

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**MONO ve BİS(FERROSENİL)-FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KRİSTAL YAPILARI, SPEKTROSKOPİK ve STEREOJENİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ ve BİYOLOJİK AKTİFLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2011

Her hakkı saklıdır.

TEZ ONAYI

Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ tarafından hazırlanan “Mono ve Bis(Ferrosenil)-Fosfazen Türevlerinin Sentezi, Kristal Yapıları, Spektroskopik ve Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi ve Biyolojik Aktivliklerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 16/02/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Üye : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Üye : Prof. Dr. Perihan GÜRKAN

Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Üye : Doç. Dr. Zeliha HAYVALI

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü

Üye : Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK

Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr.Orhan ATAKOL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Doktora Tezi

MONO VE BİS(FERROSENİL)-FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KRİSTAL YAPILARI, SPEKTROSKOPİK VE STEREOJENİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ VE BİYOLOJİK AKTİFLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Bu çalışmada, çıkış maddeleri ve bidentat ligand olarak beş farklı ferrosenildiamin bileşiği (**1-5**) sentezlenmiştir. Mono ve bisferrosenildiaminlerin hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), $N_3P_3Cl_6$, ile THF ortamında olan reaksiyonlarından tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazenler (**6-10**) ve bu bileşiklerin pirolidin ile etkileştirilmesinden tetrakispirolidino fosfazen türevleri (**11-15**) elde edilmiştir. Daha sonra **6**, **7**, **9** ve **10** bileşiklerinin sodyum(3-amino-1-propoksit) ile THF ortamındaki reaksiyonlarından stereojenik özellik gösteren ferrosenilfosfazenler (**16-23**) hazırlanmıştır ve bu bileşiklerin kiral özellikleri, [(S)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol)]'ün (CSA) ilave edilmesinden sonra kaydedilen ^{31}P -NMR spektrumları yardımı ile belirlenmiştir. Ayrıca, **6** ve **7** bileşiklerinin 1-aza-15-crown-5 ve 1-aza-12-crown-4 ile o-kisilendeki reaksiyonlarından ise alkali ve toprak alkali metal katyonları için ligandlar olabilecek kısmen veya tamamen taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazen türevleri (**24-28**) elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin (**6-28**) yapıları element analizi, kütle spektrometresi (ESI-MS), FTIR, 1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR, DEPT, COSY, HETCOR ve HMBC tekniklerinden faydalanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, bazı mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin (**6**, **7**, **9**, **10**, **11** ve **15**) katı hal yapıları X-ışınları kırınım metre (kristallografi) yöntemi ile aydınlatılmış, molekül yapıları, halka konformasyonları ve hidrojen bağları da araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden birçoğunun elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Ayrıca, bileşiklerin bazı bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyel, *Mycobacterium Tuberculosis H37Rv* suşuna karşı antitüberküloz aktiviteleri ve DNA ile etkileşimleri araştırılmıştır.

Şubat 2011, 298 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ferrosenilfosfazenler, stereojenik fosfor atomları, kristal yapı, elektrokimya, antimikrobiyel aktivite, antitüberküloz aktivite, plazmid DNA.

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE INVESTIGATION OF SYNTHESSES, CRYSTAL STRUCTURES, SPECTROSCOPIC AND STEREOGENIC PROPERTIES, AND BIOLOGICAL ACTIVITIES OF MONO AND BIS(FERROCENYL)-PHOSPHAZENE DERIVATIVES

Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ

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

Supervisor: Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

In this study, five different bidentate ferrocenyldiamines (**1-5**) have been prepared as starting compounds. The reactions of mono and bisferrocenyldiamines with hexachlorocyclotriphosphazene (trimer), $N_3P_3Cl_6$, lead to the formation of tetrachloro mono and bisferrocenylphosphazenes (**6-10**) and the reactions of these compounds with pyrrolidine afford tetrakispyrrolidino phosphazene derivatives (**11-15**) in THF. Afterwards, the ferrocenylphosphazenes with the stereogenic properties (**16-23**) have been prepared by the reactions of **6**, **7**, **9** and **10** with sodium(3-amino-1-propanoxide) in THF and the chiral properties are determined using the ^{31}P -NMR data obtained in the presence of chiral solvating agent, [(S)-(+)-2,2,2-trifluoro-1-(9'-anthryl)ethanol] (CSA). On the other hand, the partly or fully crown-ether-substituted ferrocenylphosphazenes (**24-28**), the possible ligating agents for alkali and alkaline-earth metal cations, are obtained from the reactions of **6** and **7** with 1-aza-12-crown-4 and 1-aza-15-crown-5 in o-xylene. The structural investigations of the compounds have been verified by elemental analyses, mass spectrometry (ESI-MS), Fourier transform IR, 1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR, and DEPT, COSY, HETCOR, and HMBC techniques. In addition, the solid-state structures of some mono and bisferrocenylphosphazenes (**6**, **7**, **9**, **10**, **11**, and **15**) are also determined by X-ray crystallography, and the molecular structures, hydrogen bondings and their ring conformations have also been investigated. The electrochemical behaviors of the most of the compounds have been determined by the cyclic voltammetric technique. Besides that, the antimicrobial activities against some bacteria and yeast strains, the antituberculosis activities against reference strain *Mycobacterium Tuberculosis H37Rv*, and the interactions of plasmid DNA of the compounds are investigated.

February 2011, 298 pages

Key Words : Ferrocenylphosphazenes, stereogenic phosphorus atoms, crystal structure, electrochemistry, antimicrobial activity, antituberculosis activity, plasmid DNA.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren, akademik yaşama yönelmemde bana öncülük eden, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ’a (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü) teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bana destek olan Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Perihan GÜRKAN (G.Ü.F.F. Kimya Bölümü) ve Sayın Prof. Dr. Ali Osman SOLAK’a (A.Ü.F.F. Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım. Tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal deneylerini gerçekleştiren ve plazmid DNA ile etkileşimlerini inceleyen, Gülhane Askeri Tıp Akademisi ile iletişime geçerek bileşiklerin antitüberküloz aktivitelerinin araştırılmasına öncülük eden ve her zaman çok yakın ilgisini gördüğüm Sayın Prof. Dr. Leyla AÇIK’a (G.Ü.F.F. Biyoloji Bölümü) ve X-ışınları kristallografisi ile bileşiklerin yapılarının tayin edilmesini sağlayan Sayın Prof. Dr. Tuncer HÖKELEK’e (H.Ü.M.F. Fizik Mühendisliği Bölümü) şükranlarımı sunarım. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen tüm TÜBİTAK-ATAL Temel Bilimler Araştırma Grubu Görevlileri’ne teşekkür ederim.

Manevi desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim Anorganik Kimya Anabilim Dalı’ndaki hocalarıma ve değerli çalışma arkadaşlarıma, yoğun çalışmalarım sırasında bana her türlü manevi desteği veren, büyük anlayış ve sabır gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama, sevgili eşim Ersel ASMAFİLİZ’e ve benim moral kaynağım canım oğlum Yağız Efe ASMAFİLİZ’e şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını 108T892 numaralı “Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı” kapsamında parasal olarak destekleyen TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ

Ankara, Şubat 2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELERDİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	12
2.1 Fosfazenler	12
2.2 Fosfazenlerin Adlandırılması	13
2.3 Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları	15
2.3.1 Düz zincirli fosfazenler	15
2.3.2 Halkalı fosfazenler	16
2.4 Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması	26
2.5 Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi	31
2.5.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi	31
2.5.2 Halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi	33
2.5.3 Fosfazen polimerlerinin sentezi	37
2.6 Kiral Fosfazen Bileşikleri	42
2.6.1 Fosfazen halkasındaki fosfor atomundan kaynaklanan kiralite	42
2.6.2 Fosfora bağlı grup üzerindeki kiral merkezlerden	48
2.7 Fosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları	52
2.7.1 Düz zincirli fosfazenlerin reaksiyonları	52
2.7.2 Halkalı fosfazenlerin reaksiyonları	52
2.8 Ferrosen	72
2.8.1 Ferrosenin genel özellikleri	73
2.8.2 Ferrosenin elektronik yapısı	74
2.8.3 Ferrosen bileşiğinin sentezi	75
2.8.4 Ferrosenin kullanım alanları	76
2.9 Ferrosenilfosfazen Bileşikleri	79
2.9.1 Ferrosenin doğrudan bağlı olduğu halkalı fosfazen türevleri ve polifosfazenler	80
2.9.2 Ferrosenin O-üzerinden bağlı olduğu halkalı fosfazen türevleri	81
2.9.3 Ferrosenin N- üzerinden bağlı olduğu halkalı fosfazen türevleri	86
2.9.4 Ferrosen-fosfazen dendrimerleri	94
2.10 Fosfazen Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri	97
2.11 Uygulama Alanları	98
3. MATERYAL VE YÖNTEM	103
3.1 Materyal	103
3.1.1 Kimyasal maddeler	103
3.1.2 Çözücüler	103
3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücülerin saflaştırılması	103
3.1.4 Kullanılan cihazlar	104

3.2 Yöntem	105
3.2.1 Diimin ve Diamin bileşiklerinin sentezi	105
3.2.2 Tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi	105
3.2.3 Tetraپیrolidino mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi ..	106
3.2.4 <i>Cis</i> ve <i>trans</i> bis[<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)] süstitüe mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi	107
3.2.5 Taç-eter süstitüe monoferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi	108
3.2.6 Antimikrobiyel Aktivitelerini Belirlemek için Kullanılan Yöntemler..	108
3.2.7 Bileşiklerin <i>Mycobacterium tuberculosis H37Rv</i> (ATCC 27294) Suşuna Karşı Duyarlılık Testi	109
3.2.8 Madde-DNA Etkileşiminin İncelenmesi İçin Kullanılan Yöntem	111
4. DENEYSEL BÖLÜM	112
4.1 Propan-1,3-diamino-N-(1-ferrosenilmetil) (1) ve Propan-1,3-diamino-N,N'-bis(1-ferrosenil-metil) (4)	112
4.2 Bütan-1,4-diamino-N-(1-ferrosenilmetil) (2) ve Bütan-1,4-diamino-N,N'-bis(1-ferrosenil-metil) (5)	112
4.3 Etan-1,2-diamino-N,N'-bis(1-ferrosenil-metil) (3)	112
4.4 <i>spiro</i> (Propan-1,3-diamino)- [N-(1-ferrosenil-metil)] - 4,4,6,6-tetrakloro siklotri fosfazen (6) ve <i>spiro</i> (Propan- 1,3 - diamino)- [N,N'- bis (1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen (9)	113
4.5 <i>spiro</i> (Bütan-1,4-diamino) - [N-(1-ferrosenilmetil)] - 4,4,6,6 - tetrakloro siklotrifosfazatrien (7) ve <i>spiro</i> (Bütan-1,4-diamino) - [N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (10)	113
4.6 <i>spiro</i> (Etan - 1,2 - diamino) - [N, N' – bis (1-ferrosenilmetil)] - 4,4,6,6-tetraklorosiklotri fosfazatrien (8)	113
4.7 <i>spiro</i> (Propan - 1,3 - diamino) - [N - (1-ferrosenilmetil)] - 4,4,6,6-tetraپیrolidinosiklotrifosfazatrien (11)	114
4.8 <i>spiro</i> (Bütan - 1,4 - diamino) - [N - (1-ferrosenilmetil)] - 4,4,6,6-tetraپیrolidinosiklotrifosfazatrien (12)	114
4.9 <i>spiro</i> (Etan - 1, 2 - diamino) -[N, N' – bis (1 - ferrosenilmetil)] - 4,4,6,6-tetraپیrolidino-siklotrifosfazatrien (13)	114
4.10 <i>spiro</i> (Propan - 1,3 - diamino) - [N, N' –bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraپیrolidinosiklotrifosfazatrien (14)	114
4.11 <i>spiro</i> (Bütan - 1,4 - diamino) - [N, N' –bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraپیrolidinosiklotrifosfazatrien (15)	115
4.12 <i>spiro</i> (Propan - 1,3 - diamino) - [N - (1-ferrosenilmetil)] – <i>cis</i> -bis[<i>spiro</i> (propan -3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (16) ve <i>spiro</i> (Propan-1,3-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]- <i>trans</i> -bis[<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (17)	115
4.13 <i>spiro</i> (Bütan -1,4 - diamino) - [N - (1-ferrosenilmetil)] – <i>cis</i> - bis[<i>spiro</i> (propan -3-amino-1-oksi)]- siklotrifosfazatrien (18) ve <i>spiro</i> (Bütan-1,4-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]- <i>trans</i> -bis[<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (19)	115
4.14 <i>spiro</i> (Propan-1,3-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]- <i>cis</i> -bis [<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)] - siklotrifosfazatrien (20) ve <i>spiro</i> (Propan-1,3-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]- <i>trans</i> - bis[<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien (21)	116

4.15 <i>spiro</i> (Bütan-1,4-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]- <i>cis</i> -bis [<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)] - siklotrifosfazatrien (22) ve <i>spiro</i> (Bütan-1,4-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]- <i>trans</i> - bis[<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien (23)	116
4.16 <i>spiro</i> (Propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4, 4-bis - (1-aza-4,7, 10-triokso dodekanil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (24)	116
4.17 <i>spiro</i> (Propan-1,3-diamino) [N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4, 6-tris-(1-aza-4, 7,10-trioksododekanil)-6-klorosiklotrifosfazatrien (25)	117
4.18 <i>spiro</i> (Propan-1,3-diamino) [N-(1-ferrosenilmetil)]- 4,4-bis- (1-aza-4,7, 10,13-tetra oksopentadekanil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (26)	117
4.19 <i>spiro</i> (Bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6-tris-(1-aza-4,7, 10, 13 - tetraoksopentadekanil) - 6 - klorosiklotrifosfazatrien (27) ve <i>spiro</i> (Bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrakis-(1-aza -4,7,10,13-tetraoksopentadekanil) siklotrifosfazatrien (28)	117
5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	118
5.1 Bileşiklerin Sentezleri ile İlgili Yorumlar	118
5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz Sonuçları	121
5.3 IR spektrumları ile İlgili Yorumlar	122
5.4 Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar	124
5.5 ³¹ P-NMR Spektrumlarının Yorumları	125
5.6 ¹³ C-NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar	133
5.7 ¹ H-NMR Spektrumlarının ile İlgili Yorumlar	139
5.8 DEPT, COSY, HETCOR ve HMBC Spektrumları	144
5.9 X-Işınlari Yapı Analizi	145
5.9.1 Bileşik 6'nın yapısı.....	145
5.9.2 Bileşik 7'nin yapısı.....	149
5.9.3 Bileşik 9'un yapısı.....	153
5.9.4 Bileşik 10'un yapısı.....	156
5.9.5 Bileşik 11'in yapısı.....	160
5.9.6 Bileşik 15'in yapısı.....	164
5.10 Sentezlenen Mono ve Bisferrosenilfosfazenlerin Elektrokimyasal Davranışları	167
5.11 Bileşiklerin Klinik Patojenler, <i>Mycobacterium Tuberculosis H37Rv</i> (ATCC 27294) Suşuna Karşı Antimikrobiyel Etkileri ve DNA ile Etkileşimleri	170
5.11.1 Bileşiklerin antimikrobiyel aktiviteleri	170
5.11.2 Bileşiklerin Vereme neden olan <i>Mycobacterium tuberculosis H37Rv</i> (ATCC 27294) bakterisine karşı etkileri	173
5.11.3 DNA-Madde Etkileşimi	174
5.11.4 Madde-plazmit DNA karışımının <i>BamHI</i> ve <i>HindIII</i> enzimleri ile kesimi	176
6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	178
KAYNAKLAR	184
EKLER	193
EK 1 IR Spektrumları	194
EK 2 Kütle Spektrumları	206
EK 3 ³¹ P-NMR Spektrumları	218

EK 4 ^{13}C-NMR Spektrumları	241
EK 5 ^1H-NMR Spektrumları	264
EK 6 DEPT, COSY, HETCOR ve HMBC Spektrumları	287
ÖZGEÇMİŞ	292

SİMGELER DİZİNİ

A) Genel ve Fiziksel Semboller

Å	Angström
ESI	Elektrospray Ionization
e.n.	Erime Noktası
Hz	Hertz
M ⁺	Moleküler İyon
mL	Mililitre
mmol	Milimol
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
⁰ C	Santigrad
(⁰)	Derece
IR	Infrared
COSY (¹ H- ¹ H)	Proton 1-proton Korrelasyon spektroskopisi
HETCOR (¹³ C- ¹ H)	Heteronükleer korrelasyon spektroskopisi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC)

B) Kimyasal Kısaltmalar

THF	Tetrahidrofuran
CSA	Kiral çözücü [(S)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol)]
TAE	Tris asetat tamponu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Fosfazen ve fosfazan bileşiklerinin genel gösterimi	13
Şekil 2.2 Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi	14
Şekil 2.3 Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler	14
Şekil 2.4 Fosforun d ve azotun p orbitallerinin gösterimi	15
Şekil 2.5 Fosfazen bileşiklerindeki atomlar üzerindeki elektronların gösterilmesi	16
Şekil 2.6 Üç merkezli ada modeli	17
Şekil 2.7 $N_3P_3Cl_6$ bileşiği için önemli NBO örtüşmeleri	19
Şekil 2.8 $N_3P_3(NC_2H_4)_6$ bileşiğindeki NBO örtüşmeleri	20
Şekil 2.9 $N_4P_4Cl_8$ bileşiğindeki NBO örtüşmeleri	22
Şekil 2.10 Trimer ve tetramer halkasındaki $d\pi-p\pi$ örtüşmesi	23
Şekil 2.11 Trimer halkasına ait rezonans yapılar	23
Şekil 2.12 Trimerin yapısı	24
Şekil 2.13 Tetramerin sandalye (K) ve kayık (T) konformasyonları	24
Şekil 2.14 Trimerin bağ açılarının simgelenendirilmesi	25
Şekil 2.15 Düz zincirli fosfazen bileşiklerine örnekler	26
Şekil 2.16 Trimerin tek dişli ligandlar ile olan reaksiyonları sonucunda oluşabilecek ürünler	27
Şekil 2.17 <i>spiro</i> -Fosfazen bileşiğinin genel gösterimi	29
Şekil 2.18 <i>ansa</i> -Fosfazen bileşiğinin genel gösterimi	29
Şekil 2.19 <i>bino</i> -Fosfazen bileşiğinin genel gösterimi	29
Şekil 2.20 Düz zincirli fosfazen polimerlerinin genel gösterimi	30
Şekil 2.21 Düz zincirli fosfazen kopolimerleri	31
Şekil 2.22 Siklolineer, siklomatriks ve lineermatriks polimerleri	31
Şekil 2.23 Tamamen süstitüe siklotetrafosfazen bileşiği	36
Şekil 2.24 Polifosfazen türevlerine örnek yapılar	40
Şekil 2.25 ADMET yöntemi ile sentezlenen bir polifosfazen	41
Şekil 2.26 Heck coupling yöntemi ile sentezlenen bir polifosfazen	41
Şekil 2.27 Bir ve üç stereojenik merkez içeren bileşikler	43
Şekil 2.28 Kaydırma reaktiflerine örnek yapılar	44
Şekil 2.29 Kiral fosfazen bileşikleri	44
Şekil 2.30 İki ve üç stereojenik fosfor atomu içeren fosfazen bileşikleri	46
Şekil 2.31 İki stereojenik fosfor atomu içeren fosfazen bileşiklerinin <i>cis</i> ve <i>trans</i> izomerleri	46
Şekil 2.32 Kimyasal kaydırma reaktifi (CSA) ilaveli ^{31}P -NMR spektrumları ile kiral özelliklerin belirlenmesi	46
Şekil 2.33 Spiran-köprülü siklofosfazen bileşikleri	47
Şekil 2.34 HPLC yöntemi ile enantiyomerleri saf olarak elde edilen siklofosfazenler	48
Şekil 2.35 İki ve üç spiro halkalı fosfazen bileşikleri	49
Şekil 2.36 Kripta-fosfazen bileşiği	51
Şekil 2.37 Klorosiklofosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarının mekanistik şeması	56

Şekil 2.38 Bitişik halkalı (bisiklik) ürünlerin oluşumu	58
Şekil 2.39 Trimerin bazı ligandlarla oluşturdukları bileşik türleri	61
Şekil 2.40 Metallerin siklofosfazen halkasına bağlanma şekilleri	68
Şekil 2.41 Tetramerin koordinasyon bileşiği	68
Şekil 2.42 $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin metal kompleksleri	70
Şekil 2.43 Piridiloksifosfazen ligandlarının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri	71
Şekil 2.44 Metilhidrazon üzerinden benzo-15-crown-5'in trimere bağlı olduğu yapı	72
Şekil 2.45 Ferosenin açık yapısı	73
Şekil 2.46 Ferrosen bileşiğinin molekül orbitali enerji düzeyleri	74
Şekil 2.47 Konjuge ferrosenaminoasit bileşiği	79
Şekil 2.48 $[N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2C_5H_4FeCp)_2]$ bileşiğinin izomerleri	83
Şekil 2.49 Tamamen süstitüe bileşiğin voltammogramı	85
Şekil 2.50 Olefin grubu içeren ferrosenil süstitüe fosfazen bileşiklerleri	89
Şekil 2.51 Monosüstitüe bileşiğin voltammogramı	90
Şekil 2.52 Tamamen hidrazon süstitüe bileşiğin voltammogramı	93
Şekil 2.53 Ferrosen süstitüe dendrimer bileşiklerleri	95
Şekil 2.54 Dodekaferrosenil dendrimer bileşiğinin açık yapısı	96
Şekil 2.55 Aziridin-süstitüe fosfazen bileşiklerleri	100
Şekil 2.56 Porfirin süstitüe siklofosfazen bileşiği	101
Şekil 2.57 Hekzafenoksisiklotrifosfazen süstitüe siklofosfazenler	101
Şekil 3.1 Diimin ve diamin bileşiklerinin sentezi	105
Şekil 3.2 Tetrakloro ferrosenilfosfazenlerin sentezi	106
Şekil 3.3 Tetrapirolidino ferrosenilfosfazenlerin sentezi	107
Şekil 3.4 <i>Cis</i> ve <i>trans</i> bis[<i>spiro</i> (propan-3-amino-1-oksi)] ferrosenilfosfazenlerin sentezi	107
Şekil 3.5 Taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazenlerin sentezi	108
Şekil 5.1 Bileşik 24 'ün (a) protonla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu (b) protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	125
Şekil 5.2 Sentezlenen bileşiklerin spin sistemleri	126
Şekil 5.3.a. Bileşik 18 (<i>cis</i>) ve 19 'ün (<i>trans</i>) karışımının ^{31}P -NMR spektrumu, b. Bileşik 18 'in (<i>cis</i> -izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları, c. Bileşik 19 'ün (<i>trans</i> -izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları	132
Şekil 5.4.a. Bileşik 22 'nin (<i>cis</i> -izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları, b. Bileşik 23 'ün (<i>trans</i> -izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları	132
Şekil 5.5 Sentezlenen bileşiklerin uzaysal görünüşleri, <i>cis</i> ve <i>trans</i> geometrik izomerlerin pervaneye benzer görünüşleri	138
Şekil 5.6 Bileşik 13 , 14 , 15 ve 18 'in ^{13}C -NMR spektrumlarındaki ikincidereceden etkileşimin etkisi	139
Şekil 5.7 $C_{14}H_{18}FeN_5P_3Cl_4$ (6) kristalinin ORTEP çizimi	147
Şekil 5.8 $C_{14}H_{18}FeN_5P_3Cl_4$ (6) kristalinin: a. fosfazen, b. <i>spiro</i> halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı	148
Şekil 5.9 $C_{15}H_{20}FeN_5P_3Cl_4$ (7) kristalinin ORTEP çizimi	151

Şekil 5.10 $C_{15}H_{20}FeN_5P_3Cl_4$ (7) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı	152
Şekil 5.11 $C_{25}H_{28}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (9) kristalinin ORTEP çizimi	154
Şekil 5.12 $C_{25}H_{28}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (9) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı	155
Şekil 5.13 $C_{26}H_{30}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (10) kristalinin ORTEP çizimi	158
Şekil 5.14 $C_{26}H_{30}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (10) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı	159
Şekil 5.15 $C_{30}H_{50}FeN_9P_3$ (11) kristalinin ORTEP çizimi	162
Şekil 5.16 $C_{30}H_{50}FeN_9P_3$ (11) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı	163
Şekil 5.17 $C_{42}H_{62}Fe_2N_9P_3$ (15) kristalinin ORTEP çizimi	165
Şekil 5.18 $C_{42}H_{62}Fe_2N_9P_3$ (15) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı	166
Şekil 5.19 Bileşik 12 ve 15 'in voltammogramları	169
Şekil 5.20 Sübstitüe monoferrosenilfosfazenlerin voltammogramları	170
Şekil 5.21.a. Bileşik 12 'nin, b. bileşik 15 'in <i>B. cereus</i> ATCC suşu üzerine disk difüzyon yöntemi ile antibakteriyel aktivitesi	172
Şekil 5.22 pBR322 plazmid DNA ile inkübe edilen farklı konsantrasyonlardaki ferrosenilfosfazenlerin elektroforetik sonuçları, a. 11 , b. 12 , c. 13 , d. 14 , e. 15	175
Şekil 5.23 pUC18 plazmid DNA ile inkübe edilen farklı konsantrasyonlardaki taç-eter sübstitüe ferrosenilfosfazenlerin elektroforetik sonuçları, a. 24 , b. 27 , c. 28	175
Şekil 5.24 pUC18 plazmid DNA ile inkübe edilen taç-eter sübstitüe ferrosenilfosfazenlerin <i>BamHI</i> enzimi ile kesme deneyleri sonucu elde edilen elektroforetogramları, a. 24 , b. 27 , c. 28	177
Şekil 5.25 pUC18 plazmid DNA ile inkübe edilen taç-eter sübstitüe ferrosenilfosfazenlerin <i>HindIII</i> enzimi ile kesme deneyleri sonucu elde edilen elektroforetogramları, a. 24 , b. 27 , c. 28	177

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları	3
Çizelge 2.1 Bazı fosfazen türevlerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları	16
Çizelge 2.2 Bazı fosfazen bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları	25
Çizelge 2.3 Bileşiklerin <i>Mycobacterium tuberculosis</i> H37Rv'ye karşı gösterdikleri aktivite değerleri	79
Çizelge 2.4 Bileşiklerin $E_{1/2}$ değerleri	84
Çizelge 2.5 Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler ve ürünlerin oranları	88
Çizelge 2.6 Bileşiklerin $E_{1/2}$ ve ΔE_p değerleri	92
Çizelge 2.7 Bazı fosfazen bileşiklerindeki fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri	98
Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve fiziksel özellikleri	119
Çizelge 5.2 Bileşik 16-28 için oluşması beklenen geometrik ve optik izomerler	120
Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları	121
Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler	123
Çizelge 5.5 Bileşiklerin kütle spektrum verileri	124
Çizelge 5.6 Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrum verileri	127
Çizelge 5.7 CSA ilavesinden sonra kaydedilen ^{31}P NMR spektrum verileri	131
Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz)	134
Çizelge 5.9 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz)	135
Çizelge 5.10 Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz)	141
Çizelge 5.11 Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz)	143
Çizelge 5.12 Bileşik 7 ve 11 'in iki boyutlu HETCOR ve HMBC spektrumlarındaki değerlendirme verileri	144
Çizelge 5.13 Bileşik 20 , 25 ve 26 'nın iki boyutlu HETCOR spektrumlarındaki değerlendirme verileri	145
Çizelge 5.14 Bileşik 6 'nın kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler	146
Çizelge 5.15 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{FeN}_5\text{P}_3\text{Cl}_4$ (6) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	146
Çizelge 5.16 Hidrojen bağı tablosu ($\text{\AA}$, $^\circ$)	149
Çizelge 5.17 Bileşik 7 'nin kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler	150
Çizelge 5.18 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{FeN}_5\text{P}_3\text{Cl}_4$ (7) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	150
Çizelge 5.19 Hidrojen bağı tablosu ($\text{\AA}$, $^\circ$)	153
Çizelge 5.20 Bileşik 9 'un kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler	153
Çizelge 5.21 $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{N}_5\text{P}_3\text{Cl}_4$ (9) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	154

Çizelge 5.22 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)	156
Çizelge 5.23 Bileşik 10 'un kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler	157
Çizelge 5.24 $C_{26}H_{30}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (10) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	157
Çizelge 5.25 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)	159
Çizelge 5.26 Bileşik 11 'in kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler	160
Çizelge 5.27 $C_{30}H_{50}FeN_9P_3$ (11) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	161
Çizelge 5.28 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)	164
Çizelge 5.29 Bileşik 15 'in kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler	164
Çizelge 5.30 $C_{42}H_{62}Fe_2N_9P_3$ (15) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	165
Çizelge 5.31 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)	167
Çizelge 5.32 Ferrosenilfosfazenlerin dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen verileri (tarama hızı 50 mV/s)	169
Çizelge 5.33 Bileşik 11-15 , 24 , 27 ve 28 'in antimikrobiyel aktiviteleri (AMP=Amfisilin, C= Kloroamfenikol)	171
Çizelge 5.34 Bileşiklerin MIC (Minimal inhibisyon konsantrasyonu) değerleri	172
Çizelge 5.35 Bileşik 11 , 12 , 14 , 15 , 24 , 27 ve 28 'in dioksanda hazırlanan konsantrasyonları ve <i>H37Rv</i> suşuna karşı etkileri	173
Çizelge 6.1 Katı hal yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenen ferrosenilfosfazenlerin ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları	180

1. GİRİŞ

Fosfazenler, yapılarında fosfor ve azot atomlarının $(P=N)_n$ bağları ile bağlanması ve tekrarlanmasıyla oluşmuş halkalı veya düz zincirli inorganik bileşiklerdir. Bu moleküller, küçük mol kütleli oligomerlerden büyük mol kütleli polimerlere kadar değişmektedir. Fosfazenlerde, fosfor dört σ bağı, azot ise iki σ bağı yapmaktadır. Fosfora iki süstitüent bağlıdır, azot üzerinde ise süstitüent yoktur. Bu bileşiklerden en çok çalışılanları heksaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) türevleridir. Beş, altı, yedi ve daha yüksek sayıda $-P=N$ birimleri içeren halkalı fosfazen bileşikleri de bilinmekle birlikte bunlarla daha az karşılaşılmaktadır (Jaeger ve Gleria 1998).

Fosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalara 1890 yıllarında başlanmış fakat kristal yapıları ve reaksiyon mekanizmalarını araştırmak amacıyla 1960 yılından itibaren geniş olarak çalışılmıştır (Allcock 1972) ve çalışmaya devam edilmektedir. Siklofosfazenler organik ve anorganik kimya arasında kalmış bileşiklerdir. Organik çözücülerde çözünmeleri nedeni ile organik, $P=N$ zincirinden dolayı da daha çok anorganik karakter taşırlar. Bu durum fosfazen bileşiklerini daha da ilgi çekici hale getirmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazenlerde fosfor-azot iskeleti çok kararlıdır ve süstitüsyon reaksiyonları kolay gerçekleşmektedir (Rao vd. 2009). Halojenler, amino-, hidrazino- veya diğer süstitüe bileşikler siklofosfazen halkasına bağlı olarak bulunabilen gruplardır (Jaeger ve Gleria 1998).

Genellikle siklofosfazen kimyası ile ilgili iki temel çalışma vardır (Chandrasekhar vd. 2007).

(i) Halofosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları,

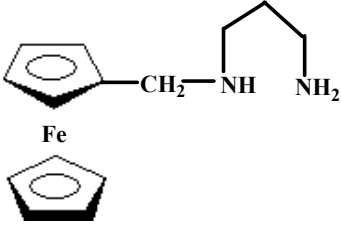
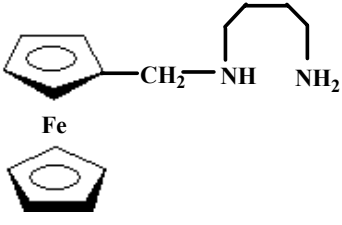
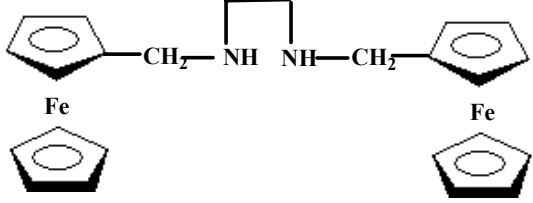
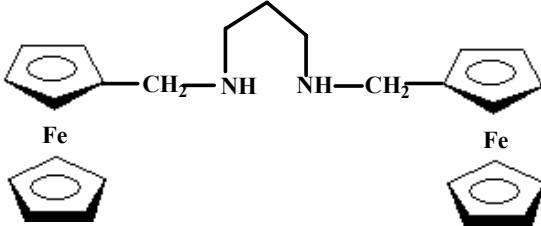
(ii) $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinden halka açılma polimerizasyonu (ROP; ring-opening polymerization) ile düz zincirli polidiklorofosfazen, $[N=PCl_2]_n$, eldesi ve bu

polimerlerdeki P-Cl bağının nükleofilik süstitüsyonu ile çeşitli poli(organofosfazenler) sentezi.

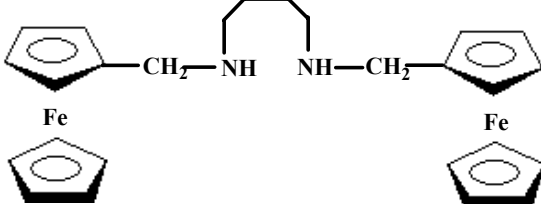
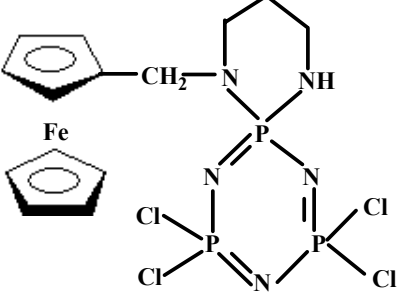
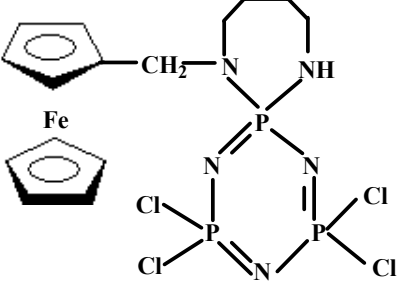
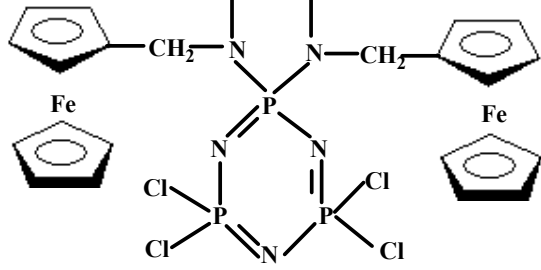
Bu araştırma konularına ilaveten siklofosfazenler ayrıca organometalik ve koordinasyon kimyasında ligandlar olarak da kullanılmaktadır.

Bu çalışma kapsamında, ferrosenkarboksaldehit ile alifatik diaminlerin (1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan) etkileştirilmesinden Schiff bazları, Schiff bazlarının NaBH₄ ile indirgenmesinden de mono ve bisferrosenildiaminler elde edilmiştir. Daha sonra diaminler ile trimer arasındaki reaksiyonlardan mono ve bisferrosenil *spiro*-fosfazen türevleri sentezlenmiştir. Tetrakloro ferrosenilfosfazen türevlerinin çeşitli gruplarla [pirolidin, sodyum(3-amino-1-propoksit), 1-aza-12-crown-4 ve 1-aza-15-crown-5] olan tepkimelerinden kısmen veya tamamen süstitüe bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin açık yapıları ve isimleri çizelge 1.1.'de verilmiştir. Sentezlenen tüm ferrosenilfosfazen türevleri orjinal olup, elde edilen bileşiklerin çözeltilerdeki yapıları ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR, MS, COSY, HETCOR ve HMBC tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, **6**, **7**, **9**, **10**, **11** ve **15** bileşiklerinin moleküler ve kristal yapıları X-ışınları kristallografi tekniği ile aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden bazılarının elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile araştırılmıştır. Süstitüe ferrosenilfosfazenlerin bazı bakteri ve mayalara karşı antimikrobiyel, *Mycobacterium tuberculosis H37Rv* suşuna karşı antitüberküloz aktiviteleri ve DNA ile etkileşimleri incelenmiştir.

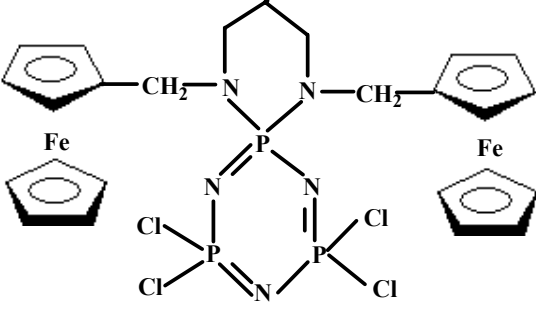
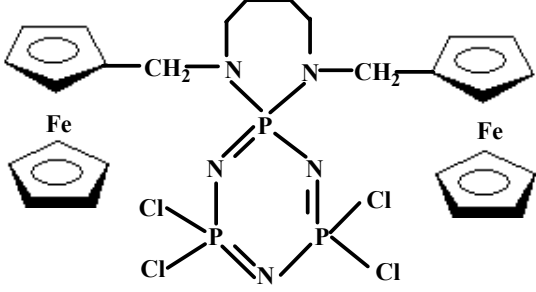
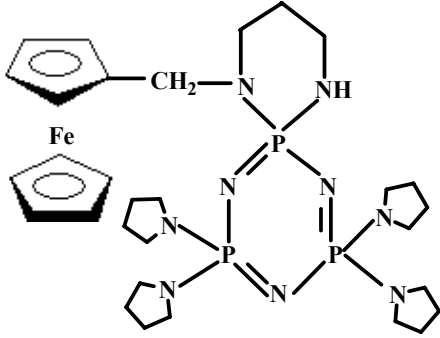
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Bileşik No	Açık yapısı	Adları
(1)		IUPAC Adı: N-(ferrosenilmetil)-1,3-propandiamin Genel Adı: 1,3-diamino-N-(1-ferrosenilmetil)propan
(2)		IUPAC Adı: N-(ferrosenilmetil)-1,4-bütandiamin Genel Adı: 1,4-diamino-N-(1-ferrosenilmetil)bütan
(3)		IUPAC Adı: N,N'-bis(ferrosenilmetil)-1,2-etandiamin Genel Adı: 1,2-diamino-N-(1-ferrosenilmetil)etan
(4)		IUPAC Adı: N,N'-bis (ferrosenilmetil)-1,3-propandiamin Genel Adı: 1,3-diamino-N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)propan

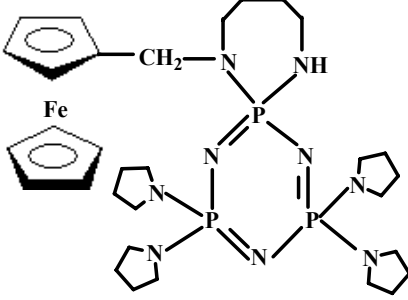
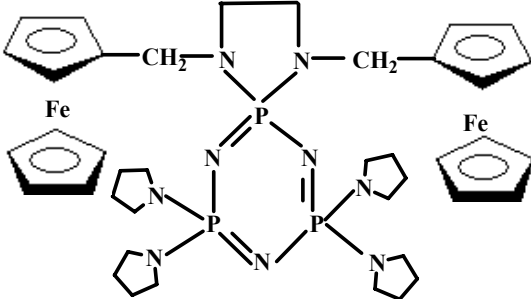
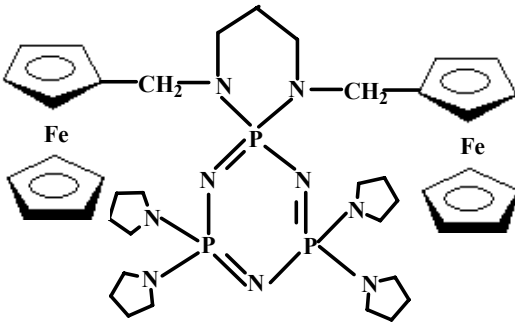
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

(5)		IUPAC Adı: N,N'-bis (ferrosenilmetil)-1,4-bütandiamin Genel Adı: 1,4-diamino-N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)bütan
(6)		IUPAC Adı: 2,2,4,4-Tetrakloro-7-(ferrosenilmetil)-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfa spiro[5.5]undeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien
(7)		IUPAC Adı: 2,2,4,4-Tetrakloro-7-(ferrosenilmetil)-1,3,5,7,12-pentaaza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfa spiro[5.6]dodeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien
(8)		IUPAC Adı: 2,2,4,4-Tetrakloro-7,10-bis(ferrosenilmetil)-1,3,5,7,10-pentaaza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfa spiro[5.4]deka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(etan-1,2-diamino)[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien

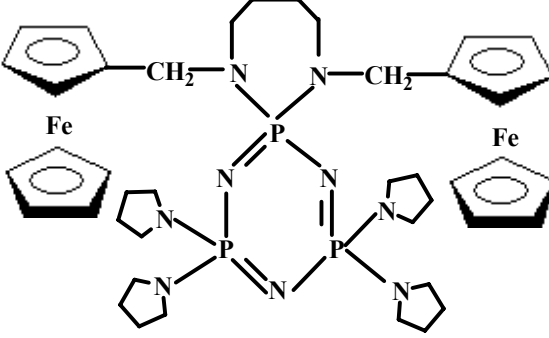
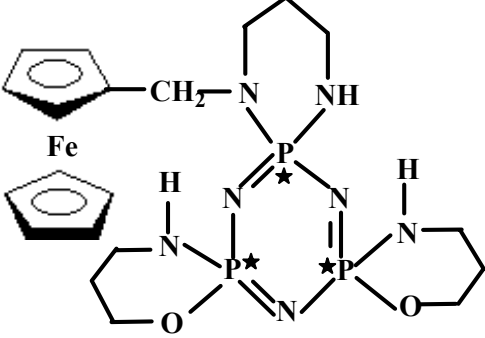
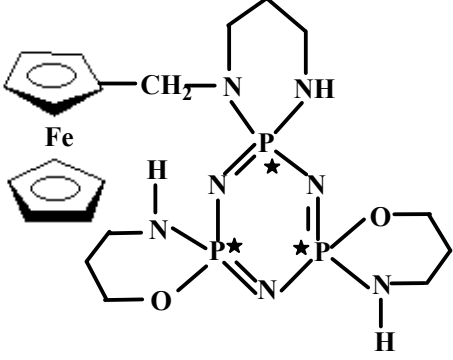
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

(9)		IUPAC Adı: 2,2,4,4-Tetrakloro-7,11-bis(ferrosenilmetil)-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfa spiro[5.5]undeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N,N'-bis(1-ferrosenil metil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotri fosfazatrien
(10)		IUPAC Adı: 2,2,4,4-Tetrakloro-7,12-bis(ferrosenilmetil)-1,3,5,7,12-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfa spiro[5.6]dodeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(bütan-1,4-diamino)[N,N'-bis(1-ferrosenil metil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotri fosfazatrien
(11)		IUPAC Adı: 7-(ferrosenilmetil)-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-tri fosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidinosiklotri fosfazatrien

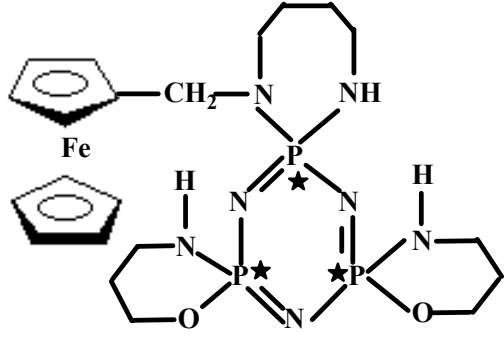
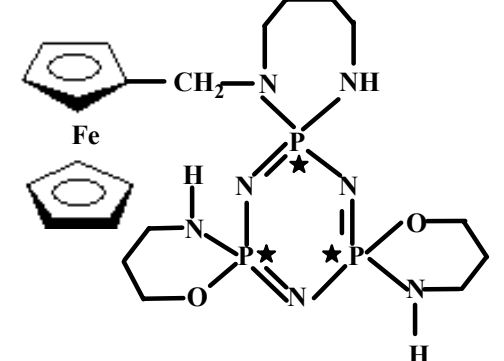
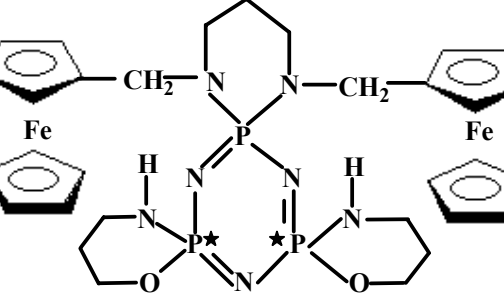
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

(12)		IUPAC Adı: 7-(ferrosenilmetil)-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,12-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-tri fosfaspiro[5.6]dodeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidinosiklotri fosfazatrien
(13)		IUPAC Adı: 7,10-bis(ferrosenilmetil)-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,10-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfaspiro[5.4]deka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(etan-1,2-diamino)[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidino siklotrifosfazatrien
(14)		IUPAC Adı: 7,11-bis(ferrosenilmetil)-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidino siklotrifosfazatrien

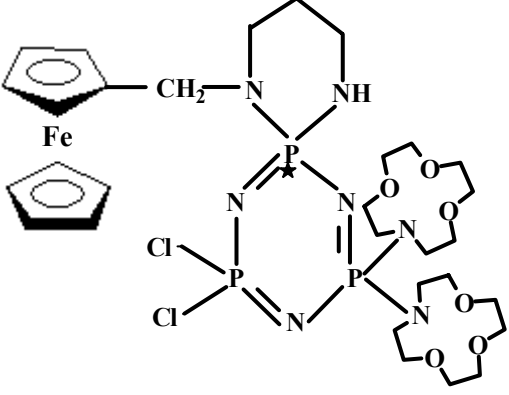
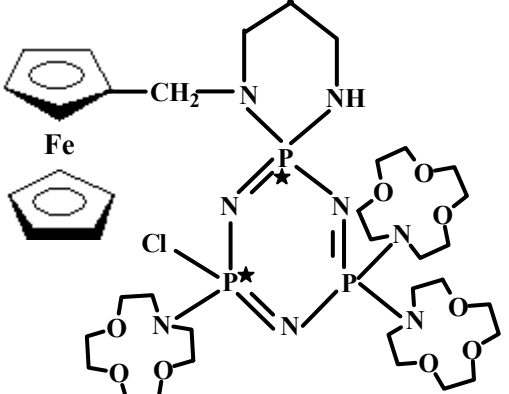
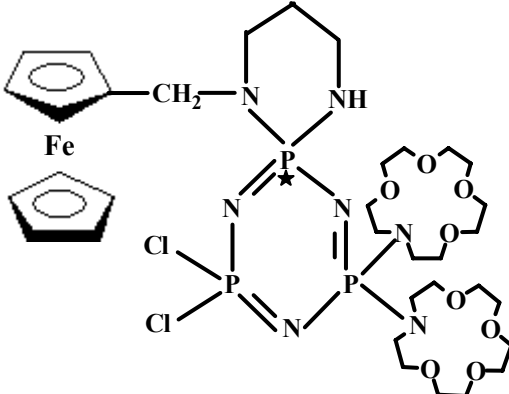
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

(15)		IUPAC Adı: 7,12-bis(ferrosenil metil)-2,2,4,4-tetra-1-pirolidinil-1,3,5,7,12- -pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfaspiro[5.6]dodeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(bütan-1,4-diamino)[N,N'-bis(1-ferrosenil metil)]-4,4,6,6-tetrapirolidino siklotrifosfazatrien
(16)		IUPAC Adı: 16-(ferrosenilmetil)-<i>cis</i>-1,9-diokso-5,7,13,14,16,20,21-heptaaza-6λ^5,8λ^5,15λ^5-trifosfa trispiro[5.1.5⁸.1.5¹⁵.1⁶]henikosa-6(21),7,14-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-<i>cis</i>-bis-[spiro(propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien * : Stereojenik fosfor atomlarını işaret etmektedir.
(17)		IUPAC Adı: 16-(ferrosenilmetil)-<i>trans</i>-1,9-diokso-5,7,13,14,16,20,21-heptaaza-6λ^5,8λ^5,15λ^5-tri fosfa trispiro[5.1.5⁸.1.5¹⁵.1⁶]henikosa-6(21),7,14-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-<i>trans</i>-bis-[spiro(propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien

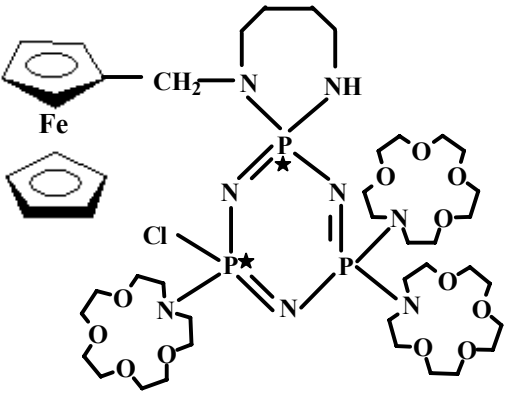
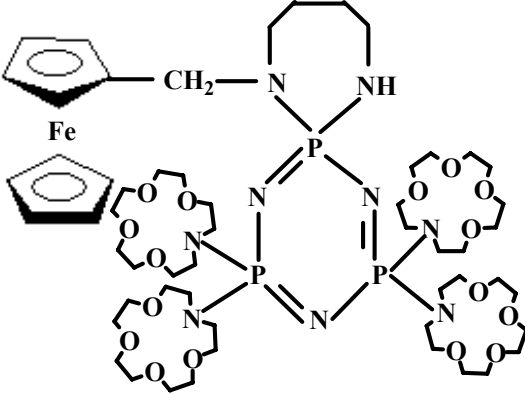
Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

(18)		IUPAC Adı: 16-(ferrosenilmetil)-<i>cis</i>-1,9-diokso-5,7,13,14,16,21,22-heptaaza-6λ^5,8λ^5,15λ^5-trifosfatrispiro[5.1.5⁸.1.6¹⁵.1⁶]dokosa-6(22),7,14-trien Genel Adı: Spiro(bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-<i>cis</i>-bis-[spiro (propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien
(19)		IUPAC Adı: 16-(ferrosenilmetil)-<i>trans</i>-1,9-diokso-5,7,13,14,16,21,22-heptaaza-6λ^5,8λ^5,15λ^5-trifosfatrispiro[5.1.5⁸.1.6¹⁵.1⁶]dokosa-6(22),7,14-trien Genel Adı: Spiro(butan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-<i>trans</i>-bis-[spiro(propan-3-amino-1-oksi)]siklotri fosfazatrien
(20)		IUPAC Adı: 16,20-bis(ferrosenilmetil)-<i>cis</i>-1,9-diokso-5,7,13,14,16,20,21-heptaaza-6λ^5,8λ^5,15λ^5-trifosfatrispiro[5.1.5⁸.1.5¹⁵.1⁶]henikosa -6(21),7,14-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-<i>cis</i>-bis[spiro(propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

(24)		IUPAC Adı: 2,2-dikloro-7-(ferrosenilmetil)-4,4-di-1,4,7-tri okso-10-azasiklododekan-10-il-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-tri fosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4-bis-(1-aza-4,7,10-triokso siklo dodekanil)-6,6-diklorosiklotri fosfazatrien
(25)		IUPAC Adı: 2-kloro-7-(ferrosenilmetil)-2,4,4-tri-1,4,7-tri okso-10-azasiklododekan-10-il-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-tri fosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6-tris(1-aza-4,7,10-triokso siklododekanil)-6-klorosiklotri fosfazatrien
(26)		IUPAC Adı: 2,2-dikloro-7-(ferrosenilmetil)-2,4,4-tri-1,4,7-tri okso-10-azasiklododekan-10-il-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-tri fosfaspiro[5.5]undeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4-bis-(1-aza-4,7,10,13-tetraokso siklopenta dekanil)-6,6-dikloro siklotri fosfazatrien

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları (devam)

(27)		IUPAC Adı: 2-kloro-7-(ferrosenil metil)-2,4,4-tri-1,4,7,10-tetraokso-13-azasiklopentadekan-13-il-1,3,5,7,12-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfa spiro[5.6]dodeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6-tris(1-aza-4,7,10,13-tetraokso siklopentadekanil)-6-klorosiklotri fosfazatrien
(28)		IUPAC Adı: 7-(ferrosenilmetil)-2,2,4,4-tetra-1,4,7,10-tetraokso-13-azasiklopentadekan-13-il-1,3,5,7,12-pentaaza-2λ^5,4λ^5,6λ^5-trifosfa spiro[5.6]dodeka-1,3,5-trien Genel Adı: Spiro(butan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrakis (1-aza-4,7,10,13-tetraoksosiklopentadekanilsiklo trifosfazatrien

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Fosfazenler

Fosfazenler bilinen en eski inorganik halkalı sistemlerden birisidir. Siklofosfazenler ilk olarak 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından bulunmuştur. Liebig ve Wöhler, amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğini elde etmişlerdir. Daha sonra, Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bu bileşiklerden $n=4, 5, 6$ ve 7 olan bileşikleri sentezlemiş ve bunların halkalı yapıda olduklarını bulmuştur. 1924-Yılında Schenck ve Römer, $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ bileşiklerini yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır (Allcock 1972). 1960-Yılından sonra fosfazen kimyası ayrıntılı olarak incelenmeye başlanmıştır. Halofosfazenlerdeki halojenlerin çeşitli nükleofillerle olan süstitüsyon reaksiyonları sonucunda birçok organofosfazenler ve süstitüe siklofosfazenlerin geçiş metal iyonları ile reaksiyonlarından birçok fosfazen-metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları IR, NMR, X-ışınları katı hal yapısı ve diğer fiziksel tekniklerle incelenmiştir. Bu yapısal çalışmalar, fosfazenler ve bunlara benzer psödoaromatik sistemlerin elektronik yapılarının anlaşılmasında yardımcı olmuştur (Allcock 1972).

İlk polifosfazen 1965 yılında sentezlenmiştir. Allcock ve grubunun 1964-1965 yıllarında heksaklorosiklofosfazenin halka açılma polimerizasyon yöntemi ile poli(organofosfazen)leri sentezlemesi ve daha sonra fosfazen bileşiklerindeki klor atomlarının uygun gruplar ile yer değiştirme reaksiyonlarının başarılı bir şekilde sonuçlanması ile fosfazen kimyası bilimde ve teknolojiye kendine önemli bir yer edinmiştir (Jaeger ve Gleria 1998).

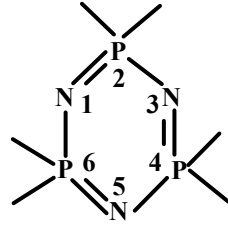
2.2 Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfor-azot bileşikleri için dört farklı adlandırma sistemi kullanılmaktadır. 1) Fosfazen, 2) fosfonitril, 3) hidroazafosforin, 4) fosfinimin veya fosfaza sistemleridir. Günümüzde bunlardan fosfazen sistemi daha çok kullanılmaktadır (Allcock 1972). N-P tek bağlı bileşiklere fosfazan adı verilirken, çift bağlı olanlar fosfazen adını almaktadır (Şekil 2.1).

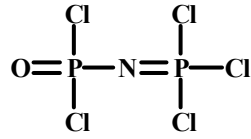


Şekil 2.1 Fosfazen ve fosfazan bileşiklerinin genel gösterimi

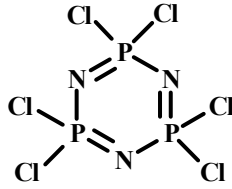
Halkalı yapılar siklo, oligomerizasyon veya polimerizasyon derecesi ise tri, tetra, penta,, poli örnekleri ile nitelendirilmektedir. Numaralandırma azot atomundan başlamaktadır (Şekil 2.2) (Allcock 1972). Öncelikle fosfor atomlarına bağlı süstitüentlerin yerleri ve sayısı belirtilir. Fosfazen bileşiklerinin geometrik izomerleri de mümkündür. Bu durumda geminal, non-geminal ifadeleri ile izomer türü belirtilir. Bazı adlandırma örnekleri şekil 2.3’de verilmiştir. Non-geminal türevde ayrıca *cis*, *trans*-izomerliği de vardır. İzomer türleri ismin başına italik olarak yazılır (Allcock 1972). İki dişli ligandlar olması durumunda *spiro*-, *ansa*-, *bino*- örnekleri kullanılmaktadır. Fosfazen halkasının aynı fosfor atomuna iki dişli ligandın bağlanması ile *spiro*-, farklı fosfora bağlanması ile *ansa*- ve bu ligandın iki fosfazen halkasındaki iki ayrı fosfora bağlanması ile *bino*- yapılar oluşmaktadır. Ayrıca, fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çifte bağın sayısı latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir. Bu ifadede ($n\lambda^m$), n bileşikteki fosforun numarasını, λ fosfor atomlarının yerini, m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtmek için kullanılır.



Şekil 2.2 Fosfazen bileşiklerinde numaralandırma sistemi

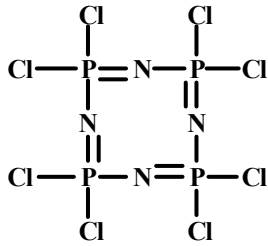


1-Diklorofosfinil-2,2,2-trikloro-2λ⁵-fosfazen



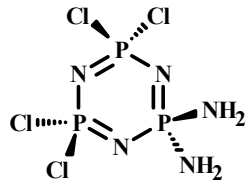
2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfazen

2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien
(Trimer)

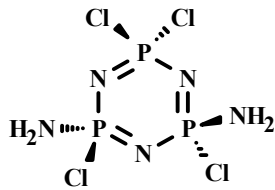


2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfazen

2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfaza-1,3,5,7-tetraen
(Tetramer)



geminal-Bis(amino)-tetraklorosiklotrifosfazen



2, *trans*-4-Bis(amino) -2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-
tetraklorosiklotrifosfazen veya
nongeminal-trans-Bis(amino)-
tetraklorosiklotrifosfazen

Şekil 2.3 Fosfazen bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler

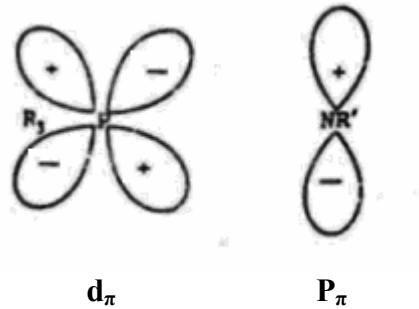
2.3 Fosfazenlerin Geometrik ve Elektronik Yapıları

2.3.1 Düz zincirli fosfazenler

Bir monofosfazenin, $R_3P=NR'$, muhtemel iki rezonans formülü vardır:



Fosfazenlerin elektronik ve bağ yapıları ile ilgili ilk açıklamalara göre, fosfazen bileşiğinde sp^2 hibritleşmesi yapan azot atomunun P_y orbitali ile fosfor atomunun d_{xz} , d_{xy} orbitalinin üst üste çakışması sonucunda çift bağ oluşmaktadır (Şekil 2.4). PN birimindeki azot atomu sp^2 hibritleşmesi yapmıştır ve s karakteri daha baskındır (Allen 1994).



Şekil 2.4 Fosforun d ve azotun p orbitallerinin gösterimi

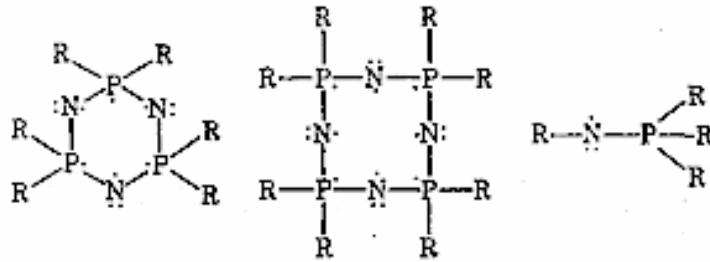
Fosfiniminler veya fosforaminler gibi kısa-düz zincirli fosfazenler birçok çalışmalarda çıkış maddeleri olarak kullanılmıştır. Bileşiğin genel gösterimi $R_3P=NR'$ şeklindedir. Bu yapıda üç ana parametre ilgi çekmektedir: Fosfor-azot (PN) bağ uzunluğu, azot atomunun geometrisi ve PNR' bağ açısıdır. Genellikle fosfor-azot (PN) tek bağ uzunluğu 177 pm olarak bilinmektedir. Halkasız fosfazenlerde ise PN çift bağ uzunluğu daha kısadır ve genellikle 150-164 pm civarındadır. Bazı düz zincirli (halkasız) fosfazenlerin PN bağ uzunlukları ve PNX açıları çizelge 2.1'de verilmiştir (Allen 1994).

Çizelge 2.1 Bazı fosfazen türevlerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bileşik	PN (pm)	PNX (°)
Ph ₃ P=NMe	164,1	119,1 (X=C)
Ph ₃ P=NPh	160,2	130,4 (X=C)
Cl ₃ P=NC(CF ₃) ₂	150,5	142,9 (X=C)
(Cl ₃ PNPCl ₃) ⁻ MoCl ₆ ⁻	154,0	139,1 (X=P)

2.3.2 Halkalı fosfazenler

Halkalı fosfazenlerde fosfor ve azot atomları arasında iki elektronla meydana gelen σ bağının dışında fosforda eşleşmemiş bir elektron, azotda ise eşleşmemiş üç elektron vardır (Şekil 2.5).

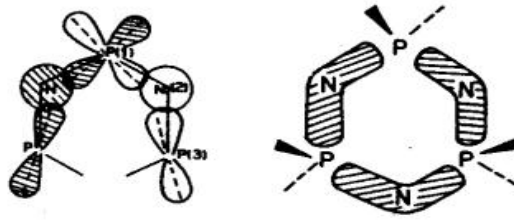


Şekil 2.5 Fosfazenlerde atomlar üzerindeki elektronların gösterilmesi

Halkalı fosfazenlerde bulunan P-N bağları (yaklaşık 1,58 Å) halkalı olmayan bileşiklerdeki PN tek bağlarına (yaklaşık 1,77 Å) göre kısadır. Flor gibi elektronegatif sübstüentler olması durumunda bu bağların daha da kısaldığı belirlenmiştir (Chaplin vd. 2005).

Fosfazenlerin PN bağları, ilk olarak 1960-yılında Dewar'ın ada modeli ile açıklanmıştır. Dewar, d_{xz} ve d_{yz} orbitallerinin lineer kombinasyonları ile iki orbitalin birden azotun P orbitalleri ile örtüşerek, üç merkezli P-N-P sistemini oluşturduğunu ileri sürmüştür. Bu iki orbital ortogonal yapıda olduğu için, fosfor atomunda π bağı yoktur ve π sistemi üç

atomlu PNP sistemi ile sınırlandırılmıştır. Bu modele “ada modeli” adı verilmiştir (Şekil 2.6). π -Bağları azot atomuna doğru kuvvetli bir şekilde polarize olmuş, bunun sonucu fosfor üzerindeki π elektron yoğunluğu azalmıştır (Dewar vd. 1960). Fosfazen bileşiklerindeki P-N bağları, kimyada anlaşılması en güç olan bağ türlerinden birisidir ve tam olarak anlaşılammıştır. 2005-Yılına kadar fosfazenlerdeki bağ yapısı, sp^2 hibritleşmesi yapan azot atomunun P_y orbitali ile fosfor atomunun $d\pi$ (d_{xz} , d_{xy}) orbitalinin üst üste çakışması ile oluşan çift bağ yapısından olduğu kabul edilmekteydi. Fosfazenlerin elektronik yapılarını daha iyi anlayabilmek için 2005-yılından sonra bazı Zwitteriyonik fosfazen modelleri $[N_3P_3R_6]$ ($R= H, F, Cl, CH_3, CF_3, N(C_2H_5)$; $2R= O_2C_6H_4$), $[N_4P_4Cl_8]$ ve $H[NPCl_2]_4H$ seçilmiştir, bu bileşiklerin elektronik yapıları bağ yapıcı orbital (natural bond orbitals, NBO) ve topolojik elektron yoğunluk analizleri kullanılarak araştırılmıştır ve bağ yapıcı orbitallerin doluluk oranları belirlenmiştir. Ayrıca, P-N bağına sübstitüent etkisi ve bağ uzunlukları bu bağ modelleri kullanılarak incelenmiştir. Bağ yapan orbitaller ile alternatif bağ yapıları olan negatif hiperkonjugasyon ve iyonik bağ incelenmiştir. Topolojik analiz sonuçlarının da desteklediği şekilde, baskın olan bağ yapısının iyonik bağ olduğu bulunmuştur. Fakat bağ tanımının tam olarak yapılabilmesi için negatif hiperkonjugasyon göz ardı edilmemelidir (Chaplin vd. 2005).



Şekil 2.6 Üç merkezli ada modeli

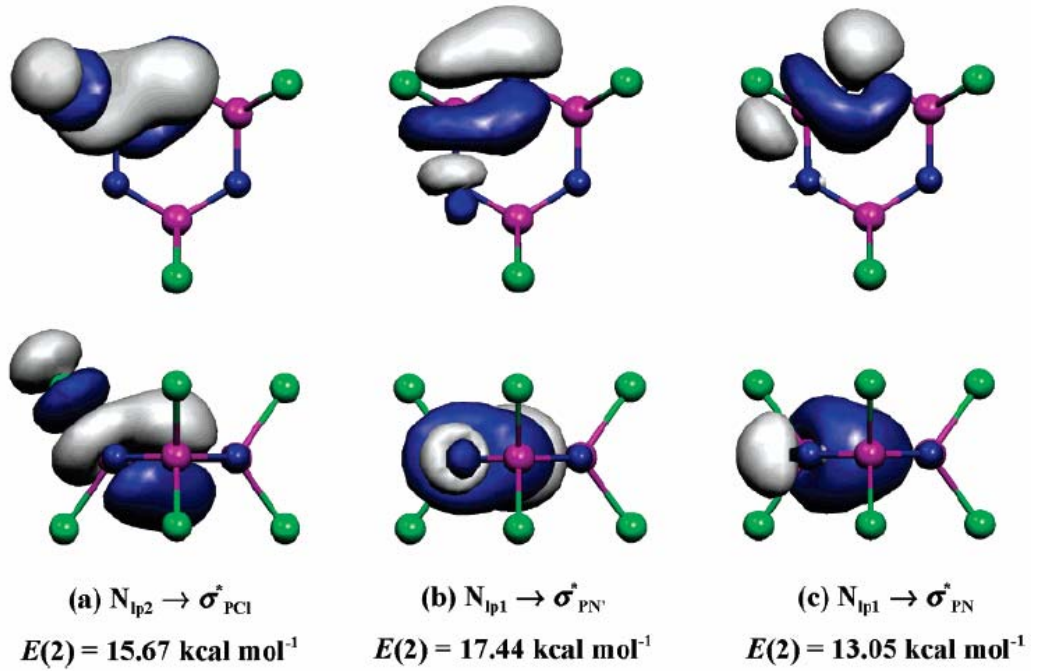
Yüksek valanslı (hypervalent) moleküllerdeki çoklu bağ karakterine negatif hiperkonjugasyonun katkı sağladığı düşünülmektedir. İlk araştırmaları, Reed ve Schleyer (1990) bu bağ türleri için yapmıştır ve çalışmalarda genel formülleri X_3AY (F_3CF , F_3NO , O_3ClF , O_3PS^{3-} , F_3SN , vb.) olan bileşikler kullanılmıştır. Bu moleküllerdeki σ ve π bağlarının, güçlü polarizlenmiş σ^*_{AX} orbitalleri ile π_Y orbitallerindeki eşleşmemiş elektronların etkileşmesinden meydana geldiği bulunmuş ve

buna negatif hiperkonjugasyon adı verilmiştir (Chaplin vd. 2005). Bu yapı, çeşitli moleküllerle gerçekleştirilen hesap yöntemleri ile desteklenmiştir ve Dewar'ın ada modeline alternatif en mantıklı yaklaşımdır. Krishnamurthy ve çalışma arkadaşları (1994a), birçok fosfazen ve fosfazan bileşiklerinin elektronik yapılarını açıklarken negatif hiperkonjugasyon modelini kullanmıştır. Elektronegativitesi yüksek sübstituent içeren bileşiklerdeki P-N bağlarının kısa olmasında $\pi_N-\sigma^*_{PR}$ bindirmelerinin etkili olduğunu kalitatif olarak ifade edilebilir. Daha sonra Sun (1997), bir seri fosfazen oligomerlerini kullanarak hesaplamalar yapmıştır ve negatif hiperkonjugasyon önerisini desteklemiştir. Sun, HNPH₃ bileşiğindeki P-N σ bağının d_p orbitalinin katkısıyla polarizlendiğini ve π_N orbitalinden σ^*_{PH} orbitaline elektron verilmesiyle π bağının meydana geldiğini belirtmiştir (Chaplin vd. 2005). 2001-Yılındaki bir çalışmada ise yapılan topolojik analizler ile siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlarının büyük ölçüde iyonik karakterde olduğu ve bu elektrostatik etkileşimlerle σ -bağlarının polarizlendiği bulunmuştur (Luana vd. 2001). Bu iki bağ türü ile ilgili yapılan araştırmaların yetersizliği nedeniyle, Chaplin ve çalışma arkadaşları, fosfazen bileşikleri için ilk sistematik molekül-orbital yaklaşımını gerçekleştirmiştir. Üstelik bu çalışma, siklotrifosfazenler üzerinde sadece hesapsal analizleri değil aynı zamanda kimyasal araştırmaları da dikkate almaktadır. Bu incelemeler sonucunda, bağ yapıcı orbitallerin analizi ile bağ tanımında negatif hiperkonjugasyonun önemli rol oynadığı bulunmuştur. Bu moleküllerdeki negatif hiperkonjugasyon, azot atomunun düzlem içi ve düzlem dışı örtüşmemiş orbitalleri ile σ^*_{PN} ve σ^*_{PX} orbitalleri arasındaki etkileşimden meydana gelmiştir. Ancak bu bağ modeli fosfazenlerdeki π -bağ tanıminin açıklanabilmesi için vazgeçilmezken, iyonik bağ modeli baskın bağ özelliğindedir. Fosfordan azota yük transferinin olması P-N bağına önemli iyonik karakter kazandırmaktadır. P-N bağında elektron yoğunluğunun bir yerde toplandığını ($\bar{w}^2\rho < 0$) veya toplanmayıp dağıldığını ($\bar{w}^2\rho > 0$) veren elektron yoğunluğu Laplas işleci her durumda pozitifdir ve bu sonuç fosfazen bağının baskın olarak iyonik karakterde olduğunu göstermiştir. P-X bağının Laplas işleci ise negatiftir ve kovalent karakteri fazladır. F ve NC₃H₄ gibi elektron çekici sübstituentler olması durumunda, P ve X atomları arasındaki yük farklılığının büyük olması normaldir. Ayrıca, σ^*_{PN} ve σ^*_{PX} bağ yapıcı orbitallerin, fosfor ve azot atomlarının σ -bağına katkısı olmayan valans elektronlarının %15'i ile dolu olduğunun bulunması da bu bileşiklerin elektronik yapılarında iyonik karakterin baskın olduğunu

kanıtlamıştır. Negatif hiperkonjugasyon, σ^*_{PN} ve σ^*_{PX} bağ yapıcı orbitallerin doluluk oranlarına bağlı olduğu gibi, sübstitüente göre de önemli ölçüde değişmektedir. Bu değişimler, delokalizasyona neden olan Lewis-türü donör ve non-Lewis-türü akseptör bağ yapıcı orbitallerinin etkileşimleri dikkate alınarak incelenmiştir. Bu etkileşimlerin etkisi ikinci dereceden pertürbasyon kuramı ile belirlenmiştir ve bu eşitlik donör-akseptör etkileşiminin önemini ortaya çıkarmaktadır. Bu eşitlikte, $F(i,j)$ köşegen dışı Fock-matris elemanlarını (off-diagonal Fock-matrix elements), C_i-C_j bağ yapıcı orbitaller arasındaki enerji farkını ve q_i terimi donör bağ yapıcı orbitalleri doluluk elektron yükünü göstermektedir.

$$E(2) = \frac{q_i[F(i,j)]^2}{\epsilon_i - \epsilon_j}$$

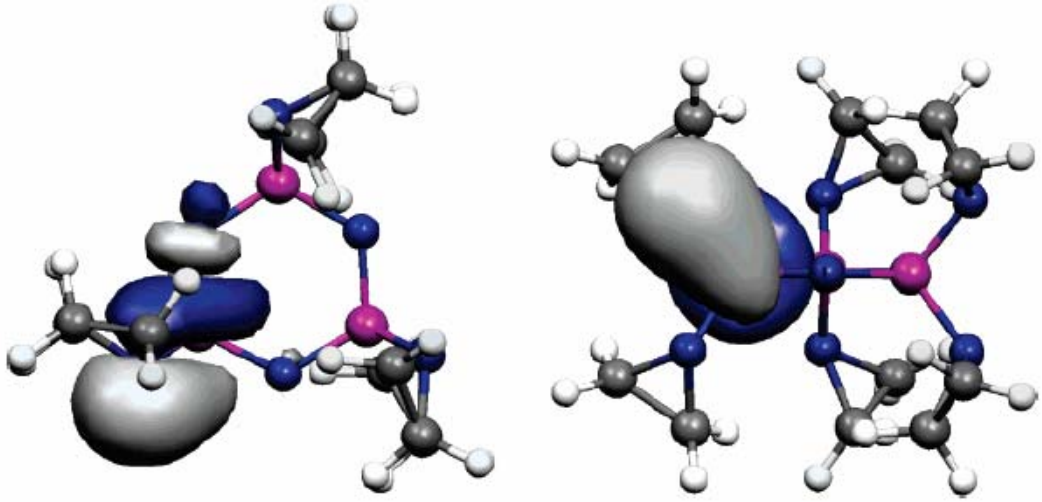
Verilen enerji hesaplamasına göre $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ için donör-akseptör etkileşimleri şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ bileşiği için önemli NBO örtüşmeleri

Pertürbasyon kuramı ile elde edilen donör-akseptör $E(2)$ değerlerinin büyük olması sonucunda siklotrifosfazenler için üç ana NBO etkileşiminin olduğu bulunmuştur.

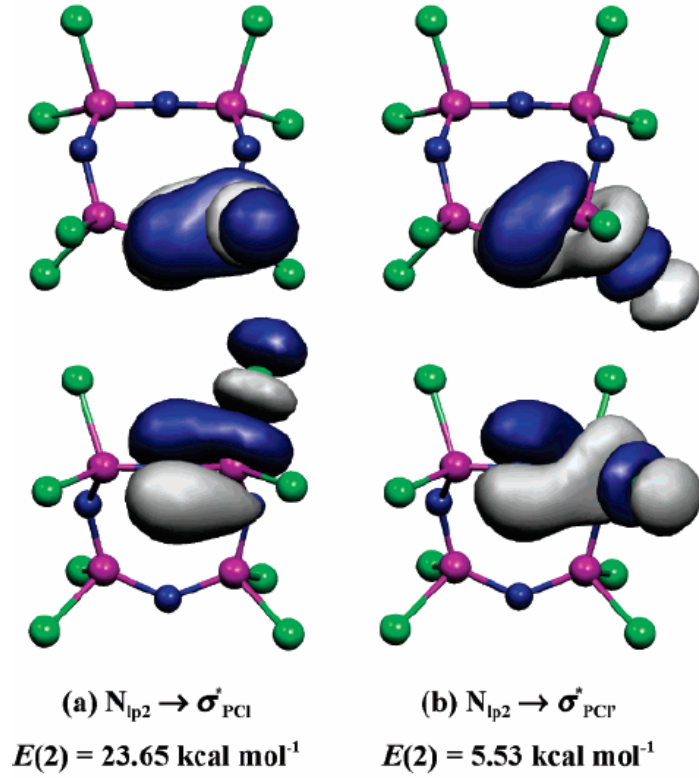
Uzaysal örtüşmeler özellikle, σ^*_{PN} bağ yapıcı orbitallerinin büyük P karakterinden (yaklaşık %72) dolayı, düzlem içi $N_{lp1} \rightarrow \sigma^*_{PN}$ etkileşimi (Şekil 2.7.b) gibi büyük etkileşimlerde önemlidir. Tekrarlamak gerekirse buradaki en önemli unsur fosfor ve azot atomları arasındaki yük farklılığının büyük olmasıdır. Bir sonraki en önemli etkileşim ise düzlem dışı $N_{lp2} \rightarrow \sigma^*_{PX}$ etkileşimidir (Şekil 2.7.a). Son etkileşim olan $N_{lp1} \rightarrow \sigma^*_{PN}$ ise en az önemli olandır (Şekil 2.7.c). Uzaysal örtüşmelerin önemli derecede P-N-P açısına bağlı olduğu belirlenmiştir. Siklotrifosfazenlerde, pertürbasyon analizleri σ^*_{PN} ve σ^*_{PX} bağ yapıcı orbitallerinin doluluk oranlarını belirlemek için kullanılmıştır ve güçlü NBO etkileşimleri ile orbitallerin doluluk oranlarının arttığı belirlenmiştir. Özellikle, H ve CH_3 türevlerinde N_{lp2} bağ yapıcı orbitallerinin zayıf etkileşimi (sırasıyla, 10,81 ve 10,70 kcal/mol) σ^*_{PX} bağ yapıcı orbitallerin az dolu olmasına neden olmuştur (P-X bağının polar karakterinin az olması nedeniyle). Benzer şekilde, F, Cl, Br ve CF_3 türevlerinde orbital etkileşiminin iyi olması [CF_3 için $E(2)= 13,53$ kcal/mol, Br için $E(2)= 16,59$ kcal/mol] σ^*_{PX} bağ yapıcı orbitallerinin doluluk oranlarının artmasına neden olmuştur.



Şekil 2.8 $N_3P_3(NC_2H_4)_6$ bileşiğindeki NBO örtüşmeleri

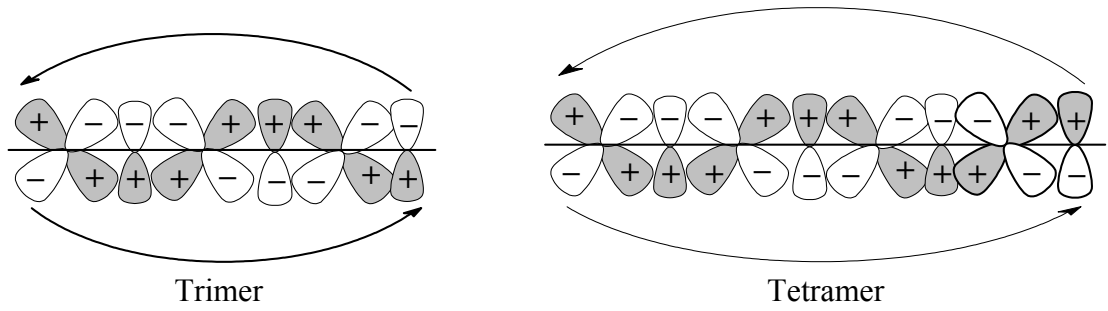
Genellikle negatif hiperkonjugasyon fosforun ve azotun valans elektronlarının yaklaşık olarak %15'inden sorumludur. Fakat bileşikte elektron çekici süstitüentler olması durumunda bu süstitüentlerin $N_{lp2} \rightarrow \sigma^*_{PCL}$ ve $N_{lp1} \rightarrow \sigma^*_{PN}$ NBO donör-akseptör

etkileşimlerini engellemesi nedeniyle burada negatif hiperkonjugasyon önemli rol oynamaktadır ve örnek olarak verilirse bu modelin katkısı $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinde %18'dir. Kuvvetli P-N bağının oluşmasında negatif hiperkonjugasyon önemlidir. Simetrik olmayan negatif hiperkonjugasyonun P-N bağ uzunluk değişimlerine önemli etkilerinin olduğu bulunmuştur. Genellikle fosfazen bileşiklerinin P-N bağ uzunlukları ile σ^*_{PN+PX} NBO enerjileri arasında bir ilişki olduğu bulunmuştur. Fakat $N_3P_3(NC_2H_4)_6$ bileşiği bu duruma uyumsuzluk göstermiştir. Dahası, $\sigma^*_{PN(uzun)}$ bağ yapıcı orbitalinin kararsızlık enerjisi $\sigma^*_{PN(kısa)}$ orbitalinkinden önemli derecede büyüktür. Bunun nedeni, süstitüent azotunun eşleşmemiş elektron çiftinin bağ yapıcı orbitalleri (X_{1p}) ile $\sigma^*_{PN(uzun)}$ bağ yapıcı orbitalleri arasındaki etkileşimdir (Şekil 2.8). Bu etkileşimlerin kuvvetlendirdiği simetri, uzun P-N bağının σ^*_{PN} bağ yapıcı orbitallerin doluluk oranını artırırken, kısa P-N bağının çoklu bağ karakterinin azalmasına neden olmuştur. $N_3P_3(NC_2H_4)_6$ ve oligomerik fosfazen [*cis-trans*-H(NPCl₂)₄H] bileşiklerinde bağ uzunluklarının farklı olması, süstitüentler ve halkanın eşleşmemiş elektronlarından kaynaklanan negatif hiperkonjugasyon katkılarının eşit olmadığını kanıtlamıştır. Halkanın eşleşmemiş elektronlarının oluşturduğu negatif hiperkonjugasyon bazı düz zincirli fosfazenlerdeki bağ uzunluklarının değişimlerini açıklamak için yeterli değildir. Negatif hiperkonjugasyon P-N bağında çoklu bağ karakterine neden olmuştur ve bu Reed ve Schleyer'in önerilerini kuvvetlendirmiştir. Yani yüksek valanslı moleküllerin kimyasal bağlarında sadece valans d orbitallerinin değil aynı zamanda iyonik bağlanma ve negatif hiperkonjugasyonun da önemli olduğunu desteklemiştir. Trimer ile karşılaştırıldığında, siklotetrafosfazende simetrinin az olmasından dolayı $N_{1p2} \rightarrow \sigma^*_{PCl}$ örtüşmesinin iki farklı türü vardır (Şekil 2.9). Bunlardan en önemlisi, σ^*_{PCl} bağ yapıcı orbitalleri ile buna paralel duran N_{1p2} orbitallerinin etkileşimidir (Şekil 2.9.a) ve bunun E(2) değeri 23,65 kcal/mol iken, söz konusu orbitallerin birbirlerine dik olarak durdukları etkileşimin (Şekil 2.9.b) E(2) değeri 5,53 kcal/mol olarak bulunmuştur (Chaplin vd. 2005).



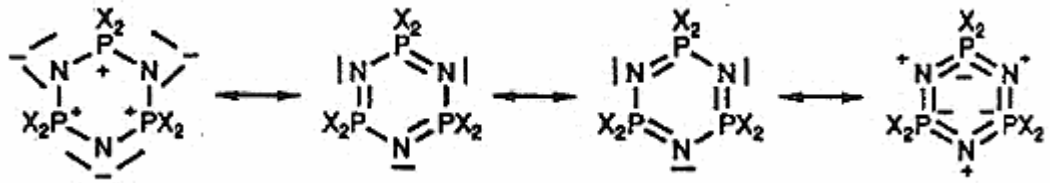
Şekil 2.9 $N_4P_4Cl_8$ bileşiğindeki NBO örtüşmeleri

Bu görüş d-orbitallerinin örtüştüğünü kabul etmemektedir. Ancak Dewar yöntemine göre d-orbitallerinin örtüşmesi sonucu, altı üyeli halkada aromatik delokalizasyon kesintiye uğramaktadır. Çünkü halkalaşma esnasında son azot orbitalinin + fazı ile baştaki fosfor orbitalinin – fazı örtüşmektedir ve negatif örtüşme vardır. Tetramerde ise pozitif örtüşme söz konusudur ve bunun sonucu olarak çok iyi bir elektron delokalizasyonunun oluşması gerekir (Şekil 2.10) (Allcock 1972). Bazı siklofosfazenlerdeki $[N_3P_3F_6, N_3P_3Cl_6, N_3P_3Br_6, N_3P_3(CH_3)_6, N_4P_4Cl_8]$ delokalizasyonu incelemek amacıyla, çekirdeğe bağlı kimyasal kayma [NICS (0) ve NICS (1)] ve para-delokalizasyon (PDIs) parametreleri hesaplanmıştır. Benzen (-7,9) gibi aromatik halkalar negatif NICS değerleri ile simgelenirken, nonaromatik türevler için pozitif değerler geçerlidir. Veriler incelendiğinde ve benzen ile karşılaştırıldığında, fosfazen halkasında elektron çekici grupların olması durumunda bu bileşiklerin aromatik karakterde oldukları belirlenmiştir ($N_3P_3F_6$ için NICS = -5,4, $N_3P_3Cl_6$ için NICS = -4,1, $N_3P_3(NC_2H_4)_6$ için NICS = -5,9 ve $N_3P_3(O_2C_6H_4)_3$ için NICS = -4,1).



Şekil 2.10 Trimer ve tetramer halkasındaki d π -p π örtüşmesi

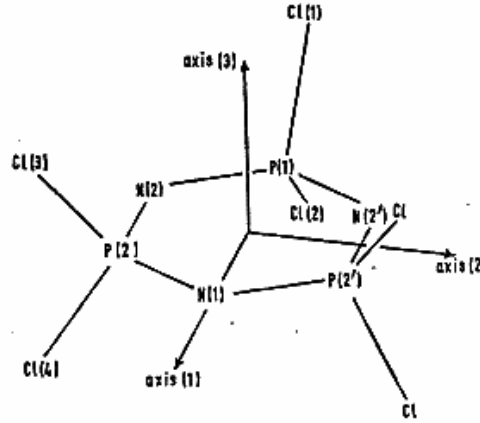
Fosfor ve azot atomları arasında oluşan σ bağının polarlığının elektronegativite farkına bağlı olarak yüksek olduğu bulunmuştur. Bütün halka içi etkileşimler hesaba katıldığında dört rezonans yapı ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.11) (Steiner vd. 2002).



Şekil 2.11 Trimer halkasına ait rezonans yapılar

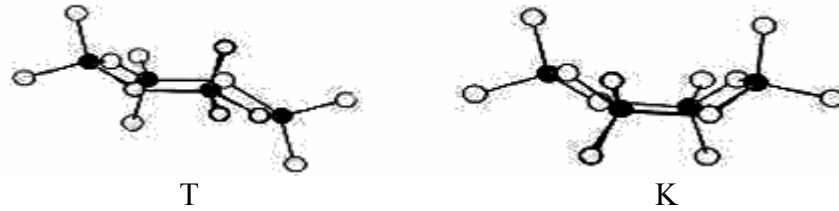
Fosfazen halkalarına bağlanan gruplar halka sisteminin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Halka içi azot atomlarının bazikliği halka dışı gruplardan önemli ölçüde etkilenmektedir. Bu grupların değişmesi, halka konformasyonu ve bağ uzunlukları gibi yapısal özellikler ve baziklik gibi kimyasal özelliklerde farklılıklara neden olmaktadır. Eğer süstitüe gruplar halka etrafında simetrik ise bütün fosfor-azot bağ uzunlukları eşittir. Halkada asimetrik ligandlar bulunması halinde ise bağ uzunlukları farklıdır (Allen 1994).

Halkalı fosfazen bileşiklerindeki PN bağları çoklu bağ karakterindedir ve düz zincirli fosfazendeki PN bağından biraz daha kısadır. Trimer bileşiğinin düzlemsel veya düzleme yakın olduğu bilinmektedir (Şekil 2.12) (Bullen 1971).



Şekil 2.12 Trimerin yapısı

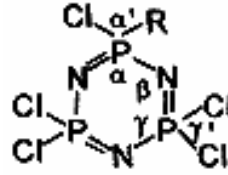
Tetramer bileşikler de fosfor atomları üzerindeki süstitüentlere bağlı olarak yapısal farklılıklar göstermektedirler. Oktaklorosiklotetrafosfazen bileşiğinin iki konformasyonu vardır. Bunlar, kararlı sandalye konformasyonu (T formu) ve daha az kararlı olan kayık konformasyonlarıdır (K formu) (Şekil 2.13) (Wagner ve Vos 1968). Oktaflorosiklotetrafosfazen ise, $(NPF_2)_4$, düzlemseldir. Tetramer serisindeki türevlerin PN bağ uzunlukları genellikle trimer serisindekilerden daha kısadır. Bromofosfazenin de, $(NPBr_2)_4$, tetramerin K formuna benzer bir konformasyonu vardır.



Şekil 2.13 Tetramerin sandalye (K) ve kayık (T) konformasyonları

Siklofosfazenlerdeki büyük grupların sterik ve elektronik yapıları nedeniyle α , α' bağ açıları ve P=N bağ uzunlukları üzerine etkisi vardır (Şekil 2.14). Genel olarak sterik engellilik içeren grupların fosfor atomlarının halka dışı açısını (α') genişlettiği, elektronik etkilerin ise halka içi açının (α) daralmasına neden olduğu belirlenmiştir. Aşağıda verilen bazı örneklerde büyük grupların ve elektronik etkilerin bağ açıları ve

uzunluklarına olan etkileri açıkça görülmektedir (Çizelge 2.2) (Yıldız vd. 1999). Fakat bu durumlara aykırı olan yapılar da vardır.



Şekil 2.14 Trimerin bağ açılarının simgelenilmesi

Çizelge 2.2 Bazı fosfazen bileşiklerinin bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bileşik	Bağ uzunluğu Å			Bağ açısı (°)			
	(R)(X)P-N	N=PCl ₂	Cl ₂ P-N	NPN (α)	XPR (α')	PNP (β)	NPN (γ)
N ₃ P ₃ Cl ₆	-	1,58(3)	-	118,3(2)	101,2(1)	121,4(3)	118,3(2)
N ₃ P ₃ Cl ₅ (OAr)	1,60(1)	1,57(1)	1,58	115,8(1)	104,5(6)	122,5(5)	119,9(9)
N ₃ P ₃ Cl ₅ Ph	1,59(4)	1,55(3)	1,57	117,3(2)	103,5(2)	121,6(2)	118,8(2)
N ₃ P ₃ Cl ₅ (NPPH ₃)	1,60(2)	1,56(2)	1,55	114,4(4)	107,2(1)	122,1(1)	119,6(1)
N ₆ P ₆ Cl ₁₀ C ₁₂ H ₂₆ N ₂ O ₂ (bino türev)	1,61(8)	1,58(9)	1,60	117,8(4)	108,3(3)	117,3(4)	120,5(6)
N ₆ P ₆ Cl ₁₀ C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₅ (bino türev)	1,64(3)	1,54(4)	1,60	114,0(2)	105,0(1)	120,0(2)	119,0(2)
	1,60(3)	1,55(3)	1,62	115,0(1)	106,0(1)	123,0(2)	119,0(2)

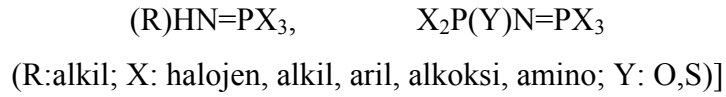
Birçok halkalı ve polifosfazenlerde N-P-N bağ açısı yaklaşık olarak 120° olarak bulunmuştur. Fosfor atomunun dış açısı (Cl-P-Cl, RO-P-OR, RNH-P-NHR...vb.) 95-104°'dir. (NPF₂)_n polimerindeki F-P-F açısı 95° ve (NPF₂)₃, (NPF₂)₄, [NP(NCS)₂]₃ bileşiklerinde R-P-R açısı ise 100° olarak bulunmuştur, fakat halkaya farklı süstituentler bağlandığında bu açı yaklaşık olarak 103-104°'dir. Halka dışındaki ligandın sterik engelliğine bağlı olarak dış açı ~95-104° arasında değişmektedir, fakat sp³ hibritleşmesi yapan fosforun makaslama etkisi nedeniyle meydana gelen N-P-N halka açısının büzülmeye karşı koyması ile bu açıların 104°'den daha büyük olarak bulunduğu yapılar vardır (Allcock 1972). Fosfazen bileşiklerindeki halka azot atomlarının açısı PNP (β) 119,4-148,6° arasındadır, bu açı halka büyüklüğü ve

konformasyon etkisi ile belirlenmektedir. Beş, altı ve sekizli halkalar ile düz zincirli polimerlerdeki açılar ise daha büyüktür (Allcock 1972).

2.4 Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması

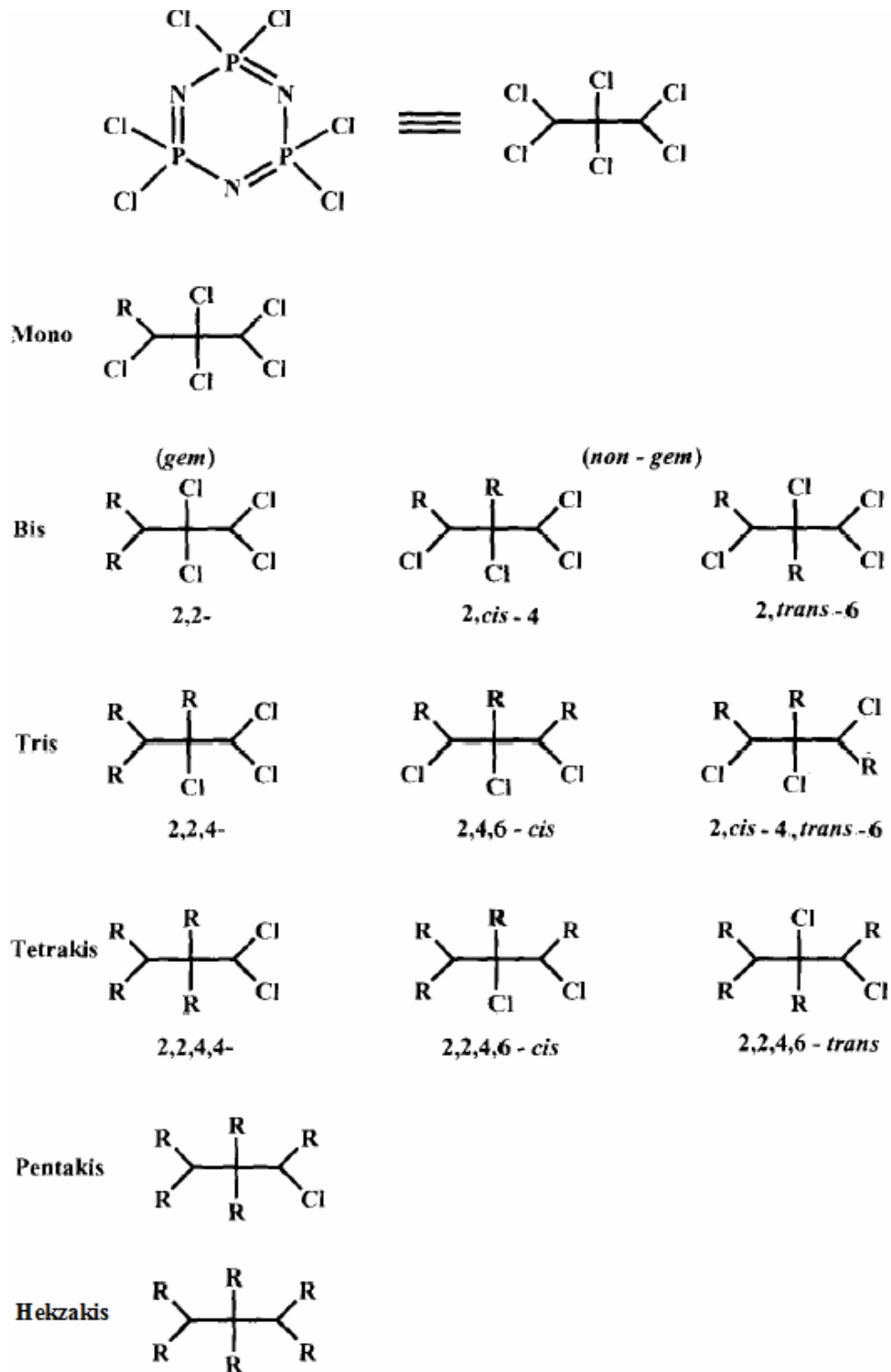
Fosfazen bileşikleri düz zincirli, halkalı ve polimerik fosfazenler olarak üç sınıfa ayrılmaktadırlar:

- ◆ **Düz zincirli fosfazenlere** örnek olarak şekil 2.15'deki bileşikler verilebilir. Yapıdaki her bir fosfor atomunda iki süstitüent (X), azot atomunda ise farklı gruplar (R veya Y) bulunmaktadır.



Şekil 2.15 Düz zincirli fosfazen bileşiklerine örnekler

- ◆ **Halkalı fosfazenler** de P=N- birimlerinden oluşan ve fosfor atomlarının her birinde iki süstitüent bulunduran halkalı yapılardır. Halkalı fosfazenlerin özelliklerini fosfora bağlı süstitüentler belirlemektedir. Halofosfazenlerin tek dişli ligandlar ile reaksiyonları çok çalışılmasına rağmen, çok dişli ligandlar ile (dioller, diaminler, poliaminler, polioksiaminler, vd.) daha az çalışılmıştır. Hekzaklorosiklotrifosfazenin iki dişli ligandlarla olan reaksiyonları sonucunda optik izomerler hariç toplam 12 farklı ürün oluşabilmektedir (Jaeger ve Gleria 1998).



Şekil 2.16 Trimerin tek dişli ligandlar ile olan reaksiyonları sonucunda oluşabilecek ürünler

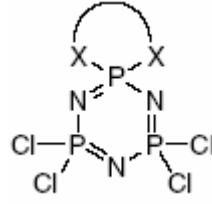
Tek dişli ligandlar ile olan olası ürünler (Şekil 2.16):

- (i) Bir klor atomunun bir nükleofil ile yer değiştirmesiyle tek bir izomer ($N_3P_3Cl_5R$) oluşur.
- (ii) İkinci bir nükleofil halkaya yaklaştığı zaman ya PCl_2 merkezine ya da $PCl(NHR)$ merkezine bağlanır ve bunun sonucunda geminal veya non-geminal izomerler oluşur. Ayrıca, non-geminal türevlerde cis ve trans stereoizomerler ve trans bileşiklerde de optik izomerler vardır.
- (iii) Non-geminal türevlerdeki cis ve trans stereoizomerler aynı zamanda tris ve tetrakis süstitüe bileşiklerde de vardır. Bununla birlikte trans bileşiklerde optik izomerler de vardır.
- (iv) Pentakis ve hekzakis türevlerde izomerlik söz konusu değildir (Chandrasekhar ve Krishnan 2002).

Şekil 2.16'daki reaksiyon şemasının karmaşıklığı $N_4P_4X_8$ ($X=Cl, F, Br$) bileşiği söz konusu olduğunda daha da artmaktadır. $N_4P_4X_8$ türevlerin tek dişli ligandlarla olan reaksiyonları sonucunda toplam 33 izomer gözlenmiştir (Chandrasekhar ve Krishnan 2002).

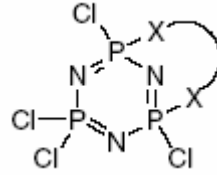
İki dişli ligandlar ile olan olası ürünler:

- (i) İki geminal klor atomunun yer değiştirmesiyle oluşan *spiro*-türevi (Şekil 2.17) (Brandt ve Jedlinski 1980, Murr vd. 1984),



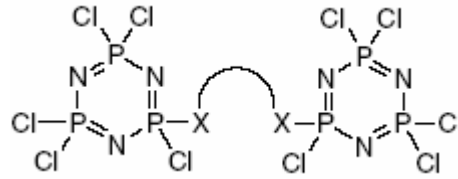
Şekil 2.17 *spiro*-Fosfazen bileşiğinin genel gösterimi

- (ii) İki non-geminal klor atomunun yer değiştirmesiyle oluşan *ansa*-türevi (Şekil 2.18) (Bakili vd. 1989),



Şekil 2.18 *ansa*-Fosfazen bileşiğinin genel gösterimi

- (iii) Ligandın iki fosfazen molekülü arasında köprü oluşturmasıyla oluşan *bino*-türevi (Şekil 2.19) (Benson vd. 2007),



Şekil 2.19 *bino*-Fosfazen bileşiğinin genel gösterimi

- (iv) Moleküllerarası kondenzasyon reaksiyonları sonucunda oluşan siklolineer veya siklomatrix polimerler (Allen 1994),

- (v) Bir ucu serbest bifonksiyonel grup içeren siklofosfazenler,

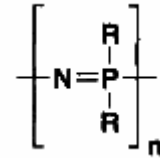
(vi) İki dişli ligandlar ile, *dispiro*, *trispiro*, *spiro-ansa* ve *diansa* türevleri (Asmafiliz vd. 2007, İlter vd. 2007, Işıklan vd. 2010),

(vii) Üç dişli ligandlar ile, *spiro-ansa* ve *spiro-bino* türevleri,

(viii) Dört dişli ligandlarla *spiro-ansa-spiro* ve *spiro-bino-spiro* türevleri (Bilge *et al.* 2006).

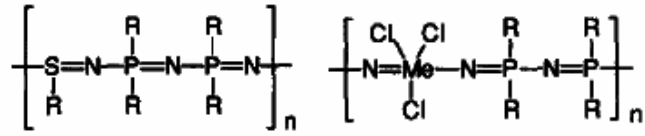
- ◆ **Fosfazen polimerleri** de düz zincirli, siklolineer, siklomatriks ve lineermatriks polimerleri olarak kendi içinde sınıflara ayrılmaktadırlar.

Düz zincirli fosfazen polimerleri birbiri ardına gelen fosfor ve azot atomlarından oluşan inorganik iskelet yapısından meydana gelmiştir (Şekil 2.20). Yapılardaki fosfor atomlarına bağlı süstitüent grupları (R), alifatik (primer ve sekonder) (Allcock 1972) ve aromatik (primer) aminler, alifatik ve aromatik alkoller, alkil ve aril grupları ve organometalik türevler olabilmektedir (Jaeger ve Gleria 1998).



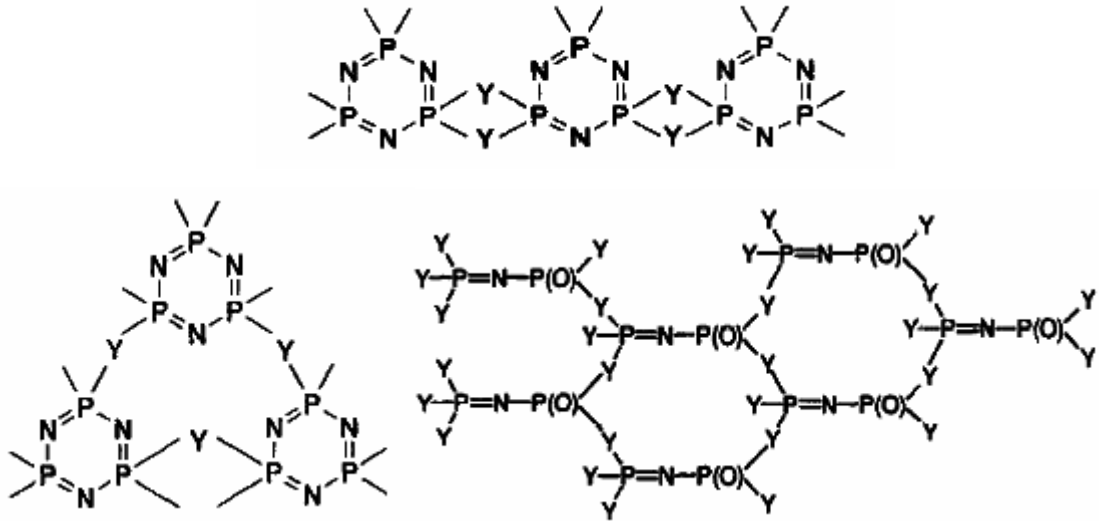
Şekil 2.20 Düz zincirli fosfazen polimerlerinin genel gösterimi

Organik ve inorganik gruplar taşıyan yüksek mol kütleli **düz zincirli fosfazen kopolimerleri** (Şekil 2.21), -P=N birimleri ile uygun grupların süstitüsüyonu soncunda elde edilmektedir (Allcock vd. 1993a).



Şekil 2.21 Düz zincirli fosfazen kopolimerleri

Siklolineer, siklomatriks ve lineermatriks polimerleri (Şekil 2.22), düz zincirli veya çapraz bağlı polimerler, siklofosfazen halkaları veya zincirlerinin halka dışı gruplarla bağlanması ile elde edilmektedir (Jaeger an Gleria 1998).

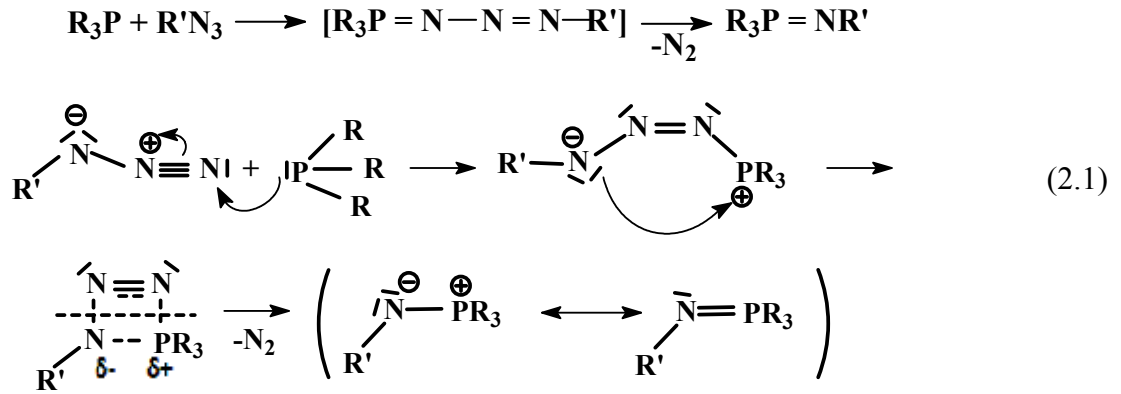


Şekil 2.22 Siklolineer, siklomatriks ve lineermatriks polimerleri

2.5 Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi

2.5.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

Monofosfazenlerin, $R_3P=NR'$, sentezi için birçok yöntem geliştirilmiştir. Bunlardan biri, fosfor (III) bileşiklerinin azidler ile olan reaksiyonlarıdır (Reaksiyon 2.1) (Allen 1994).



Fosfor atomlarına bağlı süstitüentler genellikle büyük gruplar olduğu için, birçok çalışmada Staudinger reaksiyonu tercih edilmektedir (Staudinger ve Meyer 1919). Difosfin bileşiklerinden ($\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) monofosfazen $[\text{Ph}_2\text{P}(=\text{NSiMe}_3)\text{CHPPh}_2]$ veya difosfazen $[\text{Ph}_2\text{P}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R})\text{CH}_2\text{P}(=\text{NC}_6\text{H}_4\text{R})\text{Ph}_2]$ bileşiklerinin elde edilmesi stokiyometrinin uygun bir şekilde kontrol edilmesi ile mümkündür.

Staudinger reaksiyonları ile düşük koordinasyon sayılı (koordinasyon sayısı < 3) fosfor (III) türevlerinden koordinasyon sayısı < 4 olan fosfazenler oluşmaktadır. Koordinasyon sayısı yüksek türlerde ise yani anyonik fosfor (III) türleri de Staudinger reaksiyonu üzerinden yürümektedir (Allen 1994).

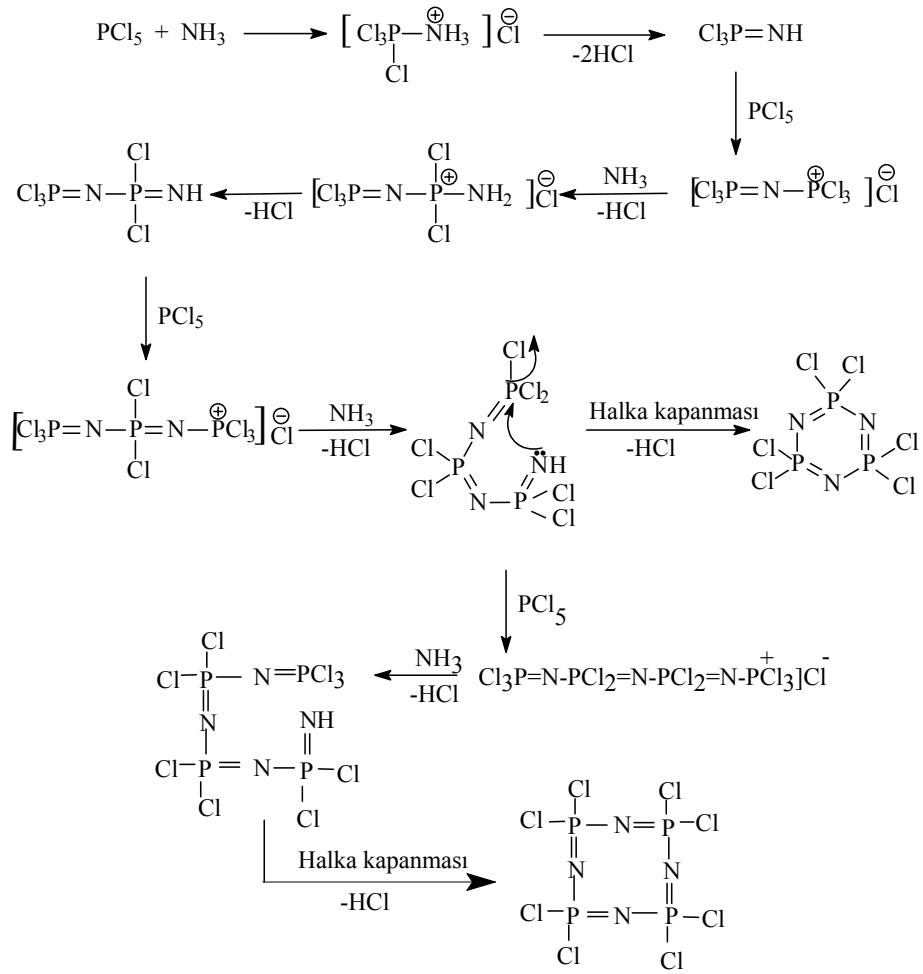
Fosfor (III) türevleri dışında fosfor (V) bileşiklerinin de kullanıldığı farklı birçok reaksiyonlar vardır. Bunların en önemlisi, halojen içeren fosfor bileşiklerinin primer aminlerle olan Kirsanov reaksiyonlarıdır (Reaksiyon 2.2). Fosfor reaktifleri olarak PCl_5 , Ph_3PX_2 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), PF_3Cl_2 , $(\text{PhO})_3\text{PCl}_2$, azot türevleri olarak da NH_4Cl , RNH_2 ($\text{R}=\text{Me}, \text{Ph}, \text{RC}(\text{O}), \text{ArSO}_2$) bileşikleri kullanılmaktadır. Kirsanov reaksiyonuna göre elde edilen monofosfazenler genellikle dimerdir (Allen 1994).



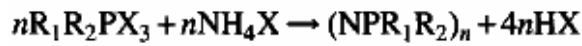
2.5.2 Halkalı fosfazen bileşiklerinin sentezi

Siklofosfazen kimyasında en çok kullanılan bileşikler olan klorosiklofosfazen bileşikleri, fosforun PX_3 ve PX_5 gibi halojen bileşikleri ile amonyum halojenürlerin yüksek kaynayan bir çözücü olan *sym*-tetrakloroetan gibi halojen içeren çözücü içerisindeki 140-150 °C'daki reaksiyonu ile elde edilmektedir (Reaksiyon 2.3 ve 2.4). Bu tepkime sonucunda halkalı ve düz zincirli ürünlerin bir karışımı elde edilmiştir. Reaksiyonun ilk basamaklarında HCl gazının açığa çıkması ile düz zincirli yapı meydana gelmektedir. Düz zincirli fosfazen bileşiğindeki zincir büyümesi dört fosforlu türev, $Cl_3P(NPCl_2)_2NPCl_3$ oluşana kadar devam etmektedir. Bu noktada PCl_4^+ iyonunun ayrılması ile halkalaşma meydana gelmekte ve trimer $(NPCl_2)_3$ oluşmaktadır. Toplam ürünün ~% 60-70'ini halkalı klorofosfazenler oluşturmaktadır, düz zincirli ve halkalı fosfazenler birbirlerinden ekstraksiyon ile ayrılabilir. Elde edilen ürün karışımında %37 $(NPCl_2)_3$, %28 $(NPCl_2)_4$ ve $(NPCl_2)_n$ bulunmaktadır. Saf trimer bu karışımdan fraksiyonlu kristallendirme veya fraksiyonlu süblimleştirme ile ayrılabilir. 1924 yılında bulunan bu metot, spesifik klorofosfazenlerin kontrollü olarak elde edilmesinde, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında ve sentez metotlarının geliştirilmesinde yol gösterici olmuştur (Allcock 1972).

Klorofosfazenlerin çözücü ortamında daha yüksek verimle elde edildikleri belirlenmiştir. Çözücü olarak klorbenzen kullanıldığında reaksiyon süresinin uzadığı ve en uygun çözücünün tetrakloroetan olduğu bulunmuştur. Bu çözücünün tek dezavantajı ise HCl çıkması sonucu bir miktar çözücünün kaybolmasıdır ve bu çözücünün tekrar kullanılamamasıdır. Fosforpentaklorürün bu çözücüde çok iyi çözünüyor olması ürünün verimini artırmaktadır. Ayrıca, reaksiyon seyreltik ortamda gerçekleştirildiğinde halkalı bileşiklerin verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Çözücü içerisinde çözünmüş PCl_5 içerisine, süspansiyon haldeki amonyum klorürün yavaş yavaş eklenmesi de reaksiyon verimini artırmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının 140 °C civarında olması gerekmektedir. Bu şekilde elde edilen ürün karışımının % 96'sı (% 63 trimer, % 13 tetramer, % 20 yüksek sayılı halkalı oligomerler) halkalı bileşiklerdir. Ayrıca reaksiyonlarda süreyi kısaltmak ve verimi artırmak amacıyla katalizör olarak metal klorürler ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $CoCl_2$...vb) kullanılabilir.



2.3.



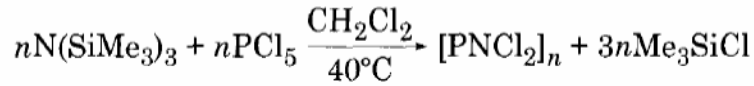
(2.4)

R₁, R₂:Cl, Br veya organik gruplar

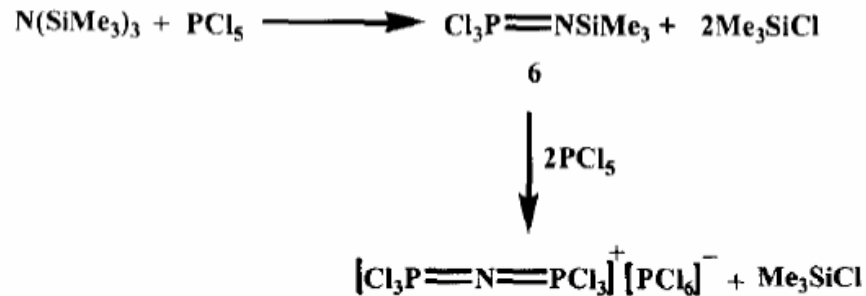
X:Cl, Br

N₃P₃Cl₆ bileşiğinin sentezinde kullanılan diğer bir metotda tris(metilsilil)amin ve fosforpentaklorür etkileştirilmiştir. Bu tepkime ile reaksiyon koşullarına bağlı olarak ana ürün olarak N₃P₃Cl₆ veya Cl₃P=NSiMe₃ türevi oluşabilmektedir. Metilenklorür ortamında bu reaksiyon ile 40 °C’da düz zincirli ve halkalı fosfazen türevlerinin karışımı elde edilmiştir (Reaksiyon 2.5). Reaksiyon karışımının ³¹P-NMR spektrumu incelendiğinde N₃P₃Cl₆ bileşiğinin % 76’dan daha fazla verimle oluştuğu belirlenmiştir.

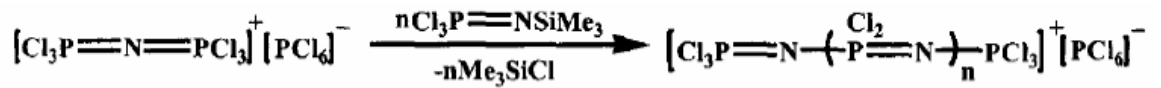
Bu reaksiyonun ilk basamağında fosforanimin oluşmaktadır ve daha sonra zincir büyümektedir (Reaksiyon 2.5) (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



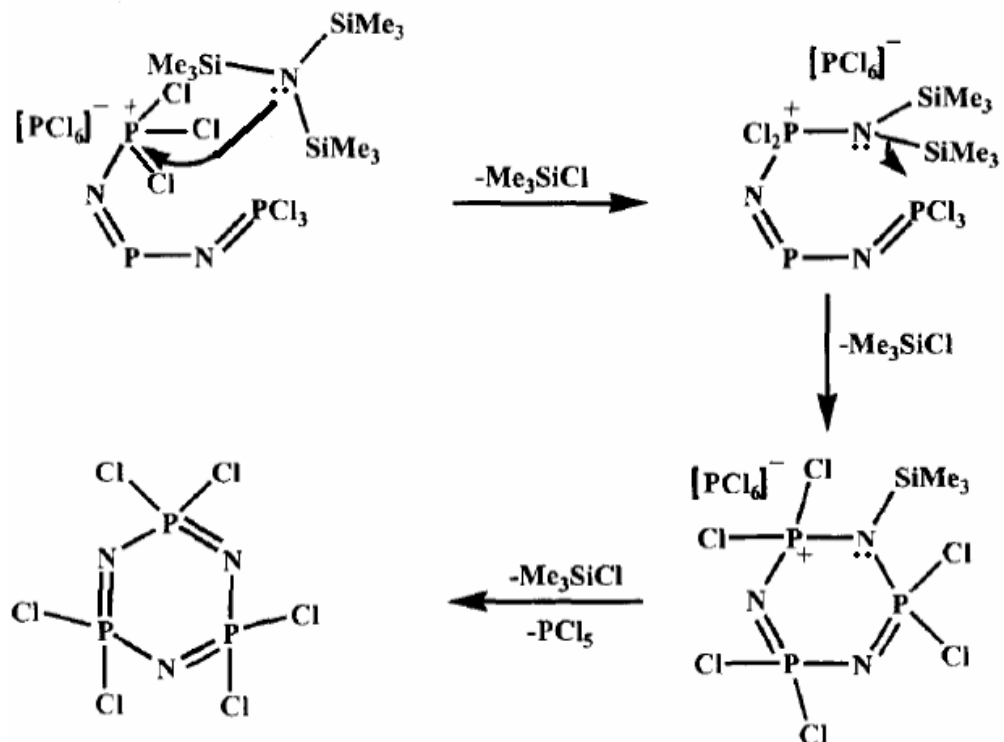
Zincirin Başlama Reaksiyonu



Zincirin Büyümesi



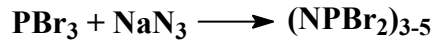
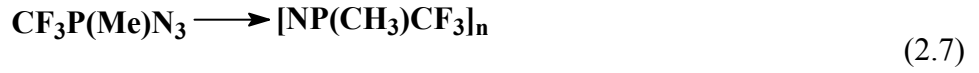
Halkalaşma Reaksiyonu



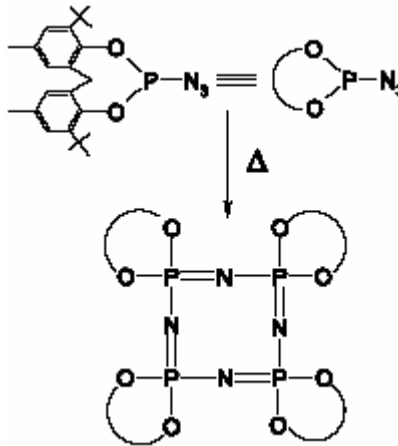
Ayrıca, birden fazla ve farklı türde süstitüent içeren klorofosforanların (alkil, aril, dialkilamino) aminoliz reaksiyonları ile çeşitli siklofosfazen türevleri elde edilmektedir (Reaksiyon 2.6) (Allen 1994).



Siklofosfazenlerin elde edilmesi için fosforazidlerden moleküler azotun termal veya fotokimyasal eliminasyon yöntemi de kullanılmaktadır (Reaksiyon 2.7) (Allen 1994).



Bu metot ile ilk tamamen süstitüe siklotetrafosfazen, $[CH_2(6-t-Bu-4-Me-C_6H_2O)_2PN]_4$, (Şekil 2.23) elde edilmiş ve yapısı açıklanmıştır (Kommana vd. 2003).



