

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMİNOLİZ REAKSİYONU İLE BAZI FOSFAZEN
TÜREVİ LİGANDLARIN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Kimyager Rumeysa ATAŞ

F.B.E. Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç Dr. Nebahat DEMİRHAN

İSTANBUL, 2004

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTIMA LİSTESİ	iiv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖNSÖZ	vi
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	3
2.1 Fosfazenler	3
2.1.1 Tanım	3
2.1.2 Tarihçe	4
2.1.3 İsimlendirme	6
2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikler	6
2.3 Kullanım Yerleri	9
2.4 Halofosfazen ve Organofosfazenlerin Sentezi	10
2.5 Fosfazenlerin Stereokimyası	12
2.6 Halofosfazenlerin Aminolizi	14
2.6.1 Aminoliz reaksiyonları	14
2.6.2 Aminlerin Sübstitüsüyonu	15
2.6.2.1 Primer aminlerin sübstitüsüyonu	15
2.6.2.1.1 Alifatik ve dallanmış primer aminler	15
2.6.2.1.2 Alifatik ve dallanmış primer aminler	16
2.6.2.1.3 Aromatik primer aminler	17
2.6.2.1.4 Aminoasit esterleri	18
2.6.2.2 Sekonder aminlerin sübstitüsüyonu	18
2.6.2.2.1 Dimetilamin	18
2.6.2.2.2 Yüksek sekonder aminler	19
2.6.2.2.3 Siklik sekonder aminler	20
2.6.2.3 Diaminlerin sübstitüsüyonu	23
2.6.3 Diğer sübstitüentlerin aminoliz reaksiyonu üzerine etkisi	25
2.6.4 Sübstitüsyon boyunca -cis, -trans izomerizasyonu	26
2.6.5 Fosfor atomuna bağlı halojenin etkisi	27
2.7 Fosfazenlerle İlgili Yapılmış Olan Çalışmaların Özetleri	28
3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER ve CİHAZLAR	31
3.1 Kimyasal Maddeler	31
3.2 Cihazlar ve Malzemeler	31
4. DENEYSEL KISIM	32

4.1	Sentezler.....	32
4.1.1	Daha önce sentezlenmiş olan başlangıç maddelerinin sentezi.....	32
4.1.1.1	5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi.....	32
4.1.1.2	5-Amino-1,10-fenantrolin sentezi.....	32
4.1.2	Yeni maddelerin sentezi.....	33
4.1.2.1	Hekzakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklotrifosfazatrien (F ₁) sentezi.....	33
4.1.2.2	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazatrien (F ₂) sentezi...	34
5.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	35
KAYNAKLAR.....		60
ÖZGEÇMİŞ		63

KISALTIMA LİSTESİ

HCCP	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
F₁	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklotrifosfazatrien
F₂	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazatrien
DMSO	Dimetil Sülfoksit
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Rezonance)
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi (Thin Layer Chromatography)
UV	Morötesi (Ultraviole)
VIS	Görünür (Visible)
MS	Kütle Spektroskopis



ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 4.1	5-Nitro-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu (KBr tablet 4000- 400 cm^{-1}).....	40
Şekil 4.2	5-Amino-1,10-fenantrolinin IR spektrumu.....	41
Şekil 4.3	5-Amino-1,10-fenantrolinin MS spektrumu.....	42
Şekil 4.4	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin IR spektrumu (KBr tablet 4000- 400 cm^{-1}).....	43
Şekil 4.5	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin MS spektrumu.....	44
Şekil 4.6	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin ^{13}C -NMR spektrumu	45
Şekil 4.7	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin ^1H -NMR spektrumu.	46
Şekil 4.8	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin ^1H -NMR spektrumu (D_2O exch.).....	47
Şekil 4.9	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin ^{31}P -NMR spektrumu.	48
Şekil 4.10	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien (3. fraksiyon) FTIR spektrumu (KBr tablet 4000- 400 cm^{-1}).....	49
Şekil 4.11	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien FTIR spektrumu (1. fraksiyon) (KBr tablet 4000- 400 cm^{-1}).....	50
Şekil 4.12	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien FTIR spektrumu (2. fraksiyon) (KBr tablet 4000- 400 cm^{-1}).....	51
Şekil 4.13	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien FTIR spektrumu (4. fraksiyon) (KBr tablet 4000- 400 cm^{-1}).....	52
Şekil 4.14	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien MS spektrumu.....	53
Şekil 4.15	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien ^1H -NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.16	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien ^1H -NMR spektrumu (D_2O exch.).....	55
Şekil 4.17	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien ^{31}P -NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.18	Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin UV absorpsiyon spektrumu.....	57
Şekil 4.19	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien UV absorpsiyon spektrumu.....	58
Şekil 4.20	Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien Floresans spektrumu.....	59

ÖNSÖZ

Fosfazen türevleri metal, cam, seramik, yapıştırıcı, silikatlarla yarı seramik madde, iplik, dokuma kumaş, esnek film, ıslanmaya ve alev dayanıklı kumaş yapımında, kalp kapakçığı ve vücudun diğer kısımları için yapay organ yapımında, antikanserojen madde olarak, sıvı kristal ve gaz sensör özelliği gösteren malzeme ve ameliyatlarda dikiş ipliği olarak kullanılırlar.

Biz de bu çalışmamızda yeni fosfazen türevleri sentezlemeyi amaçladık. Sentezlediğimiz bu maddelerin geniş kullanım alanlarına sahip olabileceklerini düşünmekteyiz.

Bu konuyu bana tez konusu olarak öneren ve gerek deneysel gerekse teorik tüm çalışmalarım boyunca bana her an destek olan Doç. Dr. Nebahat Demirhan'a teşekkürü bir borç bilirim.



ÖZET

Heksaklorosiklotrifosfazatrien (HCCP), diğer halofosfazen ve muhtelif fosfazen türevlerinin sentezinde çıkış maddesi olduğundan önemli bir halofosfazendir. Fosfazen türevlerinin özellikleri, substituentlerin N_3P_3 halkasındaki yerlerine bağlı olarak değişir. Kolaylıkla elde edilebilen polifosfazen türevleri, biomedikal malzemelerin yapımında, ısı, elektrik, ses ve solvent yalıtımında, elastomer malzemelerin üretiminde kullanım alanı bulmuştur. Aminofosfazen eldesiyle sonuçlanan aminoliz reaksiyonları fosfazen kimyasında önemli bir yere sahiptirler.

Bu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazatrienin 3-amino-1H-1,2,4-triazol (çözücü: asetonitril, reaksiyon süresi: 45 dakika, HCl akseptörü: 3-amino-1H-1,2,4-triazol aşırısı) ve 5-amino-1,10-fenantrolin (çözücü: etilmetil keton, reaksiyon süresi: 6,5 saat, HCl akseptörü: $NaHCO_3$) ile optimum şartlarda reaksiyonundan %78 verimle reçine görünümünde çok kuvvetli hidroskopik ve yalnızca suda çözünme özelliği olan heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazol)siklotrifosfazatrien ve %35 verimle tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklotrifosfazatrien olarak isimlendirilen yeni amino fosfazen türevleri sentezlendi. Daha sonra sentezlenen bu ligantların Ag (I) ve Cu (II) tuzları ile Ag (I) ve Cu (II) kompleksleri sentezlendi. Aminoliz reaksiyonu ile sentezlenen amino fosfazen türevleri IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, UV, MS ve fluoresans metotları ile karakterize edildi.

Anahtar kelimeler: Fosfazen, heksaklorosiklotrifosfazatrien (HCCP), aminoliz , amin.

ABSTRACT

Hexachlorocyclotriphosphazatriene ($N_3P_3Cl_6$), is known to be a very versatile parent compound to the various practically important derivatives, whose properties depend on the type and positioning of substituents at N_3P_3 ring. Phosphazenes are easily derivatized and have found use as biomedical, flame-resistant, sound-insulating, solvent-resistant, elastomeric as well as electrically conducting materials. Reaction leading to aminophosphazenes are the most numerous and intensively investigated in cyclophosphazene chemistry.

In this work two new aminophosphazene ligands heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazolo)siklotriphosphazatriene (F_1) (yield: 78%, solvent: acetonitrile HCl acceptor: excess of 3-amino-1H-1,2,4-triazol, time: 45 min.) and tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatriene (F_2) (yield: 35%, solvent: ethyl methy ketone, HCl acceptor: $NaHCO_3$, time: 6.5.hr) were synthesized, from the reaction of 1H-1,2,4-triazole-3-amin and 5,6-diamino-1,10-phenanthroline with hexachlorocyclotriphosphazatriene in suitable conditions. F_1 were reacted with Ag(I) and Cu(II) salts and synthesized their coordinations compounds. These coordination-compounds were investigated with the methods of TLC, FTIR, ^{31}P -NMR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, LC-MC, UV-Vis spectrophotometric, flourometric methods.

Keywords: Phosphazene, hexachlorocyclotriphosphazatrien (HCCP), aminolysis, amine.

1. GİRİŞ

Fosfazenler temel molekül iskeleti üzerinde fosfor azot bağı bulunan bileşiklerdir, siklofosfazenler (halkalı fosfazenler) ve polifosfazenler (lineer ve dallanmış polifosfazenler) olmak üzere, iki farklı molekül yapısında bulunurlar. Bunlardan siklofosfazenler, üç veya daha fazla tekrarlanan -P=N- birimlerinden oluşan halkalı bileşiklerdir. Bu serinin en önemli grubu siklotrifofazen (siklik trimer, trimer) ve siklotetrafosfazendir (siklik tetramer, tetramer). Bu serinin 5, 6 -P=N- birimlerini içeren diğer homologları da vardır ama daha az kullanılır. Bunlardan en fazla uygulama alanı olan fosfazen bileşiği $N_3P_3Cl_6$ kapalı formülü ile gösterilen heksaklorosiklofosfazetriendir Trimer diğer halofosfazen ve muhtelif fosfazen türevinin sentezinde çıkış maddesi olduğundan çok önemli bir halofosfazendir ve literatürde tanınan en eski makrosiklik fosfor bileşiğidir. Trimerin mono-, di-, tri-, tetrafonksiyonlu, aromatik ve alifatik amino grubu bulunduran reaktifler ile reaksiyon şartlarına ve reaksiyona giren maddenin tabiatına göre değişik yapılarda ürünler elde edilmiştir (Ray ve Shaw, 1961; Allen ve MacKay, 1986; Krischnamurthy vd., 1977; Goldschmidt ve Licht, 1979).

Son yıllarda 2,2-bipiridil, 1,10-fenantrolin ve diğer α -diiminlerin substitue türevlerinin sistematik incelemeleri sonucunda çeşitli bileşikler sentezlenmiş ve başarılı sonuçlar alınmış bu tür makrosiklik bileşikler ve reaksiyonları üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu ligandların ve metal komplekslerinin, redoks, fotoredoks ve katalizör başlatıcı özellik taşımaları bu çalışmanın önemini ortaya koymaktadır. Aynı zamanda polipiridil metal komplekslerinden, özellikle dinükleer Ru(II) ve iyonu ile verdiği kompleksler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu bileşiklerin fotostabilite ve fotosensör özellikleri nedeniyle fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak çok elektronlu sistemlerde uzak mesafe elektron veya enerji transferi üzerinde son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Fosfazenler; alifatik ve aromatik, amino, hidroksil, tiyol bulunduran mono-, di-, tri-, tetrafonksiyonlu ve organometalik reaktiflerle, reaktiflerin tabiatına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak ürünler vermekteler. Ürünlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri; organik, anorganik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin; bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe, türev sıvı kristal, gaz-sensör, faz transfer katalizörü, optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır (Chandrasekhar vd., 1998; Allcock vd., 1977).

Yukarıda belirtildiği gibi sentezlenecek fosfazen türevi, tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien (F_2) aynı zamanda 1,10-fenantrolin, türevi olması nedeni ile çok geniş kullanım alanına sahip olabilecektir. Özellikle fosfazenlerin aminasyonu ile elde

edilen aminofosfazenlerin, çok dişli ligand oluşu ve bu tür ligandların, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör özelliği göstermesi nedeni ile çalışmamızda belirtilen özelliklere sahip aminofosfazen türevi ligantlarını sentezlemeyi düşündük.

Trimer, heksaklorosiklofosfazatrien, reaksiyon ortamı (argon veya azot atmosferi), sıcaklık, reaksiyon süresi ve özellikle solvent seçimine bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikte süstitüsyon ürünleri oluşturmaktadır.. Ayrıca nükleofilik süstitüsyon sırasında hidrojen halojenür çıkışı ile birlikte reaksiyon gerçekleştiğinden uygun hidrohalid akseptörü seçimi de önemlidir.

Bu çalışmada, 1,10-fenantrolin, dumanlı sülfirik asit ve dumanlı nitrik asit ile nitrolanarak 5-nitro-1,10-fenantrolin daha sonra 5-nitro-1,10-fenantrolini Pd/C eşliğinde ve hidrazin hidrat ile indirgeyip 5-amino-1,10-fenantrolin sentezlemeyi düşündük. Heksaklorosiklofosfazatrien aminolizi için, 3-amino-1H-1,2,4-triazol ve 5-amino-1,10-fenantrolin, tek amin grubu içerdiğinden elimizdeki imkanlar çerçevesinde tercih edilmiştir. Trimer belirtilen aminlerin aminoliz reaksiyonu için optimum şartları araştırmayı ve bazı metal komplekslerini sentezlemeyi ve sentezlenen ürünlerinin yapılarını TLC, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR, UV, MS and fluoresans metotları ile tanımlamayı amaçladık.

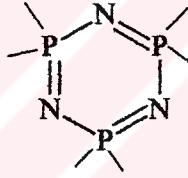
2. GENEL BİLGİ

2.1 Fosfazenler

2.1.1 Tanım

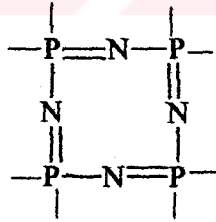
Son yıllarda fosfor-azot bileşiği olan fosfazenler ile ilgili çalışmalarda önemli gelişmeler olmuştur. Fosfazenlerden, etkileştikleri molekül gruplarına, reaksiyon şartlarına göre çok sayıda, farklı özellikte ve farklı kullanım alanlarına sahip ürünler elde edilmektedir.

Fosfazenler, siklofosfazenler ve polifosfazenler olmak üzere, iki farklı molekül yapısında bulunurlar (2.1, 2.2, 2.3). Bunlardan siklofosfazenler, üç veya daha fazla tekrarlanan -P=N- birimlerinden oluşan halkalı bileşiklerdir. Bu serinin en önemli grubu siklotrifofazen (siklik trimer) ve siklotetrafosfazendir (siklik tetramer). Bu serinin 5-40 -P=N- birimlerini içeren diğer homologları da vardır ama daha az kullanılır. Siklofosfazen serisinin en eski, aynı zamanda en önemli elemanı, ilk anorganik fosfor bileşiği olan heksaklorosiklotrifosfazatriendir (trimer, HCCP). Polifosfazenlerde ise (2.3) 15000 kadar monomerden oluşan polimerizasyon gerçekleştirilmiştir (Kılıç, 2000; Allen, 1991,).



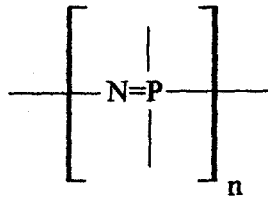
Siklotrifosfazen

(2.1)



Siklotetrafosfazen

(2.2)



n : 15000 / Polifosfazen (lineer)

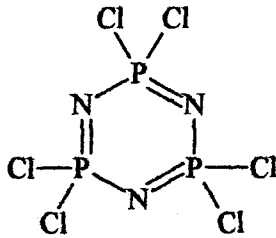
(2.3)

2.1.2 Tarihçe

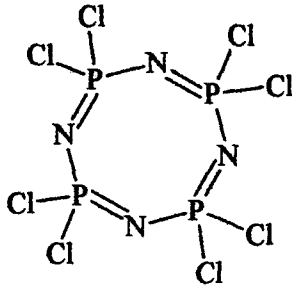
Fosfazenler üzerine ilk çalışmalar 1834 yılında başlamıştır. Fosfor pentaklorür ile amonyak arasında gerçekleşen reaksiyon ilk defa 1834 yılında tanımlanmıştır. Ancak reaksiyon 1843 yılında Liebig tarafından rapor edildi (Kılıç, 2000). Buna göre fosfor pentaklorür ile amonyak arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu ana ürün olarak "fosfam" adı verilen bir madde ele geçiyordu. Bununla birlikte de az miktarda azot, fosfor ve klor atomlarını içeren kararlı bir kristal bileşik elde edilmişti. İlk önce, az miktarda ele geçen bu bileşik için yanlış bir formül önerildi fakat daha sonra empirik formülün NPCl_2 şeklinde olduğu saptandı. 1864 yılında bu bileşiğin buhar yoğunluğu ölçüldü ve moleküler formülün $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ şeklinde olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca bu bileşiğin aromatik amino türevleri karakterize edildi ve bromofosfazen bileşiği hazırlandı (Shaw vd., 1961).

Hekzaklorotrifosfazenin (2.4) siklik yapısı ilk olarak H. N. Stokes tarafından önerildi. Stokes' un 19. yüzyılın sonlarında yapmış olduğu çalışmalar ile fosfazen kimyasının temelleri atılmış oldu. Stokes hekzaklorosiklotrifosfazeni amonyum klorür ve fosfor pentaklorürü kapalı bir tüpte $150\text{-}200^\circ\text{C}$ 'ye ısıtmak suretiyle elde etti, isole etti ve doğru olarak tanımladı. Stokes hekzaklorosiklotrifosfazenin $(\text{NPCl}_2)_n$ n: 3-7 şeklindeki serinin ilk üyesi olduğunu saptadı ve homologlarını tanımladı. Kimyasal özellikleri üzerinde çalışıldı. Klorofosfazenin ısıtılması sonucu inorganik polimerizasyon ve düşük basınç altında daha güçlü ısıtmayla depolimerizasyon gerçekleştirildi. Klorürlerin florürlere dönüşümü üzerinde çalışıldı. Klorofosfazenlerin aril türevlerini hazırlandı (Ray ve Shaw, 1961). Daha sonra farklı klorürlerin 600°C 'de ısıtılmasıyla reaksiyonun dengeye ulaştığı saptandı. İnorganik kauçuğun yapısı ve fiziksel özellikleri üzerinde çalışıldı (Kılıç, 2000; Shaw vd., 1961).

Hekzaklorosiklotrifosfazen (2.4) ve oktaklorosiklotetrafosfazenin (2.5) X-Ray difraksiyon modelleri araştırıldı. Bu araştırma sonucunda oktaklorosiklotetrafosfazenin yapısı saptandı. Buna göre oktaklorosiklotetrafosfazen, birbiri ardınca gelen fosfor ve azot atomlarından oluşan sekiz üyeli büzölmüş bir halka ile her fosfor atomuna bağı iki adet klor atomu içeriyordu (Shaw vd., 1961).



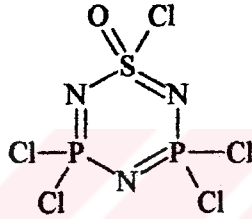
(2.4)



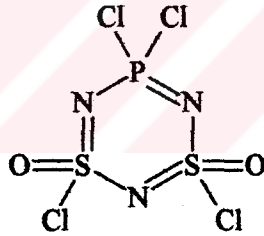
(2.5)

1960-70'lerde Van de Grampel ve arkadaşları bir ya da daha fazla PCl_2 grubu ve bu grupların arasında SOR grubu içeren karışık halka sistemleri serisini tanımladılar. Bu yapılar siklotiyafosfazenler olarak bilinirler (2.6, 2.7, 2.8)

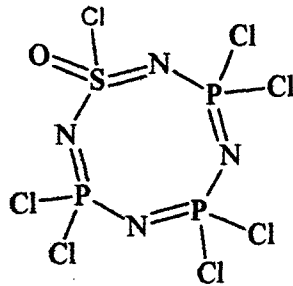
(<http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/g.bosscher/cl.pdf>)



(2.6)



(2.7)



(2.8)

Modern teoriler ve tekniklerin gelişimiyle siklik ve polifosfazenlerin kullanım alanları üzerinde de çalışmalar yapıldı. Bazı fosfazen gruplarının antitümör aktiviteye, bazılarının fungisid etkiye, bazılarının ise insektisit etkiye sahip oldukları saptandı. Ayrıca fosfazenlerin başka kullanım alanları da tespit edildi (Baranwal vd., 2002).

2.1.3 İsimlendirme

Fosfor azot bileşiklerinin yapısal olarak çok farklı türleri bilindiği için isimlendirmede çeşitli güçlüklerle karşılaşıldı. Stokes fosfonitrilik klorür ismini önerdi ve $N_3P_3Cl_6$ bileşiği fosfonitrilik klorür trimeri, trimerik fosfonitrilik klorür ve tri(fosfonitril)heksaklorür olarak adlandırıldı. Fosfonitril ismi fosfor azot üçlü bağının varlığını öneriyordu. Ancak böyle bir bağ için bugün, kısa ömürlü bir gaz olan monomerik fosfor nitrür $N \equiv P$, dışında bir kanıt yoktur. Fosfor kloronitrür, fosfor klorür nitrür, fosforonitridik diklorür, klorofosfinik nitrür ve nitrilofosforik gibi isimler kullanıldı (Shaw vd., 1961).

Daha sonra fosfor-azot bileşikleri için, silikon-azot bileşikleri (silazanlar) ve bor-azot bileşikleri (borazanlar) için kullanılan benzer literatür kullanılarak "Fosfazan" ismi önerildi. Ayrıca tiyazanlar (S-N bileşikleri), alazanlar (Al-N bileşikleri), arsazanlar (As-N bileşikleri) ve arsokazanlar (As-O bileşikleri) vb. de buraya ilave edilebilir (Shaw vd., 1961).

$(NPCl_2)_3$ bileşiğinin IUPAC isimlendirme kurallarına uygun olarak yapılan isimlendirmesi de şu şekildedir: 1,1,3,3,5,5-heksakloro-2,4,6,1 λ^5 ,3 λ^5 ,5 λ^5 -triazatrifosforin.

(<http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/g.bosscher/c1.pdf>)

2.2 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

X-ray difraksiyon çalışmaları ile yapısı tayin edilen trimer, altı üyeli bir halkadır. Bu halkada fosfor ve azot atomları birbiri ardınca aynı düzlemde yerleşmiştir. Her fosfor atomuna da iki adet klor atomu bağlanmıştır. $-P=N-$ bağlarının hepsinin uzunluğu birbirine eşittir ve yaklaşık olarak $=P-N=$ bağ uzunluğundan (177 pm) 20 pm daha kısadır. Sübstitüentin elektronegatifliğinin düşmesiyle endosiklik bağ uzunluğunun kısaldığı düşünülmektedir (Kılıç, 2000).

Bazı halofosfazenlerin ve halojen karışımlarının erime ve kaynama noktaları (2.9)'da verilmiştir (Shaw vd., 1961).

BİLEŞİK	E.N / °C	K.N / °C	KONFIGÜRASYON
$N_3P_3F_6$	27,8	50,9	
$N_3P_3F_4Cl_2$		114,7	2,2,4,4:6,6
$N_3P_3F_4Cl_2$		84,4	2,2,4,6:4,6
$N_3P_3F_3Cl_3$		150,1	2,2,4:4,6,6
$N_3P_3F_2Cl_4$		181,0	2,2:4,4,6,6
$N_3P_3F_2Cl_4$		140-142	
$N_3P_3Cl_6$	114	250,5	
$N_3P_3Cl_5Br$	122,5-123,5		
$N_3P_3Cl_4Br_2$	134,5-136,5		
$N_3P_3Cl_2Br_4$	167,5-169		
$N_3P_3Br_6$	192		
$N_4P_4F_8$	30,5	89,7	
$N_4P_4F_6Cl_2$	-12,4 - -12,1	105,8	
$N_4P_4F_4Cl_4$	-25,2 - -24,9	130,5	
$N_4P_4Cl_8$	124	328,5	
$N_4P_4Br_8$	202		

Bazı halofosfazenlerin erime ve kaynama noktaları

(2.9)

Hekzaflorosiklotrifosfazen, heksaklorosiklotrifosfazen ve oktaflorosiklotetrafosfazen benzer füzyon ısılarına (sırasıyla 5.3 kcal/mol, 5.1 kcal/mol ve 5,0 kcal/mol) sahiptirler. Yalnızca floroklorosiklotetrafosfazenler buhar fazında disosiasyona uğrar. Ve kaynama noktaları oldukça düşüktür. Floroklorosiklotrifosfazenler de non-geminal $N_3P_3F_2Cl_4$, geminal tetraflorür bileşiğinden daha yüksek kaynama noktasına sahiptir. Kaynama noktalarına bakılarak hangi yapıda olduğu tespit edilebilir. Bu bileşikler $N_4P_4F_4Cl_4$ bileşiğinden polimerizasyon ve bunu izleyen depolimerizasyon ile elde edilmişlerdir. $N_4P_4F_4Cl_4$ bileşiğinde iki flor atomunun geminal ve diğer iki flor atomunun da non-geminal olması ihtimali vardır. Diğer bir olasılık ise yüksek sıcaklıklarda flor atomu göçünün gerçekleşmesidir (Shaw vd., 1961).

Halofosfazenler elektrofilik ve nükleofilik saldırılara karşı oldukça kararlıdır. Klorofosfazen bileşikleri özellikleri üzerinde en fazla araştırma yapılan bileşiklerdir. Florofosfazenler ise klorürlerden daha da az kararlıdır. Oktaklorosiklotetrafosfazen

nükleofilik saldırılara karşı heksaklorosiklotrifosfazenden daha dayanıksızdır. Oktaklorosiklotetrafosfazendeki bütün klor atomlarının yer değiştirmesi daha kolaydır. Bu olay sterik sebeplerden kaynaklanıyor olabilir. Hidroliz yavaştır, bunun nedeni kısmen bileşiklerin hidrofobik olmasıdır. Heksaklorosiklotrifosfazden buhar distilasyonu ile distillenebilir. Oktaklorosiklotetrafosfazden hidrolize karşı daha az kararlıdır (Shaw, 1961).

