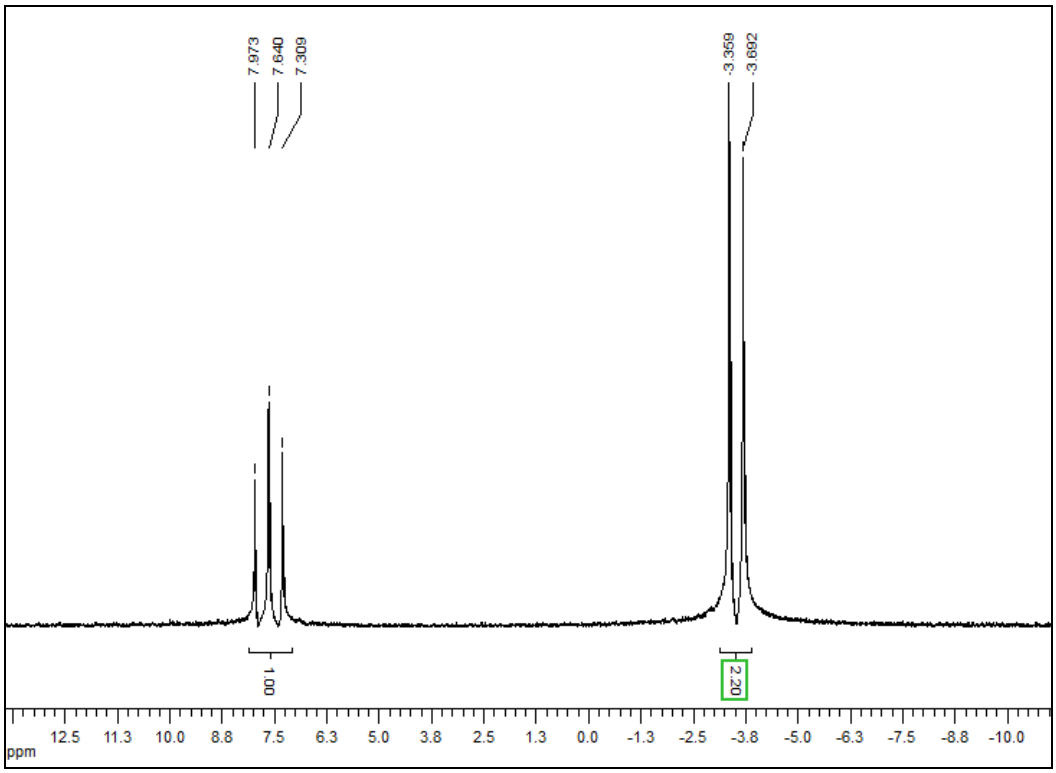
$N_3P_3(OC_3H_6O)(C_7H_5N_2)_4$ (10) bileşiğinin MALDI yöntemi ile Dithranol (DIT) matriksi kullanılarak alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki ([M+1]) 679.03 m/z olarak görülmektedir ve beklenen değerle (molekülün mol kütlesi; 677.53) uyum göstermektedir (Şekil 6.43).



Şekil 6.43: 10 Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

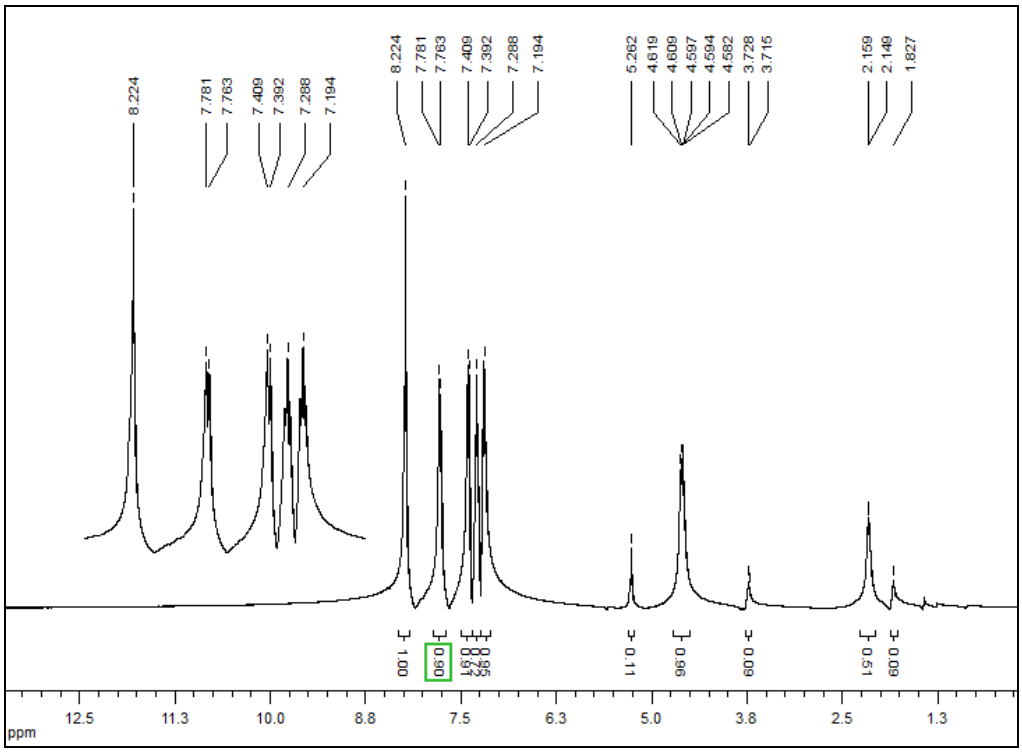
Bileşiğin (10) elementel analiz sonuçları (%); C 53.54, H 3.10, N 21.46 teorik olarak hesaplanan sonuçlar (hesaplanan: C 54.95; H 3.87; N 22.74) ile uyumludur.

Bileşiğin (10) proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu AX_2 spin sisteminde olup, $[P(C_3H_6O_2)]$ fosfor atomu δ=7.64 ppm'de, $[P(C_7H_5N_2)_2]$ fosfor atomları δ=-3.53 ppm' de rezonansa gelmiştir. $[P(C_3H_6O_2)_2]$grubundaki fosfor atomu $[P(C_7H_5N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır. $[P(C_7H_5N_2)_2]$ grubundaki fosfor atomları ise $[P(C_3H_6O_2)_2$ grubundaki fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır. Fosfor atomlarına ait eşleşme sabiti $^2J_{P\text{-}P}$=67.07 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 6.44).