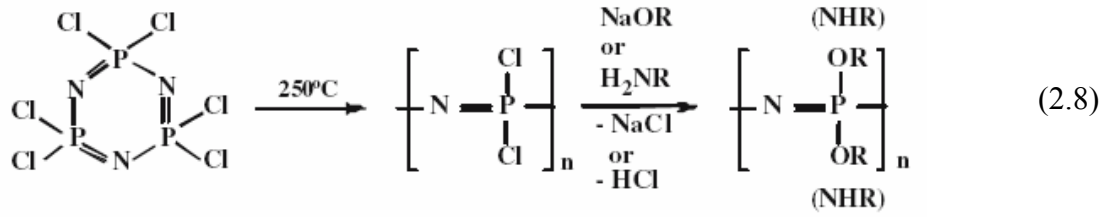
Şekil 2.23 Tamamen süstitüe siklotetrafosfazen bileşiği

Florofosfazen sentezinde en uygun metot, kloro türevlerindeki halojenlerin süstitüsyon reaksiyonlarıdır. Bu tepkimelerde uygun florlama araçları kullanılmıştır. $N_3P_3F_6$,

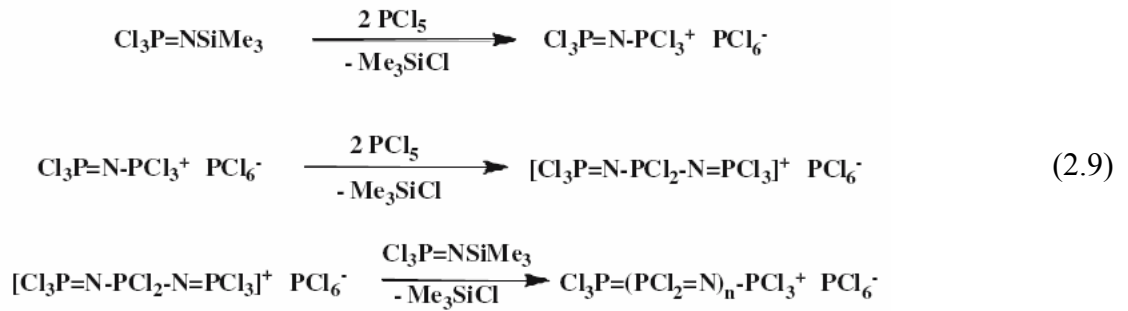
$N_3P_3Cl_6$ ile sodyumflorürün asetonitrildeki tepkimesinden elde edilmiştir. Fosfor (III) bromür, amonyumbromür ve bromdan elde edilen bromofosfazen bileşikleri ise aminoliz reaksiyonlarıyla da oluşabilmektedir. İyodofosfazenler için çok az bilgi vardır, ancak hidridofosfazenler ile iyodürün karbontetraklorürdeki tepkimeleri ile elde edilebildikleri bilinmektedir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

2.5.3 Fosfazen polimerlerinin sentezi

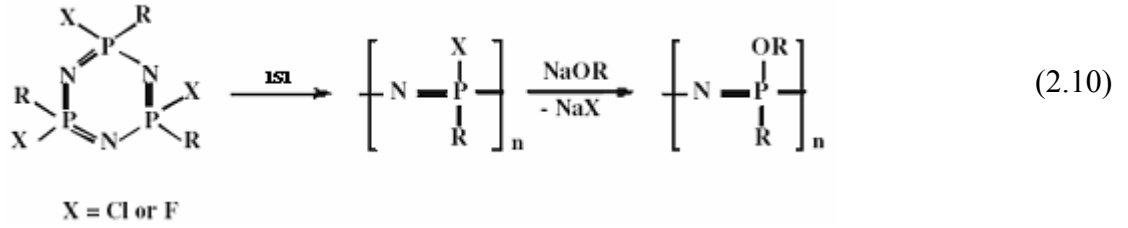
Polifosfazen bilim ve teknolojisi 1965-yılında başlayıp günümüze kadar gelmiştir ve 700'den fazla farklı polifosfazen polimerleri sentezlenmiştir (Allcock 2006a). 1897-Yılında hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin ısıtıldığında bile çözünmeyen, hidrolitik olarak kararsız ve “inorganik kauçuk” olarak isimlendirilen polimerik bir maddeye dönüştüğü bulunmuştur. Ancak çapraz bağ içeren bu polimer daha ileri reaksiyonlarda kullanılamamıştır. 1965-Yılında Allcock ve çalışma arkadaşları trimerin çapraz bağ oluşturmada termal olarak polimerleşebilmesi için uygun bir yöntem geliştirmiştir ve oluşan poli(dikloro)fosfazen, $(NPCl_2)_n$, sonraki reaksiyonlarda rahatlıkla kullanılabilmiştir (Reaksiyon 2.8) (Allcock ve Kugel 1965). Ayrıca, bu polimerin çözündüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte, oluşan ilk polimerdeki halojen atomlarının organik veya organometalik gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları sonucunda farklı polimerler sentezlenmiştir. Organik gruplar olarak genellikle alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler kullanılmıştır (Allcock 2004). Polimerleşmenin fosfordan klor atomunun ayrılması ve bunu takip eden katyonik zincir büyümesi şeklinde gerçekleştiği düşünülmüştür. Dolayısıyla burada iki noktanın çok önemli olduğu bulunmuştur. Birincisi, polimerizasyon işleminin başlaması için yapıdan ayrılacak olan halojen atomlarının halkada bulunması, ikincisi ise halka gerginliğidir. Halka gerginliğinin olmadığı trimer ve tetramer bileşiklerinde halka büyümesi meydana gelmekte ve polimerleşme gerçekleşmemektedir. Poli(dikloro)fosfazen bileşiği P-Cl bağının kolay hidroliz olmasından dolayı kararlı değildir. Fakat bu polimerdeki klor atomlarının çeşitli sübstituentlerle olan nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları sonucunda çok sayıda kararlı polimerler elde edilmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



1995-Yılında Allcock tarafından önerilen katyonik polimerizasyon mekanizmasında başlatıcı olarak bir Lewis asiti kullanılmıştır ve poli(dikloro)fosfazen sentezlenmiştir. Bu yöntemle poli(dikloro)fosfazen sentezlendikten sonra klor atomlarının nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile çeşitli polimerler sentezlenebilmiştir. Bu yöntemin en önemli avantajı halka açılma polimerizasyonunda kontrol edilemeyen zincir uzunluğunun monomer/başlatıcı oranının ayarlanması ile kontrol edilebilmesidir. Ayrıca, bu polimerizasyonda yüksek sıcaklık yerine oda sıcaklığı yeterli olmaktadır (Reaksiyon 2.9) (Honeyman vd. 1995, Allcock vd. 1996).

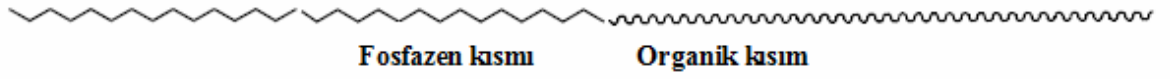
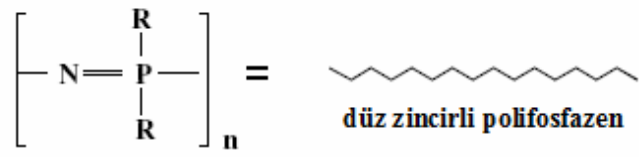


Birçok halkalı fosfazenler halka açılma polimerizasyon reaksiyonlarında monomer olarak kullanılabilir. Ancak, doğrudan hekzaorganosiklofosfazenlerin polimerleşmesi ile istenilen polimerler elde edilememiştir. Bunun nedenleri, bu reaksiyonlarda polimerizasyonu başlatan ve iyonlaşabilen halojen atomlarının olmaması ve hacimli organik grupların reaksiyonun termodinamik özelliklerini değiştirmesidir. Hem halojenin hem de organik yan grupların halkada bulunduğu fosfazen bileşikleriyle halojen iyonizasyonu mümkün olduğu için polimerleşme gerçekleşmiştir (Reaksiyon 2.10) (Allcock 2006b).

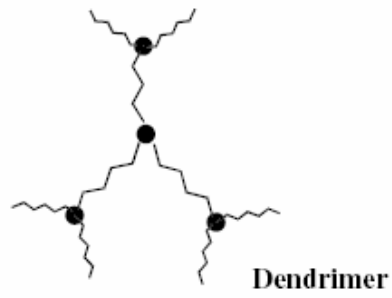
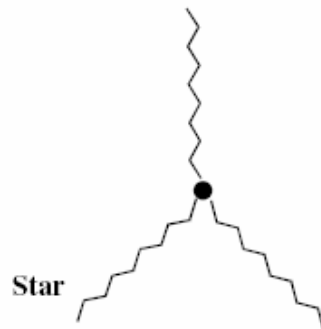
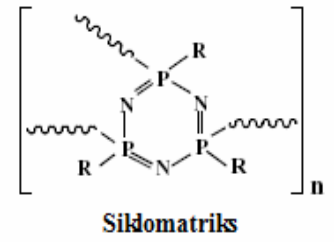
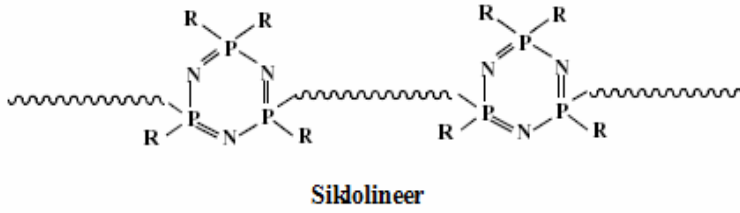
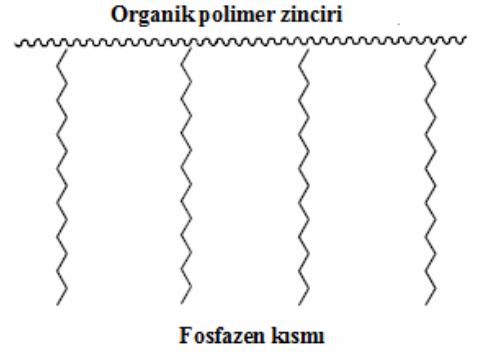
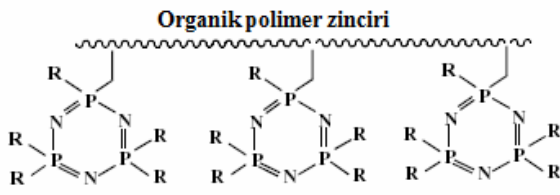


Floro türevler de halka açılma polimerizasyon reaksiyonu ile yüksek sıcaklıkta polimerleşebilmektedir. En çok kullanılan monomer $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_5\text{Ph}$ bileşiğidir (Allcock 2006b).

En bilinen polimer türü düz zincirli polifosfazenlerdir, fakat son yıllarda başka yapılar da elde edilmiştir (Şekil 2.24). Yüksek mol kütleli düz zincirli polifosfazenlerin birçoğu, halka açılma polimerizasyon/makromoleküler süstitüsyon reaksiyonları ile elde edilmiştir. Son zamanlarda devamlı katyonik kondenzasyon yöntemi ile organik makromoleküllü di ve tri blok kopolimerler, tarak-tipi, yıldız ve dendrimerik polimerler elde edilmiştir. Tarak-tipi polimerler halka açılma metatez polimerleşme (ROMP; ring-opening metathesis polymerization) metodu ile de sentezlenebilmektedir. Blok kopolimerler, polistiren veya poli(dimetilsiloksan) gibi hidrofobik organik veya organometalik polimerlere bağlı $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ gibi hidrofilik yan gruplar içeren fosfazenler veya poli(etilenoksit) gibi hidrofilik organik polimer bloklarına bağlı hidrofobik yan gruplar içeren ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, vb.) fosfazen bloklarıdır. Tarak-tipi polimerler, bir organik polimer zincirine yan grup olarak bağlı halkalı veya düz zincirli polifosfazen yapılarıdır (Allcock 2006a). Siklolineer polimerler, organik grupların oluşturduğu lineer düzenlemeye siklofosfazen halkalarının katılmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Dendrimerler üç boyutlu dallanmış makromoleküllerdir. Yıldız polimerler ise, düz polimer zincirlerinin bir merkez çekirdeğe bağlı oldukları dallanmış üç boyutlu yapılardır.



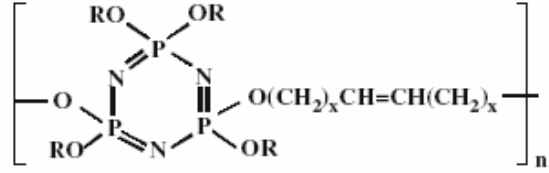
Tarak-türü polifosfazenler



Şekil 2.24 Polifosfazen türevlerine örnek yapılar

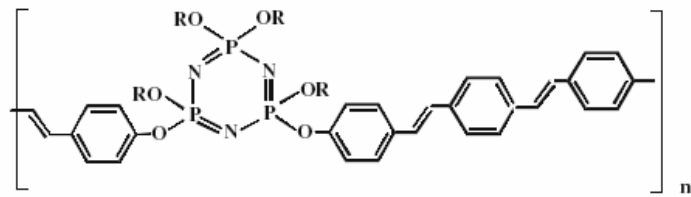
Organik iskeleti ve halkalı fosfazen bileşimini yan grup olarak bulunduran hibrid polimerleri ilk kez Allen sentezlemiştir (Allen 1988, 1994). Vinyl veya allil gruplarının yapıda olduğu bu polimerler serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Son zamanlarda Allcock iki sentez yöntemi önermiştir. Bunlar;

- (i) *ADMET yöntemi*: Bu metotta iki doymamış alkoksi süstitüentleri içeren siklofosfazenlerin sentezi söz konusudur. Bunlar daha sonra organometalik katalizörler ile birbirlerine bağlanmaktadır (Şekil 2.25) (Allcock 2006b).



Şekil 2.25 ADMET yöntemi ile sentezlenen bir polifosfazen

- (ii) *Heck coupling yöntemi*: Bu metot ile siklolineer polimerler elde edilmektedir. Burada konjuge doymamış organik birimlerle siklofosfazen halkaları birbirine bağlanmaktadır (Şekil 2.26) (Allcock 2006b).



Şekil 2.26 Heck coupling yöntemi ile sentezlenen bir polifosfazen

2.6 Kiral Fosfazen Bileşikleri

Stereojenizm, merkez atomunun etrafında dört farklı atom veya grubun bulunması durumunda bileşiğin optikçe aktiflik göstermesidir. Halkalı fosfazenlerde (NPXY)_n bulunan dörtlü koordinasyona sahip fosfor atomları, potansiyel stereojenik merkezlerdir. Daha önce Shaw, siklofosfazenlerde optik izomerlerin olabileceği bir çalışmada ifade etmiştir (Shaw vd. 1962).

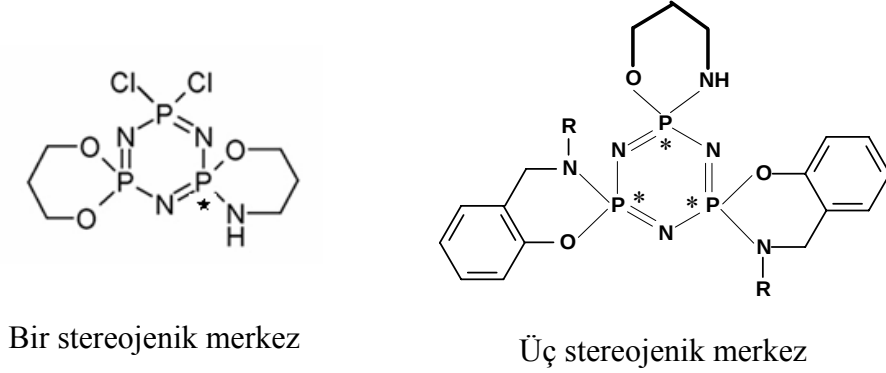
Halkalı fosfazenlerde stereojenizm üç durumda gözlenmektedir;

- Fosfazen halkasındaki fosfor atomundan (Asmafiliz vd. 2009, Işıklan vd. 2010),
- Fosfora bağlı grup üzerindeki kiral merkezlerden (Vicente vd. 2003),
- Optikçe aktif düzlemsel yapıdaki bileşiğin, halkalı hale getirilmesinden (Schmulbach vd.1971).

2.6.1 Fosfazen halkasındaki fosfor atomundan kaynaklanan kiralite

Bir (Bešli vd. 2004), iki (Davies vd. 2000, Coles vd. 2004a, İlter vd. 2007, Işıklan vd. 2010), üç (Asmafiliz vd. 2009, Işıklan vd. 2010) veya dört (Coles vd. 2004b) stereojenik fosfor atomu içeren bileşiklerin (Şekil 2.27) optikçe aktif özellikleri, bileşiğin eğer uygun kristalleri elde edilebiliyorsa, X-ışınları kristallografi yöntemi ile, uygun kristalleri yoksa kiral kaydırma reaktifi (chiral shift reagent;CSR) veya kiral çözücü (chiral solvating agent; CSA) ilaveli ³¹P-NMR spektrumlarından faydalanılarak veya son zamanlarda kullanılan yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) yöntemi ile (Bešli vd. 2003, 2006a) incelenebilmektedir. Bazı halkalı fosfazen türevlerindeki kiral fosfor atomlarının stereojenik özelliklerinin kaydırma reaktifleri kullanılarak belirlenmesi çalışmalarından alınan iyi sonuçlardan dolayı son yıllarda bu konu

inorganik kimya alanında oldukça ilgi çekmiştir. (Wenzel ve Zaia 1987, Dez vd. 1999, Brandt vd. 1999, Quici vd. 2000, Davies vd. 2000, Coles vd. 2002).

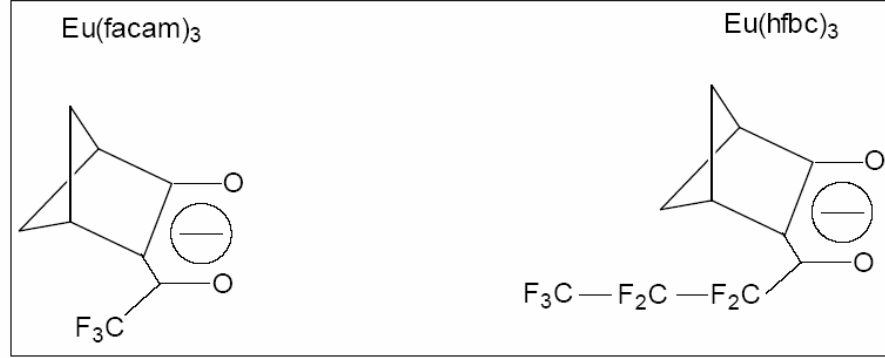


Şekil 2.27 Bir ve üç stereojenik merkez içeren bileşikler

X-ışınları kristallografi yöntemi ve/veya kiral kaydırma reaktifi (CSR) veya kiral çözücü (CSA) ilaveli ^{31}P -NMR spektrumlarından faydalanılarak kiralitenin incelenmesi

Karmaşık NMR spektrumlarının analiz edilmesini kolaylaştırmak amacıyla spektrumlar daha basit hale getirilebilmektedir. Bunun için uygulanan yöntemlerden biri de kaydırma reaktifi kullanmaktır. Eğer bir bileşiğin yapısında bir metal ile kompleks yapabilecek nükleofilik (halojen, alkol, karbonil grubu, kükürt, azot vb.) merkez varsa, bu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu paramagnetik tuzların varlığında alınabilir ve bu durumda protonların kimyasal kayma değerlerinin beklenen değerlerden saptığı gözlenir. Örneğin, dar bir bölgede (2 ile 3 ppm arası) rezonans olan pikler daha geniş bir alana (2 ile 6 ppm arasına) yayılır ve ikinci derece spektrumlar, birinci derece spektrumlara dönüşerek yorumlanması kolaylaşır. Yapılan çalışmalardan, en etkili bileşiklerin lantanit kompleksleri olduğu ve en iyi sonuçların da Eu(III) ve Yb(III) tuzları ile elde edildiği bilinmektedir (Şekil 2.28) (Ammon ve Fischer 1972, McGoran vd. 1979, Balcı 2000). Bu bileşikler, kimyasal kayma değerlerini paramagnetizmadan dolayı aşağı alana kaydırarak, bunlara kaydırma reaktifleri denmiştir (Sanders vd. 1972, Peters vd. 1996). Kaydırma reaktifleri molekülde bulunan nükleofilik merkez ile dönüşümlü bir kompleks oluşturur ve molekül kompleksin oluşturduğu

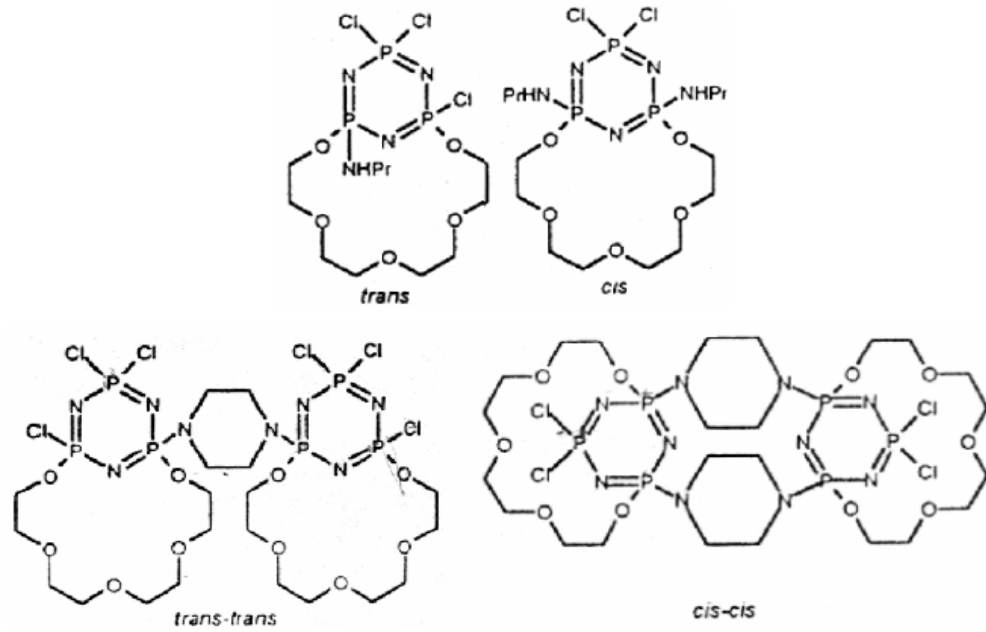
paramagnetizmanın etkisi altında kalır. Kimyasal kaymalarda gözlenen değişim, kompleks ile substrat arasında oluşan pseudokompleksin kararlılığına ve lantanit kompleksinin ortamdaki konsantrasyonuna göre değişir (Visscher ve Caulton 1972).



facam = Trifloroasetil-D-kamfor

hfbc = 3-heptaflorobutiril-D-kamfor

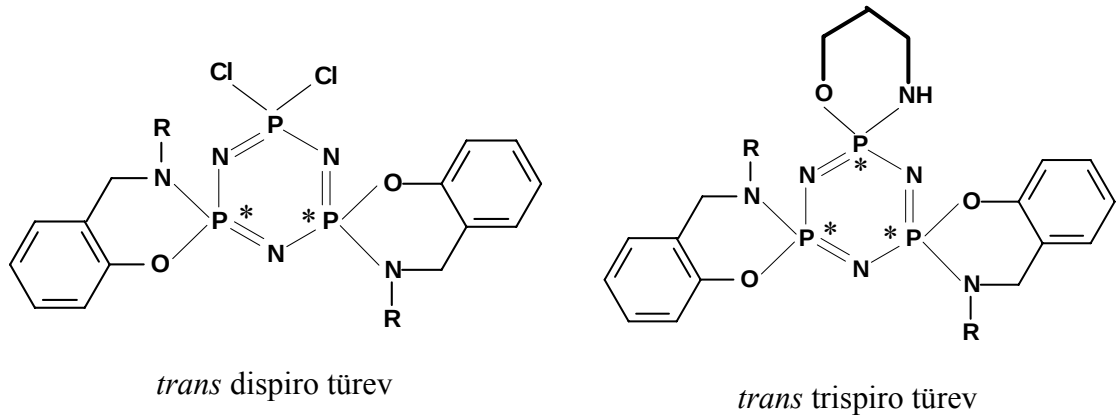
Şekil 2.28 Kaydırma reaktiflerine örnek yapılar



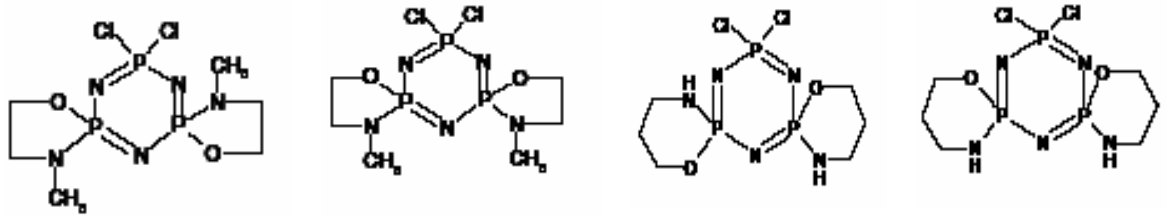
Şekil 2.29 Kiral fosfazen bileşikler

Kiralitenin kaydırma reaktifi ilaveli [Eu(hfc)₃] ³¹P-NMR spektrumları kullanılarak belirlenmesi ilk kez 2000 yılında gerçekleştirilmiştir (Davies vd. 2000). Bu çalışmada, süstitüe *ansa* ve *bin*-siklofosfazenlerin stereojenik özellikleri araştırılmış ve X-ışınları kristallografi yöntemi ve/veya ³¹P-NMR spektroskopisi ile diastereomerlerin (mezo ve rasem) oluştuğu belirlenmiştir. Genel olarak NMR kaydırma reaktifleri kullanıldığında rasemik formun (*trans*) NMR sinyallerinin eşit şiddette ikiye ayrıldığı, *mezo* formun (*cis*) ise etkilenmediği veya kimyasal kaymalarında küçük değişiklikler meydana geldiği gözlenmiştir. Bu çalışmada kiral kaydırma reaktiflerinin etkisiyle enantiyomerler farklılaştırılmıştır (Şekil 2.29). Ayrıca, spermin bileşiği ile iki fosfazen halkasının birbirlerine bağlandığı yapıda (*bin*-türevi) diastereomerlerin olduğu belirlenmiştir (Coles vd. 2002, Çiftçi 2004).

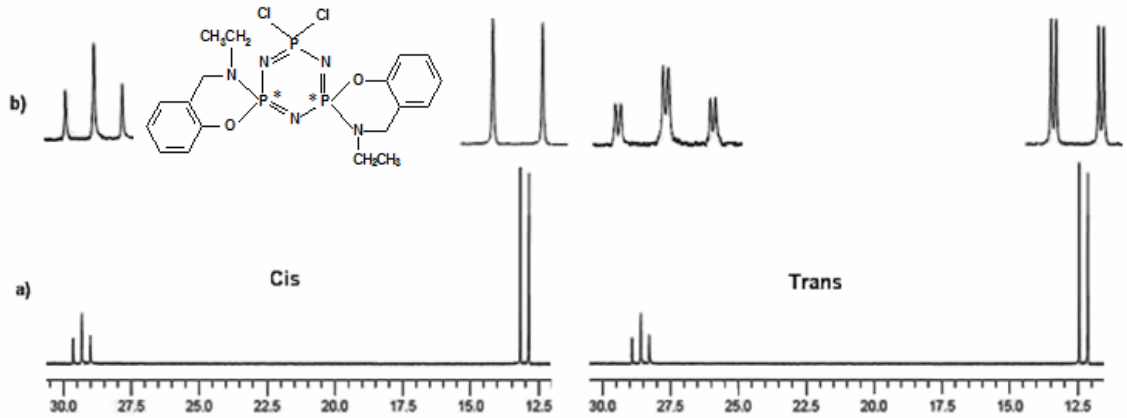
Trimerin N-alkil(veya aril)-*o*-hidroksibenzilamin (Şekil 2.30) (İlter vd. 2007, Işıklan vd. 2010), N-metiletanolamin ve 3-amino-1-propanol (Şekil 2.31) (Coles vd. 2004) ile olan reaksiyonları sonucunda iki stereojenik merkez içeren türevler elde edilmiştir. Bu bileşiklerin *cis* (mezo) ve *trans* (rasem) izomerlerinden hangisi veya hangilerinin oluştuğu X-ışınları kristallografi yöntemi ve/veya kiral kaydırma reaktifi (CSR) veya kiral çözücünün (CSA) ilave edilmesinden sonra kaydedilen NMR spektrumları ile belirlenmiştir. Trimerin N-alkil(veya aril)-*o*-hidroksibenzilamin türevleri ile etkileştirilmesinden mono, di ve trispiro halkalı fosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Ayrıca, bu türevlerin pirolidin ve sodyum(3-amino-1-propanoksi) türevleri de sentezlenmiştir (Şekil 2.30) (Işıklan vd. 2010). N/O döner türü süstitüe dispirofosfazen bileşiklerinde iki adet stereojenik fosfor atomu olması yanında *cis/trans* geometrik izomerler de vardır. Bu izomerlerden *cis* izomerlerin mezo formunda iken, *trans* izomerlerin rasem karışımı halinde oldukları CSA ilaveli ³¹P-NMR spektrumları ile belirlenmiştir (Şekil 2.32). Yine bu çalışmada elde edilen *trans*-trispiro türevler rasemik karışım halindedirler.



Şekil 2.30 İki ve üç stereojenik fosfor atomu içeren fosfazen bileşikler



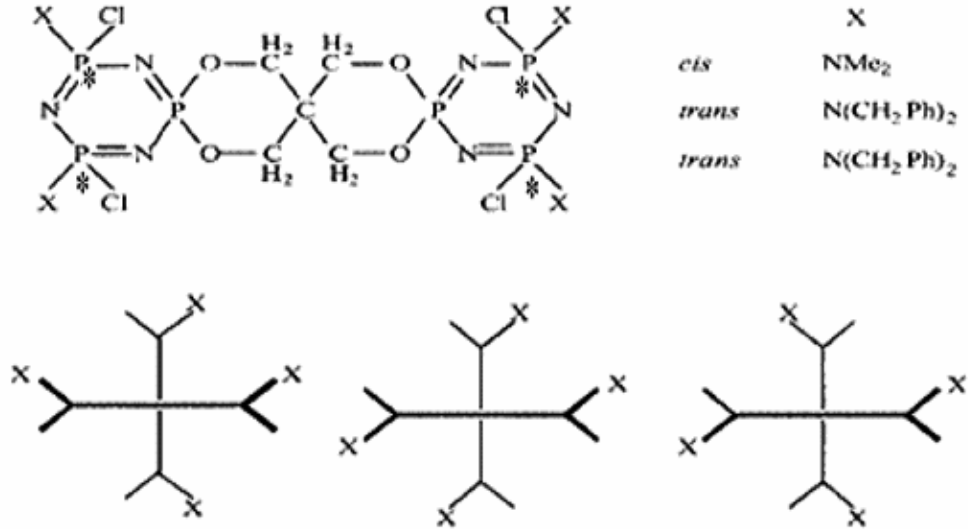
Şekil 2.31 İki stereojenik fosfor atomu içeren fosfazen bileşiklerinin *cis* ve *trans* izomerleri



Şekil 2.32 Kimyasal kaydırma reaktifi (CSA) ilaveli ^{31}P -NMR spektrumları ile kiral özelliklerin belirlenmesi

Birbirlerine bağlı iki halkadan oluşan karbosiklik spiranların kiral bileşikler oldukları bilinmektedir. Spiran bileşiklerinin süstitüe grup olarak bulundukları siklofosfazen türevlerinde iç taraftaki iki halka karbondan oluşmuştur ve simetriktir, dışarıda ise iki

tane fosfazen halkası vardır. Spiran köprülü fosfazen halkasında meydana gelen süstitüsyon reaksiyonları ile kiral bileşikler elde edilmiştir (Şekil 2.33). Bu bileşiklerde dört adet stereojenik fosfor atomu vardır ve rasemik karışım halinde oldukları X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenmiş katı hal yapılarından ve CSA ilave edilmiş ^{31}P -NMR spektrumlarından bulunmuştur (Coles vd. 2004b).



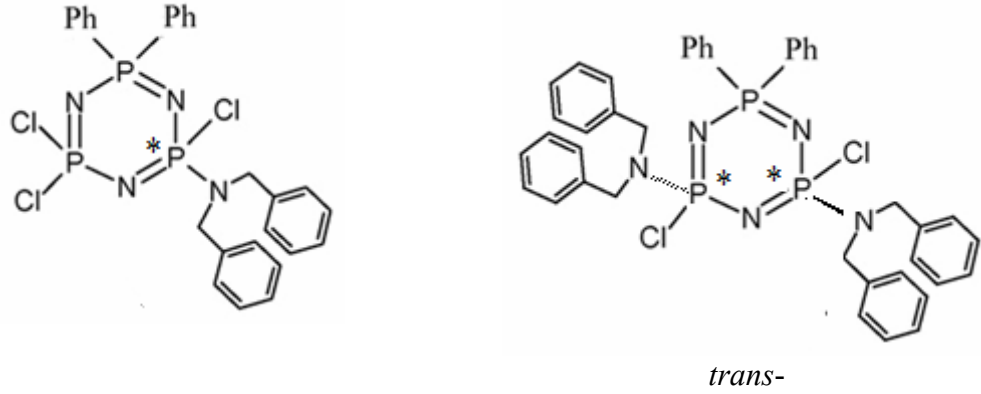
Şekil 2.33 Spiran-köprülü siklofosfazen bileşikler

HPLC yöntemi ile kiralitenin belirlenmesi

Stereojenik merkezlere sahip siklofosfazen türevlerinin optik izomerlerinin birbirlerinden ayrılması kolay değildir. Bu izomerlerin saf olarak elde edilmelerinde son zamanlarda HPLC tekniği kullanılmıştır. ^{31}P -NMR spektroskopisi ve X-ışını kristallografisi ile yeterli değerlendirmelerin yapılamadığı durumlarda HPLC yöntemi uygun bir alternatif metottur.

HPLC yöntemi ile ve kiral kolonlar yardımıyla bir ve iki stereojenik merkeze sahip siklotrifosfazen türevlerinin enantiyomerleri birbirlerinden ayrılabilmiştir. İki stereojenik merkeze sahip moleküllerin ayırma (α) ve ayrışma (RS) faktörlerinin bir

stereojenik merkezli moleküllerin değerlerinden büyük olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.34) (Beşli vd. 2006a).



Şekil 2.34 HPLC yöntemi ile enantiyomerleri saf olarak elde edilen siklofosfazenler

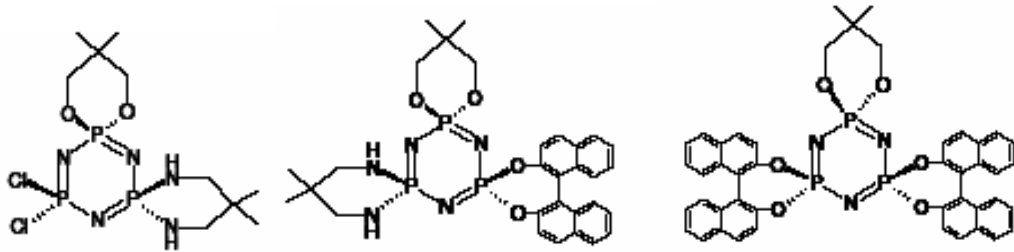
Difenil substitüe siklotrifosfazen bileşiklerinin piperazin köprüsü ile birbirlerine bağlanmasıyla oluşmuş bino türevin mezo ve rasem yapıları vardır. Bu bileşiğin proton-decoupled ^{31}P NMR spektrumunda benzer şekilde 1:1 oranında ABX piklerinin olması diastereoizomerlerin olduğunu işaret etmiştir. (Beşli vd. 2003). HPLC yöntemi ile bu bileşiğin rasemik formunun enantiyomerleri birbirlerinden ayrılmıştır. Bu enantiyomerlerin karakterizasyonu CD (circular dichroism, dairesel çift kırınım) spektroskopisi ile yapılmıştır. Bu ayırma çalışması siklofosfazen kimyasında ilktir (Tam vd. 2005).

2.6.2 Fosfora bağlı grup üzerindeki kiral merkezlerden

İlk kiral siklofosfazen bileşikleri, *spiro*-dioksi gruplarının bağlı olduğu siklotrifosfazenlerdir. Trimerin 2,2'-dioksibifenil ve 2,2''-dioksi-bis-2-naftil bileşiklerinin sodyum tuzları ile olan reaksiyonlarından *spiro*-türev elde edilmiştir (Carriedo vd. 1996). 2,2'-dioksibifenil bileşiğinin oda sıcaklığında R ve S izomerleri vardır, 2,2'-dioksi-bis-2-naftil bileşiği ise iki tane kararlı atropizomer içermektedir. Trimerin 2,2'-dioksibifenil tuzu ile etkileştirilmesinden sadece *mezo*-izomer,

$N_3P_3Cl_2(OR^1O)_2$ ($R^1=C_6H_4-C_6H_4$), elde edilirken, 2,2'-dioksi-bis-2-naftil tuzunun rasem karışımı (R ve S) ile olan reaksiyonu sonucunda yine *meso*-izomer, $N_3P_3Cl_2(OR^2O)_2$ ($R^2=C_{10}H_6-C_{10}H_6$), oluşmuştur (Gleria ve Jaeger 2001). Kiral siklotrifosfazenler [(R,R) ve (S,S)] ise, trimer ve 2,2'-dioksi-bis-2-naftil tuzunun ayrı ayrı saf R ve S izomerlerinin etkileştirilmesi sonucunda elde edilmiştir. Trimer ve 2,2'-dioksibifenil arasındaki reaksiyon ile oluşan *mezo*- izomerdeki, $N_3P_3Cl_2(OR'O)_2$ ($R'=C_6H_4-C_6H_4$), diğer klor atomlarının 4-metoksifenoksi ile yer değiştirmesi bir fosfor merkezinde konfigürasyonun farklılaşmasına neden olmuştur. Sonuçta kirale siklotrifosfazen türevinin rasem karışımı, $N_3P_3(OR^3O)_2(OR^1O)_2$ [(R,R) ve (S,S)] ($R^3=OC_6H_4-CH_3$) oluşmuştur. Bileşiklerden bazılarının açık yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenmiştir (Gleria ve Jaeger 2001).

Asimetrik sentezde baz olarak kullanılabilir olmaları nedeniyle asimetrik süstitüe siklofosfazen bileşikleri çok ilgi çekmektedir. Son zamanlarda iki veya üç farklı difonksiyonlu gruplar ile süstitüe bileşikler sentezlenmektedir (Şekil 2.35) (Kumar ve Kumara Swamy 2004, Bhuvan Kumar ve Kumara Swamy 2008). Kiral 2,2'-binaftoksi grupları diastereoizomerlerin oluşmasına neden oldukları için bu çalışmalarda da kullanılmışlardır. Kiral fosfazenler, 2,2'-binaftoksi süstitüe fosfazen bileşiklerinin bir baz varlığında amin ve aminoalkol ile veya diollerin sodyum tuzu ile olan reaksiyonlarından elde edilmiştir. Bileşikler kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılmıştır ve dolgu maddesi olarak nötral alüminanın, silika jelden daha iyi sonuç verdiği gözlenilmiştir.



Şekil 2.35 İki ve üç spiro halkalı fosfazen bileşikler

Anizokronizm

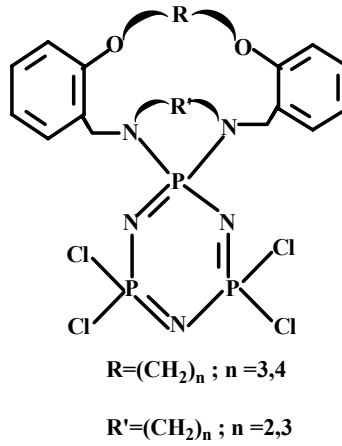
Anizokronizm, çekirdeklerin aynı zamanda rezonansa gelmeme durumudur. Genelde aynı grupların bağlı olduğu fosfor atomları eşdeğerdir. Fakat bazı çalışmalarda elde edilen fosfazen bileşiklerindeki fosfor çekirdeklerinin farklı olduğu gözlenmiştir (İlter vd. 2004, Asmafiliz vd. 2005, 2007, 2008). Bunun bir nedeni, $>PCl_2$ gruplarının hacimli ligandın farklı kısımlarını görmesidir. Yani iki farklı PCl_2 grubu vardır ve bunlar farklı kimyasal çevreye sahiptirler. Anizokronizmin bir diğer nedeninin de stereojenik azot atomlarının olduğu iddia edilmiştir (Vicente vd. 2003). Ancak, stereojenikliğin etkisinin olmadığı daha sonraki çalışmalarda belirlenmiştir (Bilge vd. 2006, Asmafiliz vd. 2008)

Azot atomunun stereojenik merkez olabilmesi için aşağıda verilen iki durumu veya bu iki durumdan birini içermesi gerekmektedir.

(1) Azot atomuna üç farklı grubun bağlanması,

(2) Azot atomu etrafındaki açılarının toplamının 360° 'den küçük olması yani azotun piramidal geometride olması.

Anizokronizmin fosfazen kimyasında gözlemlendiği ilk bileşikler kripta-fosfazen bileşikleridir (Şekil 2.36) (İlter vd. 2004, Asmafiliz vd. 2005, 2007, 2008). Kripta fosfazen bileşikler, trimer ile dibenzo-diaza-taç eterlerin etkileştirilmesi sonucunda elde edilmişlerdir. Bu türevler, makrosiklik polimerlerin bir sınıfı olan kriptandlara çok benzedikleri için kripta-fosfazenler adı verilmiştir. Kripta-fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrumlarında üç tane ikilinin ikilisi pikler gözlenmiştir. Bu göstermektedir ki, yapılarıdaki üç tane fosfor atomunun kimyasal çevreleri birbirlerinden farklıdır ve bunun nedeni de hacimli makrosiklik halkadır. Kripta-fosfazen türevlerindeki iki PCl_2 grubu kripta halkasının farklı yerlerini gördükleri için farklı kimyasal kayma değerlerinde rezonansa gelmişlerdir.



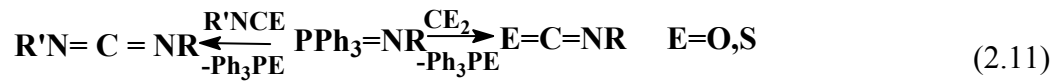
Şekil 2.36 Kripta-fosfazen bileşiği

X-ışınları kırınım metre yöntemi ile katı hal yapıları aydınlatılmış kripta-fosfazen bileşiklerinin birçoğundaki halka dışı azot atomları etrafındaki toplam açının 360° 'den küçük oldukları bulunmuştur. Toplam açının 360° 'den küçük olması bu azot atomlarının piramidal geometride ve stereojenik atomlar olduklarını işaret etmektedir. Fakat, daha önce de ifade edildiği gibi, azot atomlarının stereojenik merkezler olmadığı kripta-fosfazenlerin ^{31}P -NMR spektrumları bu bileşiklerde de anizokronizmin olduğunu göstermiştir. Dolayısıyla, Vicente (2003) tarafından yayımlanan makalede belirtilen “anizokronizm, fosfazen halkasına bağlı olan süstitüent üzerindeki stereojenik merkezden kaynaklanır” ifadesi geçerliliğini kaybetmiştir. Yani, stereojeniklikle anizokronizm arasında bir ilişki yoktur. Stereojenik merkez veya merkezler bulunduran bir bileşik anizokronik olabileceği gibi, stereojenik merkez veya merkezleri olmayan bir bileşikte anizokronik olabilir. Bunun belirlenmesinde, *spiro*-kripta fosfazenlerin ^{31}P -NMR spektrumlarının ve katı hal yapılarının birlikte değerlendirilmesi çok faydalı olmuştur.

2.7 Fosfazen Bileşiklerinin Reaksiyonları

2.7.1 Düz zincirli fosfazenlerin reaksiyonları

Monofosfazen bileşiklerinin kullanıldığı birçok reaksiyon vardır. Çok kullanılan ve kolaylıkla uygulanabilir olan tepkimelerden biri aza-Witting yöntemidir. Çeşitli karbonil ve tiyokarbonil bileşikleri aza-Witting reaksiyonlarında kullanılmıştır (Reaksiyon 2.11) (Allen 1994). PN bağının polarlığının fazla olması elektrofillere bağlanmayı kolaylaştırmaktadır. Fosfazen bağının polarlığı, fosfor merkezinde aminler gibi elektron verici sübstituentler olması durumunda artmaktadır (Allen 1994).



2.7.2 Halkalı fosfazenlerin reaksiyonları

Halkalı fosfazen bileşiklerinin en önemli reaksiyonları, halojen atomlarının, $(\text{X}_2\text{PN})_n$ ($\text{X}=\text{F},\text{Cl}$), farklı gruplar ile verdikleri sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. Bu tepkimeler ile P-N, P-O, P-S, P-C ve P-M bağlarının bulunduğu farklı siklofosfazenler sentezlenmiştir.

Fosfazen bileşikleri üzerindeki sübstituentlerin türü tepkimelerde önemli bir rol oynamaktadır. Reaksiyonlarda elektronik ve sterik etkiler ve fosfazen halkasındaki sübstituentlerin yaklaşan grup ile olan etkileşimleri önemlidir. Örnek olarak, organooksijen veya aminler gibi π elektronlarını karşı atoma sunabilen sistemlerde yani sübstitüe fosfor atomunun elektron yoğunluğunu artıran gruplar olması durumunda non-geminal ürün oluşmaktadır. Tiyolatlar gibi σ elektronlarını diğer atoma veren veya fosfor-karbon bağının bulunduğu sistemlerde ise geminal sübstitüsyon meydana gelmektedir (Allen 1994).

Halkalı(organo)fosfazenler, genellikle trimer halkasındaki klorların alifatik ve aromatik alkoller, alifatik ve aromatik aminler ve tiyo organik türevleri ile nükleofilik yer değişim reaksiyonları sonucunda meydana gelmektedir. Bu bileşikler ile stereo- ve regioselektivite, izomerlik, katalizörler ve kinetik gibi konularda araştırmalar yapmak mümkün olmuştur (Jaeger ve Gleria 1998).

Nükleofilik Süstitüsyon Reaksiyonları: Organik gruplar ile halojenofosfazenlerdeki halojen atomlarının nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları ile çok sayıda organik-süstitüe halkalı ve polifosfazenler sentezlenmiştir. Bu reaksiyonlarda çıkış maddesi olarak trimer, halkalı oligomerler ve polihalo fosfazenler kullanılmıştır (Allcock 1972).

Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarına hidroliz ve aminoliz reaksiyonları, alkoksitler, ariloksitler ve organometalik reaktifler ile olan tepkimeler örnek olarak verilebilmektedir (Allcock 1972).

$N_3P_3Cl_6$ ve $N_4P_4Cl_8$ ile Aminlerin Reaksiyonları

$N_3P_3Cl_6$, $N_3P_3F_6$ ve $N_3P_3Br_6$ bileşiklerinin primer ve sekonder aminlerle olan reaksiyonları bilinmektedir. Bu reaksiyonlarda fosfor-halojen bağlarının reaktivite sırası yani P-X bağının ayrılma kolaylığı $P-Br > P-Cl > P-F$ şeklindedir. Florosiklofosfazenler ile kloro türevlere göre daha az çalışılmıştır. Bunun nedeni $N_3P_3F_6$ halkasının çok düzlemsel ve P-F bağının koparılmasının zor olmasıdır. Bromosiklofosfazenlerin sentezinin zor ve karmaşık olmasından dolayı bu türevler ile olan çalışmalar da çok azdır (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

Aminoliz reaksiyonları sonucunda genellikle;

- (i) $N_3P_3Cl_6$ 'nın sekonder aminlerle olan reaksiyonlarından ana ürün olarak trans non-geminal türev elde edilmektedir. Fakat aziridin ile hem geminal hem de non-geminal ürün oluşmaktadır. Reaksiyonlarda çözücü olarak asetonitril kullanılması

durumunda non-geminal ürün oluşurken (N-metil anilin ile olan tepkimeler hariç), aromatik çözücüler olduğunda ise geminal izomerin veriminin arttığı gözlenmiştir.

(ii) $N_3P_3Cl_6$ 'nın primer aminlerle olan reaksiyonları daha karmaşıktır. Örnek olarak, $N_3P_3Cl_6$ 'nın amonyak ile olan tepkimesi sonucunda geminal türev elde edilirken, metil ve etil aminlerle non-geminal izomer oluşmaktadır. Eğer, aminin sterik engelliliği artarsa (t-butilamin gibi) beklenenin aksine geminal ürün oluşabilir. Burada sterik etkiler yanında elektronik etkiler de önemlidir. Bu nedenle, β -haloetilaminlerin trimer ile dietileterdeki reaksiyonlarından geminal ürün elde edilirken, asetonitrilde ise non-geminal izomer de oluşur, fakat bu durumda da geminal ürünün verimi daha fazladır.

(iii) Bunlara ilaveten, Shaw oluşan ürünler de yaklaşan nükleofilin de etkisinin önemli olduğunu gözlemiştir. Örnek olarak, t-butilaminin (yaklaşan nükleofil) $N_3P_3Cl_5(NHEt)$ ile tepkimelerinden geminal izomer, etilaminin $N_3P_3Cl_5(t-BuNH)$ ile reaksiyonundan ise non-geminal türev elde edilmiştir. Klorosiklofosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarının mekanistik şeması şekil 2.37'de verilmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

Fosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonları üç mekanizma üzerinden yürüyebilir. Bunlar, $S_N^1(P)$, $S_N^2(P)$ ve Cl eliminasyonu/proton koparılması (proton abstraction/chloride elimination) mekanizmasıdır.

S_N^2 mekanizmasında ara ürün olarak nötral beş-koordinasyonlu fosfor atomu oluşmakta ve ardından fosfora bağlı grup ayrılmaktadır (Şekil 2.37.a) (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

S_N^2 mekanizmasının reaksiyon entalpisine ($\Delta H^\ddagger$) bağlı olduğu kinetik parametre analizleri ile belirlenmiştir. $\Delta H^\ddagger$ ile nötral beş-koordinasyonlu ara ürünün oluşması kolaylaşmaktadır. Bu faktör aminin sterik etkilerine de bağlıdır. Örnek olarak trimerin metilamin ile olan reaksiyonlarında $\Delta H^\ddagger$ değerinin t-butilamin ile olandan daha düşük olduğu bulunmuştur. Ayrıca, beş-koordinasyonlu ara ürünün oluşması siklotrifosfazen

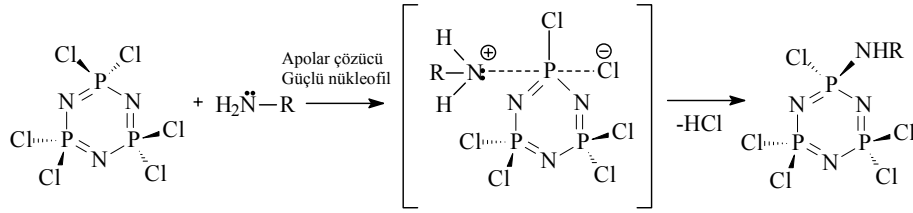
halkasının kararlılığı ile de ilgilidir. Mükemmel düzlem yapıda olan $N_3P_3F_6$ olması durumunda bu ara ürünün oluşması $N_3P_3Cl_6$ 'e göre daha zordur. Benzer şekilde burkulmuş yapıdaki $N_4P_4Cl_8$ ile aminlerin reaksiyonları hem daha hızlıdır hem de bu tepkimelerin $\Delta H^\ddagger$ değeri daha düşüktür. Eğer bir reaksiyonda $\Delta S^\ddagger$ teriminin değeri negatif ise burada polar geçiş mekanizması (S_N^1) vardır (Şekil 2.37.b). Bu mekanizmada P-Cl bağı heterolitik olarak kopmaktadır. Trimer ile bazı sekonder aminlerin etkileştirilmesi sonucunda geminal türevlerin oluşmasına S_N^1 mekanizmasının neden olduğu düşünülmektedir. Asetonitril gibi polar çözücüler olması durumunda $\Delta S^\ddagger$ teriminin değeri büyük oranda negatiftir.

Primer aminlerle geminal ürünün meydana gelmesinde ise bu reaksiyon mekanizmalarından farklı bir mekanizma vardır. $PCl(NHR)$ bileşiğinden proton koparılması ile (proton yakalanması ve HCl eliminasyonu) ara ürün olarak üç-koordinasyonlu fosfor (V) oluşmaktadır. Sonuç olarak, gelen nükleofil PCl_2 merkezi yerine buraya yaklaşır ve geminal ürün oluşur. Bir tersiyer alkilamin veya herhangi bir baz proton yakalama mekanizmasını hızlandırabilmektedir. Bu mekanizmanın simgesi $S_N^1(CB)$ (CB-konjuge baz) şeklindedir (Şekil 2.37.c). Yaklaşan nükleofilin yapısı hem reaksiyon ürününü hem de reaksiyon mekanizmasını etkilemektedir. Eğer gelen nükleofilin sterik engelliliği var ise, S_N^2 reaksiyonu yavaştır ve $S_N^1(CB)$ reaksiyonu hızlı yürümektedir ve sonuçta geminal ürün oluşmaktadır. Etil amin gibi sterik engelliliği daha az olan bir amin olması durumunda ise, S_N^2 mekanizması yürür ve non-geminal ürün oluşur. Aziridin ile olan reaksiyonlarda hem disosyatif (S_N^1) hem de asosyatif (S_N^2) mekanizma eşit olarak yarışma halindedir. Bu nedenle hem geminal hem de non-geminal izomer elde edilmektedir. Sonuç olarak, aminoliz reaksiyonunun mekanizması üç farklı yolla gerçekleşmektedir: 1) S_N^1 , 2) S_N^2 ve 3) $S_N^1(CB)$.

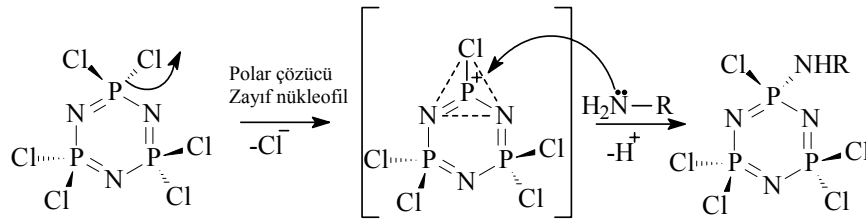
Tetramerin aminlerle olan reaksiyonları trimerden daha hızlıdır. Bunun başlıca nedeni, sekiz-üyeli halkanın rahat ve esnek olmasıdır. Aminoliz reaksiyonlar ile ilgili yapılan kinetik çalışmalara göre, $N_4P_4Cl_8$ 'in süstitüsyon reaksiyonlarının ilk basamağında hızlı yürüyen mekanizmanın S_N^2 olduğu belirlenmiştir ve buna göre ana ürün olarak non-geminal izomer oluşmaktadır. Halkada gerginlik olmaması nedeniyle de oluşum entalpisinin değeri düşüktür. $N_4P_4Cl_8$ 'in yüksek reaktivitesi hacimli ligandlar olması

durumunda da ortaya çıkmaktadır. Örnek olarak, trimerin dibenzilamin ile olan reaksiyonları için sert koşullar gerekirken ve bu şartlarda bile disüstitüe ürün elde edilirken, tetramerin aynı ligand ile olan tepkimeleri daha kolay gerçekleşmiş ve yapıdaki dört klor atomunun süstitüsyon reaksiyonu ile tetrasüstitüe türev elde edilmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

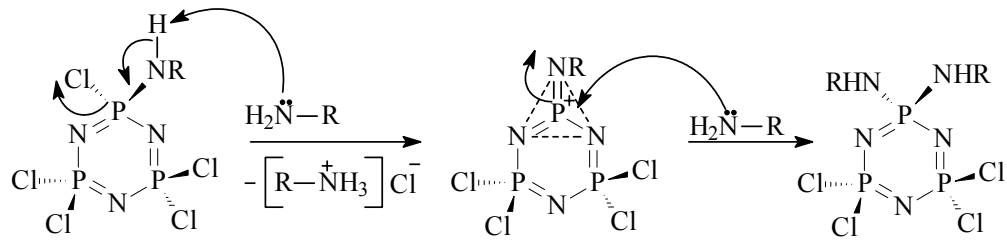
(a) S_N^2 mekanizması



(b) S_N^1 mekanizması



(c) S_N^1 (CB) mekanizması

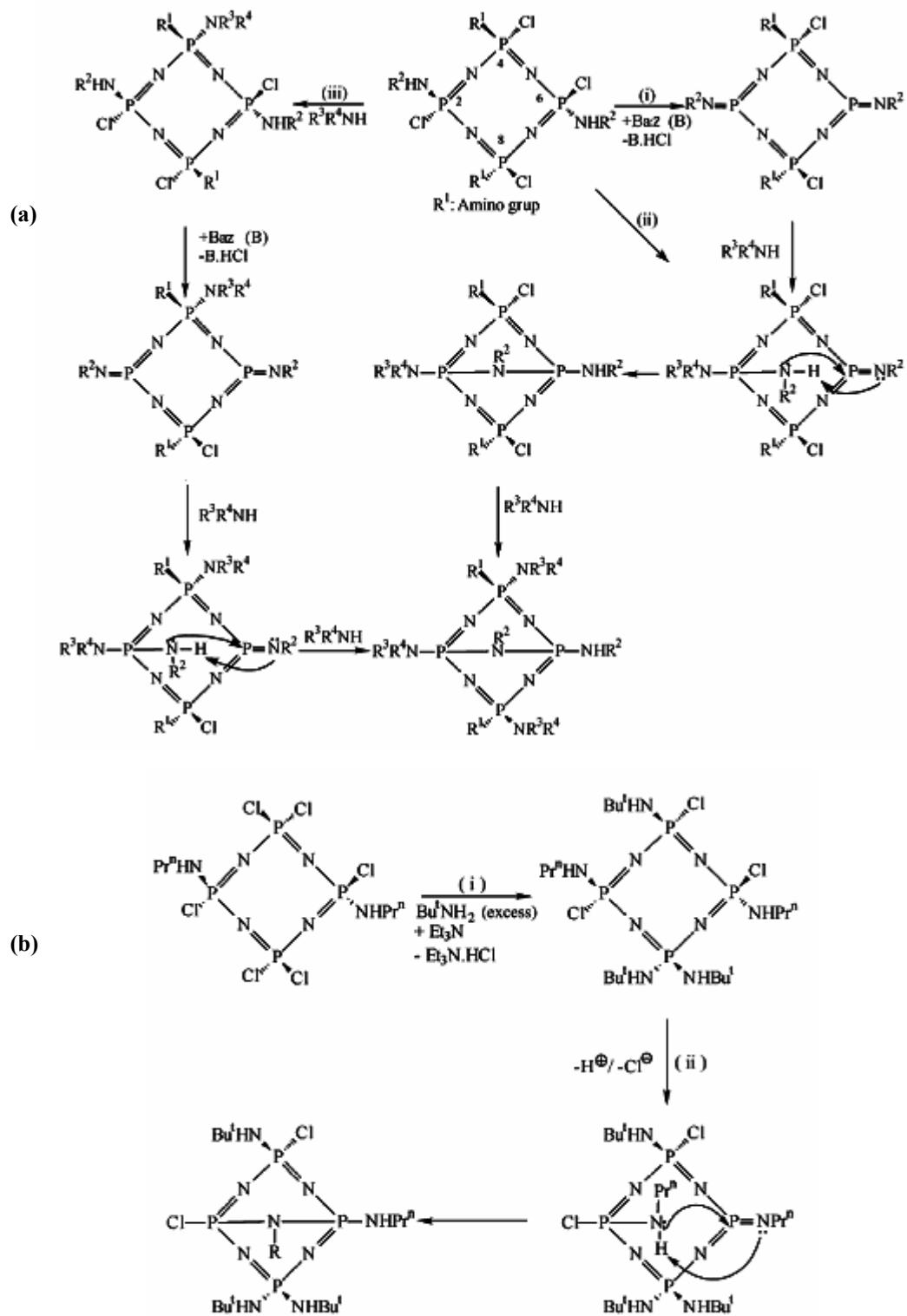


Şekil 2.37 Klorosiklofosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarının mekanistik şeması

$N_4P_4Cl_8$ 'in veya 2-*trans*-6-bis(amino)siklotetrafosfazen türevinin primer veya sekonder aminlerle etkileşmesi sonucunda bisiklik fosfazen bileşiklerinin oluştuğu bilinmektedir (Krishnamurthy vd. 1979, Contractor vd. 1987, Işıklan vd. 2003). Bu ilk olarak, 2-*trans*-6- $N_4P_4Cl_6(NHET)_2$ bileşiğinin aminoliz reaksiyonunda gözlenmiştir. 2-*trans*-6

bileşiminin dimetilamin ile dietileter içerisindeki reaksiyonundan ana ürün olarak 2-*trans*-6-N₄P₄Cl₆(NMe₂)₆(NH₂)₂ türevi sentezlenmiştir. Fakat tepkime kloroformda gerçekleştirilirse, transannular köprülü bileşik [N₄P₄(NMe₂)₅(NH₂)(NEt)] elde edilmiştir. Kullanılan aminin elektron salma karakteri ne kadar fazla ise, bisiklofosfazen oluşumunun da o kadar fazla olduğu belirlenmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

Bisiklofosfazenlerin oluşum mekanizması ile ilgili literatürde iki farklı görüş vardır. İlk görüşe göre, (Krishnamurthy vd. 1979, 1985, 1989) bisiklik fosfazenlerin dördüncü klor atomunun da yer değiştirmesinden sonra "proton yakalama/klor ayrılması" mekanizmasını takip eden 'trans-annuler nükleofilik süstitüsyon' mekanizması üzerinden (Şekil 2.38.a) yürüdüğü belirtilmiştir. Bu mekanizmaya göre transannular nükleofilik etki, klor atomları ile aminin yer değişimi olduktan sonra veya aynı zamanda olduğu belirlenmiştir. Krishnamurthy (1989), bisiklofosfazen türevinin veriminin Prⁿ >Et>Me sırasında artmasında, bu mekanizmanın geçerli olduğunu belirtmiştir. Bu sıraya göre alkil grubunun elektron salma özelliği artmaktadır. Alkil grubunun elektron salma karakteri proton koparma basamağında önemli rol oynar. Bisiklik fosfazenlerin oluşumu için önerilen ikinci mekanizmaya göre (Contractor vd. 1987) köprü oluşumu için nükleofilik etkinin dördüncü klor atomu değil, beşinci klor atomunun değişiminden sonra gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 2.38.b).

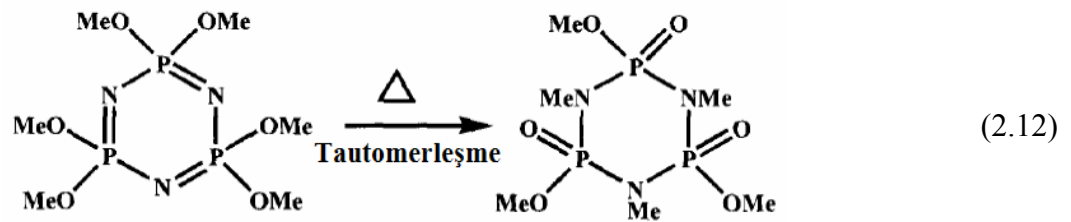


Şekil 2.38 Bitişik halkalı (bisiklik) ürünlerin oluşumu

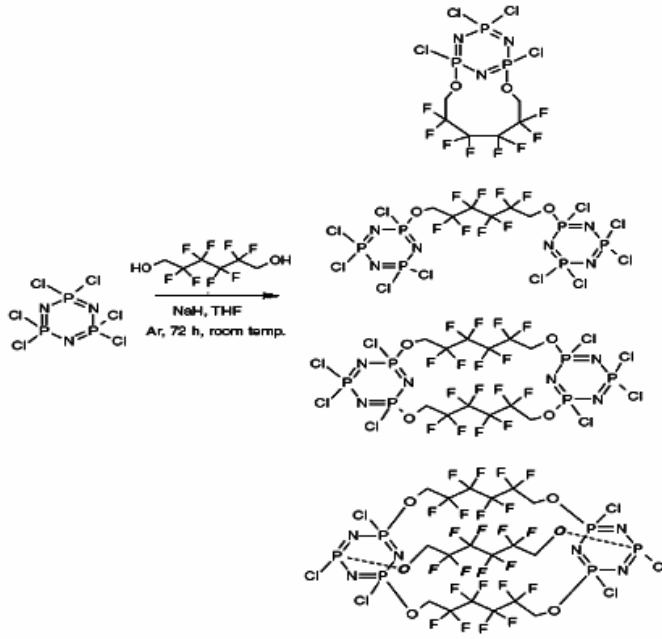
$N_3P_3Cl_6$ ve $N_4P_4Cl_8$ ile Hidroksi Bileşiklerinin Reaksiyonları

Alkoksi- ve ariloksi-süstitüe siklofosfazenler, halkanın fosfor atomuna OR gruplarının bağlı olduğu türevlerdir (Allcock 1972). Klorosiklofosfazenlerin fenol ve alkollerin sodyum tuzu ile olan reaksiyonlarından genellikle tamamen süstitüe türevler elde edilmiştir. Ayrıca ligand olarak bazı alkoksitler ve arilositlerle de çalışılmıştır. Aminoliz reaksiyonlarının aksine alkoksitler ve ariloksitlerin tepkimeleri ile ilgili kinetik araştırmalar çok azdır. $N_3P_3Cl_6$ 'nın bu gruplar ile tepkime mekanizmalarının non-geminal mekanizma üzerinden yürüdüğü belirlenmişse de, 2,6-diklorofenoksit gibi bazı ariloksitlerle geminal izomerinin oluştuğu reaksiyonlar da bilinmektedir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

Alkoksi siklofosfazenler bazı termal reaksiyonlar ile yapı değişikliklerine uğramaktadırlar. Buna örnek olarak, $[NP(OMe)_2]_n$ ($n=3-6$) bileşiğinden sıcaklık ve vakum etkisiyle tautomerleşme ile siklofosfazonların sentezi verilebilir. Burada halkadaki her bir fosfor atomundaki bir alkil grubu (P-O-R) halka azotuna bağlanmaktadır (Reaksiyon 2.12). Bu tepkimedeki yürütücü güç termodinamik olarak kararlı P=O bağının oluşumudur. Floroalkoksi ve ariloksi siklofosfazenler ile bu reaksiyonların gerçekleşmemesi de önemli bir noktadır (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



Ayrıca, trimerin 1,2-etan, 1,3-propan ve 1,4 –butandiollerle reaksiyonlarından ana ürün olarak *spiro*-izomerin oluştuğu, düz zincirli, *bino*- ve *ansa*-izomerlerin verimlerinin ise çok düşük olduğu bilinmektedir (Alkubaisi vd. 1989). Daha uzun zincirli bir ligand olan tetraetilenglikol olması durumunda ise, ana ürün olarak *cis-ansa* bileşiği elde edilmiştir (Brandt vd. 1995).



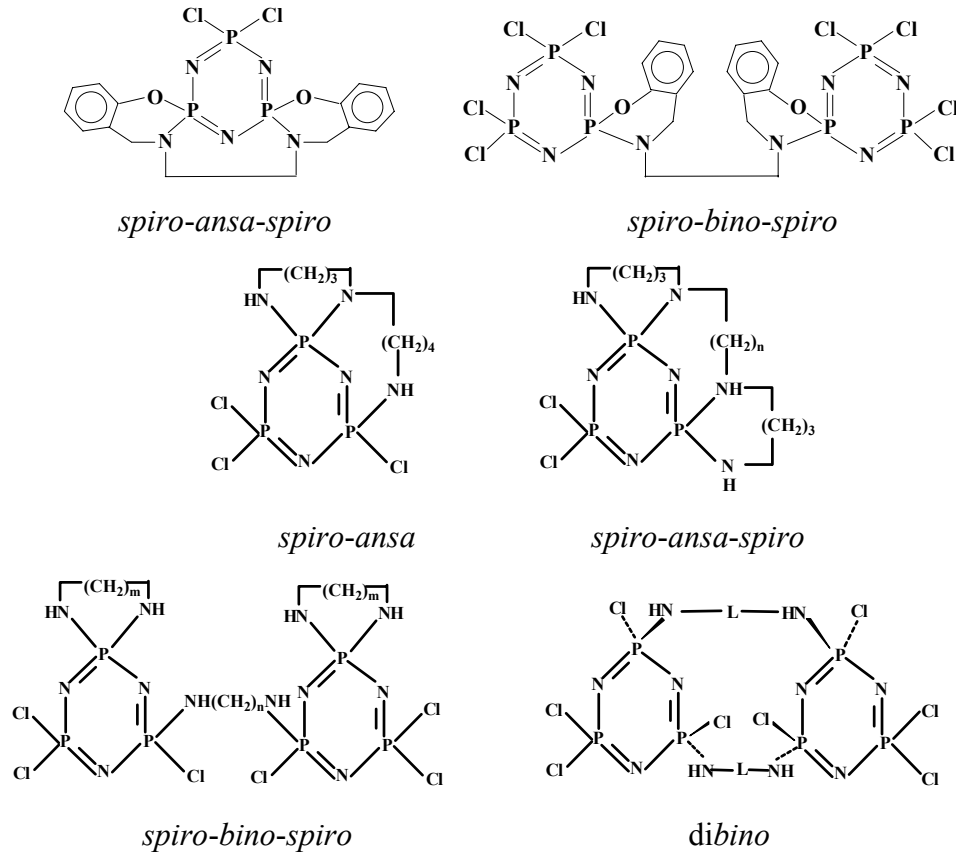
(2.13)

2006 yılındaki bir çalışmada, 1,4-butandiol'den daha uzun fakat tetraetilenglikolden daha kısa zincirli olan diollerle trimerin reaksiyonları incelenmiştir (Bešli vd. 2006b). Bu çalışmada, trimerin sodyum(2,2,3,3-tetraflorobutan-1,4-diol) ile THF ortamında etkileştirilmesinden altı adet izomer (*mono-spiro*, *mono-ansa*, *bis-spiro*, *spiro-ansa*, *ansa-ansa* ve *trispino*) izole edilmiştir ve bu ürünlerin verimleri $\text{spiro} > \text{ansa} > \text{dispiro} > \text{spiro-ansa} > \text{ansa-ansa}$ sırasında azalmaktadır. Ürün oluşumunda halka büyüklüğünün etkisini belirlemek amacıyla, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile sodyum(2,2,3,3,4,4-hekzafloropentanol-1,5-diol) ve sodyum(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafloroheksanol-1,6-diol) ligandlarının reaksiyonları da araştırılmıştır (Bešli vd. 2007a, 2009). Pentandiol bileşiği ile beş izomer (*mono-spiro*, *mono-ansa*, *bis-spiro*, *spiro-ansa* ve *trispino*) elde edilmiştir ve bu izomerlerin verimleri $\text{ansa} > \text{spiro} > \text{dispiro} > \text{spiro-ansa} > \text{trispino}$ şeklinde değişmektedir. Bu iki ligand ile olan tepkimelerden alınan sonuçlar incelendiğinde, göze çarpan ilk nokta *mono-spiro* ve *mono-ansa* izomerlerin verimlerindeki farklılıktır. Sonuç olarak, hekzafloropentandiol ile oluşan 10-üyeli ansa halka, tetraflorobutandiol ile oluşan 9-üyeli ansa halkadan daha karardır ve izomer oluşumunda halka büyüklüğünün önemli etkisi vardır (Bešli vd. 2007a). Hekzandiol ligandı ile trimerin etkileştirilmesinden ise, beş izomer [*mono-ansa*, *mono-bino*, *dibino* (*cis*- ve *trans*-izomerleri) ve *tribino*] elde edilmiştir ve bu izomerlerin verimleri $\text{mono-bino} > \text{mono-ansa} > \text{dibino-trans} > \text{dibino-cis} > \text{tribino}$ şeklinde azalmaktadır (Reaksiyon 2.13). Ürünlerin verimleri incelendiğinde, florlu

diollerin zincir uzunluğu arttıkça mono-*spiro* izomerin veriminin azaldığı, mono-*ansa* izomerin veriminin ise arttığı ve hekzandiол ligandı ile ana ürün olarak köprülü bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir (Beşli vd. 2009).

Klorosiklofosfazenlerin Difonksiyonel Ligandlar ile Reaksiyonları

Trimerin diaminler (Asmafiliz vd. 2007, 2008, Özgüç vd. 2005), dioller (Beşli vd. 2009, Bhuvan Kumar ve Kumara Swamy 2008), aminoalkoller (Coles vd. 2004a, Beşli vd. 2007b) ve aminopodandlar (Bilge vd. 2006) gibi nükleofillerle olan reaksiyonları ile *spiro*-, *ansa*-, *bino*-, *spiro-ansa-spiro* ve/veya *spiro-bino-spiro* türü fosfazen bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 2.39). Uzun zincirli poliaminler ve polioller gibi nükleofil merkezleri birbirlerinden uzak olan gruplar ile heksaklorosiklotrifosfazenin etkileştirilmesi sonucunda farklı bazı yapılar da gözlenmiştir (Şekil 2.39) (Allen 1994).

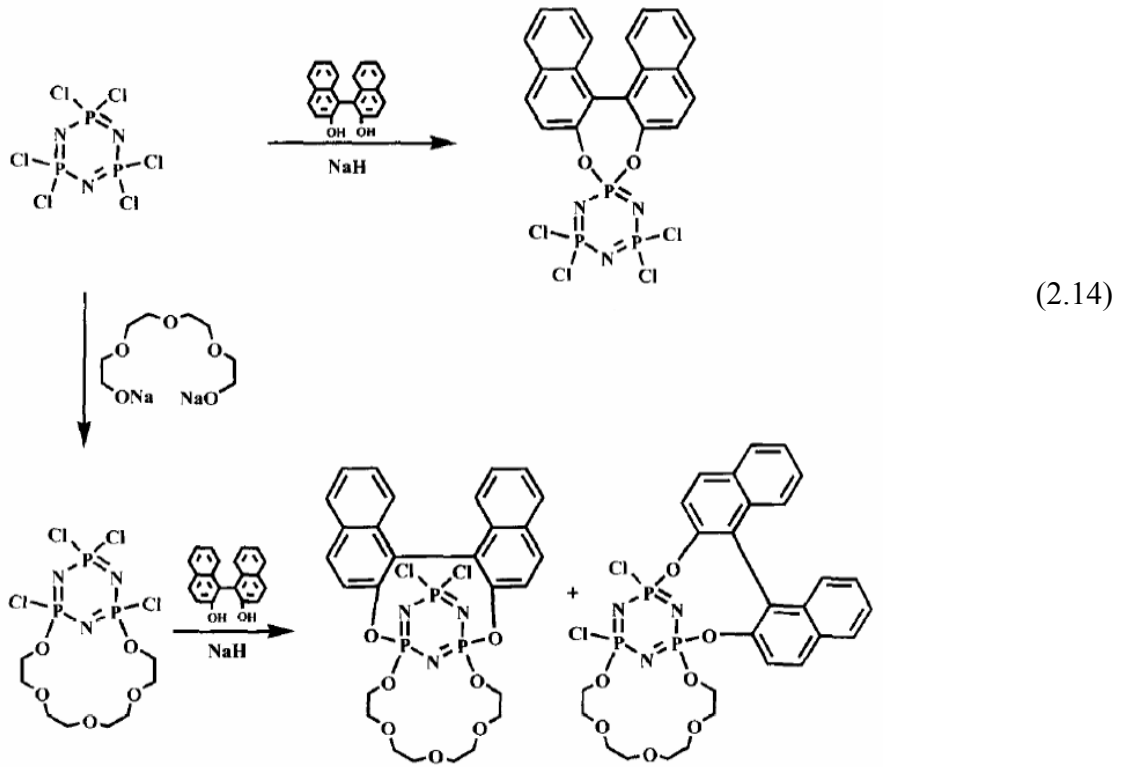


Şekil 2.39 Trimerin bazı ligandlarla oluşturdukları bileşik türleri

Klorosiklofosfazenlerin primer diaminlerle etkileştirilmesinden spiro izomer, sekonder alifatik diaminler ve aminoalkoller ile tepkimelerinden de yine spiro türev elde edilmiştir. Ayrıca, alifatik dioller ile genellikle spiro izomer elde edilmiştir. Tetra ve pentaetilen glikol gibi eteroksi diollerin sodyum tuzları ile olan reaksiyonlardan spiro ve ansa bileşikler oluşmaktadır ve bunlar kolon kromatografisi ile ayrılabilir. 1,3-propandiol kullanıldığında ise spiro-ansa türev elde edilmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002). N-metiletanolamin ve N-alkil(or aril)-*o*-hidroksibenzilaminler (Işıklan vd. 2010) gibi simetrik olmayan iki dişli ligandlarla oluşan di ve trispiro türevlerin ayrıca *cis*- ve *trans*-izomerleri de vardır.

$N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin bis-naftol ile etkileştirilmesinden normalde spiro türev oluşmaktadır. Brandt ve grubunun bir çalışmasında, taç-eter süstitüe siklofosfazenin bis-naftol ile olan reaksiyonları sonucunda difonksiyonel ligandın halkaya non-geminal olarak bağlandığı ve spiro izomerin oluşmadığı belirlenmiştir (Reaksiyon 2.14). Taç-eter grubunun Na^+ iyonu ile kompleksleşmesi ansa izomerin oluşması yönünde etkili olmuştur. Reaksiyon sonunda iki farklı ansa bileşiği elde edilmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002). Aynı bileşik düşük sıcaklıklarda alifatik diaminlerle etkileştirildiğinde ise ansa-ansa, mono-bino veya bis-bino gibi farklı yapılar oluştuğu bulunmuştur (Brandt vd. 1997).

Tetramerin difonksiyonlu gruplarla olan reaksiyonlarında oluşabilecek ürün sayısının fazla olması ve ürünlerin kararsızlığı nedeniyle az sayıda çalışmalar yapılmıştır (Kumaraswamy vd. 1999, Işıklan vd. 2003).

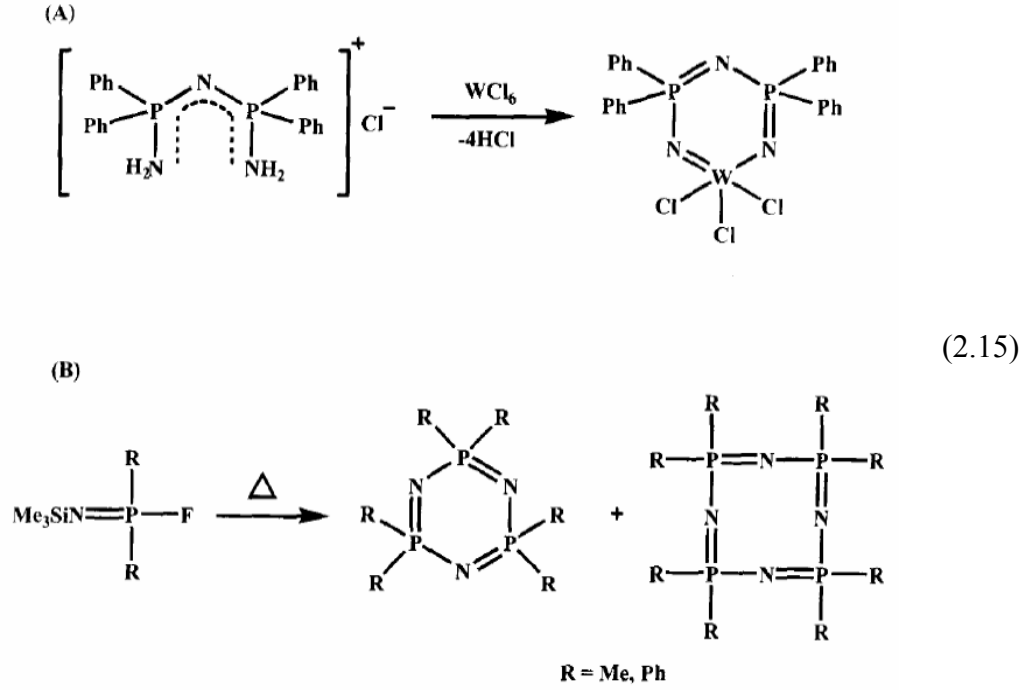


P-C Bağı İçeren Siklofosfazenler

Fosfor-karbon bağı bulunduran siklofosfazenlerin sentezine yönelik bilinen beş yöntem vardır:

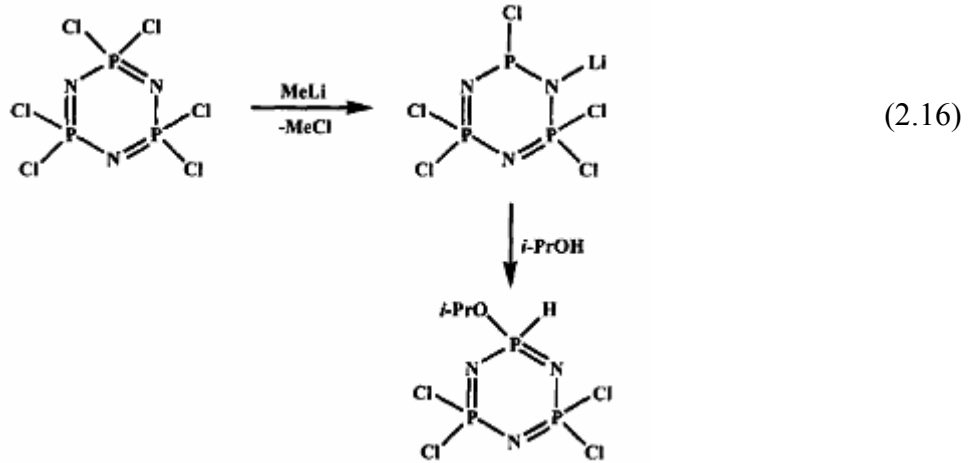
- (i) İki reaktif arasındaki kondenzasyon reaksiyonları ile doğrudan sentez metodu: Alkil veya aril sübstitüe siklofosfazenlerin sentezinde düz zincirli yapıların halkalaşma reaksiyonları çok kullanılan bir yöntemdir. Bu metoda en çok kullanılan Ph_2PCl_3 ve amonyaktan elde edilen Bezman tuzudur, $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2)\text{NP}(\text{NH}_2)\text{Ph}_2]^+\text{Cl}^-$. N-P-N-P-N birimlerini oluşturan bu bileşik uygun reaktiflerle altı veya daha fazla üyeli halka oluşturur. Bezman tuzu yönteminin kullanıldığı en önemli uygulama, metallosiklofosfazenlerin sentezidir (Reaksiyon 2.15.A). Ayrıca, N-(silil)P-(halojeno) fosforaninlerden Me_3SiX ($\text{X} = \text{Br}, \text{F}$) grubunun ayrılması ve ardından meydana gelen kondenzasyon reaksiyonu sonucunda tamamen alkil veya aril sübstitüe siklofosfazenler elde edilmiştir. Fakat fosfor atomundaki ayrılan grubun halojen değil trifloroetoksi

olması durumunda ise termoliz reaksiyonu ile düz zincirli polifosfazen sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.15.B) (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



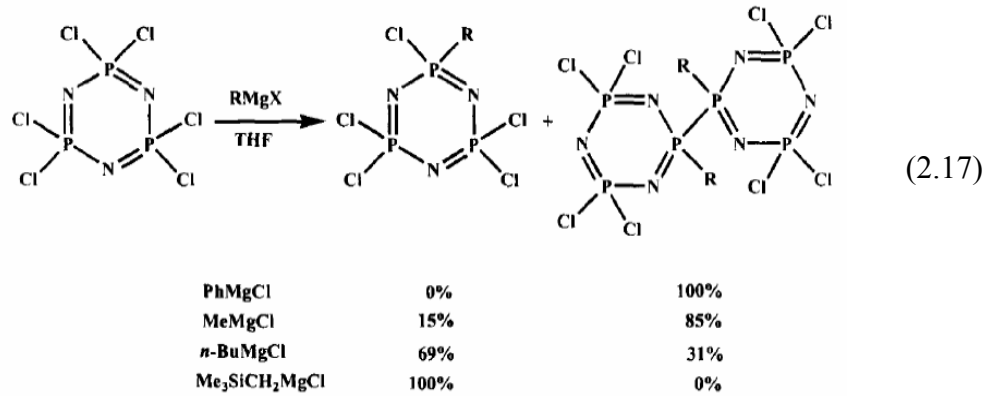
- (ii) Friedel-Crafts reaksiyonları: $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın benzen ve aliminyum klorür ile olan Friedel-Crafts reaksiyonları ile ana ürün olarak geminal süstitüe türevler ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$) elde edilirken, heksakis-süstitüe türevin ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_6$) veriminin çok düşük olduğu bulunmuştur. Trimer ile olan Friedel-Crafts reaksiyonlarının aksine tetramer ile bu tepkimeler çok karmaşıktır. Bu reaksiyonlardaki anahtar basamak aliminyum klorür varlığında $\equiv\text{P}(\text{R})(\text{Cl})$ grubundaki P-Cl bağının iyonlaşmasıdır. Bu iyonlaşma ile üç-koordinasyonlu fosfor atomu içeren türler oluşmuş ve aren bileşikleriyle gerçekleşen elektrofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucunda aril süstitüe siklofosfazenler elde edilmiştir. $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$ bileşiğindeki güçlü P-F bağlarından dolayı iyonlaşma olmaz ve dolayısıyla bu bileşik ile Friedel-Crafts reaksiyonu gerçekleşmez (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).

- (iii) Halojenosiklofosfazenlerin organolityum reaktifleri ile reaksiyonları: Klorosiklofosfazenlerin organometalik reaktiflerle reaksiyonları siklofosfazen halkasının büyüklüğü, organometalik reaktifin yapısı, reaksiyon koşulları (kullanılan çözücünün türü, tepkime sıcaklığı...vb) gibi birçok faktöre bağlıdır. Florosiklofosfazenlerin organolityum reaktiflerle reaksiyonları kloro türevlere göre daha çok incelenmiştir. Kloro türevlerin RLi türü reaktiflerle etkileştirilmesi sonucunda istenilen süstitüe siklofosfazen bileşiğinden çok halka açılması ile oluşmuş ürünler gözlenmiştir. Örnek olarak, metil lityum veya fenil lityumun $N_3P_3Cl_6$ ile etkileştirilmesi sonucunda çok düşük verimde organosiklofosfazen bileşiği sentezlenmiştir. Bu reaksiyonlarda fosfazen halkasının açılmasının muhtemel nedeni, metal-halojen değişim reaksiyonu ile bir ara ürünün meydana geldiği bu tepkimelerde LiCl yerine RCl grubunun ayrılmasının daha kolay olmasıdır. Trimer bileşiğinin metil lityum ile $-20^\circ C$ 'daki THF ortamındaki kontrollü reaksiyonunu takiben izopropanol ile hidridosiklofosfazen türevi elde edilmiştir (Reaksiyon 2.16). Bu tepkime metal-halojen süstitüsyonunun olduğunu kanıtlamaktadır (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



- (iv) Grignard reaktifleri ile halojenosiklofosfazenlerin reaksiyonları: $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin fenilmagnezyumbromür ile dietileter ortamındaki reaksiyonlarından $N_3P_3Ph_6$ türevinin yanında düz zincirli bileşik de $[Ph_2P=$

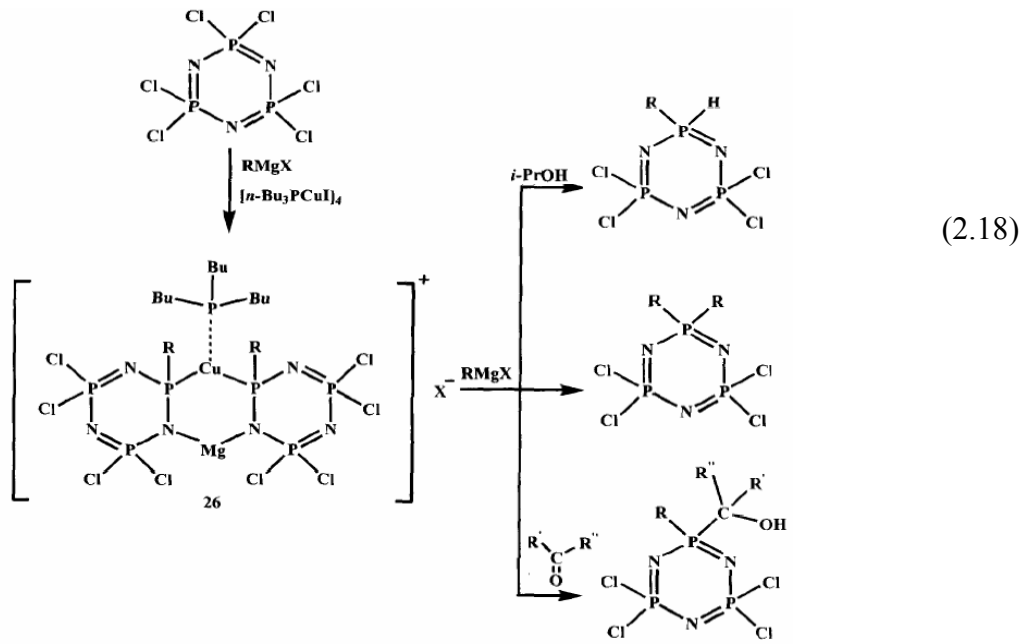
$\text{NPPh}_2 = \text{NH.HX}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ or Br) oluşmuştur. Ayrıca, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın difenilmagnezyumbromür ile eterde etkileştirilmesinden ürün karışımı elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda çözücü olarak THF kullanıldığında ise oluşan ürünlerin verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu tepkimelerde birçok alkil ve aril Grignard reaktifleri kullanılmıştır ve reaksiyonlar sonucunda iki ürünün olduğu belirlenmiştir. İlk ürün mono-süstitüe, ikincisi ise P-P bağının olduğu bisiklofosfazen bileşikleridir. Ürünlerin verimleri R grubuna bağlı olarak değişmiştir (Reaksiyon 2.17). Kullanılan reaktifin yapısında fenil grubunun veya daha az sterik engelli alkil grubunun olması durumunda yüksek verimli bisiklofosfazen türevleri sentezlenmiştir. Hacimli alkil grupları olması durumunda ise, mono-süstitüe türevlerin verimlerinin arttığı gözlenmiştir. $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ 'in Grignard reaktifleri ile reaksiyonları daha karmaşıktır. Fenilmagnezyumbromür ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda süstitüe siklofosfazen bileşikleri yanında halka açılması ile oluşmuş ürünlerin de olduğu belirlenmiştir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



(v) Grignard ve organobakır (I) reaktiflerinin birlikte kullanıldıkları reaksiyonlar:

$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ bileşiğinin Grignard reaksiyonunun farklı bir çeşidi ortama ayrıca organobakır bileşiğinin $[(n\text{-Bu}_3\text{PCuI})_4]$ eklendiği tepkimelerdir. Bu reaksiyonlar ile ana ürün olarak geminal süstitüe türevler elde edilmiştir. Bu tepkimelerin mekanizmaları incelenmiştir ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile Grignard reaktifinin bakır bileşiği varlığında bimetalik kompleks oluşturduğu belirlenmiştir. Bimetalik komplekste

magnezyum azot atomlarına, Cu(I) ise fosfor(III) atomlarına bağlanmıştır. Ortama i-propanol ilave edildiğinde hidridosiklofosfazen elde edilmiştir. Grignard reaktifleri eklendiğinde ise geminal süstitüe türev, aldehit veya keton kullanıldığında da geminal alkil süstitüe bileşik olduğu belirlenmiştir (Reaksiyon 2.18). Alkil Grignard reaktifleri ile olan reaksiyonlardan aril reaktifleri ile olandan daha iyi sonuç alınmıştır (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002).



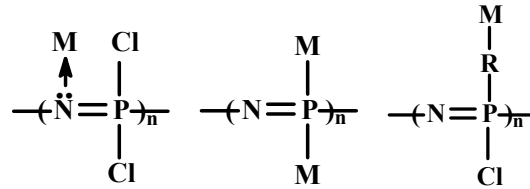
Son üç yöntem P-H bağının olduğu hidridosiklofosfazenlerin sentezinde kullanılan metotlardandır.

Siklofosfazen ligandları ve koordinasyon bileşikleri

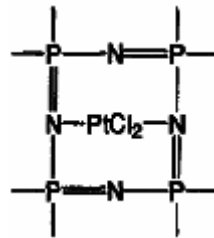
Kararlı, sağlam iskelet yapısı ve yüksek reaktivitesi nedeniyle klorosiklofosfazenler çok dişli koordinasyon ligandları olarak kullanılabilir. P-Cl bağları kolaylıkla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları vermektedir, bu nedenle son zamanlarda çeşitli koordinasyon ligandları ve bunların metal kompleksleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler birinci sıra geçiş metalinden lantanitlere kadar değişen birçok metal iyonunu

içermektedir. Siklofosfazen ligandlarının kompleksleşme eğilimleri halkadaki grupların türüne, sayısına ve pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Chandrasekhar vd. 2007). Ayrıca, halka büyüklüğünün kompleksleşme kabiliyetini önemli ölçüde artırdığı belirlenmiştir. Metaller siklofosfazen halkasına üç farklı şekilde bağlanmaktadır. Bunlardan ilki metalin azot atomundaki eşleşmemiş elektronları kullanması (Allen vd. 1977, O'Brien vd. 1979) ikincisi metalin fosfor atomuna kovalent bağ ile bağlanması (Cho vd. 1999) ve üçüncüsü ise fosfor atomuna yan grup olarak bağlanan ligandın fonksiyonlu grubuna metalin bağlanması (Bertani vd. 1989) şeklindedir (Şekil 2.40) (Chandrasekhar vd. 2007).

$N_4P_4Me_8$ bileşiği polar çözücünde platin veya kobalt halojenürleri ile diprotonlanmış kompleks verirken, $N_4P_4(NHMe)_8.PtCl_2$ kompleksindeki birbirlerine karşı olarak duran halka içi iki azot atomu koordinasyona katılmışlardır ve *cis* pozisyonunda platine bağlanmışlardır (Şekil 2.41). Sübstitüe pentamer, hekzamer ve oktamer gibi büyük halkalı bileşikler de ligand olarak birinci sıra geçiş metal iyonları ile ilgi çekici kompleksler oluşturmuştur (Chandrasekhar vd. 2007).

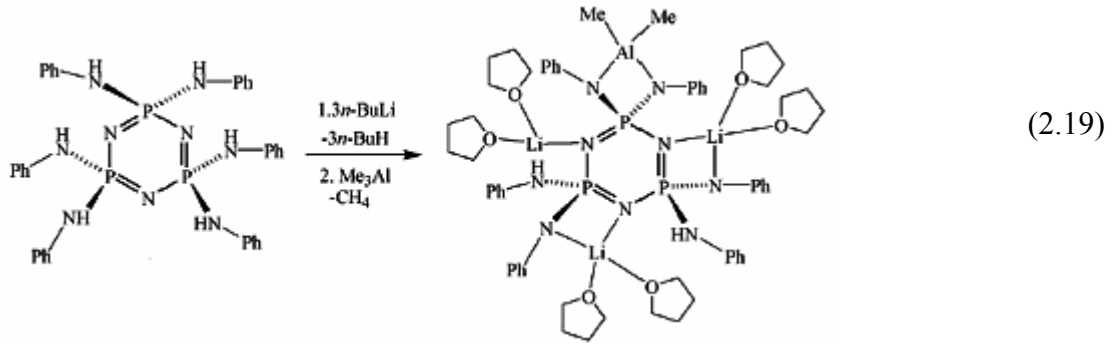


Şekil 2.40 Metallerin siklofosfazen halkasına bağlanma şekilleri



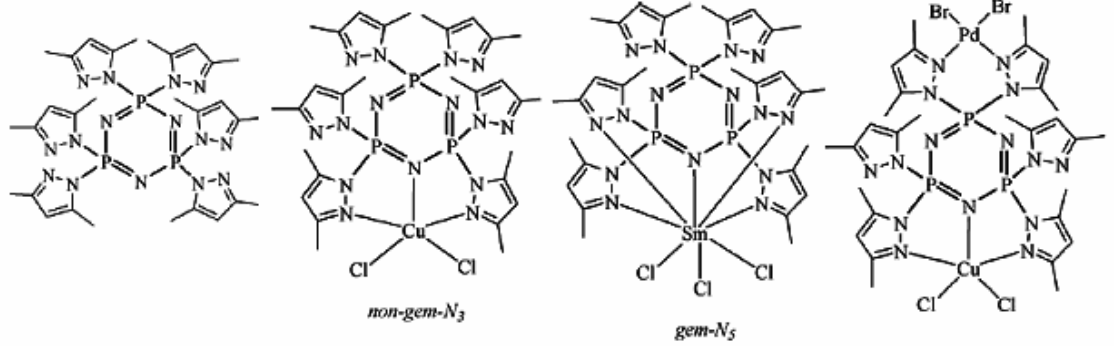
Şekil 2.41 Tetramerin koordinasyon bileşiği

Siklofosfazen halkasındaki fosfor atomuna yan grup olarak bağlanan ligandın fonksiyonlu grubuna metalin bağlanması ile birçok koordinasyon bileşiği elde edilmiştir. Fosfor atomuna yan grup olarak bağlanan pirazol, hidrazit, hidroksipiridin, piridilamin ve amin bileşikleri etkili ve kolay kompleksleşme reaksiyonları verebilmektedir. $[\text{NP}(\text{NHR}_2)]_n$ ve $[\text{NP}(\text{NR}_2)]_n$ türündeki aminosiklofosfazenler kompleksleşme özelliklerinin araştırıldığı ilk siklofosfazen ligandlarıdır. Organoaminosiklofosfazenlerin *n*-BuLi gibi güçlü bazlarla protonları kolaylıkla koparılabilir ve son zamanlarda aminofosfazenlerin deprotonlanma reaksiyonları ile multi-anyonik fosfazenatlar $\{[\text{N}_3\text{P}_3(\text{NR})_6]^{6-}[\text{Li}^+]_6$ (R=sikloheksil) ve $\{[\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHR})_3(\text{NR})_3]^{3-}[\text{Li}^+]_3$ (R=sikloheksil ve fenil)} elde edilmiştir. Ayrıca, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPh})_6$ türevinin ilk olarak *n*-BuLi ile deprotonlanma reaksiyonları sonucunda *cis*-non-gem- $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHR})_3(\text{NR})_3][\text{Li}(\text{THF})_2]_3$ bileşiği, daha sonra Me_3Al ile etkileştirilmesinden de farklı metal iyonlarının yapıda bulunduğu $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPh})_2(\text{NPh})_4][\text{Li}(\text{THF})_2]_3[\text{AlMe}_2]$ kompleks sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.20) (Chandrasekhar vd. 2007).

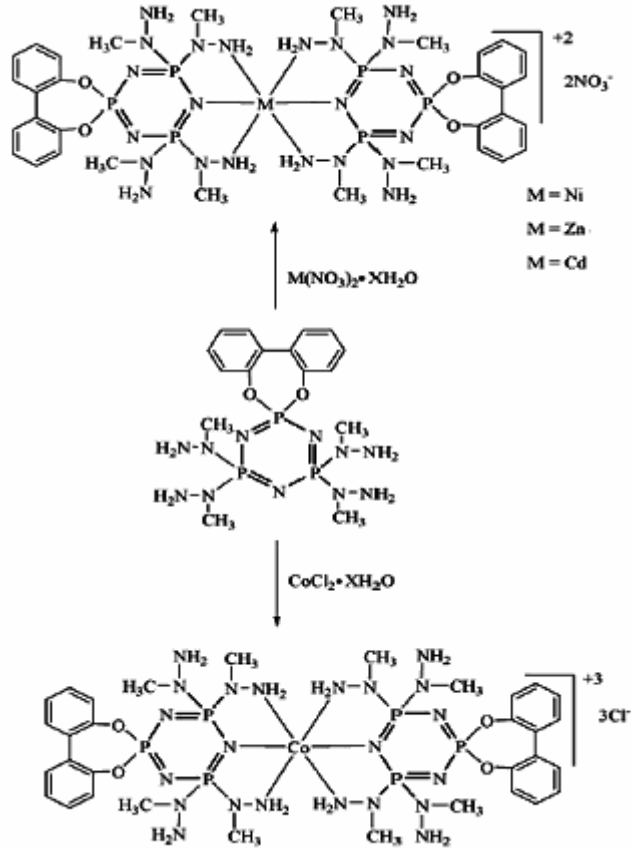


$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın 3,5-dimetilpirazol ile trietilamin varlığındaki reaksiyonlarından tamamen sübstitüe türev elde edilmiştir ve bu bileşiğin farklı metallerle oluşturduğu koordinasyon bileşikler şekil 2.42'de verilmiştir. Bu komplekslerde siklofosfazendeki halka azot atomu ile birlikte pirazoil gruplarındaki azot atomları da kompleksleşmeye katılmıştır (Chandrasekhar vd. 2007). Ayrıca, siklofosfazen hidrazitlerindeki NH_2 grupları da metal iyonlarına bağlanmıştır. Örnek olarak, monospirofosfazenden elde edilen tetrahidrazit türevinin Co(II) , Ni(II) , Zn(II) ve Cd(II) iyonları ile oluşturdukları metal

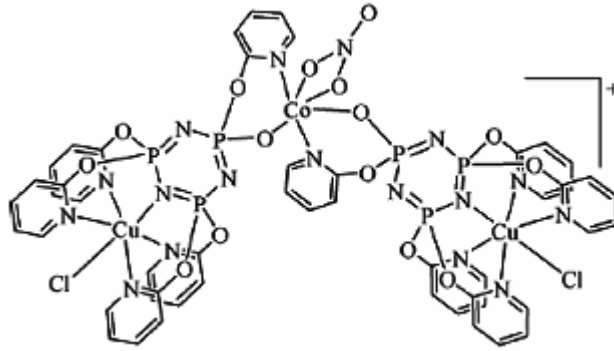
komplekslerinde iki siklofosfazen halkası bir metal iyonu ile birbirlerine bağlanmışlardır (Reaksiyon 2.20) (Chandrasekhar vd. 2007).



Şekil 2.42 N₃P₃Cl₆ bileşiğinin metal kompleksleri

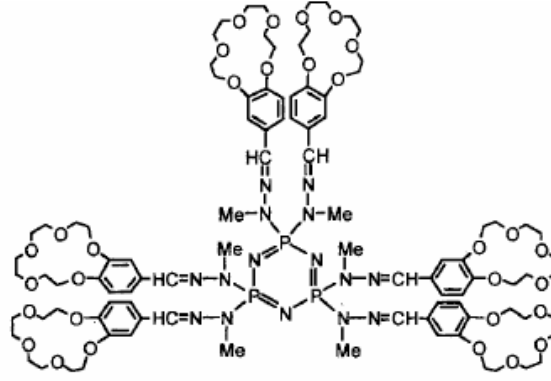


Piridiloksisiklofosfazenler, siklofosfazen halkasındaki fosfor atomuna piridin ligandının oksijen üzerinden bağı olduğu yapılardır. Bu bileşikler klorosiklofosfazenlerin hidroksipiridinlerle K_2CO_3 varlığındaki reaksiyonlarından elde edilmiştir. Daha sonra, bu piridiloksifosfazen ligandlarının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.43). Piridiloksifosfazen bileşiklerinin metallerle dinükleer, trinükleer, heterobimetalik koordinasyon bileşikleri olduğu gibi Ag(I) metalinin yapıda olduğu koordinasyon polimerleri de vardır. Ayrıca, fosfin gruplarının fosfazen halkasına bağı olarak bulunduğu yapılar da metal iyonları için ligand olarak kullanılmışlardır (Chandrasekhar vd. 2007).



Şekil 2.43 Piridiloksifosfazen ligandlarının Cu(II) ve Co(II) kompleksleri

Fosfor atomuna yan grup olarak bağlanan liganda metalin bağlandığı diğer bir örnek, metilhidrazon üzerinden benzo-15-crown-5'in trimere bağlandığı tamamen süstitüe fosfazen türevinin alkali metal katyonları (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) ile verdiği koordinasyon bileşikleridir (Şekil 2.44) (Mouveaux vd. 2001). Bu reaksiyonlarda metallerin pikrat tuzları kullanılmıştır. Lityum ve sodyum iyonları ile ML (1:1) kompleksleri ve çok az miktarda da ML_2 sandwich kompleksleri elde edilmiştir. Potasyum ve rubidyum olması durumunda, ML_2 sandwich türü komplekslerin veriminin daha fazla olduğu bulunmuştur. Hatta metallerin yüksek konsantrasyonlarında bile ana ürün olarak sandwich kompleksleri oluşmuştur. Metalin konsantrasyonu artırıldığında, ($M/L \approx 3$) bütün taç eter gruplarının boşluklarına üç adet metal iyonlarının yerleştiği yapı elde edilmiştir.



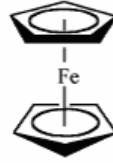
Şekil 2.44 Metilhidrazon üzerinden benzo-15-crown-5'in trimere bağlı olduğu yapı

2.8 Ferrosen

Geçiş metallerine bağlanan önemli ligandlardan birini, karbon-karbon çift bağı içeren olefinler oluşturmaktadır. İlk geçiş metali-etilen kompleksi 1827-yılında elde edilen Zeise's tuzudur, $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$. Zeise'nin sentezlediği bu tuz $K_2[PtCl_4]$ ile etilenin reaksiyonu sonucunda oluşmuştur. Nitekim bir geçiş metal atomunu içeren ilk organometalik bileşik olan $Na[PtCl_3(C_2H_4)]$ kompleksinde etilen molekülünün platin metaline bağlanması, basit bir metal-karbon bağından farklıdır. Kare düzlem yapıdaki $[PtCl_3(C_2H_4)]^+$ kompleks iyonunda etilen molekülü düzleme dik bir şekilde metale bağlıdır ve her iki karbon atomu platin atomu ile eşit derecede etkileşime girmiştir. Olefinlerin geçiş metallerine karbon-karbon çift bağı üzerinden bağlandığı, 1950-yılında bu tür bileşiklerin X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapılarının aydınlatılmasıyla anlaşılmıştır.

1951 yılında Pauson ve Miller, ferrosen denilen $Fe(C_5H_5)_2$ formülündeki bileşiği sentezlemişlerdir. Aynı zamanlarda Miller, Tebboth ve Tremanie iki siklopentadienil grubunu içeren demirin çözünür bir bileşiğini elde etmiştir. Bu birbirinden bağımsız iki çalışmanın ikisi de tesadüfidir. Bir tanesi, amonyak sentezinde kullanılan demir katalizöründen $300\text{ }^{\circ}C$ 'da siklopentadien ve azot karışımının geçirilmesi ile, diğeri ise siklopentadienil-magnezyum bromürün demir(III)klorür ile muamele edilmesiyle elde edilmiştir. Daha sonra ferrosenin yapısı X-ışınları difraksiyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Ferrosen, sandwich kompleksleri denilen organometalik bileşiklerin ilk örneğidir (Şekil 2.45). Bütün sandwich yapıdaki bileşiklerde aromatik halka bir geçiş metaline bağlanmıştır. Bu bağlanmada metalin halkadaki bütün karbon atomlarına uzaklığı yaklaşık aynıdır. Metal, her iki halkadaki karbon atomları ile etkileşime girer ve böylece son derece kararlı bileşikler oluşur. Sandwich bileşikleri genelde metalin bir tuzu veya karbonil bileşiğinin aromatik bileşik ile uzun süre kaynatılması sonucu oluşur. Genelde kararlı katı bileşiklerdir ve çok yaygın olarak kullanılırlar. Sandwich yapısını sonsuz kere yineleyerek uzun, çok katlı sandwich yapılar da elde etmek mümkündür (Kavaklı 2005).



Şekil 2.45 Ferrosenin açık yapısı

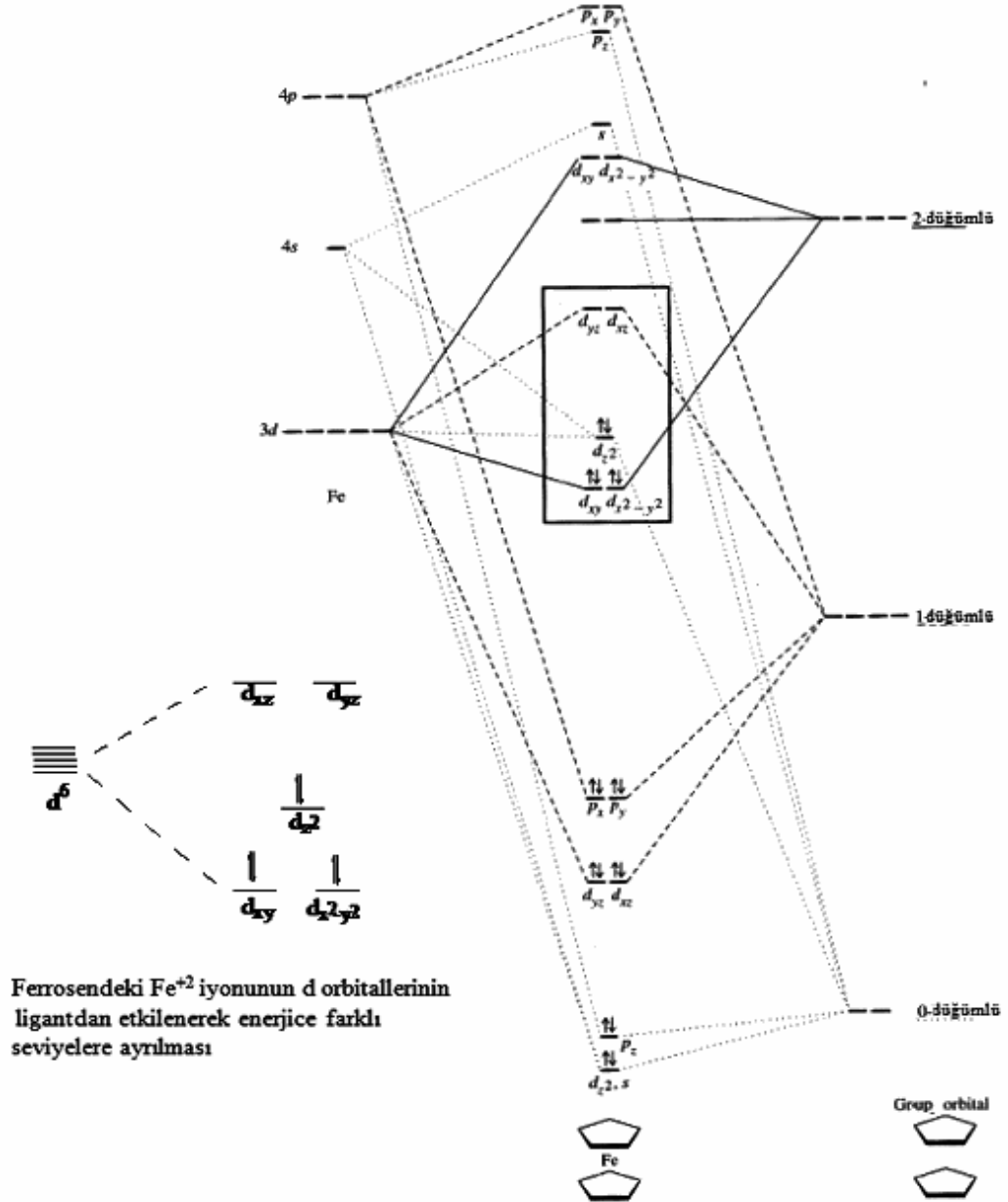
Bis(siklopentadienil)demir kompleksindeki demir atomu +2 yükseltgenme basamağındadır. Elektronların bir çifti her iki halka ile bağ oluşturmuştur ve bu bağ belli bir karbon atomu ile demir atomu arasında değildir. Demir ile halka arasında delokalize olmuş bir bağ şeklindedir. Bu bağa Wilkinson sandwich, diğerleri ise ferrosen bağı adını vermiştir. Ferrosen adı bis(siklopentadienil)demirin aromatikliğini vurgulamak için Woodward tarafından verilmiştir (Kavaklı 2005).

2.8.1 Ferrosenin genel özellikleri

Ferrosen yapısındaki siklopentadienil halkaları sayesinde aromatik bir bileşiktir, ayrıca kendisi Fe(II) iyonlarından aldığı elektron desteği ile benzen halkasına göre elektronca daha zengindir ve kolaylıkla aromatik katılma tepkimeleri verirler. Ferrosen bileşikleri genelde kırmızı veya turuncumsu bir renge sahiptir ve iğne şeklinde kristalleri vardır. Ferrosenin erime noktası 173-174 °C, kaynama noktası 249 °C'dır. Suda çözünmez, birçok organik çözücüde kolaylıkla çözünür (Kavaklı 2005).

2.8.2 Ferrosenin elektronik yapısı

Ferrosenin elektronik yapısı D_{5d} geometrisindedir ve d_{xy} , $d_{x^2-y^2}$ orbitalleri ve d_z^2 orbitallerinden oluşmuş metale ait 3 tane yüksek enerji düzeyinde dolu orbitaller içermektedir (Şekil 2.46) (Miessler ve Tarr 1999).

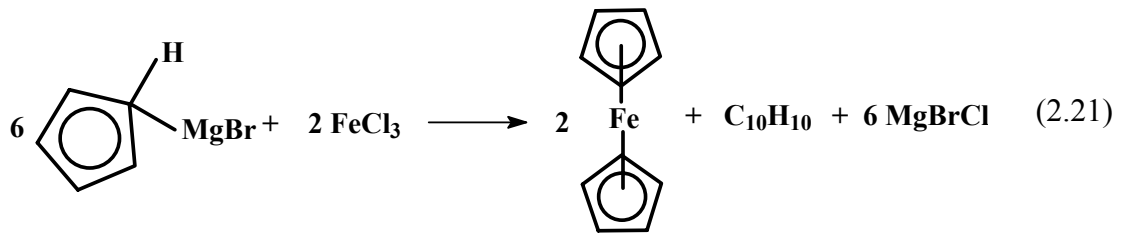


Şekil 2.46 Ferrosen bileşiğinin molekül orbitali enerji düzeyleri

2.8.3 Ferrosen bileşiğinin sentezi

Bis(siklopentadienil)demir (II) elde edilen ilk geçiş metali organometalik bileşiklerden birisidir ve iki η^5 -siklopentadienil (Cp) ligandına bağlı Fe^{2+} atomundan oluşmuştur. Ferrosen farklı birçok reaksiyon sonucunda elde edilebilmektedir. Bunların bazıları;

1.Siklopentadienil-magnezyum bromürün demir klorür ile reaksiyonu (Reaksiyon 2.21),



2.Demir metali ile siklopentadienin doğrudan termal reaksiyonu,

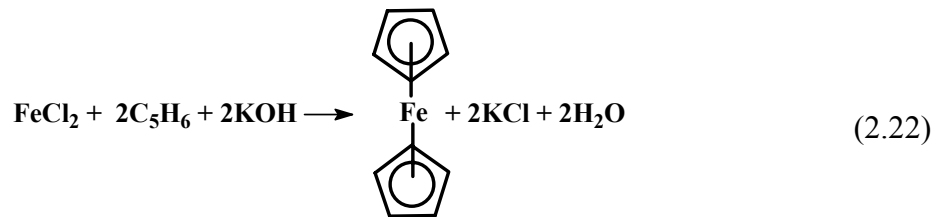
3.Demir karbonil ile siklopentadienin doğrudan etkileşmesi,

4.Demir oksit ile siklopentadienin krom oksit içinde etkileşmesi,

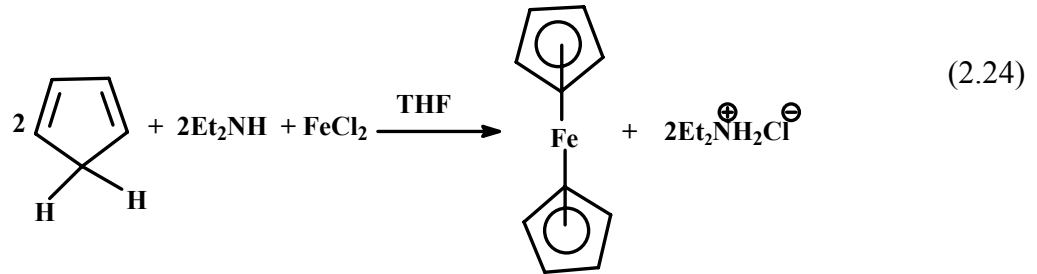
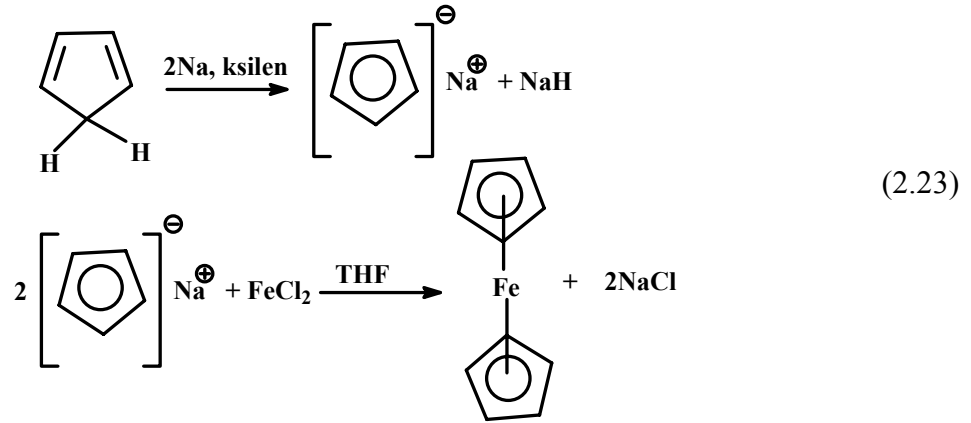
5.Sodyum siklopentadienin demir(II)klorür ile sıvı amonyak içerisindeki reaksiyonu,

6.Demir asetilaseton-dipiridin kompleksi ile siklopentadienin reaksiyonu,

7. Fe(II) klorür ile C_5H_6 arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmiştir (Reaksiyon 2.22).



Bunların dışında, ferrosen ayrıca metalik sodyum metodu yani Wilkinson sentezi (Reaksiyon 2.23) ve dietilamin metoduna (Reaksiyon 2.24) göre de elde edilmektedir.



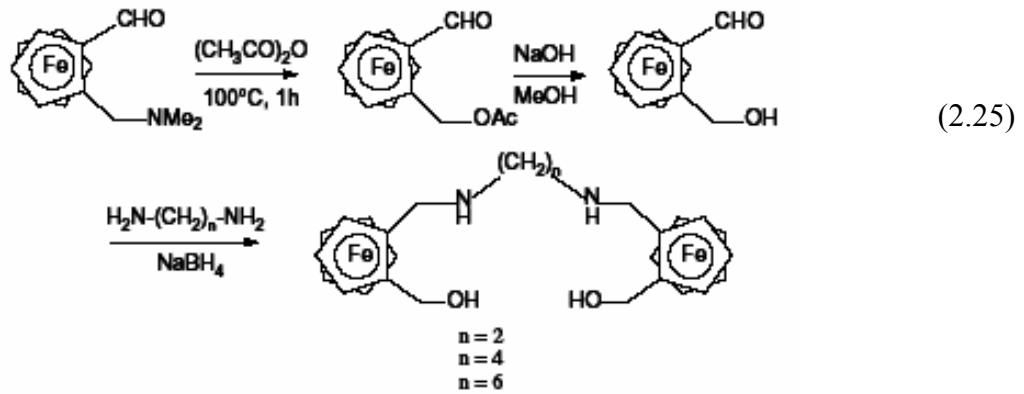
2.8.4 Ferrosenin kullanım alanları

Ferrosen bileşiklerinin hem organik hem de inorganik özelliklerinin olması, yüksek termal kararlılıkları, organik çözücülerde iyi çözünmeleri, kolay sentezlenmeleri, tersinir redoks özellikleri, demir merkezinden dolayı kimyasal ve elektrokimyasal olarak incelenebilmesi gibi özellikleri bakımından ferrosene olan ilgi artmıştır (Kavaklı 2005). Malzeme bilimi ile ilgili çalışmaların artması nedeniyle ferrosen komplekslerinin önemi de artmıştır. Ferrosen bileşikleri ilginç özellikte olan birçok yeni malzemenin sentezinde kullanılmıştır. Ferrosen içeren bileşikler homojen katalizörler, moleküler sensörler, moleküler magnetler, non-lineer optik malzemeler, likit kristaller ve biyosensörler olarak kullanılmıştır (Chandrasekhar vd. 2003, Kavaklı 2005).

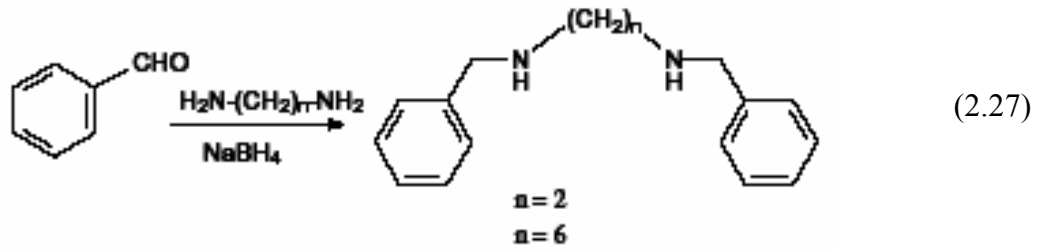
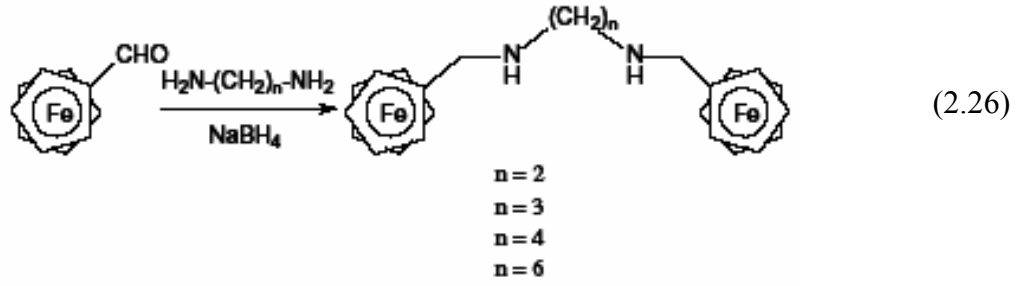
Ferrosen ve ferrosenyum tuzlarının antitümör aktivite göstermesinden sonra yapılarında ferrosen grubu ihtiva eden biyoaktif yapılar büyük önem kazanmıştır, çünkü ferrosen grubunun bu bileşiklerin sahip oldukları antitümör ve etkilerini daha da artırdığı

belirlenmiştir. Dolayısıyla daha etkili antitümör aktiviteye sahip maddelerin bulunması ve geliştirilmesi kanser gibi hastalıkların tedavisinde umutları artırmaktadır (Razafimahefa vd. 2005).

Tüberküloz (TB) hastalığı, Mikrobakteryum Tüberkülozun bir enfeksiyonudur ve yüksek oranda can kaybına neden olan bulaşıcı bir hastalıktır. Her yıl dünyada milyonlarca insan bu salgın hastalık yüzünden ölmektedir ve bu sayı giderek artmaktadır. Bu hastalığın tedavisinde çeşitli kimyasal maddeler içeren ilaçlar kullanılmıştır. Ancak, M. tüberkülozun bazı ilaçlara karşı direncinin artması nedeniyle yeni anti-tüberküloz ilaçlar ve alternatif tedavilere ihtiyaç duyulmuştur. Birkaç yıl önce klorokinonun yan zincir olarak bulunduğu ferrosenil bileşiği üzerinde çalışılmıştır. Ferrosen grubunun yapıda olması sentezlenen bileşiklerin sıtma mikrobuna karşı olan aktivitelerini artırdığı belirlenmiştir. Bu çalışmalardan sonra yeni ferrosen bileşikleri elde edilmiştir. İlk olarak rasemik ferrosenilaminoalkoller sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.25) (Razafimahefa vd. 2005).



