

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNEER FOSFAZENLERİN BAZI ALKOLLERLE
REAKSİYONLARI

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON BİRİMİ

Erol ÇİL

114343

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

114343

ELAZIĞ

2001

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİNEER FOSFAZENLERİN BAZI ALKOLLERLE
REAKSİYONLARI**

Erol ÇİL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez, tarihinde Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/
Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

İMZA

İMZA

İMZA

Danışman

Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih
ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****LİNEER FOSFAZENLERİN BAZI ALKOLLERLE REAKSİYONLARI****Erol ÇİL**

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2001, sayfa:74

Bu çalışmada P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen'in bazı alkollerle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar, lineer fosfazen hava ve neme karşı duyarlı olduğu için havasız ve nemsiz ortamda yapılmıştır. Reaksiyona esas olarak o-metil fenol, p-metil fenol, 1-hidroksi naftalen, 2-hidroksi 1-nitrozo naftalen ve 4-(2-pridilazo) rezorsinol kullanılmıştır. P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen fosfor pentaklorür ve amonyum sülfatın reaksiyonundan elde edilmiştir. Alkolün alkolatı metalik sodyum ile yapılmıştır. Fosfazen ile alkolat önce 0° de muamele edilmiş, sonra çözücülerin kaynama noktalarında geri soğutucu altında muamele edilmiştir. Elde edilen ürünler ince tabaka ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra, elementel analiz, IR, ¹H, ¹³C, ³¹P-NMR ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapıları belirlenmiştir.

Yapıları aydınlatılan bileşiklerin 1-klor,1-(o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen, 1,1-bis (o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen, 1,1-bis (p-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2 tris(p-metilfenoksi)fosfazen, 1,1-bis (1-naftalenoksinoksi)fosfinil-2,2,2 tris(1-naftalenoksinoksi)fosfazen, oldukları anlaşılmıştır.

2-hidroksi 1-nitrozo naftalen ve 4-(2-pridilazo) rezorsinol ile olan reaksiyonundan bir fosfazen veya herhangi bir fosforlu bileşik elde edilememiştir.

ANAHTAR KELİMELER: P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen, Alkoliz, Lineer Fosfazenler

SUMMARY

Master Thesis

THE REACTIONS OF LINEAR PHOSHAZENES WITH SOME ALCOHOLS

Erol ÇİL

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2001, Page:74

In this study, the reactions of P-trichloro-N-dichlorophosphorylmonophosphazene with some alcohols have been investigated. Since linear phosphazene is sensitive to air and moisture, experimental studies were carried out at without air and moisture (in argon atmosphere). o-metyl phenol, p-metyl phenol, 1-hydroxy naphthalene, 2-hydroxy 1-nitroso naphthalene and 4-(2-pyridylazo) resorcinol were used as alcohols. The starting compound, P-trichloro-N-dichlorophosphorylmonophosphazene was prepared from phosphorus pentachloride and ammonium sulfate. The alcoholates were prepared from alcohol and metallic sodium. In the first the phosphazene and alcohol were reacted at 0°. Then the reaction was refluxed in the boiling solvents. After the reaction products were separated by using thin layer and column chromatography, the structure of the compounds were defined by elemental analysis, IR, ¹H, ¹³C, ³¹P-NMR and mass spectroscopy.

The defined compounds are 1-chloro,1-(o-metylphenoxy)phosphinyl-2,2,2-tris(o-metylphenoxy)phosphazene, 1,1-bis-(o-metylphenoxy)phosphinyl-2,2,2-tris (o-metylphenoxy)phosphazene, 1,1-bis-(p-metylphenoxy)phosphinyl-2,2,2-tris (p-metylphenoxy)phosphazene, 1,1-bis-(1-naphthalenoxy)phosphinyl-2,2,2-tris(1-naphthalenoxy)phosphazene.

Phosphazene or any phosphorus compound could not be isolated from the reaction of phosphazene with 2-hydroxy 1-nitroso naphthalene and 4-(2-pyridylazo) resorcinol

KEY WORDS: P-trichloro-N-dichlorophosphorylmonophosphazene, Alcoholyses, Linear Phosphazenes.



TEŞEKKÜR

Bu araştırmayı bana yüksek lisans tezi olarak öneren, çalışmalarım esnasında benden ilgi ve desteğini esirgemeyen hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında her zaman bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Arş. Görv. Sayın Fatih ASLAN'a ve Arş. Görv. Sayın Ali İhsan ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın gerçekleşebilmesi için gerekli olan kimyasal madde ve malzemelerin alımında maddi destek sağlayan FÜNAF'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca ilgi ve desteğini gördüğüm bölümümüzün yönetici ve personeline de teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	III
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ	X
TABLolar LİSTESİ	XII
1.GİRİŞ	1
1.1. Fosfazenler ve özellikleri	1
1.1.1. Fosfazenlerin tarihçesi	2
1.1.2. Fosfazenlerin isimlendirilmesi	4
1.1.3. Fosfazenlerin kullanım alanı ve önemi	8
1.1.4. Fosfazenlerin Sentezi	8
1.1.4.1. Amonyum Halojenür ile halofosfaran arasındaki reaksiyon ile sentezi	8
1.1.4.2. Lineer Fosfor-Azot Bileşiklerinin Siklikleştirilmesi İle	9
1.1.4.3. Azidofosfinlerin termal bozulması ile sentezi	10
1.1.4.4. Aminoklorofosfazanların dehidrohalojenasyonu ile sentezi	10
1.1.4.5. Klorofosfinlerin Kloramin veya amonyak ve kloroform ile etkileşmesinden	11
1.1.4.6. Diorganofosfonyumhalojenürlerin pirolizi sentezi	11
1.1.4.7. Siklofosfazenlerin dihidrohalojenasyonu ile sentezi sentezi	11
1.1.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları	12
1.1.5.1. Fosfazenlerin Hidrolizi	12
1.1.5.2. Fosfazenlerin Aminolizi	12
1.1.5.3. Fosfazenlerin Metatez Reaksiyonları	13
1.1.5.4. Friedel-Crafts Yer Değiştirme Reaksiyonları	13
1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen Bileşiği	14
1.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Eldesi	14
1.2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları	15
1.2.2.1. Alkoksi, Ariloksi, Alkiltiyoy ve Ariltiyoy Fosfazenlerin Genel Özellikleri	16
1.2.2.1. Sübstitüsyon Üzerine Etkiler	16
1.2.3. Reaksiyon Mekanizması	23

