

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORENİLİDEN KÖPRÜLÜ SİKLOTRİFOSFAZEN
BİLEŞİKLERİ İLE AROMATİK REAKTİFLERİN
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

SAADET ELİF İNCİR AYAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2013

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORENİLİDEN KÖPRÜLÜ
SİKLOTRİFOSFAZEN BİLEŞİKLERİ İLE
AROMATİK REAKTİFLERİN
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

SAADET ELİF İNCİR AYAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ.DR.GÖNÜL YENİLMEZ ÇİFTÇİ

GEBZE
2013



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/06/2013 tarih ve 2013/31 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 04/10/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Saadet Elif İNCİR AYAR 'ın tez çalışması Anorganik Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç.Dr.Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ

ÜYE

: Prof.Dr Adem KILIÇ

ÜYE

: Doç.Dr.Meltem YEŞİLÇİMEN AKBAŞ

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Hekzaklorosiklotrifosfazen, ($N_3P_3Cl_6$), (1) fenol, (2), 2-Naftol, (10), 1-Hidroksipiren, (15) ile etkileştirilerek trimere beşli süstitue olmuş türevler elde edildi. Bileşik 1'in fenol ve 2-Naftol ile olan reaksiyonları NaH varlığında, 1-hidroksipiren (15) ile olan reaksiyonu ise sezyum karbonat varlığında, argon atmosferinde kuru tetrahidrofuranda ve oda sıcaklığında üç gün karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyonlar sonucu elde edilen beşli süstitue siklotrifosfazen türevlerinin (3, 11, 17); sırasıyla 4,4'-(9-floreniliden)difenol (5) ve 4,4'-(9-floreniliden)dianilin (8) ile reaksiyonları incelendi. Bileşik 3 ve 11'in 4,4'-(9-floreniliden)difenol (5) ile olan reaksiyonları sezyum karbonat varlığında, argon atmosferinde kuru tetrahidrofuranda ve geri soğutucu altında beş gün karıştırılarak gerçekleştirildi. Bileşik 3'ün ve 4,4'-(9-floreniliden)dianilin (8) ile reaksiyonu ise NaH varlığında, argon atmosferinde kuru tetrahidrofuranda ve geri soğutucu altında beş gün karıştırılarak gerçekleştirildi. Bileşik 11'in 4,4'-(9-floreniliden)dianilin (8) ile reaksiyonu DMAP varlığında, argon atmosferinde ve asetonitril çözücülüğünde 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi. Bileşik 17'nin 4,4'-(9-floreniliden)difenol (5) ile reaksiyonu sezyum karbonat varlığında argon atmosferinde kuru tetrahidrofuranda oda sıcaklığında beş gün karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen bileşiklerin (3, 4, 6, 7, 9, 11-14, 16-19) yapıları kütle spektrometresi, 1H ve ^{31}P NMR spektroskopi yöntemleri ile karakterize edildi. Bileşik 6 ve 9'un uygun kristal yapıya sahip olmaları sebebiyle X-ışını kristallografi metodu ile de yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Hekzaklorosiklotrifosfazen, Fenol, 2-Naftol, 1-Hidroksipiren, 4,4'-(9-floreniliden)difenol, 4,4'-(9-floreniliden)dianilin.

SUMMARY

Hexachlorocyclotriphosphazene $N_3P_3Cl_6$ (1) was reacted with phenol (2), 2-Naphthol (10), and 1-Hydroxypyrene (15) to give cyclotriphosphazene derivatives. The reaction of compound 1 with compounds 2 and 10 in the presence of NaH in dry THF at room temperature for 3 days gave compounds 3, 11, respectively. But, the reaction of compound 1 with 15 in the presence of cesium carbonate in dry THF at room temperature for 3 days gave compound 17. Pentasubstituted cyclophosphazene derivatives (3, 11, 17) were reacted with 4, 4'-(9-fluorenylidene)diphenol, (5) and 4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline (8), respectively. Compound 3 and 11 were reacted with 4,4'-(9-fluorenylidene)diphenol under an argon atmosphere with dry THF and cesium carbonate at refluxed for five days. Compound 3 was reacted with 4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline under an argon atmosphere with with dry THF and NaH at refluxed for six days. Compound 11 was reacted with 4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline under an argon atmosphere with acetonitrile and DMAP at room temperature for three days. Compound 17 was reacted with 4,4'-(9-fluorenylidene)diphenol under an argon atmosphere with cesium carbonate at room temperature for 5 days. The compounds (3, 4, 6, 7, 9, 11-14, 16-19) were separated by column chromatography on silica gel and analysed by mass spectrometry, and ^{31}P and 1H NMR spectroscopies, and also crystal structures of 6, 9 have been determined by the X-ray crystallography.

Key Words: Hexachlorocyclotriphosphazene, Phenol, 2-Naphthol, 1-Hydroxypyrene, 4, 4'-(9-fluorenylidene)diphenol, 4,4'-(9-fluorenylidene)dianiline.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım sırasında yardımını esirgemeyen, her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Gönül YENİLMEZ ÇİFTÇİ' ye,

Bilgi ve deneyimlerinden yararlandığımız, geniş tecrübesiyle bizlere yön veren, değerli hocamız Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ' a,

Her koşulda yanımda olan, benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Özgül İNCİR ve sevgili babam Mehmet İNCİR' e,

Ayrıca çalışmalarına sağladığı maddi destek için TÜBİTAK' a (KBAG-111T085 No'lu) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ve Tarihsel Geçmişi	2
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Elektronik Yapısı	4
2.2.1. Azotun Bağlanma Özellikleri	4
2.2.2. Fosfor-Azot Bağındaki Anormallikler	5
2.2.3. Fosforun 4s veya 4p Modeli	6
2.2.4. Zwitterionik Fosfazen Modeli	7
2.2.5. $d\pi-p\pi$ Modeli	8
2.3. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları	10
2.3.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri	11
2.3.2. Nükleofilliğin Sübstitüsyona Etkisi	12
2.3.3. Sübstitüsyona Çözücünün Etkisi	13
2.3.4. Sübstitüsyona Kullanılan Bazın Etkisi	14
2.4. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	15
2.4.1. IR Spektrumu	15
2.4.2. Nükleer Manyetik Rezonans	16
2.4.3. ^{31}P NMR Kaymaları	16
2.4.3.1. Proton Kimyasal Kaymaları	17
2.4.4. Kütle Spektrometresi	18
2.5. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	19
2.5.1. Sıvı Kristal	19

	<u>Sayfa</u>
2.5.2. Tıbbi Uygulama Alanları	19
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	20
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Fenol'ün Reaksiyonları	20
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-Naftol'ün Reaksiyonları	21
4. MATERYAL VE YÖNTEM	22
4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	22
4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar	23
5.DENEYSEL BÖLÜM	24
5.1 Genel İşlemler	24
5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Saflaştırılması	24
5.1.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltilisinin Hazırlanması	24
5.2. Deneyleler	25
5.2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Fenol'ün Reaksiyonu	25
5.2.2. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu	26
5.2.3. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu	27
5.2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-Naftol'ün Reaksiyonu	28
5.2.5. 11 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu	29
5.2.6. 11 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu	30
5.2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-Hidroksipiren'in Reaksiyonu	31
5.2.8. 17 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu	32
5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi	33
5.3.1. Trimer ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (3-4)Yapı Analizi	33
5.3.2. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (6-7) Yapı Analizi	36
5.3.3. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (9)Yapı Analizi	41
5.3.4. Trimer ile 2-Naftol ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (11-12) Yapı Analizi	43

	<u>Sayfa</u>
5.3.5. 11 Bileşigi ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (13) Yapı Analizi	47
5.3.6. 11 Bileşigi ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (14) Yapı Analizi	49
5.3.7. Trimer ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (16-17-18) Yapı Analizi	51
5.3.8. 17 Bileşigi ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (19) Yapı Analizi	55
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	57
6.1. Siklotrifosfazenin Aromatik Reaktiflerle Reaksiyonlarının İncelenmesi	57
6.2. Beşli Sübstitüe Olmuş Siklotrifosfazenlerin 4,4'-(9- floreniliden)difenol ve 4,4'-(9-floreniliden)dianilin ile Reaksiyonlarının İncelenmesi	57
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
δ	: Kimyasal kayma değeri
DMPA	: 4-dimetilaminopiridin
E.N.	: Erime noktası
^1H	: Hidrojen atomunun 1 kütle numaralı izotopu
Hz	: Hertz
IR	: İnfrared
MALDI	: Matriks yardımcı lazer desorpsiyon/iyonlaşma
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
^{31}P	: Fosfor atomunun 31 kütle numaralı izotopu
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Trimerin yapısı.	3
2.2: a) Monofosfazen ve b) siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları.	5
2.3: Azot üzerindeki elektron dağılımı.	6
2.4: Fosfazenlerdeki fosfor azot arasındaki $p\pi$ - $p\pi$ bağı.	6
2.5: Fosfordan azota elektron transferi.	7
2.6: Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi.	8
2.7: Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar.	8
2.8: Fosfor ve azottaki s,p orbitallerinin örtüşmesi.	9
2.9: Fosfordaki dxz ve azottaki pz orbitallerinin örtüşmesi.	9
2.10: Hekzaklorosiklotrifosfazenin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler a) spiro, b) ansa, c) açık zincir yapısı, d) köprülü.	10
5.1: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile fenol'ün reaksiyonu.	25
5.2: 3 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu.	26
5.3: 3 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu.	27
5.4: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-Naftol'ün reaksiyonu.	28
5.5: 11 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu.	29
5.6: 11 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu.	30
5.7: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-Hidroksipiren'in reaksiyonu.	31
5.8: 17 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu.	32
5.9: Trimer ile fenolün reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.	33
5.10: 3 bileşiğinin kütle spektrumu.	33
5.11: 3 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	34
5.12: 4 bileşiğinin kütle spektrumu.	35
5.13: 4 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	35
5.14: 3 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.	36
5.15: 6 bileşiğinin kütle spektrumu.	36
5.16: 6 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	37
5.17: 6 bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.	37

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.18: 6 bileşiminin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı.	38
5.19: 7 bileşiminin kütle spektrumu.	39
5.20: 7 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	39
5.21: 7 bileşiminin fosfor ile eşleşmiş ¹ H NMR spektrumu.	40
5.22: 3 bileşimi ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu sonucu oluşan ürün.	41
5.23: 9 bileşiminin kütle spektrumu.	41
5.24: 9 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	42
5.25: 9 bileşiminin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı.	42
5.26: Trimer ile 2-Naftol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.	43
5.27: 11 bileşiminin kütle spektrumu.	43
5.28: 11 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	44
5.29: 11 bileşiminin fosfor ile eşleşmiş ¹ H NMR spektrumu.	45
5.30: 12 bileşiminin kütle spektrumu.	46
5.31: 12 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	46
5.32: 11 bileşimi ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu oluşan ürünü.	47
5.33: 13 bileşiminin kütle spektrumu.	47
5.34: 13 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	48
5.35: 11 bileşimi ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu sonucu oluşan ürün.	49
5.36: 14 bileşiminin kütle spektrumu.	49
5.37: 14 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	50
5.38: Trimer ile 1-Hidroksipirenin reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.	51
5.39: 16 bileşiminin kütle spektrumu.	51
5.40: 16 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	52
5.41: 17 bileşiminin kütle spektrumu.	52
5.42: 17 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	53
5.43: 18 bileşiminin kütle spektrumu.	54
5.44: 18 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	54

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
5.45: 17 bileşigi ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu oluşan ürün.	55
5.46: 19 bileşiginin kütle spektrumu.	55
5.47: 19 bileşiginin proton ile eşleşmemiş ³¹ P NMR spektrumu.	56

TABLULAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri.	3
2.2: Bazı fosfazenler için kimyasal kayma verileri.	16
4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	22
4.2: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.	23
6.1: Tez kapsamında yapısı aydınlatılan bileşikler.	59

1. GİRİŞ

Fosfazenler, $[N=PR_2]^-$, inorganik hetero halka sistemlerinin en önemli sınıflarından birini oluştururlar. Fosfor ve azot atomları arasında $P=N$ çifte bağı bulunduran bu bileşikler, siklik trimer, siklik tetramer, lineer veya polimerik yapıda bulunabilirler [Gleria and De Jaeger, 2001]. Bu gruplar içerisinde en çok çalışılan siklofosfazenler ise dört temel etkenden dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir: 1. Siklofosfazenlerdeki fosfor atomuna bağlı klorların, çeşitli nükleofiller ile yer değiştirme reaksiyonları sonucu farklı özellikler gösteren siklofosfazen türevlerinin sentezine uygun olması, 2. Siklofosfazen bileşiklerindeki dört koordinasyonlu fosfor atomlarının, karbon atomlarında olduğu gibi potansiyel kiral merkez olması, 3. Halka açılma polimerizasyonu sonucu çok farklı uygulama alanlarına sahip lineer polimerlerin hazırlanmasına imkan vermesi, 4. Değişik metaller kullanılmasıyla siklofosfazen komplekslerinin sentezlenebilmesidir.

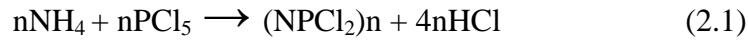
Siklofosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin bir siklofosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe, anti-tümör, antibakteriyal, [Yenilmez Çiftçi, 2012], antimikrobiyal [Kiener et al., 1973], OLED (light emitting diod) [Schrögel, 2011], sıvı kristal [Jia, 2012], alev geciktirici [Bai, 2012] gibi özellikler gösterebilmektedir.

Bu tez çalışmasında amaç, siklotrifosfazene beşli süstitüe olmuş bileşiklerin (3, 11, 17), sırasıyla, 4,4'-(9- floreniliden)difenol (5) ve 4,4'-(9- floreniliden)dianilin (8) ile reaksiyon şartlarını belirlemek ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır. Bu amaçla, heksaklorosiklotrifosfazen (1) bileşiğinin, sırasıyla fenol, (2), 2-Naftol, (10), ve 1-Hidroksipiren, (15) ile reaksiyonları gerçekleştirildi ve reaksiyon sonucu oluşan beşli süstitüe siklotrifosfazen bileşikleri (3, 11, 17), 4,4'-(9- floreniliden) difenol (5) ve 4,4'-(9- floreniliden)dianilin (8) ile reaksiyonlarının incelendi. Reaksiyonlar sonucu oluşan köprülü (6, 13, 14, 19) ve bazı açık zincir bileşiklerin (7, 9) yapıları, kütle, 1H ve ^{31}P NMR spektroskopi yöntemleri ile karakterize edildi. İki bileşiğin (6, 9) uygun kristal yapıya sahip olmaları sebebiyle X-ışını kristallografi metodu ile de yapıları aydınlatıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ve Tarihsel Geçmişı

İlk fosfazen bileşıği olan klorofosfazen (NPCI₂)_n, 1834’de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır. Daha sonra, Gladstone ve Holmes ve arkasından da Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak, (NPCI₂)₃ molekül formülünde bir fosfazen bileşığinin varlığını göstermişlerdir. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yüzyılın sonlarında yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu çalışmalar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar. 1900’lerin başlarında (NPCI₂)₃ bileşığinin siklik yapıda olduğunu ilk olarak Stokes önermiştir. Sentetik prosedürlerin iyileştirilmesi, Schenk ve Römer’in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır. Bunlar, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmişlerdir. Bu metodlardan biri olan; amonyum klorür ile fosforpentaklorürün, diklorbenzen gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücüde etkileştirilmesi yöntemi bugün bile siklik ve lineer bileşiklerin ticari üretiminin temelini oluşturur (Eşitlik 2.1).



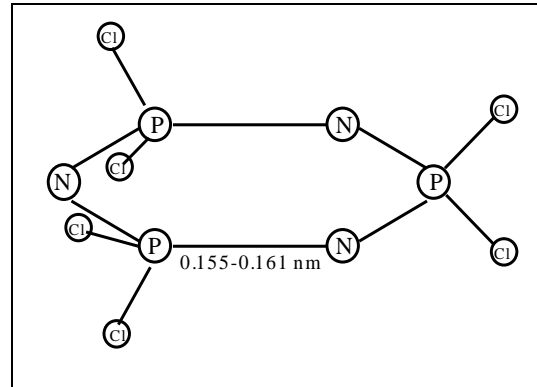
Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler; (NPCI₂)₃ (%40), (NPCI₂)₄ (%20), (NPCI₂)₅ (%20), (NPCI₂)₆ (%15) ve (NPCI₂)₆ (%5)’dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerle çözünmeyişlerinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

Audrieth, Steinmann ve Toy’a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1). [Audrieth, 1942], [Audrieth et al., 1943].

Tablo 2.1: Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri.

	Yoğunluk	M.p, °C	Kristal Yapısı
Trimer	1.98	114	Rombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer		40.5-41	Rombik
Hekzamer		90-91	Rombik, zincir
Heptamer		-18	Rombik, zincir

Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk x-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Trimerin yapısı $(NPCl_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Brockway and Bright, 1943].



Şekil 2.1: Trimerin yapısı.

Trimerin, x-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.1).

2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Elektronik Yapısı

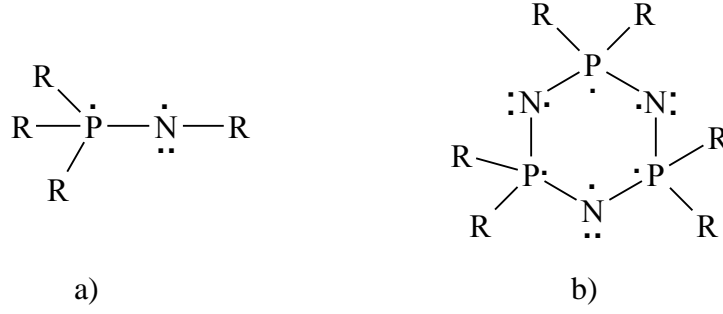
Trimer, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan halkalı sigma bağlı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu, valens elektronlarının dördünü diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır ve bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulur. Her azot atomu, iki valens elektronu diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır, geri kalan elektronların ikisi orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak bulunur ve bir elektron da bağ yapmamış olarak kalır. Fosforda ve azottaki bağ yapmamış elektronlar, etkileşerek halkalı yapıdaki π -bağı meydana gelir.

2.2.1. Azotun Bağlanma Özellikleri

Fosfazenlerde 120° lik bir halka açısı, sp^2 tipindeki bir hibritleşmeyi akla getirir ve çiftlenmemiş bir orbital radyal olarak diktir ve diğer bir elektron fosfor ile π -tipi etkileşmeleri için kullanılır. Azottaki daha geniş bir açı, hibritleşmedeki bir değişimi gösterir. Çünkü, çiftlenmemiş elektronların daha fazla s karakterde olduğu farzedilir. Fosfora bağlı σ -bağları daha fazla sp karakterine sahiptir ve bir elektron, fosfor ile azotun 2pz orbitalinin ekstra etkileşimleri için kalır. Çiftlenmemiş elektronlarını kullanan fosfazenlerdeki azotun hibridizasyon düzenlenmesi, aminlerinkine benzerlik gösterirler.

2.2.2. Fosfor-Azot Bağındaki Anormallikler

Fosfor-azot bağlı bileşiklerin geniş bir sınıfı, dikoordinasyonlu azota bağlı tetrakoordinasyonlu fosforun bulunduğu bir yapı olarak bilinir. Monofosfazenler ve siklotrifosfazenler bu bağlanma düzenlenmeleri ile karakterize edilirler (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: a) Monofosfazen ve b) siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları.

Böyle bileşiklerde, azot üzerinde kalan bir elektron fosfordaki bir elektron ile π -bağını oluşturmak üzere etkileşime girer ve azot üzerinde çiftlenmemiş bir orbitali işgal eden bağ yapmadan kalan elektronları kullanırlar.

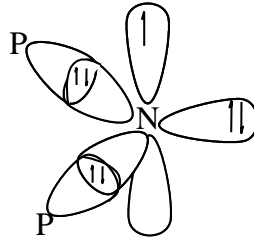
Bileşiklerin bu sınıftaki bazı bağlanma anormalliklerini ele alırsak, şu şekilde sıralayabiliriz;

- Fosfazenin halka ve zincir yapısı şaşırtıcı bir şekilde karardır.
- Fosfazendeki fosfor-azot bağ uzunluğu tek başına kovalent σ -bağları için beklenenden daha kısadır. En kısa iskelet bağ uzunluğu, en fazla elektronegatif ligandların bulunması ile ilgilidir
- Asimetrik bir ligand düzenlenmesi varılmadıkça, genelde halka etrafındaki iskelet bağ uzunlukları birbirine eşittir.
- Siklik ve polifosfazen yapısında bulunan fosfor üzerindeki iskelet bağ açıları yaklaşık 120° 'dir. Azottaki açı değişimi de 120° ile 148.6° arasındadır. Bazı siklik fosfazenler düzlemseldir, bazıları da bükülmüştür. Fakat, bükülmenin varlığı veya yokluğu molekülün kararlığında çok az etki gösterir.
- Özellikle elektron verici ligandlar fosfor atomuna saldırdığı zaman, siklofosfazen iskeletindeki azot atomları, temel koordinasyon mevkisi görevini yapar.