Daha sonra aynı çalışma çerçevesinde ferrosenildiaminler sentezlenmiştir. Alifatik diaminlerin ferrosen karboksaldehit ile etkileştirilmesi sonucunda elde edilen diimin türevinin indirgenmesiyle ferrosenil diamin bileşikler sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.26). Ayrıca, ferrosenildiaminlerin tüberküloz suşuna karşı olan aktiviteleri ile karşılaştırmak amacıyla, aynı reaksiyon yolu izlenerek ve benzaldehit kullanılarak farklı diamin bileşikler de elde edilmiştir (Reaksiyon 2.27) (Razafimahefa vd. 2005).

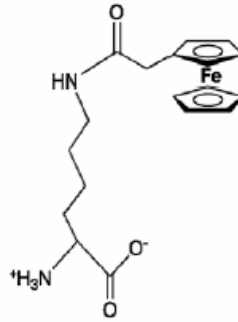


Ferrosenilaminoalkoller, ferrosenildiaminler ve dibenzildiamin bileşiklerinin *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv'ye karşı antimikrobiyel aktivitesi, 2 µg/mL derişimde mikrobakteriyi artıran indikatör tüp sistemi (MGIT) kullanılarak çalışılmıştır. Minimum inhibitör konsantrasyonu (MIC, µg/mL) BACTEC 960 cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Çizelge 2.3'de bakterinin % 90'ını inhibe eden bileşiklerin en düşük konsantrasyonu (MIC) verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, ferrosenilaminoalkollerin (n=4 ve 6) *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv'ye karşı düşük antimikrobakteriyel aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Şaşırtıcı bir şekilde, ferrosenildiaminlerde hidroksil gruplarının olmaması antimikrobiyel etkinin artmasına neden olmuştur. Özellikle ferrosenildiaminler (n=2 ve 3) *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv'ye karşı mükemmel aktivite göstermiştir. Diaminlerde iki amino grupları arasındaki karbon zincirinin artması antimikrobiyel aktivitenin azalmasına neden olmuştur. Ferrosenil grupları yerine yapılarda fenil halkaları bulunduğu zaman ise bileşiklerin neredeyse tamamen anti-tüberküloz aktivitesini kaybettiği gözlenmiştir (Razafimahefa vd. 2005).

Çizelge 2.3 Bileşiklerin *Mycobacterium tuberculosis H37Rv*'ye karşı gösterdikleri aktivite değerleri

Bileşik	Ferrosenilaminoalkoller			Ferrosenildiamin				Dibenzildiamin	
n	2	4	6	2	3	4	6	2	6
MIC (µg/mL)	ND	>64	>64	8	8	32	32	>64	>64

Ferrosen türevlerinin antibakteriyel, antitümör ve antitüberküloz aktivitelerinin (Allardyce vd. 2005, Fouda vd. 2007) olması bu bileşiklerin DNA'ya etkisinin bir sonucu olarak görülmektedir. Bir çalışmada, konjuge ferrosenaminoasit türevinin (Şekil 2.47) DNA'ya etkisi incelenmiştir ve bileşiğin DNA ile 16 saat inkübasyonu sonucunda 75 µM'da süpersarmal pUC19 plazmid DNA'nın %57'sini parçaladığı belirlenmiştir (Higgins ve Gellett 2009).



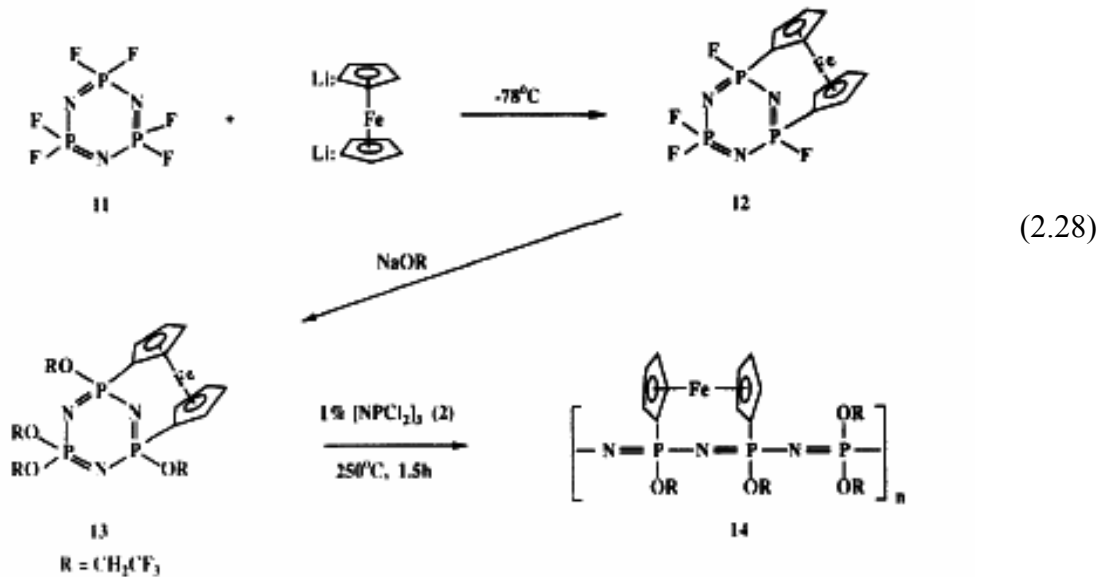
Şekil 2.47 Konjuge ferrosenaminoasit bileşiği

2.9 Ferrosenilfosfazen Bileşikleri

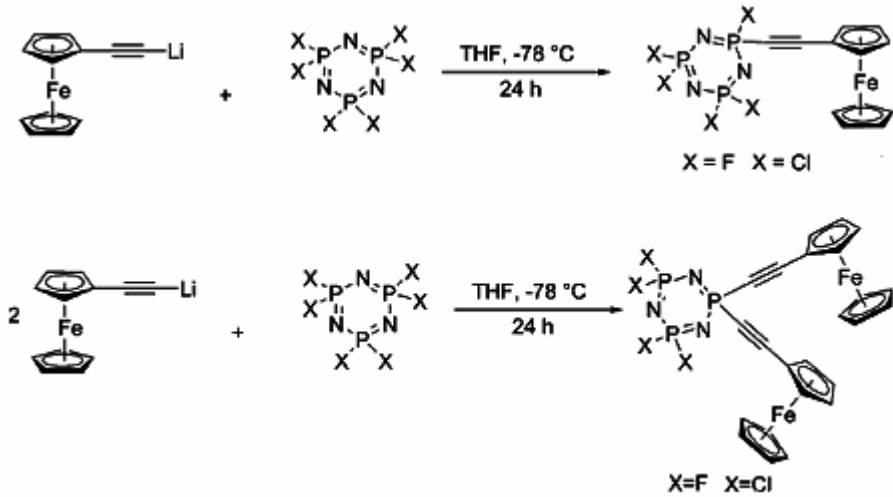
Ferrosenilfosfazen bileşikleri organometalik grupta bulunan redoks merkezi ile fosfazen halkasının etkileşimini incelemek amacıyla sentezlenmiştir. Ayrıca, ferrosen halkasının yapıda bulunduğu fosfazen türevlerinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi de bu bileşiklerin sentezi ile mümkün olmuştur.

2.9.1 Ferrosenin doğrudan bağlı olduğu halkalı fosfazen türevleri ve polifosfazenler

Ferrosenin fosfazen halkasındaki fosfor atomuna bağlı olarak bulunduğu ilk türev, hekzaflorosiklotrifosfazen ve ferrosenin lityum tuzu arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. Daha sonra, bu bileşiğin aşırı miktarda sodyumtrifloroetoksit ($\text{NaOCH}_2\text{CF}_3$) ile dioksan içinde etkileştirilmesiyle tamamen süstitüe fosfazen bileşiği sentezlenmiştir. Tamamen süstitüe türevin $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'da 1.5 saat süren halka açılma polimerizasyonu sonucunda ise polifosfazen elde edilmiştir (Reaksiyon 2.28). Fosfor-halojen bağının bulunmadığı trimer halkasının polimerizasyonu köprülü ferrosenil grubunun halkada gerginlik meydana getirmesi nedeniyle mümkün olmuştur. Ferrosenil grubunun bağlı olduğu bu polimer iletken özelliğine sahiptir. Polimerdeki ferrosenil grubunun polimerin çözünürlüğünü artırdığı belirlenmiştir (Allcock vd. 1993b).



Keshav ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise, halka üzerinde alkil birimlerinin olduğu ilk mono (etinilferrosenil) ve geminal bis(etinilferrosen) süstitüe kloro ve florofosfazen bileşikler sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.29) (Keshav vd. 2010).

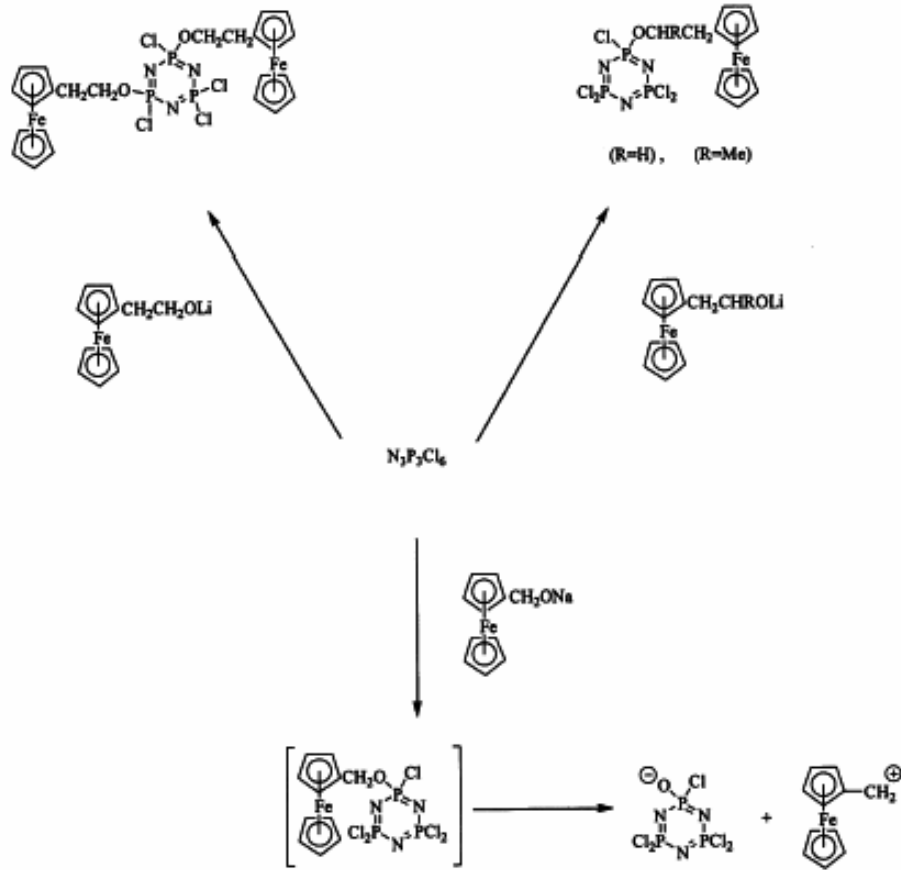


(2.29)

2.9.2 Ferrosenin O- üzerinden bağı olduğu halkalı fosfazen türevleri

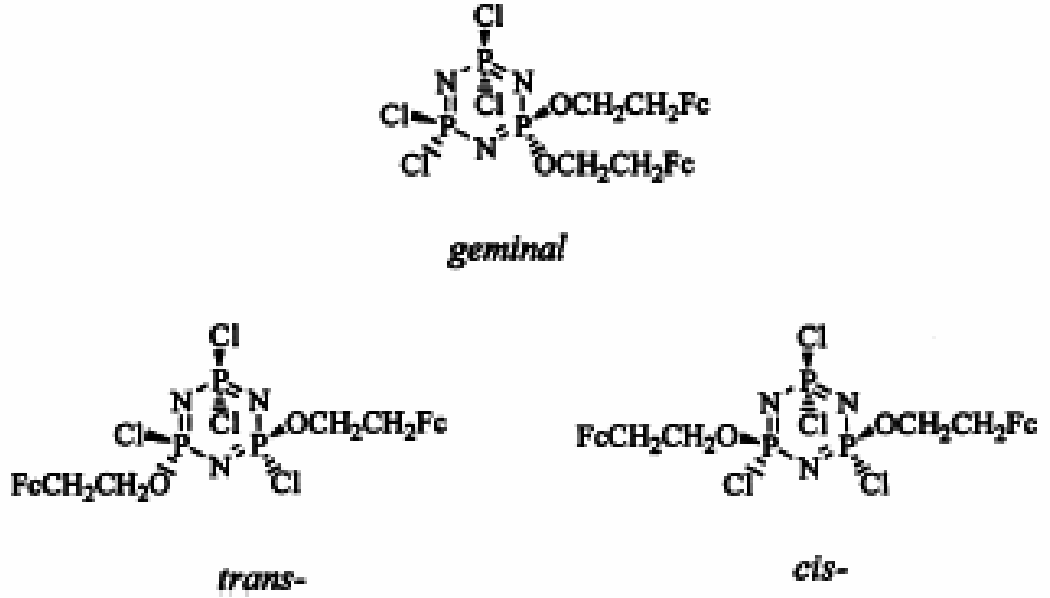
Aynı redoks merkezi içeren içeren elektroaktif bileşikler, bataryalar ve redoks katalizörler olarak kullanılabilmelerinden dolayı çok ilgi çekmektedir. Siklotrifosfazen elektrokimyasal olarak inertsdir ve altı klor içeren $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ nükleofiller ile kolaylıkla süstitüsyon reaksiyonları vermektedir. Metal/organometalik gruplar ile kısmen veya tamamen süstitüe birçok siklotrifosfazen bileşiği elde edilmiştir. Bu türevlerde siklofosfazen halkasının metal/organometalik süstitüentlerin redoks özellik göstermelerine engel olmadığı belirlenmiştir (Sengupta 2003a,b).

2001 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, alkiloksitler ile lityumferrosenin arasındaki reaksiyon sonucunda ferrosenil alkol türevleri ve bu alkollerin lityum tuzlarının $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile THF içerisinde düşük sıcaklıkta etkileştirilmesiyle yüksek verimde (> % 45) ferrosenilalkol süstitüe fosfazen türevleri elde edilmiştir. Bu türevlerin yapıları ve elektrokimyasal davranışları araştırılmıştır (Reaksiyon 2.30) (Nataro vd. 2001).



Halka süstitüsüonu trimer:ligand mol oranlarının kontrol edilmesi ile belirlenebilmiştir. 2-Feroseniletanolün trimer (1:1) ile reaksiyonu sonucunda monosüstitüe türev $[N_3P_3Cl_5(OCH_2CH_2C_5H_4FeCp)]$, 2:1 mol oranında etkileştirilmesi ile disüstitüe türev $[N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2C_5H_4FeCp)_2]$ elde edilmiştir. Tris ve tetrakis süstitüe türevler elde edilmeye çalışılmıştır, fakat başarılı olunamamıştır (Nataro vd. 2001). Sentezlenen disüstitüe bileşiğin *cis*-, *trans*- ve geminal izomerleri vardır (Şekil 2.48) ve spektrumu AB_2 spin sistemindedir. Bu izomerler birbirlerinden ayırlanamamıştır. Disüstitüe türevin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde baskın olan izomerin *cis*-izomer olduğu bulunmuştur. İzomerlerin oranı pik integrasyonlarına göre 1:3.4:6.4 (geminal:trans:cis) şeklindedir. Bu izomerlerin yaklaşık yerleri benzer bileşikler yardımıyla belirlenebilmektedir. Her bir izomerin NMR parametreleri tahmin edilerek beklenen spektrum ortaya çıkarılmıştır. Daha sonra bu spektrumlar birleştirilerek karışımın spektrumu oluşturulmuş ve izomer karışımına ait olan spektrum ile karşılaştırılmıştır.

1-Ferrosenil-2-propanolün lityum tuzu ve trimerin eşdeğer mol oranındaki reaksiyonu ile monosüstitüe bileşik $[N_3P_3Cl_5(OCHMeCH_2C_5H_4FeCp)]$ sentezlenmiştir. Buna karşılık ferrosenil metanolün sodyum tuzu kullanıldığında reaksiyon gerçekleşmemiş ve IR spektrumu incelendiğinde ortamda sadece parçalanmış ürünlerin olduğu bulunmuştur. IR spektrumunda fosfor-oksijen bağının yanında ferrosenin yükseltgenmiş formuna karşılık gelen pik gözlenmiştir. Muhtemel tepkime reaksiyon 2.46'da verilmiştir. Buna göre, reaksiyonun başlangıcında trimerin ferrosenilmetanol türevinin olduğu fakat daha sonra disosiyatif bir reaksiyonun meydana geldiği ve ferrosenilmetil karbokasyonunun olduğu düşünülmüştür. Ferrosen halkası ile olan etkileşim pozitif yükü kararlı hale getirmiştir (Nataro vd. 2001).



Şekil 2.48 $[N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2C_5H_4FeCp)_2]$ bileşiğinin izomerleri

Siklofosfazenler ile oksianyonlar arasındaki reaksiyonlarda regio ve stereokimyasal olayları kontrol eden faktörler bilinmemektedir. Örnek olarak trifloroetoksit iyonu ile trimer arasındaki reaksiyonlar üzerindeki ilk çalışmalarda sekonder aminlerde olduğu gibi *trans*-non-geminal izomer baskındır. Ancak son çalışmalarda trimer ile alkoksipoli(etilenglikol)lerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesi (Lee vd. 2000) ile *cis*-izomerin ana ürün olarak oluştuğunun bulunması, bu çalışmadaki disüstitüe türevin izomerlerinden biri olan *cis*-izomer için bulunan sonuçların güvenilirliğini artırmıştır.

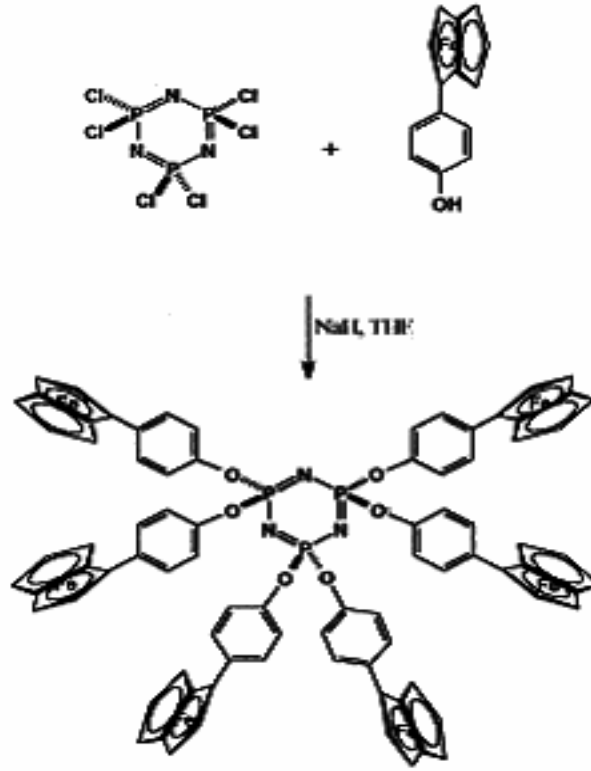
Cis-izomerdeki ferrosenil alkol grubunun sterik engelliliği, süstitüsyon mertebesinin neden disüstitüsyondan daha ileri gitmediğini açıklamaktadır (Nataro vd. 2001).

Ferrosenilalkol, mono ve disüstitüe ferrosenilfosfazen bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir (Çizelge 2.4). Burada camı karbon elektrotunun yanında referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Buna göre, metal merkezinden kaynaklanan bir elektrona karşılık gelen tersinir bir pik vardır. Gözlenen potansiyellerdeki değişikliğin grupların elektron çekiciliğine bağlı olduğu bulunmuştur. Disüstitüe türevde her iki demir merkezinin yükseltgenme potansiyelleri aynıdır, bu durum siklofosfazendeki iki ferrosen merkezleri arasında etkileşimin olmadığını göstermiştir (Nataro vd. 2001).

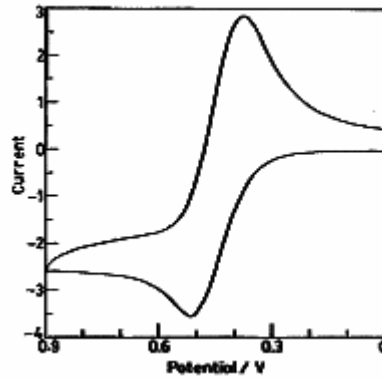
Çizelge 2.4 Bileşiklerin $E_{1/2}$ değerleri

Bileşik	$E_{1/2}$ (mV)
$\text{CpFeC}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-54
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp})$	-24
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{FeCp})_2$	-4

Başka bir reaksiyonda, 4-ferrosenilfenolün sodyum tuzunun trimer ile THF içerisindeki reaksiyonu sonucunda hekzaferrosenilfosfazen bileşiği (% 65) sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.31). Bu bileşiğin oluştuğu, IR spektrumunda P=N grubuna ait piklerin 1198 ve 1223 cm^{-1} 'de gözlenmesinden ve ligandın IR spektrumunda bulunan 3500 cm^{-1} 'deki OH pikinin kaybolmasından anlaşılmıştır. Bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumunda ise 27,0 ppm'de tek pik gözlenmiştir (Sengupta 2003b). Elektrokimyasal olarak bu bileşik incelenmiştir ve CV'si alınmıştır (Şekil 2.49). Buna göre gözlenen tek redoks piki 6 ferrosen grubunun eşdeğer olduğunu göstermiştir. Ancak anodik pik akımının katodik pik akımından küçük olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni, bileşiğin yükseltgenmesinden sonra çözünürlüğünün değişmiş olmasıdır. Mol kütesinin büyük olmasından dolayı bileşiğin yükseltgenmiş hali diklormetanda çözünmemiş ve katot yüzeyinde birikmiştir. Benzer durum yüksek mol kütleli ferrosen dendrimerlerinin CV çalışmalarında da gözlenmiştir (Sengupta 2003b).



(2.31)



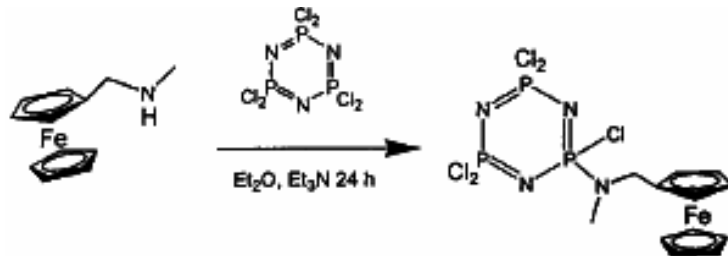
$E_{1/2} \text{ (V)} = 0,45$

Şekil 2.49 Tamamen süstitüe bileşiğin voltammogramı

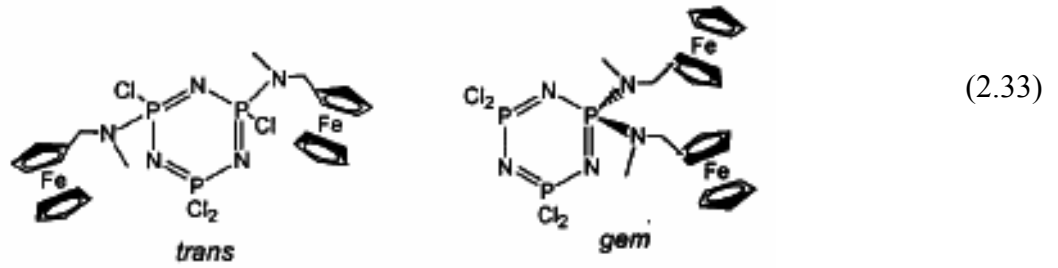
Bu çalışmalar göstermektedir ki, siklotrifosfazen bileşiği gerçekten de aynı redoks birimlerini içeren elektroaktif maddeleri bir araya getirmek için ideal bir iskelettir.

2.9.3 Ferrosenin N- üzerinden bağı olduğu halkalı fosfazen türevleri

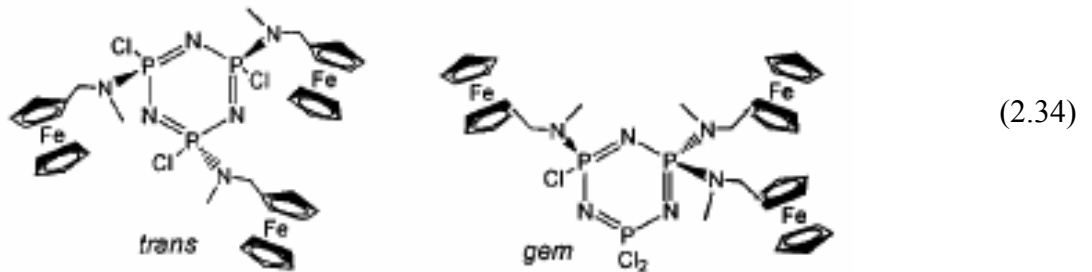
Organometalik elektrokimya da amaç birden çok redoks merkezleri arasındaki etkileşimleri incelemektir. Birden çok redoks merkezi içeren bileşiklerde elektron transferinin gerçekleşmesi için redoks merkezleri eşit redoks potansiyeline sahip olmalıdır (Myer ve Allen 2002). Bir çalışmada, trimerin N-(ferrosenilmetil)-N-metilamin, $[C_5H_5FeC_5H_4CH_2(CH_3)NH]$, ile olan reaksiyonu sonucunda monosüstitüe türev, (N-(ferrosenilmetil)-N-metilamino)pentaklorosiklotrifosfazen $[N_3P_3Cl_5N(CH_3)CH_2C_5H_4FeC_5H_5]$ sentezlenmiştir (Reaksiyon 2.32). Bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumunun A_2B spin sisteminde olduğu belirlenmiştir. Trimerin aynı ligand ile 1:2 mol oranında etkileştirilmesiyle geminal ve non-geminal disüstitüe türevler elde edilmiştir (Reaksiyon 2.33). Bileşiklerin 1H -coupled ^{31}P -NMR spektrumları ile türevlerin geminal veya non-geminal yapıda oldukları belirlenmiştir. Oluşan non-geminal izomerdeki *cis* ve *trans* geometrik izomerlerden çok miktarda olanının *trans*-izomer, az miktarda olanının ise *cis*-izomer olduğu bulunmuştur. Bu iki izomer birbirinden ayırlamamıştır ve karışımın ^{31}P -NMR spektrumunda iki tane AB_2 spin sistemi gözlenmiştir (Myer ve Allen 2002). Ayrıca, non-geminal süstitüe türevin 1H -NMR spektrumundaki N-metil piklerinin kimyasal kayma değerlerine bakılarak *cis*- ve *trans*-izomerler belirlenmiştir. Literatürde, dimetilamino süstitüe fosfazen bileşiklerindeki protonların *cis*-izomerlerde *trans*-izomerdekinden daha yüksek alanda olduğu bilinmektedir (Ford vd. 1964). Non-geminal türevde *trans*-izomerin ana ürün olarak oluşmasının nedeni reaksiyon mekanizmasının ilk basamağıdır (Myer ve Allen 2002). Monosüstitüe türevin ^{31}P -NMR spektrumunda ise AX_2 spin sistemi vardır.



(2.32)



Trimerin 1:3 mol oranında N-(ferrosenilmetil)-N-metilamin ile olan reaksiyonu sonucunda ise geminal, *cis*- ve *trans*-trisübstitüe bileşikler elde edilmiştir (Reaksiyon 2.34). Geminal türevin ^{31}P -NMR spektrumu beklenildiği gibi AMX spektrumudur ve proton ile eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumunda sadece tek bir fosforda fosfor-proton eşleşmesi gözlenmemiştir. Diğer izomerlerin ^{31}P -NMR spektrumları incelendiğinde, *cis*-bileşikteki bütün fosfor atomlarının eşdeğer ve spektrumunun spin sisteminin A_3 olduğu, *trans*-izomerin spektrumunun spin sisteminin ise AB_2 olduğu bulunmuştur. Yine burada da *trans*-izomerin veriminin *cis*-izomerden fazla olduğu belirlenmiştir (Myer ve Allen 2002).



Bu reaksiyonlarda geminal tetra-sübstitüe ürün de oluşmuştur. Bu bileşiğin protonla eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumunda hiçbir fosfor-proton eşleşmesinin olmadığı bir üçlü pikin yanında, eşleşmenin var olduğu bir ikili pik vardır. Trimer ile N-(ferrosenilmetil)-N-metilamin arasındaki bütün reaksiyonlarda süstitüsyonun derecesi arttıkça oluşan bileşiklerin verimlerinin önemli derecede azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedeni ligandın büyük hacimli olmasıdır (Myer ve Allen 2002).

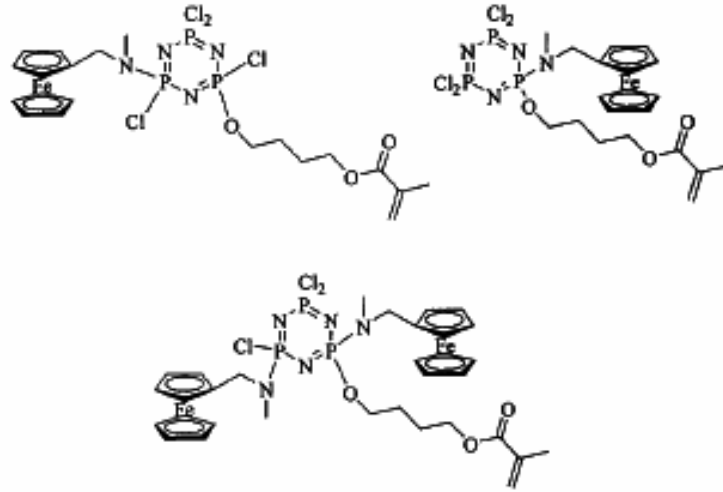
Reaksiyonlardaki izomer dağılımında çözücünün etkisinin önemli olduğu bilinmektedir. Disübstitüe bileşiklerdeki durum çizelge 2.5’de verilmiştir, regio- ve stereoizomer

oranlarının her ikisinde de önemli farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, çözücünün polarlığı azaldıkça geminal izomerin non-geminal izomere oranının arttığı belirlenmiştir. Geminal izomer disosyatif mekanizma ile oluşurken, non-geminal izomerler asosyatif mekanizma sonucunda meydana gelmektedir. Geminal izomerin non-geminal ile yarışmalı olduğu polar olmayan çözücülerde N-(ferrosenilmetil)-N-metilaminin reaksiyonu oldukça yavaştır. Polar çözücülerde asosyatif mekanizmanın yürümesi THF ve asetonitrilde sadece non-geminal izomerlerin oluşmasına neden olmuştur (Myer ve Allen 2002).

Çizelge 2.5 Reaksiyonlarda kullanılan çözücüler ve ürünlerin oranları

Çözücü	Trans:cis:gem oranı	Çözücü	Trans:cis:gem oranı
MeCN	1.0:1:0	Dietil eter	5.8:1:1.4
THF	3.7:1:0	Toluen	6.2:1:2.3

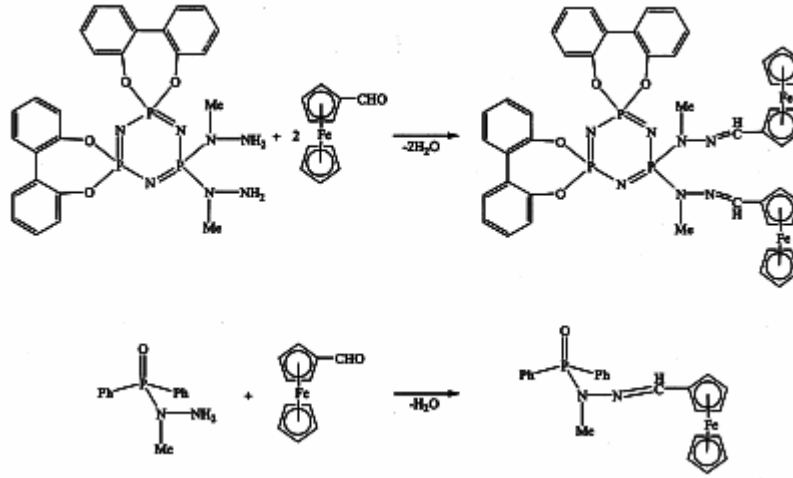
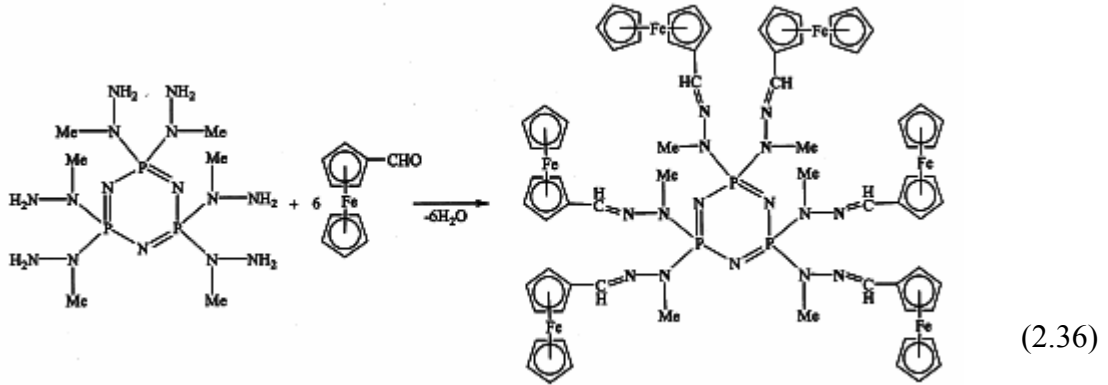
Ayrıca, redoks aktif gruplar içeren siklofosfazenlerin bulunduğu organik-inorganik polimerler elde etmek amacıyla, THF ortamında (metasilol)[buten-dioksi]pentaklorosiklotrifosfazen ile N-(ferrosenilmetil)-N-metilamin etkileştirilmiştir (Şekil 2.50). Bu tepkimeler sonucunda, mono ve disüstitüe N-(ferrosenilmetil)-N-metilaminofosfazen türevlerinin karışımı elde edilmiştir. Disüstitüe türevin non-geminal ve geminal izomerlerinin karışımı halinde olduğu belirlenmiştir. Bu ilginç bir durumdur. Trimer ile ferrosenilaminin THF içerisinde gerçekleşen reaksiyonunda sadece non-geminal mekanizma yürümüştür. Bu durum trimerin alkoksitler ile olan reaksiyonlarında da gözlenmiştir. Bunun, muhtemel sebeplerinden biri, bileşikteki karbonil oksijeni ile amin hidrojeni arasında hidrojen bağının oluşması ve bu bağın ferrosenil bileşiğini süstitüe fosfor merkezine yaklaştırarak geminal süstitüsyona neden olmasıdır. Diğer bir olasılık da karbonil grubunun süstitüe fosfor merkezi ile etkileşmeye girmesi ve klor iyonunun yer değiştirme reaksiyonunu verme olasılığını artırmasıdır (Myer ve Allen 2002).



Şekil 2.50 Olefin grubu içeren ferrosenil süstitüe fosfazen bileşikleri

N-(ferrosenilmetil)-N-metilaminosiklofosfazen türevlerinin elektrokimyasal davranışları voltametik yöntemler ile incelenmiştir. Bütün voltammogramlarda sadece bir yükseltgenme-indirgenme piki gözlenmiştir (Şekil 2.51). Birden fazla ferrosen birimi içeren bileşiklerde de bu durumun aynı olduğu belirlenmiştir. Bu göstermektedir ki, ferrosenil gruplarından birinin yükseltgenmesi diğer ferrosen birimlerinin yükseltgenmesini etkilememiştir. Bileşiklerin hepsi yüksek tarama hızında büyük pik ayrımları vermiştir. Bunun muhtemel nedeni elektron aktarım hızının yavaş olmasıdır. Yükseltgenme ve indirgenme akımlarının oranı (i_{pc}/i_{pa}) 1'e yakındır yani elektron aktarımı elektrokimyasal olarak tersinirdir. Bu bileşiklerin ayrıca normal puls ve diferansiyel puls voltammogramları da alınmıştır. Bütün bu incelemelerde türevler bir elektron aktarımını meydana getiren davranış göstermişlerdir. Diferansiyel voltammogramlarda pik genişliği yaklaşık 90 mV'dur. Bu, ferrosen gruplarının elektronik olarak fosfazen halkasından izole olduklarını göstermiştir. Elektrokimyasal çalışmalar birbirlerini etkilemeyen çoklu redoks merkezlerini içeren siklofosfazenlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Bu nedenle N-(ferrosenilmetil)-N-metilamino polifosfazen türevleri glukozun belirlenmesinde redoks araçları olarak kullanılabilmektedir (Myer ve Allen 2002).

0°C'da başlamıştır ve karışım oda sıcaklığına geldikten sonra 12 saat süreyle karıştırılmıştır. Ferrosen gruplarının yapıda olduğu fosfazen bileşikler ise, tamamen süstitüe siklofosfazen türevlerinin diklormetan veya metanol içerisinde ferrosen-2-karboksaldehit ile 25 °C'da 12 saat süren reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Chandrasekhar vd. 2003).



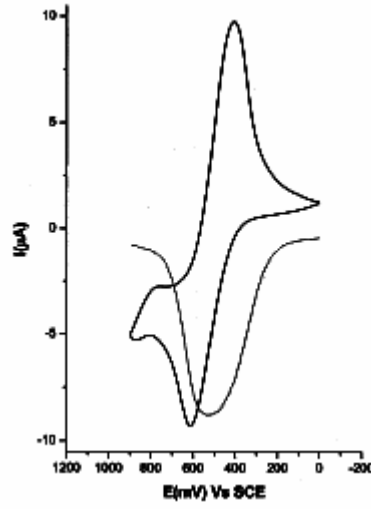
Tamamen hidrazin ve hidrazon süstitüe bileşiklerin ve düz zincirli türevin ^{31}P -NMR spektrumlarında tek pik gözlenmiştir. Diğer bileşiklerin spektrumları ise AX_2 veya A_2X şeklinde olduğu belirlenmiştir. Hidrazin süstitüe fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrumlarından, bileşikteki fosfor merkezlerinin trimere göre daha düşük alanda oldukları belirlenmiştir [$\delta(\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6) = 19,5 \text{ ppm}$, $\delta\{\text{N}_3\text{P}_3[\text{N}(\text{Me})\text{NH}_2]_6\} = 29,4 \text{ ppm}$]. Hidrazon bileşiklerinde ise, tam tersi bir durum söz konusudur ve bu bileşiklerdeki

fosfor atomlarının kimyasal kayma değerlerinin trimere göre daha yüksek alanda (+16,9 ppm) oldukları gözlenmiştir (Chandrasekhar vd. 2003).

Hidrazon bileşikleri için de dönüşümlü ve diferansiyel puls voltametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.52) (Chandrasekhar vd. 2003). Bu bileşiklerin elektrokimyasal verileri çizelge 2.6’da verilmiştir. Bütün bileşiklerde tek bir tersinir pik gözlenmiştir. Yani, bu bileşiklerdeki bütün ferrosen birimleri eşit redoks potansiyeline sahiptir. Yarı dalga potansiyel ($E_{1/2}$) değerleri ferrosen gruplarının sayısının artması ile daha az pozitif kaymıştır. Ayrıca, bileşikler için gözlenen bütün yükseltgenme potansiyellerinin ferrosenaldehitinkinden (0.87V) daha düşük olduğu belirlenmiştir (Chandrasekhar vd. 2003).

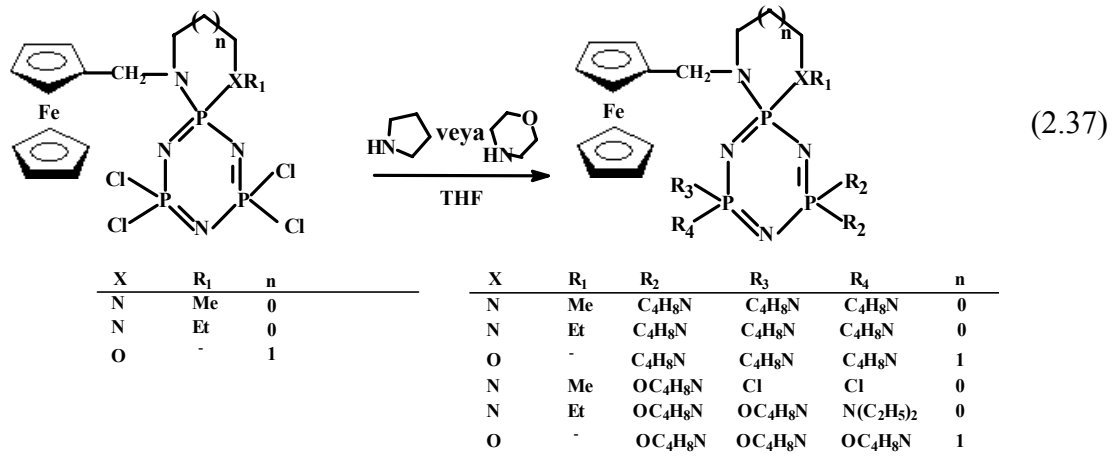
Çizelge 2.6 Bileşiklerin $E_{1/2}$ ve ΔE_p değerleri

Bileşik	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (mV)
$N_3P_3[N(Me)N=CHC_5H_4FeC_5H_5]_6$	+0,51	205
$N_3P_3(OPh)[N(Me)N=CHC_5H_4FeC_5H_5]_5$	+0,51	206
gem- $N_3P_3Ph_2[N(Me)N=CHC_5H_4FeC_5H_5]_4$	+0,51	154
gem- $N_3P_3[O_2C_{12}H_8]_2[N(Me)N=CHC_5H_4FeC_5H_5]_2$	+0,55	140
$N_3P_3(OPh)_5[N(Me)N=CHC_5H_4FeC_5H_5]_4$	+0,53	108
$Ph_2P(O)[N(Me)N=CHC_5H_4FeC_5H_5]_4$	+0,58	91
$C_5H_5FeC_5H_4CHO$	+0,87	142



Şekil 2.52 Tamamen hidrazon süstitüe bileşikin voltammogramı

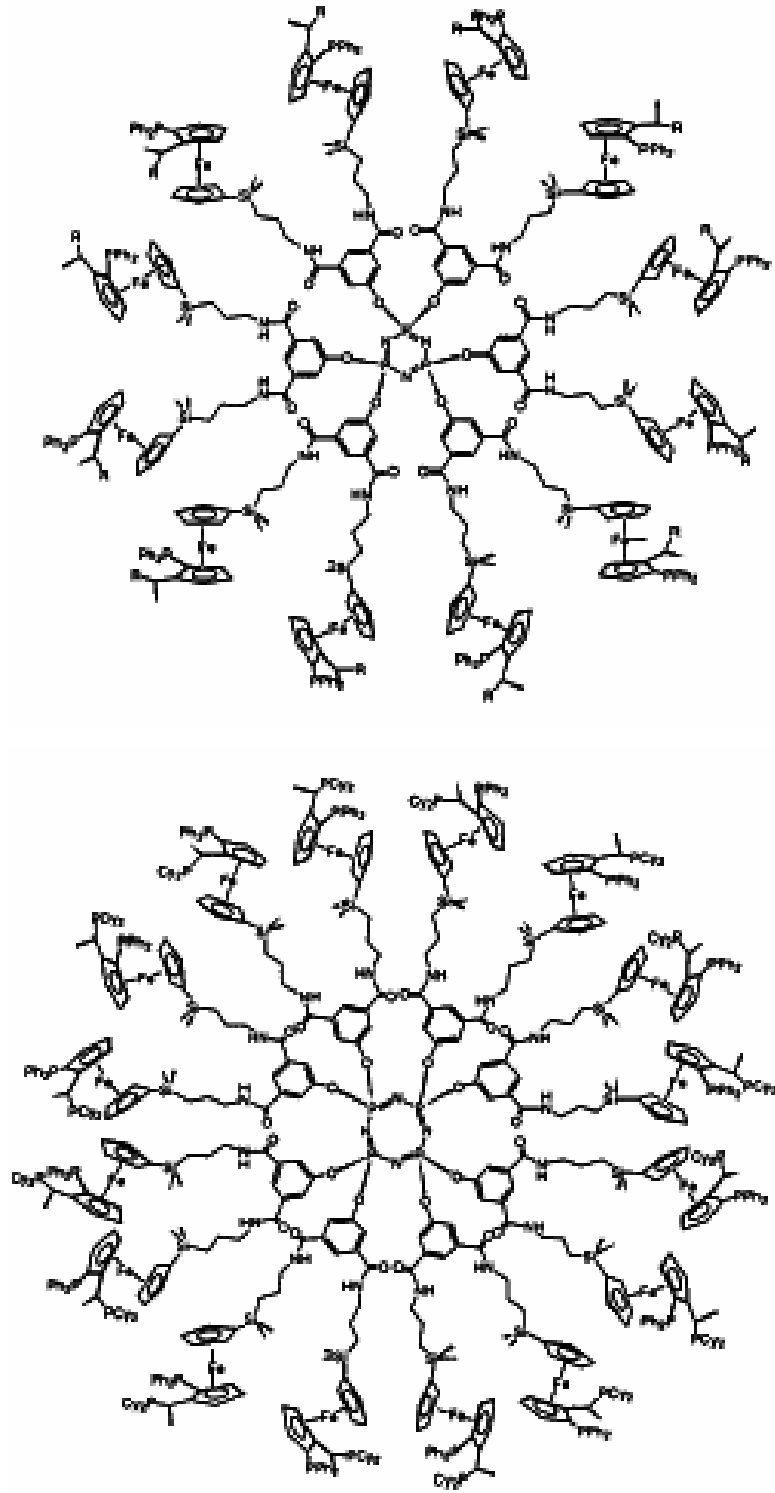
Şimdiye kadar bahsedilen ferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezinde kullanılan ligandlar monoferrosenilamin türevleridir ve ferrosenildiamin ligandları ile trimerin reaksiyonlarına ait bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. İlk olarak 2009 yılında yayımlanan ve bu tez çalışmasını oluşturan tetrakloro mono ve bisferrosenil *spiro*-fosfazen bileşikleri, mono ve bisferrosenildiaminler ile trimerin etkileştirilmesinden elde edilmiştir (Asmafiliz vd. 2009). Daha sonra, $N_3P_3Cl_6$ ve iki dişli ligandlar olan N-alkil(Et veya Me)-N-ferrosenilmetiletilendiaminler ve sodyum [3-(N-ferrosenilmetilamino)-1-propoksit] ile olan reaksiyonları sonucunda tetrakloro monoferrosenil *spiro*-fosfazenler elde edilmiştir (Reaksiyon 2.37) (İlter vd. 2010). Her iki çalışmadaki bileşiklerin elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir ve ferrosenil-fosfazen bileşiklerindeki ferrosen merkezlerinin tersinir davranış gösterdikleri bulunmuştur. Ayrıca, tetrakispirolidino ve/veya morfolino süstitüe ferrosenilfosfazen bileşiklerinin bazı Gram pozitif ve Gram negatif bakterilere karşı antibakteriyel ve bazı mayalara karşı da antifungal özellikleri incelenmiştir. Bununla birlikte bu türevlerin plazmid DNA (pUC18 veya pBR322) ile etkileşimleri de araştırılmıştır ve plazmid DNA'ya etkili oldukları bulunmuştur. Daha da önemlisi, bileşiklerin *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv referans suşu ve/veya ilaçlara dirençli (multi-drug resistans) altı klinik suşa karşı etkili olduklarının belirlenmesidir.



2.9.4 Ferrosen-fosfazen dendrimerleri

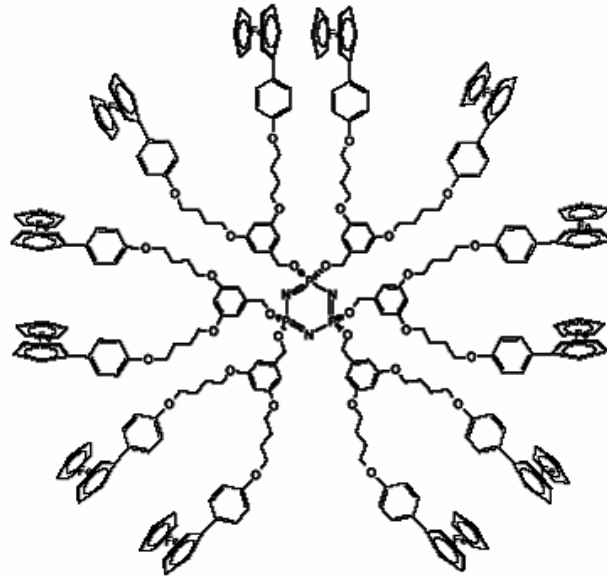
Üç boyutlu dallanmış makromoleküllere dendrimerler denir. Dendrimerler, homojen çözeltilerde katalizör olarak davrandığı gibi homojen ve heterojen katalizörler arasında da ara yüzey olarak kullanılırlar (Scheineder vd. 1999). Siklofosfazen halkasının metal/organometalik süstitüentlerin indirgenme/yükseltgenme tepkimelerine engel oluşturmamasından dolayı fosfazen halkası elektroaktif dendrimerler için ideal bir iskeletdir (Sengupta 2003a,b). Ayrıca, N₃P₃Cl₆ ve N₄P₄Cl₈ bileşikleri ile halkanın dış yüzeyinde çok sayıda grup bulunduran dendrimerler elde edilebilmektedir

İlk elde edilen ferrosen-fosfazen dendrimerler, yapılarında trimer olduğunda 12 adet ve tetramer olduğunda ise 16 adet ferrosenil grubu vardır. Bu dendrimerler ferrosen içeren ligandın sodyum tuzunun dioksan ortamında trimer veya tetramer ile etkileştirilmesi sonucunda elde edilmiştir ve bileşiklerin ³¹P-NMR spektrumlarında tek pik gözlenmiştir (Şekil 2.53) (Scheineder vd. 1999).



Şekil 2.53 Ferrosen süstitüe dendrimer bileşikleri

Başka bir reaksiyonda ise, diferrosenil benzil alkol dendron türevinin $N_3P_3Cl_6$ ile geri soğutucu altında NaH varlığında THF içindeki reaksiyonu sonucunda dodekaferrosenil dendrimer sentezlenmiştir (Şekil 2.54). Dendrimer bileşiğinin veriminin düşük olmasının muhtemel nedeni, dendronların hacimli olmasından dolayı siklotrifosfazen halkasının tamamen süstitüsyonunun zor olmasıdır. Reaksiyon sonunda dendrimer bileşiği yanında birçok kısmen süstitüe türevlerin de oluştuğu belirlenmiştir. Dendrimer bileşiğinin CV çalışmaları gerçekleştirilmiştir (diklormetanda, Pt anot, 0,1M $Bu_4N^+ClO_4^-$ destek elektrot) ve tek bir redoks piki gözlenmiştir. Tek bir redoks pikinin gözlenmesi [$E_{1/2}$ (V)=0,41] dendrimerdeki 12 ferrosen biriminin elektrokimyasal olarak eşdeğer olduğunu güçlü bir şekilde göstermektedir ve bileşik uygulanan potansiyelde 12 elektronu aktarabilmiştir. Ancak katodik pik akımı anodik pik akımından büyüktür. Bunun nedeni, yükseltgenmiş formun diklormetanda çözünmemesi ve katot yüzeyinde birikmesidir. Benzer durum diğer ferrosen dendrimerlerinin CV çalışmalarında da gözlenmiştir (Sengupta 2003a).



Şekil 2.54 Dodekaferrosenil dendrimer bileşiğinin açık yapısı

2.10 Fosfazen Bileşiklerinin Fiziksel Özellikleri

Bazı siklofosfazen bileşiklerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin IR spektrumundaki PN gerilme titreşimleri halka büyüklüğü ve süstitüentlerin elektronegatifliğine bağılı olarak değışmektedir. Trimer için PN gerilme titreşimi 1200 cm^{-1} civarındadır, tetramer için ise yaklaşık 1300-1400 cm^{-1} 'dir (Allcock 1972, Allen 1994).

Trimer, erime noktası 114 °C olan beyaz kristal halde bir katıdır. Havaya karşı kararlıdır, ~50 °C'da düşük basınçta süblimleştirilebilmekte ve organik çözücülerde çözünmektedir. Tetramerin ise erime noktası 124 °C'dır ve trimerle benzer özellikler taşımaktadır fakat birçok çözücüde daha az çözünmektedir. Daha yüksek sayılı oligomerler erime noktaları daha düşük olan katı veya yağimsı haldeki maddelerdir. Düz zincirli fosfazen bileşikleri halkalı yapılara göre hidrolize karşı daha dayanıklıdır (Allcock 1972, Allen 1994).

NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında çok kullanılmaktadır. ^{31}P -NMR spektrumunda fosforun karakteristik kimyasal kayma değıerleri fosfor atomu çevresindeki kimyasal çevreye bağılı olarak değışmektedir (Çizelge 2.7).

Difraksiyon çalışmaları birçok siklofosfazen bileşiğinin halkalı yapısını, kristal ve moleküler özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. Trimerin elektron difraksiyon araştırmalarına ilk olarak 1943 yılında başlanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda trimer halkasının yaklaşık olarak düzlem olduğı ve P-N bağı uzunluğunun ortalama 1,581Å olduğı bulunmuştur. Tetramer bileşiğinin ise sandalye ve kayık konformasyonları olduğı belirlenmiştir. P-N bağı uzunlukları eşittir ve bu bağı uzunluğı P-N tek bağından daha kısadır. Halkaya elektron çekici grup (flor) bağılandığında P-N bağıının kısaldığı belirlenmiştir (Allcock 1972, Allen 1994).

Çizelge 2.7 Bazı fosfazen bileşiklerindeki fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri

Bileşik	δPCl_2	δPClR	δPR_2	$^2J_{\text{PNP}}$
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	19,3	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$	13,9	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6$	-49,5	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	6,71	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{F}_8$	-17,1	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Br}_8$	-71,8	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Me}$	21,3	39,2	-	7,8
<i>gem</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Me}_2$	18,1	-	31,6	3,6

Polifosfazenlerdeki yan grupların büyüklüğünün ve polarlığının molekülün esnekliğini ve camsı geçiş sıcaklığını etkilediği ve bu gruplarla çözünme ve kristallenme özelliklerinin kontrol edilebildiği belirlenmiştir. Zincirler arasındaki çapraz bağlar yapıyı sertleştirmekte ve termal kararlılığı artırmaktadır. Birçok polifosfazenler suya ve ısıya karşı dayanıklıdır. Yan gruplarda metal iyonlarının bulunması polimerin rengini ve esnekliğini etkilemektedir.

2.11 Uygulama Alanları

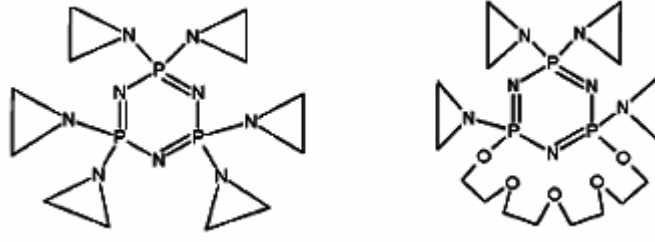
Halkalı ve polimerik fosfazenler temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir (Jaeger ve Gleria 1998).

Bugüne kadar birçok farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşikler, (Jaeger ve Gleria 1998, Brandt vd. 1999, Davies vd. 2000, Hertzsch vd. 2002, Allcock 2006b) polifosfazenler, siklolineer ve/veya siklomatriks fosfazen bileşikleri için çıkış maddeleri, karbon iskeletinden oluşan polimerlerde süstitüe grup, inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, kemoterapik tedavide antikanser araçları, böcek zehiri ve gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında faz transfer katalizörleri, dendrimerler için anahtar bileşikler olarak, anyonik polimerizasyon reaksiyonlarında termal başlatıcılar,

serbest radikal polimerizasyon reaksiyonlarında ışıkla indüklenen başlatıcılar, iyon seçici substratlar olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, bu türevlere supramoleküler bileşikler oluşturabilecek potansiyel bir kaynak olarak da bakılmaktadır.

Süstitüe monofosfazenlerin bazı bakteri ve maya hücrelerine karşı antimikrobiyel aktiviteleri araştırılmıştır. Bu çalışmalara göre, bazı düz zincirli monofosfazenlerin bazı bakteri ve mayalara karşı aktivitelerinin olduğu belirlenmiştir (Konar vd. 2000, Öztürk vd. 2000, Yılmaz vd. 2002).

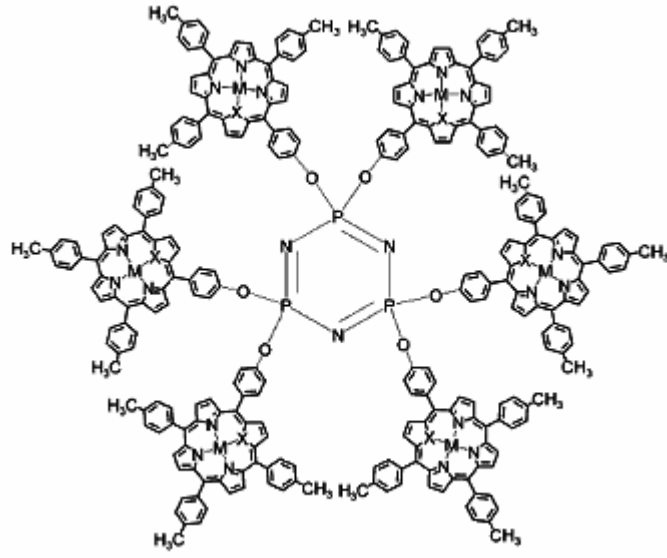
Aminofosfazenlerin tetrapirolidin türevlerinin anti-bakteriyel ve HIV virüsüne karşı aktiviteye sahip maddeler oldukları belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajları olduğu belirlenmiştir. Labarre ve grubu (1982) poliaminlerden elde edilen doğrudan tümör üzerinde etkili bileşikler ile seçiciliği artırmayı hedeflemiştir. Tümör önleyici etkisi nedeniyle aziridin ve pirolidin süstitüentleri içeren siklofosfazen türevleri üzerinde de çalışılmıştır (Şekil 2.55) (Huizen vd. 1983, 1986, Labarre 1985, Sassus vd. 1985, Brandt ve Jedlin~ski 1985, Mulder vd. 1986, Dus' vd. 1989, Grochowski vd. 1994, Brandt vd. 2001). Aziridinilsiklofosfazen bileşiği insandaki bazı kanser hücrelerine karşı denenmiştir ve bu bileşiğin dikkate değer sitotoksik etkisinin olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiklerin, diğer aziridinil içeren hücresel aktif bileşikler gibi kemik iliklerinde birikerek zehir etkisi göstermesi, çözünmemesi ve hücresel nükleofillerle olan tesadüfi rekasyonlar gibi dezavantajları vardır. Çözünürlük problemi taç-eter grubunun aziridinilfosfazen bileşiğine bağlanması ile ortadan kaldırılmıştır. Aromatik oksi ve amino gruplar aziridinilfosfazenlerin hücresel özelliklerini süstitüentler arasındaki molekül içi elektronik etkileşimler yolu ile değiştirmektedir (Siwy vd. 2006). Aziridinil gruplarının sitotoksik aktivitelerinin DNA ile etkileşebilen ve alkilleşme yoluyla oluşmuş bir karbokatyondan kaynaklandığına inanılmaktadır. Karbokasyon oluşumu aziridinil içeren ilaçların hücresel aktifliklerini daha çok artırmaktadır (Brandt vd. 2001c). Bu nedenle bu çalışmalar için aziridin bileşiği vazgeçilmezdir. DNA ile etkileşmeye kolay giren diğer bir grup 2-kloroetilamindir (Broch vd. 1996, Leroux vd. 1998, Fan ve Gold 1999).



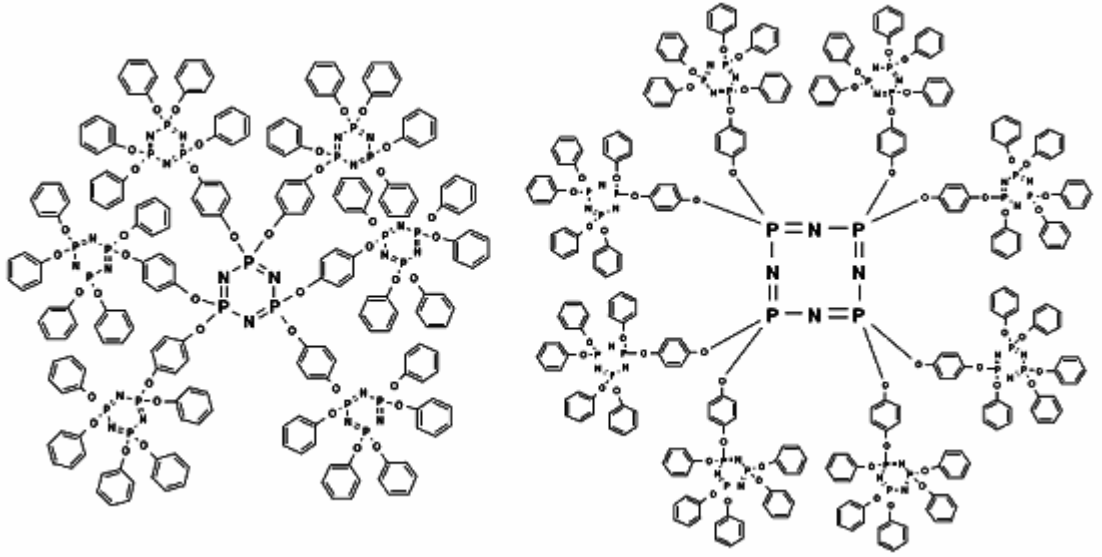
Şekil 2.55 Aziridin-süstitüe fosfazen bileşikleri

Bu çalışmalardan yola çıkılarak, Şek ve çalışma arkadaşları 2-kloroetilaminin yapıda olduğu bir seri tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri sentezlediler. Ayrıca, antrakınon veya 2-naftolün fosfazen halkasına bağlı olduğu bileşikler de hazırlamışlardır. Sentezlenen bu süstitüe fosfazen türevleri insanlardaki ve farelerdeki kanser hücrelerinde denenmiştir ve birçoğunda yapıya eklenen yeni süstitüe grupların sitotoksik etkiyi farklı şekillerde etkiledikleri belirlenmiştir. Antrakınon grubunun aktiviteyi azaltırken, 2-naftolün aktiviteyi değiştirmedeği bulunmuştur. Aldehit gruplarının yapılar da bulunduğu bileşiklerin ise yüksek aktiviteleri oldukları belirlenmiştir. Tetra(2-kloroetilamin)fosfazen bileşiğinin bir aktivitesinin olmadığı bulunmuştur. Aldimin bileşiklerinin asılı olarak (pendant) yapılar da bulunduğu fosfazen bileşiklerinin de lösemiye karşı aktivite gösteren araçlar olarak kullanılabileceği belirlenmiştir (Siwy vd. 2006).

Ayrıca, siklofosfazen halkasında altı porfirin grubunun bulunduğu bileşik ve bunun Cu^{+2} ve Zn^{+2} ile metal kompleksleri elde edilmiştir ve hekzabakır (II) porfirinofosfazenin DNA ile etkileşimleri incelenmiştir (Şekil 2.56). Bileşiğin süpersarmal DNA pBR322 ile 22 saat inkübasyonu sonunda süpersarmal form I DNA'nın ilk olarak çentik oluşmuş halkasal form II DNA'ya daha sonra da doğrusal form III DNA'ya dönüştüğü belirlenmiştir (Rao vd. 2009).



Şekil 2.56 Porfirin süstitüe siklofosfazen bileşiği



Şekil 2.57 Hekzafenoksisiklotrifosfazen süstitüe siklofosfazenler

2009 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, hekzafenoksisiklotrifosfazen bileşiklerinin bağlı olduğu hacimli siklofosfazen ve polifosfazen türevlerinin (Şekil 2.57) termal kararlılıkları ve floresans özellikleri incelenmiştir. Araştırmalar sonunda halkalı fosfazenlerin yüksek termal kararlılıkları ve floresans özellik gösterdikleri bulunmuştur. Ayrıca, polimerik fosfazenler ile karşılaştırıldığında halkalı türevlerin daha iyi floresans

özellik gösterdikleri belirlenmiştir. Bunun nedeninin fenoksi grupları arasındaki kovalent olmayan π - π etkileşimlerinin olduğu sanılmaktadır. Dolayısıyla, halkalı fosfazenlerin ışık soğurucu elektroluminesans aygıtlar veya yanmayı geciktirici materyaller gibi endüstriyel uygulama alanlarında kullanılabilecekleri düşünülmektedir (Çoşut vd. 2009). Lif ve iplik haline getirilebilmeleri, sıvı kristal özellik göstermeleri son zamanlarda fosfazenlerin önemini daha da arttırmıştır.

Ayrıca polifosfazenler; elektronik malzemelerde, sentetik kemik yapımında (Nair vd. 2004, Greish vd. 2005) yüksek performanslı elastomerlerde, ısıya dayanıklı materyallerde, enerji üretiminde ve depolanmasında kullanılmaktadır (Rao vd. 2009). Fosfazen polimerlerinin hidrofobik yüzeyler, biyomedikal materyaller (Allcock 2006a), ısıya karşı dayanıklı termal kararlı makromoleküller, biyomateryaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid materyalleri, katalizörler, biyosensör ve lityum iyon- ve proton- iletken membranlar (bataryalar ve yakıt hücreler) olarak kullanım alanları vardır. Bu türevler kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır (Allcock 2004).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Kimyasal maddeler

Tez çalışmasında kullanılan heksaklorosiklotrifosfazen (trimer), ferrosenkarboksaldehit, (S)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol (CSA) ve sodyum hidrür Aldrich; etilendiamin, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan, trietilamin, pirolidin, 3-amino-1-propanol, 1-aza-12-crown-4, 1-aza-15-crown-5 Fluka; sodyumborhidrür ve silikajel ise Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Çözücüler

Tetrahidrofuran (THF), benzen, toluen, kloroform, diklormetan, n-heptan, metanol Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.3 Kullanılan kimyasal maddeler ve çözücülerin saflaştırılması

- Trimer : *n*-Hekzanda (40-60°C) kristallendirilerek saflaştırılmıştır.
- Toluen : İçerisine sodyum atılarak destillendi.
- Metanol : 150°C'da kurutulmuş kalsiyum oksit üzerinde geri soğutucu altında 5-6 saat kaynatılmıştır ve daha sonra destillenmiştir.
- Tetrahidrofuran : CaH₂ üzerinden destillendikten sonra içerisine sodyum teli çekilerek kurutulmuştur.

- Kloroform : İçerisindeki suyun uzaklaştırılması için su ile üç defa ekstrakte edilerek CaCl_2 üzerinden destillenmiştir.
- Diklormetan : Fosfor pentaoksit üzerinde bir gece bekletildikten sonra destillenmiştir.
- Tris asetat (TAE) tamponu : 242 g Tris bazı, 57,1 ml Glasiyel asetik asit, 100 ml 0,5M EDTA (pH:8), saf su kullanılarak hazırlanmıştır.
- Etidyum bromür : 10mg/ml derişimde hazırlanmıştır.
- Sabouraud Dextrose Agar : Bacto pepton (10,0 gr), Bacto Dekstroz (40,0 gr) ve Bacto Agar (15,0 gr) kullanılmış ve destile su ile 1000 ml'ye tamamlanmıştır 121 °C' da 15 dakika otoklavlanarak steril edilmiştir.
- Mc Farland No: 0,5 bulanıklık standardı : BaCl_2 (%1,175) (0,5 ml) ve H_2SO_4 (99,5 mL) kullanılarak hazırlanmıştır.

3.1.4 Kullanılan cihazlar

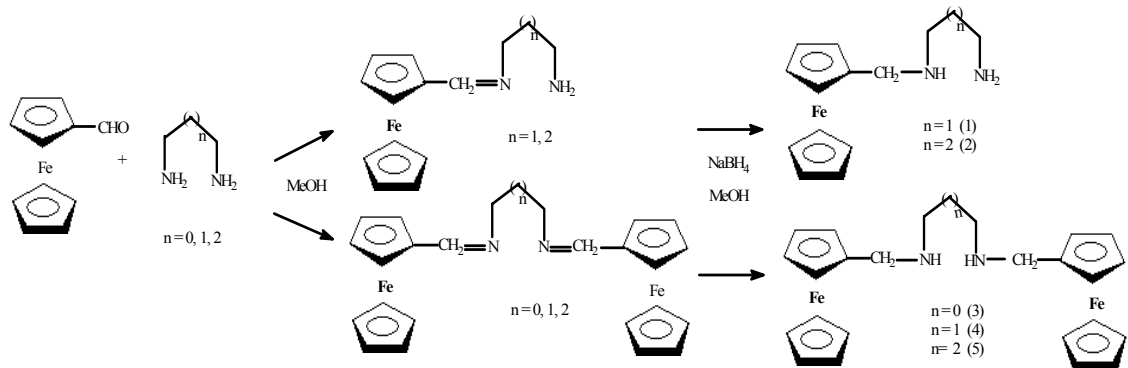
Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak Gallenkamp erime noktası cihazı ile tayin edilmiştir. IR spektrumları KBr tabletleri üzerinden Mattson 1000 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir. Bileşiklerin element analiz sonuçları, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR, COSY, HETCOR, kütle spektrumları (ESI-MS) TÜBİTAK Araştırma Merkezi'nde alınmıştır. Element analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile, ^1H - (400 MHz, SiMe_4 iç standart) ve ^{13}C -NMR (100 MHz, SiMe_4 iç standart), ^{31}P -NMR (161.99 MHz, %85 H_3PO_4 dış standart) spektrumları Bruker Avance DPX-400-NMR spektrometresi ile, kütle spektrumları AGILENT 1100 MSD cihazı ile kaydedilmiştir. X-Işınları yapıları Enraf-Nonius CAD4 ve Stoe IPDS II difraktometreleri ve özel yazılımı (CAD4 soft ware, version 1.1,1997) ile belirlenmiştir.

M. tuberculosis H37Rv (ATCC 27294) suşuna karşı aktivite testleri BACTEC MGIT 960 (Becton Dickinson, Sparks, MD) cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

3.2 Yöntem

3.2.1 Diimin ve Diamin bileşiklerinin sentezi

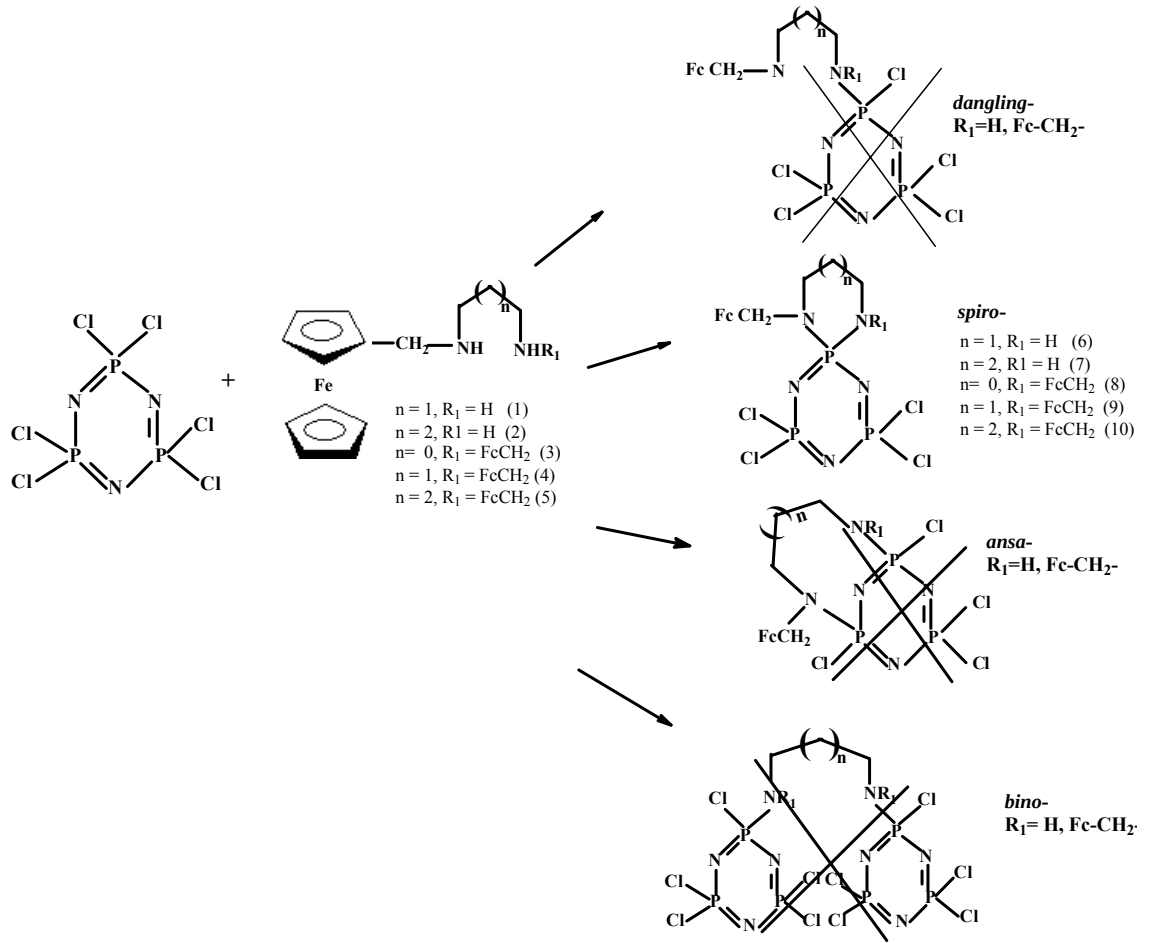
Literatür yöntemi biraz değiştirilerek, ferrosenkarboksaldehit ile uygun alifatik diaminlerin (etilendiamin, 1,3-diaminopropan ve 1,4-diaminobütan) metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucunda Schiff bazları, bu Schiff bazlarının NaBH_4 ile indirgenmesinden ise mono ve bisferrosenildiaminler elde edilmiştir (Şekil 3.1). Ferrosenildiimin türevleri literatürde bilinen bileşikler oldukları için reaksiyon ortamından izole edilerek ayrıca incelemeye gerek duyulmamıştır (Neuse vd. 1988, Schuhmann vd. 1991, Kim vd. 1997).



Şekil 3.1 Diimin ve diamin bileşiklerinin sentezi

3.2.2 Tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi

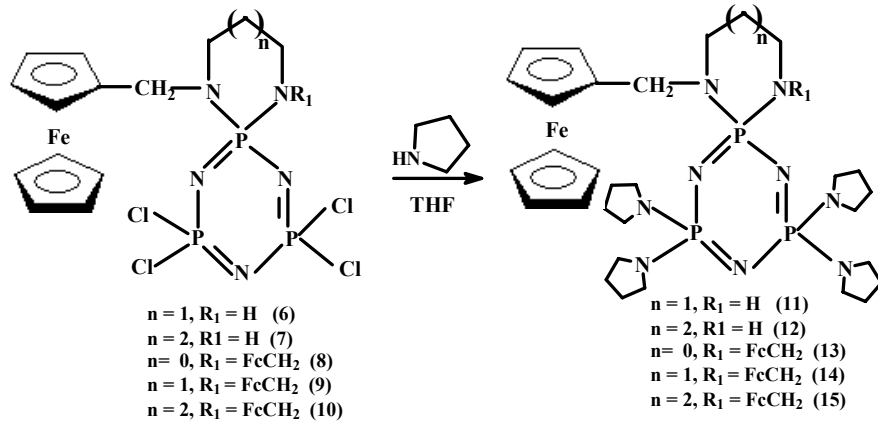
Sentezlenen diaminler ile trimerin (1:1) kuru THF ortamında, susuz trietilamin varlığında ve oda sıcaklığındaki reaksiyonları sonucunda mono ve bisferrosenil *spiro*-fosfazenler elde edilmiştir. Bu tepkimelerden beklenen ürünlerden sadece *spiro*-izomerlerin oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Tetrakloro ferrosenilfosfazenlerin sentezi

3.2.3 Tetrapirolidino mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi

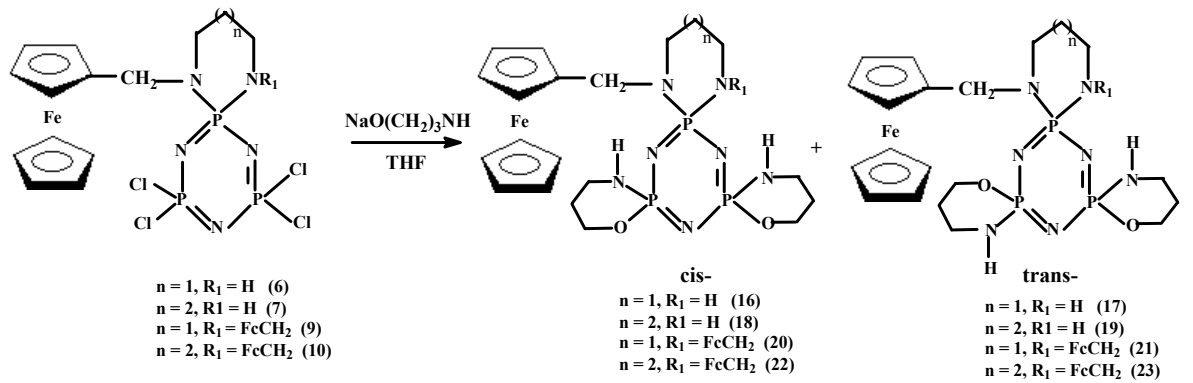
Tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin THF ortamında ve geri soğutucu altında pirolidin ile etkileştirilmesiyle tamamen süstitüe fosfazen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Tetrapirrolidino ferrosenilfosfazenlerin sentezi

3.2.4 *Cis* ve *trans* bis[spiro(propan-3-amino-1-oksi)] sübstitüe mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi

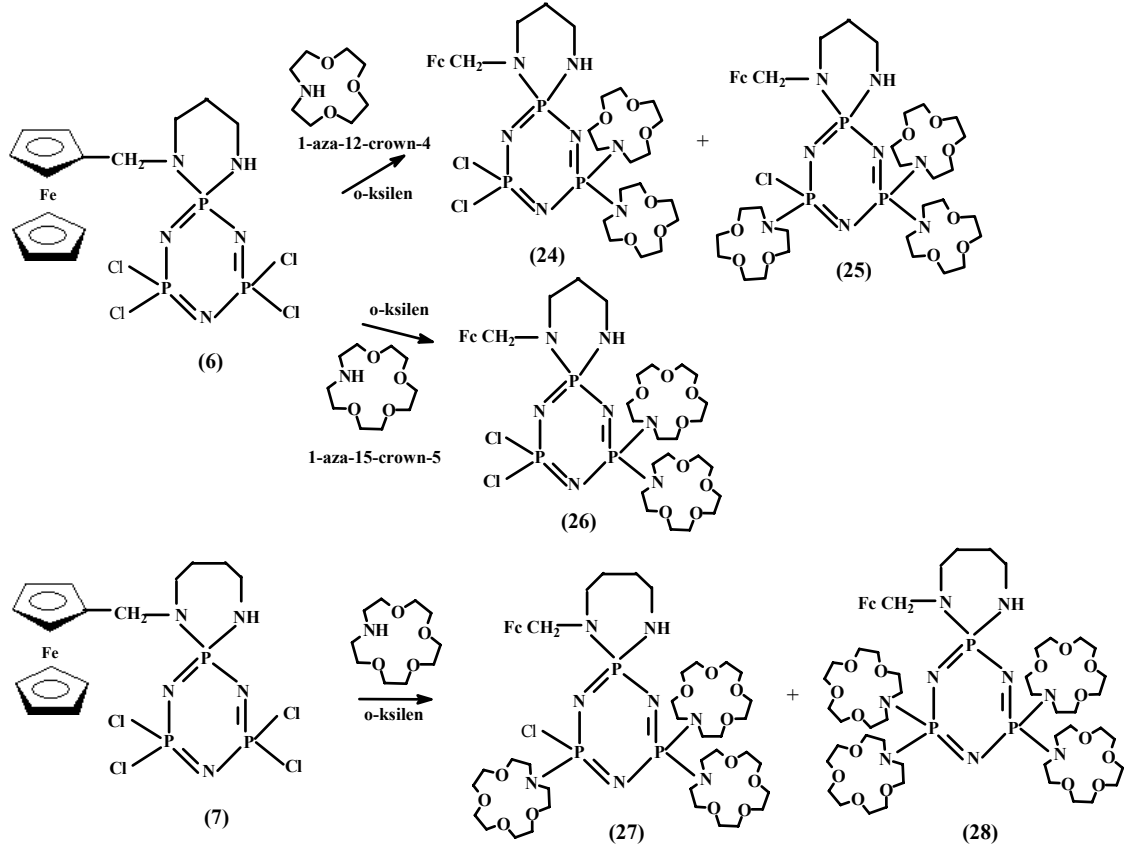
Ferrosenilfosfazenlerin THF ortamında ve geri soğutucu altında sodyum(3-amino-1-propoksit) ile olan reaksiyonlarından *cis*- ve *trans*- ferrosenilfosfazen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 3.4). Bu geometrik izomerler kolon kromatografisi yöntemi ile saf olarak izole edilmiştir.



Şekil 3.4 *Cis* ve *trans* bis[spiro(propan-3-amino-1-oksi)] ferrosenilfosfazenlerin sentezi

3.2.5 Taç-eter süstitüe monoferrosenilfosfazen bileşiklerinin sentezi

Monoferrosenilfosfazenlerin *o*-ksilen ortamında geri soğutucu altında 1-aza-12-crown-4 ve 1-aza-15-crown-5 ile olan reaksiyonlarından kısmen veya tamamen taç-eter süstitüe monoferrosenilfosfazen türevleri elde edilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 Taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazenlerin sentezi

3.2.6 Antimikrobiyel Aktivitelerini Belirlemek için Kullanılan Yöntemler

Çalışmada, antibakteriyel aktiviteleri altı farklı Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteri türü [*Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Escherichia coli* (ATCC 35218), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Bacillus cereus* (NRLL B-3008) ve *Enterobacter fecalis* (ATCC 292112)] ve antifungal etkileri incelemek için de iki farklı mayaya [*Candida albicans* (ATCC 10231) ve *Candida*

tropicalis (ATCC 13803)] karşı incelenmiştir. Bileşiklerin antimikrobiyel aktivitelerini belirlemek için yapılan çalışmalarda aşağıdaki yöntem kullanılmıştır:

Disk-difüzyon metodu: 120 mm çapındaki petri kaplarına steril edilmiş 25 ml Sabouraud Dextrose Agar (SDA) petri kutularına dökülmüştür. Besiyeri'nin katılaşmasından sonra önceden hazırlanmış bakteri kültüründen (10^7 hücre/ml) 100 µl petri kutularının yüzeyine ilave edilerek drigalski çubuğu ile besiyeri üzerinde homojen bir şekilde yayılması sağlanmıştır. Steril kağıt diskler 50 µL'lik sentezlenen madde ile emdirilerek bakteri ekilmiş besiyeri üzerine dikkatlice yerleştirilmiş ve 37 °C'da 24 saat inkübe edilmiştir. Zon çapları mm olarak ölçülmüştür.

3.2.7 Bileşiklerin *Mycobacterium tuberculosis H37Rv* (ATCC 27294) Suşuna Karşı Duyarlılık Testi

Çalışmada Becton Dickinson Diagnostic Instrument (BACTEC) metodu ve BACTEC MGIT 960 cihazı kullanılmıştır. MGIT 960 sistemi, floresans veren bir indikatörün bulunduğu tüplerde bakterilerin üretilmesi esasına dayanmaktadır. Mikobakteriler üredikçe tüpteki oksijenin tüketilmesine bağlı olarak indikatör serbest kalmakta ve floresans açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan floresans cihaz tarafından otomatik olarak ölçülmekte ve sonuçlar verilmektedir (Yan vd. 2000).

*Tip tayini ve *Mycobacterium tuberculosis* üretilmesi*

Pozitif MGIT tüpünden 1,0 ml örnek alınarak steril bir tüp içerisinde 4,0 ml steril distile su ile sulandırılmıştır. GC kontrol ve NAP (P-nitro-alfa-acetyl-amino-beta-hydroxypropionate, kloramfenikol) (TB kompleksine ait mikobakterileri inhibe eder) testi için iki yeni MGIT tüpüne hasta kaydı yapılmıştır. GC kontrolü ve NAP tüpleri içersine Growth Supplemant / MGIT PANTA Antibiyotiği (çözülmüş) karışımından 0,5' er ml eklenir. NAP işaretlenmiş şişe içersine 0,1 ml p-NBA reaktifi eklenmiştir. Pozitif MGIT tüpünden ¼ oranında steril distile su ile sulandırılıp hazırlanmış süspansiyondan her iki tüpe 0,5 ml eklenir ve cihaza yerleştirilir. Normalde, cihaz

kontrol (GC) MGIT Tüpünün GU (üreme ünitesi) 400'e ulaşınca cihaz pozitif sinyali verir. NAP test tüpünün GU<10 ise hassastır. *Mycobacterium tuberculosis* olarak değerlendirilir. Üreme saptandıktan sonra tüpteki bulanıklığın 0,5 McFarland'ı geçip geçmediği kontrol edilip ve distile su ile ayarı yapılmıştır. Antimikrobiyal etki testi için bu tip tayini yapılmış suş kullanılmıştır.

BACTEC MGIT sistemi ile duyarlılık testi ve madde ile etkileşimi

BACTEC MGIT 960 duyarlılık testi, 4-13 günde sonlanan kalitatif bir testtir. Test, Tuberculosis izolatlarının test bileşimini içerdiği ve içermediği tüplerdeki üremelerinin karşılaştırılması esasına dayanır. MGIT 960 cihazı tüplerdeki floresans artışını sürekli izler. Cihaz yardımıyla test bileşiminin olduğu ve olmadığı tüplerdeki floresans analizleri sürekli karşılaştırılarak duyarlılık sonuçları belirlenir. BACTEC MGIT 960 cihazı otomatik olarak bu sonuçları yorumlar ve duyarlı ya da dirençli olarak bildirir (Williams-Bouyer vd. 2000).

Öncelikle ferrosenilfosfazen bileşikleri dioksanda çözülerek belirli konsantrasyonlarda stok ve seyreltilmiş çözeltileri hazırlanmıştır. Test tüplerine Growth Supplement karışımından 0,5' er ml eklenmiştir. Farklı seyreltmelerdeki fosfazen bileşikleri ve dioksan çözücüsü etiketlenmiş tüplere 0,1'er ml eklendikten sonra kontrol tüpüne 1/100 lük, diğer tüplere ise 1/5 lik bakteri süspansiyonundan 0,5 ml eklenmiştir. Son olarak tüm tüpler sıkıca kapatılıp 3-4 kez hafifçe alt üst edilerek karıştırıldı ve MGIT 960 cihazına kayıtları yapılp yerleştirilmiştir. Cihaza yerleştirilen kontrol tüpünün pozitif sinyal vermesi ile birlikte testin süresi bitmiştir (4-13 gün). Seyreltilmiş fosfazen bileşiklerinin ve dioksan çözücüsünün olduğu tüplerdeki floresans, kontrol tüpündekinden daha az olduğunda cihaz sonuçları duyarlı olarak yorumlar. Seyreltilmiş fosfazenlerin ve dioksanın bulunduğu tüplerdeki floresans kontrol tüpündekine eşit ve daha fazla olduğunda ise sonuçlar dirençli olarak cihaz tarafından sonuçlandırılır. MGIT 960 cihazının yorumu esas alınarak sonuç "duyarlı" veya "dirençli" olarak rapor edilir.

3.2.8 Madde-DNA Etkileşiminin İncelenmesi İçin Kullanılan Yöntem

Bileşiklerin plazmit DNA (pBR322 veya pUC18) ile etkileşimleri agaroz jel elektroforez yöntemi ile incelenmiştir. Fosfazen bileşiklerinin dioksan içerisindeki çözeltileri farklı konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlandıktan sonra plazmit DNA ile inkübasyona bırakılmıştır. Madde ve DNA 37 °C’da 24 saat inkübasyon sonrası %1’lik agaroz jel elektroforezde 60 V’da iki saat TAE tampon içinde yürütülmüştür. Jel etidyum bromür ile boyandıktan sonra UV-DNA görüntüleme sisteminde fotoğrafı çekilmiştir.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1 1,3-Diamino-N-(1-ferrosenilmetil)propan (1) ve 1,3-diamino-N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)propan (4)

İki ağızlı bir balonda 100 mL metanol içerisinde çözülmüş 1,3-diaminopropan bileşiğine (1,18 mL, 14,00 mmol), 50 mL metanolde çözülmüş ferrosenkarboksaldehit (3,0 g, 14,00 mmol) damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 8 saat devam etmiştir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazları, NaBH₄ ile oda sıcaklığında diamine indirgenmiştir. Ürün oluşumu ince tabaka kromatografisi ile takip edilmiştir. Kloroform ile yapılan ekstraksiyon işleminden sonra mono ve bisferrosenildiamin bileşikleri reaksiyon ortamından izole edilmiştir.

4.2 1,4-Diamino-N-(1-ferrosenilmetil)bütan (2) ve 1,4-diamino-N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)bütan (5)

İki ağızlı bir balonda 100 mL metanol içerisinde çözülmüş 1,4-diaminobütan bileşiğine (1,40 mL, 14,00 mmol), 50 mL metanolde çözülmüş ferrosenkarboksaldehit (3,00 g, 14,00 mmol) damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 8 saat devam etmiştir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazları, NaBH₄ ile oda sıcaklığında diamine indirgenmiştir. Ürün oluşumu ince tabaka kromatografisi ile izlenmiştir. Kloroform ile yapılan ekstraksiyon işleminden sonra mono ve bisferrosenildiamin bileşikleri reaksiyon ortamından izole edilmiştir.

4.3 1,2-Diamino-N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)etan (3)

İki ağızlı bir balonda 100 mL metanol içerisinde çözülmüş etilendiamin bileşiğine (0,94 mL, 14,00 mmol), ferrosenkarboksaldehitin (3,00 g, 14,00 mmol) 50 mL metanoldeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 8 saat devam etmiştir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan Schiff bazı NaBH₄ ile oda sıcaklığında diamine indirgenmiştir. Ürün oluşumu ince tabaka kromatografisi ile takip

edilmiştir. Kloroform ile yapılan ekstraksiyon işleminden sonra bisferrosenildiamin bileşiği reaksiyon ortamından saf olarak elde edilmiştir. Verim: 4,60 g (% 72), e.n.: 210 °C

4.4 *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotri fosfazen (6) ve *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotri fosfazen (9)

Tek ağızlı bir balonda 100 mL THF içerisindeki mono ve bisferrosenildiamin bileşiklerinin karışımına (**1** ve **4**) (1,50 g, 5,52 mmol) trietilamin (1,56 ml) ve trimerin (1,92 g, 5,52 mmol) 50 mL THF'deki çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon oda sıcaklığında 48 saat devam etmiştir. Toluen ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda mono ve bisferrosenilfosfazenler saf olarak elde edilmiştir. Turuncu renkli ürünler n-heptandan kristallendirilmiştir. Verim: 1,94 g (% 64), e.n.: 130 °C (bileşik **6** için), 1,00 g (32 %), e.n.: 153 °C (bileşik **9** için).

4.5 *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotri fosfazatrien (7) ve *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo trifosfazatrien (10)

Bileşik **7** ve **10**, mono ve bisferrosenil diamin bileşiklerinin karışımı (**2** ve **5**) (1,65 g, 5,77 mmol) ile N₃P₃Cl₆ (2,00 g, 5,77 mmol) ve trietilamin (1,62 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmiştir (**6** ve **9** bileşiklerinin sentez yöntemine göre). Verim: 2,22 g (69 %). e.n.: 153 °C (bileşik **7** için), 0,65 g (26 %), e.n.: 214 °C (bileşik **10** için).

4.6 *spiro*(Etan-1,2-diamino)-[N, N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetraklorosiklotri fosfazatrien (8).

Bileşik **8**, ferrosenil diamin bileşiği (**3**) (2,00 g, 5,81 mmol) ile N₃P₃Cl₆ (2,02 g, 5,81 mmol) ve trietilamin (1,63 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. Verim: 2,80 g (% 66), e.n.: 211 °C.

4.7 *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidinosiklo trifosfazatrien (11)

Kuru THF içerisindeki (150 mL) bileşik 6'ya (1,25 g, 2,29 mmol) aşırı miktarda pirolidin (2,25 mL, 27,00 mmol) ilave edilmiştir. Reaksiyon 30 saat geri soğutucu altında devam ettikten sonra 1,28 mL trietilamin tepkime ortamına eklendi. Dört saat sonra çözücü uzaklaştırılmış ve ürün benzen-THF (3:2) çözücü karışımı kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Turuncu renkli ürün n-heptandan kristallendirili. Verim: 1,00 g (% 64), e.n.: 158-160 °C.

4.8 *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidinosiklo trifosfazatrien (12)

Bileşik 11'in sentez yöntemine göre, bileşik 7 (1,00 g, 1,78 mmol) ile pirolidinin (1,76 mL, 20,00 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama trietilamin (1,00 mL) ilavesi ile elde edilmiştir. Verim: 0,75 g (% 60), e.n.: 96-97 °C.

4.9 *spiro*(Etan-1,2-diamino)-[N, N'- bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidino-siklotrifosfazatrien (13).

Bileşik 11'in sentez yöntemine göre, bileşik 8 (1,10 g, 1,50 mmol) ile pirolidinin (1,48 mL, 18,00 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama trietilamin (0,85 mL) ilavesi ile elde edilmiştir. Ürün benzen-THF (3:1) çözücü karışımı kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Turuncu renkli ürün n-heptandan kristallendirilmiştir. Verim: 0,55 g (% 42), e.n.: 232 °C.

4.10 *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidinosiklotrifosfazatrien (14)

Bileşik 11'in sentez yöntemine göre, bileşik 9 (1,00 g, 1,34 mmol) ile pirolidinin (1,15 mL, 16,00 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama trietilamin (0,75 mL) ilavesi ile elde edilmiştir. Verim: 0,75 g (% 63), e.n.: 157 °C.

4.11 *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrapirolidino siklotrifosfazatrien (15)

Bileşik **11**'in sentez yöntemine göre, bileşik **10** (0,66 g, 0,87 mmol) ile pirolidinin (0,74 mL, 10,00 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama trietilamin (1,00 mL) ilavesi ile elde edilmiştir. Verim: 0,45 g (% 58), e.n.: 167 °C.

4.12 *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-*cis*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (16) ve *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-*trans*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (17)

100 mL THF içerisinde çözülmüş mono-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiğine (**6**) (1,43 g, 2,61 mmol) sodyum(3-amino-1-propoksit) (0,39 g, 5,23 mmol) ve trietilamin (1,47 mL) oda sıcaklığında ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 24 saat devam etmiştir. Çözücünün uzaklaştırılmasından sonra, diklorometan-THF (7:3) ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda iki ürün elde edildi. Bunlardan ilki *cis*-izomerdir. Verim: 0,30 g (% 21), e.n.: 261 °C. İkincisi ise *trans*-izomerdir. Verim: 0,81 g (% 56), e.n.: 220 °C.

4.13 *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-*cis*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (18) ve *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N-(1-ferrosenilmetil)]-*trans*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (19)

Bileşik **18** ve **19**, mono-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiği (**7**) (1,50 g, 2,67 mmol) ile sodyum(3-amino-1-propoksit) (0,40 g, 5,35 mmol) ve trietilamin (1,51 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir (**16** ve **17** bileşiklerinin sentez yöntemine göre). İzomerler diklorometan-THF (7:1) ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda saf olarak izole edilmiştir. Verim: 0,60 g (40 %), e.n.: 231 °C (*cis*-izomer). Verim: 0,72 g (48 %), e.n.: 136 °C (*trans*-izomer).

4.14 *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-*cis*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (20) ve *spiro*(Propan-1,3-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-*trans*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien (21)

Bileşik **20** ve **21**, bis-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiği (**9**) (1,14 g, 1,53 mmol) ile sodyum(3-amino-1-propoksit) (0,23 g, 3,06 mmol) ve trietilamin (0,86 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir (**16** ve **17** bileşiklerinin sentez yöntemine göre). İzomerler diklorometan-THF (7:1) ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda saf olarak izole edilmiştir. Verim: 0,55 g (48 %), e.n.: 208-210 °C (*cis*-izomer). Verim: 0,37 g (42 %), e.n.: 180-181 °C (*trans*-izomer).

4.15 *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-*cis*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]-siklotrifosfazatrien (22) ve *spiro*(Bütan-1,4-diamino)-[N,N'-bis(1-ferrosenilmetil)]-*trans*-bis[*spiro*(propan-3-amino-1-oksi)]siklotrifosfazatrien (23)

Bileşik **22** ve **23**, bis-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiği (**10**) (0,58 g, 0,76 mmol) ile sodyum(3-amino-1-propoksit) (0,11 g, 1,53 mmol) ve trietilamin (0,43 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir (**16** ve **17** bileşiklerinin sentez yöntemine göre). İzomerler diklorometan-THF (7:1) ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda saf olarak izole edilmiştir. Verim: 0,28 g (48 %), e.n.: 231-232 °C (*cis*-izomer). Verim: 0,31 g (31 %), e.n.: 152-154 °C (*trans*-izomer).

4.16 *spiro*(Propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4-bis-(1-aza-4,7,10-trioksododekanil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (24)

100 mL *o*-ksilen içerisinde çözölmüş mono-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiğine (**6**) (0,90 g, 1,66 mmol) 1-aza-12-crown-4 (0,58 g, 3,33 mmol) ve trietilamin (0,47 mL) oda sıcaklığında ilave edilmiştir. Reaksiyon geri soğutucu altında 4 saat devam etmiştir. Çözöcünün uzaklaştırılmasından sonra, yağmsı ürün toluen-THF (7:1) ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda elde edilmiştir. Verim: 0,72 g (% 53).

4.17 *spiro*(Propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6-tris-(1-aza-4,7,10-trioksododekanil)-6-klorosiklotrifosfazatrien (25)

Bileşik **25**, mono-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiği (**6**) (0,67 g, 1,23 mmol) ile 1-aza-12-crown-4 (0,65 g, 3,69 mmol) ve trietilamin (0,69 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir (**24** bileşiğinin sentez yöntemine göre). Reaksiyon geri soğutucu altında 7 saat devam etti. Verim: 0,40 g (% 34).

4.18 *spiro*(Propan-1,3-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4-bis-(1-aza-4,7,10,13-tetraoksopentadekanil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (26)

Bileşik **26**, mono-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiği (**6**) (1,25 g, 2,28 mmol) ile 1-aza-15-crown-5 (1,01 g, 4,56 mmol) ve trietilamin (0,64 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir (**24** bileşiğinin sentez yöntemine göre). Reaksiyon geri soğutucu ve argon atmosferi altında 5 saat devam etmiştir. Yağımsı ürün, toluen-THF (7:3) çözücü karışımı ile yapılan kolon kromatografisi sonucunda saf olarak elde edilmiştir.

4.19 *spiro*(Bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6- tris -(1-aza-4,7,10,13-tetraoksopentadekanil)-6-klorosiklotrifosfazatrien (27) ve *spiro*(Bütan-1,4-diamino)[N-(1-ferrosenilmetil)]-4,4,6,6-tetrakis-(1-aza-4,7,10,13-tetraoksopentadekanil)siklotrifosfazatrien (28)

Bileşik **27** ve **28**, mono-ferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiği (**7**) (1,25 g, 2,23 mmol) ile 1-aza-15-crown-5 (1,95 g, 8,91 mmol) ve trietilamin (1,25 mL) arasındaki reaksiyon sonucunda sentezlenmiştir (**24** bileşiğinin sentez yöntemine göre). Yağımsı haldeki ürünler, toluen-THF (7:3) çözücü karışımı kullanılarak yapılan kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

5.1 Bileşiklerin Sentezleri ile İlgili Yorumlar

Bu çalışma çerçevesinde ilk olarak, metanol ortamındaki ferrosenkarboksaldehit ile uygun alifatik diaminlerin reaksiyonlarından Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının aynı ortamda NaBH_4 ile indirgenmesinden mono ve bisferrosenildiaminler sentezlenmiştir. Mono ve bisferrosenildiaminler (**1** ve **4**, **2** ve **5**) tepkime ortamlarında karışım halinde olup saf olarak elde edilememiştir. Ferrosenkarboksaldehit ile etilendiaminin reaksiyonundan yalnızca bisferrosenil türevi (**3**) oluşmuştur. Diğer alifatik diaminler ile reaksiyon ortamında hem mono hem bisferrosenildiaminlerin olduğu belirlenmiştir. Mono ve bisferrosenildiaminlerin heksaklorosiklotrifosfazen (trimer, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) (1:1) ile THF ortamında ve oda sıcaklığında etkileştirilmesinden tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazenler elde edilmiştir. *Ansa* ve *bino* gibi olası ürünler yanında bu tepkimelerden sadece *spiro* izomerler (**6-10**) izole edilmiştir, dolayısıyla ferrosenildiaminler ile trimer arasındaki reaksiyonlar regioselektiftir denebilir. Sentezlenen bu bileşikler, fosfazen halkası üzerinde ferrosenildiamin gruplarının bulunduğu ilk *spiro*ferrosenilfosfazen bileşikleridir. Ferrosenildiaminler ile trimerin reaksiyonlarında tuz tutucu olarak aminin kendisi kullanılabildiği gibi trietilamin gibi kuvvetli bir baz da ortama ilave edilebilmektedir. Bu çalışmada trietilamin tuz tutucu olarak tercih edilmiştir. Tepkime ortamları ince tabaka kromatografisi yöntemi ile izlenmiştir ve elde edilen ürünlerin tamamı kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özellikleri çizelge 5.1’de verilmiştir.

Daha sonra, bu tetraklorofosfazenlerin pirolidin ve sodyum(3-amino-1-propoksit) ile THF ortamında ve geri soğutucu altında gerçekleştirilen reaksiyonlarından ise tamamen-süstitüe mono (**11**, **12** ve **16-19**) ve bisferrosenilfosfazen türevleri (**13-15** ve **20-23**) sentezlenmiştir. Sodyum(3-amino-1-propoksit) ile gerçekleştirilen tepkimelerden beklenen muhtemel geometrik ve optik izomerler (**16-23**) çizelge 5.2’de verilmiştir ve bu tepkimeler sonucunda oluşan cis ve trans izomerler kolon kromatografisi ile saf olarak izole edilirken, optik izomerleri ayırmak için herhangi bir çalışma yapılmamıştır.

Ancak optik izomerlerin varlığı CSA ilave edilmiş ^{31}P -NMR spektrumlarından belirlenmiştir. İnce tabaka kromatografisi ile *cis* izomerlerin R_f (THF içinde) değerlerinin trans izomerlerinkinden büyük olduğu bulunmuştur. Beklendiği gibi *cis*-izomerler trans-izomerlere göre daha polardır. Ayrıca, monoferrosenilfosfazenlerin sodyum(3-amino-1-propoksit) ile reaksiyonlarından *trans*-izomerlerin, bisferrosenilfosfazenlerin aynı ligand ile tepkimelerinden ise *cis*-izomerlerin daha yüksek verimlerle oluştuğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.1 Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri ve mol kütleleri

Bileşik	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi
1	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Fe}$	272,17
2	$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Fe}$	286,20
3	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Fe}_2$	456,19
4	$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{Fe}_2$	470,22
5	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Fe}_2$	484,25
6	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{FeP}_3\text{Cl}_4$	546,91
7	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{FeP}_3\text{Cl}_4$	560,94
8	$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_5\text{Fe}_2\text{P}_3\text{Cl}_4$	730,93
9	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{Fe}_2\text{P}_3\text{Cl}_4$	744,96
10	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_5\text{Fe}_2\text{P}_3\text{Cl}_4$	758,98
11	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_9\text{FeP}_3$	685,55
12	$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{N}_9\text{FeP}_3$	699,58
13	$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_9\text{Fe}_2\text{P}_3$	869,57
14	$\text{C}_{41}\text{H}_{60}\text{N}_9\text{Fe}_2\text{P}_3$	883,60
15	$\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{N}_9\text{Fe}_2\text{P}_3$	897,63
16	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{O}_2\text{FeP}_3$	551,29
17	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_7\text{O}_2\text{FeP}_3$	551,29
18	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{O}_2\text{FeP}_3$	565,31
19	$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_7\text{O}_2\text{FeP}_3$	565,31
20	$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_7\text{O}_2\text{Fe}_2\text{P}_3$	749,33
21	$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{N}_7\text{O}_2\text{Fe}_2\text{P}_3$	749,33
22	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{O}_2\text{Fe}_2\text{P}_3$	763,36
23	$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{N}_7\text{O}_2\text{Fe}_2\text{P}_3$	763,36
24	$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{N}_7\text{O}_6\text{FeP}_3\text{Cl}_2$	824,44
25	$\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{N}_8\text{O}_9\text{FeP}_3\text{Cl}$	963,21
26	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{N}_7\text{O}_8\text{FeP}_3\text{Cl}_2$	912,55
27	$\text{C}_{45}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{O}_{12}\text{FeP}_3\text{Cl}$	1109,4
28	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{N}_9\text{O}_{16}\text{FeP}_3$	1292,2

Monoferrosenilfosfazenlerin, yüksek kaynayan bir çözücü olan *o*-ksilende 1-aza-12-crown-4 veya 1-aza-15-crown-5 ile etkileştirilmesinden alkali ve toprak alkali metaller için potansiyel ligandlar olabilecek bis- (**24** ve **26**), tris- (**25** ve **27**) ve tetrakis-taç eter (**28**) süstitüe monoferrosenifosfazenler elde edilmiştir. Doğrudan bir taç eter grubunun fosfazen halkasına bağlandığı ilk türev, 2,2'-dihidroksibifenil süstitüe bisspiro-fosfazen bileşiğinin 1-aza-15-crown-5 ile çözücüsüz ortamda 180 °C'da üç saat süren reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir (Harmjanz vd. 2004). Tetraklorofosfazenlerin taç eterler ile olan reaksiyonlarından oluşabilecek muhtemel geometrik ve optik izomerler (**24-28**) çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Bileşik **16-28** için oluşması beklenen geometrik ve optik izomerler

Bileşik	Stereojenik P-atom sayısı (n)	Diastereomerler	Diastereomer sayısı, (2) ⁿ	İzomer sayısı
16, 17, 18 ve 19	3	$ \begin{array}{c} \text{RRR} \\ \left[\begin{array}{c} \text{SRR} \\ \text{SSR} \\ \text{SSS} \end{array} \right] \text{e1} \\ \left[\begin{array}{c} \text{RSS} \\ \text{RSR} \\ \text{RRS} \\ \text{SRS} \end{array} \right] \text{e3} \end{array} $	8	4 (cis) 4 (trans)
20, 21, 22 ve 23	2	$ \begin{array}{c} \text{RR} \\ \left[\begin{array}{c} \text{RS} \\ \text{SR} \end{array} \right] \text{e1} \\ \text{SS} \end{array} $ (mezo)	4	1 (cis) 2 (trans)
24 ve 26	1	R ve S	2	
25 ve 27	2	$ \begin{array}{c} \text{RR} \\ \left[\begin{array}{c} \text{RS} \\ \text{SR} \end{array} \right] \text{e1} \\ \text{SS} \end{array} $	4	
Optik izomerlerin şematik gösterimi.				

5.2 Sentezlenen Bileşiklerin Element Analiz Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçlarının hesaplanan değerler ile uyumlu olduğu gözlenmiştir. Alınan sonuçlar sentezlenen bileşikler için düşünülen yapıları doğrulamıştır. Bileşiklerin element analiz sonuçları çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları

Bileşik	Kapalı Formülü	Hesaplanan (Bulunan) (%)		
		C	H	N
6	C ₁₄ H ₁₈ N ₅ FeP ₃ Cl ₄	30,75(31,50)	3,32(3,75)	12,81(12,79)
7	C ₁₅ H ₂₀ N ₅ FeP ₃ Cl ₄	32,12(32,93)	3,59(3,77)	12,49(12,87)
8	C ₂₄ H ₂₆ N ₅ Fe ₂ P ₃ Cl ₄	39,42(40,12)	3,58(3,45)	9,58(9,38)
9	C ₂₅ H ₂₈ N ₅ Fe ₂ P ₃ Cl ₄	40,31(40,72)	3,79(4,32)	9,40(9,40)
10	C ₂₆ H ₃₀ N ₅ Fe ₂ P ₃ Cl ₄	41,15(41,52)	3,98(4,35)	9,23(9,59)
11	C ₃₀ H ₅₀ N ₉ FeP ₃	52,56(52,27)	7,35(7,69)	18,39(18,33)
12	C ₃₁ H ₅₂ N ₉ FeP ₃	53,22(53,08)	7,49(7,44)	18,02(17,87)
13	C ₄₀ H ₅₈ N ₉ Fe ₂ P ₃ .H ₂ O	54,13(54,50)	6,81(6,21)	14,20(13,82)
14	C ₄₁ H ₆₀ N ₉ Fe ₂ P ₃	55,73(55,28)	6,84(7,01)	14,27(14,07)
15	C ₄₂ H ₆₂ N ₉ Fe ₂ P ₃	56,20(56,09)	6,96(6,69)	14,04(13,81)
16	C ₂₀ H ₃₂ N ₇ O ₂ FeP ₃	43,58(43,21)	5,84(5,63)	17,79(18,03)
17	C ₂₀ H ₃₂ N ₇ O ₂ FeP ₃	43,58(43,55)	5,84(5,82)	17,79(17,39)
18	C ₂₁ H ₃₄ N ₇ O ₂ FeP ₃	44,62(44,82)	6,06(6,26)	17,34(17,39)
19	C ₂₁ H ₃₄ N ₇ O ₂ FeP ₃ .H ₂ O	43,22(43,53)	6,17(6,37)	16,80(16,42)
20	C ₃₁ H ₄₂ N ₇ O ₂ Fe ₂ P ₃	49,69(49,98)	5,65(6,10)	13,08(12,87)
21	C ₃₁ H ₄₂ N ₇ O ₂ Fe ₂ P ₃ .C ₇ H ₈	54,24(54,11)	5,99(6,22)	11,65(11,17)
22	C ₃₂ H ₄₄ N ₇ O ₂ Fe ₂ P ₃	50,35(50,84)	5,81(6,03)	12,84(12,57)
23	C ₃₂ H ₄₄ N ₇ O ₂ Fe ₂ P ₃	50,35(50,62)	5,81(5,96)	12,84(12,42)
24	C ₃₀ H ₅₀ N ₇ O ₆ FeP ₃ Cl ₂	43,71(43,79)	6,11(5,86)	11,89(11,75)
25	C ₃₈ H ₆₆ N ₈ O ₉ FeP ₃ Cl.H ₂ O	46,53(46,34)	6,93(7,21)	11,42(11,10)
26	C ₃₄ H ₅₈ N ₇ O ₈ FeP ₃ Cl ₂	44,75(44,39)	6,41(6,77)	10,74(10,60)
27	C ₄₅ H ₈₀ N ₈ O ₁₂ FeP ₃ Cl	48,71(49,03)	7,22(6,68)	10,10(10,26)
28	C ₅₅ H ₁₀₀ N ₉ O ₁₆ FeP ₃	51,23(51,09)	7,75(7,69)	9,76(9,81)

Bileşik **13**, **19** ve **25**’in element analiz sonuçları yapılarında bir mol su, bileşik **21**’in ise bir mol toluen bulunduğunu göstermektedir.

Ferrosenil-fosfazen türevlerinin yapılarının aydınlatılmasında element analizi dışında FTIR, kütle (ESI-MS), ¹H-, ¹³C- ve ³¹P-NMR teknikleri kullanılmıştır. Ayrıca, bazı bileşikler için bir-boyutlu DEPT (distortionless enhancement by polarization transfer),

ve iki-boyutlu COSY (correlation spectroscopy), HETCOR (heteronuclear shift correlation) ve HMBC (heteronuclear multiple-bond correlation) özel spektrumlarından da yararlanılmıştır.

5.3 IR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin IR spektrumları bölüm EK 1’de, spektrumlarda gözlenen karakteristik pikler çizelge 5.4’de verilmiştir. IR spektrumları KBr tabletleri (pellet) hazırlanarak çekilmiştir. Yapılara ait beklenen pikler bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenmiştir.

Mono ve bisferrosenildiaminler (bileşik **1** ile **2** ve **4** ile **5**) tepkime ortamlarında karışım halinde bulunduklarından bu türevler için alınan IR spektrumu çok bilgi verici değildir. Ancak ferrosenkarboksaldehit ile etilendiaminin reaksiyonundan yalnızca bisferrosenil türevi (**3**) olduğu için bu bileşik için alınan IR spektumu sadece bisferrosenildiamine aittir. IR spektrumunda 3334 cm^{-1} ve 3172 cm^{-1} ’de N-H pikinin bulunması amin bileşiğinin oluştuğuna ilk kanıttır.

IR spektrumlarında ferrosen halkasına ait simetrik ve asimetrik aromatik C-H pikleri $3096\text{--}3084\text{ cm}^{-1}$ ve $3085\text{--}3050\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında karşımıza çıkmaktadır. Sentezlenen bütün bileşiklerin IR spektrumlarında $2995\text{--}2914\text{ cm}^{-1}$ ve $2881\text{--}2837\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında alifatik C-H pikleri gözlenmektedir.

Diamin bileşiklerinin trimere bağlandığına en önemli kanıtlardan biri, *spiro*halkalı ferrosenilfosfazen türevlerinin (**6-10**) IR spektrumlarında $1244\text{--}1176\text{ cm}^{-1}$ aralığında $\nu_{\text{P=N}}$ ve $571\text{--}563\text{ cm}^{-1}$ (asimetrik) ve $529\text{--}509\text{ cm}^{-1}$ (simetrik) aralıklarında $\nu_{\text{P-Cl}}$ gerilme titreşimlerinin belirgin bir şekilde gözlenmesidir. Bileşik **11-23** ve **28**’in spektrumlarında, karşılık gelen tetrakloro türevlerindeki $\nu_{\text{P-Cl}}$ piklerinin bulunmaması tamamen süstitüsüyonu işaret etmektedir.

Çizelge 5.4 Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumlarında gözlenen karakteristik pikler

Bileşik	ν_{N-H}	$\nu_{C-H}(\text{aromatik})$	$\nu_{C-H}(\text{alifatik})$	$\nu_{P=N}$	ν_{P-Cl}
3	3334;3172	3091	2925;2886	-	-
6	3308;3211	3094;3074	2995;2872	1236;1188	569;509
7	3333;3240	3096;3072	2995;2878	1244;1186	569;523
8	-	3092;3072	2948;2859	1230;1184	563;529
9	-	3092;3072	2941;2849	1230;1176	571;517
10	3243	3090;3078	2945;2849	1244;1182	571;515
11	3296;3231	3092;3073	2949;2859	1190	-
12	3429;3273	3094;3074	2956;2861	1186	-
13	-	3092;3073	2949;2837	1188	-
14	-	3090;3079	2947;2839	1188	-
15	3252	3090;3078	2949;2841	1186	-
16	3318	3091;3072	2946;2841	1198	-
17	3235;3281	3084;3075	2947;2862	1203	-
18	3366;3203	3087;3077	2930;2850	1219	-
19	3322;3182	3090	2946;2850	1210;1198	-
20	3354;3229	3086;3073	2951;2855	1219	-
21	3324;3243	3093	2918;2850	1200	-
22	3373;3280	3094;3076	2932;2846	1234;1178	-
23	3353;3218	3095;3085	2940;2881	1207	-
24	3313	3095	2930;2860	1221	532;508
25	3425	3090;3078	2914;2861	1230	563
26	3427	3093	2918;2876	1223;1173	544
27	3369	3093;3050	2873	1222;1185	545
28	3338	3095	2863	1249	-

Ayrıca, **6**, **7**, **10**, **11**, **12**, **15**, **17**, **18**, **19**, **20**, **21**, **22** ve **23** bileşiklerinin IR spektrumlarında ν_{N-H} , $\nu_{CH\cdots N}$, ve/veya $\nu_{NH\cdots N}$ (hidrojen bağı) gerilme bandları 3429-3308 cm^{-1} ve 3281-3182 cm^{-1} aralıklarında gözlenmiştir. Bileşik **10** ve **15** için gözlenen $\nu_{CH\cdots N}$ bandı molekül içi hidrojen bağına aittir. Özellikle, **6**, **7**, **12**, **16**, **17**, **18**, **26** ve **27** bileşiklerinde ν_{N-H} piklerinin yayvan ve iki band halinde olması yapıda bulunan N-H grubunun yanında bileşikte hidrojen bağının da bulunduğunu akla getirmektedir. X-ışınları yapı analizi de **6**, **7**, **9**, **10**, **11** ve **15** bileşiklerinde molekül içi $\nu_{CH\cdots N}$ hidrojen bağları ve aynı zamanda **6**, **7** ve **11** bileşiklerinde de moleküllerarası $\nu_{NH\cdots N}$ veya $\nu_{CH\cdots N}$ hidrojen bağlarının bulunduğunu göstermiştir.

5.4 Kütle Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin kütle spektrumları EK 2’de, spektrumların değerlendirilmesi sonucunda elde edilen veriler çizelge 5.5’de verilmiştir.

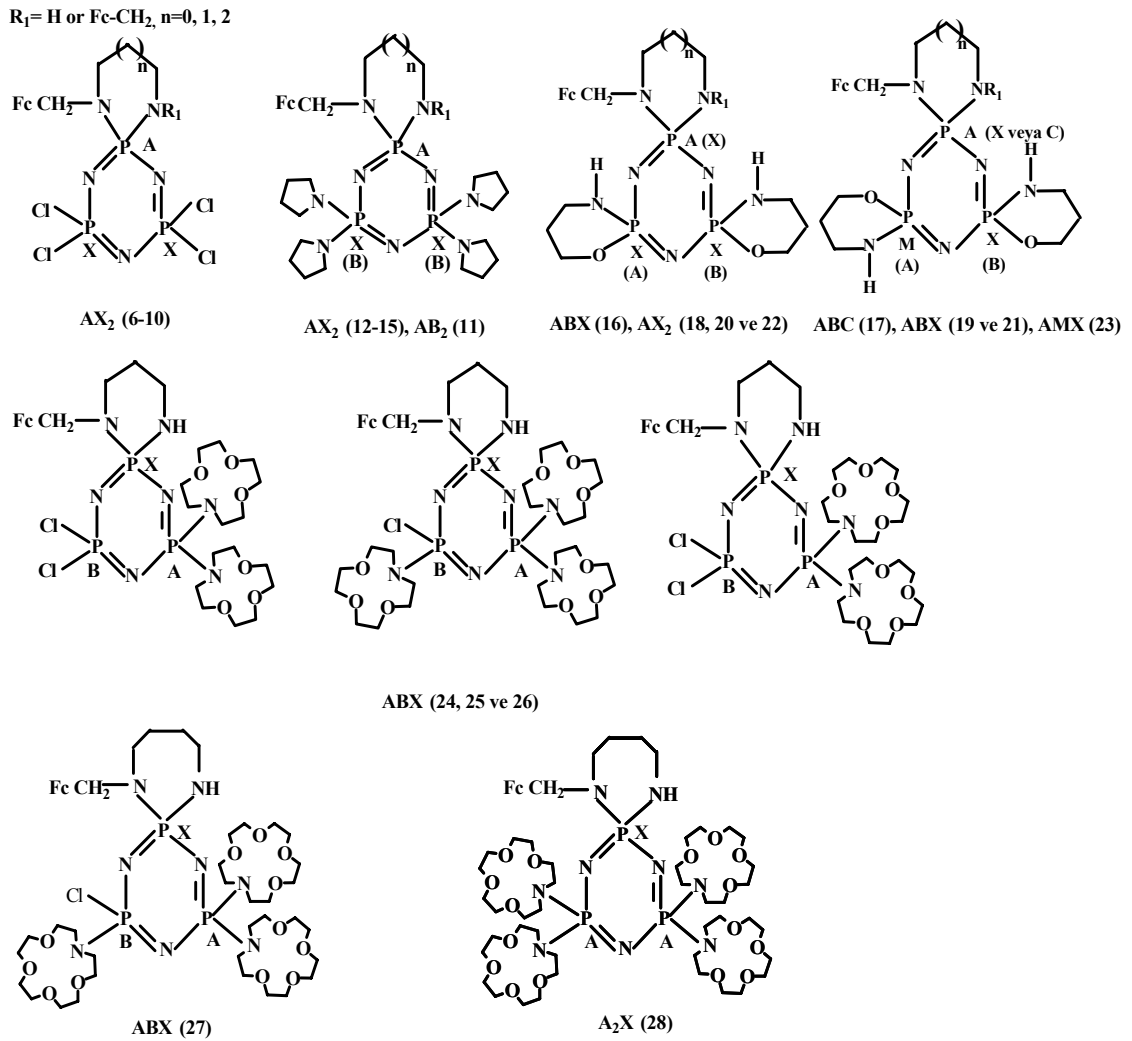
Çizelge 5.5 Bileşiklerin kütle spektrum verileri

Bileşik	Kütle	Bağıl Bolluk (%)	İyon
6	546	0,2	$[MH]^+$
	332	100,0	$[M-(FcCH_2NH_2)]^+$
7	559	56,6	$[M]^+$
8	730	69,7	$[MH]^+$
9	744	1,6	$[MH]^+$
10	757	30,3	$[M]^+$
11	686	100,0	$[M]^+$
12	700	2,1	$[M]^+$
13	870	0,4	$[M]^+$
14	884	100,0	$[M]^+$
15	898	100,0	$[M]^+$
16	552	100,0	$[MH]^+$
17	552	100,0	$[MH]^+$
18	566	9,1	$[MH]^+$
19	566	100,0	$[MH]^+$
20	566	100,0	$[MH-Fc]^+$
	676	2,0	$[M-(C_3H_7NO)]^+$
21	750	100,0	$[MH]^+$
22	763	6,9	$[M]^+$
23	764	8,4	$[MH]^+$
24	824	100,0	$[MH]^+$
25	824	100,0	$[M-(C_5H_{11}O_2+Cl)]^+$
26	912	2,0	$[M]^+$
27	692	100,0	$[M-(C_{10}H_{20}O_4N+C_7H_{14}O_4)-H]^+$
28	1292	100,0	$[M]^+$

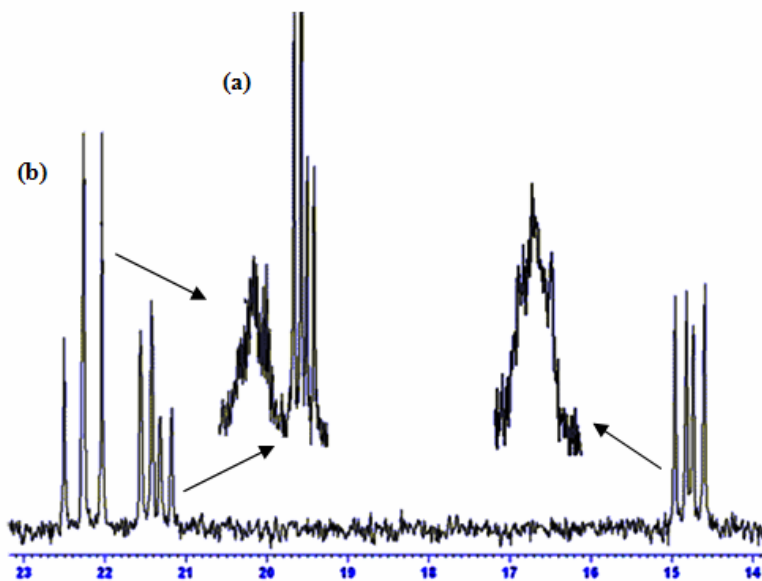
Mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin kütle spektrumları ESI-MS yöntemine göre alınmıştır ve mol kütleleri ^{35}Cl ve ^{56}Fe izotopları esas alınarak hesaplanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin birçoğunun kütle spektrumlarında molekül iyon piki, $[M]^+$, veya bir proton almış halinin, $[MH]^+$ pikleri gözlenmiştir. Bileşik 20’deki ferrosen grubunun yapıdan ayrılmasına karşılık gelen iyon piki 566’da, bileşik 25’den yapıdaki bir klor ve taç-eterin bir kısmının kopması ile oluşmuş 824 iyon piki gözlenmiştir.