Siklik bileşiklerin IR spektrumunda P=N absorpsiyonu $1170-1438\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde yer alır. Trimer 1220 cm^{-1} 'de güçlü bir band verir (Kılıç, 2000).

Aminosiklofosfazenerin çoğu kararlı, beyaz, kristal katılardır. Çoğunlukla organik çözücülerde çözünürler ve organik çözücülerden tekrar kristallendirilirler. Ancak $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3-4}$ organik çözücülerden ziyade suda çözünür. Amino-süstitüe yüksek polimerler ya camsı maddelerdir ya da transparan, esnek, film-forming maddeler olup görünüş olarak poly(etilentereftalat) (Mylar) ya da poli(vinil klorür-vinilidenklorür) (Saran) yapısındadırlar. Tahmin edilebileceği gibi, aminofosfazener baziktirler ve hidrohalojenür tuzları oluştururlar. Sulu ortamda, aminofosfazener hidrolitik açıdan alkoksi ya da ariloksi fosfazener kadar kararlı değildirler, amin ve fosfata hidroliz olurlar. Aminofosfazener yüksek sıcaklıklarda dekompoze olma eğilimi gösterirler. Bu proses birçok aminofosfazden türevinin termal kararlılığını sınırlar.

Halofosfazener çok sayıda farklı amin ile aminoliz reaksiyonları verirler. Amonyak, metilamin, etilamin, n-propilamin, n-butilamin, n-pentilamin, n-hekzilamin, allilamin, 2,2,2-trifloroetilamin, isopropilamin, isobutilamin, sec-butilamin, tert-butilamin, siklohekzilamin ve benzilamin alifatik primer aminlere; dimetilamin, dietilamin, di-n-propilamin, di-n-butilamin, etilenimin, pirolidin, piperidin, morfolin ve N-metilanilin gibi aminler sekonder aminlere örnek olarak verilebilirler (Masood-ul-Hasan vd., 1975; Krishnamurty vd., 1980).

Glisin etil esteri gibi amino asid esterleri klorosiklofosfazener ya da polifosfazener ile reaksiyona girerler. Ayrıca L-alanin metil esteri, L-lösin ve L-fenilalanin, adenin, timin, urasil ve guanin de benzer şekilde reaksiyon verirler. Hidrazin ya da fenilhidrazin gibi daiminler monoaminler gibi reaksiyon verirler, farklı fosfor atomlarına bağlanırlar. Ancak o-fenilendiamin ve tiyoüre fosfor atomu ile siklosüstitüsyon verirler. Ayrıca halofosfazenerin o-aminofenol ile reaksiyon verdikleri de bilinmektedir. Pentametilendiamin, heksametilendiamin, oktametilendiamin ve 4,4'-diamidisiklo- heksilmetan gibi diamino bileşikleri ile olan reaksiyonlarda fosfazden halkaları siklolineer polimerler vermek üzere birbirlerine bağlanırlar. Diğer aromatik daiminler için de benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Halosiklofosfazenler potasyum pirol ile sodyum klorür açığa çıkararak pirol süstitüe fosfazenleri vermek üzere reaksiyona girerler (Lakshmi vd., 2003; Cui vd., 2003).

2.3 Kullanım Yerleri

Fosfazenler; alifatik ve aromatik amino, hidroksil, tiyol bulunduran mono-, di-, tri-, tetra-fonksiyonlu ve organometalik reaktiflerle, reaktiflerin tabiatına ve reaksiyon şartlarına bağı olarak ürünler vermektedirler. Ürünlerin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; organik, anorganik ve organometalik yan grupların yapılarına bağı olarak değişmektedir. Örneğin; bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe, türev sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü, nonlinear optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır (Singler vd., 1987; Bertrand vd., 1998).

Polifosfazenler, peş peşe dizilmiş fosfor ve azot zinciri üzerinde çok çeşitli organik, inorganik veya organometalik gruplar içeren oldukça kapsamlı anorganik polimer sınıfını oluştururlar. Kolaylıkla elde edilebilen polifosfazen türevleri, biomedikal malzeme yapımında, ısı, elektrik, ses ve solvent yalıtımında, elastomer malzemelerin üretiminde kullanım alanı bulmuşlardır (Stone vd., 2000).

Amino fosfazenler, silikatlarla yarı seramik madde, iplik, dokuma kumaş, ıslanmaya ve alev dayanıklı kumaş yapımında, esnek film, kalp kapakçığı ve vücudun diğer kısımları için yapay organ yapımında, antitümör aktivitesine sahip olduğundan anti kanserojen ilaçlarda, sıvı kristal ve gaz-sensör özelliği gösteren malzeme ve ameliyatlarda dikiş ipliği olarak kullanılmaktadır.

Aminofosfazenlerin antikanser ajanı olarak kullanılmasına karşı gittikçe artan bir ilgi vardır. Bununla ilgili olarak özellikle aziridinofosfazen türevleri ayrıntılı olarak araştırılmışlardır. Aziridinofosfazenlerin etkileyici biyolojik aktiviteleri diğer alkilleyici araçların siklofosfazen halka sistemi üzerine etkisini araştırmaya yönlendirmiştir. DNA alkilleyici araçları olarak 2-haloetilaminler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır (Allen ve MacKay, 1986).

Lineer fosfazen polimerleri; beklenmeyen bir esneklik, yüksek termik kararlılık, alev direnci, yüksek oksijen indeks değerleri, kuvvetli asit, baz ve bazı kimyasal maddelere karşı kararlılık gösterirler. Böylece bunların biyotıpta, fotokimyada, dayanıklı malzeme teknolojisinde, organometalik kimyada, sıvı kristallerinde, lineer olmayan optiklerde, fotokromizmde, katalizörlerde, elektrik iletkenliğinde, hibrid maddelerinde, substrat içeren silikonlarda, seramikte, piyezoelektrikte, halografide potansiyel uygulama alanları, geniş kullanım

olanakları vardır (Sohn vd.,2004; Kim ve Allcock, 1987).

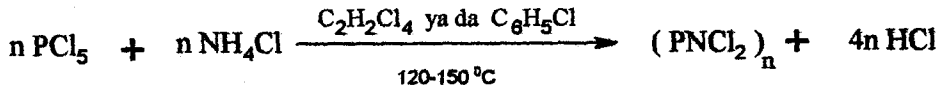
Halkalı fosfazen oligomerleri; antitümör, böcek öldürücü ve gübre özelliklerinden dolayı biyolojik aktif maddeler gibi davranırlar. Siklolineer polimerler, önceleri, aleve dayanıklı maddeler olarak dikkat çekmişlerdir fakat günümüze kadar bu substratların hiçbir ticari önemi ortaya çıkmamıştır. Buna karşılık, siklomatriks polimerler; plastiklerin yapısında, kuvvetli kimyasallara karşı dayanıklı olan tabakaların yapımında, yüksek ısıda kullanılan yapıştırıcılarda, ısı ve radyasyona dayanıklı elektriksel bileşenlere ve tabakalanmış reçinelerdeki çeşitli potansiyel uygulama alanları ile çok ilginç ürünler olduklarını kanıtlamışlardır. Bu maddeler ile ticari alanda endüstriyel bir gelişme sağlanmıştır

2.4 Halofosfazen ve Organofosfazenlerin Sentezi

Fosfazener ilk olarak 1834 yılında J. Von Liebig tarafından amonyak (NH₃) ile fosforpentaklorür (PCl₅)'ün reaksiyonundan elde edilmiştir. Daha sonra Stokes, NH₄Cl ile PCl₅'ün reaksiyonundan trimer, tetramer, heksamer, heptamer ve ayrıca polimerik türler olmak üzere çeşitli fosfonitrilik klorürleri izole etmiştir. Ayrıca Stokes, trimeri 250 °C'de ve kapalı bir tüpte polimerizasyona uğratarak ilk anorganik polimer olan polidiklorofosfazeni de hazırlamıştır.

Siklofosfazener inorganik heterohalkalı sistemlerin en önemli sınıfını oluşturur. Daha öncede belirtildiği gibi bu sınıfın üyelerinden biri olan heksaklorosiklotrifosfazatrien inorganik heterohalkalı sistemlerin ilk rapor edilenidir. N₃P₃Cl₆, diğer halofosfazenerin çoğunun sentezinde anahtar bileşik konumunda olduğundan önemli bir halofosfazendir (Kılıç, 2000).

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin hazırlanması için genel prosedür aşağıdaki görüldüğü gibidir:

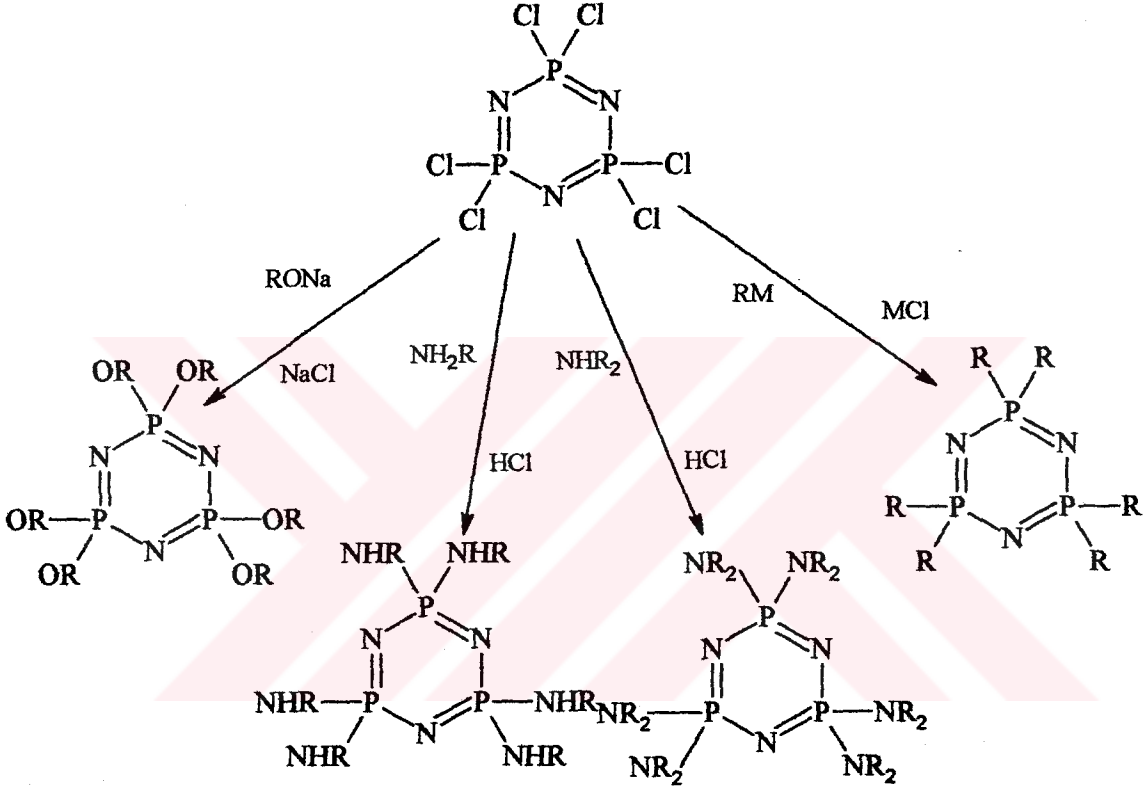


(2.10)

Amonyum klorür ile fosfor pentaklorürün reaksiyonu sonucu heksaklorosiklotrifosfazatrien ve oktaklorosiklofosfazatetraen (tetramer) bileşikleri karışımı ele geçer. Fakat şartlar iyi ayarlanırsa trimer elede edilebilir. Beyaz kristallerden ibaret olan trimer (En : 112.8 °C) vakumda 50 °C'de süblimleşir (Kılıç, 2000; Kılıç vd., 2001).

Siklik fosfazenler; çözücü ekstraksiyonu, fraksiyonlu destilasyon, fraksiyonlu kristalizasyon, kromatografi gibi metodlarla ayrılabilir. PCl_5 ve NH_3 arasındaki reaksiyon üzerine birçok çalışma yapıldığı halde, mekanizması ayrıntılı olarak verilememiştir (Kılıç vd., 2001).

Floro türevleri, kloro oligomerlerinin potasyum florosülfid ile florinasyonu sonucu elde edilirler. Kloro ve floro türevleri süstitüe makrosiklik fosfazen serileri için başlangıç materyalidirler. Klor atomunun nükleofilik süstitüsyon mekanizmasının S_N2 şeklinde olduğu öne sürülmüştür. Bu veri radyoaktif tetraetilamonyum klorür ve $(PCl_2N)_n$ arasındaki klor atomu alışverişi çalışılarak elde edilmiştir (Kılıç, 2000).



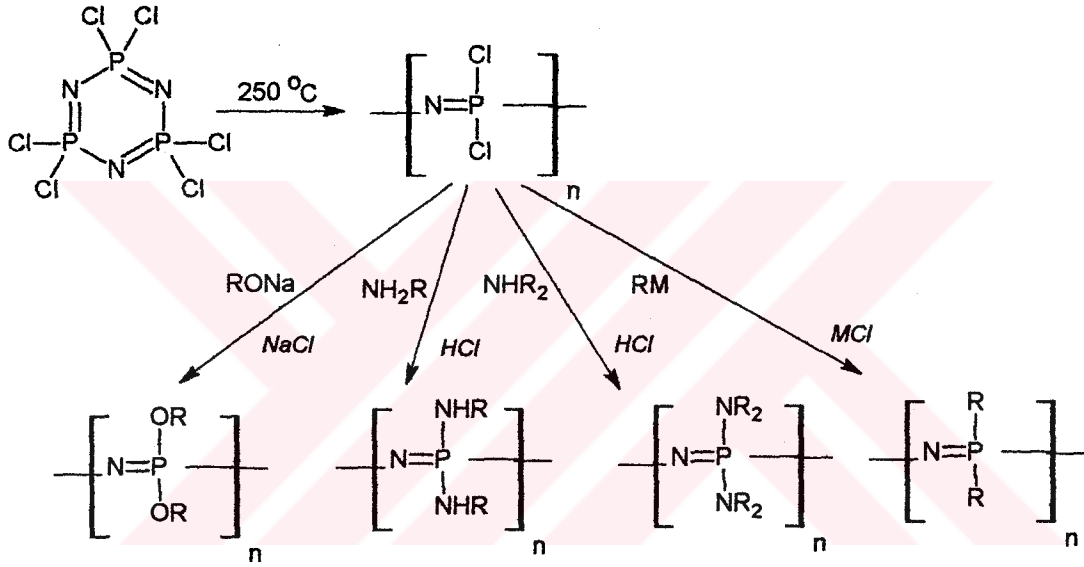
Siklik fosfazen türevlerinin sentezi

(2.11)

En basit polifosfazen, poli(diklorofosfazen) (PDF) dir. PDF iki yöntemle elde edilir. Bunlardan birinci yöntemde; erimiş HCCP'den doğrudan termal halka açılma polimerizasyon yöntemi ile, blok yapıda poli(diklorofosfazen) elde edilir. Bu yöntemle elde edilen polimer çapraz bağlar içerir, yalnız suda çözülür ve nem varlığında bile fosfat, hidroklorik asit ve amonyum bileşiklerine parçalanır. İkinci yöntemde lineer fosfazen elde edilmektedir. Bu yöntem ilk kez, H R Allcock ve Kugel tarafında 1965'de temperatur dikkatli kontrol ederek belirli sürede, termal olarak halka açılması şeklinde gerçekleştirilmiştir (2.12). Bu yolla elde edilen polimer hidroliz olmaz; benzen, toluen gibi solventlerde çözüldüğünden endüstriyel

kullanıma açıktır. H R Allcock ve çalışma arkadaşları polidiklorofosfazenden başlayarak farklı özellikteki polifosfazelerin sentezi ile ilgili pek çok çalışmayı başarı ile gerçekleştirmişlerdir (Sulkowski vd., 1999)

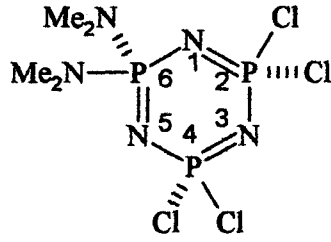
PDF'de P-Cl bağları çok reaktif olduğundan, nükleofilik substitüsyon ile (2.12)'de görüldüğü gibi alkol, amin, organometalik vb. gruplar polimerik zincire bağlanmaktadır. Seçimli olarak bağlanan yan gruplar ile polimerin kristalizasyon, çözünürlük, biyoaktivite ve dış görünüş özellikleri değiştirilmekte farklı fiziksel ve kimyasal özellikte poli(organofosfazen)ler elde edilebilmektedir. Poli(organofosfazen) moleküllerin büyük bir kısmı insan organizmasında biodegradable özelliğe sahiptir. Degradasyon sonunda oluşan ürünler (fosfor, amonyak, hidroklorik asit) miktarca az olduğundan toksik özellik göstermez ve insan organizmasında kolaylıkla parçalanırlar (Lakshmi vd., 2003).



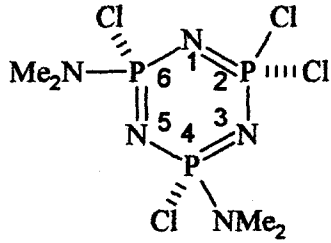
(2.12)

2.5 Fosfazelerin Stereokimyası

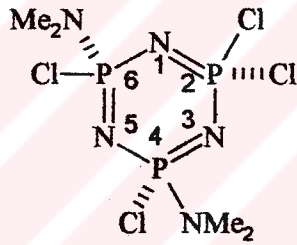
Fosfazen halkası yaklaşık olarak planar yapıdadır. Biri halkanın üzerinde diğeri ise altında olmak üzere fosfor atomu üzerinde iki tane ekzosiklik bağ bulunmaktadır. Fosfazen halkası uygun süstitüentlerin etkisi altında bükülmeye uğrayabilir. Eğer konformasyon izomerlerini ve optik izomerleri göz önünde bulundurmazsak üç tane disüstitüe türev mümkündür. Süstitüentler organik kimyada kullanılan numaralandırma sistemine göre numaralandırılırlar. İlk süstitüent referans olarak alınır ve tanım olarak halka düzleminin altındadır. Diğere grupların yerleşimini tanımlamak için gerekli olan yerlerde cis, trans ifadeleri kullanılır.



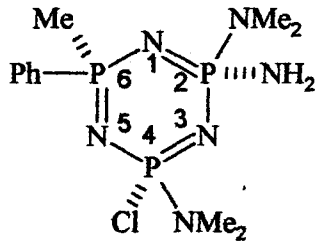
2,2,4,4-tetrakloro-6-bis(dimetilamino)siklotrifosfazatrien (2.13)



2,2,4-cis-6-tetrakloro-4,6-bis(dimetilamino)siklotrifosfazatrien (2.14)



2,2,4-trans-6-tetrakloro-4,6-bis(dimetilamino)siklotrifosfazatrien (2.15)



2-Amino-1-kloro-2,4-bis(dimetilamino)-cis-6-metil-6-fenilsiklotrifosfazatrien (2.16)

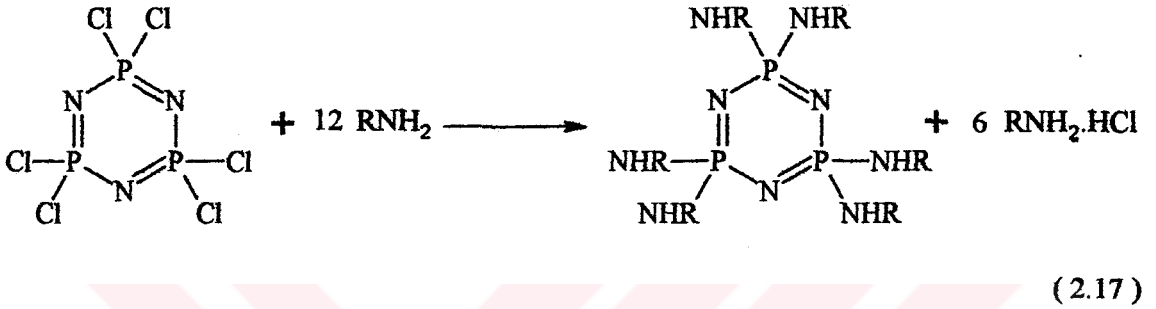
2.12'de görülen bileşik için -cis, -trans ifadeleri gerekli değildir. 2.14'teki bileşikte 6 yerindeki klor atomu ve iki adet dimetilamin cis yerleşimindedir. 2.15'teki bileşik için de benzer açıklama geçerlidir. 2.16'da 2-amino grubu referans gruptur ve tanıma göre halka

düzleminin altındadır. Buna göre 4-kloro atomu, 2,4 yerlerindeki iki dimetilamin grubu ve 6-metil grubu cis pozisyonundadırlar. Fenil grubunun yeri hakkında henüz kesin bir şey söylenememektedir (Shaw vd., 1961).

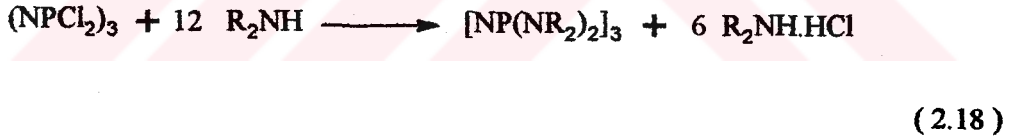
2.6 Halofosfazenlerin Aminolizi

2.6.1 Aminoliz reaksiyonları

Halofosfazenler, amino süstitüe fosfazen ve hidrojen halojenür vermek üzere primer ve sekonder aminler ile reaksiyona girerler. Hekzaklorosiklotrifosfazen, amonyak ve primer aminler ile aşağıdaki şekilde reaksiyon verir:



Aminin fazlası çoğunlukla hidrohalojenür akseptörü şeklinde davranır. Dimetilamin ve piperidin gibi sekonder aminlerden yukarıdaki reaksiyona benzer şekilde, uygun aminofosfazenler aşağıdaki gibi sentezlenebilir. Sekonder aminler halofosfazenlerdeki halojen atomları ile aşağıdaki prosteşte görüldüğü gibi yer değiştirirler:



Amin hidroklorürün ortamda çözünmemesi istendiğinden bu tür reaksiyonlar da çözücü seçimi önemlidir. Ayrıca reaksiyon sıvı amin ya da heterofaz su-organik ortam içinde yürütülebilir (Vidaud ve Labarre, 1988).

Aminoliz reaksiyonları son yıllarda önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Çok sayıda farklı aminlerin verdikleri reaksiyonlar üzerinde çalışılmış ve aminofosfazenler (alkoksi ve ariloksi fosfazenlerde dahil olmak üzere) son yıllarda fosfor-azot bileşiklerinin en geniş sınıflarından birini oluşturmuşlardır. Aminoliz reaksiyonları klorofosfazenler ya da siklik trimerler ile sınırlı değildir. Floro- ve bromofosfazenlere ilave olarak siklik tetramerik, yüksek siklik ve lineer yüksek polimerik halofosfazenler de aminoliz reaksiyonu verirler.

Aminofosfazenlerden ısıya dayanıklı polimerlerin sentezi, farmakolojik ve biyomedikal uygulamaları pek çok araştırmaya konu olmuştur (Allen ve MacKay, 1986; Allcock vd., 1992).

Aminofosfazenler ilginç farmakolojik özelliklere sahiptirler. Örneğin, etileniminosiklofosfazenler antitümör aktivite gösterirler. Ayrıca kemosterilant insektisitler olarak kullanılırlar (Apholate ticari ismi altında). Pek çok aminofosfazen farmakolojik ve biyomedikal uygulamalarda, yüksek polimerler, yarı geçirgen zar olarak kullanılmak üzere test edilmişlerdir. Hekzakis(amino)siklotrifosfazenler üzerinde, ultra yüksek kapasite gübre olarak kullanılmak amacıyla çalışmalar yapılmaktadır (Allen ve MacKay, 1986).

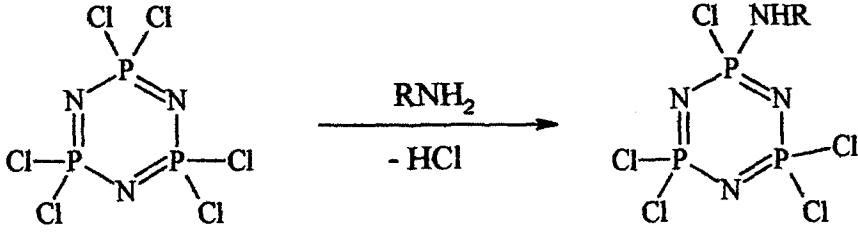
2.6.2 Aminlerin süstitüsüyonu

2.6.2.1 Primer aminlerin süstitüsüyonu

2.6.2.1.1 Alifatik ve dallanmamış primer aminler

Genel olarak, dallanmamış primer alkilaminler $(\text{NCl}_2)_3$ ve $(\text{NCl}_2)_4$ ya da yüksek molekül ağırlıklı $(\text{NCl}_2)_n$ 'deki bütün halojen atomları ile yer değiştirirler. Örneğin, $(\text{NCl}_2)_3$ aşırı metilamin ile oda sıcaklığında hekzakis(metilamino) türevini $[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_3$ vermek üzere kolaylıkla reaksiyona girer. N-Propilamin, n-butilamin, n-pentilamin ve n-hekzilamin benzer şekilde $(\text{NCl}_2)_3$ ile eter ya da benzen ortamında reaksiyona girerler (Ray ve Shaw, 1961). Allilamin, 20-25 °C'de benzen çözeltisi içinde 5,5 saat süren bir reaksiyon sonucunda $(\text{NCl}_2)_3$ 'teki tüm halojen atomları ile yer değiştirir. Hekzakis(2,2,2-trifloroetilamino)siklotrifosfazen 35 °C'de hazırlanabilir. Dallanmamış primer alkilaminlerin oktaklorosiklotetrafosfazen ile verdikleri reaksiyon trimer ile verdiklerinden daha hızlı gerçekleşir ve oktakisamino türevleri kolayca elde edilirler. Yüksek molekül ağırlıklı poli(diklorofosfazen)'de metilamin, etilamin, n-propilamin ya da n-butilamin ile kolayca reaksiyon verir.