Şekil 6.44: 10 Nolu Bileşiğin Protonlar ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

Bileşiğin (10) ^1H NMR spektrumunda 1,3-propandioksi halkasına ait OC<u>*H*</u>$_2$-protonları δ=4.60 ppm'de ve CH_2-C<u>*H*</u>$_2$- protonları δ=2.15 ppm'de gözlenmiştir. Benzimidazol halkasına ait PN-C<u>*H*</u>=N grubuna ait protonlar δ=8.22 ppm'de, aromatik halkada; benzil halkasındaki protonlar (-C<u>*H*</u>) ise δ=7.77 ppm, δ=7.40 ppm, δ=7.29 ppm, δ=7.19 ppm'de rezonansa gelmiştir (Şekil 6.45).

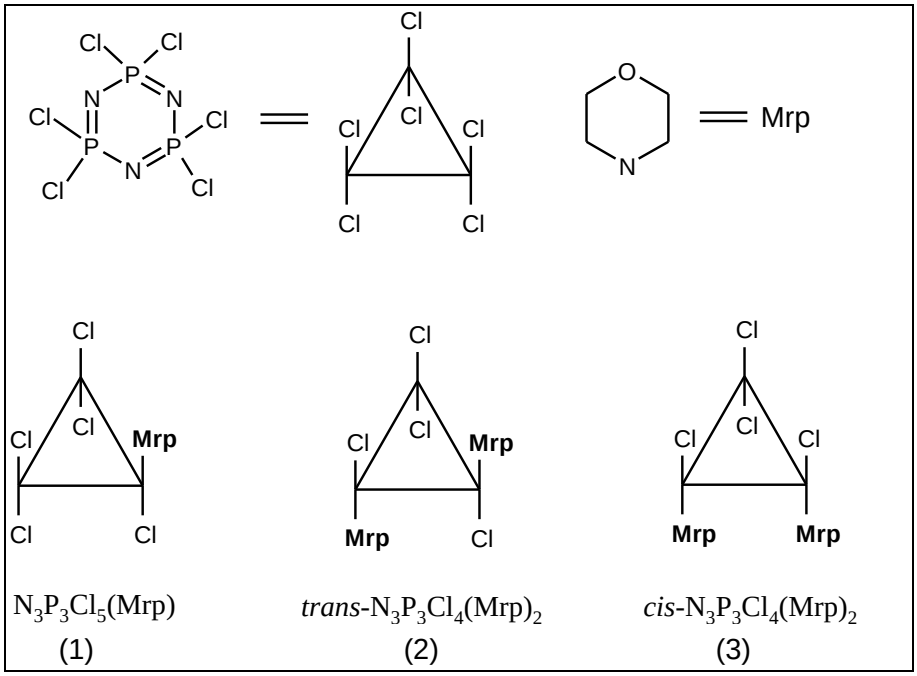


Şekil 6.45: 10 Nolu Bileşiğinin ^{1}H NMR spektrumu.

7. SONUÇLAR

Yürütülen tez çalışmasında; hekzaklorosiklotrifosfazenin yapısında bulunan klor atomlarının nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları vermeye yatkınlığından faydalanılarak morfolin, 1,3-propandiol ve bazı azol grupları (imidazol, benzimidazol ve pirazol) ile reaksiyonları gerçekleştirildi.

Bu kapsamda ilk olarak hekzaklorosiklotrifosfazen ile halkalı bir sekonder amin olan morfolin grubunun aminoliz reaksiyonu (fosfazen:morfolin; 1:1.7 mol oranında) incelendi. Reaksiyon sonucu gerekli ayırma ve saflaştırma işlemlerinin yapılmasının ardından siklofosfazen halkasına morfolinin birli, ikili (*cis* ve *trans* izomerleri) bağlı olduğu bileşikler (1-3) (Şekil 7.1) elde edildi. Bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopileri ve tek kristal X-ışını kırınımı teknikleri ile aydınlatıldı.



Şekil 7.1: Elde Edilen Bileşiklerin (1-3) Yapıları.

Analiz sonuçları hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinde klor atomlarının morfolin grupları ile kısmi yer değiştirdiğini gösterdi. İzole edilen ürünler içerisinde bis nongeminal trans ürün (2) en yüksek verimle elde edilirken diğer iki ürün olan bileşik 1 ve bileşik 3 ise çok daha düşük verimde oluştuğu görüldü (Tablo 5.1). Böylece hekzaklorosiklotrifosfazen ile halkalı sekonder amin olan morfolin

grubunun aminoliz reaksiyonu sonucu iki klor atomu ile morfolin grubunun yerdeğiştirdiği ürünlerde *trans* konumdaki izomeri tercih ettiği gözlendi. Bu durum literatür [56] ile de uyumludur. Bu bileşiklerin sentezleri literatürde [53-56] mevcut olup, X-ışını kırınımı çalışmaları ilk defa bu tez çalışmasında yapılmıştır. Bileşik 2 ve 3'ün her ikisi de iki kiral fosfor atomuna sahiptir. Bileşik 2 rasemik (*RR/SS*) ve bileşik 3 ise meso (*RS/SR*)'dur.

Yüksek verimle elde edilen bileşik 2, azol gruplarının (imidazol, pirazol ve benzimidazol) reaksiyonları için başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Bileşik 2 ile her bir azol grubunun (imidazol, pirazol ve benzimidazol) reaksiyonu gerçekleştirilerek incelendi. Ardından reaksiyonlar sonucu gerekli ayırma ve saflaştırma işlemlerinin yapılması ile bileşikler (4-6) izole edildi ve analiz yöntemleri (kütle spektrometresi, ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopileri, elementel analiz ve tek kristal X-ışını kırınımı) ile yapıları aydınlatıldı. Oluşan bileşiklerin hepsinde morfolino grupları ve dolayısı ile bu fosforlara bağlı azol grupları trans pozisyondadır. Bileşiklerin hepsi (4-6) iki kiral merkezli ve rasemik (*RR/SS*)'tir.