1.3.1. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ Bileşiği	25
1.3.2. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ Bileşiği'nin Özellikleri	26
1.3.3. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ Bileşiği'nin Reaksiyonları	26
2. MATERYAL VE METOT	
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	28
2.2. Kullanılan Malzeme Araç Ve Gereçler	28
2.3. Spektroskopik Çalışmalar	28
2.4. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ Bileşiği'nin Sentezlenmesi	29
2.5. o-Metil Fenol'ün (1) ile Reaksiyonu	29
2.6. p-Metil Fenol'ün (1) ile Reaksiyonu	29
2.7. 1-Naftol'ün (1) ile Reaksiyonu	30
2.8. 2-Hidroksi 1-Nitrozo Naftol'ün (1) ile Reaksiyonu	30
2.9. 4-(2-pridilazo) Rezorsinol'ün (1) ile Reaksiyonu	30
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
3.1. Ürünlerin Karakterizasyonu	34
3.1.1. N-diklorofosforil-P-trikloro-monofosfazen (1)	35
3.1.2. 1-klor,1- (o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen ve 1,1-bis (o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen	36
3.1.3. 1,1-bis (p-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2 tris(p-metilfenoksi)fosfazen	47
3.1.4. 1,1-bis (1-Naftalenoksi)fosfinil-2,2,2 tris(1-Naftalenoksi)fosfazen	53
3.1.5. 4-(2-Pridilazo)Rezorsinol ile Reaksiyonu sonucu oluşan ürünler	59
3.1.6. 2-Hidroksi 1-Nitrozo Naftalen(1 Nitrozo 2-Naftol) İle Reaksiyonu Sonucu oluşan ürünler	65
4.SONUÇLAR	68
5. KAYNAKLAR	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in IR spektrumu	35
Şekil 3.2. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in ³¹ P-NMR spektrumu	36
Şekil 3.3. (7a) Bileşiğinin IR spektrumu	37
Şekil 3.4. (7b) Bileşiğinin IR spektrumu	37
Şekil 3.5. (7a) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	38
Şekil 3.6. (7b) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	39
Şekil 3.7. (7a) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 3.8. (7b) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 3.9. (7a) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 3.10. (7b) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	42
Şekil 3.11. (7a) Bileşiğinin kütle spektrumu	45
Sekil 3.12. (8) Bileşiğinin IR spektrumu	47
Şekil 3.13. (8) Bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	48
Şekil 3.14. (8) Bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	49
Şekil 3.15. (8) Bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu	50
Şekil 3.16. (8) Bileşiğinin Kütle spektrumu	52
Sekil 3.17. (9) Bileşiğinin IR spektrumu	53
Şekil 3.18. (9) bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu	54
Şekil 3.19. (9) Bileşiğinin ¹ H -NMR spektrumu	55
Şekil 3.20. (9) Bileşiğinin ¹³ C -NMR spektrumu	56
Şekil 3.21. (9) Bileşiğinin Kütle spektrumu	58
Sekil 3.22. (a) fraksiyonunun IR spektrumu	60
Şekil 3.23. (a) fraksiyonunun ¹ H -NMR spektrumu	60
Şekil 3.24. (a) fraksiyonunun ¹³ C -NMR spektrumu	61
Şekil 3.25. (a) fraksiyonunun kütle spektrumu	61
Sekil 3.26. (b) fraksiyonunun IR spektrumu	62
Şekil 3.27. (b) fraksiyonunun ¹ H -NMR spektrumu	62
Şekil 3.28. (b) fraksiyonunun ¹³ C -NMR spektrumu	63

Şekil 3.29. (b) fraksiyonunun kütle spektrumu	63
Şekil 3.30. (c) fraksiyonunun IR spektrumu	64
Şekil 3.31. (c) fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu	64
Şekil 3.32. (c) fraksiyonunun ^{13}C -NMR spektrumu	65
Şekil 3.33. (h) bileşiğinin IR spektrumu	66
Şekil 3.34. (h) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu	66
Şekil 3.35. (h) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu	67



TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1. Deneyde kullanılan ve elde edilen bileşiklerin adları	32
Tablo 3.2. Çıkış maddesi ve elde edilen bileşiklerin açık formülleri	32
Tablo 3.3. (7a) bileşiği'nin IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR, ³¹ P-NMR, kütle ve elementel analiz sonuçları	46
Tablo 3.4. (7b) bileşiği'nin IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR, ³¹ P-NMR spektrum sonuçları	46
Tablo 3.5. (8) bileşiği'nin IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR, ³¹ P-NMR, kütle ve elementel analiz sonuçları	53
Tablo 3.6. (9) bileşiği'nin IR, ¹ H-NMR, ¹³ C-NMR, ³¹ P-NMR, kütle ve elementel analiz sonuçları	56
Tablo 4.1. Bileşiklerin fiziksel özellikleri ve molekül ağırlıkları	68
Tablo 4.2. Bileşiklerin $V_{P=N}$ cm^{-1} ve $V_{P=O}$ cm^{-1} titreşimleri	68
Tablo 4.3. Bileşiklerin $\delta_{P=N}$ ve $\delta_{P=O}$ değerleri	69