5.5 ^{31}P -NMR Spektrumlarının Yorumları

Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları EK 3’de, yapılarıdaki fosforlara karşılık gelen kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri çizelge 5.6’da verilmiştir. Alınan spektrumlar protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumlarıdır ve CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Tüm bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumlarındaki spin sistemleri şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1 Sentezlenen bileşiklerin spin sistemleri



Şekil 5.2 Bileşik **24**'ün (a) protonla eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu
(b) protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

Tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR spektrumları incelendiğinde beklenen düzenlenmelerden (*spiro*-, *ansa*- ve *bino*-) sadece *spiro*-izomerin olduğu bulunmuştur. Bileşik **6-10**'un ^{31}P -NMR spektrumlarında, *spiro* yapıdan beklendiği gibi, PCl_2 fosforuna ait bir ikili ve $\text{P}(\text{spiro})$ fosforuna ait bir üçlü pik gözlenmiştir. Aynı şekilde tetrapirolidino türevlerde de (**11-15**) pirolidin gruplarının bağlı olduğu fosforlar $\text{P}(\text{spiro})$ fosforunu üçe yararken, $\text{P}(\text{spiro})$ fosforu $\text{P}(\text{pyrr})_2$ fosforunu ikiye yarmaktadır. Ayrıca, iki veya üç adet stereojenik fosfor atomu bulunduran *trispiro*-fosfazen bileşiklerinin *cis*-izomerlerinin (**16**, **18**, **20** ve **22**) ^{31}P -NMR spektrumlarında bir ikili bir üçlü pik gözlenirken, *trans*-yapılarda (**17**, **19**, **21** ve **23**) ise, bütün fosforların kimyasal çevreleri farklı olduğu için üç adet ikilinin ikilisi pik vardır. ^{31}P -NMR spektrumlarından bu bileşiklerin *cis* ve *trans* izomerlerinden hangisinin olduğu kolaylıkla bulunabilmektedir. CSA [(*S*)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol] ilaveli ^{31}P -NMR spektrumları da bu bulguları ispat etmiştir.

Bisferrosenil *spiro*-fosfazen bileşiklerinde (**20-23**) iki adet stereojenik fosfor atomu vardır. Bileşik **20** ve **22** *cis*- (mezo), bileşik **21** ve **23** *trans*- (rasemik) izomerdir. Monoferosenilfosfazen türevlerinde (**16**, **17**, **18** ve **19**) ise üç adet stereojenik fosfor

atomu vardır ve bu türevler diastereomerik karışım halindedir (Çizelge 5.2). Stereojenik fosfor atomları çizelge 1.1’de “*” işareti ile gösterilmiştir.

Çizelge 5.6 Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrum verileri (kimyasal kayma değerleri ppm, eşleşme sabitleri Hz olarak verilmiştir) (ü:üçlü, i:ikili, ii:ikilinin ikilisi)

Bileşik	$\delta(\text{ppm})$				$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)
	PCl_2	$\text{P}(\text{NR})_2$	$\text{P}(\text{pyrr})_2$	$\text{P}(\text{ORN})$	
6	21,73 (i)	15,80 (ü)	-	-	40,0
7	21,00 (i)	13,62 (ü)	-	-	45,4
8	23,73 (i)	16,74 (ü)	-	-	41,4
9	21,95 (i)	11,47 (ü)	-	-	36,5
10	20,35 (i)	14,56 (ü)	-	-	43,7
11	-	20,76 (ü)	18,90 (i)	-	36,0
12	-	21,92 (ü)	19,05 (i)	-	39,8
13	-	26,80 (ü)	18,44 (i)	-	41,6
14	-	23,5 (ü)	18,23 (i)	-	34,5
15	-	22,08 (ü)	18,21 (i)	-	44,0
16	-	18,30	-	17,53 17,29	-
17	-	19,07 (ii)	-	17,25 (ii) 16,99 (ii)	-
18	-	34,42 (ü)	-	21,63 (i)	43,4
19	-	20,88 (ii)	-	17,13 (ii) 16,67 (ii)	52,0 53,3
20	-	21,34 (ü)	-	17,88 (i)	56,8 44,6
21	-	21,39 (ii)	-	18,18 (ii) 17,91 (ii)	-
22	-	20,96 (ü)	-	17,11 (i)	54,2

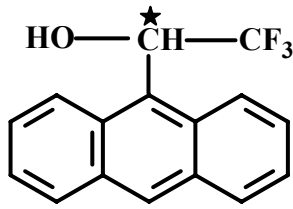
Çizelge 5.6 Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrum verileri (kimyasal kayma değerleri ppm, eşleşme sabitleri Hz olarak verilmiştir) (ü:üçlü, i:ikili, ii:ikilinin ikilisi) (devam)

23	-	23,19 (ii)	-	11,77 (ii) 18,51 (ii)	53,5 55,9 57,4
24	21,56 (ii)	14,80 (ii) (spiro) 22,33 (ii)	-	-	29,8 44,0 49,2
25	-	14,84 (ii) (spiro) 21,49 (ii) [P(NR)Cl] 22,41 (ii) [P(NR) ₂]	-	-	28,2 45,0 48,7
26	21,04 (ii)	14,56 (ii) (spiro) 22,01 (ii) [P(NR) ₂]	-	-	32,5 44,6 48,6
27	-	16,69 (ii) (spiro) 19,94 (ii) [P(NR)Cl] 22,40 (ii) [P(NR) ₂]	-	-	43,9 46,3 50,7
28	-	19,64 (ü) 26,49 (i)	-	-	42,5

Ayrıca, kısmen taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazen bileşiklerinin (**24-27**) spektrumlarında, yapıdaki fosforların kimyasal çevreleri farklı olduğu için üç adet ikilinin ikilisi pik gözlenmiştir. Bileşik **24**'ün protonla eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumundan taç eter gruplarının geminal olarak bağlandıkları belirlenmiştir (Şekil 5.2). Sekonder bir aminin, geminal bağlanması ilginç bir durumdur, çünkü literatürde sekonder aminlerin non-geminal olarak bağlandıkları bilinmektedir (Chandrasekhar ve Venkatasubbaiah 2002). Bileşik **24** ve **26**'da bir, bileşik **25** ve **27**'de iki adet stereojenik fosfor atomu vardır (Çizelge 1.1). Bileşik **28**'in ^{31}P -NMR spektrumunda ise tamamen taç eter süstitüe türevden beklendiği gibi bir ikili ve bir üçlü pik gözlenmiştir.

Sentezlenen ferrosenilfosfazen bileşiklerinin eşleşme sabitleri 28,2-57,4 Hz arasındadır ve diaminlerin bağlı olduğu fosfazen türevleri için beklenen değerlerdedir. Aynı bileşiğin *cis* ve *trans* izomerlerinin $^2J_{PP}$ değerleri farklıdır. Bu durum daha önce de başka halkalı fosfazenlerde gözlenen bir durumdur (Krishnamurthy ve Woods 1987).

Kiral Çözücü (Chiral Solvating Agent) (CSA) ile Yapılan Çalışmalar



(S)-(+)-2,2,2-trifloro-1-(9'-antril)etanol (CSA)

Kaydırma reaktifleri ilk olarak 1H -NMR spektrumlarında kullanılmıştır ve bu yapılan çalışmalarda öncelikle bileşiğin 1H -NMR spektrumu kaydedilmiştir. Daha sonra belli miktarda lantanit tuzu [Eu(dpm)₃ (dpm= 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandion), Eu(fod)₃ (fod=6,6,7,7,8,8,8-heptafloro-2,2-dimetil-3,5-heptandion), Eu(hfc)₃ (hfc = 3-heptafloropropilhidroksi-metilen-D-kamfor) veya Yb(III) tuzları] ilave edilip, kimyasal kaymalardaki değişimler incelenmiştir. Ve lantanit merkezine en yakın olan protonun en fazla etkilendiği belirlenmiştir.

Lantanit kaydırma reaktifleri, amino, hidroksil, karbonil gibi elektron bakımından zengin gruplar içeren moleküllerle belli kararlılıkta kompleksler oluşturur. Çözelti içerisinde, kompleksleşmiş ve kompleksleşmemiş türler arasında NMR zaman ölçeği içerisinde hızlı dönüşümler meydana gelir. Bunun sonucu olarak, bu iki tür, miktarlarıyla orantılı olarak farklı ve yeni bir spektrum verir. Enantiyomerlerin farklanması şu şekilde açıklanabilir :

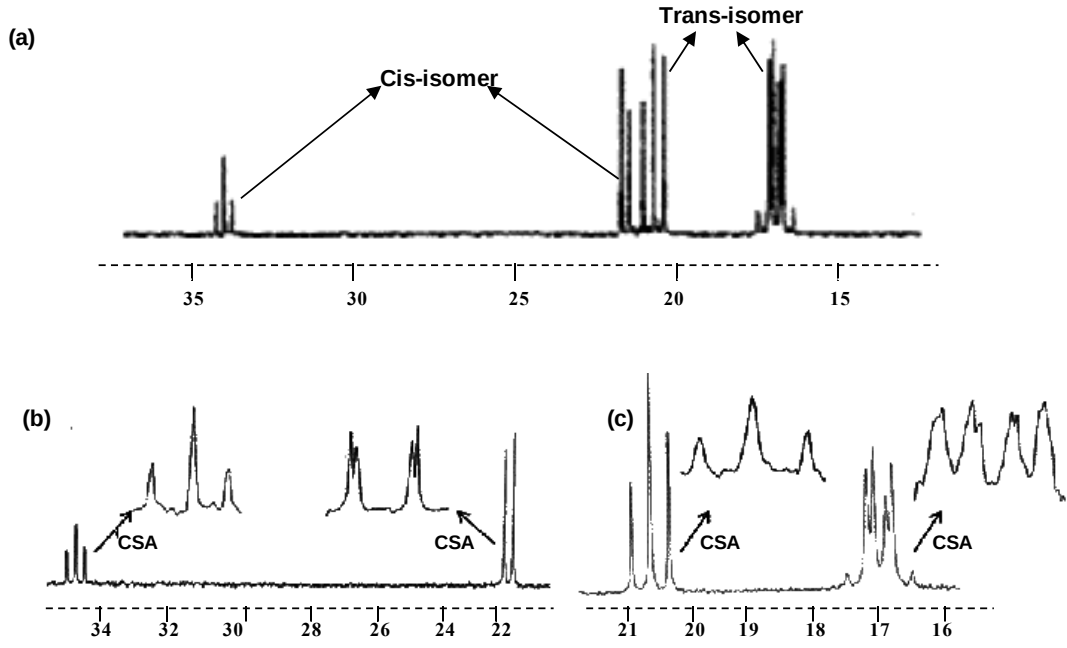
- a) kompleksleşmiş ve komplekslesmemiş türlerin spektrumları farklı olur,
- b) enantiyomerlerin kiral kaydırma reaktifleri ile kompleksleri diastereomerik olur ve farklı spektrumlar meydana gelir.

Bu çalışmalardan yola çıkılarak son yıllarda kiral kaydırma reaktifleri ve kiral çözücüler, bazı halkalı fosfazen türevlerindeki kiral fosfor atomlarının stereojenik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Wenzel ve Zaia 1987, Dez vd. 1999, Brandt vd. 1999, Quici vd. 2000, Davies vd. 2000, Coles vd. 2002). Bazı çalışmalarda, kiral çözücülerin (chiral solvating agent) bazı bileşikler için kiral kaydırma reaktiflerinden daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir (Porwolik-Czomperlik vd. 2002).

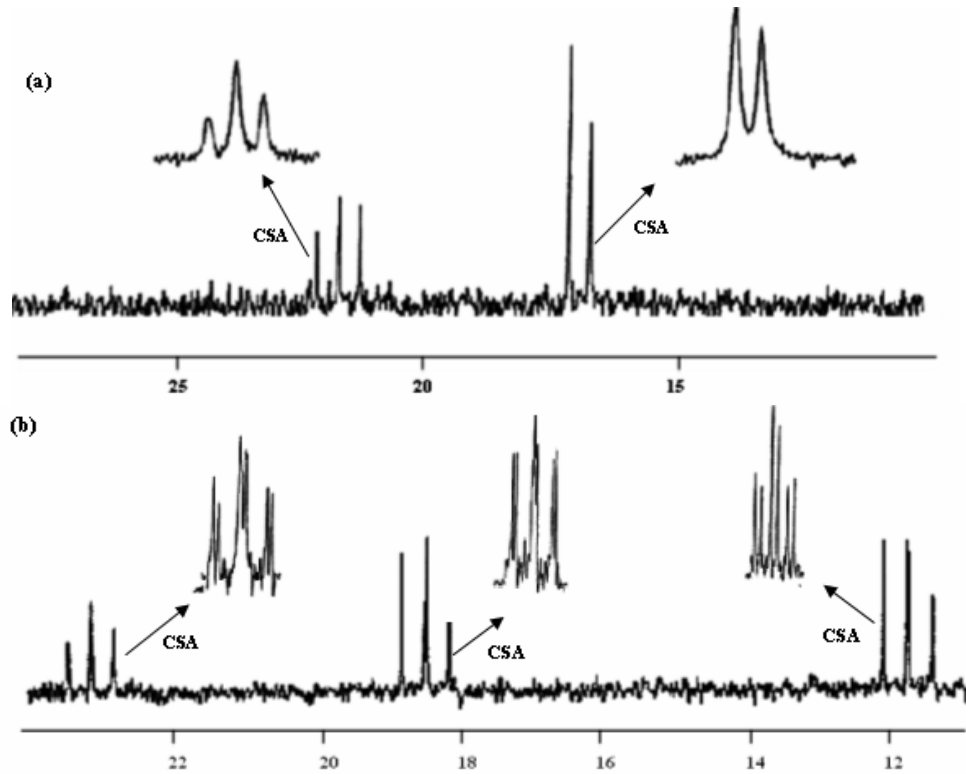
Tez kapsamında sentezlenen bazı optikçe aktif bileşiklerin (**16-23**) stereojenik özelliklerini incelemek amacıyla CSA çalışmaları gerçekleştirilmiştir. CSA çalışmaları çerçevesinde iki adet mono ve bisferrosenilfosfazen (**18**, **19**, **22** ve **23**) bileşiği örnek olarak seçilmiştir ve kiral çözücü reaktifi:bileşik oranı 15:1 olacak şekilde CSA ilaveli ^{31}P -NMR spektrumları kaydedilmiştir. CSA'nın ^{31}P -NMR spektrumları üzerine etkileri çizelge 5.7'de, spektrumları şekil 5.3 ve 5.4'de verilmiştir. Spektrumlar ve çizelgeler incelendiğinde mezo izomerden (**22**) beklenildiği gibi CSA:bileşik oranı 40:1 olacak şekilde artırılrsa bile ^{31}P -NMR spektrum piklerinde herhangi bir değişiklik olmamıştır. Üç adet stereojenik fosfor atomu bulunduran türevlerin (**18** ve **19**) ve trans bisferrosenilfosfazen bileşiğinin (**23**) spektrumlarında ise CSA'nın etkisi gözlenmiştir ve burada her bir pik ikiye ayrılmıştır. Bu durum, **18** ve **19** bileşiklerinin diastereomerik karışım, **23** bileşiğinin ise rasemik karışım halinde olduklarını göstermiştir. Fakat **18** ve **19** bileşiklerindeki spiro $\text{P}(\text{NR})_2$ fosfor atomunun sinyallerinde CSA'nın etkisi yoktur, bunun nedeninin, CSA ile yedi-üyelı halkanın zayıf kompleksleşmesi olduğu düşünülebilir.

Çizelge 5.7 CSA ilavesinden sonra kaydedilen ^{31}P NMR spektrum verileri

δ / ppm		$^2J_{\text{PP}}/\text{Hz}$	
Bileşik	>P(NR) ₂	>P(ORN)	
i) CSA ilave edilmemiş ^{31}P NMR Spektrum Verileri			
18	34,42 (ü)	21,63 (i)	43,4
19	20,88 (ii)	16,67 (ii) 17,13 (ii)	52,0 53,3 56,8
22	20,96 (ü)	17,11 (i)	54,2
23	23,19 (ii)	11,77 (ii) 18,51 (ii)	53,5 55,9 57,4
ii) ^{31}P NMR spektrumları sinyallerinde CSA ilavesi ile (15:1) meydana gelen değişmeler (ppb)			
18	360	120	43,0
19	-10	-60 -60	52,2 54,0 55,6
22	60	-90	53,8
23	260	340 340	53,1 56,6 58,7
iii) CSA ilavesi ile ayrılan enantiyomerik pikler arasındaki fark (ppb)			
18	-	26	
19	-	25 40	
22	-	-	
23	40	129 37	



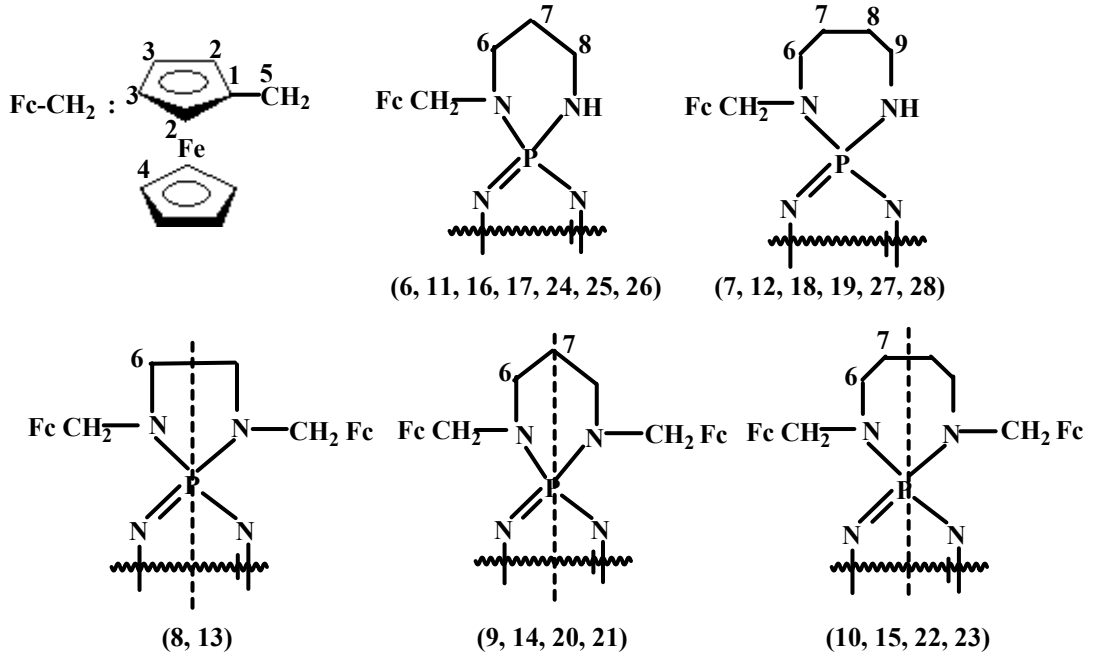
Şekil 5.3.a. Bileşik **18** (cis) ve **19**'ün (trans) karışımının ^{31}P -NMR spektrumu, b. Bileşik **18**'in (cis-izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları, c. Bileşik **19**'ün (trans-izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları



Şekil 5.4.a. Bileşik **22**'nin (cis-izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları, b. Bileşik **23**'ün (trans-izomer) 10 damla CSA eklenmeden ve eklendikten sonraki ^{31}P -NMR spektrumları

5.6 ^{13}C -NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları bölüm EK 4’de, spektrumların değerlendirilmesi sonucunda elde edilen veriler çizelge 5.8 ve 5.9’da verilmiştir. Kaydedilen ^{13}C -NMR spektrumları proton ile eşleşmemiş spektrumlardır. Bu nedenle fosfor ile etkileşmeye girmeyen bütün karbonlar tek pik vermiştir. Spektrumlar CDCl_3 içerisinde alınmıştır. Sentezlenen bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin ^{13}C -NMR spektrumlarında yapılarıdaki toplam karbon sayısının yarısına karşılık gelen pikler olduğu için, çözeltide simetrik yapıda oldukları anlaşılmıştır ve değerlendirmeler bileşiklerin yarısına göre yapılmıştır. Monoferrosenilfosfazen bileşikleri ise beklenildiği gibi çözeltide simetrik değildir.



Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i:ikili)

Bileşik	δ (ppm), J (Hz)				
	C1	C2	C3	C4	C5
6	82,44 (i) $^3J_{\text{PC}} = 9,0$	69,93	69,40	68,65	47,00 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,6$
7	84,32 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,2$	69,92	68,35	68,56	47,16 (i) $^2J_{\text{PC}} = 7,4$
8	82,40 (i) $^3J_{\text{PC}} = 8,7$	69,62	68,45	68,63	43,90 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,8$
9	82,53 (i) $^3J_{\text{PC}} = 8,7$	70,03	68,43	68,70	46,79 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,9$
10	84,39 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,5$	69,64	68,30	68,53	46,42 (i) $^2J_{\text{PC}} = 7,1$
11	84,40 (i) $^3J_{\text{PC}} = 14,0$	70,23	68,27	67,79	47,57
12	86,75	69,64	67,58	68,23	46,96 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,2$
13	84,94	69,62	68,46	68,63	45,33 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,1$
14	84,96 (i) $^3J_{\text{PC}} = 14,3$	70,27	67,74	68,30	46,38 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,7$
15	86,74 (i) $^3J_{\text{PC}} = 6,8$	69,80	67,61	68,18	46,30
16	84,45 (i) $^3J_{\text{PC}} = 7,5$	69,79	67,74	68,55	47,46
17	84,50 (i) $^3J_{\text{PC}} = 8,8$	69,77 70,04	67,47 68,05	68,55	47,23
18	86,60 (i) $^3J_{\text{PC}} = 2,7$	69,63 69,74	67,66 67,87	68,38	46,92 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,3$
19	86,45 85,57 (i) $^3J_{\text{PC}} = 2,3$	69,62 69,70 69,82 69,96	67,92 68,02	68,40 68,46	47,02 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,6$ 46,90 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,2$
20	84,72 (i) $^3J_{\text{PC}} = 9,7$	70,06 70,01	67,87 67,51	68,54	47,04 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,1$
21	84,95	69,84 70,12	67,65 67,69	68,52 68,56	47,50 46,50
22	86,81	69,74 69,59	67,72 67,57	68,40	46,21 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,9$
23	85,74 (i) $^3J_{\text{PC}} = 1,8$ 85,37 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,4$	69,89 69,75	69,44 69,38	68,52 68,47	46,46 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,9$ 46,02 (i) $^2J_{\text{PC}} = 7,3$

Çizelge 5.8 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili)

24	83,40 (i) $^3J_{\text{PC}} = 11,9$	69,63 70,11	67,92 68,15	68,49	46,66
25	83,18 (i) $^3J_{\text{PC}} = 13,2$	69,93 70,78	67,97 68,25	68,52	46,61
26	83,37 (i) $^3J_{\text{PC}} = 13,1$	70,32 69,82	68,05 68,03	68,51	46,72
27	85,86	69,63 69,60	68,11 67,76	68,44	47,17 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,5$
28	87,38 (i) $^3J_{\text{PC}} = 5,8$	69,47	67,60	68,30	47,29 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,0$

Çizelge 5.9 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili, ii: ikilinin ikilisi)

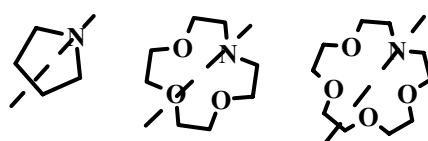
Bileşik	δ (ppm), J (Hz)								
	C6	C7	C8	C9	N-CH ₂ -CH ₂ (pyrr)	N-CH ₂ (taç eter veya pyrr)	O-CH ₂ -CH ₂	NH-CH ₂	O-CH ₂
6	45,58	26,44 (i) $^3J_{\text{PC}} = 5,0$	40,71 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,3$	-	-	-	-	-	-
7	45,36 (i) $^2J_{\text{PC}} = 7,1$	27,62	30,91	40,25	-	-	-	-	-
8	43,70 (i) $^2J_{\text{PC}} = 14,8$	-	-	-	-	-	-	-	-
9	45,15	24,96 (i) $^3J_{\text{PC}} = 2,9$	-	-	-	-	-	-	-
10	44,64 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,7$	26,44	-	-	-	-	-	-	-
11	46,04	28,48	41,76	-	26,42 (ii) $^3J_{\text{PC}} = 9,3$ 26,46 (ii) $^3J_{\text{PC}} = 9,1$	46,00 46,30	-	-	-
12	44,80	28,01	31,90	40,28	26,38 (i) $^3J_{\text{PC}} = 9,5$ 26,42 (i) $^3J_{\text{PC}} = 9,4$	46,10 46,32	-	-	-
13	46,34	-	-	-	26,50 (ii) $^3J_{\text{PC}} = 9,4$	46,34	-	-	-
14	45,28	23,26 (i) $^3J_{\text{PC}} = 2,7$	-	-	26,53 (ii) $^3J_{\text{PC}} = 9,3$	46,47 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,4$	-	-	-
15	44,05 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,9$	26,18	-	-	26,40 (ii) $^3J_{\text{PC}} = 9,5$	46,30	-	-	-
16	46,85	27,33	41,44	-	-	-	26,40	41,44	66,95

Çizelge 5.9 Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili, ii: ikilinin ikilisi) (devam)

17	46,55	27,46 (i) $^3J_{\text{PC}} = 4,2$	41,58 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,2$	-	-	-	26,24 (i) $^3J_{\text{PC}} = 2,5$	41,32	66,95
18	45,04	27,90	31,74	40,20	-	-	26,36 (ii) $^3J_{\text{PC}} = 7,4$	41,23 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,8$ 41,33 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,6$	66,57 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,4$ 66,76 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,5$
19	45,10 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,9$ 44,85 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,9$	27,48 27,88	31,60 32,38	40,10 40,22	-	-	34,23 36,56	41,21 41,32	66,76 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,1$ 66,94 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,2$
20	46,27	25,55	-	-	-	-	26,45 (ii) $^3J_{\text{PC}} = 5,8$	41,34	66,84
21	45,41 46,21	25,55	-	-	-	-	30,11 29,90	41,41	66,72 66,68
22	44,60 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,8$	27,03	-	-	-	-	26,33	41,25	66,50
23	44,92 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,4$ 44,18 (i) $^2J_{\text{PC}} = 6,3$	26,83 26,60	-	-	-	-	25,90 (i) $^3J_{\text{PC}} = 6,3$	41,20 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,3$	68,15 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,6$ 67,43 (i) $^2J_{\text{PC}} = 7,2$
24	45,92	26,79 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,8$	41,10 $^2J_{\text{PC}} = 4,2$	-	-	47,34 (i) $^2J_{\text{PC}} = 3,6$ 49,33 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,3$	-	-	69,86 70,55 70,88 70,99 71,49 71,30 (i) $^3J_{\text{PC}} = 3,7$
25	45,97	30,33	41,16 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,0$	-	-	47,34 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,7$ 49,48 (i) $^2J_{\text{PC}} = 2,7$	-	-	69,57 70,13 70,61 70,90 71,23 71,44
26	45,93	26,87	41,18	-	-	48,56 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,1$ 47,52 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,0$	-	-	69,95 70,22 70,49 70,84 71,10 (i) $^3J_{\text{PC}} = 9,9$
27	45,44	27,94	31,42	40,11	-	48,47 (i) $^2J_{\text{PC}} = 5,1$ 47,56 (i) $^2J_{\text{PC}} = 4,1$	-	-	69,81 70,06 70,21 70,30 70,53 71,06 71,13 (i) $^3J_{\text{PC}} = 7,9$
28	45,32 (i) $^2J_{\text{PC}} = 7,1$	28,12	31,88	39,81	-	47,92	-	-	71,67 71,18 70,46 (i) $^3J_{\text{PC}} = 7,2$ 70,06 (i) $^3J_{\text{PC}} = 7,2$

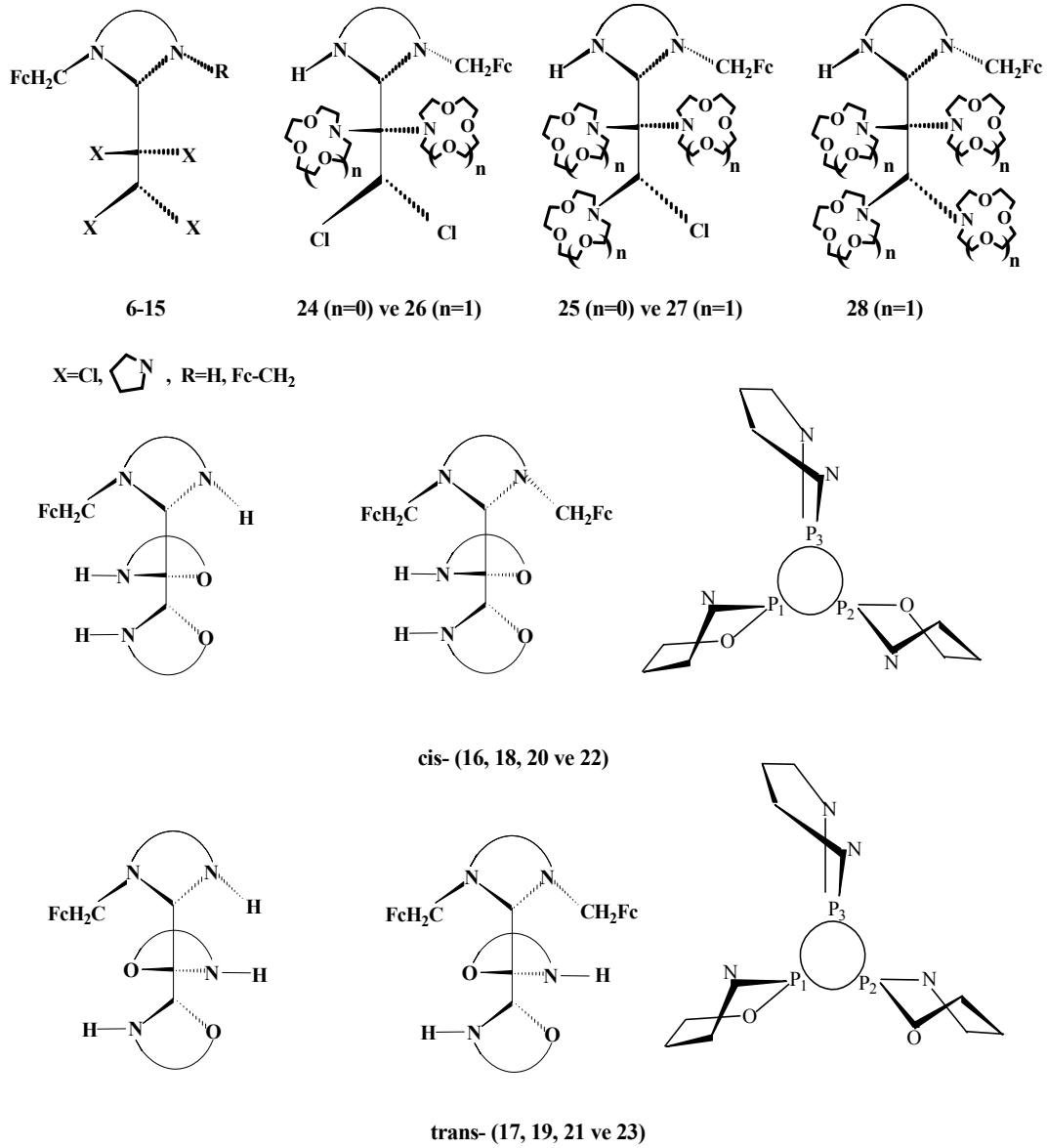
Bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları incelendiğinde beklenilene uygun piklerin ve eşleşmelerin olduğu gözlenmiştir. Bisferrosenilfosfazen bileşiklerinde spiro olarak bağlanan ferrosenildiamin grubunda simetri olduğu için, bu bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları, monoferrosenil türevlerin spektrumlarına göre daha sadedir ve analizi daha kolaydır. Ayrıca, ^{13}C -NMR spektrumlarının analizlerinde, özellikle ferrosen halkasındaki karbonların ve monoferrosenilfosfazen bileşiklerinin *spiro* halkasındaki N-CH₂-CH₂, NH-CH₂-CH₂, N-CH₂ ve NH-CH₂ karbonlarının belirlenmesinde iki boyutlu HETCOR ve HMBC spektrumları kullanılmıştır. Tetrapirolidino türevlerde bu bölge daha da karmaşık hale gelmektedir. Benzer şekilde, bileşik **16-28**'e ait spektrumlar oldukça karmaşıktır. Dolayısıyla bu bileşiklerin spektrumlarının yorumlanmasında da DEPT, HETCOR, COSY ve HMBC spektrumlarından büyük ölçüde yararlanılmıştır.

Tetrakispirolidinomonoferrosenilfosfazen bileşiklerindeki (**11** ve **12**) aynı fosforu bağlayan pirolidin gruplarındaki NCH₂ (pyrr) ve NCH₂CH₂ (pyrr) karbonlarının kimyasal çevreleri farklı olduğu için bu karbonlar iki ayrı pik olarak gözlenmiştir (Şekil 5.5). Aynı durum bis-, tris- ve tetrakis-taç eter süstitüe fosfazenlerdeki (**24-28**) NCH₂ (taç eter) ve OCH₂ karbon atomlarında da vardır. Bu sebepten dolayı, pirolidin ve taç eter grubunda simetri olmasına rağmen, spektrumlarda NCH₂CH₂ (pyrr), NCH₂ (pyrr ve taç eter) ve OCH₂ (taç eter) karbonlarına ait birden fazla pik grubu gözlenmiştir.



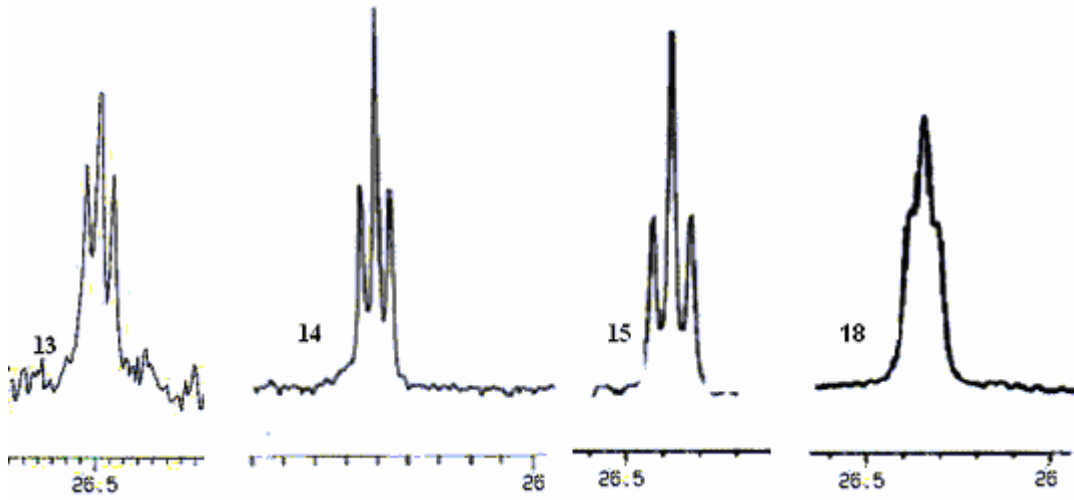
Bileşik **16-23**'ün molekül yapıları pervane (propeller) şekline benzemektedir (Şekil 5.5). Optik izomerlerden ve propeller yapıdan dolayı *cis*-mono- (**18**) ve *cis*(meso)-bis- (**20** ve **22**) ferrosenilfosfazenlerdeki ferrosen halkası üzerindeki C2 ve C3 karbonları iki farklı pik olarak karşımıza çıkmıştır. Bileşik **19**'un (*trans*-izomer) spektrumunda ise bütün karbon atomları farklılmışlardır. Diğer *trans*-izomerin (**17**) ^{13}C -NMR spektrumunda sadece C2 ve C3 ferrosen karbonları iki ayrı pik olarak gözlenmiştir.

Bileşiklerdeki *spiro* halkaların büyüklükleri dikkate alındığında, ferrosen halkasındaki ipso karbonunun kimyasal kayma değerlerinin yedi-üyelilerde (7, 10, 12, 15, 18, 19, 22, 23, 27 ve 28), altı- (6, 9, 11, 14, 16, 17, 20, 21, 24, 25 ve 26) ve beş-üyelilere (8 ve 13) göre daha büyük olduğu bulunmuştur.



Şekil 5.5 Sentezlenen bileşiklerin uzaysal görünüşleri, cis ve trans geometrik izomerlerin pervaneyeye benzer görünüşleri

Bileşik **11**, **13**, **14**, **15**, **18** ve **20**'deki üç bağ öteden eşleşmeler (fosfor ile pirolidin ve 3-amino-1-propanoksi gruplarındaki karbonlar arasında) sonucunda ortaya çıkan pikler ikili yerine üçlü olarak gözlenmiştir (Şekil 5.6). Bunun nedeni ikinci dereceden eşleşmelerdir (second-order effect). Başka bir deyişle, söz konusu karbonları hem üç bağ uzaklıktaki fosfor hem de beş bağ uzaklıktaki fosfor etkilemiştir ve ikilinin ikilisi şeklindeki pik üçlü olarak gözlenmiştir. $^3J_{PC}$ eşleşme sabitinin, pik grubunun en dışındaki iki pikin Hz değerlerinin farkı olduğu bilinmektedir (Vicente vd. 2003).



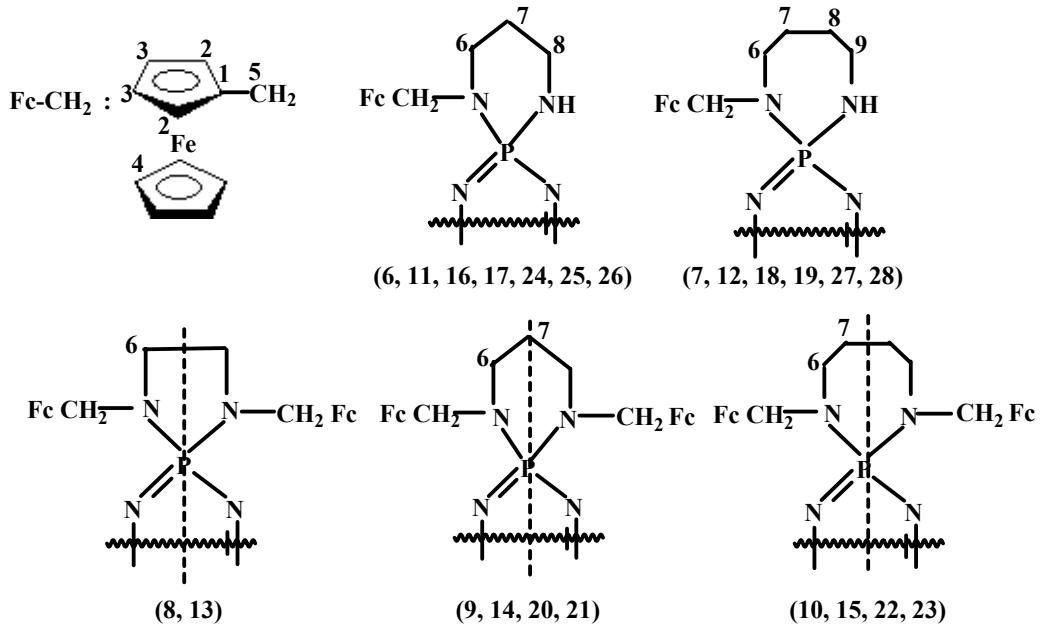
Şekil 5.6 Bileşik **13**, **14**, **15** ve **18**'in ^{13}C -NMR spektrumlarındaki ikinci-dereceden etkileşimin etkisi

5.7 1H NMR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Bileşiklerin 1H -NMR spektrumları EK 5'de, protonların kimyasal kayma değerleri ve eşleşme sabitleri ise çizelge 5.10 ve 5.11'de verilmiştir. Spektrumlar $CDCl_3$ içerisinde alınmıştır. Sentezlenen bisferrosenil fosfazen bileşiklerinin 1H -NMR spektrumlarından çözültide simetrik yapıda oldukları anlaşılmıştır ve değerlendirmeler bileşiklerin yarısına göre yapılmıştır.

Sentezlenen bileşiklerin 1H -NMR spektrumları incelendiğinde, 4,28-3,97 ppm bölgesinde ferrosen halkasına ait üç farklı pik (H2, H3 ve H4 protonları için) gözlenmiştir. Monoferrosenilfosfazen bileşiklerindeki **NH** protonuna ait pikler

beklendiği gibi 2,10-2,80 ppm aralığında geniş pik olarak gözlenmiştir. Bileşik **6-15**'in ^1H -NMR spektrumları ise beklenilene uygundur. Tetrakispirolidinomonoferrosenilfosfazenlerin ^{13}C -NMR spektrumlarında da gözlenildiği gibi, bu bileşiklerin (**11** ve **12**) aynı fosfora bağlı geminal pirolidinlerdeki NCH_2 (pyrr) ve NCH_2CH_2 (pyrr) hidrojenleri de iki ayrı pik grubu olarak gözlenmiştir. Optik izomerlerden ve diastereotopik protonlardan dolayı bileşik **16-28**'in ^1H -NMR spektrumları oldukça karışıktır. Bu spektrumların analizinde de HETCOR ve HMBC spektrumlarından büyük ölçüde yararlanılmıştır. Stereojenik fosfor atomlarının ve diastereotopik protonların olmadığı diğer türevlerde (özellikle bileşik **6-15**) belirgin bir ikili piki olan (fosfor tarafından yarılmaktadır) H5 protonu, **16-28** bileşiklerinde çoklu pik olarak karşımıza çıkmıştır. Fc-CH_2 hidrojenlerinin her biri fosfor ve geminal proton tarafından yarılmış ve her bir protona ait ikilinin ikilisi pik gözlenmiştir. Bu protonların ABX spin sisteminde oldukları belirlenmiştir.



Ayrıca, bileşiklerde fosforun Fc-CH_2 protonlarını yarma sabitinin ($^3J_{\text{PH}}$) tetrakloro- türevlerde (**6-10**) 9,9-12,7 Hz, tetra pirolidino- türevlerde 3,5-7,4 Hz, trispiro- halkalılarda ise 7,4-11,2 Hz aralığında oldukları bulunmuştur. Başka bir deyişle, tetra pirolidinoferrosenilfosfazenlerin $^3J_{\text{PH}}$ eşleşme sabiti tetrakloro- ve trispiro halkalı türevlerinkinden daha küçüktür.

Mono ve bisferrosenilfosfazen türevlerinin ^1H -NMR spektrumlarının birbirlerine benzemesi spektrumların yorumlanmasını kolaylaştırmakla beraber yapılan yorumların doğruluğunu desteklemiştir.

Çizelge 5.10 Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i: ikili, ii: ikilinin ikilisi, çp: çoklu pik, gp: geniş pik)

Bileşik	δ (ppm), J (Hz)							
	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9
6	4,28 (ii) (2H) $^3J_{\text{HH}} = 3,0$ $^4J_{\text{HH}} = 1,5$	4,14 (gp) (2H)	4,14 (gp) (5H)	3,84 (i) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 9,9$	3,21 (iü) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 16,2$	1,72 (çp) (2H)	3,04 (iü) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 14,1$	-
7	4,28 (ii) (2H) $^3J_{\text{HH}} = 3,1$ $^4J_{\text{HH}} = 1,6$	4,14 (gp) (2H)	4,14 (gp) (5H)	4,06 (i) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 12,7$	3,15 (iü) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 16,8$	1,49 (çp) (2H)	1,57 (çp) (2H)	3,08 (çp) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 12,2$
8	4,26 (4H)	4,14 (gp) (4H)	4,14 (gp) (10H)	3,82 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 10,2$	3,03 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 10,7$	-	-	-
9	4,28 (ii) (4H) $^3J_{\text{HH}} = 3,6$ $^4J_{\text{HH}} = 1,8$	4,16 (gp) (4H)	4,14 (gp) (10H)	3,86 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 10,0$	2,88 (iü) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 14,5$ $^3J_{\text{HH}} = 5,9$	1,62 (çp) (2H) $^3J_{\text{HH}} = 5,9$	-	-
10	4,25 (ii) (4H) $^3J_{\text{HH}} = 2,2$ $^4J_{\text{HH}} = 1,6$	4,13 (gp) (4H)	4,13 (gp) (4H)	4,04 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 12,7$	3,15 (çp) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 15,5$	1,57 (çp) (4H)	-	-
11	4,18 (çp) (2H)	4,02 (çp) (2H)	4,00 (çp) (5H)	3,69 (i) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 6,0$	2,90 (çp) (2H)	1,57 (çp) (2H)	3,10 (çp) (2H)	-
12	4,25 (ii) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 3,2$ $^4J_{\text{PH}} = 1,6$	4,10 (çp) (4H)	4,08 (çp) (5H)	4,06 (ii) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 3,5$	2,97 (i) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 15,8$	1,40 (çp) (2H)	1,47 (çp) (2H)	2,95 (çp) (2H)
13	4,28 (ii) (4H) $^3J_{\text{HH}} = 3,3$ $^4J_{\text{HH}} = 1,6$	4,11 (gp) (4H)	4,07 (gp) (10H)	3,78 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 5,1$	2,86 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 10,6$	-	-	-
14	4,19 (ii) (4H) $^3J_{\text{HH}} = 3,5$ $^4J_{\text{HH}} = 1,8$	4,08 (çp) (4H)	4,08 (çp) (10H)	3,85 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 5,6$	2,92 (iü) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 14,6$ $^3J_{\text{HH}} = 5,7$	1,50 (çp) (2H)	-	-
15	4,19 (ii) (4H) $^3J_{\text{HH}} = 3,4$ $^4J_{\text{HH}} = 1,7$	4,06 (çp) (4H)	4,07 (çp) (10H)	4,08 (i) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 7,4$	2,98 (çp) (4H) $^3J_{\text{PH}} = 15,0$	1,13 (çp) (4H)	-	-
16	4,27 (ii) (2H) $^3J_{\text{HH}} = 3,3$ $^4J_{\text{HH}} = 1,6$ 4,09 (çp) (2H)		4,12 (çp) (5H)	3,81 (çp) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 9,6$	3,22 (çp) (2H)	1,67 (çp) (2H)	3,04 (çp) (2H) $^3J_{\text{PH}} = 13,3$	-

Çizelge 5.10 Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (i:ikili, ii: ikilinin ikilisi, çp:çoklu pik, gp:geniş pik) (devam)

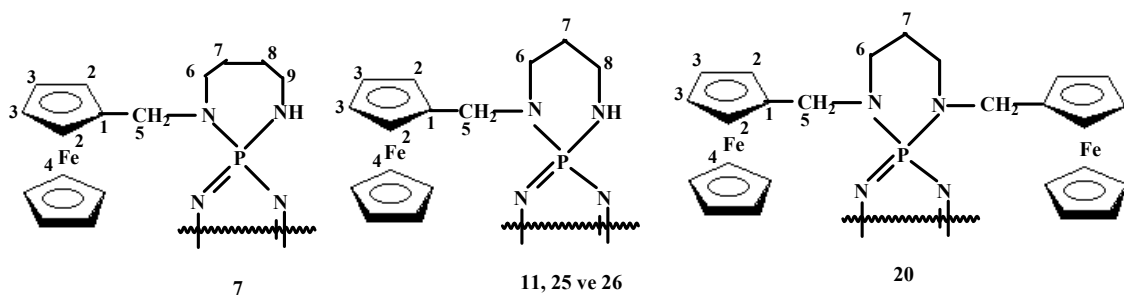
17	4,28 (ii) (2H) ³ J _{PH} = 3,5 ⁴ J _{PH} = 1,8	4,07 4,09 (çp) (2H)	4,12 (çp) (5H)	3,81 (çp) (2H) ³ J _{PH} = 11,2 ² J _{HH} = 14,0	3,23 3,17 (çp) (2H)	1,87 (çp) (2H)	3,03 2,97 (çp) (2H)	-
18	4,28 (çp) (1H) 4,38 (çp) (1H)	4,06 (çp) (2H)	4,15 (çp) (5H)	3,96 (ii) (1H) ³ J _{PH} = 10,1 ² J _{HH} = 14,8 4,18 (ii) (1H) ³ J _{PH} = 10,0 ² J _{HH} = 14,8	2,94-3,27 (çp) (2H)	1,85 (çp) (2H)	1,50 (çp) (2H)	2,94-3,27 (çp) (2H)
19	4,29 (çp) (1H) 4,40 (çp) (1H) ³ J _{PH} = 2,1 ⁴ J _{PH} = 1,1	4,08 (çp) (2H)	4,12 (çp) (5H)	3,97 (ii) (1H) ³ J _{PH} = 9,9 ² J _{HH} = 14,9 4,20 (ii) (1H) ³ J _{PH} = 9,9 ² J _{HH} = 14,9	3,24 (çp) (2H)	1,86 (çp) (2H)	1,45 (çp) (2H)	3,03 (çp) (2H)
20	4,27 (çp) (2H) 4,33 (çp) (2H) ³ J _{PH} = 2,3 ⁴ J _{PH} = 1,2	4,06 4,07 (çp) (4H)	4,11 (çp) (10H)	3,69 (ii) (2H) ³ J _{PH} = 11,9 ² J _{HH} = 14,2 3,99 (ii) (2H) ³ J _{PH} = 8,0 ² J _{HH} = 14,2	2,89 3,02 (çp) (4H)	1,65 (çp) (2H)	-	-
21	4,19 (çp) (4H) ³ J _{PH} = 3,9 ⁴ J _{PH} = 1,9	3,97 4,09 (çp) (4H)	4,05 (çp) (10H)	3,69 (i) (2H) ³ J _{PH} = 10,9 3,81 (i) (2H) ³ J _{PH} = 7,4	2,80-2,92 (çp) (4H)	1,76 (çp) (2H)	-	-
22	4,27 (çp) (4H)	4,08 (çp) (4H)	4,12 (çp) (10H)	3,86 4,18 (çp) (4H)	2,88 3,17 (çp) (4H)	1,83 (çp) (4H)	-	-
23	4,25 (çp) (2H) 4,32 (çp) (2H)	4,07 (çp) (4H)	4,11 (çp) (10H)	3,93 4,20 (çp) (4H)	2,94 3,12 (çp) (4H)	1,73 1,76 (çp) (4H)	-	-
24	4,24 4,28 (çp) (2H)	4,12 (çp) (2H)	4,15 (çp) (5H)	3,31-3,98 (çp) (2H)	3,31-3,98 (çp) (2H)	1,84 (çp) (2H)	3,31-3,98 (çp) (2H)	-
25	4,26 4,22 (çp) (2H)	4,15 4,12 (çp) (2H)	4,15 (çp) (5H)	3,83 (çp) (2H)	3,50-2,80 (çp) (2H)	1,46 (çp) (2H)	3,50-2,80 (çp) (2H)	-
26	4,24 4,17 (çp) (2H)	4,06 (çp) (2H)	4,09 (çp) (5H)	3,69-3,79 (çp) (2H)	3,15-2,96 (çp) (2H)	1,49 (çp) (2H)	3,15-2,96 (çp) (2H)	-
27	4,31 4,21 (çp) (2H)	4,11-4,08 (çp) (2H)	4,11-4,08 (çp) (5H)	3,82 (çp) (2H)	3,12-2,96 (çp) (2H)	1,38 (çp) (2H)	1,46 (çp) (2H)	3,12-2,96 (çp) (2H)
28	4,21 (çp) (2H)	4,02 (çp) (2H)	4,09 (çp) (5H)	3,92 (i) (2H) ³ J _{PH} = 8,5	3,19-3,09 (çp) (2H)	1,37 (çp) (2H)	1,46 (çp) (2H)	2,75 (çp) (2H)

Çizelge 5.11 Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri (ppm) ve eşleşme sabitleri (Hz) (gp; geniş pik, çp:çoklu pik)

Bileşik	δ (ppm), J (Hz)					
	NH	N-CH ₂ -CH ₂ (pyrr)	N-CH ₂ (pyrr veya taç eter)	O- CH ₂ - CH ₂	NH-CH ₂	O-CH ₂
6	2,61 (gp) (1H)	-	-	-	-	-
7	2,80 (gp) (1H)	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-
11	2,11 (gp) (1H)	1,78 (çp) (8H) 1,83 (çp) (8H)	3,10 (çp) (8H) 3,25 (çp) (8H)	-	-	-
12	2,10 (gp) (1H)	1,78 (çp) (8H) 1,83 (çp) (8H)	3,14 (çp) (8H) 3,22 (çp) (8H)	-	-	-
13	-	1,90 (çp) (16H)	3,28 (çp) (16H)	-	-	-
14	-	1,88 (çp) (16H)	3,28 (çp) (16H)	-	-	-
15	-	1,83 (çp) (16H)	3,20 (çp) (16H)	-	-	-
16	2,42 (gp) (1H) 2,47 (gp) (2H)	-	-	1,81 (çp) (4H)	3,42 (çp) (4H)	4,40 (çp) (4H)
17	2,44 (gp) (2H) 2,55 (gp) (1H)	-	-	1,67 (çp) (4H)	3,36 3,43 (çp) (4H)	4,39 4,48 (çp) (4H)
18	2,51 (gp) (3H)	-	-	1,72 (çp) (4H)	3,39 (çp) (4H)	4,42 (çp) (4H)
19	2,32 (gp) (1H) 2,48 (gp) (2H)	-	-	1,74 1,55 (çp) (4H)	3,41 (çp) (4H)	4,46 (çp) (4H)
20	2,40 (gp) (2H)	-	-	1,85 (çp) (4H)	3,40 (çp) (4H)	4,46 (çp) (4H)
21	2,40 (gp) (2H)	-	-	1,35 (çp) (4H)	3,35 (çp) (4H)	4,39 (çp) (4H)
22	2,41 (gp) (2H)	-	-	1,40 (çp) (4H)	3,35 (çp) (4H)	4,45 (çp) (4H)
23	2,47 (gp) (2H)	-	-	1,39 (çp) (4H)	3,28 3,52 (çp) (4H)	4,57 (çp) (4H)
24	2,20 (gp) (1H)	-	3,31-3,98 (çp) (8H)	-	-	3,31-3,98 (çp) (24H)
25	2,30 (gp) (1H)	-	3,50-2,80 (çp) (12H)	-	-	3,50-4,10 (çp) (36H)
26	2,32 (gp) (1H)	-	3,15-2,96 (çp) (8H)	-	-	3,60-3,79 (çp) (32H)
27	2,18 (gp) (1H)	-	3,27-3,23 (çp) (12H)	-	-	3,70-3,58 (çp) (48H)
28	2,45 (gp) (1H)	-	3,19-3,09 (çp) (16H)	-	-	3,71-3,63 (çp) (64H)

5.8 DEPT, COSY, HETCOR ve HMBC Spektrumları

Bileşik **11**'in DEPT spektrumu, bileşik **7** ve **11**'in COSY, HETCOR, HMBC ve bileşik **20**, **25** ve **26**'nın ise HETCOR spektrumları alınmıştır. Spektrumlar EK 6'da, ^1H - ^{13}C HETCOR ve HMBC değerlendirmeleri ise çizelge 5.12 ve 5.13'de verilmiştir. ^1H - ^1H ve ^1H - ^{13}C eşleşmeleri spektrumlar üzerinde işaretlenmiştir.



Çizelge 5.12 Bileşik **7** ve **11**'in iki boyutlu HETCOR ve HMBC spektrumlarındaki değerlendirme verileri

Atom	7				11			
	HETCOR ^1J	HMBC ^2J ^3J ^4J			HETCOR ^1J	HMBC ^2J ^3J ^4J		
H2	C2	C1, C3	C4	-	C2	C1, C3	C5, C4	-
H3	C3	C2	C1, C4	C5	C3	C2	C1, C4	-
H4	C4	-	C1, C2, C3	C5	C4	-	C1, C2, C3	-
H5	C5	C1	C2	C3, C4	C5	C1	C2, C6	C3, C4
H6	C6	C7	-	C9	C6	C7	C5, C8	-
H7	C7	C8	-	-	C7	C8, C6	-	-
H8	C8	C7	-	-	C8	C7	C6	-
H9	C9	C8	-	C6	-	-	-	-
N-CH ₂	-	-	-	-	N-CH ₂	N-CH ₂ -CH ₂	-	-
N-CH ₂ -CH ₂	-	-	-	-	-	N-CH ₂	-	-
O-CH ₂	-	-	-	-	O-CH ₂	-	-	-
O-CH ₂ -CH ₂	-	-	-	-	O-CH ₂ -CH ₂	-	-	-

Çizelge 5.13 Bileşik **20**, **25** ve **26**'nın iki boyutlu HETCOR spektrumlarındaki değerlendirme verileri

Atom	20	25	26
	HETCOR	HETCOR	HETCOR
	¹ J	¹ J	¹ J
H2	C2	C2	C2
H3	C3	C3	C3
H4	C4	C4	C4
H5	C5	C5	C5
H6	C6	C6	C6
H7	C7	C7	C7
H8	-	C8	C8
H9	-	-	-
N-CH ₂	N-CH ₂	N-CH ₂	N-CH ₂
N-CH ₂ -CH ₂	-	-	-
O-CH ₂	O-CH ₂	O-CH ₂	O-CH ₂
O-CH ₂ -CH ₂	O-CH ₂ -CH ₂	-	-

5.9 X-Işınları Yapı Analizi

5.9.1 Bileşik 6'nın yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 5.14'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.15'de verilmiştir.

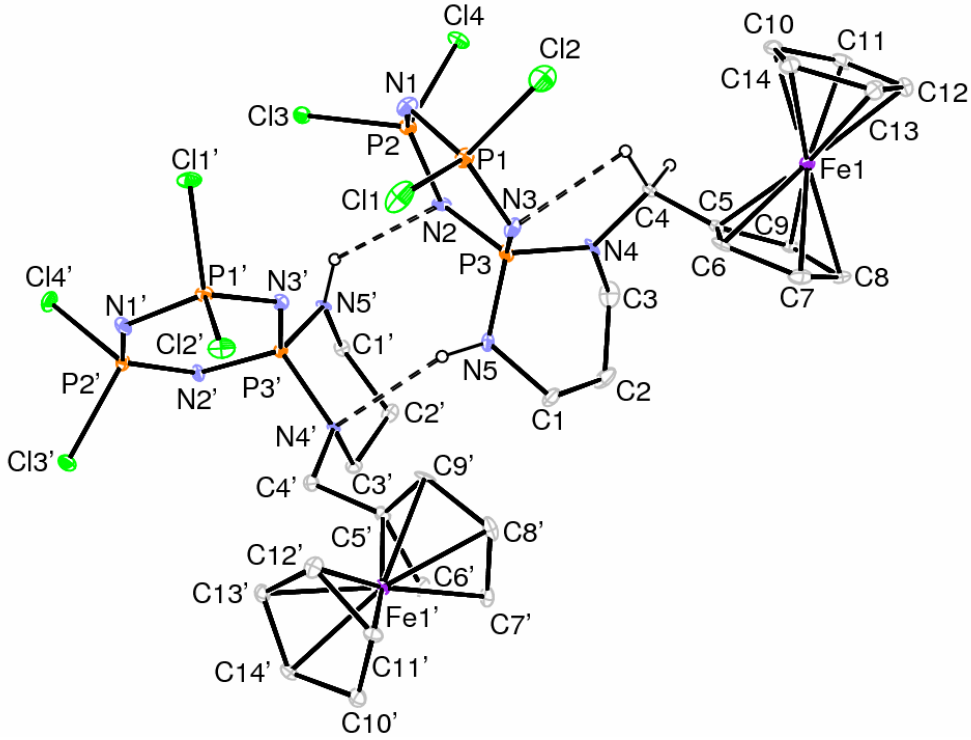
Çizelge 5.14 Bileşik **6**'nın kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler

6	
Kapalı Formülü	C ₁₄ H ₁₈ FeN ₅ P ₃ Cl ₄
Mol Kütesi	546,89
Kristal Sistemi	ortorombik
Uzay Grubu	P na ₂ ₁
<i>a</i> (Å)	16,5664(2)
<i>b</i> (Å)	10,2801(1)
<i>c</i> (Å)	24,5507(3)
α (°)	90,00
β (°)	90,00
γ (°)	90,00
Hücre hacmi (<i>V</i>) (Å ³)	4181,09(8)
Birim hücre sayısı (Z)	8
μ (cm ⁻¹)	1,474 (Mo K α)
ρ (calcd) (g cm ⁻³)	1,738
Toplam yansıma sayısı	4896
Çözüm için gerekli data sayısı	4896
<i>R</i> _{int}	0,0191
2 θ _{max} (°)	56,78
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,486 / 0,671
Parametre sayısı	483
R [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,0264
wR	0,0603

Çizelge 5.15 C₁₄H₁₈FeN₅P₃Cl₄ (**6**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

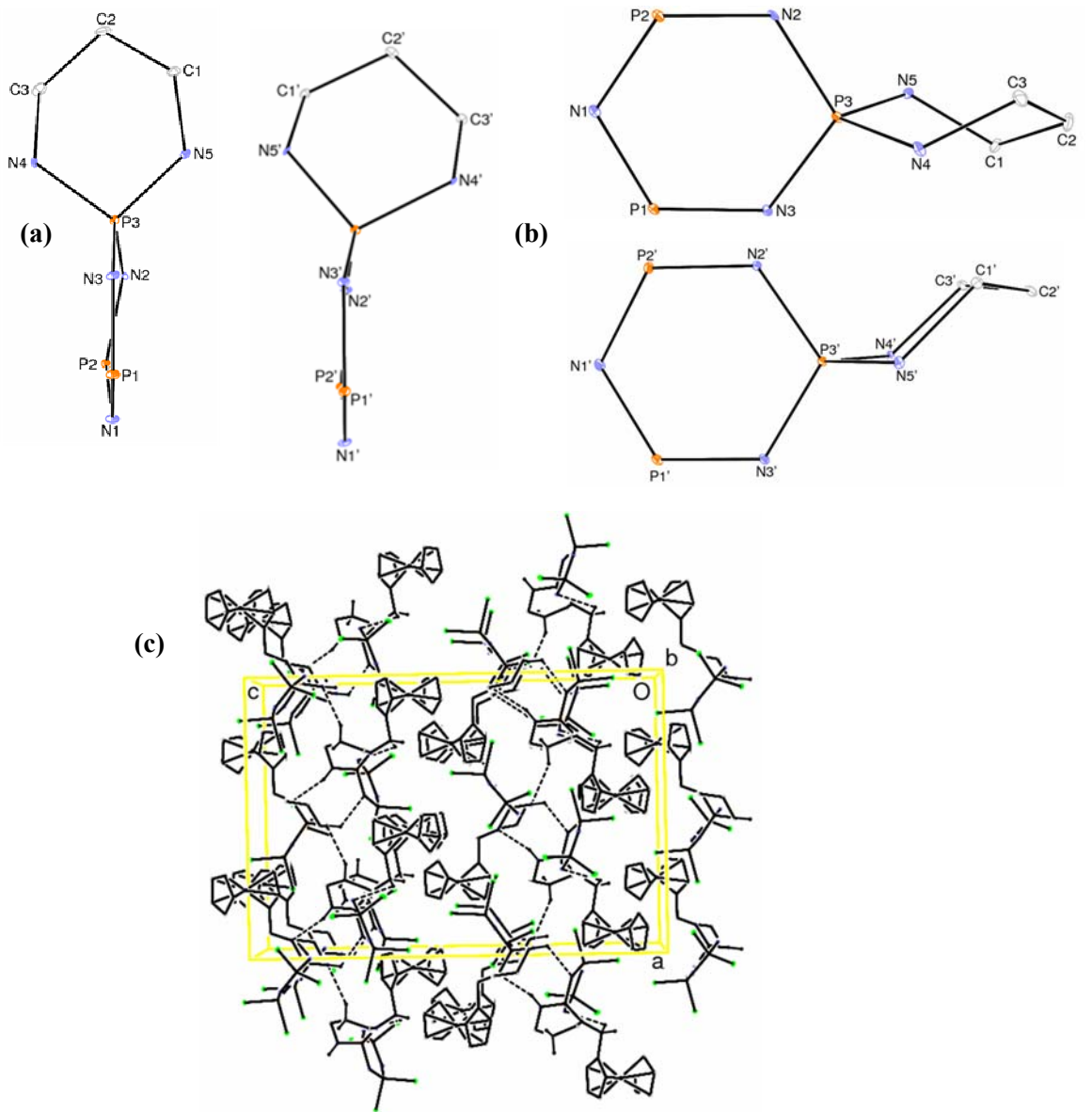
Bağ Uzunlukları (Å)		
	üssüz	üslü
P1– N1	1,583(3)	1,582(4)
P1– N3	1,552(3)	1,568(4)
P2– N1	1,585(3)	1,588(3)
P2– N2	1,584(3)	1,547(3)
P3– N2	1,636(3)	1,620(3)
P3– N3	1,619(3)	1,604(3)
P3– N4	1,631(4)	1,665(3)
P3– N5	1,611(4)	1,615(4)

Bağ Açıları (°)		
	üssüz	üslü
N1– P1– N3	120,5(2)	120,2(2)
N1– P2– N2	119,7(1)	119,9(2)
N2– P3– N3	111,7(2)	114,7(2)
N5– P3– N4	100,6(2)	104,0(2)
P1– N1– P2	117,5(2)	119,1(2)
P3– N2– P2	122,4(2)	122,9(2)
P1– N3– P3	124,5(2)	121,9(3)



Şekil 5.7 $C_{14}H_{18}FeN_5P_3Cl_4$ (**6**) kristalinin ORTEP çizimi

Bileşik **6**'nın X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapıları belirlenmiştir. Şekil 5.7 ve 5.8'de bileşiğin ORTEP diyagramı, halka konformasyonları ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Bileşik **6** asimetrik birimde iki molekül içermektedir. Altı üyeli $P3/N4/N5/C1-C3$ *spiro*- halkası burkulmuş yapıdadır (twisted-form) [$Q_T = 0,763(4)$ Å, $\varphi_2 = 102,5(3)^\circ$, $\theta_2 = 53,0(3)^\circ$] ve $P3'/N4'/N5'/C1'-C3'$ *spiro* halkası ise sandalye konformasyonundadır [$Q_T = 0,675(4)$ Å, $\varphi_2 = -150,1(3)^\circ$, $\theta_2 = 88,6(4)^\circ$]. Fosfazen halkaları ise düzleşmiş kayık (flattened-boat) yapılarındadırlar [$Q_T = 0,182(4)$ Å, $\varphi_2 = 153,5(2)^\circ$, $\theta_2 = 53,5(1)^\circ$ (üssüz) ve $Q_T = 0,124(3)$ Å, $\varphi_2 = 83,6(2)^\circ$, $\theta_2 = 108,1(2)^\circ$ (üslü)]. Fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu 1,593(3) (üssüz) ve 1,585(3) Å (üslü) olarak bulunmuştur ve bu değer, katı hal yapısı aydınlatılmış diğer bileşiklerde de olduğu gibi, halka dışı ortalama P-N bağ uzunluğundan [1,621(4) (üssüz) ve 1,640(4) Å (üslü) Å] küçüktür. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu 1,547(3)-1,636(3) Å aralığındadır.



Şekil 5.8 $C_{14}H_{18}FeN_5P_3Cl_4$ (6) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı

Literatürdeki bilgilerden fosfazen halkasının tek ve çift P-N bağlarının 1,628-1,691 Å ve 1,571-1,604 Å aralığında olduğu bilinmektedir (Allen vd. 1987). Bu bağlar kimyada anlaşılması zor bağlar arasındadır. Son zamanlarda, fosfazenlerin elektronik yapılarını incelemek için bağ yapan orbital (NBO) ve topolojik elektron yoğunluk analizleri kullanılmaktadır. NBO ile, fosfazenlerdeki en muhtemel bağ yapısının negatif hiperkonjugasyon ve iyonik bağa dayalı bağ türünün olduğu bulunmuştur (Chaplin vd. 2005).

Bileşik 6'nın bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere göre halka içi N2-P3-N3 (α) açısının daraldığı, P3-N2-P2 (β) açısının ise genişlediği belirlenmiştir.

Çizelge 5.16 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)

D-H ...A	D-H	H ...A	D ...A	D-H ...A
N5'-H5' ... N2	0,86	2,50	3,083(6)	125
C4-H4A ... N3	0,97	2,62	3,013(6)	104
N5-H5 ... N4' ⁱ	0,86	2,29	3,125(5)	162
C2-H2B ... N5' ⁱⁱ	0,97	2,59	3,454(5)	148

Simetri kodu: (i) x,y,z, (ii) x - ½, 3/2 - y, z

X-ışınları verileri incelendiğinde, yapıda molekül içi hidrojen bağı (Fc-CH-H...N) tespit edilmiştir. Bu durum, Fc-CH₂ hidrojenlerinin asidik karakter taşıdığı anlamına gelir. Ayrıca bileşik 6'daki moleküller arası hidrojen bağları (N-H...N ve C-H...N) fosfazen halkalarını zincirler halinde birbirlerine bağlamaktadır (Çizelge 5.16).

5.9.2 Bileşik 7'nin yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 5.17'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.18'de verilmiştir.

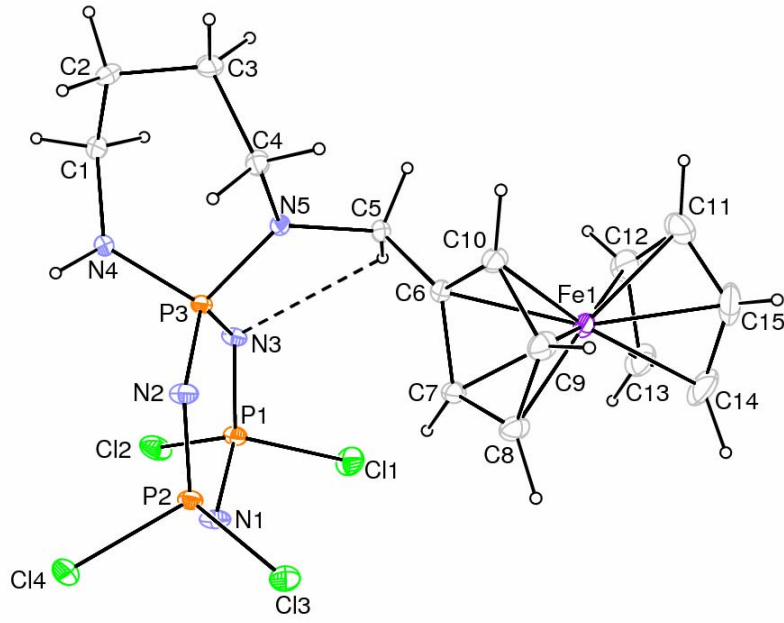
Çizelge 5.17 Bileşik 7'nin kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler

7	
Kapalı Formülü	$C_{15}H_{20}FeN_5P_3Cl_4$
Mol Kütesi	560,92
Kristal Sistemi	ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	11,8340(2)
<i>b</i> (Å)	24,1107(4)
<i>c</i> (Å)	16,0267(3)
α (°)	90,00
β (°)	90,00
γ (°)	90,00
Hücre hacmi (<i>V</i>) (Å ³)	4572,83(14)
Birim hücre sayısı (<i>Z</i>)	8
μ (cm ⁻¹)	1,350 (Mo K_{α})
ρ (calcd) (g cm ⁻³)	1,630
Toplam yansıma sayısı	4628
Çözüm için gerekli data sayısı	4628
<i>R</i> _{int}	0,0000
$2\theta_{\max}$ (°)	52,60
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,6452 / 0,8157
Parametre sayısı	257
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)]	0,0438
w <i>R</i>	0,1094

Çizelge 5.18 $C_{15}H_{20}FeN_5P_3Cl_4$ (7) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

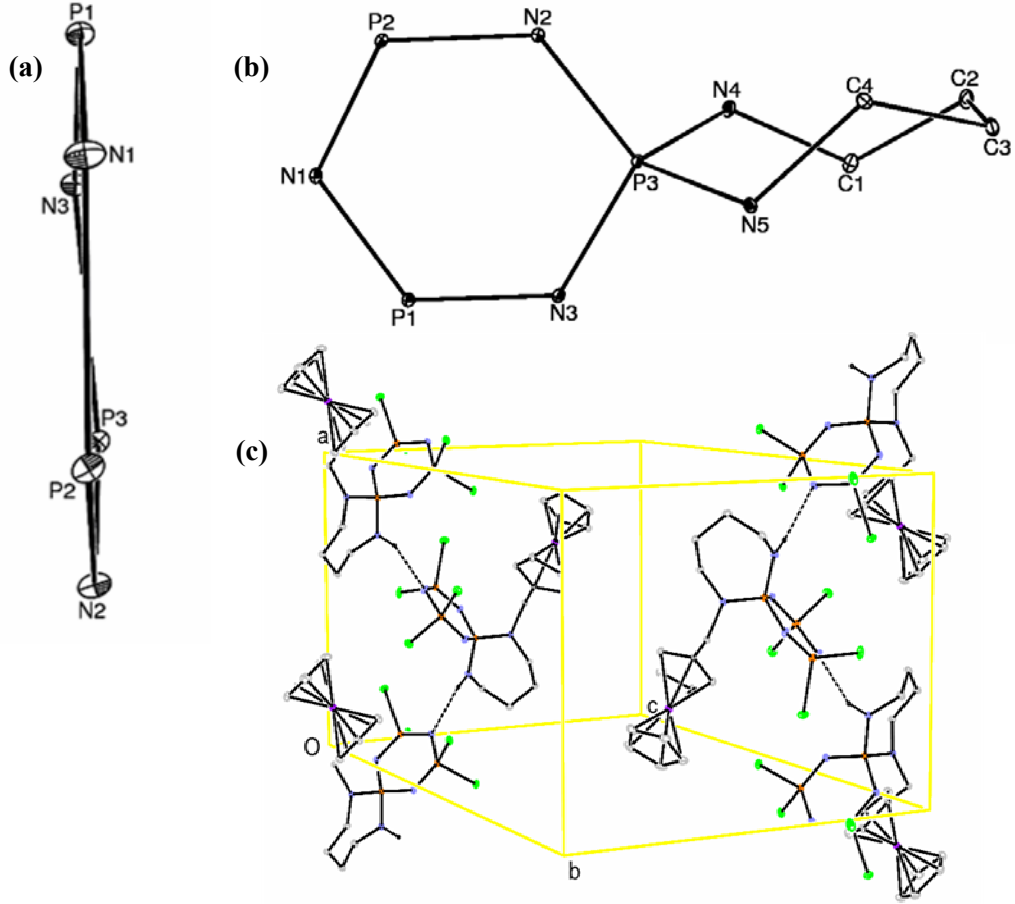
Bağ Uzunlukları (Å)	
P1– N1	1,582(3)
P1– N3	1,548(3)
P2– N1	1,585(3)
P2– N2	1,548(3)
P3– N2	1,614(3)
P3– N3	1,613(3)
P3– N4	1,606(3)
P3– N5	1,632(3)

Bağ Açıları (°)	
N1– P1– N3	120,6(2)
N1– P2– N2	119,8(2)
N2– P3– N3	113,1(2)
N5– P3– N4	102,7(2)
P1– N1– P2	118,5(2)
P3– N2– P2	124,1(2)
P1– N3– P3	123,4(2)



Şekil 5.9 $C_{15}H_{20}FeN_5P_3Cl_4$ (7) kristalinin ORTEP çizimi

Uygun kristali elde edilebilen bileşik 7'nin X-ışınları kristallografi tekniği ile kristal yapısı aydınlatılmış, moleküler ve katı hal yapısı, fosfazen halkasının ve *spiro*-halkanın konformasyonları incelenmiş, bağ açıları ve bağ uzunluklarındaki değişimler belirlenmiştir. Bu incelemelere göre yedi üyeli *spiro*- halka (P3/N4/N5/C1-C4) burkulmuş yapıdadır [$Q_T = 1,308(5)$ Å, $\varphi_2 = -46,7(2)^\circ$, $\varphi_3 = -157,2(3)^\circ$ ve $\theta_2 = 50,4(2)^\circ$]. Fosfazen halkası ise yaklaşık düzlemseldir [$Q_T = 0,075(2)$]. Şekil 5.9 ve 5.10'da bileşiğin ORTEP diyagramı, halka konformasyonları ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu $1,582(3)$ Å olarak bulunmuştur ve bu değer halka dışı ortalama P-N bağ uzunluğundan [$1,619(3)$ Å] küçüktür. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu $1,548(3)$ - $1,614(3)$ Å aralığındadır ve bileşik 7'de P3 atomundan başlamak üzere $P3-N2 \approx P3-N3 > P2-N1 \approx P1-N1 > P1-N3 \approx P2-N2$ şeklinde düzenli bir azalma olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.10 $C_{15}H_{20}FeN_5P_3Cl_4$ (7) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı

Bileşik 7'nin bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan trimere göre halka içi N2-P3-N3 (α) açısının daraldığı, P3-N2-P2 (β) açısının ise genişlediği belirlenmiştir.

X-ışınları verileri incelendiğinde, yapıda molekül içi hidrojen bağının (Fc-CH-H...N) olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bileşik 7'deki moleküller arası hidrojen bağı (N-H...N) fosfazen halkalarını zincirler halinde birbirlerine bağlamaktadır (Çizelge 5.19). Ferrosen grubundan kaynaklanan $\pi \dots \pi$ etkileşimleri de [Cg1 (C6-C10) ile Cg2 (C11-C15) arasında] vardır ve bu değer 3,278(4) Å olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.19 Hidrojen bağı tablosu (Å, °).

Bileşik	D-H ... A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
7	N4-H4 ... N1 ¹	0,88(3)	2,31(3)	3,101(5)	150
	C5-H5B ... N3	0,97	2,53	3,005(4)	110

Simetri kodları: (i) x - 1/2, y, -z - 1/2

5.9.3 Bileşik 9'un yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 5.20'de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.21'de verilmiştir.

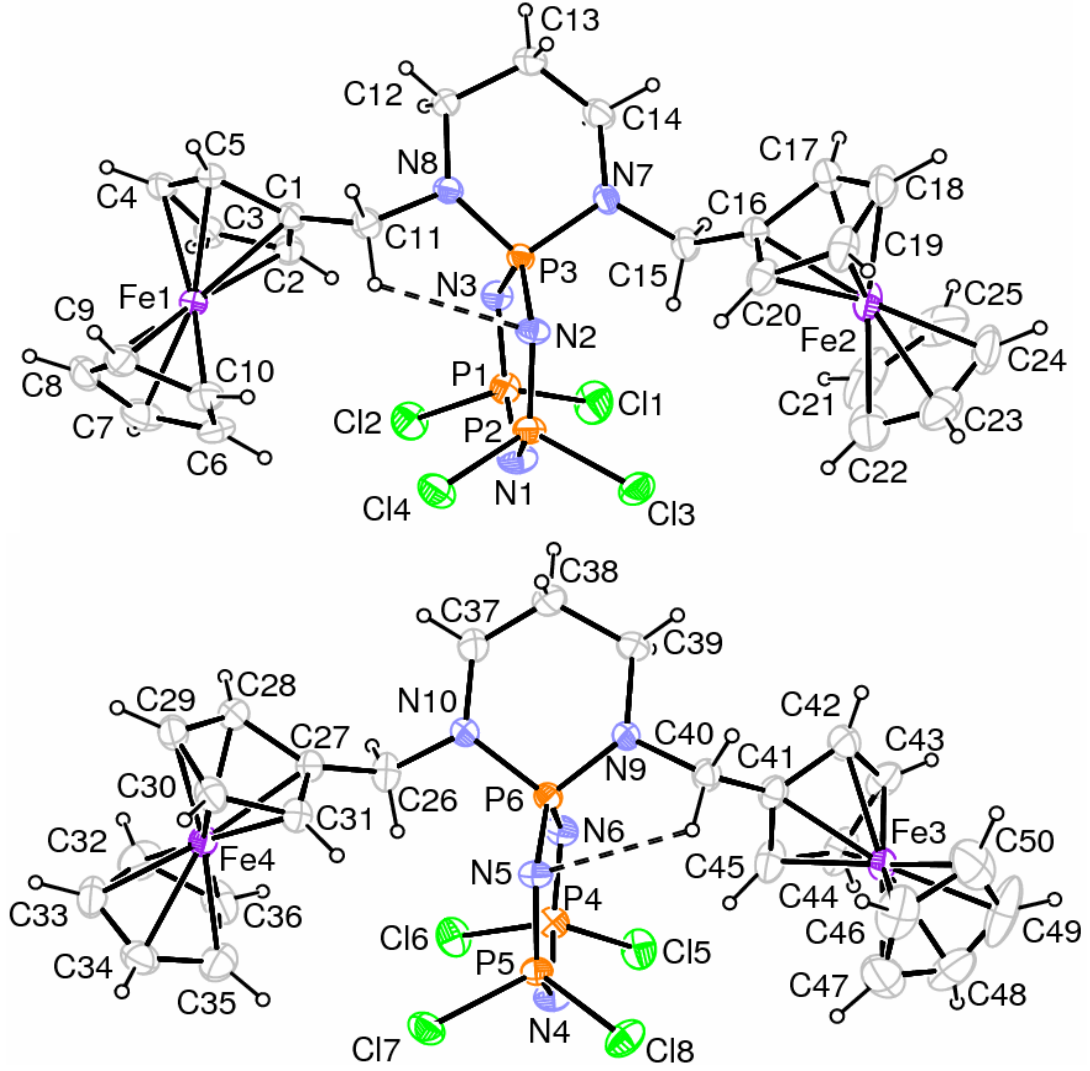
Çizelge 5.20 Bileşik 9'un kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler

9	
Kapalı Formülü	C ₂₅ H ₂₈ Fe ₂ N ₅ P ₃ Cl ₄
Mol Kütesi	744,94
Kristal Sistemi	monoklinik
Uzay Grubu	P 2 ₁ /n
a (Å)	11,439(5)
b (Å)	21,045(5)
c (Å)	25,603(5)
α (°)	90,00(5)
β (°)	101,456(5)
γ (°)	90,00(5)
Hücre hacmi (V) (Å ³)	6041(3)
Birim hücre sayısı (Z)	4
μ (cm ⁻¹)	1,500 (Mo K _α)
ρ (calcd) (g cm ⁻³)	1,638
Toplam yansıma sayısı	18561
Çözüm için gerekli data sayısı	18561
R _{int}	0,0995
2θ _{max} (°)	61,90
T _{min} / T _{max}	0,644 / 0,741
Parametre sayısı	704
R [F ² > 2σ(F ²)]	0,0900
wR	0,2370

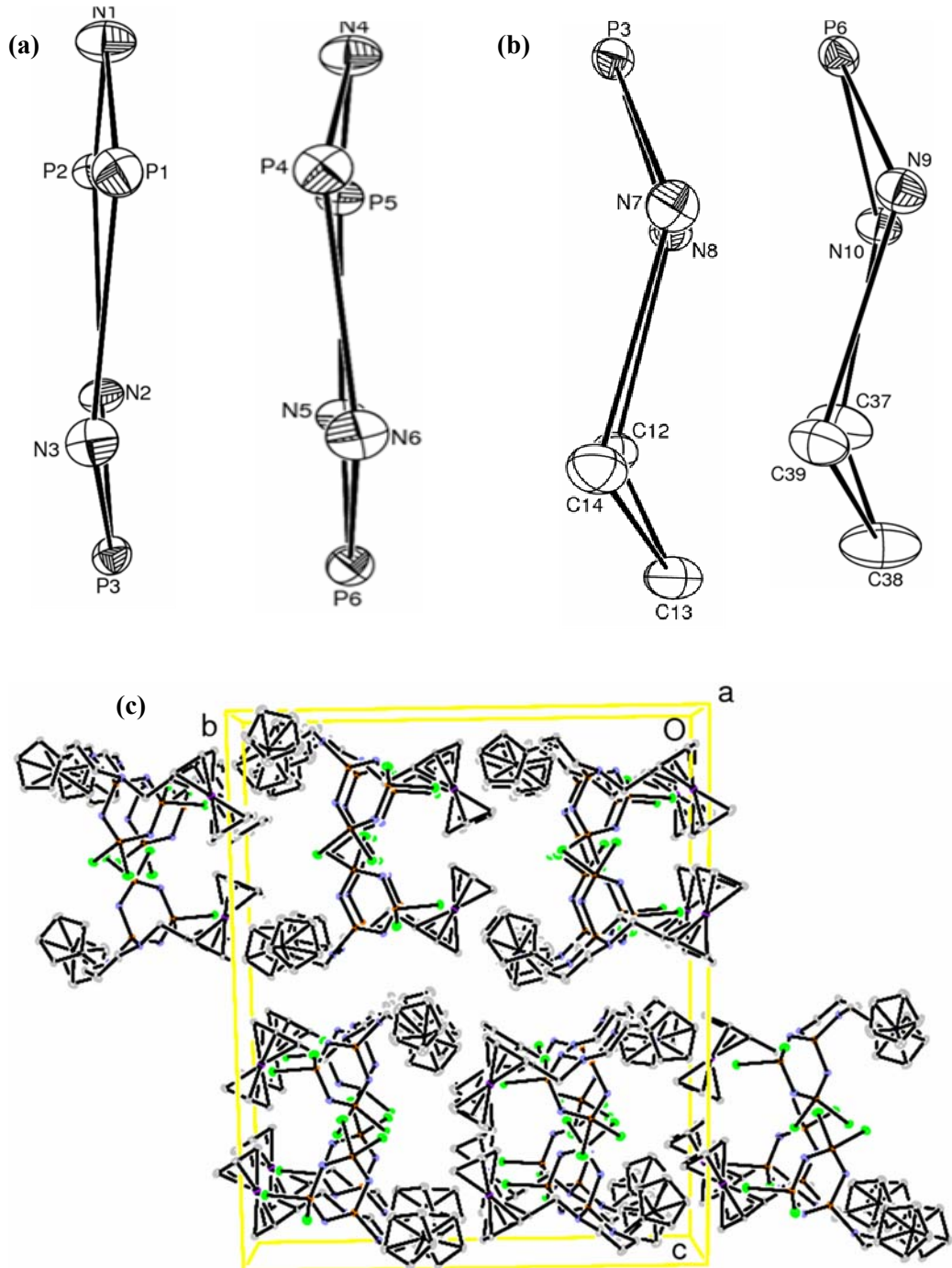
Çizelge 5.21 $C_{25}H_{28}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (**9**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)	
P1–N1	1,594(6)
P1–N3	1,563(6)
P2–N1	1,576(6)
P2–N2	1,568(5)
P3–N2	1,601(5)
P3–N3	1,614(5)
P3–N7	1,633(5)
P3–N8	1,626(6)

Bağ Açıları (°)	
N1–P1–N3	119,0(3)
N1–P2–N2	121,2(3)
N2–P3–N3	112,0(3)
N7–P3–N8	102,8(3)
P1–N1–P2	117,7(4)
P3–N2–P2	123,8(3)
P1–N3–P3	124,8(3)



Şekil 5.11 $C_{25}H_{28}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (**9**) kristalinin ORTEP çizimi



Şekil 5.12 $C_{25}H_{28}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (**9**) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı

Bileşik **9**'un X-ışınları kristallografi yöntemi ile kristal yapısı aydınlatılmış, moleküler ve katı hal yapısı, fosfazen halkalarının ve *spiro*-halkalarının konformasyonları belirlenmiş, bağ açıları ve bağ uzunlukları incelenmiştir. Bu incelemelere göre, bileşik **9**

asimetrik birimde iki molekül içermektedir. Altı üyeli *spiro*- halkalar (P3/N7/N8/C12-C14 ve P6/N9/N10/C37-C39) sandalye konformasyonundadırlar [$Q_T = 0,565(6)$ Å, $\varphi_2 = -147,1(7)^\circ$, $\theta_2 = 89,7(8)^\circ$ ve $Q_T = 0,533(8)$ Å, $\varphi_2 = -142,0(1)^\circ$, $\theta_2 = 97,9(1,1)^\circ$]. Fosfazen halkaları ise burkulmuş yapıdadırlar [$Q_T = 0,126(4)$ Å, $\varphi_2 = -61,0(2,3)^\circ$, $\theta_2 = 64,2(2,1)^\circ$ ve $Q_T = 0,125(4)$ Å, $\varphi_2 = -171,7(2,5)^\circ$, $\theta_2 = 127,6(2,0)^\circ$]. Şekil 5.11 ve 5.12’de bileşiğin ORTEP diyagramı, halka konformasyonları ve paketlenme diyagramları verilmiştir. Fosfazen halkasının halka içi ortalama P-N bağının [$1,586(6)$ Å] halka dışı ortalama P-N bağından [$1,630(6)$ Å] daha kısa olduğu bulunmuştur. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu $1,563(6)$ - $1,614(5)$ Å aralığındadır.

Çizelge 5.21’deki bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan $N_3P_3Cl_6$ ’ya göre halka içi N2-P3-N3 (α) açısının daraldığı, P3-N2-P2 (β) açısının ise genişlediği bulunmuştur. X-ışınları yapı analizi ile, yapıda molekül içi hidrojen bağlarının (Fc-CH-H...N) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.22).

Çizelge 5.22 Hidrojen bağı tablosu (Å, °).

Bileşik	D-H ... A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
9	C11-H11B ... N2	0,97	2,54	3,048(8)	112
	C40-H40A ... N5	0,97	2,53	3,040(8)	112

5.9.4 Bileşik 10’un yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 5.23’de, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.24’de verilmiştir.

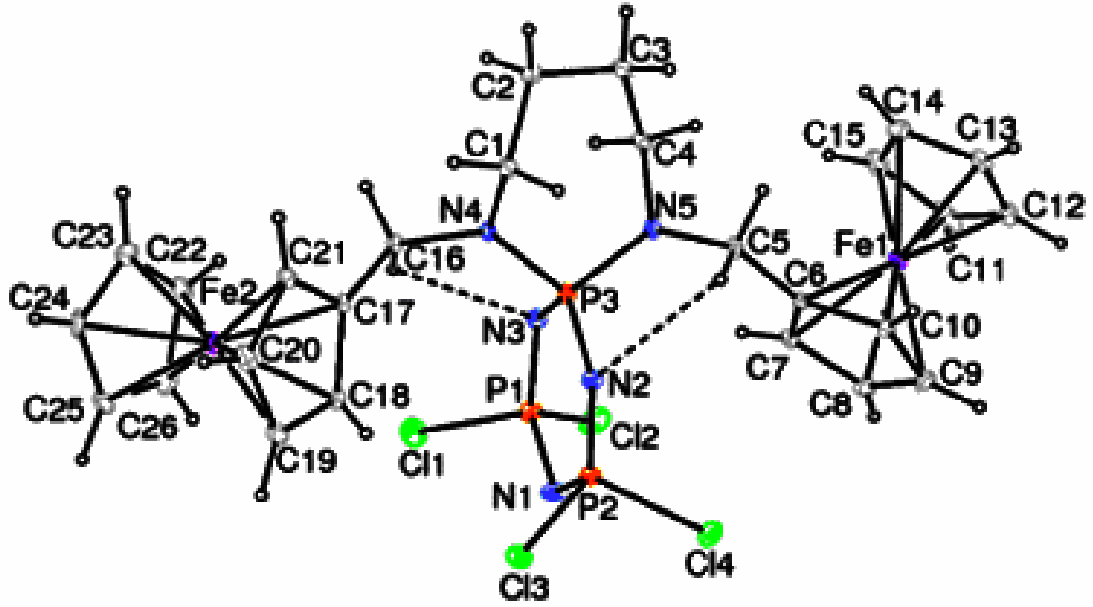
Çizelge 5.23 Bileşik **10**'un kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler

10	
Kapalı Formülü	$C_{26}H_{30}Fe_2N_5P_3Cl_4$
Mol Kütesi	758,96
Kristal Sistemi	triklinik
Uzay Grubu	$P1$
a (Å)	10,7820(2)
b (Å)	11,5467(4)
c (Å)	13,2829(4)
α (°)	68,19(2)
β (°)	79,75(2)
γ (°)	88,62(3)
Hücre hacmi (V) (Å ³)	1509,2(3)
Birim hücre sayısı (Z)	2
μ (cm ⁻¹)	1,502 (Mo K_{α})
ρ (calcd) (g cm ⁻³)	1,670
Toplam yansıma sayısı	6368
Çözüm için gerekli data sayısı	6092
R_{int}	0,0178
$2\theta_{max}$ (°)	52,58
T_{min} / T_{max}	0,6400 / 0,7981
Parametre sayısı	361
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0412
wR	0,1060

Çizelge 5.24 $C_{26}H_{30}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (**10**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

Bağ Uzunlukları (Å)	
P1– N1	1,580(3)
P1– N3	1,548(3)
P2– N1	1,576(3)
P2– N2	1,549(3)
P3– N2	1,613(3)
P3– N3	1,619(3)
P3– N4	1,628(2)
P3– N5	1,633(2)

Bağ Açıları (°)	
N1– P1– N3	120,7(1)
N1– P2– N2	119,7(2)
N2– P3– N3	113,1(1)
N5– P3– N4	103,1(1)
P1– N1– P2	118,7(2)
P3– N2– P2	124,3(2)
P1– N3– P3	123,2(2)

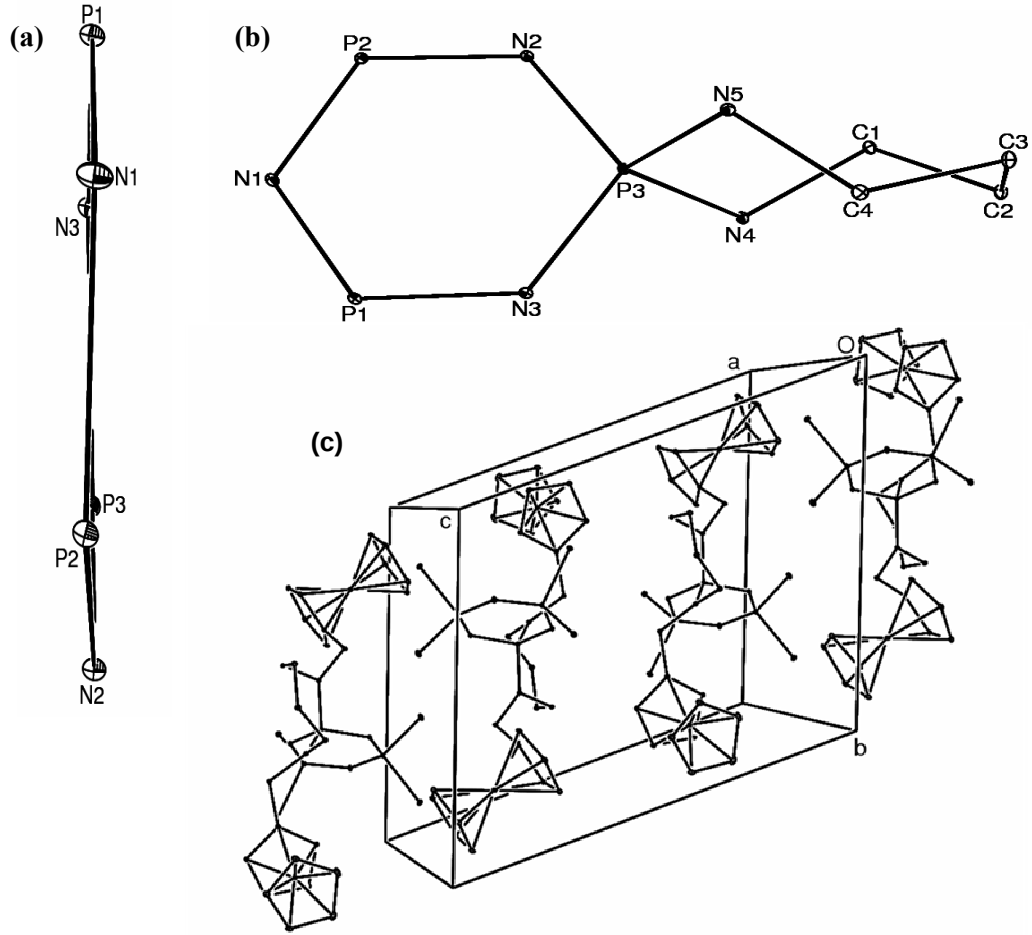


Şekil 5.13 $C_{26}H_{30}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (**10**) kristalinin ORTEP çizimi

Bileşik **10**'un X-ışınları kristallografi yöntemi ile kristal yapısı aydınlatılmış, moleküler ve katı hal yapısı, fosfazen halkalarının ve *spiro*-halkalarının konformasyonları belirlenmiş, bağ açıları ve bağ uzunlukları incelenmiştir. Bu incelemelere göre, yedi üyeli *spiro*- halka (P3/N4/N5/C1-C4) burkulmuş yapıdadır [$Q_T = 1,348(5)$ Å, $\phi_2 = 130,1(2)^\circ$, $\theta_2 = 50,1(1)^\circ$]. Fosfazen halkası ise yaklaşık düzlemseldir [$Q_T = 0,048(2)$]. Şekil 5.13 ve 5.14'de bileşiğin ORTEP diyagramı, halka konformasyonları ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Fosfazen halkasının halka içi ortalama P-N bağının [$1,587(3)$ Å] halka dışı ortalama P-N bağından [$1,631(3)$ Å] daha kısa olduğu bulunmuştur. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu $1,548(3)$ - $1,619(3)$ Å aralığındadır ve bileşik **10**'da da $P3-N2 \approx P3-N3 > P2-N1 \approx P1-N1 > P1-N3 \approx P2-N2$ şeklinde düzenli bir azalma olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.24'deki bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan $N_3P_3Cl_6$ 'ya göre halka içi $N2-P3-N3$ (α) açısının daraldığı, $P3-N2-P2$ (β) açısının ise genişlediği belirlenmiştir. X-ışınları yapı analizi ile, yapıda molekül içi hidrojen bağları (Fc-CH...H...N) tespit edilmiştir (Şekil 5.13 ve Çizelge 5.25). Ayrıca, siklopentadienil

halkalarından kaynaklanan $\pi \dots \pi$ etkileşimleri [Cg1 (C6-C10) ile Cg2 (C11-C15) arasında ve Cg3 (C17-C21) ile Cg4 (C22-C26) arasında] vardır ve bu değerler sırasıyla 3,285(2) Å ve 3,286(3) Å olarak bulunmuştur. Bununla birlikte yapıda C-H $\dots \pi$ etkileşimleri de vardır.



Şekil 5.14 $C_{26}H_{30}Fe_2N_5P_3Cl_4$ (**10**) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı

Çizelge 5.25 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)

Bileşik	D-H $\dots$ A	D-H	H $\dots$ A	D $\dots$ A	D-H $\dots$ A
10	C5-H5A $\dots$ N2	0,97	2,50	2,907(4)	105
	C16-H16A $\dots$ N3	0,97	2,50	3,004(4)	112
	C15-H15 $\dots$ Cg4 ⁱ	0,97	2,50	3,861(7)	167

Simetri kodları: (i) $1 - x, 1 - y, -z$. Cg4, C22-C26 halkasını göstermektedir.

5.9.5 Bileşik 11'in yapısı

Bileşiğin kristal verileri çizelge 5.26'da, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.27'de verilmiştir.

Çizelge 5.26 Bileşik 11'in kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler

11	
Kapalı Formülü	$C_{30}H_{50}FeN_9P_3$
Mol Kütesi	685,55
Kristal Sistemi	triklinik
Uzay Grubu	$P1$
a (Å)	13,4740(2)
b (Å)	15,0389(3)
c (Å)	19,6478(5)
α (°)	68,54(3)
β (°)	87,08(3)
γ (°)	66,311(15)
Hücre hacmi (V) (Å ³)	3371,5(9)
Birim hücre sayısı (Z)	4
μ (cm ⁻¹)	0,625 (Mo K_{α})
ρ (calcd) (g cm ⁻³)	1,349
Toplam yansıma sayısı	14082
Çözüm için gerekli data sayısı	13668
R_{int}	0,0158
$2\theta_{max}$ (°)	52,58
T_{min} / T_{max}	0,829 / 0,911
Parametre sayısı	775
$R [F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,0480
wR	0,1244

Çizelge 5.27 C₃₀H₅₀FeN₉P₃ (**11**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

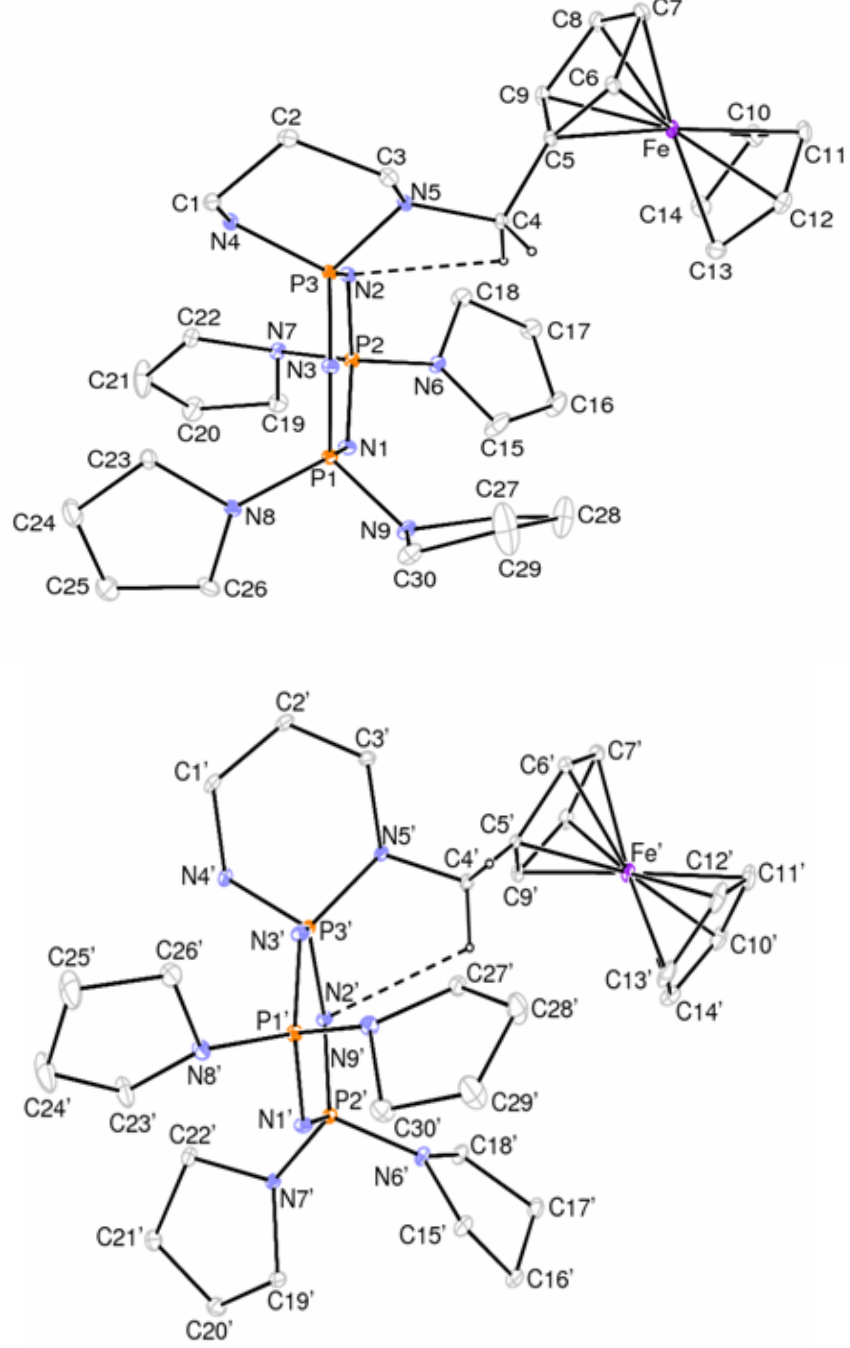
Bağ Uzunlukları (Å)		
	üssüz	üslü
P1– N1	1,592(3)	1,594(3)
P1– N3	1,588(2)	1,587(3)
P2– N1	1,596(3)	1,589(3)
P2– N2	1,603(3)	1,601(3)
P3– N2	1,587(3)	1,589(2)
P3– N3	1,598(3)	1,600(3)
P3– N4	1,666(3)	1,668(3)
P3– N5	1,664(2)	1,679(3)

Bağ Açıları (°)		
	üssüz	üslü
N1– P1– N3	116,1(1)	115,7(1)
N8– P1– N9	101,7(1)	100,8(1)
N1– P2– N2	117,0(1)	118,0(1)
N6– P2– N7	103,1(1)	104,7(1)
N2– P3– N3	117,7(1)	117,7(1)
N5– P3– N4	102,2(1)	101,9(1)
P1– N1– P2	123,5(2)	122,6(2)
P3– N2– P2	121,7(2)	120,5(2)
P1– N3– P3	122,7(2)	123,5(2)

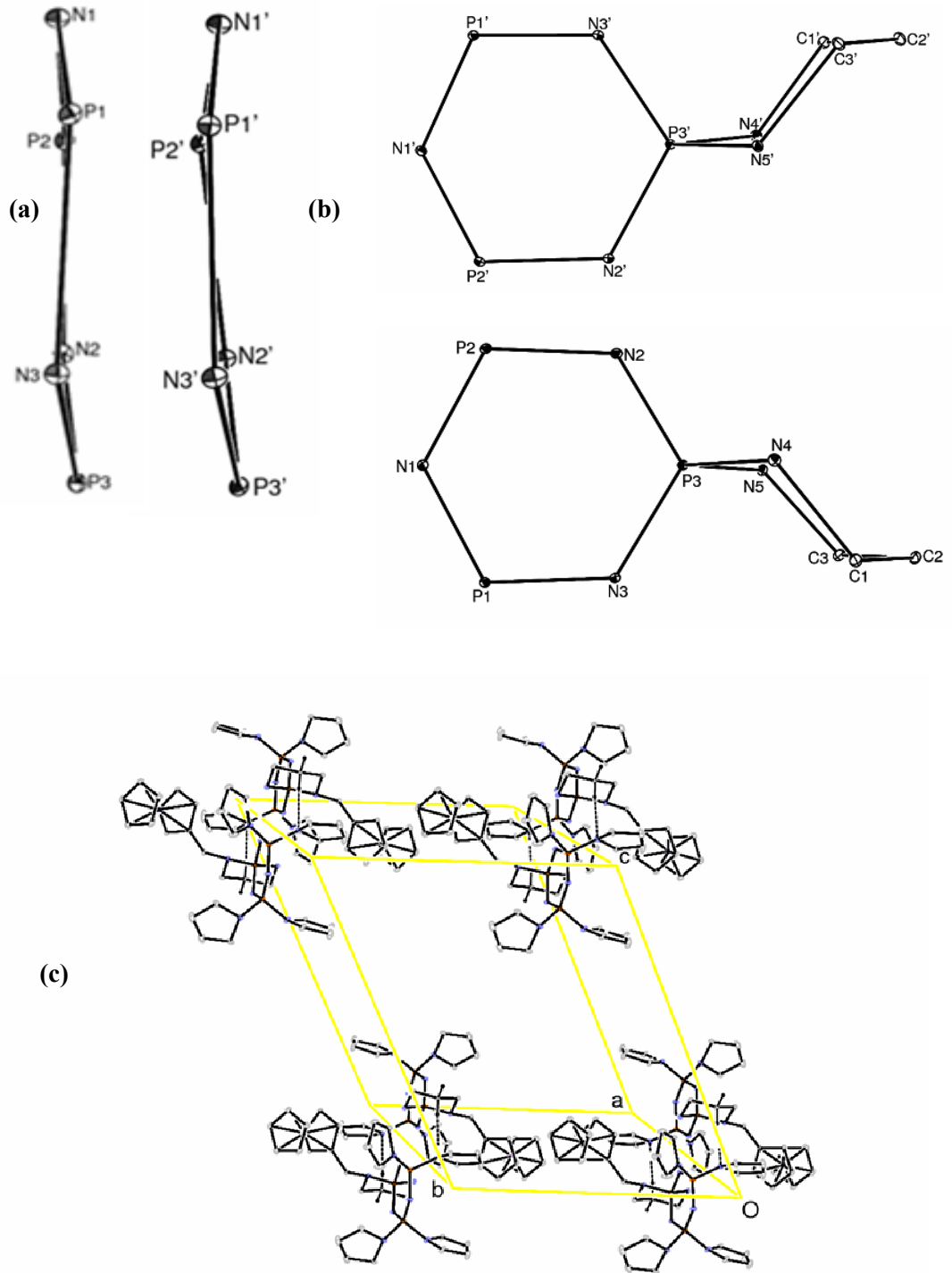
Bileşik **11**'in X-ışınları kırınımı yöntemiyle kristal yapıları belirlenmiştir. Şekil 5.15 ve 5.16'da bileşiğin ORTEP diyagramları, halka konformasyonları ve paketlenme diyagramı verilmiştir. Bileşik **11** asimetrik birimde iki molekül içermektedir. Altı üyeli *spiro*- halkalar (P3/N4/N5/C1-C3 ve P3'/N4'/N5'/C1'-C3') sandalye konformasyonundadır [$Q_T = 1,070(8)$ Å, $\varphi_2 = -31,3(4)^\circ$, $\theta_2 = 117,9(2)^\circ$ (üssüz) ve $Q_T = 1,121(8)$ Å, $\varphi_2 = -32,5(4)^\circ$, $\theta_2 = 117,7(2)^\circ$ (üslü)]. Fosfazen halkaları ise düzleşmiş kayık (flattened-boat) yapısındadırlar [$Q_T = 0,098(2)$ Å, $\varphi_2 = -68,6(3.3)^\circ$, $\theta_2 = 26,1(1.4)^\circ$ (üssüz) ve $Q_T = 0,151(3)$ Å, $\varphi_2 = -89,3(1.0)^\circ$, $\theta_2 = 102,6(8)^\circ$ (üslü)]. Fosfazen halkasının ortalama P-N bağ uzunluğu 1,594(3) Å olarak bulunmuştur ve bu değer, katı hal yapısı aydınlatılmış diğer bileşiklerde de olduğu gibi, halka dışı ortalama P-N bağ uzunluğundan [1,659(3) Å] küçüktür. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu 1,587(3)-1,603(3) Å aralığındadır (Çizelge 5.27)

Ayrıca, moleküler yapıda Fc-CH₂ hidrojenlerinin fosfazen halkasının azotu ile hidrojen bağları (CH...N) oluşturduğu bulunmuştur. Daha önceden de belirtildiği gibi, bu hidrojen bağları Fc-CH₂ hidrojenlerinin asidik karakterde olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bileşik **11**'de fosfazen halkalarını birbirlerine zincirler halinde bağlayan moleküller arası hidrojen bağları da (CH...N) mevcuttur (Çizelge 5.28). Siklopentadienil halkalarından kaynaklanan $\pi \dots \pi$ etkileşimleri de [Cg1 (C5-C9) ile Cg2 (C5'-C9') arasında ve Cg3 (C10-C14) ile Cg4 (C10'-C14') arasında] vardır ve bu

değerler sırasıyla 3,288(3) Å ve 3,286(3) Å olarak bulunmuştur. Bununla birlikte yapıda C-H ... π etkileşimleri de vardır.



Şekil 5.15 $C_{30}H_{50}FeN_9P_3$ (**11**) kristalinin ORTEP çizimi



Şekil 5.16 $C_{30}H_{50}FeN_9P_3$ (**11**) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı

Çizelge 5.28 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)

	D-H ... A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
11	C2-H2A ... N7 ⁱ	0,97	2,54	3,505(5)	176
	C2'-H2C ... N7 ⁱⁱⁱ	0,97	2,60	3,564(5)	174
	C4'-H4C ... N2'	0,97	2,60	3,137(4)	111
	C4-H4A ... N2	0,97	2,64	3,107(5)	110

Simetri kodları: (i) 1 - x, -y, -z, (ii) 1 - x, -y, 1 - z.

5.9.6 Bileşik 15'in yapısı

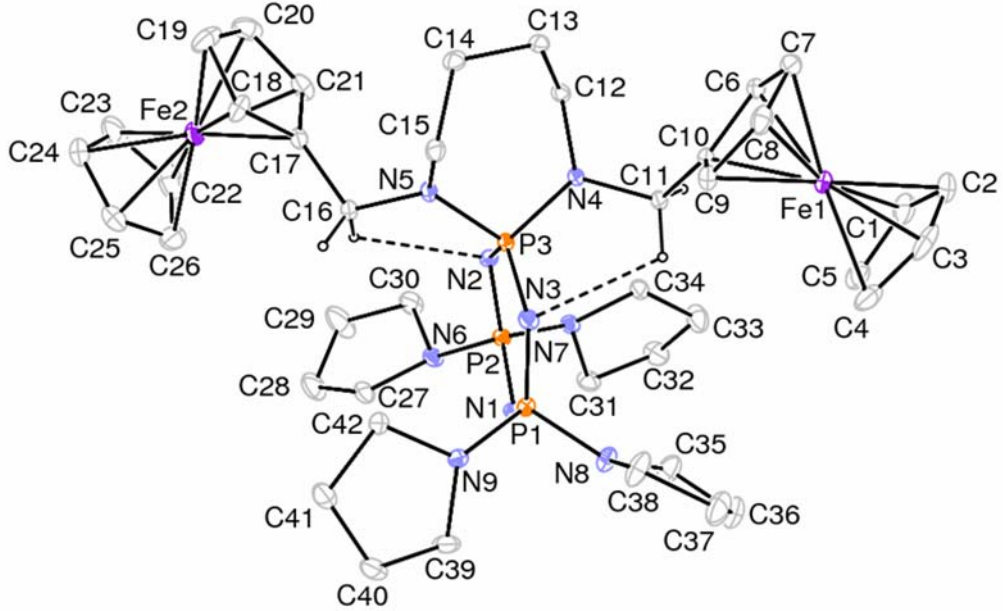
Bileşiğin kristal verileri çizelge 5.29'da, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.30'da verilmiştir.

Çizelge 5.29 Bileşik **15**'in kristal verileri ve yapının çözülmesine ait parametreler

15	
Kapalı Formülü	C ₄₂ H ₆₂ Fe ₂ N ₉ P ₃
Mol Kütesi	897,63
Kristal Sistemi	triklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> 1
<i>a</i> (Å)	11,494(4)
<i>b</i> (Å)	15,259(3)
<i>c</i> (Å)	15,293(3)
α (°)	60,98(2)
β (°)	75,49(2)
γ (°)	71,33(2)
Hücre hacmi (<i>V</i>) (Å ³)	2207,4(1)
Birim hücre sayısı (Z)	2
μ (cm ⁻¹)	0,807 (Mo K α)
ρ (calcd) (g cm ⁻³)	1,351
Toplam yansıma sayısı	9389
Çözüm için gerekli data sayısı	8924
<i>R</i> _{int}	0,0435
2 θ _{max} (°)	52,58
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0,6696 / 0,7536
Parametre sayısı	505
R [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	0,0602
wR	0,1567

Çizelge 5.30 $C_{42}H_{62}Fe_2N_9P_3$ (**15**) kristaline ait atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

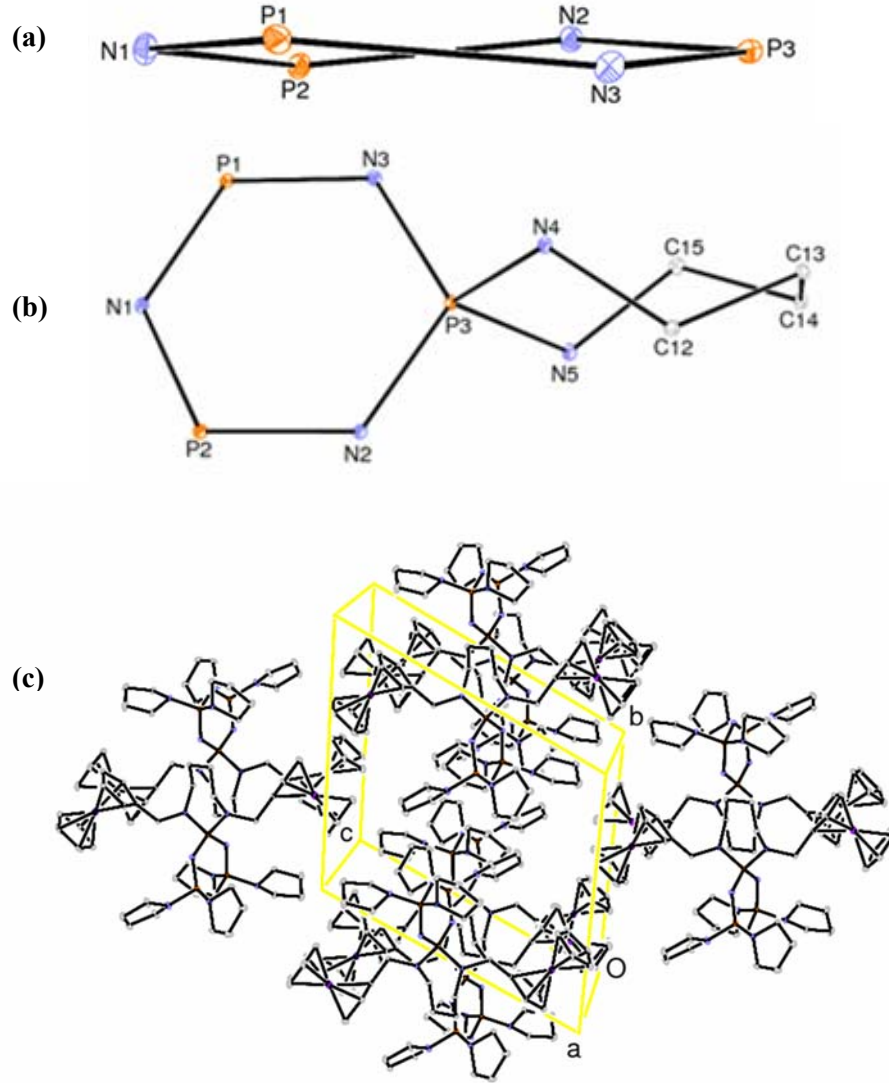
Bağ Uzunlukları (Å)		Bağ Açıları (°)	
P1– N1	1,597(4)	N1– P1– N3	116,3(2)
P1– N3	1,592(3)	N8– P1– N9	100,4(2)
P2– N1	1,585(4)	N1– P2– N2	116,3(2)
P2– N2	1,591(4)	N6– P2– N7	100,3(2)
P3– N2	1,591(3)	N2– P3– N3	115,0(2)
P3– N3	1,599(4)	N5– P3– N4	98,9(2)
P3– N4	1,647(3)	P1– N1– P2	122,8(2)
P3– N5	1,657(3)	P3– N2– P2	124,0(2)
		P1– N3– P3	123,9(2)



Şekil 5.17 $C_{42}H_{62}Fe_2N_9P_3$ (**15**) kristalinin ORTEP çizimi

Bileşik **15**'in X-ışınları kırınım yöntemi ile kristal yapısı aydınlatılmış, moleküler ve katı hal yapısı, fosfazen halkası ve *spiro*-halkasının konformasyonları belirlenmiş, bağ açıları ve bağ uzunlukları incelenmiştir. Bu incelemelere göre, yedi üyeli *spiro*- halka (P3/N4/N5/C12-C15) burkulmuş yapıdadır [$Q_T = 1,359(6)$ Å, $\varphi_2 = 130,6(2)^\circ$, $\varphi_3 = -23,0(3)^\circ$, $\theta_2 = 48,8(2)^\circ$]. Fosfazen halkası ise düzleşmiş kayak konformasyonundadır [$Q_T = 0,287(5)$ Å, $\varphi_2 = 158,3(1,2)^\circ$, $\theta_2 = 87,1(0,5)^\circ$]. Şekil 5.17 ve 5.18'de bileşiğin ORTEP

diyagramı, halka konformasyonları ve paketlenme diyagramları verilmiştir. Fosfazen halkasının halka içi P-N bağının ortalama değeri 1,593(4) Å, halka dışı P-N bağının ortalama değeri ise 1,652(3) Å olarak bulunmuştur. Fosfazen halkasında halka içi P-N bağ uzunluğu 1,585(4)-1,599(4) Å aralığındadır.



Şekil 5.18 $C_{42}H_{62}Fe_2N_9P_3$ (**15**) kristalinin: a. fosfazen, b. spiro halkalarının konformasyonları, c. paketlenme diyagramı

Çizelge 5.30'daki bağ açıları incelendiğinde, standart bileşik olan $N_3P_3Cl_6$ 'ya göre halka içi N2-P3-N3 (α) açısının daraldığı, P3-N2-P2 (β) açısının ise genişlediği belirlenmiştir.