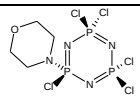
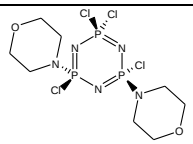
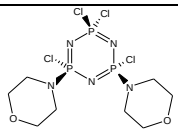
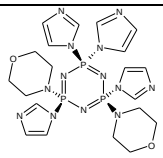
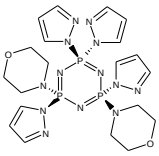
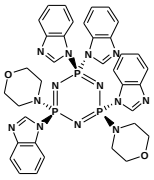
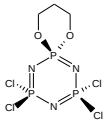
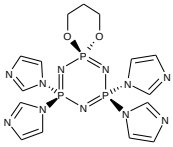
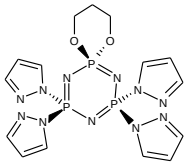
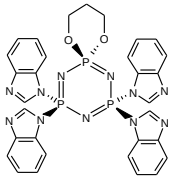
Bu tez çalışmasında yürütülen bir diğer kapsamda ise; hekzaklorosiklotrifosfazen ile difonksiyonlu bir alkol olan 1,3-propandiol grubunun alkoliz reaksiyonu (fosfazen:propandiol 1:0.9 mol oranında) gerçekleştirilerek incelendi. Reaksiyondan mono-spiro ürün (bileşik 7) oranının daha fazla olduğu gözlendi. Reaksiyon sonucu gerekli ayırma ve saflaştırma işlemlerinin yapılmasının ardından bileşik 7 izole edildi. Bu bileşiğin (7) sentezi literatürde [72] mevcut olup, bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır. Mono spiro 1,3-propandioksi bağlanmış olan siklofosfazen bileşiğininin azol grupları (imidazol, pirazol ve benzimidazol) (1:4 mol oranında) ile reaksiyonları gerçekleştirilerek incelendi. Ardından reaksiyon sonucu gerekli ayırma ve saflaştırma işlemlerinin yapılması ile bileşikler (8-10) izole edildi ve analiz yöntemleri (kütle spektrometresi, ^{1}H ve ^{31}P NMR spektroskopileri, elementel analiz ve uygun bileşikler için (bileşik 8 ve 9) tek kristal X-ışını kırınımı) ile yapıları aydınlatıldı.

Gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda kullanılan azol gruplarının tercih sebepleri; azol grupları genel olarak içerdikleri yapılara antibakteriyel-antifungal aktivite gösterme özelliği kazandırırlar. Azoller, birçok ilaçların, doğal ürünlerin, tıbbi kimyasalların ve biyolojik aktif moleküllerin önemli bir heterosiklik sınıfının bileşenlerindendir. Azol grupları içeren ilaçlar da daha etkin antimikrobiyal özellikte

olduğu kabul edilir. Bu sebeplerden dolayı biyolojik aktiviteye sahip grupları molekül yapısında bulunduran ve biyolojik aktivite gösterebilme potansiyeline sahip yeni tip bileşiklerin sentezlenmeleri amaçlanmıştır.

Sonuç olarak da; tez çalışması süresince sentezlenen ve izole edilen maddelerin fiziksel özellikleri Tablo 7.1'de, yapı karakterizasyonunda kullanılan bazı analiz sonuçları ise Tablo 7.2'de verilmiştir (sadece bileşik 7, [73] den alınmıştır).

Tablo 7.1: Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri.

Bileşik	**Yapı**	**Görünüş**	**Erime Noktası (˚C)**	**Verim (%)**
1		Kristal	94-96	8
2		Kristal	108-110	59
3		Kristal	198-200	2
4		Katı	172	78
5		Kristal	173-174	63
6		Kristal	150-151	85
7		Kristal	159-160	61
8		Kristal	142-143	64
9		Kristal	214	75
10		Yağımsı	-	86

Tablo 7.2: Sentezlenen Bileşiklerin Analiz Değerleri.

Bileşik	**^{31}P NMR**				**Molekül Ağırlığı (g/mol)**	**Kristal Sistemi**
	Spin Sistemi	**δP_A ppm**	**$\delta P_{X/B}$ ppm**	**$^2J_{PP}$ Hz**		
1	A_2X	21.20	18.98	47.00	398.32	Ortorombik
2	AB_2	21.72	21.59	44.98	448.98	Monoklinik
3	AB_2	22.87	21.91	46.17	448.98	Ortorombik
4	A_2X	8.09	-1.43	51.40	575.44	-
5	A_2X	9.76	0.72	53.60	575.44	Monoklinik
6	A_2X	6.11	-3.89	51.10	775.69	Monoklinik
7	A_2X	23.90	3.07	69.10	350.83	
8	AX_2	7.88	0.88	67.37	447.30	Monoklinik
9	AX_2	9.68	1.79	69.67	447.30	Monoklinik
10	AX_2	7.64	-3.53	67.07	677.53	-

KAYNAKLAR

[1] Allcock H. R., (1972), "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry", Chemical Reviews, 72 (4), 315-356.

[2] Patil B. R., Machakanur S. S., Hunoor R. S., Badiger D. S., Gudasi K. B., S. W. Annie Bligh, (2011), "Synthesis and anti-cancer evaluation of cyclotriphosphazene hydrazone derivatives", Der Pharma Chemica, 3 (4), 377-388.

[3] Chandrasekhar V., Nagendran S., (2001), "Phosphazenes as Scaffolds for the Construction of Multi-Site Coordination Ligands", Chemical Society Reviews, 30, 193–203.

[4] Chandrasekhar V., Thilagar P., Pandian B. M, (2007), ''Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands", Coordination Chemistry Reviews, 251 (9), 1045–1074.

[5] Ainscough E. W., Brodie A. M., Depree C. V., Otter C. A., (2006), "Divalent Cobalt, Nickel And Zinc Halide Complexes With Multimodal Ligands Based On The Cyclotriphosphazene Platform: A Structural Study", Polyhedron, 25 (11), 2341–2352.

[6] Konar V., Yilmaz Ö., Öztürk A. I., Kirbağ S., Aslan M., (2000), "Antimicrobial and Biological Effects of Bomphos and Phomphos on Bacterial and Yeast Cells", Bioorganic Chemistry, 28 (4), 214-225.

[7] Singh A., Krogman N.R., Sethurman S., Nair L.S., Sturgeon J.L., Brown P.W., Laurencin C.T., Allcock H.R., (2006), "Effect of Side Group Chemistry on the Properties of Biodegradable L-Alanine Cosubstituted Polyphosphazenes", Biomacromolecules, 7 (3), 914-918.

[8] Brandt K., Bartczak T. J., Kruszynski R., Parwolik C. I., (2001), "AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action", Inorganica Chimica Acta, 322 (1), 138-144.

[9] Andrianov A. K., (2009), "Polyphosphazenes for Biomedical Applications", 5th Edition, John Wiley & Sons, Inc.

[10] R. De Jaeger, M. Gleria (Eds.), (2004), "Applicative Aspects of Cyclophosphazenes", 3rd Edition, Nova Science Publishers, Inc.

[11] Sassus J. L., Graffeuil M., Castera P., Labarre J. F., (1985), "Covalent binding of non effective diaziridinocyclotriphosphazenes to natural polyamines as

tumor finders makes potential anticancer agents", Inorganica Chimica Acta, 108 (1), 23-27.