Eğer reaksiyon koşulları ılımlı ve ortamda halofosfazen fazlası varsa, kısmen süstitüe olmuş aminohalofosfazenler elde edilebilir. Örneğin, dietil eter içinde $(\text{NCl}_2)_3$ 'ün %30'luk sulu dimetilamin çözeltisi ile 10 dakika etkileşimi sonucunda bis(metilamino)tetraklorosiklotrifosfazen oluşur. Benzer şekilde, monoamino penta kloro türevleri (2.19) $(\text{NCl}_2)_3$ 'ün metilamin, etilamin, n-propilamin, n-butilamin ya da n-pentilamin ile dietil eter-su ortamında 1:2 molar oranlarında reaksiyonuyla hazırlanır.



(2.19)

Metilamin ve etilamin, tetramer $(\text{NPCl}_2)_4$, ile reaksiyona girdiklerinde amino türevlerini verirler. Allilamin, baz olarak trietilamin kullanıldığında, eter çözültisi içinde monoallilamino bileşiği verir. Penta-n-butilamino monokloro türevi, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}(\text{NHC}_4\text{H}_9)_5$, rapor edilmiştir. Metilamin, $(\text{NPF}_2)_3$ ile monosüstitüe türevi verir.

Baz olarak metilamin ve etilamin kullanıldığında halojen yer değiştirmesi mekanizması incelenmiştir. ^{31}P -NMR ve dipol moment verileri metilaminin $(\text{NPCl}_2)_3$ ile verdiği reaksiyonun hem geminal hem de non-geminal yolu izlediğini göstermiştir. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHMe})_2$ formülüne sahip üç adet izomer elde edilmiştir. Bunlar geminal izomer (e.n. 128 °C), non-geminal trans (e.n. 103 °C) ve non-geminal cis (e.n. 149 °C) izomerlerdir. Etilamin, non-geminal bisetilamino türevini $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHEt})_2$ verir (Ray ve Shaw, 1961).

2.6.2.1.2 Alifatik ve dallanmış primer aminler

İsopropilamin, isobutilamin, sec-butilamin ve sikloheksilamin, benzen içinde, 140-180 °C'de basınç altında $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün tüm halojen atomları ile yer değiştirir. Dietyl eter içinde, daha yumuşak şartlar altında ve oda sıcaklığında tetrasüstitüe türevleri tercih edilen türlerdir. Tert-butilamin ancak şiddetli reaksiyon şartları sağlanırsa, dörtten fazla amino grubu içeren trimerik ürünler verir. Dallanmış primer aminler ile halojen süstitüsyonu tetramer, $(\text{NPCl}_2)_4$, ile daha kolay gerçekleşir.

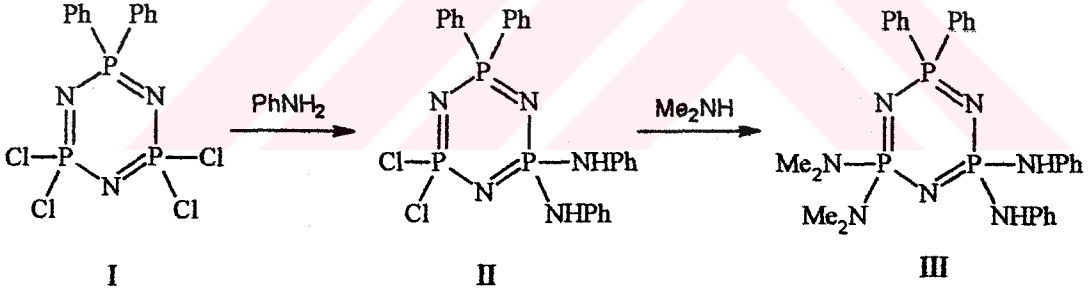
İsopropilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyonundan hem geminal hem de non-geminal ürünler oluşur. Bu bilgi, pH ölçümlerinden ve klorür atomlarının dimetilamino birimleri ile yer değiştirmesinden (NMR tayiniyle) elde edilmiştir. Örneğin, bis(isopropilamino)tetrakloro-siklotrifosfazen aşırı dimetilamin ile trans-non-geminal $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^i)_2(\text{NMe}_2)_4$ 'ün hidroklorürünü vermek üzere tepkimeye girer. Ancak, dimetilaminoliz boyunca gerçekleşen izomerizasyon ihtimalinden dolayı isopropilamino gruplarının başlangıçtaki cis ya da trans konfigürasyonlarına dair bir sonuç çıkarılamaz (Das vd., 1970).

t-Butilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün verdiği reaksiyon geminal yolu izler. Mono-, di-, tetra- ve heksasüstitüe ürünler elde edilir, trisüstitüe ürünler elde edilemez. Her bir türevin

hazırlanmasında sadece bir izomer elde edilmiştir. Disübstitüe türevinin geminal yapısı halojen atomlarının dimetilamino grupları ile yer değiştirmesiyle ve ürünün $^1\text{H-NMR}$ analizi ile saptanmıştır.

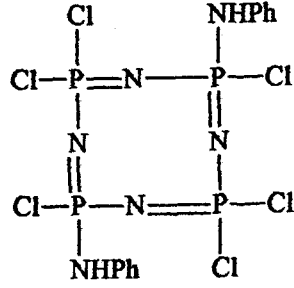
2.6.4.1.3 Aromatik primer aminler

Klorosiklofosfazenlerin aromatik primer aminler ile verdikleri reaksiyonlardan ilk rapor edileni anilin ile olan reaksiyondur. $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ anilin fazlası ile hekza(fenilamino)siklotrifosfazen $[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_3$ ve okta(fenilamino)siklotetrafosfazen $[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_4$ vermek üzere reaksiyona girerler. Ayrıca yüksek polimerik $[\text{NPCl}_2]_n$, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de benzen içinde 48 saatlik reaksiyon ile tüm halojen atomları anilin ile yer değiştirir. p-Toluidin, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve m-triflorometilanilin gibi süstitüe anilinler $(\text{NPCl}_2)_3$ 'teki bütün klor atomları ile yer değiştirirler. Bazı durumlarda süstitüsyon tam olarak gerçekleşmez. Örneğin, tetrakis(fenilamino)diklorosiklotrifosfazen, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile anilinin benzen çözeltilisi içindeki reaksiyonundan elde edilmiştir. Geminal bis(fenilamino)tetrakloro türevi ise, $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de toluen içinde $(\text{NPCl}_2)_3$ ve anilinin 1:2 molar karışımından elde edilmiştir. Bu reaksiyonda hidrohalojenür akseptörü olarak trietilamin kullanılmıştır. m-Kloroanilin ve anilin, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile geminal yolla süstitüe olur. 1,1-Difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazenin I (2.20) önce anilin sonra da dimetilamin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin $^1\text{H-NMR}$ analizinden metil protonlarına ait dubletin varlığı ile geminal ürünlerin oluştuğu anlaşılmıştır.



(2.20)

Oktaklorosiklotetrafosfazen, $(\text{NPCl}_2)_4$, ise non-geminal bis(fenilamino) türevini (2.21) vermektedir.



(2.21)

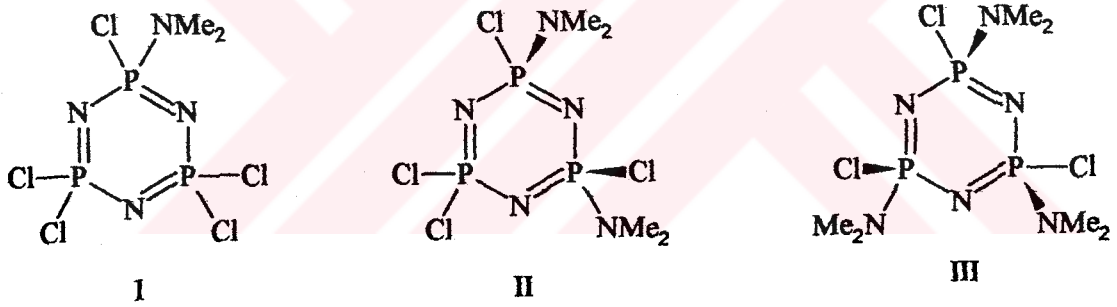
2.6.2.1.4 Aminoasit esterleri

Etil glisinat, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$, ya da β -alaninin metil esteri, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$, ile $(\text{NPCl}_2)_3$ bir, iki, dört ve altı klor atomu ile süstitüe olacak şekilde reaksiyona girer. Süstitüsyon şekli ile ilgili herhangi bir literatüre rastlanmamıştır (Lakshmi vd., 2003).

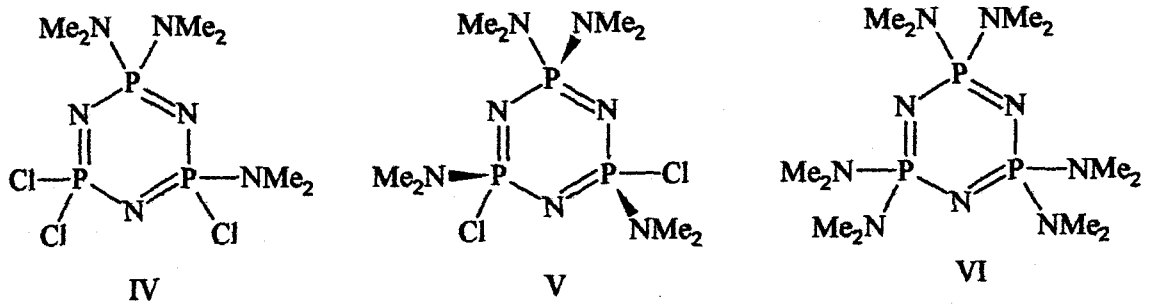
2.6.2.2 Sekonder Aminlerin Süstitüsyonu

2.6.2.2.1 Dimetilamin

Hekzaklorosiklotrifosfazen, mono-, di-, tri-, tetra- ve heksadimetilamino türevlerini vermek üzere dimetilamin ile etkileşime girer (Kati vd., 1985).



(2.22)



(2.23)

Bileşik	Dimetilamin/HCCP Oranı	HCl Akseptörü	Çözücü	Sıcaklık/°C
I	2:1	Dimetilamin	Dietil eter;	-78
	2:1	NaOH	su/benzen	10-15
II	4:1	Dimetilamin	Eter ya da benzen	10-16 -78
III	6:1	Dimetilamin	Eter	-78
IV	6:1	Dimetilamin	Eter	-78
V	Dimetilamin aşırısı	Dimetilamin	Eter	
VI	Dimetilamin aşırısı	Dimetilamin	Ksilen	

Reaksiyon şartların göre HCCP ile dimetilaminin verdiği ürünler (2.24)

Hiç pentakis bileşiği elde edilememiştir, fakat heksakis(dimetilamino)siklotrifosfazen VI (2.23), $(\text{NPCl}_2)_3$ ve aşırı dimetilamin ile ksilen içinde hazırlanabilir. Yukarıda bahsedilen yapıların çoğu $^1\text{H-NMR}$ 'a, pH ve dipol moment ölçümlerine dayanır. Dimetilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ arasındaki reaksiyon geminal ürünler oluşsa da temel olarak non-geminal yolu izler.

Dimetilamin ayrıca oktaklorosiklotetrafosfazen, $(\text{NPCl}_2)_4$, ve yüksek polimer, $(\text{NPCl}_2)_n$, ile de reaksiyona girer. $(\text{NPCl}_2)_4$ 'in eter içindeki çözeltisi ile dimetilaminin etkileşimi sonucu, bir mono-, bir bis-, bir tris-, üç tetrakis-, iki pentakis- ve iki heksakis(dimetilamino) türevleri oluşur. Ayrıca beş farklı bis(dimetilamino) heksaklorosiklotetrafosfazen de rapor edilmiştir. Bazı kompleksleşmelerden dolayı tetramerik izomerlerin kesin yapı tayinleri problemlidir ve henüz çok az bilgi edinilebilmiştir.

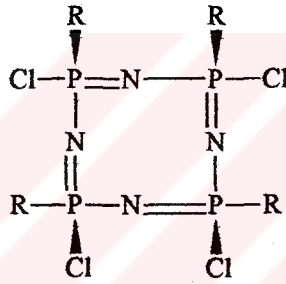
Sterik engellere rağmen, yüksek polimerlerde $(\text{NPCl}_2)_n$, dimetilamin birimleri ile tüm halojenlerin yer değiştirmesi çok az güçlüklerle karşılaşılarak başarılmıştır. Ayrıca, $(\text{NPF}_2)_3$ gibi florosiklofosfazenler de dimetilamin ile reaksiyon verirler.

2.6.4.2.2 Yüksek sekonder aminler

Dietilamin, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile mono-, bis-, tris-, tetrakis- ve heksakis(dietilamino) türevleri vermek üzere reaksiyona girer. Dietilamin ve dibutilamin gibi yüksek sekonder aminler dimetilaminden daha yavaş reaksiyona girerler. $(\text{NPCl}_2)_3$ 'te halojenlerin tamamen dietilamin ile yer değiştirmesi $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süren bir reaksiyon ile gerçekleşir. Fakat di-sec-butilaminin kullanıldığı reaksiyonda çok şiddetli reaksiyon şartlarından sonra başlangıç maddelerinin %95'i ele geçer. Buna benzer davranış yüksek polimerlerin, $(\text{NPCl}_2)_n$,

dietilamin ile verdiği reaksiyonda da görülür. Burada klor atomlarının maksimum %50'si süstitüe olur, her fosfor atomunda bir tane olmak üzere. $(\text{NPCl}_2)_4$ ile dietilamin arasında gerçekleşen reaksiyon, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile dietilamin arasında gerçekleşen reaksiyondan 10^2 - 10^3 kat daha hızlıdır. Burada, her ne kadar bu ligantların yüksek elektron sağlayıcı güçlerinin katkısı olsa bile aminden kaynaklanan önemli bir sterik engelleme söz konusudur. Bu tür faktörler monosüstitüe siklik trimerlerinin eldesini sağlarlar ve bu türevler di-n-propilamin ve di-n-butilamin ile gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilip tanımlanmışlardır.

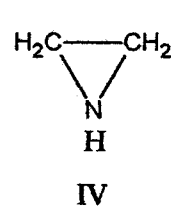
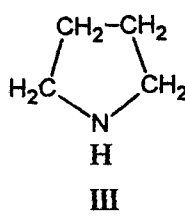
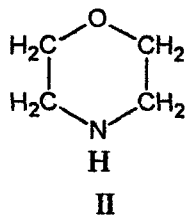
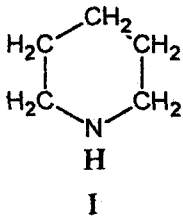
Ayrıca klorofosfazenler ve çok yüksek engellikli sekonder aminler arasında gerçekleşen reaksiyonlarda bilinmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı poli(diklorofosfazen), $(\text{NPCl}_2)_n$, ile difenilamin, şiddetli reaksiyon şartları sağlansa bile süstitüsyon vermezler. N-metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_4$ ya da $(\text{NPCl}_2)_n$ 'deki klor atomları kısmen yer değiştirir. $(\text{NPCl}_2)_4$, oldukça fazla miktarda N-metilsikloheksilamin ile 25°C 'de 24 saat süresince, %90 verimle tetrasüstitüe türevini verir. $^1\text{H-NMR}$ verileri göstermiştir ki bu ürün β -trans konfigürasyonuna sahiptir (2.25).



(2.25)

2.6.4.2.3 Siklik sekonder aminler

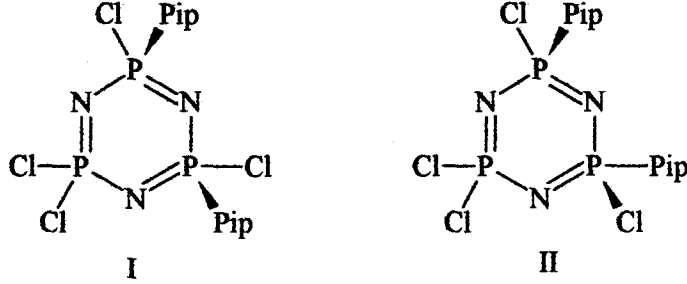
Bu bölüm piperidin I (2.25), morfolin II (2.25), pirolidin III (2.25) ve etilenimin(aziridin)in IV (2.25) klorofosfazenler ile verdikleri reaksiyonları içermektedir.



(2.25)

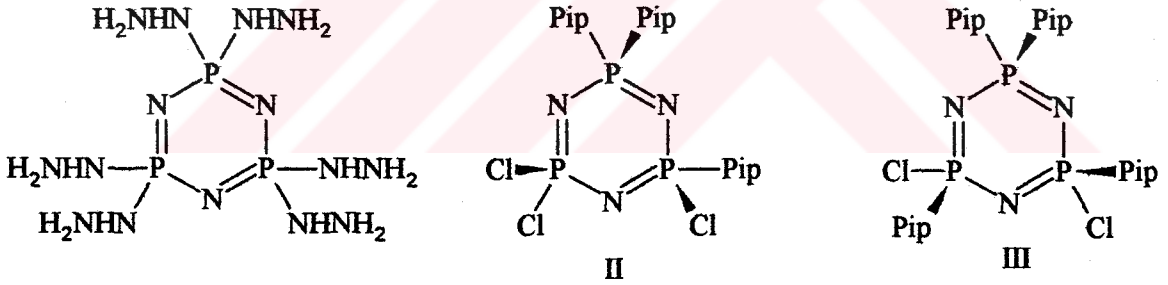
Piperidin ve klorofosfazen arasında gerçekleşen ilk reaksiyon Hofmann tarafından 1884 yılında rapor edilmiştir. Heksapiperidino türevi $[\text{NP}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2]_3$ soğuk benzen içinde

gerçekleştirilen bir reaksiyon sonucunda ele geçer. Shaw ve arkadaşları, piperidin ile $[\text{N}(\text{P}(\text{Cl})_2)_3]$ 'ün verdiği reaksiyonu incelediler ve kısmen süstitüe olmuş türevler elde ettiler. Dietileter içinde $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2:1 mol oranında piperidin ve $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl})_2)_3)$ kullanarak % 42 verimle monopiperidino türevi, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ elde edildi. Aminin fosfazene oram 4:1'e yükseltildiğinde, aynı şartlar altında %1 verimle non-geminal-cis-bis türevi I (2.26) ve % 34 verimle non-geminal trans-bis analogu II (2.26) elde edildi.



(2.26)

İki tane trispiperidino türevi bilinmektedir. Non-geminal-trans (I-2.27) (% 24) türevi, 6:1 Oranında baz ve fosfazene karışımından eter içinde ve $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda ve geminal tür (II-2.27) benzer bir reaksiyonla benzen içinde ve yaklaşık $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de oluşurlar. Eter içinde $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 8:1 oranında molar karışım ile sadece bir adet tetrakis türevi elde edilmiştir (%37) ve bu türevin non-geminal-cis yapıda (III-2.27) olduğu belirlenmiştir.



(2.27)

Hekzakispiperidino bileşiği, $[\text{N}(\text{P}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2)_3]$, 12:1 molar oranında piperidin $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl})_2)_3)$ ile benzen içinde $80\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona girdiğinde %45 verimle elde edilir. Her ne kadar diğer bir çalışmada pentakispiperidino yapısına benzer türlere işaret edilse de, hiç pentakis türevi elde edilememiştir.

Her ne kadar yüksek sıcaklıklarda geminal yola eğilim olduğu açık olsa bile, kanıtlar

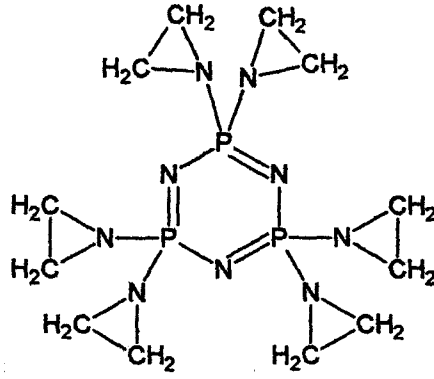
öncelikle non-geminal mekanizmanın tercih edildiğini göstermiştir. Reaksiyonun trans-bis, trans-tris ve geminal-tris türevleri verme yönündeki eğilimi şaşırtıcı bir gerçektir. Piperidin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ arasında gerçekleşen reaksiyon, dimetilamin ile aynı fosfazen arasındaki reaksiyona benzerdir. İlginçtir ki $(\text{NPCl}_2)_3$ piperidin toluen içinde $(\text{NPCl}_2)_3$ ile dietilaminden 10^3 kat daha hızlı reaksiyon verirler. Halbuki su ve nitrobenzen içinde bu aminlerin her ikisi de benzer bazlığa sahiptirler. Monopiperidino penta kloro trimer piperidin ile, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile verdiği reaksiyondan 50 kez daha yavaş reaksiyon verir.

Oktaklorosikotetrafosfazen, aminin fosfazene oranı 4:1 olduğu susuz organik solventler içinde dipiperidino türevini verir. Yüksek polimerdeki, $(\text{NPCl}_2)_n$, bütün halojen atomları ile piperidino birimlerinin yer değiştirmesinde hiçbir güçlükle karşılaşılmamıştır.

Kropacheva ve arkadaşları morfolin ve pirolidin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyonunu incelemişlerdir. Morfolin ile eter ya da benzen içinde, reaksiyon ilerledikçe morfolinin artan konsantrasyonlarında ve artan sıcaklık değerlerinde, mono-, iki bis-, iki tetrakis-, bir pentakis- ve bir adet heksakismorfolino türevlerini hazırlamak mümkün olmuştur. Bu türlerin yapıları, etilenimin ve karışık etileniminomorfolin türevlerinin oluşumunun bilinen geminal süstitüsyon davranışına dayanarak elde edilen sentetik şemalara dayanarak incelenmiştir. İki bismorfolin bileşiği cis- ve trans-non-geminal isomerleridirler. İki adet tris-morfolin türevinden biri geminal diğeri non-geminal trans yapıdadırlar ve non-geminal trans türevi baskındır. İki adet tetrakismorfolino türevinin non-geminal cis ve trans yapıda oldukları düşünülmektedir. Tüm bunlardan non-geminal süstitüsyon modelinin morfolin için daha baskın olduğu görülmektedir. Ancak yer değişimi de mümkündür.

Pirolidin ile eter ya da benzen içinde, birden altıya kadar bütün süstitüsyon dereceleri görülmüştür. İki bispirolidino türevi non geminal cis ve trans izomerlerdirler ve cis izomer baskındır. Üç adet trispirolidino izomeri oluşur, bu izomerler non-geminal cis ve trans formları ile geminal yapıdadırlar. Tetrakis pirolidino türevi de iki farklı izomer şeklinde elde edilmiştir.

Etilenimin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün verdiği reaksiyonlar bazı ayrıntıları ile çalışılmışlardır. Klor ile etileniminin tüm yer değiştirme derecelerinde (1'den 6'ya kadar) izomerler elde edilmiştir. Hekzakis(etilenimino)siklotrifosfazen (XXIV) geniş çapta böcek kemosterilanti olarak kullanılmaktadır.



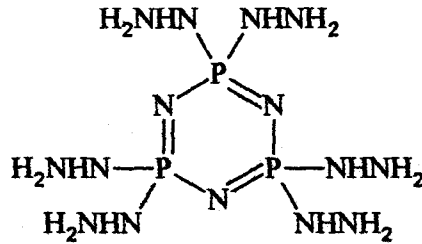
(2.28)

Reaksiyon, benzen-su heterofaz sistemi içinde hidrojen klorür akseptörü olarak su alkali kullanılarak yapılır. Bileşik, çözücü olarak kloroform ya da aromatik hidrokarbon ve baz olarak trietilamin ya da amonyak kullanılarak laboratuarda hazırlanabilir. Oktakis(etilenimino)siklotetrafosfazen, $[NP(C_2H_4)_2]_4$, benzer tekniklerle hazırlanabilir; örneğin, benzen çözeltisi içinde baz olarak trietilamin kullanılarak $30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat süren reaksiyon ile elde edilebilir. Her iki madde de beyaz kristal katılardır.

Monoetilenimino türevi $N_3P_3Cl_3(NC_2H_4)$, $(NPCl_2)_3$ 'ten ve etileniminden benzen içinde, oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıkta, hidrojen klorür akseptörü olarak trietilamin ya da (dimetilamin) varlığında hazırlanabilir. Bis, tris, tetrakis ve pentakis türevlerinin hazırlanmasında da benzer teknikler kullanılabilir. Ancak, tetrakis basamağının ötesinde türevler elde edebilmek için daha zor şartlar gerekmektedir. ^{31}P ve ^1H NMR sonuçları ve halojen atomlarının dimetilamin ile süstitüsüyonu, bis-, tris- ve tetrakis(etilenimino) türevlerinin geminal ürünler olduklarını göstermektedir. Amonyak ve t-butilamin varlığında bir fosfor atomu üzerindeki bir klor atomunun etilenimino ile süstitüsüyonu aynı fosfor atomunu bir sonraki nükleofilik saldırı için aktive eder.