- Delokalizasyonun artmasıyla birlikte oluşan batokromik ultraviyole kaymalarında olduğu gibi, normal olarak organik π -elektron sistemleri ile ilişkili olan spektral etkiler, siklo veya polifosfazenlerde bulunmazlar. Böylece, mono-, siklo-, veya polifosfazenlerdeki fosfor-azot bağı, bir kovalent σ -bağından farklıdır ve organik aromatik bileşiklerin σ - π bağı ailesine benzerlik göstermez.

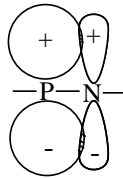
2.2.3. Fosforun 4s veya 4p Modeli

Fosfazenlerin yapıları hakkındaki yaygın görüşe göre; iskelettteki azot atomları, fosfora σ -bağı ile bağlanarak iki orbital ile sp^2 hibritleşmesi yapar, üçüncüsü ise çiftlenmemiş bir orbitaldir ve radyal olarak yönelir. Kalan elektron bir pz orbitalini işgal eder ve bu orbital normal olarak yönelmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Azot üzerindeki elektron dağılımı.

Fosfora saldıran ligandlar yeteri kadar elektronegatif iseler; 3d, 4s ve 4p orbitalleri, azotun 2pz orbitali ile yeterli şekilde etkileşime girebilmek için büzülürler. Fosforun 4p orbitallerinin simetrisi bir $p\pi$ - $p\pi$ bağı oluşumu için kullanılır (Şekil 2.4).

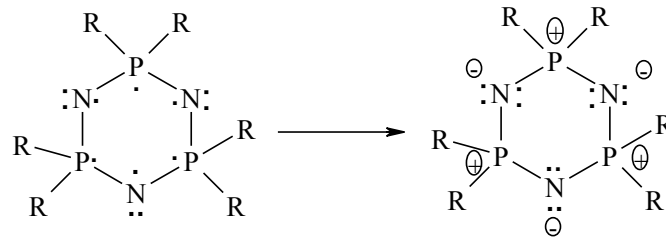


Şekil 2.4: Fosfazenlerdeki fosfor azot arasındaki $p\pi$ - $p\pi$ bağı.

Bu model P-N bağının neden kısa olduğunu açıklar ve P-N bağı kuvveti, ligandın elektronegativitesinin artması ile artar, fakat bu, halka bükülmesinin molekülün kararlılığı üzerine neden çok az etkisi olduğunu açıklamaz ve organik tipli elektron delokalizasyonunun etkilerinin neden gözlenmediğini açıklamaz veya bir P-N bağının bükülmesi için gerekli sınır değerin neden düşük olduğunu açıklamaz. 4p orbitalinin büyüklüğü ve yayılmış olması sebebiyle, spektroskopik ölçümler ve fiziksel testleri algılayamayan bir sistem oluşur, fakat bu yayılmışlık π örtüşmesinin zayıflamasına yol açar ve bağ kuvvetinde azalmaya neden olur.

2.2.4. Zwitterionik Fosfazen Modeli

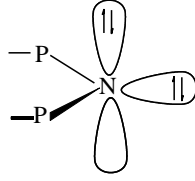
Bir siklotrifosfazen için zwitterionik yapısı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşturulur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Fosfordan azota elektron transferi.

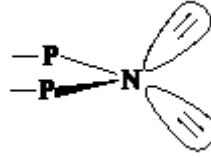
Böyle bir model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının neden kısa olduğunu kesin olarak açıklar ve bu, katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur.

Bununla birlikte, yüksek polar iskelet yapısı, iyonik belirteçlere karşı reaktivitenin yüksek olduğunu gösterir, fakat bu sadece bir varsayımdır ve deneysel gerçekleri içermez. Bundan başka, azota transfer edilen elektron tahminen, halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu pz orbitaline kabul edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi.

Bu çiftlenmemiş ve radyal çiftlenmemiş orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmesiyle olan bir hibritleşme değişimini destekler (Şekil 2.7). Bu tetrahedral düzenlenmeye, P-N-P bağının 109.5° 'ye daralması da eşlik eder. Bu durum, siklik trimerler ve daha yüksek siklik türler için makul olmayan bir durumdur.



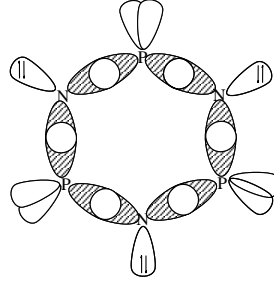
Şekil 2.7: Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar.

2.2.5. $d\pi$ - $p\pi$ Modeli

Fosfazenlerdeki bağlanma için $d\pi$ - $p\pi$ modelinin gelişimi ile ilgili teorinin dayandığı temel tahminler şöyle sıralanabilir:

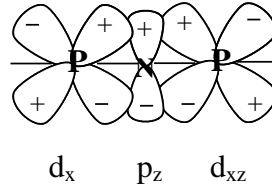
- Atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek gruplara ayrılırlar. Bu gruplarda π orbitallerine, σ orbitallerinden ayrı olarak muamele edilir. Böylece, organik aromatik bileşiklere Hückel Kuralı'nın uygulandığı gibi, π orbitalleri elektron delokalizasyonu için imkan sağlıyorken ve ek moleküler kararlılık sağlıyorken, σ orbitalleri de delokalize olmuş bir çatı gibi şekil alır. Fosfazendeki fosfor-azot bağ uzunluğu tek başına kovalent σ -bağları için beklenenden daha kısadır. En kısa iskelet bağ uzunluğu, en fazla elektronegatif ligandların bulunması ile ilgilidir.

- σ bağ çatısı, fosfor ve azot orbitalerinin örtüşmesi sonucu oluşur. Azottan gelen orbitaller iki tane $2sp^2$ lobudur ve fosfordan gelen orbitaller de iki tane $3sp^3$ lobudur. Fosforun kalan iki tane sp^3 orbitali ligand ile σ bağları oluşturur, oysa azotta kalan sp^2 orbitali çiftlenmemiş elektronlar içerir (Şekil 2.8). sp^3 tetrahedralinin kısmen bükülmesini gerektirir, çünkü fosfordaki halka açısı her zaman 109.5° 'den ziyade 120° 'ye daha yakındır.



Şekil 2.8: Fosfor ve azottaki s,p orbitalerinin örtüşmesi.

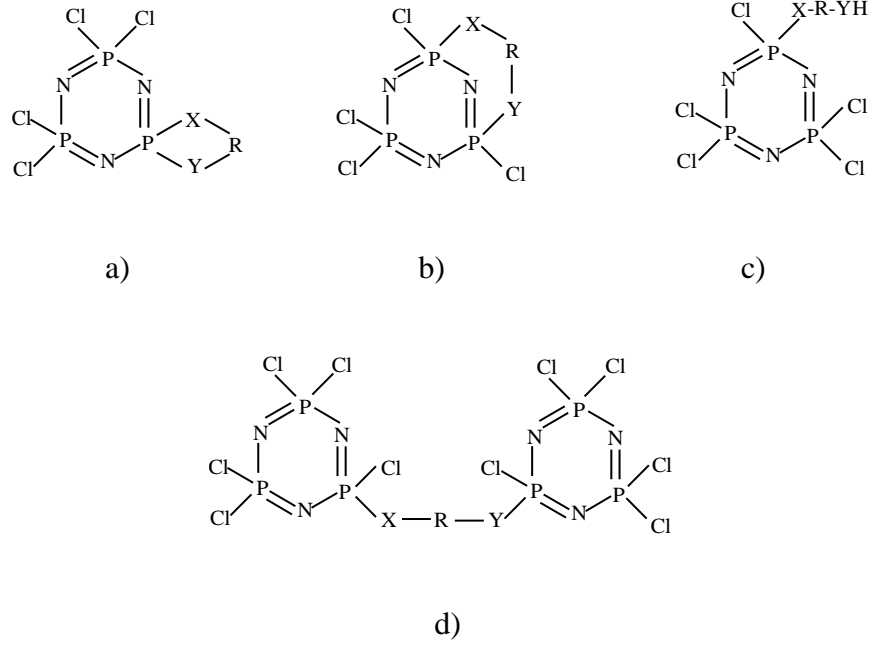
- Fosfor-azot arasındaki π bağları, fosforda 3d seviyesinde kalan değerlik elektronları tarafından gerçekleştirilir. Bir $3d_{xz}$ orbitali ile azotun bir elektronlu p_z orbitalinin örtüşmesi, bir $d\pi-p\pi$ bağı oluşturur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Fosfordaki d_{xz} ve azottaki p_z orbitalerinin örtüşmesi.

Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün (Şekil 2.10) verirler [Allcock, 1963].

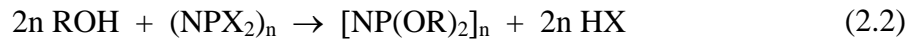
- Spiro: İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır.
- Ansa: İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır.
- Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır.
- Köprülü: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar.



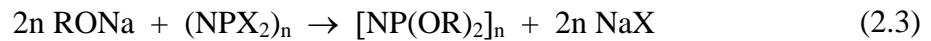
Şekil 2.10: Hekzaklorosiklotrifosfazenin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler a) spiro, b) ansa, c) açık zincir yapısı, d) köprülü.

2.3. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir.



Pratikte, ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol, veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Bu tür reaksiyonlarda eşitlik (2.3)'da gösterildiği gibi sodyum halojenür, reaksiyonda bir ürün olarak oluşur.



Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohalojenürleri tutarak reaksiyon ortamından uzaklaştırabilen bir baz kullanılır. Halojen atomu X; flor, klor veya brom olabilir. Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan biridir.

Reaksiyonlar kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdır ve kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler. Ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Bu nedenle bu türevler, yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi açısından detaylı olarak incelenirler.

Nükleofil olarak sözkonusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin, bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halo fosfazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu da alışılmış bir tekniktir.



Sodyum hidroksit tanecikleri, bir fenolün bir halo siklofosfazen ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı hidrofobik bir çözücüde reaksiyonu yapıldığı zaman kullanılabilir. Sonuçta, trietilamin veya piridin gibi tersiyer bir organik amin, eşitlik (2.5)'de gösterildiği gibi hidrojenklorür tutucusu olarak kullanılır.



2.3.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri

Genel olarak $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Bununla birlikte sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlılık -OR süstitüentinin yapısına bağlıdır.

Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilen beyaz kristal katılardır. Hekzafenoksisiklotrifosfazen, $[NP(OPh)_2]_3$ hidrolize ve sıcaklığa karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış çoğu ariloksifosfazenin karakteristik özelliğidir. Alkoksi türevlerinin çoğu oda sıcaklığında açıkta bırakıldığı zaman oldukça kararlıdır ve floroalkoksifosfazenlerde doğal hidrolize ve ısıya karşı oldukça kararlıdır. Beş üyeli halkalı fosfora atak yaptığı zaman çözücüde hidroliz gerçekleşir, fakat fosfor atomu üzerinde spiro, altı ve yedi üyeli halka sistemi oluşturan türevleri hidrolitik kararlılık gösterir. Hekzametoksisiklotrifosfazen, $[NP(OMe)_2]_3$ suda çözünür [Allcock, 1972].

2.3.2. Nükleofilliğin Süstitüsyona Etkisi

Hekzaklorosiklotrifosfazanlerde klorların yer değiştirmesi dallanmamış alkoksi gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarından daha hızlı meydana gelir. Bununla birlikte eğer stokiyometri doğru seçilirse ve reaksiyon şartları ılımlı olursa kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir. Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir. Halkalı veya polifosfazenlerde fosfor üzerinde süstitüsyon ya geminal ya da non-geminal yolla gerçekleşebilir.

Alkoksi ve ariloksi süstitüsyonun stereokimyası ve deney koşullarının incelenmesi bu reaksiyonların açıklanmasına yardım eder. Klorların yerdeğiştirme mekanizmaları hakkında ilave bilgi, halka üzerinde halihazırda bulunan süstitüentlerin gösterdikleri etkilerden elde edilebilir.

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$ alkolleme reaksiyonlarını incelemiştir. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlar; $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ sırasıyla süstitüsyon kolaylığının azaldığını göstermiştir. Yani fenil grupları bitişikteki fosfor atomlarında süstitüsyon reaksiyonunu geciktirir.

2.3.3. Sübstitüsyona Çözücünün Etkisi

Bu tip sübstitüsyon reaksiyonları için yaygın olarak susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietileter, tetrahidrofur, diokzan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamid, florokarbon ve sübstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir.

Reaksiyon için çözücü seçilirken birkaç önemli husus hesaba katılmalıdır. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için sübstitüsyon reaksiyonunda susuz şartlar sağlanmalıdır. Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofur, diokzan ve dimetilformamid gibi hidrofilik çözücüler ve reaktif olarak kullanılan alkoller kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Baz olarak katı potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanıldığı zaman reaksiyon ksilen, benzen, toluen gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Çünkü reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılır. Suyun reaksiyon ortamından bu şekilde uzaklaştırılması reaksiyonu beklenmedik şekilde etkileyebilir. Bu yüzden benzen içerisinde $N_3P_3Cl_4Ph_2$, fenoksillendiği zaman cis-nongeminal $N_3P_3Cl_2Ph_2(OPh)_2$ izomeri oluşur. Ancak reaksiyon tetrahidrofuranda yapıldığı zaman su tetrahidrofurana azotrop oluşturur ve uzaklaşmaz. Böylece cis ve trans izomerlerin her ikisi de meydana gelir. İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyumalkoksit, ariloksit çözünebildiği fakat sodyum klorürün çözünmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu özelliklere sahiptir.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin, alkoksit ve ariloksit iyonlarını iyonizasyona uğratarak, sübstitüsyon hızını arttıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Genel olarak sübstitüsyonun kolaylığı sistemin şu şekilde değişmesiyle azalır. $100^{\circ}C$ ' den yüksek sıcaklıklarda dimetilformamid > kaynama noktasında diglym > kaynama noktasında tetrahidrofur > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietileter. Bu sıra reaktifte Na^+ iyonunun solvatasyonunun beklenen azalmasıyla yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki dimetil formamid hariç bu ortamların hepsinde reaksiyon ortamı heterojendir.

Böylece reaktif çözünürlüğü etkisi farklılıklar için makul olabilir. Çözücü halojen atomlarının yerdeğiştirme sayısı üzerinde önemli bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir.

Zhivukhin, Tolstoguzov ve Lukashevski potansiyometrik yöntem kullanarak bir kaç farklı çözücüde sodyummetoksit ve heksaklorosiklotrifosfazatrien arasındaki reaksiyonun başlangıç hızını incelemiş ve dimetilformamitdeki başlangıç hızının aseton, diokzan, butanol, diokzan-aseton veya diokzan-metil etil keton karışımlarında olandan çok daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Diğer çözücü sistemlerinde bütün halojen atomlarının yerdeğiştirmesi daha yavaştır [Allcock, 1972].

2.3.4. Sübstitüsyona Kullanılan Bazın Etkisi

Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Yalnızca yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin olduğu reaksiyonlarda bir baz bulunmaz ve hatta bir hidrojen klorür akseptörünün bulunuşu prosesi zorlaştırır. Benzil alkol, $(NPCl_2)_3$ ile diokzanda bir bazın yokluğunda reaksiyona girdiğinde hidroksifosfazan ve benzilchlorürü verir [Allcock, 1972].

Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde zahmetsiz ve hızlıdır, reaksiyonda sodyum klorür oluşur. Bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar, alkol veya fenolün sodyum veya kostik alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür akseptörü olarak sodyum karbonat, piridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum, özellikle spirosiklik fosfazenlerin oluşumu için seçilir.

2.4. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.4.1. IR Spektrumu

Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetrik titreşime veya dönüşmüş bir halka gerilmesi biçimine karşılık gelen 1200-1400 cm^{-1} bölgesindeki kuvvetli banddır. İkincisi ise, 700-950 cm^{-1} bölgesinde bulunan, katılar için olan banddır ve bu bir P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelir. Bu değer siklik trimerler için 885 cm^{-1} 'e yakındır, siklik tetramerler için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} bölgesindedir. Çünkü bu yasaklanmış bir titreşimdir. Yapı yorumlarının çoğunda 1200-1400 cm^{-1} bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler.

Siklik trimerden siklik tetramere kadar olan değişime, genelde karakteristik halka frekansındaki bir artış eşlik eder. Ligand F, Cl, OMe, OEt, OPrⁿ, OBuⁿ, OPh veya amino olduğu zaman, bu özellikle farkedilir.

Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırır. Örneğin, siklik trimerler için 1200 cm^{-1} 'in üzerindeki titreşim frekansı, ligandlar F, Cl, NCS, CF₃ veya OR ise sözkonusudur. Frekansın 1200 cm^{-1} 'in altında olması, Br, Me, Ph, NH₂, NHR veya NR₂ grupları ile mümkündür. Özellikle flor, siklik trimer için yaklaşık 1300 cm^{-1} 'e yakın olan ve tetramer, pentamer ve heksamer için de 1400 cm^{-1} ' in üzerinde çok yüksek bir iskelet titreşim frekansı gösterir. Florun fosfordaki elektronları kuvvetlice çekerek, iskelet bağı üzerinde bir etki meydana getirdiği tahmin edilir. Bu, azottaki çiftlenmemiş elektronların fosfora doğru çekilmesini kolaylaştırır veya fosforun dxz ve dyz orbitallerinin büzülmesiyle, halka düzleminin üzerinde ve altındaki d π -p π oluşumuna yardım eder. Klor, NCS, CF₃ grupları gibi, iskelet grupları da iskelet π bağlanmasını aynı mekanizma ile kuvvetlendirirler; fakat Br, Me, Ph veya amino gibi zayıf elektron çekici veya elektropozitif gruplar karşı etki göstererek iskelet bağlarını zayıflatırlar. Bu serilerdeki alkoksi ve ariloksi gruplarının davranışı şaşırtıcıdır. Floroalkoksi veya fenoksi ligandları için bu sürpriz değildir, fakat metoksi, etoksi, n-propoksi ve n-butoksi ligandları için sonuç beklenilenin tersidir.

2.4.2. Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin tekniğidir. ^{31}P çekirdeği 1/2 spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan gruplarda hidrojen veya flor ($I=1/2$) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlanmasında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar. NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, pozisyonel ve cis-trans izomerlerini, kimyasal kaymalarından ve spin-spin eşleşme verilerinden teşhis etmek mümkündür. İkincisi ise, NMR verilerinin dikkatli bir şekilde yorumu yapılırsa, moleküldeki elektronik düzenlenmeler ve iskelet esnekliği hakkında da bilgi sağlayabilir.

2.4.3. ^{31}P NMR Kaymaları

Fosfazen kimyası alanında sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen türevleri için yapılan ^{31}P NMR incelemelerinde elde edilen kimyasal kayma değerleri yayımlanmıştır. Yayımlanan bu değerlerden bazı bileşikler için seçilmiş değerler Tablo 2.2’de verilmiştir. Tabloda %85’lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağlı kimyasal kaymalar verilmiştir [Allcock, 1972].

Tablo 2.2: Bazı fosfazenler için kimyasal kayma verileri.

Grup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	+20
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_4$	-7.4
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_5$	-17.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_6$	-16.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_7$	-18.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_8$	-18.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_n$	-17.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{FCl}_5$	+23.0
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{BrCl}_5$	+17.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4$	+16.1

Tablo 2.2: Devamı.