X-ışınları yapı analizi ile, yapıda molekül içi hidrojen bağları (Fc-CH-H...N) olduğu bulunmuştur. (Şekil 5.17 ve Çizelge 5.31). Ayrıca, siklopentadienil halkalarından kaynaklanan $\pi \dots \pi$ etkileşimleri de [Cg1 (C1-C5) ile Cg2 (C6-C10) arasında ve Cg3 (C17-C21) ile Cg4 (C22-C26) arasında] vardır ve bu değerler sırasıyla 3,285(4) Å ve 3,272(5) Å olarak bulunmuştur.

Çizelge 5.31 Hidrojen bağı tablosu (Å, °)

	D-H ... A	D-H	H ... A	D ... A	D-H ... A
15	C11-H11B ... N3	0,97	2,51	3,017(6)	113
	C16-H16B ... N2	0,97	2,50	3,019(6)	114

5.10 Sentezlenen Mono ve Bisferrosenilfosfazenlerin Elektrokimyasal Davranışları

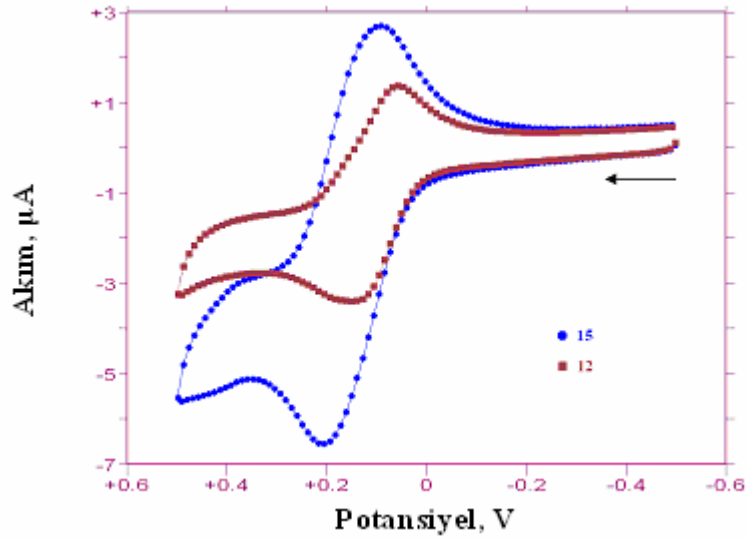
Basit fosfazen bileşikleri (trimer, tetramer ve bunların alkil/alkoksi ve alkilamin türevleri...) genellikle elektroaktif bileşikler değildir; ancak, uygun süstitüentlerle birleştirilerek elektroaktif hale getirilebilir. Bu nedenle, bu çalışmada trimere ferrosen grubu içeren diaminlerin bağlanması ve oluşan bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi düşünülmüştür.

Ferrosenilfosfazenlerin elektrokimyasal davranışlarını araştırmak ve yapısal farklılıkların elektron-transfer kinetiğine etkilerini incelemek amacıyla sentezlenen bazı mono ve bisferrosenilfosfazenlerin elektrokimyasal çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal deneyler $Ag/AgCl/KCl_{sat.}$ elektroda karşı camı elektrot kullanılarak asetonitrilde (0.1 M TBATFB) yapılmıştır. Bileşiklerin elektrokimyasal verileri çizelge 5.32'de verilmiştir. Bu çalışmada redoks potansiyelleri yaklaşık olarak yarı dalga potansiyellerine eşit alınmıştır. Bileşiklerin (**6-15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **24** ve **25**) dönüşümlü

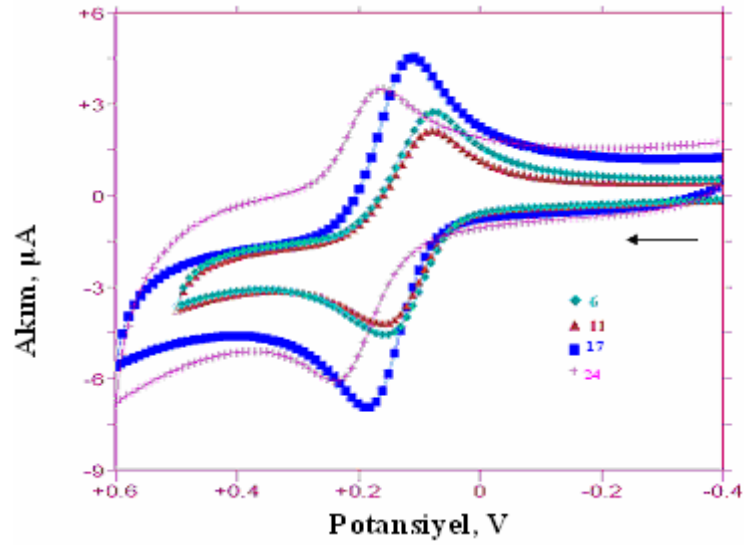
voltammogramları incelendiğinde, elektron aktarımına karşılık gelen anodik ve katodik pikler gözlenmiştir. Yani incelenen ferrosenilfosfazen bileşikleri tersinir bir davranış göstermiştir (Şekil 5.19 ve 5.20). Sözü edilen elektron aktarımları, redoks prop olarak çok kullanılan, redoks aktif ferrosen gruplarından kaynaklanmaktadır. Tek ferrosen grubu taşıyan bileşiklerde (**6**, **7**, **11**, **12**, **17**, **18**, **24** ve **25**) bir elektron aktarımı söz konusuyken, iki ferrosen merkezi taşıyan türevlerde (**8**, **9**, **10**, **13**, **14**, **15**, **21** ve **22**) iki elektron aktarımı vardır (Şekil 5.19 ve Çizelge 5.32). Örnek olarak, bileşik **12**'nin anodik pik akımı 2,89 μA , bileşik **15**'in ise 5,91 μA olarak bulunmuştur, yani bisferrosenilfosfazenin değeri monoferrosenilfosfazen türevininkinin yaklaşık iki katıdır (Şekil 5.19). Aynı durum, bir, iki veya üç ferrosen merkezinin yapılarında bulunduğu, literatürde var olan başka çalışmalarda da gözlenmiştir (Gong vd. 2007). Bisferrosenilfosfazenlerde (**8**, **9**, **10**, **13**, **14**, **15**, **21** ve **22**) tek bir tersinir pikin olması bileşikteki iki ferrosen grubunun elektrokimyasal olarak eşdeğer olduklarını işaret etmiştir. Buna ilaveten, bu bileşiklerde ferrosen merkezlerinin her ikisi de aynı potansiyelde yükseltgenmiştir ve bu özellik, ortam yöneticisi katalizörler (mediator) olarak kullanılmalarında önemli bir özelliktir. CV piklerinin eğiminin, fosfazen halkasındaki süstitüe grupların (klor, pirolidin veya taç eter) farklı olmasına göre değişmediği belirlenmiştir. Tek ferrosen grubu içeren bileşiklerde, yapıda pirolidin yerine (**11** ve **12**) klor (**6** ve **7**), N/O donör türü ligand (**17** ve **18**), taç-eter (**24** ve **25**) bulunması durumunda redoks potansiyelleri anodik değerlere kaymıştır (Şekil 5.20 ve Çizelge 5.32) ve bu, ferrosen merkezlerinin verilen sırada daha pozitifleştiğini ve yükseltgenmenin zorlaştığını göstermektedir. Süstitüe grupların farklılığına göre, yükseltgenme kolaylığı pirolidin>klor>N/O ligandı>taç-eter sırasındadır. Ayrıca, diamin zincirinin uzamasının (etil, propil ve butil) bileşiklerin redoks potansiyelleri üzerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Tetrakloro ve tetrapirolidino bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin redoks potansiyelleri monoferrosenilfosfazen türevlerinkine göre daha pozitifdir. Aynı durum trispiro bileşiklerde de gözlenmiştir. Örnek olarak, bileşik **17**'nin (monoferrosenilfosfazen türevi) redoks potansiyeli 157 mV iken, bileşik **21**'in (bisferrosenilfosfazen türevi) redoks potansiyeli 216 mV olarak bulunmuştur. Bir ferrosen grubunun daha yapıda bulunması redoks potansiyelini yaklaşık 60 mV pozitif kaydırmıştır.

Çizelge 5.32 Ferrosenilfosfazenlerin dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen verileri (tarama hızı 50 mV/s)

Bileşik	$E_{pa}, E_{pc}, E^{0'} (\approx E_{1/2})$	$\Delta E_p (E_{pa}-E_{pc})$	i_{pa} (μA)	i_{pc}/i_{pa}	Eğim $\log(i_a)-\log v$
6	140	80	3,49	0,88	0,47
7	137	74	4,76	0,92	0,48
8	244	88	8,79	0,91	0,51
9	245	89	6,85	0,92	0,50
10	245	96	5,75	0,98	0,49
11	130	76	3,88	0,93	0,51
12	125	89	2,89	0,91	0,61
13	179	77	5,14	0,88	0,58
14	163	102	5,84	0,93	0,51
15	188	104	5,91	0,85	0,53
17	157	71	5,98	0,92	0,51
18	157	71	4,48	0,92	0,52
21	216	83	3,33	0,82	0,63
22	219	83	3,84	0,87	0,55
24	208	79	4,55	0,89	0,46
25	208	88	4,85	0,84	0,52



Şekil 5.19 Bileşik 12 ve 15'in voltammogramları



Şekil 5.20 Süstitüe monoferrosenilfosfazenlerin voltammogramları

Katodik pik akımının anodik pik akımına oranı bütün bileşikler için 1'e çok yakındır ve bu oran bileşiklerin ve yükseltgenmiş hallerinin çözünürlükleri arasında hiçbir fark olmadığını göstermektedir. Ferrosen merkezlerinde hızlı bir elektron aktarımı vardır. Anodik pik akımının, tarama hızının kareköküne karşılık eğimi bileşik **12** ve **15** için hesaplanmıştır. Buna göre, bileşik **12** için eğim $0,57 \mu\text{A}/\text{mV}^{1/2}$ iken, bileşik **15** için bu değer $0,96 \mu\text{A}/\text{mV}^{1/2}$ olarak bulunmuştur. Hesaplamalar difüzyon katsayılarının değişmediğini işaret etmiştir. Ayrıca, pik akımlarının pik potansiyellerine oranı bütün bileşiklerde 0,5 civarındadır, yani voltammogramlar bileşiklerin ve yükseltgenmiş formlarının adsorpsiyonundan etkilenmemiştir.

5.11 Bileşiklerin Klinik Patojenler, *Mycobacterium Tuberculosis H37Rv* (ATCC 27294) Suşuna Karşı Antimikrobiyel Etkileri ve DNA ile Etkileşimleri

5.11.1 Bileşiklerin antimikrobiyel aktiviteleri

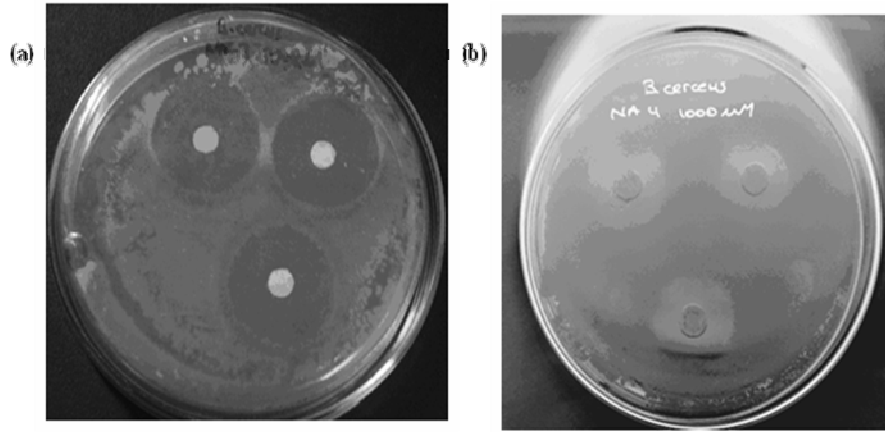
Deneysel çalışmalarda, antibakteriyel aktivite için altı farklı Gram-negatif ve Gram-pozitif bakteri [*Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Escherichia coli* (ATCC 35218), *Escherichia coli* (ATCC 25922), *Bacillus cereus* (NRLL B-3008) ve *Enterobacter faecalis* (ATCC 292112)] ve antifungal etkileri incelemek için de iki adet maya [*Candida albicans* (ATCC 10231) ve

Candida tropicalis (ATCC 13803)] suşları kullanılmıştır. Sentezlenen bileşiklerden, tetrapirolidino (**11-15**) ve bazı taç-eter süstitüe (**24**, **27** ve **28**) ferrosenilfosfazen türevlerinin antimikrobiyel aktiviteleri incelenmiştir. Kontrol olarak Kloroamfenikol (30000 µM) ve Amfisilin (10000 µM) antibiyotik diskleri seçilmiştir ve bileşikler konsantrasyonları 10000 µM olacak şekilde hazırlanmışlardır. Bütün deneyler üç kez tekrarlanmıştır. Bileşikler % 30'luk dioksanda çözülmüştür. Elde edilen sonuçlar çizelge 5.33'de verilmiştir.

Çizelge 5.33 Bileşik **11-15**, **24**, **27** ve **28**'in antimikrobiyel aktiviteleri (AMP=Amfisilin, C= Kloroamfenikol)

Bileşik	Zon çapları (mm)									AMP	C
	11	12	13	14	15	24	27	28	Dioksan (%30)		
<i>E. coli</i> (ATCC 35218)	12	10	8	8	11	-	-	-	-	25	30
<i>E. coli</i> (ATCC 25922)	11	11	9	8	12	24	11	-	-	10	8
<i>S. aureus</i>	15	11	8	-	10	-	-	-	-	32	25
<i>P. aeruginosa</i>	8	20	-	12	14	10	14	10	8	35	10
<i>E. faecalis</i>	14	20	-	-	14	20	10	-	9	30	25
<i>B. cereus</i>	25	24	7	25	26	11	12	-	-	30	26
<i>C. albicans</i>	30	12	-	11	13				-	-	
<i>C. tropicalis</i>	10	9	-	-	15				-	-	

Test edilen tüm bileşikler (bileşik **28** hariç) *B. cereus* ve *E. coli* (ATCC 25922)'ye karşı aktivite göstermişlerdir (Çizelge 5.33 ve Şekil 5.21). Bununla birlikte, bileşik **12**'nin *P. aeruginosa* ve *E. faecalis*, bileşik **11**'in ise *S. aureus* bakterisine karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca, bileşik **24** *E. coli* (ATCC 25922)'ye karşı kontrol antibiyotiklerden de daha aktif bulunmuştur. *C. albicans* mayasına karşı bileşik **11**'in çok etkili olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.21.a. Bileşik **12**'nin, b. bileşik **15**'in *B. cereus* ATCC suşu üzerine disk difüzyon yöntemi ile antibakteriyel aktivitesi

Ayrıca bileşik **24**, **27** ve **28**'in, aktivite gösterdikleri bazı bakterilere karşı etkili oldukları en düşük konsantrasyon değerleri (MIC) belirlenmiştir (Çizelge 5.34). Buna göre, bileşik **24**'ün *P.aeruginosa*, bileşik **27**'nin ise *E. feacalis* suşları üzerine çok düşük konsantrasyonlarda bile etkili oldukları bulunmuştur.

Çizelge 5.34 Bileşiklerin MIC (Minimal inhibisyon konsantrasyonu) değerleri

Bakteri/MIC	24	27	28
<i>P.aeruginosa</i>	156	2500	2500
<i>E.coli</i> ATCC 25922	2500	2500	-
<i>E. feacalis</i>	2500	625	-
<i>B. cereus</i>	2500	2500	-
<i>B. subtilis</i>	2500	-	-

5.11.2 Bileşiklerin Vereme neden olan *Mycobacterium Tuberculosis H37Rv* (ATCC 27294) bakterisine karşı etkileri

Tüberküloz (TB) hastalığı, *Mycobacterium Tuberculosis*'in bir enfeksiyonudur ve yüksek oranda can kaybına neden olan bulaşıcı bir hastalıktır. Her yıl dünyada milyonlarca insan bu salgın hastalık yüzünden ölmektedir ve bu sayı giderek artmaktadır. Bu hastalığın tedavisinde çeşitli kimyasal maddeler içeren ilaçlar kullanılmıştır. Ancak, *M. Tuberculosis* bazı ilaçlara karşı direncinin artması nedeniyle yeni anti-tüberküloz ilaçlara ve alternatif tedavilere ihtiyaç duyulmuştur. 2005-Yılındaki bir çalışmada, ferrosenildiaminlerin *M. Tuberculosis H37Rv*'ye karşı mükemmel aktivite gösterdikleri bulunmuştur (Razafimahefa vd. 2005). Bu çalışmadan yola çıkılarak tez kapsamında sentezlenen bazı mono ve bisferrosenilfosfazen bileşiklerinin *M. Tuberculosis H37Rv* suşuna karşı etkileri araştırılmıştır. İlk olarak, bileşik 11, 12, 14, 15, 24, 27 ve 28'in %30'luk veya %60'lık 1,4-dioksandaki aktivitelerini incelemek için bu türevlerin değişik konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmıştır. İncelenen tüm ferrosenil-fosfazen bileşiklerinin bütün konsantrasyonlarda tüberküloz suşuna karşı aktivite gösterdikleri, hazırlanan %30'luk ve %60'lık dioksan çözeltilerinin ise hiçbir aktivite göstermedikleri belirlenmiştir (Çizelge 5.35).

Çizelge 5.35 Bileşik 11, 12, 14, 15, 24, 27 ve 28'in dioksanda hazırlanan konsantrasyonları ve *H37Rv* suşuna karşı etkileri

Bileşik	<i>Mycobacterium tuberculosis</i> konsantrasyonlar ve etkileri				
11	10000 (S)	5000 (S)	2500 (S)	1250 (S)	1000 (S)
12	10000 (S)	5000 (S)	2500 (S)	1250 (S)	1000 (S)
14	10000 (S)	5000 (S)	2500 (S)	1250 (S)	1000 (S)
15	10000 (S)	5000 (S)	2500 (S)	1250 (S)	1000 (S)
24	5000 (S)	2500 (S)	1250 (S)	625 (S)	312 (S)
27	5000 (S)	2500 (S)	1250 (S)	625 (S)	312 (S)
28	5000 (S)	2500 (S)	1250 (S)	625 (S)	312 (S)
Dioksan	%60 (R)	%30 (R)			

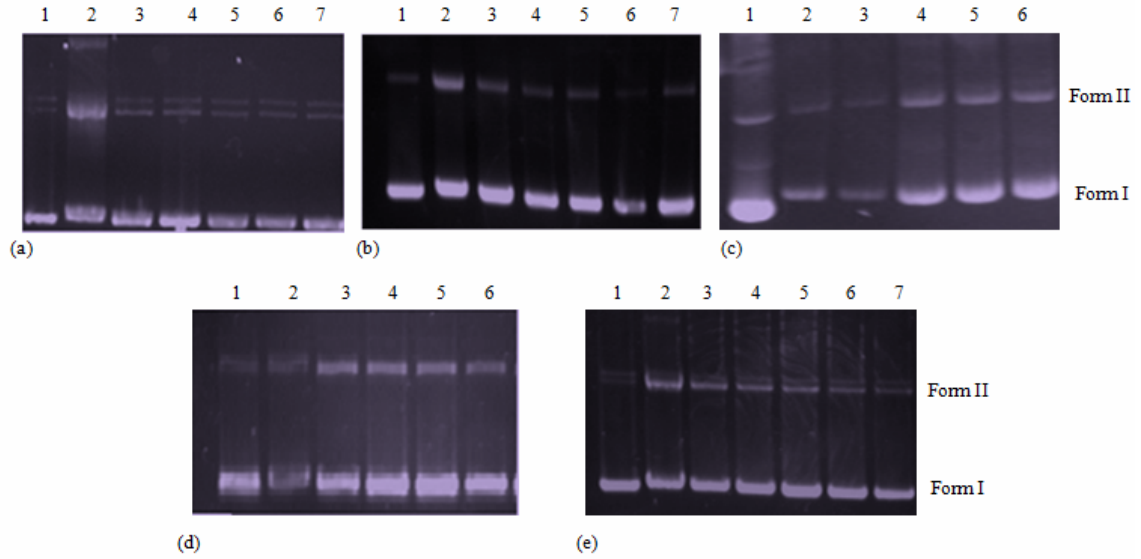
R: Resistant (dirençli) S: Sensitive (duyarlı)

5.11.3 DNA-Madde Etkileşimi

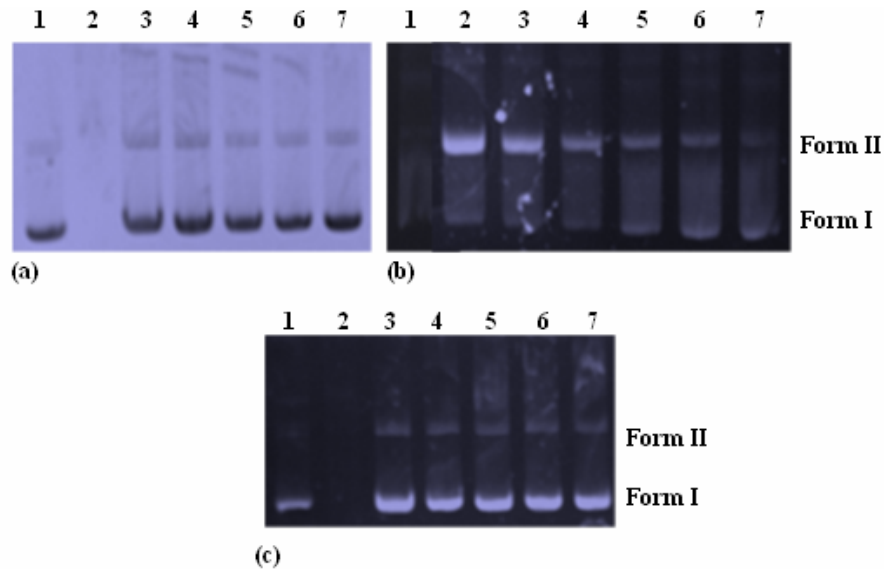
Bileşik **11-15**, **24**, **27** ve **28** ile plazmit DNA (pBR322 veya pUC18) arasındaki etkileşim agaroz jel elektroforez yöntemi ile incelenmiştir. Tetraپیrolidinofosfazen bileşiklerinin (**11-15**) 1,4-dioksan içerisindeki çözeltileri 500-10000 μM , taç-eter sübtitüe fosfazenlerinki (**24**, **27** ve **28**) ise 156-5000 μM aralığında farklı konsantrasyonlarda olacak şekilde hazırlandıktan sonra plazmit DNA ile inkübasyona bırakılmış ve agaroz elektroforezde yürütülerek etkileşim belirlenmiştir.

Bileşik **11-15**, **24**, **27** ve **28**'in plazmit DNA ile etkileşimlerini gösteren eletrofotogramlar şekil 5.22 ve 5.23'de verilmiştir. Şekil 5.22'deki hat 1 ve 7 kontrol olarak kullanılan pBR322 plazmit DNA'dır (madde ilave edilmeksizin). İki bant gözlenmiştir, bantlardan önde olan süpersarmal DNA (Form I), arkada kalan ise çentik oluşmuş DNA (Form II)'dir. Hat 2-6 ise madde ile inkübasyona bırakılmış pBR322 plazmid DNA'dır ve ikiden altıya doğru konsantrasyonlar 10000 μM , 5000 μM , 2500 μM , 1250 μM , 1000 μM ve 500 μM şeklinde azalmaktadır. Yapılan çalışmalara göre, bileşik **11**'in konsantrasyonu arttıkça form I'in hareketliliği azalmış, form II'ninki değişmemiştir. Form I ve form II'nin yoğunluğu ise konsantrasyon azaldıkça biraz azalmıştır. DNA'ya en güçlü etkisi olan bileşik **12**'dir ve form II bandının yoğunluğu yüksek konsantrasyonlarda artarken, hareketliliğinin azaldığı belirlenmiştir. Bileşik **13**'ün bütün konsantrasyonlarında DNA'nın hareketliliği azalmış, yoğunluğu ise 10000 μM ve 5000 μM konsantrasyonlarda azalmıştır. Bileşik **14** olması durumunda ise sadece yüksek konsantrasyonlarda DNA'nın her iki bandında değişiklikler gözlenmiştir. Bileşik **15**'in de plazmit DNA ile etkileşimi söz konusudur. Şekil 5.23'deki hat 1 madde enjekte edilmemiş pUC18 plazmid DNA'dır ve hat 2'den hat 7'ye doğru madde konsantrasyonları 5000 μM , 2500 μM , 1250 μM , 625 μM , 312 μM ve 156 μM olacak şekilde azalmaktadır. Bileşik **24**'ün yüksek konsantrasyonunda band yoğunluğu azalmıştır, diğer konsantrasyonlarda ise DNA'nın hareketliliğinde biraz artma gözlenmiştir. Bileşik **27** olması durumunda yüksek iki konsantrasyonda form II'nin yoğunluğu artarken, form I bandının yoğunluğu yüksek konsantrasyonlara doğru azalmıştır. Supersarmal DNA'nın madde ile kesilmesi sonucu form II tip yani çentik oluşmuş halkasal DNA artmıştır. Bileşik **28**'in ise en yüksek konsantrasyonunda hem

supersarmal hem de çentik olmuş halkasal DNA madde tarafından tamamen parçalanmış ve DNA bantları gözlenememiştir. Maddenin azalan konsantrasyonlarında ise form I DNA'nın hareketliliğinde çok az bir azalma gözlenmiştir.



Şekil 5.22 pBR322 plazmid DNA ile inkübe edilen farklı konsantrasyonlardaki ferrosenilfosfazenlerin elektroforetik sonuçları, a. 11, b. 12, c. 13, d. 14, e. 15

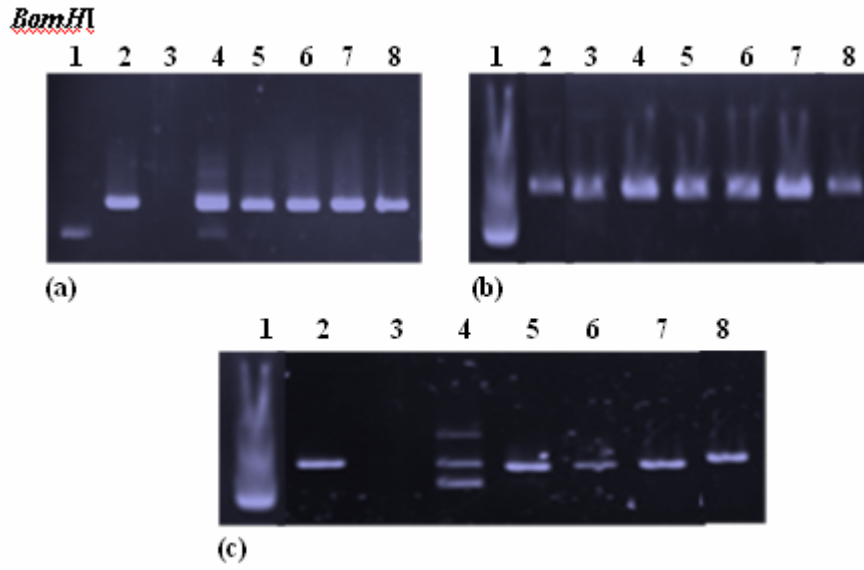


Şekil 5.23 pUC18 plazmid DNA ile inkübe edilen farklı konsantrasyonlardaki taç-eter sübstitüe ferrosenilfosfazenlerin elektroforetik sonuçları, a. 24, b. 27, c. 28

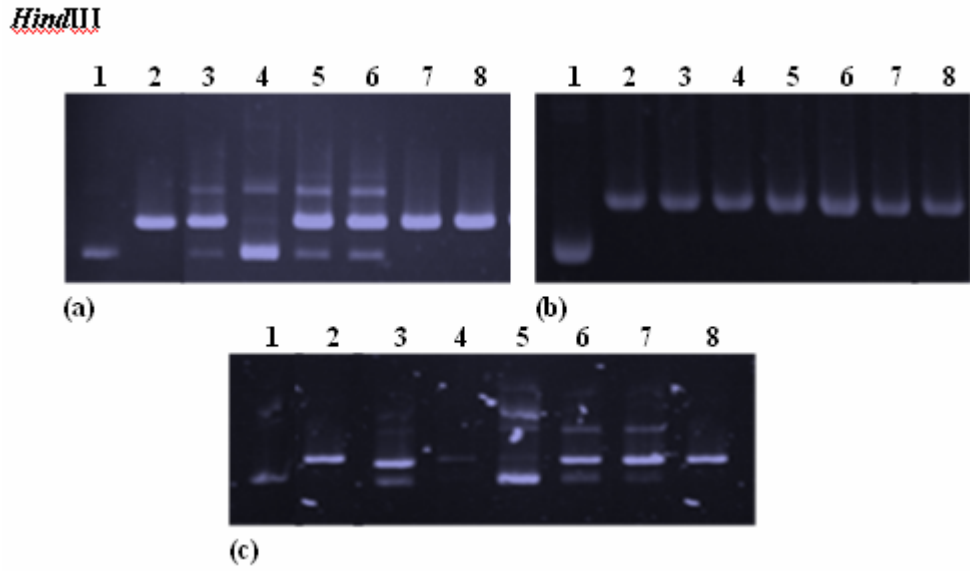
5.11.4 Madde-plazmit DNA karışımının *Bam*HI ve *Hind*III enzimleri ile kesimi

Taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazen bileşiklerinin (**24**, **27** ve **28**) DNA ile etkileşimleri sonucunda DNA'ya bağlanıp bağlanmadığını, eğer bağlandıysa hangi nükleotidlere bağlandığını belirlemek için *Bam*HI ve *Hind*III enzimleri ile DNA- madde karışımının enzim kesim deneyleri gerçekleştirilmiştir. *Bam*HI enziminin kesim dizisi 5'-G/GATCC-3', *Hind*III enzimininki ise, 5'-A/AGCTT-3' dizisidir. Bu enzimler ile kesim sonucu her iki form DNA da form III yani doğrusal forma dönüşür. Sonuç olarak, sarmal form I ve form II, DNA'nın doğrusal hali olan form III'e dönüşür. Eğer *Bam*HI enzimi ile DNA kesilmiş ise madde guanin-sitozin nükleotid çiftine, *Hind*III enzimi ile kesilmiş ise adenin-timin nükleotid çiftine bağlanmamıştır. Form I ve form II'nin yanında DNA hatlarında üçüncü bir band olan form III doğrusal bandı ortaya çıkmışsa DNA uygulanan enzim ile kısmen kesilmiştir ve maddenin DNA'ya kısmen bağlanması söz konusudur.

Enzim kesme deneylerinde maddelerin altı farklı konsantrasyonları kullanılmıştır. Şekil 5.24 ve 5.25'deki birinci hatlar enzim ile kesilmemiş kontrol DNA'yı, ikinci hatlar ise enzim ile kesim işlemine tabi tutulmuş DNA'yı göstermektedir. Hat 3-8 ise enzim ile muamele edilmiş bileşik-DNA karışımının 5000 µM, 2500 µM, 1250 µM, 625 µM, 312 µM ve 156 µM şeklinde azalan konsantrasyonlarını göstermektedir. Bileşik **24**'ün elektrofotogramı incelendiğinde, DNA'nın *Bam*HI enzimi ile bütün konsantrasyonlarda tamamen kesildiği, *Hind*III enzimi ile kısmen kesildiği gözlenmiştir (Şekil 5.24.a ve 5.25.a). Bileşik **24**, DNA'nın adenin-timin çiftine kısmen bağlanmıştır. Bileşik **27**'yi hem *Bam*HI hem de *Hind*III enzimleri kesmiştir, yani bu bileşik GC ve AT nükleotidlerine bağlanmamıştır (Şekil 5.24.b ve 5.25.b). Şekil 5.24.c'de ise bileşik **28**'in 2500 µM konsantrasyonunda *Bam*HI enzimi ile kısmi kesim gözlenirken, düşük konsantrasyonlarda enzim DNA' yı keserek halkasal formların supersarmal hale dönüşmesini sağlamıştır. Bununla birlikte *Hind*III enzimi ile bileşik **28**'de kısmi kesim olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.25.c). Sonuç olarak bileşik **28**, DNA'nın A/T nükleotid dizisine bağlanmıştır.



Şekil 5.24 pUC18 plazmid DNA ile inkübe edilen taç-eter sübstitute ferrosenil fosfazenlerin *Bam*HI enzimi ile kesme deneyleri sonucu elde edilen elektroforetogramları, a. 24, b. 27, c. 28



Şekil 5.25 pUC18 plazmid DNA ile inkübe edilen taç-eter sübstitüe ferrosenil fosfazenlerin *Hind*III enzimi ile kesme deneyleri sonucu elde edilen elektroforetogramları, a. 24, b. 27, c. 28

6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Doktora tezi kapsamında yapılan bu çalışmalardan çıkan sonuçlar aşağıda verilmiştir:

1. Tez kapsamında sentezlenen mono ve bisferrosenil fosfazen bileşikleri (**6-10**), ferrosenil diamino gruplarının trimer halkasına bağlandığı ilk türevlerdir.
2. Mono ve bisferrosenildiaminlerin (**1-5**) trimer ile olan reaksiyonlarından elde edilen mono ve bisferrosenil fosfazen bileşikleri (**6-10**) ferrosenil diamino gruplarının trimer halkasına bağlandığı ilk *spiro*- türevlerdir ve bu tepkimeler sonucunda, gerçekleşmesi muhtemel ürünlerden (*ansa*-, *bino*-, vb.) sadece *spiro*-türevler oluştuğundan dolayı bu reaksiyonlar regioselektif (yer seçimli) olmaktadır.
3. Tetrakloro mono ve bisferrosenilfosfazenlerin pirolidin ve sodyum(3-amino-1-propoksit) ile etkileştirilmesinden tamamen süstitüe fosfazen bileşikleri (**11-23**) sentezlenmiştir. Monoferrosenilfosfazenlerin 1-aza-12-crown-4 veya 1-aza-15-crown-5 ile reaksiyonlarından alkali ve toprak alkali metal katyonları için potansiyel ligandlar olarak kullanılabilecek taç-eter süstitüe fosfazenler (**24-28**) elde edilmiş olması, gelecekte bu tetrakloro türevlerinden çok ilginç başka ligandların da elde edilebileceğini göstermektedir. Bu ligandlarla ilginç kompleksler de yapılabilir.
4. Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde element analizi, kütle spektrometresi, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR teknikleri kullanılmıştır ve bazı türevler için ayrıca tek boyutlu (DEPT) ve iki boyutlu (COSY, HETCOR ve HMBC) NMR spektrumlarından da faydalanılmıştır. Bu spektroskopik bulguların spektroskopi bilimine katkıları olacaktır.
5. Sodyum(3-amino-1-propoksit) ile ferrosenilfosfazenlerin etkileştirilmesi sonucunda *cis*- ve *trans*-geometrik izomerlerin (**16-23**) oluştuğu bulunmuştur. Elde edilen bu trispiro bileşikler propeller (pervane) yapısındadır ve iki veya üç adet stereojenik fosfor atomlarına sahiptir. Bu bileşiklerin kiral özellikleri, 6,7 ve 8. maddelerde verildiği

şekilde incelenmiş olup bu bulguların çok az sayıda çalışma yapılmış olan “fosfazen kimyasında optikçe aktiflik” konusuna önemli katkıları olacağı açıktır.

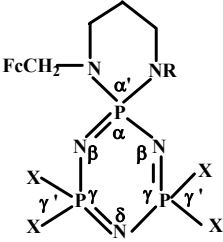
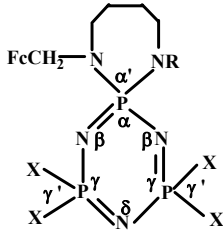
6. Trispiro türevlerden iki adet fosfazen bileşiğinin *cis*- ve *trans*-izomerleri örnek olarak seçilmiştir (**18**, **19**, **22** ve **23**) ve bu türevlere kiral çözücü (CSA) ilave edilmesinden sonra ^{31}P -NMR spektrumları kaydedilmiştir.

7. Bis(3-amino-1-propoksit) bisferrosenilfosfazen bileşiklerinde (**20-23**) iki adet stereojenik fosfor atomu vardır ve *cis*-izomerlerin mezo formunda, *trans*-izomerlerin ise rasemik karışım halinde oldukları CSA ilavesinden sonra kaydedilen ^{31}P -NMR spektrumları ile bulunmuştur. Ayrıca, *cis*-izomerlerin ^{31}P -NMR spektrumlarında bir ikili ve bir üçlü pik, *trans*-izomerlerin ^{31}P -NMR spektrumlarında üç adet ikilinin ikilisi pik gözlenmiştir.

8. Bis(3-amino-1-propoksit) monoferrosenilfosfazen bileşiklerinde (**16-19**) üç adet stereojenik fosfor atomu vardır ve hem *cis*-izomerlerin hem de *trans*-izomerlerin rasemik karışım halinde oldukları CSA ilavesinden sonra kaydedilen ^{31}P -NMR spektrumları ile belirlenmiştir.

9. Uygun kristalleri elde edilebilen **6**, **7**, **9**, **10**, **11** ve **15** bileşiklerinin katı hal yapıları X-ışınları krsitallografi tekniği ile aydınlatılmıştır ve bu bileşiklerde molekül içi C-H...N ve moleküller arası N-H...N hidrojen bağlarının olduğu bulunmuştur. Çözeltide **9**, **10** ve **15** bileşiklerinin simetrik yapıda olduğu ancak kristal halde simetrik yapıda olmadıkları belirlenmiştir. Ayrıca, bu bileşiklerin fosfazen ve spiro-halkalarının halka konformasyon analizleri yapılmıştır.

Çizelge 6.1 Katı hal yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenen ferrosenilfosfazenlerin atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları

 R= H, X=Cl (6), X=pyrr (11) F=FcCH₂, X=Cl (9)  R= H, X=Cl (7) F=FcCH₂, X=Cl (10), X=pyrr (15)									
6 (unprimed) (primed)			7	9	10	11 (unprimed) (primed)			15
P1– N1	1,583(3)	1,582(4)	1,582(3)	1,594(6)	1,586(6) (P5–N4)	1,580(3)	1,592(3)	1,594(3)	1,597(4)
P1– N3	1,552(3)	1,568(4)	1,548(3)	1,563(6)	1,549(5) (P5–N5)	1,548(3)	1,588(2)	1,587(3)	1,592(3)
P2– N1	1,585(3)	1,588(3)	1,585(3)	1,576(6)	1,599(6) (P4–N4)	1,576(3)	1,596(3)	1,589(3)	1,585(4)
P2– N2	1,584(3)	1,547(3)	1,548(3)	1,568(5)	1,551(6) (P4–N6)	1,549(3)	1,603(3)	1,601(3)	1,591(4)
P3– N2	1,636(3)	1,620(3)	1,614(3)	1,601(5)	1,607(5) (P6–N5)	1,613(3)	1,587(3)	1,589(2)	1,591(3)
P3– N3	1,619(3)	1,604(3)	1,613(3)	1,614(5)	1,631(5) (P6–N6)	1,619(3)	1,598(3)	1,600(3)	1,599(4)
P3– N4	1,631(4)	1,665(3)	1,606(3)	1,633(5) (P3–N7)	1,623(5) (P6–N9)	1,628(2)	1,666(3)	1,668(3)	1,647(3)
P3– N5	1,611(4)	1,615(4)	1,632(3)	1,626(6) (P3–N8)	1,648(6) (P6–N10)	1,633(2)	1,664(2)	1,679(3)	1,657(3)
P1–N8	-	-	-	-	-	-	1,653(3)	1,654(3)	1,646(4)
P1–N9	-	-	-	-	-	-	1,661(3)	1,650(3)	1,659(4)
P2–N6	-	-	-	-	-	-	1,653(3)	1,644(3)	1,660(4)
P2–N7	-	-	-	-	-	-	1,654(3)	1,658(3)	1,663(4)
P1–Cl11	1,998(2)	1,996(2)	1,998(2)	1,995(3)	1,999(3) (P4–Cl15)	2,014(1)	-	-	-
P1–Cl12	2,017(2)	2,022(2)	2,002(2)	2,001(3)	2,020(3) (P4–Cl16)	2,002(1)	-	-	-
P2–Cl13	1,997(1)	2,001(2)	2,002(2)	1,999(3)	1,999(3) (P5–Cl17)	2,012(1)	-	-	-
P2–Cl14	2,024(3)	2,015(1)	2,008(1)	2,007(3)	2,015(3) (P5–Cl18)	2,003(1)	-	-	-
N1– P1– N3	120,5(2)	120,2(2)	120,6(2)	119,0(3)	121,1(3) (N4–P5–N5)	120,7(1)	116,1(1)	115,7(1)	116,3(2)
N8– P1– N9	-	-	-	-	-	-	101,7(1)	100,8(1)	100,4(2)
N1– P2– N2	119,7(1)	119,9(2)	119,8(2)	121,2(3)	120,1(3) (N4–P4–N6)	119,7(2)	117,0(1)	118,0(1)	116,3(2)
N6– P2– N7	-	-	-	-	-	-	103,1(1)	104,7(1)	100,3(2)

Çizelge 6.1 Katı hal yapıları X-ışınları kristallografi yöntemi ile belirlenen ferrosenilfosfazenlerin atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları (devam)

N2–P3–N3	111,7(2)	114,7(2)	113,1(2)	112,0(3)	112,3(3) (N6-P6-N5)	113,1(1)	117,7(1)	117,7(1)	115,0(2)
N5–P3–N4	100,6(2)	104,0(2)	102,7(2)	102,8(3)	103,4(3) (N7-P3-N8) (N9-P6-N10)	103,1(1)	102,2(1)	101,9(1)	98,94(2)
P1–N1–P2	117,5(2)	119,1(2)	118,5(2)	117,7(4)	116,6(4) (P5-N4-P4)	118,7(2)	123,5(2)	122,6(2)	122,8(2)
P3–N2–P2	122,4(2)	122,9(2)	124,1(2)	123,8(3)	123,8(3) (P4-N6-P6)	124,3(2)	121,7(2)	120,5(2)	124,0(2)
P1–N3–P3	124,5(2)	121,9(3)	123,3(2)	124,8(3)	124,4(3) (P5-N5-P6)	123,2(2)	122,7(2)	123,5(2)	123,9(2)
Cl1-P1-Cl2	100,5(8)	100,3(7)	99,9(8)	100,4(1)	99,7(1) Cl7P5-Cl8	99,8(7)	-	-	-
Cl3-P2-Cl4	99,9(7)	100,4(7)	99,6(6)	99,8(1)	100,0(1) Cl5-P4-Cl6	100,0(6)	-	-	-

Standart $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinde α , β , γ ve δ açıları sırasıyla $118,3(2)^\circ$, $121,4(3)^\circ$, $118,3(2)^\circ$ ve $121,4(3)^\circ$ 'dir (Bullen 1971). Ayrıca, fosfazen halkasının tek ve çift P-N bağlarının $1,628$ - $1,691$ Å ve $1,571$ - $1,604$ Å aralığında olduğu bilinmektedir (Allen vd. 1987). Sübstituentlerin bağ uzunluklarına ve bağ açılarına etkilerini anlayabilmek için katı hal yapısı X-ışınları kristallografi yöntemi ile aydınlatılan ferrosenilfosfazen bileşiklerindeki spiro halka, klor ve pirolidin grupları dikkate alınarak bir karşılaştırma yapılabilir (Çizelge 6.1). Tetrakloro ferrosenilfosfazen bileşiklerindeki (**6**, **7**, **9** ve **10**) halka içi N2-P3-N3 açısındaki (α) daralmanın tetrapirolidino türevlerdekine göre daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeninin P1 ve P2 fosforlarına bağlı klor atomlarının halkanın elektronlarını çektiği ve P3 atomu etrafındaki elektron yoğunluğunu azaltması olduğu düşünülebilir. Çekilen elektronlar daha çok halkanın alt kısımlarına doğru dağılmıştır. Dolayısıyla, α açısı daralırken, N1-P1-N3 (γ), N1-P2-N2 (γ) ve P3-N2-P2 (β) açıları genişlemiştir. Bu açıdan bağ uzunlukları incelendiğinde ise beklenen etkilerin olduğu belirlenmiştir. Buna göre, P1-N3 ve P2-N2 bağları kısalırken, P3-N2 ve P3-N3 bağları ise uzamıştır. Halka dışı P-N bağ uzunlukları (P3-N4 ve P3-N5) P-N tek bağına göre kısalmıştır. Diğer bağ uzunlukları ise (P1-N1 ve P2-N1) genelde değişmemiştir.

Tetrapirolidino mono ve bisfosfazen türevlerinde (**11** ve **15**) hem α hem de γ açıları standart $N_3P_3Cl_6$ bileşiğine göre daralmıştır. Buna karşılık β ve P1-N1-P2 (δ) açıları ise genişlemiştir. Bunun nedeni, spiro halkanın ve pirolidin gruplarının fosfazen halkasına

elektron pompalamasıdır. Bu durumda N1, N2 ve N3 atomları etrafındaki elektron yoğunluğu arttığından dolayı β ve δ açıları önemli oranda genişlemiştir. Fosfazen halkası içindeki elektron yoğunluğu halka içinde homojen olarak dağıldığı için bağ uzunluklarında önemli bir değişiklik olmamıştır. Ancak, halka dışı P-N bağ uzunlukları (P3-N4 ve P3-N5) tetrakloro türevlerde de olduğu gibi P-N tek bağına göre kısalmıştır (Çizelge 6.1).

10. Dönüşümlü voltametri ile bazı mono ve bisferrosenilfosfazenlerin (**6-15**, **17**, **18**, **21**, **22**, **24** ve **25**) elektrokimyasal davranışları incelenmiştir ve bu türevlerin elektrokimyasal olarak çok kararlı oldukları belirlenmiştir. Bileşiklerin voltammogramlarında tersinir tek bir redoks dalgası gözlenmiştir ve bu, özellikle bisferrosenilfosfazenler için önemli bir durumdur, çünkü bileşiklerdeki iki demir merkezinin elektrokimyasal olarak eşdeğer olduğu bulunmuştur. Trimer bileşiğinin çoklu redoks merkezlerini bir arada bulundurabilecek ve kararlı bileşikler oluşturabilecek nitelikte olduğu bu deneyler ile bir kez daha kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar, tez kapsamında sentezlenen bu bileşiklerin elektron-transfer araçları ve elektronikte kullanılmaya uygun materyaller olabileceklerini göstermektedir.

10. Pirolidin ve taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazenlerin (**11-15**, **24**, **27** ve **28**) bazı Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere ve bazı mayalara karşı antimikrobiyel aktiviteleri incelenmiştir ve bileşik **28** hariç tüm türevlerin *B. cereus* bakterisine karşı önemli antibakteriyel aktivitelerinin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, MIC değerleri de bulunmuştur ve bileşik **24**'ün *P. aeruginosa* bakterisine, bileşik **27**'nin ise *E. faecalis* bakterisine çok düşük konsantrasyonlarda bile etkili oldukları belirlenmiştir. Bu konuların genişletilerek araştırılması gerekmektedir.

11. Ayrıca, pirolidin ve taç-eter süstitüe ferrosenilfosfazenlerin (**11-15**, **24**, **27** ve **28**) *Mycobacterium tuberculosis H37Rv* (ATCC 27294) suşuna karşı önemli aktiviteleri olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, fosfazenler konusunda ilk araştırma bulguları olup, bu konunun da genişletilerek araştırılması gerekmektedir.

12. Yine bu bileşiklerin plasmid DNA (pBR322 veya pUC18) ile etkileşimleri de araştırılmıştır. İncelenen tüm türevlerin DNA'nın hareketliliği üzerine etki ettikleri bulunmuştur. Özellikle bileşik **24**'ün DNA ile cis-platinin etkileşmesine benzer etkileşimlere girmiş olabileceği enzim kesme deneylerinden anlaşılmaktadır. Bu bileşikteki ClPCl (102°) açısı önemli olabilir ve platin kompleksindeki ClPtCl (92°) açısı gibi davranmış olabilir. Analog başka bileşikler sentezlenerek konu derinlemesine incelenmelidir.

Kanser tedavisinde kullanılabilecek etkin maddeler olarak cis-platinle beraber birçok farklı bileşikler incelenmiştir ve bu araştırmalar sonucunda şu sonuçlar ortaya çıkmıştır:

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

Bu sonuçlar incelendiğinde tez kapsamında sentezlenen ferrosenilfosfazen bileşikleri suda çözünbilme dışındaki istenen tüm özellikleri taşımaktadır. Bu fosfazen bileşiklerinin suda çözünür tuzlarını elde etmek için çalışmalarımız devam etmektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasından elde edilen sonuçların yeni çalışmalara katkılarda bulunabilecek niteliklere sahip olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Alkubaisi, A.H., Parkers, H.G. and Shaw, R.A. 1989. Phosphorus-nitrogen compounds. Part 58. The reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene with ethane-, 1,3-propane- and 1,4-butane-diols. Spiro, ansa, bridged and dangling derivatives and their ^{31}P and ^1H nuclear magnetic resonance spectra. *Heterocycles*, 28; 347-358.
- Allcock, H.R. and Kugel, R.L. 1965. Synthesis of polymeric alkoxy and aryloxy phosphonitriles. *J. Am. Chem. Soc.*, 87; 4216-4217.
- Allcock, H.R. 1972. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 315-356.
- Allcock, H.R., Coley, S.M., Manners, I., Visscher, K.B., Parvez, M., Nuyken, O. and Renner, G. 1993a. Reactivity and polymerization behavior of a pentachlorocyclo carbophosphazene. *Inorg. Chem.*, 32; 5088-5094.
- Allcock, H.R., Nelson, C.J., Coggio, W.D. and Manners, I. 1993b. Gas permeation and selectivity of poly(organophosphazene) membranes. *Macromolecules*, 26; 1493-1502.
- Allcock, H.R., Crane, C.A., Morrissey, C.T., Nelson, J.M., Reeves, S.D., Honeyman, C.H. and Manners, I. 1996. "Living" cationic polymerization of phosphoranimines as an ambient temperature route to polyphosphazenes with controlled molecular weights. *Macromolecules*, 29; 7740-7747.
- Allcock, H.R. 2004. Development of new polymers. *Phosphorus, sulfur silicon*, 179; 661-671.
- Allcock, H.R. 2006a. Recent developments in polyphosphazene materials science. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 10; 231-240.
- Allcock, H.R. 2006b. A perspective of polyphosphazene research. *J. Inorg. Organometal. Polym. Mater.*, 16; 277-294.
- Allen C. W. 1988. *ACS Symp. Ser.* 360, 290.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, G. and Taylor, R. 1987. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 12; 1-19.
- Allen, C.W. 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, 130; 137-173.
- Allen, R.W., O'Brien, J.P. and Allcock, H.R. 1977. Phosphorus- nitrogen compounds. 31. Crystal and molecular structure of a platinum-cyclophosphazene, complexicis-dichloro[octa(methylamino)cyclotetra phosphazene -N,N'']platinum(II). *J. Am. Chem. Soc.*, 99; 3987-3991.
- Allerdyce, C.S., Dorcier, A., Scolaro, C. and Dyson, P.J. 2005. Development of organometallic (organo-transition metal) pharmaceuticals. *Appl. Organomet. Chem.*, 19; 1-10.
- Ammon, R. and Fischer, R.D. 1972. Shift reagents in NMR spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11; 675-692.
- Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç, L.Y., Açık, L., Kısa, Ö., Albay, A., Üstündağ, Z. and Solak, A.O. 2009. Phosphorus-nitrogen compounds.18. Syntheses, stereogenic properties, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic

- mono- and bisferrocenylphosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, 48; 10102-10116.
- Asmafiliz, N., İlter, E.E., Işıklan, M., Kılıç, Z., Tercan, B., Çaylak, N., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. 2007. Novel phosphazene derivatives: Synthesis, anisochronism and structural investigations of mono- and ditopic spiro-crypta phosphazenes. *J. Mol. Struct.*, 30; 172-183.
- Asmafiliz, N., İlter, E.E., Kılıç, Z., Hökelek, T. and Şahin, E. 2008. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 15. Synthesis, anisochronism and the relationship between crystallographic and spectral data of monotopic spiro-crypta phosphazenes. *J. Chem. Sci.*, 120(4); 363-376.
- Asmafiliz, N. 2005. Kripta-fosfazen türevlerinin sentezi. Yüksek Lisans tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, 202 sayfa, Ankara.
- Bakili, A.E., Castera, P., Faucher, J.P., Sournies, F. and Labarre, J.F. 1989. An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes: Part XI. The first macro-spiro and macro-ansa species from dioxodiamines. *J. Mol. Struct.*, 195; 21-31.
- Balci, M. 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi .Metu Press, 451, Ankara.
- Bastin, S., Debelecque, N., Agbossou, F., Brocard, J. and Pelinski, L. 1999. Synthesis of C_2 -symmetrical 1,1'-disubstituted ferrocenyl amino alcohols and use in catalytic asymmetric addition of diethylzinc to benzaldehyde. *Tetrahedron: Asymmetry*, 10, 1647-1651.
- Benson, M.A., Boomishankar, R., Wright, D.S. and Steiner, A. 2007. Cyclophosphazenes tethered together via N-ring centres with *ortho*-, *meta*- and *para*-xylylene linkers. *J. Organomet. Chem.*, 692; 2768-2772.
- Bertani, R., Giacano, F. and Gleria, M. 1989. Organometallic and coordination chemistry on phosphazenes. Part I. Zn(II), Pd(II) and Pt(II) complexes on Schiff base-containing cyclophosphazenes. *Inorg. Chim. Acta*, 165; 73-82.
- Beşli, S., Coles, S.J. Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Uslu, A. and Yeşilot, S. 2004. Chirality in cyclotriphosphazenes with one stereogenic centre. *Inorg. Chem. Commun.*, 7; 842-846.
- Beşli, S., Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Çiftçi, G.Y. and Yeşilot, S. 2003. Anomalous NMR behavior of meso compounds with remote stereogenic centers on addition of chiral shift reagent or chiral solvating agent. *J. Am. Chem. Soc.*, 125; 4943-4950.
- Beşli, S., Davies, D.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin Ş., Uslu A. and Yeşilot S. 2006a. Comparison of high-performance liquid chromatography of cyclotriphosphazene derivatives with one or two equivalent stereogenic centres. *Journal of Chromatography A*, 1132; 201-205.
- Beşli, S., Coles, S.J. Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A. and Shaw, R.A. 2006b. Competitive formation of spiro and ansa derivatives in the reactions of tetrafluorobutane-1,4-diol with hexachlorocyclotriphosphazene: A comparison with butane-1,4-diol. *Polyhedron*, 25; 963-974.
- Beşli, S., Coles, S.J., Davarcı, D., Davies, D.B., Hursthouse, M.B. and Kılıç, A. 2007a. Formation of spiro and ansa derivatives in the reaction of 2,2,3,3,4,4-hexafluoropentane-1,5-diol with cyclotriphosphazene: Comparison with 2,2,3,3-tetrafluorobutane-1,4-diol. *Polyhedron*, 26; 5283-5292.

- Bešli, S., Coles, S.J., Davies, D.B., Erkovan, A.O., Hursthouse, M.B. and Kılıç, A. 2009. Single-, double- and triple-bridged derivatives of cyclotriphosphazenes with an octafluorohexane-1,6-diol. *Polyhedron*, 28; 3593-3599.
- Bešli, S., Coles, S.J., Davies, D.B., Hursthouse, M.B., Kılıç, A. and Shaw, R.A. 2007b. A spiro to ansa rearrangement in cyclophosphazene derivatives. *Dalton Trans.*, 2792-2801.
- Bhuvan Kumar, N.N. and Kumara Swamy, K.C. 2008. Single diastereomers of unsymmetrical tris-spirocyclic cyclotriphosphazenes based on 1,1'-bi-2-2-naphthol-synthesis and structures. *Chirality*, 20; 781-789.
- Bilge, S., Demiriz, Ş., Okumuş, A., Kılıç, Z., Tercan, B., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. 2006. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 13. Syntheses, crystal structures, spectroscopic, stereogenic, and anisochronic properties of novel spiro-ansa-spiro-, spiro-bino-spiro-, and spiro-crypta phosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, 45; 875-876.
- Brandt, K. and Jedlinski, Z. 1980. Synthesis of spiro[arylenedioxy] derivatives from dinucleophiles and cyclophosphazenes. *Inorg. Chem.*, 14; 2831-2837.
- Brandt, K., Porwolik-Czomperlik, I., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R. A., Ture, S., Clayton, A., Davies, D. B., Hursthouse, M. B. and Sykara, G. D. 1999. A regioselective route to new polytopic receptors by diaminolysis of chlorocyclotriphosphazatriene-containing crown ethers. *J. Org. Chem.*, 64; 7299-7304.
- Brandt, K., Kupka, T., Drodz, J., Van de Grampel, J.C., Meetsma, A. and Jekel, A.P. 1995. New dioxytetraethyleneoxy macrocyclic cyclophosphazene derivatives. *Inorg.Chim. Acta*, 228; 187-192.
- Brandt, K., Porwolik, I., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R. A., Davies, D. B., Hursthouse, M. B. and Sykara, G. D. 1997. Host-guest complex dependent regioselectivity in substitution reactions of chlorocyclotriphosphazene-containing PNP-crowns with alkylenediamines. *J. Am. Chem. Soc.*, 119; 1143-1144.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T.J. and Czomperlik, I.P. 2001. AIDS - related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg. Chim. Acta*. 322; 138-144.
- Brandt, K. and Jedlin~ski, Z. 1985. New monospirocyclic tetrakis(aziridinyl)-cyclotriphosphazene derivatives as potential antitumour drugs. *Makromol. Chem. Suppl.*, 9; 169-174.
- Broch, H., Hamza, A. and Vasilescu, D. 1996. Ab initio modeling of the interaction between guanine-cytosine base pair and mustard alkylating agents. *Int. J. Quantum Chem.*, 60(8); 21-40.
- Bullen, G.J. 1971. An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilicchloride). *J. Chem. Soc. (A)*, 1450-1453.
- Carriedo, G.A., Fernandez-Catuxo, L., Alonso, G., Gomez-Elipe, P. and Gonzalez, P.A. 1996. Preparation of a new type of phosphazene high polymers containing 2,2'-dioxypheyl groups. *Macromolecules*, 29; 5320-5325.
- Chandrasekhar, V. and Venkatasubbaiah, K. 2002. Advances in the chemistry of cyclophosphazenes. *Adv. Inorg. Chem.*, 53; 159-211.
- Chandrasekhar, V., Thilagar, P. and Pandian, B.M. 2007. Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 251; 1045-1074.

- Chandrasekhar, V., Andavan, G.T.S., Nagendran, S., Krishnan, V., Azhakar, R. and Butcher, R.J. 2003. Cyclophosphazene hydrazides as scaffolds for multi-ferrocenyl assemblies: Synthesis, structure and electrochemistry. *Organometallics*, 22; 976-986.
- Chaplin, A.B., Harrison, J.A. and Dyson, P.J. 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 44; 8407-8417.
- Cho, Y., Baek, H., Sohn, Y.S. 1999. Thermal polymerization of hexakis(pyridinoxy)cyclotriphosphazenes: Ring-opening polymerization of ring-strain-free cyclic trimers fully substituted by organic groups. *Macromolecules*, 32; 2167-2172.
- Coles, S. J., Davies, D. B., Eaton, R. J., Hursthouse, M. B., Kiliç, A., Mayer, T. A., Shaw, R. A. and Yenilmez, G. 2002. Chiral configurations of spermine-bridged cyclotriphosphazatrienes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 365-370.
- Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kiliç, A., Shaw, R.A., Şahin, Ş., Uslu, A. and Yeşilot, S. 2004a. Stereogenic properties of 1,3-disubstituted derivatives of cyclotriphosphazatriene *cis* (mezo) and *trans* (racemic) isomers. *Inorg. Chem. Commun.*, 7; 657-661.
- Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kiliç, A., Shaw, R.A. and Uslu, A. 2004b. Chiral configurations of spirane-bridged cyclotriphosphazenes. *Eur. J. Org. Chem.*; 1881-1886.
- Contractor, S.R., Kiliç, Z., and Shaw, R.A. 1987. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 50. Further studies on the formation of bicyclic cyclotetra-phosphazetetraderivatives. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2023-2029.
- Çoşut, B., Hacıvelioğlu, F., Durmuş, M., Kiliç, A. and Yeşilot, S. 2009. The synthesis, thermal and photophysical properties of phenoxycyclotriphosphazeny-substituted cyclic and polymeric phosphazenes. *Polyhedron*, 28; 2510-2516.
- Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C. and Whitehead, M.A. 1960. The structure of the phosphonitrilic halides. *J. Chem. Soc.*, 2423-2429.
- Davies, D.B., Clayton, A.T., Eaton, R.J., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B., Sykara, G.D., Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M. and Brandt, K. 2000. Chiral configurations of cyclotriphosphazatrienes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122; 12447-12457.
- Dez, I., Levalois-Mitjaville, J., Grützmacher, H., Gramlich, V. and Jaeger, R. 1999. Syntheses of chiral cyclotriphosphazenes and their use in cyclolinear polymers. *Eur. J. Chem.*, 1673-1684.
- Dus', D., Brandt, K., Gebarowska, E., Wojdat, E., Jedlin'ski, Z. and Radzikowski, C. 1989. Cytostatic activity in vitro of some new cyclophosphazene oligomers. *Arch. Immun. Therapiae Exp.*, 37; 539-545.
- Fan, Y.H. and Gold, B. 1999. Sequence-specificity for DNA interstrand crosslinking by α,ω -alkanediol dimethylsulfonate esters: evidence for DNA distortion by the initial monofunctional lesion. *J. Am. Chem. Soc.*, 121; 11942-11946.
- Ford, C., Dickson, F. and Bezman, I. 1964. Positional and *cis-trans* isomeric dimethyl aminotriphosphonitriles. The use of ^1H Nuclear Magnetic Resonance in configurational analysis. *Inorg. Chem.*, 3; 177-182.
- Fouda, M.F.R., Abd-Elzaher, M.M., Abdelsamaia, R.A. and Labib, A.A. 2007. On the medicinal chemistry of ferrocene. *Appl. Organomet. Chem.*, 21; 613-625.
- Gleria, M. and Jaeger, R. 2001. Aspects of phosphazene research. *J. Inorg. and Organometal. Polymers*, 11; 1-45.

- Gong, Y., Audebert, P., Yang, F., Miomandre, F., Lian, X. and Tang, J. 2007. New pyridinium conjugated ferrocenes: Synthesis and electrochemical properties. *J. Electroanal. Chem.*, 606; 8-16.
- Greish, Y.E., Bender, J.D., Lakshmi, S., Brown, P.W., Allcock, H.R. and Laurencin, C.T. 2005. Low temperature formation of hydroxyapatite-poly(alkyl oxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications. *Biomaterials*, 26; 1-9.
- Grochowski, J., Serda, P. and Brandt, K. 1994. Structural investigation of the new potent DNA alkylator: spiro[2H-1,3,2-benzodiazophosphole- 2,2',1[λ 1 λ 3 λ 5-2,4,6-triazatriphosphorine]4',6',6'hexahydro[133586-94-4]. *Drug Res. (Arzneim.-Forsch.)*, 44; 655-658.
- Harmjanz, M., Piglosiewicz, I.M., Scott, B.L. and Burns, C.J. 2004. Generation of spirotricyclic site-differentiated cyclotriphosphazenes: A solvent-free approach to multidentate N/O donor ligand systems. *Inorg. Chem.*, 43; 642-650.
- Hertzsch, T., Budde, F., Weber, E. and Hulliger, J. 2002. Supramolecular-wire confinement of I₂ molecules in channels of the organic zeolite tris-(o-phenylenedioxy)cyclotriphosphazene. *Angew. Chem. Int. Edn.*, 41; 2281-2284.
- Higgins, P.J., Gellett, A.M. 2009. Enhancement of DNA cleavage activity of an unnatural ferrocene-amino acid conjugate. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19; 1614-1617.
- Honeyman, C.H., Manners, I., Morrissey, C.T. and Allcock, H. R. 1995. Ambient temperature synthesis of poly(dichlorophosphazene) with molecular weight control. *J. Am. Chem. Soc.*, 117; 7035-7036.
- Huizen, A.A., Van de Grampel, J.C., Akkerman, W., Lelieveld, P., Van der Meer-Kalverkamp, A. and Lamberts, H.B. 1983. Inorganic ring system of physiological importance. Structure and cytostatic activity in vitro of aziridinyl cyclophospha(thia)zenes. *Inorg. Chim. Acta*, 78; 239-245.
- Huizen, A.A., Wiltig, T., Van de Grampel, J.C., Lelieveld, P., Van der Meer-Kalverkamp, A., Lamberts, H.B. and Mulder, N.H. 1986. Isomerdependent cytostatic activity of bis(1-aziridinyl)cyclophosphazenes. *Med. Chem.*, 29; 1341-1345.
- Işıklan, M., Asmafiliz, N., Özalp, E.E., İlter, E.E., Kılıç, Z., Çoşut, B., Yeşilot, S., Kılıç, A., Öztürk, A., Hökelek, T., Koç Bilir, L.Y., Açık, L. and Akyüz, E. 2010. Phosphorus-nitrogen compounds. 21. Syntheses, structural investigations, biological activities, and DNA interactions of new N/O spirocyclic phosphazene derivatives. The NMR behaviors of chiral phosphazenes with stereogenic centers upon the addition of chiral solvating agents. *Inorg. Chem.*, 49; 7057-7071.
- Işıklan, M., Kılıç Z., Akduran N. and Hökelek, T. 2003. Phosphorus-nitrogen compounds. Part VI. Aminolysis of octachlorocyclotetraphosphaza tetraene and the crystal structure of 2-trans-6-bis(n-propylamino)2,4,4,6,8,8-hexakis-tert-butylaminocyclo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetraphosphazetetraene. *J. Mol. Struct.*, 660; 167-179.
- İlter, E.E., Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Işıklan, M., Hökelek, T., Çaylak, N. and Şahin, E. 2007. Phosphorus-nitrogen compounds. 14. Synthesis, stereogenism, and structural investigations of novel N/O spirocyclic phosphazene derivatives. *Inorg. Chem.*, 46; 9931-9944.

- İlter, E.E., Çaylak, N., Işıklan, M., Asmafiliz, N., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2004. Phosphorus–nitrogen compounds. Spiro- and crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. Structure of butane-N,N'-bis(1,4-oxybenzyl)-spiro(propene-1,3-diamino) tetrachlorocyclo-2λ5, 4λ5, 6λ5-triphosphazatriene. Part VII. J. Mol. Struct., 697; 119-129.
- İlter, E.E., Asmafiliz, Z., Kılıç, Z., Açık, L., Yavuz, M., Bali, E.B., Solak, A.O., Büyükkaya, F., Dal, H. and Hökelek, T. 2010. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes. Polyhedron, 29; 2933-2944.
- Jaeger, R. and Gleria, M. 1998. Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications. Prog. Poly. Sci., 23; 179-276.
- Kavaklı, C. 2005. Synthesis and characterization of carbonyl-tungsten (0) complexes of [N, N'-bis(ferrocenylmethylene)ethylenediamine]. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü, 64 sayfa, Ankara.
- Kershav, K., Singh, N. and Elias, A.J. 2010. Synthesis and reactions of ethynylferrocene-derived fluoro- and chlorocyclotriphosphazenes. Inorg. Chem., 49; 5733-5765.
- Kim, E., Kwon, S., Shim, S., Kim, T. and Jeong, J.H. 1997. Catalytic and stoichiometric synthesis of ferrocene-containing polyazamacrocycles and chelating bidentate nitrogen ligands. Bull. Korean Chem. Soc., 18; 579-584.
- Kommana, P., Kumaraswamy, S. and Swamy, K.C. 2003. A novel paddle-wheel shaped spirocyclic cyclotetraphosphazene from the thermolysis of a P(III) azide. Inorg. Chem. Com., 6; 394-397.
- Krishnamurthy, S.S., Ramachandran, K., Sau, A.C., Shaw, R.A., VasudevaMurthy, A.R. and Woods, M. 1979. Studies of Phosphazenes. 9. Reactions of (primary amino) chlorocyclotetraphosphazenes with dimethylamine: formation of 'bicyclic' phosphazenes. Inorg. Chem., 18; 2010-2014.
- Krishnamurthy, S.S., Dhathathreyan, K.S. and Narayanaswamy, P.Y. 1985. Mechanism of formation of bicyclic phosphazenes. Isolation of a versatile tetrakis(amino) intermediate, N₄P₄Cl₄(NMe₂)₂(NHET)₂. Inorg. Chem., 24; 640-642.
- Krishnamurthy, S. S. and Woods, M. 1987. Annu. Rep. NMR Spectrosc., 19; 175–320.
- Krishnamurthy, S.S. 1989. Bicyclic phosphazenes derived from aminocyclotetraphosphazenes. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 41; 375-391.
- Krishnamurthy, S. S. 1994. Phosphazenes and phosphazanes-the nature of the P-N bond. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 87, 101-111.
- Kumar, N.S. and Kumara Swamy, K.C. 2004. Synthesis and structures of unsymmetrical bis- and tris- cyclotriphosphazenes. Polyhedron, 23; 979-985.
- Kumaraswamy, S., Vijulatha, M., Muthiah, C., Swamy, K.C. and Engelhardt, U. 1999. Synthesis, reactivity and structures of spirocyclic products derived from octacyclotetraphosphazene; comparison with spirocyclic cyclotriphosphazenes and linear phosphazenes. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 891-899.
- Konar, V., Yılmaz, Ö., Aslan, F., Öztürk, A.İ., Kırbağ, S., and Arslan, M. 2000. Antimicrobial and biological effects of bomphos and phomphos on bacterial and yeast cells. Bioorg. Chem., 28; 214–225.
- Labarre, J. F. 1982. Up-to date improvements in inorganic ring systems as anticancer agents. Top. Curr. Chem, 102; 1-87.

- Labarre, J.F. Natural polyamines-linked cyclophosphazenes. 1985. Attempts at the production of more selective antitumorals. *Top. Curr. Chem.*, 129; 173-260.
- Lee, S.B., Song, S.C., Jin, J.I. and Sohn, Y.S. 2000. Thermosensitive cyclotriphosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 122; 8315-8316.
- Leroux, C., Modro, A.M. and Modro, T.A. 1998. Decomposition of N-phosphorylated nitrogen mustards. *Synlett*, 10; 1031-1039.
- Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G.A. and García-Alonso, F.J. 2001. Topological analysis of chemical bonding in cyclophosphazenes. *Phys. Chem. A*, 105; 5280-5291.
- McGoran, E. C., Cutter, B. and Morse, K. 1979. The determination of enantiomeric purity using a chiral lanthanide shift reagent. *J. Chem. Educ.*, 56; 122-124.
- Miessler, G.L., Tarr, D.A. 1999. *Inorganic Chemistry*, 2. Baskı, Prentice Hall, Inc., 706s, Nortfield, Minnesota.
- Mouveaux, C., Levalois-Mitjaville, J. and De Jager, R. 2001. Complexation studies of phosphorus containing bis and tris (benzocrown ether) moieties. *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 39; 253-259.
- Mulder, N.H., De Vries, G.E., Timmer-Boscha, H. and Van de Grampel, J.C. 1986. Bone-marrow toxicity of cyclophosphazenes is related to their structure and the treatment schedule. *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.*, 22; 195-198.
- Murr, N.E., Lahana, R., Labarre, J.F. and Declercq, J.P. 1984. An answer to the spiro versus ansa dilemma in cyclophosphazenes: Part V. The *dispiro* $N_3P_3Cl_2[HN(CH_2)_{3,4}NH]_2$ and *trispiro* $N_3P_3[HN(CH_2)_3NH]_3$ derivatives. *J. Mol. Struct.*, 117; 73-85.
- Myer, C.N. and Allen, C.W. 2002. N-(Ferrocenylmethyl)-N-methylaminocyclotriphosphazenes. *Inorg. Chem.*, 41, 60-66.
- Nair, L., Bhattacharyya, S., Bender, J.D., Greish, Y.E., Brown, P.W., Allcock, H.R. and Laurencin, C.T. 2004. Fabrication and optimization of methylphenoxy substituted polyphosphazene nanofibers for biomedical applications biomacromolecules, 5; 2212-2220.
- Nataro, C., Myer, C.N., Cleaver, W.M. and Allen, C.W. 2001. Synthesis and characterization of ferrocenylalcohol derivatives of hexachlorocyclotriphosphazene. X-ray crystal structure of $N_3P_3Cl_5OCH_2C_5H_4FeCp$. *J. Organomet. Chem.*, 637-639; 284-290.
- Neuse, E.W., Meirim, M.G. and Blorn, N.F. 1988. Metallocene-containing platinum complexes as potential antitumor agents. 1. Dichloro(1,6-diferrocenyl-2,5-diazahexane)platinum(II) and cis-dichlorobis(1-ferrocenylethylamine) platinum(II). *Organometallics*, 7; 2562-2565.
- O'Brien, J.P., Allen, R.W. and Allcock, H.R. 1979. Crystal and molecular structure of two cyclophosphazene-platinum compounds: $[N_4P_4(CH_3)_8]PtIICl_2 \cdot CH_3CN$ and $[H_2N_4P_4(CH_3)_8]PtCl_4$. *Inorg. Chem.*, 18; 2230-2235.
- Özgüç, B., Bilge, S., Çaylak, N., Demiriz, Ş., İşler, H., Hayvalı, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 2005. Phosphorus-nitrogen compounds: novel *spiro*-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[3-oxa-1,5-pentanedioxybis(2-phenylamino)] cyclo- $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -triphosphazene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo- $2\lambda^5, 4\lambda^5, 6\lambda^5$ -triphosphazene. Part X. *J. Mol. Struct.*, 748; 39-47.

- Öztürk, A.İ., Yılmaz, Ö., Kırbağ, S. and Arslan, M. 2000. Antimicrobial and biological effects of ipemphos and amphos on bacterial and yeast strains. *Cell Biochem. Funct.*, 18; 117-126.
- Peters, J.A., Huskens, J. and Raber, D.J. 1996. Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements. *Prog. Nucl. Mag. Res. Spect.*, 28; 283-350.
- Porwolik-Czomperlik, I., Brandt, K., Clayton, T.A., Davies, D.B., Eaton, R.J. and Shaw, R.A. 2002. Diastereomeric singly bridged cyclophosphazene-macrocyclic compounds. *Inorg. Chem.*, 41; 4944-4951.
- Quici, S., Manfredi, A., Maestri, M., Manet, I., Passaniti, P., and Balzani, V. 2000. Synthesis and photophysical properties of polyazacrown ethers with appended naphthyl or anthracenyl units. *Eur. J. Org. Chem.*, 2041-2046.
- Rao, M.R., Gayatri, G., Kumar, A., Sastry, G.N. and Ravikanth, M. 2009. Cyclophosphazene ring as a platform for multiporphyrin assemblies. *Chem. Eur. J.*, 15; 3488-3496.
- Razafimahefa, D., Ralambomanana, D. A., Hammouche, L., Pelinski, S., Bebear, C., Brocard, J. and Maugein, J. 2005. Synthesis and antimycobacterial activity of ferrocenyl ethambutol analogues and ferrocenyl diamines. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 15, 2301-2303.
- Reed, A.E., Schleyer, P.v.R. 1990. Chemical bonding in hypervalent molecules. The dominance of ionic bonding and negative hyperconjugation over d-orbital participation. *J. Am. Chem. Soc.*, 112; 1434-1445.
- Sanders, J.K., Hanson, S.W., Williams and D.H. 1972. Paramagnetic shift reagents. The nature of interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 94; 5325-5335.
- Sassus, J.L., Graffeuil, M., Castera, P. and Labarre, J.F. 1985. Covalent binding of noneffective diaziridinocyclotriphosphazenes to natural polyamines as tumor finders makes potential anticancer agents. *Inorg. Chim. Acta*, 108; 23-27.
- Schneider, R., Köllner, C., Weber, I. and Togni, A. 1999. Dendrimers based on cyclophosphazene units and containing chiral ferrocenyl ligands for asymmetric catalysis. *Chem. Commun.*, 2415-2416.
- Schuhmann, W., Ohara, T.J., Schmidt, H. and Heller, A.J. 1991. Electron transfer between glucose oxidase and electrodes via redox mediators bound with flexible chains to the enzyme surface. *J. Am. Chem. Soc.*, 113; 1394-1397.
- Sengupta, S. 2003a. A ferrocene dendrimer based on a cyclotriphosphazene core. *Tetrahedron Letters*, 44; 7281-7284.
- Sengupta, S. 2003b. A hexaferrocenyl cluster based on a cyclotriphosphazene core: Synthesis and electrochemistry. *Polyhedron*, 22; 1237-1240.
- Siwy, M., Şek, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczynska, M., Nevozhay, D. and Opolski, A. 2006. Synthesis and in vitro antileukemic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene derivatives. *J. Med. Chem.* 49; 806-810.
- Staudinger, H., Meyer, J. 1919. Über neue organische phosphorverbindungen III. phosphinmethylenderivate und phosphinimine. *Helv. Chim. Acta*, 2; 635-646.
- Sun, H. 1997. Molecular structures and conformations of polyphosphazenes – A study based on density functional calculations of oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* 119; 3611-3618.
- Tam, T.T, Coles, S.J., Davies, D.B., Drake, A.F., Eaton R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw R.A. and Yeşilot S. 2005. Chiral separation and CD characterisation of enantiomeric cyclotriphosphazene derivatives. *Chirality*, 17; 438-443.

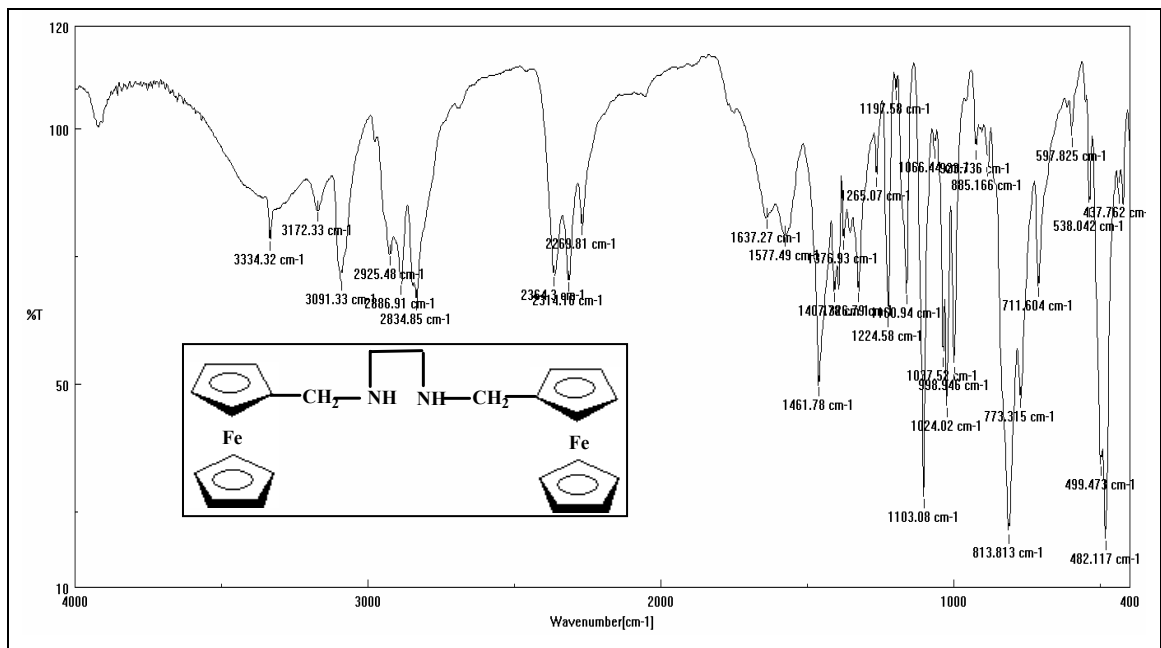
- Vicente, V., Fruchier, A. and Cristau, H.J. 2003. Determination of ^{31}P , ^{31}P coupling constants in cyclotriphosphazenes and their influence on ^1H and ^{13}C NMR spectra of phosphorus substituents. *Magn. Reson. Chem.*, 41; 183–192.
- Vischer, M.O. and Caulton, K.G. 1972. The use of chiral solvents or lanthanide shift reagents to distinguish meso from d or l diastereomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 94; 5924-5926.
- Wagner, A.J. and Vos, A. 1968. The crystal structure of compounds with (N-P) $_n$ rings IV. The stable modification (T Form) of tetrameric phosphonitrilic chloride, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$. *Acta Cryst.*, B24; 707-713.
- Wenzel, T. J. and Zaia, J. 1987. Organic soluble lanthanide NMR shift reagents for sulfonium and isothiouranium salts. *Anal. Chem.*, 59; 562-567.
- Williams-Bouyer, N., Yorke, R., Lee, H.I. and Woods, G.L. 2000. Comparison of the Bactac MGIT 960 and ESP Culture system II for growth and detection of mycobacteria. *J Clin Microbiol.*, 38; 4167-70.
- Yan, J.J., Huang, A.H. and Tsai, S.H. 2000. Comparison of the MB/BacT and BACTEC MGIT 960 system for recovery of mycobacteria from clinical specimens. *Diagn Microbiol Infect Dis*, 37; 25-30.
- Yenilmez Çiftçi, G. 2004. Synthesis and characterization of per-substituted spermine-bridged cyclophosphazene derivatives: the first example of *syn/anti* conformational cyclophosphazene derivatives: the first example of *syn/anti* conformational polymorphism in a bridged cyclophosphazene. *Inorg. Chem. Commun.* 7; 1258-1260.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. ve Hökelek, T. 1999. Phosphorus-nitrogen compounds. Part IV. New podand and lariat ether-type macrocycles with cyclophosphazenes. Structure of 2,2'-(Triethyleneglycolbis(phenylether-2-amino)-2,2',4,4',4',6, 6, 6',6'-decachlorobicyclo-2(5,2'(5,4(5,4'(5,6(5,6'(5-triphosphazatriene. *J. Mol. Struct.* 510, 227-235.
- Yılmaz, Ö., Aslan, F., Öztürk, A.İ., Vanlı, N.S., Kırbağ, S. and Arslan, M. 2002. Antimicrobial and biological effects of N-diphenylphosphoryl-P-triphenylmonophosphazene-II and di(*o*-tolyl)-phosphoryl-P-tri(*o*-tolyl)monophosphazene-III on bacterial and yeast cells. *Bioorg. Chem.*, 30; 303-314.
- Schmulbach, C.D., Derderian, C., Zeck, O. and Sahuri, S. 1971. Synthesis of optically active 1,1-dichloro-trans-3,5-bis(4-methylphenyl)-3,5-diphenylcyclotriphosphazatriene. *Inorg.Chem.*, 10; 195-196.

EKLER

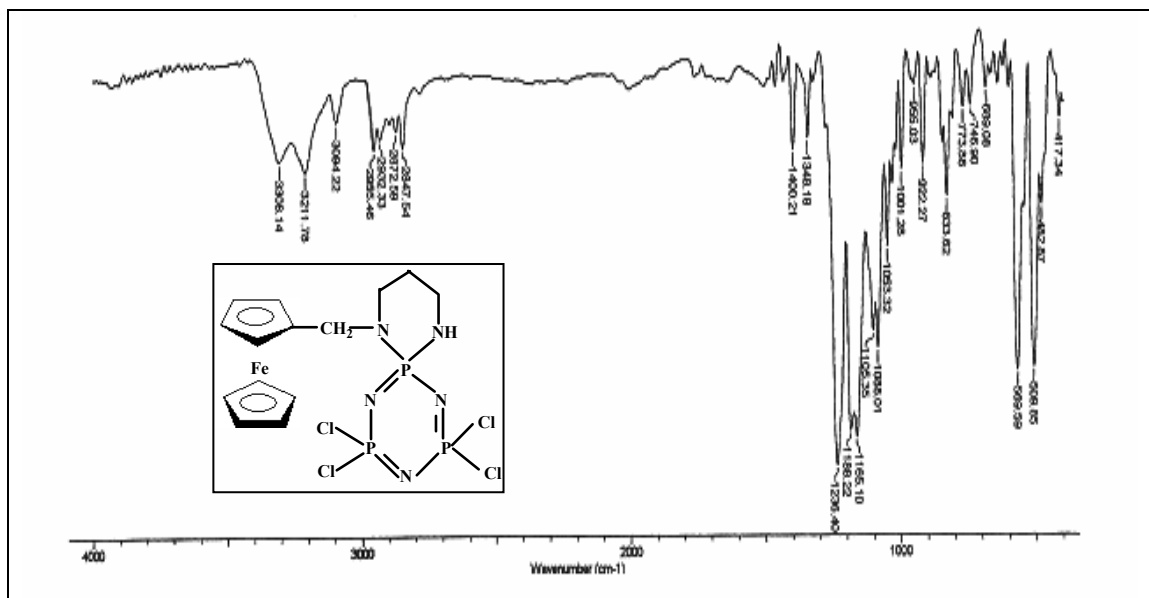
EK 1 IR Spektrumları	194
EK 2 Kütle Spektrumları	206
EK 3 ³¹P-NMR Spektrumları.....	218
EK 4 ¹³C-NMR Spektrumları	241
EK 5 ¹H-NMR Spektrumları	264
EK 6 DEPT, COSY, HETCOR ve HMBC Spektrumları.....	287