[12] Siwy M., Sek D., Kaczmarczyk B., Jaroszewicz I., Nasulewicz A., Pelczynska M., Nevozhay D., Opolski A., (2006), " Synthesis and in Vitro Antileukemic Activity of Some New 1,3-(Oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene Derivatives", Journal of Medicinal Chemistry, 49 (2), 806-810.

[13] Siwy M., Sek D., Kaczmarczyk B.,. Wietrzyk J, Nasulewicz A., Opolski A., (2007), "Synthesis and In Vitro Antiproliferative Activity of New 1,3-(Oxytetraethylenoxy) cyclotriphosphazene Derivatives", Anticancer Research, 27, 1553-1558.

[14] Sohn Y. S., Jun Y. J, (2009), "Poly- and Cyclophosphazenes as Drug Carriers for Anticancer Therapy", John Wiley & Sons, Inc., 14, 249-275.

[15] Songs S. C., Lee S. B., Lee B. H., Wa H. W., Lee K. T., Sohn Y. S., (2003), "Synthesis And Antitumor Activity of Novel Thermosensitive Platinum(II)-Cyclotriphosphazene Conjugates" Journal Controlled Release, 90 (3), 303-311.

[16] Greish Y. E., Bender J. D., Lakshmi S., Brown P. W., Allcock H. R., Laurencin C. T., (2005), "Low Temperature Formation Of Hydroxyapatite-Poly(Alkyl Oxybenzoate) Phosphazene Composites For Biomedical Applications", Biomaterials, 26 (1), 1-9.

[17] Nair L. S., Bhattacharyya S., Bender J. D., Greish Y. E., Brown P. W., Allcock H. R., Laurencin C. T., (2004), "Fabrication And Optimization of Methylphenoxy Substituted Polyphosphazene Nanofibers For Biomedical Applications", Biomacromolecules, 5 (6), 2212-2220.

[18] Kellam E.C., Morford R.V., Conner D.A., Welna D.T., Chang Y., Allcock H.R., (2007), "Influence of Terminal Phenyl Groups on the Side Chains of Phosphazene Polymers: Structure-Property Relationships and Polymer Electrolyte Behavior", Macromolecules, 40 (2), 322-328.

[19] Klein R., Welna D.T., Weikel A., Allcock H.R., Runt J., (2007), "Counterion Effects on Ion Mobility and Mobile Ion Concentration of Doped Polyphosphazene and Polyphosphazene Ionomers", Macromolecules, 40 (11), 3990-3995.

[20] Allcock H.R., (2006), "Recent Developments in Polyphosphazene Materials Science", Current Opinion in Solid State & Materials Science, 10, 231-240.

[21] Gleria M., Jaeger R. D., (2001), "Aspects of Phosphazene Research", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 11 (1), 1-45.

[22] Contractor S.R., Kılıç Z., Shaw R.A., (1987), "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 50. Further Studies on the Formation of Bicyclic

Cyclotetraphosphazatetraene Derivatives", Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions, (8), 2023-2029.

[23] J.E. Marck, H.R. Allcock, R. West, (2005), "Inorganic Polymers", 2nd Edition, Oxford University Press.

[24] Coşut B., Hacıvelioğlu F., Durmuş M., Kılıç A., Yeşilot S., (2009), "The Synthesis, Thermal And Photophysical Properties Of Phenoxycyclotriphosphazenyl-Substituted Cyclic And Polymeric Phosphazenes", Polyhedron, 28 (12), 2510-2516.

[25] Zhu J., Liu W., Chu R., Meng X., (2007), "Tribological Properties Of Linear Phosphazene Oligomers As Lubricants", Tribology International, 40, (1) 10-14.

[26] Allcock H.R., Napierala M.E, Cameron C.G., (1996), "Synthesis And Characterization of Ionically Conducting Alkoxy Ether Alkoxy Mixed-Substituent Poly(Organophosphazenes) And Their Use As Solid Solvents For İonic Conduction", Macromolecules, 29 (6), 1951-1956.

[27] E.E. Ilter, N. Asmafiliz, Z. Kılıc, L. Acık, M. Yavuz, E.B. Bali, A.O. Solak, F. Buyukkaya, H. Dal, T. Hokelek, (2010), "Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes", Polyhedron, 29 (15), 2933 - 2944.

[28] Zificsak, C. A. and Hlasta, D. J., (2004), "Current Methods For The Synthesis of 2-Substituted Azoles", Tetrahedron, 60 (41), 8991–9016.

[29] Özkanlı, F., Dalkara, S., Çalış, Ü., Willke, A., (1994), "Synthesis of Some NArylazole Acetamide Derivatives and Their Anticonvulsant and Antimicrobial Activities" Arzneim-Forsch/Drug Research, 44 (8), 920-924.

[30] Karakurt, A., Dalkara, S., Özalp, M., Özbey, S., Kendi, E., Stables, J. P., (2001), "Synthesis of Some 1-(2-Naphthyl)-2-(Imidazole-1-yl)Ethanone Oxime and Oxime Ether Derivatives and Their Anticonvulsant And Antimicrobial Activities", European Journal of Medicinal Chemistry, 36 (5), 421-433.

[31] Rostom S. A., Ashour H. M., El R. H. A., El F. A. F., El-Din N. N., (2009), "Azole antimicrobial pharmacophore-based tetrazoles: Synthesis and biological evaluation as potential antimicrobial and anticonvulsant agent'', Bioorganic & Medicinal Chemistry, 17 (6), 2410-2422.

[32] Xu, Y., Sheng, C., Wang, W., Che, X., Cao, Y., Dong,G., Wang, S., Ji, H., Miao, Z., Yao, J., Zhang, W. (2010), "Structure-Based Rational Design, Synthesis and Antifungal Activity of Oxime-Containing Azole Derivatives'', Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 20 (9), 2942-2945.

[33] Katiyar, S.K., Gordon, V.R., Mclaughlın, G.L., Edlind, T.D., (1994), “Antiprotozoal Activities of Benzimidazoles and Correlations with β-Tubulin Sequence’’, Antimicrobial Agents and Chemotherapy, 38 ,(9), 2086-2090.

[34] Abele, E., Abele, R., Lukevics, E., (2007), “Oximes of Five-Membered Heterocyclic Compounds with Two Heteroatoms 2. Reactions and Biological Activity (Review) ’’, Chemistry Heterocyclic Compounds, 43 (8), 945-977.

[35] Abdel-Hafez, E. S. M. N., Abuo-Rahma G. E. D. A. A., Abdel-Aziz, M., Radwan, M. F., Farag, H. H., (2009), “Design, Synthesis And Biological Investigation of Certain Pyrazole-3-Carboxylic Acid Derivatives As Novel Carriers for Nitric Oxide’’, Bioorganic & Medicinal Chemistry, 17 (11), 3829-3837.