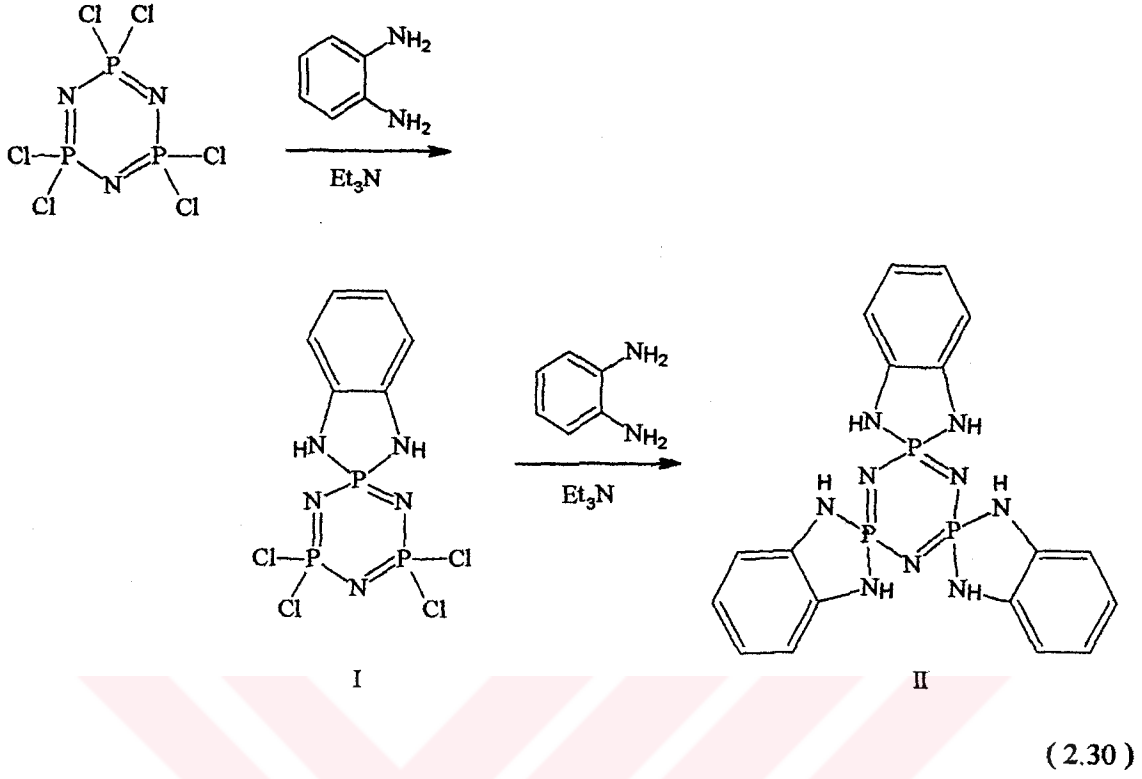
2.6.2.3 Diaminlerin süstitüsüyonu

Hidrazin, $(NPCl_2)_3$ ile eter çözeltisi içinde heksahidrazid (2.29) ve hidrazin klorür vermek üzere reaksiyona girer.



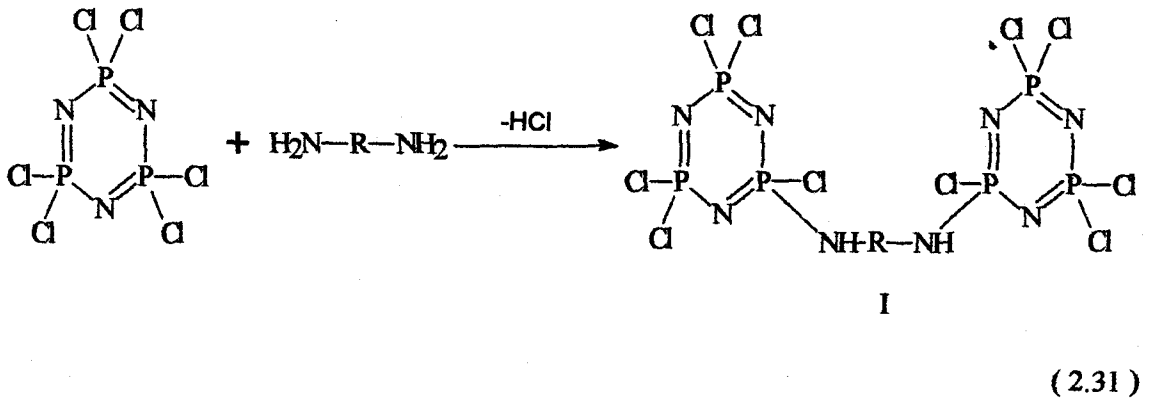
(2.29)

o-Fenilendiamin, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyona girerek mono- ve tris(o-fenilendiamino)spiro-siklotrifosfazenleri (I, II-2.30) verirler.



Bis-o-fenilendiamino türevi de geçici bir tür olarak elde edilmiştir. Bileşik (II-2.30), yüksek sıcaklıklarda beklenmedik şekilde kararlıdır.

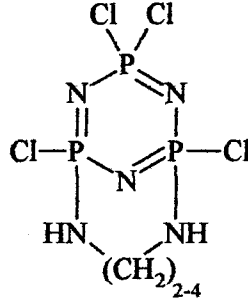
o-Fenilendiamin ile olan reaksiyonda, amino gruplarının yönelimi halka oluşumunu kuvvetli bir şekilde spiro-siklofosfazen oluşumuna yöneltir. Meta- ve para- aromatik diaminler ve alifatik diaminler ile olan reaksiyonlarda farklı siklofosfazen halkalarının birbirine bağlanır (I-2.31).



Bu reaksiyon en son siklomatriks polimer oluşumuna yönelir. Bu yönelme m- ve p-

fenilendiamin, 4,4'-diaminobifenil, pentametilendiamin, heksametilendiamin, oktametilendiamin ve 4,4'-diaminodisikloheksilmetan ile olan reaksiyonda açıkça görülür.

Etilendiamin, 1,3-propilendiamin ve 1,4-butilendiamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ "ansa"-tip bileşikler oluşturmak üzere reaksiyona girer. Burada halkalanma aynı halkadaki iki fosfor atomu arasında gerçekleşir (2.32). Ayrıca oktaklorosiklotrifosfazatrien de etilendiamin ve propilendiamin ile mono(spiro) bileşikler vermektedir (Chandrasekhar vd., 1985).



(2.32)

2.6.3 Diğer süstitüentlerin aminoliz reaksiyonu üzerine etkisi

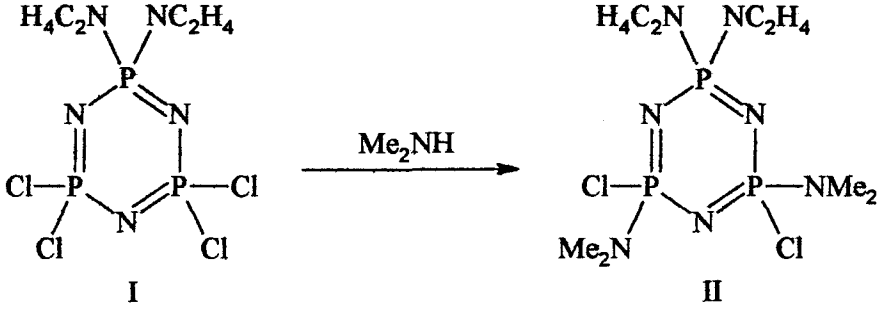
Halka üzerindeki belirli süstitüsyon yerlerinin reaktif olmayan, halojen dışındaki gruplar tarafından bloke edildiği bir dizi aminoliz reaksiyonu üzerinde çalışılmıştır. Bu durumda amin molekülünün reaksiyona gireceği pozisyon kalan fosfor-halojen bağının yerleşimine ve bloke edici grubun elektronik ve sterik karakteristiklerine bağlıdır.

Örneğin, fenoksiklorosiklotrifosfazen, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OPh})_2$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OPh})_3$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{OPh})_4$ bileşiklerinin dimetilamin ile muamelesi bu bileşiklerdeki bütün klor atomlarının dimetilamin ile yer değiştirmesine neden olur. Bu türevlerin izomerleri birbirlerinden ayrılabilirler ve yapıları NMR teknikleri ile tayin edilebilir. Bu yaklaşımdaki önemli bir tehlike amin ya da amin hidrokorürün bloke edici gruplarla yer değiştirmesi ve cis-trans izomerizasyonuna neden olması ihtimalidir. Yapısal tayinlerden önce bu olasılığı elimine etmek için gerekli önlemler alınmalıdır.

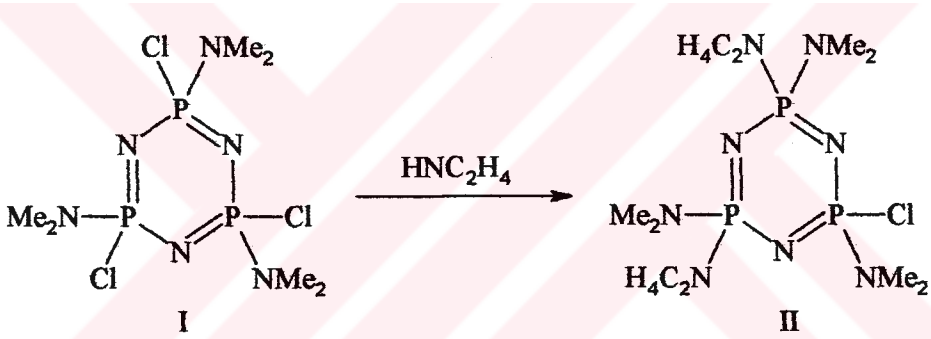
Geminal fenil süstitüentlerinin, fosfazen halkası üzerindeki diğer halojen atomlarının reaktivitesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Fosfazenin verilen amin ile reaktivitesinde $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$ serisindeki sıralamaya uygun olarak keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu büyük olasılıkla sterik etkiden ve fenil gruplarının elektron-yöneltili özelliklerinden kaynaklanır. Hekzafenildiklorosiklotetrafosfazen, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Ph}_6\text{Cl}_2$, çeşitli primer ve sekonder aminler ile (N-metilanilin de bunların arasındadır) ile diaminotürevlerini vermek

üzere reaksiyona girer.

Halka üzerinde var olan amin gruplarının reaksiyona etkisi üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Geminal-bis(etilenimino)tetraklorosiklotrifosfazen (I-2.33)), dimetilamin ile non-geminal bis(dimetilamino) türevini (II-2.33) vermek üzere reaksiyona girer.



(2.33)



(2.34)

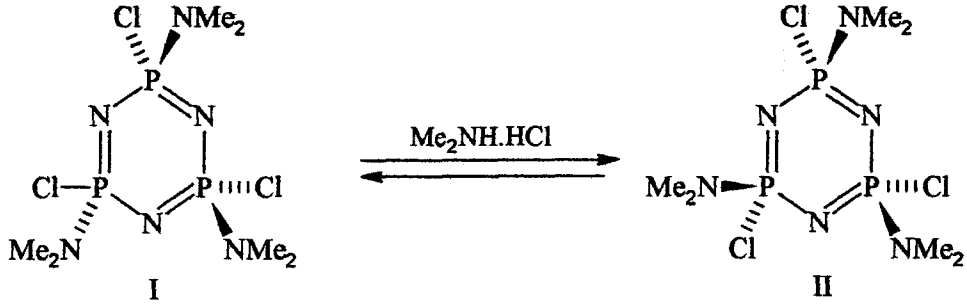
Non-geminal tris(etilenimino)tris(dimetilamino) türevi (II-2.34), etilenimin ile non-geminal tris(dimetilamino)trikloro bileşiğinin (I-2.34) reaksiyonuyla elde edilir, böylece etilenimin ve $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün doğrudan reaksiyonuyla elde edilemeyen bileşikler elde edilebilir. Diğer karışık aminofosfazenlerin hazırlanmasında da benzer prosedürler uygulanmıştır.

2.6.4 Sübstitüsyon boyunca -cis, -trans izomerizasyonu

Aminler ile aminoklorofosfazenlerin reaksiyonlarında eş zamanlı -cis, -trans izomerizasyon prosesleri gerçekleşmektedir. Bu sübstitüentlerin bir fosfor atomundan diğer fosfor atomuna gitmesi gibi büyük yer değişimleri gözlenmez. Cis- ya da trans-non-geminal aminofosfazenler, amin hidroklorür ile muamele edilerek, her iki formu da içeren izomer

karışımlarına çevrilebilirler.

Örneğin, *trans*-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen (I-2.35), kloroform çözeltisi içinde dimetilamin hidroklorür ile ısıtılmak suretiyle *-cis* ve *-trans* izomerlerini içeren karışıma çevrilebilir. Başlangıç materyali olarak saf *cis* izomeri (II-2.35) kullanıldığında da yine benzer sonuçlar elde edilir.



(2.35)

Piperidinoklorosiklofosfazenler, trimerler ve tetramerler ile de benzer izomerizasyon gerçekleşir. İzomerizasyon benzen ve eter içinde gerçekleşmez, kloroform, asetonitril ya da piridin içinde gerçekleşir. Bu nedenle çözücü etkisi bu işlem için spesifiktir. Bazı amin hidroklorürlerin benzen ya da eter içindeki çözünürlüklerinin az olması izomerizasyonun benzen ya da eter içinde gerçekleşmeme nedenlerinden biridir ama tek neden değildir. Amin hidroklorürün yapısı da önemlidir. Dimetilamonyum klorür ve piperidyum klorüre ilave olarak, metil- ve tetrametil amonyum klorürler, piridinyum klorür, tetra-*n*-butilamonyum klorür, lityum klorür ve alüminyum klorür de inversiyona neden olabilirler. Diğer amino grupları ile orijinal liganttaki amino grupları yer değiştirmezler, bu yüzden orijinal aminin uzaklaşmasını içeren mekanizma gerçekleşmez. Ancak, amin hidroklorür ve klor bağlı fosfor atomu arasında halojen değişimi olabilir. Böylece ionizasyon prosesiyle klor atomunun fosfordan uzaklaştırılması ya da pentakovalent ara ürün oluşumu, amino ligantlarını *-cis*, *-trans* dönüşümüne yöneltir. Bir amino fosfazenin *-cis* ya da *-trans* yapısı tayin edilirken süstitüsyon basamaklarının gerçekleşmesi esnasında bu hususlara dikkat edilmelidir.

2.6.5 Fosfor atomuna bağlı halojenin etkisi

Bromofosfazenler ve florofosfazenler, klorofosfazenlere benzer şekilde aminohalofosfazenleri ve tamamen süstitüe olmuş türevlerini vermek üzere primer ve sekonder aminler ile reaksiyona girerler. 25 °C'de asetonitril içinde *n*-propilamin ile olan aminoliz reaksiyonunda aminoliz oranı $(\text{NPBr}_2)_3 > (\text{NPCI}_2)_3 > (\text{NPF}_2)_3$ sırasıyla ve tetramerler için

(NPBr_2)₄>(NPCl₂)₄>(NPF₂)₄ sırasıyla düşer. Halojenlerin halofosfazen serilerinde görülen (Br>Cl>F sırasıyla) reaktivite düşüşü elektronegativite ile ilgilidir.

2.7 Fosfazenlerle İlgili Yapılmış Olan Çalışmaların Özetleri

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin primer alkilaminlerle (Me-Buⁿ) oda sıcaklığında ya da oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda verdiği aminoliz reaksiyonu üzerinde çalışılmıştır. Bu reaksiyonda aminoliz tam olarak gerçekleşmiştir. Benzer reaksiyon şartları altında dallanmış alkil aminler (Prⁱ, Buⁱ, Bu^s, Bu^t, sikloheksil) kısmen süstitüe olmuş türevler vermişlerdir. Dallanmış alkil aminlerin tamamen süstitüe olmuş türevler verebilmeleri için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir. Sekonder aminlerle olan reaksiyonda da benzer durum söz konusudur (NHR₂, R=Me, Et, Prⁿ, Buⁿ, Buⁱ, Bu^s, sikloheksil, piperidil). Ancak büyük hacimli alkil aminler yüksek sıcaklıklarda dahi tamamen süstitüe olmuş türevler vermemişlerdir. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dimetilamin ve dietilamin ile olan reaksiyonu sonucu P₃N₃Cl_{6-n}(NR₂)_n, n=1,2,3,4 ve 6, bileşikleri elde edilmiştir (Ray ve Shaw, 1961).

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2-süstitüe etilaminler ile olan reaksiyonu üzerinde çalışılmıştır. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien 2-haloetilaminler ile N₃P₃Cl₅NHCH₂CH₂X (X=Cl, Br), 2,2-N₃P₃Cl₄(NHCH₂CH₂X)₂ (X=Cl, Br) ve 2,2,4,4-N₃P₃Cl₂(NHCH₂CH₂Cl)₄ ürünlerini vermektedir. Ayrıca eser miktarda 2,2,4-N₃P₃Cl₃(NHCH₂CH₂Cl)₃'te elde edilmiştir. Asetonitril içinde geminal bis türevleri ile birlikte non-geminal türevlerde elde edilmiştir (Allen ve MacKay, 1986).

Bu çalışmada aminoliz reaksiyonlarının mekanizması üzerinde çalışılmış ve bu amaçla hekzaklorosiklotrifosfazatrienin aromatik primer aminler (anilin, p-toluidin ve p-anisidin) ile verdiği reaksiyonların kinetiği incelenmiştir (Ganapathiappan ve Krishnamurty, 1987).

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin bir triamin olan sipermidin, H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₄-NH₂, ve bir tetraamin olan sipermin, H₂N-(CH₂)₃-NH-(CH₂)₄-NH-(CH₂)₃-NH₂, ile vermiş olduğu reaksiyonlar üzerinde çalışılmıştır (Vıdaud ve Labarre, 1988).

Oktaklorosiklotetrafosfazatetraenden elde edilen 2-trans-6-N₄P₄(NHPⁿ)₂Cl₆ bileşiğinin pirolidin ve tert-butilamin ile olan reaksiyonu üzerinde çalışılmıştır. Bu reaksiyon sonucunda monosiklik 2-trans-6-Bis(n-propilamino)-2,4,4,6,8,8-hekzakis(pirolidino)siklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵-tetrafosfazatetraen ve 2-trans-6-Bis(n-propilamino)-2,4,4,6,8,8-hekzakis(t-butilamino)-siklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵-tetrafosfazatetraen bileşikleri ile bisiklik 6-propilamino-2,6-propilepimino-2,4,4,8,8-pentakis(pirolidin-1-yl)-1,3,5,7, 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵-tetraazatetra-

fosforosin ve 6-propilamino-2,6-propilepimino-4,8,8, tris(t-butilamino)2,4-dikloro-1,3,5,7, 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵, 8λ⁵-tetraazatetrafosforosin bileşikleri elde edilmiştir (Işıklan vd., 2003).

1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin, Cl₂P(O)·N=PCl₃, metilamin ve t-butilamin ile verdiği reaksiyonlar üzerinde çalışılmıştır. Bu reaksiyon sonucunda asiklik amino türevleri, Cl₂P(O)·N=Cl₂(NHMe), Cl₂P(O)=PCl(NHBU^t) [ya da tautomeri, Cl₂P(O)·NH·PCl₂(=NBU^t)], Cl₂P(O)=PCl(NHMe)₂, ve Cl(BU^tNH)P(O)·N=PCl₂(NHBU^t) elde edilmiştir (Bulloch ve Keat, 2001).

Bu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazatrien ve oktaklorosiklotetrafosfazatetraenin primer ve sekonder amino grupları içeren bileşikler ile olan reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlar sonucunda spiro, ansa, açık zincir yapılı ve köprülü ürünler molekül yapısına sahip ürünler elde edilmiştir (Shaw ve Robert, 1989).

Oktaklorosiklotetrafosfazatetraenin iki fonksiyonlu H₂N(CH₂)_nNH (n=2, 3); HO(CH₂)_nOH (n=2, 3) bileşikleri ile verdiği reaksiyonlar incelenmiştir. Bu reaksiyonlar ile (mono)spiro, , H₂N(CH₂)_nNH (n=2, 3); HO(CH₂)_nOH (n=2, 3) and HN(Me)(CH₂)₂OH, bileşikler elde edilmiştir. Bu bileşikler moleküller arası kondensasyona ya da/ve hidroliz reaksiyonlarına yatkındırlar (Chandrasekhar vd., 1985).

Oktaklorosiklotetrafosfazatetraenin uygun aminin dört ekivalent miktarı ile verdiği reaksiyon sonucunda bis(amino)heksaklorosiklotetrafosfazenler, 2-trans-6-N₄P₄(NHR)₂Cl₆, R=Me, ⁿPr, ⁱPr, ⁿBu, CH₂Ph, Ph elde edilmişlerdir. Ayrıca R=ⁿBu, CH₂Ph olması durumunda 2,4-izomerleri de elde edilmiştir (Krishnamurthy vd., 1980).

1989'de A. Bakılı ve çalışma grubu, heksaklorosiklotrifosfazatrienin dioksiaminlerle reaksiyonundan siklik makro ansa ve makro spiro yapısında fosfazenler elde etmişlerdir (Bakılı vd., 1989).

Sivapackia G. ve arkadaşları 1987 tarihinde heksaklorosiklotrifosfazatrien ile aromatik primer aminlerin reaksiyonlarını değişik şartlarda incelemişlerdir. Sentezlenen geminal fosfazen türevleri IR ve ¹H NMR ve ³¹P NMR ile karakterize edilmiştir (Ganapathiappan ve Krishnamurthy, 1987).

Sivapackia G. ve arkadaşları 1987 tarihinde heksaklorosiklotrifosfazatrienin, primer aminlerle reaksiyonlarını incelemişlerdir. Oluşan izomerik moleküllerin yapıları ³¹P, ¹H NMR yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır (Ganapathiappan ve Krishnamurthy, 1987).

Heksaklorosiklotrifosfazatrien ile propilen diaminin reaksiyonundan monospiro pozisyonunda fosfazen türevleri sentezlenmiş ve yapıları öncelikle MAS, X-ışını, IR ve NMR ile tayin edilmiştir (Guerch vd., 1982).

Taç eterli fosfazen türevlerinin, diamin köprü molekülleri de kullanılarak, geçiş metalleri ve bir seri alkali metallerle yaptığı kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır (Brandt vd., 1996).

Siklik fosfazenlerdeki elektron delokalizasyon mekanizması, spin rezonans çalışmaları ile açıklanmıştır (Mishra ve Symons, 1976).

Heksaklorosiklotrifosfazatrienin isopropil aminle reaksiyonu incelenmiştir. 1 mol heksaklorosiklotrifosfazatriene karşılık 2, 4 ve 6 mol isopropil aminin, geminal ve non-geminal yapılarda reaksiyon ürünü oluşturduğu bildirilmiştir (Brandt vd., 1997).

Bis(imino)siklodifosfazen sentezlenmiş, X-ışınları tetkiki ile geometrik yapıları saptanmıştır (Kumaravel ve Krishnamurty, 1990).

Poli(ariloksi)fosfazenlerin, fenilfenoksi grubu taşıyan moleküllerin reaksiyonundan eldesi araştırılmış. Bu polimerler uygun sodyum ariloksitin, poli(diklorofosfazen) ile dioksan ortamında, 150°C'de otoklavda reaksiyonundan elde edilmiş. X-ışını analizi ile molekül şekilleri tanımlanmıştır (Allcock vd., 1989).

Heksaklorosiklotrifosfazatrienden türetilen sekiz üyeli yeni fosfazen türevinin X-ışını kristalografik yapı analizi üzerinde durulmuş, taç konformasyon yapısında olduğu açıklanmıştır (Bullen ve Tucker, 1970).

Yüksek molekül ağırlıklı poli(diflorofosfazen)in, X-ışını ve ¹⁹F-NMR ile yapısı aydınlatılmıştır (Allcock vd., 1970).

3. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER ve CİHAZLAR

3.1 Kimyasal Maddeler

1,10-Fenantrolin monohidrat, Heksaklorosiklofosfazatrien, NaHCO_3 , ninhidrin %0.04, H_2SO_4 (oleum, %25 SO_3), dumanlı HNO_3 , palladyum aktif karbon Pd/C (%10 Pd), hidrazin hidrat (%80), metil etil keton, kloroform, asetonitril, metil alkol, toluen, karbontetraklorür Merck firmasının, etil alkol, Riedel firmasının saf çözücü ve kimyasal maddeleridir.

3.2 Cihazlar

1- FTIR Spektrofotometre: Mattson 1000 FTIR (KBr tekniği ile) (YTÜ).

2- ^1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR spektrumu Varian Inova NMR (500 mHz) spektrofotometresi (İnternal Standard olarak SiMe_4 ^1H -NMR ve 85% H_3PO_4 external Standard ^{31}P -NMR) (Çözücü olarak) (Sabancı Üniversitesi).

4- Kütle Spektrofotometresi (LC/MS): Agilent 1100 MSD (Ankara- TÜBİTAK).

5- UV- Vis Spektrofotometre Philips PU 8700 UV-visible, Küvet 10-10.45 mm Hellma, 100 QS (YTÜ).

6- Time Master PTI C71 Model Spektroflorometre ve kuvatz fluorimetrik küvet.

7- TLC'de UV-vis model, 50 Hz UVP (ultraviyole lamba) kullanıldı (YTÜ).

8 - Elde edilen saf maddelerin erime noktaları Electrothermal IA 9100 dijital erime noktası cihazında tayin edildi (YTÜ).

9 - Su Banyosu Heisbad.

10- Destile Su Cihazı Maxima Ultra- Pure Water.

11 - Analitik Terazı Agust Sauter D- 7470.