PCl ₂	N ₃ P ₃ Br ₃ Cl ₃	+14.0
PCl ₂	N ₃ P ₃ Br ₂ Cl ₂	+13.9
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ NH ₂	+20.4
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NH ₂) ₂	+18.3
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NMe ₂)	+20.5
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NMe ₂) ₂ - <i>non-gem,cis</i>	+21.6
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NMe ₂) ₂ - <i>non-gem,trans</i>	+20.5
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NPCl ₃) ₂ - <i>gem</i>	+17.5
PClPh	(NPClPh) ₃ - <i>cis</i>	+29.4
PClPh	(NPClPh) ₃ - <i>trans</i>	+30.3,+32.7
PCl(OMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OMe)	+16.7
PCl(OEt)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OEt)	+13.6
PCl(OPr ⁱ)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OPr ⁱ)	+12.6
PCl(OCH ₂ CF ₃)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	+16.5
PCl(NH ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NH ₂)	+19.0
PCl(NHMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NHMe)	(+22.2)
PCl(NMe ₂)	[NPCl(NMe ₂)] ₃ - <i>cis</i>	+27.6
PCl(NMe ₂)	[NPCl(NMe ₂)] ₃ - <i>trans</i>	+26.1
PCl(NMe ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NMe ₂)	+22.7
PCl(NMe ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NMe ₂) ₂ - <i>non-gem,cis</i>	+24.9
PCl(NMe ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NMe ₂) ₂ - <i>non-gem,trans</i>	+24.5

2.4.3.1. Proton Kimyasal Kaymaları

Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Böylece, siklik trimerler için bir NMe₂ ligandında bulunan protonlar, $\tau = 7.27$ 'den 7.79'a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer sübstitüentler, NMe₂ protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, cis- ve trans- izomerleri arasındaki farkı gösterebilir.

Fosfazen halka büyüklüğü, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ için 7.20'den, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_7$ için 7.08'e kadar değişen τ değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Tetrametilsilana göre, bazı süstitüentlerin τ değerleri şöyledir; NC_5H_{10} , $\alpha\text{H}(6.8-7.0)$, NHMe , NH protonları (7.3-7.6), OCH_3 (6.29-6.46), OC_2H_5 , $\alpha\text{H}(5.73-6.08)$, OCH_2CF_3 (5.4), OPh (2.8-3.2) ve Ph (2.2-2.7). Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, "parmakizi" teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

2.4.4. Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler $(\text{NPCI}_2)_{3-5}$, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(\text{NPCI}_2)_6$ bileşiği, siklik trimere parçalanır, $(\text{NPCI}_2)_7$ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir ve $(\text{NPCI}_2)_8$ bileşiği de trimer, tetramer ve pentameri vermek üzere parçalanır. $(\text{NPCI}_2)_{6-8}$ gibi daha yüksek siklik türler de, yoğun siklik katyonları verirler. $(\text{NPCI}_2)_{3\text{ve}4}$ için çift-elektron iyonunun bağıl bolluğu, tek-elektron iyonununkinden daha büyüktür. Çift-elektron iyonu, birden daha fazla veya daha az klor atomuna sahip tek-elektron iyonlarından daha fazla bolluğa sahiptir. Bunun açıklanması, σ -bağ sistemindeki sp^2 fosfor orbitallerinin daha etkin bir şekilde örtüşmelerine dayandırılarak yapılmaktadır.

2.5. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

2.5.1. Sıvı Kristal

Bazı fosfazen türevleri, sıvı kristal özelliği gösterdikleri için, hesap makineleri, telefonlar, display saatler, ofis ekipmanları, personel bilgisayarları, minyatür televizyonları, otomobil ön tablosu yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Hekzakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksi siklotrifosfazen [Mizusaki, 1995] maddesi sıvı kristal özelliği gösteren siklofosfazenlere örnek olarak verilebilir.

2.5.2. Tıbbi Uygulama Alanları

Bazı Fosfazen türevlerinin canlı vücudunda tümör oluşumunu önlediği ve tümör hücrelerinin gelişimini durdurucu özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.

1984' de yapılan başka bir çalışmada, spermin köprülü bileşiğe tamamen süstitue olmuş aziridinil bileşiğinin diklorosiklotrifosfazenin spermin ile verdiği köprülü reaksiyonla elde edilen bileşiğin (n=1-4) tümör oluşumunu önlediği ve kümülatif zehirliliği de azaltıcı rol oynadığı gözlenmiştir [Labarre et al., 1984].

2013' de yapılan bir çalışmada spermin türevi siklofosfazen bileşiklerinin gırtlak ve kolon kanserine karşı sitotoksik etkileri incelenmiş ve bazı türevlerinin anlamlı etkileri tespit edilmiştir [Yenilmez Çiftçi, 2013].

İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazenin türevleri çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur [Yıldırım, 2011].

Organ naklinde, yapay organ yapımında ve ameliyatlarda dikiş ipliği olarak uygulamaları: 1995' de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)] fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyouyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [Palma, 1995].

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile Fenol'ün Reaksiyonları

Trimer ile fenolün reaksiyonları ilk olarak Shaw ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [Shaw, 1965]. Tetrahidrofuran içerisinde gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda $N_3P_3Cl_{6-n}(OPh)_n$ ($n=1-6$) değişimlerinin tümü gözlenmiştir.

Değişik çözücülerde ve sıcaklıklarda, Na metali kullanılarak (1:8) mol oranında trimer ile fenolün reaksiyonu incelenmiştir. Tetrahidrofuran içerisinde (-78°C) gerçekleşen reaksiyon verimi ile dioksan içerisinde (11°C) gerçekleşen reaksiyon veriminin aynı olduğu ve baskın olarak tetra süstitüe ürünün oluştuğu rapor edilmiştir. Trimer ile fenolün (1:6) mol oranındaki reaksiyonunda ise yüksek sıcaklıkta daha iyi verim alındığı gözlenmiştir.

Uygun reaksiyon koşulları altında $N_3P_3Cl_{6-n}(OPh)_n$ ($n=1-6$) tüm türevlerinin izole edilebildiği ancak ayırmada karşılaşılan problemlerin diğer çalışmalara göre daha çok olduğu gözlenmiştir. İzole edilen fenoksiklorofosfazen türevlerinin düşük erime noktalı katı veya sıvı olmaları nedeni ile saflaştırma aşamalarında zorluklarla karşılaşıldığı, sadece tri-, $N_3P_3Cl_3(OPh)_3$ ve tetra-, $N_3P_3Cl_2(OPh)_4$ türevlerinin saf olarak izole edilebildiği bildirilmiştir.

Ayrıca bu çalışmada, trimer halkasındaki klor atomlarının fenoksi gruplarıyla non-geminal olarak yerdeğiştirdiği de rapor edilmiştir.

Yapılan başka bir çalışmada beşli fenol süstitüe siklotrifosfazen bileşiği, köprülü fenolftalein türevi elde etmek için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır [Yenilmez Çiftçi, 2013]. Yapılan reaksiyonlar sonucu elde edilen köprülü fenolftalein bileşiğinin floresans özellikleri incelenmiş ve bu bileşiğin floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir.

3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 2-Naftol'ün Reaksiyonları

Trimer ile 2-Naftol'ün reaksiyonları Allcock ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [Allcock, 1995]. Tetrahidrofuran içerisinde ve sodyum hidrür ile gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda $N_3P_3Cl_{6-n}(OPh)_6$ gözlenmiştir. Reaksiyon sonucu tamamen 2-Naftol süstitüe trimer türevi elde edilmiş, kristal sonuçlarına göre bağ uzunlukları ve bağ açıları incelenmiştir.

Bir diğer çalışma ise Chattopadhyay ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [Chattopadhyay, 2005]. Çalışmada trimer ile 2-Naftol'ün reaksiyonları NaH varlığında ve THF çözücülüğünde geri soğutucu altında gerçekleştirilmiş ve oluşan tamamen 2-Naftol süstitüe trimer türevinin fotofiziksel özellikleri incelenmiştir.

Yapılan bir başka çalışmada beşli naftol süstitüe siklotrifosfazen bileşiği dendirmerik reaksiyonlar için hidroksi köprülü hale getirilmiştir [Yeşilot, 2012]. Yapılan reaksiyonlar sonucu elde edilen dendirmerik bileşiğinin floresans özellikleri incelenmiştir. Çalışmalar sonucu, siklofosfazen bileşiğine bağlanan yan grup sayısı ve uzunluğu artıkça gösterdiği floresans özelliğinin arttığı saptanmıştır.

Bir diğer çalışmada ise, trimer ile 4-Hidroksibenzaldehitin reaksiyonundan, mono süstitüe türev elde edilerek, bu türevin 1-Hidroksipiren ile reaksiyonları gerçekleştirilmiş, daha sonra da BODIPY türevleri hazırlanarak, bileşiklerin enerji transferleri incelenmiştir [Çosut, 2014].

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler tablo 4.1'de özetlenmiştir.

Tablo 4.1: Sentez, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Özelliği
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Alfa-Aesar	Sentez için, 98.0 %
4,4'-(9-Fluorenyliden)difenol	Aldrich	Sentez için, 97.0 %
4,4'-(9-Fluorenyliden)dianilin	Aldrich	Sentez için, 99.0 %
Fenol	Merck	Sentez için, ≥ 99 %
2-Naftol	Acros Organics	Sentez için, ≥ 99 %
Sodyum hidrür	Merck	Sentez için, 60 %
Sezyum Karbonat	Acros Organics	Sentez için, ≥ 99 %
1- Hidroksipiren	Acros Organics	Sentez için, ≥ 99 %
Diklormetan	Merck	Sentez için, ≥ 99 %
n-Hekzan	Merck	Sentez için, ≥ 99 %
Etanol	Merck	Sentez için, ≥ 99 %
Etil Asetat	Merck	Sentez için, ≥ 99 %
Tetrahidrofuran	Merck	Sentez için, ≥ 99 %
Silikajel	Merck	0.063-0.200 mm
Silikajel	Merck	0.040- 0.063 mm
Dötero kloroform	Merck	NMR Analizi için, 99.0 %
4-Dimetil Aminopiridin	Merck	Sentez için, ≥ 99 %
Asetonitril	Merck	Sentez için, ≥ 99 %

4.2. Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada sentezi gerçekleştirilen maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan cihazlar Tablo 4.2' de özetlemiştir.

Tablo 4.2: Laboratuvar işlemlerinde kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	GYTE
Erime Noktası Tayin Cihazı	Mettler Toledo FP81HT	GYTE
X-Işını Diffraktometresi	Bruker Smart Apex II Quazar	GYTE

5.DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmalarına önem gösterildi. Reaksiyonlar, ince tabaka kromatografisi ile izlendi ve oluşan ürünler kolon kromatografisi tekniğiyle izole edildi. Daha sonra izole edilen ürünler uygun saflaştırma yöntemleri kullanılarak saflaştırıldı.

Bileşiklerin ^{31}P NMR ölçümlerinde çözücü olarak CDCl_3 ve dış standart olarak %85 H_3PO_4 kullanıldı. ^1H NMR ölçümlerinde ise çözücü olarak CDCl_3 ve iç standart olarak TMS kullanıldı.

5.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Saflaştırılması

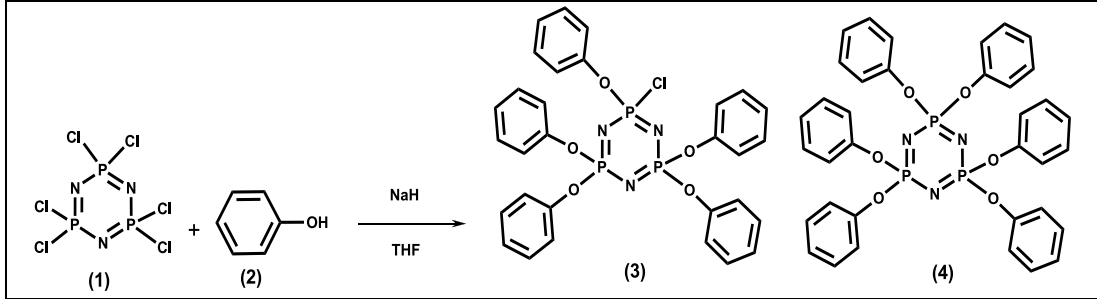
Hekzaklorosiklotrifosfazen, *n*-hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldı.

5.1.2. TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması

Ninhidrin (0.3 g), *n*-bütanol (100mL) ve asetik asitten (5 mL) oluşan çözücü karışımında, oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırılması sonucunda çözülerek hazırlandı.

5.2. Deneyleer

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifofazen ile Fenol'ün Reaksiyonu

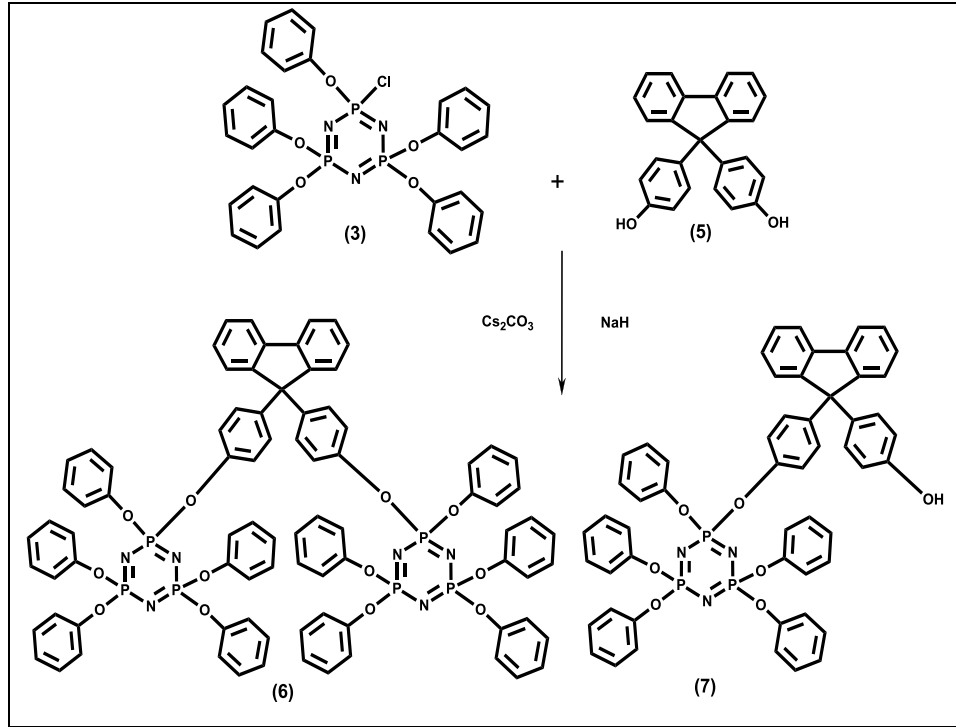


Şekil 5.1: Hekzaklorosiklotrifofazen ile fenol'ün reaksiyonu.

Araştırma sırasında kullanılan 1-kloro-1,3,3,5,5 Pentafenoksisiklotrifofazen (3) Shaw ve arkadaşlarının uyguladığı yöntemle hazırlandı [Shaw, 1965].

Hekzaklorosiklotrifofazen (trimer) (1) (5 gr, 14.36 mmol) 100 mL THF'de argon atmosferinde 500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. NaH (1,9 g, 79 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu ve fenol (2) (7.44 gr, 79 mmol) 100 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek üç gün oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı *n*-hekzan: diklormetan (5:3) silikajel (70-230 mesh, 100 gr) dolgulu kolonda kolonda (2.9, 70 cm) ürün (3) ($R_f=0.36$) ve ürün (4) ($R_f=0.33$) izole edildi. İzole edilen beyaz renkli katı ürün (3) (2.7 g, 4.25 mmol), (e.n: $73-74^{\circ}\text{C}$) %30 verimle, beyaz renkli katı ürün (4) (3.4 g, 5 mmol), (e.n: $94-96^{\circ}\text{C}$) %35 verimle elde edildi.

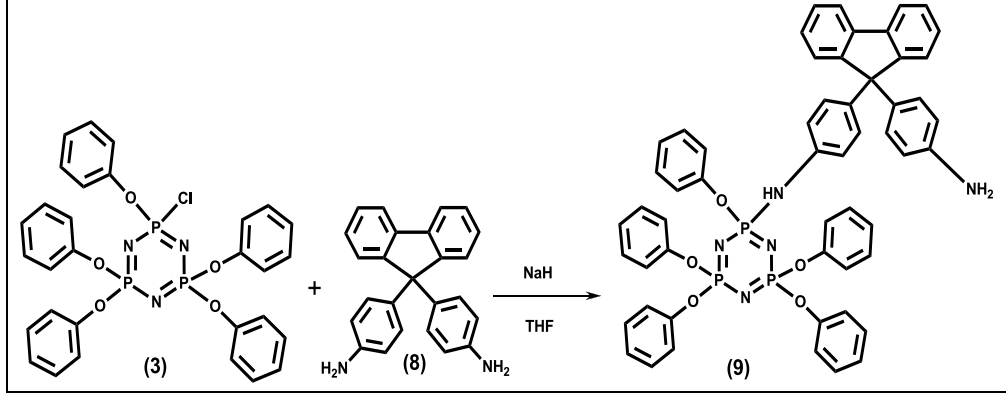
5.2.2. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu



Şekil 5.2: 3 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu.

3 bileşiği (1-koloro-1,3,3,5,5 Pentafenoksiklotrifosfazen) (1.2g, 1.9mmol) 50 mL THF'de, argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Sezyum karbonat (0.62g, 1.9 mmol) ilave edildi. 4,4'-(9-floreniliden)difenol (5) (0.8g, 2.28 mmol) 20 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek beş gün 85°C sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtılarak, mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan sezyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan: THF (2:1) silikajel (70-230 mesh, 150 gr) dolgulu kolonda (2.9, 90 cm) ürün (6) (R_f= 0.7) ve ürün (7) (R_f= 0.54) izole edildi. İzole edilen ürün (6) ethanol-DCM (3:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (6) (1.5 g, 0.97 mmol), (e._n>250 °C), %42, yağimsı ürün (7) (0.8 g, 0.84 mmol) %37 verimle elde edildi.

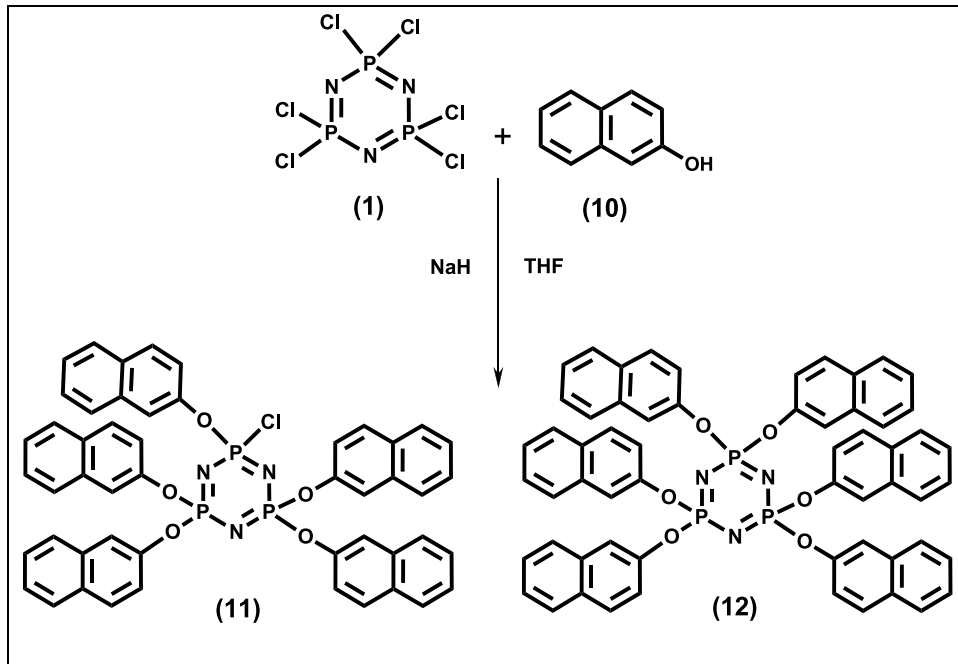
5.2.3. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu



Şekil 5.3: 3 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu.

3 bileşiği (1-koloro-1,3,3,5,5 Pentafenoksisiklotrifosfazen) (1.2g, 1.9mmol) 50 mL THF'de, argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. NaH (0.05g, 1.9 mmol) ilave edildi. 4,4'-(9-floreniliden)dianilin (8) (0.8g, 2.28 mmol) 20 mL THF' deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek beş gün 85°C sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtılarak, mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan sodyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan:THF (1:1) silikajel (230-400 mesh, 150 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (9) ($R_f = 0.3$) izole edildi. İzole edilen ürün (9) *n*-hekzan-DCM (5:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (9) (1.8 g, 1,20 mmol), (e.n. 174°C) %51 verimle elde edildi.