1.GİRİŞ

Son elli yıl boyunca kimyada dikkat çeken gelişmelerden biri anorganik halkalı bileşiklere ve anorganik polimerlere olan ilginin artmasıdır. Bu gelişmelerde ilk sırayı siklo ve poli fosfazenler ile fosfor–azot bağlı bileşikler ilk sıralarda yer almaktadır. Bu bileşikler teorik, sentetik, mekanik ve teknolojik açıdan önemli ölçüde dikkat çekmektedir. Uzay çalışmalarında ve polimer sahasında fosfazen esaslı yeni bileşiklere talebin olması ile 1950'lerden beri bu bileşiklere olan ilgi daha da artmıştır. Bu ilgi temel araştırmaların artması ile daha da hızlanmış ve günümüze kadar devam etmiştir. Önemli bilgilerin literatürde yer alması ile bu bileşiklerle ilgili modern kimyasal tekniklerin uygulanmasıyla birkaç yıldır gelişmeler daha da hız kazanmıştır.

1.1 Fosfazenler ve Özellikleri

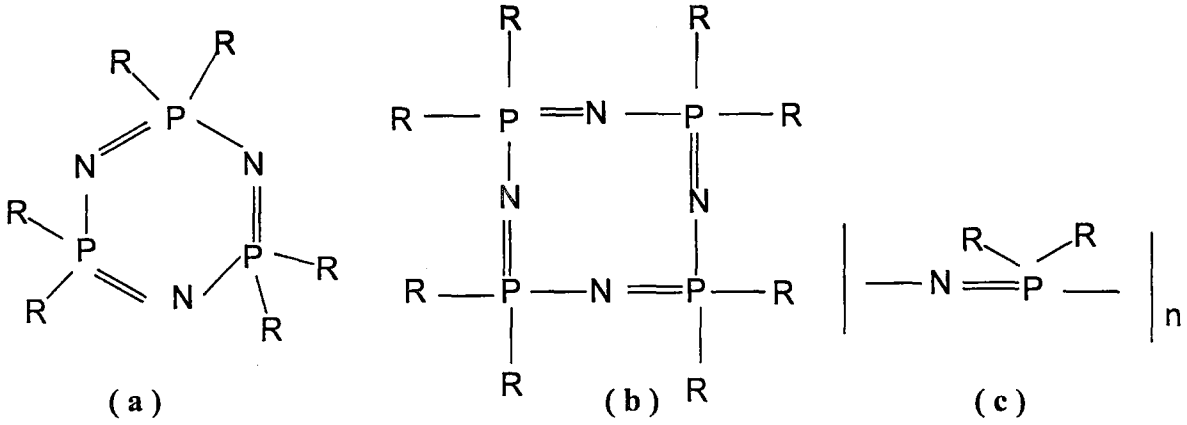
Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenebilir. P ile N arasındaki bağ sayısı tek olduğu zaman H_2N-PH_4 fosfazan, çift olduğu zaman fosfazen $HN=PH_3$, üç olduğu durumda fosfazin $H\equiv PH_2$ şeklindedir. Bunlardan fosfazenler de üç grupta incelenebilir;

Monofosfazenler

Siklofosfazenler

Polifosfazenler

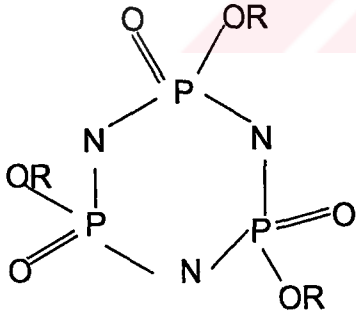
Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde en çok çalışmanın bulunduğu P-N bileşikleridir (Earnshaw ve Greenwood, 1984, Panday vd. 1973, Jefferson vd. 1972, Allen, 1991). Bu bileşikler her fosfor atomuna iki tane süstitüentin bağlı olduğu halkalı veya düz zincirli bileşiklerdir. Azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Bu tür P-N yapısı daha büyük moleküllü bileşikler oluşturmaya yatkındır. Gözlenebilen yapılar siklik trimer (a), siklik tetramer (b) ve polimer (c) şeklindedir.



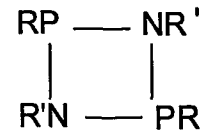
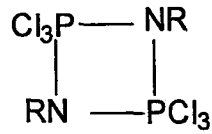
Sübstitüent olan R'ler, halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, alkil veya aril gibi organik gruplar veya bunların bir karışımı olabilir.

Monofosfazenler, $RN=PR_3$ yapısına sahiptirler. Birçok temel özellikleri siklik ve polimerik fosfazenlere benzer. Bağ yapıları incelendiğinde siklik ve polimerik fosfazenlerde görülen bağ yapısının hemen hemen aynısı olduğu söylenebilir.