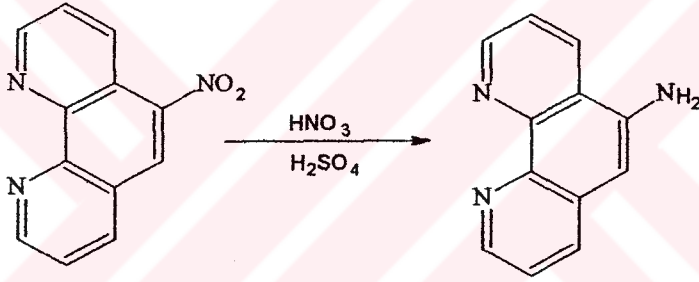
4. DENEYSEL KISIM

4.1 Sentezler

4.1.1 Daha önce sentezlenmiş olan başlangıç maddelerinin sentezi

4.1.1.1 5-Nitro-1,10-fenantrolin sentezi (Smith ve Cagle, 1947))

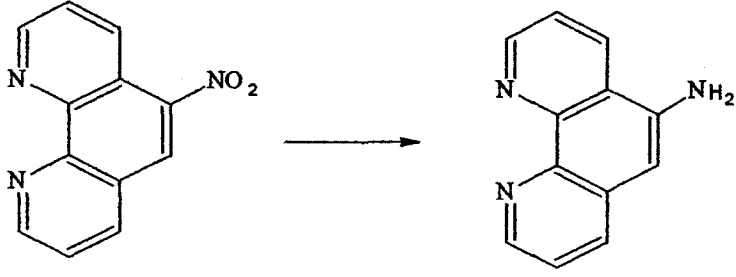
30 g (166.6 mmol) 1,10-fenantrolin monohidrat 150 ml oleumda (%25 SO₃) çözülür ve 80 ml derişik HNO₃ (d=1,42 g/cm³, yaklaşık %72) karıştırılarak ilave edilir. Reaksiyon ortamının sıcaklık 170°C nin üstüne çıkmamalıdır. Nitrik asitin ilavesinden sonra 30 dakika daha sürekli karıştırılır. Reaksiyon karışımı, 2000 g. kırılmış buz üzerine yavaş yavaş dökülür ve nötral reaksiyon karışımı elde edilinceye kadar pH-kağıdı ile kontrol edilerek %30 luk NaOH çözeltisi dikkatli bir şekilde ilave edilir. 5-Nitro-1,10-fenantrolin çöker. Çökelti süzülür ve suyla yıkanır. Elde edilen açık sarı kristal yapılı bir bileşik 40 °C kurutulur. IR(KBr): $\nu=3080$ (Ar-CH), 1625 (C=N), 1523,1370 (-NO₂) cm⁻¹ (Şekil 4.1). Formül : C₁₂H₇N₃O₂, Erime noktası : 197-198 °C, Verim: %75.



(4.1)

4.1.1.2 5-Amino-1,10-fenantrolin (Gillard ve Hill, 1974)

0.83 Mmol 5-nitro-1,10-fenantrolin, 0,1 g Pd/C, 200 ml etanol içinde karıştırılırken 1 ml hidrazin hidrat damla damla 15 dakika süreyle ilave edilir ve 4,5 saat reflüks ettirilir. Balonun içeriği sıcakken süzülür. Çözücüsü rotaryde uzaklaştırılır. Kristallenme için yarım saat buzdolabında bekletilir. Daha sonra kristaller soğuk suyla yıkanır ve süzülür. Süçgeç kağıdı üzerinde toplananaçık sarı renkli madde, dietil eter ile yıkanır ve desikatörde oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. IR(KBr): $\nu=3387, 3285$ (-NH₂) cm⁻¹ (Şekil 4.2). LC/MS m/z: 194 (M⁺) (Şekil 4.4). Kapalı Formül: C₁₂H₉N₃, Erime noktası: 258 °C, Verim: 0.098 g (%61).

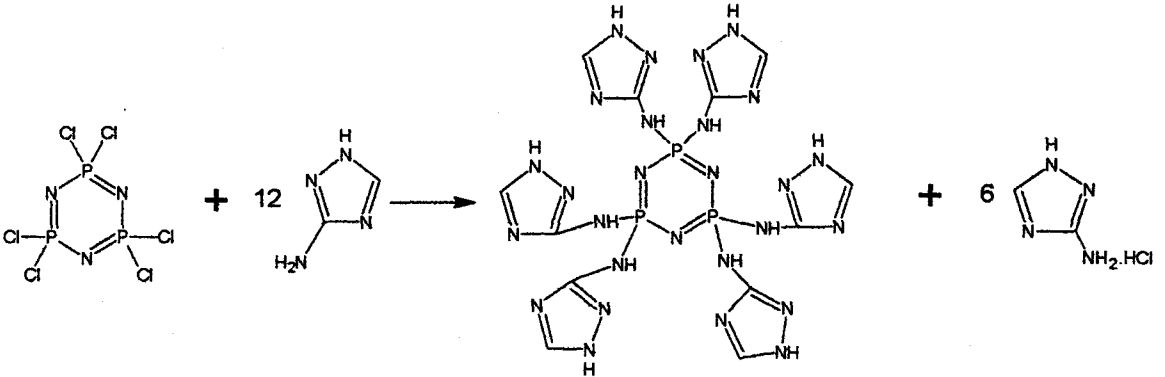


(4.2)

4.1.2 Yeni maddelerin sentezi

4.1.2.1 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazolo)siklofosfazatrien (F₁) Sentezi

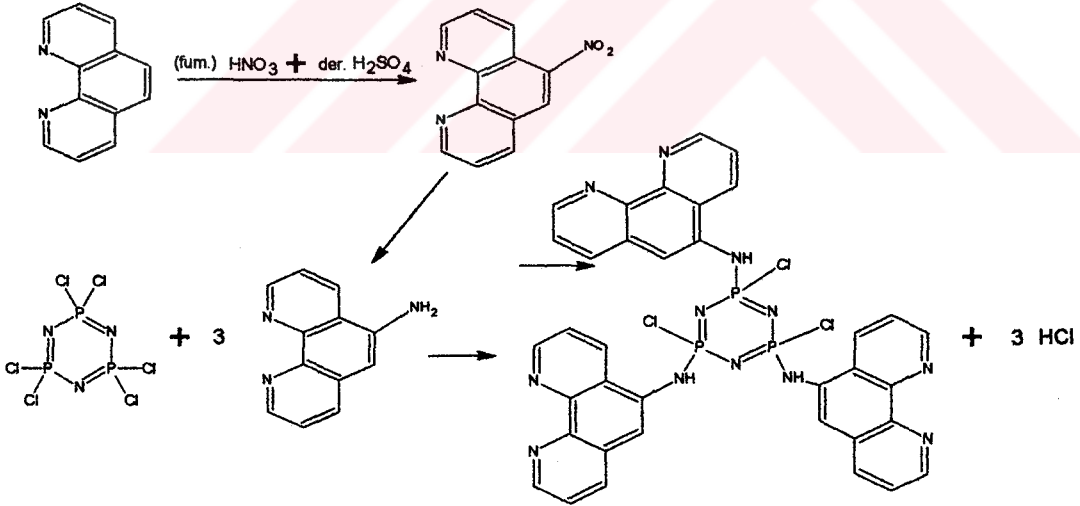
1.6 Mmol (0.557 g) heksaklorosiklotrifosfazatrien 20 ml asetonitril içinde çözüldü ve bu çözeltiliye damla damla 19.2 mmol (1.613 g) 3-amino-1H-1,2,4-triazol'ün 50 ml asetonitril içindeki çözeltisi oda sıcaklığında ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra azot atmosferi altında 45 dakika süreyle reflüks edildi. Reaksiyon süresi sonunda balonun dibinde kalan reçine şeklindeki ürün dekante edilerek çözelti fazındaki süspansiyon şeklindeki amin.HCl den ayrıldı. Geriye kalan reçine şeklindeki ürün, metanol ilavesi ile çöktürülerek saflaştırıldı ve vakum etüvünde 40°C de kurutuldu. Ürün su ve DMSO'da çözünmektedir. Aşırı hidroskopik özelliği sahiptir. E.N.: 180-200°C'dir. Verim 0.79 (% 78). IR(KBr): ν =3336 (-NH) 1651 (-C=N-), 1574 (-NH-), 1523 (seg. amin), 1370 (-CH), 1242-1191 (-P=N-), 1063 (-C-N)¹ cm⁻¹ (Şekil 4.4). LC/MS m/z: 634 (M⁺) (Şekil 4.5), Kapalı formülü: C₁₂H₁₈N₂₇P₃, ¹³C NMR (D₂O), δ : 145 ppm (t, C-NH), 172 ppm (q, C-NH) (Şekil 4.6). ¹H-NMR (DMSO): δ : 7.78 ppm (s, -CH-), 7.21-7.68 ppm (s, -NH-) (Şekil 4.7). ¹H-NMR (D₂O exch.): δ : 7.85 ppm (s, -CH-), ³¹P-NMR (%85 lik H₃PO₄ dış ref.) -11.6 - 10.2 ppm arasında farklı substitüsyona ait fosfor pikleri (Şekil 4.8).



(4.3)

4.1.2.2 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien (F₂) Sentezi

1 Mmol (0.348 g) heksaklorosiklotrifosfazatrien 25 ml etil metil keton içinde çözüldü ve bu çözeltiyer 2.34 g NaHCO₃ ilave edildi. 6 Mmol (1.17 g) 5-amino-1,10-fenantrolinin 250 ml etilmetil keton içindeki çözeltisi oda sıcaklığında damla damla, 15 dakika süreyle, karışıma ilave edildi ve son karışım azot atmosferi altında 6.5 saat reflüks edildi. Oda sıcaklığına soğutulan karışım süzülüp, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Kalan kısım asetonitril: karbontetraklorür (1:1) karışımı ile ekstrakte edildi. Elde edilen ürün kolon kromatografisi ile ayrılmaya çalışıldı. Çözücü olarak asetonitril: karbontetraklorür (1:1), dolgu maddesi: selüloz 500x2.5 cm lik kolon kullanıldı. Turuncu-sarı renkteki elüat dört fraksiyon halinde toplandı. Yapı tayini için 3. elüat, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldıktan sonra kullanıldı. Ürün hidroskopik özellik gösterdiğinden 40°C vakum etüvünde 8 saat bekletilerek kurutuldu. E.N: 93-126 °C' arasında geniş bir aralık göstermektedir. Verim 0.227 g (%27) Asetonitril: karbontetraklorür (1:1) ve toluen:asetonitril (1:1) karışımlarında çözünmektedir. Tüm reaksiyonlar için IR(KBr): $\nu=3361(\text{OH})$, $3234(-\text{NH}-)$, $3050(\text{Ar}-\text{CH})$, $1191-1242$ (-N=P-N asimetrik), $578-527$ (-P-Cl) cm^{-1} (Şekil 4.10). Diğer fraksiyonların IR spektrumları (Şekil 4.11, 4.12, 4.13). LC-MS m/z: 841.4 (M+ H₂O) (Şekil 4.14). ¹H-NMR(diklor etan) 7.2-7.7 ppm (m, fent. H), 8.1- 9.1 ppm (m, fent. H) ve 8.9 ppm (s, -NH-) (Şekil 4.15), D₂O, ¹H-NMR, 7.2-7.7 ppm (m, fent. H), 8.1- 9.1 ppm (m, fent. H) (Şekil 4.15). ³¹P-NMR (%85 lik H₃PO₄ dış ref.) (diklor etan), 21 ppm.(d), 17.5(s), -4.5(d), -6.5(d), -9(d) ve -12.5 (d) (Şekil 4.17).



(4.4)

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Sentezler

Deneysel çalışmaya, 5-nitro-1,10-fenantrolinin, 1,10-fenantrolin ve der. H_2SO_4 , dumanlı HNO_3 nitrik asit ile nitrolama reaksiyonu sonucunda literatürde belirtildiği gibi sentezi ile başlanmış (Amouyal, vd; 1990), 5-amino-1,10-fenantrolin, literatürde, 5-nitro-1,10-fenantrolinin Zn ve Sn gibi metallerin eşliğinde HCl ile reaksiyonundan elde edilmekteydi (Gillard ve Hill, 1974). Biz bu çalışmada, 5-amino-1,10-fenantrolini, 5-nitro-1,10-fenantrolini Pd/C ve hidrazin hidrat kullanarak ve metanollü ortamda 12 saat reflüks sonucunda, amine indirgeyerek, %85 verimle elde ettik. Bu yöntem, 5-amino-1,10-fenantrolin için yeni bir yöntem olarak kabul edilebilir. 5-Nitro-1,10-fenantrolinin, IR (Şekil 4.1) ve TLC, 5-amino-1,10-fenantrolin IR (Şekil 4.2), TLC ve MS (Şekil 4.3) ile karakterize edilmiştir.

Çalışmamızda aminoliz reaksiyonu ile fosfazen türevlerinin sentezinde kullanılan tek primer amin grubu içeren moleküllerden sadece 5-amino-1,10-fenantrolinin sentezi, başlangıç maddelerinden itibaren gerçekleştirilmiş. Diğer molekül olan 3-amino-1H-1,2,4-triazol Merck firmasından temin edilmiştir. Reaksiyon için kullanılan moleküller karşılaştırıldığında, her ikisinde de mevcut primer amin grupları biri birinden tamamen farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösteren gruplara bağlıdır. Ancak, her ikisi de kuvvetli çelat oluşturuca özelliğe sahiptir, her ikisi de moleküler halde ve koordinasyon bileşiği halinde çok stabildir. Bu özelliklerinden dolayı biyo-materyal ve özellikle polimerleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

Fosfazenerin aminoliz reaksiyonlarında reaksiyon ortamına (ısı, çözücü, hidrohalid tutucu, reaksiyon süresi) bağlı olarak farklı ürünler elde edilmektedir. Bizim amacımız, en fazla nükleofilik substitüsyonun en yüksek verimle gerçekleştiği, reaksiyon şartlarını saptamaktır. Bu amaçla özellikle F_2 sentezi için, farklı solventleri ve HCl tutucularını denedik. F_1 sentezinde, 3-amino-1H-1,2,4-triazol suda ve bazı alkol türevlerinde HCCP hidrofobik özelliğe sahip pek çok organik solventte çözüldüğünden asetonitril alternatifsizdi. Bu nedenle F_1 sentezi için farklı solventlerde optimum şartları araştıramadık. Ayrıca F_1 sentezi şiddetli bir reaksiyonla gerçekleşmekte ve reaksiyon hemen tamamlanmaktadır. F_2 sentezi için süre uzun ve son derece sudan izole bir ortamın sağladığı argon atmosferi gerekmektedir.

Çalışmamızda, gerek literatüre göre sentezlenen gerekse ilk defa sentezlenen moleküller aşağıda belirtilen yöntemlerle tanımlandılar.

IR Spektrum Değerleri

5-Nitro-1,10-fenantrolinin IR spektrumu (Şekil 4.1), 5-amino-1,10-fenantrolinin IR spektrumu (Şekil 4.2) ile karşılaştırıldığında, $-\text{NO}_2$ grubuna ait $1523, 1370 \text{ cm}^{-1}$ deki absorpsiyon piklerinin kaybolduğu ve $3387, 3285 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{NH}_2$ grubuna ait piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 5-Amino-1,10-fenantrolinin doğru molekül yapısında sentezlendiği LC/MS tekniği ile alınan MS spektrumunda da görülmektedir (Şekil 4.3).

Yaptığımız literatür araştırmasına göre fosfazenler $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde $\text{P}=\text{N}-\text{P}$ asimetrik titreşimine karşı gelen kuvvetli IR absorpsiyonu gösterirler. Yapı yorumlarında $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ bantları kullanılmaktadır.

Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrien in IR spektrumu (Şekil 4.4) başlangıç maddelerinin IR spektrumları ile karşılaştırıldığında (IR amitrol ve IR fosfazen), 3336 cm^{-1} de $-\text{NH}-$ gerilme, $1242, 1191 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{P}=\text{N}-$ bandlarının varlığı reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Selüloz kolondan geçirilek, fraksiyonlandırılıp, gözle görülür her bir fraksiyonu ayrılmaya çalışılan, tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien in IR spektrumları Şekil 4.10-4.13'de görülmektedir. Absorpsiyon piklerinde de görüldüğü gibi 3234 cm^{-1} de $-\text{NH}-$ gerilme, $1242, 1191 \text{ cm}^{-1}$ de $-\text{P}=\text{N}-$ bandlarının varlığı reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Farklı alıkonma zamanları ve sarı-turuncu renkteki ürünün farklı tonlarına göre ayrılan dört fraksiyonda da benzer absorpsiyon değerlerinin bazılarının farklı şiddette olduğu görülmektedir. Sonuçlardan elde edilen ürünün konformer karışımı halinde olduğunu düşünmekteyiz. 3. fraksiyonda elde edilen ürün evapore edildikten sonra, miktarca daha fazla madde içerdiğinden spektroskopik tetkiklerde ve diğer tetkikler için kullanıldı. Ürünün EN'nin $180-200 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak geniş bir aralıkta gerçekleşmesi, tek bir ürünün ayrılamadığını göstermektedir.

$^{13}\text{C-NMR}$ Değerleri

F_1 molekülünün D_2O 'da ^1H decouplet olarak alınan, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda 145 ppm 'de amitrol halkasındaki, tersiyer C atomuna ait pik, 172 ppm 'de kuaterner C atomuna ait pik gözlenmiştir (Şekil 4.6). Daha fazla pik gözlenmemesi, gerek tersiyer gerekse kuaterner yapıdaki tüm karbonların, trimer etrafında simetrik pozisyonda yerleştiklerini göstermektedir.

Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien örneği ^{13}C -NMR için analize gönderilmiş ancak spektrumlar elimize geçmemiştir.

^1H -NMR Değerleri

F₁ molekülünün DMSO çözücü olarak kullanıldığında alınan ^1H -NMR spektrumunda -CH- grubuna ait 7.78 ppm'de siglet ve -NH- grubuna ait 7.21-7.68 ppm arasında singlet halde geniş bir pik görülmektedir (Şekil 4.7). F₁ çözeltisi D₂O ile exch. edilip elektronegatif atom özeliği gösteren NH üzerindeki hidrojen atomları döteryum ile yer değiştirdiğinde, Şekil 4.8'deki ^1H -NMR spektrumunda görüldüğü gibi, -NH- hidrojenlerine ait pik kaybolmuştur. Burada sentezlenen molekülde -NH- gruplarının olduğu anlaşılmaktadır.

F₂ molekülünün dikloro etan çözücü olarak kullanıldığında alınan ^1H -NMR spektrumunda 7.2-7.7 ppm arasında fenantrolin halkasının ait multipler ve 8.1- 9.1 ppm arasında görülen multipler pikleri ise değişik sayıda 5-amino-1,10-fenantrolin için ait substitüsyon ihtimalini düşündürmektedir. 8.9 ppm'deki küçük ve yayvan pik -NH- grubuna aittir (Şekil 4.15). Şekil 4.16'da görülen F₂ molekülünün D₂O exch. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde 8.9 ppm'de -NH- grubu ait absorpsiyon pikinin kaybolduğu görülmektedir. ^1H -NMR spektrumunun tetkikinden aminoliz reaksiyonunun gerçekleştiği ancak ürün kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışılsa bile konformer karışım halinde kaldığı sonucu çıkarılabilir.

MS Spektrumu Değerleri

IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarından substitüsyonun tamamen olup olmadığından emin olunamamaktadır. Kesin karar MS değerleri ile verilebilmektedir.

Şekil 4.3'de 5-amino-1,10-fenantrolin için LC-MS tekniği ile alınan MS spektrumu görülmektedir. m/z: 194 (M⁺) değeri %100 bağıl bolluğa sahiptir.

F₁ molekülünün MS spektrumu LC/MS tekniği ile incelendi ve m/z: 633.8 (M⁺) olarak bulundu. Buradan sentezlenen molekülün heksakis yapısında olduğu ve nükleofilik substitüsyonun tam olarak gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 4.5'de görülen spektrumda m/z: 133.6 (M⁺)'da fosfazen halkasındaki N₃P₃'e ait molekül MS değeri tespit edilmiştir. Ayrıca spektrumda gözlenen biri birine yakın MS değerlerinin amitrol birimlerinin moleküler halde değil, parçalanarak ayrıldığını göstermektedir.

F₂ LC-MS spektrumu (Şekil 4.14) LC/MS tekniği ile incelendi ve m/z: 841.4 (M + H₂O) de beklenen molekül piki 1 mol su ile bir arada tesbit edilmiştir. Buradan moleküler yapı içinde 1 mol suyun hidrojen bağı ile solvate halde olduğu düşünmekteyiz. Ayrıca, MS spektrumundan klor moleküllerinin peş peşe ayrıldığı saptanmıştır. Bu sonuç, klor atomlarının simetrik olarak trimer etrafında yerleştiğini göstermektedir.

³¹P- NMR Değerleri

Şekil 4.9'da %85 lik H₃PO₄ dış referans kullanılarak alınan F₁ molekülüne ait ³¹P-NMR spektrumu görülmektedir. Siklik trimerin ³¹P-NMR' da, 19 ppm civarında singlet pik vermektedir. Literatürde - NH₂ substitüsyonunun fosfor piklerini 19 ppm den düşük değerlere kaydıracağı belirtilmektedir. -11.6 ve 10.2 ppm civarındaki pikler amin substitüsyonuna işaret etmekte ancak, -11.6 ve 10.2 ppm arasında gözlenen çok sayındaki pik elde edilen ürünün saf olmadığını göstermektedir.

Şekil 4.17'da %85 lik H₃PO₄ dış referans kullanılarak alınan F₂ molekülüne ait ³¹P-NMR spektrumu görülmektedir. 21 ppm de amin haricinde farklı bir (-OH gibi) substitüsyonu göstermektedir. 17.5 ppm deki singlet F₂ nin oluştuğunu ancak -4.5, - 6.5, -9, -12.5 dört farklı duplet F₂ nin saf olmadığını göstermektedir.

UV-vis Spektrometri

F₁ molekülünün çözücünün su olduğu ortamında UV spektrofotometrik tetkiklerden C=N' a ait 198 nm'de (n- π*) ve (π- π*) geçişlerine ait kuvvetli bantlar görülmektedir (Şekil 4.18).

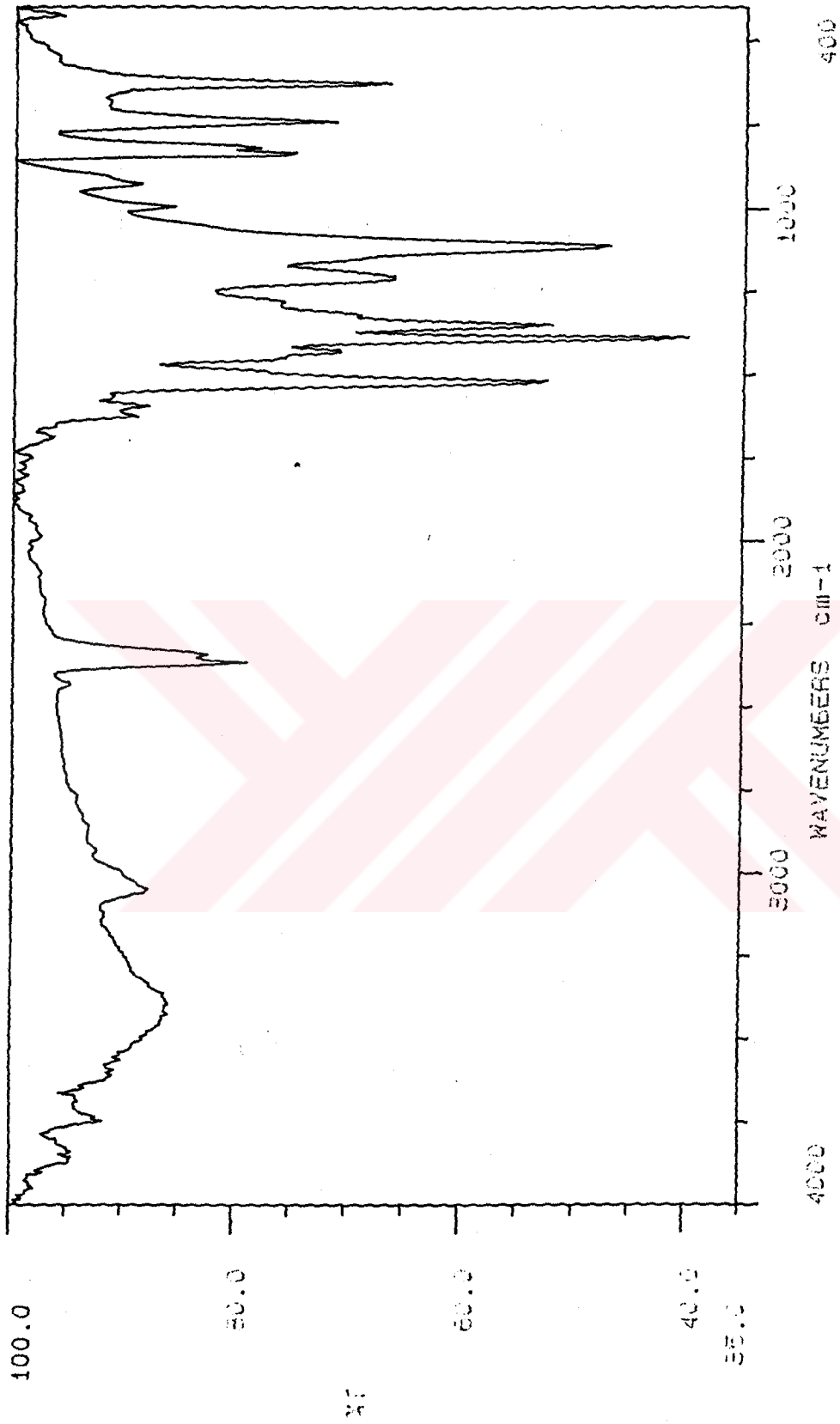
F₂ molekülünün asetonitril- karbontetraklorür (1:1) ortamında UV spektrumu alındı Şekil 4.19'de görülen spektrumda 255 ve 293'de (n- π*) ve (π- π*) geçişlerine ait bantlar görülmektedir.