5.2.4. Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2-Naftol'ün Reaksiyonu

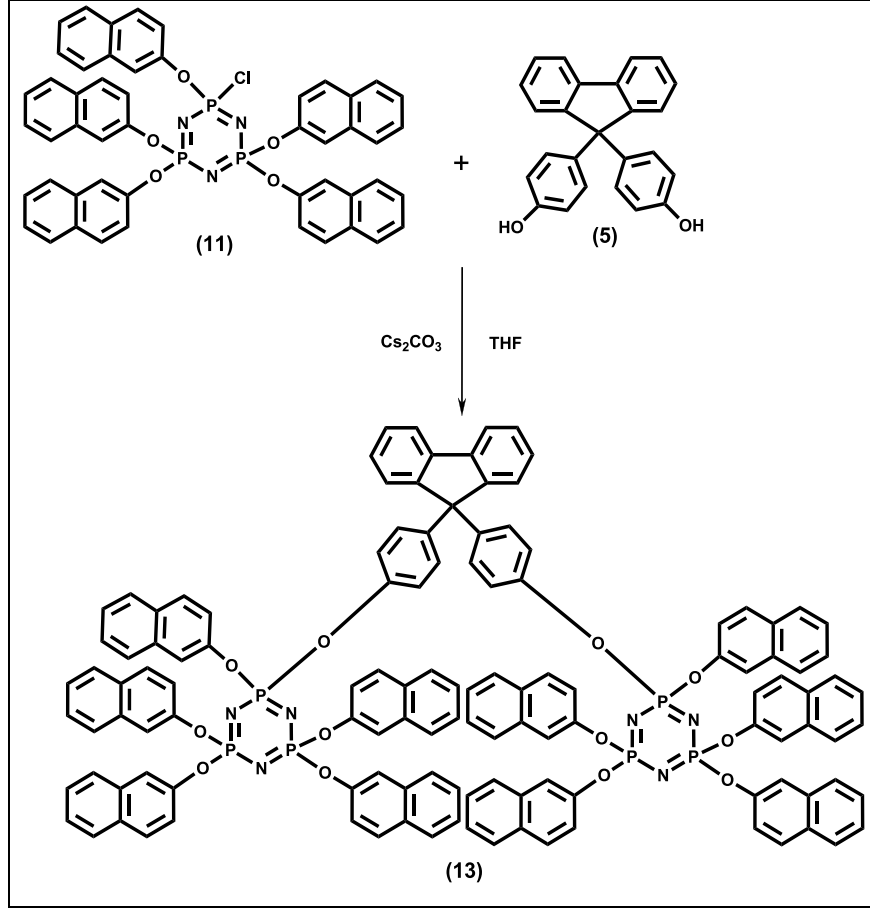


Şekil 5.4: Hekzaklorosiklotrifofazen ile 2-Naftol'ün reaksiyonu.

Çalışma sırasında kullanılan 1-kloro-1,3,3,5,5-Pentanaftoksisiklotrifofazen (11) Allcock ve arkadaşlarının uyguladığı yöntemle hazırlandı [Allcock, 1995].

Hekzaklorosiklotrifofazen (trimer) (1) (3 gr, 8.63 mmol) 100 mL THF'de argon atmosferinde 500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. NaH (2 g, 47.5 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu ve 2-natfol (10) (6.83g, 47.5 mmol) 100 mL THF 'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek üç gün oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan Sodyum klorür tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı DCM:*n*-hekzan (2:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230-400 mesh, 150 g.) dolgulı kolonda (3.5, 90 cm) ürün (11) ($R_f=0.7$) ve ürün (12) ($R_f= 0.6$) izole edildi. İzole edilen yağimsı ürün (11) (2.45 g, 2.8 mmol) %32 ve beyaz katı ürün (12) (5.2 g. 5.2 mmol),(e.n. $131-132^{\circ}\text{C}$) %60 verimle elde edildi.

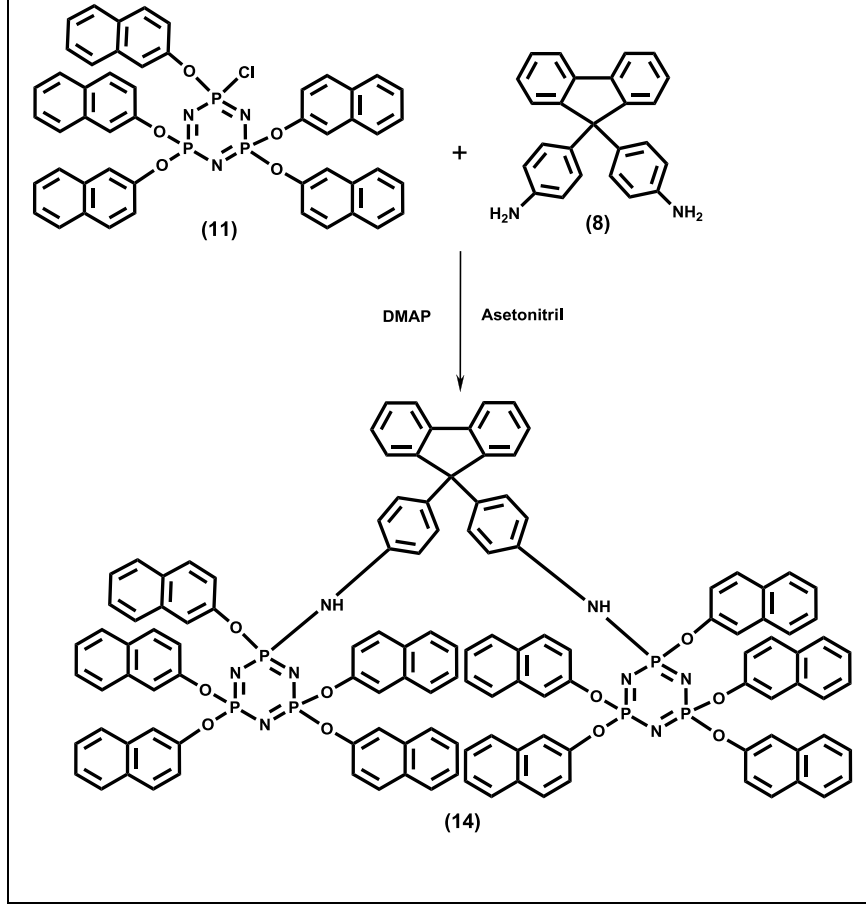
5.2.5. 11 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu



Şekil 5.5: 11 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu.

11 bileşiği (1-koloro-1,3,3,5,5 Pentanaftoksisiklotrifosfazen) (1.2 g, 1.9mmol) 50 mL THF'de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Sezyum karbonat (0.62 g, 1.9 mmol) ilave edildi. 4,4'-(9-floreniliden)difenol (5) (0.8 g, 2.28 mmol) 20 mL THF'eki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek beş gün 85°C sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtılarak mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan Sezyum klorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (THF) döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan:THF (2:1) silikajel (70-230 mesh, 150 g) dolgulu kolonda (2.9, 70 cm) (13) ürün (R_f= 0.57) izole edildi. İzole edilen yağmsı ürün (13) (0.27 g, 0.13 mmol) %44 verimle elde edildi.

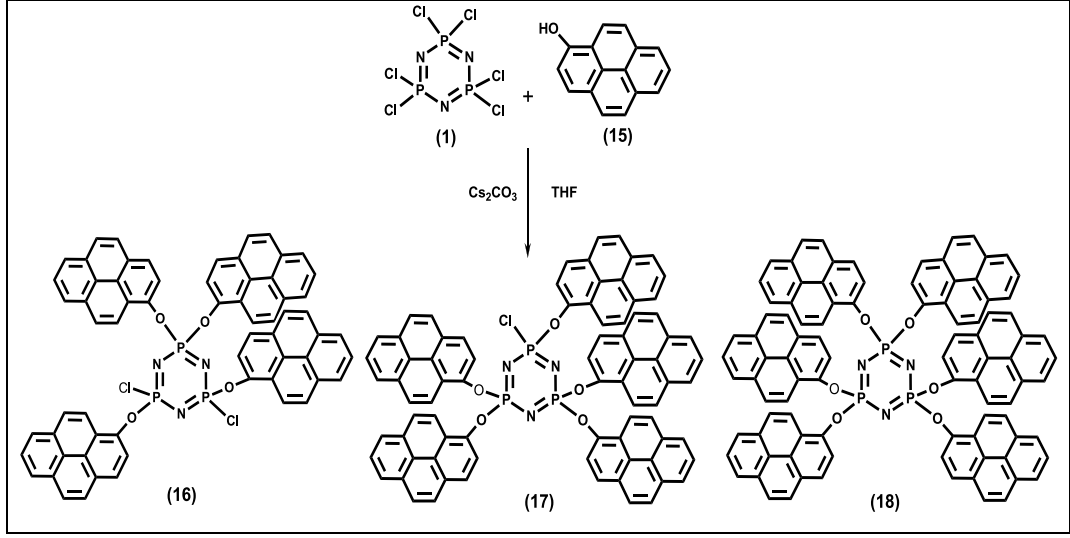
5.2.6. 11 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu



Şekil 5.6: 11 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu.

11 bileşiği (1-koloro-1,3,3,5,5-Pentanaftoksisiklotrifosfazen) (1.2 g, 1.9mmol) 50 mL asetonitril'de argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. DMAP (0.23g, 1.9 mmol) ilave edildi. 4,4'-(9-floreniliden)dianilin (8) (0.8 g, 2.28 mmol) 15 mL THF'eki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek üç gün oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan 4-Dimetil Aminopiridinyum hidroklorür tuzları ayrıldı. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan:DCM (1:1) silikajel (70-230 mesh, 150 gr) dolgulu kolonda (2.9, 70 cm) (14) ürün (R_f= 0.3) izole edildi. İzole edilen beyaz katı ürün (14) (1.8 g, 0.9 mmol) (e.n 165-166°C) %39 verimle elde edildi.

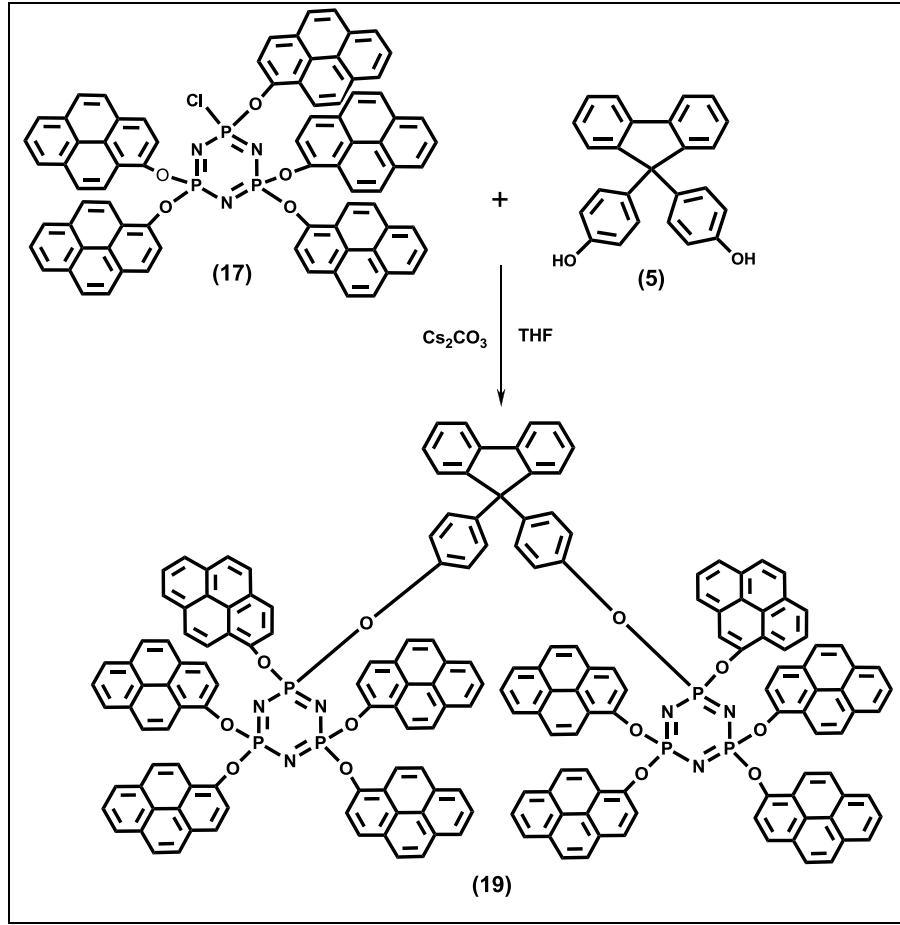
5.2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-Hidroksipiren'in Reaksiyonu



Şekil 5.7: Hekzaklorosiklotrifosfazen ile 1-Hidroksipiren'in reaksiyonu.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (1) (1 gr, 2.8 mmol) 100 mL THF'de argon atmosferinde 500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Sezyum karbonat (4.7 g, 14.4 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı tuz-buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu ve 1-Hidroksipiren (16) (3.14 g, 14.4 mmol) 50 mL THF 'deki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek üç gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan Sezyum klorür tuzları ayrıldı. Çözücü (THF) döner buharlaştırıcıda vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı DCM:*n*-hekzan (1:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (230-400 mesh, 150 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (16) ($R_f=0.5$), ürün (17) ($R_f=0.35$) ve ürün (18) ($R_f=0.2$) izole edildi. İzole edilen yağmsı ürün (16) (0.75 g, 0.7 mmol) %25, beyaz katı ürün (17) (2.5 g, 2 mmol), ($e.n>250^{\circ}\text{C}$), %71, beyaz katı ürün (18) (0.6 g, 0.4 mmol) %25 verimle elde edildi.

5.2.8. 17 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu



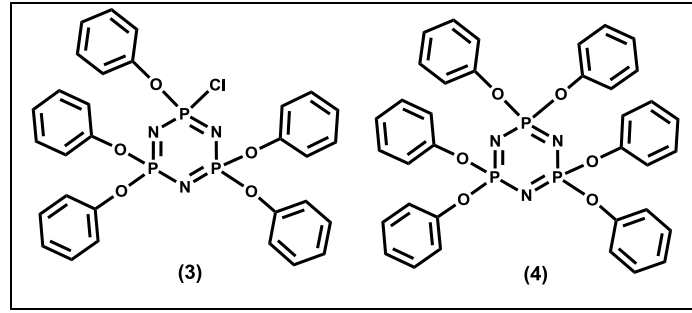
Şekil 5.8: 17 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu.

17 bileşiği (1.2 g, 1.95 mmol) 25 mL THF'de argon atmosferinde 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Sezyum karbonat (0.63 g, 1.95 mmol) ilave edildi. 4,4'-(9-floreniliden)difenol (5) (0.8 g, 2.28 mmol) 15 mL THF'eki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla yarım saat boyunca damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek beş gün oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden (G4) süzülerek oluşan Sezyum klorür tuzları ayrıldı. Reaksiyon karışımı *n*-hekzan:DCM (2:3) silikajel (70-230 mesh, 150 gr) dolgulu kolonda (2.9, 70 cm) (19) ürün (R_f= 0.64) izole edildi. İzole edilen beyaz katı ürün (19) (3 g, 1.1 mmol) (e.n 195-196°C) %55 verimle elde edildi.

5.3. Deneysel Verilerin Değerlendirilmesi

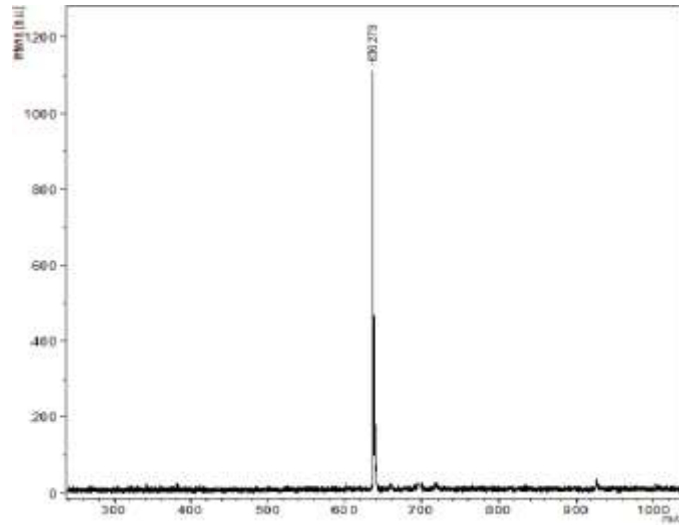
5.3.1. Trimer ile Fenolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (3-4) Yapı Analizi

Trimer ile fenolün reaksiyonu sonucu, 1-kloro-1,3,3,5,5-Pentafenoksisiklotrifosfazen (3) ve 1,1,3,3,5,5-Hekzafenoksisiklotrifosfazen (4) elde edildi. Bu bileşiklerin (3-4) yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



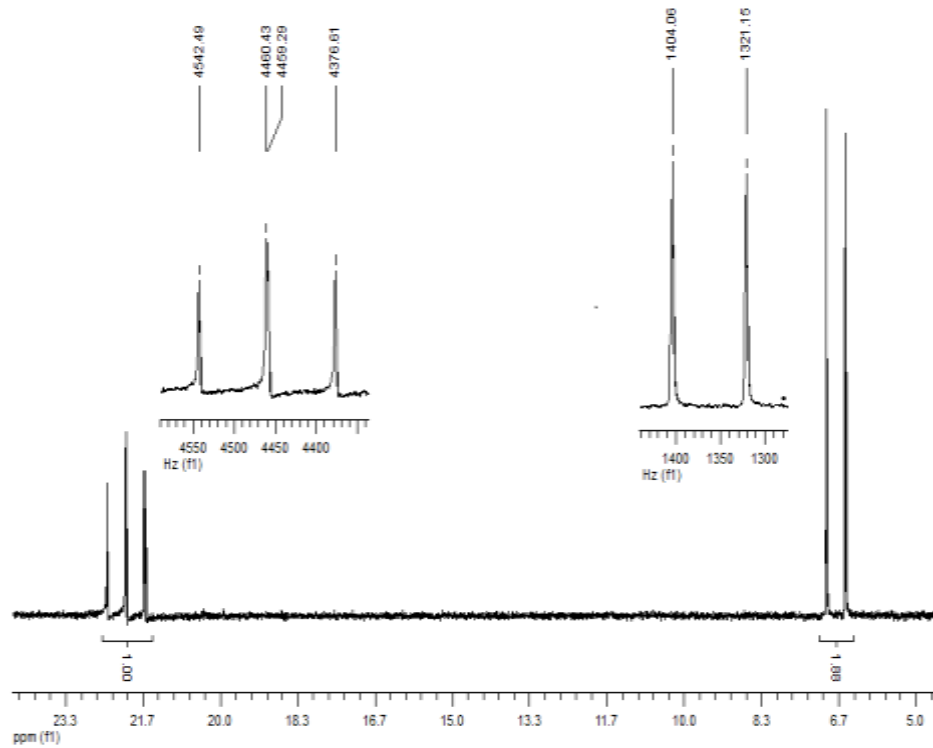
Şekil 5.9: Trimer ile fenolün reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

3 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrometresi incelendiğinde, moleküler iyon piki 636.27 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (635.93) uyum göstermektedir.



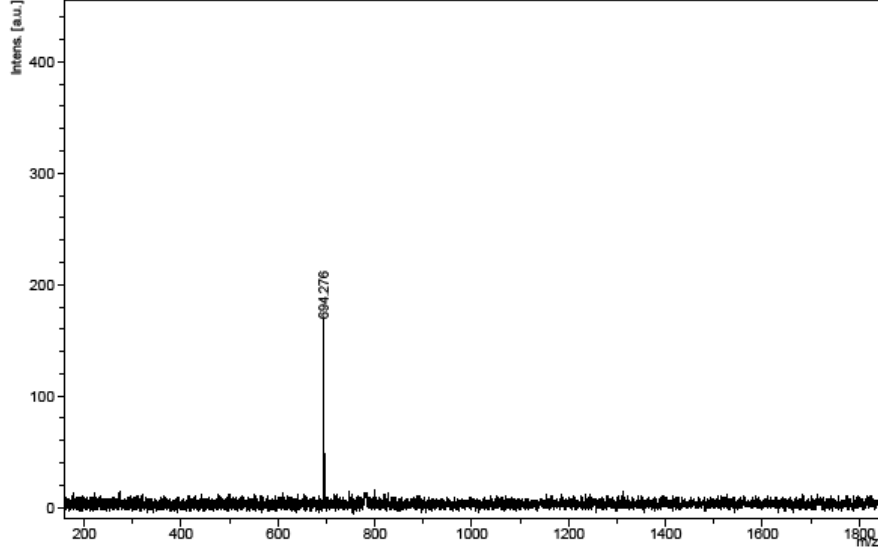
Şekil 5.10: 3 bileşiğinin kütle spektrometresi.