Daha doygun bağ yapısına sahip olan bir başka bileşik grubu da fosfazanlardır. Bilinen bazı fosfazan tiplerine ait formüller aşağıda verilmiştir.



siklotrifosfazan



siklik dimerik fosfazanlar

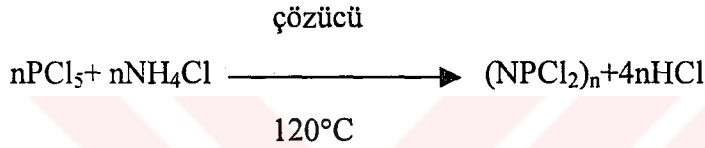
1.1.1 Fosfazenlerin Tarihçesi

Fosfazenlerin tarihi gelişimine bakıldığında şunları görmek mümkündür. Sentez edilen ilk fosfazen bileşikleri, amonyak (NH_3) ile fosfor pentaklorürün (PCl_5) reaksiyonundan oluşan, $(NPCl_2)_n$, klorofosfazenlerdir. Bu reaksiyon ilk olarak 1834' de Fose, Wöhler ve Liebig tarafından çalışılmıştır.

Liebig ve Wöhler tarafından gerçekleştirilen reaksiyonda heksaklorosiklotrifosfazen $(NPCl_2)_3$ çok az miktarda oluştuğu halde reaksiyonda esas

ürün olarak fosfam (NPNH)_n meydana gelmektedir. Bu bileşik, sıcak asit veya bazda ısıtmak suretiyle veya su buharı destilasyonu ile kristallendirilebilen beyaz renkli bir katıdır. On yıl sonra Gerhardt ve Laurent basit formülünün NPCl₂ olduğunu göstermişlerdir. 18 yıl sonra Gladstone ve Holmes daha sonra da Wichelhaus molekül formülünün (NPCl₂)₃ olduğunu tespit etmişlerdir (Alcock, 1972).

Fosfazen kimyasındaki önemli gelişmeler 19. Yüzyılın başlarında görülmüştür. Bu yıllarda Gladstone, Besson, Rossot ve Couldridge tarafından birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle Stokes, fosfazenlerin yer değiştirme, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonları üzerinde çalışmıştır. 1924'te Schene ve Romer klorofosfazenlerin sentezi için iyi bir metot geliştirdiler. Günümüzde fosfazenlerin ticari üretiminin esası bu temele dayanmaktadır. Reaksiyonun genel şeması aşağıda verilmiştir.



Bu reaksiyonun mekanizması 1960'lı yıllara kadar araştırılmamıştır. Benzer şekilde fakat farklı bir metotla florofosfazenler, (NPF₂)_n, 1956'da hazırlanmıştır. Bromofosfazenlerin ilk sentezi de bu yıllarda gerçekleştirilmiştir. 1950'li yılların ortasından sonra halofosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonları üzerindeki çalışmalarda da hızlı bir artış olmuştur.

Aminoliz reaksiyonları detaylı bir şekilde incelenmiştir. Alkoliz, fenoliz, metatez, yerdeğiştirme, hidroliz, Friedel-Crafts reaksiyonları ve kompleks oluşum reaksiyonları, değişik araştırma grupları tarafından çalışılmaktadır (Kılıç ve et. al., 1991; Bulloch ve Keat, 1979; Irvine ve Keat, 1972, Kılıç ve Shaw, 1991). Fosfazenlerin polimerizasyonu ile ilgili çalışmalar da Stokes ile başlamıştır. İnorganik bir polimer grubu olan fosfazenlere ilgi duyulması 1950'lerden sonra bu sahadaki sentetik gelişmede önemli rol oynamıştır. Bu sırada uzay endüstrisi ve diğer bazı endüstriler için yeni polimerler üzerinde çalışılmaya başlanması, fosfazen esaslı polimerlerin de geliştirilmesine neden olmuştur.

İlk olarak bir fosfazenin x-ışınıyla yapısının aydınlatılması Meyer, Lotmer ve Pankow tarafından 1936'da gerçekleştirilmiştir. Onlar yüksek molekül ağırlıklı (NPCl₂)_n polimerinin zincir uzunluğunu ölçmüşler ve bu değerden zincir açıları ve P-N bağının uzunluğunu hesaplamışlardır.

1939'dan sonra Ketelaar ve de Vries, kloro-sübstitüe tetramer $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl})_2)_4$ ' in x-ışınıyla yapısını aydınlatmış ve bu çalışma ile bağ uzunlukları ve bağ açıları tam olarak bulmuştur. Trimerin yapısı Brockway ve Bright tarafından 1943'te elektron difraksiyon metodu kullanılarak incelenmiştir. Fakat 1958'de Wilson ve Carroll tarafından x-ışınları ile inceleninceye kadar yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu sahada x-ışını metodunun kullanımı, çalışmaları hızlandırılmıştır. Fosfazenlerin yapısının aydınlatılmasında kullanılan diğer teknikler IR, Raman, UV, NMR, ESR, Termal analiz ve Kütle spektroskopisi sayılabilir.

Fosfazenlerdeki bağlanmaya ilişkin ilk önemli çalışmalar 1958 ve 1961 yılları arasında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde bağlanma özellikleri ve yapılarının aydınlatılması son derece kolaylaşmıştır. Asiklik ve siklik fosfazenler genelde şu formüllerle gösterilirler.

- a) $(\text{R}) \text{HN}=\text{PX}_3$
- b) $\text{X}_2\text{P}(\text{Y})-\text{N}=\text{PX}_3$ (R; Alkil, X; halojen, amino, Y; O,S,..v.b)
- c) $(\text{NPX}_2)_n$ (X; F, Cl, Br,, n; 3-8)

Bu yapılar içinde $-\text{N}=\text{PX}_2-$ gurubunun tekrarlanması ile küçük molekül bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşik elde edilir. Düz zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler (Shadow ve diğ., 1962).