EK 1 IR SPEKTRUMLARI

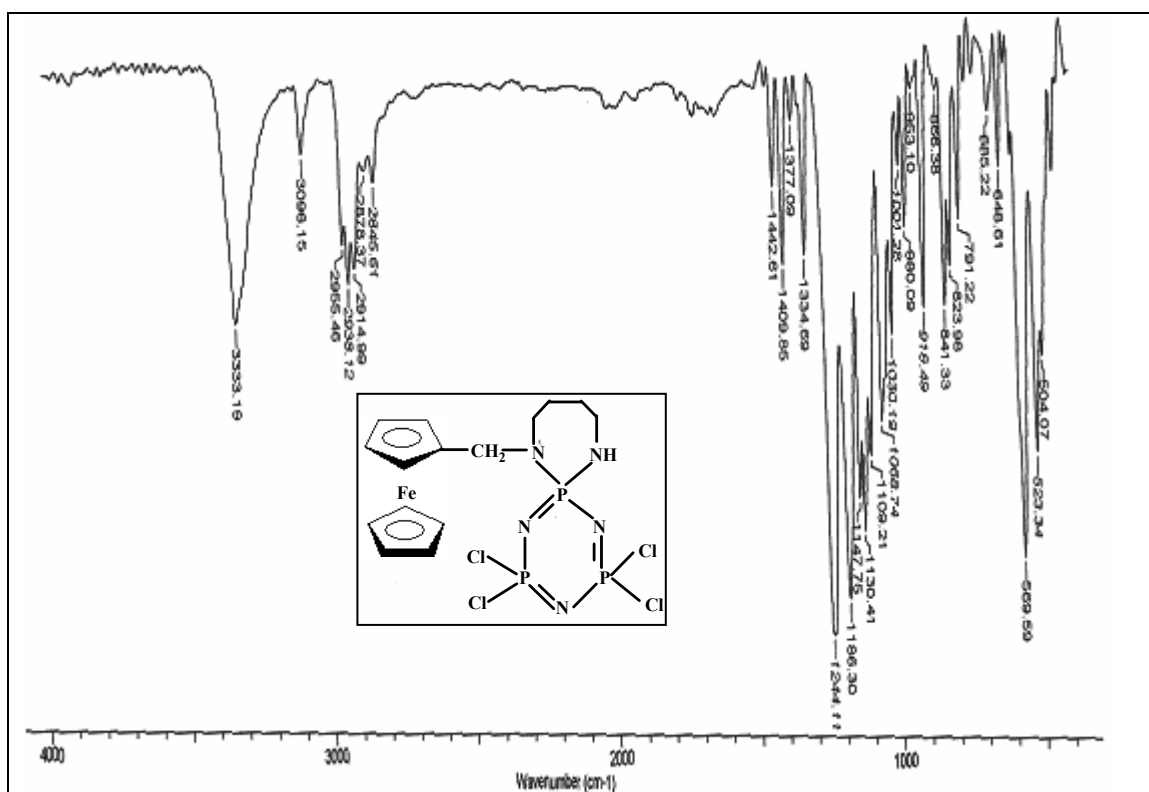
1.1 Bileşik 3'ün IR spektrumu



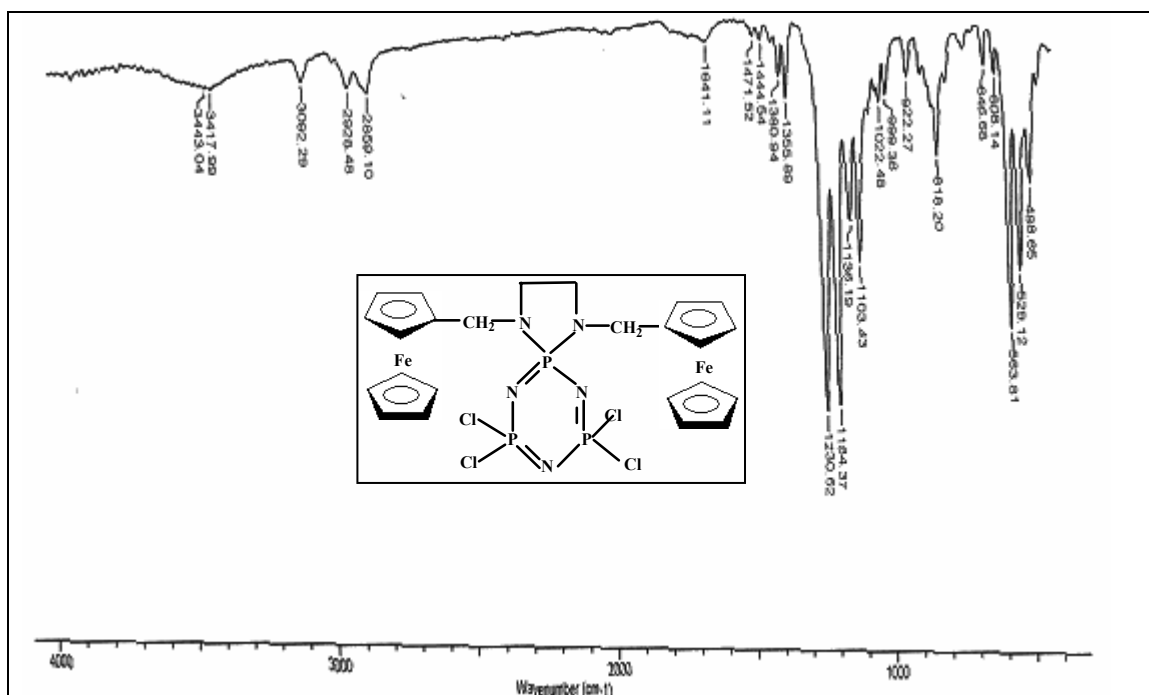
1.2 Bileşik 6'nın IR spektrumu



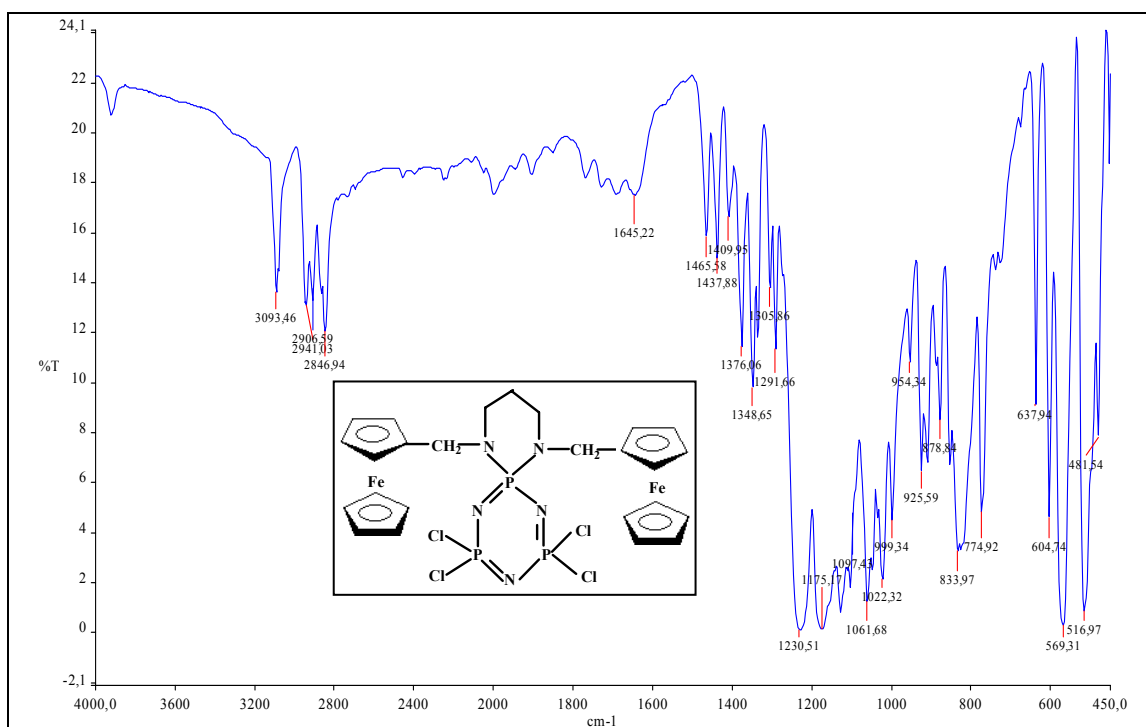
1.3 Bileşik 7'nin IR spektrumu



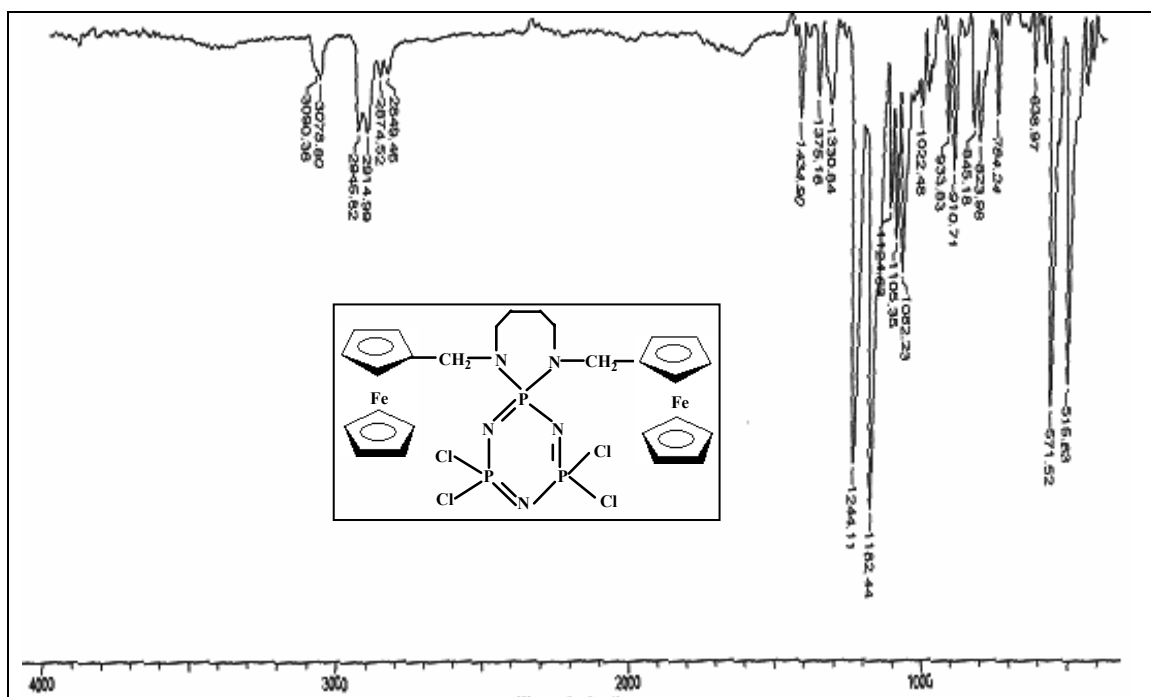
1.4 Bileşik 8'in IR spektrumu



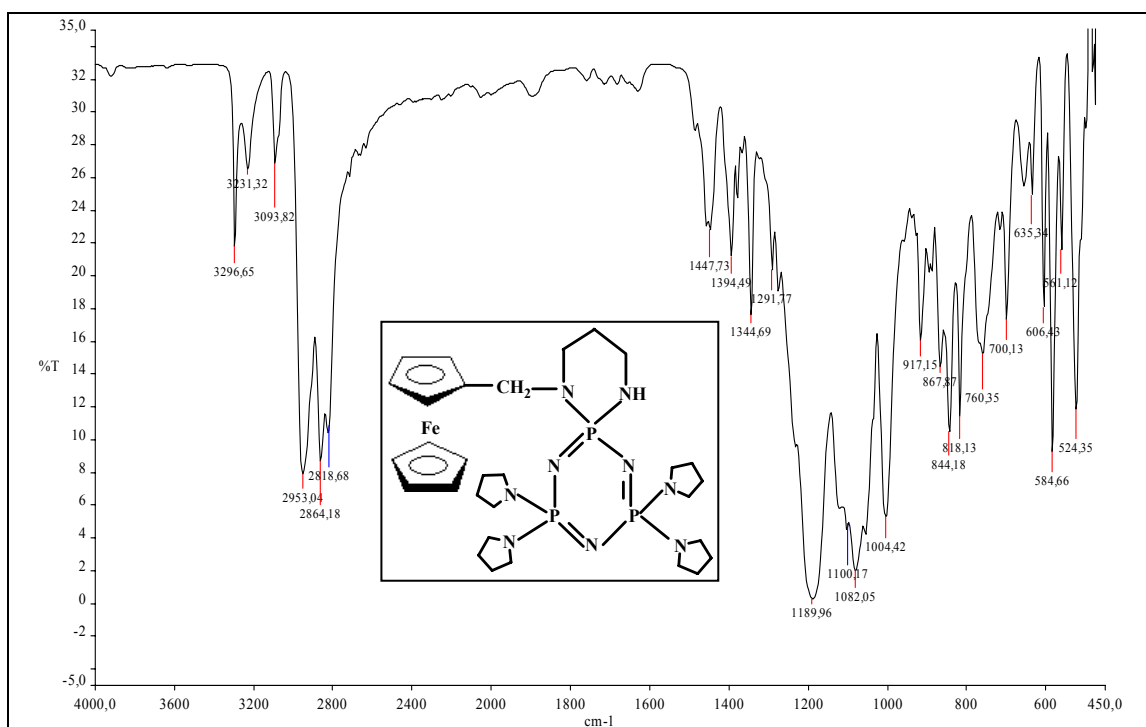
1.5 Bileşik 9'un IR spektrumu



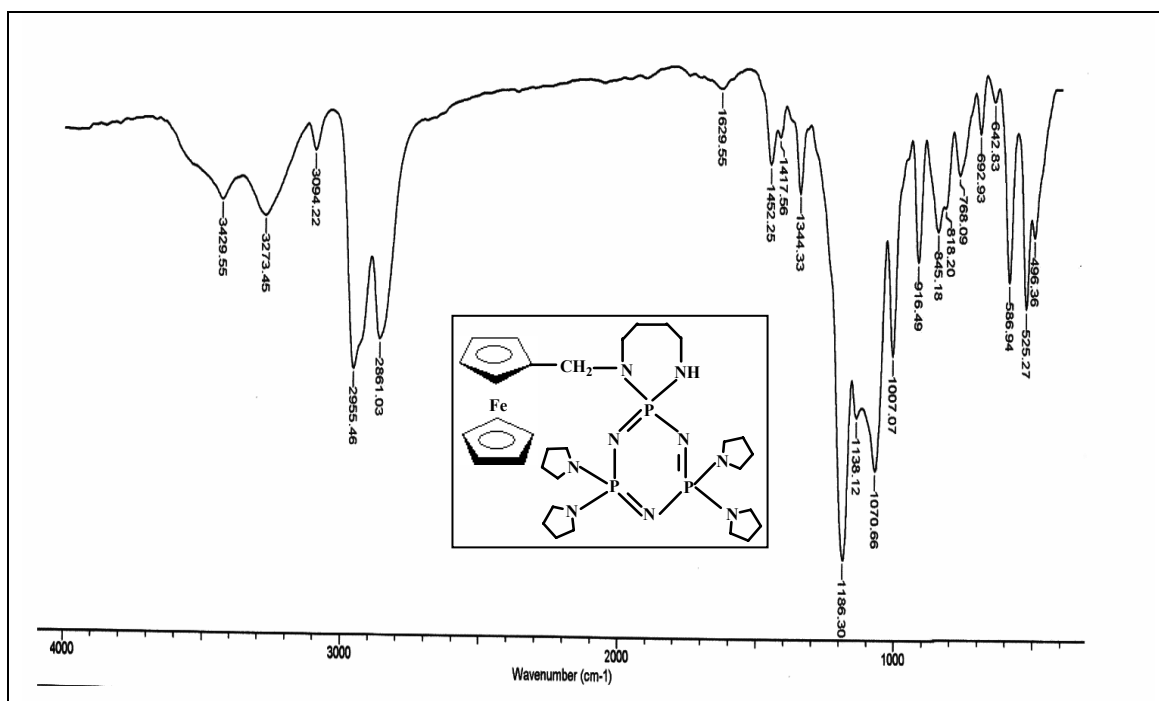
1.6 Bileşik 10'un IR spektrumu



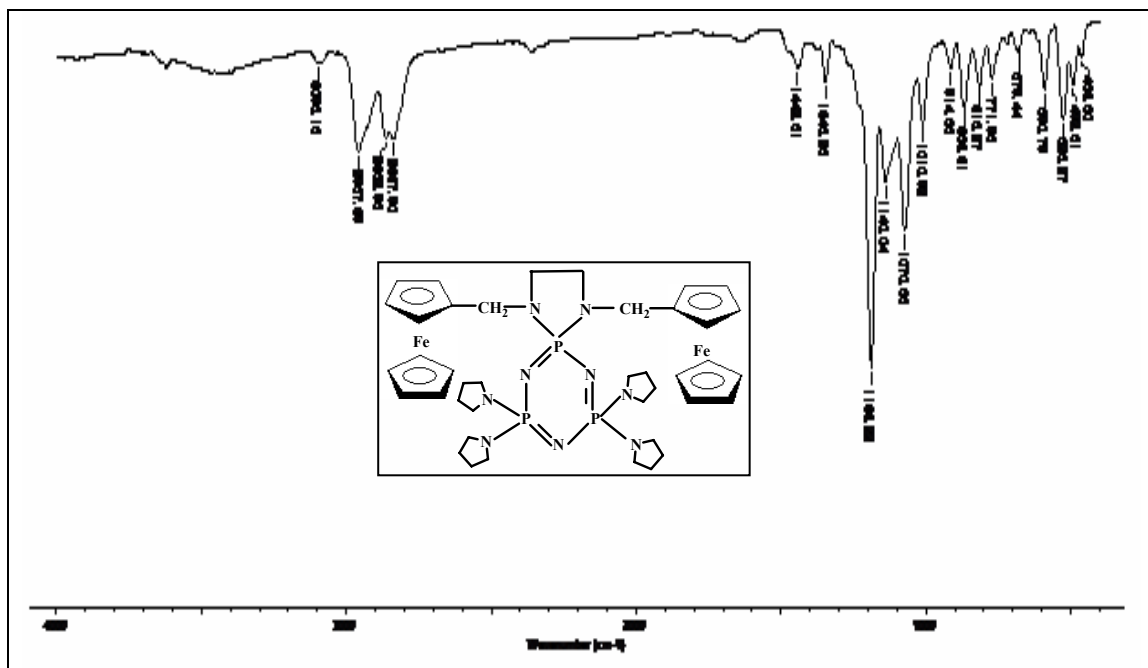
1.7 Bileşik 11'in IR spektrumu



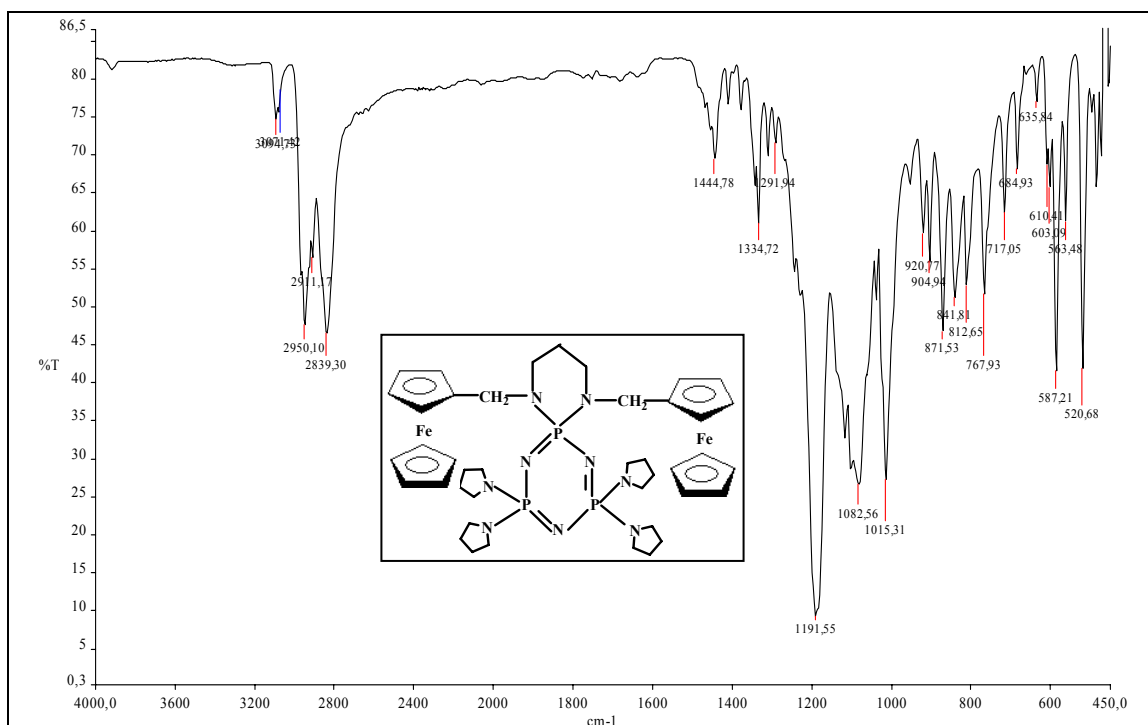
1.8 Bileşik 12'nin IR spektrumu



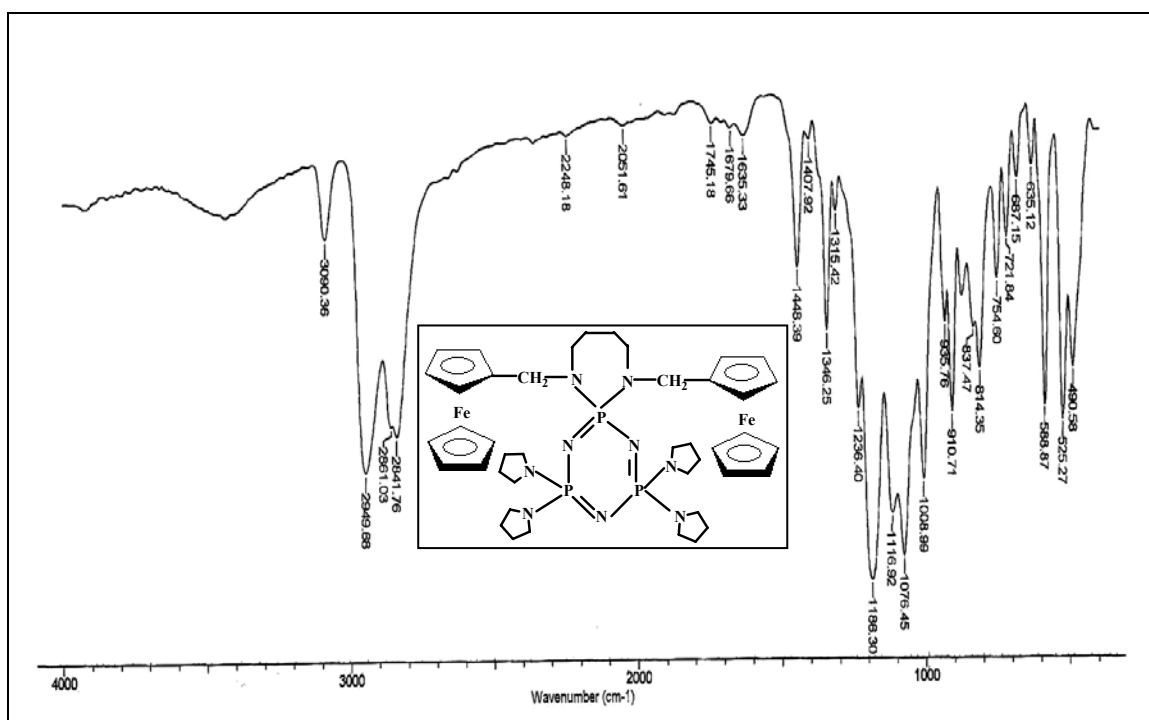
1.9 Bileşik 13'ün IR spektrumu



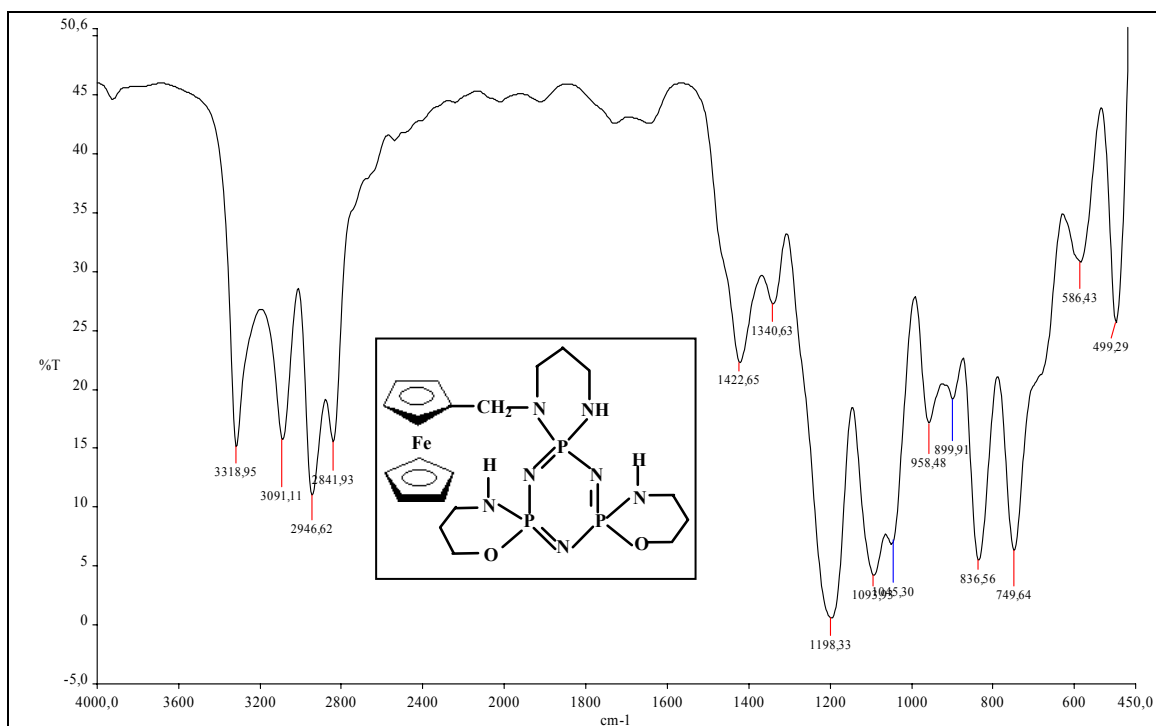
1.10 Bileşik 14'ün IR spektrumu



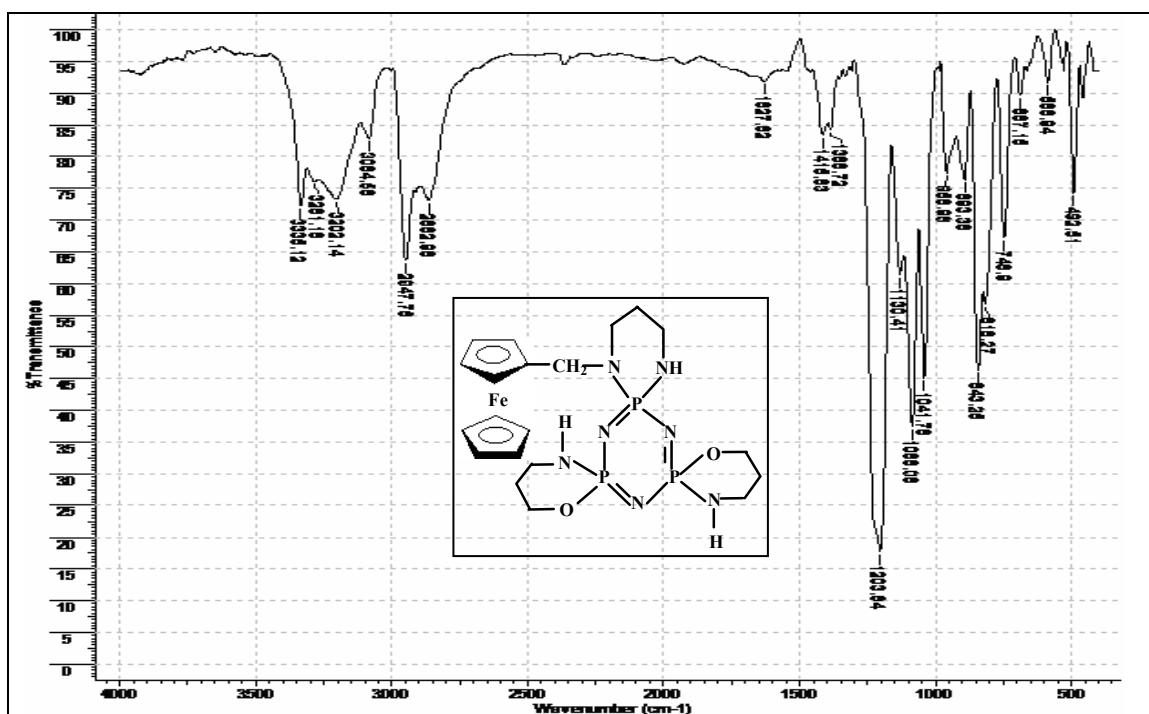
1.11 Bileşik 15'in IR spektrumu



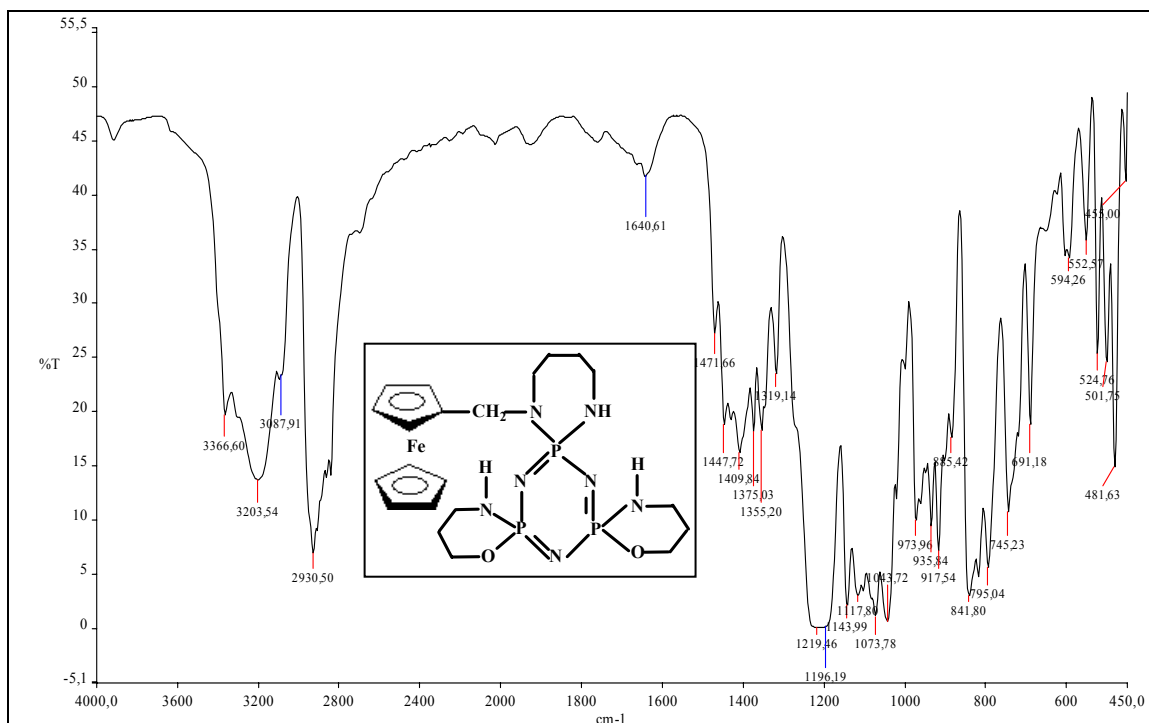
1.12 Bileşik 16'nın IR spektrumu



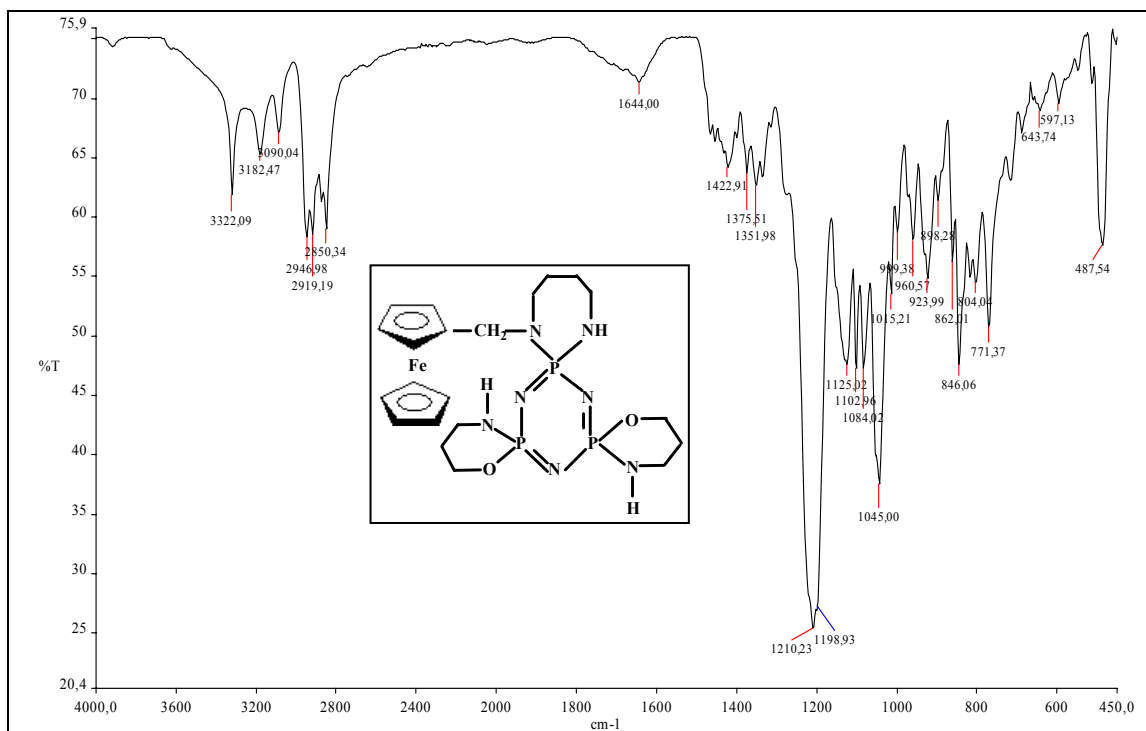
1.13 Bileşik 17'nin IR spektrumu



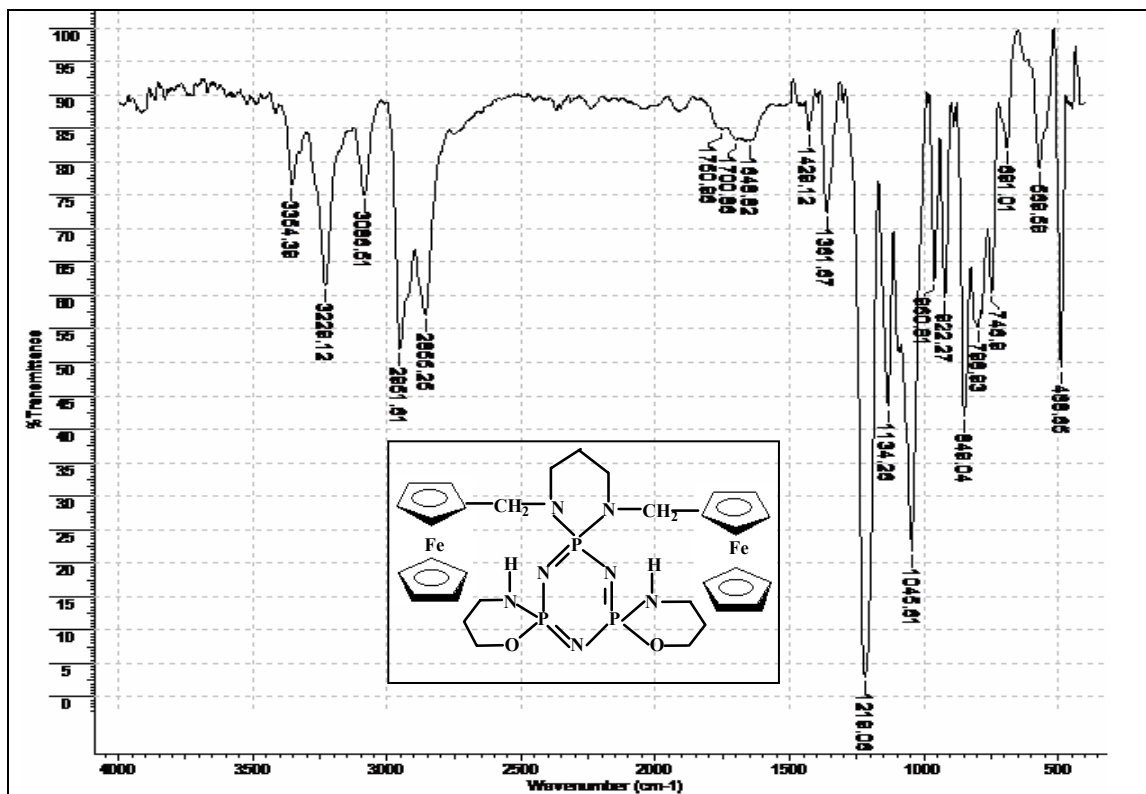
1.14 Bileşik 18'in IR spektrumu



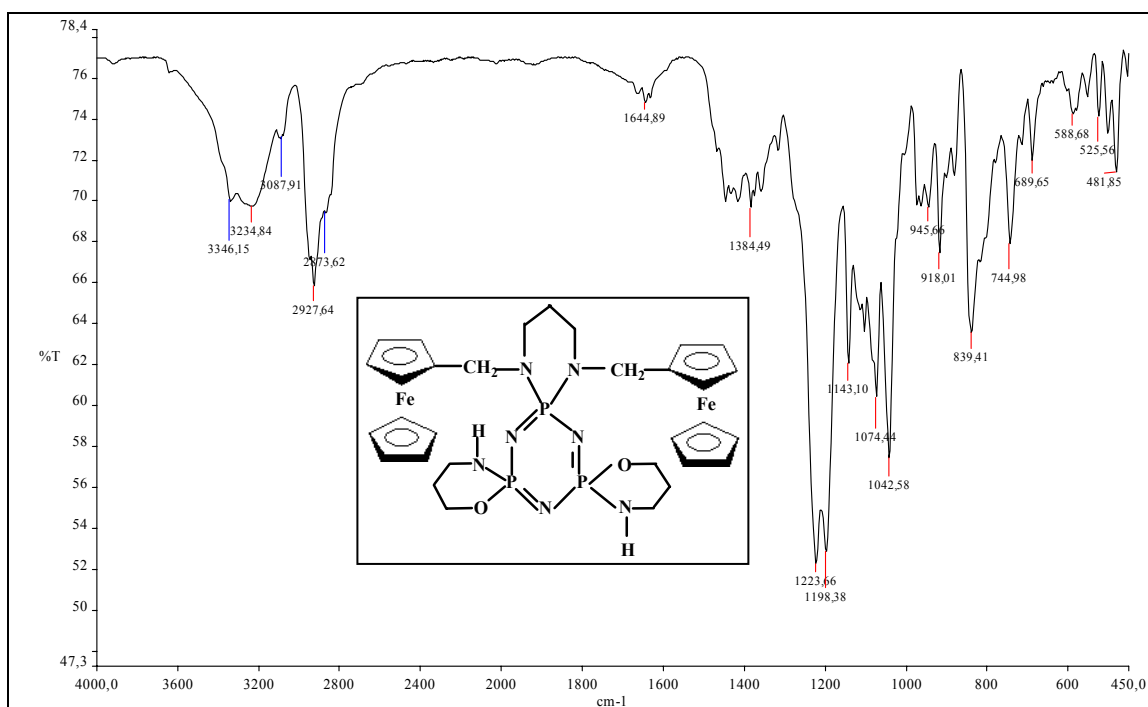
1.15 Bileşik 19'un IR spektrumu



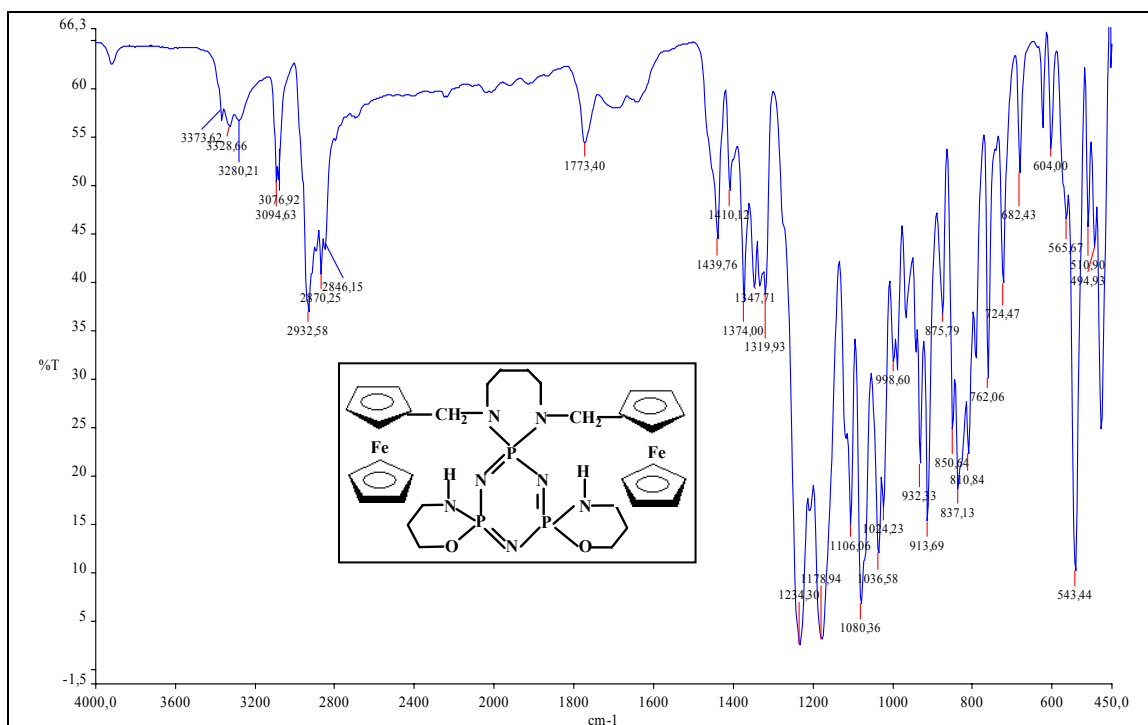
1.16 Bileşik 20'nin IR spektrumu



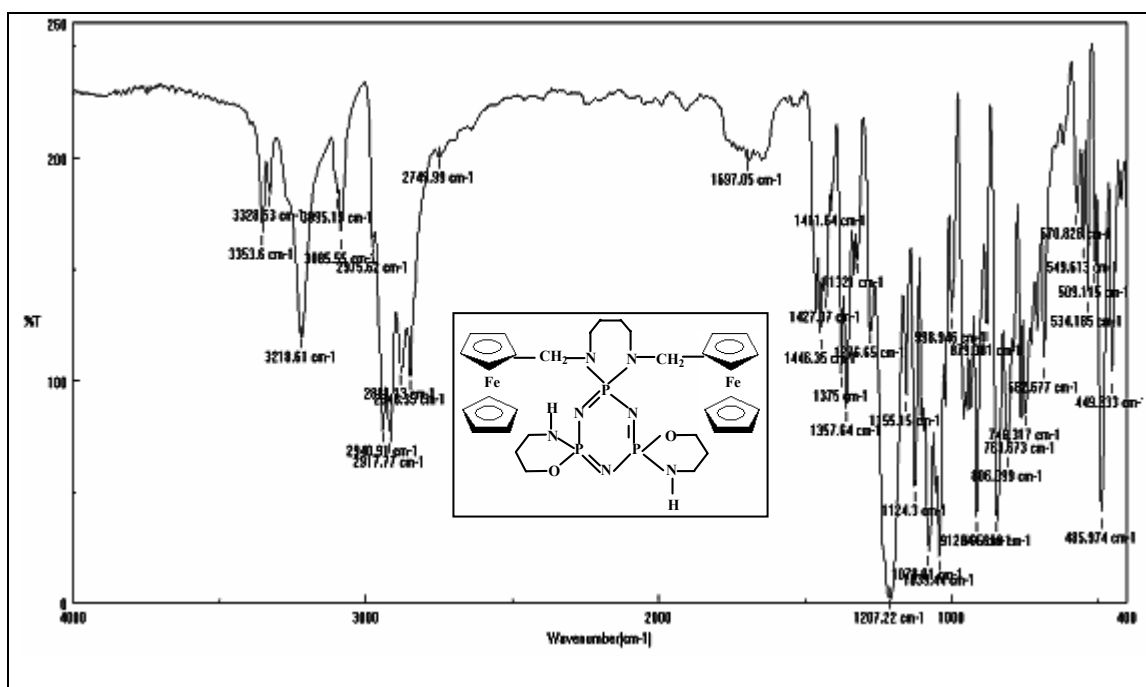
1.17 Bileşik 21'in IR spektrumu



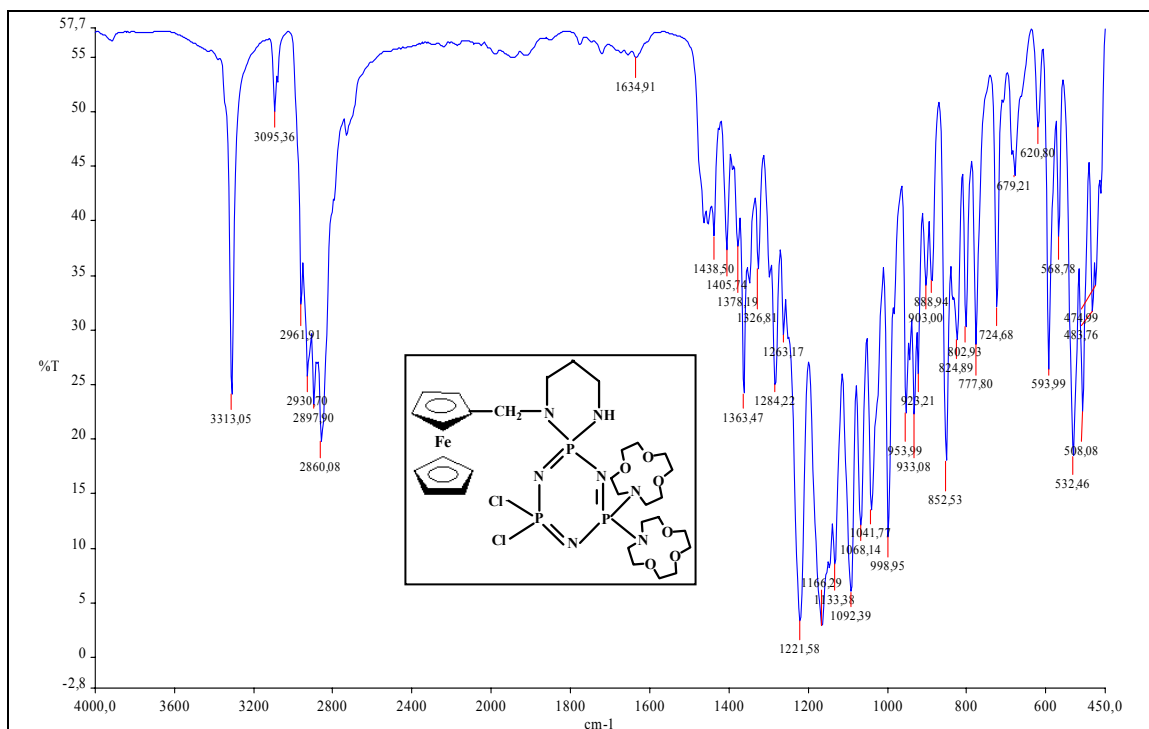
1.18 Bileşik 22'nin IR spektrumu



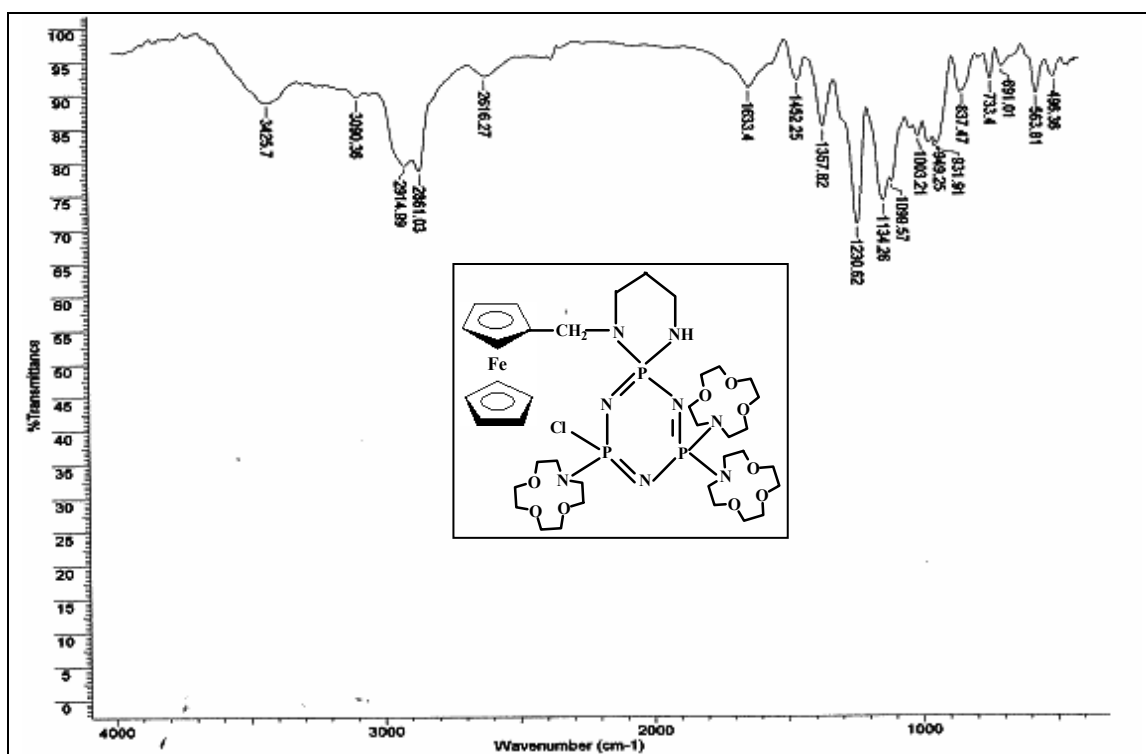
1.19 Bileşik 23'ün IR spektrumu



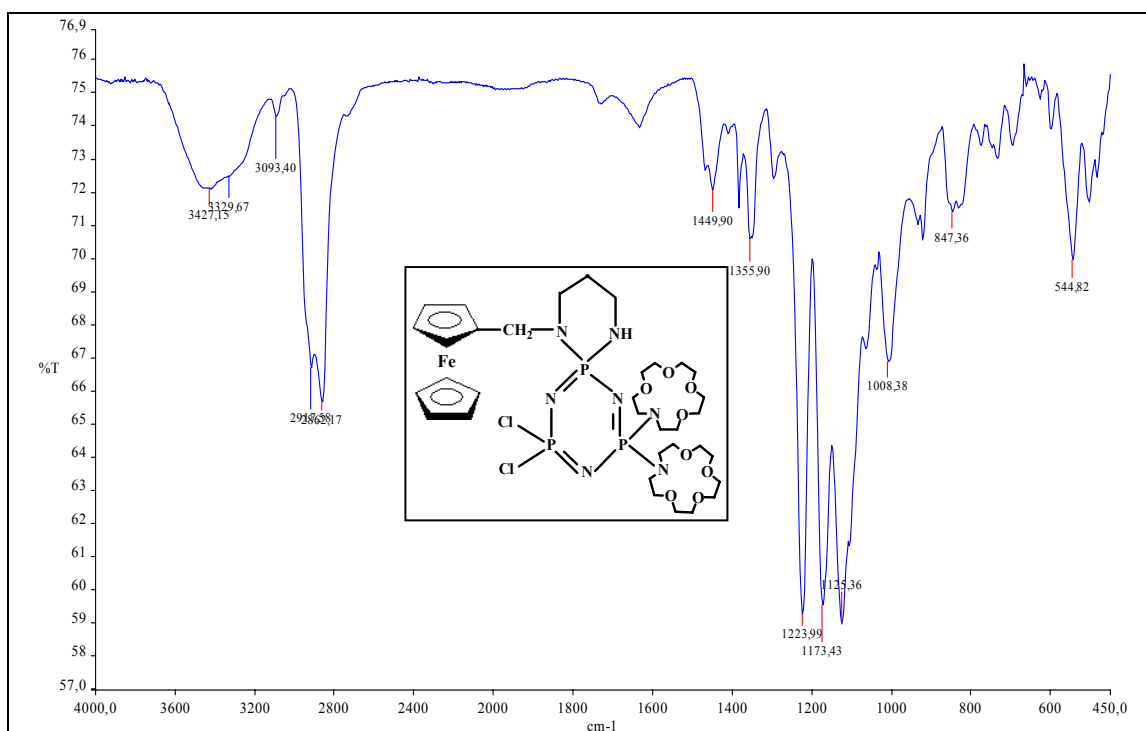
1.20 Bileşik 24'ün IR spektrumu



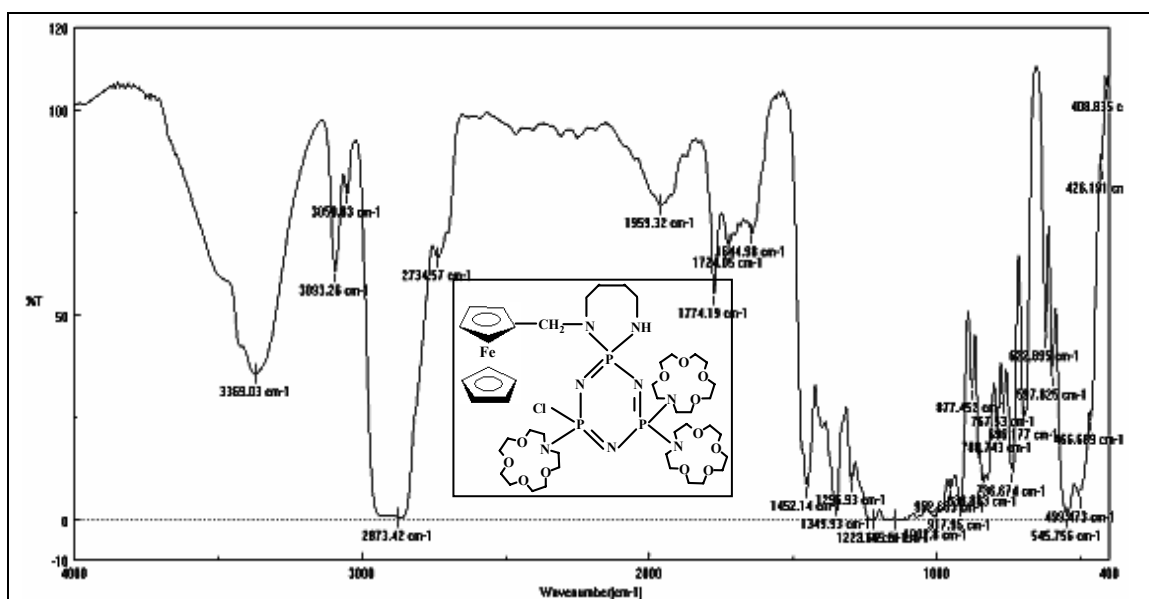
1.21 Bileşik 25'in IR spektrumu



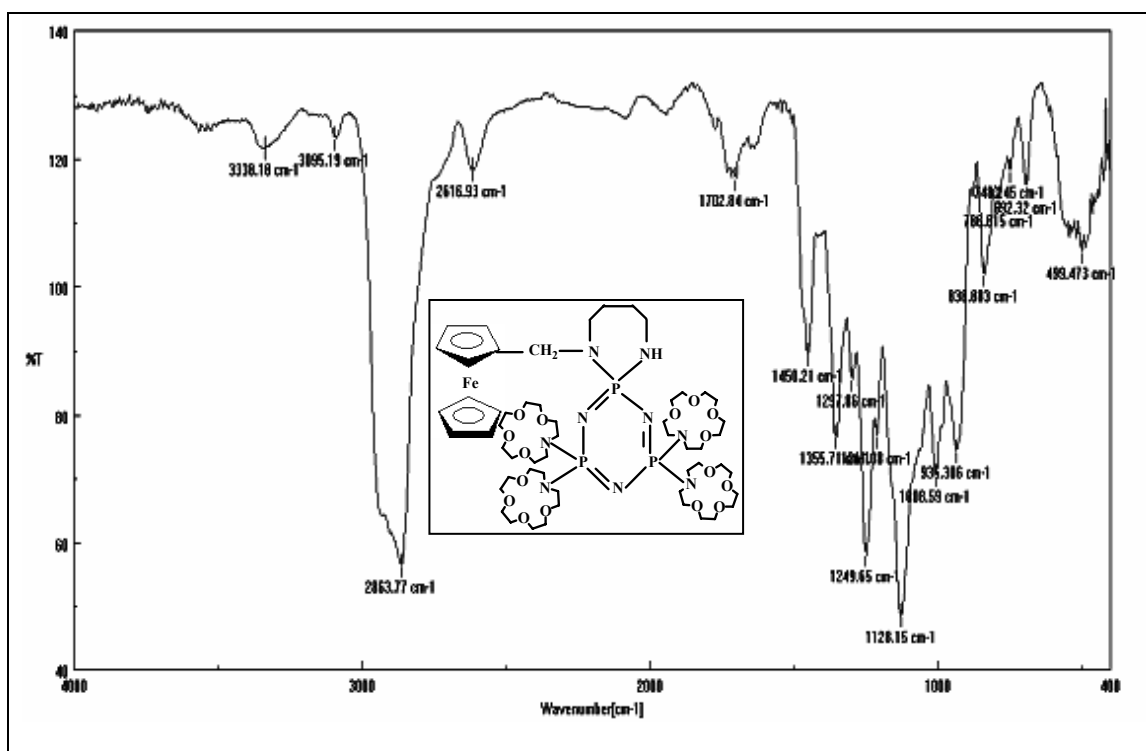
1.22 Bileşik 26'nın IR spektrumu



1.23 Bileşik 27'nin IR spektrumu

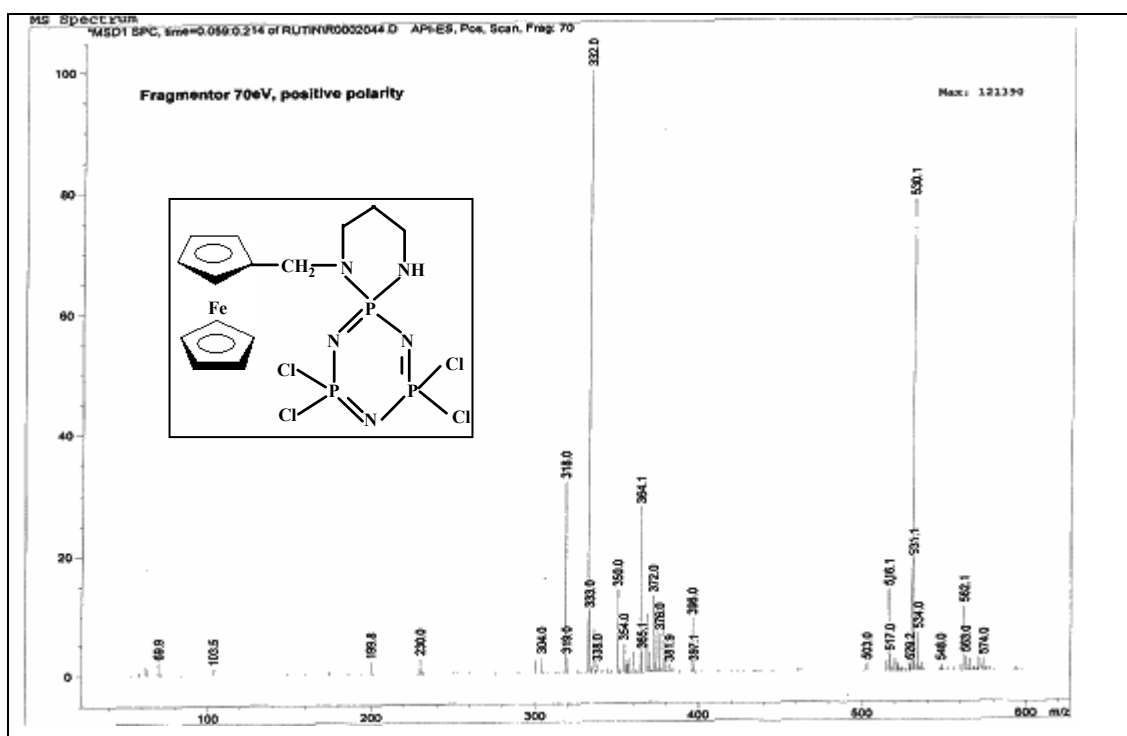


1.24 Bileşik 28'in IR spektrumu

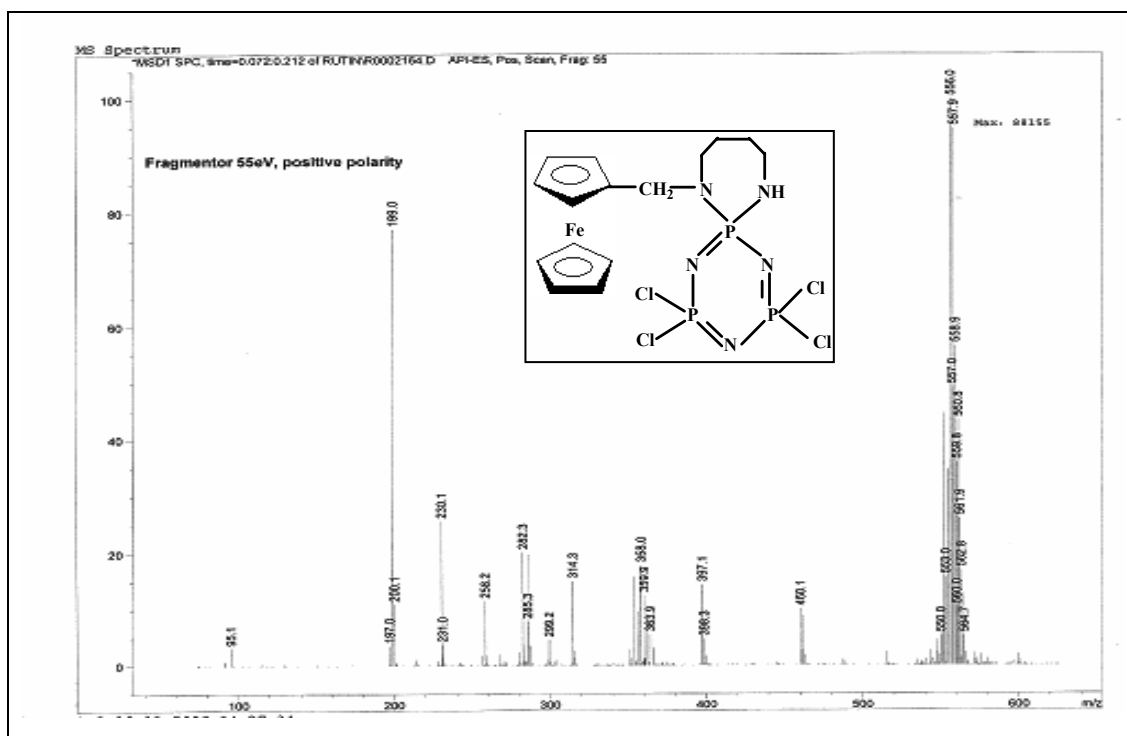


EK 2 KÜTLE SPEKTRUMLARI

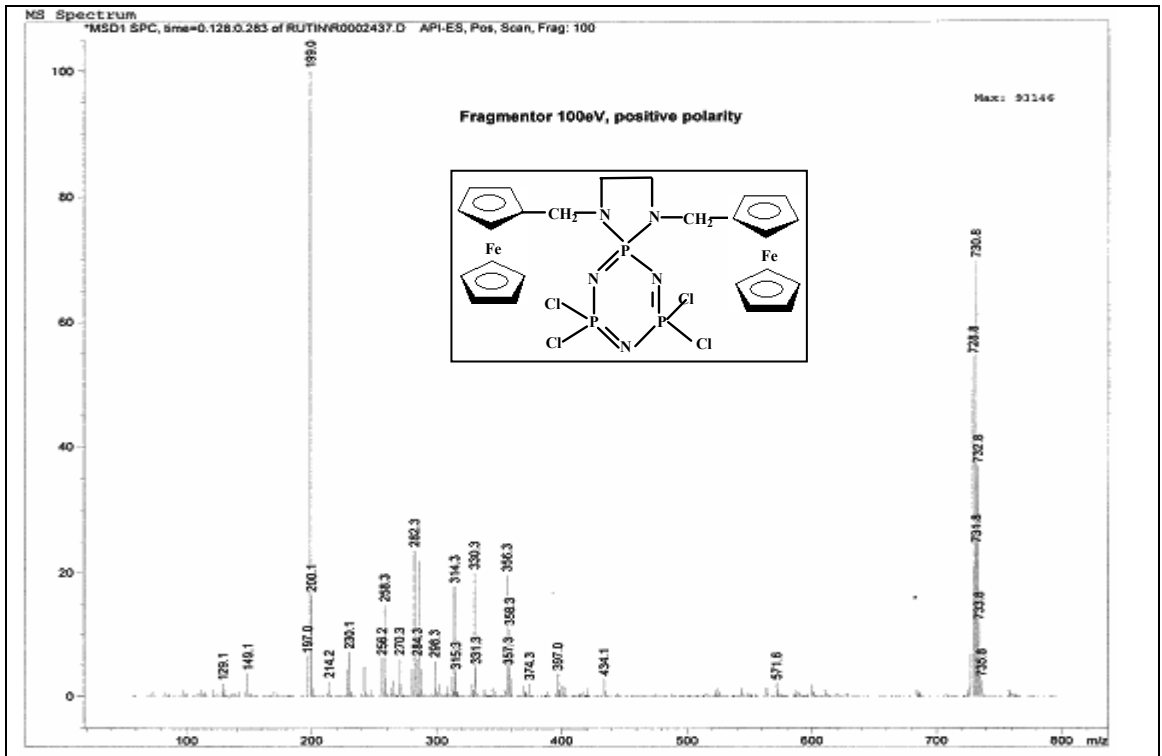
2.1 Bileşik 6'nın kütle spektrumu



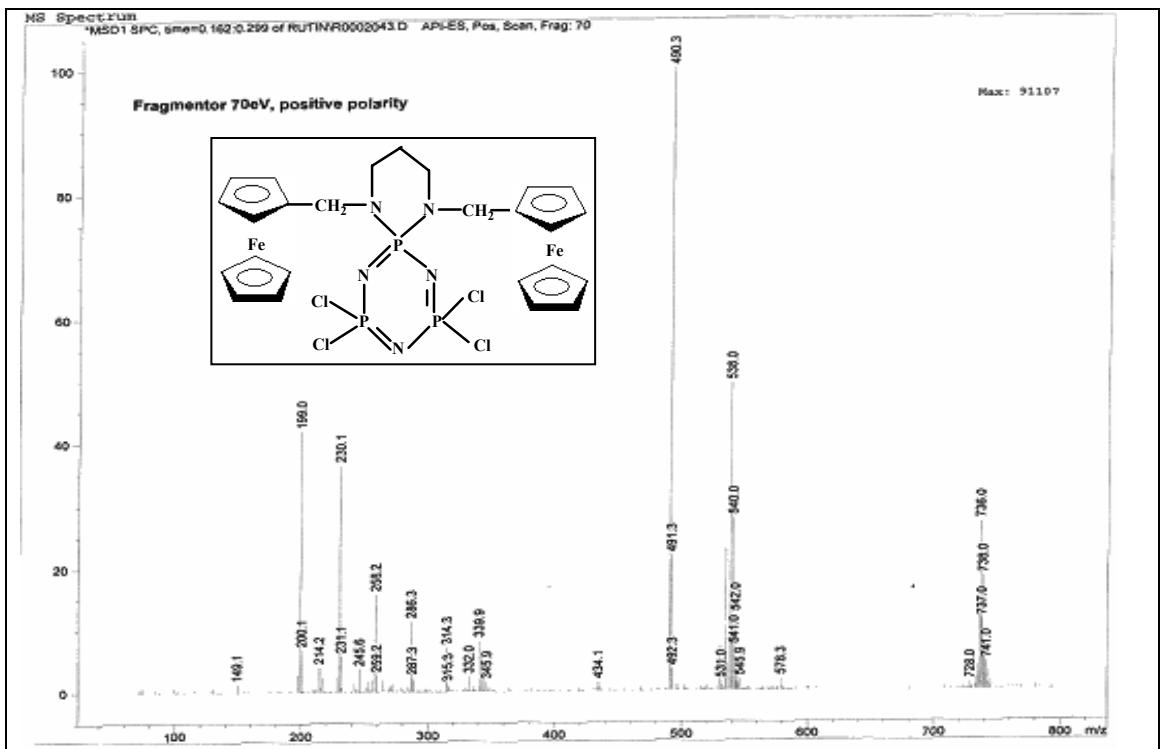
2.2 Bileşik 7'nin kütle spektrumu



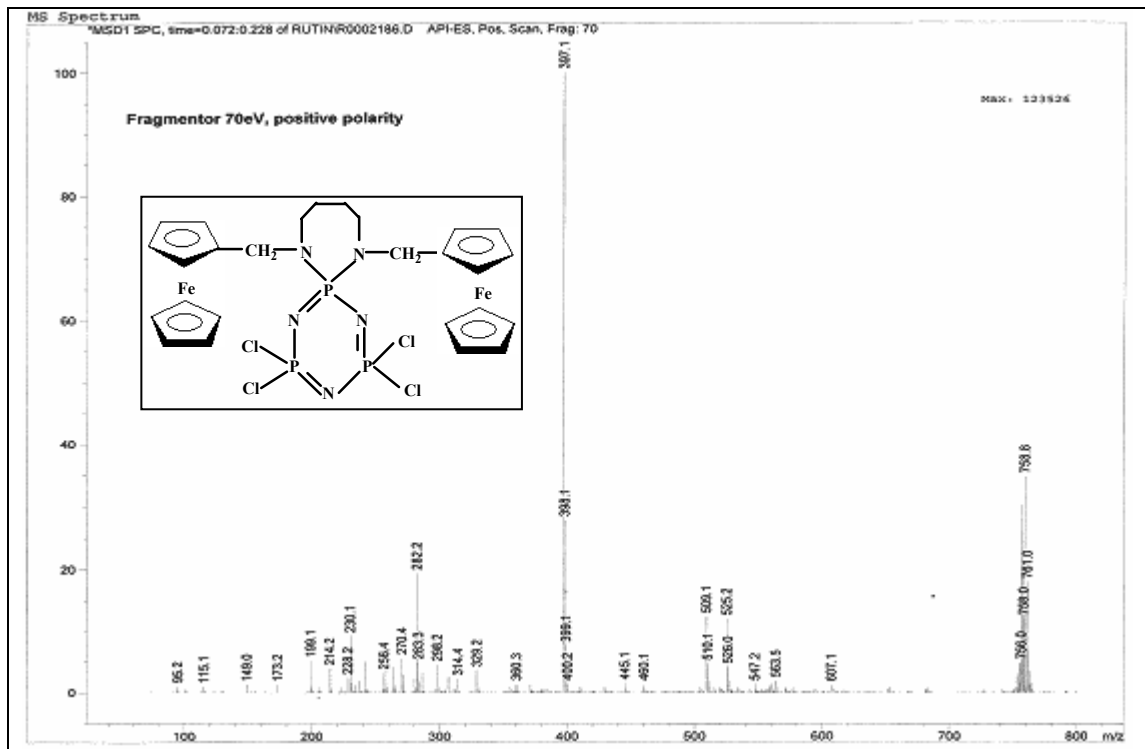
2.3 Bileşik 8'in kütle spektrumu



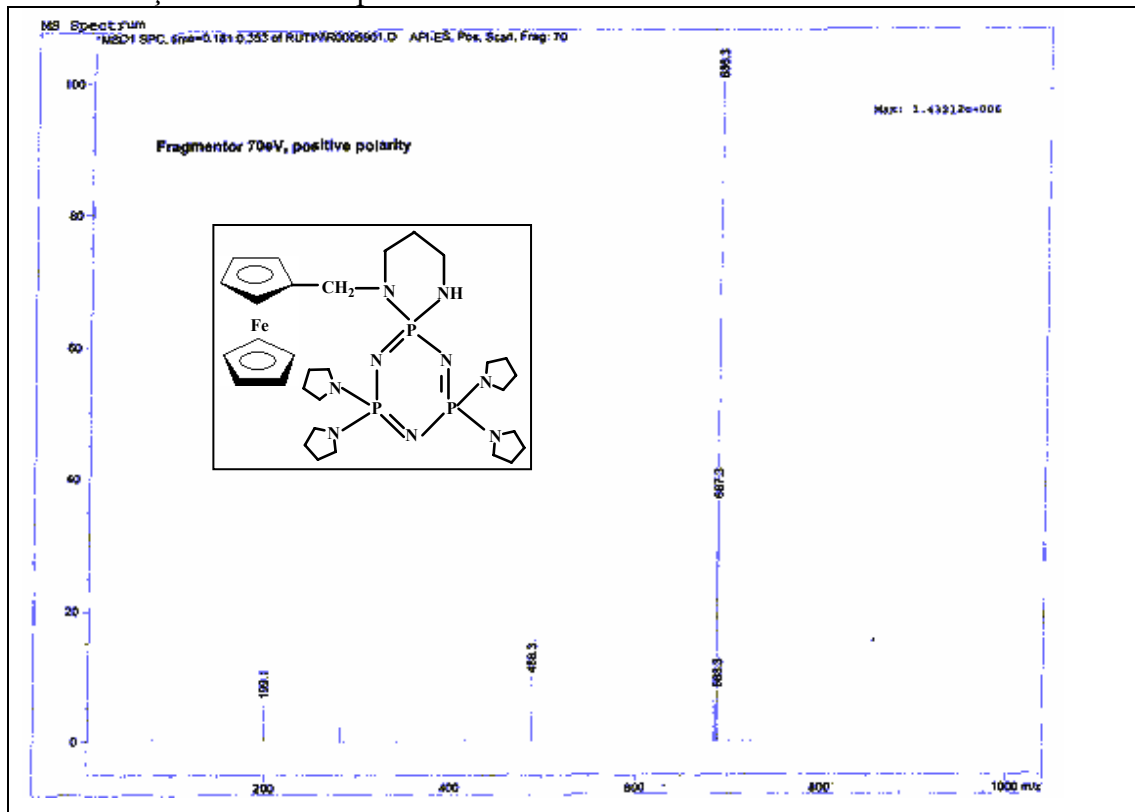
2.4 Bileşik 9'un kütle spektrumu



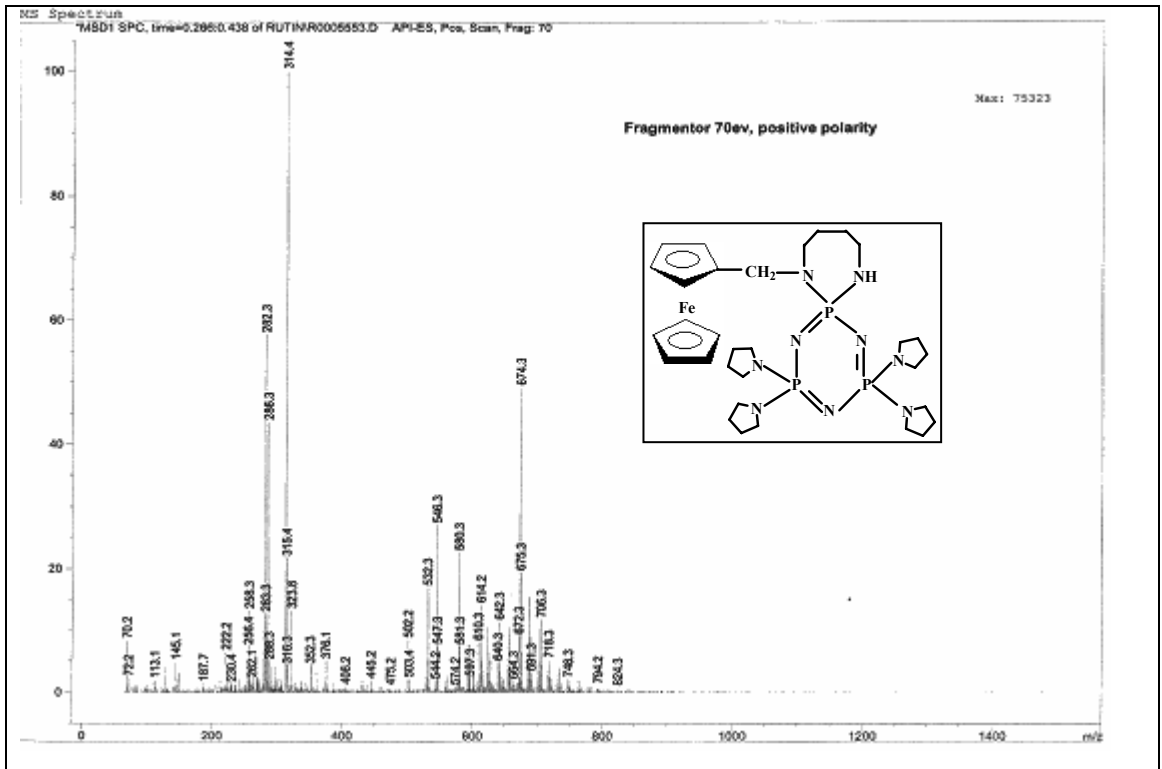
2.5 Bileşik 10'un kütle spektrumu



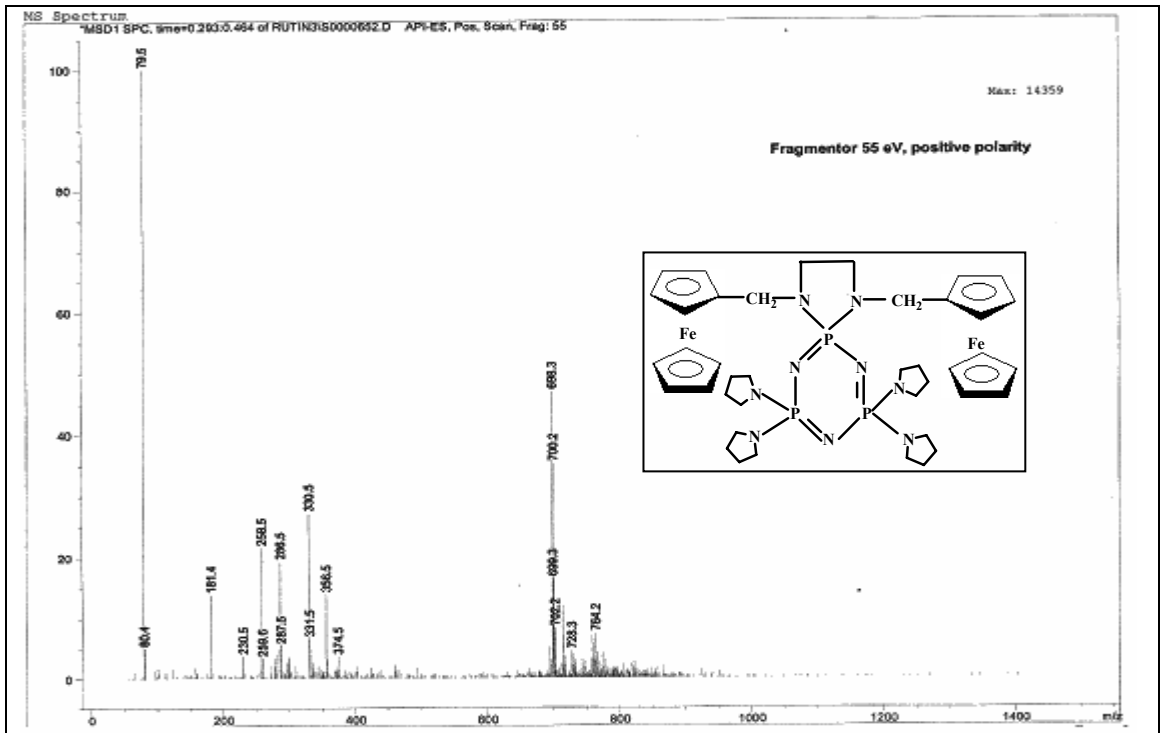
2.6 Bileşik 11'in kütle spektrumu



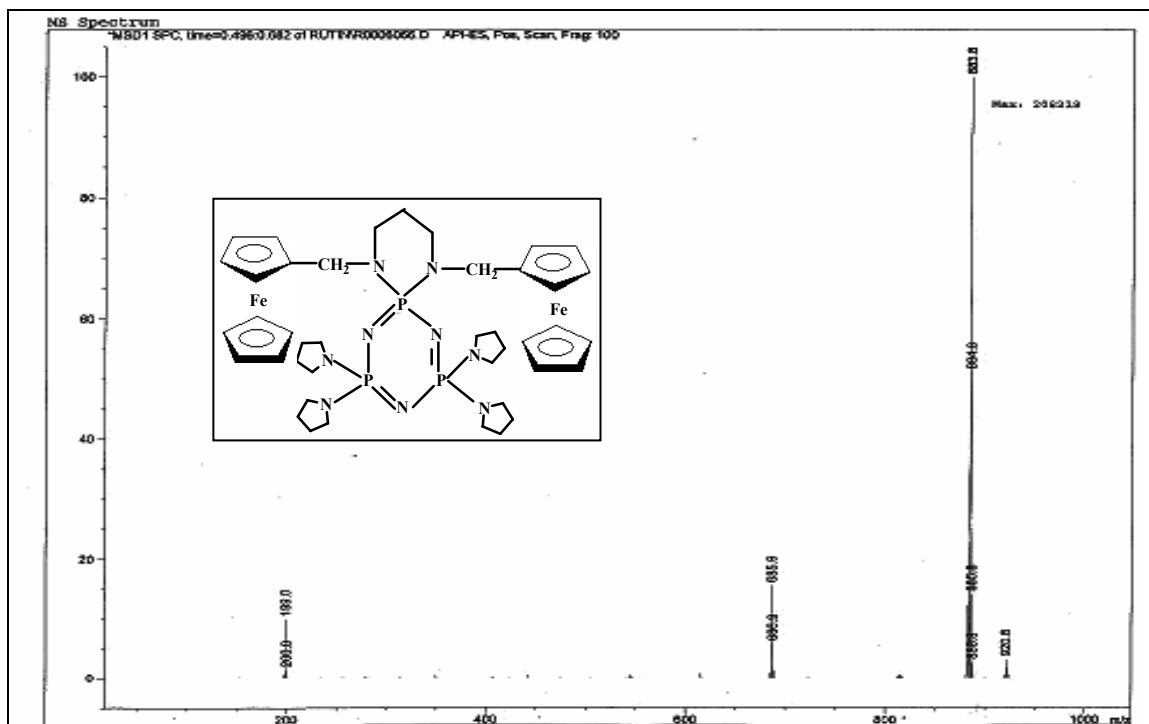
2.7 Bileşik 12'nin kütle spektrumu



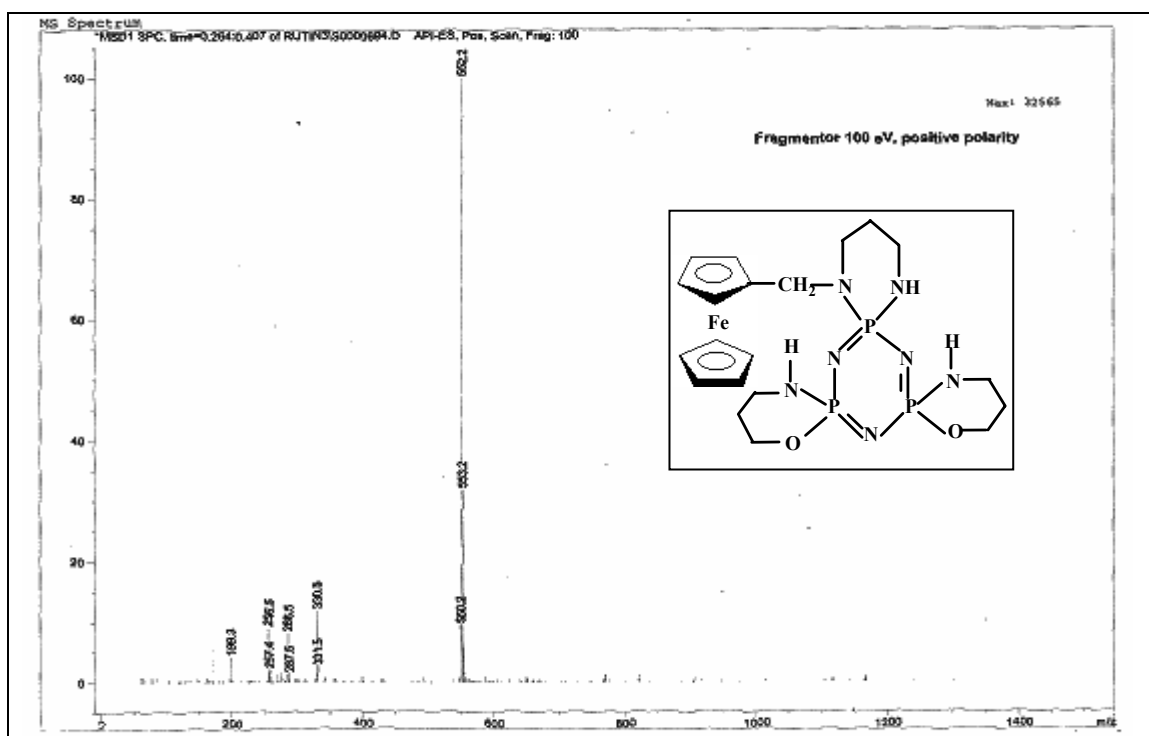
2.8 Bileşik 13'ün kütle spektrumu



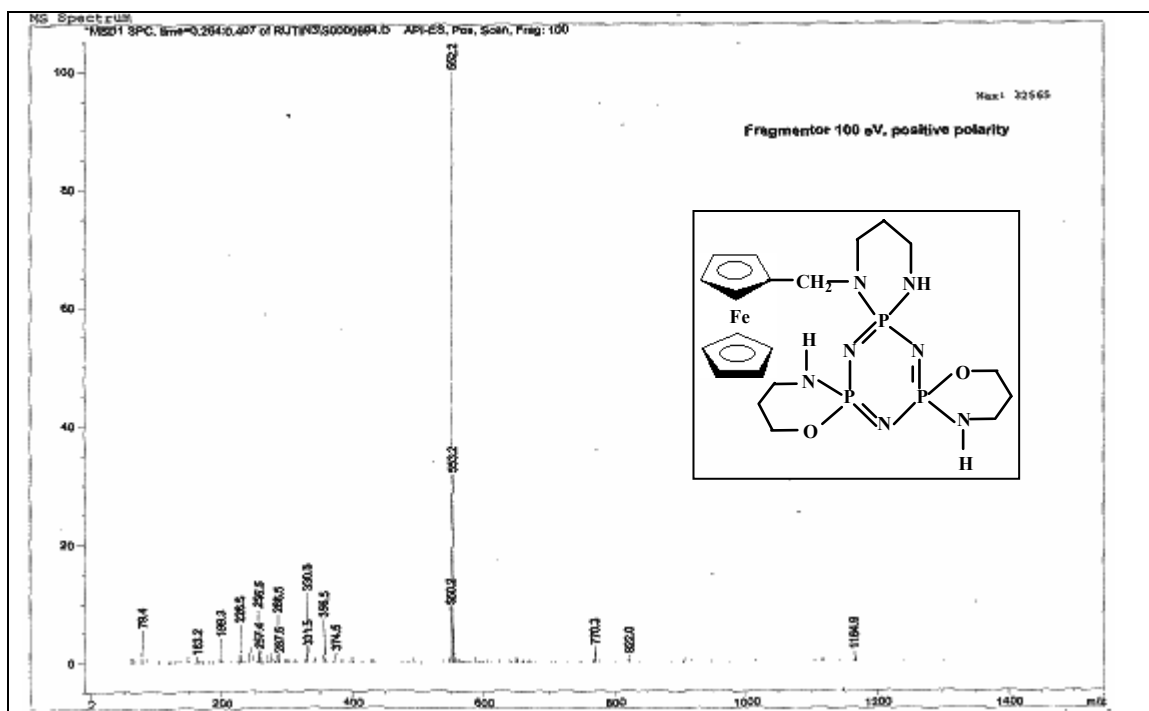
2.9 Bileşik 14'ün kütle spektrumu



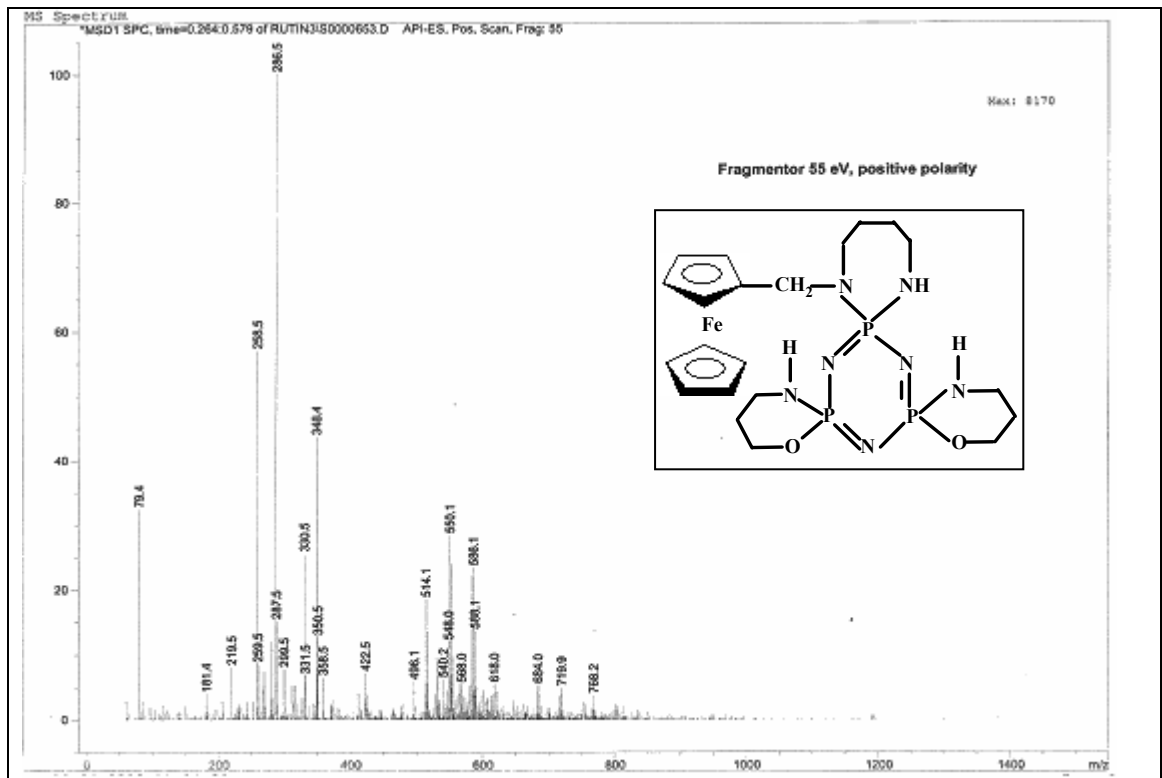
2.11 Bileşik 16'nın kütle spektrumu



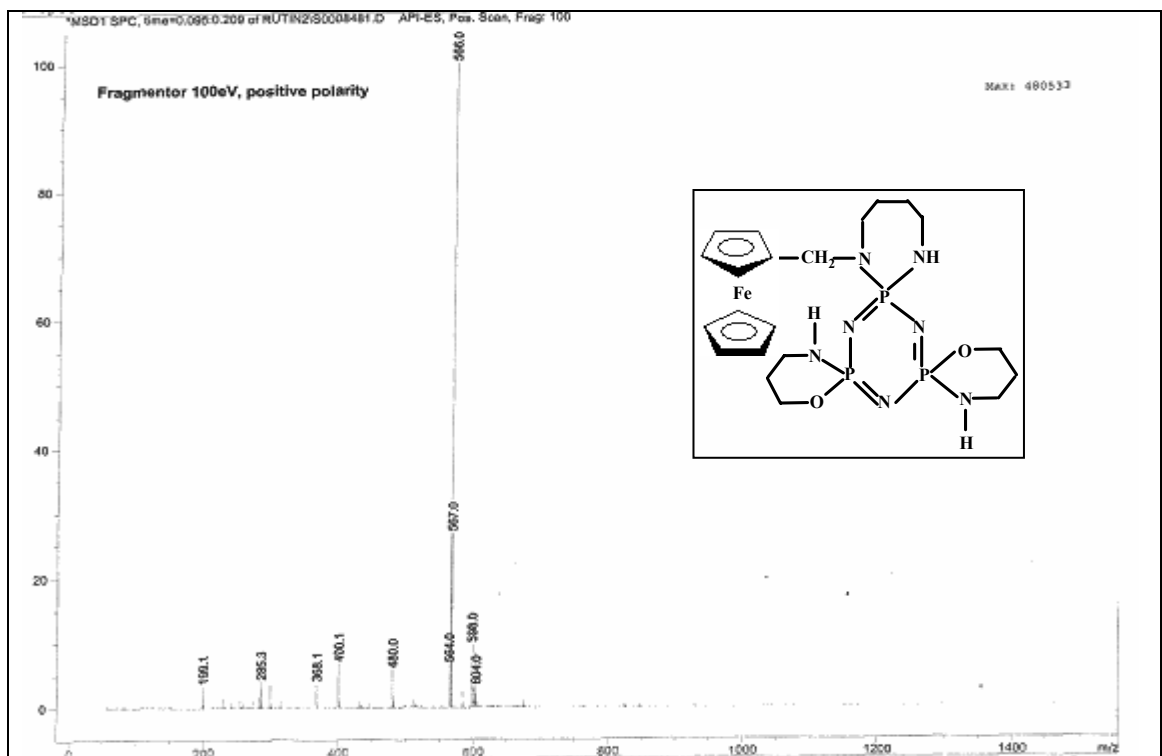
2.12 Bileşik 17'nin kütle spektrumu



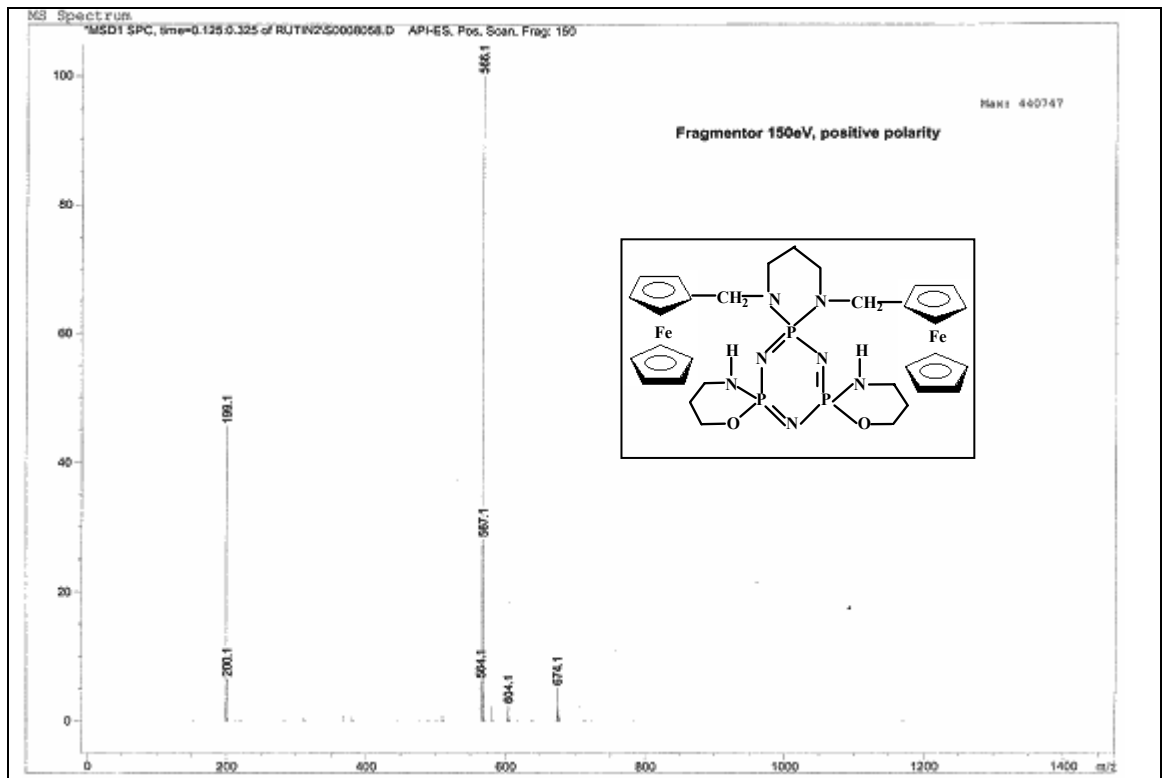
2.13 Bileşik 18'in kütle spektrumu



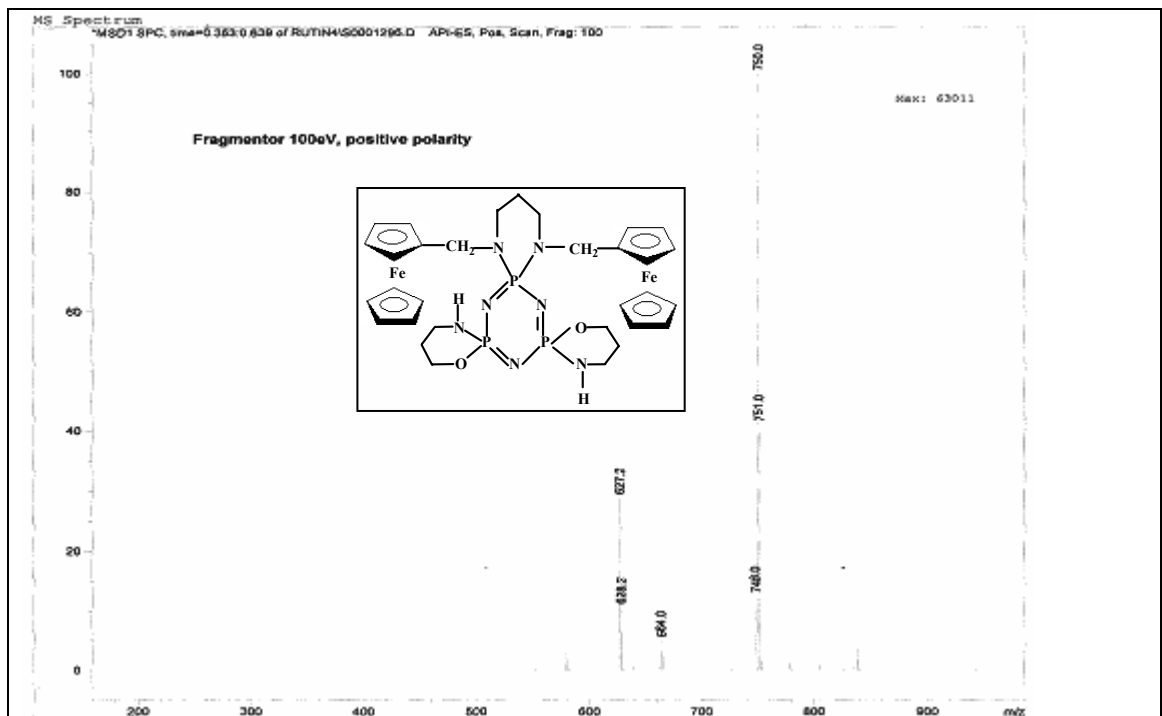
2.14 Bileşik 19'un kütle spektrumu



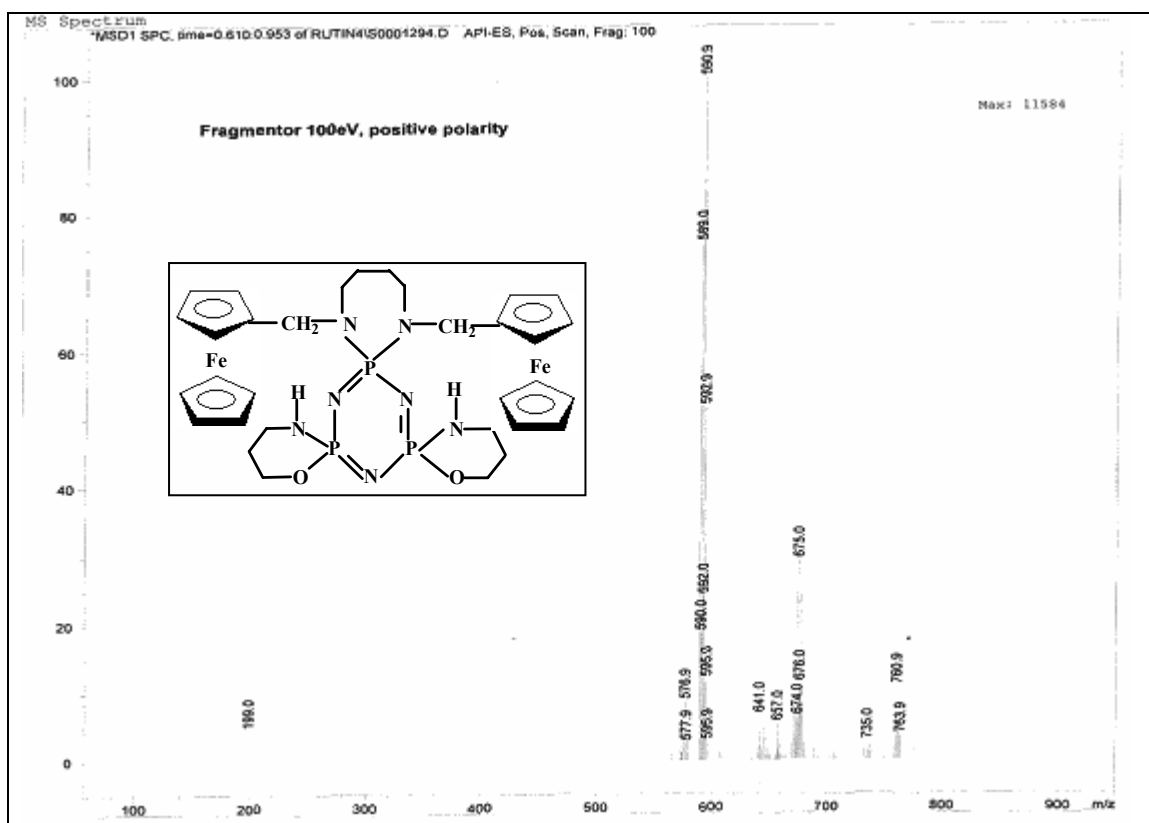
2.15 Bileşik 20'nin kütle spektrumu



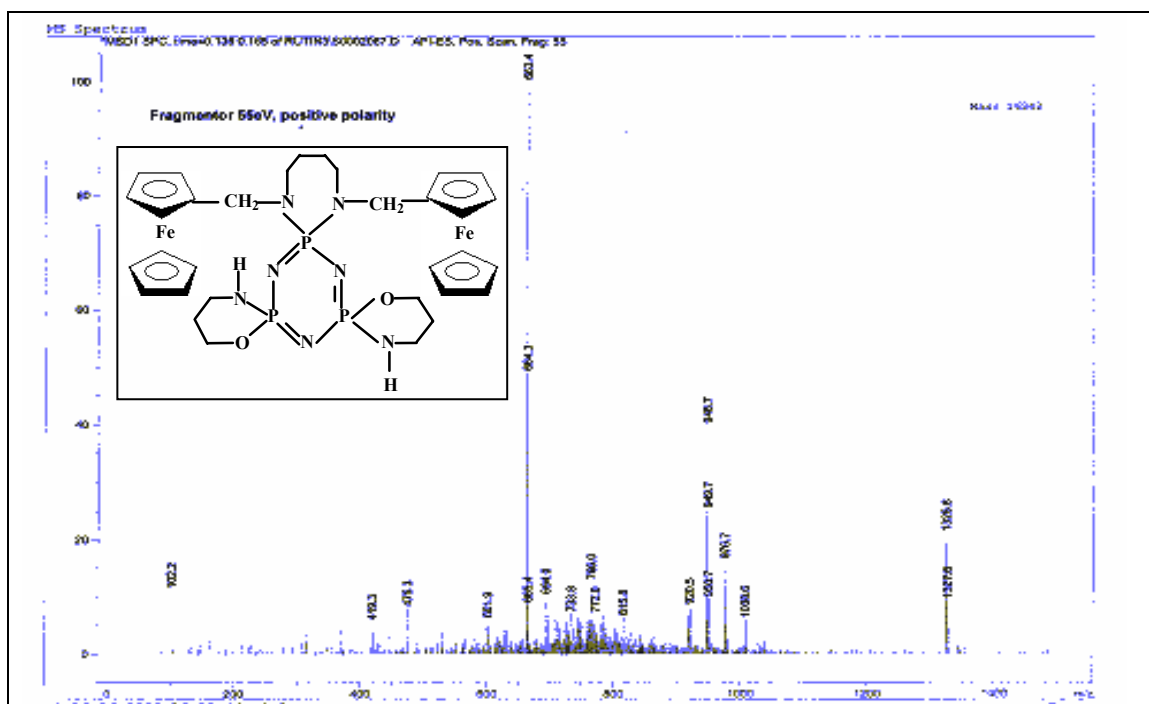
2.16 Bileşik 21'in kütle spektrumu



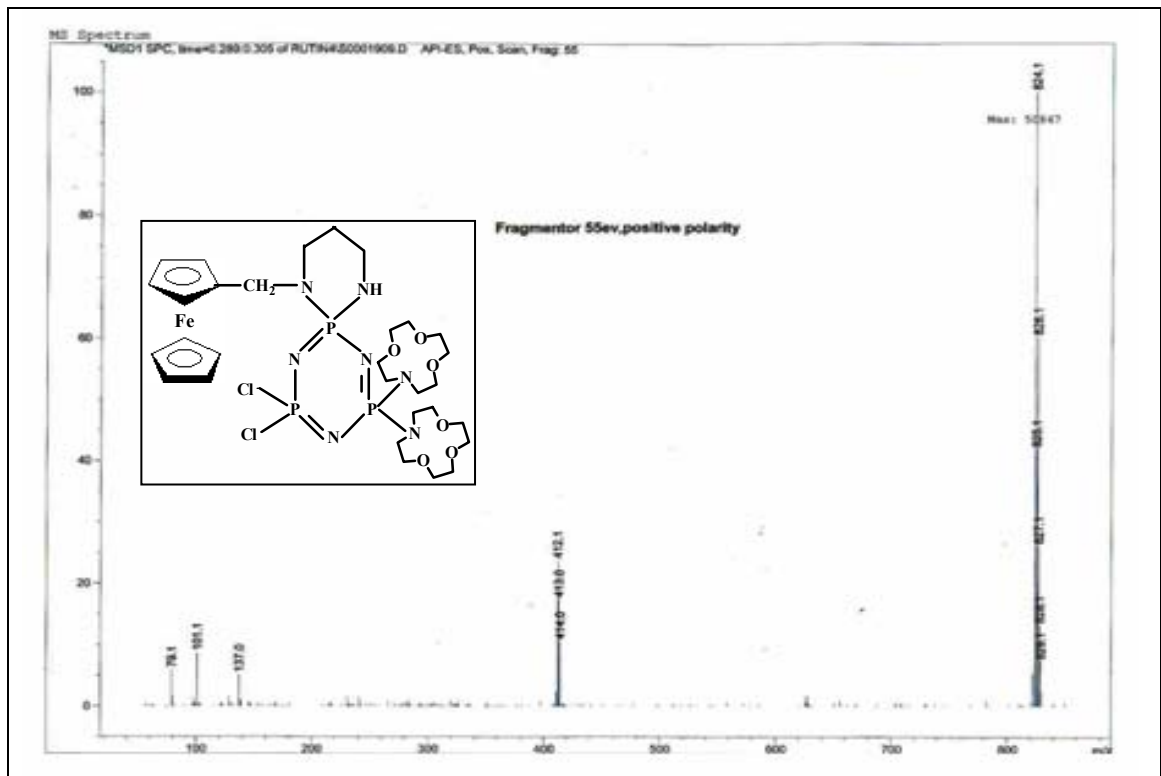
2.17 Bileşik 22'nin kütle spektrumu



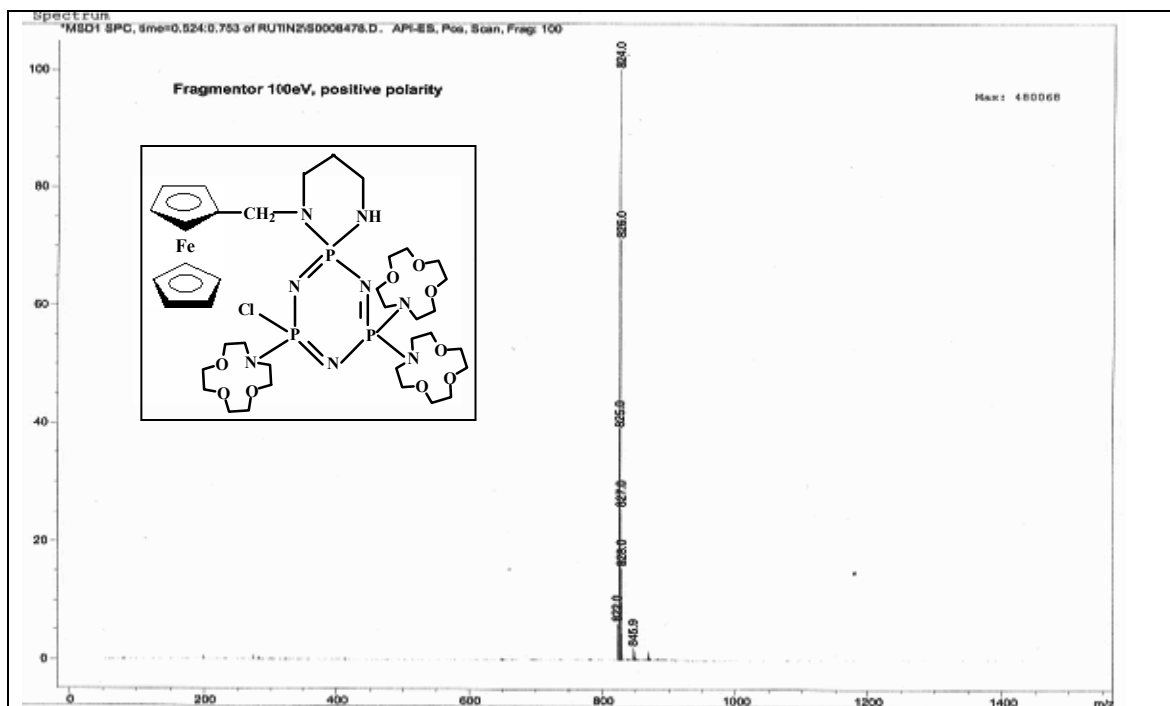
2.18 Bileşik 23'ün kütle spektrumu



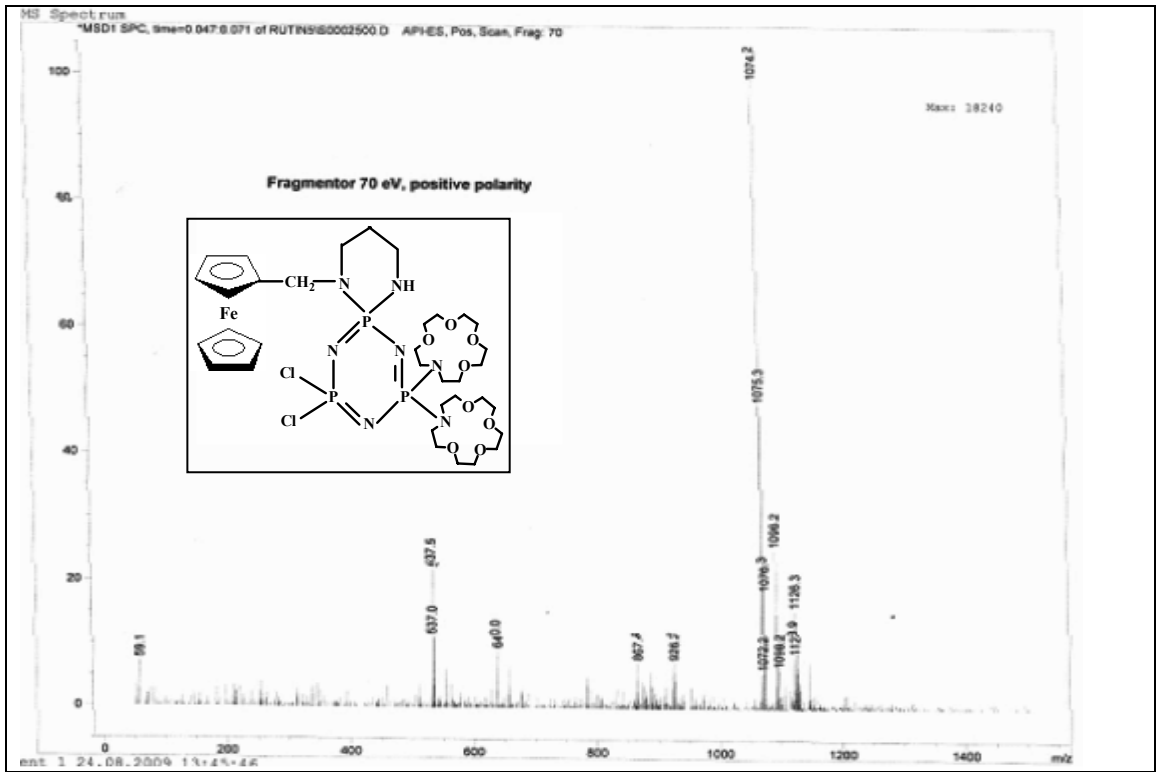
2.19 Bileşik 24'ün kütle spektrumu



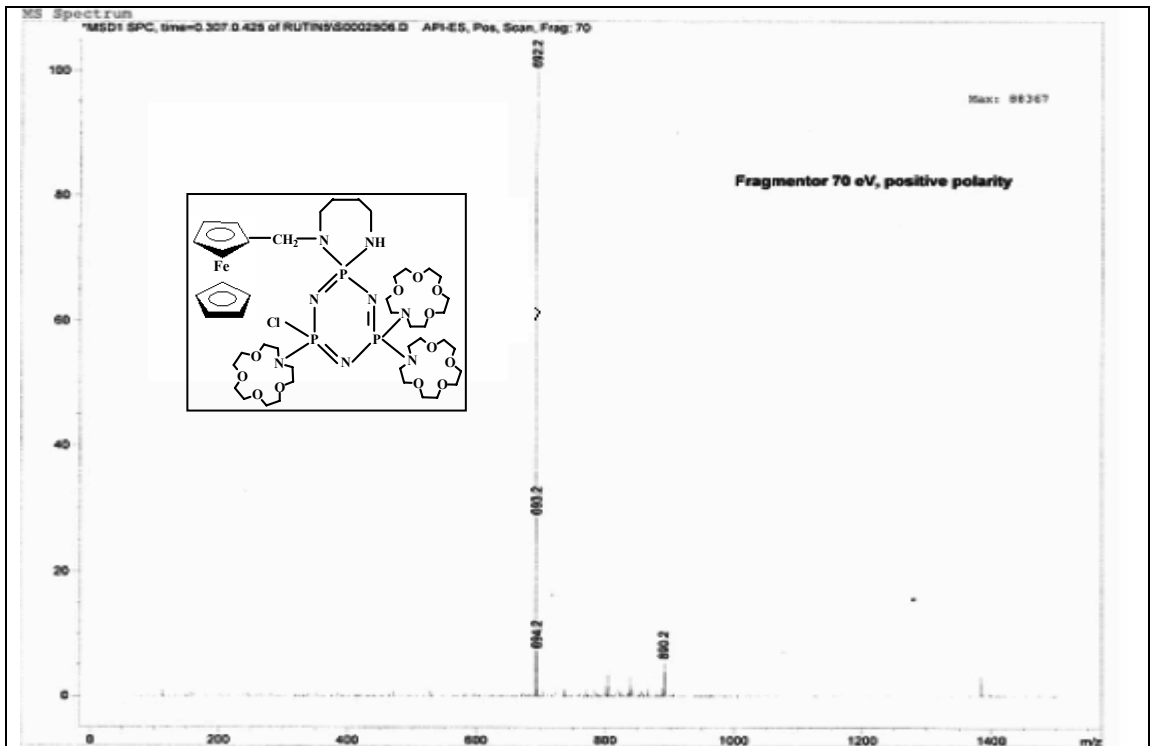
2.20 Bileşik 25'in kütle spektrumu



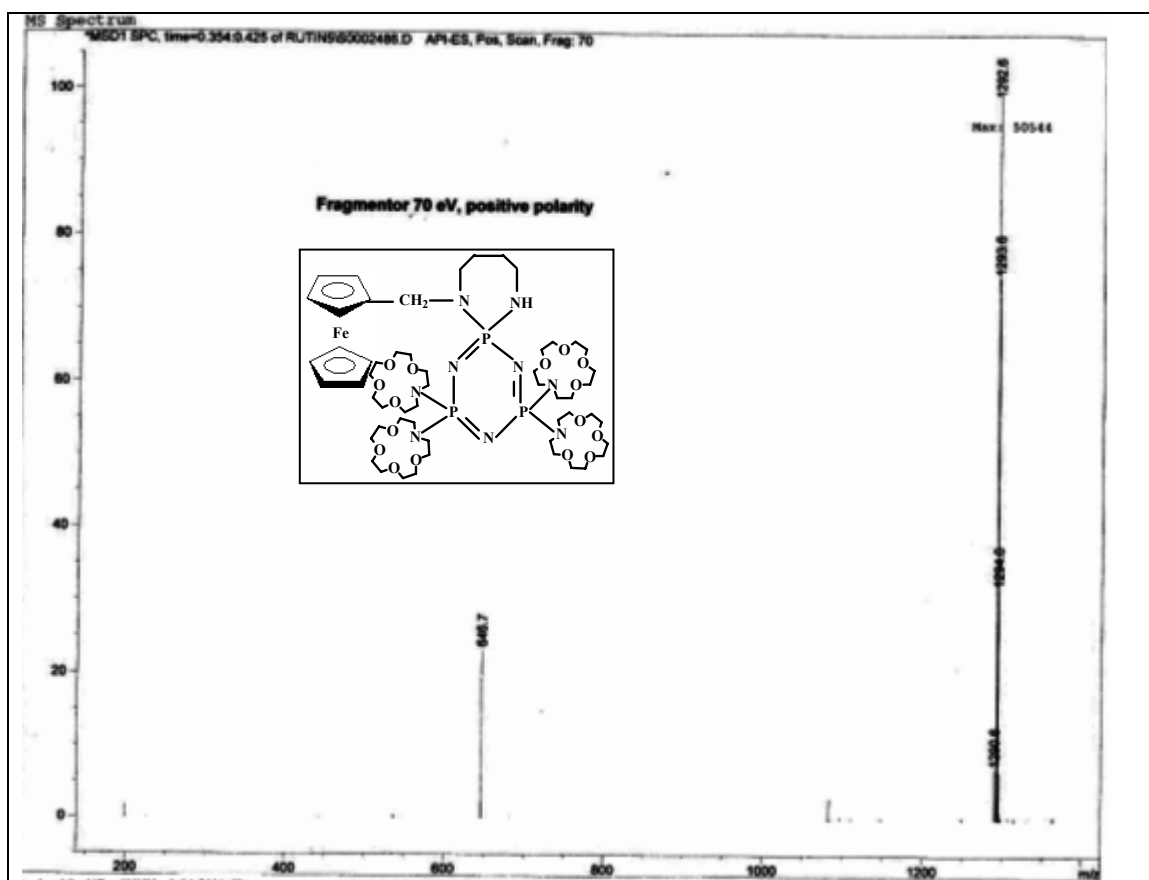
2.21 Bileşik 26'nin kütle spektrumu



2.22 Bileşik 27'nin kütle spektrumu

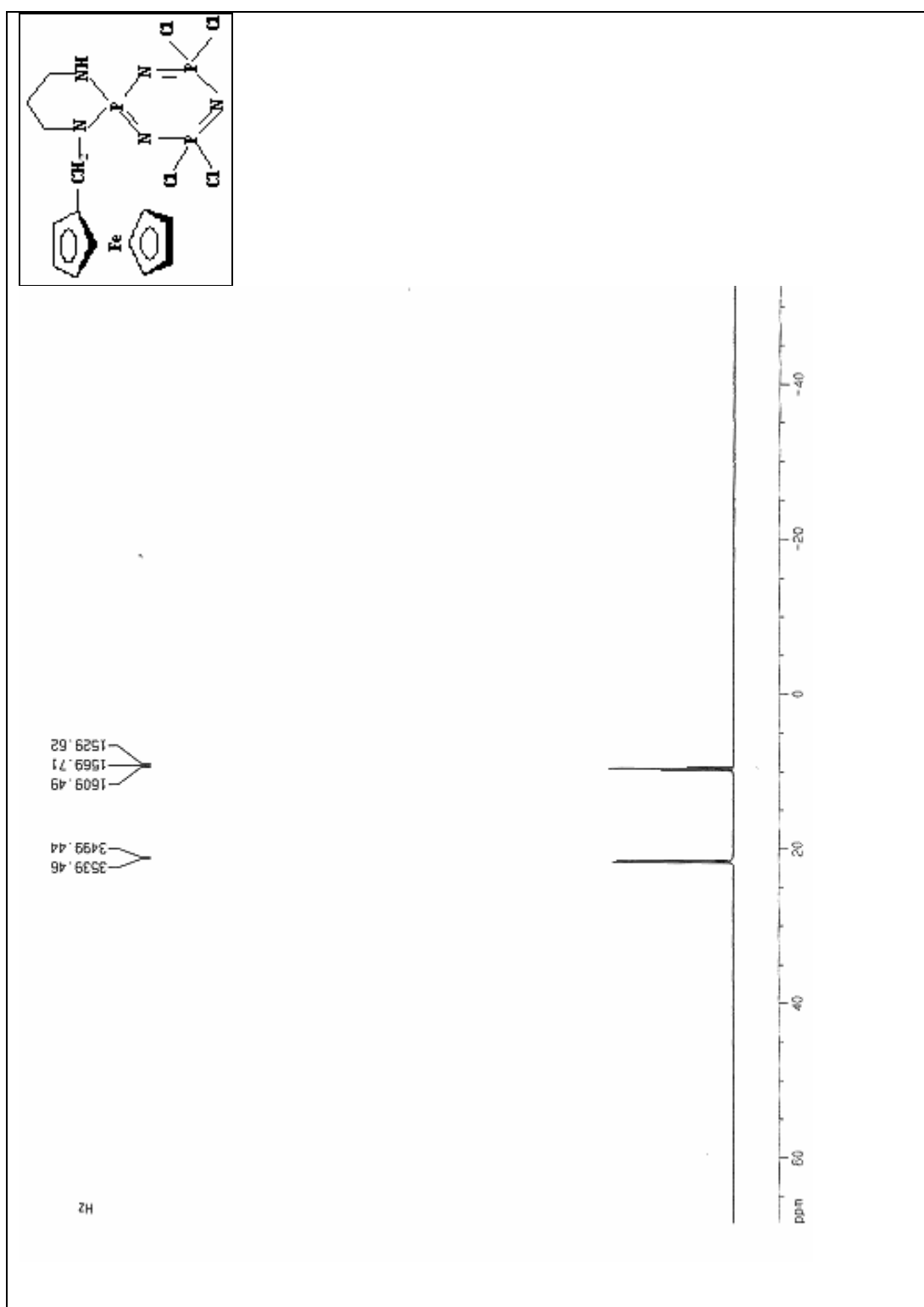


2.23 Bileşik 28'in kütle spektrumu

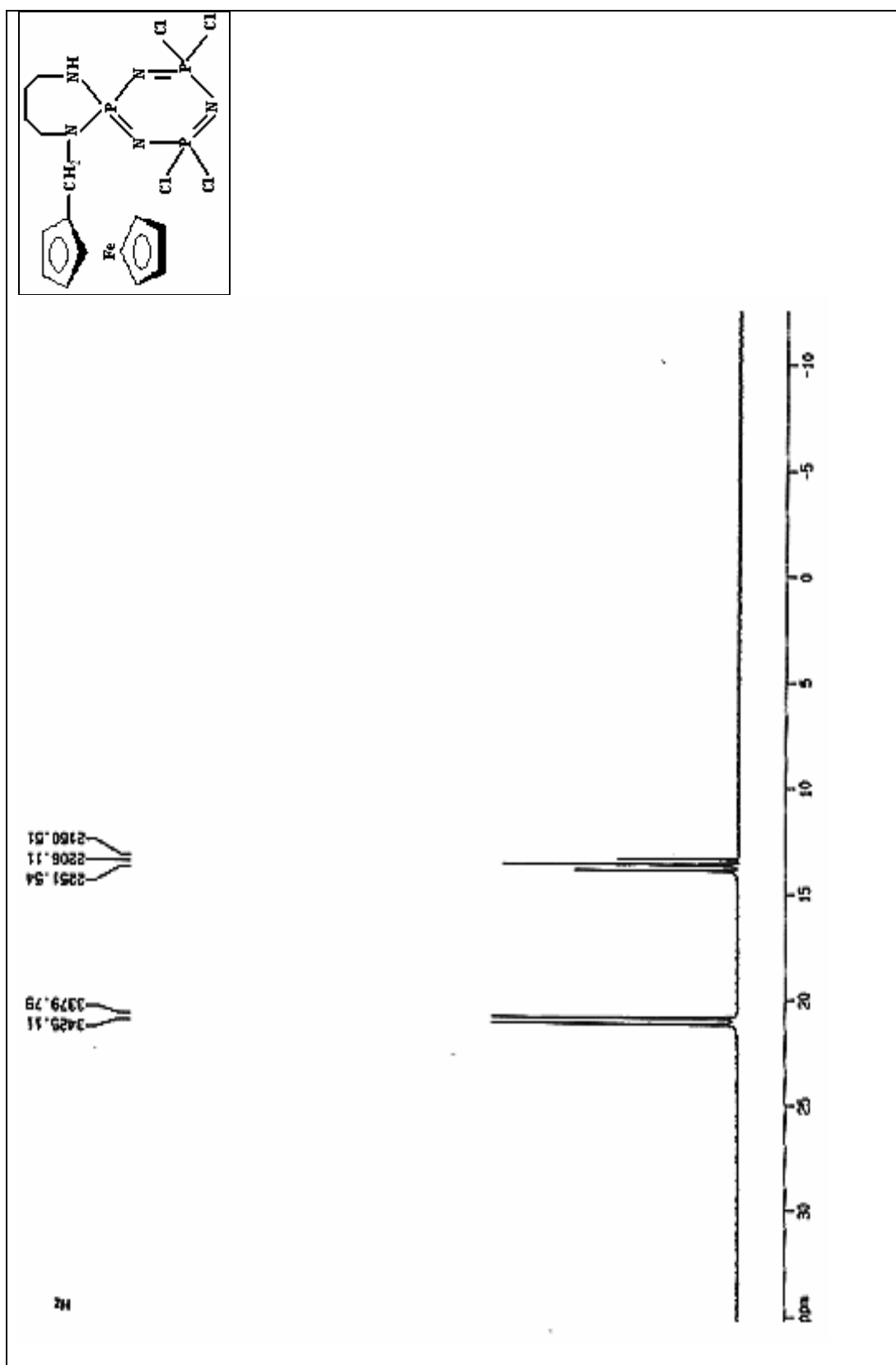


EK 3 ^{31}P -NMR SPEKTRUMLARI

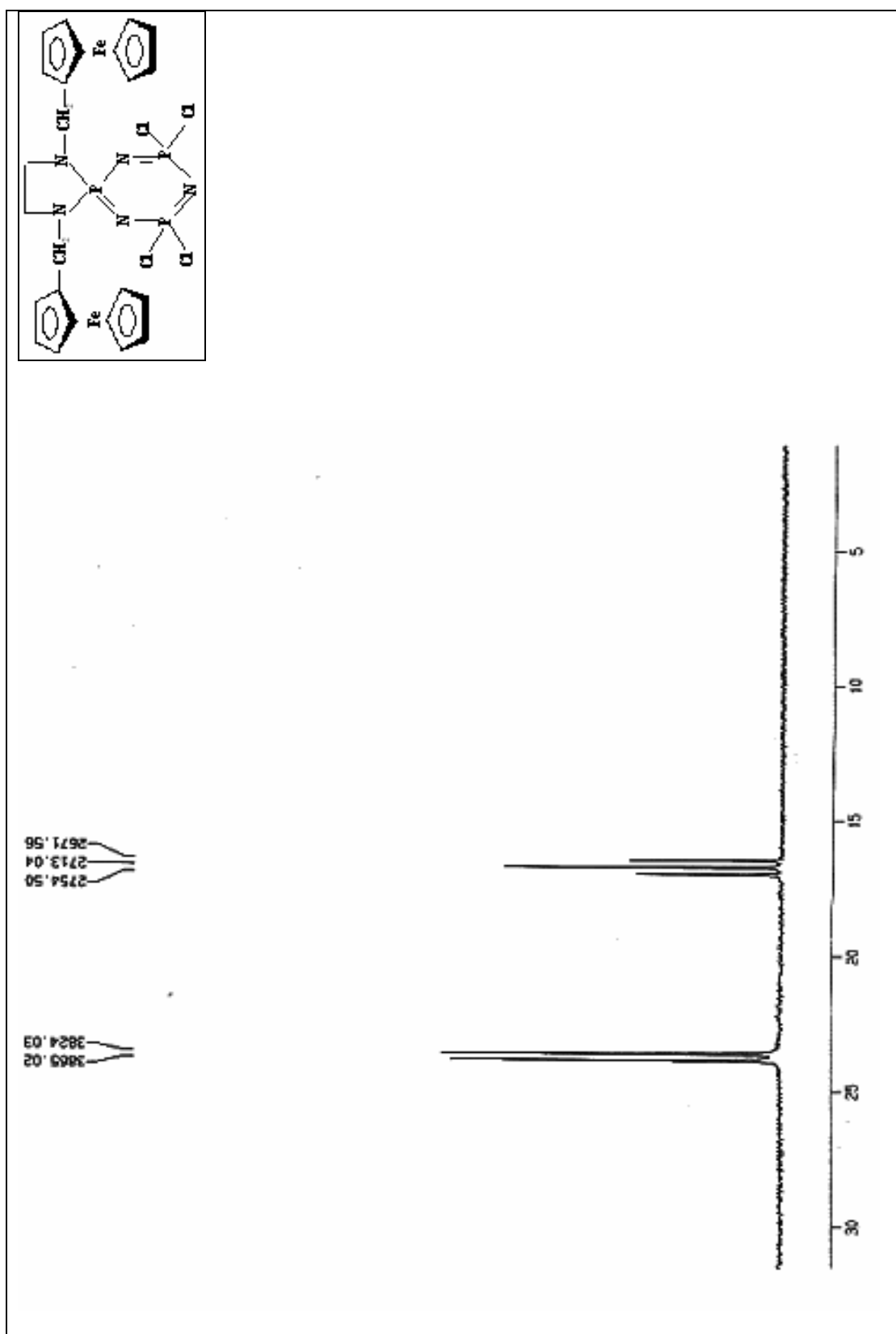
3.1 Bileşik 6'nın ^{31}P -NMR spektrumu



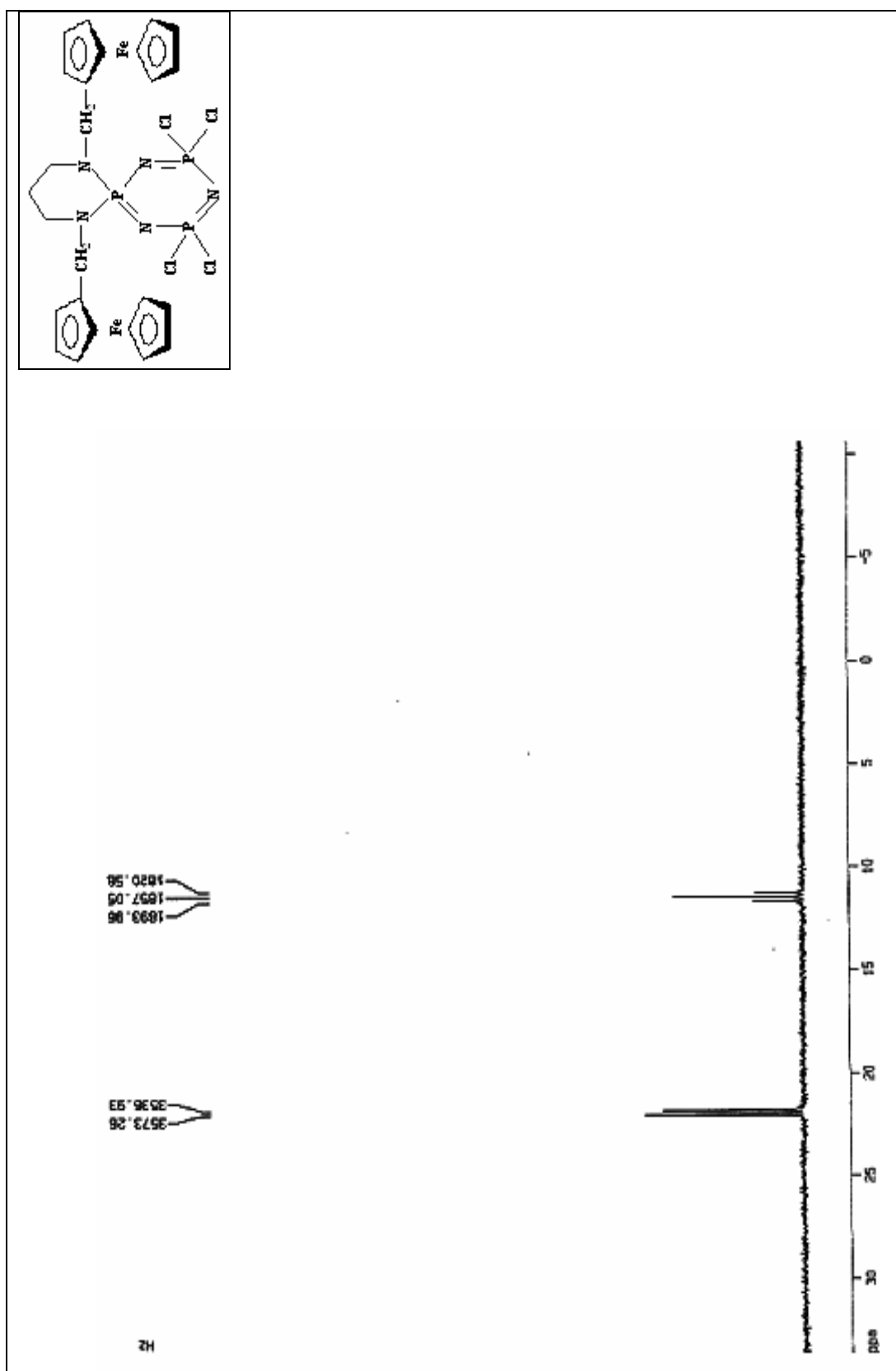
3.2 Bileşik 7'nin ^{31}P -NMR spektrumu



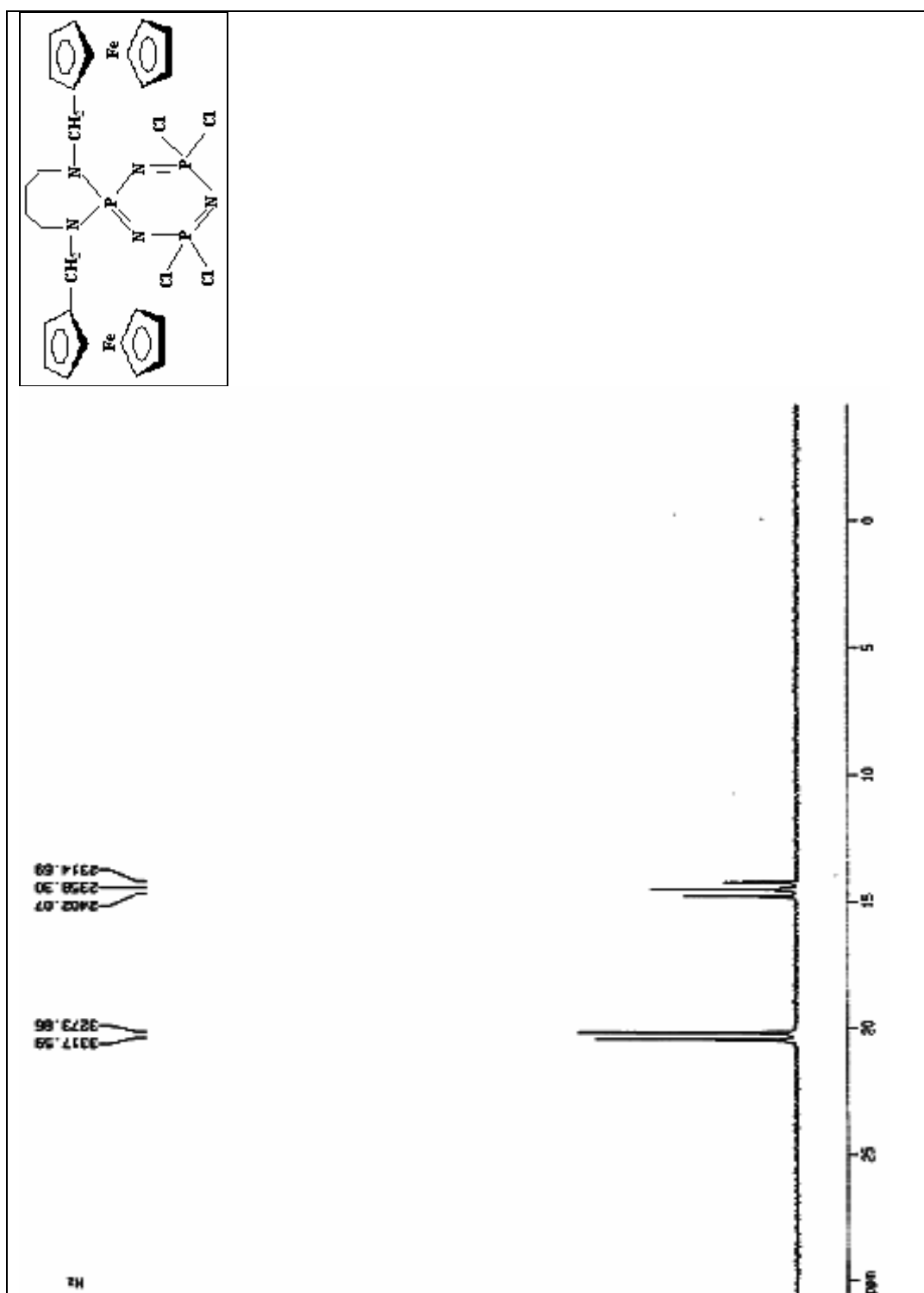
3.3 Bileşik 8'in ^{31}P -NMR spektrumu



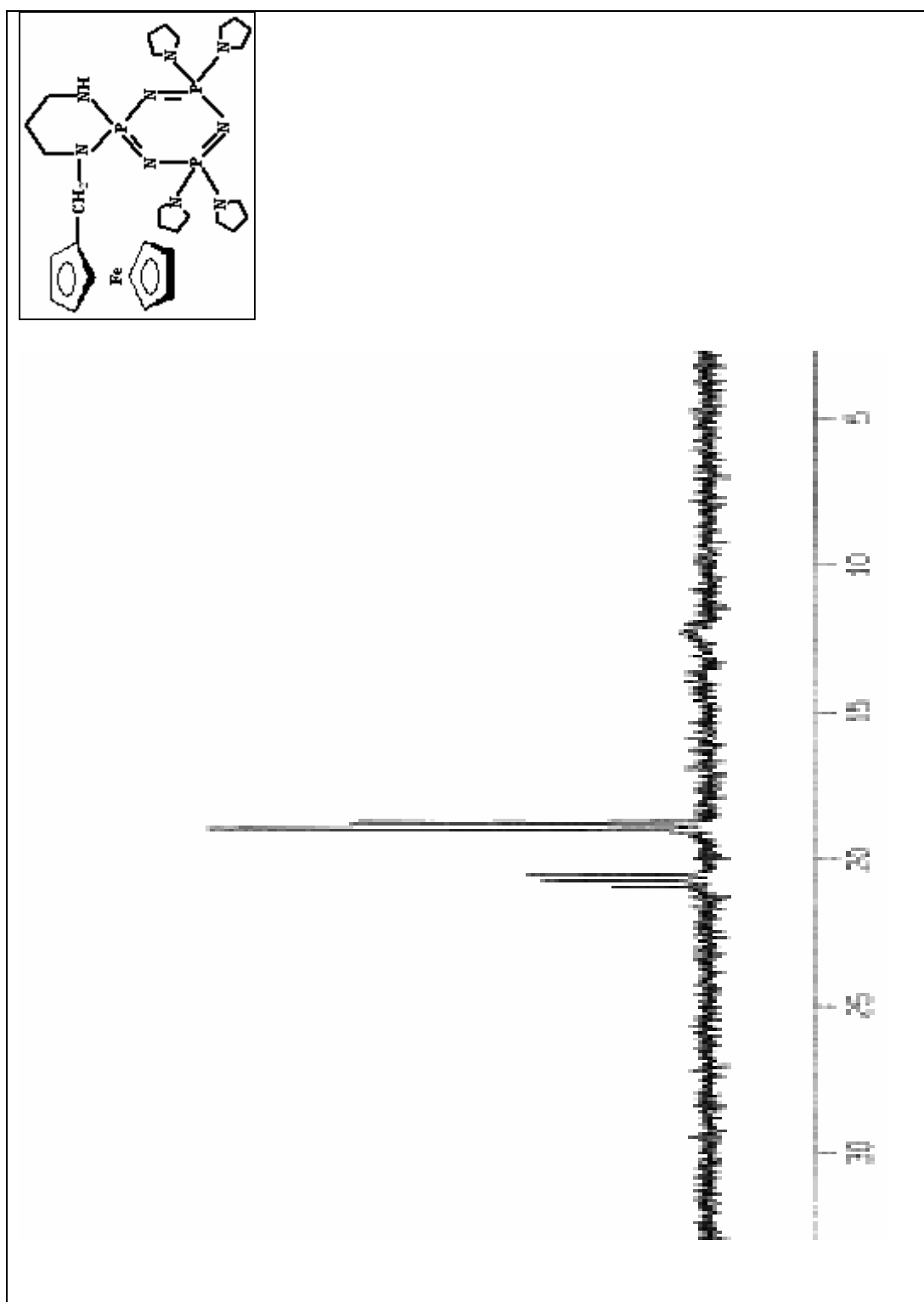
3.4 Bileşik 9'un ^{31}P -NMR spektrumu



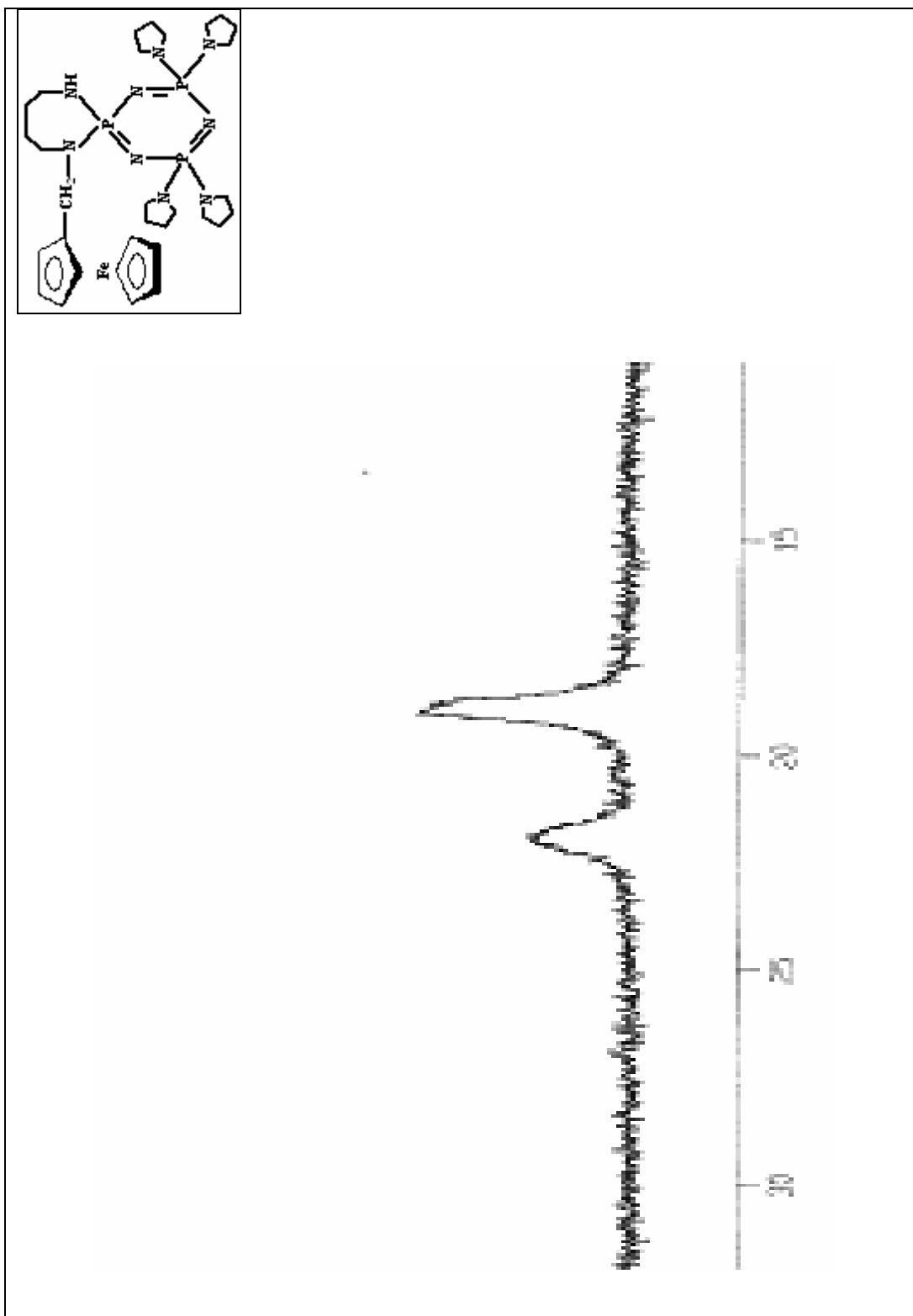
3.5 Bileşik 10'un ^{31}P -NMR spektrumu



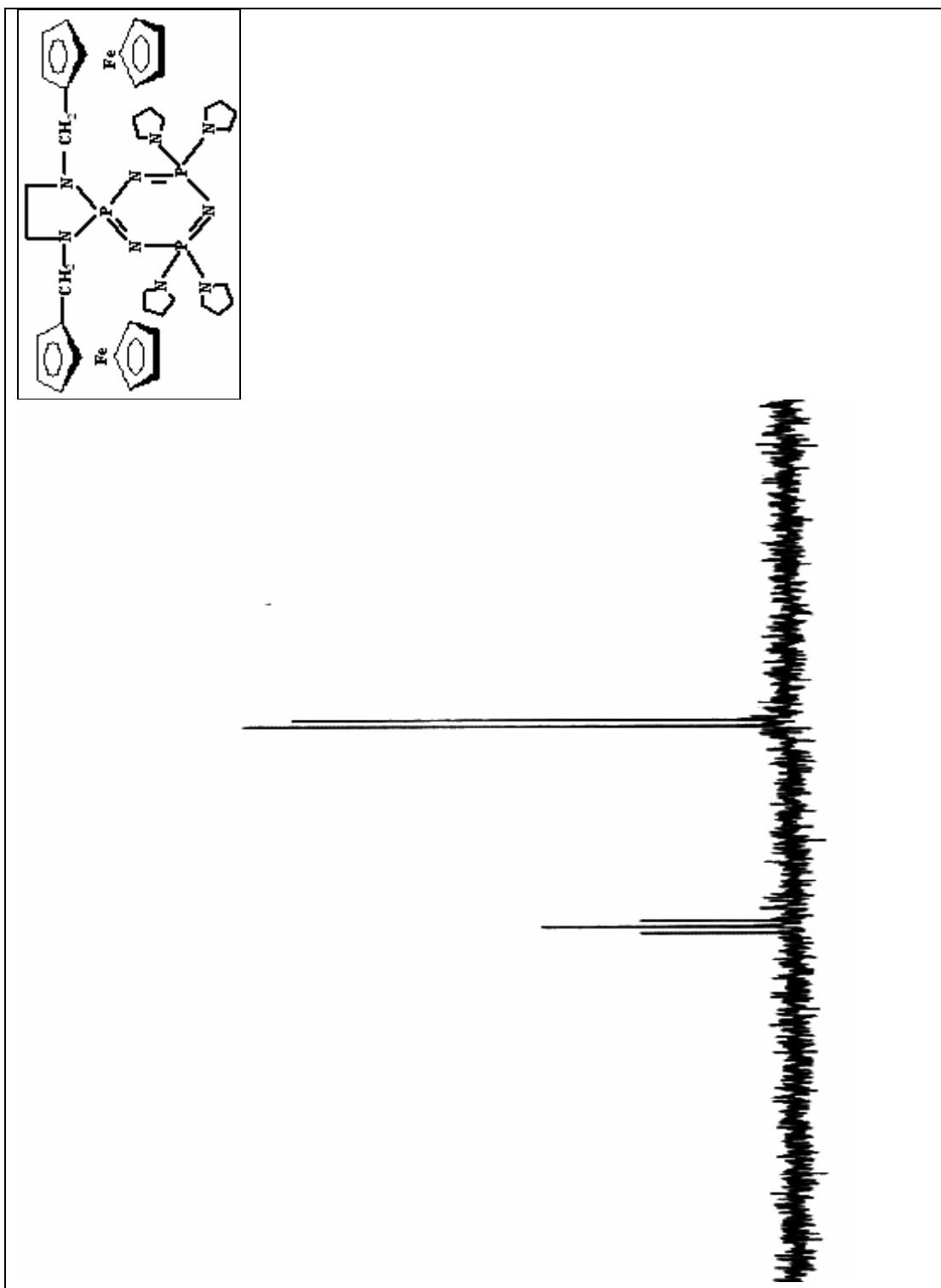
3.6 Bileşik 11'in ^{31}P -NMR spektrumu



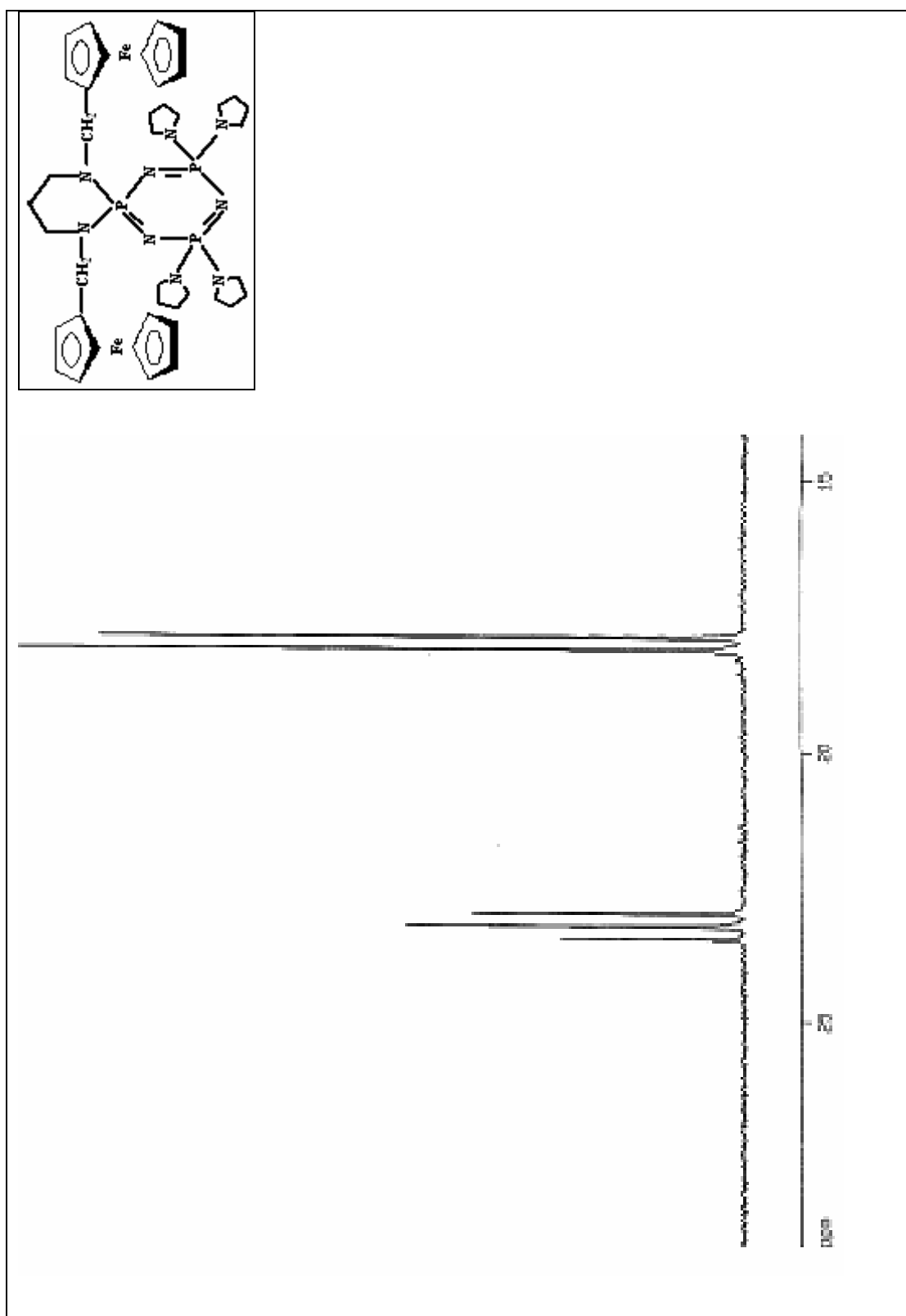
3.7 Bileşik 12'nin ^{31}P -NMR spektrumu



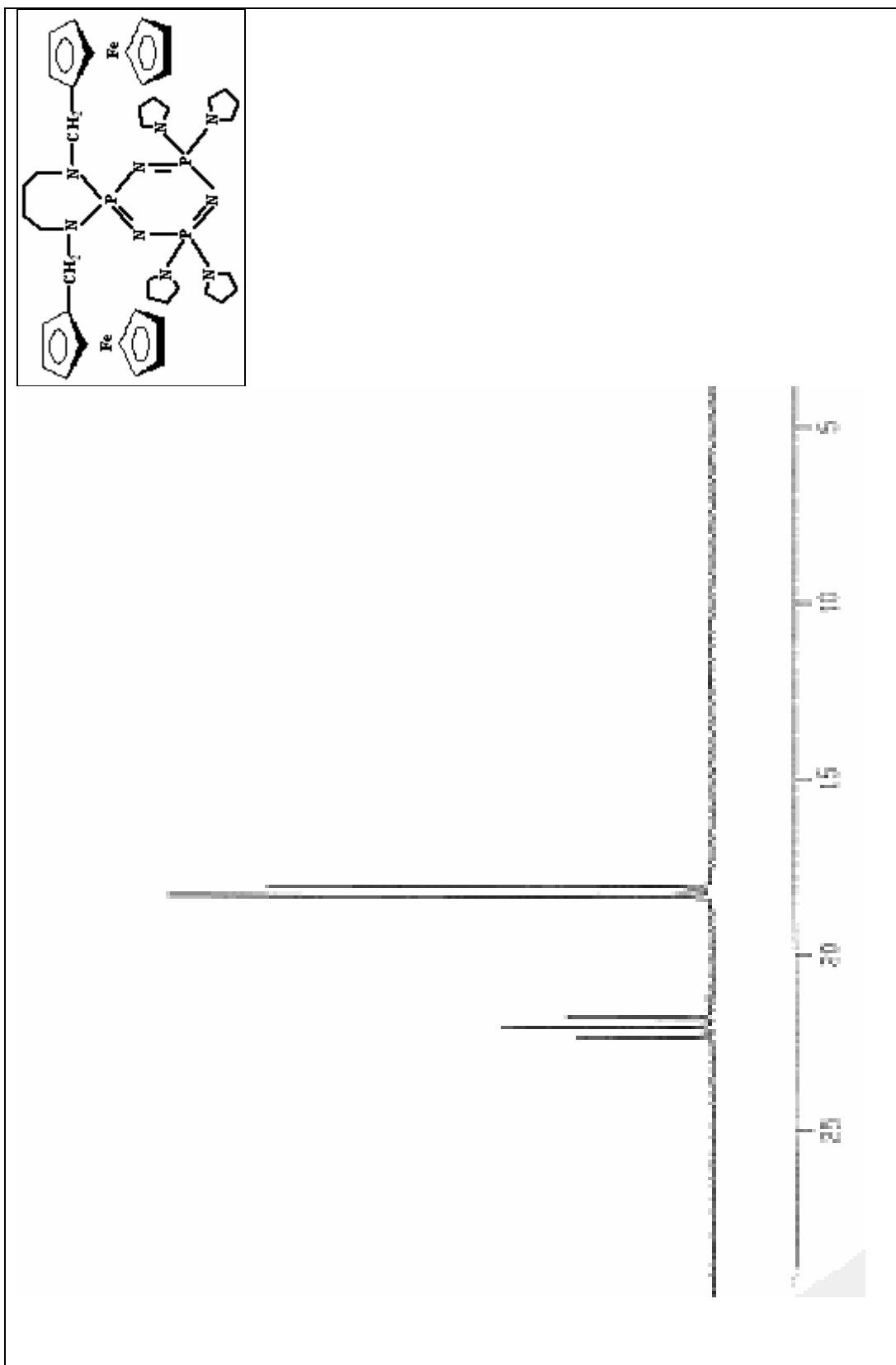
3.8 Bileşik 13'ün ^{31}P -NMR spektrumu



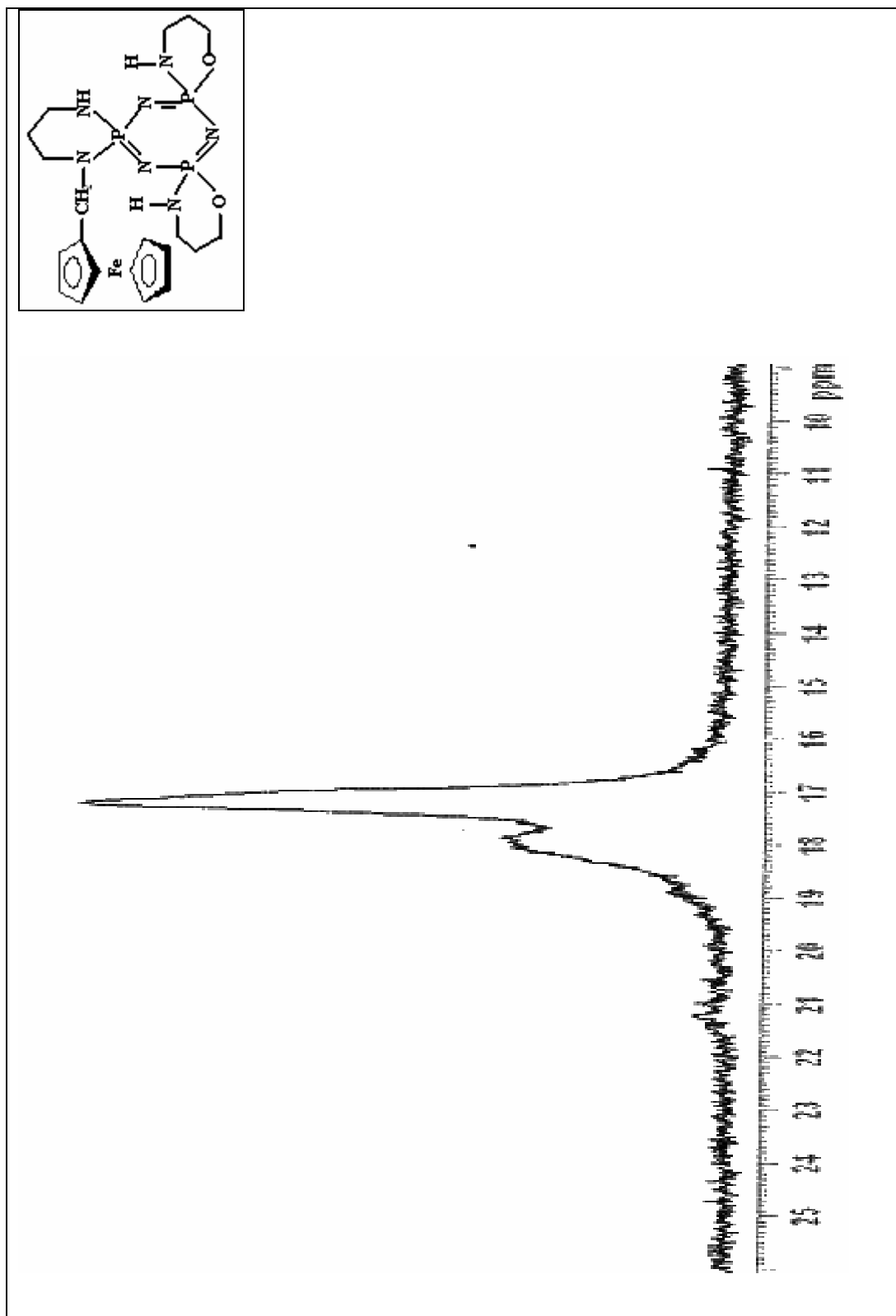
3.9 Bileşik 14'ün ^{31}P -NMR spektrumu



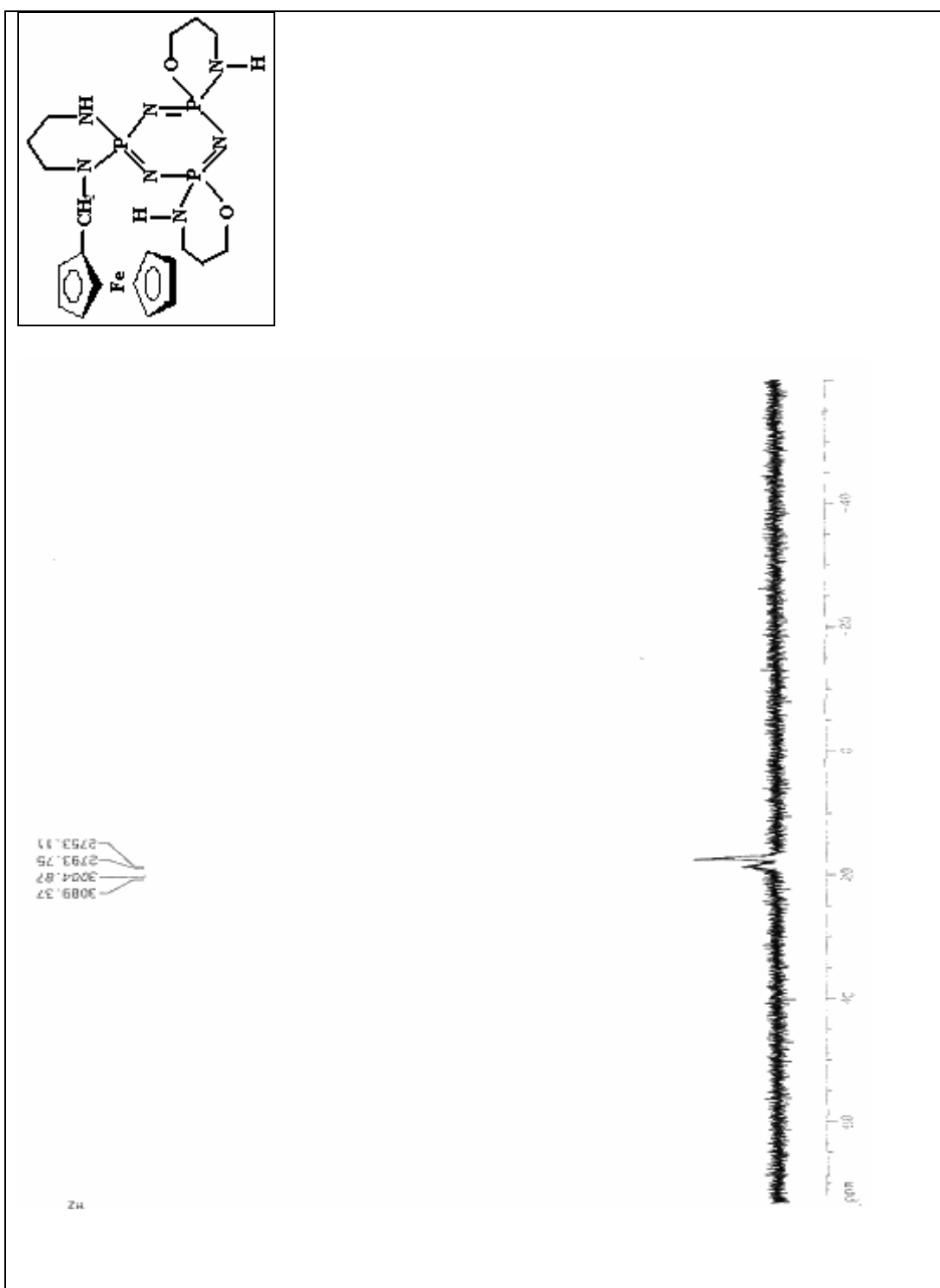
3.10 Bileşik 15'in ^{31}P -NMR spektrumu



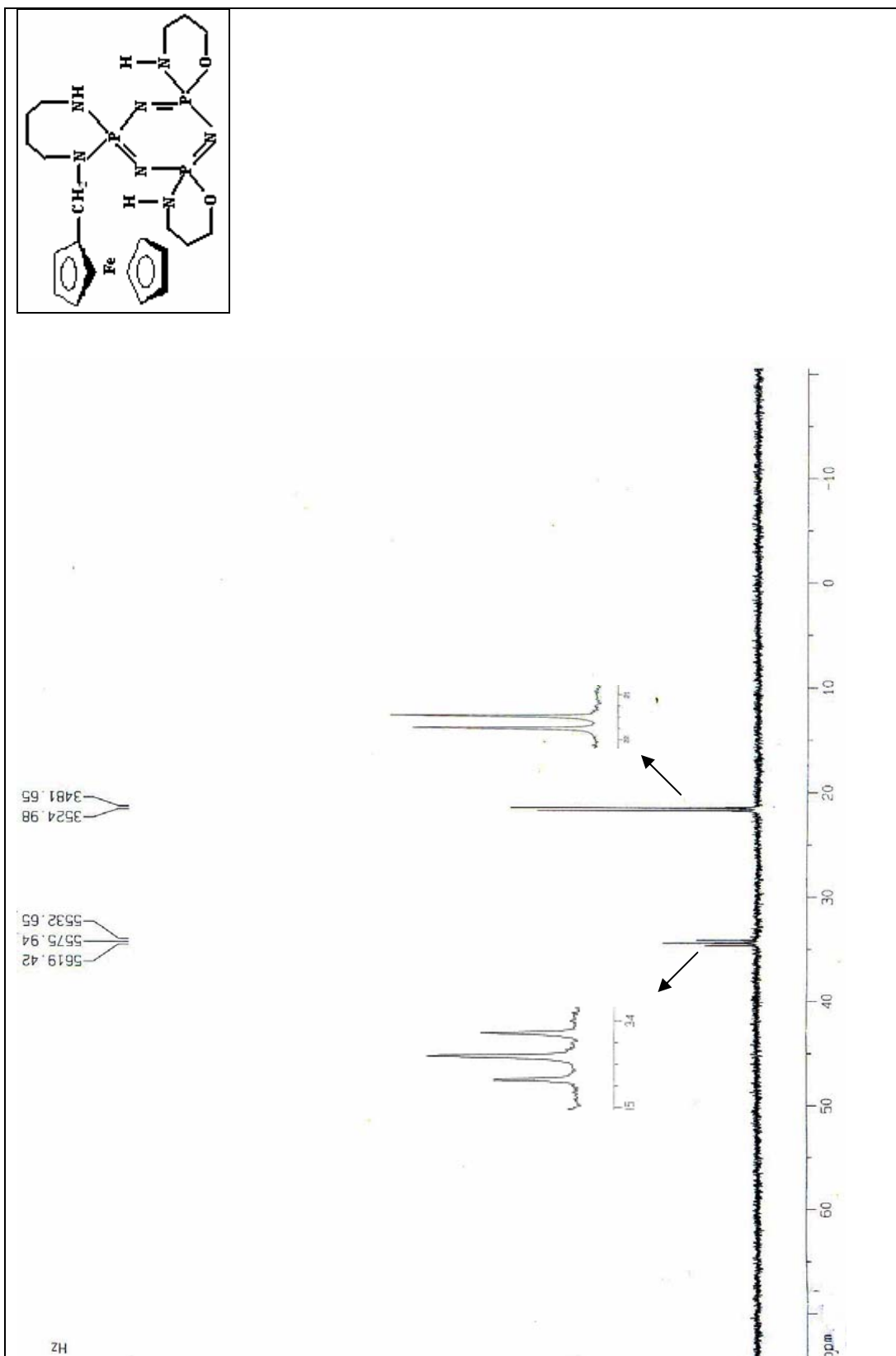
3.11 Bileşik 16'nın ^{31}P -NMR spektrumu



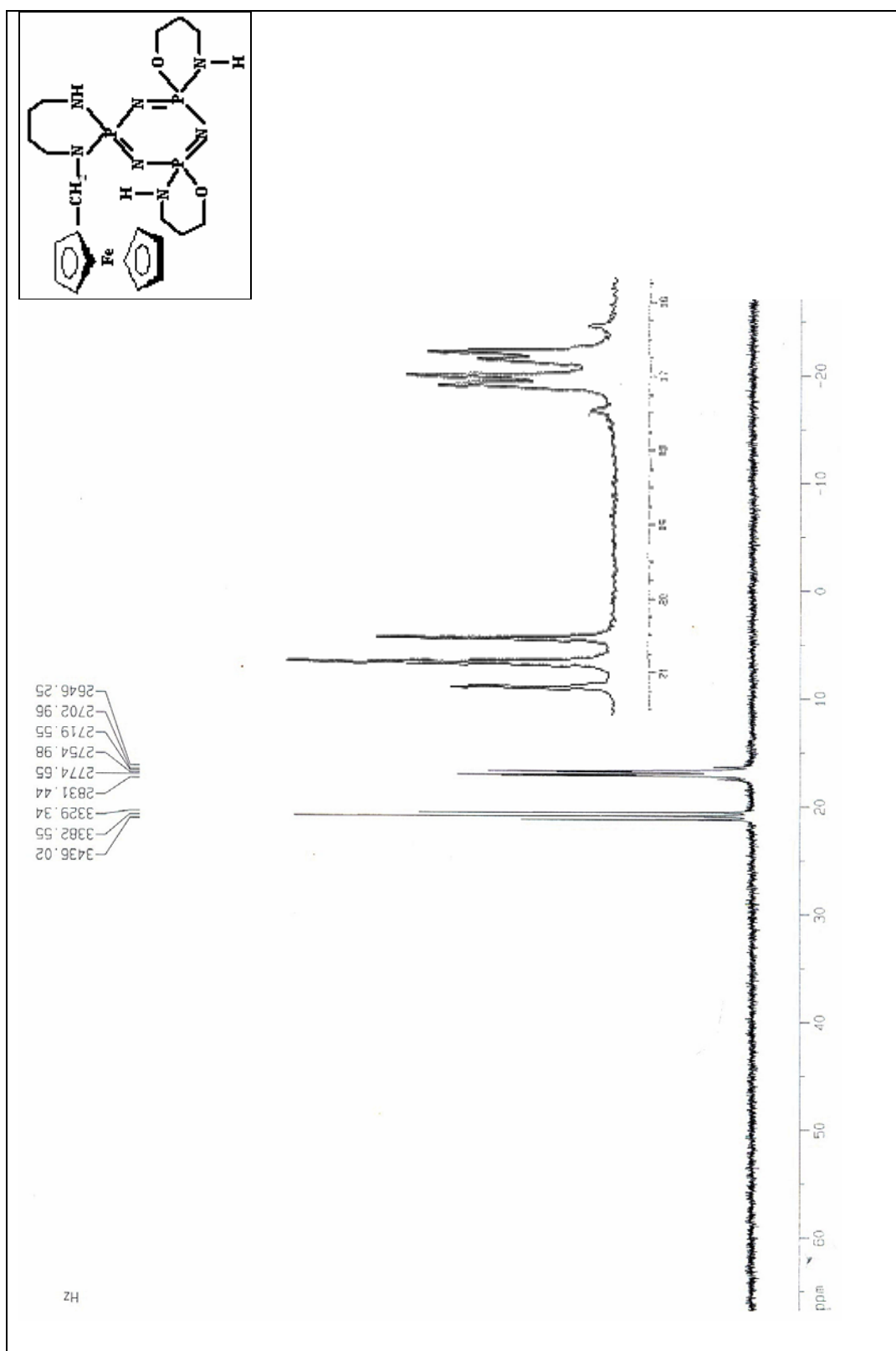
3.12 Bileşik 17'nin ^{31}P -NMR spektrumu



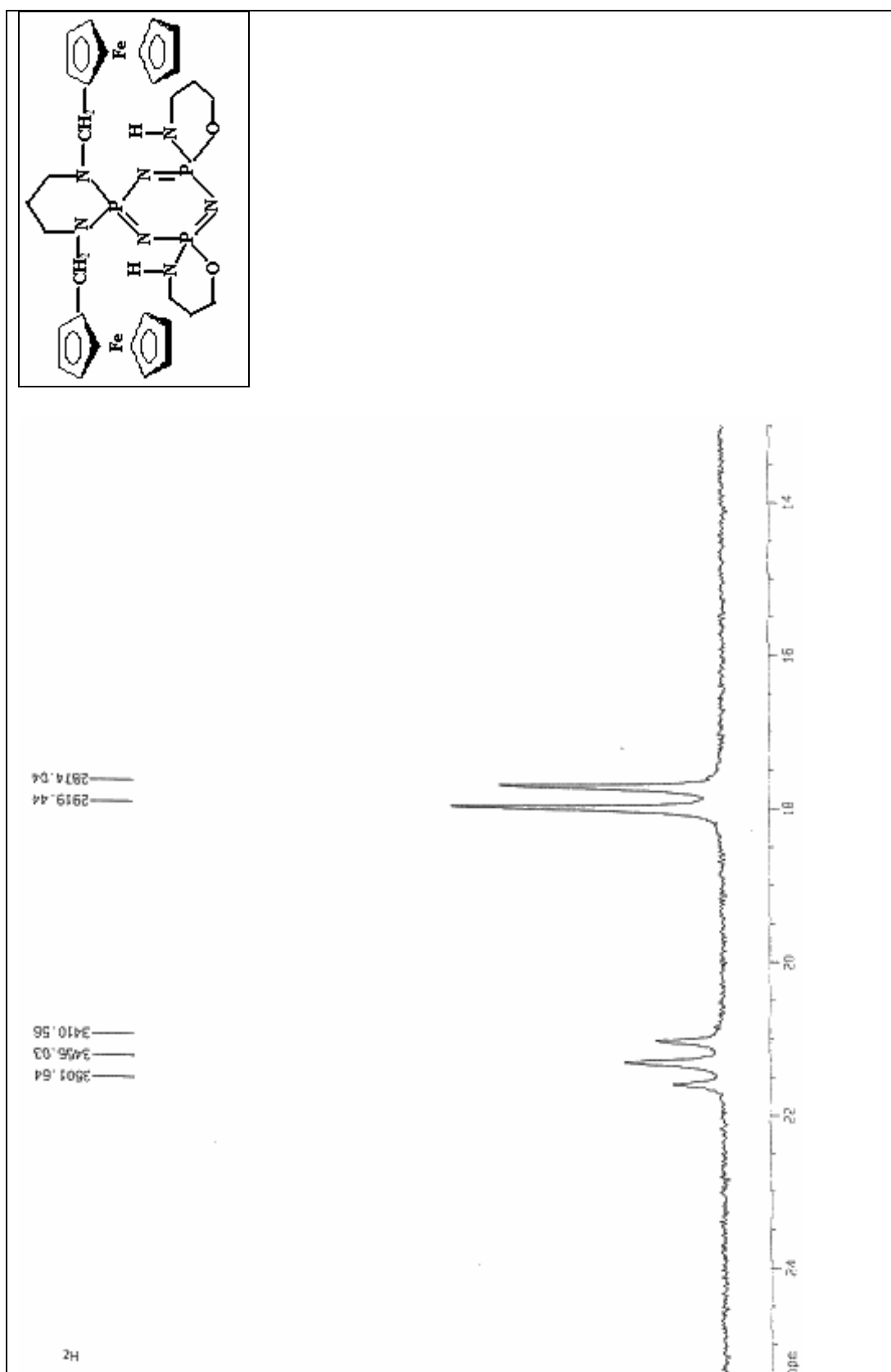
3.13 Bileşik 18'in ^{31}P -NMR spektrumu



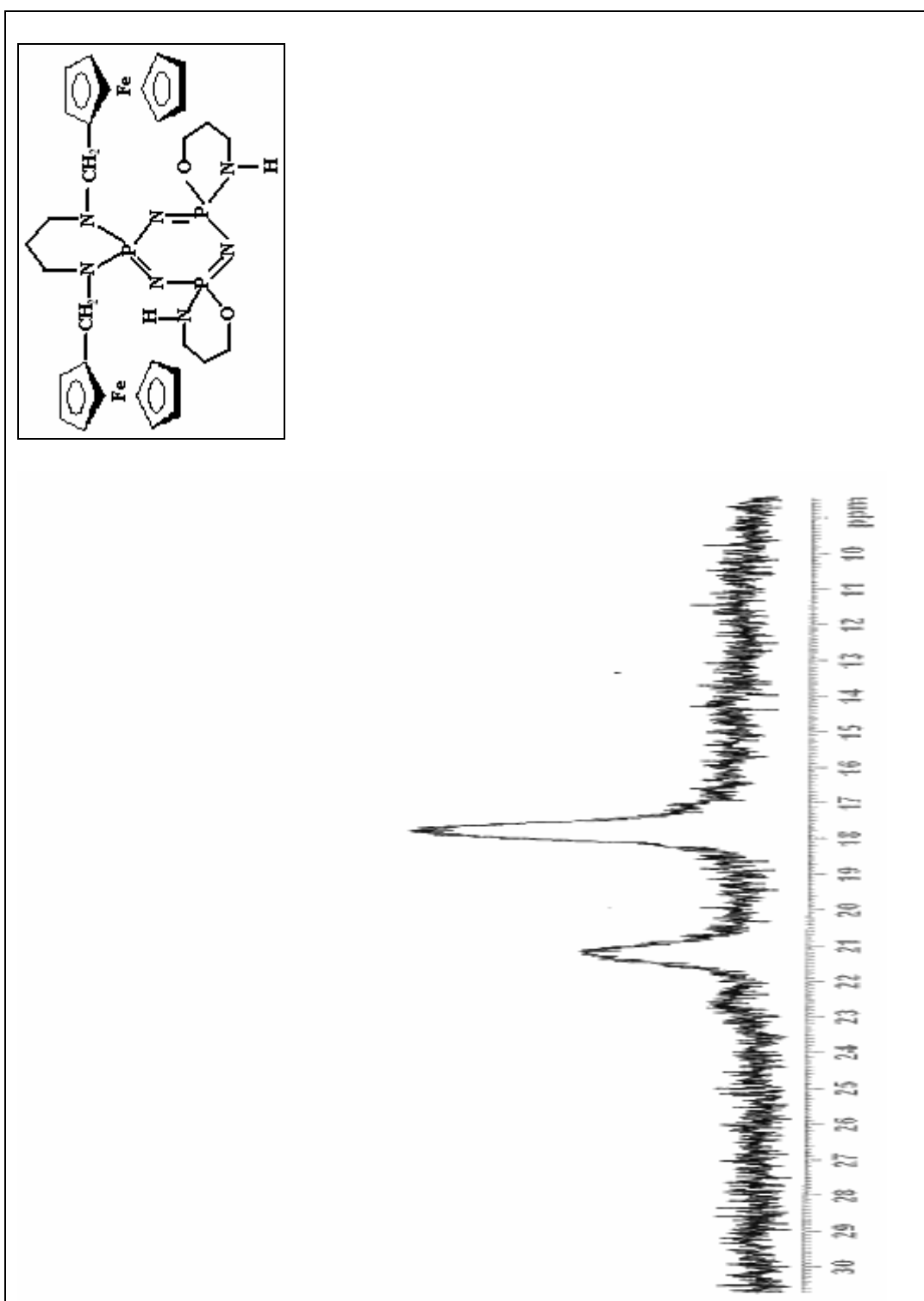
3.14 Bileşik 19'un ^{31}P -NMR spektrumu



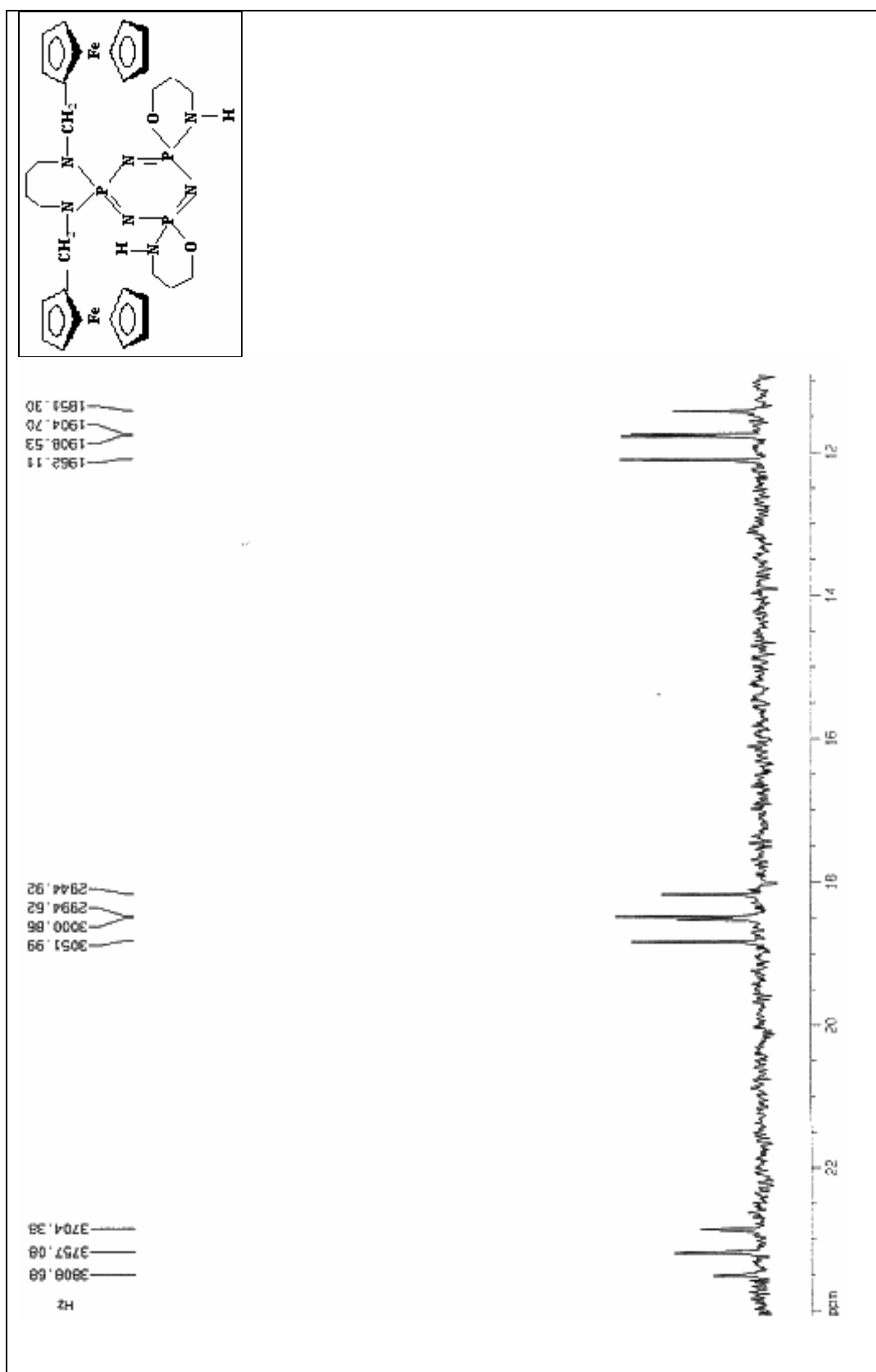
3.15 Bileşik 20'nin ^{31}P -NMR spektrumu



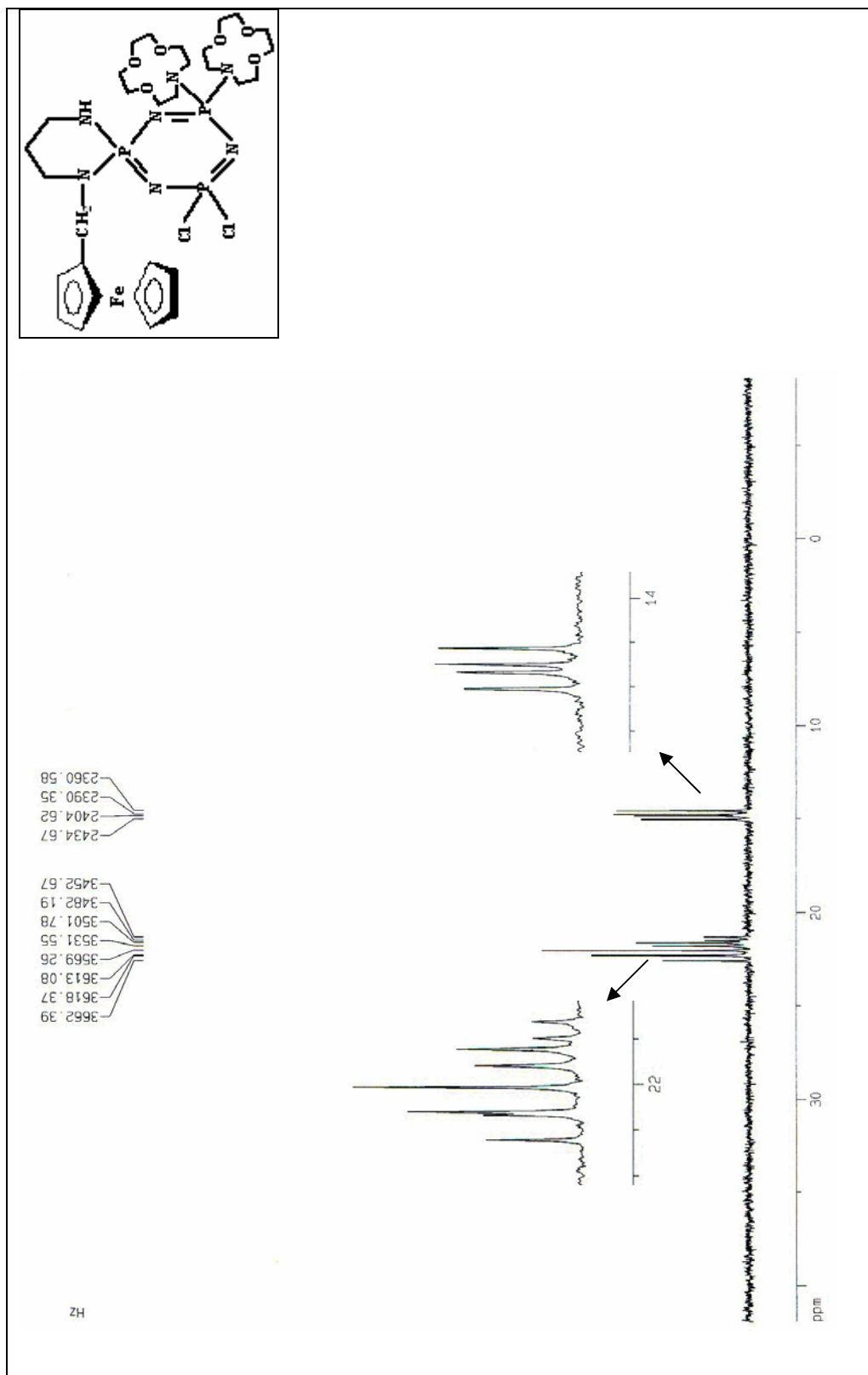
3.16 Bileşik 21'in ^{31}P -NMR spektrumu



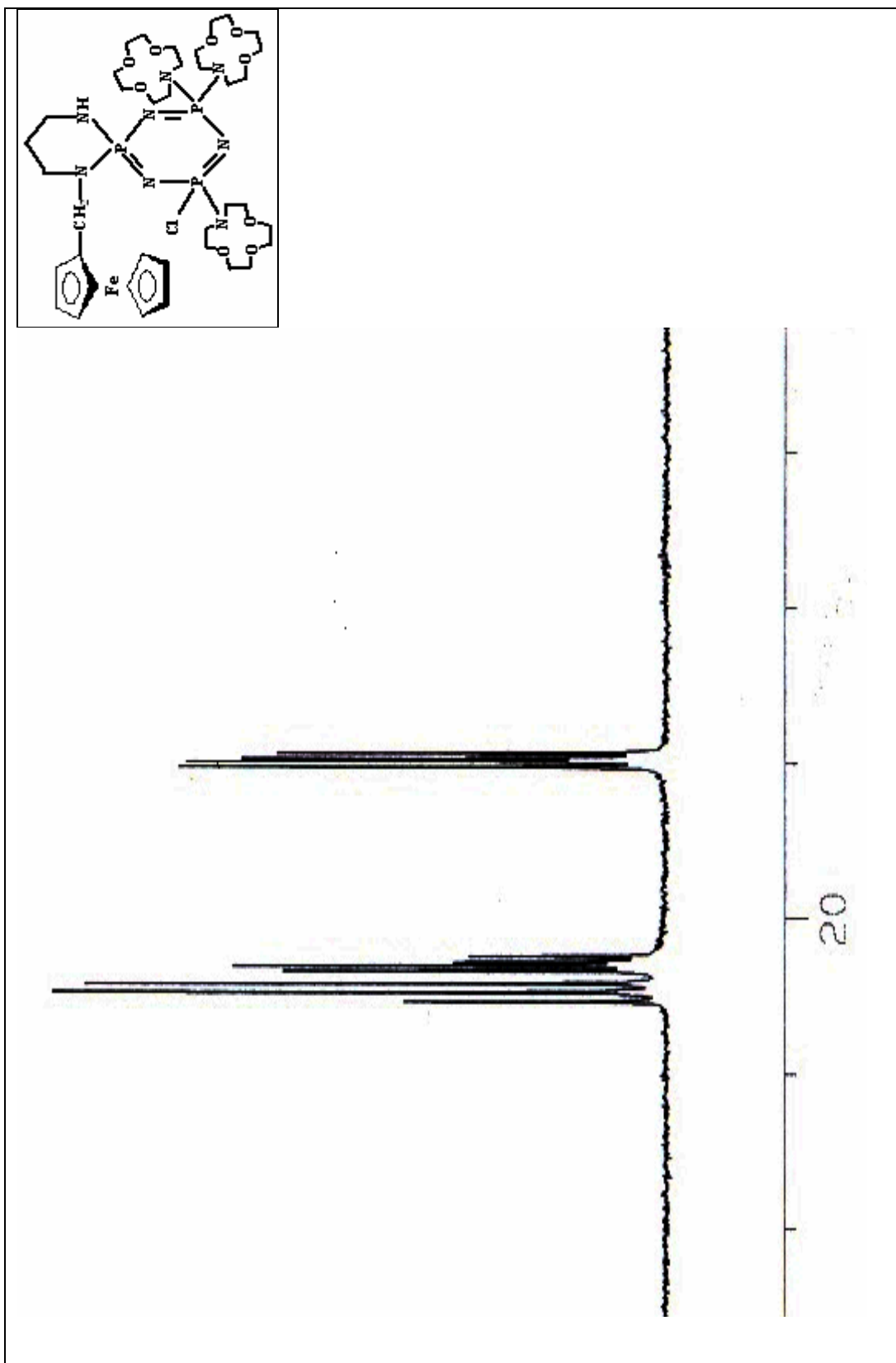
3.18 Bileşik 23'ün ^{31}P -NMR spektrumu



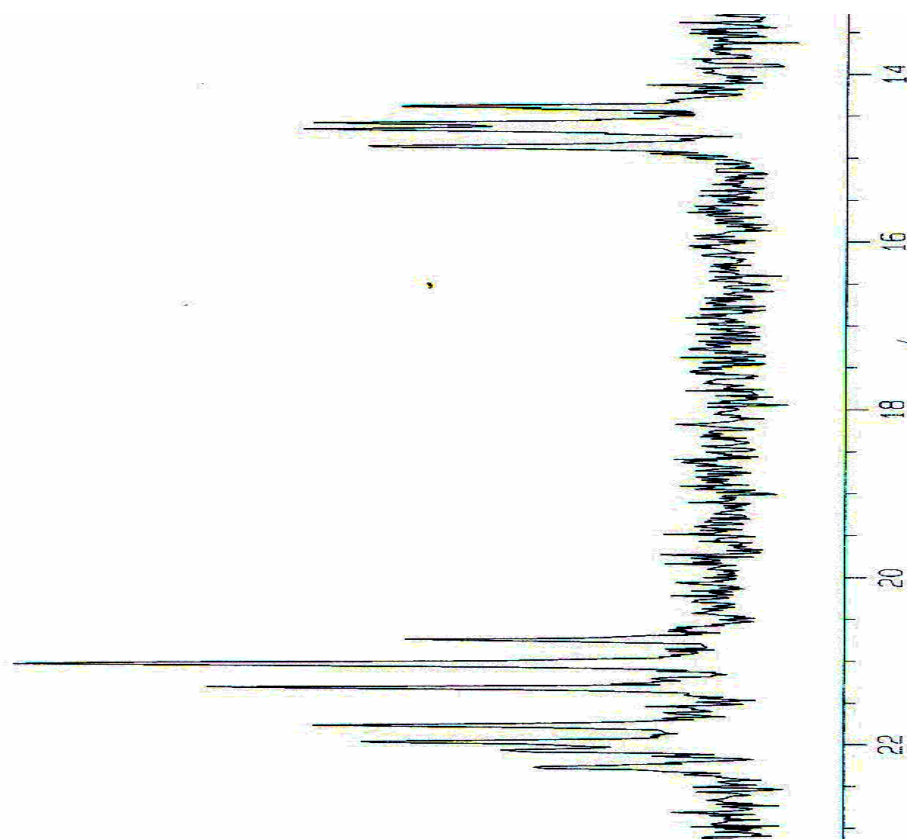
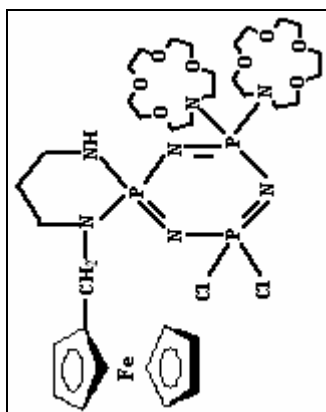
3.19 Bileşik 24'ün ^{31}P -NMR spektrumu



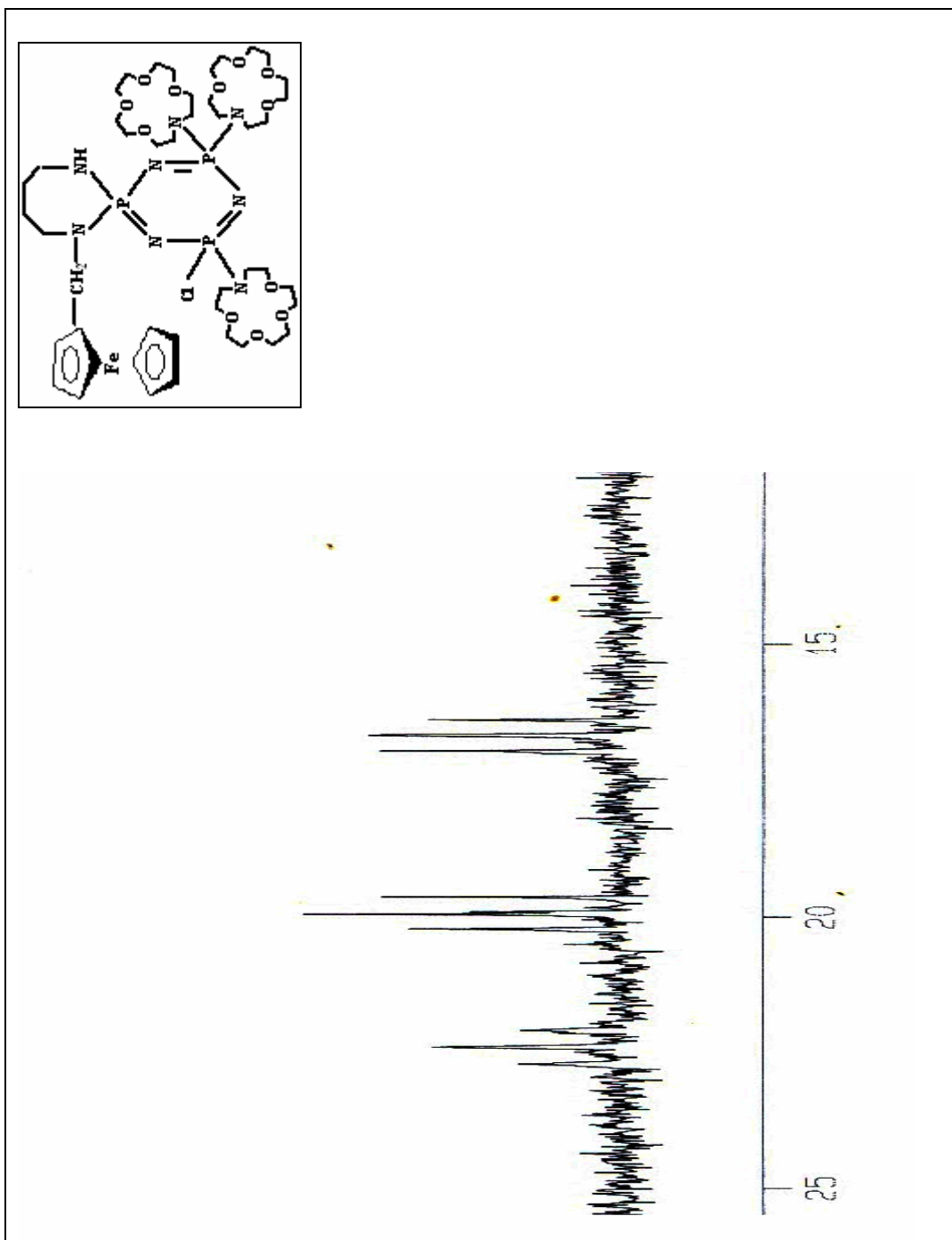
3.20 Bileşik 25'in ^{31}P -NMR spektrumu



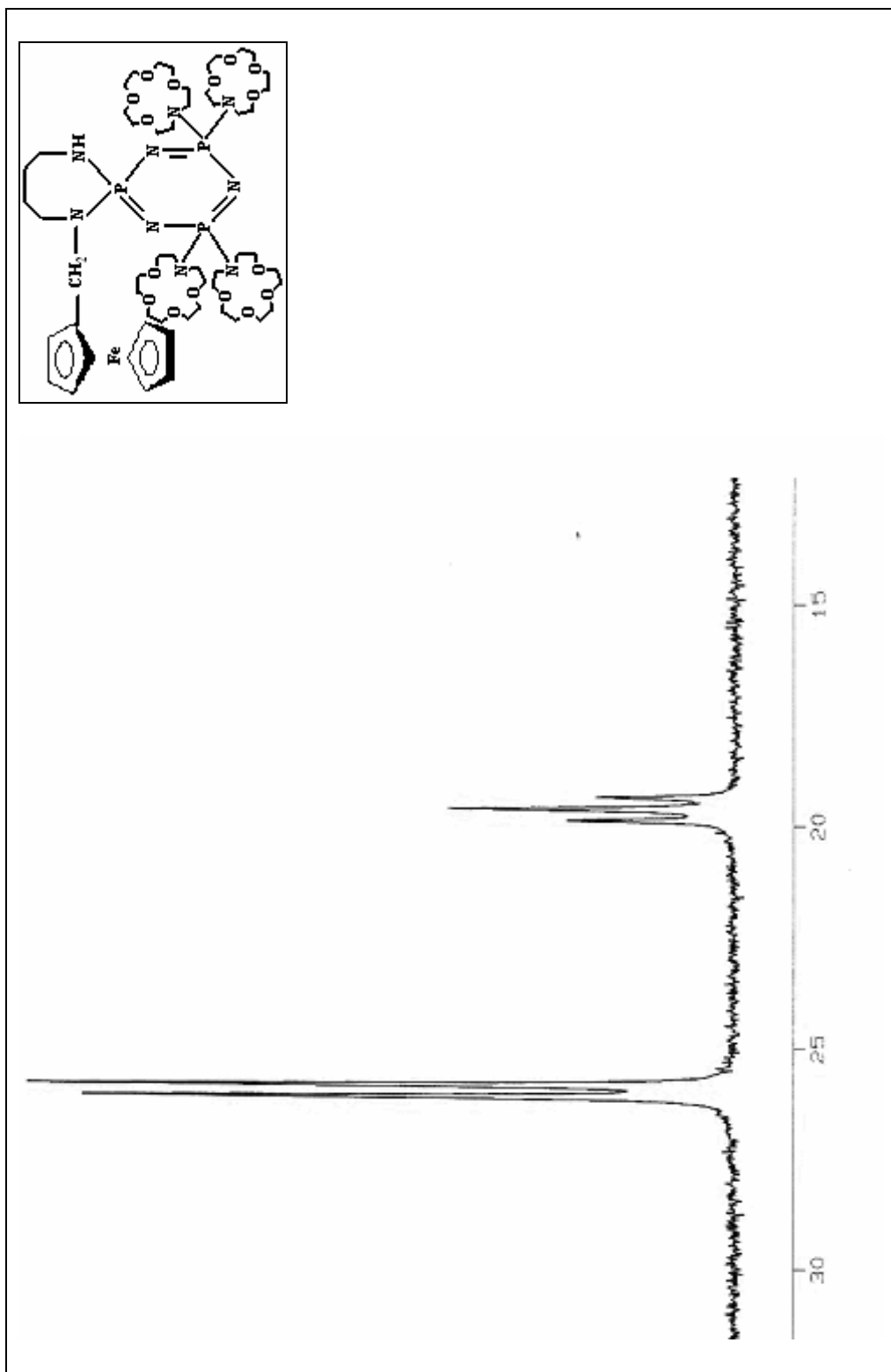
3.21 Bileşik 26'nın ^{31}P -NMR spektrumu



3.22 Bileşik 27'nin ^{31}P -NMR spektrumu

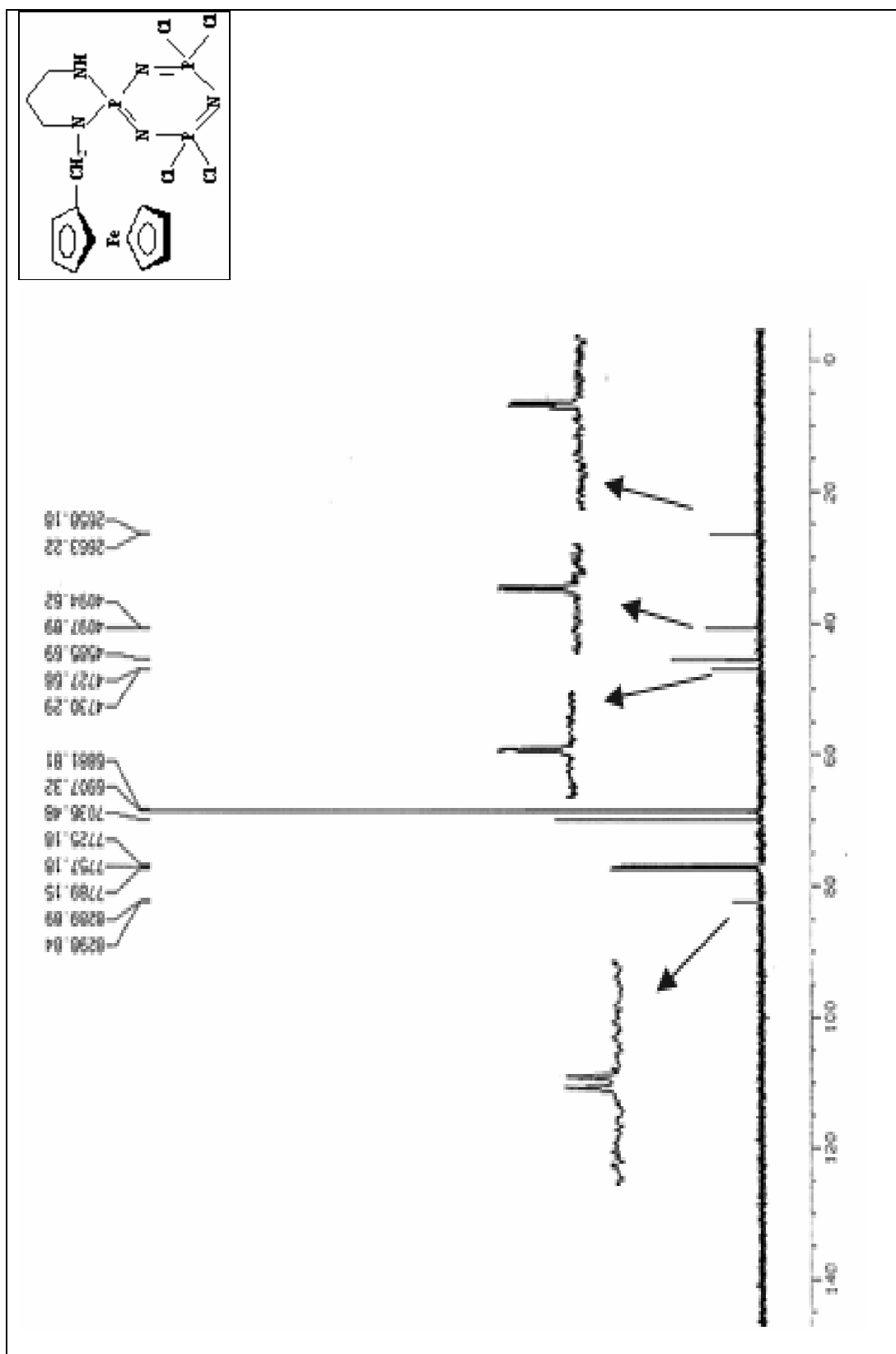


3.23 Bileşik 28'in ^{31}P -NMR spektrumu

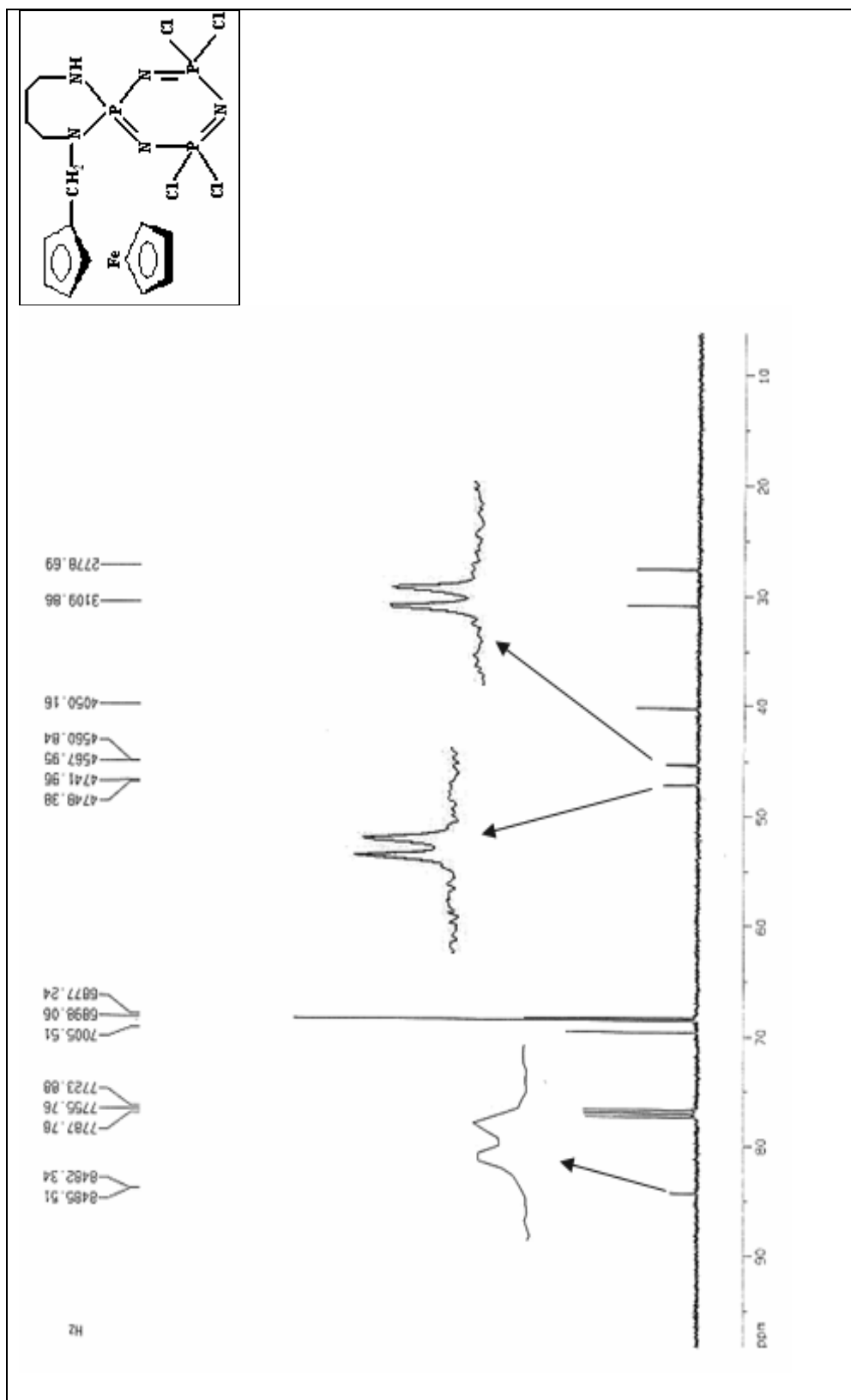


EK 4 ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI

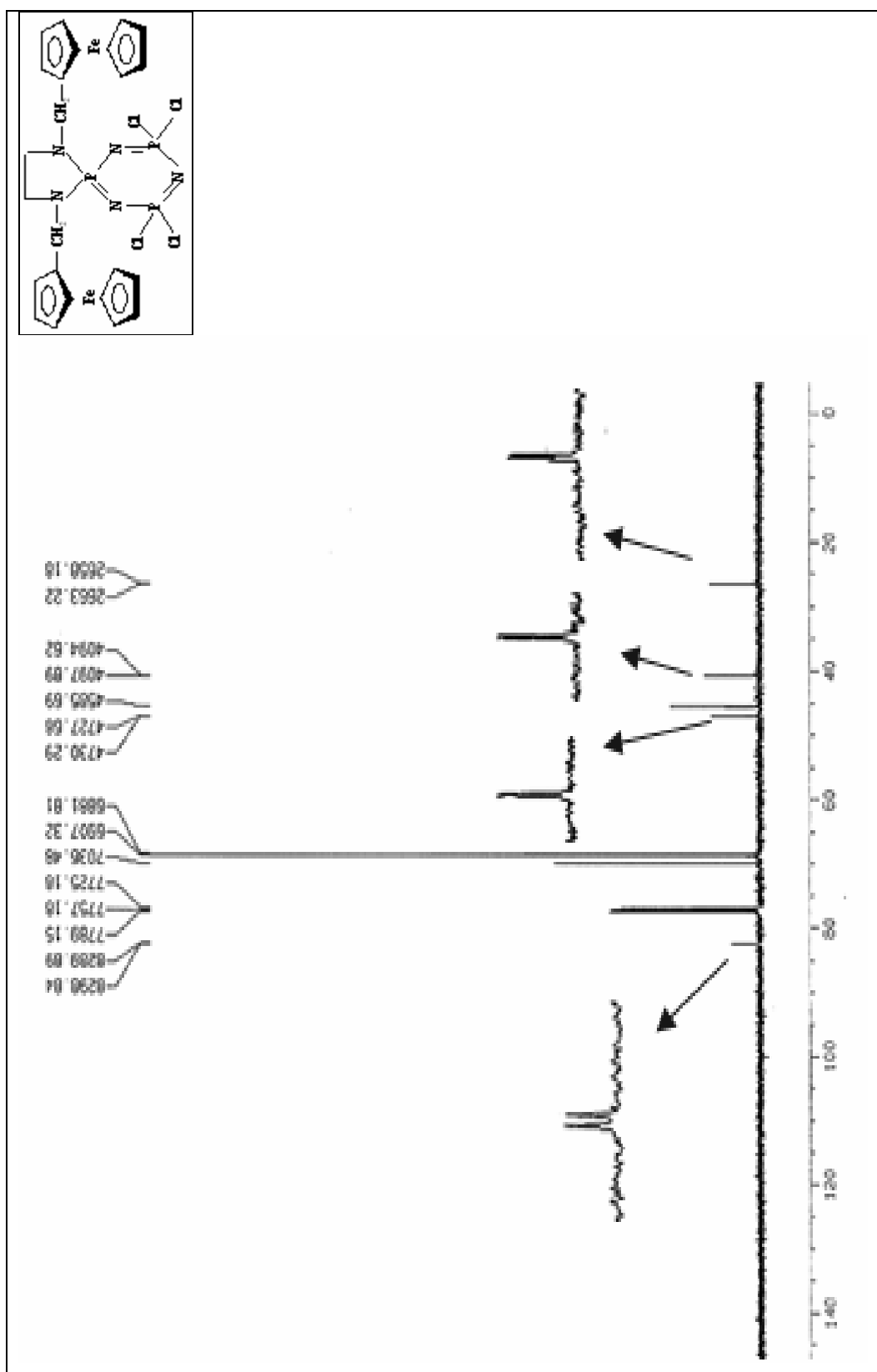
4.1 Bileşik 6'nın ^{13}C -NMR spektrumu



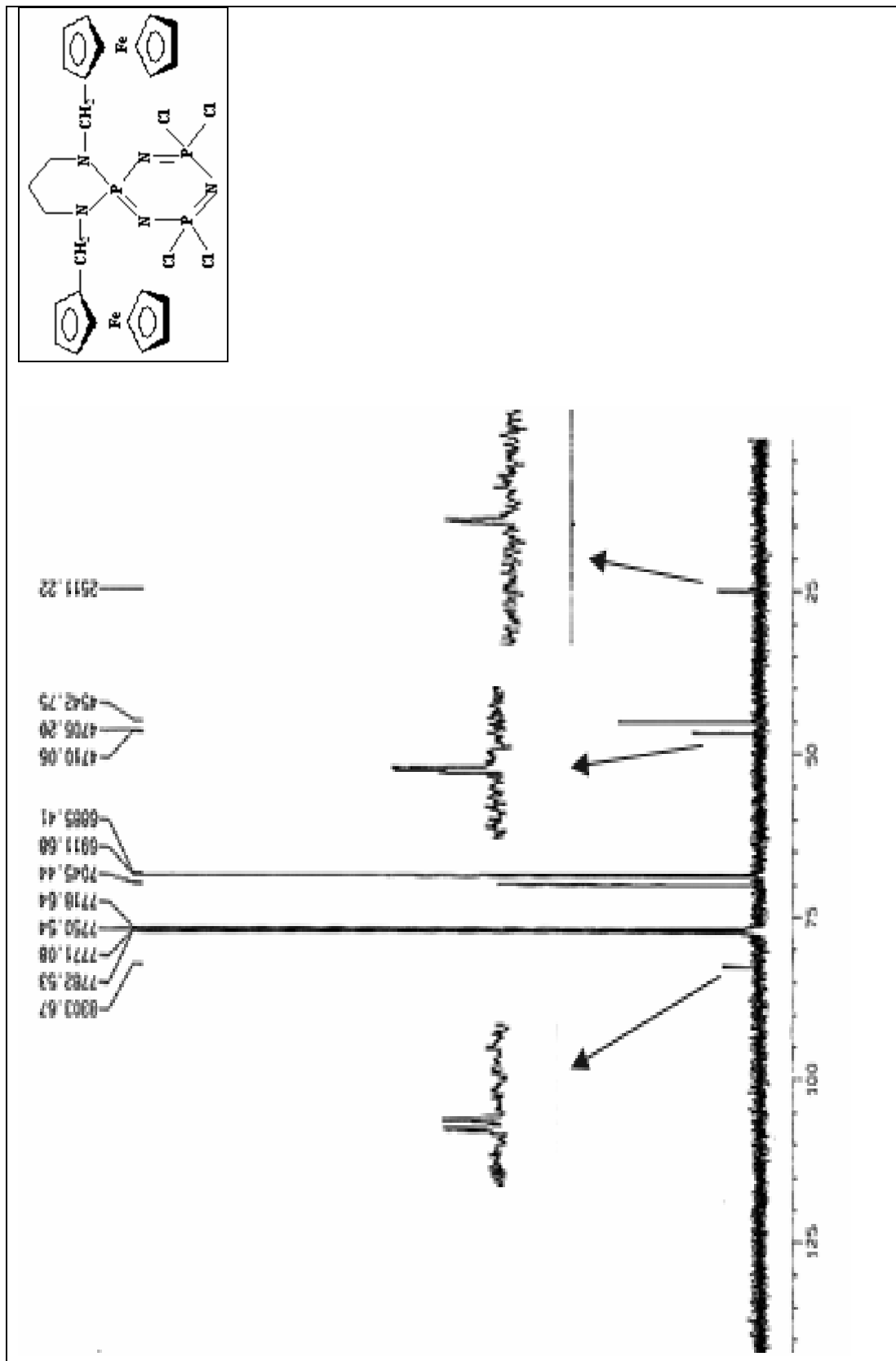
4.2 Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR spektrumu



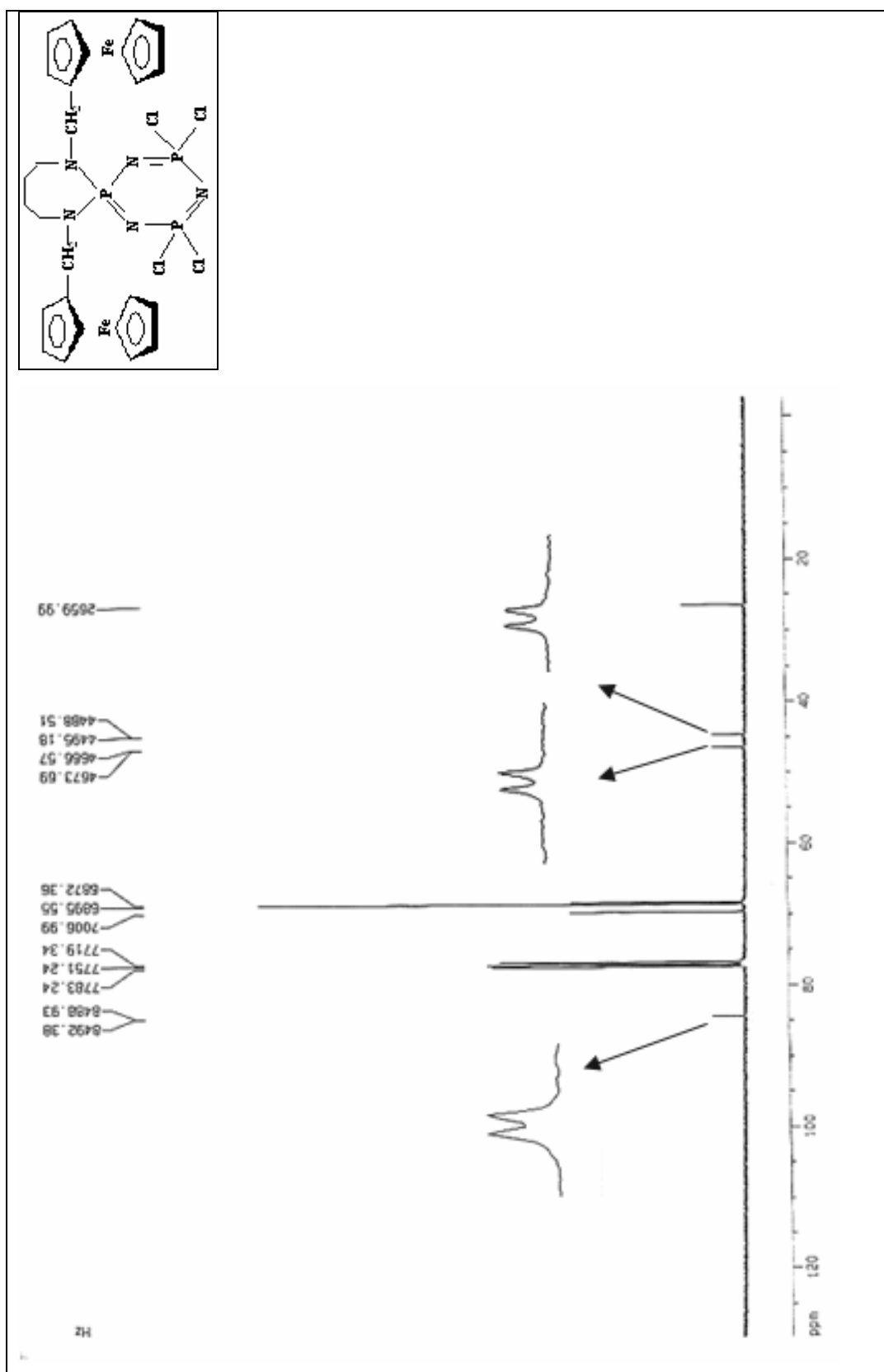
4.3 Bileşik 8'in ^{13}C -NMR spektrumu



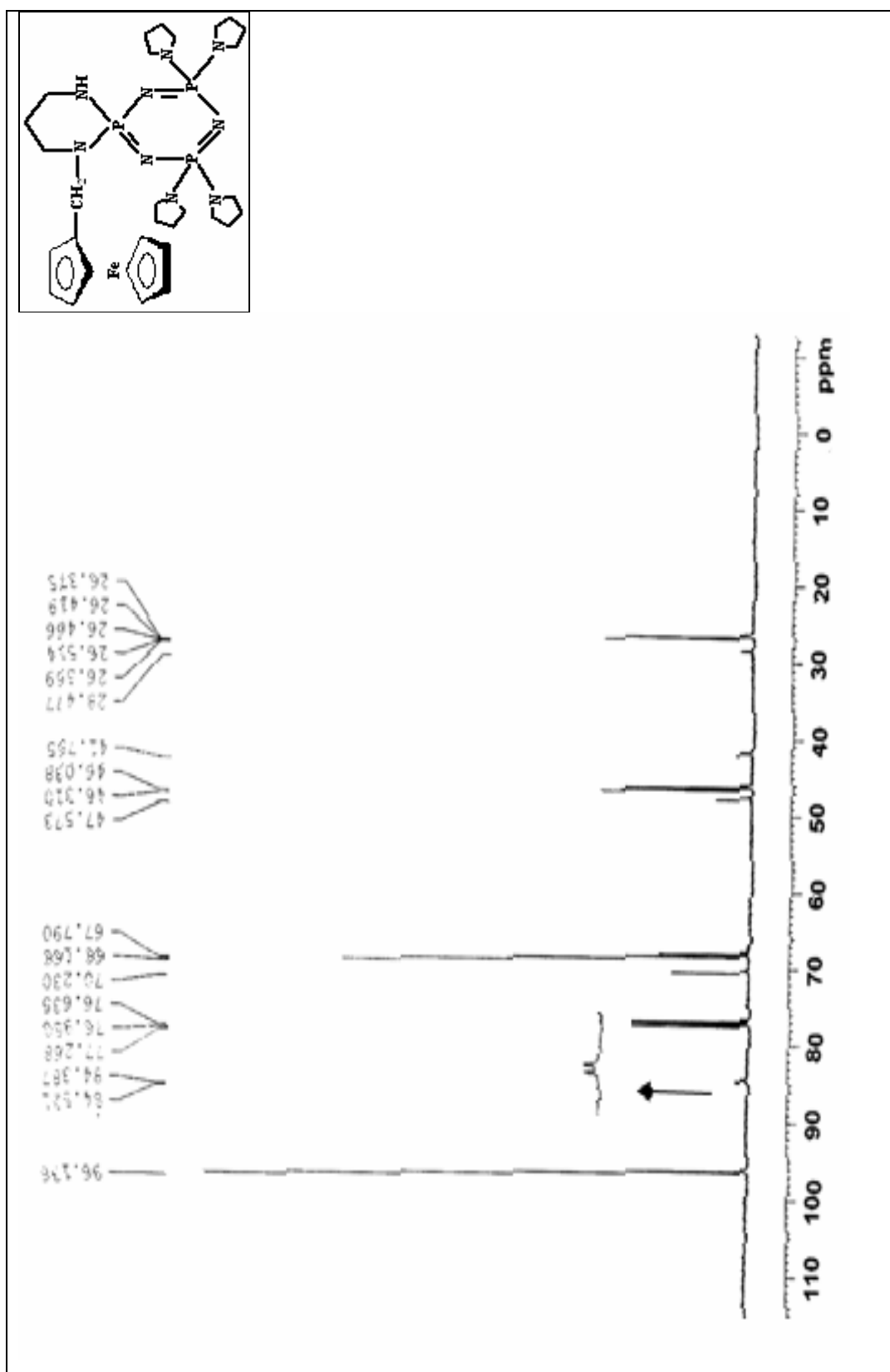
4.4 Bileşik 9'un ^{13}C -NMR spektrumu



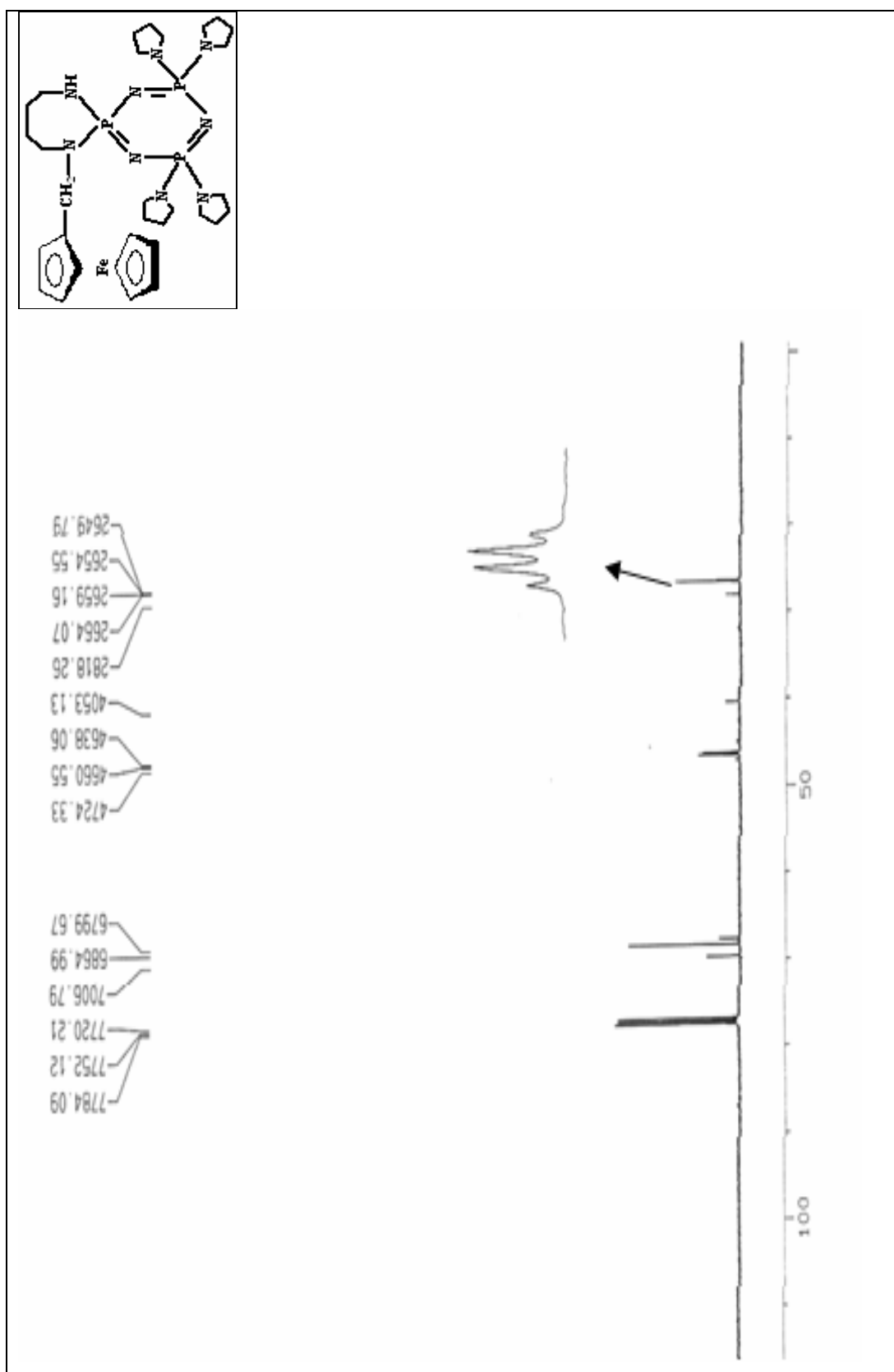
4.5 Bileşik 10'un ^{13}C -NMR spektrumu



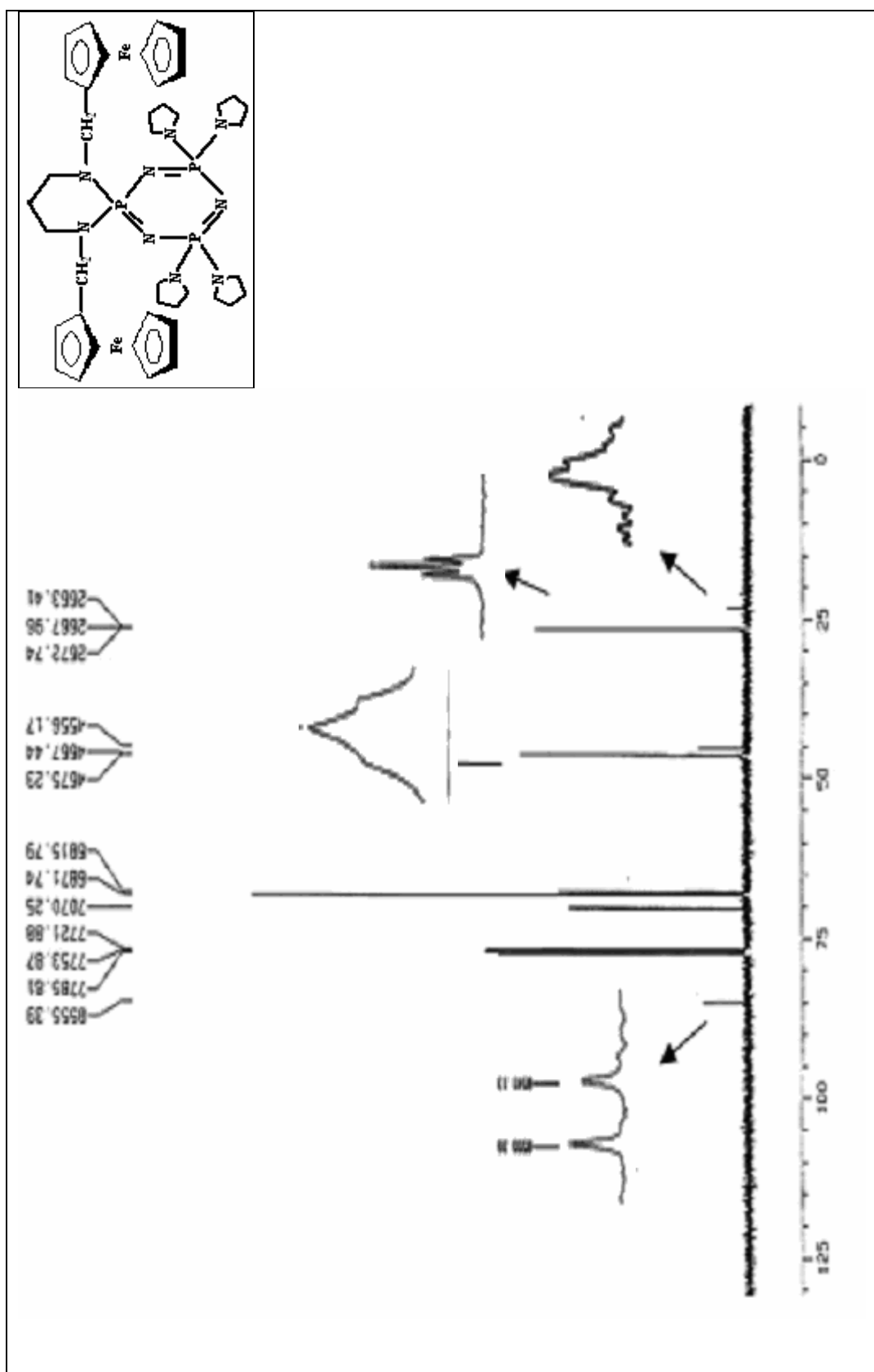
4.6 Bileşik 11'in ^{13}C -NMR spektrumu



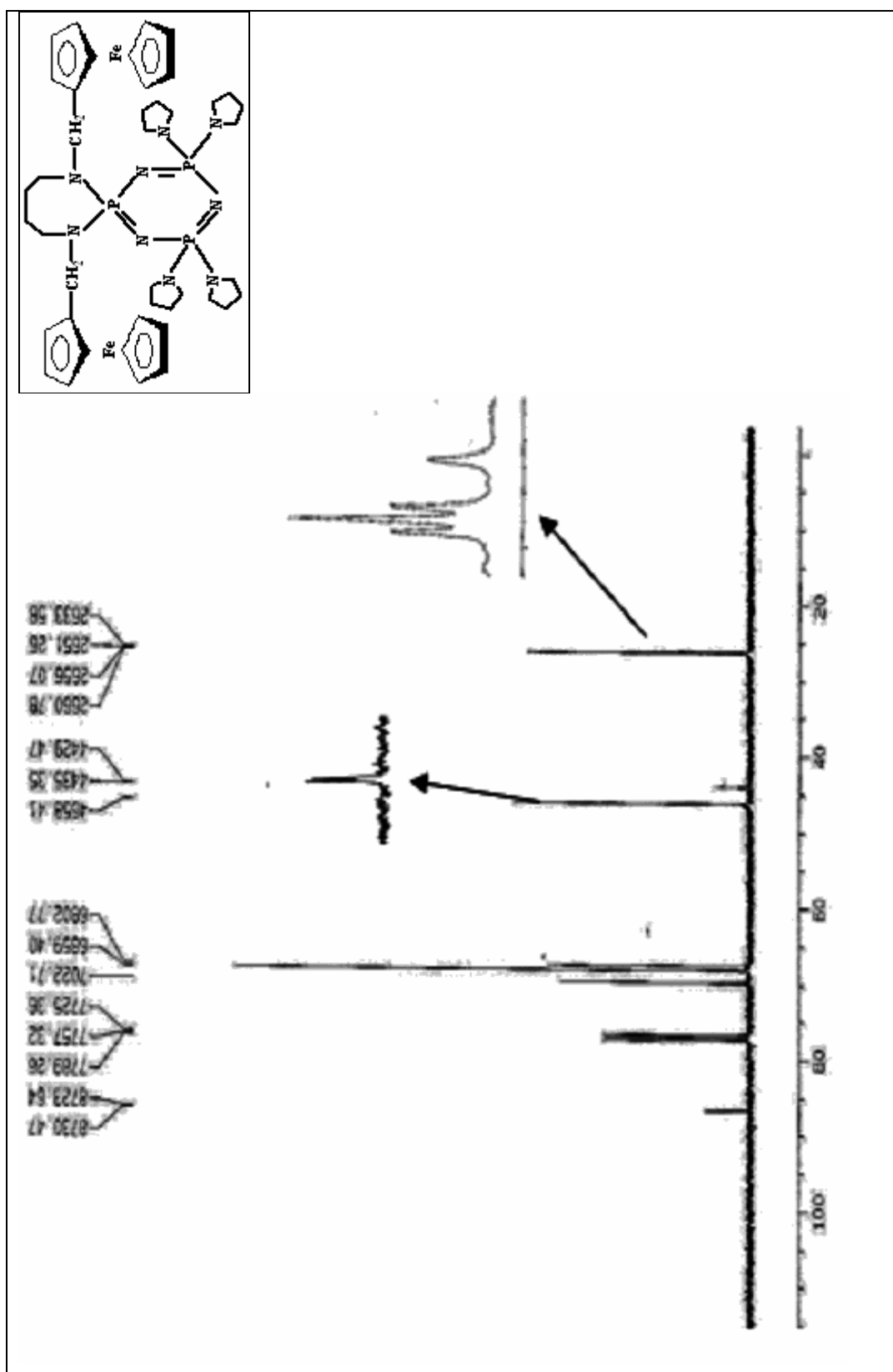
4.7 Bileşik 12'nin ^{13}C -NMR spektrumu



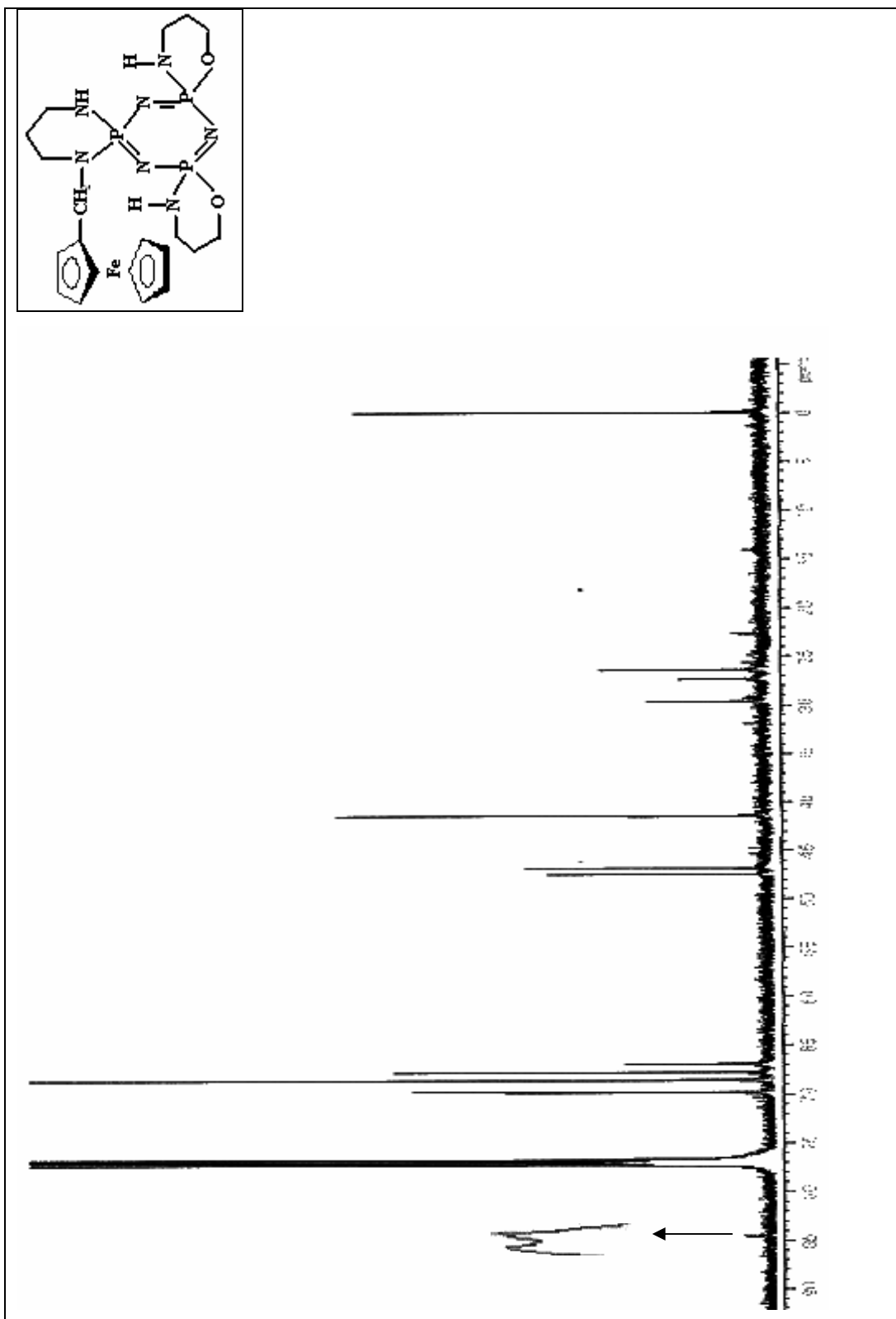
4.9 Bileşik 14'ün ^{13}C -NMR spektrumu



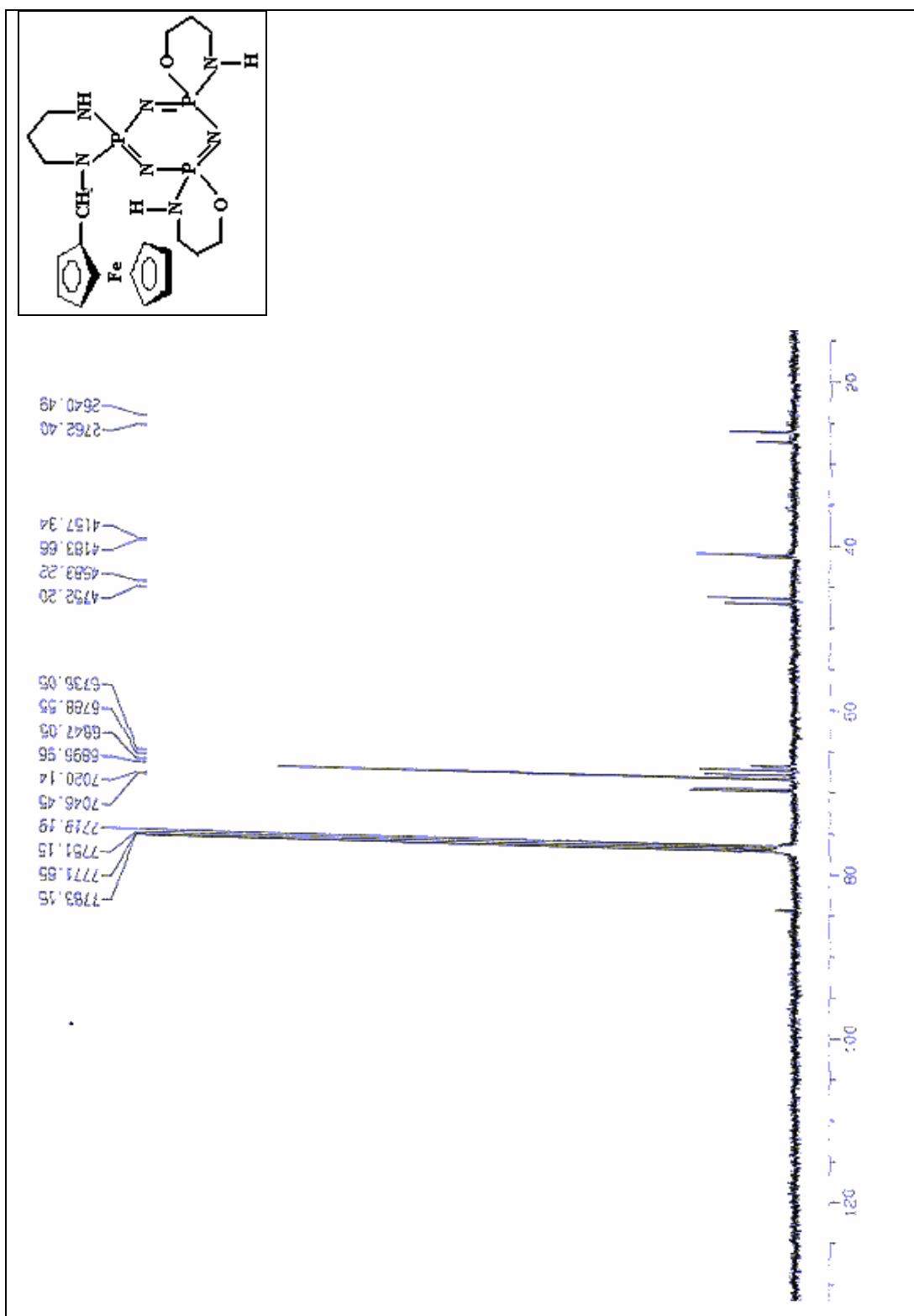
4.10 Bileşik 15'in ^{13}C -NMR spektrumu



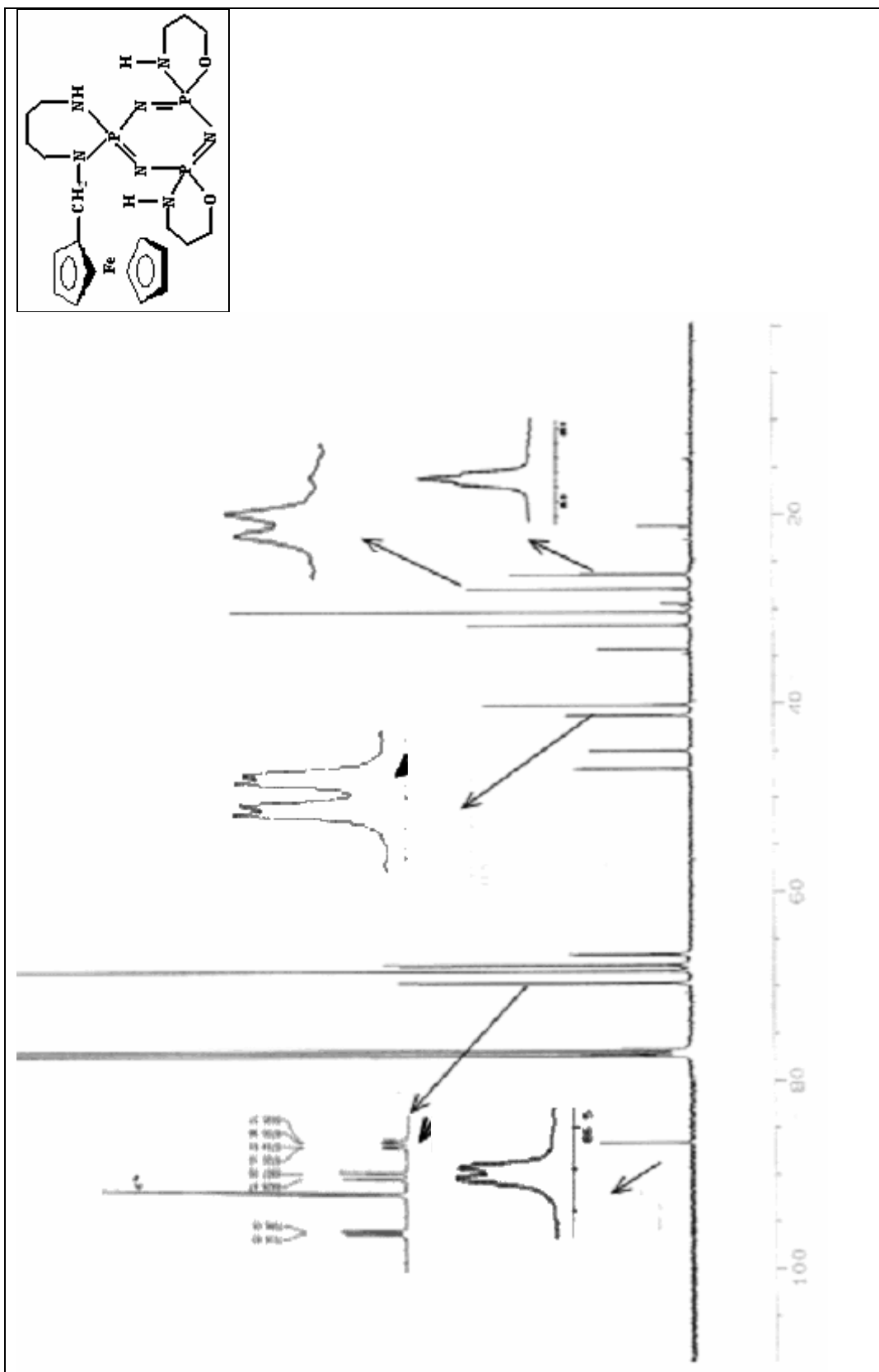
4.11 Bileşik 16'nın ^{13}C -NMR spektrumu



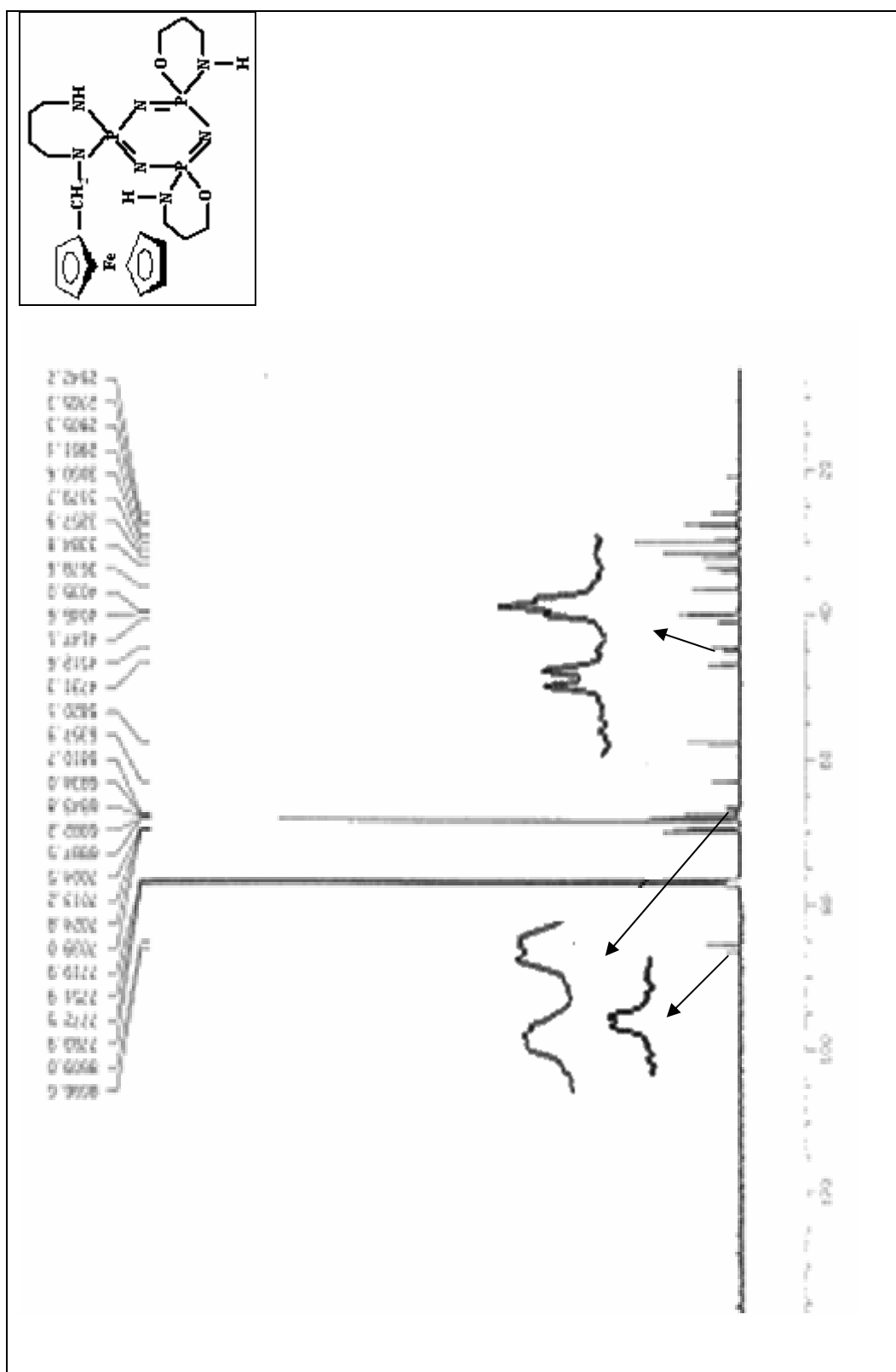
4.12 Bileşik 17'nin ^{13}C -NMR spektrumu



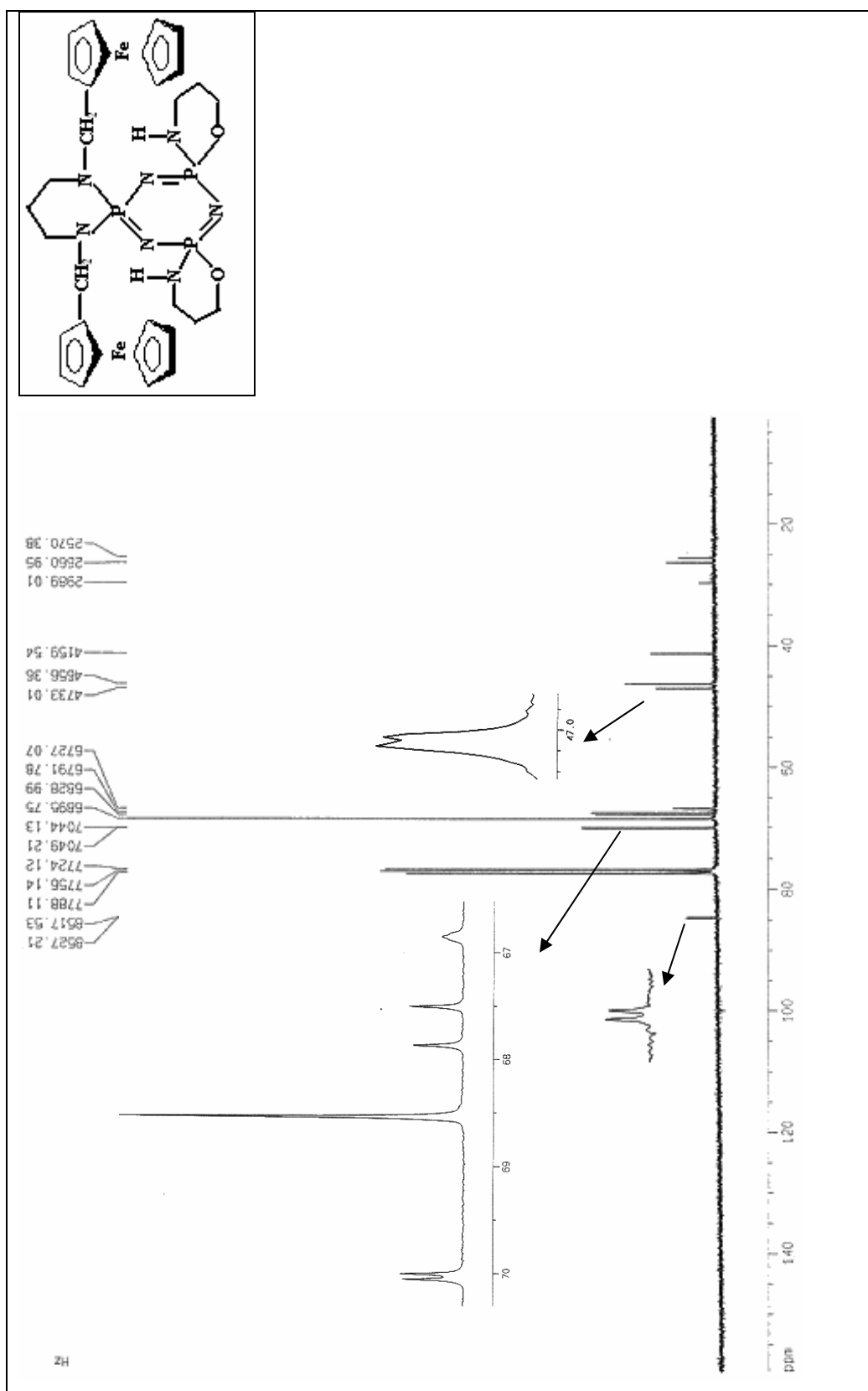
4.13 Bileşik 18'in ^{13}C -NMR spektrumu



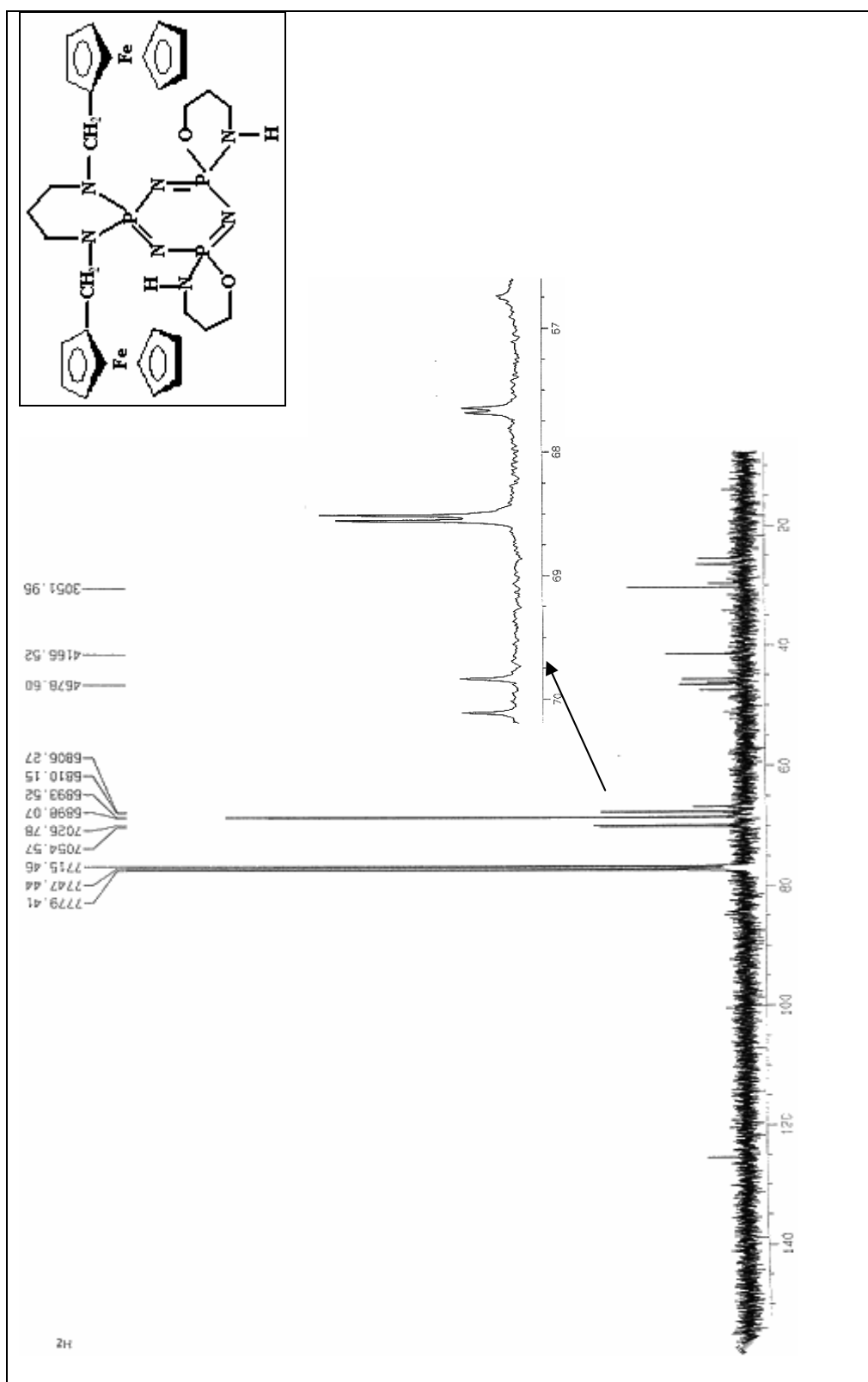
4.14 Bileşik 19'un ^{13}C -NMR spektrumu



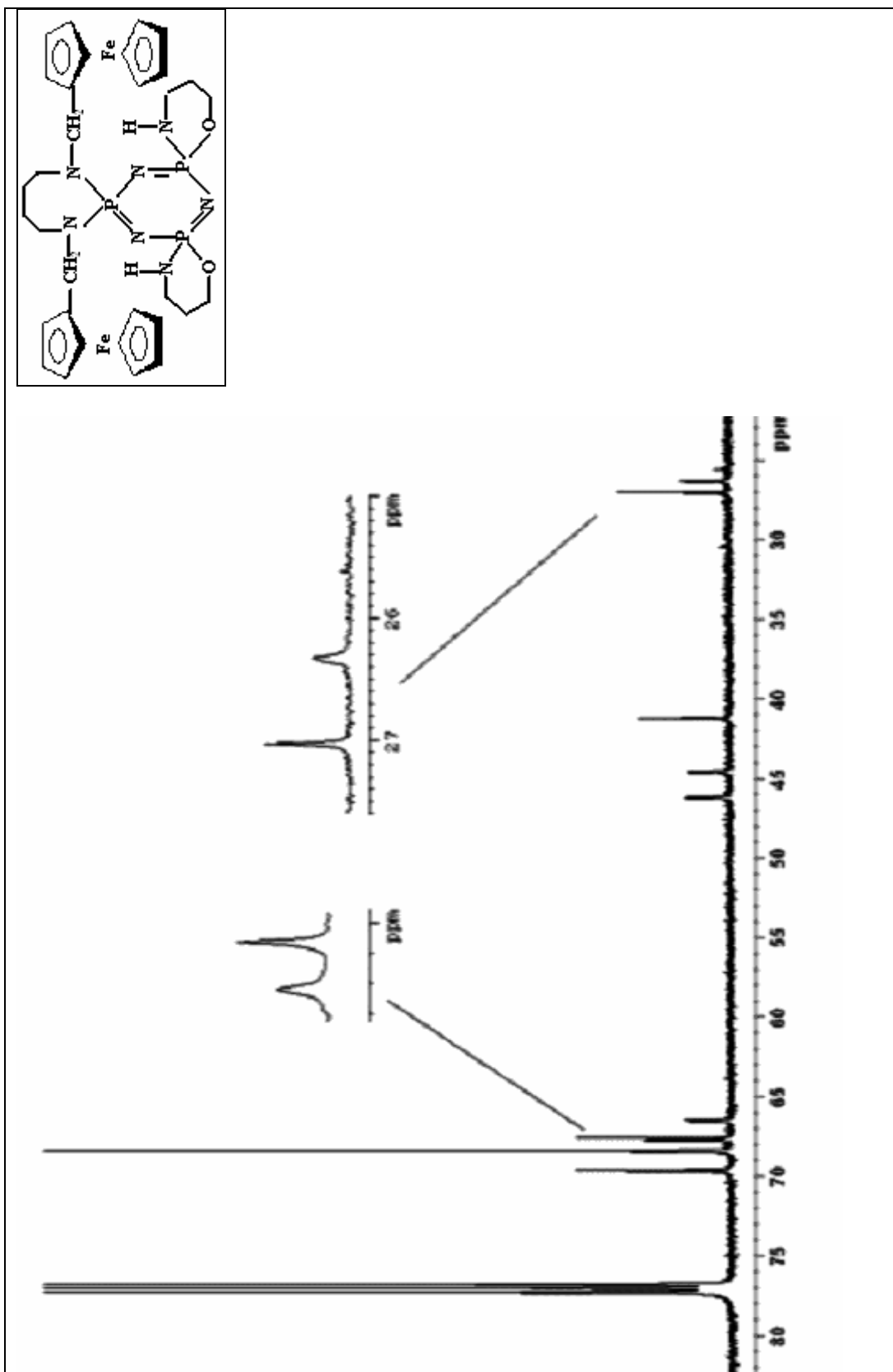
4.15 Bileşik 20'nin ^{13}C -NMR spektrumu



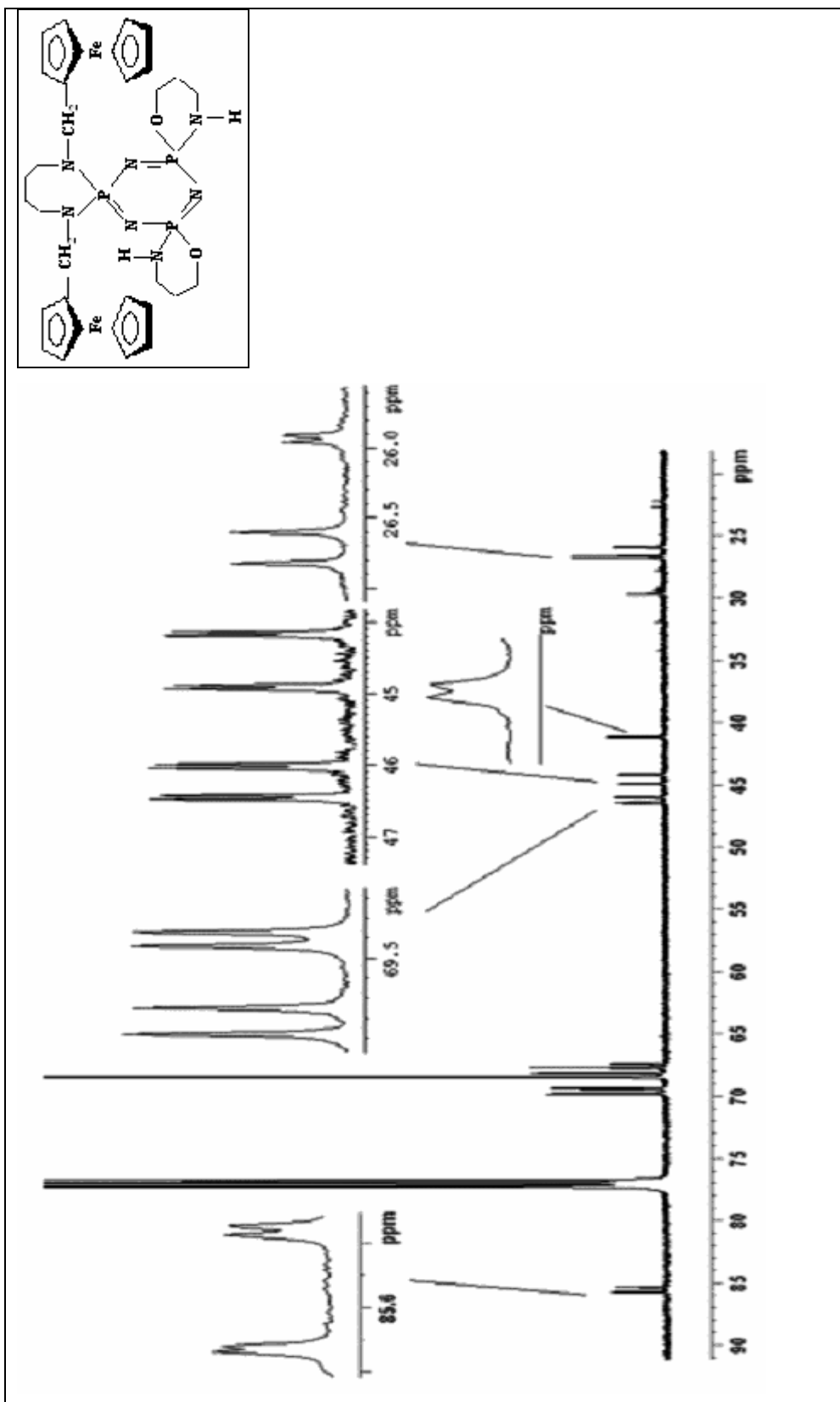
4.16 Bileşik 21'in ^{13}C -NMR spektrumu



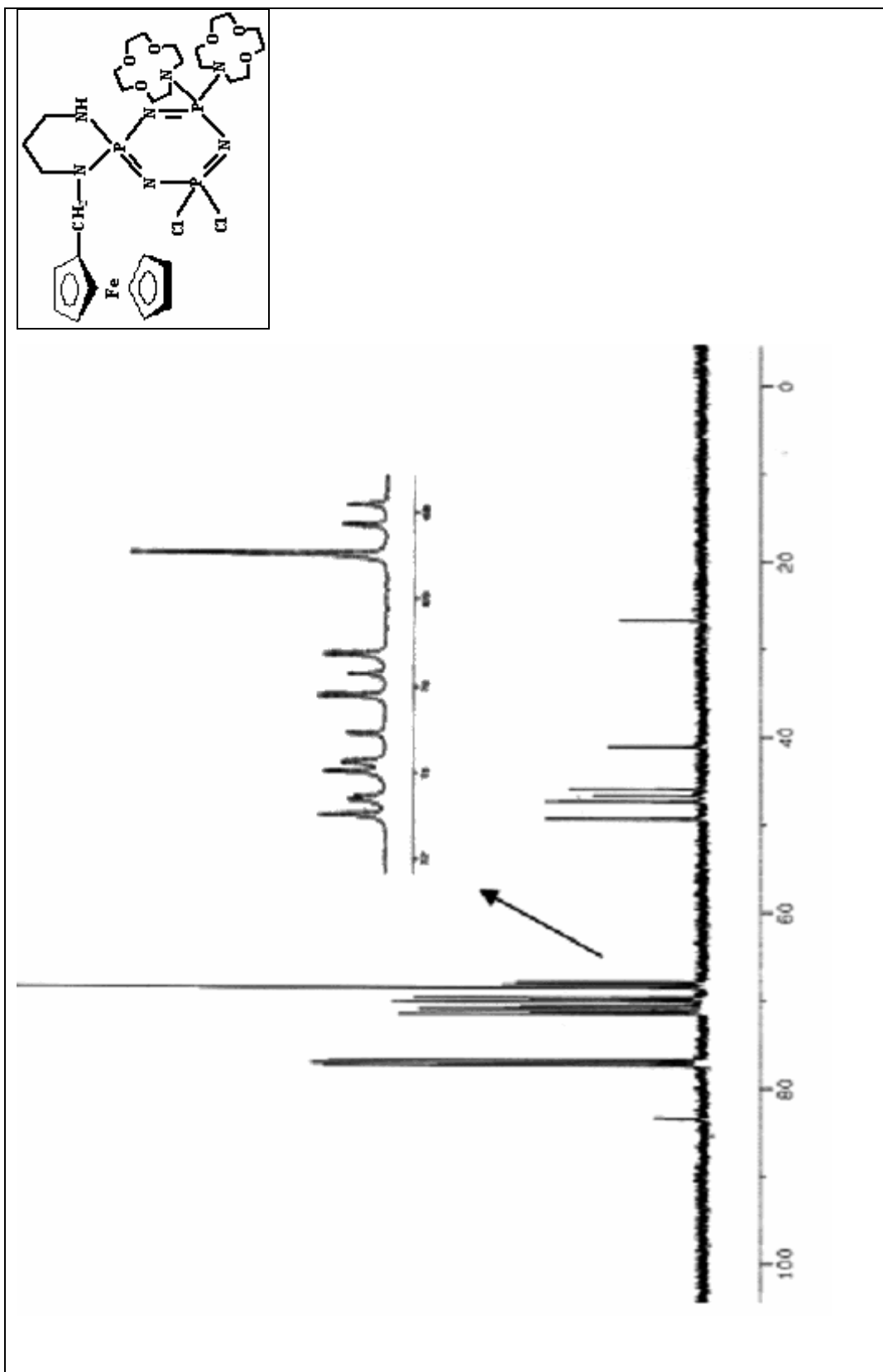
4.17 Bileşik 22'nin ^{13}C -NMR spektrumu



4.18 Bileşik 23'ün ^{13}C -NMR spektrumu

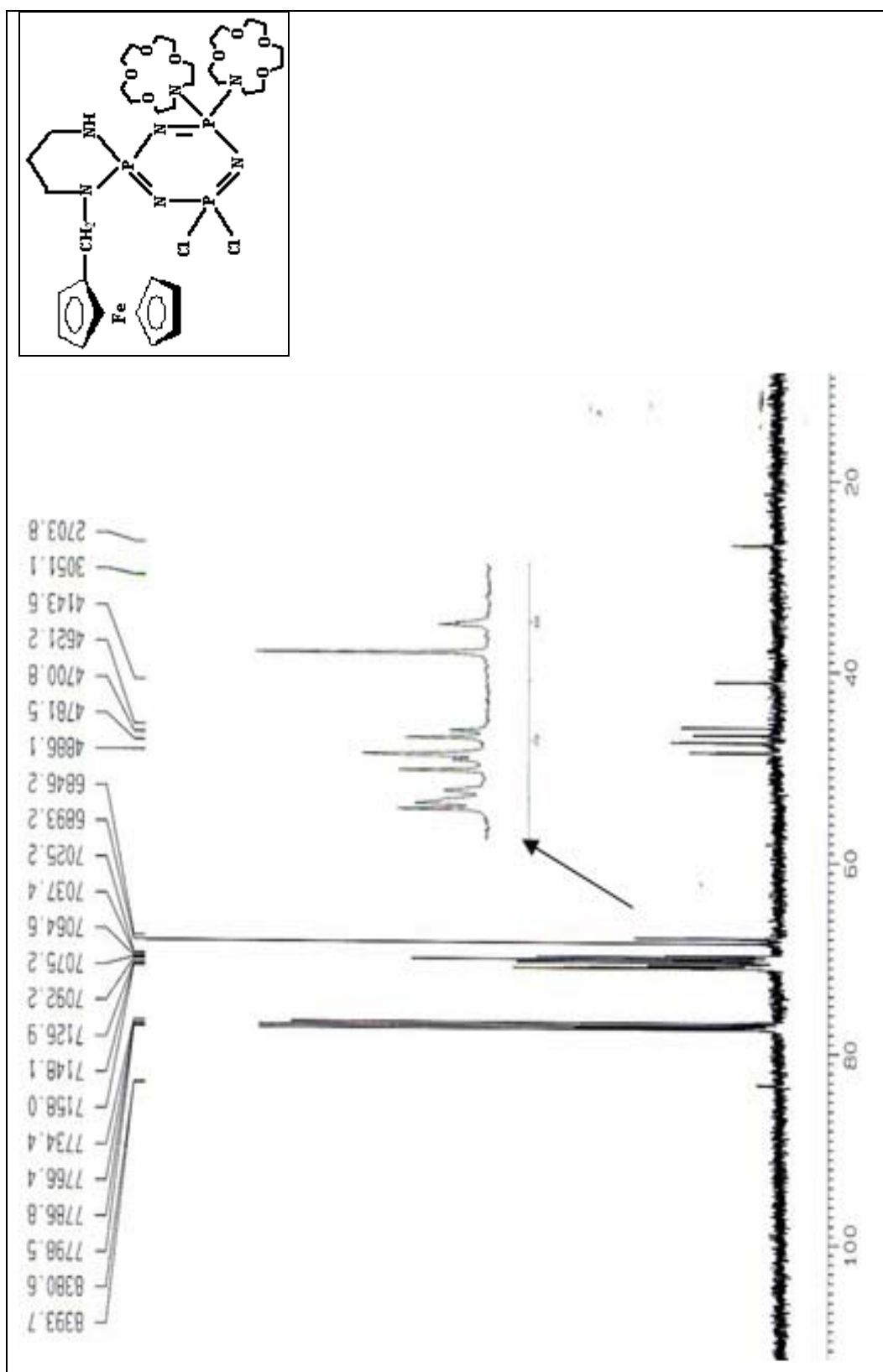


4.19 Bileşik 24'ün ^{13}C -NMR spektrumu

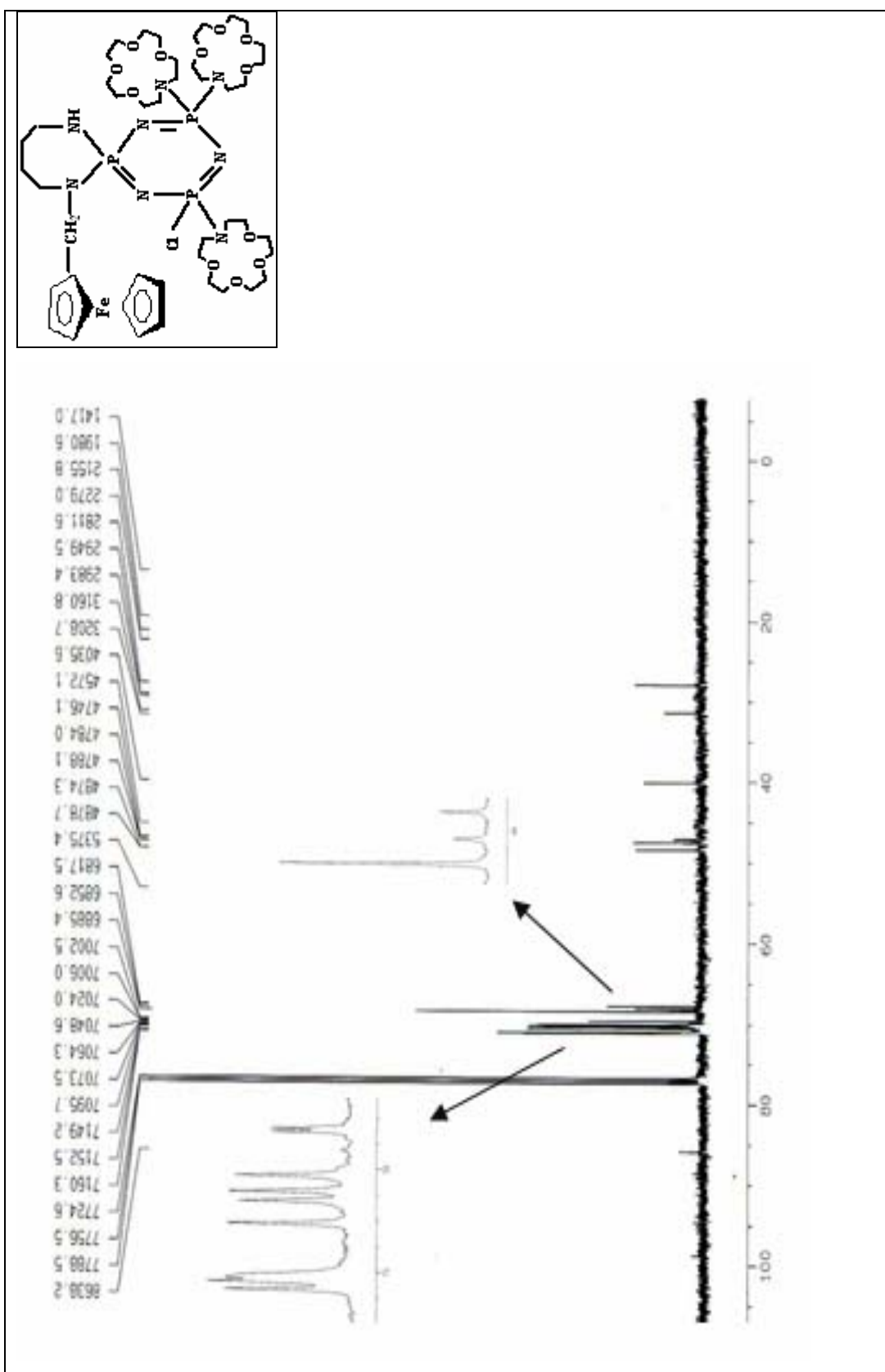


The chemical structure shows a ferrocene complex. The ferrocene core consists of two cyclopentadienyl rings sandwiching an iron (Fe) atom. The top ring is substituted with a $-\text{CH}_2-$ group, which is part of a chain leading to a phosphorus atom. This phosphorus atom is part of a six-membered 1,3,2,4,5-tetraphosphazene ring. The other phosphorus atoms in the ring are substituted with various groups, including a chlorine atom and a 1,3,5-trimethoxyphenyl group. The ^{31}P NMR spectrum shows several peaks, with arrows indicating specific regions of interest.