3 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) AX_2 spin sistemindedir. $\delta=22.0$ ppm' de $[\text{POCl}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($J=82.9$ Hz) yarılmıştır. $\delta=7.0$ ppm' de görülen ikili pik ise $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup $[\text{PClO}]$ grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ($J=82.85\text{Hz}$) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.88 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir.



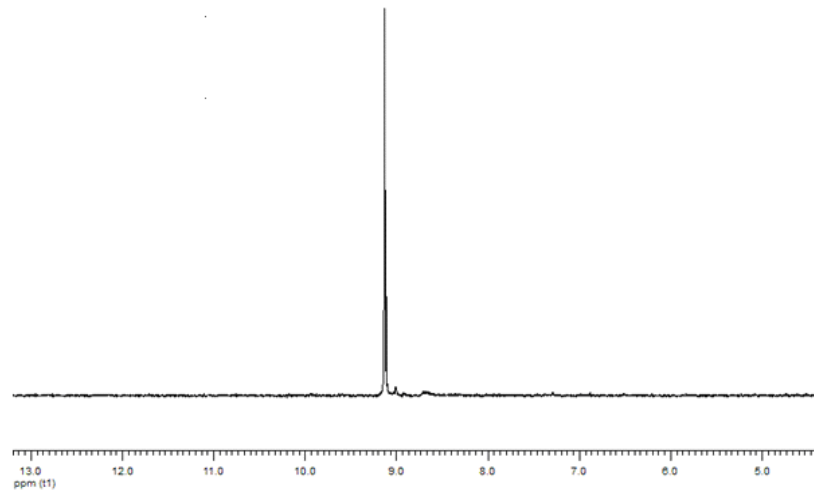
Şekil 5.11: 3 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

4 bileşiminin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 694,27 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (693.58) uyum göstermektedir.



Şekil 5.12: 4 bileşiminin kütle spektrumu.

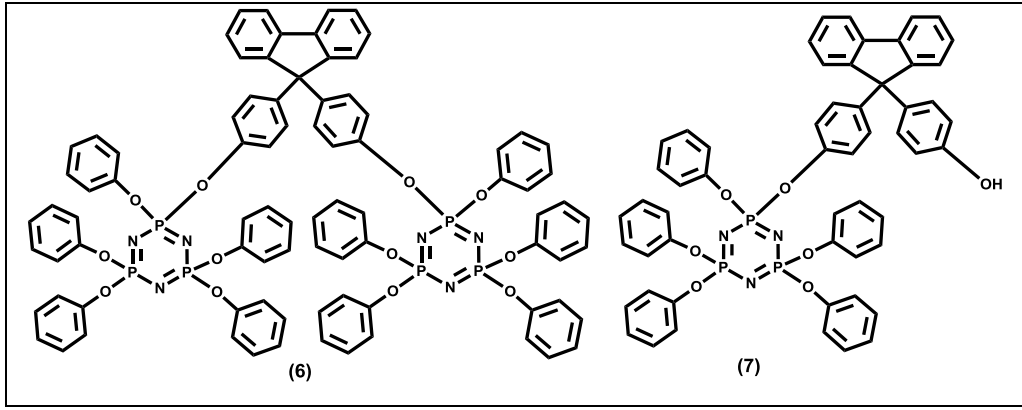
4 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) A_3 spin sistemindedir. $\delta=9.1$ ppm' de $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosforlar rezonansa gelmiştir. Bütün fosforlar eşit kimyasal çevreye sahip olduğu için tek pik şeklinde görülmektedir.



Şekil 5.13: 4 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

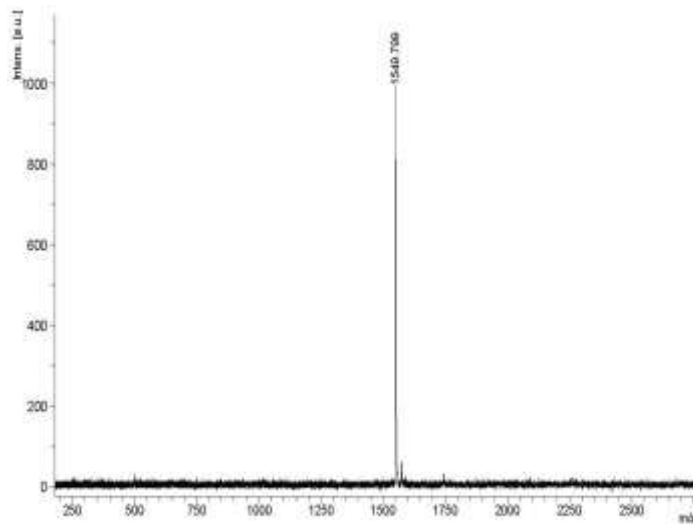
5.3.2. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (6-7) Yapı Analizi

1-koloro-1,3,3,5,5-Pentafenoksisiklotrifosfazen (3) ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu (6-7) bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopu tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Bileşik (6) yapısı tek kristal X ışını kırınımı yöntemiyle de aydınlatıldı.



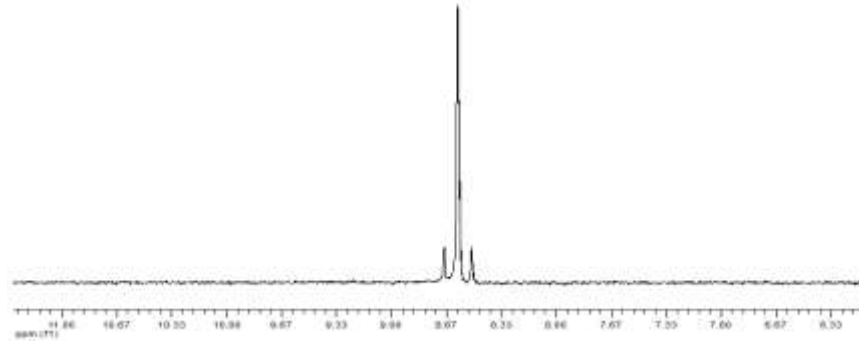
Şekil 5.14: 3 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

6 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektromu incelendiğinde, moleküler iyon piki 1549.79 m/z (%100) olarak görölmektedir ve beklenen değerle (1549.31) uyum göstermektedir.

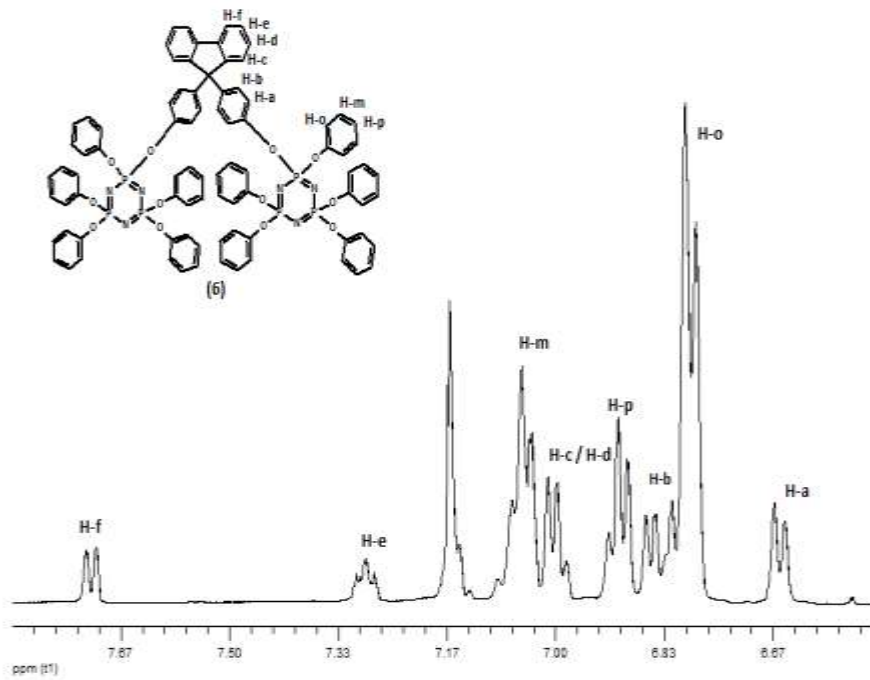


Şekil 5.15: 6 bileşiğinin kütle spektromu.

6 bileşiminin Toluen içinde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, (298°K) AB₂ spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=8.60$ ppm' de üçlü bir pik, fosfor atomlarının kimyasal kaymalarının çok yakın olmasından dolayı farklanmadığını göstermektedir.



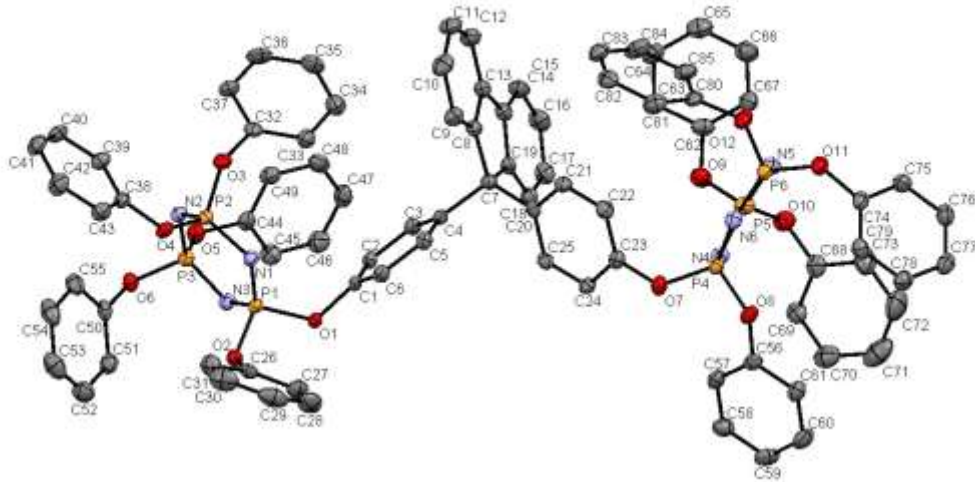
Şekil 5.16: 6 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 5.17: 6 bileşiminin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

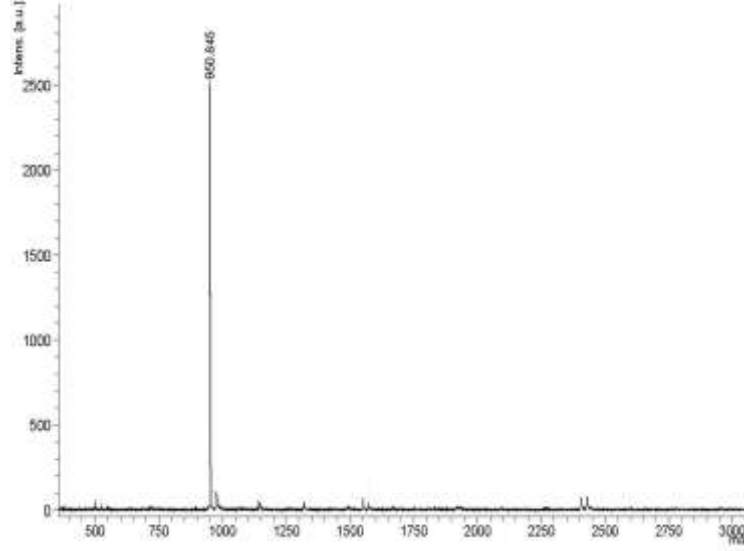
Bileşik 6'nın fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=6.85$ de Ha protonu rezonansa gelmiş olup, komşusundaki bir protondan dolayı ($^3J=7.48$ Hz) ikiye yarılmıştır. Orto pozisyonunda olan Ho protonu $\delta=6.79$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşusundaki meta pozisyonundaki bir protondan dolayı ($^3J=8.32$ Hz) ikiye yarılmıştır. $\delta=6.85$ ppm'de rezonansa gelmiş olan Hb protonu komşusundaki bir protondan dolayı ($^3J=7.62$ Hz) ikiye yarılmıştır. Para pozisyonundaki Hp protonu $\delta=6.90$ ppm' de rezonansa gelmiş, komşu pozisyonunda olan meta ve orto protonlardan dolayı ($^3J=6.84$ Hz) üçe yarılmıştır. Hc protonu $\delta=6.99$ ppm' de rezonansa gelmiş, komşusundaki bir protondan dolayı ikiye yarılmıştır. Hd protonu ile Hc protonu kimyasal kayma değerleri çok yakın olduğundan Hd protonunun rezonansa geldiği değer Hc protonu rezonans değeri ile çakışmıştır. Meta pozisyonundaki Hm protonu $\delta=7.05$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşusundaki iki protondan dolayı ($^3J=7.62$ Hz) üçe yarılmıştır. He protonu $\delta=7.29$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşusundaki iki protondan dolayı ($^3J=7.54$ Hz) üçe yarılmıştır. Hf protonu $\delta=7.71$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşusundaki bir protondan dolayı ($^3J=7.62$ Hz) ikiye yarılmıştır.

6 bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile de incelendi. 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün, beşli fenol süstitue olmuş iki trimer halkasına köprü yapacak şekilde bağlandığı gözlemlendi. Bu da, önerilen yapıyı desteklemektedir.



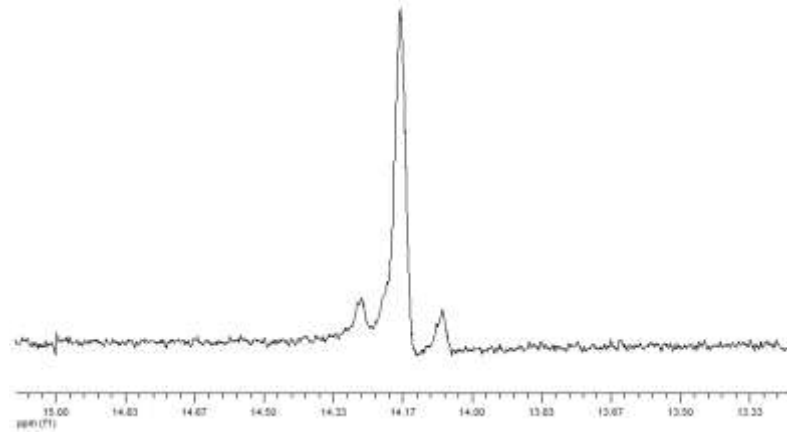
Şekil 5.18: 6 bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı.

7 bileşiminin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 950.84 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (949.86) uyum göstermektedir.

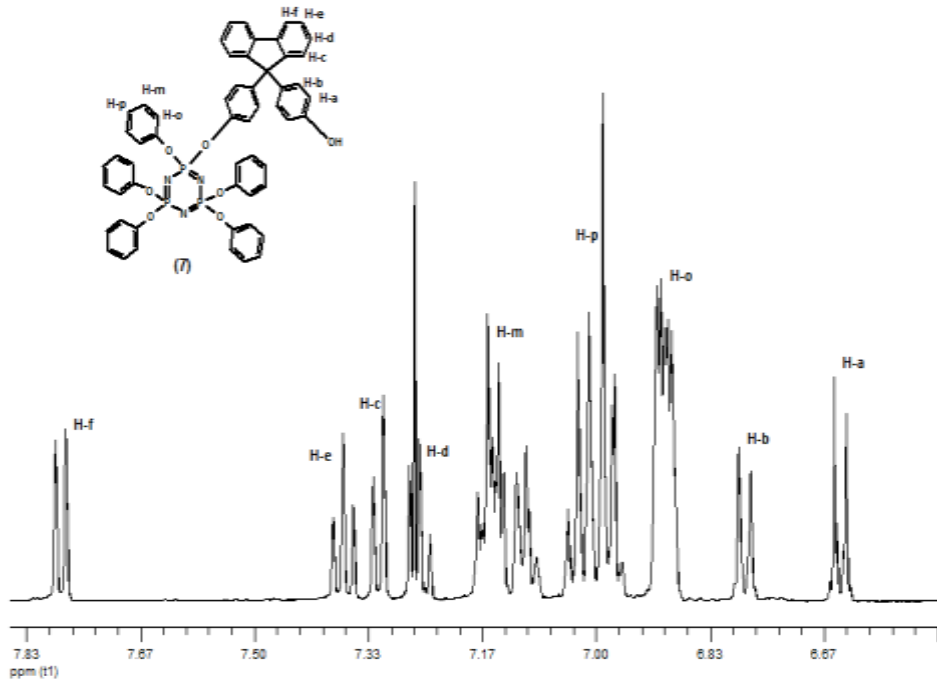


Şekil 5.19: 7 bileşiminin kütle spektrumu.

7 bileşiminin Toluen içinde alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda, (298°K) AB_2 spin sistemi gözlenmektedir. $\delta=14.17$ ppm' de üçlü bir pik, fosfor atomlarının kimyasal kaymalarının çok yakın olmasından dolayı farklanmadığını göstermektedir.



Şekil 5.20: 7 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

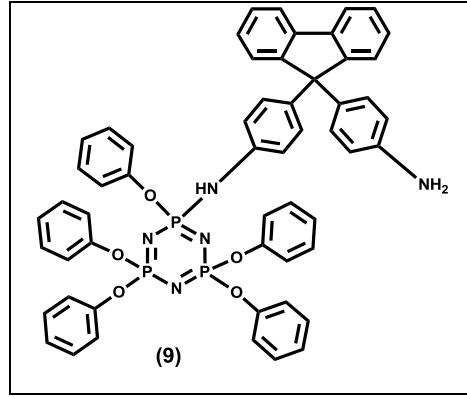


Şekil 5.21: 7 bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

Bileşik 7'nin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=6.64$ de Ha protonu rezonansa gelmiş olup, komşusundaki bir protondan dolayı ($^3J=8.75$ Hz) ikiye yarılmıştır. $\delta=6.78$ ppm'de rezonansa gelmiş olan Hb protonu komşusundaki bir protondan dolayı ($^3J=8.72$ Hz) ikiye yarılmıştır. Orto pozisyonunda olan Ho protonu $\delta=6.92$ ila 6.87 ppm arasında rezonansa gelmiştir. Para pozisyonundaki Hp protonu ise $\delta=6.95$ ila 7.25 ppm arasında rezonansa gelmiştir. Meta pozisyonundaki Hm protonu $\delta=7.10$ ila 7.18 ppm arasında rezonansa gelmiştir. Hd protonu $\delta=7.25$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşu iki protununda dolayı ($^3J=7.45$ Hz) üçe yarılmış, 4 bağ ötesindeki komşu protunundan dolayı ($^4J=1.1$ Hz) pikler çifte yarılmıştır. Hc protonu $\delta=7.31$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşusundaki bir protondan dolayı ($J=7.59$ Hz) ikiye yarılmıştır. He protonu $\delta=7.37$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşu iki protununda dolayı ($^3J=7.50$ Hz) üçe yarılmış, 4 bağ ötesindeki komşu protunundan dolayı ($^4J=1.1$ Hz) pikler çifte yarılmıştır. Hf protonu $\delta=7.78$ ppm'de rezonansa gelmiş, komşusundaki bir protondan dolayı ($^3J=7.58$ Hz) ikiye yarılmıştır.

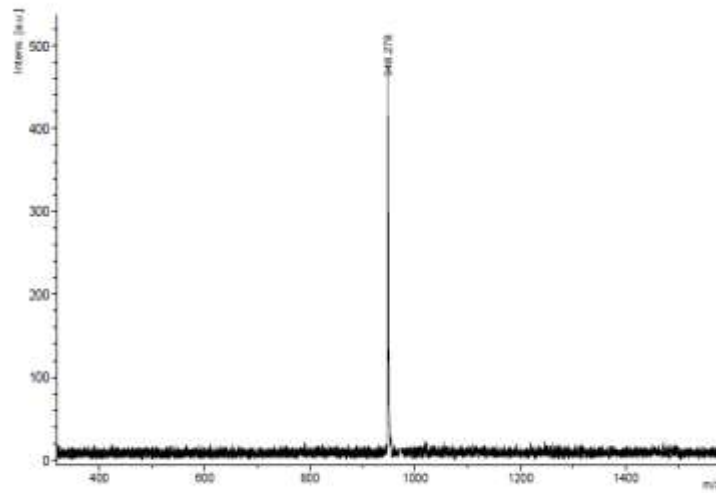
5.3.3. 3 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (9)Yapı Analizi

1-koloro-1,3,3,5,5-Pentafenoksisiklotrifosfazen (3) ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu sonucu bileşik (9) elde edildi. Bu bileşiğin yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopisi ve tek kristal X ışını kırınımı tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

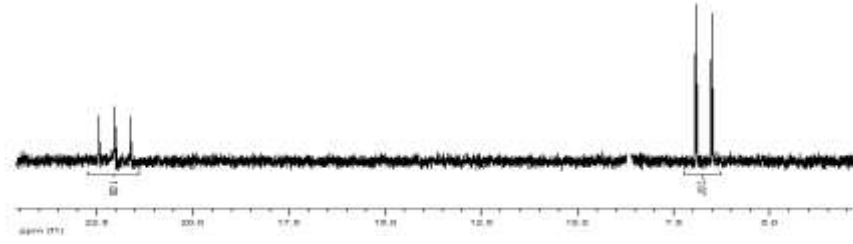


Şekil 5.22: 3 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu sonucu oluşan ürün.