1.1.2 Fosfazenlerin İsimlendirilmesi

Genelde birçok heterosiklik veya düz zincirli inorganik bileşiklerde olduğu gibi fosfor-azot bileşiklerinin adlandırılmasında da karışıklıklar mevcuttur. Son yıllarda fosfor-azot bileşikleri için 3 temel isimlendirme sistemi geliştirilmiştir.

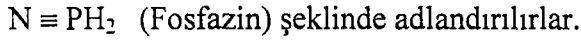
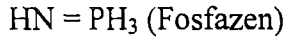
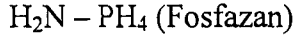
Bunlar:

- I-) Fosfazen
- II-) Fosfonitrilik
- II-) Hidroazofosforin şeklindedir.

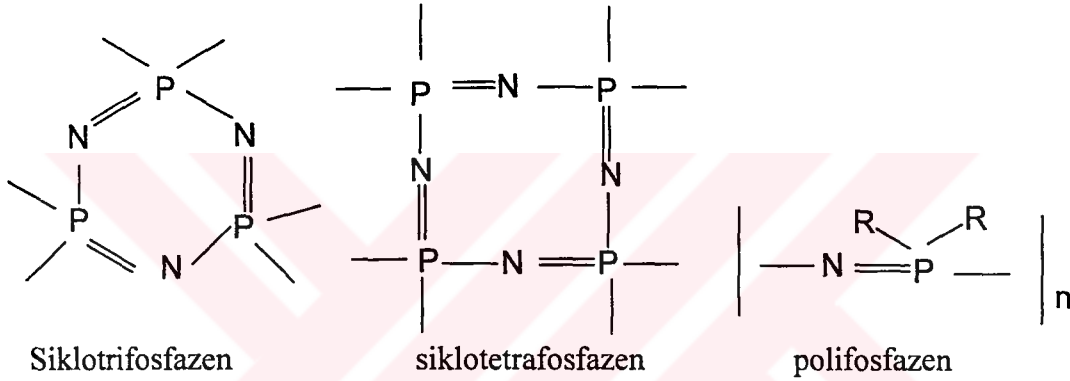
Ayrıca düşük molekül ağırlıklı lineer moleküller "fosfonimin" veya "fosfazo" şeklinde de isimlendirilmektedir. Fosfazen şeklindeki adlandırma sistemi sistematik kullanım kolaylığından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Bunun yanında, daha kısa isimlendirme metotları da vardır. Halkalı türevler ve yüksek polimerler için de fosfazen şeklindeki adlandırma, uygulanabilecek en önemli isimlendirme sistemidir. Fosfor-azot kimyasında bulunan geniş polimerik serilerin değişik üyelerine uygulanabilme avantajları

da vardır. Sistem, organosilikon kimyasında ve yapısal benzerlik olan diğer bileşik gruplarına ait isimlendirme sistemi ile de benzerlikler taşımaktadır.

Fosfazen isimlendirme sisteminin temeli tekrarlanan birimdeki fosfor-azot bağının sayısına dayanır.

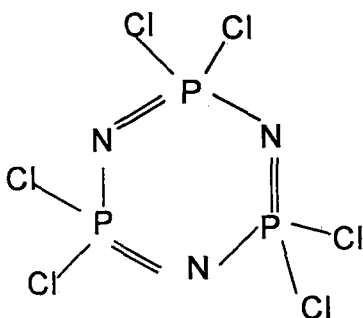
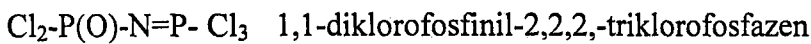
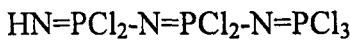


Polimerik bileşiklerin polimerleşme derecesini göstermek üzere, tri, tetra, penta ve poli gibi önekler getirilir. Eğer halkalı bir sistem ise ayrıca siklo öneki de getirilir.



Yapıda sübsitüentlerin olması durumunda ilk olarak sübsitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir. Daha sonra $-\text{N}=\text{P}-$ grubunun sayısını vermek üzere, di, tri, tetra, gibi öneki söylendikten sonra fosfazen terimi eklenir. Halkalılarda ise sübsitüentlerin isminden sonra siklo- öneki getirilir.

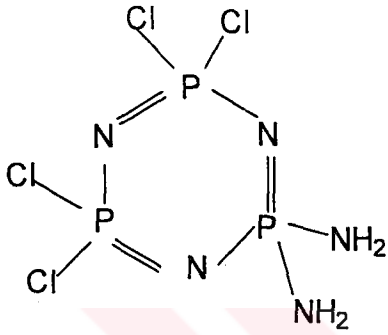
Örnek olarak aşağıda bazı bileşikler verilmiştir.



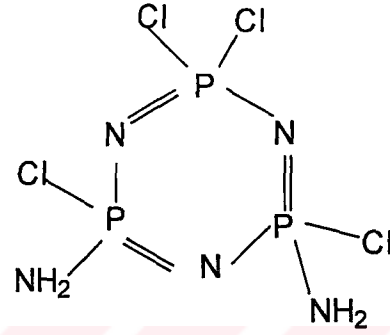
2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazen

Bu adlandırma sisteminde adlar uzun olduğundan dolayı daha kısa fakat sistematik olmayan adlandırma sistemi kullanılır.

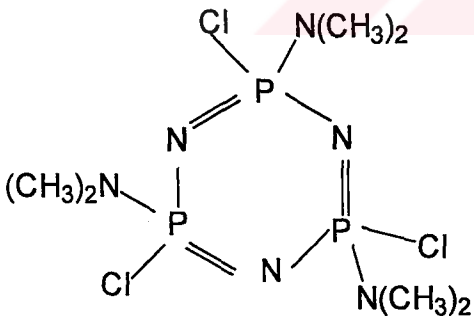
Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise geminal, farklı fosfor üzerinde ise nongeminal bileşiktir.