[36] Rashad A. E., Hegab, M. I., Abdel-Megeid R. E., Fathalla N., Abdel- Megeid F. M. E., (2009), “Synthesis And Anti-HSV-1 Evaluation of Some Pyrazoles and Fused Pyrazolopyrimidines’’, European Journal of Medicinal Chemistry, 44 (8), 3285-3292.

[37] Ferreira, S.B., Costa, M.S., Boechat, N., Bezerra, R. J. S., Genestra, M. S., Canto-Cavalheiro M. M., Kover W. B., Ferreira V. F., (2007), “Synthesis and Evaluation of New Difluoromethyl Azoles as Antileishmanial Agents’’, European Journal of Medicinal Chemistry, 42, 1388-1395.

[38] Walczak, K., Gondela A., Suwin´ski, J, (2004), “Synthesis and Anti-Tuberculosis Activity of N-Aryl-C-Nitroazoles’’, European Journal of Medicinal Chemistry, 39 (10), 849-853.

[39] Steinmafn R., Schirmejrr B., And Audrieth L. F., (1942), “The Preparation and Physical Properties of Trimeric Phosphonitrilic Chloride’’, Contribution From The Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, 64, 2377-2378.

[40] Emsley J. W., Udy P. B., (1971), ‘‘Factors Influencing The Preparation Of The Cyclic Phosphonitrilic Chlorides’’, Journal of the Chemical Society [Section] A: Inorganic, Physical, Theoretical, (5), 768-772.

[41] Bowers D.J., Wright B. D., Scionti V., Schultz A., Panzner M. J., Twum E. B., Li L. L., Katzenmeyer B. C., Thome B. S., Rinaldi P. L., Wesdemiotis C., Youngs W. J., and Tessier C. A., (2014), “Structure and Conformation of the Medium-Sized Chlorophosphazene Rings’’, Inorganic Chemistry, 53 (17), 8874−8886.

[42] Audrieth L. F., Steinman R., Toy A. D. F., (1943), ‘‘The Phosphonitrilic Chlorides and Their Derivatives’’, Chemical Reviews, 32, 109-133.

[43] Craig, D. P., Mitchell K. A. R., (1965), ‘‘Island and Cyclic Delocalisation in pπ-dπ Systems’’, Journal of the Chemical Society, 4682–4690.

[44] Allen C. W., (1991), "Regio- and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes", Chemistry Reviews., 91(2), 119-135.

[45] Chaplin A. B., Harrison J. A., and Dyson P. J., (2005), "Revisiting the Electronic Structure of Phosphazenes", Inorganic Chemistry, 44 (23), 8407-8417.

[46] Allen, C.W., (1994), "Linear Cyclic and Polymeric Phosphazenes", Coordination Chemistry Reviews, 130 (1), 137-173.

[47] Craig D. P., Paddock N. L., (1962), "Electron Distribution in Cyclic pπ-dπ Systems", Journal of the Chemical Society, 4118-4133.

[48] Kapicka L., Kubacek P., Holub P., (2007), "Bonding and aromaticity of cyclic phosphazenes viewed as interaction of D_{nh} fragments", Journal of Molecular Structure: Theochem, 820 (1-3), 148–158.

[49] Chandrasekhar, V., (2005), "Inorganic and Organometallic Polymers", in "Chapter 3 Cyclo and Polyphosphazenes", Indian Institute of Technology Department Chemistry 208016 Kanbur India.

[50] Fu J., Huang X., Huang Y., Zhu L., Zhu Y., Tang X., (2008), "Facile Preparation of Branched Phosphazene-Containing Nanotubes via an in situ Template Approach", Macromolecular Materials And Engineering, 293 (3), 173–177.

[51] Bartlett S. W., Coles S. J., Davies D. B., Hursthouse M. B., İbisoglu H., Kilic A., Shaw R. A., Ün İ., (2006), ''Structural Investigations Of Phosphorus-Nitrogen Compounds. 7. Relationships Between Physical Properties, Electron Densities, Reaction Mechanisms and Hydrogen-Bonding Motifs of $N_3P_3Cl_{(6-N)}(Nhbut)_N$ Derivatives'', Acta Crystallographica, Section B: Structural Science, 62, 321-329.

[52] Allen, C. W., (1987), "Cyclophosphazenes and Heterocyclophosphazenes'', The Chemistry of Inorganic Homo And Heterocycles, 2, 501-616.

[53] Allcock H.R., (1972), "Phosphorus - Nitrogen Compounds Cyclic, Linear and High Polimeric Sistems'', In "Chapter 7 Aminolysis of Halophosphazenes", Acedemic Press.

[54] Kropacheva, A. A., Mukhina, L.E., (1962), "Reactions Of Phosphonitrilic Chloride Trimer. 1. Substitution Reaction of the Cholorine Atoms of The Phosphonitrilic Chloride Trimer by Morpholine'', Zhurnal Obshchei Khimii, 32, 521-525.

[55] Kropacheva, A. A., Mukhina, L.E., (1963), "Replacement of Chlorine atoms in Phosphonitrilic Chloride by Morpholine'', Zhurnal Obshchei Khimii, 35, 706-707.

[56] Biran Z., Goldschmidt J. M. E., (1979), “Studies in Cyclophosphazenes. Part 6. [1,2] Configurations of the Nongeminal Tetrachlorobis(dialkylamino)cyclotri(λ^5-phosphazenes)’’, Journal Chemical Society Dalton Transactions, (6), 1017-1020.

[57] Guran C., Barboiu M., Diaconescu P., Iluc V., Bojin M., Scozzafava A., Supuran C. T., (1998), “Synthesis and Antifungal Activity of Metal Complexes Containing Dichloro-Tetramorpholinocyclophosphazatriene’’, Metal-Based Drugs, 5, 287-294.

[58] Dal H., Süzen Y., (2007), “Phosphorus–Nitrogen Compounds: Synthesis and Spectral Investigations On New *Spiro*-Cyclic Phosphazene Derivatives’’, Spectrochimica Acta Part A, 67 (5), 1392–1397.

[59] Ilter E. E., Asmafiliz N., Kılıc Z., Acık L., Yavuz M., Bali E. B., Solak A. O., Buyukkaya F., Dal H., Hokelek T., (2010), “Phosphorus–Nitrogen Compounds: Part 19. Syntheses, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Spirocyclic Monoferrocenylcyclotriphosphazenes’’, Polyhedron, 29 (15), 2933–2944.

[60] Okumuş A., Bilge S., Kılıç Z., Öztürk A., Hökelek T., Yılmaz F., (2010), “Phosphorus–nitrogen compounds. Part 20: Fully substituted spiro-cyclotriphosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives’’, Spectrochimica Acta Part A, 76 (3-4), 401–409.