9 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 948.28 m/z (%100) olarak görölmektedir ve beklenen değerle (947.92) uyum göstermektedir.



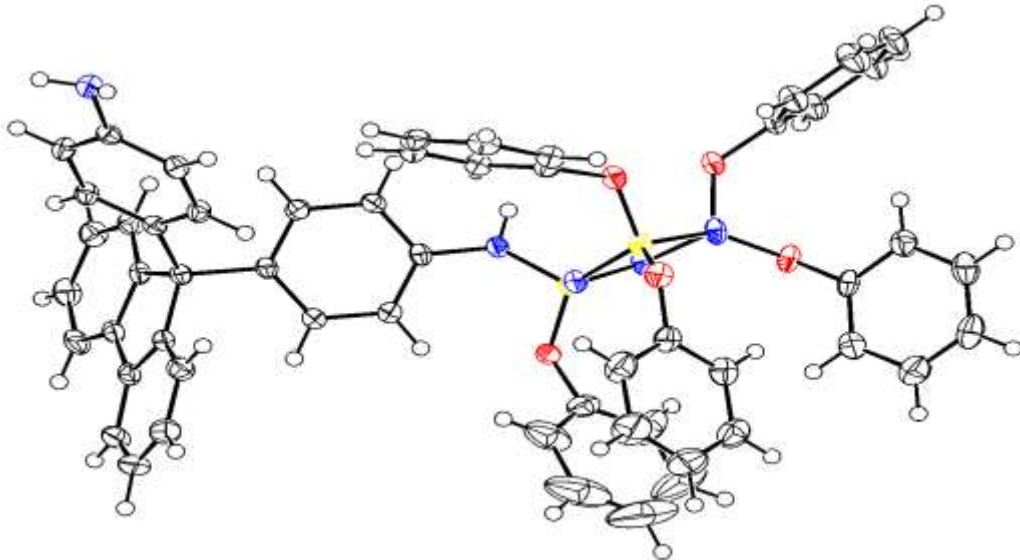
Şekil 5.23: 9 bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil 5.24: 9 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

9 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) AX_2 spin sistemindedir. $\delta=23.0$ ppm' de [PONH] grubunda bulunan fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik [P(OR) $_2$] gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($J=82.23$ Hz) yarılmıştır. $\delta=6.7$ ppm' de görülen ikili pik ise [P(OR) $_2$] gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup [PONH] grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ($J=83.1$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:2.07 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir.

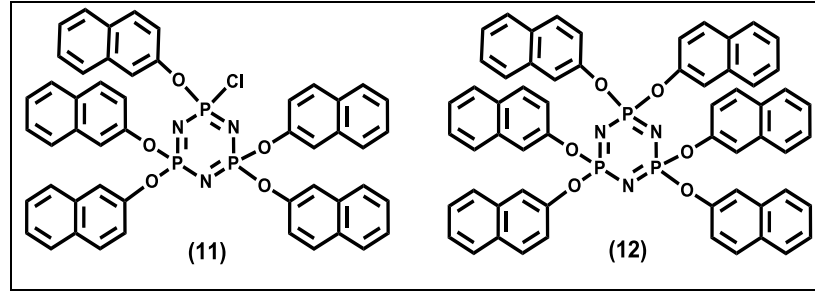
9 bileşiğinin yapısı tek kristal X-ışını kırınım yöntemi ile de incelendi. 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in, beşli fenol süstüte olmuş bir trimer halkasına açık zincir bağlandığı gözlemlendi. Bu da, önerilen yapıyı desteklemektedir.



Şekil 5.25: 9 bileşiğinin tek kristal X-ışını kırınımı ile çözülmüş yapısı.

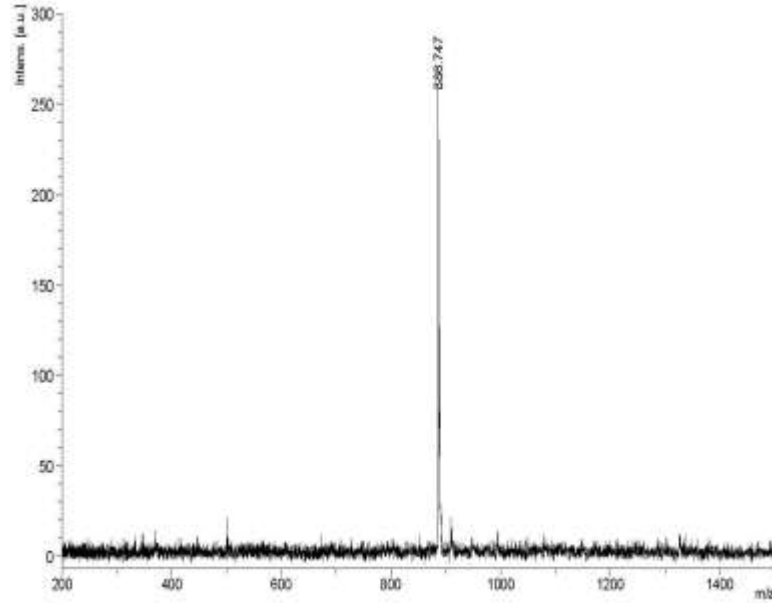
5.3.4. Trimer ile 2-Naftol ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (11-12) Yapı Analizi

Trimer ile 2-Naftol reaksiyonu sonucu, 1-kloro-1,3,3,5,5-pentanaftoksisiklotrifosfazen (11) ve 1,1,3,3,5,5-hekzanaftoksisiklotrifosfazen (12) elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



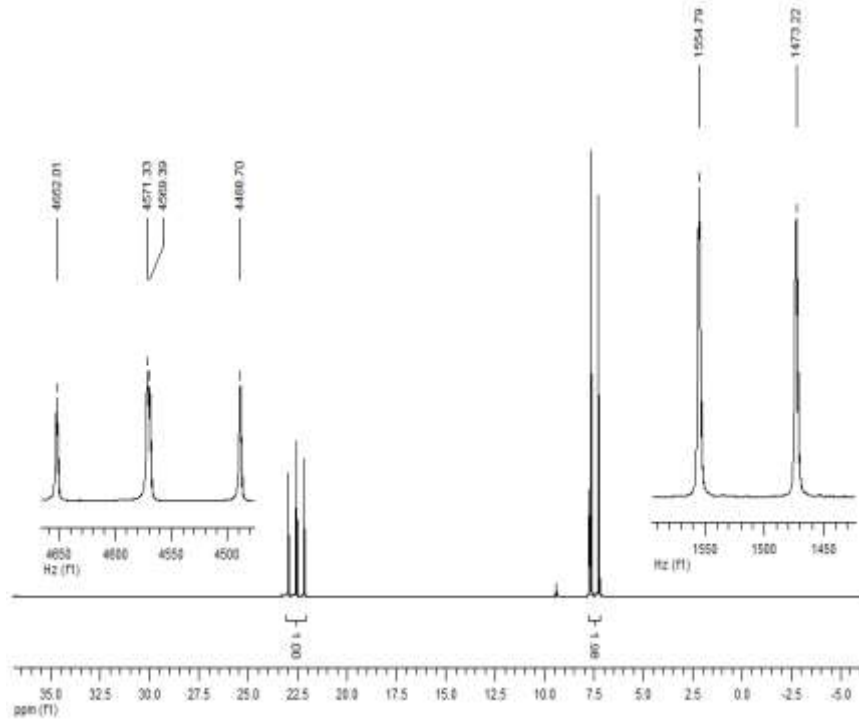
Şekil 5.26: Trimer ile 2-Naftol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

11 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 886.74 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (886.23) uyum göstermektedir.

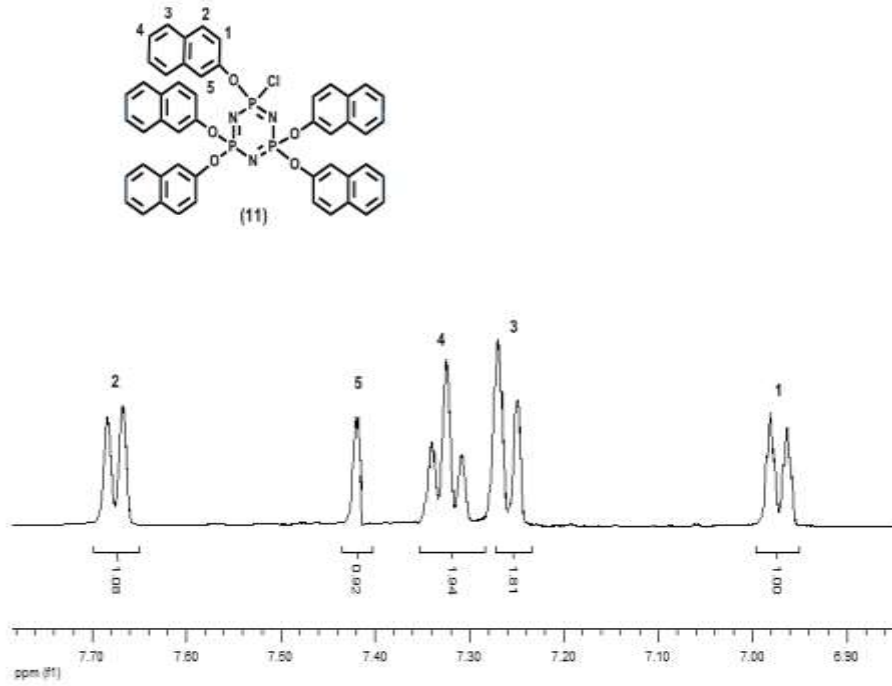


Şekil 5.27: 11 bileşiğinin kütle spektrumu.

11 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) AX_2 spin sistemindedir. $\delta=23.0$ ppm' de $[\text{POCl}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($J=82.23$ Hz) yarılmıştır. $\delta=7.7$ ppm' de görülen ikili pik ise $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup $[\text{POCl}]$ grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ($J=81.6$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.98 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir.



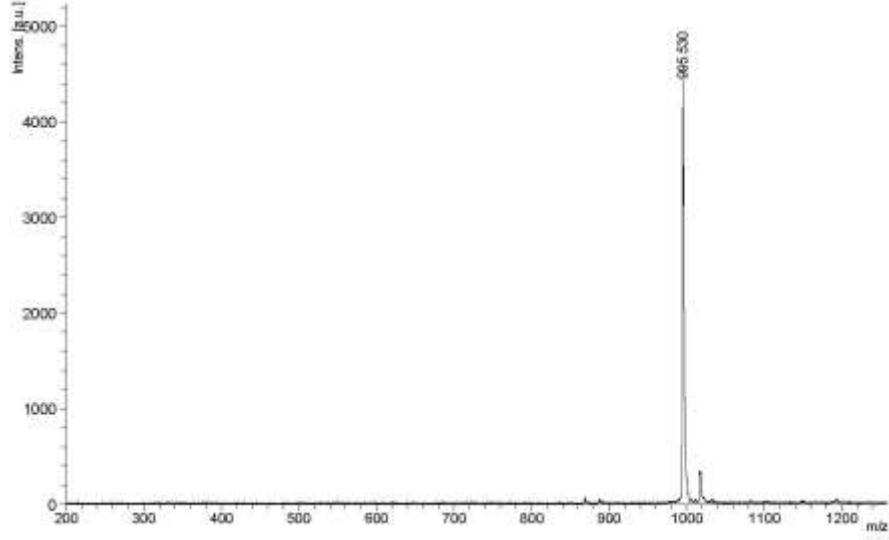
Şekil 5.28: 11 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.



Şekil 5.29: 11 bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu.

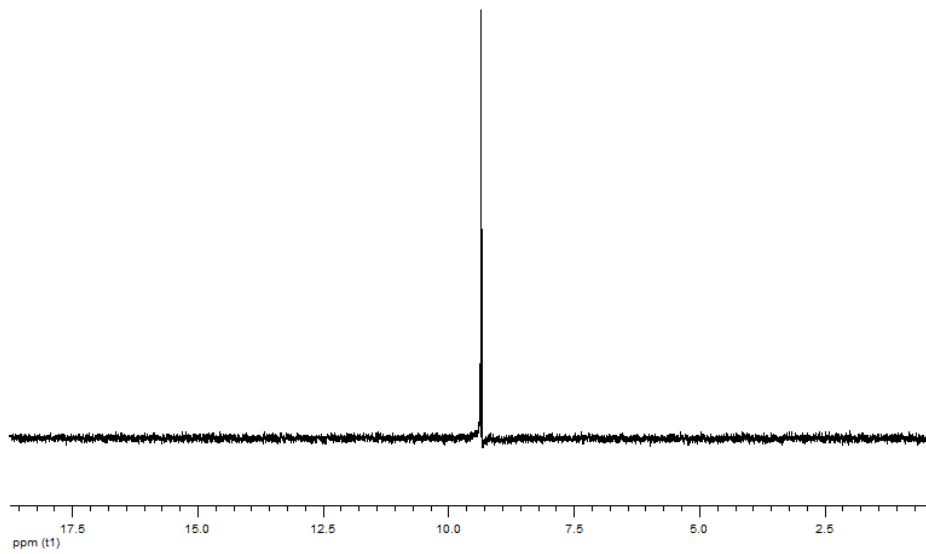
Bileşik 11'in fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=6.89$ ppm' de rezonansa gelmiş olan pik 1 numaralı protona ait olup, komşu karbondan bulunan protonlardan dolayı ($^3J=8.78$ Hz) ikiye yarılmıştır. $\delta=7.26$ ppm' de rezonansa gelmiş olan pik, 3 numaralı protona ait olup, komşu karbondan bulunan protonlardan dolayı ($^3J=7.51$ Hz) ikiye yarılmıştır. $\delta=7.32$ ppm' de rezonansa gelmiş olan pik 4 numaralı protona ait olup, komşu karbondan bulunan iki protondan dolayı ($^3J=7.42$ Hz) üçe yarılmıştır. $\delta=7.40$ ppm' de rezonansa gelmiş olan pik ise 5 numaralı protona ait olup komşu karbonunda proton bulunmadığından dolayı singlet pik şeklinde görülmektedir. $\delta=7.67$ ppm' de rezonansa gelmiş olan pik, 2 numaralı protona ait olup, komşu karbondan bulunan protonlardan dolayı ($^3J=8.28$ Hz) ikiye yarılmıştır. İntegral değerleri sırasıyla 1:1.81:1.94:0.92:1.08 olup 1:2:2:1:1 protona karşılık gelmektedir.

12 bileşiminin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 995,53 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (993.94) uyum göstermektedir.



Şekil 5.30: 12 bileşiminin kütle spektrumu.

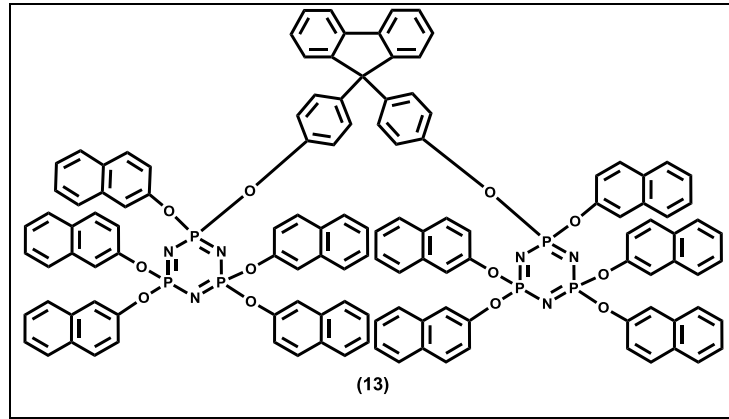
12 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298 $^{\circ}\text{K}$) A_3 spin sistemindedir. $\delta=9.4$ ppm' de $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosforlar rezonansa gelmiştir. Bütün fosforlar eşit kimyasal çevreye sahip olduğu için tekli pik şeklinde yarılmıştır.



Şekil 5.31: 12 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

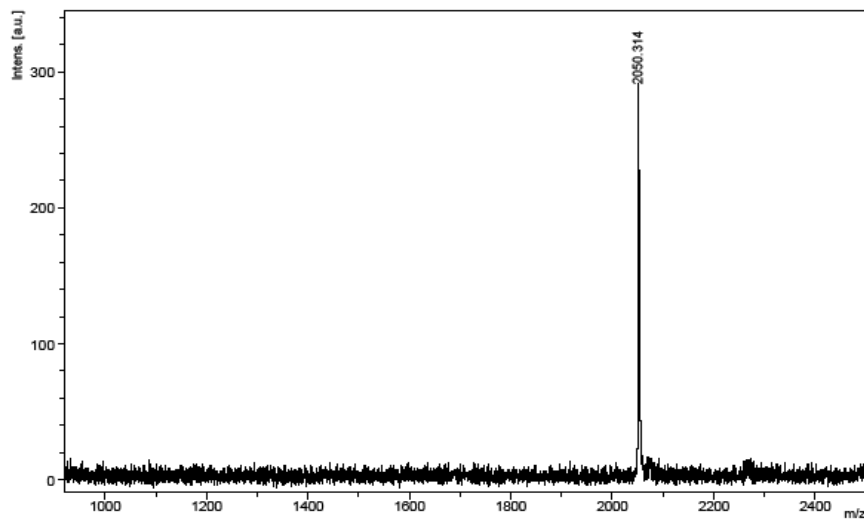
5.3.5. 11 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (13) Yapı Analizi

1-koloro-1,3,3,5,5-Pentanaftoksisiklotrifosfazen (11) ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu (13) bileşiği elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



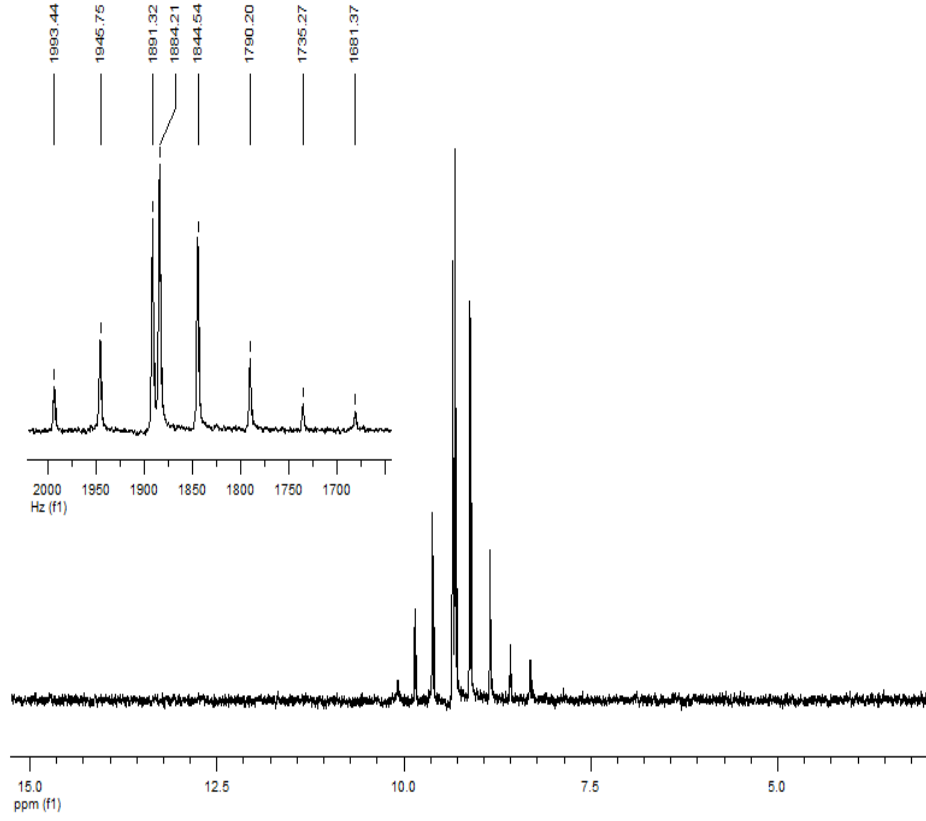
Şekil 5.32: 11 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu oluşan ürünü.

13 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 2050.31 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (2049.9) uyum göstermektedir.



Şekil 5.33: 13 bileşiğinin kütle spektrumu.