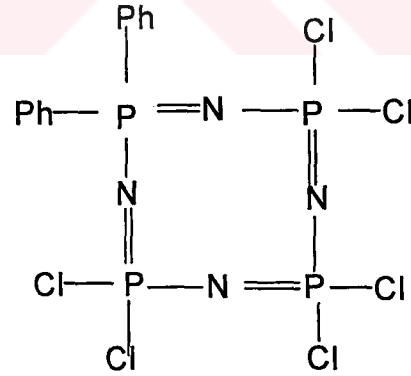
Diamino-tetrakloro-
siklotrifosfazen
(Geminal)



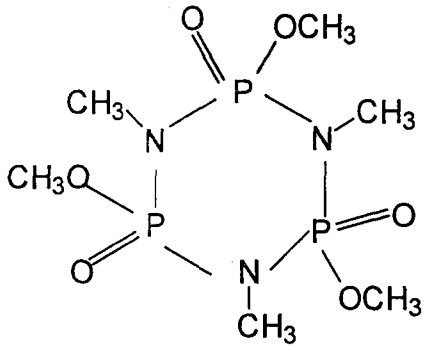
Diamino-tetraklorosiklo-
trifosfazen
(Nongeminal)



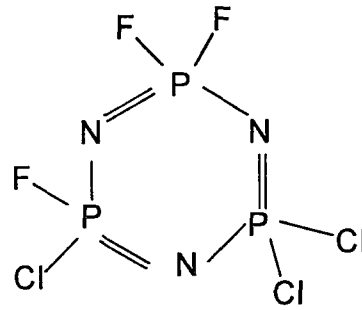
1,3,5-trikloro-1,3,5-tris
(dimetilamino)siklotrifosfazen
(Nongeminal)



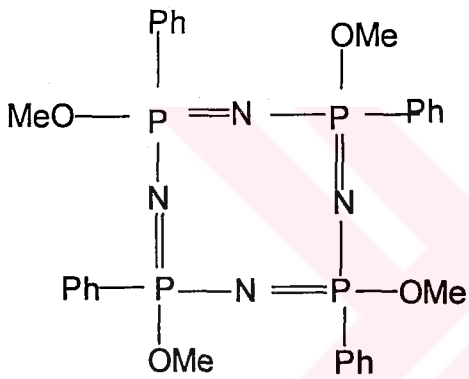
1,1-difenilhekzakloro-
tetrafosfazen
(Geminal)



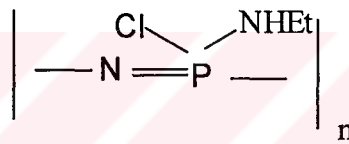
1,3,5-tris(metoksiokso)
-2,4,6-trimetilsiklotrifosfazan
(Nongeminal)



1,1,5-trifloro-3,3,5-
triklorosiklotrifosfazen

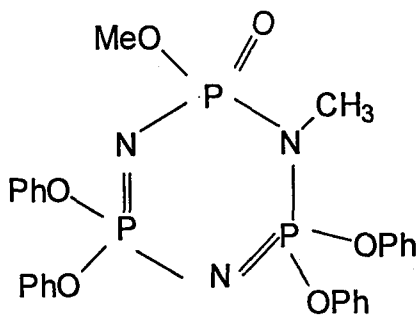


1,3,5,7-tetrafenil-
1,3,5,7-tetrametoksi
siklotetrafosfazan

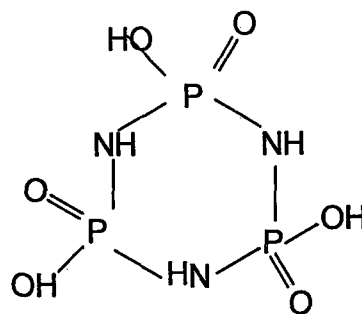


nongeminal
Poli(etilaminoklorofosfazan)

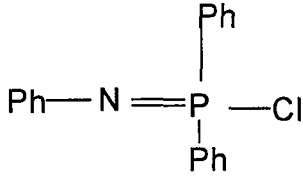
n=15.000



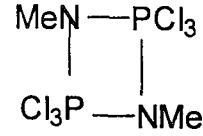
1,1-metoksiokso-3,3,5,5-tetra
fenoksi-2-metilsiklotrifosfazan



1,3,5-tris(hidroksiokso)-
2,4,6-trihidrosiklotrifosfa(V)
azan (trimetafosfimasit)



P-difenilkloro-N-fenilmonofosfazen



1,1,1,3,3,3-hekzakloro-2,4-dimetildifosfa(V)zan

1.1.3 Fosfazenlerin Kullanım Alanları ve Önemi

Fosfazenlerle ilgili çalışmalarda kullanıma yönelik olarak en fazla fosfazenlerin polimerizasyonu üzerinde durulmaktadır (Papkov ve diğ., 1989, Allcock, 1972, Allcocok, 1993). Son zamanlarda tıpta geniş uygulama alanlarının bulunması, bu konudaki çalışmaları arttırmıştır. Bazı vücut içerisine yerleştirilebilen cihazlarının yapımında kullanılırken, özellikle biyolojik olarak degradasyona uğrayabilen polimerler ilaç yapımında kullanılmaktadırlar. Bazı aminofosfazenlerin de antikarsinojenik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Huizen, 1984). Suda çözünebilen bazı fosfazen polimerlerinin antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları da yapılan bir çalışmayla ortaya konmuştur (Allcock, 1992). Herbisit ve insektisit olarak kullanımına ait çalışmalar da mevcuttur (Khodok, 1979).