[61] Okumuş A., Kılıç Z., Hökelek T., Dal H., Açık L., Öner Y., Koç L. Y., (2011), “Phosphorus–Nitrogen Compounds Part 22. Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities And DNA Interactions of New Mono and Bis (4-Fluorobenzyl) Spirocyclophosphazenes’’, Polyhedron, 30 (17), 2896–2907.

[62] Asmafiliz N., Kılıç Z., Hayvalı Z., Açık L., Hökelek T., Dal H., Öner Y., (2012), “Phosphorus–Nitrogen Compounds. Part 23: Syntheses, Structural İnvestigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New N/O Spirocyclotriphosphazenes’’, Spectrochimica Acta Part A, 86, 214– 223.

[63] Koçak S. B., Koçoğlu S., Okumuş A., Kılıç Z., Öztürk A., Hökelek T., Öner Y., Açık L., (2013), “Syntheses, Spectroscopic Properties, Crystal Structures, Biological Activities, and DNA Interactions of Heterocyclic Amine Substituted Spiro-Ansa-Spiro- and Spiro-Bino-Spiro-Phosphazenes’’, Inorganica Chimica Acta, 406, 160-170.

[64] Asmafiliz N., (2014), “Syntheses of Chiral Phosphazenes with Stereogenic Centers: NMR Behavior in the Presence of a Chiral Solvating Agent’’ Heteroatom Chemistry, 25 (2), 83-94.

[65] Allcock H. R., Fuller T. J., (1981), “Synthesis and Hydrolysis of Hexakis (imidazoly1) cyclotriphosphazene’’, Journal of the American Chemical Society, 103 (9), 2250-2256.

[66] Wang L., Yong Y., Lykourinou V., Angerhofer A., Ming L. J., Zhao Y., (2011), “Metal Complexes of a Multidentate Cyclophosphazene with Imidazole-Containing Side Chains for Hydrolyses of Phosphoesters–Bimolecular vs. Intramolecular Dinuclear Pathway’’, European Journal of Inorganic Chemistry, (5), 674–682.

[67] Yang X., Zou R. Y., Li R., Yang J. L., Ye Y., Zhao Y.F., (2012), “Synthesis and Characterization of Side Group-Modified Tetradentate Cyclotriphosphazene Derivatives’’, Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 187 (6), 722–727.

[68] Thomas K. R. J., Tharmaraj P., Chandrasekhar V., Tiekink E. R. T., (1994), ‘‘Synthesis and Characterization of Mononuclear Nickel(II) and Cobalt (II) Complexes of 2,2,4,4-Tetrakis(3,5-dimethylpyrazolyl) cyclotriphosphazane Crystal Structure of [$NiLCl_2$]’’, Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions, (8), 1301-1304.

[69] Thomas K. R. J., Chandrasekhar V., Scott S.R., Cordes A.W., (1995), ‘‘Copper(II) And Cobalt(II) Complexes of 2,2-Diphenyl-4,4,6,6- Tetrakis(1-Pyrazolyl) Cyclotriphosphazene, $N_3P_3Ph_2Pz_4$. X-Ray Structure of $N_3P_3Ph_2Pz_4.CoCl_2.0.5CH_2Cl_2$’’, Polyhedron, 14 (12), 1607-1613.

[70] Davidson R. J, Ainscough E. W., Brodie A. M., Jameson G. B., Waterland M. R., Moubaraki B., Murray K. S., Gordon K. C., Horvath R., Jameson G. N.L, (2013), “An İron(II) Spin Crossover Grafted Cyclotriphosphazene’’, Polyhedron, 55, 37–44.

[71] Allcock H. R., Turner M. L., Visscher K. B.,, (1992), "Synthesis of Transannular and Spiro-substituted Cyclotriphosphazenes: X-ray Crystal Structures of 1,1-[$N_3P_3(OCH_2CF_3)_4\{O_2C_{12}H_8\}$], 1,3-[$N_3P_3(OCH_2CF_3)_4\{O_2C_{12}H_8\}$], 1,1-[$N_3P_3(OCH_2CF_3)4\{O_2C_{10}H_6\}$], and 1,3-[$N_3P_3(OCH_2CF_3)_4\}O_2C_{10}H_6\}$]", Inorganic Chemistry, 31 (21), 4354-4364

[72] Derek H.R.Barton., (1989), “The reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with ethane-, 1,3-propane- and 1,4-butane-diols” , Heterocycles, 28 (1), 347-358.

[73] Uslu A., Coles S. J., Davies D. B., Esen M., Hursthouse M. B., Kılıç A., (2010), "Effect of gem 2,2'-disubstitution and base in the formation of spiro- and ansa-1,3-propandioxy derivatives of cyclotriphosphazenes", Inorganica Chimica Acta, 363 (13), 3506-3515.

ÖZGEÇMİŞ

Sevilay DURAL, 1988 yılında İstanbul/Kadıköy'de doğdu. 2007 yılında başladığı Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 2011 yılında tamamlamasının ardından 2012-2014 yılları arasında özel bir şirkette Kalite-Güvence Sorumlusu olarak çalıştı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

EKLER

Ek A: Sentezlenen Bileşiklerin X-Işını Kırınımı Tekniği ile Analiz Sonuçları

Tablo A1.1: Bileşikler (1-3, 5,6) için X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Bağ Açı (°) Değerleri.

Bağ Açıları	Bileşik 1	Bileşik 2	Bileşik 3	Bileşik 5	Bileşik 6
N1-P1-N3	117.65(17)	117.82(8)	109.00(7)	109.64(7)	117.36(13)
N1-P1-N4	109.43(17)	111.54(7)		107.28(7)	
N1-P1-N7					107.73(12)
N1-P1-N8					108.96(13)
N1-P1-Cl1	107.06(13)	106.15(6)	106.26(5)		
N1-P2-N1			119.61(10)	119.30(11)	
N1-P2-N2	118.65(17)	118.50(8)			115.82(12)
N1-P2-N5		111.17(8)			
N1-P2-N6				106.22(7) 111.94(7)	
N1-P2-N11					109.29(13)
N1-P2-Cl2	109.39(12)	106.32(6)	108.80(5)		
N1-P2-Cl3	109.96(14)		108.08(5)		
N2-P1-N1			118.25(7)	118.13(8)	
N2-P1-N3			109.30(8)	111.19(7)	
N2-P1-N4				105.99(6)	
N2-P1-Cl1			107.13(7)		
N2-P2-N5		108.09(8)			

Tablo A1.1: Devam.