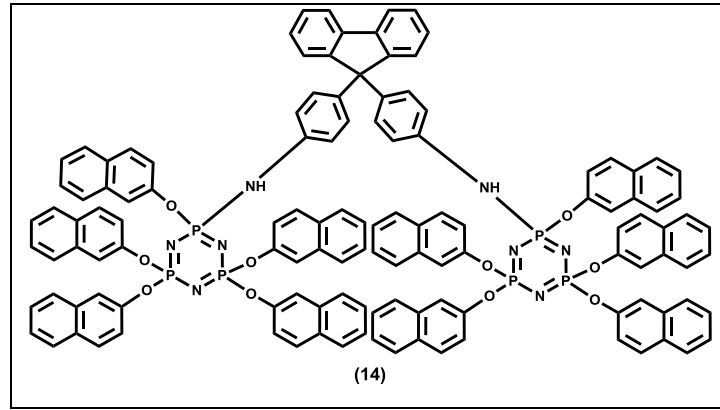
13 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) A_2B spin sistemindedir. A_2B spin sistemine göre $\delta_A = 9.74$ ppm , $\delta_B = 8.85$ ppm 'dir. $J_{AB} = 88.43$ Hz 'dir.



Şekil 5.34: 13 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

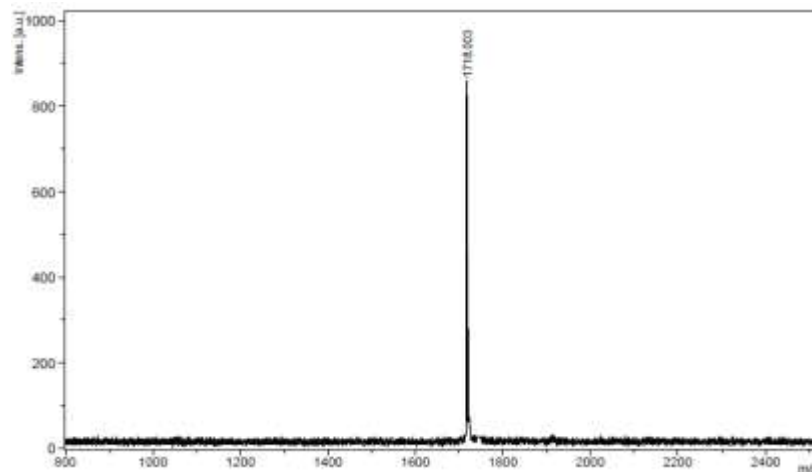
5.3.6. 11 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (14) Yapı Analizi

1-koloro-1,3,3,5,5-Pentanaftoksisiklotrifosfazen (11) ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu sonucu (14) bileşiği elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



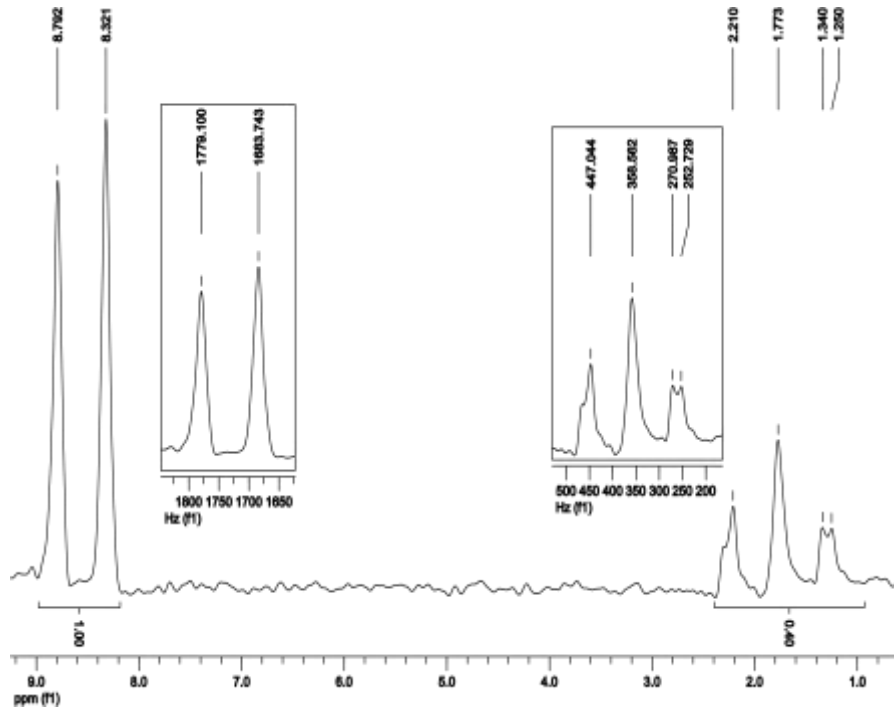
Şekil 5.35: 11 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'in reaksiyonu sonucu oluşan ürün.

14 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki moleküler iyon piki 1718.003 m/z (%100) olarak görölmektedir, beklenen değer (2047.99)'dir. Buna göre molekülden 3 naftol ayrılarak, 2 potasyum ve 1 sodyum bağlanmıştır (1718), buna göre moleküler iyon piki uyum göstermektedir.



Şekil 5.36: 14 bileşiğinin kütle spektrumu.

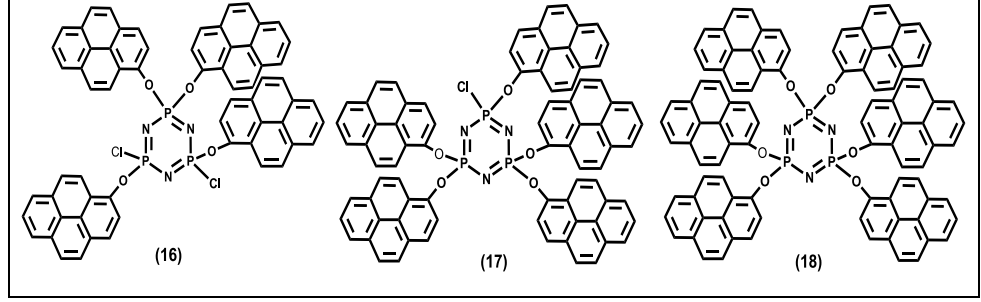
14 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) A_2X spin sistemindedir. $\delta=8.6$ ppm' de görülen ikili pik $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup $[\text{PO}(\text{NH})]$ grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}}=96.26$ Hz) yarılmıştır. $\delta=1.7$ ppm' de $[\text{PO}(\text{NH})]$ grubunda bulunan fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}}=96.26$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.40 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir.



Şekil 5.37: 14 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

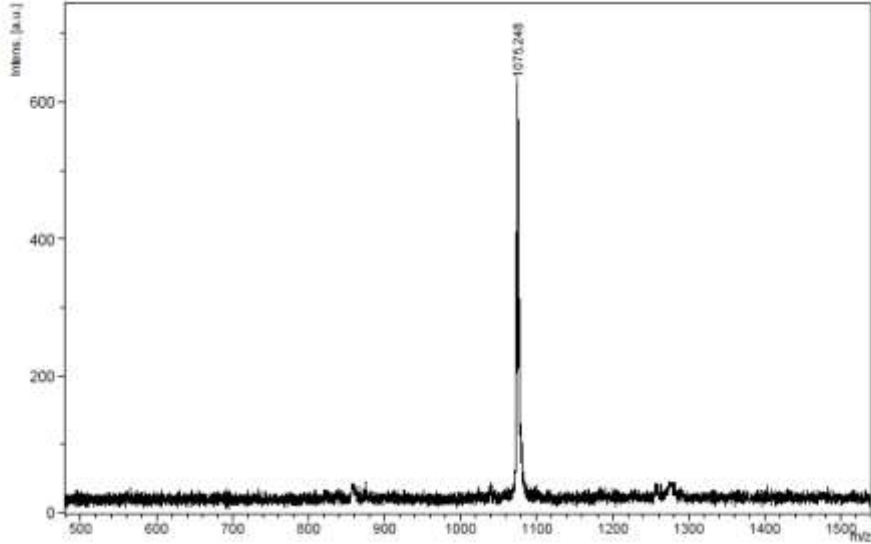
5.3.7. Trimer ile 1-Hidroksipirenin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (16-17-18) Yapı Analizi

Trimer ile 1-Hidroksipiren reaksiyonu sonucu, (16), (17) ve (18) numaralı bileşikler elde edildi. Bu bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopisi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

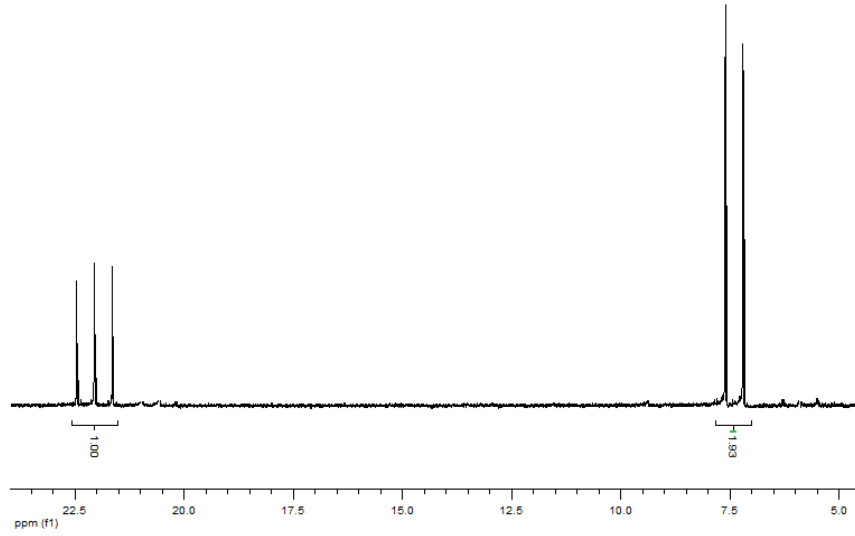


Şekil 5.38: Trimer ile 1-Hidroksipirenin reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

16 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 1075.248 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (1074.85) uyum göstermektedir.



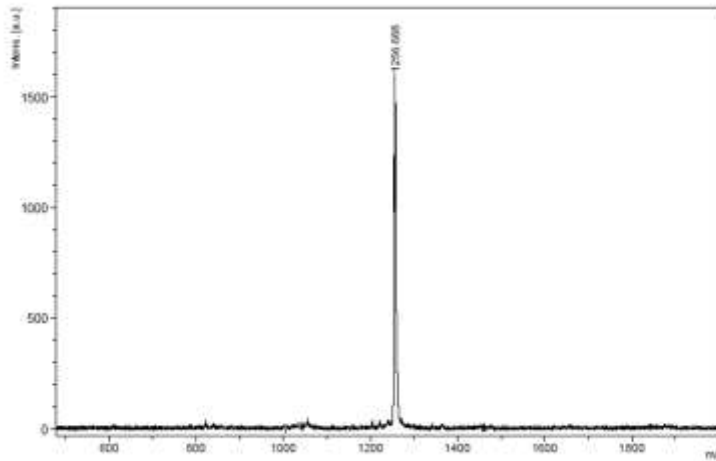
Şekil 5.39: 16 bileşiğinin kütle spektrumu.



Şekil 5.40: 16 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

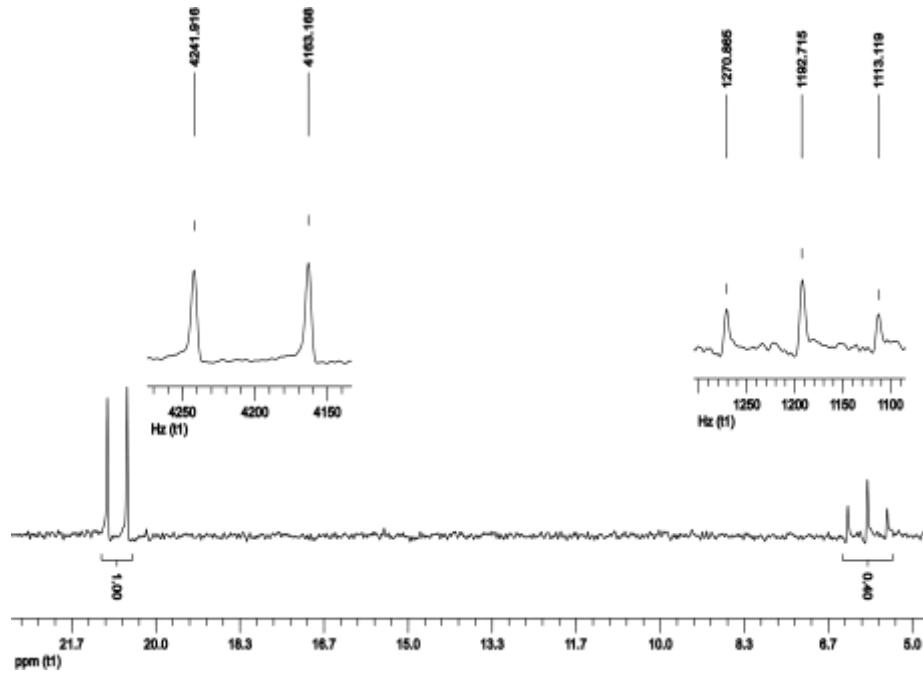
16 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) AX_2 spin sistemindedir. $\delta=7.4$ ppm' de $[\text{POCl}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{PO}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı ikiye ($J=82.97$ Hz) yarılmıştır. $\delta=22.1$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{PO}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait olup $[\text{POCl}]$ grubunda bulunan fosfor atomundan dolayı üçe ($J=82.24$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:1.93 olup 1:2 fosfora karşılık gelmektedir.

17 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 1256.688 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (1256.64) uyum göstermektedir.



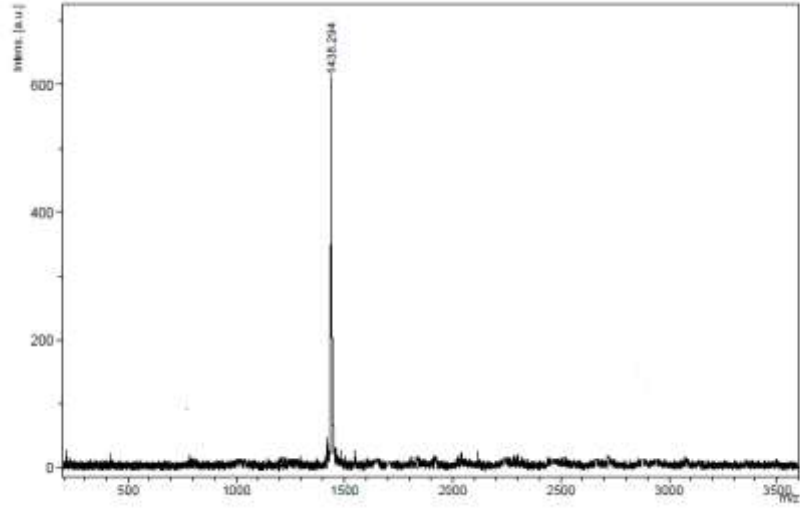
Şekil 5.41: 17 bileşiğinin kütle spektrumu.

17 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298 $^{\circ}\text{K}$) A_2X spin sistemindedir. $\delta=20.8$ ppm' de $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik görülmektedir ve bu pik $[\text{P}(\text{OCl})]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2\text{J}_{\text{PNP}}=78.69$ Hz) yarılmıştır. $\delta= 5.9$ ppm' de görülen üçlü pik ise $[\text{P}(\text{OCl})]$ grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2\text{J}_{\text{PNP}}=78.69$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri 1:0.40 olup 2:1 fosfora karşılık gelmektedir.



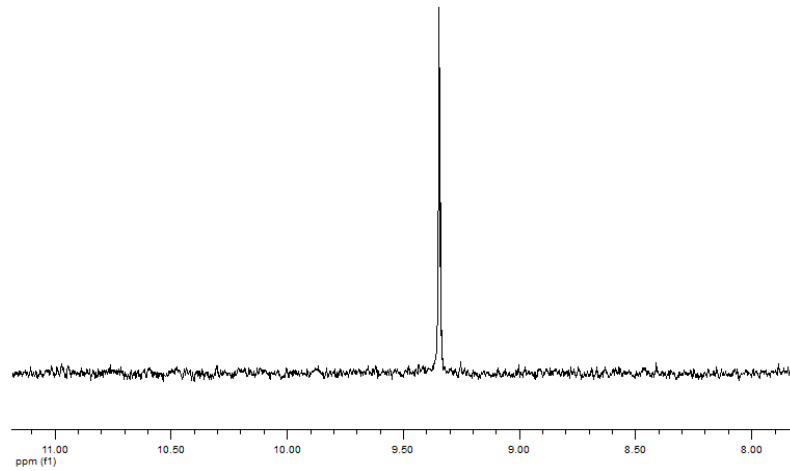
Şekil 5.42: 17 bileşiminin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

18 bileşiminin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 1438.294 m/z (%100) olarak görülmektedir ve beklenen değerle (1438.44) uyum göstermektedir.



Şekil 5.43: 18 bileşiğinin kütle spektrumu.

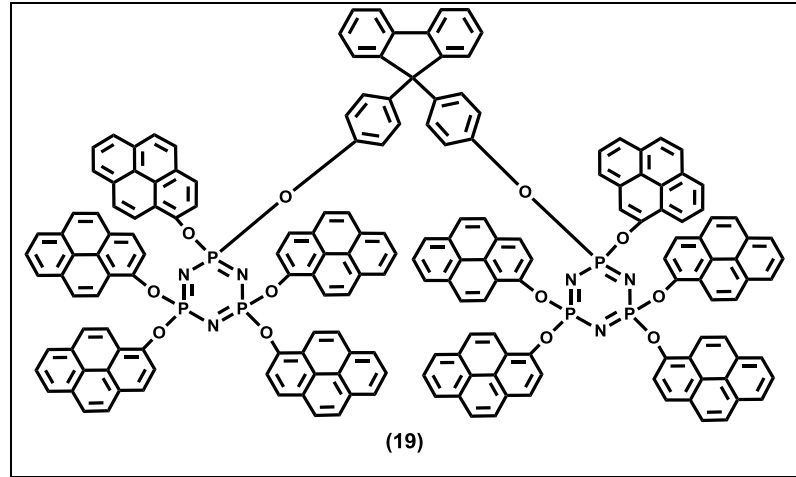
18 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298 $^{\circ}\text{K}$) A_3 spin sistemindedir. $\delta=9.4$ ppm' de $[\text{P}(\text{OR})_2]$ gruplarındaki fosforlar rezonansa gelmiştir. Bütün fosforlar eşit kimyasal çevreye sahip olduğu için tek pik şeklinde görülmektedir.



Şekil 5.44: 18 bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

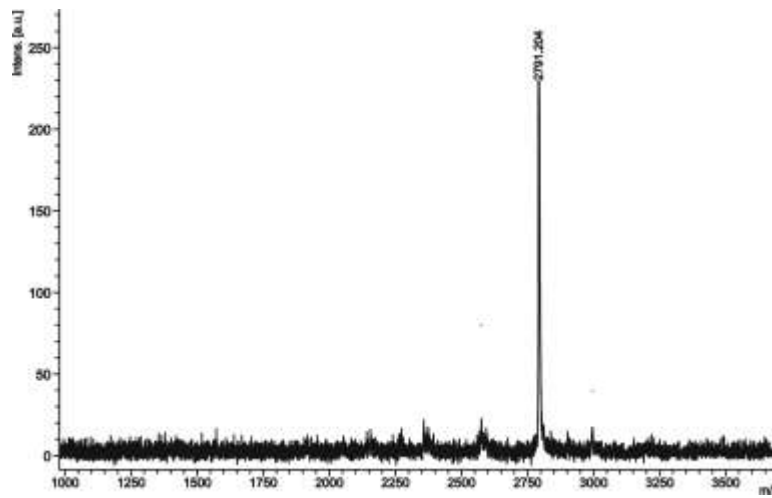
5.3.8. 17 Bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (19) Yapı Analizi

17 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu (19) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin yapısı kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopi tekniklerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



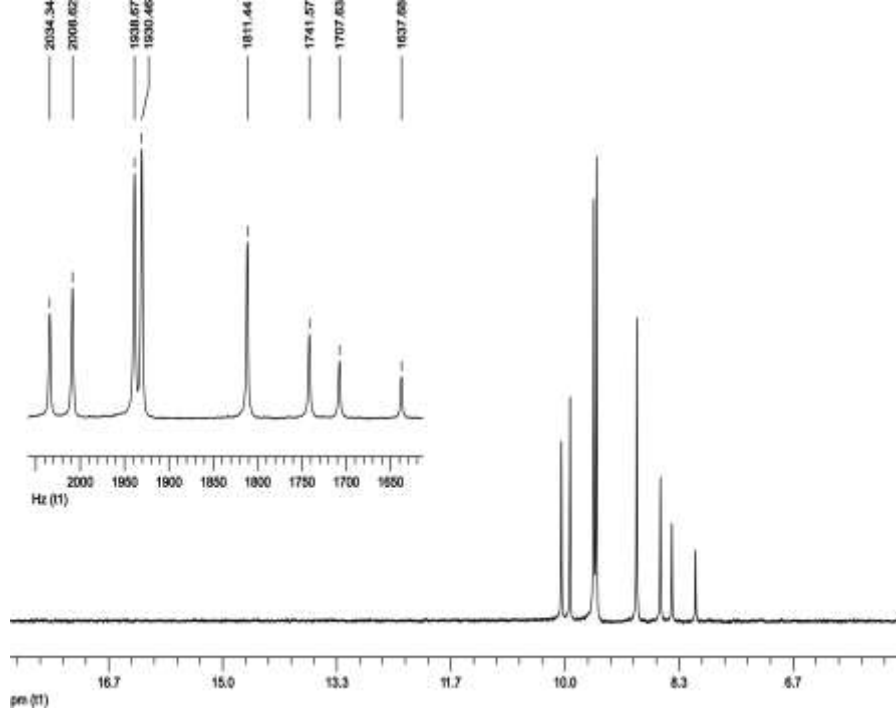
Şekil 5.45: 17 bileşiği ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu sonucu oluşan ürün.