1.1.4 Fosfazenlerin Sentezi

Literatürde P-N bileşiklerinin sentezine ait çok sayıda bilgi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları doğrudan sentez yoluyla veya uygun şartlarda süstitüsyon reaksiyonları ile hazırlanır. Burada direkt hazırlama teknikleri verilecektir.

1.1.4.1 Amonyum Halojenür İle Halofosforan Arasındaki Reaksiyon İle Sentezi

Halofosforanlar amonyum klorür ile siklofosfazenleri verirler. Genel reaksiyon şu şekilde gösterilebilir.



R: kloro, bromo veya bir organik grup olabilir. X: kloro veya bromo olabilir.

Reaksiyon tetrakloreten veya klorbenzen gibi halojenli bir çözücüde kaynatılarak gerçekleştirilir. Siklik trimer veya tetramer daha fazla miktarda oluşurken, siklik pentamer ve heksamerler daha küçük miktarda oluşurlar. Bu sırada lineer maddeler de oluşabilir.

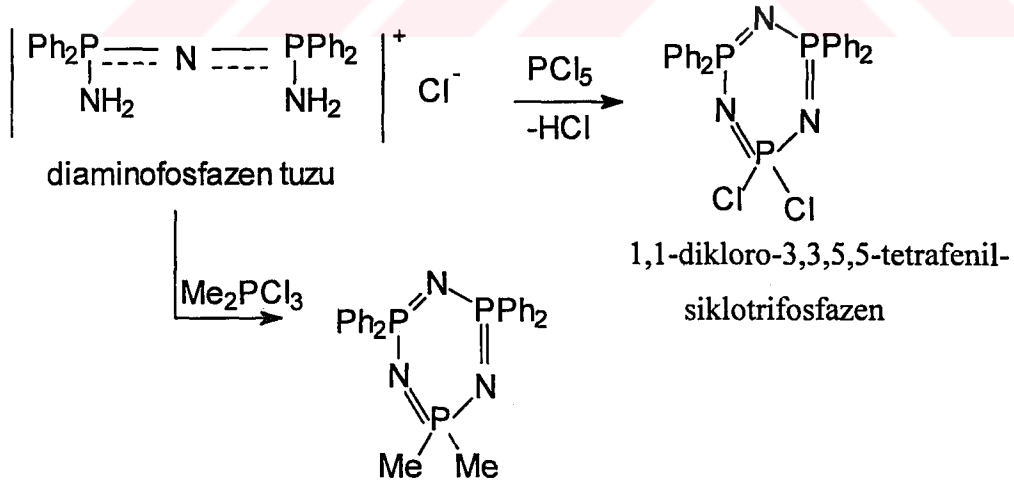
Çok yaygın olarak kullanılan bir reaksiyon fosforpentaklorür ile amonyum klorür arasında meydana gelen reaksiyondur. Reaksiyon şöyle gösterilebilir.



Bu reaksiyon fosfazen kimyasında oldukça önemlidir. Çünkü siklo ve polifosfazenlerin ticari olarak üretiminin temelini oluşturur.

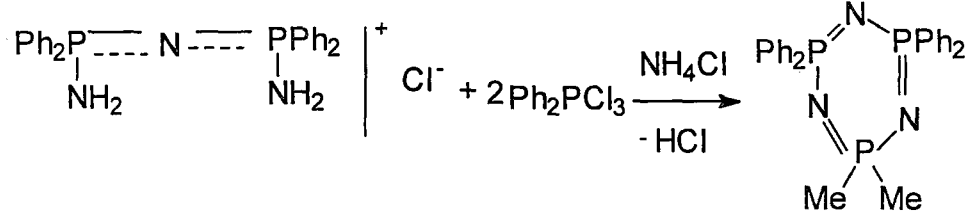
1.1.4.2 Linear Fosfor-Azot Bileşiklerinin Siklikleştirilmesi ile

Terminal amino grubuna sahip bir lineer fosfazen bir halofosforan ile reaksiyona sokulursa siklofosfazen elde edilir. Bu tip sentez ile ilgili çok sayıda örnek vermek mümkündür. Bunlardan bir tanesi aşağıda verilmiştir.



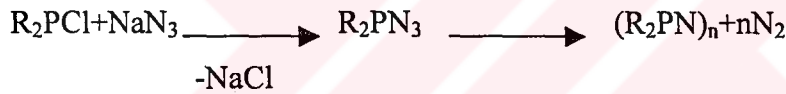
Diaminofosfazen tuzu difeniltriklorofosfazanın kloroformda amonyak ile reaksiyonundan elde edilebilir.

Diaminofosfazen tuzu $\text{Ph}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2$ (difeniltriklorofosfazan) veya PhPCl_2 (feniltetraklorofosfazan) ile reaksiyona sokulursa siklotetrafosfazan elde edilir.

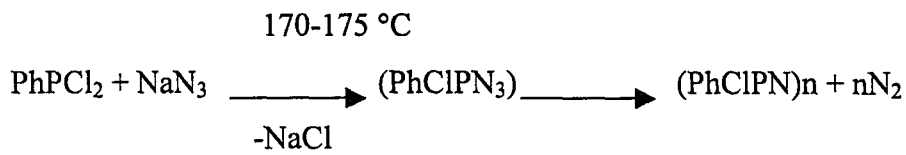


1.1.4.3 Azido Fosfinlerin Termal Bozulması İle

Bu tip bir reaksiyonda halofosfin ile metal asit arasında bir metatetik yerdeğiştirme reaksiyonu meydana gelir. Bunu ise oluşan amidofosfinin dikkatli bir şekilde bozundurulması takip eder. Reaksiyon şu şekilde gösterilebilir.