Fluoresans Spektrumu

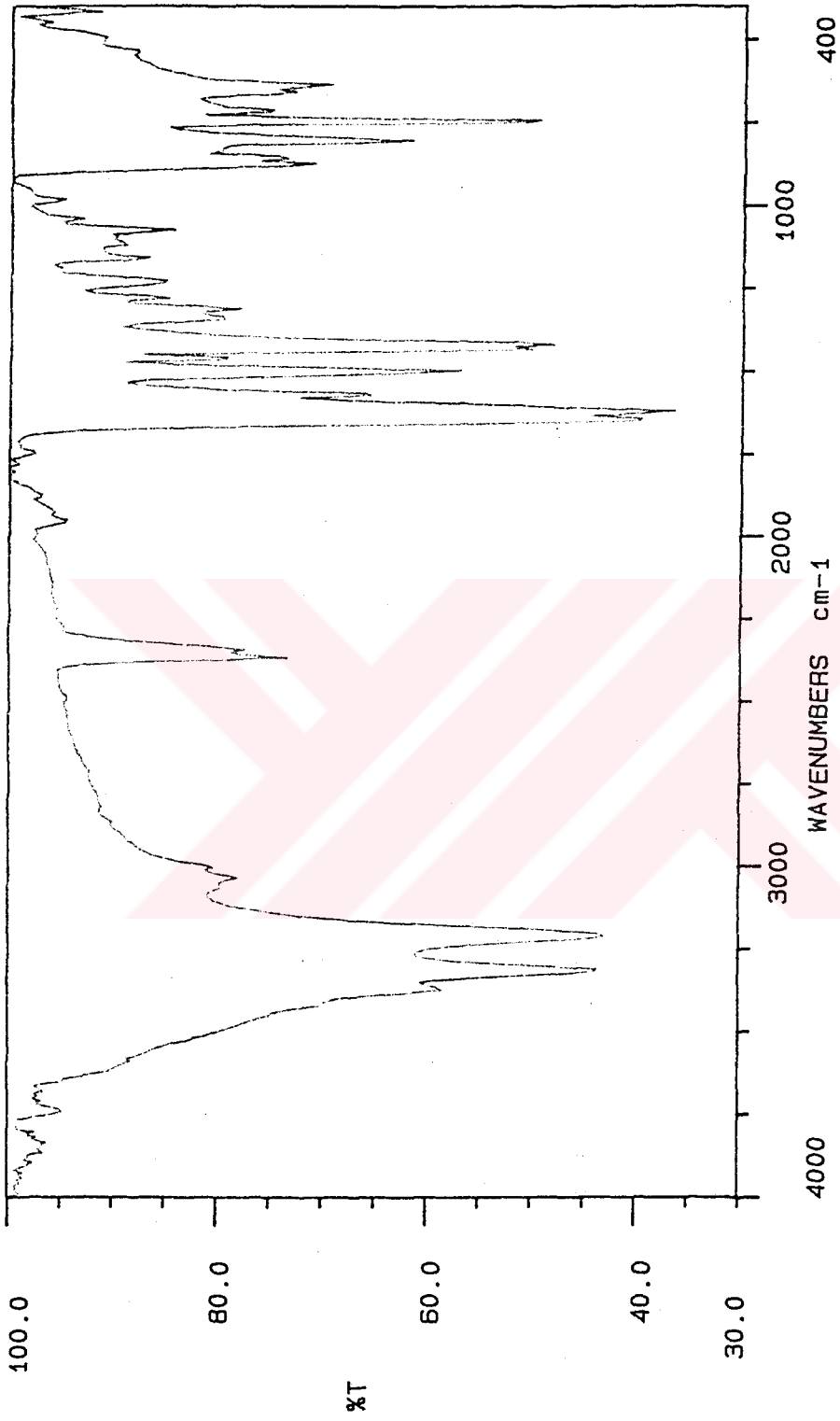
F₂ nin PTI-Time Master C71 model spektrofotometre kullanılarak, 5.10⁻⁵-10⁻⁴ M konsantrasyon aralığında *tres time resolved emission spectrumu* alındı. Maksimum fluoresans özelliğinin görüldüğü emisyon dalga boyu 462 nm dir ve maksimum emisyon 10⁻⁴ M ligand

konsantrasyonunda gözlenmiştir (Şekil 4.20). Belirtilen konsantrasyonda absorpsiyon şiddeti 95 dir. $5.10^{-5}M$ çözeltiliye DMSO ilavesi sonunda moleküller arasında quench etkisi ile fluoresans şiddetinde azalma görülmüştür. Daha sonraki çalışmalarımızda F_2 molekülünün fluoresans özelliğinden yararlanmayı düşünmekteyiz.

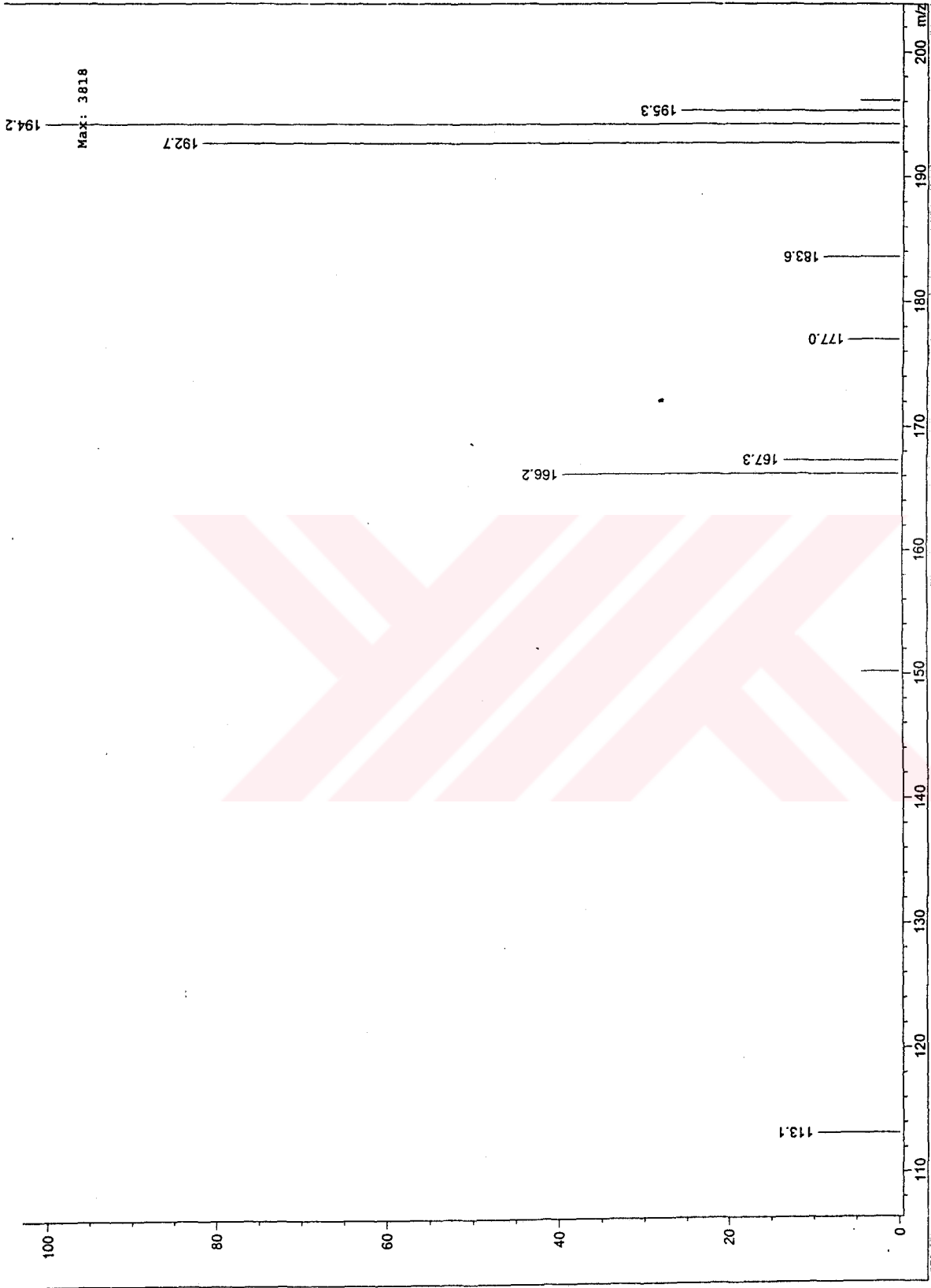




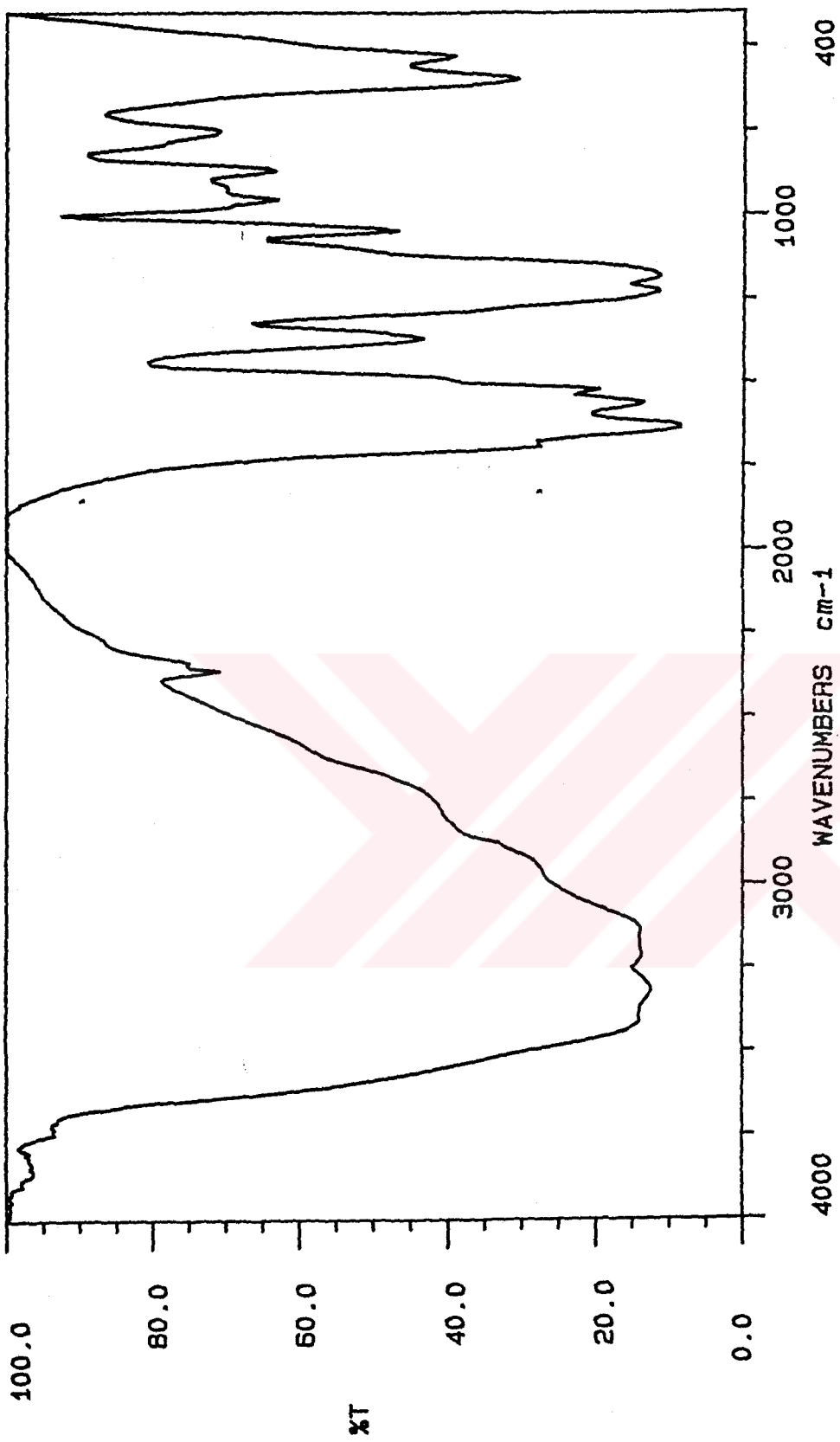
Şekil 4.1 5-Nitro-1,10-fenantrolinin FTIR spektrumu (KBr tablet 4000- 400 cm⁻¹)



Şekil 4.2 5-Amino-1,10-fenantrolinin IR spektrumu

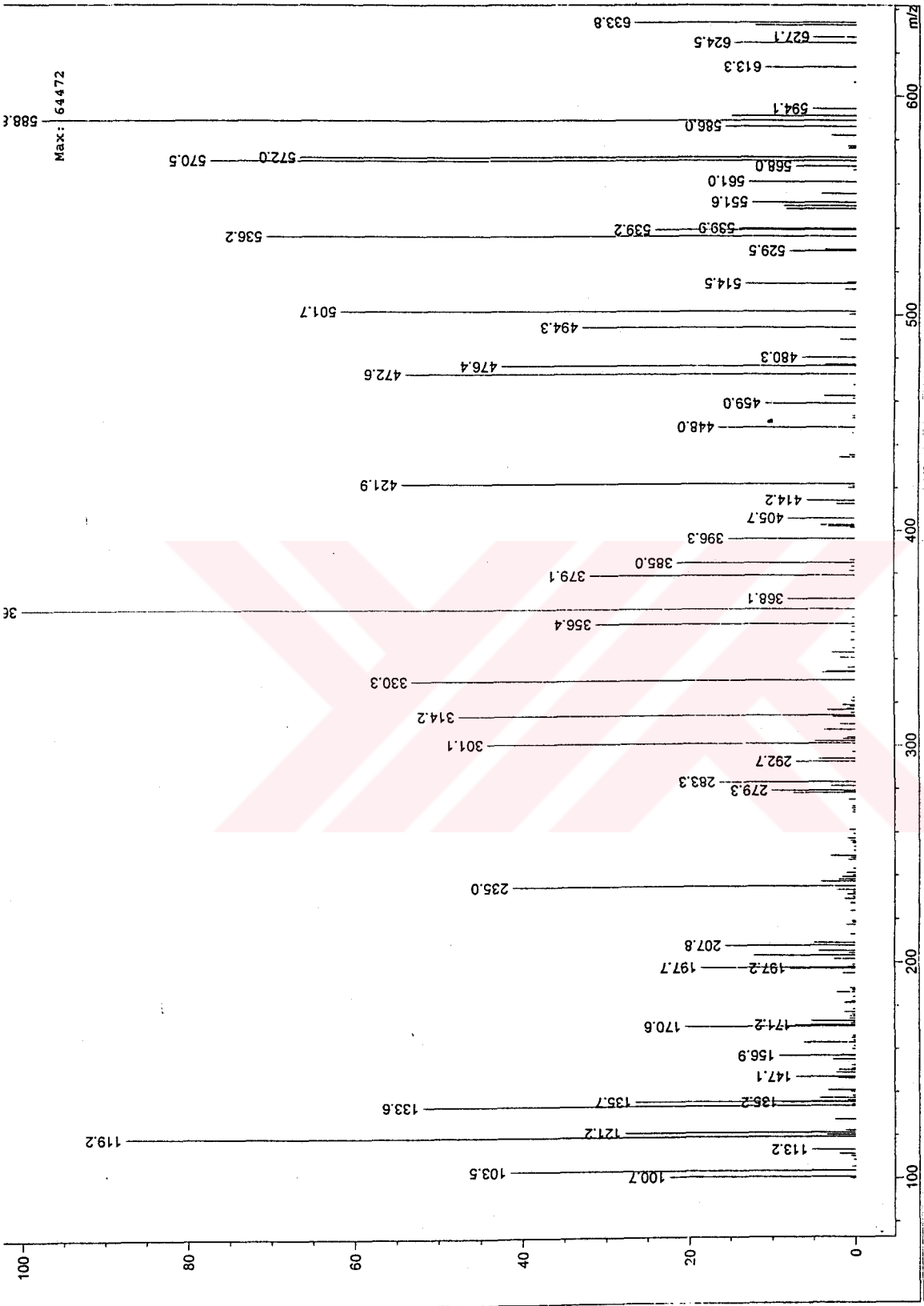


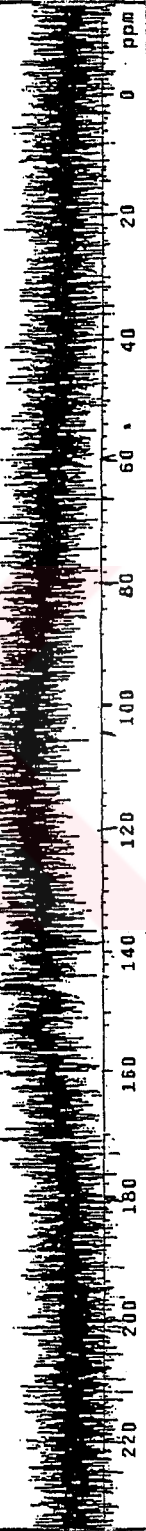
Şekil 4.3 5-Amino-1,10-fenantirolin MS spektrumu



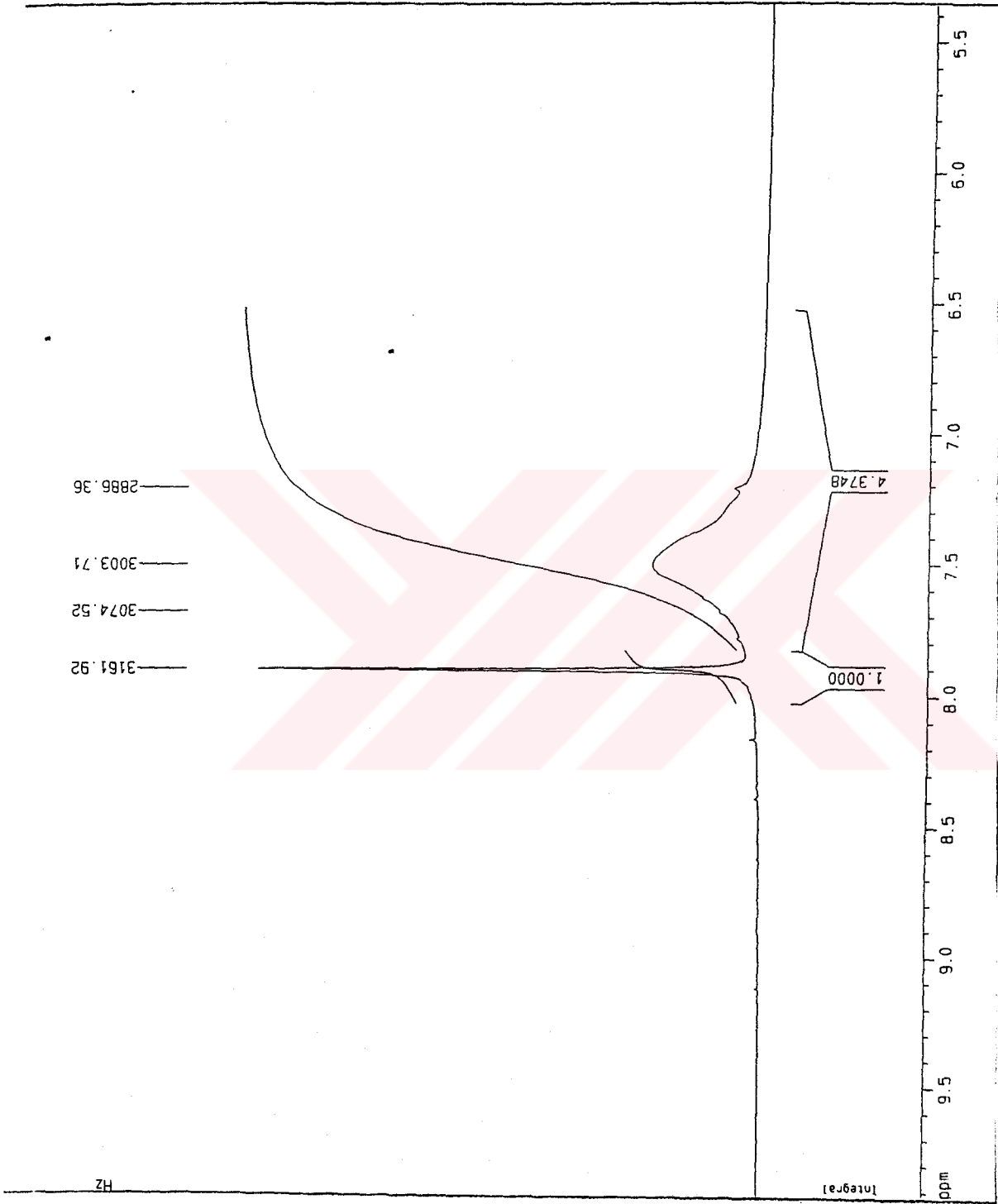
Şekil 4.4 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin IR spektrumu (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)

Şekil 4.5 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin MS spektrumu

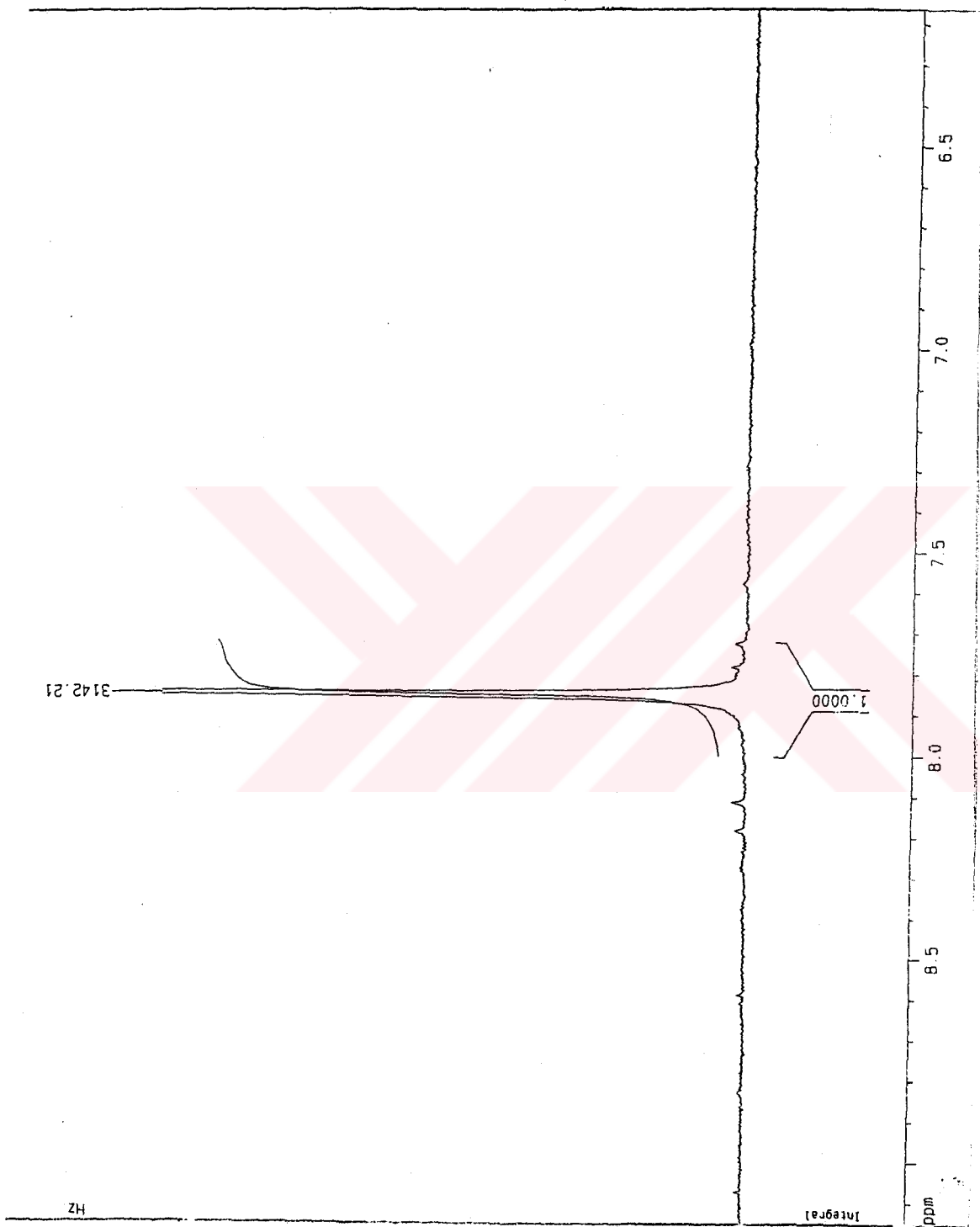




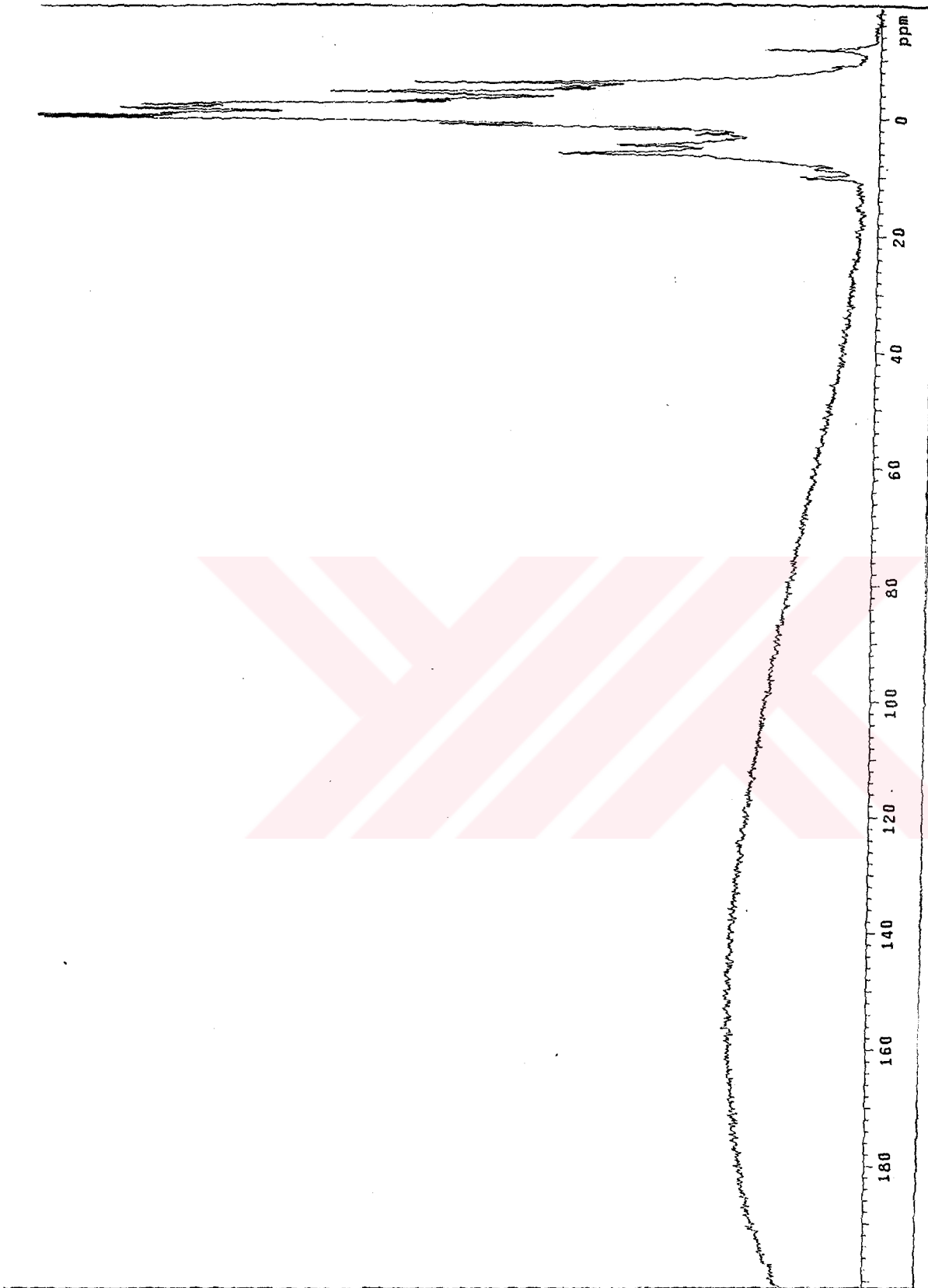
Şekil 4.6 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