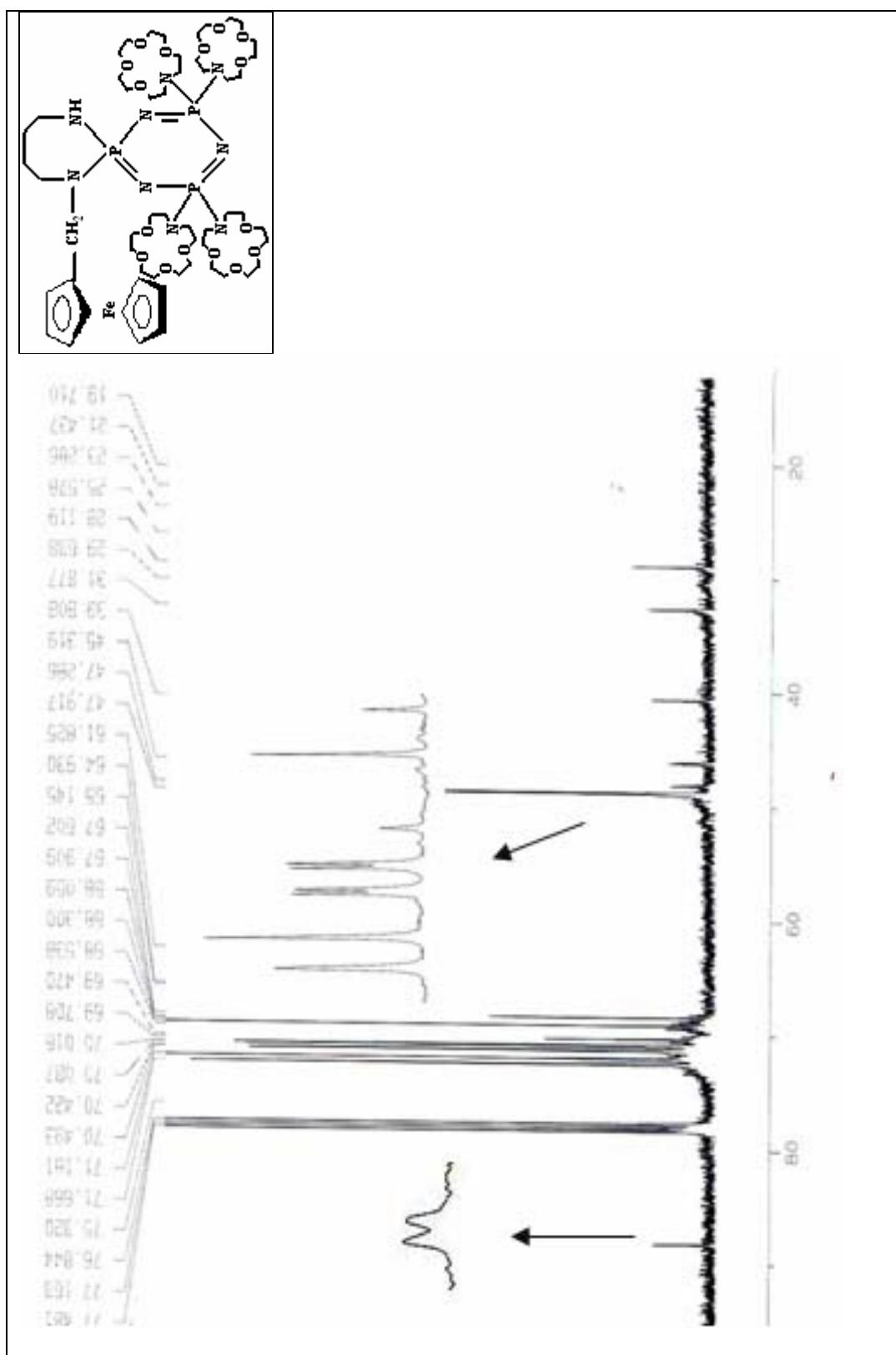
4.21 Bileşik 26'nın ^{13}C -NMR spektrumu



4.22 Bileşik 27'nin ^{13}C -NMR spektrumu

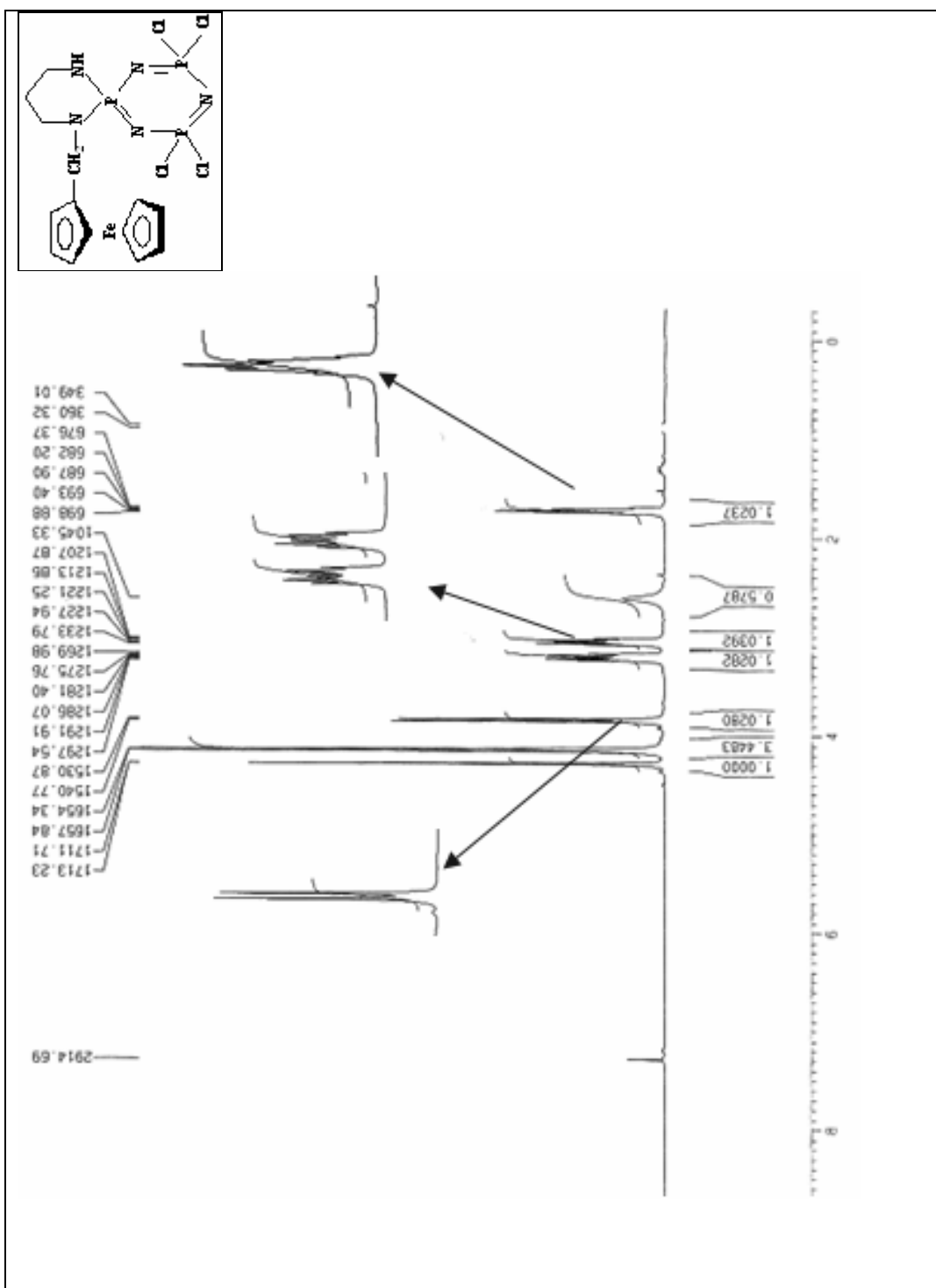


4.23 Bileşik 28'in ^{13}C -NMR spektrumu

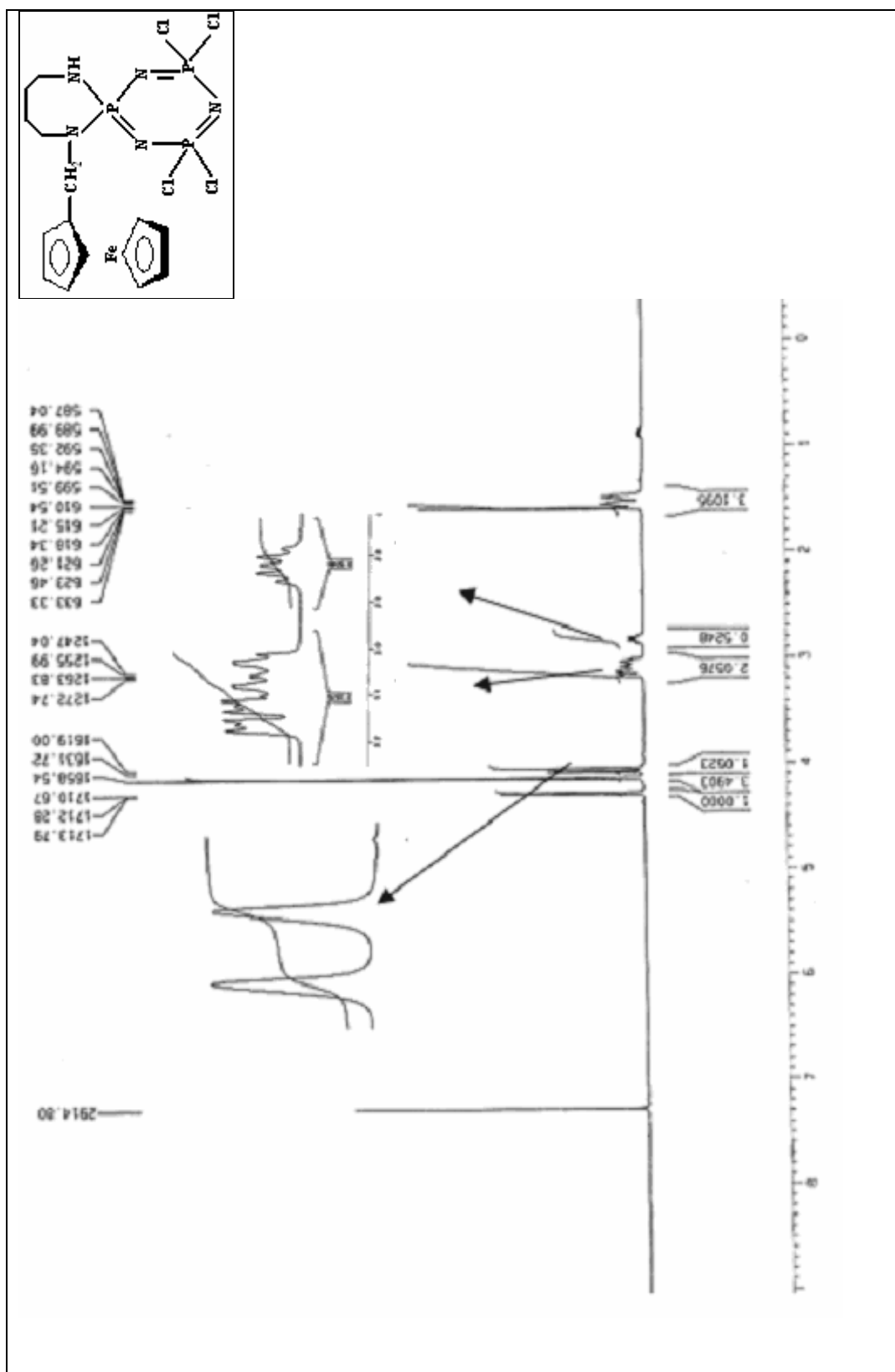


EK 5 ^1H -NMR SPEKTRUMLARI

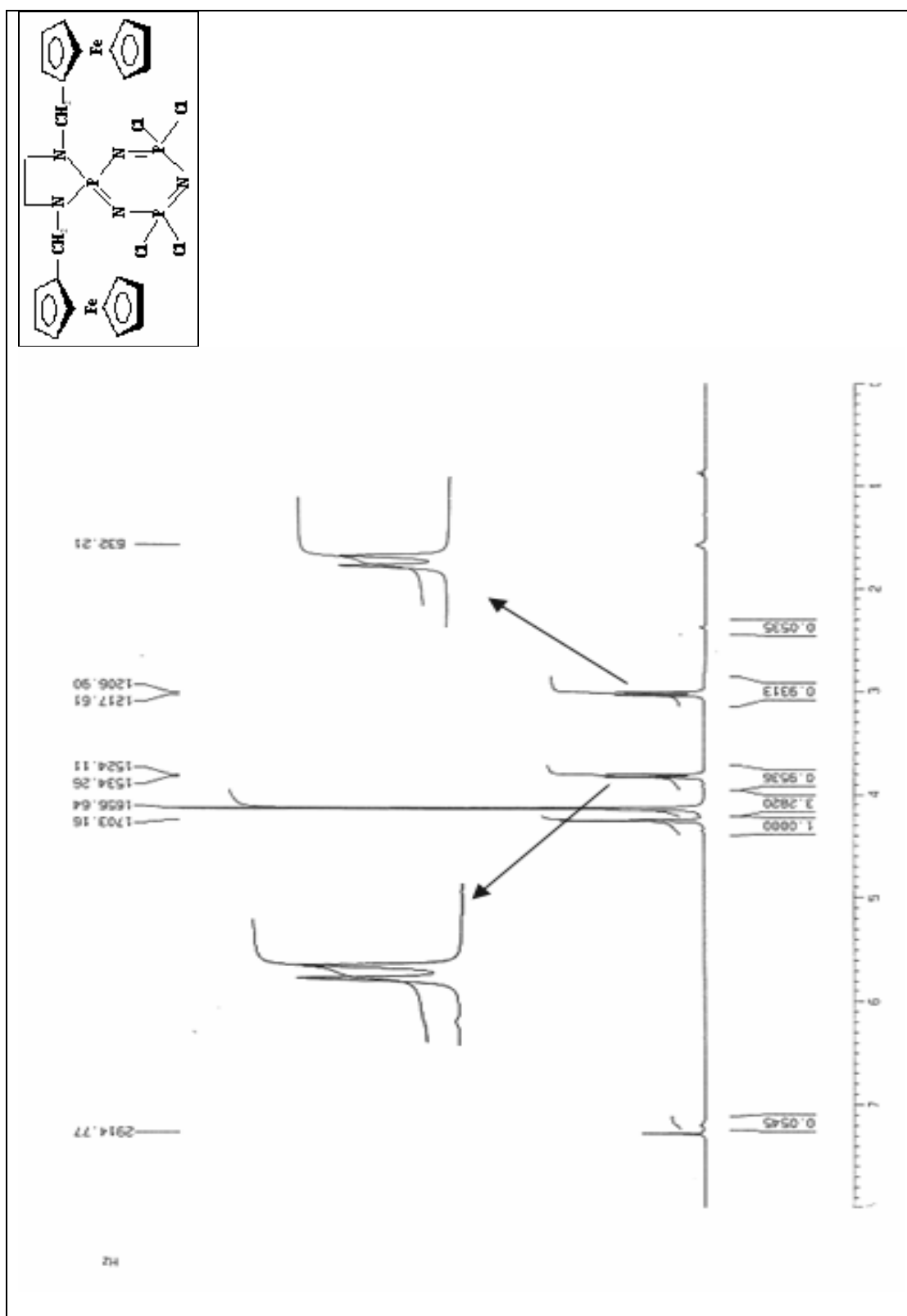
5.1 Bileşik 6'nın ^1H -NMR spektrumu



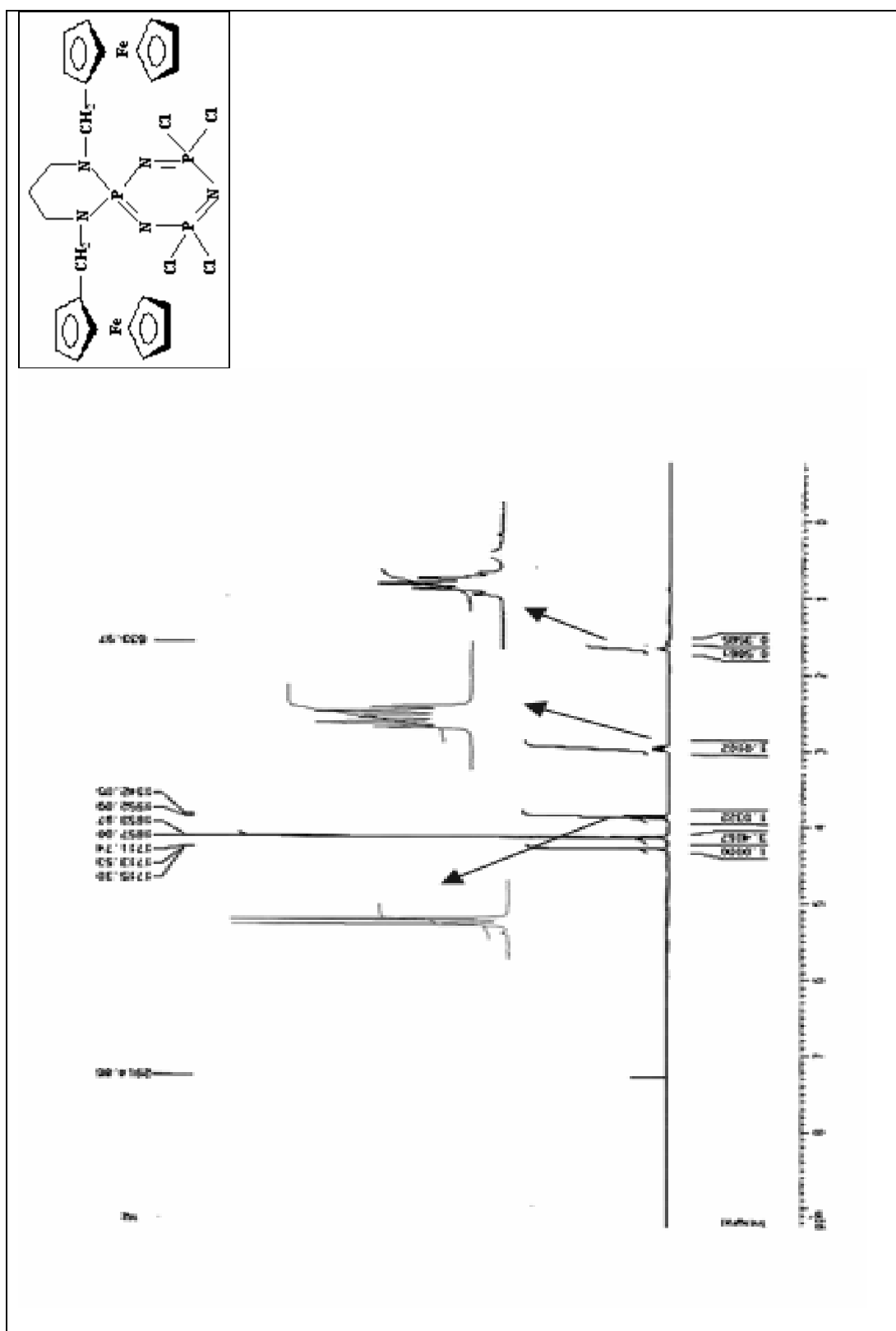
5.2 Bileşik 7'nin ¹H-NMR spektrumu



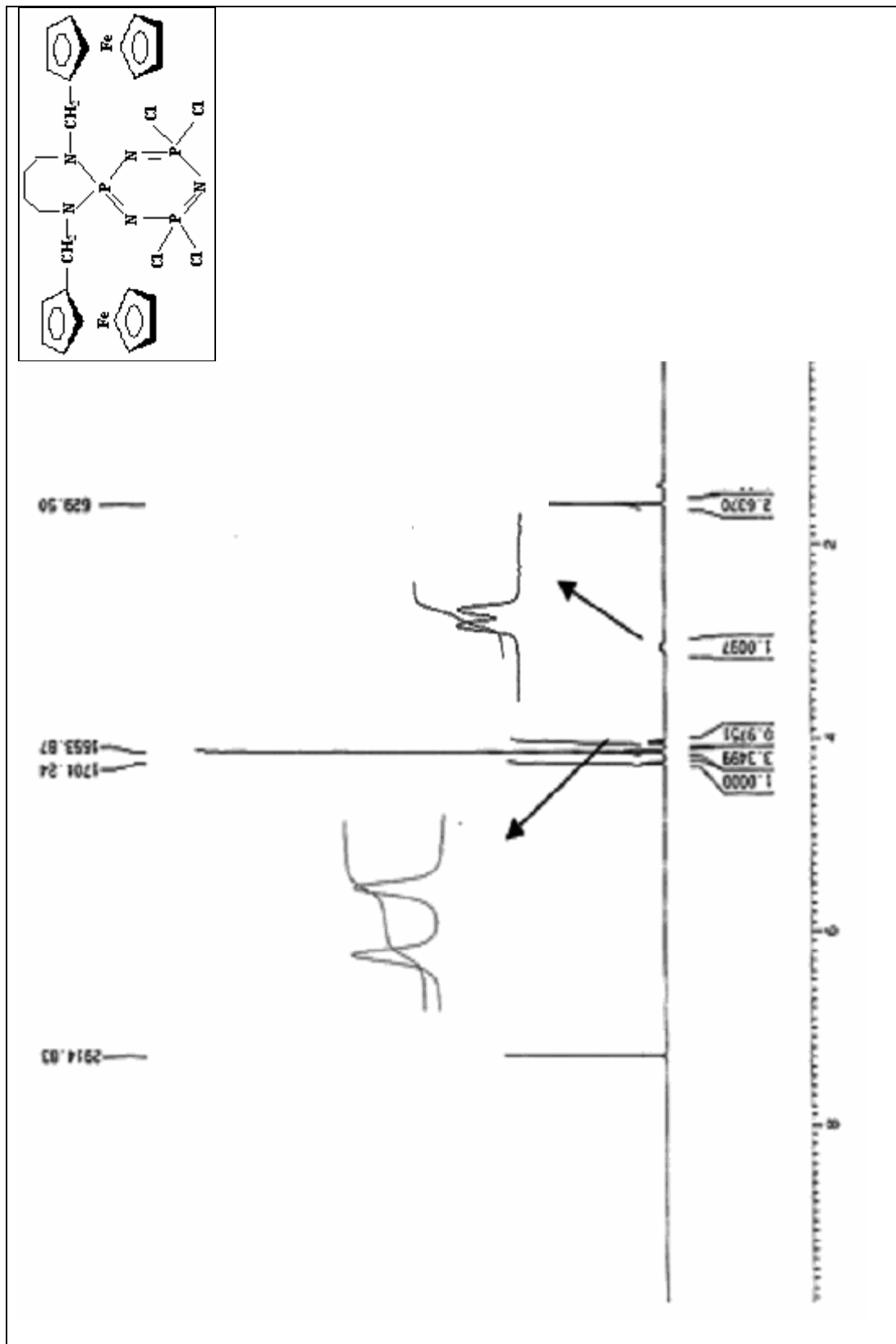
5.3 Bileşik 8'in ^1H -NMR spektrumu



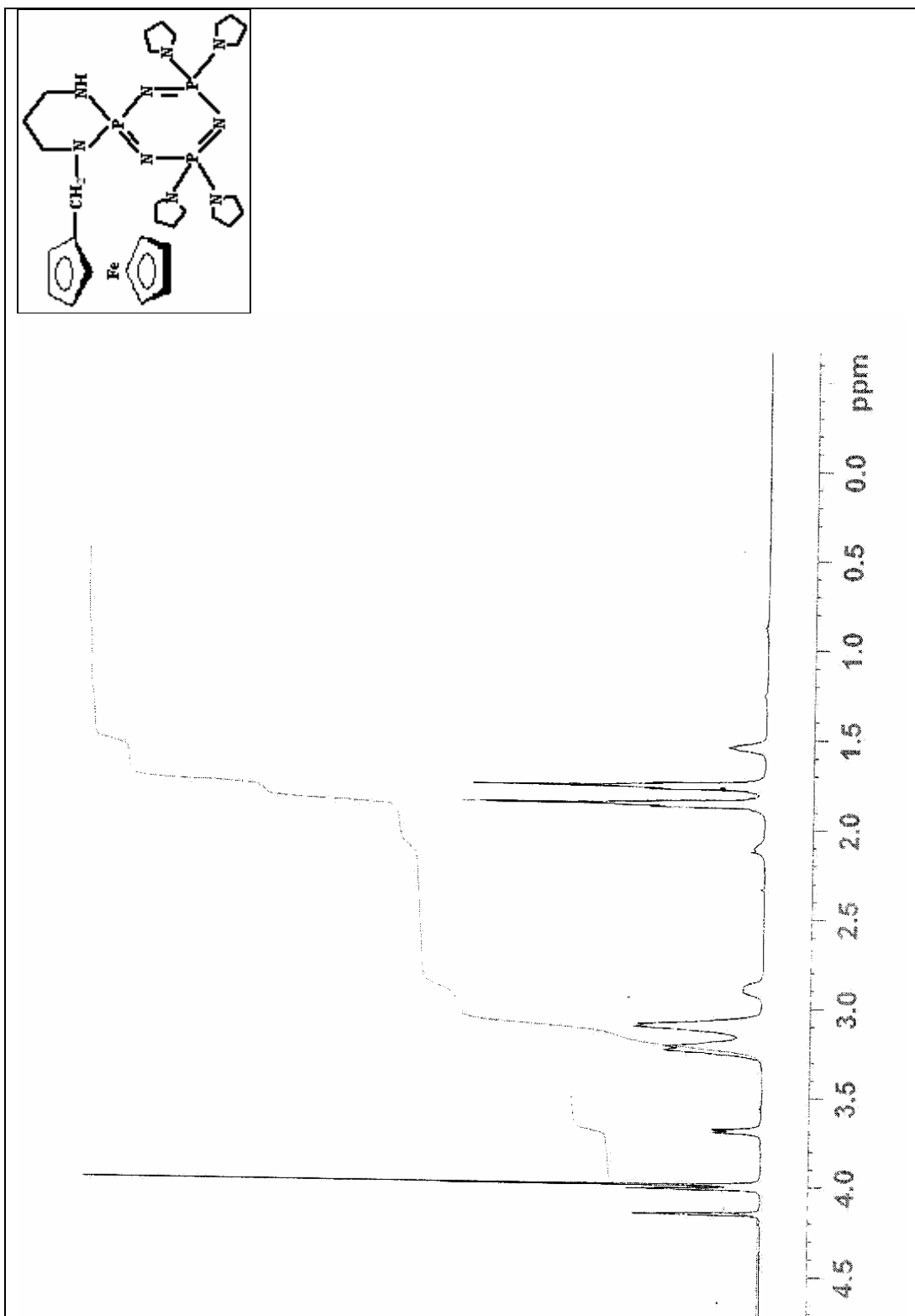
5.4 Bileşik 9'un ^1H -NMR spektrumu



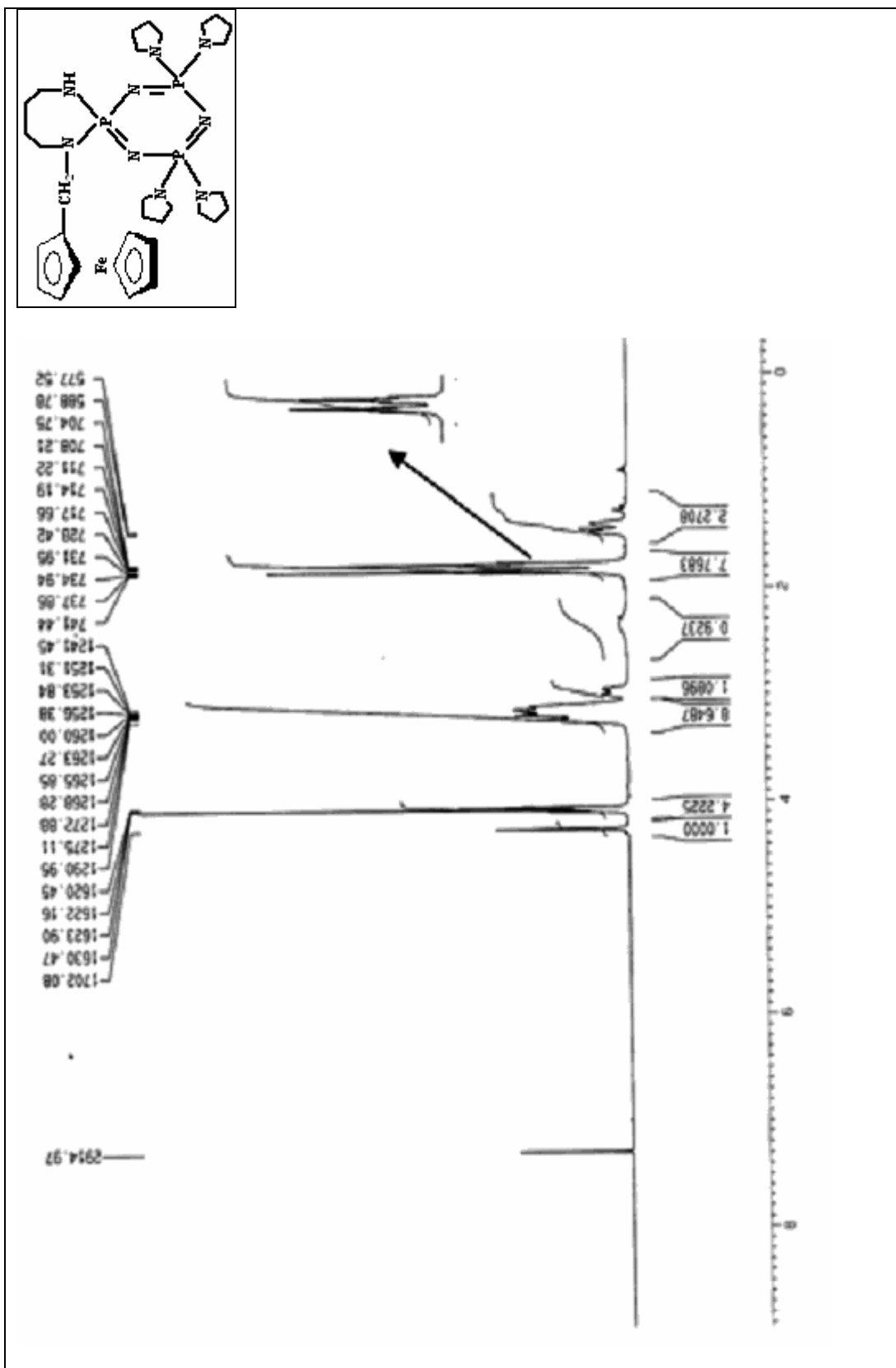
5.5 Bileşik 10'un ^1H -NMR spektrumu



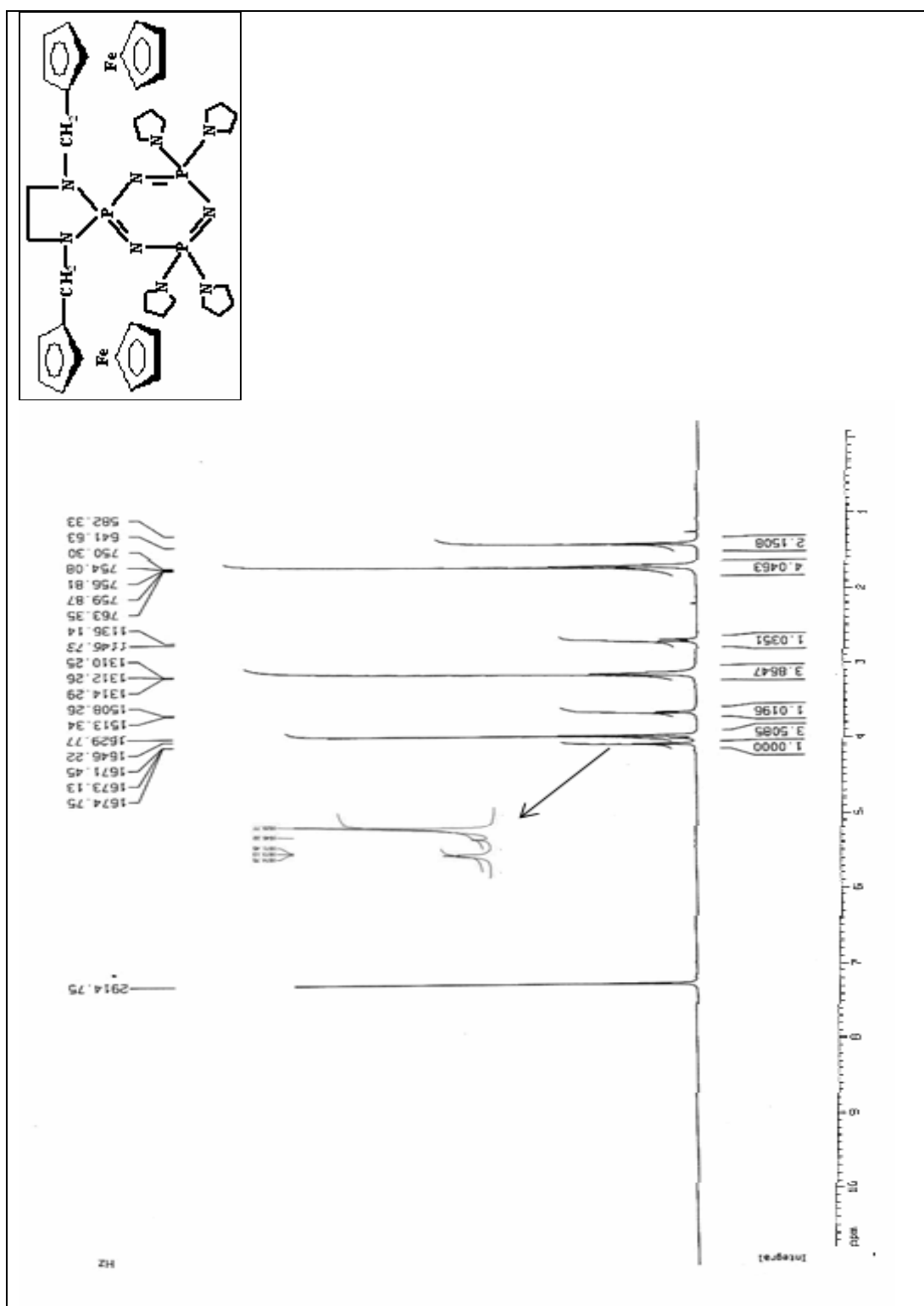
5.6 Bileşik 11'in ^1H -NMR spektrumu



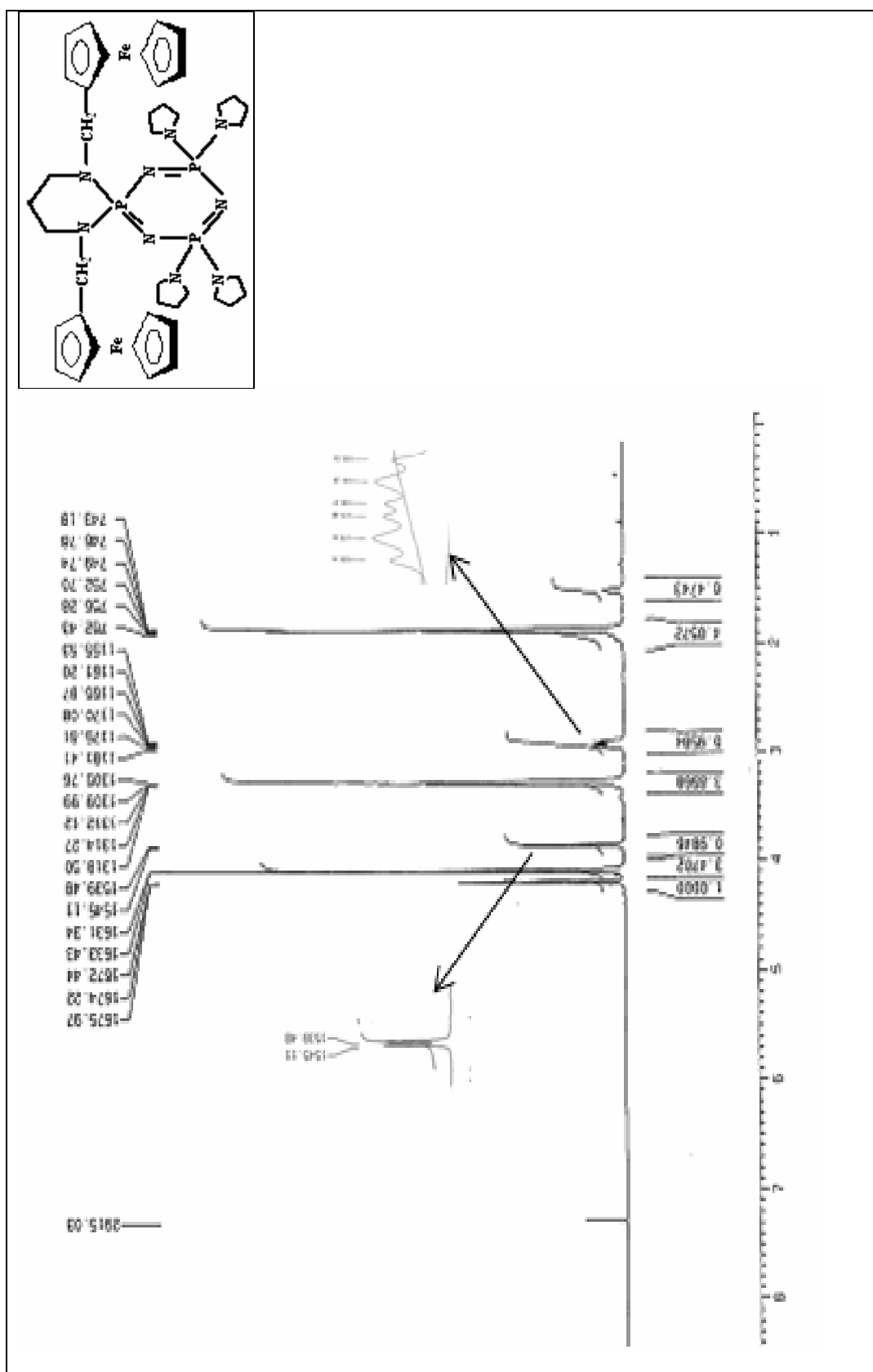
5.7 Bileşik 12'nin ^1H -NMR spektrumu



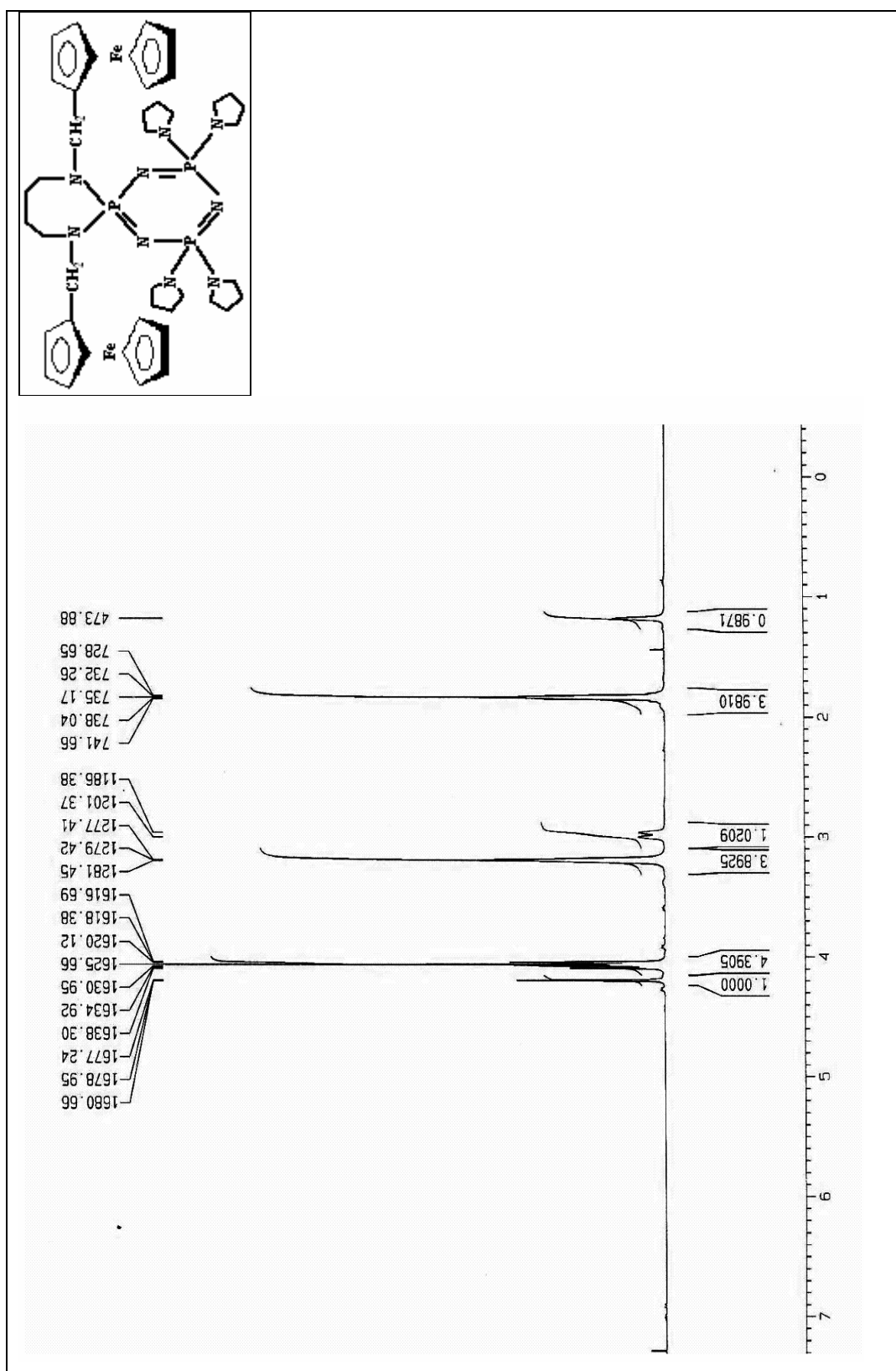
5.8 Bileşik 13'ün ^1H -NMR spektrumu



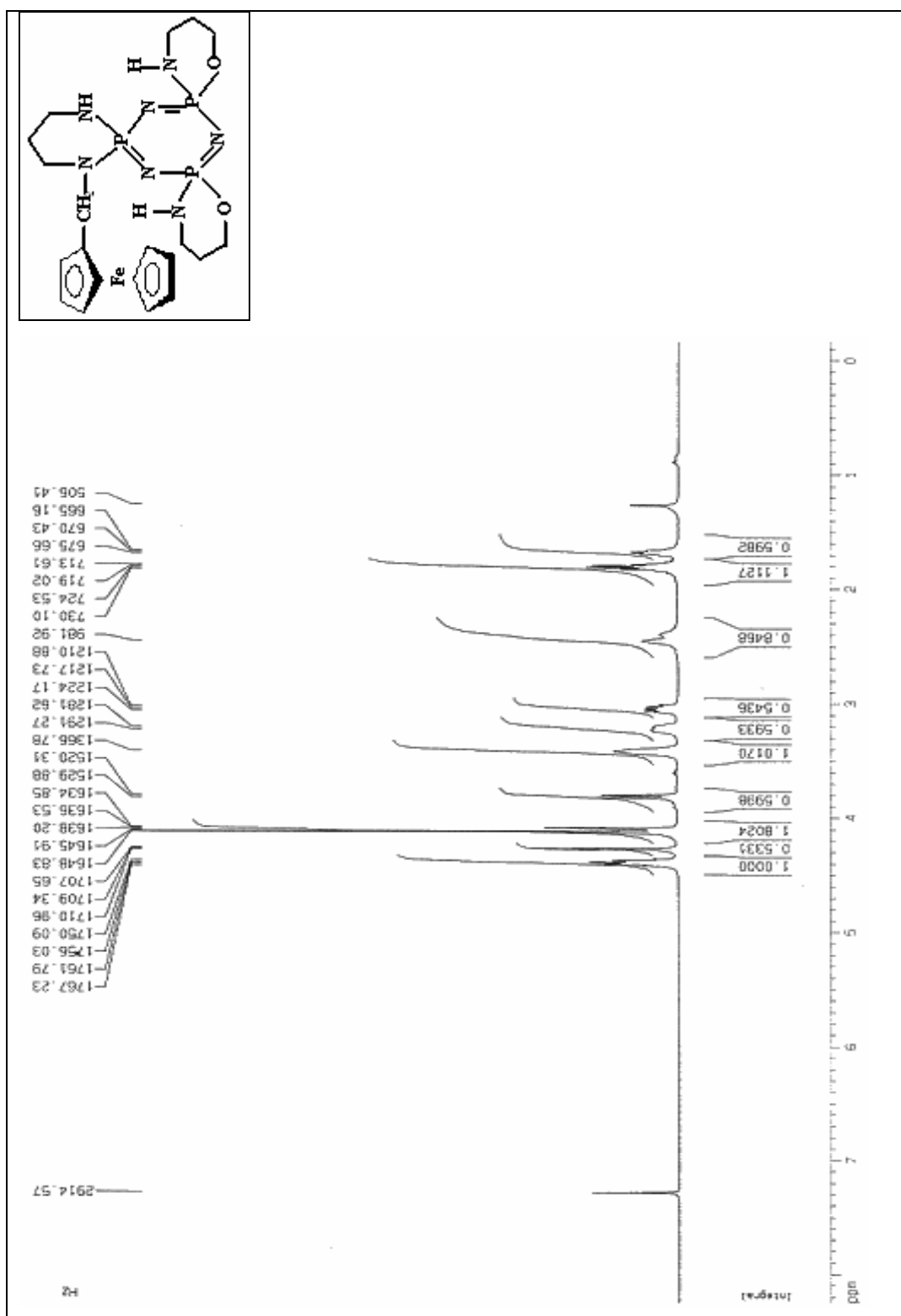
5.9 Bileşik 14'ün ¹H-NMR spektrumu



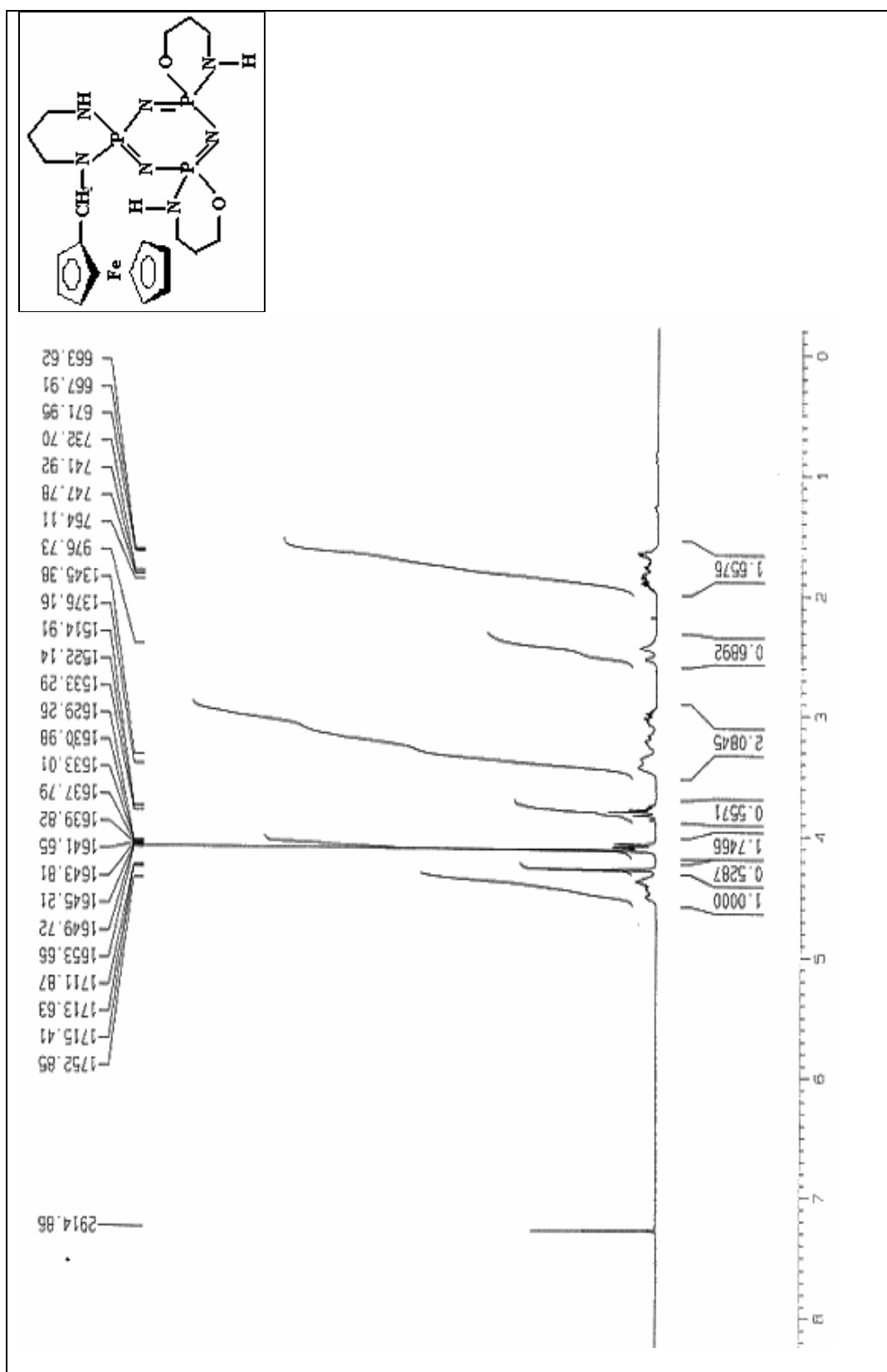
5.10 Bileşik 15'in ^1H -NMR spektrumu



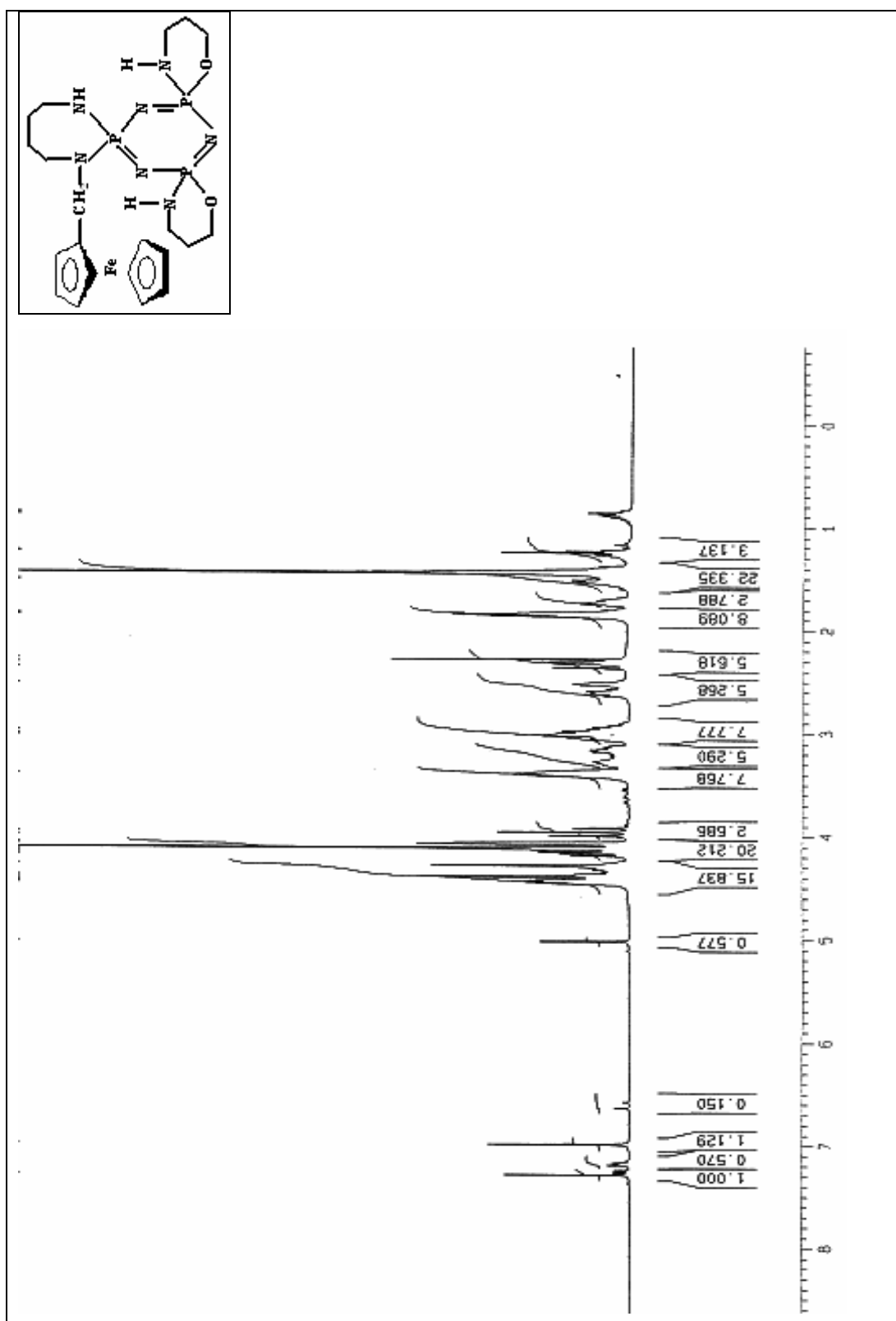
5.11 Bileşik 16'nın ¹H-NMR spektrumu



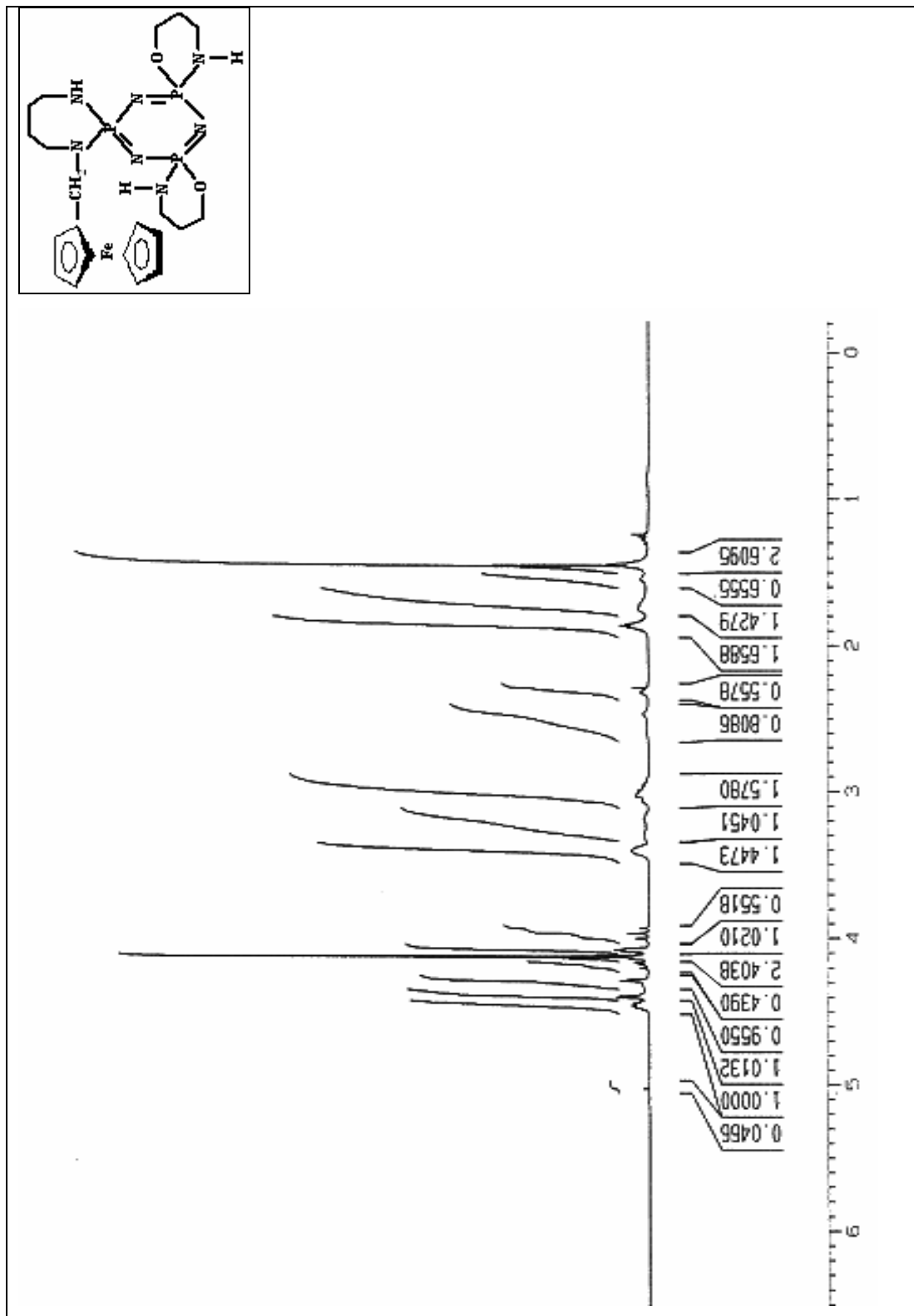
5.12 Bileşik 17'nin ^1H -NMR spektrumu



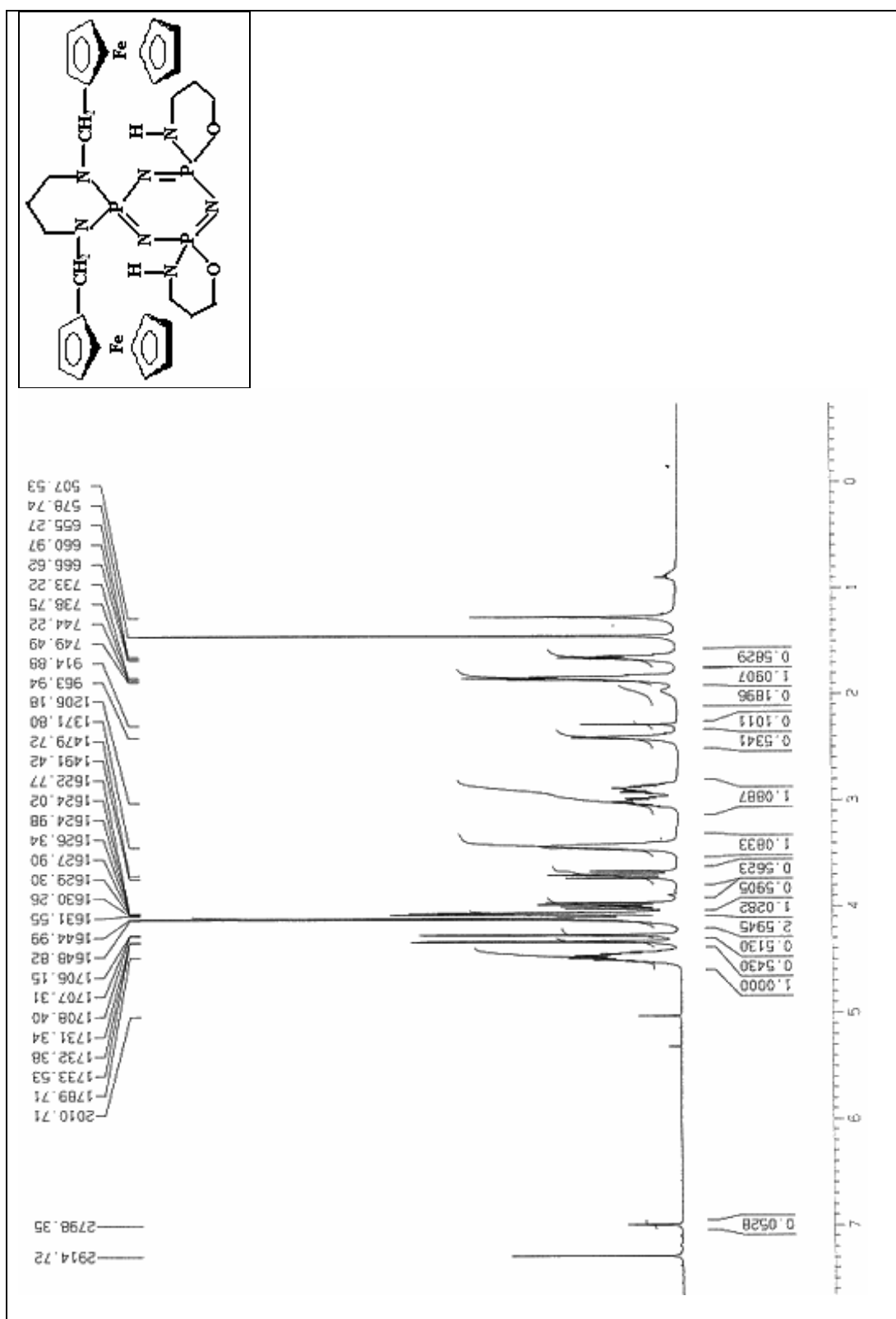
5.13 Bileşik 18'in ^1H -NMR spektrumu



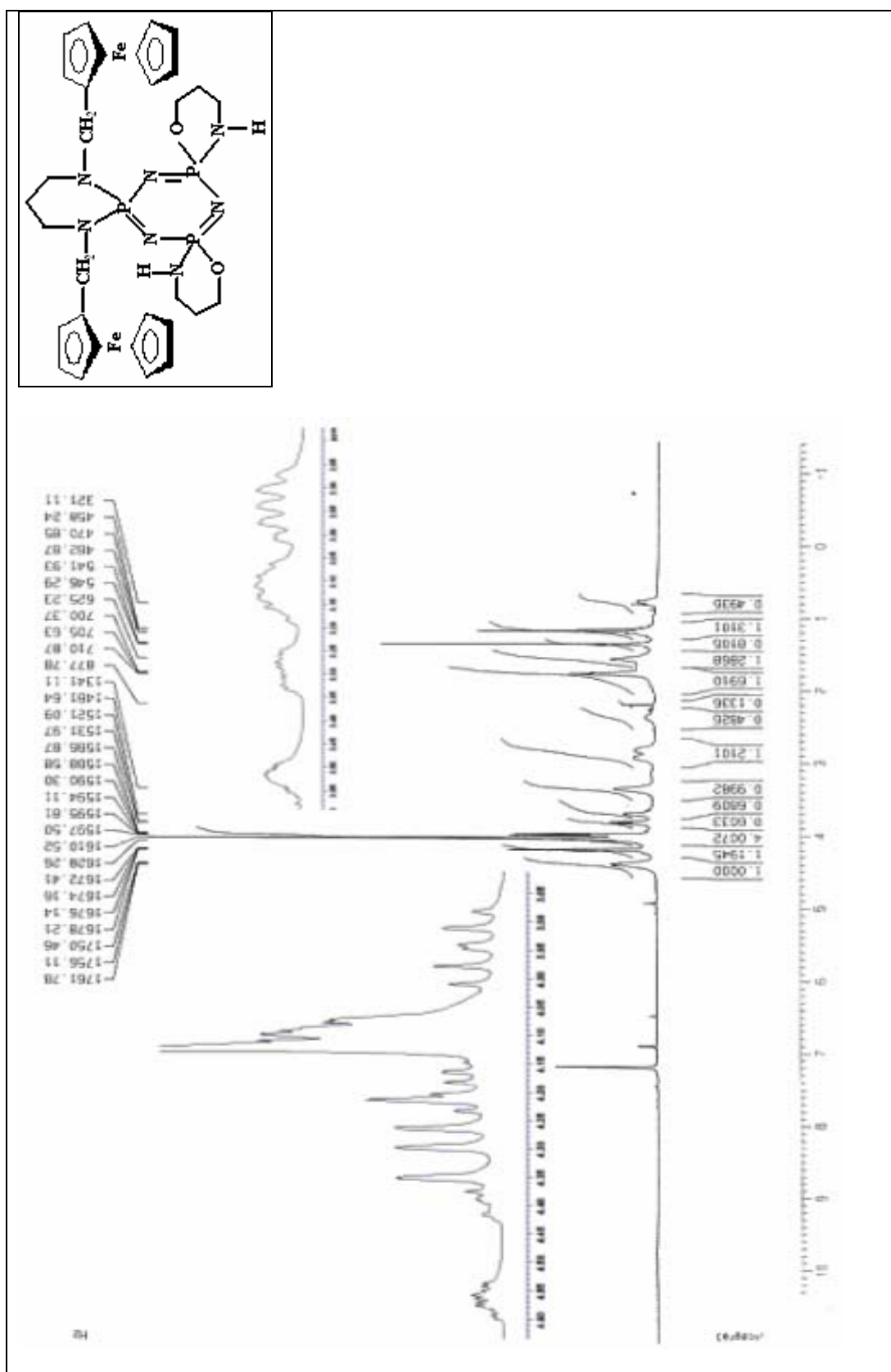
5.14 Bileşik 19'un ^1H -NMR spektrumu



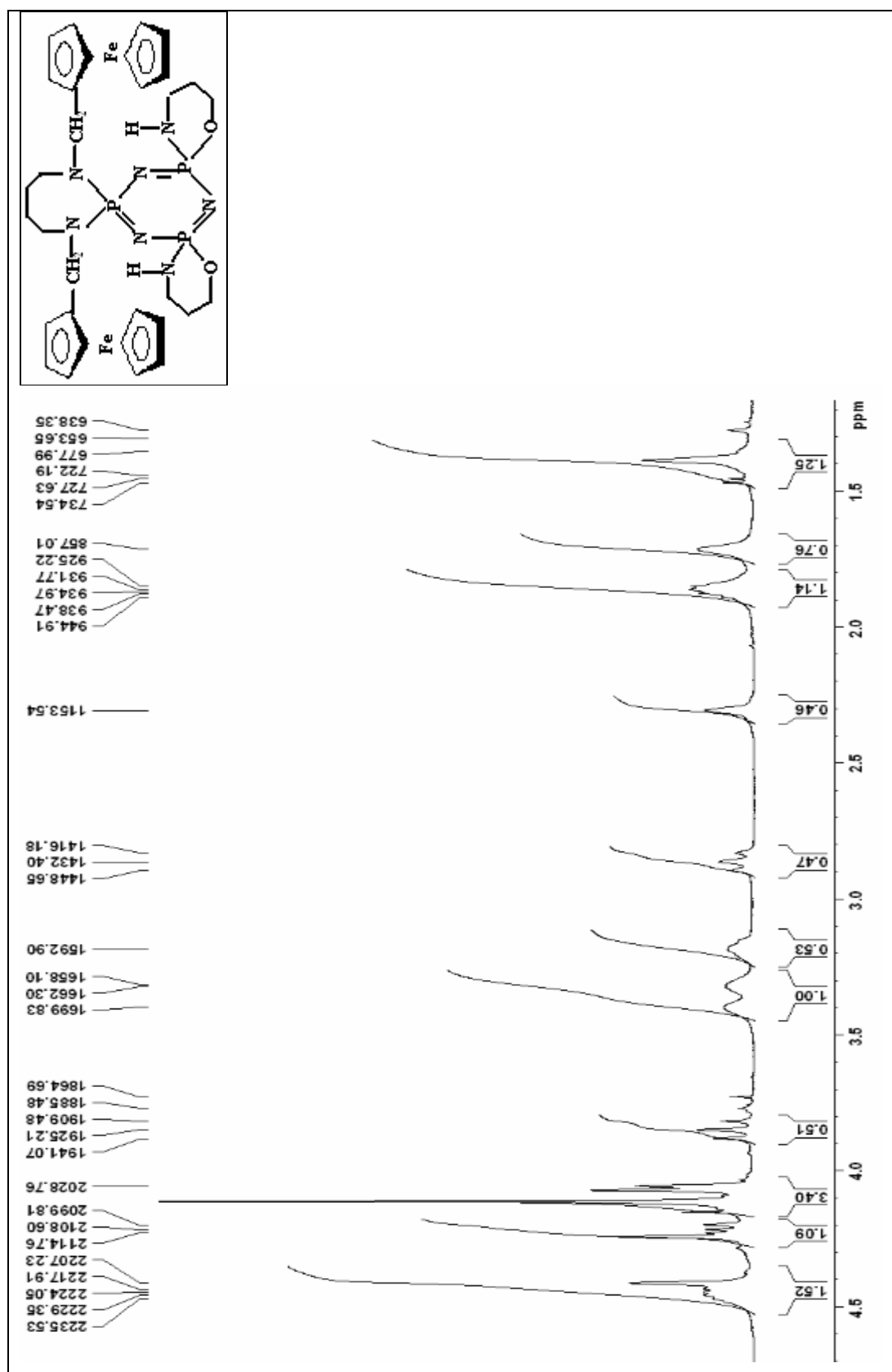
5.15 Bileşik 20'nin ^1H -NMR spektrumu



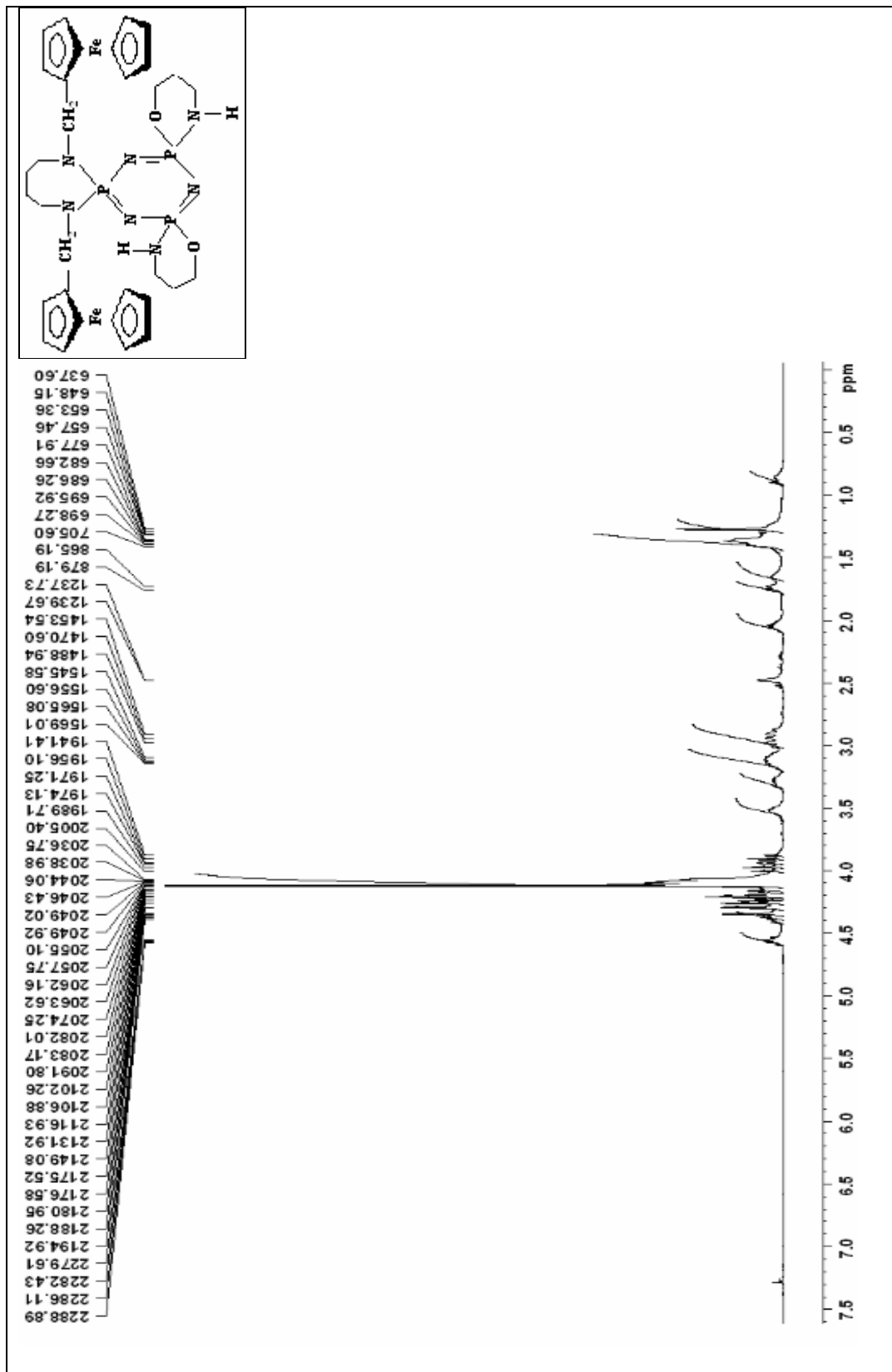
5.16 Bileşik 21'in ^1H -NMR spektrumu



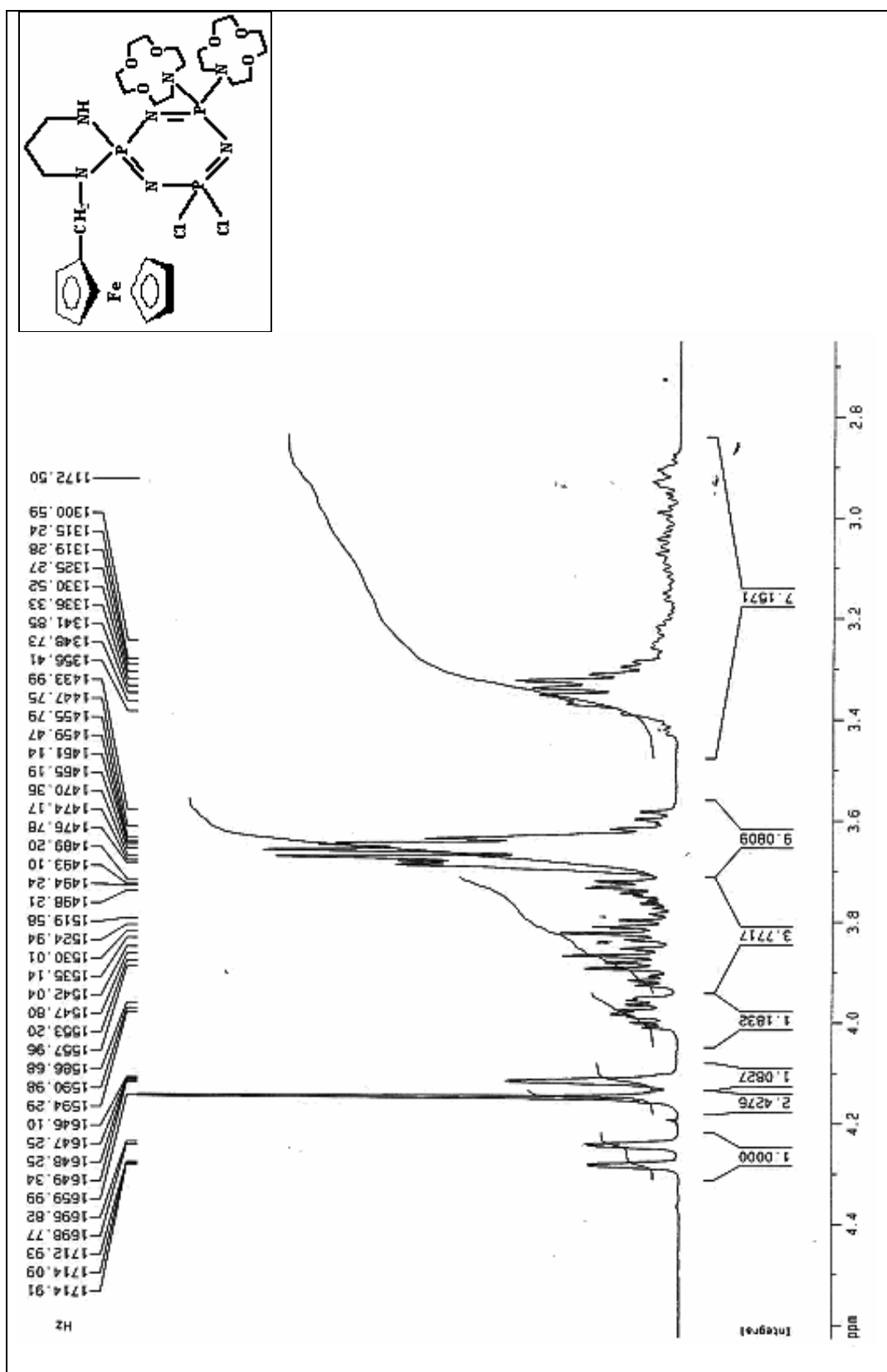
5.17 Bileşik 22'nin ^1H -NMR spektrumu



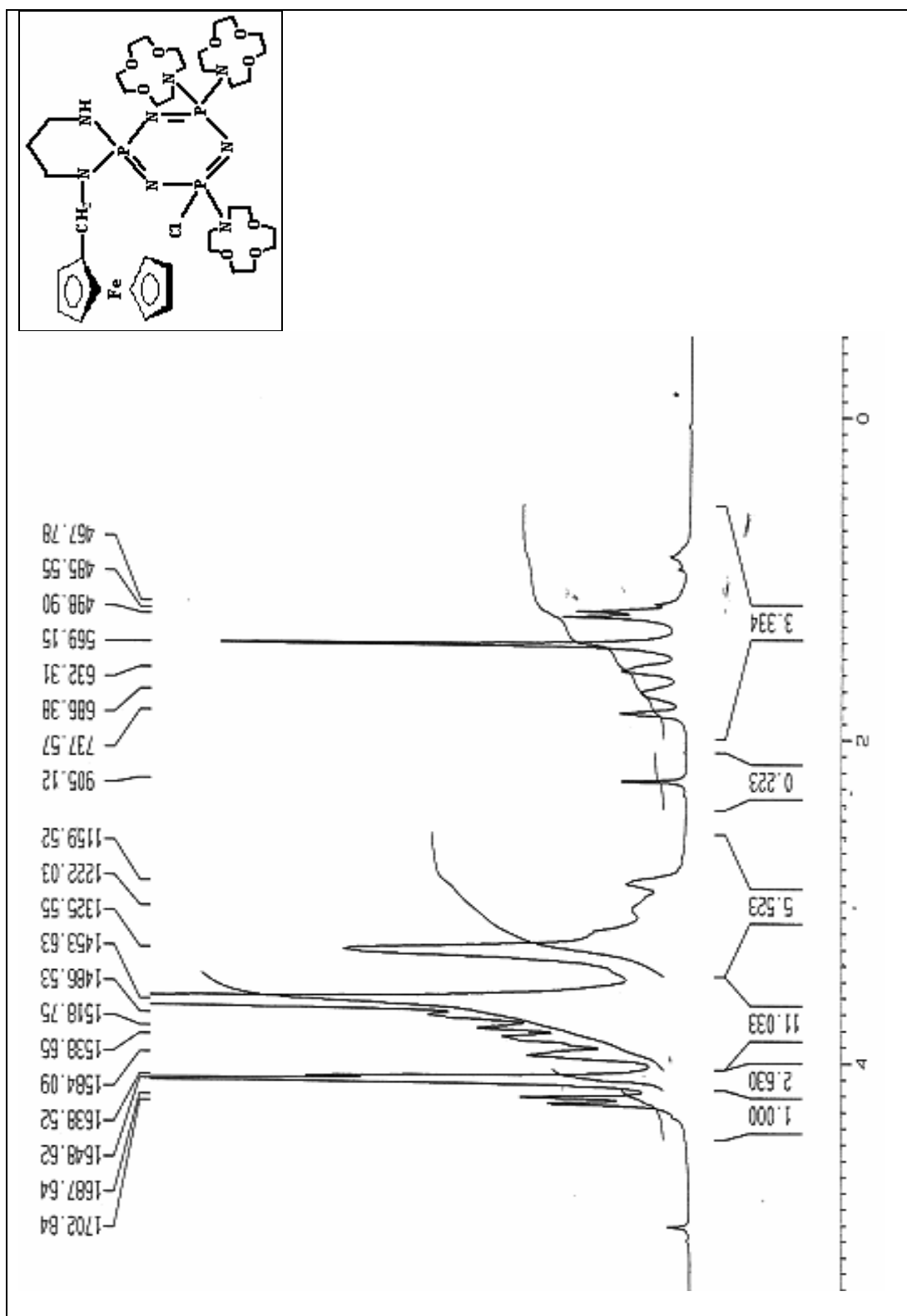
5.18 Bileşik 23'ün ^1H -NMR spektrumu



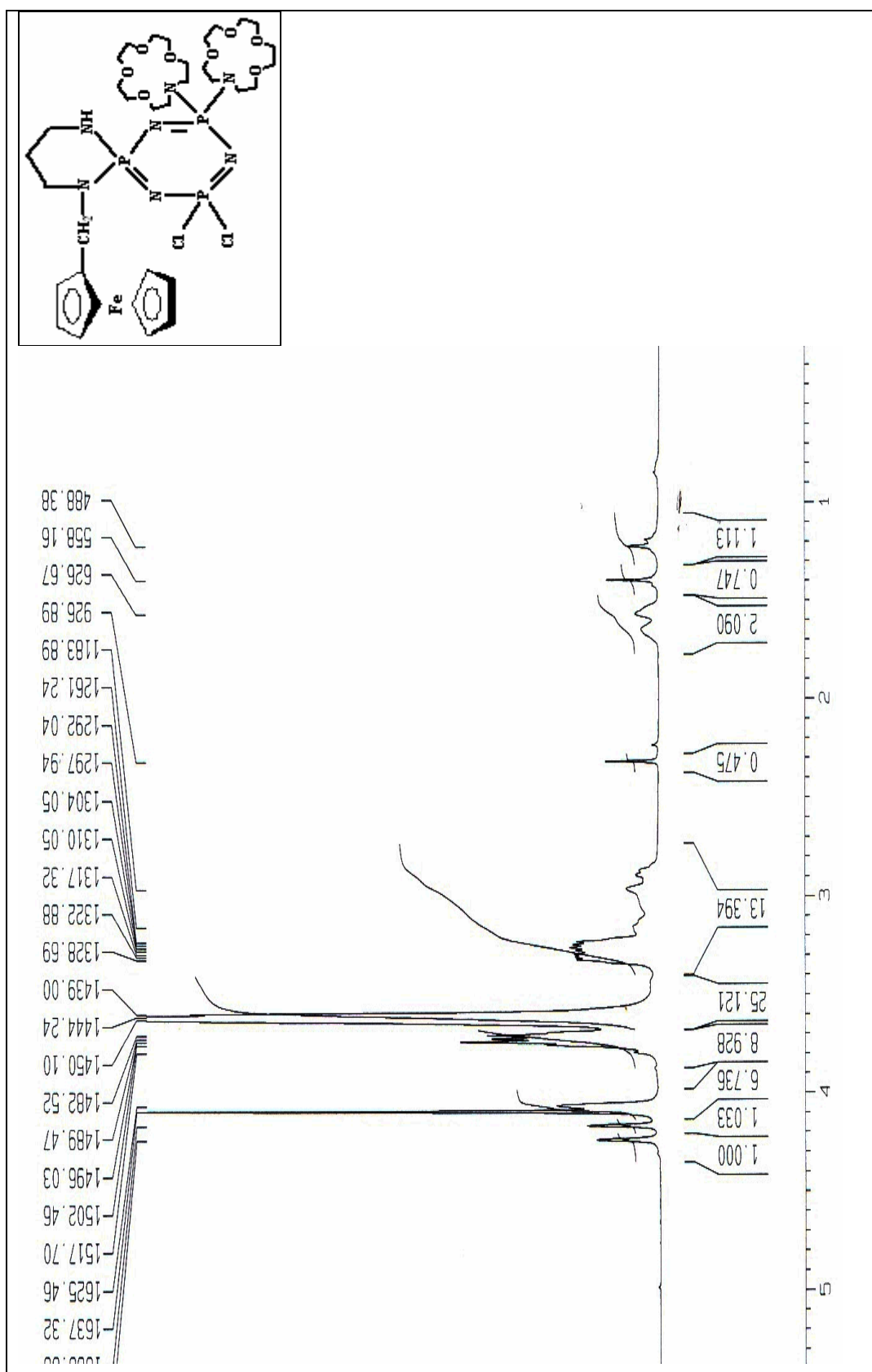
5.19 Bileşik 24'ün ^1H -NMR spektrumu



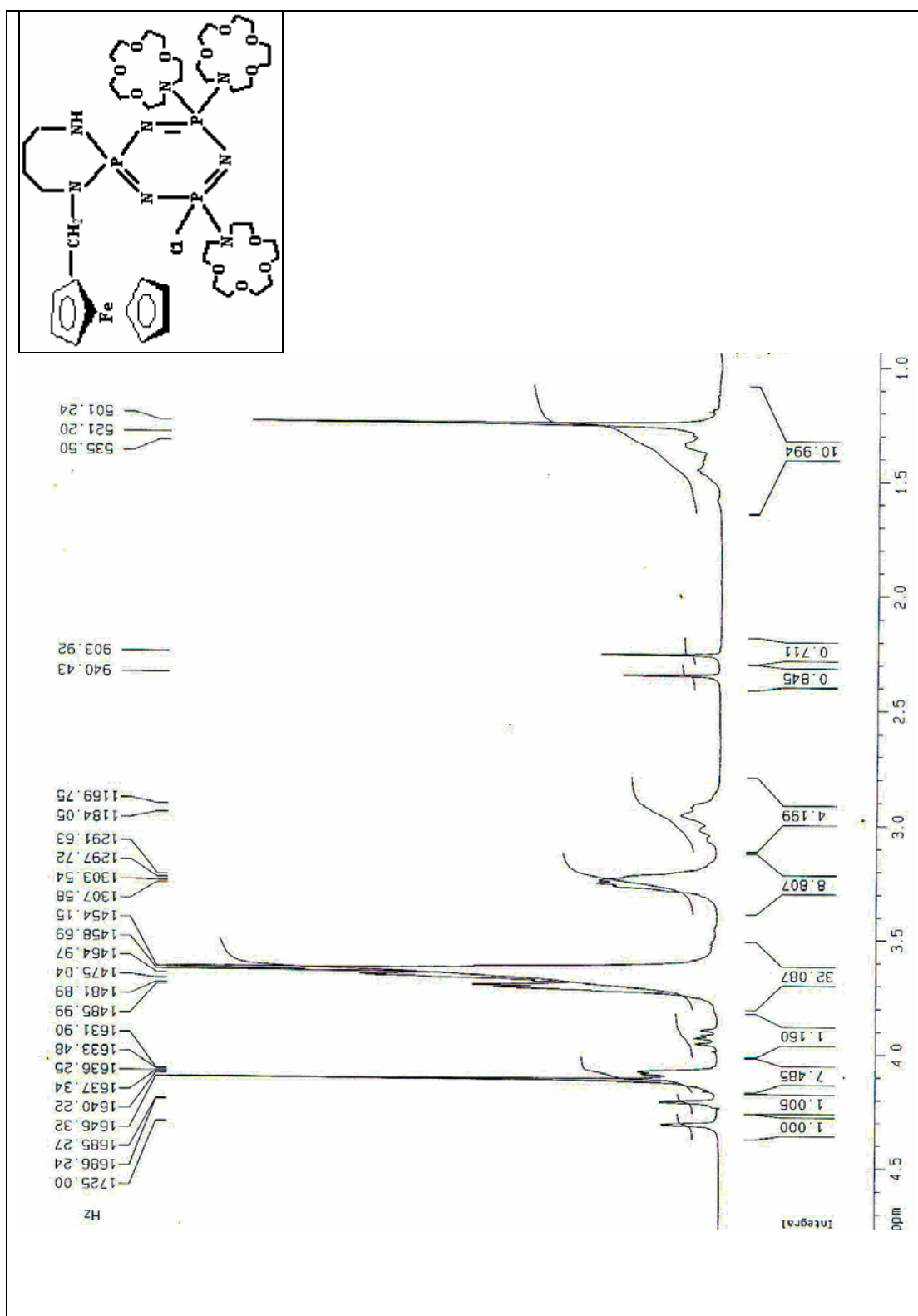
5.20 Bileşik 25'in ^1H -NMR spektrumu



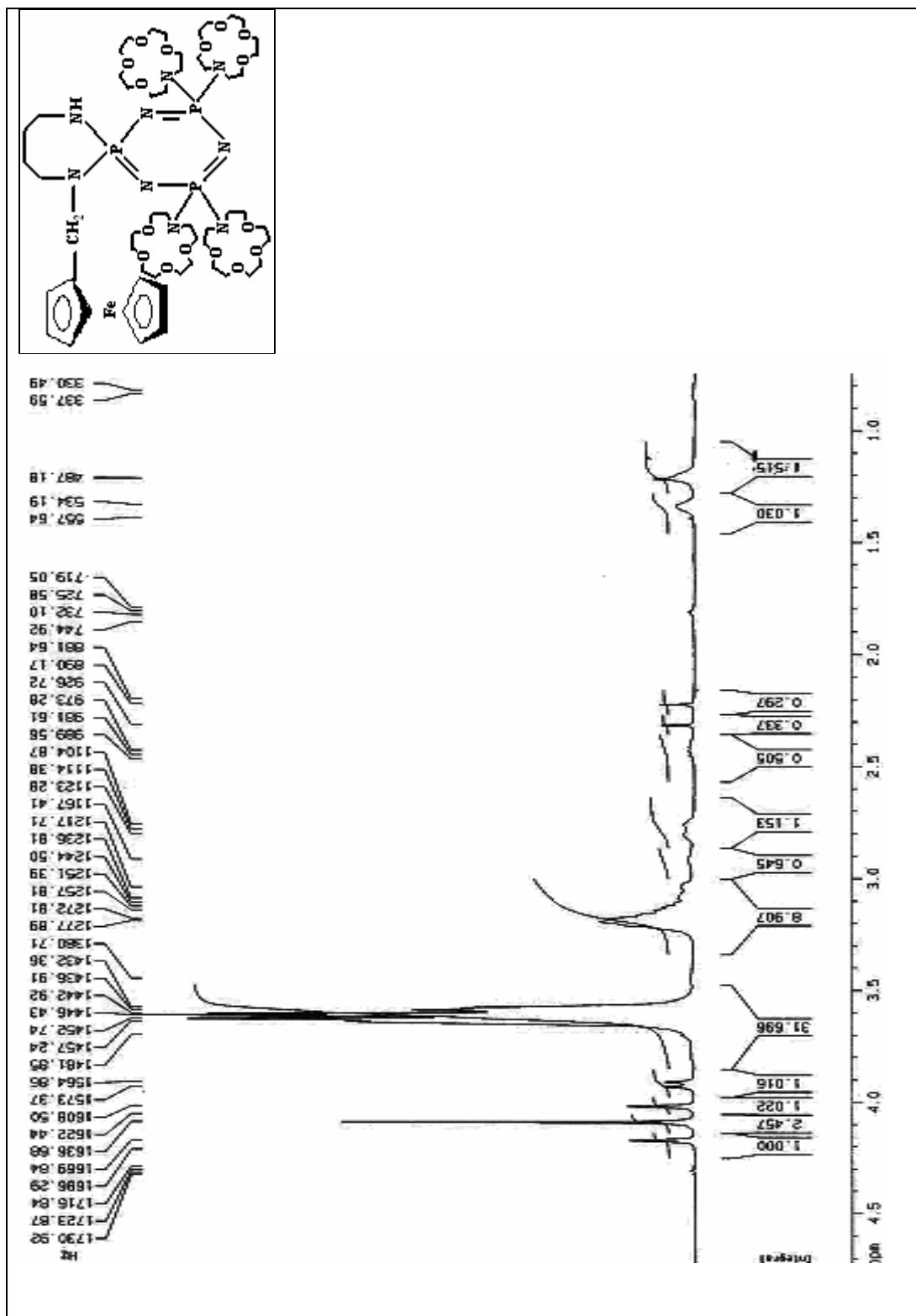
5.21 Bileşik 26'nın ^1H -NMR spektrumu



5.22 Bileşik 27'nin ^1H -NMR spektrumu

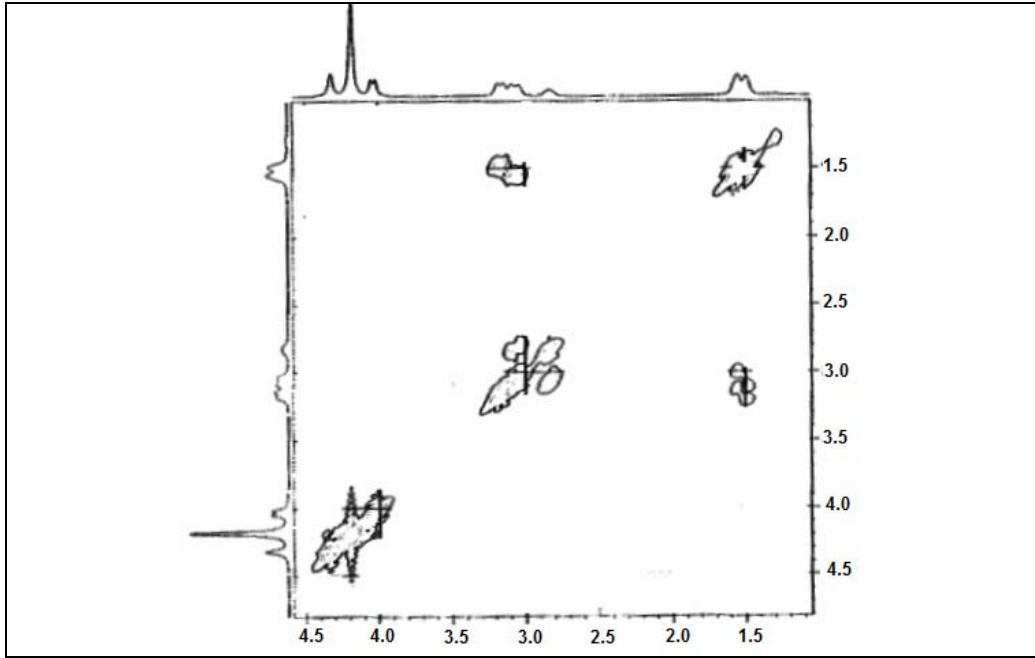


5.23 Bileşik 28'in ^1H -NMR spektrumu

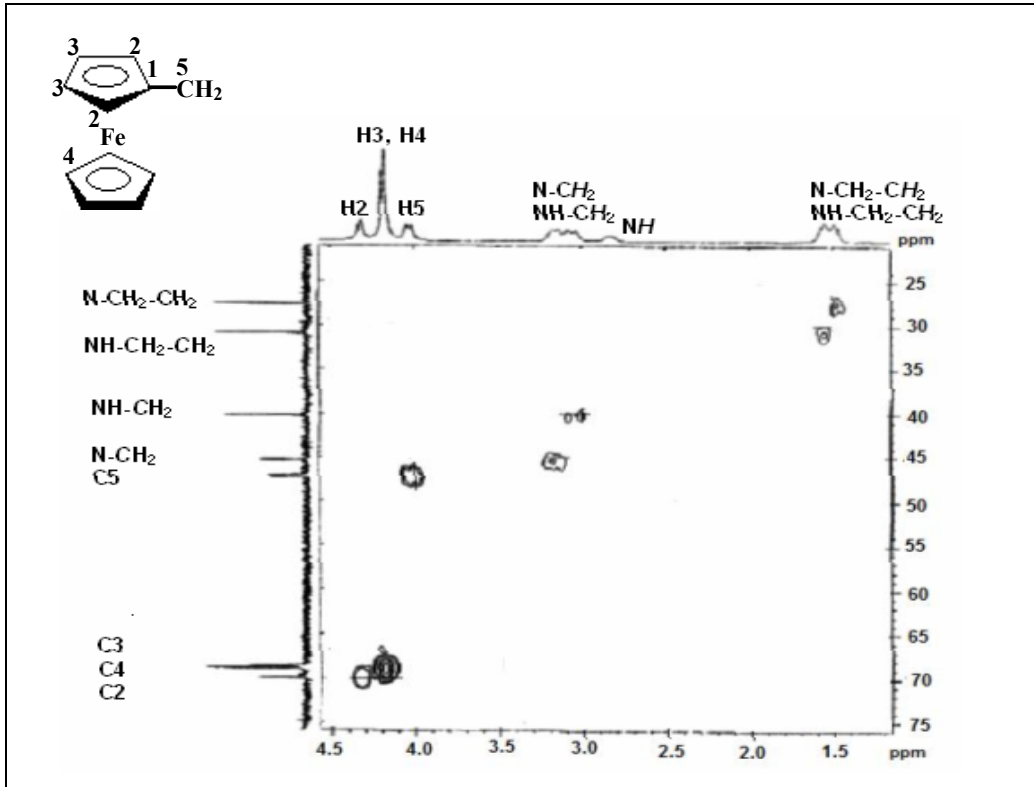


EK 6 DEPT, COSY, HETCOR ve HMBC SPEKTRUMLARI

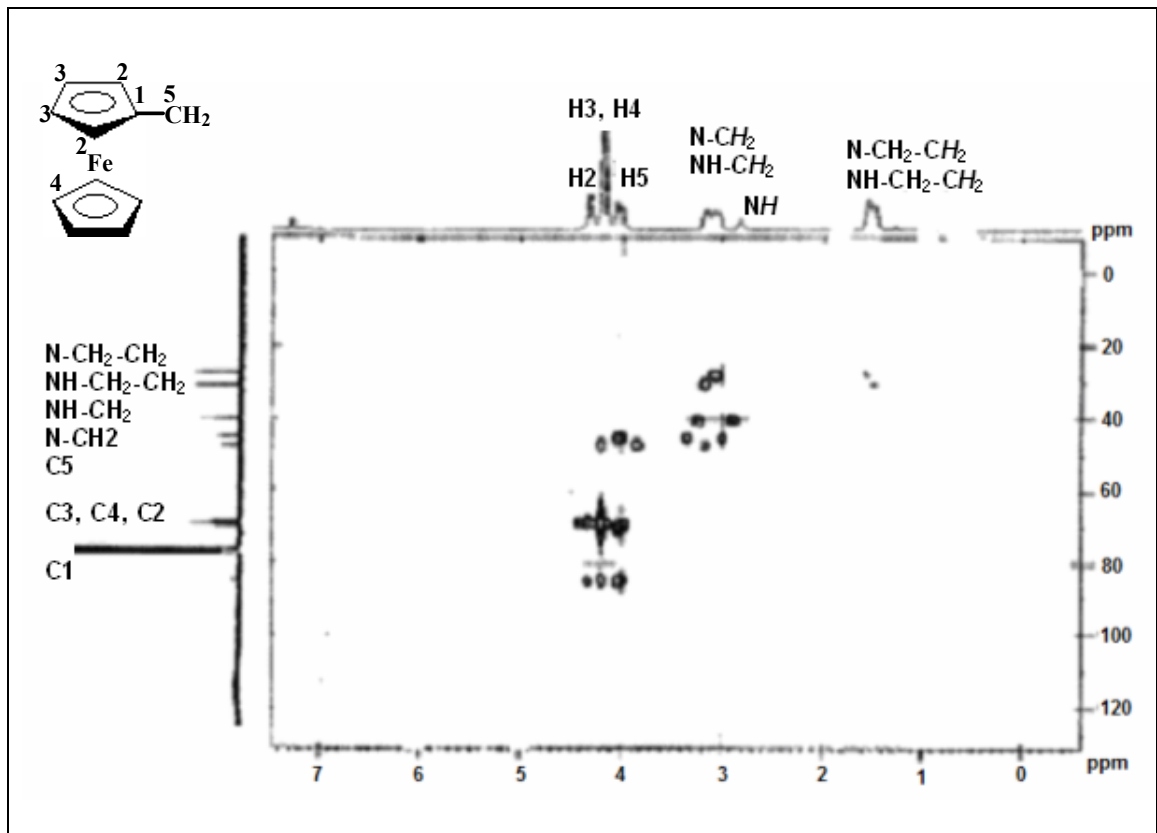
6.1 Bileşik 7'nin COSY spektrumu



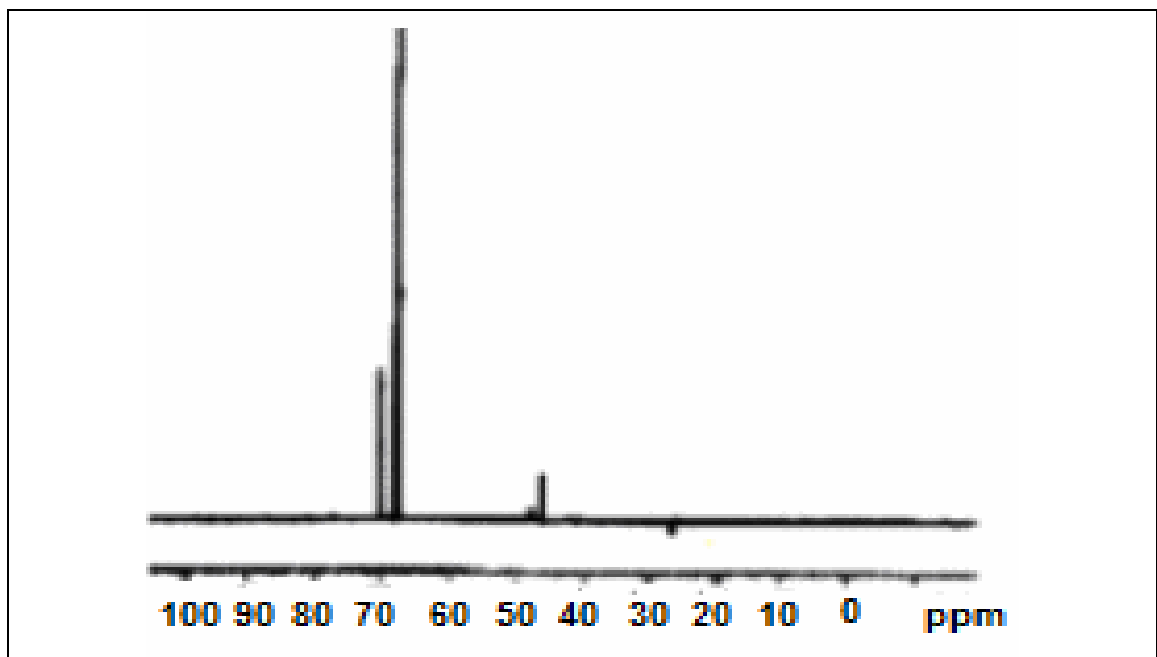
6.2 Bileşik 7'nin HETCOR spektrumu



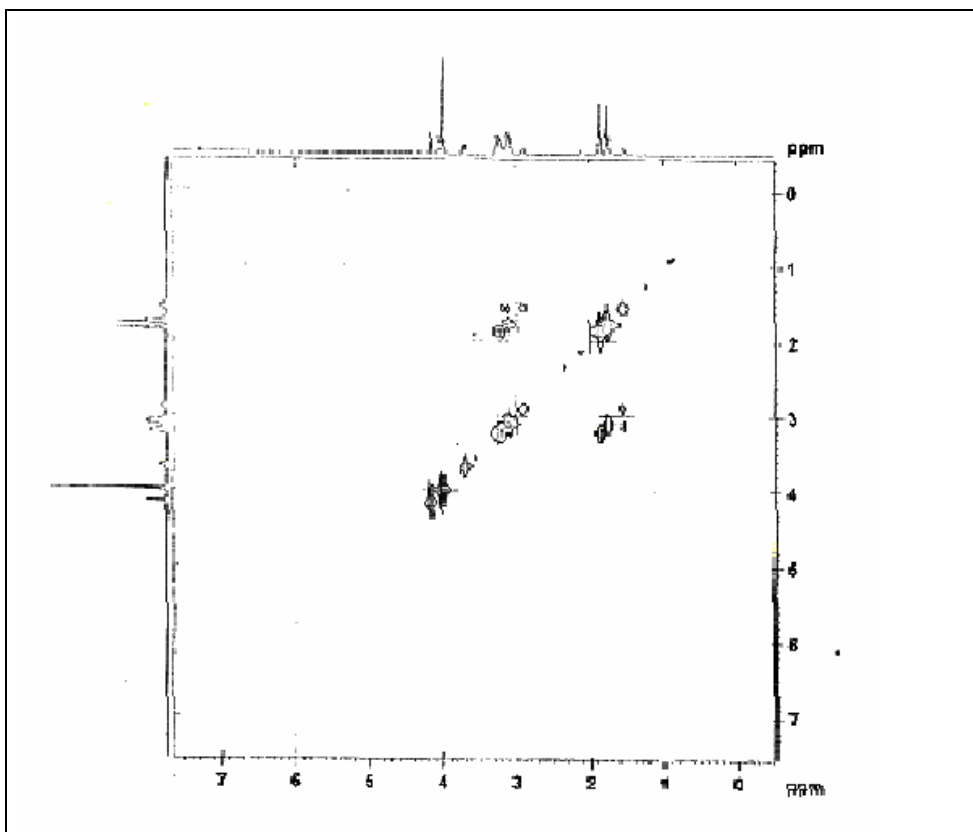
6.3 Bileşik 7'nin HMBC spektrumu



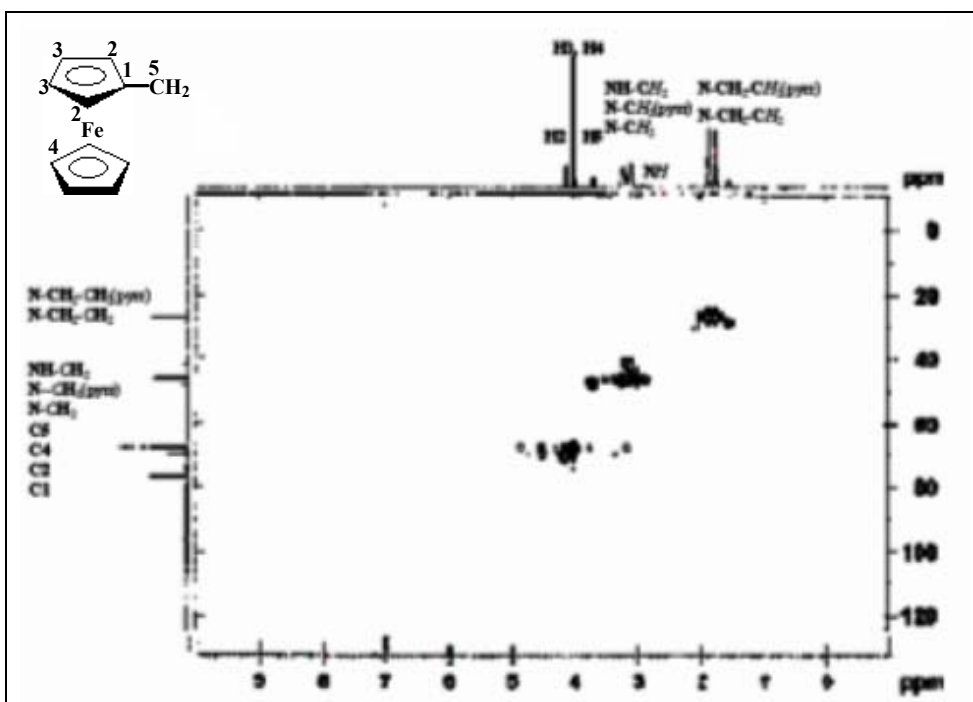
6.4 Bileşik 11'in DEPT spektrumu



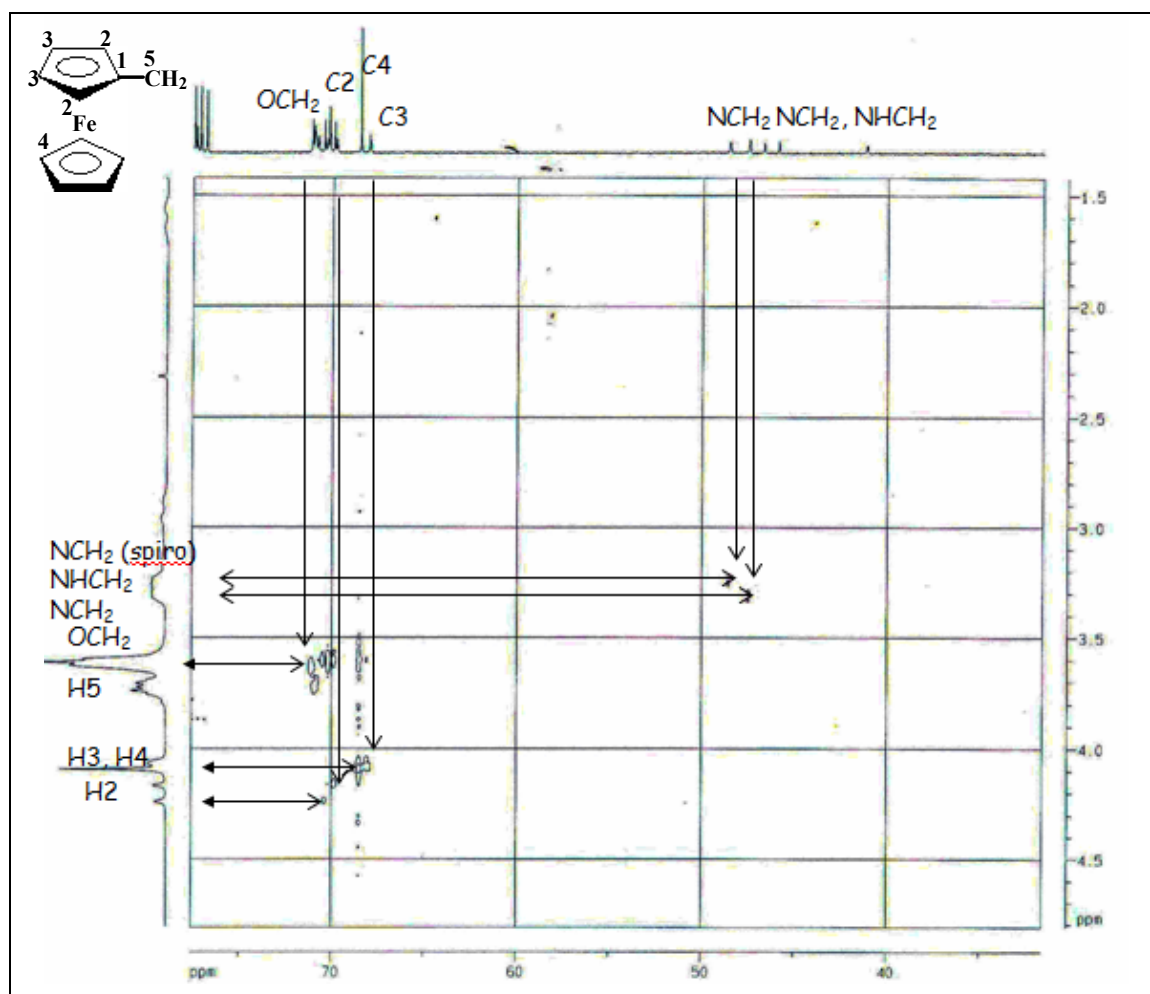
6.5 Bileşik 11'in COSY spektrumu



6.6 Bileşik 11'in HETCOR spektrumu



6.9 Bileşik 26'nın HETCOR spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nuran GÜRÜN ASMAFİLİZ
Doğum Yeri : Aksaray
Doğum Tarihi : 29.04.1979
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Anıttepe Lisesi (1997)
Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2002)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı (2005)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü 2002-

YAYINLARI (SCI ve diğer)

1. Phosphorus-nitrogen compounds. *spiro*- and Crypta-phosphazene derivatives: synthesis and spectral investigations. 2004. Elif Ece İlter, Nagihan Çaylak, Muhammet Işıklan, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek. Structure of butane-N,N'-bis(1,4-oxybenzyl)-spiro(propane-1,3-diamino) tetrachloro cyclo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -triphosphazatriene. Part VII. J. Mol. Struct., 697; 119-129.
2. Crystal structure of 3,4:11,12-Dibenzo-5,10-dioxa-1,14,17-triazacyclononadecane. 2004. Tuncer Hökelek, Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Anal. Sci., 20; x163-x164.
3. 7,11-[Butane-1,4-diylidioxydi-o-phenylene-dimethylene]-6,6-dichloro-4,4-bis (pyrrolidino)-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triphosphaza-1,3,5,7,11-pentaaza spiro [5.5]-undeca-1,3,5-triene. 2005. Barış Tercan, Tuncer Hökelek, Orhan Büyükgüngör, Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Zeynel Kılıç Acta Cryst. E61, o2145-o2147.

4. $O_2N_2^-$ ve $O_2N_3^-$ Donör atomlu makrohalkaların Ni(II), Co(II) ve Pd(II) komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi. 2006. Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Fırat Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 18(3); 297-304.
5. Novel Phosphazene Derivatives. Synthesis, anisochronism and structural investigations of mono- and ditopic *spiro*-crypta phosphazenes. 2007. Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan, Zeynel Kılıç, Barış Tercan, Nagihan Çaylak, Tuncer Hökelek, Orhan Büyükgüngör, J. Mol. Struct., 832; 172-183.
6. Phosphorus-Nitrogen Compounds: Part 14. Synthesis, Stereogenism and Structural Investigations of Novel N/O *spirocyclic* Phosphazene Derivatives. 2007. Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Muhammet Işıklan, Zeynel Kılıç, Nagihan Çaylak, Tuncer Hökelek, Ertan Şahin. Inorg. Chem., 46; 9931-9944.
7. Phosphorus-nitrogen compounds: Part 15. Synthesis, anisochronism and the relationship between crystallographic and spectral data of monotopic *spiro*-crypta phosphazenes. 2008. Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Ertan Şahin. J. Chem. Sci., 120 (4); 363-376
8. Phosphorus-Nitrogen Compounds : Part 18. Syntheses, Stereogenic Properties, Structural and Electrochemical Investigations, Biological Activities and DNA Interactions of New Mono- and Bis-Ferrocenyl Spirocyclic Phosphazene Derivatives. 2009. Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek, L. Yasemin Koç, Leyla Açık, Özgül Kısa, Ali Albay, Zafer Üstündağ, Ali Osman Solak. Inorg. Chem., 48; 10102-10116.
9. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 19. Syntheses, structural and electrochemical investigations, biological activities, and DNA interactions of new spirocyclic monoferrocenylcyclotriphosphazenes. 2010. Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Leyla Açık, Makbule Yavuz, E. Burcu Bali, Ali Osman Solak, Fevziye Büyükkaya, Hakan Dal, Tuncer Hökelek. Polyhedron, 29; 2933-2944.

10. Phosphorus-Nitrogen Compounds. 21. Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives. The NMR Behaviors of Chiral Phosphazenes with Stereogenic Centers upon the Addition of Chiral Solvating Agents. 2010. Muhammet Işıklan, Nuran Asmafiliz, Ezgi Elif Özalp, Elif Ece İlter, Zeynel Kılıç, Bünyemin Çoşut, Serkan Yeşilot, Adem Kılıç, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek, L. Yasemin Koç, Leyla Açık, Emel Akyüz. Inorg. Chem., 49; 7057-7071.

KATILDIĞI ULUSAL KONGRELER

1. Ulusal Kristallografi Toplantısı, 22-24 Nisan 2004, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fizik Bölümü, Samsun

spiro-ansa-spiro ve *spiro*-Fosfazenler

M. Barış Tercan, Tuncer Hökelek, Elif Ece İlter, Selen Bilge, Bilgehan Özgüç, Amgala Natsagdorj, Şemsay Demiriz, Muhammet Işıklan, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç.

spiro- ve *spiro*-Crypta Fosfazen Türevleri

Nagihan Çaylak, Tuncer Hökelek, Selen Bilge, Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç.

IX. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 9-11 Haziran 2005, Bilkent Üniversitesi, Ankara
Monotopik *spiro*-Kripta-Fosfazen Bileşiklerinin Çeşitli Spektroskopik Yöntemlerle Yapı Analizi

Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Muhammet Işıklan, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Orhan Büyükgüngör.

Ditopik *dispiro*-Kripta-Fosfazen Bileşiklerinin Çeşitli Spektroskopik Yöntemlerle Yapı Analizi

Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Orhan Büyükgüngör.

XVIII. Ulusal Kimya Kongresi, 05-09 Temmuz 2004, Kafkas Üniversitesi, Kars
Stereojenik Fosfazenlerde Anizokronizm.

Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek.

XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül-4 Ekim 2005, Ege Üniversitesi, Kuşadası

Anizokronik Monotopik *spiro*-Kripta-Fosfazen Bileşikleri

Muhammet Işıklan, Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Nagihan Çaylak, Barış Tercan, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Orhan Büyükgüngör.

Ditopik *dispiro*-Kripta-Fosfazen Bileşikleri

Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan, Zeynel Kılıç, Barış Tercan, Tuncer Hökelek, Orhan Büyükgüngör.

Dibenzo-Diaza-Taç Eter Ligandları ve Çeşitli Geçiş Metalleriyle Olan Kompleksleri

Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Orhan Büyükgüngör.

XX. Ulusal Kimya Kongresi, 04-08 Eylül 2006, Erciyes Üniversitesi, Kayseri

Tetrakis(pirolidino) *spiro*-Fosfazenlerin Spektral Özellikleri ve Biyolojik Aktiviteleri

Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan, Zeynel Kılıç, Nagihan Çaylak, Tuncer Hökelek.

spiro-Halkalı Fosfazenlerin Konformasyonları

Muhammet Işıklan, Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Nagihan Çaylak, Tuncer Hökelek.

XXI. Ulusal Kimya Kongresi, 23-27 Ağustos 2007, Malatya

Ferrosenil *spiro*-Fosfazen Türevlerinin Sentezi, Spektroskopik ve Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Ali Osman Solak, Ertan Şahin.

Kripta Fosfazenlerde Stereojenizm ve Anizokronizm

Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Zeynel Kılıç, Tuncer Hökelek, Ertan Şahin.

N/O Donörlü Stereojenik *spiro*-Fosfazen Halkalarının Sentezi, Geometrik ve Optik İzomerlerinin İncelenmesi

Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Nagihan Çaylak, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek

II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2009, Fırat Üniversitesi, Elazığ
Ferrosenil-Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi, Kristal Yapıları, Spektroskopik,
Elektrokimyasal Ve Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi, DNA ve Tüberküloz
Suşuna (H37Rv) Etkilerinin Araştırılması

Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Ayça Avseven Çiftçi, Ali Osman Solak, Aslı Öztürk,
Tuncer Hökelek, L. Yasemin Koç Bilir, Leyla Açık, Özgül Kısa, Ali Albay

Ferrosenil Diamin Bileşiklerinin Trimer ile Yer Değiştirme Reaksiyonları, Oluşan
Mono-Ferrosenil *Spiro*-Fosfazen Türevlerinin Yapı Analizleri.

Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Hakan Dal, Tuncer Hökelek, Leyla Açık,
Ayten Çelebi.

N/O Donör Atomlu *Spiro*-Fosfazenlerin Spektroskopik, Kristallografik ve Stereojenik
Özelliklerinin İncelenmesi.

Ezgi Elif Özalp, Muhammet Işıklan, Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Zeynel Kılıç, Aslı
Öztürk, Tuncer Hökelek, Bünyemin Çoşut, Serkan Yeşilot, Adem Kılıç.

N-Metil-Etilendiamin Süstitüe Mono- ve Bis- Ferrosenil *Spiro*-Fosfazen Türevlerinin
Sentezi, Spektroskopik, Elektrokimyasal Ve Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi.

Ozan Süleyman ÜRGÜT, Nuran Asmafiliz, Zeynel KILIÇ, Fevziye Belinay
BÜYÜKKAYA, Ali Osman SOLAK.

XXIV.Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-2 Temmuz 2010, Karaelmas Üniversitesi,
Zonguldak

Monoferrosenil-Taç Eter Süstitüe-Fosfazen Türevlerinin Sentezi, Spektroskopik ve
Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi, DNA ve Tüberküloz Suşuna (H37Rv)
Etkilerinin Araştırılması

Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Zafer Üstündağ, Fevziye Büyükkaya, Ali Osman Solak,
Devrim Dünder, Makbule Yavuz, Leyla Açık

Mono ve Bisferrosenil *Dispiro*- ve *Spiro-Ansa*- Fosfazen Türevlerinin Sentezleri,
Kristal Yapıları, Elektrokimyasal Özellikleri ve Biyolojik Aktivliklerinin İncelenmesi

Ozan S. Ürgüt, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Ali Osman Solak, Fevziye Büyükkaya,
Leyla Açık, Tuncer Hökelek, Hakan Dal

KATILDIĞI ULUSLARARASI KONGRELER

International Union of Crystallography Commission on Mathematical and Theoretical Crystallography, 27 Nisan-2 Mayıs 2008, İtalya

Crystal Structures of Some Phosphazene Derivatives

Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek, Zeynel Kılıç, Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Muhammet Işıklan

Sixth International Conference of the Chemical Societies of the South-Eastern European Countries, 10-14 Eylül 2008, Sofya, Bulgaristan

The Investigation of Syntheses, Crystal Structures, Electrochemical and Spectroscopic Properties, and Biological Activities of mono and bis(Ferrocenyl)-Phosphazene Derivatives

Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek, Ali Osman Solak, Lütfiye Yasemin Koç, Leyla Açık.

Synthesis, Stereogenism, and Structural Investigations of N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives

Muhammet Işıklan, Elif Ece İlter, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek, Adem Kılıç, Serkan Yeşilot

Synthesis and Characterization of *spiro*-cyclic Phosphazene Derivatives from reduced Salicyclic and Crown Ether Schiff Base Compounds

Zeliha Hayvalı, Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç

FIGIPAS 2009-Meeting in Inorganic Chemistry, 1-4 Temmuz 2009, Palermo, İtalya

Synthesis and Spectroscopic Properties of 3-Amino-1-Propanoxy Mono- and Bis-Ferrocenyl-Phosphazene Derivatives.

Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Zafer Üstündağ, Ali Osman Solak

The Investigations of Spectroscopic, Crystallographic and Stereogenic Properties of *Spiro*-Phosphazenes.

Ezgi Elif Özalp, Muhammet Işıklan, Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Zeynel Kılıç, Aslı Öztürk, Tuncer Hökelek, Bünyemin Çoşut, Serkan Yeşilot and Adem Kılıç.

Synthesis and Biological Activities of N/O Spirocyclic-Phosphazene Derivatives.

Muhammet Işıklan, Ezgi Elif Özalp, Nuran Asmafiliz, Elif Ece İlter, Zeynel Kılıç, E. Burcu Bali, Ayten Çelebi, Leyla Açık.

25th European Crystallographic Meeting, 16-21 Ağustos 2009, İstanbul

Crystal Structures of Ferrocenyl-Phosphazene Derivatives.

Aslı Öztürk, Nuran Asmafiliz, Tuncer Hökelek, Zeynel Kılıç.

The 11th International Chemistry Conference and Exhibition in Africa “The role of Chemistry in Development in Africa”, 20-23 Kasım 2010, Luxor, Mısır

Syntheses, Structural Investigations, Biological Activities, and DNA Interactions of New Pyrrolidino N/O Spirocyclic Phosphazene Derivatives.

Nuran Asmafiliz, Zeynel Kılıç, Zeliha Hayvalı, Leyla Açık, Yağmur Öner, Tuncer Hökelek, Hakan Dal.

PROJE ÇALIŞMALARI

Projenin Konusu	Destekleyen	Başlangıç/Bitiş Tarihleri
Kripta-Fosfazenlerin Sentezi, Yapıları ve Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi.	TÜBİTAK	2005-2008
Diaminlerle Trimerik ($N_3P_3Cl_6$) Fosfazenin Reaksiyonları ve Oluşan <i>spiro</i> -, <i>ansa</i> - ve <i>bino</i> -Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik ve Kristallografik Yöntemlerle İncelenmesi.	A. Ü. BAP	2005-2007
Ferrosenil-Fosfazen Türevlerinin Sentezi, Kristal Yapıları, Spektroskopik ve Stereojenik Özelliklerinin İncelenmesi, Biyolojik Aktivliklerinin ve DNA'ya Etkilerinin Araştırılması.	TÜBİTAK	2009-2011
Stereojenik <i>spiro-ansa-spiro</i> ve <i>spiro-bino</i> fosfazenlerin sentezi, spektroskopik ve kristallografik özelliklerinin incelenmesi.	A. Ü. BAP	2009-2011