N2-P2-N10					115.70(13)
N2-P2-N11					103.94(12)
N2-P2-Cl2	109.07(14)	106.43(7)			
N2-P2-Cl3	107.18(13)				
N2-P3-N3		118.77(8)			
N2-P3-N13					105.13(13)
N2-P3-N15					111.25(13)
N2-P3-Cl3		109.84(7)			
N2-P3-Cl4	107.48(14)	108.05(6)			
N2-P3-Cl5	108.80(13)	-			
N3-P1-N4	109.64(15)	107.82(7)		103.42(7)	
N3-P1-N7					113.96(13)
N3-P1-N8					104.30(12)
N3-P1-Cl1	105.73(13)	107.39(6)	106.21(5)		
N3-P3-N2	119.11(17)				120.68(13)
N3-P3-N13					110.42(13)
N3-P3-N15					105.53(13)
N3-P3-Cl3		107.78(6)			
N3-P3-Cl4	110.52(14)	109.58(6)			
N3-P3-Cl5	108.10(12)	-			
N4-P1-Cl1	106.74(12)	105.33(6)			
N5-N4-P1				118.33(11)	
N5-P2-Cl2		105.45(6)			
N6-P2-N6				99.49(10)	
N7-P1-N8					103.47(12)

Tablo A1.1: Devam.

N7-N6-P2				119.86(11)	
N10-P2-N11					104.21(12)
N11-N10-P3					102.41(12)
Cl3-P2-Cl2	101.14(6)		102.05(4)		
Cl4-P3-Cl3		101.44(3)			
Cl5-P3-Cl4	101.37(7)				
P1-N1-P2					124.32(15)
P1-N2-P1			121.46(12)	121.08(13)	
P2-N1-P1	121.8(2)	119.05(9)	118.10(8)	119.97(9)	
P2-N2-P3	120.5(2)				
P3-N2-P2		118.38(9)			121.23(15)
P3-N3-P1	120.54(19)	119.63(9)			120.09(15)

Tablo A1.2: Bileşikler (8, 9) için X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Bağ Açı (°) Değerleri.

Bağ Açıları	**Bileşik 8**	**Bileşik 9**
N1-P1-N3	116.66(10)	
N1-P2-N2	120.90(10)	119.26(10)
N1-P2-N4	106.97(11)	111.35(10)
N1-P2-N6	108.09(10)	107.44(10)
N2-P2-N4	106.88(10)	104.82(10)
N2-P2-N6	109.34(10)	109.59(10)
N2-P3-N8	105.54(10)	104.55(10)
N2-P3-N10	109.92(10)	109.23(10)

Tablo A1.2: Devam.

N4-P2-N6		103.25(10)
N5-N4-P2		119.76(15)
N6-P2-N4	103.23(10)	
N7-N6-P2		119.42(15)
N8-P3-N10	100.72(9)	103.51(9)
N9-N8-P3		120.43(17)
N11-N10-P3		118.03(16)
P2-N1-P1	120.96(12)	120.66(11)
P2-N2-P3	118.32(11)	
P3-N2-P2		119.03(12)
P3-N3-P1	122.50(11)	121.18(12)
O1-P1-N1	108.22(10)	108.75(9)
O1-P1-N3	109.12(10)	108.84(10)
O2-P1-O1	104.30(9)	105.00(8)
O2-P1-N1	107.46(10)	110.19(6)
O2-P1-N3	110.35(10)	106.61(9)

Tablo A1.3: Bileşikler (1-3, 5,6) için X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Bağ Uzunluğu (Å) Değerleri.

Bağ Uzunlukları	**Bileşik 1**	**Bileşik 2**	**Bileşik 3**	**Bileşik 5**	**Bileşik 6**
P1-N1	1.586(3)	1.5842(14)	1.5987(13)	1.5930(15)	1.575(2)
P1-N2			1.5809(10)	1.5779(10)	
P1-N3	1.594(3)	1.5911(15)	1.6235(12)	1.6187(14)	1.600(2)
P1-N4	1.615(3)	1.6329(13)		1.7237(14)	

Tablo A1.3: Devam.

P1-N7					1.641(2)
P1-N8					1.691(2)
P1-Cl1	2.0313(14)	2.0429(6)	2.0401(6)		
P2-N1	1.562(3)	1.5808(14)	1.5763(13)	1.5762(14)	1.588(2)
P2-N2	1.572(3)	1.5924(15)			1.604(2)
P2-N5		1.6262(15)			
P2-N6				1.6884(14)	
P2-N10					1.622(3)
P2-N11					1.692(2)
P2-Cl2	1.9947(14)	2.0576(6)	2.0150(8)		
P2-Cl3	1.9891(14)		1.9824(8)		
P3-N2	1.577(3)	1.5715(15)			1.574(2)
P3-N3	1.564(3)	1.5739(15)			1.572(2)
P3-N13					1.690(2)
P3-N15					1.685(3)
P3-Cl3		2.0015(7)			
P3-Cl4	1.9949(15)	1.9915(6)			
P3-Cl5	1.9829(14)				
N3-C1			1.4688(18)	1.470(2)	
N3-C4			1.4750(19)	1.467(2)	
N4-N5				1.369(2)	
N4-C1	1.473(5)	1.486(2)			
N4-C4	1.471(5)	1.479(2)			
N4-C5				1.359(2)	

Tablo A1.3: Devam.

N5-C5		1.473(2)			
N5-C7				1.322(3)	
N5-C8		1.491(2)			
N6-N7				1.376(2)	
N6-C8				1.358(2)	
N7-C1					1.478(4)
N7-C4					1.478(4)
N7-C10				1.321(2)	-
N8-C5					1.385(4)
N8-C7					1.404(4)
N9-C5					1.295(4)
N9-C6					1.395(4)
N10-C15					1.451(4)
O1-C2	1.414(5)	1.419(2)	1.424(2)	1.426(2)	
O1-C3	1.415(5)	1.424(2)	1.425(2)	1.427(2)	
O2-C6		1.424(2)			
O2-C7		1.414(2)			

Tablo A1.4: Bileşikler (8,9) için X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Bağ Uzunluğu (Å) Değerleri.

Bağ Uzunlukları	**Bileşik 8**	**Bileşik 9**
P1-N1	1.5781(19)	1.5981(18)
P1-N3	1.5943(19)	1.5875(18)
P1-O1	1.5713(18)	1.5703(16)
P1-O2	1.5618(18)	1.5638(16)
P2-N1	1.5691(18)	1.5664(18)
P2-N2	1.5716(18)	1.5793(19)
P2-N4	1.692(2)	1.688(2)
P2-N6	1.670(2)	1.6880(19)
P3-N2	1.5825(18)	1.5778(19)
P3-N3	1.5697(18)	1.5706(19)
P3-N8	1.6728(18)	1.684(2)
P3-N10	1.693(2)	1.6877(19)
N4-N5	-	1.372(3)
N4-C4	1.370(3)	1.369(3)
N4-C5	1.382(3)	
N5-C4	1.291(4)	
N5-C6	1.366(5)	1.319(3)
N6-N7		1.382(3)
N6-C7	1.371(3)	1.366(3)
N6-C8	1.380(3)	
N7-C7	1.280(4)	
N7-C9	1.371(4)	1.320(3)

Tablo A1.4: Devam.