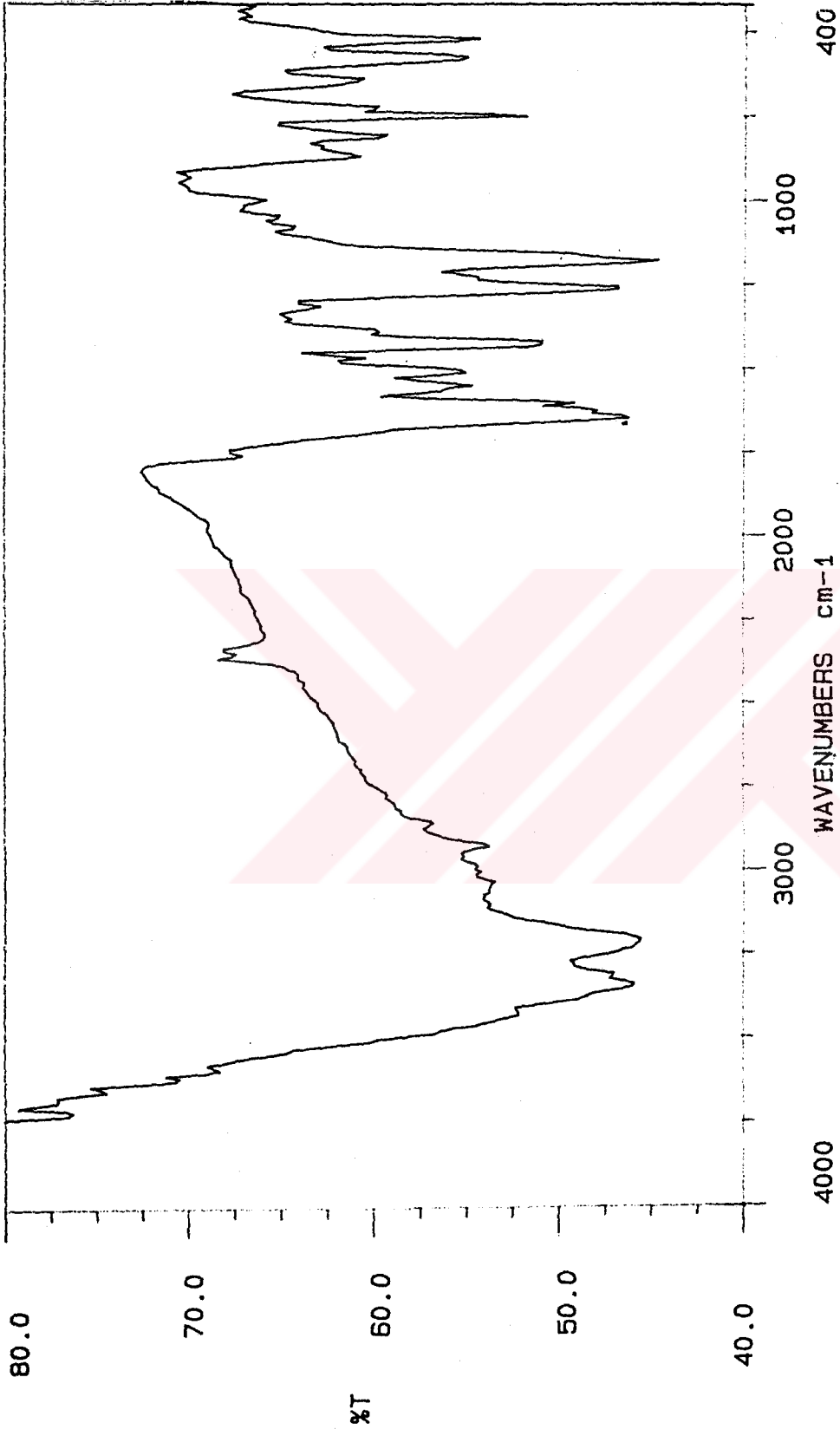
Şekil 4.7 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



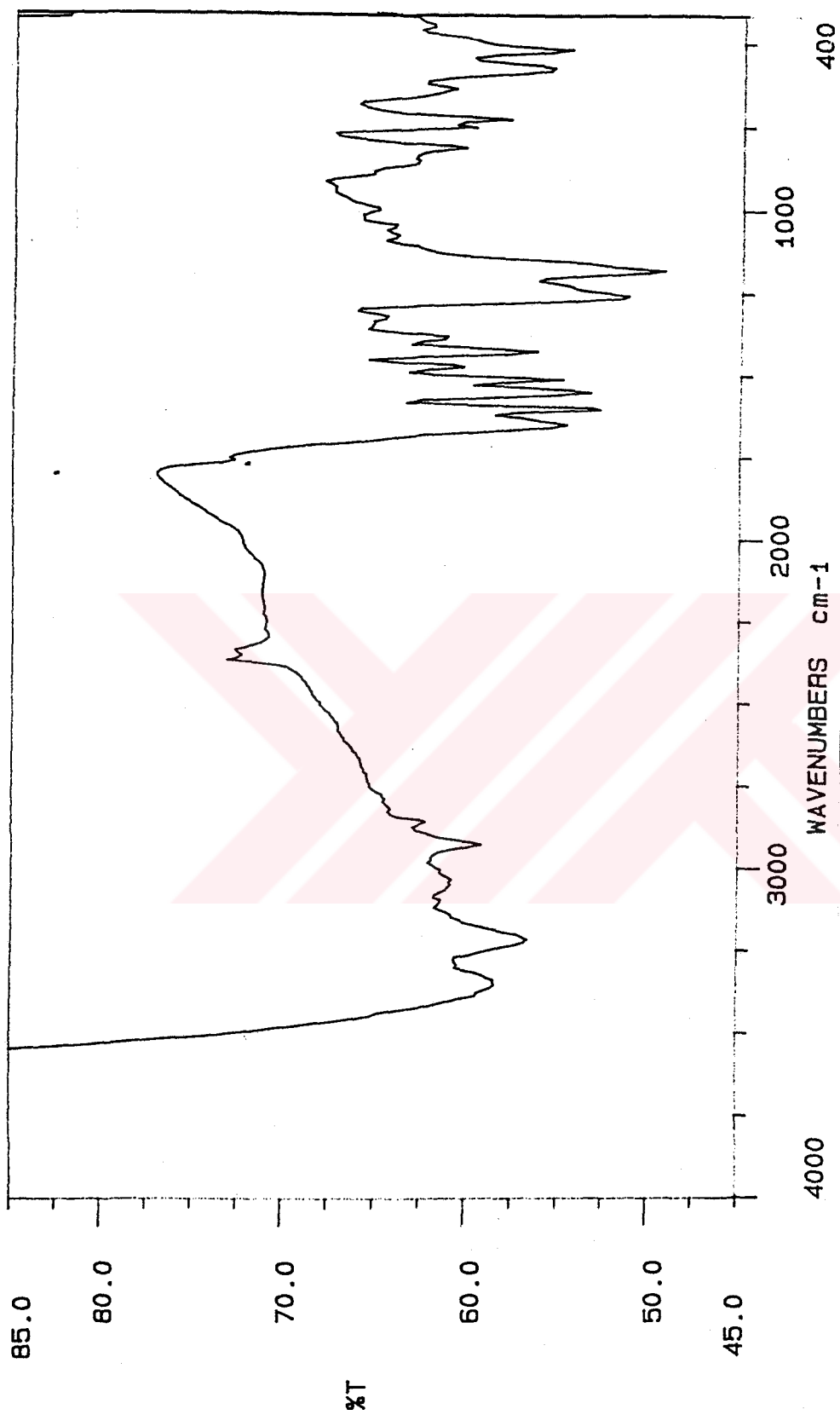
Şekil 4.8 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazatrienin ¹H-NMR spektrumu (D₂O exch.).



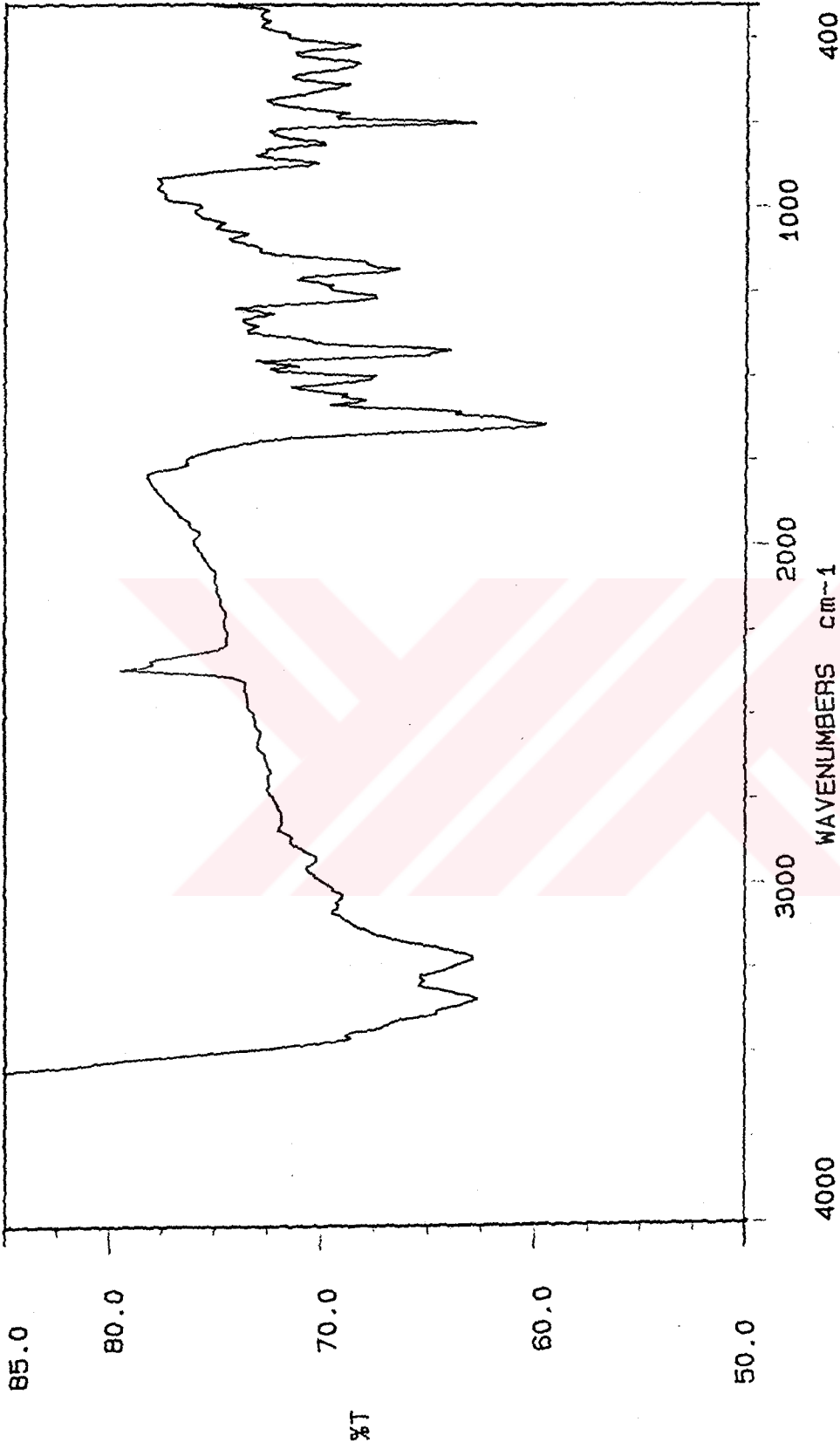
Šekil 4.9 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazo)siklofosfazirienin ^{31}P -NMR spektrum



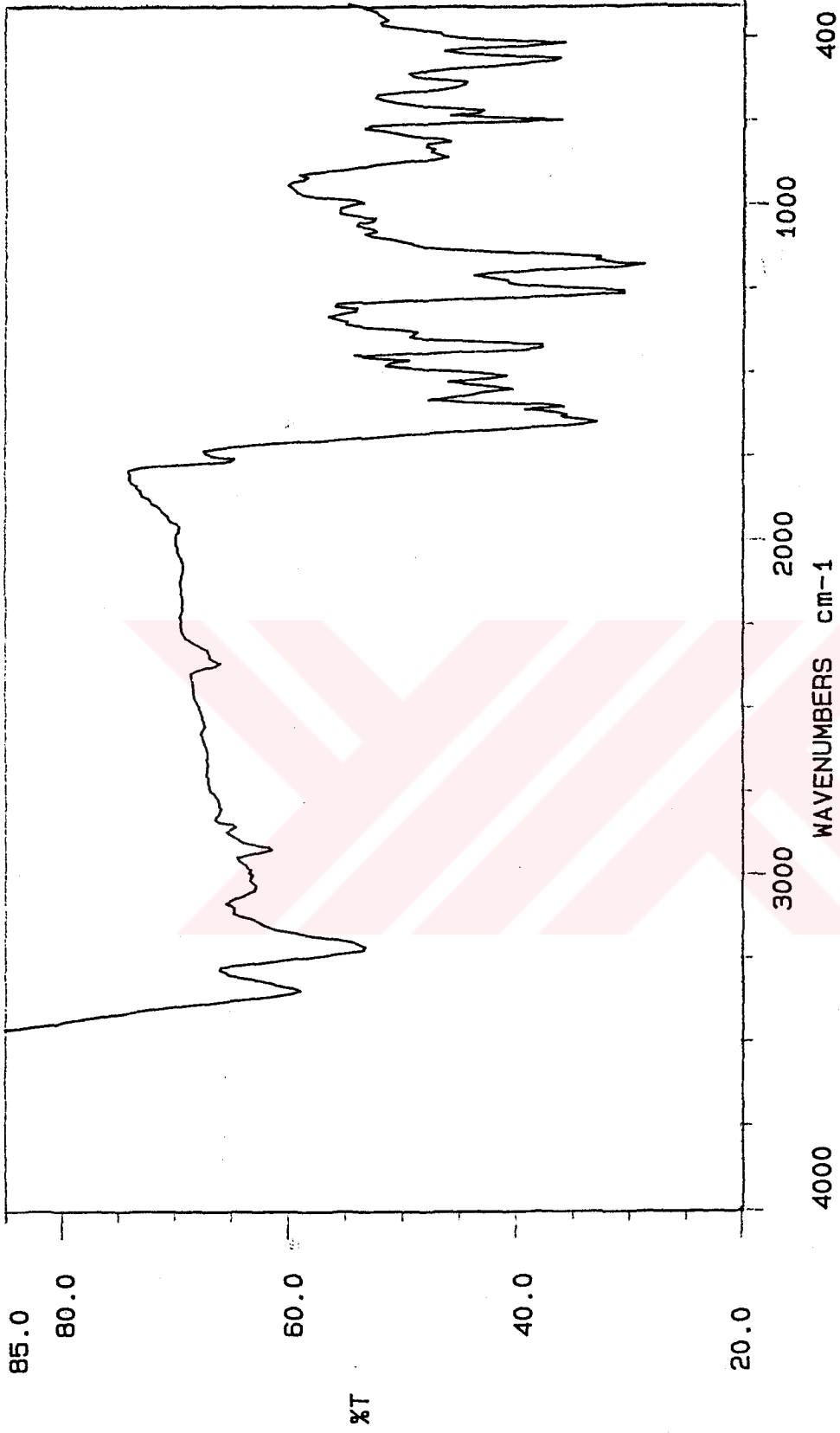
Şekil 4.10 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien (3. fraksiyon) FTIR spektrumu (KBr tablet 4000- 400 cm^{-1})



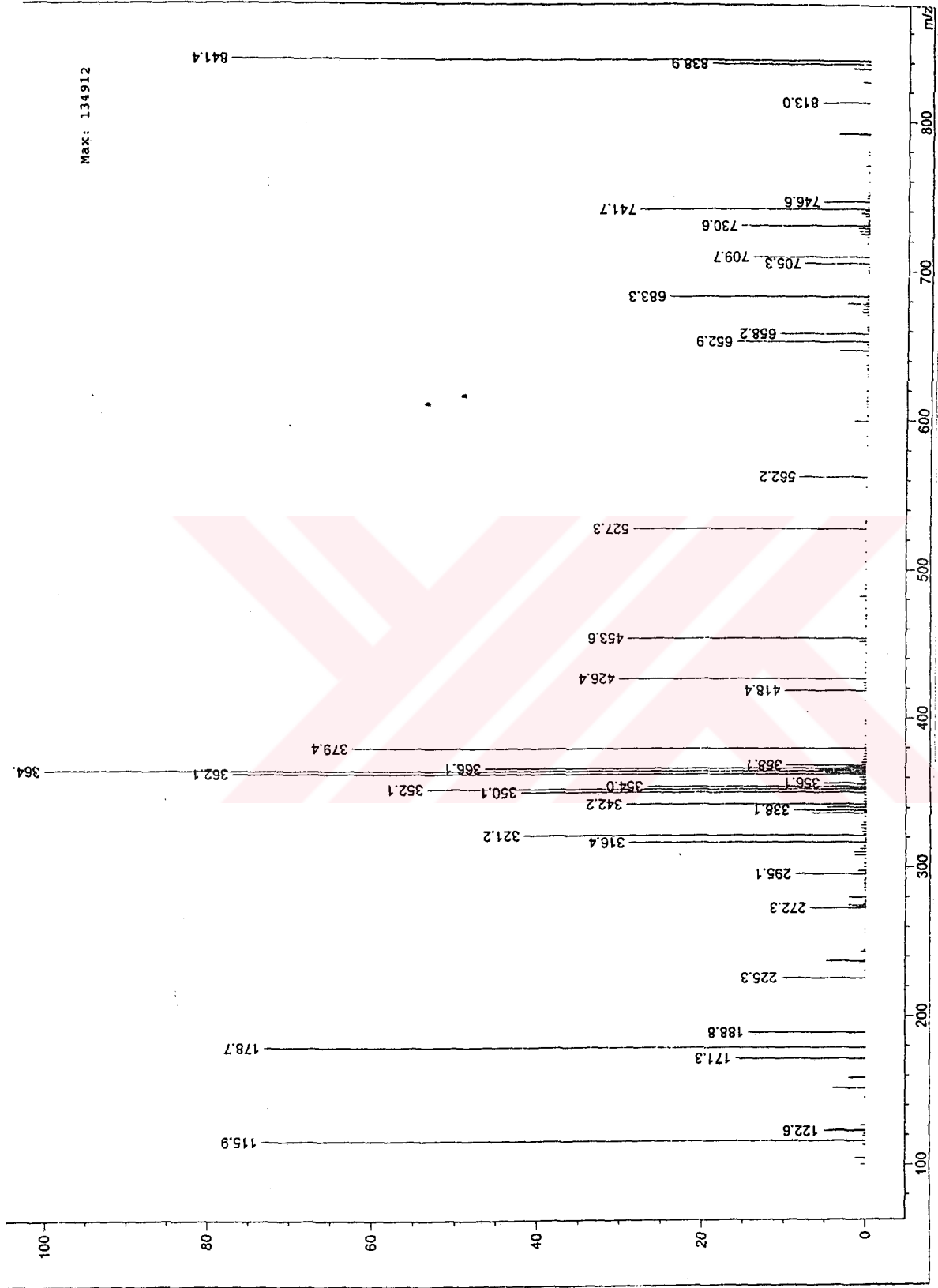
Şekil 4.11 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien FTIR spektrumu (1. fraksiyon) (KBr tablet 4000-400 cm^{-1})



Şekil 4.12 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien FTIR spektrumu (2. fraksiyon) (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)



Şekil 4.13 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazairien FTIR spektrumu (4. fraksiyon) (KBr tablet 4000-400 cm⁻¹)