19 bileşiğinin MALDI tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 2791.20 m/z (%100) olarak görölmektedir ve beklenen değerle (2790.7) uyum göstermektedir.



Şekil 5.46: 19 bileşiğinin kütle spektrumu.

19 bileşğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (298°K) AB_2 spin sistemindedir. AB_2 spin sistemine göre $\delta_{\text{A}}=8.61$ ppm, $\delta_{\text{B}}=9.73$ ppm ve $J_{\text{AB}}=89.81$ Hz 'dir.



Şekil 5.47: 19 bileşğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

6.1. Siklotrifosfazenin Aromatik Reaktiflerle Reaksiyonlarının İncelenmesi

Tez kapsamında siklotrifosfazen (1) ile aromatik reaktifler olan fenol (2), 2-Naftol (10) ve 1-Hidroksipirenin (15) reaksiyonları gerçekleştirildi. Tüm reaksiyonlar, 1:5.5 mol oranında, 100 mL THF içerisinde, baz olarak fenol ve 2-Naftol reaksiyonlarında sodyum hidrür, 1-Hidroksi piren reaksiyonunda sezyum karbonat kullanılarak ve 3 gün oda sıcaklığında karıştırılarak gerçekleştirildi.

Siklotrifosfazen (1) ile sırasıyla fenol ve 2-Naftol'ün reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde beşli ve altılı süstitüe olmuş siklotrifosfazen bileşiklerinin oluştuğu, 1-Hidroksipiren ile gerçekleşen reaksiyonuna ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde dördü, beşli ve altılı süstitüe olmuş siklotrifosfazen bileşiklerinin oluştuğu gözlemlendi.

6.2. Beşli Süstitüe Olmuş Siklotrifosfazen Türevlerinin 4,4'-(9-floreniliden)difenol ve 4,4'-(9-floreniliden)dianilin ile Reaksiyonlarının İncelenmesi

Beşli fenol süstitüe siklotrifosfazen bileşiği (3) ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün reaksiyonu 1:1.2 mol oranında, THF ortamında ve sezyum karbonat bazı ile 5 gün geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Reaksiyona ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde köprülü (6) ve açık zincir (7) yapısında iki farklı ürün oluştuğu gözlemlendi.

Tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verilere göre de 4,4'-(9-floreniliden)difenol'ün siklotrifosfazen bileşiğine köprü şeklinde (6) bağlandığı görüldü.

Beşli fenol süstitüe siklotrifosfazen bileşiği (3) ile 4,4'-(9-floreniliden)dianilin' in reaksiyonu 1:1.2 mol oranında, THF ortamında ve sodyum hidrür bazı ile altı gün geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Reaksiyona ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde açık zincir (9) yapısında ürün oluştuğu gözlemlendi.

Tek kristal X-ışını kırınımı tekniğinden elde edilen verilere göre de 4,4'-(9-floreniliden)dianilin'ün beşli fenol süstitue olmuş siklotrifosfazen bileşiğine açık zincir şeklinde (9) bağlandığı görüldü.

Beşli naftol süstitue siklotrifosfazen bileşiği (11) ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol' ün reaksiyonu 1:1.2 mol oranında THF ortamında ve sezyum karbonat bazı ile beş gün geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Reaksiyona ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde köprülü ürün (13) oluştuğu gözlemlendi.

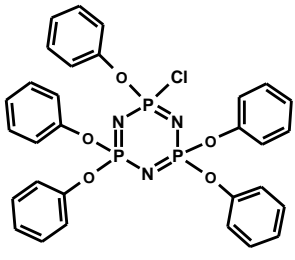
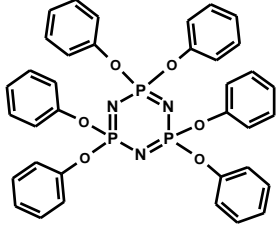
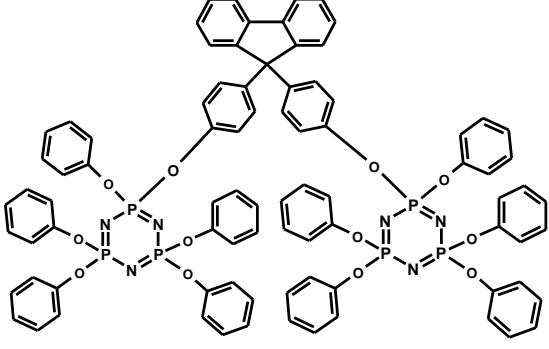
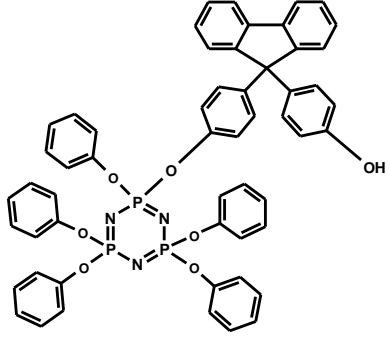
Beşli naftol süstitue siklotrifosfazen bileşiği (11) ile 4,4'-(9-floreniliden)anilin' in reaksiyonu 1:1.2 mol oranında Asetonitril ortamında ve DMAP bazı ile üç gün oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Reaksiyona ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde köprülü ürün (14) oluştuğu gözlemlendi.

Beşli hidroksipiren süstitue siklotrifosfazen bileşiği (17) ile 4,4'-(9-floreniliden)difenol' ün reaksiyonu 1:1.2 mol oranında THF ortamında ve sezyum karbonat bazı ile beş gün oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Reaksiyona ait proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde köprülü ürün (19) oluştuğu gözlemlendi. Oluşan beyaz katı ürünün erime noktası 195-196°C olarak belirlendi.

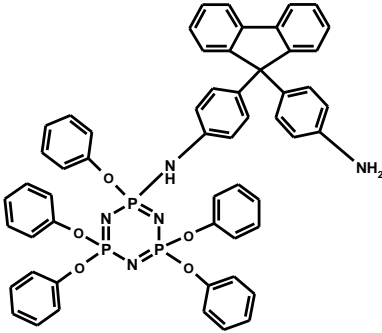
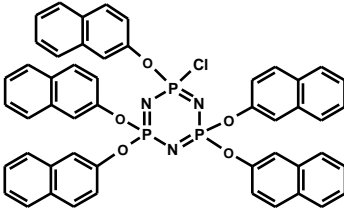
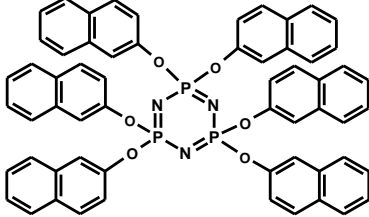
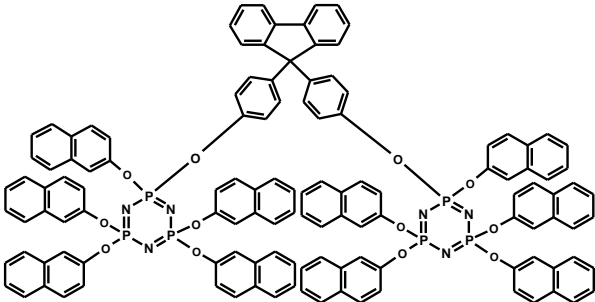
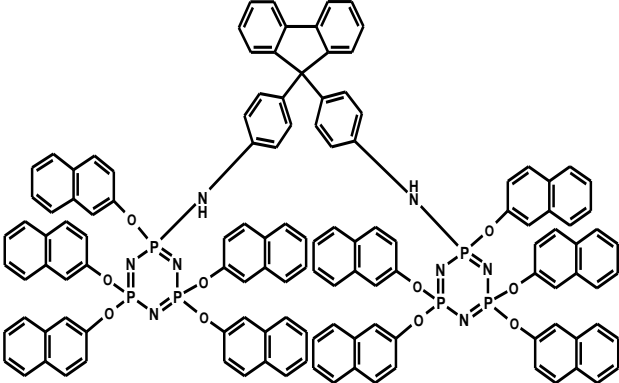
Bu tez kapsamındaki çalışmalar 111T085 Nolu TÜBİTAK Projesinin bir bölümünü oluşturmaktadır. Söz konusu TÜBİTAK projesinde amaç, yeni tip floresans özellik göstermesi muhtemel floreniliden köprülü siklofosfazen bileşiklerinin sentezi için en uygun reaksiyon şartlarını belirlemek, sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak, floresans özellik ve biyolojik aktivitelerini incelemektir.

Bu tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen ve yapı incelemeleri tamamlanan bileşiklerin floresans özellik ve biyolojik aktivite çalışmaları devam etmektedir.

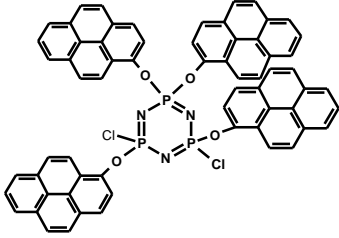
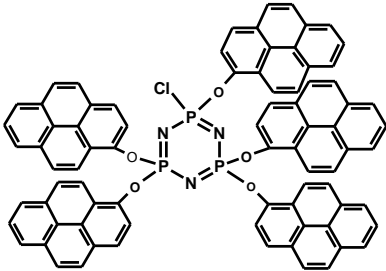
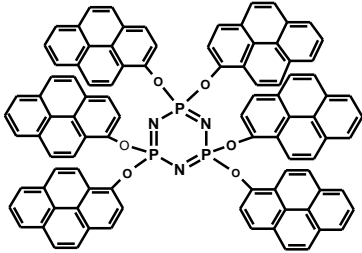
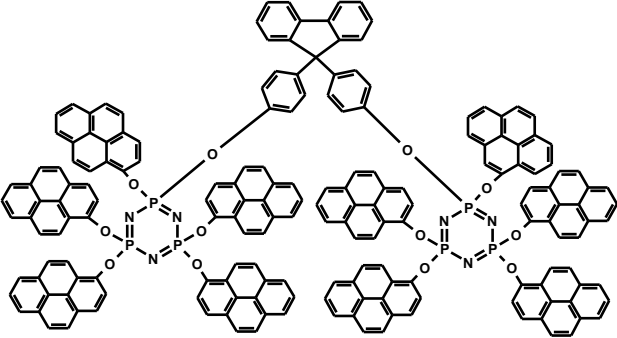
Tablo 6.1: Tez kapsamında yapısı aydınlatılan bileşikler.

Bileşik no	Yapısı	Fiziksel öz.
3		E.N. 73-74°C Beyaz Katı
4		E.N. 94-96 °C Beyaz Katı
6		E.N. >250 °C Kristal
7		Yağsı

Tablo 6.1: Devamı.

9		<p>E.N. 174 °C Kristal</p>
11		<p>Yağsı</p>
12		<p>E.N. 131- 132 °C Kristal</p>
13		<p>Yağsı</p>
14		<p>E.N. 165- 166 °C Beyaz Kati</p>

Tablo 6.1: Devamı.

16		Yağsı
17		E.N. >250 °C Beyaz Katı
18		E.N. >250 °C Beyaz katı
19		E.N. 195- 196 °C Beyaz katı

KAYNAKLAR

Allcock H. R., (1963), "New Reactions of Phosphonitrilic Chloride Trimer. Substitution and Cleavage Reactions with Catechol and Triethylamine", *Journal of The American Chemical Society*, 85 (24), 4050-4051.

Allcock H. R., (1972), "Recent Advances in Phosphazene Chemistry", *Chemical Reviews*, 72 (12), 315-328.

Allcock H. R., Al-Shali S., Ngo C.D., Visscher B. K., Parvez J.M., (1995), "Synthesis and structure of small-molecule phosphazene rings bearing fused-ring aryloxy side groups: models for optically useful high polymers", *Journal of The Chemical Society, Dalton Trans*, 24, 3521-3532.

Allcock H. R., Eric R., Didier L., Mireille A., Jean-Pierre C., (1996), "Synthesis and Characterization of Ionically Conducting Alkoxy Ether/Alkoxy Mixed-Substituent Poly(organophosphazenes) and Their Use as Solid Solvents for Ionic Conduction", *Macromolecules*, 29 (6), 1951-1956.

Allcock H. R., Kelam E. C., (2003), "The synthesis and applications of novel aryloxy/oligoethyleneoxy substituted polyphosphazenes as solid polymer electrolytes", *Solid State Ionics*, 156 (3), 401-414.

Allen C. W., (1994), "Linear, Cyclic and Polymeric Phosphazenes", *Coordination Chemical Reviews*, 130 (2), 137-173.

Audrieth F., Schirmen F. B., Steinman R., (1942), "The Preparation and Physical Properties of Trimeric Phosphonitrilic Chloride", *Journal of The American Chemical Society*, 64, 2377-2397

Audrieth F., Toy, Steinman R., (1943), "The Phosphonitrilic Chlorides and their Derivatives", *Chemical Reviews*, 32, 109-133.

Bešli S., Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hursthouse M.B., Kılıç A., Shaw R.A., Yenilmez Çiftçi G., Yeşilot S., (2003), "Anomalous NMR Behavior of Meso Compounds with Remote Stereogenic Centers on Addition of Chiral Shift Reagent or Chiral Solvating Agent", *Journal of The American Chemical Society*, 125 (16), 4943-4950.

Brockway L.O., Bright W.M., (1943) "The Structure of the Trimer of Phosphonitrile Chloride, $P_3N_3Cl_6$ " *Journal of The American Chemical Society*, 65 (8), 1551-1554.

Chandrasekhar V., Krishnamurthy S.S., Vasudeva Murthy A.R., Shaw R.A., Woods, M., (1981), "Spirocyclic phosphazenes derived from the reaction of $N_3P_3Cl_6$ and $N_4P_4Cl_8$ with bifunctional reagents", *Inorganic Chemical Letters*, 5 (17), 181-185.

Chattopadhyay N., Haldar B., Mallick A., Sengupta S., (2005), "Photophysical studies on multichromophoric cyclotriphosphazenes. Trinuclear excimer formation in hexakis(2-naphthylloxy)cyclotriphosphazene", *Tetrahedron Letters*, 46, 3089–3092.

Coles S.J., Davies D.B., Eaton R.J., Hursthouse M.B., Kılıç A., Mayer T.A., Shaw R.A., Yenilmez Çiftçi G., (2002), "Chiral configurations of spermine-bridged cyclotriphosphazatrienes", *Journal Chemical Society, Dalton Trans*, 2, 365-370.

Çoşut B., (2014), "Highly efficient energy transfer in BODIPY–pyrene decorated cyclotriphosphazene", *Dyes And Pigments*, 100, 11-16.

Ganapathiappan S., Krishnamurthy S.S., (1987), "Studies of phosphazenes. Part 30. Reactions of hexachlorocyclotriphosphazene with aromatic primary amines: interplay of geminal and non-geminal modes of chlorine replacement", *Journal Chemical Society, Dalton Trans*, 3, 579-584.

Jia L., Liu M., Cicco A.D., Albouy P.A., Brissault B., Penelle J., Boileau S., Barbier V., Li M.H., (2012), "Self-Assembly of Amphiphilic Liquid Crystal Polymers Obtained from a Cyclopropane-1,1-Dicarboxylate Bearing a Cholesteryl Mesogen", *Langmuir*, 28 (30), 11215-11224.

Krishnamurthy S.S., Lingley D.J., Shaw R.A., Woods M., (1978), "Studies of Phosphazenes Part VI. The Preparation of The Isomeric Tetrachlorobis-Isopropylaminocyclotriphosphazatrienes", *Phosphorus and Sulfur*, 4 (3), 379-382.

Labarre J.F., Guerch G., Sournies F., Lahana R., Enjalbert R., Galy J., (1984), "An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes : Part IV. Reaction of spermidine and spermine on $N_3P_3Cl_6$ ", *Journal of Molecules Structure*, 116 (2), 75-88.

Lensink C.B., (1984), "Geminalbis [(triphenylphosphoranylidene)amino] cyclotriphosphazenes synthesis: substitution reactions, and nuclear magnetic resonance spectra", *Journal of Chemical Society, Dalton Trans*, 8, 1521-1526.

Meyer K.H., Lotmar W., Pankow G.W.; (1936), "Sur le chlorure de polyphosphornitrile, caoutchouc inorganique", *Helvetica Chimical Acta*, 19 (1), 930–948.

Mizusaki H., Moriyama K., Kato M., Yano S., Kajiwara M., (1995), "Liquid crystalline phase transitions in hexakis (4-(4'-heptyloxy)biphenoxy) cyclotriphosphazene", *Journal of The Chemical Society, Dalton Trans*, 18 (5), 795-800.

Palma G., Valenti F., Parnigotto P.P., Calicet P., Veronese F.M., Lora, S., Langone F., (1995), "Peripheral nerve repair using a poly(organo)phosphazene tubular prosthesis", *Biomaterials*, 16 (5), 347-353.

Schroegel P., Hoping M., Kowalsky W., Hunze A., Wagenblast G., Lennartz C., Strohmriegl P., (2011), "Phosphazene-Based Host Materials for the Use in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes", *Chemical Matters*, 23 (22), 4947-4953.

Shaw R.A., Dell D., Fitzsimmons B.V., (1965), "Phosphorus-Nitrogen Compounds Part XIII Phenoxyund p-Bromophenoxy-chlorocyclotriphosphatriene", Journal of The Chemical Society, 1, 4070- 4073.

Van Der Huizen A. A., Van De Grampel J. C., Rusch J. W., Wilting T., Bolhuis F., Meetsma A., (1986), "Aziridinolysis patterns of $(\text{NPCl}_2)_3$ and $(\text{NPCl}_2)_4$; crystal structures of trans- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NC}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_4$ and 2,trans-4- $\text{N}_4\text{P}_4(\text{NC}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_6$ ", Journal of Chemical Society, Dalton Trans, 7, 1317-1327.

Walker B.J., (1972), "Tervalent phosphorus acids", Organophosphorus Chemistry, 3, 68-94.

Yenilmez Çiftçi G., Tanrıverdi Eçik E., Şenkuytu E., Kılıç A., (2013), "Nucleophilic substitution reactions of phenolphthalein with different substituted cyclotriphosphazene derivatives", Polyhedron, 63, 60-67.

Yenilmez Çiftçi G., Tanrıverdi Eçik E., Yıldırım T., Bilgin K., Şenkuytu E., Yuksel F., Uludağ Y., Kılıç A., (2013), "Synthesis and characterization of new cyclotriphosphazene compounds", Tetrahedron, 69 (5), 1454-1461.

Yeşilot S., Coşut B., (2012), "Synthesis, thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazanyl-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes", Polyhedron, 35 (1), 101–107.

Yıldırım T., Bilgin K., Yenilmez Çiftçi G., Tanrıverdi Eçik E., Şenkuytu E., Uludağ Y., Tomak L., Kılıç A., (2012), "Synthesis, cytotoxicity and apoptosis of cyclotriphosphazene compounds as anticancer agents", European Journal of Medicinal Chemistry, 52, 213-220.

ÖZGEÇMİŞ

Saadet Elif İNCİR 04.12.1985 yılında Kocaeli'nde doğdu. İlkokulu Petkim İlkokulu'nda, ortaokulu ve liseyi Oruç Reis Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında Gaziosman Paşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2011 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladı.