

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İMİN GRUBU İÇEREN FENOKSİSİKLOFOSFAZEN
TÜREVİNİN VE CU(I) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ
SPEKTROSKOPİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

ELVİN BONCUKÇU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ANORGANİK KİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NEBAHAT DEMİRHAN**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İMİN GRUBU İÇEREN FENOKSİSİKLOFOSFAZEN TÜREVİNİN
VE CU(I) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ SPEKTROSKOPİK VE
TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Elvin BONCUKÇU tarafından hazırlanan tez çalışması 07.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ali ERDOĞMUŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Serkan YEŞİLOT
Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

ÖNSÖZ

Tüm yüksek lisans eğitimi süresince benimle yakından ilgilenen, çalışmam boyunca her an yanımda olup bana yol gösteren , üzerimde sonsuz emeği olan ve çalışma imkanı bulabildiğim için kendimi çok şanslı hissettiğim çok saygı değer hocam Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN'a

Tez çalışmam boyunca yoğun temposuna rağmen hiçbir ricamı kırmayan, bilgi ve tecrübesiyle tez çalışmamda ve bende emeği bulunan çok değerli hocam Araş.Gör.Dr. Fikriye TUNCER ELMALI'ya

Yapmış oldukları yardımlardan dolayı değerli hocalarım Prof. Dr. Ulvi AVCIATA, Yard. Doç.Dr. İbrahim ERDEN, Doç.Dr.Ali ERDOĞMUŞ, Uzman Ahmet Lütfi UĞUR ve Araş.Gör.Dr. Sibel Esen KORKUT'a

Her zaman yanımda olan beni hep destekleyen aileme

Tez süresince büyük manevi destek gösteren ve bana en büyük sabrı gösteren Özcan ALTUNTAŞ'a

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran

Kimyager Elvin BONCUKÇU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGE LİSTESİ	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Hipotez.....	2
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ3	
2.1 Fosfazenlerin Tanımı	3
2.2 Fosfazenlerin Sınıflandırılması.....	4
2.3 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.4 Fosfazenlerin Adlandırılması.....	6
2.5 Fosfazenlerin Elektronik Yapıları.....	8
2.5.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	12
2.6 Fosfazenlerin Tarihi.....	12
2.7 Fosfazenlerin Sentezi	13
2.7.1 Piridin Türevi İçeren Fosfazen Sentezi	16
2.8 Fosfazenlerin Reaksiyonları	18
2.8.1 Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	18
2.8.2 Fosfazenlerin Alkoksitler ve Fenoksitler ile Tepkimeleri.....	19
2.8.3 Fosfazenlerin Hidroliz Tepkimeleri.....	20
2.8.4 Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları	21

2.9	Fosfazenlerin Kullanım Alanları	21
2.10	Fosfazenlerin Koordinasyon Bileşikleri	22
2.11	Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri	28
2.11.1	FT-IR Özellikleri	28
2.11.2	³¹ P-NMR Spektroskopisi	29
2.11.3	¹ H-NMR Spektrumları	30
BÖLÜM 3		
DENEYSEL KISIM		32
3.1	Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	32
3.1.1	Kimyasal Maddeler.....	32
3.1.2	Kullanılan Cihazlar	33
3.2	Uygulanan Yöntemler.....	33
3.3	Sentezlenmiş Başlangıç Maddelerinin Sentezi	33
3.3.1	4,4,6,6- Bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen Sentezi.....	33
3.4	Yeni Meddelerin Sentezi	34
3.4.1	2,2'-Bis[2-oksi-6-metilpiridin]-4,4,6,6-bis(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazenin Sentezi.....	34
3.4.2	BB-CP Cu(I) Sentezi	35
BÖLÜM 4		
SONUÇ VE ÖNERİLER36		
4.1	IR yorumu	36
4.2	MS Spektrumu	37
4.3	Ligandın ¹ H-NMR Yorumu	37
4.4	Ligandın ³¹ P-NMR Yorumu	38
4.5	Termik Analiz.....	38
4.6	UV Spektrofofometri	39
4.7	Flouresans Spektrumu.....	39
KAYNAKLAR.....		40
EK-A		
GRAFİKLER.....		45
ÖZGEÇMİŞ.....		59

SİMGE LİSTESİ

ΔH_e	Entalpi
T_e	Endotermal Pik Sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı

KISALTMA LİSTESİ

BB-CP	2,2' - bis [2-oksi-6-metilpiridin]- 4.4,6.6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1,1'-bifenil)]siklotrifosfazen
2Cl-CP	4,4,6,6-Bis[spiro(2' 2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen
HCCP	Hegzaklorosiklotrifosfazatrien
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetik Rezonans)
IR	Kızıl ötesi (Infrared)
M	Metal, molar
MS	Kütle spektroskopisi
³¹ P NMR	Fosfor Nükleer Manyetik Rezonans
TGA-DSC	Termogravimetrik Analiz
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV	Morötesi (ultraviole)
VİS	Görünür (Visible)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Çeşitli fosfazen bileşikleri.....3
Şekil 2.2	Fosfazenlerin sınıflandırılması.....4
Şekil 2.3	Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması.....7
Şekil 2.4	Geminal ve non-geminal yapı.....7
Şekil 2.5	Spiro ve ansa bileşiklerine örnek.....8
Şekil 2.6	Doğrusal fosfazenlerin rezonans yapıları.....8
Şekil 2.7	Halkalı trimerin rezonans yapısı.....8
Şekil 2.8	Fosfazen halkasında π ve σ bağlarının oluşumu.....9
Şekil 2.9	Fosfor azot dxy py bindirmesi.....9
Şekil 2.10	a)Üç merkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi b)N ₃ P ₃ R ₆ türü bileşiklerde üç merkezli P-N-P adaları.....10
Şekil 2.11	Fosfordan azota elektron transferi.....10
Şekil 2.12	Fosfordan azota transfer edilen elektronun p _z orbitaline yerleşmesi.....11
Şekil 2.13	Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar.....11
Şekil 2.14	a)N ₃ P ₃ R ₆ türü bileşiklerde halka üzerindeki elektron dağılımı b) Fosfazen halkasında bağ yapan ve yapmayan orbitallerin π etkileşimleri.....11
Şekil 2.15	Trimerin tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı.....12
Şekil 2.16	Düz zincirli fosfazen eldesi.....13
Şekil 2.17	Staudinger reaksiyonu.....14
Şekil 2.18	Fosfazen bileşiklerinin sentezi.....14
Şekil 2.19	Halkalı fosfazen sentez mekanizması.....14
Şekil 2.20	Polifosfazen sentezi.....15
Şekil 2.21	Doğrusal fosfazenlerden polimer sentezi.....15
Şekil 2.22	Piridin içeren fosfazen türevi sentezi.....16
Şekil 2.23	Piridin türevi içeren bazı poli ve siklo fosfazenler.....17
Şekil 2.24	Kısmen süstitüe siklik türevlerin eldesi.....17
Şekil 2.25	Geminal di- ve tetra- süstitüe türevlerin eldesi.....18
Şekil 2.26	Trimer ile aminlerin S _N ¹ reaksiyon mekanizması.....18
Şekil 2.27	Trimer ile aminlerin S _N ² reaksiyon mekanizması.....19
Şekil 2.28	Non-geminal ve geminal yer değiştirme.....19
Şekil 2.29	Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlar ile reaksiyonları.....20
Şekil 2.30	Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması.....21
Şekil 2.31	Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonu.....21
Şekil 2.32	Fosfazenlerin oluşturabileceği kompleks türleri.....23
Şekil 2.33	Geminal ve nongeminal ligand türleri.....23
Şekil 2.34	Pirazol türevlerinin koordinasyon şekilleri.....24

Şekil 2.35	Bazı Fosfazenlerin metal kompleksleri.....	25
Şekil 2.36	Halka azotunun koordinasyonu sonucu oluşan kompleks türleri.....	25
Şekil 2.37	Mono ve bimetallik kompleks türleri.....	26
Şekil 2.38	H ₄ L metal komplekslerinin tahmin edilen yapıları.....	26
Şekil 2.39	Siklofosfazen hidrazidin metal kompleksleri.....	27
Şekil 2.40	Fosfazenlerin organometallik bileşikler ile verdikleri kompleksler.....	27
Şekil 2.41	P-pivot tipi lariat eter kompleksleri.....	28
Şekil 2.42	A ₂ B ₂ ve AA ¹ BB ¹ ³¹ P-NMR spektrumları.....	30
Şekil A-1	2-Hidroksi-6-metil pridinin IR spektrumu.....	45
Şekil A-2	2',2''-Dioksi-1',1''-bifenil e ait FTIR spektrumu.....	46
Şekil A-3	2Cl-CP nin IR spektrumu.....	47
Şekil A-4	2,2' - Bis [2-oksi-6-metilpiridin]- 4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1,1' - bifenil)]siklotrifosfazen in IR spektrumu.....	48
Şekil A-5	Cu(I) kompleksinin ATR-IR Spektrumu.....	49
Şekil A-6	Yeni fosfazen Bileşiğinin MS spektrumu.....	50
Şekil A-7	Cu(I) kompleksinin MS Spektrumu.....	51
Şekil A-8	Yeni fosfazen Bileşiğinin H-NMR Spektrumu.....	52
Şekil A-9	Yeni fosfazen Bileşiğinin P-NMR Spektrumu.....	53
Şekil A-10	Yeni fosfazen Bileşiğinin TGA Spektrumu.....	54
Şekil A-11	Kompleksin TGA Spektrumu.....	55
Şekil A-12	Yeni fosfazen Bileşiğinin ve Cu(I) kompleksinin UV Spektrum.....	56
Şekil A-13	BB-CP ve BB-CP Cu.3H ₂ O kompleksinin Floresans Spektrumu (EtOH).....	57
Şekil A-14	BB-CP ve BB-CP Cu.3H ₂ O kompleksinin Floresans Spektrumu (DMSO).....	58

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama noktaları ($^{\circ}\text{C}$).....	6
Çizelge 2.2 Poli(alkil/aril)fosfazenlerin Termal Özellikleri.; Endotermal Pik Sıcaklığı(Te), Entalpi(ΔH e), glass transition Sıcaklığı(Tg).....	6
Çizelge 2.3 Çeşitli fosfazen bileşiklerinin FTIR titreşim frekansları.....	28
Çizelge 2.4 Çeşitli amino substitüentlerin FTIR titreşim frekansları.....	29
Çizelge 2.5 Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P -NMR ve ^2J PNP değerleri.....	30
Çizelge 4.1 Başlangıç maddelerinin ve yeni sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR spektrum Verileri.....	37

İMİN GRUBU İÇEREN FENOKSİSİKLOFOSFAZEN TÜREVİNİN VE CU(I) KOMPLEKSİNİN SENTEZİ SPEKTROSKOPİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elvin BONCUKÇU

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN

Fosfor ile azot atomu arasında bulunan çift bağ ile karakterize edilen fosfazen bileşikleri sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı çok çalışılan bilimsel konular arasında yer almışlardır. Bu bileşiklerin kemoterapik maddeler olarak kullanılabilir olması, koordinasyon bileşiklerinin elde edilebilmesi ve fosfazen polimerlerinin hazırlanmasında çıkış maddeleri olarak kullanılabilmesi fosfazenler üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır.

Genellikle alkoksit, ariloksit ya da aminler yan grup olarak N_3P_3 veya yüksek polimerler üzerinde bulunurlar ve nükleofilik süstitüsyon reaksiyonuyla elde edilirler. Bu çalışmada, imin grubu içeren, biyolojik aktiviteye sahip, çok dişli fenoksi fosfazen türevi yeni bir molekül ve bu molekülün Cu(I) kompleksi sentezlendi.

Başlangıç maddesi olarak 4,4,6,6-bis[spiro(2'2"-dioksi-1',1"-bifenil)]siklotrifosfazen (2Cl-CP) literatüre uygun olarak sentezlendi ve daha sonra 2-hidroksi 6-metil piridin ve K_2CO_3 ile aseton ortamında 48 saat reflüx edildi. 2,2'-bis[2-oksi-6-metilpiridin]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2"-dioksi-1,1'-bifenil)]siklotrifosfazen (BB-CP) olarak adlandırılan piridin türevi yeni bir fosfazen bileşiği elde edildi daha sonra sentezlenen bu ligandan Cu(I) kompleksi elde edildi.

Yeni sentezlenen fosfazen türevi molekül ve Cu(I) kompleksi IR, 1H NMR, ^{31}P NMR, UV-vis, kütle, floresans spektroskopisi ve termal analiz ile birlikte karakterize edildi.

Anahtar Kelimeler: Fosfazen, Fosfazen Metal Kompleksleri, Piridiloksifosfazen, Piridin , Sentez

ABSTRACT

SYNTHESIS OF FENOXYCYCLOPHOSPHAZENE DERIVATIVE CONTAINING IMINE GROUP AND THE CU(I) COMPLEX, EXAMINING OF SPECTROSCOPIC AND THERMAL PROPERTIES

Elvin BONCUKÇU

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Nebahat DEMİRHAN

Phosphazene compounds, which are characterized double bond between phosphorus and nitrogen atom, have been among scientific issues to be worked most because of their superior properties. Being used as chemotherapeutic agent, achieving to obtain coordination compounds and using substances as starting material in the preparation of phosphazene polymers concentrate working on phosphazene.

Generally, alkoxy, aryloxy or amines are present on N_3P_3 or high polymers as side groups and they are obtained by nucleophilic substitution reaction. In this study, a new multi-threaded phenoxy phosphazene derivative, which contains imine groups, has biological activity, and this molecule's Cu(I) complex will be synthesized.

2,2-dichloro-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxibiphenyl)] cyclotriphosphazane (2Cl-CP) as starting material was synthesized in accordance with the literature and was refluxed 48 h with 2-hydroxy-6-methyl pyridine and K_2CO_3 in acetone solvent. The pyridine derivative a new phosphazene compound that is called 2,2'-bis[2-oxy-6-methylpyridine]4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioxo-1,1'-biphenyl)]cyclotriphosphazane (BB-CP) was obtained and Cu(I) complex of this ligand has been prepared. All reactions were in argon atmosphere.

Newly synthesized phosphazene derivative and Cu(I) complex have been verified with IR, 1H NMR, ^{31}P NMR, UV-vis., mass and fluorescence spectra and thermal analysis.

Key words: Phosphazene, Phosphazene Metal Complexes, Pyridyloxyphosphazene, Pyridine, Synthesis

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Fosfazenler temel molekül iskeleti üzerinde fosfor azot bağı bulunan bileşiklerdir. Siklik, lineer ve polimer olmak üzere üç sınıfta incelenen fosfazenler fosfor atomu üzerinde bulunan R gruplarının özelliğine göre farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olurlar. Fosfazen ilk defa 1834 yılında Rose tarafından fosfor pentaklorür ile amonyağın reaksiyonundan elde edilmiştir. En basit formülü 1850 yılında NPCl_2 olarak verilen bileşiğin halkalı ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) yapısı 19. yüzyılın sonlarında ilk defa H. N. Stokes tarafından önerilmiş olup yapısının aydınlatılmasıyla bilimdeki yerini “*Fosfazen Kimyası*” olarak almıştır. Günümüzde nükleofilik reaksiyonlarla elde edilen fosfazen türevleri nükleofilin ona kazandırdığı özellikler ile metal, cam, seramik yapıştırıcısı, esnek film, ıslanma veya aleve dayanıklı kumaş, gaz sensör özelliği taşıyan malzeme yapımında, biyoaktif ve biyoinaktif madde olmak üzere geniş kullanım alanlarına sahiptirler [1].

1.2 Tezin Amacı

N-Donör yan gruplu metal kompleksi oluşturan polimerler; iyon değiştirici, kemoterapide ilaç taşıyıcı, depo edici, katalizör ve elektronik filtre olarak kullanım özelliklerin varlığı bu tip polimerler üzerinde ilgiyi artırmıştır. Piridin türevlerinin de N- donör yan grubunun varlığı, bu moleküllerin fosfazen metal kompleksi türevlerinde (siklik ve polimerik) benzer kullanım özelliklerinin ortaya çıkacağını düşündürmektedir [2].

Son zamanlarda siklofosfazen içeren ligand sistemlerinin metallerle oluşturduğu koordinasyon bileşikleri üzerindeki artan ilginin nedeni bu tür bileşiklerin uygun sterik

ve elektronik çevrelerinin oluşturulabilmesidir. Bazı ligandlar çok bölgeli koordinasyon kapasitesine sahiptir ve geçiş metalleri ve lantanitlerle kolaylıkla bağ yapabilir. Siklofosfazenler üzerindeki ilginin diğer bir nedeni de siklo ve polifosfazenler arasındaki yakın ilişkidir buda siklofosfazenlerden polimerik analoglarına dönüşümünün mümkün olmasındandır. Bu özelliği son yıllarda çok sayıda P-O bağı içeren piridiloksisiklofosfazenlerin mono, di ve tri nükleer metal komplekslerinin hazırlanmasında etkili olmuştur [3].

Biz bu çalışmada 4,4,6,6-bis[spiro(2'2"-dioksi-1',1"-bifenil)]siklotrifosfazen bileşiğini literatürde belirtildiği gibi [4] sentezleyip, 2-hidroksi 6-metil piridin ile yeni piridin fosfazen ve uygun metallerle koordinasyon bileşiklerini sentezlemeyi ve bu bileşiklerin yapılarını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmayı amaçladık.

Sentezde kullandığımız piridinin yapısı benzeninkine benzer. Burada halka beş karbon ve bir azot atomu içerir ve düzlemseldir. Halka atomları sp^2 hibritleşmesi yapmışlardır ve p orbitallerinde aromatik π bulutuna katılan birer elektron taşırlar. Piridin elektronegatif azot atomu taşır ve polardır. İkincil amin olup zayıf bir bazdır ($pK_a=5,29$) [5].

Ayrıca literatürde fosfazende yer alan süstitüe olmamış klor varlığı yan grupların oluşmasına ve molekülün bozulmasına neden olmaktadır [2]. Bu nedenle çalışmamızda tamamen süstitüe olmuş piridin türevi fosfazen bileşiği sentezlemeyi amaçladık.

1.3 Hipotez

N-Donör yan gruplu metal kompleksi oluşturan polimerler; iyon değiştirici, kemoterapide ilaç taşıyıcı, depo edici, katalizör ve elektronik filtre olarak kullanılabilir olması piridinin fosfazen metal kompleksi türevlerinde (siklik ve polimerik) benzer kullanım özelliklerinin ortaya çıkacağını düşündürmektedir [2].

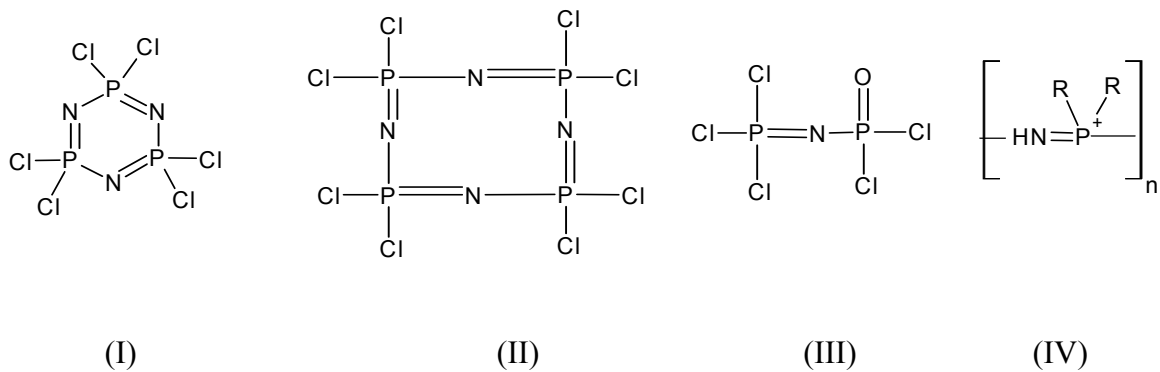
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1 Fosfazenlerin Tanımı

Aynı grupta bulunan azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu $(R)_3P=NR$ (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklere fosfazenler denir [6]. Fosfazenler – $[N=P]$ - biriminin molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşiği içine alan, inorganik makromoleküllerin en büyük sınıfını oluştururlar. Fosfazenler, monofosfazenler $(R)HN=PX_3$ veya $X_2P(Y)-N=PX_3$, halkalı fosfazenler (siklo fosfazenler) $(NPX_2)_n$ ($X=F, Cl, Br, n=3-18$) ve polimerik fosfazenler $X_2P(Y)-(N=PX_2)_n-N=PX_3$ ($R=alkil, X=halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O,S$) olmak üzere üç grupta incelenir [7], [8].

Fosfazen bileşiklerine halkalı trimer (I), halkalı tetramer (II), p-trikloro-n-diklorofosforilmonofosfazen(III) ve yüksek polimerler (IV) örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.1 Çeşitli fosfazen bileşikleri

fosfazenlerin en bilinen türevleri, $-P=N-$ biriminin üç kez tekrarlandığı heksaklorsiklotrifosfazatrien ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve $-P=N-$ biriminin dört kez tekrarlandığı oktaklorsiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer)' dir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N-$ birimi içeren halkalı fosfazen bileşiklerine daha az rastlanmaktadır [12].

En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkalı trimer $[(NPCl_2)_3]$ ve tetramer $[(NPCl_2)_4]$ fosfazenler organik çözücülerde çözünebilen ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır [6]. Halojenler, amino-, hidrazino- veya diğer süstitüe bileşikler siklofosfazen halkasına bağlı olarak bulunabilen gruplardır. Fosfor atomu üzerinde klor ve brom atomlarını veya amin grubunu ve klor atomunu birarada ihtiva eden siklofosfazen türevleri de bulunmaktadır [12].

Polifosfazenler, peş peşe dizilmiş fosfor ve azot zinciri üzerinde çok çeşitli organik, inorganik veya organometalik gruplar içeren oldukça kapsamlı anorganik polimer sınıfını oluştururlar. En basit polifosfazen, poli(diklorofosfazen) (PDF)' dir. PDF iki yöntemle elde edilir. Birinci yöntemde; HCCP'den doğrudan termal halka açılma polimerizasyon yöntemi ile elde edilir. Bu yöntemle elde edilen polimer çapraz bağlar içerir, yalnız suda çözünür ve nem varlığında bile parçalanır. İkinci yöntemde sıcaklık dikkatli kontrol edilerek belirli sürede termal olarak halka açılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu yolla sentezlenen polimer hidroliz olmaz; benzen, toluen gibi çözücülerde çözüldüğünden endüstriyel kullanıma açıktır. Siklolineer ve siklomatriks polimerler siklofosfazen halkaları veya zincirlerin halka dışı gruplara bağlanması ile elde edilmiştir [12].

2.3 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Halkalı halo fosfazenler genel olarak açık havada beyaz katı ve kararlı bileşiklerdir [10]. Fosfazenler organik çözücülerde çözünmektedir. Halkalı fosfazenlerin farklı halka büyüklüğü ve konformasyona sahip bileşikleri bulunmaktadır. En yaygın türü ticari olarak bulunan trimer ($n=3$) ve tetramerdir ($n=4$). Trimer yapıda fosfor-azot mesafesinin 157 pm aralığında olduğu düzlemsel yapıdadır. Elektronegatif süstitüentlerin artmasıyla bağ uzunluğu da az miktarda azaldığı görülmüştür. Örneğin $(NPCl_2)_3$ 'te P-N bağ uzunluğu 157 pm, $(NP(CH_3)_2)_3$ de ise aynı bağ 160 pm dir [9].

Hegzaflorosiklotrifosfazen, hegzaklorosiklotrifosfazen ve oktaflorotetrafosfazen benzer füzyon ısılarına (sırasıyla 5,3 kcal/mol, 5,1 kcal/mol, 5,0 kcal/mol) sahiptirler. Yalnızca floroklorosiklotetrafosfazenler buhar fazında disosiasyona uğrarlar ve kaynama

noktaları oldukça düşüktür. Aşağıdaki çizelgede bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama noktaları verilmiştir.

Çizelge 2.1 Bazı halkalı fosfazenlerin erime ve kaynama noktaları ($^{\circ}\text{C}$)

Halkalı Fosfazen	Erime Noktası ($^{\circ}\text{C}$)	Kaynama Noktası ($^{\circ}\text{C}$)
$(\text{NPCI}_2)_3$	11.3	256
$(\text{NPCI}_2)_4$	123.5	328
$(\text{NPF}_2)_3$	28	50
$(\text{NPF}_2)_4$	30.4	89.7
$(\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$	235	-
$(\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_4$	319.5	-
$(\text{NP}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2)_3$	-	170

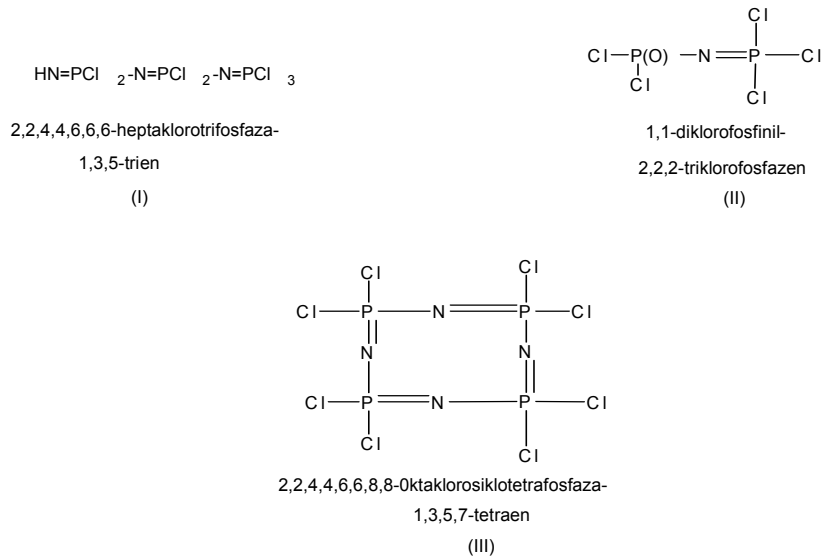
Fosfazenlerin çeşitli yan gruplarla termal özelliklerindeki değişim aşağıdaki çizelgede gösterilmektedir.

Çizelge 2.2 Poli(alkil/aril) fosfazenlerin Termal Özellikleri; Endotermal Pik Sıcaklığı (T_e), Entalpi (ΔH_e), camsı geçiş Sıcaklığı (T_g)

Yan grup	T_g	T_e	ΔH_e	T_g / T_e
CH_3	-46	143 146	53 65	0.545
$\text{CH}_2\text{-CH}_3$	-	217 230	75	
$\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_4\text{CH}_3$	-29	129		0.607
C_6H_5	65	185	23	0.738

2.4 Fosfazenlerin Adlandırılması

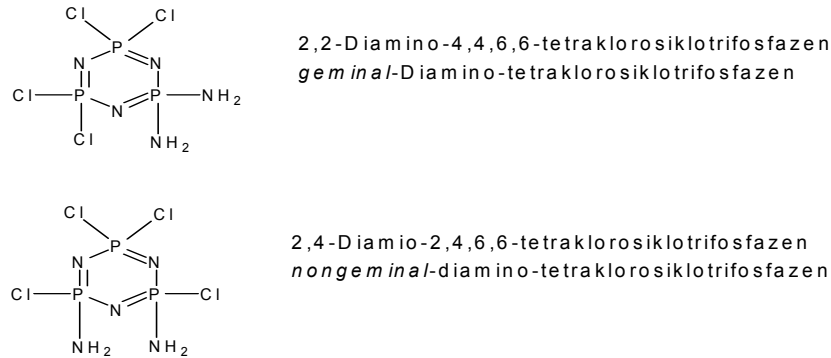
Fosfazenler adlandırılırken önce grupların yerleri ve cinsleri belirtilir sonra (-N=P-) grubunun sayısına bağlı olarak di, tri, tetra vb. gibi ön ekler ilave edilerek fosfaza terimi eklenir. Çift bağların yerleri ve sayıları latince olarak belirtildikten sonra -en son eki getirilir. Halkalı fosfazenlerde süstituentlerin adından sonra -siklo ön eki getirilir.



Şekil 2.3 Bazı fosfazen bileşiklerinin adlandırılması

Bu adlandırma sisteminde adlar uzun olduğundan konjuge çift bağların yeri belirtilmez. Azot atomları süstitüent taşımadığı için uygun durumlarda süstitüentlerin yeri ve çift bağ sayısı belirtilmez.

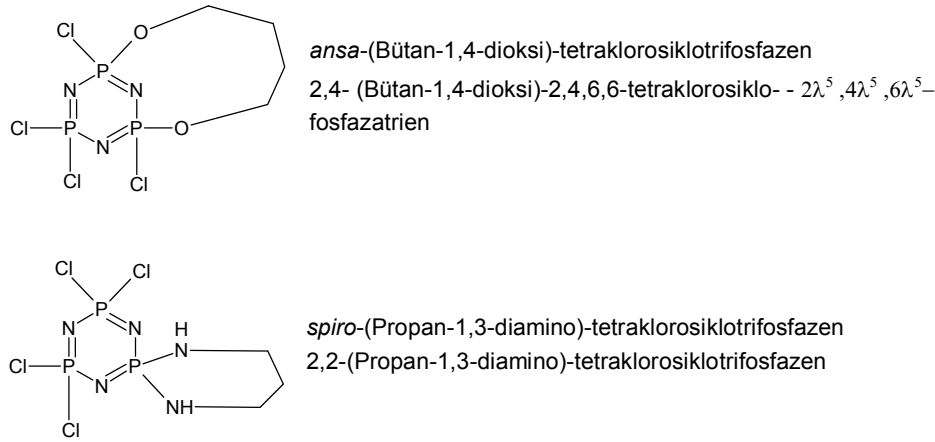
Aynı tür süstitüent aynı fosfor atomu üzerinde ise geminal, farklı fosfor atomları üzerindeyse non-geminal bileşik olarak adlandırılır. Eğer bileşik non-geminal yapıda ise süstitüentlerin yerleri belirtilerek cis- veya trans- yazılır. Bu ön ekler ismin başına italik olarak yazılır.



Şekil 2.4 Geminal ve non-geminal yapı

Diğer adlandırma sistemine göre, fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstitüentlerin yeri ve cinsi belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çift bağın yeri latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir. $n\lambda^m$ ifadesinde; n bileşikteki fosforun numarasını, m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir. Birden fazla fonksiyonlu grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan süstitüentle fosfazenlerin

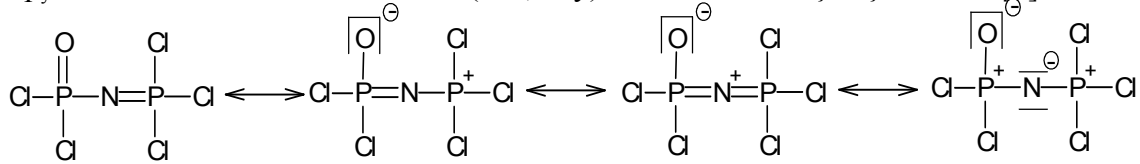
reaksiyonundan farklı ürünler elde edilir. Bifonksiyonel grubun iki ucunun aynı fosfora bağlanmasıyla spiro, farklı fosfora bağlanmasıyla ansa yapıları oluşur.



Şekil 2.5 Spiro ve ansa bileşiklerine örnek

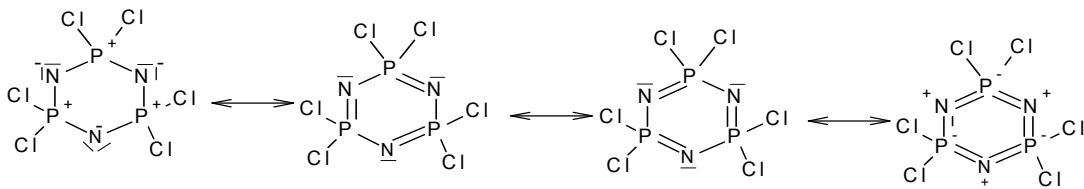
2.5 Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

Doğrusal fosfazen bileşiğinde çift bağ oluşurken sp² hibritleşmesi yapan azot atomunun p_y orbitali ile fosfor atomunun dπ (dxz, dxy) orbitali üst üste çakışmaktadır [9].



Şekil 2.6 Doğrusal fosfazenlerin rezonans yapıları

Halkalı fosfazenler, elektron delokalizasyonundan dolayı doğrusal fosfazenlere göre daha kararlı yapıya sahiptirler. Trimer fosfazenin rezonans formülü aşağıda verilmiştir. π-bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π elektron yoğunluğu düşmüştür.

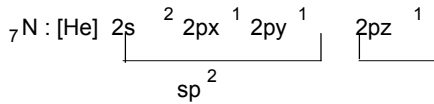
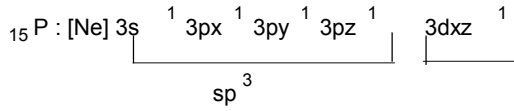
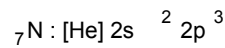
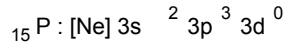


Şekil 2.7 Halkalı trimerin rezonans yapısı

Hemen hemen bütün fosfazenlerdeki fosfor atomu kendine bağlı olan gruplarla yaklaşık tetrahedral geometrik yapı oluşturmaktadır. Fosfor beş bağ elektronuna, azot ise üç bağ ve bir çift bağ yapmamış elektrona sahiptir. Fosfor ile azot atomları arasında bir σ bağı ve bir π bulunmaktadır. π bağı oluşumunda azotun p_z orbitali ile fosforun d orbitali

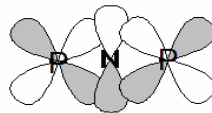
kullanılır. π bağı için en uygun d orbitalleri dxz ve $d x^2-y^2$ dir. P ile N arasındaki π bağında $d x^2-y^2$, halka dışı π bağında dxz orbitali kullanılır.

Her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları da sp^2 hibriti yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur.



Şekil 2.8 Fosfazen halkasında π ve σ bağlarının oluşumu

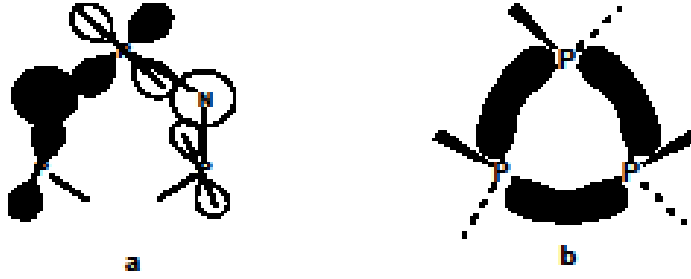
Altı üyeli fosfazen halkası, altı tane π elektronu taşıdığından Hückel kuralına uymaktadır. Bu nedenle halkanın aromatik özellik taşıması beklenmesine rağmen benzendeki gibi bir aromatiklik söz konusu değildir. Benzen halkasında $p \pi - p \pi$ etkileşimi uygun simetrik olduğundan elektron delokalizasyonu gözlenmektedir. Fosfazen halkasında ise π bağlarının $d\pi - p\pi$ etkileşimi ile oluştuğu kabul edilmektedir. d ve p orbitallerinin uygun simetride örtüşmemesinin benzendeki gibi elektron delokalizasyonunun gerçekleşmemesine neden olduğu düşünülmektedir.



$dxy \quad py \quad dxy$

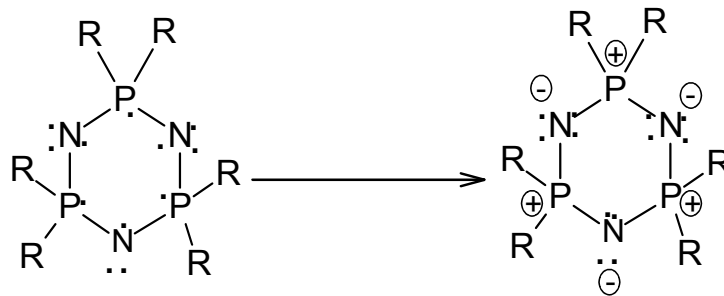
Şekil 2.9 Fosfor azot dxy py bindirmesi

Siklofosfazenlerdeki bir diğer bağlanma teorisi ise Dewar tarafından önerilmiştir [13]. Dewar'ın ada modeline göre; fosforun hem d_{xz} hem de d_{yz} atomik orbitalleri azotun p_z orbitalleri ile örtüşerek üç merkezli P-N-P sistemini oluşturmaktadır. Azot atomunun ortaklanmamış elektron içeren sp^2 hibrit orbitalleri ile fosfor atomunun d_{xy} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri örtüşerek π bağlarını meydana getirmektedir. Bu nedenle π bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olmakta ve fosfor atomları üzerindeki π elektron yoğunluğu azalmaktadır (Şekil 2.10).



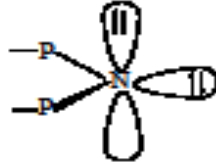
Şekil 2.10 a) Üç merkezli P-N-P bağlarında orbital örtüşmesi b) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde üç merkezli P-N-P adaları

Daha sonra yapılan detaylı hesaplamalar bu teoriyi desteklemekte ve siklofosfazen türevlerindeki üç merkezli sistemden kaynaklanan konjugasyonun çok fazla önemli olmadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır [14]. Heterojen süstitüe siklofosfazen türevleri üzerinde yapılan tek kristal X-ışını kırınım ölçümleri ve diğer fizikokimyasal ölçümlerden elde edilen veriler bu teoriyi desteklemektedir. Siklofosfazenlerdeki bir diğer bağlanma teorisi ise Zwitteriyonik bağlanma modelidir. Bir siklotrifosfazen için Zwitteriyonik yapı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşturulur (Şekil 2.11).



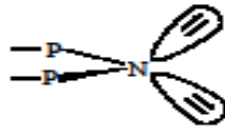
Şekil 2.11 Fosfordan azota elektron transferi

Zwitteriyonik model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının kısa olmasını kesin olarak açıklar ve bu katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur. Bu modelde, azota transfer edilen elektron tahminen halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu pz orbitaline kabul edilir (Şekil 2.12)[15].



Şekil 2.12 Fosfordan azota transfer edilen elektronun p_z orbitaline yerleşmesi

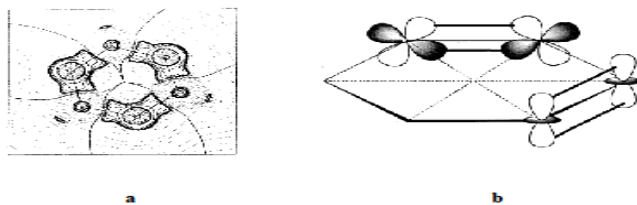
Yarı dolu orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmeye olan bir hibritleşme türünü destekler (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar

P-N-P açısının 109.5° 'ye daralması da tetrahedral düzenlenmeye işaret eder. Bu durum, trimer ve daha yüksek halkalı türler için makul olmayan bir durumdur.

Son yıllarda bir seri siklofosfazen türevi üzerinde yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar yukarıda bahsedilen teorileri desteklemekle birlikte daha çok Dewar tarafından önerilen üç merkezli ada modeli sisteminin doğruluğu üzerine yoğunlaşmaktadır (Şekil 2.14) [16], [17].

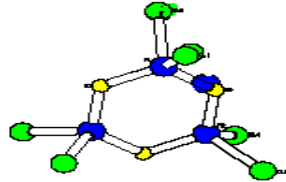


Şekil 2.14 a) $N_3P_3R_6$ türü bileşiklerde halka üzerindeki elektron dağılımı b) Fosfazen halkasında bağ yapan ve yapmayan orbitallerin π etkileşimleri

Bir genelleme yapmak gerekirse her ne kadar siklofosfazenlerdeki bağlanma halen tartışılabilirse bile birçok bilim adamının üzerinde anlaştığı ortak görüş her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar ve bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları ise sp^2 hibriti yapar ve bu hibrit orbitallerin üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur, pz orbitalinde bulunan elektronu ise fosforun 3d orbitalinde bulunan elektron ile π -bağı yapmakta kullanır.

2.5.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Trimer beyaz, kristal yapıda bir bileşiktir. Erime noktası $114,6^\circ\text{C}$, kaynama noktası 256°C olup 55°C de $0,1\text{ mm Hg}$ basınç altında süblimleşme özelliğine sahiptir, yoğunluğu $1,98\text{ g/cm}^3$ tür. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir. Havada kararlıdır ve çözelti ortamında olmadığı sürece hidroliz olmaz. Tek kristal X-ışını kırınımı yapısına göre fosfazen halkası, fosfor atomlarının tetrahedral geometride olduğu düzlemsel bir yapıdadır. Trimerde fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. Halkada P-N bağ uzunlukları birbirine eşittir ve $1,581\text{ Å}$ dur. N-P-N bağ açısı ortalama $118,8^\circ$ ve P-N-P bağ açısı $120,9^\circ$, dış bağ açısı Cl-P-Cl $101,8^\circ$ dir.



Şekil 2.15 Trimerin tek kristal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı

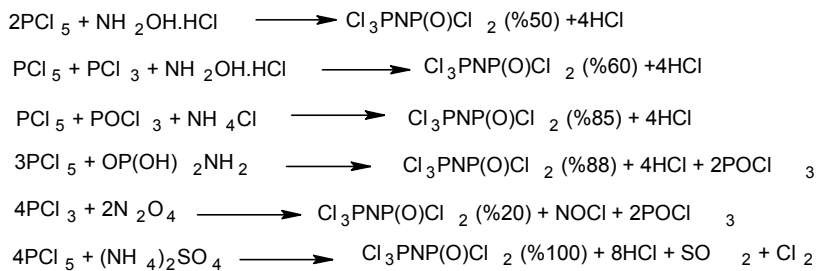
2.6 Fosfazenlerin Tarihi

Fosfazen kimyasına giriş, Liebzig ve Wöhler NH_4Cl ile PCl_5 arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları ve az miktarda ürün elde ettikleri yıl olan 1834'te başlamaktadır. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiğin formülünün $(\text{NPCl}_2)_2$ olduğunu, 1895 yılında da Stokes halkalı yapı olduğunu bulmuştur. Bu yıllardan günümüze kadar fosfazen kimyası üzerinde detaylı olarak araştırmalar yapılmıştır. Tarihsel olarak, fosfazen kimyasındaki gelişmeler üç döneme ayrılır [18].

1800 den 1940 kadar olan ilk dönemde, halofofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonları geliştirilmiştir. 1950 de başlayan ve 1970 li yılların öncesine kadar devam eden ikinci dönemde, halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların çoğu $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ ve $(\text{N}(\text{PCl}_2)_4$ gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları etrafında olmuştur. Üçüncü dönem olan 1970 ten bugüne kadar ki zamanda, NMR spektroskopisi ve X-ışını difraksiyonu ile fosfazenlerin yapısı detaylı olarak incelenmesi, yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişimi ve fosfazenlerin organometalik kimyasının incelenmesi yapıldığı dönemdir. Özellikle son yıllarda kullanım alanına uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tıpta, yanmayı geciktiren veya önleyen malzeme yapımında ve mikrolitografi gibi geniş uygulama alanları olan polifosfazenler üzerine çalışmaların odaklanmasına neden olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; katı halde modern teknolojiye yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluşturur, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcıları olarak, katı elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak işlev yapabilmektedir [18].

2.7 Fosfazenlerin Sentezi

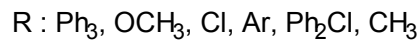
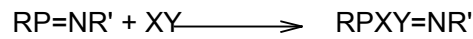
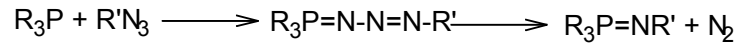
Düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi ile ilgili ilk metot 1960 yılında Kahler tarafından önerilmiştir. Yapılan çalışmalarda amonyum tuzlarının, fosforpentaklorür ile lineer fosfazen olan 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen ($\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$) verdiği gözlenmiştir [19].



Şekil 2.16 Düz zincirli fosfazen eldesi

Düz zincirli fosfazenlerin sentezinde kullanılan bir diğer yöntem ise trialkilfosfinler ile azotür ($\text{R}'\text{N}_3$) bileşiklerinin Staudinger reaksiyonudur. Staudinger reaksiyonu, fosfor atomlarına bağlı olan süstitüentlerin genellikle büyük gruplar olması bakımından

birçok çalışmada tercih edilmektedir. Anyonik fosfor (III) türleri de (koordinasyon sayısı yüksek olan türler) Staudinger reaksiyonu üzerinden yürümektedir. Ayrıca doymamış fosfor (III) bileşikleri ile azidlerin etkileştirilmesi ile üç koordinasyonlu fosfazenler meydana gelmektedir. Bu yapılarda fosfor-karbon, fosfor-azot, fosfor-fosfor çift bağlar doymamış birimleri oluşturmaktadır.

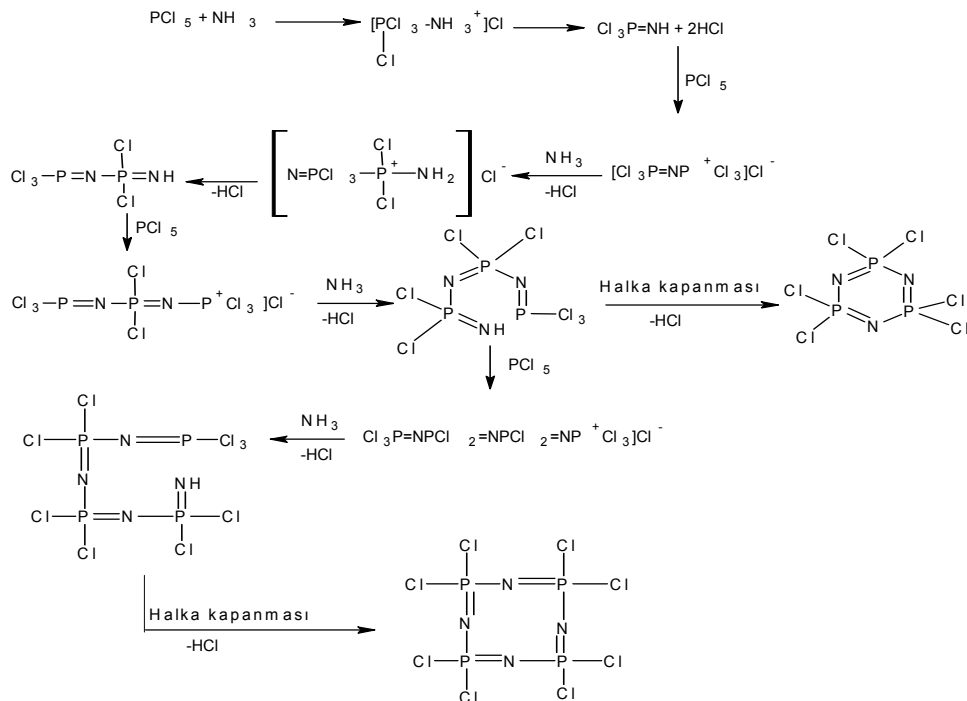


Şekil 2.17 Staudinger reaksiyonu

Halkalı fosfazenler ilk kez Stokes tarafından 1895 yılında sentezlemiştir. Stokes fosfazen bileşiklerini, fosfor pentaklorür ile amonyum klorür tuzları karışımının kaynama noktası yüksek çözücüler içinde kaynatılmasıyla elde etmiştir [20]. Mekanizma ise şekil 2.19 deki gibidir.



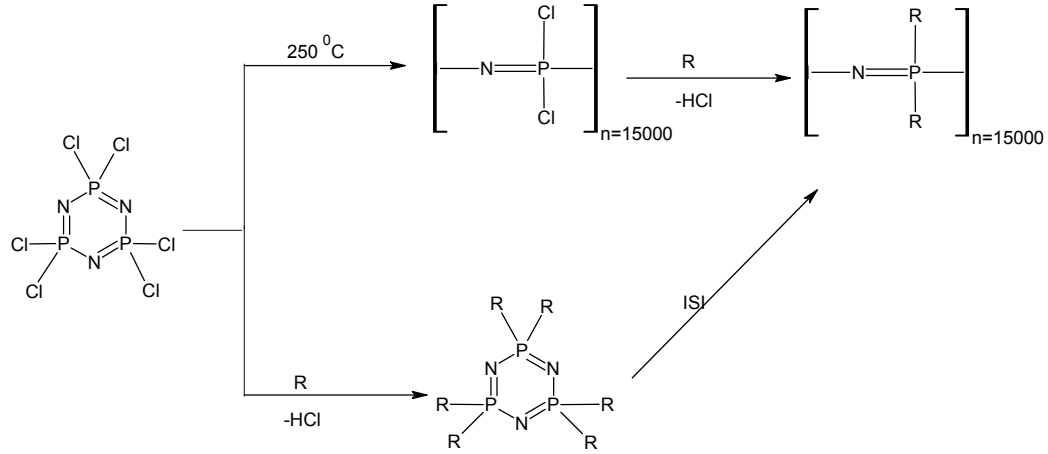
Şekil 2.18 Fosfazen bileşiklerinin sentezi



Şekil 2.19 Halkalı fosfazen sentez mekanizması

Fosfazenler, katılma ve kondensasyon polimerlerizasyonu yöntemleri ile polimerleştirilebilmektedirler. Fosfazenlerin polimerizasyonu genellikle iki şekilde gerçekleştirilir. Bunlar;

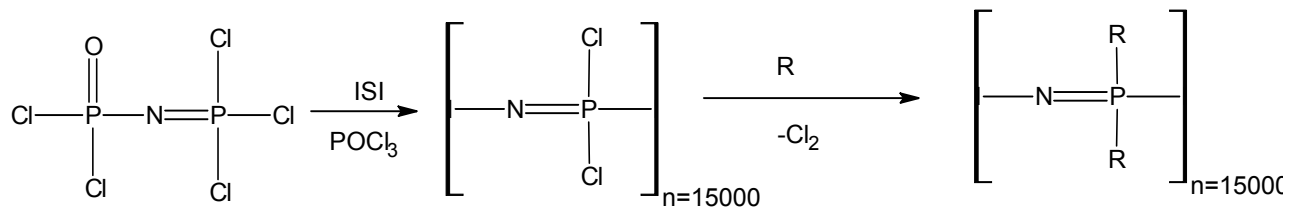
- Isı, ışık katalizörlüğünde halka açılması reaksiyonu;
- Polimerleşebilen organik gruplar taşıyan fosfazenlerin, organik polimerizasyon yöntemleridir.



Şekil 2.20 Polifosfazen sentezi

Yukarıda görüldüğü gibi, önce klorofosfazenler polimerleştirilip daha sonra klorların (R) grupları ile yer değiştirmesi sağlanabileceği gibi; klorlar ile (R) gruplarının yer değiştirmesi sağlandıktan sonra polimerizasyon gerçekleştirilebilir.

Düz zincirli fosfazen bileşiği olan N-diklorofosforil P-triklorofosfazen'in polimerizasyon tepkimesi sonucunda poli(diklorofosfazen) sentezlenebilir (Şekil 2.21) [21].



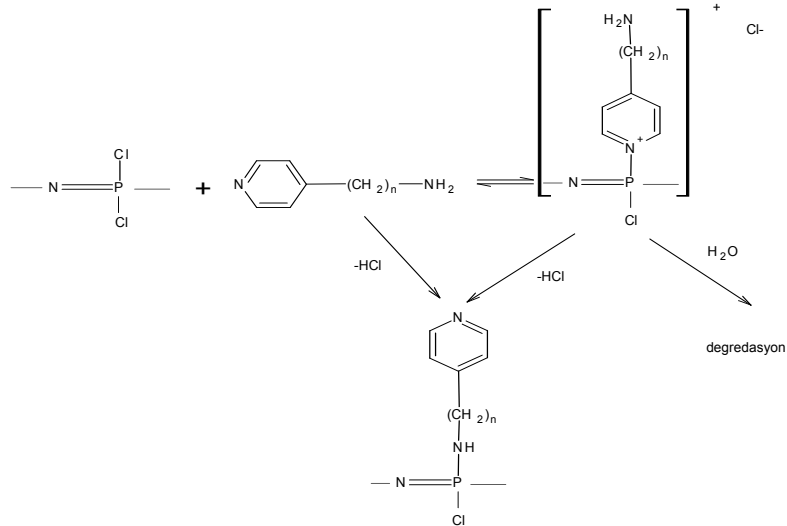
Şekil 2.21 Doğrusal fosfazenlerden polimer sentezi

Siklolineer ve siklomatriks polimerler siklofosfazen halkaları veya zincirlerin halka dışı gruplara bağlanması ile elde edilmiştir [12].

2.7.1 Piridin Türevi İçeren Fosfazen Sentezi

Organosüstitüe fosfazenler için en güzel sentez yöntemi -NH, -OH, yada -SH içeren organik nükleofiller ile [NPX₂] deki halojen atomlarının -XH çıkışı ile yer değiştirmesidir. Fonksiyonlu piridin türevleride benzer şekilde reaksiyona girer fakat kationik uzantıların oluşumu tersiyer amin oluşturan halojenli fosfazenler için belirleyicidir ve bu reaksiyon su mevcut olduğunda P-N sisteminin hızlı degradasyonuna neder olabilir . [N3P3(Piridin)_x R_y]Cl_x genel formülüne sahip bazı tuzlar tanımlanmıştır. Bu tuzların düşük kararlılığı bunları hem hidrolitik degradasyon hem de P-N halkası yada zincirindeki nükleofilik süstitüsyon için aktivitesini artırmaktadır. Bu yüzden piridin süstitüsyon katalizörü olarak etki eder. Amino grupları ile tamamen süstitüe edilmiş bazı fosfazenler, aşırı miktar nükleofil ile piridin varlığında sentezlenebilir [22]. Şekil 2.22 de görüldüğü gibi önce su çıkışı ile fosfazen türevi aminin tuzu daha sonra degradasyon veya HCl çıkışı ile nükleofilik süstitüsyonun gerçekleştiği fosfazen türevi veya her ikisi de oluşabilir.

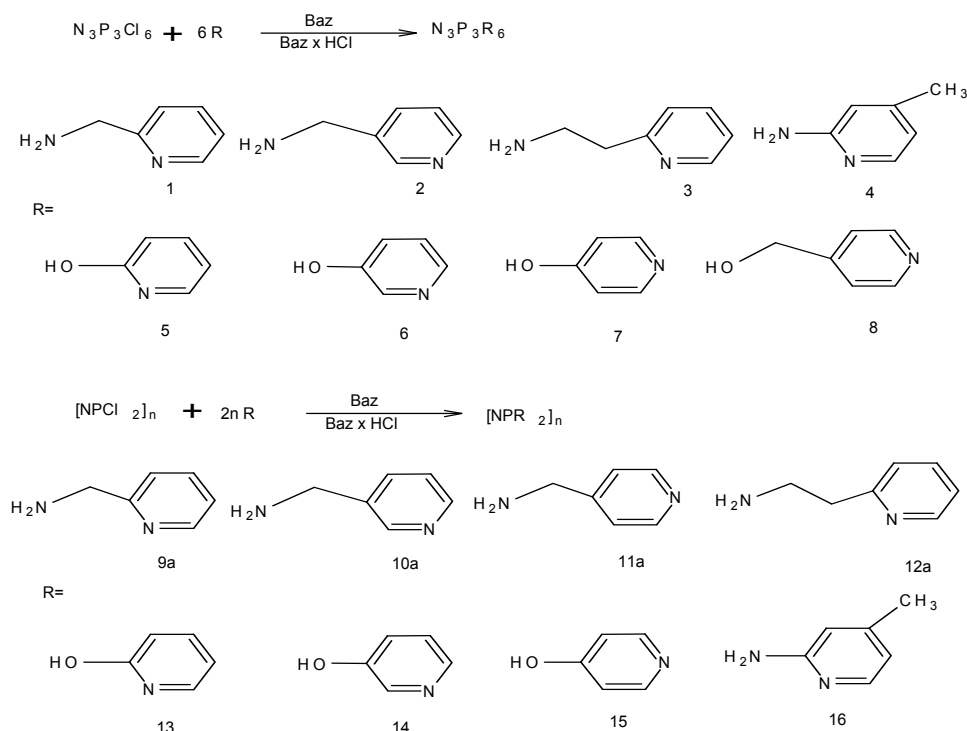
Bir baz varlığında oluşmuş HCl tuzları çözünmez ise süstitüsyon ve degradasyon geri dönüşümlü olmaz. Çözücü ve HCl akseptörü uygun olarak seçilmelidir. Hidrolitik degradasyon tamamen susuz reaksiyon şartları ve kısmen yüksek sıcaklıklarla azaltılabilir.



Şekil 2.22 Piridin içeren fosfazen türevi sentezi

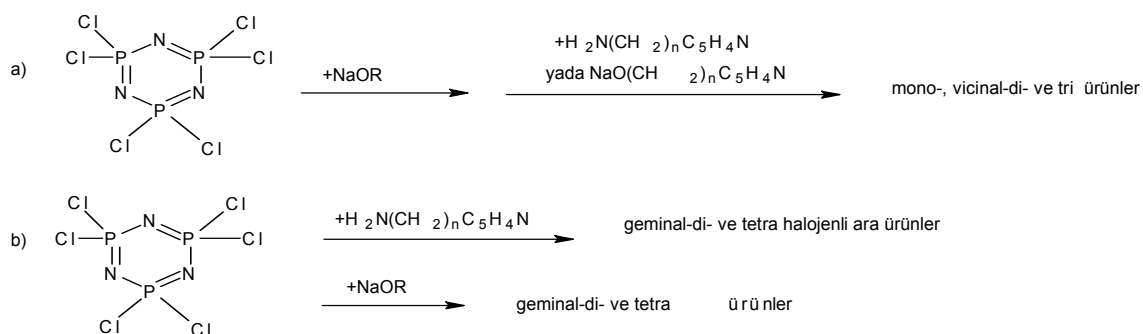
Piridin türevi içeren bazı siklo ve polifosfazenler nükleofilik süstitüsyon ile sentezlenmiştir. Tamamen süstitüe fosfazen türevleri hegzaklorosiklotrifosfazen yada poli(diklorofosfazen)'in aşırı miktar nükleofil ile reaksiyonu ile elde edilebilirler.

Literatürde 2-,3- ve 4- piridinalkilamino-(1-3,9a-12a), 2-(4-metil)piridinamino- (4,16), 2-, 3- ve 4-piridinoksi-(5-7,13-15) ve 4-piridinmetoksi (8) gruplu bileşikler bu yöntemle elde edilmişlerdir [22].



Şekil 2.23 Piridin türevi içeren bazı poli ve siklo fosfazenler

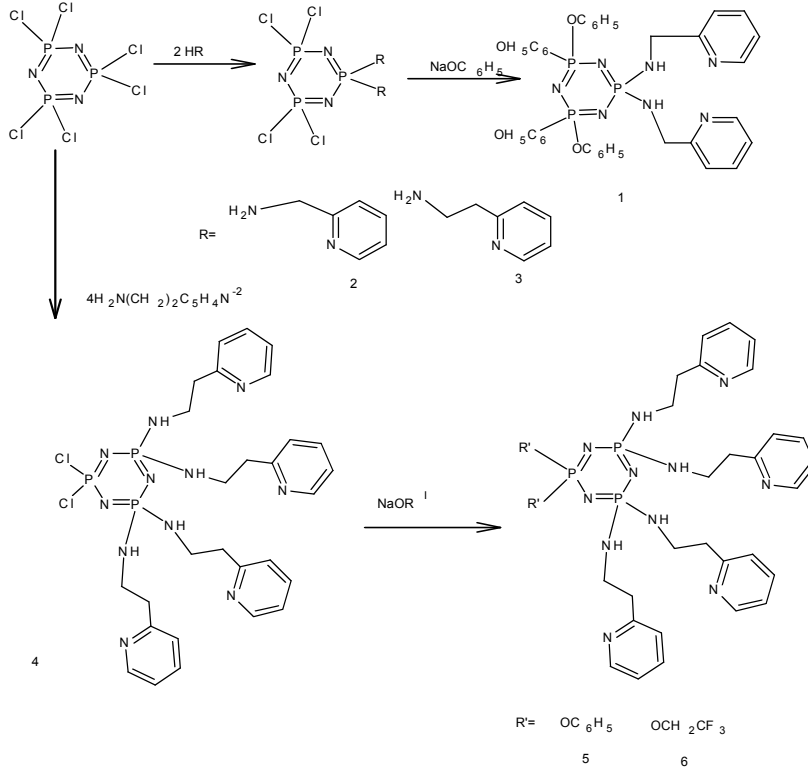
Değişik süstitüsyon örnekleri ile kısmen süstitüe siklik türevler şekil 2.24 de gösterilen iki yöntemle elde edilebilir [22].



Şekil 2.24 Kısmen süstitüe siklik türevlerin eldesi

NaOR ve piridin türevleri regio ve sterokimiyayı kontrol ettiğinde reaksiyonlar değişik ürünler verirler. Eğer fenoksi ya da trifloroetoksi grupları sisteme ilk basamakta ilave edilirse ve devamında süstitüe piridin türevleri ilave edilirse mono-, vic-, di ve tri-süstitüe ürünler oluşturulur.

Geminal di- ve tetra- süstitüe türevleri hemen hemen yalnızca 2-aminoalkil piridinin $N_3P_3Cl_6$ ile uygun şartlarda stekiyometrik oranda reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 2.25). Bu reaksiyon yöntemi bazı primer aminler için tipiktir ve bu reaksiyon organik süstitüentin sterik yapısına, çözücü ve kullanılan baza bağlıdır [23].

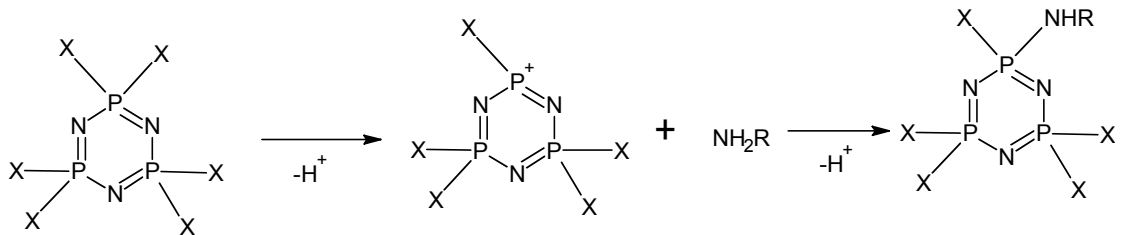


Şekil 2.25 Geminal di- ve tetra- süstitüe türevlerin eldesi

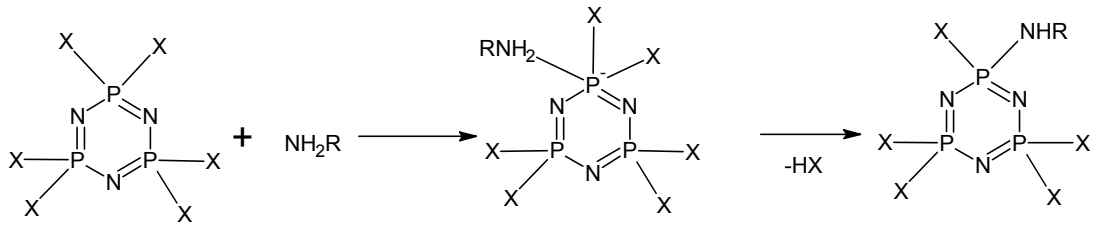
2.8 Fosfazenlerin Reaksiyonları

2.8.1 Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar, siklofosfazenler üzerine en çok çalışılan “nükleofilik yerdeğiştirme” reaksiyonlarıdır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenler S_N^1 (Şekil 2.26) ve S_N^2 (Şekil 2.27) reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen türevleri oluştururlar.



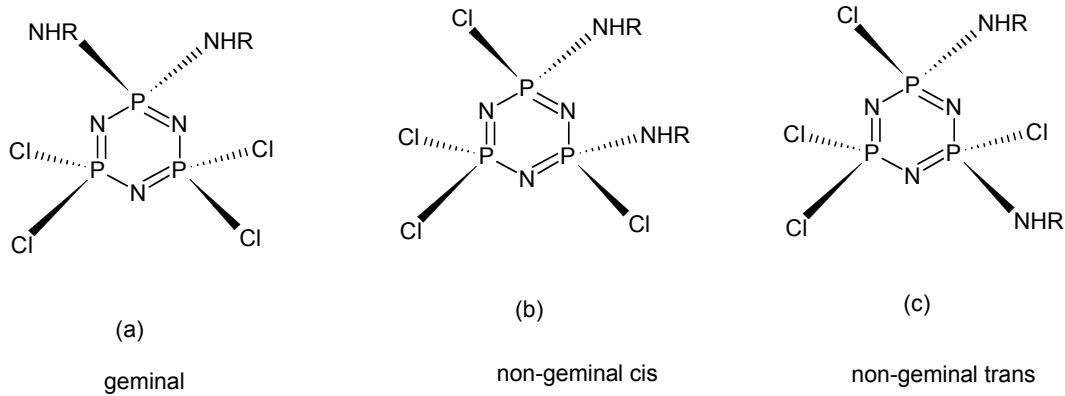
Şekil 2.26 Trimer ile aminlerin S_N^1 reaksiyon mekanizması



Şekil 2.27 Trimer ile aminlerin S_N^2 reaksiyon mekanizması

Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları, aminlerin elektron salma gücüne, sterikliğine ve çözücüye bağlı olarak iki şekilde gerçekleşir:

1. Aynı fosfor atomu üzerinden gerçekleşen yer değiştirme sonucu geminal ürünlerin oluşumu (Şekil 2.28 a),
2. Farklı fosfor atomları üzerinden gerçekleşen yer değiştirme sonucu nongeminal cis ve trans (Şekil 2.28 b ve c) bileşiklerin oluşumu.



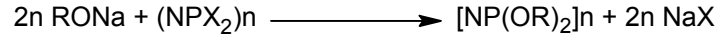
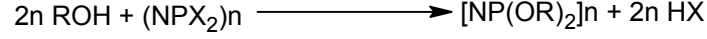
Şekil 2.28 Non-geminal ve geminal yer değiştirme

Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-bütilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir [24].

2.8.2 Fosfazenlerin Alkoksitler ve Fenoksitler ile Tepkimeleri

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol gibi nükleofiller ile tepkimeleri sonucunda organik gruplar süstitüe edilmiş fosfazenler elde edilir. Alkoksi ve ariloksi fosfazen

türleri siklohalofosfazenlerin organik çözücünde (i) alkol veya fenollerin piridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamda etkileştirilmesinden, (ii) alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenir [21]. Reaksiyon genel olarak aşağıdaki gibi gerçekleşir.



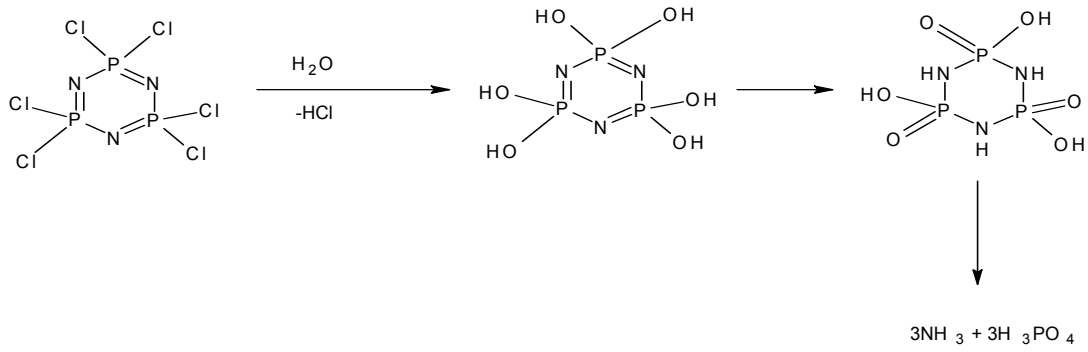
Şekil 2.29 Fosfazenlerin alkoller ve alkolatlar ile reaksiyonları

Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarında dallanmamış alkoksi grupları, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarına göre daha kolay reaksiyon verir. Ayrıca halka büyüklüğü ya da zincir büyüklüğü reaksiyon şartları için önemli bir faktördür. Hacimli gruplar olduğunda reaksiyon şartlarının daha ağır olması gerekmektedir. Bunlardan dolayı trimer; tetramere, diğer oligimerlere ve polimerlere göre daha kolay süstitüsyon reaksiyonu verir. Bu tür süstitüsyon reaksiyonlarında dietileter, benzen, toluen, tetrahidrofuran, piridin veya süstitüsyon için kullanılan alkolün fazlası da çözücü olarak kullanılabilir. Reaksiyonda HCl tutucu olarak sodyum karbonat, piridin ve trietilamin gibi bazlar kullanılmalıdır.

2.8.3 Fosfazenlerin Hidroliz Tepkimeleri

Siklo ve polifosfazen bileşikleri hidrolize karşı lineer klorofosfazen bileşiklerine göre daha karardır. Organofosfazenlerin, $[(\text{N}=\text{PR}_2)_n]$, $[(\text{N}=\text{P(OR)}_2)_n]$ veya $[(\text{N}=\text{P(NHR)}_2)_n]$ hidrolize karşı çok daha karardır olduğu görülür. Bunun sebebi moleküle bağı yan grupların hidrolize gösterdiği dayanıklılıkla fosfazenlerin hidrolize dayanıklılığının artmasıdır.

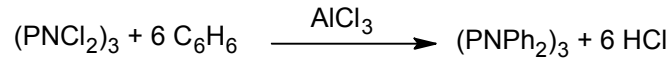
Hidroliz asidik, bazik ve nötral sulu çözeltide olur. Bunlardan en hızlı olanı bazik ortamda gerçekleşir. Fosfor-klor bağlarının hidrolizi ile ilk önce hidroksiklorofosfazen oluşur ve daha sonra proton ayrılmasıyla hidroksioksofosfazen oluşur. Hidroliz bir süre daha devam ettirilirse fosfazen amonyak ve fosforik asite parçalanır [25].



Şekil 2.30 Klorofosfazenlerin hidroliz mekanizması

2.8.4 Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları

Fosfazenlerdeki halojen atomları, çeşitli reaksiyonlar sonucunda farklı atom veya atom grupları ile yer değiştirmektedirler. Örneğin küçük siklik halojenürler, Friedel-Crafts reaksiyonu vererek, yapıdaki halojenlerin fenil grupları ile yer değiştirdiği bir bileşik meydana getirirler. Tam bir dönüşüm zordur ve düşük verimle sonuçlanır.



Şekil 2.31 Fosfazenlerin Friedel-Crafts reaksiyonu

Bu reaksiyonda aliminyum triklorür katalizörünün görevi fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaşmasını kolaylaştırmaktır.

Halojenofosfazenler, Grignard reaktifleri ile de etkileşirler fakat, genelde bu tür reaksiyonlar karmaşıktır. Bu tür bir reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün verimi en çok %5'tir.

2.9 Fosfazenlerin Kullanım Alanları

Fosfazen türevleri; metal, cam, iplik endüstrisinde, seramik yapıştırıcısı, silikatlarla yarı seramik madde olarak, ıslanmaya ve alev dayanıklı kumaş yapımında, esnek film, kalp kapakçığı veya vücudun diğer kısımları için yapay organ yapımında, bazıları anti kanserojen aktif madde olarak, sıvı kristal ve gaz sensör özelliği taşıyan malzeme ve ameliyatlarda dikiş ipliği olarak kullanılırlar [26].

Lineer fosfazen polimerleri; beklenmeyen bir esneklik, yüksek termik kararlılık, alev direnci, yüksek oksijen indeks değerleri, kuvvetli asit, baz ve bazı kimyasal maddelere karşı kararlılık gösterirler. Ayrıca, hidrofilik ve hidrofobik özellikte yan gruplar nedeni ile su veya çözücü ortamında çözünebilirler. Bunların biyotıpta, fotokimya, dayanıklı

malzeme teknolojisinde, organometalik kimyada, sıvı kristal olarak, lineer olmayan optiklerde, katalizör olarak, elektrik iletkenliğinde, seramikte geniş kullanım alanları vardır [27], [28]. Polifosfazenler, biyomedikal materyal olarak neredeyse tüm alanlarda kullanım özelliklerine sahiptir. Bu alanda kullanılan polifosfazenlerin diğer polimerlere göre üstünlüğü çeşitli organik grupların fosfazen zincirine bağlanabilmesi ve istenen özellikte polimerlerin sentezlenebilmesidir. Dahası bu polimerler parçalandığında toksit etkisi olmayan moleküllere hidroliz olabilir, vücuttan atılabilir [26]. Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak tümör oluşumunu engelleyici etki gösterdiği bulunmuştur [29], [30],[31].

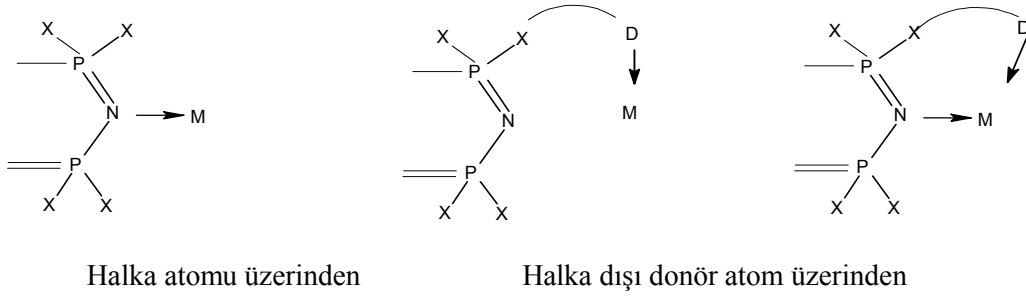
Polimer metal kompleksleri son 30 yıldır pek çok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Bu tür kompleksler;

- Organik maddelerin sentezinde katalizör olarak (oksidatif, hidrojenasyon, hidroliz, hidroformülasyon, hidrosilasyon, polimerizasyon başlatıcı),
- İyon seçici (atık suların temizlenmesinde),
- Eser metal iyonlarının geri kazanımında,
- Nükleer kimyada (uranyumun uzaklaştırılması),
- Enzimler için model bileşik olarak kullanılmaktadır.

2.10 Fosfazenlerin Koordinasyon Bileşikleri

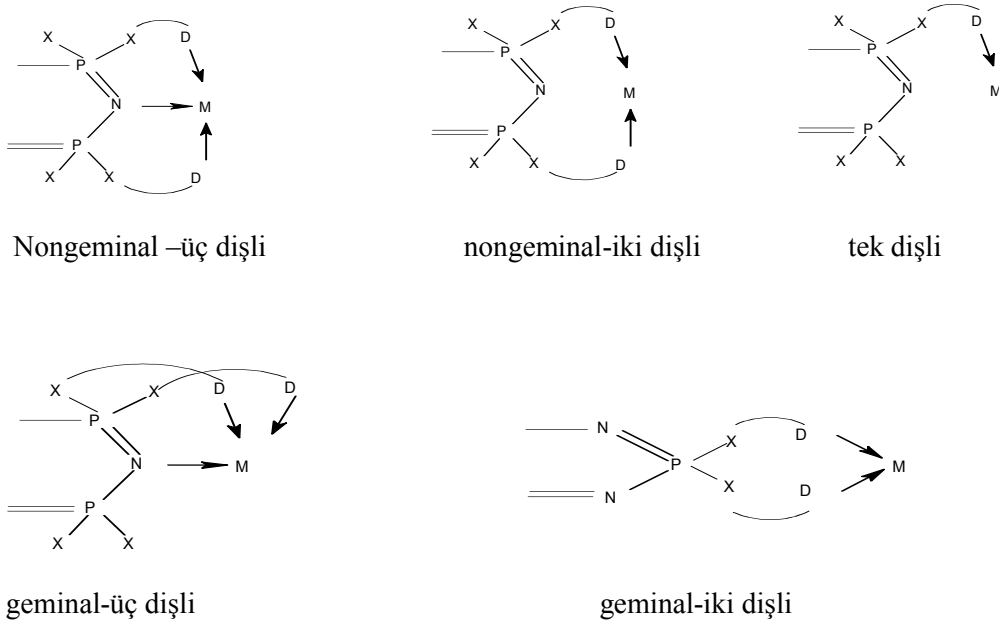
Son yıllarda organometalik bileşik olarak siklofosfazenler ve koordinasyon bileşikleri ilgi çekmişlerdir [32], [33]. Siklofosfazen halkasındaki azot atomu Lewis asitleri ile reaksiyona girebilecek kadar bazik özelliğe sahiptir. Halka azotunun lewis bazlığı fosfor atomları üzerindeki süstitüentlerin uygun seçimi ile değiştirilebilir [34],[35]. Ayrıca siklofosfazenlerin artan halka boyutları, halka esnekliklerinden dolayı daha fazla değişime uygundur. Literatürde pek çok fosfazen bileşiği bu amaçla sentezlenmiştir [36].

Halkalı fosfazenler, geçiş metalleri ile halka azotundan ya da halka dışı donör atom üzerinden koordine olarak iki farklı şekilde kompleks oluşturabilirler (Şekil 2.32).



Şekil 2.32 Fosfazenlerin oluşturabileceği kompleks türleri

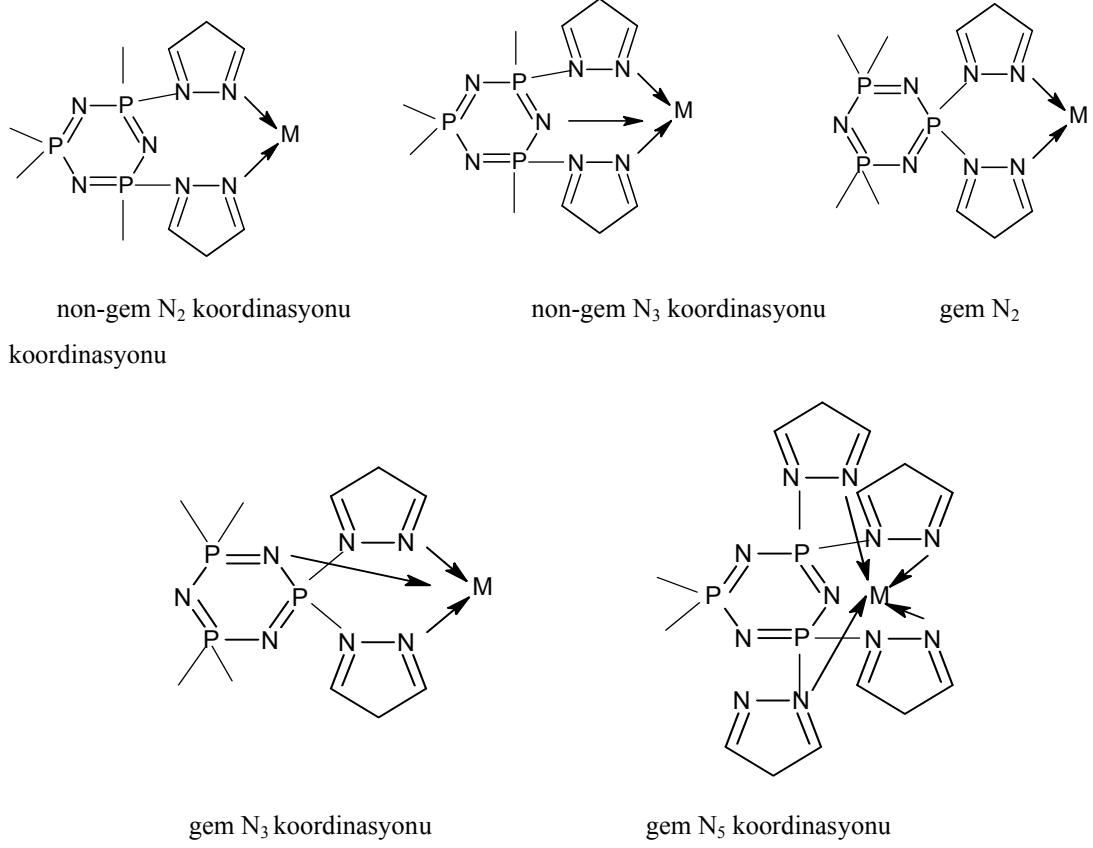
Geçiş metalleri fosfazenlere a) kovalent bağlarla b) fosfin, karboksilat ve diğer inorganik donör gruplara koordinasyonla c) organik süstitüentlere π -donör etkileşimle bağlanırlar. Pendent N-donör gruplu fosfazenlerin koordinasyon kimyası farklıdır. Yan grup ya da NN sistemindeki azot atomları kompleks oluşturabilir. Üründe metal kompleks formlarının tahmini zordur. PN ve halkadışı azot atomlarının metale koordinasyona girdiği bazı bileşikler karakterize edilmiştir [22]. Primer, sekonder amin, imidazol ve pirazol grupları içeren fosfazenlerin dışında piridin gruplarını içeren fosfazen türevleri ile ilgili çalışmalara ilgi artmaktadır. Ayrıca polisilikonlara ya da organik polimerlere bağlı piridin grupları katalizör, iyon değişimi yada ekstraksiyon gibi bazı teknolojik çalışmalarda uygulama alanı bulmuştur [22]. Geminal ve non geminal ligand türleri Şekil 2.33 deki gibidir.



Şekil 2.33 Geminal ve nongeminal ligand türleri

Fosfazen bileşikler, süstitüe gruplardaki azot atomlarından çok değişik yapıda ve farklı özelliklere sahip kompleksler verebilirler. Literatürde en fazla bu türdeki

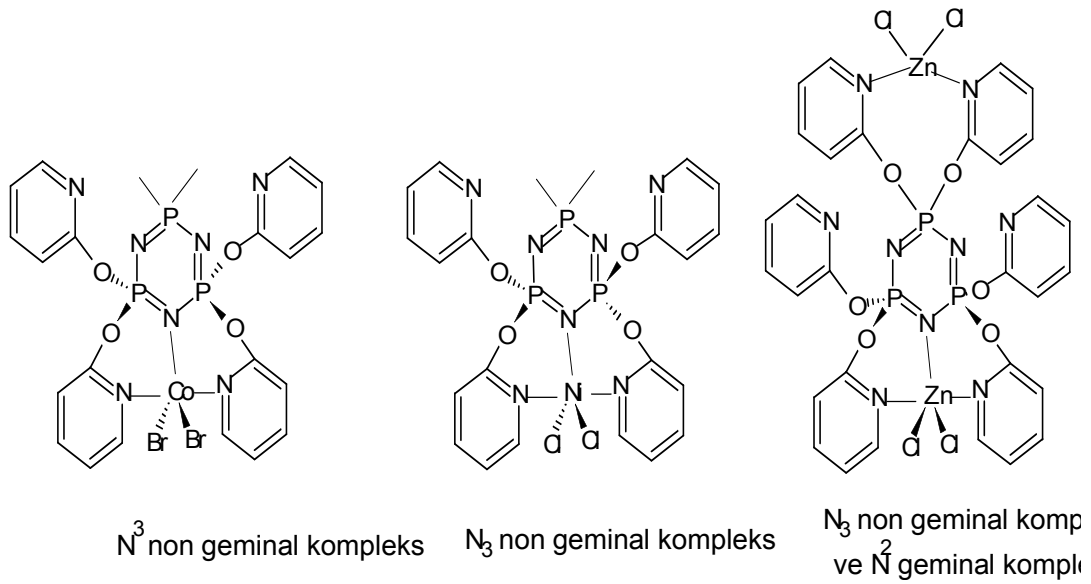
bileşikler üzerinde çalışılmıştır. Örneğin halkalı ve polimerik yapıdaki fosfazenlere tiyoeter grupları bağlanarak bu bileşiklerin Cd, Hg ve Ag gibi ağır metallerin tutulması için uygun bileşikler olabileceği belirtilmiştir [37]. Ayrıca pirazol ve türevleriyle yapılan çalışmalarda beş farklı türde kompleksin (Şekil 2.34) oluştuğu belirtilmiştir [38].



Şekil 2.34 Pirazol türevlerinin koordinasyon şekilleri

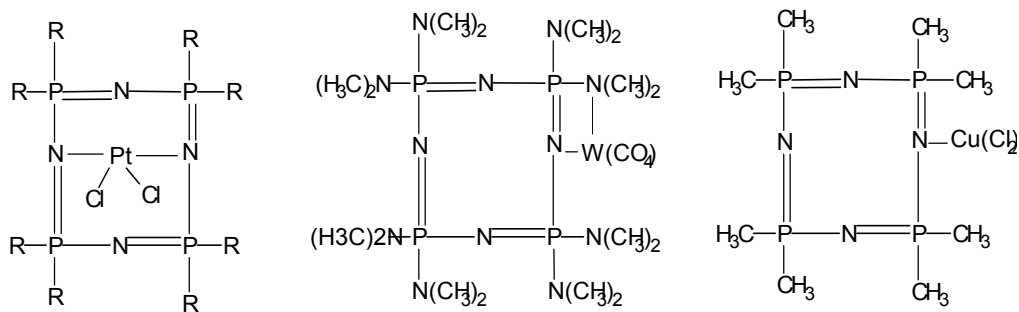
P-N bağı taşıyan bileşikler heteroatom kimyasına, geçiş metalleri için ligandlara büyük dikkat çekmişlerdir [39]. Fosfor grupları ligand dizaynı ve kimyanın bu dalının gelişimi için önemli olan bağıl kolaylık ile nitrojen gruplarıyla bağ oluşturdıklarını gösterdiler. Diğer bir husus, değişik bileşik sınıfının doğasında var olan P-N bağı enerjisindeki geniş derecedir. Bu, termal geri dönüşümü ve geçiş metal koordinasyon küresindeki fosfazen ligandının transformasyonunu içeren template reaksiyonlarını mümkün kılar [40].

Ainscough E. yaptığı çalışmada fosfazen ligandını Zn(II), Co(II) ve Ni(II) tuzlarıyla CH₂Cl₂ içinde oda sıcaklığında karıştırarak elde etti. Co(II) ve Ni(II) kompleksi birebir oranda metal ligand karıştırılarak, Zn(II) kompleksi M:L 2:1 oranda karıştırılarak elde edildi [41].



Şekil 2.35 Fosfazen Metal Kompleksleri

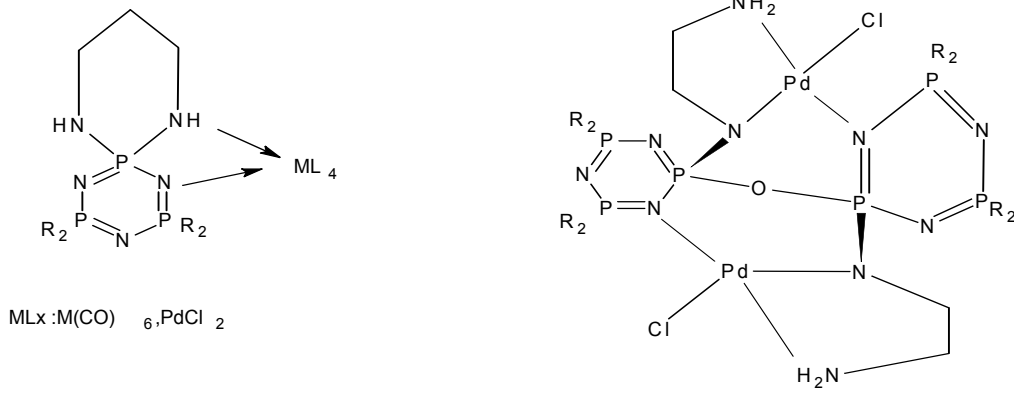
Fosfazenlerin geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleks bileşikleri metalofosfazen olarak adlandırılır. Halka azotu uygun Lewis asiti ile Lewis bazı gibi davranarak kompleks oluşturur. Halka azotunun bazlık karakteri fosfor atomuna bağlı olan grupların elektronegativitesine bağlı olarak değişir. Ayrıca halka büyüdükçe esnekliği artacağından, tetramer geçiş metalleri ile trimere göre daha iyi tepkime verir. Flor, trifloroetoksi gibi elektron çekici gruplar halka azotunun bazikliğini azaltır. Alkilamin ve metil gibi elektron salıcı gruplar ise halka azotunun bazikliğini artırır ve bunun sonucu halka azotu proton, alkil katyonu yada geçiş metali bağlayabilir (Şekil 2.36). Literatürde bu tip bileşiklerin metal klorürler ve karbonilleri ile sentezlendiği belirtilmiştir [38]. Karbonil komplekslerinde fosfazen bir süstitüe grubun azotu ve bir iskelet azotu ile iki dişli cis σ ligandı olarak davranır.



$R = NH(CH_3)$ veya CH_3

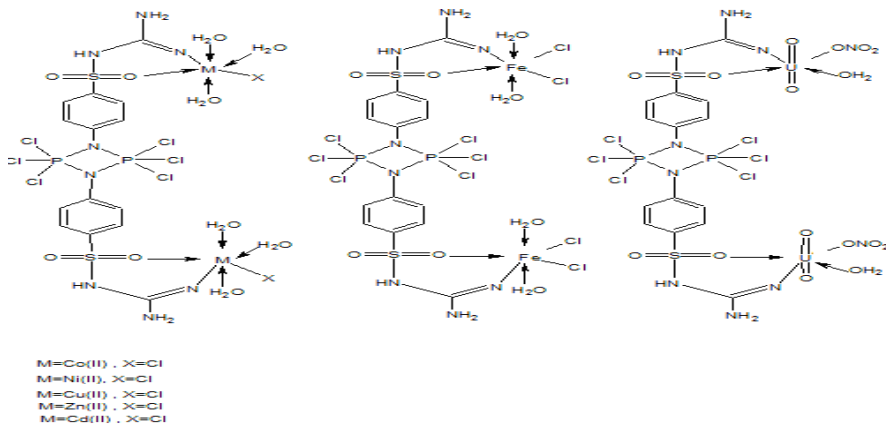
Şekil 2.36 Halka azotunun koordinasyonu sonucu oluşan kompleks türleri

Krishnamurthy [42] yaptığı çalışmalarda , halka azotunun koordinasyonu ile mono ve bimetalik fosfazen komplekslerini sentezleyerek yapılarını aydınlatmıştır (Şekil 2.37).



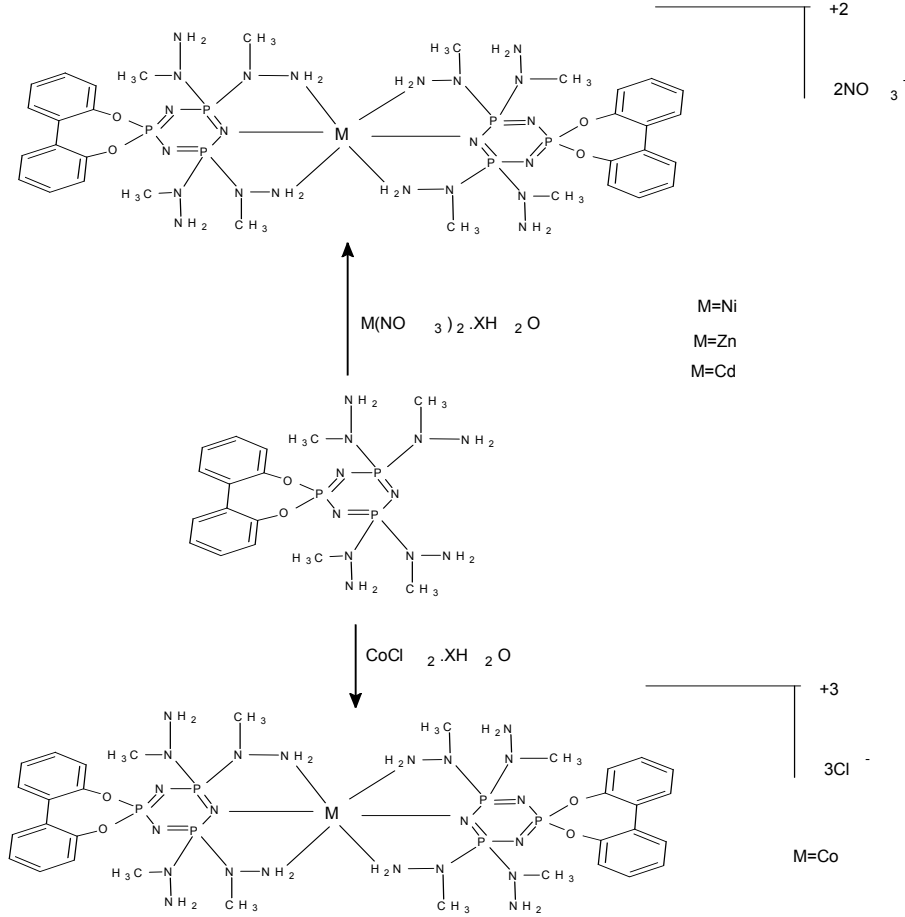
Şekil 2.37 Mono ve bimetalik kompleks türleri

Tervalent P merkezinin geçiş metallerini düşük oksidasyon basamağında kararlı kılabilmesinden beri, bazı kompleksler çeşitli organik transformasyonlarda potansiyel homojen ya da faz transfer katalizörleri olarak davranabilirler. Carman M.Sharaby [43] 1,3-[N'-amidino-sülfonilamid]-2,2,2,4,4,4-hegzaklorosiklodifosfazen [H₄L] i sentezledi ve Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) ve UO₂ (II) ile koordinasyon davranışlarını inceledi. Hazırlanan kompleksler baktariyel aktivite göstermiştir. Kompleksler metal tuzunun etanoldeki çözeltisi ve yarı mol miktardaki fosfazenin etanoldeki çözeltisinin oda sıcaklığında belli miktar karıştırılıp sonra geri soğutucu altında kaynatılarak elde edilmiştir.



Şekil 2.38 H₄L metal komplekslerinin tahmin edilen yapıları

Siklofosfazen hidrazidlerin uç $-NH_2$ grupları metal iyonlarıyla koordinasyon için kullanılabilir. Yapılan çalışmada metal olarak Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Co(III) kullanılmıştır. Bütün bu koordinasyonlarda merkez metal ,yonu çevresinde iki siklofosfazen hidrazid molekölü bulunur (2:1 L:M) [44].



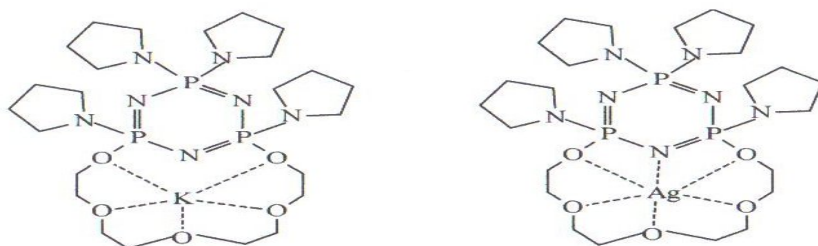
Şekil 2.39 Siklofosfazen hidrazidin metal kompleksleri

Halkadaki fosfor atomu kovalent yada koordinasyon bağı yaparak metal bağlayabilir. Fosfor-metal kovalent bağları, organometalik nükleofiller ile fosfazen halojenlerinin değişimi ile gerçekleşir (Şekil 2.40) [38].



Şekil 2.40 Fosfazenlerin organometalik bileşikler ile verdikleri kompleksler

Son yıllarda yapılan çalışmalarda fosfazen ile polietterlerin tepkimelerinden P-pivot türü lariat eter bileşikleri sentezlenerek K^+ , Na^+ ve Ag^+ iyonları ile kompleksler hazırlanmış, gümüşün hem fosfor hem de oksijenlerden koordine olduğu, potasyum ve sodyumun ise sadece oksijenlerden koordine olduğu bulunmuştur [45]. Yapılan diğer bir çalışmada da [46] bu türdeki ligandların alkali metal katyon seçicilikleri (Şekil 2.41) incelenmiştir.



Şekil 2.41 P-pivot tipi lariat eter kompleksleri

2.11 Fosfazenlerin Spektroskopik Özellikleri

2.11.1 FT-IR Özellikleri

Halkalı ve polifosfazenlerin FT-IR spektrumlarında, P-N-P asimetrik titreşimi ve P-N-P simetrik gerilmesi olmak üzere iki karakteristik titreşimi mevcuttur. Bu titreşimler, $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ ve $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde meydana gelir. P-N-P simetrik gerilmesinin olduğu bölge trimer için 885 cm^{-1} , tetramer için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} civarındır. Aşağıda karakteristik asimetrik P-N titreşim frekansları verilmiştir (Tablo 2.3) [20].

Çizelge 2.3 Çeşitli fosfazen bileşiklerinin FTIR titreşim frekansları

Bileşik	n				
	3	4	5	6	$\approx 15,000$
$(N\text{P}Cl_2)_n$	1218	1315	1298	1325	1230 1275
$(N\text{P}Me_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$(N\text{P}Et_2)_n$	1225	1320	-	-	-

Bağlanan ligandın elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkiler. Karakteristik P-N titreşim frekansı, ligandların elektronegatifliğiyle artar. Bağlanan ligand OR olduğunda titreşim frekansı 1200 cm^{-1} in üstünde NH_2 , NHR , Ph , Me olduğunda 1200 cm^{-1} nin altında çıkmaktadır. Ligand olarak flor kullanıldığında titreşim bandının 1300 cm^{-1} e kadar çıktığı görülür. Bunun sebebi florun fosforların elektronlarını kuvvetlice çekmesi ve iskelet bağı üzerinde kuvvetli bir π -bağı meydana getirmesidir. Böylece azotun üzerindeki eşleşmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun d_{xz} , d_{yz} orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Me , Ph , Br gibi daha elektropozitif atomlar iskelet bağını zayıflatırlar.

Çizelge 2.4 Çeşitli amino sübstitüentlerin FT-IR titreşim frekansları

R	NH_2	MeNH	EtNH	Pr^nNH	Bu^nNH	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}$
$(\text{NPR}_2)_3$	1170	1175	-	1183	1195	1190	1192
$(\text{NPR}_2)_4$	1240	1215	1262	1266	1260	1265	1265

2.11.2 ^{31}P -NMR Spektroskopisi

^{31}P -NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında önemli bir yapı aydınlatma tekniğidir. ^{31}P çekirdeğinin spin kuantum sayısı $\frac{1}{2}$ olduğu için proton ve flor gibi yan grupların bulunduğu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında önemli faydalar sağlar. Fosfazen bileşiklerinde fosfor atomlarının kimyasal kayma değeri sübstitüentin elektronegatifliğine, derecesine, yapısına ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak değişir. Fosfor atomlarının kimyasal kaymaları, aynı tür sübstitüentlerde, sübstitüentin elektronegativitesi ile doğru orantılı olarak artar. Örneğin halojenlerde $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, aminlerde ise $\text{But} > \text{Pr} > \text{Et} > \text{Me}$ şeklindedir. Benzer şekilde sübstitüsyon sayısı arttıkça kimyasal kaymalar değişir. Sübstitüe olan grup elektron çekici ise yüksek alana kayma ($\delta\text{PCl}_2 > \delta\text{PClR} > \delta\text{PR}_2$), elektron salıcı ise düşük alana kayma gözlenir. Bu alanda yapılan bazı çalışmalardan elde edilen kimyasal kayma ve spin-spin etkileşim değerleri çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2. 5 Bazı fosfazen türevleri için ^{31}P -NMR kimyasal kayma ve $^2J_{\text{PNP}}$ değerleri

BİLEŞİK	YAPI	δPCl_2 (ppm)	ΔPClR (ppm)	ΔPR_2 (ppm)	$^2J_{\text{PNP}}$ (Hz)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$		19,3			
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NMe}_2$	2,2,4,4,6:6	20,5	21,6		49,1
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2$	2,2,4-trans-6:4,6	21,5	25,2		44,4
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NMe}_2)_3$	2,2,4:4,6,6	21,7	27,3	21,7	44,8
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)$	2,2,4,4,6:6	20,4	19,0		46,5
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	2,2,4:4,6,6	18,3		9,0	48,5
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPh})_2$	2,2,4,4:6,6	20,4		2,3	48
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NHCH}_2\text{Ph}$	2,2,4,4,6:6	21,3	18,1		46,6
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHCH}_2\text{Ph})_2$	2,2,4,4:6,6	21,0		9,4	44,4

Kimyasal kayma ve spin-spin etkileşimlerinden geminal-nongeminal, cis-trans ve kaydırma reaktifleri kullanılarak optik izomerler [45] belirlenmekte ve ayrıca halkanın elektronik yapısı hakkında da bilgi edilebilmektedir. Birçok siklotrifosfazen yalnız iki farklı tür fosfor merkezi içerir ve AB_2 veya AX_2 spin sistemindedir. ABC, ABX ve AMX tipindeki spin sistemlerine nadir olarak rastlanır.

Tetramerik sistemde ise ABCD, A_2B_2 , AB_2C , $\text{AA}'\text{BB}'$ spin sistemlerine rastlanır. Örneğin $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_6(\text{NHBut})_2$ izomerlerinden geminal izomer AB_2C , 2-trans-6 izomer A_2B_2 , 2-cis-4 izomer ise $\text{AA}'\text{BB}'$ türünde spektrum verir [46].



Şekil 2.42 A_2B_2 ve $\text{AA}'\text{BB}'$ ^{31}P -NMR spektrumları

Asimetrik substitüe olmuş birçok siklofosfazen türevi kompleks spin sistemi oluşturur ve bu bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları nadiren birinci dereceden spektrumdur.

2.11.3 ^1H NMR Spektrumları

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlanan yan grupların proton NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgiler verir. Trimere ligand olarak NMe_2 bağlandığında, metilenin protonları $\delta=7.27$ ile 7.79 ppm arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Diğer substitüentlerin NMe_2 gruplarının kimyasal kayma değerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları cis ve trans izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin tri(dimetilamino)-triklorosiklofosfazen $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_3\text{Cl}_3$ 'ün geminal, non-geminal trans ve non-geminal cis tipinde üç ayrı yapısı söz konusudur. Genel olarak NMe_2 nin protonlarının perdelenmesi klorla yer değiştirdiği zaman artar. Böylece trans non-geminal bileşiğinin NMe_2 protonlarının perdelenmesi cis izomerine kıyasla daha düşüktür [47].

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

1. 3.1.1 Kimyasal Maddeler

MADDE ADI	FİRMA ADI	KATOLOG NO
Aseton	Merck	822251
Metanol	Merck	106008
Etanol	Merck	818761
Diklorometan	Merck	822271
n-Hegzan	Merck	822280
Bifenil-2,2'-diol	Merck	820154
Hegzaklorosiklotrifosfazen	Aldrich	481747
2-hidroksi 6- metil piridin	Fluka	55768
CuCl	Merck	822738
Silikajel tabakalar	Merck	105554
K ₂ CO ₃	Merck	104928

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

- 1- ATR-IR : Perkin Emler Spectrum One Bv 5.0
- 2- ^1H NMR ve ^{31}P NMR spectra spektrofotometri : Varian UNITY INOVA 500 MHz
- 3- LC/MC spektrofotometre : Finnigan LCQ Advantage MAX
- 4- UV-vis spektrofotometre : Agilent 8453
- 5- TLC ve UV-vis model, 50 Mz UVP (Ultraviole lamba)
- 6- Destile su cihazı : Maxima Ultra-Pure Water
- 7- Analitik terazi : Agust Sauter D-7470
- 8- TGA-DSC Cihazı : TA SDT Q 600

3.2 Uygulanan Yöntemler

Tüm reaksiyonlar argon atmosferinde gerçekleştirildi. K_2CO_3 300 $^\circ\text{C}$ 'de kurutulduktan sonra kullanıldı. Çözücüler standartlara göre saflaştırıldı ve kurutuldu (Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry, 5th ed.; D.S.Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, 1989). 4,4,6,6-Bis[spiro(2' 2''-dioksi-1',1''-bifenil)] siklotrifosfazen (2Cl-CP) literatürde belirtildiği gibi sentezlendi [1].

3.3 Başlangıç Maddelerinin Sentezi

3.3.1 4,4,6,6-Bis[spiro(2',2''-dioksi-1',1''-bifenil)]siklotrifosfazen (2Cl-CP) Sentezi

0,327 g (2.0 mmol) bifenil-2,2'-diol 30 ml aseton içinde çözüldü ve çözülmüş olan solüsyon 0 $^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Daha sonra katı olarak 0,691 g (5.0 mmol) K_2CO_3 ve 0,348 g (1.0 mmol) trimer eklendi. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı evaporatörde buharlaştırıldı. Kalıntı diklormetan ile (5x25 ml) ekstrakte edildi. % 83 verimle beyaz katı ürün elde edildi. Ürün CH_2Cl_2 / Hekzan karışımında kristallendirildi.

IR(KBr): ν = 3063, 1499-1437 (Ar-CH), 1090 (P-O), 1161, 870-859(PNP) cm^{-1} .

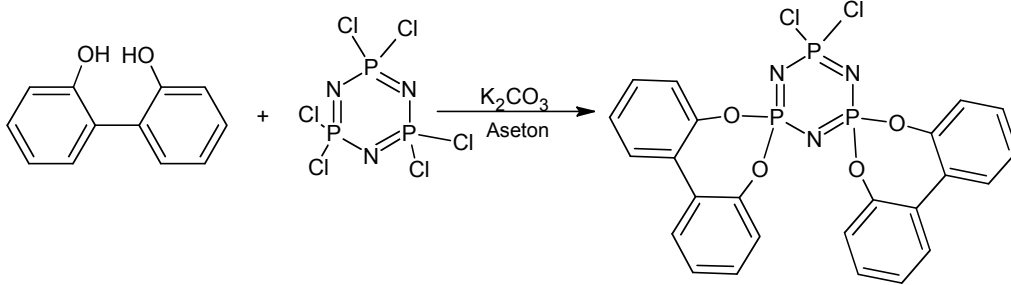
ES-MS(CHCl_3): m/z 574 (M), 576 (M+2H).

Formül: $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{P}_3$

Erime noktası: 194-196 °C

Verim: % 83

Çözücü: Aseton, kloroform, diklorometan, metanol, etanol



3.4 Yeni Meddelerin Sentezi

3.4.1 2,2'- Bis [2-oksi-6-metilpiridin]- 4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1,1'-bifenil)]siklotrifosfazen (BB-CP) Sentezi.

0,031 g 2-hidroksi-6-metil piridin 30 ml asetonda çözüldü ve buzlu suda soğutuldu, üzerine 0,06 g K_2CO_3 ilave edilip buz banyosu içinde 2 saat karıştırıldı. Daha sonra 0,0897 g 2Cl-CP'nin 30 ml asetondaki çözeltisi ilave edilip 48 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatıldı. Döner buharlaştırıcıda çözücü buharlaştırıldı. Fosfazen bileşiğinin iki türevini içeren üründen yeni piridin fosfazen bileşiği preparatif TLC ile saflaştırıldı.

IR: $\nu=3057, 3050$ (Ar-CH), 2927 (Alifatik CH), 1574 (Ar-CN), $1093, 1035$ (PO), $1298, 1177, 973, 852$ (PNP) cm^{-1}

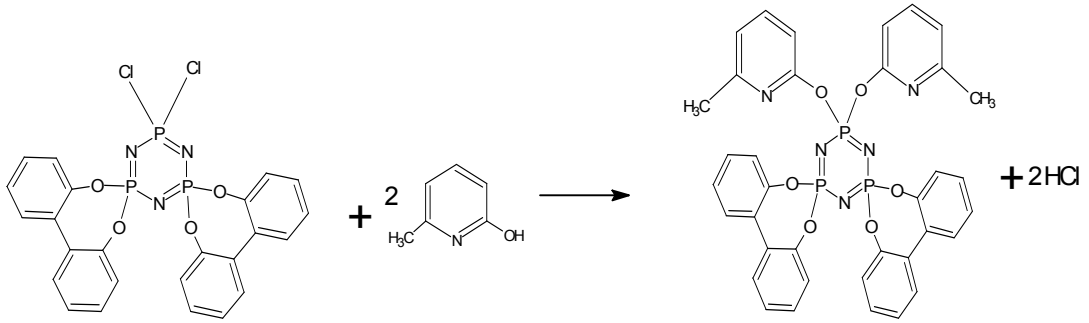
1H NMR ($CDCl_3$): $\delta= 6.78-7.58$ ppm ($22H_{aromatik}$), 1.48 ppm ($6H_{alifatik}$)

^{31}P NMR ($CDCl_3$): $\delta= 28.63, 29.10$ ppm de duplet $P(OC_{12}H_8)$, $11.15, 12.08$ ppm de triplet (POPy)

ESI-MS: $m/z = 720(M+1), 611(M-HMP)$

Formül: $C_{36}H_{28}O_6N_5P_3$

Erime noktası: $233,5^\circ C$



3.4.2 BB-CP Cu(I) Kompleksinin Sentezi

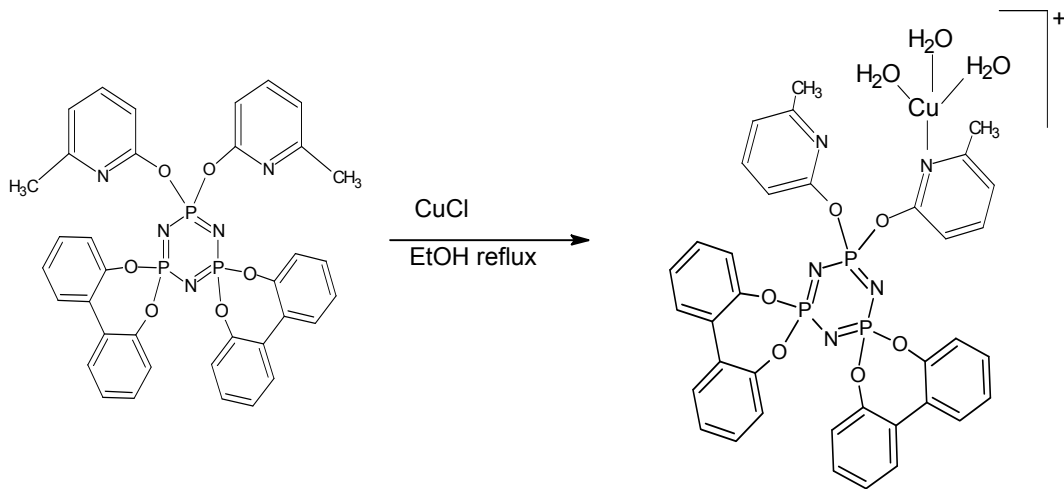
0,042 g BB-CP'nin 3 ml etanoldeki çözeltisine 0,0172 g CuCl ün 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışım argon atmosferinde 2 gün geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldı. Elde edilen yeşil renkteki katı ürün su ile yıkanarak etüvde kurutuldu.

IR: $\nu = 3446, 3440$ (OH) 3057 (Ar-CH), 2800 (Alifatik CH), 1570 (Ar-CN), $1090, 1143$ (PO), $1297, 1222$ (PNP) cm^{-1}

ESI-MS: $m/z = 810$ (M+1) ve 720 (BB-CP+1)

Formül: $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_9\text{N}_5\text{P}_3\text{Cu}$

Erime noktası: $> 350^\circ\text{C}$



BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 IR Yorumu

4000-450 ve 4000-650 cm^{-1} aralığında, başlangıç maddelerinin ve 2,2'-bis[2-oksi-6-metilpiridin]-4,4,6,6-bis[spiro(2',2''-dioksi-1,1'-bifenil)]siklotrifosfazen olarak adlandırılan (BB-CP) nin ATR-IR spekturumu alındı. Başlangıç maddesi olan 2-hidroksi-6-metil piridinin (HMP) IR spektrumunda (Şekil A-1) 3099 ve 3001 cm^{-1} de aromatik CH gerilmesi, 2930-2793 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmesi ve 1672 cm^{-1} de piridin halkasındaki C=N absorpsiyonu görülmektedir.

2',2''-Dioksi-1',1''-bifenil'e (DBF) ait ATR-IR spektrumunda (Şekil A-2) 3129 cm^{-1} de karakteristik OH piki görülmektedir. 2Cl-CP nin IR spektrumu (Şekil A-3) incelendiğinde, OH pikinin kaybolması, 1173-1090 cm^{-1} de PO bağına, 1275-1222 cm^{-1} de P-N=P bağına ait absorpsiyonun varlığı, 3059 cm^{-1} de ve 1474-1436 cm^{-1} deki karakteristik aromatik CH piklerinin ortaya çıkması trimer'e bifenilin bağlandığını göstermektedir.

Şekil A-4 de yeni piridin türevi fenoksitriofosfazen ligandının (BB-CP) IR spektrum görülmektedir. 3057 ve 3050 cm^{-1} de iki farklı aromatiklik piridin grubu ve bisfenilin aynı moleküldeki varlığını göstermektedir, 1298-1177 cm^{-1} ve 974-852 cm^{-1} deki absorpsiyon değerleri P-N=P gruplarına, 1093-1035 cm^{-1} deki absorpsiyon değeri ise P-O gruplarına aittir.

Şekil A-5 de BB-CP Cu 3H₂O kompleksinin IR spektrumu görülmektedir. Bu spektrumda 3446 ve 3440 cm⁻¹ de görülen frekans değerleri komplekste yer alan 3H₂O molekülüne ait OH gerilmesine karşı gelmektedir. BB-CP deki C=N gerilme frekansının 1574 cm⁻¹ den 1570 cm⁻¹ kayması Cu atomunun piridin N'undan bağlandığını göstermektedir. Bulunan bu değerler MS ve TGA değerleri ile ve moleküler yapı ile uygunluk göstermektedir.

Çizelge 4.1 Başlangıç maddelerinin ve yeni sentezlenen bileşiklerin karakteristik IR spektrum verileri

Bileşik	ν O-H	ν CH (aromatik)	ν CH (alifatik)	ν C=N (aromatik)	ν PO	ν P=N
BFD	3129	3050				
HMP	3435	3099-3001	2930-2793	1672		
2Cl-CP		3059			1173-1090	1272-1270
BB-CP		3057 ve 3050	2927	1574	1093-1030	1298-1177 973-852
BB-CPCu 3H ₂ O	3446 ve 3440	3057	2800	1570		1297-1222

4.2 MS Spektrumu

Ligandın ve Kompleksin MS spektrumları Şekil A-6 ve Şekil A-7 da görülmektedir.

Kütle spektrumu değerleri ESI-MS yöntemi ile alınmıştır. Ligandın MS spektrumunda moleküler iyon piki ve ayrılma ürünü sırası ile 720 (M+1) ve 611 (M- 1HMP) dir.

Cu(I) kompleksini ESI-MS spektrumunda moleküler iyon piki ve ayrılma ürünü sırası ile 810 (M+1) ve 720 (BB-CP+1) değerlerini göstermektedir. Kompleksin MS değerleri molekül yapısı ile uygunluk göstermektedir.

4.3 Ligandın ¹H-NMR Yorumu

Ligandın ¹H NMR spekturumundan (Şekil A-8) 6.78-7.58 ppm arasındaki multipler aromatik halkadaki hidrojenlere, 1.48 ppm deki singlet ise piridin halkasındaki metil gruplarına aittir. ¹H NMR spekturumu alınırken, molekül içinde elektronegatif atoma

bağlı proton olmadığı düşünüldüğünden, ^1H NMR spektrumu alınırken döteryum ile yer değiştirme işlemi yapılmamıştır. İntegral değerleri H oranları ile uygunluk göstermektedir.

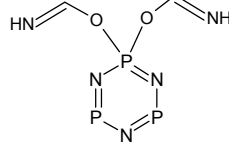
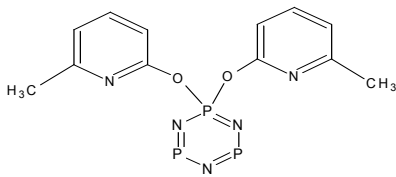
4.4 Ligandın ^{31}P -NMR Yorumu

Ligandın protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu CDCl_3 de alınmıştır. Molekül yapısında birbirinden farklı çevreye sahip 2 fosfor atomu (AX_2 spin sistemi) mevcuttur. Şekil A-9 da görülen spektrumunda $\text{P}(\text{OC}_{12}\text{H}_8)$ grubuna ait rezonans değeri 28.86 ppm de duplet olarak ($J=94$ Hz), tespit edilirken, iki tane olan POPy gruplarına ait rezonans değerleri 11.15 ppm de triplet olarak ($J=94$ Hz), tespit edilmiştir. Bulunan değerler literatür değerleri ile uygunluk halindedir [3].

4.5 Termik Analiz

Yeni sentezlenen maddelerin yapısı termal analizi TGA-DSC tekniği ile incelenmiştir (20-1200 °C aralığında, 10 °C /dak ısıtma ve 100 mL/s N_2 akış hızında). Ligandın TGA-DSC eğrileri Şekil A-10 gösterilmiştir.

Ligandın TGA-DSC eğrisini incelersek iki adımda azalma görebilmekteyiz. Bu iki azalma hakkında ise şu şekilde yorum yapabiliriz; birinci azalmada iki adet P-bisfenil bağı kırılarak yapıdan iki bisfenil molekülünün uzaklaşması şeklinde gerçekleşmektedir (bulunan %50.94 hesaplanan %51.18). İkinci azalmada piridin halkası parçalanmaktadır (bulunan %17,03, hesaplanan %17.8). DSC de görülen herhangi bir azalmaya karşı gelmeyen 233.5 °C deki endotermik pik ise maddenin E.N sıdır.



1. azalmada kalan madde

2. azalmada kalan madde

N_2 atmosferinde çalışıldığından 1200 °C de %27.61 kalıntının karbon siyahı olduğunu düşünmekteyiz .

Cu(I) kompleksinin TGA-DSC eğrisi incelendiğinde üç adımda azalma görebilmekteyiz. Bu üç azalma hakkında ise şu şekilde yorum yapabiliriz; birinci endotermik azalma $3\text{H}_2\text{O}$ molekülüne aittir (bulunan %6.09, hesaplanan: %6.66). Geri

kalan diğerk iki azalma ise fosfazen halkasına sübstitüe olmuş bisfenil ve piridin ve H_2N-PH_2 gruplarına aittir (bulunan: %74.48, hesaplanan: %75.5). %18. 68 lik kalıntı N_2P_2 Cu aittir (bulunan %18.68, hesaplanan: %18.43).

4.6 UV Spektrofometri

Ligand ve kompleks etanol içersinde çözülererek 200-800 nm aralığında elektronik spektrumları alınmıştır (Şekil A-12). Ligandın UV spekturumunda 215 ve 245 nm de iki band, muhtemelen $\pi -\pi^*$ ve $n-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Bu geçişler imin grubu ve benzen halkasına aittir. Kompleksde ise 280 nm de gözlenen pik $\pi -\pi^*$ geçişinden kaynaklanmıştır. Metal merkez atomu, ligandan elektron kabul ederek bu elektronların enerjisinin azalmasına ve dalga boyunun artmasına neden olur. Bu UV spektrumda 245 nm deki dalga boyunun 280 nm ‘e kayması şeklinde gözlenmiştir.

4.7 Flouresans Spektrumu

Ligand (BB-CP) ve Cu(I) kompleksinin flouresans spektrumları, etanol ve DMSO ($1.10^{-5}M$) ortamlarında çekilmiştir. İki farklı çözücünde alınan spektrumlar Şekil A-13 ve A-14 de verilmiştir. İki bileşiğın en fazla uyarıldığı dalga boyu sırası ile etanol ve DMSO da 335, 340 ve 332 ve 339 nm olarak gözlenmiştir. Kompleksin mononükleer olması ve moleküle tek donör atomu ile koordinasyonu nedenleri ile quenc etkisi çok zayıflamaktadır. Cu (I) metali koordine olduğunda molekülün hareketliliğini azaltıp emisyon verimini yükselterek kompleksleşme sonrasındaki flouresans özelliğini çok az da olsa artırmaktadır.

KAYNAKLAR

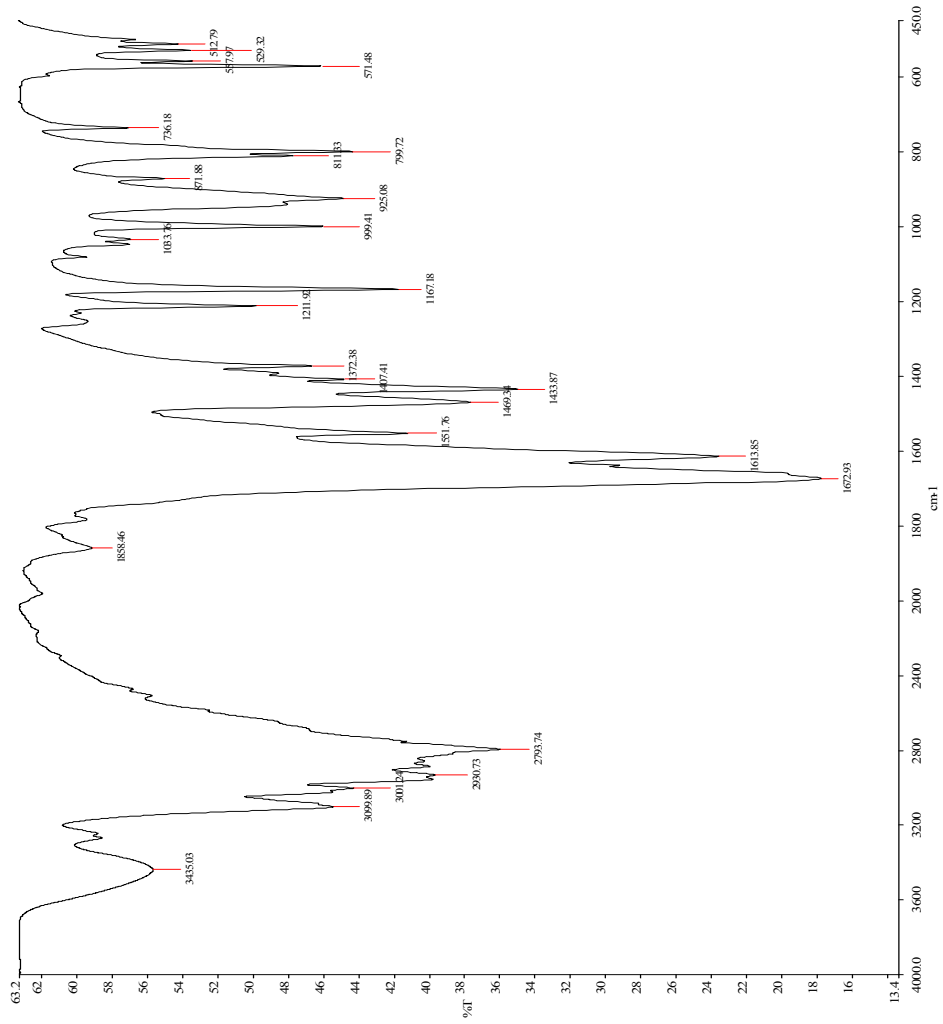
- [1] Allen, C.W., (1962), "The sunpot-activity in the years 1610-1960: M.Waldmeier Zurich Schulthess Zurich 1961", Planetary and Space Science, 9:7-68.
- [2] Allcock, H.R., (1994), "Synthesis of Cylo and Polyphosphazanes with Pyridine Side Groups", Inorg. Chem., 33:4562-4565.
- [3] Azhakar, R., Chandrasekhar, V. ve Pandian, M.B., (2007), "Synthesis, Structure and Metallation of spiro- $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N)_4$: A heptacoordinate Co(II) in the Molecular Structure of $N_3P_3(O_2C_{12}H_8)(OC_5H_4N)_4.Co(NO_3)_2$ ", Polyhedron, 27:255-262.
- [4] Carriedo, F.J., Alonso, G. ve Elipe, P.G., (1996), "Thermal behaviour and structure of cyanophenoxy copolymer of poly(bis-phenoxyphosphazene)", European Polymer Journal, 32:717-723.
- [5] Karakurt Ö., (2008), Bazı piridin Schiff Bazlarının Sentezi ve İndirgenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] Allcock, H.R., (1972), Phosphorus-Nitrogen Compounds; cyclic, linear and high polymeric system, Academic Pres, New York.
- [7] Allcock, H.R. ve Walsh, E.J., (1972), "Phosphonitrilic Compounds . XIV. Basic Hydrolysis of Aryloxy and Spiroarylenedioxy Cyclophosphazanes", J. AM. Chem. Soc., 94:4538-4545.
- [8] Allen , C.W. (1994), "[Linear, cyclic and polymeric phosphazenes](#)", Chem. Rev., 130:137-173.
- [9] Allen, C.W., (1994), In the Chem. of Inorganic Homo and Heterocycles, Academic Pres, London.
- [10] Emsley, J., Moore. J. ve Udy, P.B., (1971), "A new and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride", J.Chem.Soc., 31:2862-2864.
- [11] Walker, B.J., (1972), Organophosphorus Chemistry, Penguin Boks Ltd., England.

- [12] Jaeger, R. ve Gleria, M., (1998), "Poly(Organophosphazanes) and Related Compounds Synthesis, properties and applications", Prog. Poly. Sci., 23:179-276.
- [13] Dewar, M.J., (1960), "Resonance and conjugation-II Factors determining bond lengths and heats of formation", Tetrahedron, 11:96-120.
- [14] Shaw, R.A. ve Faucher, J.P., (1975), "The tree isomeric N₃P₃Cl₃(NMe₂)₃: quantum calculations and their relationship to molecular structure and physicochemical properties", Journal of Molecular Structure, 25:109-123.
- [15] Kılıç, A. ve Beşli, S., (2008), Amin Grubu İçeren Siklotrifosfazenlerden Siklofosfazen Dimerlerinin Eldesi Ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Proje No: 106M334, Gyte.
- [16] Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G. ve Garcia-Alonso, F.J., (2001), "Topological Analysis of Chemical Bonding in Cyclophosphazanes", J. Phys. Chem., 105:5280-5291.
- [17] Breza, M., (2000), "The Electronic Structure of planer Phosphazane Rings", Polyhedron, 19:389-397.
- [18] Allcock, H.R., Mand, M.N., Mc Donnel, G.S. ve Parvez, M., (1987), "Transition Metal Derivatives of Polyphosphazanes: Syntheses of poliphosphazanes and Cyclic Model Compounds with Cylopentadienyl Carbonyl Side Groups", Macromolecules, 20:2060-2067.
- [19] Yılmaz S., (2004), Bazı Halkalı Fosfazenlerin Sentezi Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale, Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] Keçin, İ., (2010), 1,10-Fenantrolin İçeren Fenoksisiklofosfazen Türevinin ve Ru(II) Kompleksinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] Özgüç, B., (2005), Difonksiyonlu Ligandlarla Fosfazen Türevlerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] Allcock, H.R., Phosphazanes A worldwide Insight, Nova Science, New York, 2004.
- [23] Allcock, H.R., (1968), "Phosphonitric Chemistry Chem and Eng.", News, 46:68-81.
- [24] Lensink, C. B., (1984), "Geminal bis (triphenylphosphoranylidene) amino]cyclotri phosphazenes synthesis: substitution reactions, and nuclear magnetic resonance spectra", J. Chem. Soc. Dalton Trans, 8:1521-1526.
- [25] Öztürk, A., (2002), N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in Sikloalkol Substitüe Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Elazığ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [26] Allcock, H.R., Chemistry and Applications of Polyphosphazenes, Wiley, Hoboken, NJ, USA, 2003.
- [27] Sohn Y.S., Kim, J.K. ve Jeong, B., (2004), "The relationship of thermosensitive properties with structure of organophosphazenes", Polymer, 45:3081-3084.

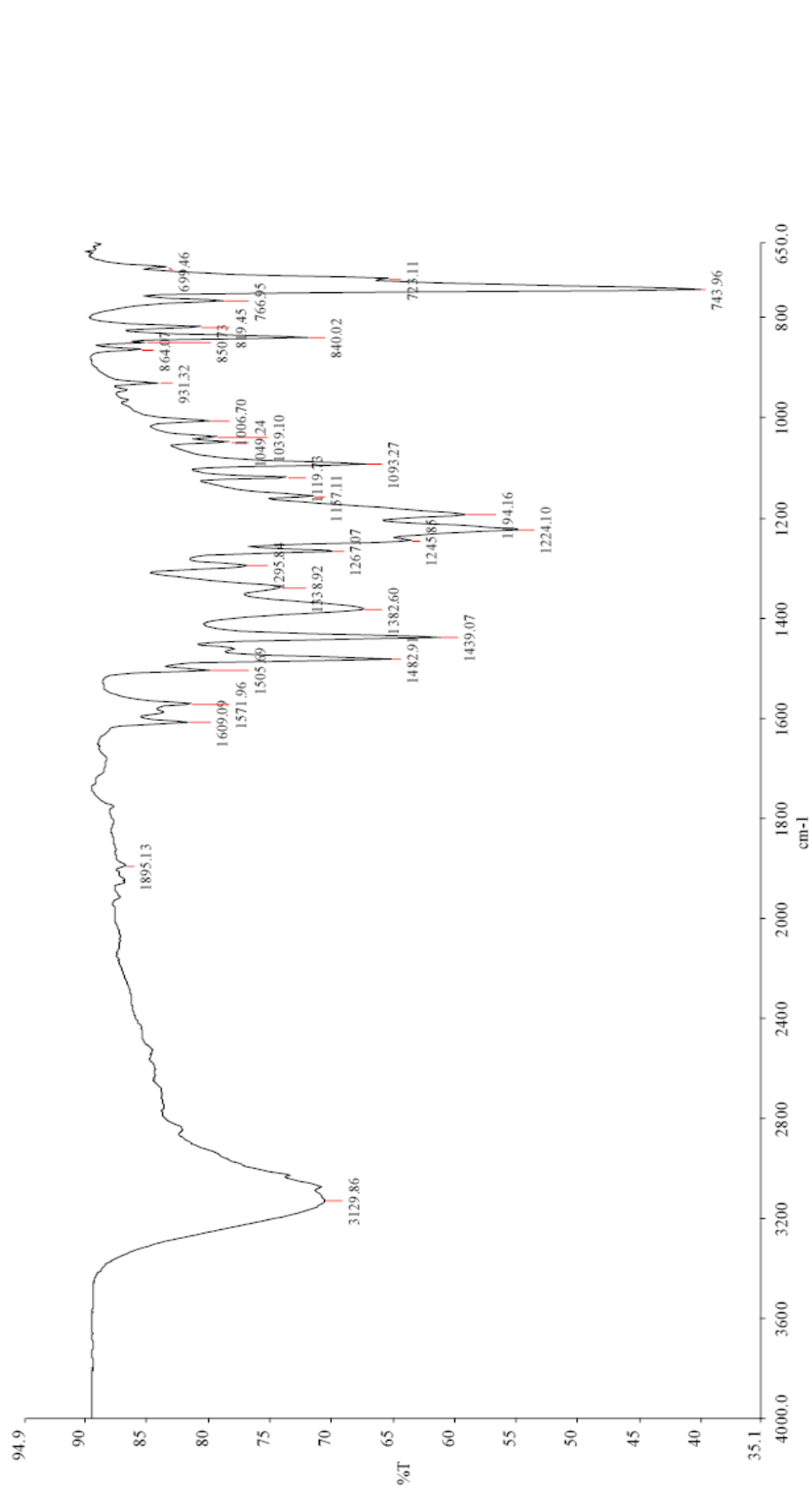
- [28] Alcock H.R., Desorcie, J.L. ve Riding, G.H., (1987), "The Organometallic Chemistry Of Phosphazenes", Polyhedron, 6:119-157.
- [29] Lahana, R., Labarre, J.F., Sournies, F., Cros, S. ve Francois, G., (1980), "Polyphosphazene", J. Chem. Phys. Phys-Chem. Biol., 77:1-85.
- [30] François, L., Levy, G. ve Sournies, F., (1980), "Cyclophosphazenes as novel antitumor agent: X-ray crystal structure and donor property of the hexaziridinocyclotriphosphazene, $N_3P_3(NC_2H_4)_6$ ", Journal of molecular Structure, 63:127-130.
- [31] Cho., Y., Beak, H., Lee, C., ve Shon, Y., (2000), "Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazane-(dimin)platinum(II) coccugate", Anti cancer Drug, 11:715-725.
- [32] Chandrasekhar, V. ve Krishnan, V., (2002), "Advanced in the chemistry of cyclophosphazenes", Adv. In Inorg. Chem., 53:159-211.
- [33] Chandrasekhar, V., Thomas, K.R.J., Tharmaraj, P., Scott, S.R., ve Cordec, A.W., (1995), "Five-coordinate copper(II) complexes of GEM- $N_3P_3Ph_2(dmpz)_4$ ", Polyhedron, 14:977-982.
- [34] Chandrasekhar, V. ve Thomas, K.R.J., (1993), "Tridentate N_3 capping coordination behaviour of potentially multi-site coordinating cyclotriphosphazenes: synthesis and spectroscopic studies of 2,2-spiro(1,3-propanediamino)-4,4,6,6-tetrakis(3,5-dimethylpyrazolyl)cyclotriphosphazene, 2,2-diamino-4,4,6,6-tetrakis(3,5-dimethylpyrazolyl)-cyclotriphosphazene and their mononuclear complexes; X-ray structure of ATPCTP·CoCl₂", Appl. Organomet. Chem., 286:127-133.
- [35] Chandrasekhar V. ve Nagendran, S., (2001), "Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands", Chem. Soc. Rev., 30:193-203.
- [36] Chandrasekhar V. ve Krishnan V., (2002), "The Chemistry of Chlorocyclophosphazenes", Adv. Inorg. Chem, 53:159-211.
- [37] Defenbach, U., Cannon, A.M., Stromburg, E.B., Olmeijer, D.L. ve Allcock, H.R., (2000), "Synthesis and Metal Coordination of Thioether Containing Cyclo and Poly(organophosphazanes) ", J. Of Polymer Sci., 78:650-661.
- [38] Chandrasekhar, V., Nagendran, S. ve Athimoolam, A.P., (1999), "New approach for the assembly of a multi-site coordinating polymeric ligand: Synthesis of a pendant pyrazolyl cyclotriphosphazene containing polymer", Tetrahedron, 40:185-1186.
- [39] Sushev, V.V., Kornev, N., Fedotova, Y.V., Kursky, Y.A., Mushtina, T.G., Abakumov, G.A., Zakharov, L.N. ve Rheingold, A.L., (2003), "Nickel(II) and nickel(0) derivatives of bis(diphenylphosphino)amine: $[N(PPh_2)_2]_2Ni$, $(Ph_3P)_2Ni[(Ph_2P)_2NH]$. Synthesis, characterization, and some properties", Journal of Organometallic Chemistry, 676:89-93.
- [40] Kornev N., Sushev V.V., Belina N.V., Kurskiy Y.A., Kuznetsova O.V., Fukin G.K., Baranov E.V. ve Cherkosov V.K., (2005), "Rearrangement of Phosfinohydrazide Ligand $-NPh-N(PPh_2)_2$ in Transition Metal Coordination Sphere: Synthesis and Characterization of Nicel and Cobalt Spirocyclic

- Complexes $M(NPh-PPh_2=N-PPh_2)_2$ and Their Properties“, *Journal of Organometallic Chem.*, 691:879-889.
- [41] Ainscough, E.W., Brodie, A.M., Depree, C.V. ve Otter, C.A., (2006), “Divalent cobalt, nickel and zinc halide complexes with multimodal ligands based on the cyclotriphosphazene platform“, *Polyhedron*, 25:2341:2352.
- [42] Krishnaamurthy, S.S., Sau, A.C. ve Woods, M.,(1978), “Cylophosphazanes“, *Advaaance in İnorg. Chem. and Radiochem.*, 21:41-113.
- [43] Sharby C.M., (2004), “Preparation, Characterization and Biological Activity of Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and $UO_2(II)$ Complexes of Cyclodiphosph(V)azane of Sulfoguanidine“, *Spectrochimica Acta Part A*, 62:326-334.
- [44] Chandrasekhar V., Pandian, M.B. ve Azhakar, R., (2006), “Di and Trinuclear Complexes Derived from Hexakis(2-pyridyloxy)cylotriphosphazane. Unusual P-O Bond Cleavage in the Formation of $[(L'CuCl)_2(Co(NO_3)Cl)(L'=N_3P_3(OC_5H_4N)_5(O))]$ “, *Inorg. Chem.*, 45:3510-3518.
- [45] Brandt, K., Seliger, P., Grzejdziak, A., Bartczak, T., Kruszynski, R., Lach, D. ve Silberring J., (2001), “Structure –property ralationschips of a Tetrapyrrolidinyl PN lariat Ether and its Complexes with Potassium,Sodium and silver cations“, *Inorg. Chem.*, 40:3704-3710.
- [46] Bartsch, R.A., Lee, E.K., Chun, S., Elkarim, N., Brandt, K., Czomberlik, I.P., Siwy, M., Lach, D. ve Silberring, J., (2002), “Structure alkalymetal cation Complexation Relationships for Macrocyclic PNP lariat ether Ligands“, *J. Chem. Soc.*, 2:442-448.
- [47] Krishnamurthy, S.S. ve Woods, M., (1987), “Nuclear Magnetic Resonance of Cyclophosphazenes“, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 19:175-320.

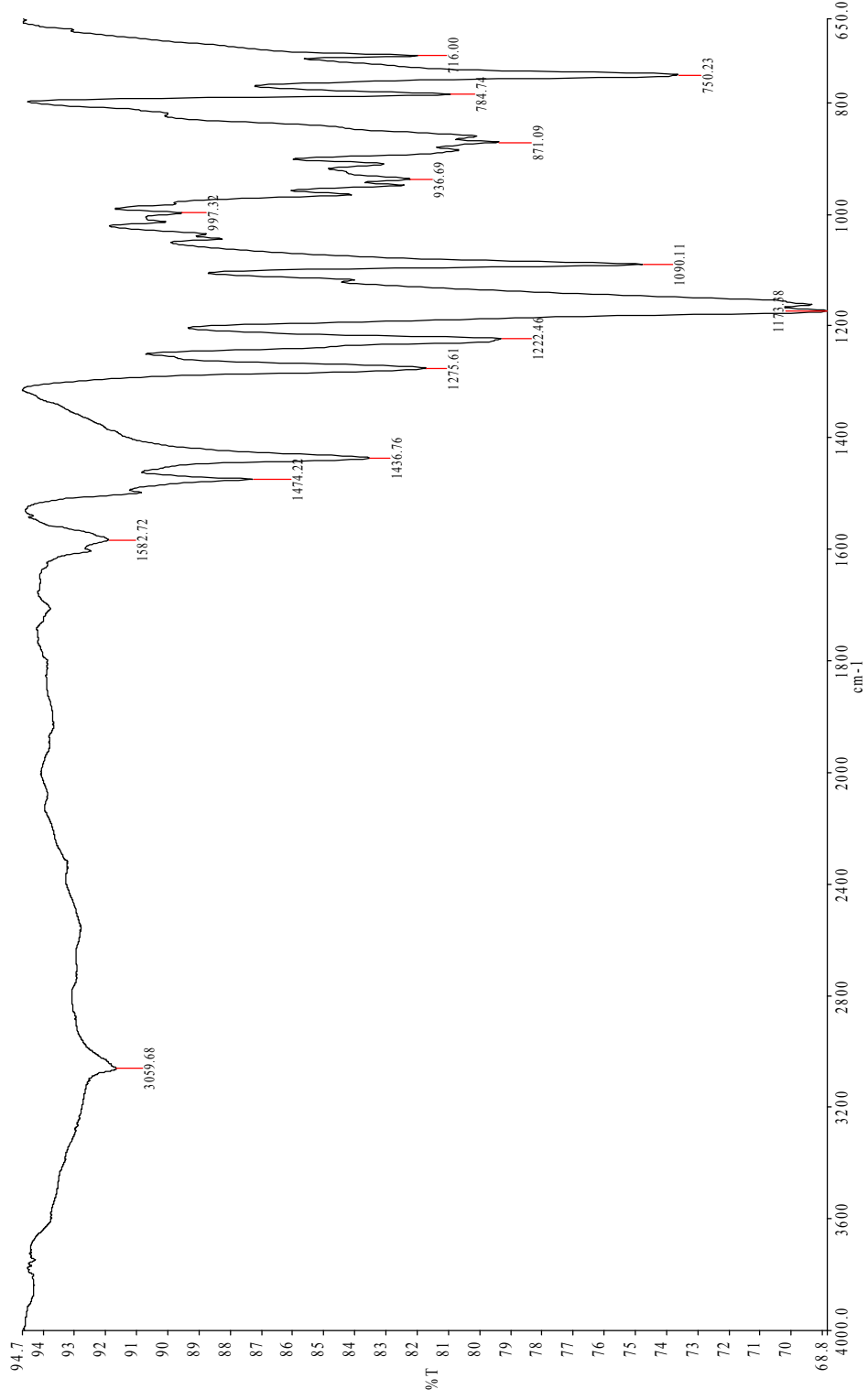
GRAFİKLER



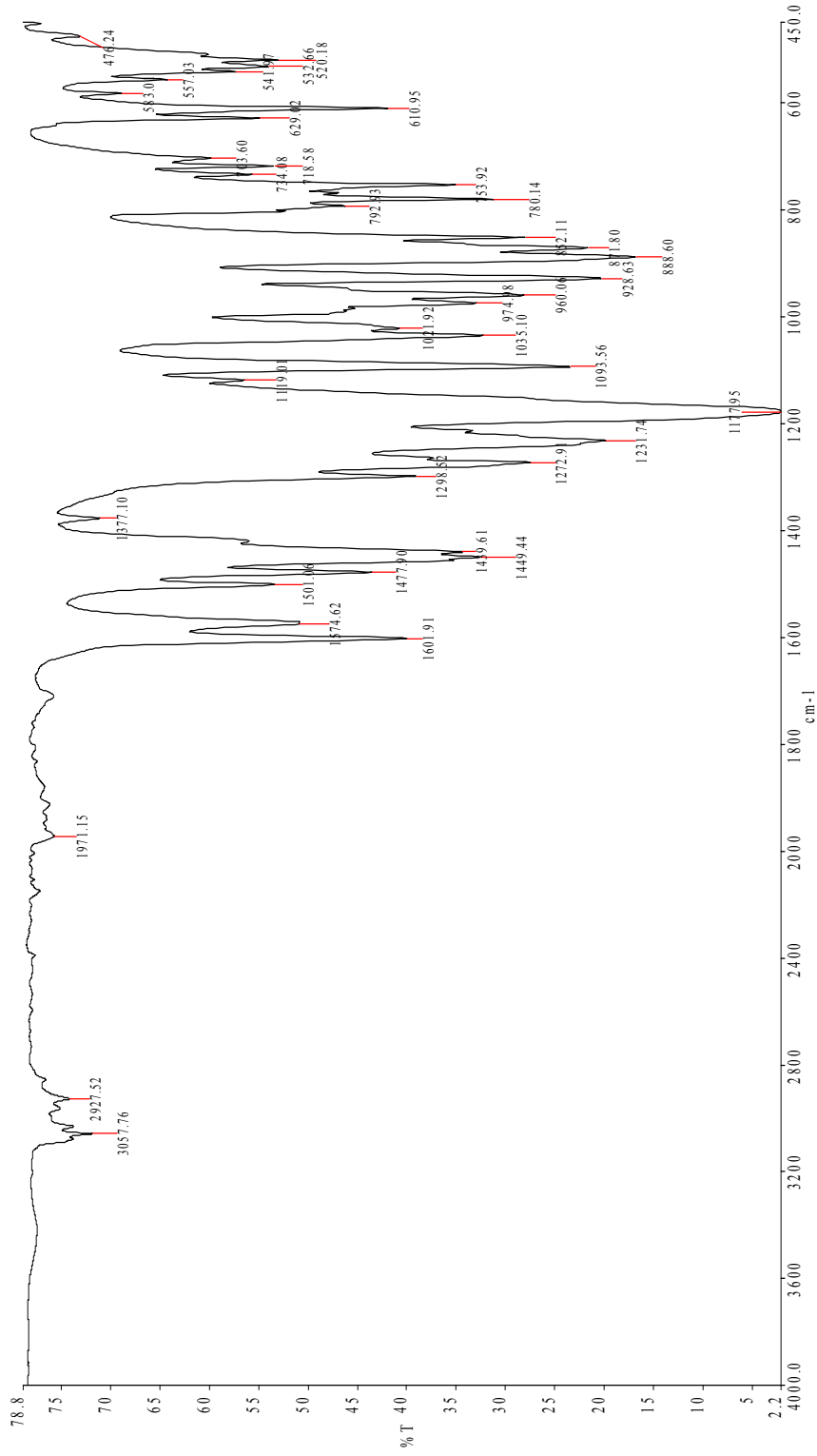
Şekil A-1 2-Hidroksi-6-metil piridin ATR-IR spektrumu



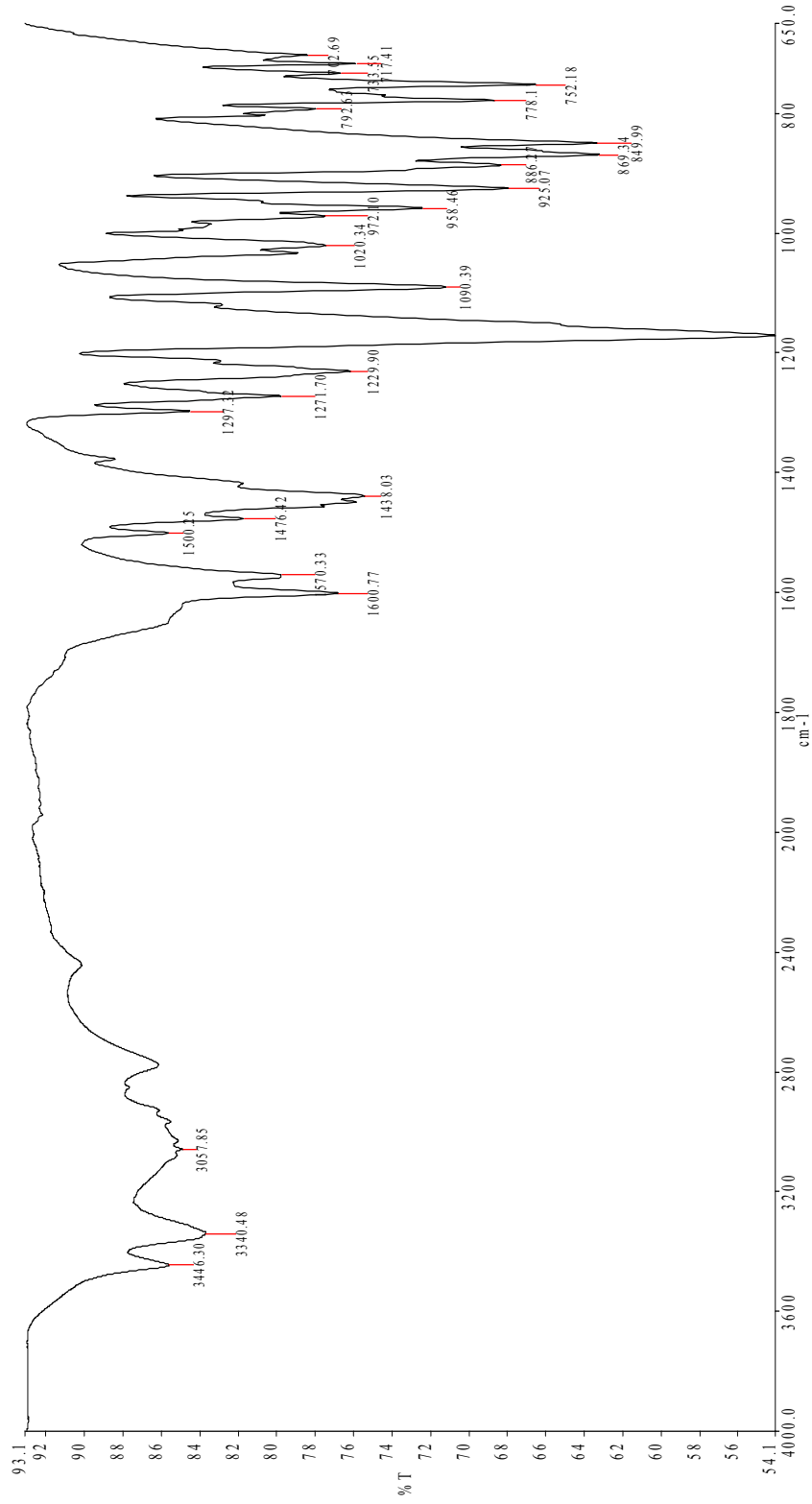
Şekil A-2 2,2',2'',1'-biphenil eait ATR-IR Spektrumu



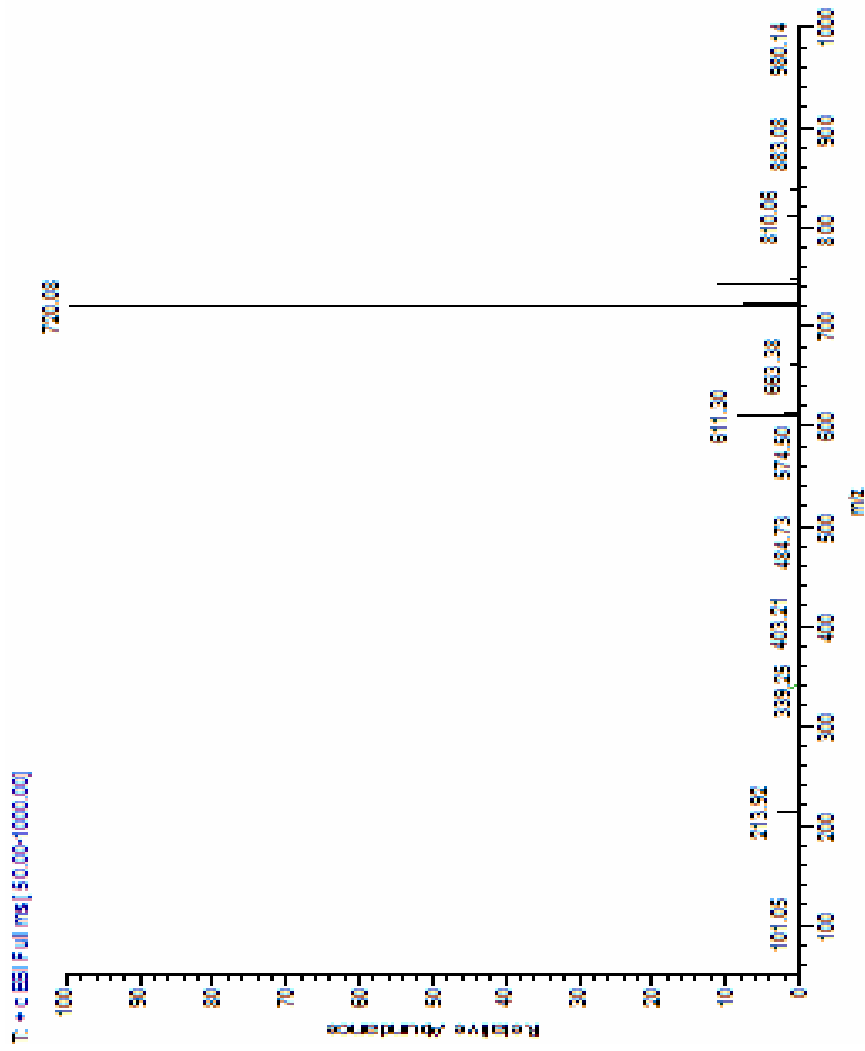
Şekil A-3 2Cl-CP'nin ATR-IR Spektrumu



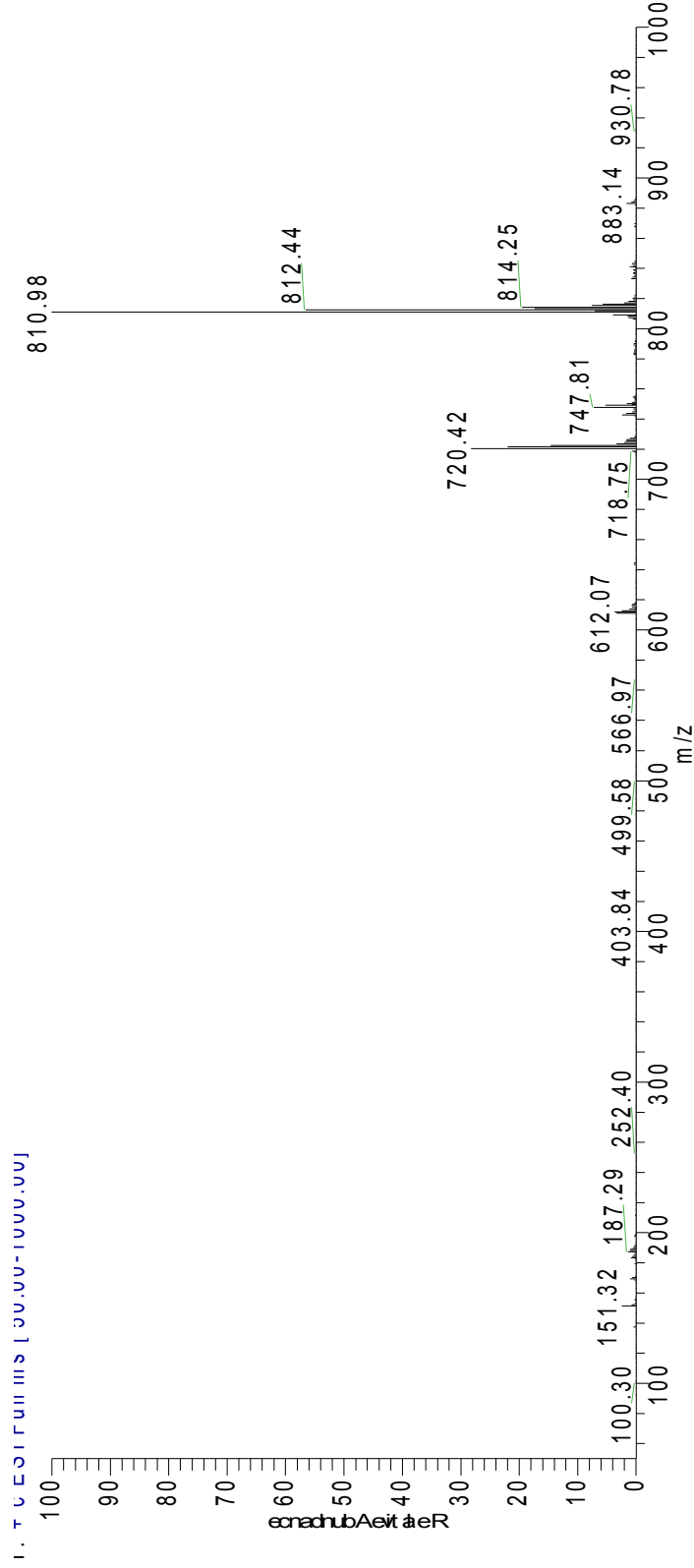
Şekil A-4 BB-CP nin ATR-IR Spektrumu



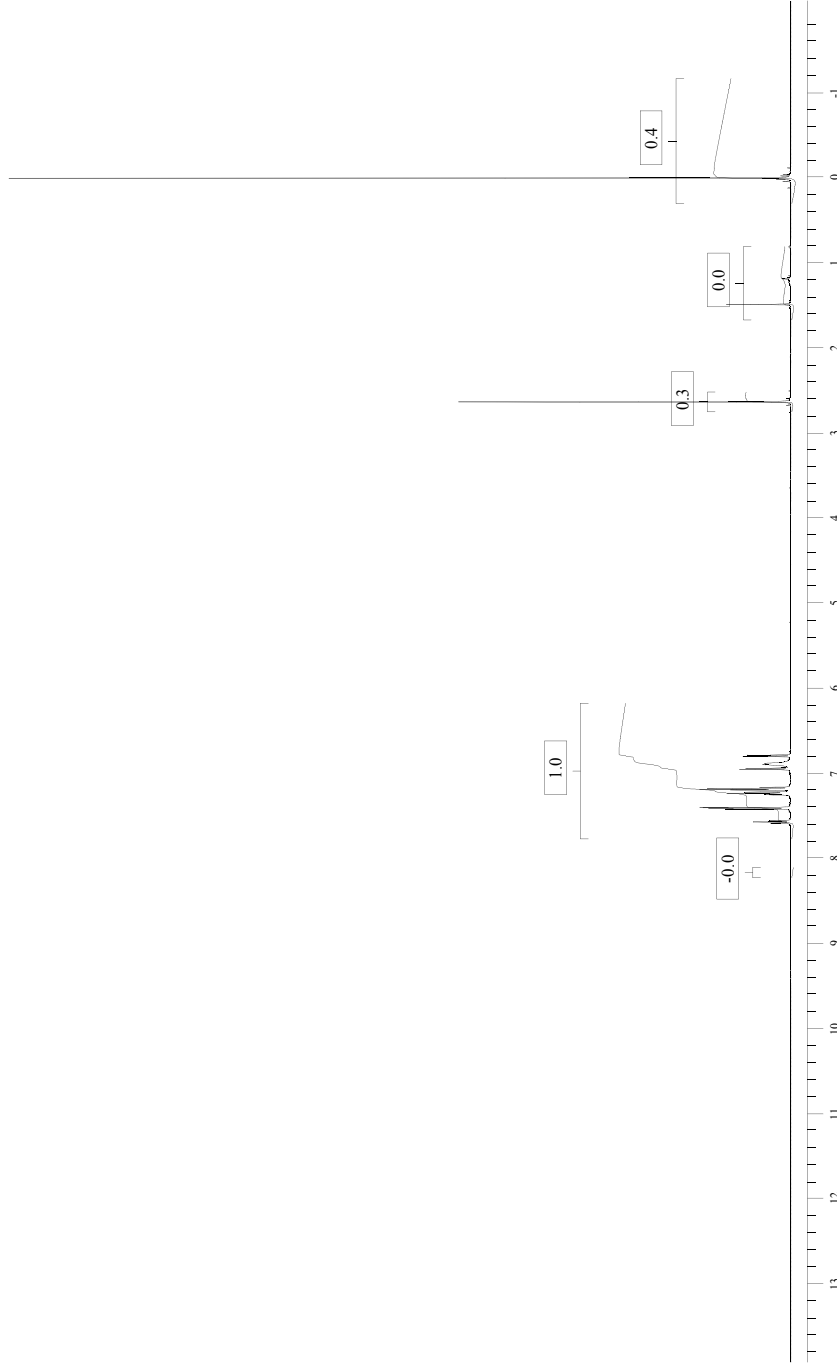
Şekil A-5 BB-CP Cu(I) kompleksinin ATR-IR Spektrumu



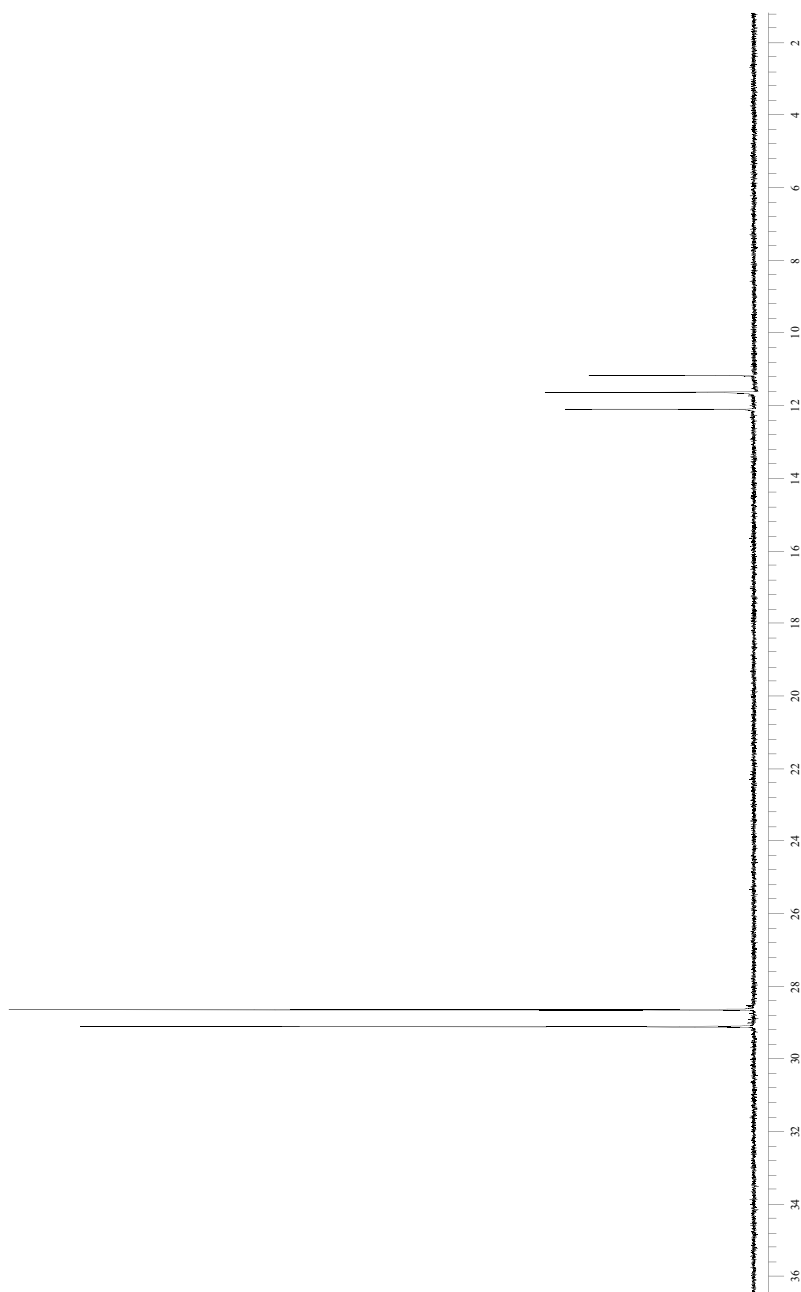
Şekil A-6 BB-CP nin MS Spektrumu



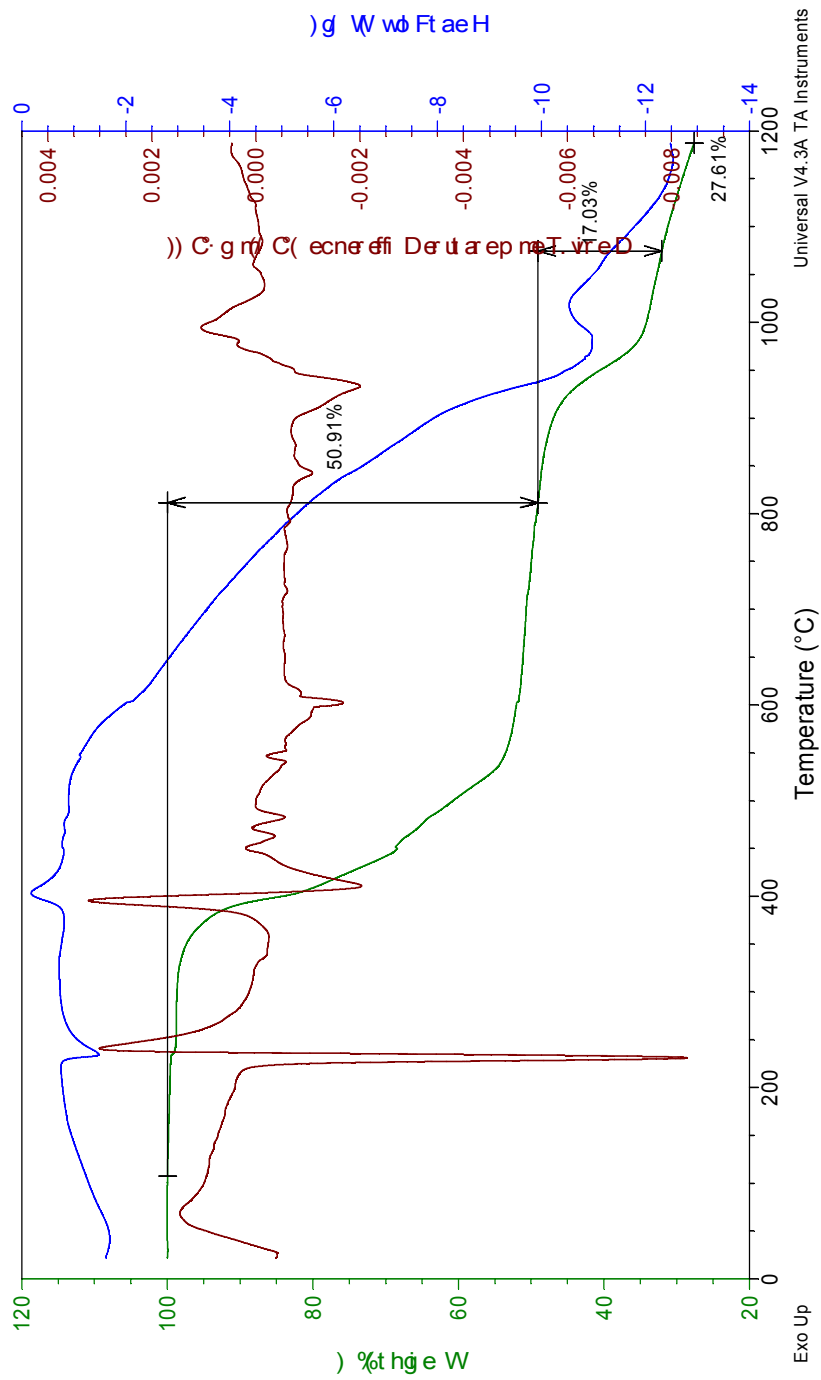
Şekil A-7 BB-CP Cu(I) kompleksinin MS Spektrumu



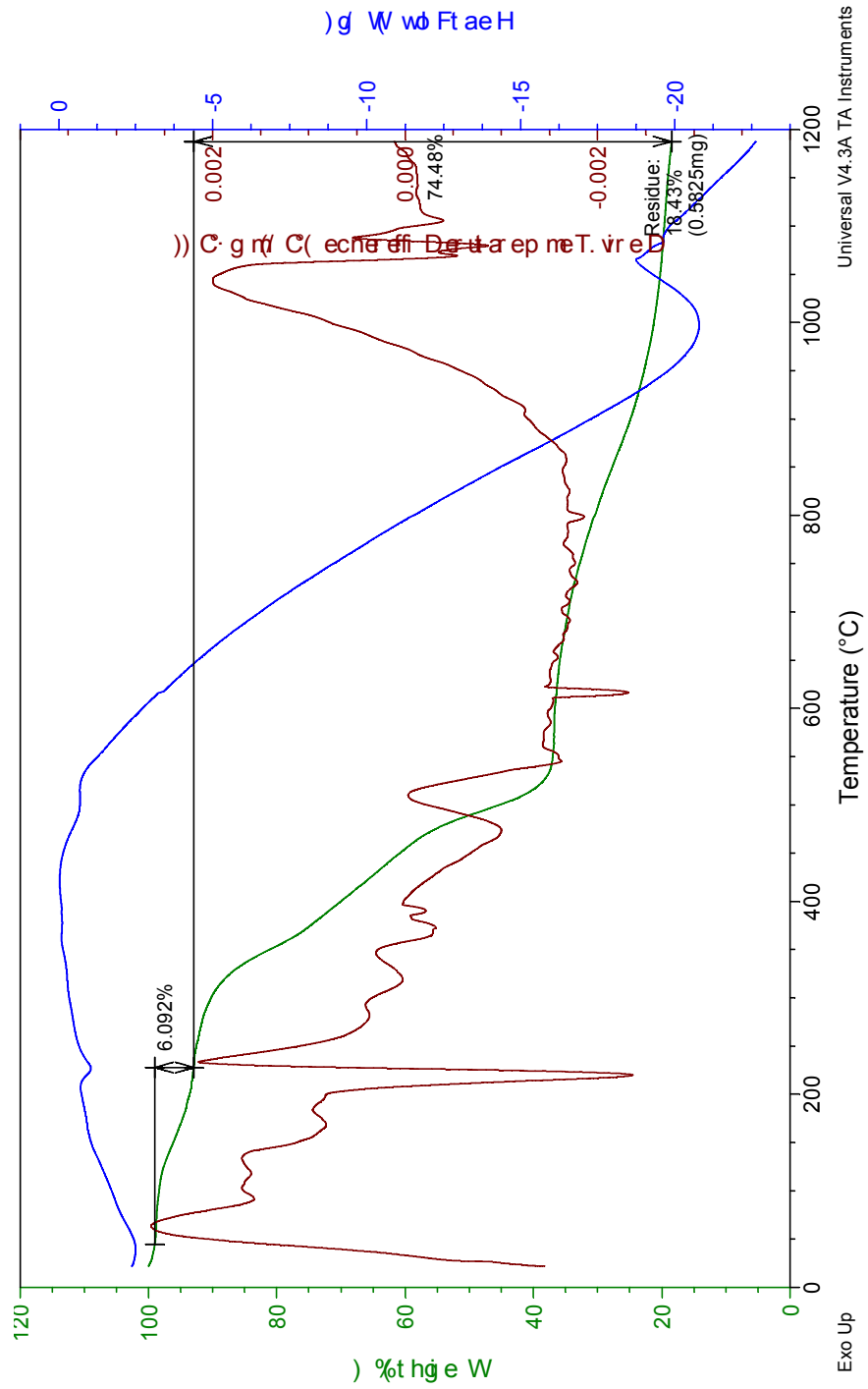
Şekil A-8 BB-CP nin ^1H -NMR Spektrumu



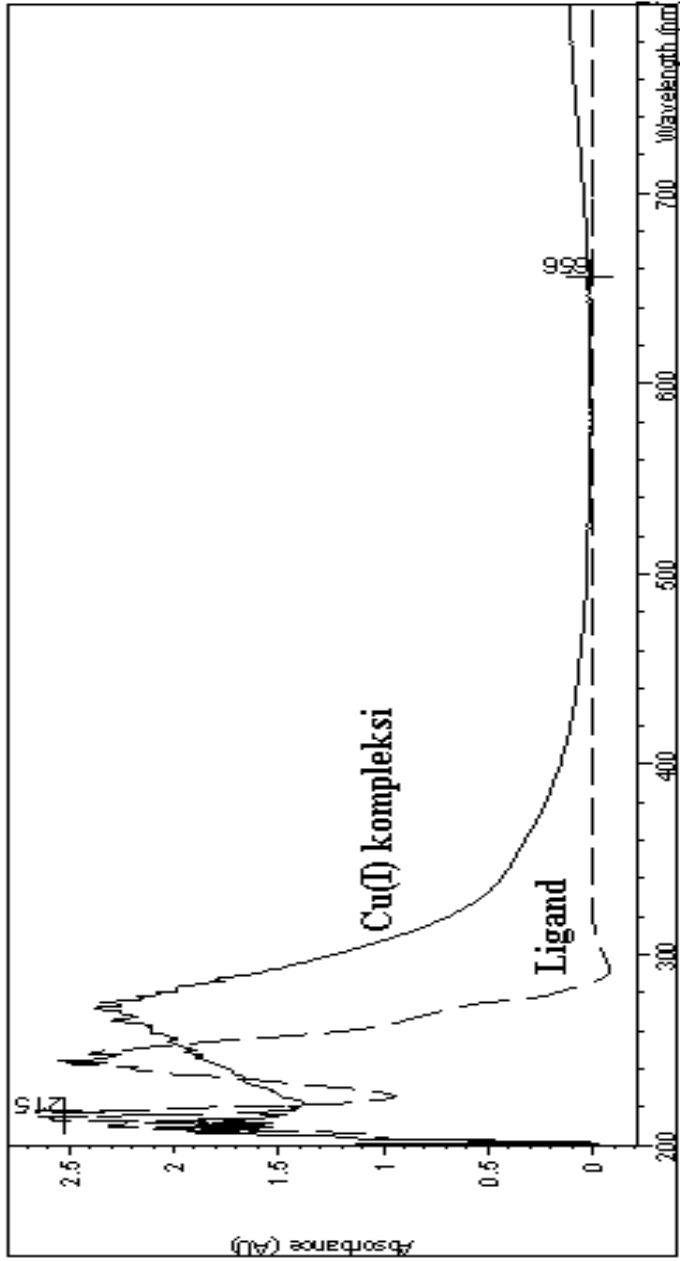
Şekil A-9 BB-CP nin ^{31}P -NMR Spektrumu



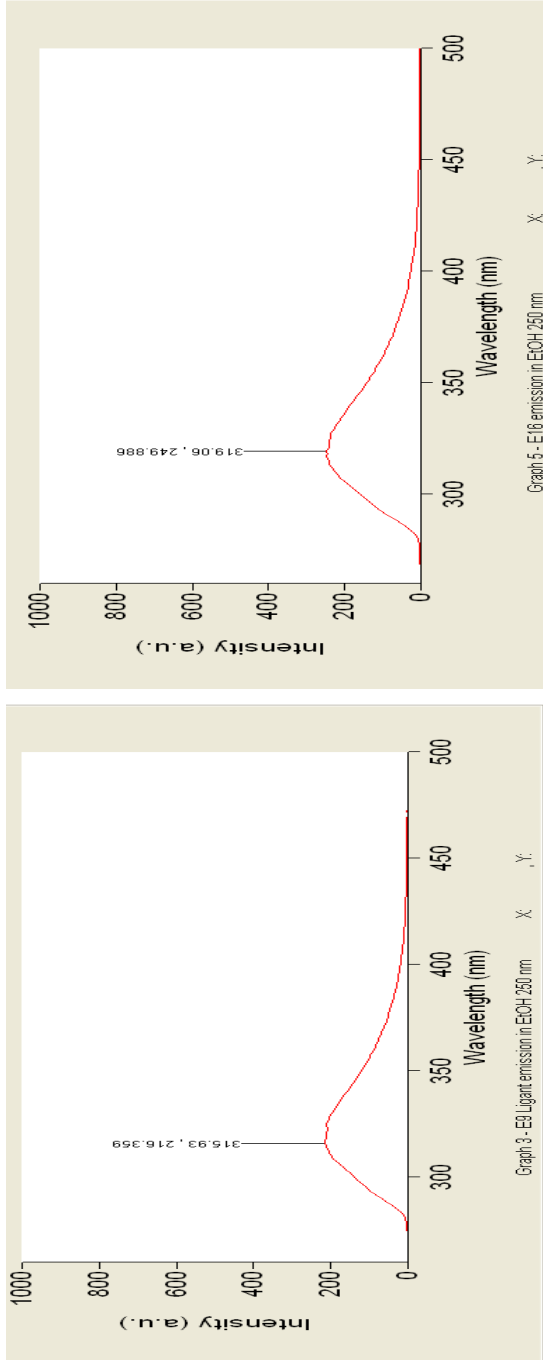
Şekil A-10 BB-CP Bileşiğinin TGA Spektrumu



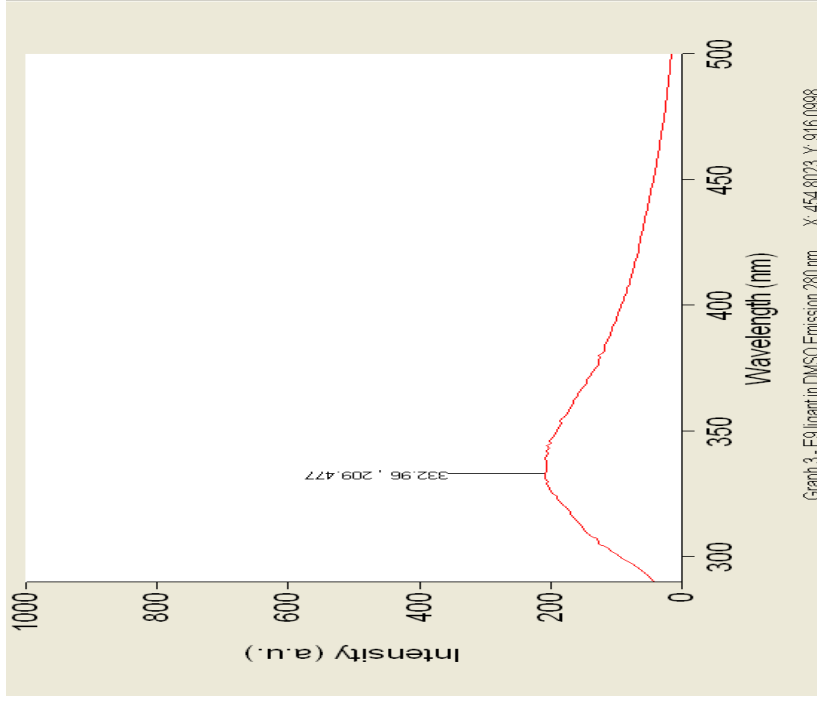
Şekil A-11 BB-CP Cu 3H₂O TGA Spektrumu



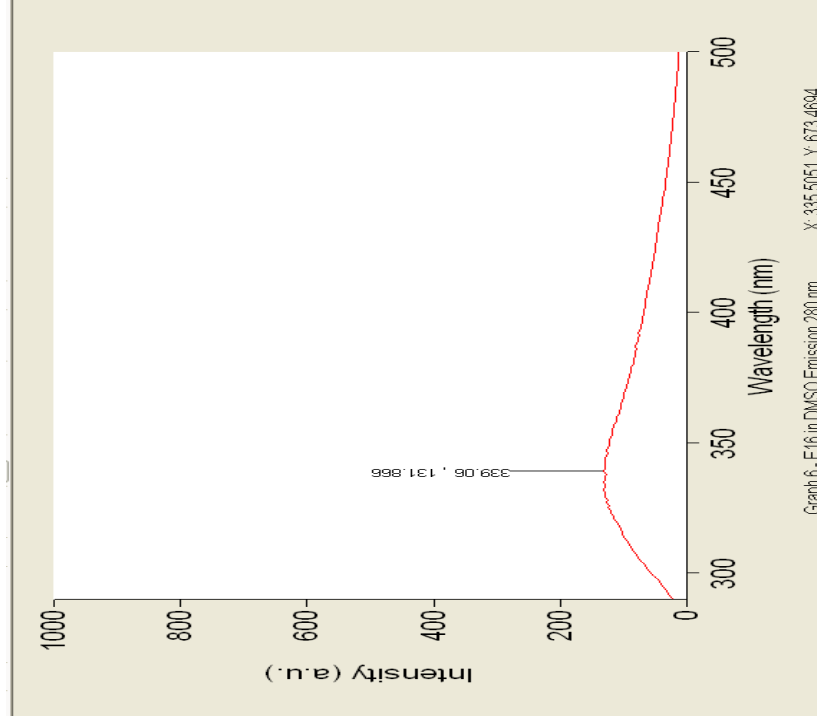
Şekil A-12 BB-CP ve Cu Kompleksinin UV. Spektrumu



Şekil A-13 BB-CP ve BB-CP Cu.3H₂O kompleksinin Flouresans Spektrumu (EtOH).



Ligand



Kompleks

Şekil A-14 BB-CP ve BB-CP Cu.3H₂O kompleksinin Floresans Spektrumu (DMSO).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elvin BONCUKÇU
Doğum Tarihi ve Yeri : 08/08/1987
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : elvin.boncukcu@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Pendik Süper Lisesi	2005