N8-N9		1.370(3)
N8-C10	1.379(3)	1.365(3)
N8-C12	1.395(3)	
N9-C10	1.296(3)	
N9-C11	1.386(3)	
N9-C12		1.317(4)
N10-N11		1.377(3)
N10-C13	1.370(3)	1.355(3)
N10-C15	1.388(3)	
N11-C13	1.298(3)	
N11-C14	1.375(4)	
N11-C15		1.316(4)
O1-C1	1.462(3)	1.471(3)
O2-C3	1.462(3)	1.470(2)

Tablo A1.5: Bileşiklere (1-3, 5,6,8,9) Ait Kristalografik Veriler.

Compound	**1**	**2**	**3**	**5**	**6**	**8**	**9**
Empirical formula	$C_4H_8Cl_5N_4OP_3$	$C_8H_{16}Cl_4N_5O_2P_3$	$C_8H_{16}Cl_4N_5O_2P_3$	$C_{20}H_{28}N_{13}O_2P_3$	$C_{37}H_{38}Cl_2N_{13}O_2P_3$	$C_{15}H_{18}N_{11}O_2P_3$	$C_{15}H_{18}N_{11}O_2P_3$
Formula weight	398.30	448.97	448.97	575.46	860.61	477.31	477.31
Temperature (K)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Crystal system	orthorhombic	monoclinic	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P b c a	P_{21}/n	P n m a	P2/c	P_{21}/n	P_{21}/n	P_{21}/c
a(Å)	8.0990(8)	8.8599(9)	8.7893(11)	9.8399(8)	19.3259(8)	14.0471(6)	14.3998(13)
b(Å)	16.8064(18)	18.2934(17)	18.204(3)	9.0375(7)	18.9492(8)	9.1953(3)	8.8057(8)
c(Å)	21.6745(19)	11.4121(12)	10.9478(15)	15.0639(11)	24.0416(10)	16.6160(6)	17.8402(13)
α (°)							
β (°)		108.618(5)		105.162(4)	112.233(2)	100.478(2)	111.790(5)
γ (°)							
Volume (Å^3)	2950.2(5)	1752.9(3)	1751.7(4)	1292.97(17)	8149.7(6)	2110.45(14)	2100.5(3)
Z	8	4	4	2	8	4	4
Density (calc, Mg/m^3)	1.793	1.701	1.703	1.478	1.403	1.502	1.509
Absorption Coefficient (mm^{-1})	1.297	0.960	0.961	0.278	0.329	0.321	0.323
F(000)	1584	912	912	600	3568	984	984
Crystal size (mm^3)	0.070 x 0.120 x 0.122	0.14 x 0.230 x 0.500	0.21 x 0.282 x 0.516	0.15 x 0.303 x 0.465	0.150 x 0.307 x0.315	0.218x0.255 x0.363	0.081x0.260 x0.378

Tablo A1.5: Devam.

θ_{max} (°)	28.38	28.30	28.37	25.02	28.41	25.00	28.38
Reflections collected	26014	28619	15014	9755	78024	16094	20177
Independent reflections	3677	4338	2256	2279	20325	3705	5257
R_{int} (merging R value)	0.1008	0.077	0.0534	0.0286	0.0689	0.0360	0.0568
Parameter	154	199	106	173	1027	280	280
R (F^2>2σF^2)	0.0470	0.030	0.0286	0.0310	0.0618	0.0372	0.0665
wR (all data)	0.1066	0.082	0.0811	0.0851	0.1725	0.0999	0.1136
Goodness-of-fit on F^2	1.011	1.06	1.071		1.031	1.052	1.026
Δρ max / min(eÅ^{-3})	0.408/- 0.550	0.470/-0.490	0.668/-0.394		1.662/-1.172	0.491/-0.315	0.376/-0.488

Tablo A1.6: Bileşikler (1-3, 5, 6, 8, 9) için X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Torsiyon Açı (°) Değerleri.

	Bileşik 1	**Bileşik 2**	**Bileşik 3**	**Bileşik 5**	**Bileşik 6**	**Bileşik 8**	**Bileşik 9**
N1-P1-N2-P1			10.61(18)	8.46(6)			
N1-P1-N3-P3	9.4(3)	24.44(14)			6.3(2)	3.6(2)	-0.36(19)
N1-P2-N1-P1			26.60(17)	8.71(6)			
N1-P2-N2-P3	-11.5(3)	27.60(16)			6.2(2)	-14.7(2)	11.38(19)
N2-P1-N1-P2			-18.18(14)	-17.21(12)			
N2-P1-N4-N5				59.22(15)			
N2-P2-N1-P1	7.8(3)	-13.42(15)			-4.7(2)	11.2(2)	-20.51(18)
N2-P3-N3-P1	-13.2(3)	-10.45(15)			-4.9(2)		
N3-P1-N1-P2	-6.7(3)	-12.16(14)	-143.77(9)	-145.96(6)	-1.5(2)	-5.4(2)	14.80(18)
N3-P1-N2-P1			136.05(12)	136.49(6)			
N3-P1-N4-N5				176.29(13)			
N3-P3-N2-P2	14.2(3)	-15.51(16)			-1.7(2)	12.62(19)	2.8(2)

Tablo A1.6: Devam.

N4-P1-N1-P2		-137.63(10)					
N4-P1-N1-P2	-132.6(2)			102.37(10)			
N4-P1-N3-P3	135.2(2)	151.71(10)					
N4-P2-N1-P1						-111.20(16)	-142.78(12)
N4-P2-N2-P3						107.77(13)	136.82(13)
N5-P2-N1-P1		-139.51(10)					
N5-P2-N2-P3		155.16(11)					
N5-P5-N4-P4					2.7(3)		
N5-P6-N6-P4					10.5(3)		
N6-P2-N1-P1						138.23(15)	104.85(14)
N6-P2-N2-P3						-141.13(13)	-112.95(14)
N6-P4-N4-P5					4.6(3)		
N6-P6-N5-P5					-2.6(3)		
O1-P1-N1-P2						118.09(15)	-108.82(13)
O2-P1-N1-P2						-129.82(15)	136.60(12)