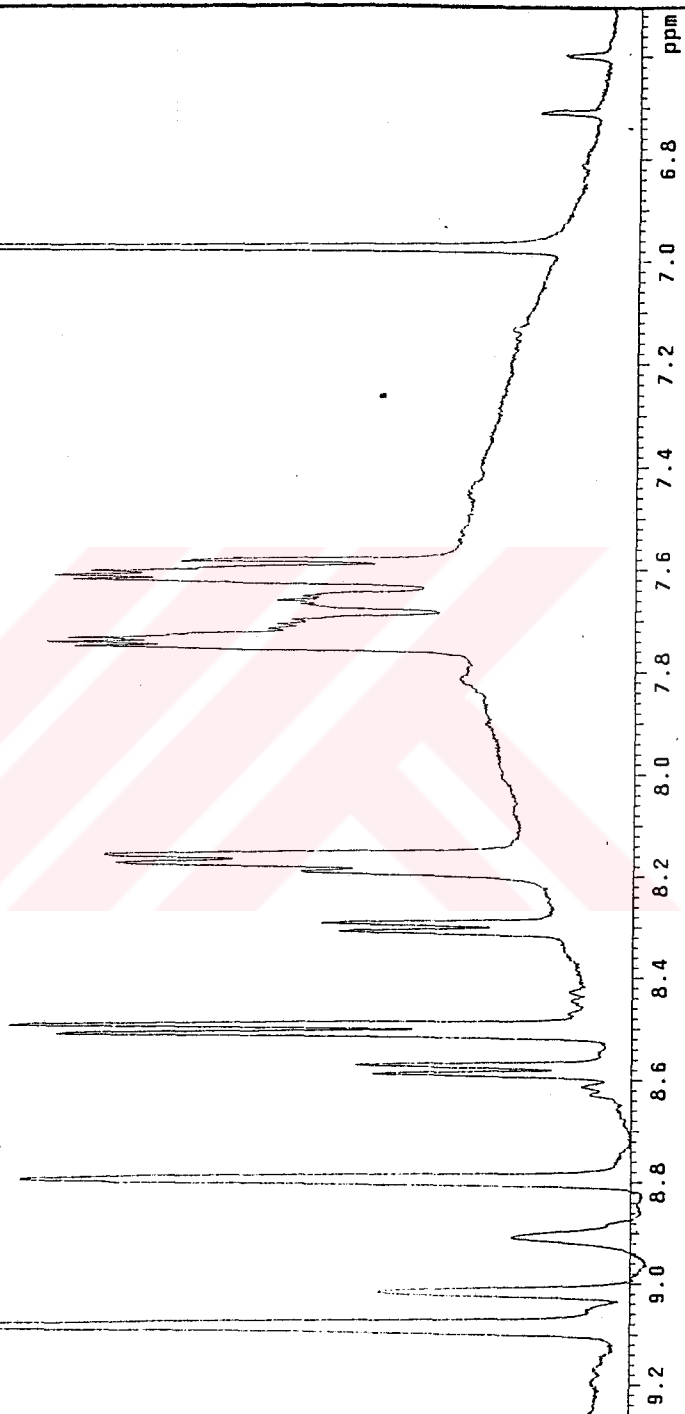


Şekil 4.14 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien MS spektrumu

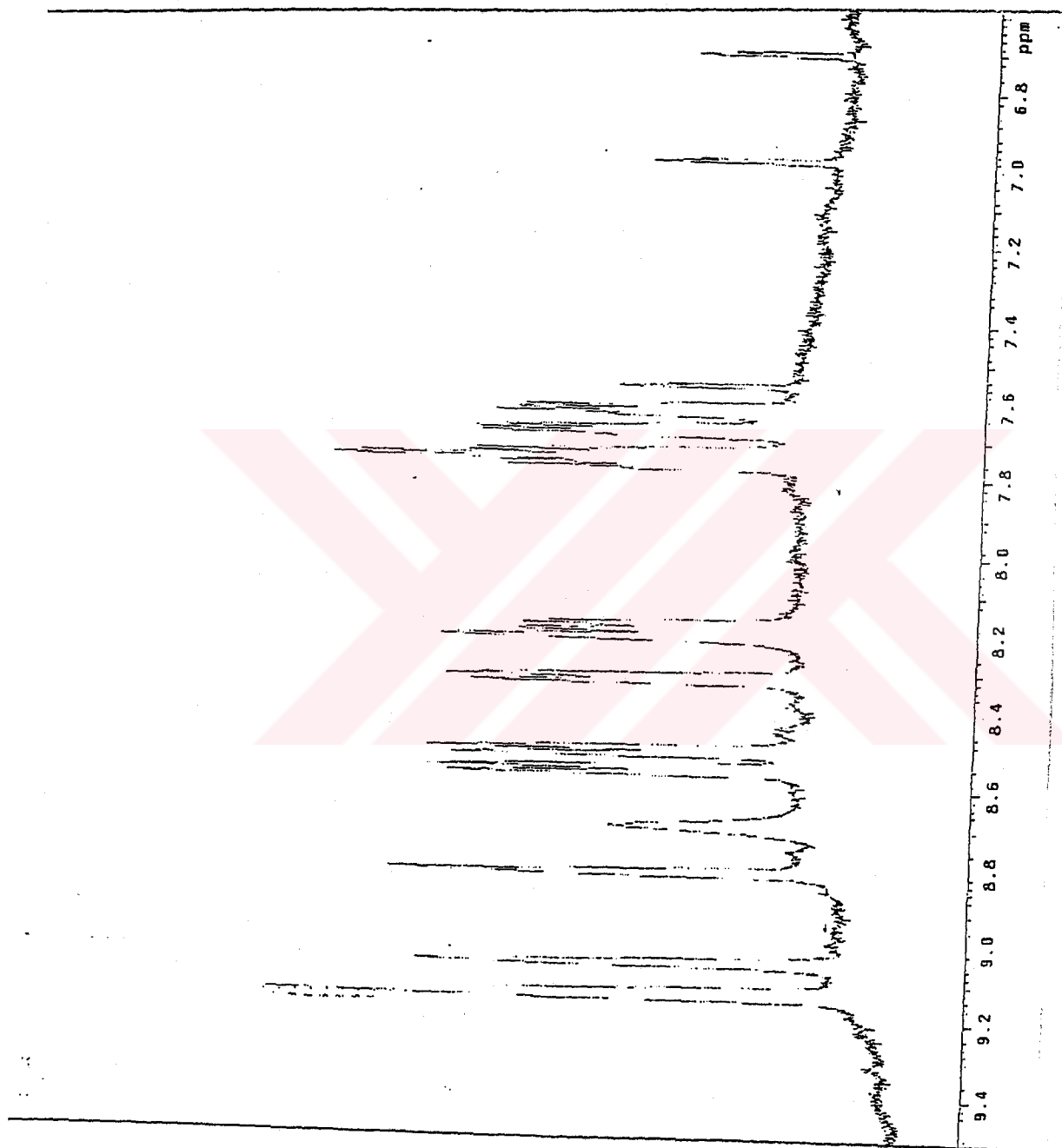
```

exp7 s2pu1
SAMPLE
date May 20 2004 temp not used
solvent Dichloroet- gain 22
hacq 22
file /export/home/~hst 0.006
vnmr1/yildiz/Univ/~dw80 11.100
rsite/HID_F2.fid a1fa
ACQUISITION FLAGS
sw 7995.2 ft n
at 1.892 tn n
np 30254 dp v
fb 4000 hs
bs 32
d1 1.000 fn not used
nt 256
ct 256
TRANSMITTER
tn H1
sfrq 499.700 rfp
tof -500.0 rp 87.7
tpwr 58 lp -28.8
pw 5.550
DECOUPLER C13 WC 215
dn SC 35
dof 0 vs 350000
dm nnn th
dmm c nm
cpwr 0
dmf 200

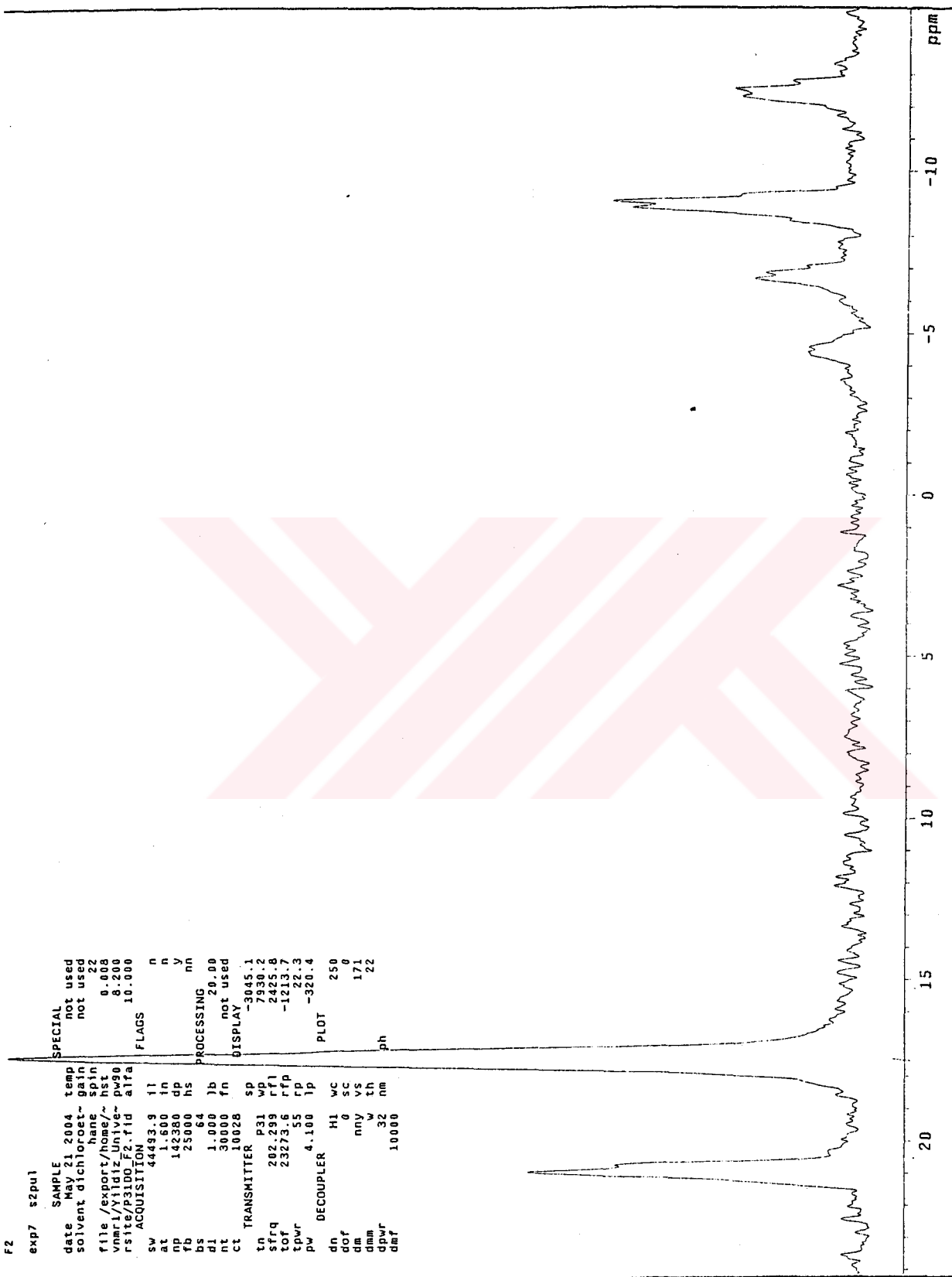
```



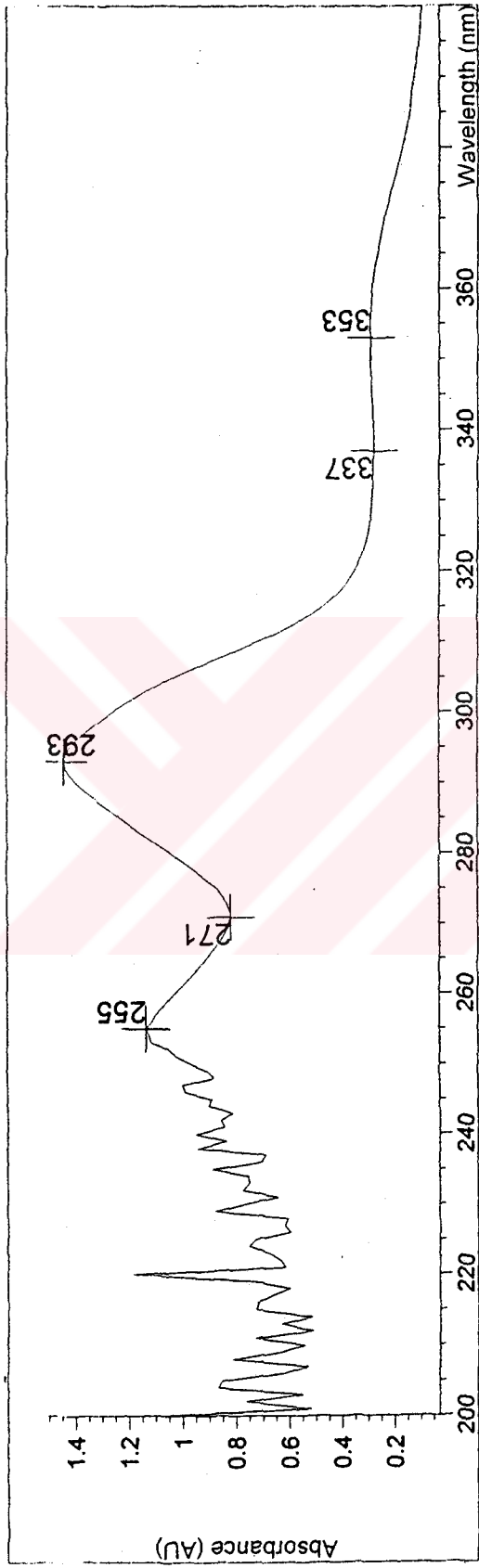
Şekil 4.15 Tris(5-amino-1,10-fenanolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien ¹H-NMR spektrumu



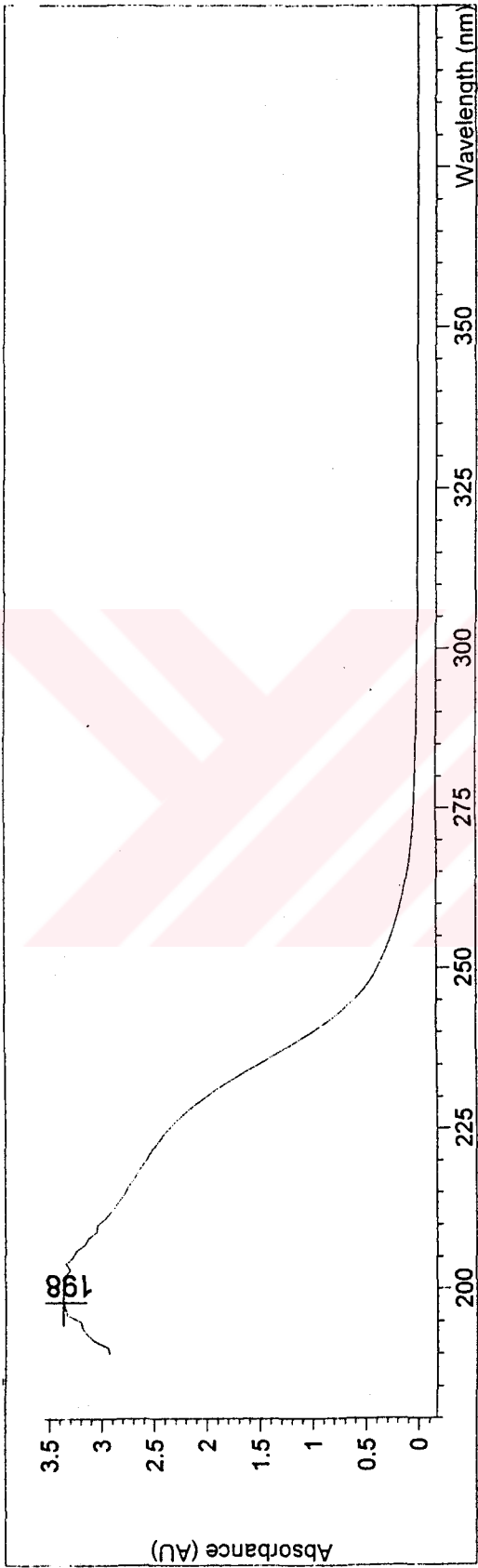
Šekil 4.16 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (D_2O exch.)



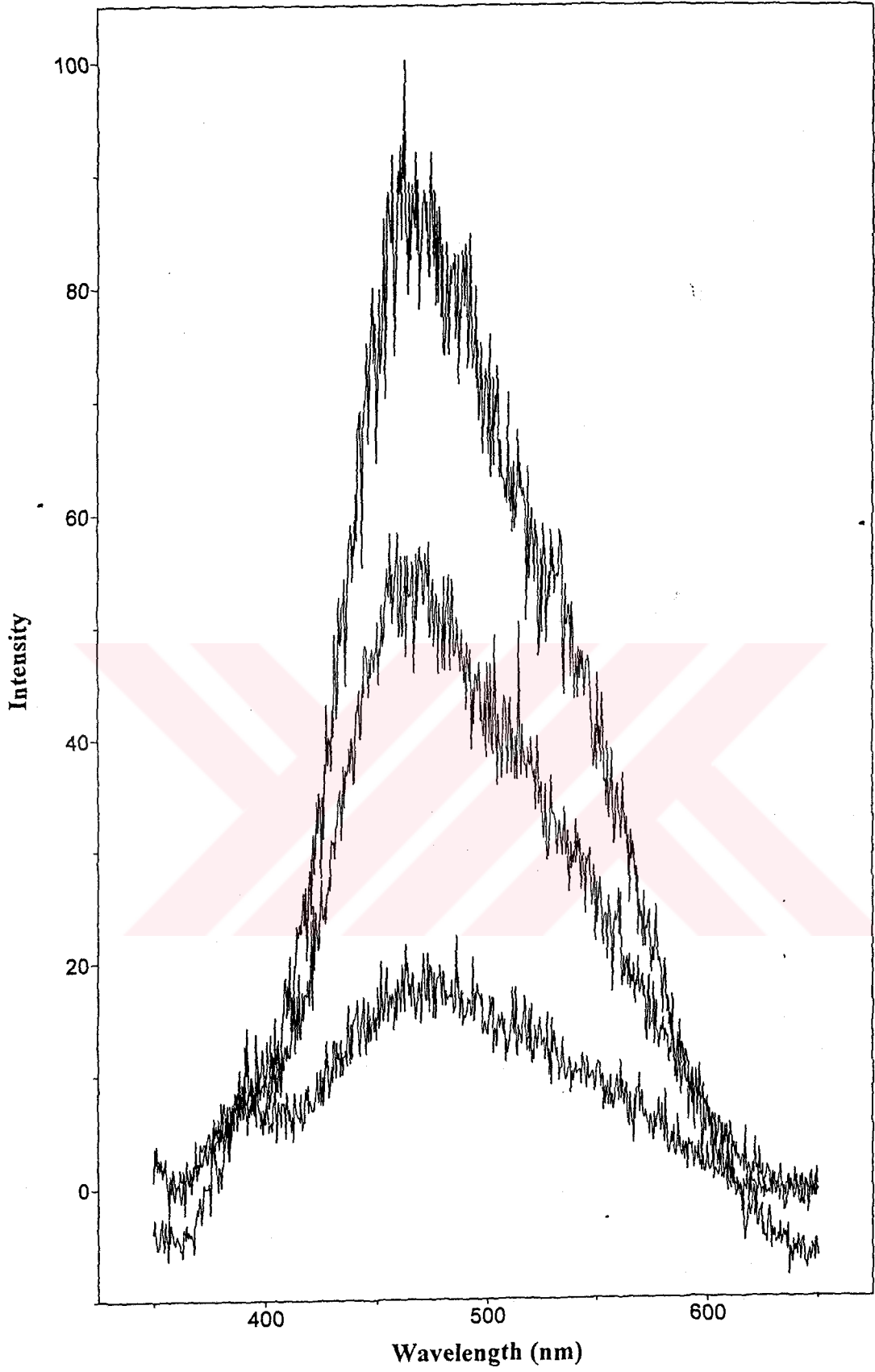
Şekil 4.17 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 4.18 Heksakis(3-amino-1H-1,2,4-triazolo[3,4-b]piridin) siklofosfazatrienin UV absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.19 Tris(5-amino-1,10-fenanolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien UV absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.20 Tris(5-amino-1,10-fenantrolino)-2,4,6-triklorosiklofosfazatrien Floresans spektrumu

KAYNAKLAR

- Allcock, H. R., Konopski, G. F., Kugel, R. L. ve Stroh, E. G., (1970), "X-Ray Examination of the Structure of Poly(difluorophosphazene)", *Chemical Communications*, 985.
- Allcock, H. R., Allen, R. W. ve O'Brien J. P., (1977), "Synthesis of Platinum Derivatives of Polymeric and Cyclic Phosphazenes", *Journal of American Chemical Society*, 99, 12, 3984-3991.
- Allcock, H. R., Mang, M. N., Dembek, A. A. ve Wynne, K. J., (1989), "Poly[(aryloxy)phosphazenes] with Phenylphenoxy and Related Bulky Side Groups, Synthesis, Thermal Transition Behavior, and Optical Properties", *Macromolecules*, 22, 4179-4190.
- Allcock, H. R., Pucher, S. R., Fitzpatrick, R. J. ve Rashid K., (1992), "Antibacterial activity and mutagenicity studies of water-soluble phosphazene high polymers", *Biomaterials*, 13, 12, 857-862.
- Allen, C. W. ve MacKay, J. A., (1986), "Reactions of 2-Substituted Ethylamines with Hexachlorocyclotriphosphazene", *Inorg. Chem.*, 25, 4628-4632.
- Allen, C. W., (1991), "Regio- and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes", *Chem. Rev.*, 91, 119-135.
- Bakılı, E. A., Castera, P., Faucher, J. P., Sournies, F. ve 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", *Journal of Molecular Structure*, 195, 21-31.
- Baranwal, B. P., Das, S. S. ve Farva, U., (2002), "Structural Characterization of New Fungicidal Material; Complexes of Copper (II) with Cyclic Phosphazenes", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 43-49.
- Bertrand, F. O., Sipehia, R., Mongrain, R., Côte, G., Tardif, J. C. ve Bilodeau, L., (1998), "Biocompatibility Aspects of New Stent Technology", *JACC*, 32, 3, 562-571.
- Brandt, K., Porwolik, I., Siwy, M., Shaw, R. A., Davies, D. B. ve Hursthouse, M., (1996), "New Phosphorus-Containing Crown Ethers with Cyclophosphazene Sub-Units: Synthesis, Reactivity and Complexing Properties", *Phosphorus Research Bulletin*, 6, 17-20.
- Brandt, K., Porwolik, I., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, A. R., Davies, B. D., Hursthouse, M. B. ve Sykara, G. D., (1997), "Journal of the American Chemical Society", 119, 5, 1143-1144.
- Bullen, G. J. ve Tucker, P. A., (1970), "A New Conformation of the Eight-membered Phosphazene Ring: X-Ray Crystallographic Evidence", *Chemical Communications*, 1185-1186.
- Bulloch, G. ve Keat, R., (2001), "Aminolysis reactions of 1-dichlorophosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazene, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{-N}=\text{PCl}_3$ ", *Inorganica Chimica Acta*, 33, 245-248.
- Chandrasekhar, V., Karthikeyan, S. ve Krishnamurthy, S. S., (1985), "Studies of Phosphazenes: Part 23. Some Reactions of Octachlorocyclotetraphosphazene with Aliphatic Difunctional Reagents", *Indian J.Chem.Sect.A*, 24, 5, 379-383.
- Chandrasekhar, V., Vivekanandan, K., Nagendran, S., Andavan, S. G.T., Weathers, N. R., Yarbrough, J. C. ve Cordes, A. W., (1988), "Cycloalkylaminocyclo-and Polyphosphazenes: X-ray Crystal structures of gem-Tetrakis(cyclopropylamino)cyclotetraphosphazene", *Inorg. Chem.*, 37, 6192-6198.

Cui, Y., Zhao, X., Tang, X. ve Luo, Y., (2003), "Novel micro-crosslinked poly(organophosphazenes) with improved mechanical properties and controllable degradation rate as potential biodegradable matrix".

Das, S. K., Feakins, D., Last, W. A., Nabi, S. N., Ray, S. K., Shaw, R. A. ve Smith, B. C., (1970), "Phosphorus-Nitrogen Compounds Part XXIX. Compound Formation between Chloroisopropylaminocyclotriphosphazatriens", J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor., 616-617.

Ganapathiappan, S. ve Krishnamurthy S. S., (1987), "Studies of Phosphazenes. Part 31. Kinetic Studies of the Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatrien with Aromatic Primary Amines: Evidence for the Intermediacy of a Reactive Three-co-ordinated Phosphorus (v) Species", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 585-590.

Gillard, R. D. ve Hill, R. E. E., (1974), "Optically Active Co-ordination Compounds. Part XXXIV. Modification of Reaction Pathways in 1,10-Phenanthroline and its Derivatives by Metal Ions", J. C. S. Dalton, 1217-1236.

Goldschmidt, J. M. E. ve Licht, E., (1979), "Studies in Cyclophosphazenes. Part 5. Influence of the Steric requirements of the Amines on the Rate of Amination of 2,2,4,4,6,6-Hexachlorocyclotri(λ^5 -phosphazene)", J. C. S. Dalton, 1012-1016.

Guerch, G., Graffeuil, M., Labarre, J. F., Enjalbert, R., Lahana, R. ve Sournies, F., (1982), "An Answer to the Versus Ansa Dilemma in Cyclophosphazenes", Journal of Molecular Structure, 95, 237-244.

Işıklan, M., Kılıç, Z., Akduran, N., Hökelek, T., (2003), "Phosphorus-nitrogen compounds. Part VI. Aminolysis of octachlorocyclotetraphosphazetraene 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 -tetraphosphazetraene", Journal of Molecular Structure, 660, 167-179.

Katti, K. V. ve Krishnamurthy, S. S., (1985), "Studies of Phosphazenes. Part 21. Associative and Dissociative Pathways in the Aminolysis Reactions of Halogenocyclotriphosphazenes", J. Chem. Soc. Dalton Trans., 285-290.

Kılıç, A. (2000) "The Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatrien", Journal of Qafqaz University, 3, 1, 133-148.

Kılıç, A., Ahsen, V., Uslu, A., Beşli, S., İbişoğlu, H., Durmuş, M. ve Yeşilot, S., (2001), "Amino, Hidroksi ve Tiyo Süstitüe Yeni Fosfazene Türevlerinin Sentezi Ve Bazı Uygulama Alanlarının Belirlenmesi", Proje No: TBAG-1817 (199T046), Kocaeli.

Kim, C. ve Allcock, H. R., (1987), "A Liquid Crystalline Poly(organophosphazene)", Macromolecules, 20, 1726-1727.

Kumaravel, S. S. ve Krishnamurthy, S. S., (1990), "Synthesis and X-Ray Crystal Structure of the Bis(imino) Cyclodiphosphazene, [(PhN)P(NMe₂)(NPh)]₂", Chem. Soc. Dalton Trans., 1119-1121.

Krishnamurthy, S. S., Ramachandran, K., ve Woods, M., (1980), "Studies of Phosphazenes, Part XI. Synthesis And Structures of Bis(Primary Amino)Hexachlorocyclotetraphosphazenes And Their Dimethylamino Derivatives", Phosphorus Sulfur, 9, 323-328.

Lakshmi, S., Kati, D. S. ve Laurencin, C. T., (2003), "Biodegradable polyphosphazenes for drug delivery applications", Advanced Drug Delivery Reviews.

Mishra, P. S. ve Symons, M. C. R., (1976), "Unstable Intermediates. Part 168. Electron Addition to Cyclic Phosphazenes", J. C. S. Dalton, 1622-1626.

Masood-ul Hasan, Shaw, A. R. ve Woods, M., (1975), "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XLI. Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Dibenzylamine and Benzylamine the Importance of Steric Effects. Isolation of a Stable Chlorodibenzylaminotetrakisdimethylamino-derivative", J. C. S. Dalton, 2202-2207.

Ray, S. K. ve Shaw, R. A., (1961), "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part I. Alkylamino and Dialkylamino derivatives of Cyclotriphosphazatriene.", 872-878.

Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W. ve Smith, B. C., (1961), "The Phosphazenes (Phosphonitrilic compounds)".

Shaw, R. A., (1989), "The Reactions of Phosphazenes with Difunctional And Polyfunctional Nucleophilic Reagents" Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem., 45 103-136.

Singler, R. E., Willingham, A. R., Lenz, W. R., Furukawa, A. ve Finkelmann, H., (1987), "Liquid Crystalline Side-Chain Phosphazenes", Macromolecules, 20, 1727-1728.

Smith, G. F. ve Cagle, F. W., (1947), "The Improved Synthesis of 5-Nitro-1,10-Phenanthroline" Contribution from the Wm. Albert Noyes Laboratories, Universty of Illions, 781-784.

Sohn, S. Y., Kim, J. K., Song, R. ve Jeong B., (2004), "The relationship of thermosensitive properties with structure of organophosphazenes", Polymer, 45, 3081-3084.

Stone, L. M., Gresham, L. G. ve Polson, A. L., (2000), "Characterization of two polyphosphazene materials as membrans in membrane induction mass spectrometry", Analytica Chimica Acta, 407, 311-317.

Vidaud, L. ve Labarre, J. F., (1988), "Spermidine and Spermine Linked Cyclophosphazenes: New Forced (bi-dangling and spiro-bidangling) Molecular configurations", Journal of Molecular Structure, 176, 337-343. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam-Printed in The Netherlands.

INTERNET KAYNAKLARI

[1]<http://www.ub.rug.nl/eldoc/dis/science/g.bosscher/c1.pdf>

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	19.08.1980	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1994-1998	Özel Coşkun Lisesi
Lisans	1998-2002	İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fak.. Kimya Bölümü
Yüksek Lisans	2002-2004	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya. Anabilim Dalı, Anorganik Kimya Programı

Çalıştığı kurum

2004-Devam ediyor YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Araştırma Görevlisi