Bu reaksiyon değişik siklo ve polifosfazenlerin elde edilmesinde kullanılır.

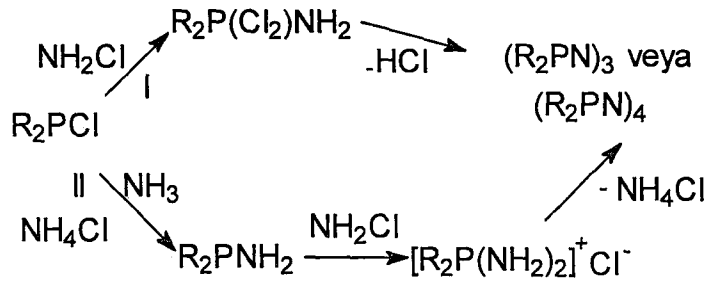


1.1.4.4 Aminoklorofosfazanların Dehidrohalojenasyonu İle

Aminodiklorofosfazanlar $[\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})_2\text{NH}_2]$, tersiyer bir amin beraberliğinde dehidrohalojenasyona uğratılırsa siklo veya polifosfazen elde edilir. Bu reaksiyon için gerekli olan aminodiklorofosfazanlar aminofosfinlerin oksidatif klorlanmasıyla veya fosfinik amitlerin klorlanması ile elde edilirler.

1.1.4.5 Klorofosfinlerin, Kloramin Veya Amonyak-Kloramin Karışımı İle Etkileşmesinden

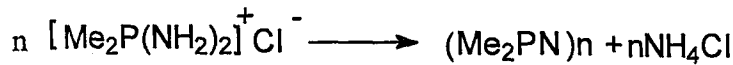
Genel reaksiyon şeması aşağıda verilmiştir. Burada ürünü iki ayrı yoldan elde etmek mümkündür.



İkinci yolda kullanılan kloramin-amonyak karışımı, gaz fazında klorun fazla miktardaki NH_3 ile reaksiyonundan elde edilebilir. Bu gaz karışımı, difenil klorofosfinin tetrakloroetandaki çözeltisinden geçirilirse $(\text{NPPh}_2)_3$ ve 4 elde edilir.

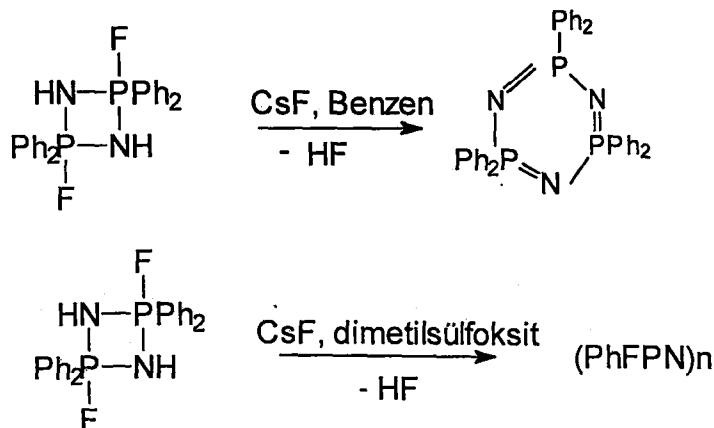
1.1.4.6 Diorganofosfonyum Halojenürün Prolizi İle

Dimetildiaminofosfonyum klorürün 200°C de pirolizi ile molekül ağırlığı yaklaşık 120 tekrarlanan birime karşılık gelecek şekilde poli (dimetilfosfazen) elde edilir.



1.1.4.7 Siklofosfazenin Dehidrohalojenasyonu İle

Siklodifosfazenler, dehidrohalojenasyona uğrarlarsa siklotri veya daha yüksek siklofosfazenler elde edilir.



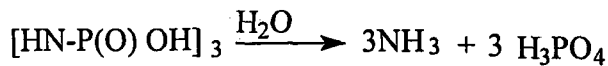
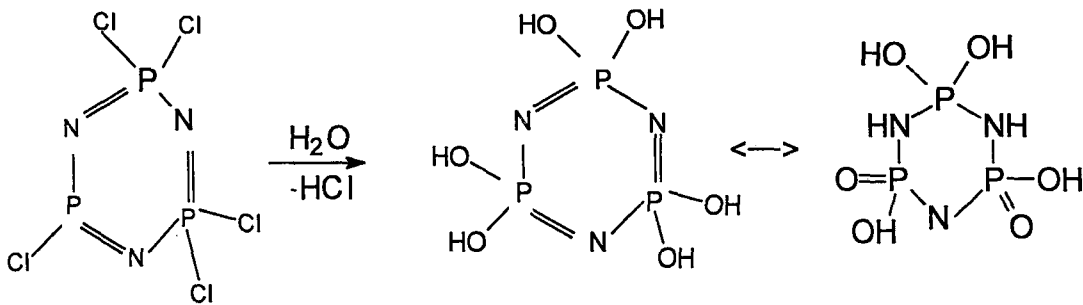
Bu reaksiyonun polimerleşme derecesi ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur.

1.1.5 Fosfazenlerin Reaksiyonları

1.1.5.1 Fosfazenlerin Hidrolizi

Fosfor azot iskeletinde siklo ve polifosfazenler hidrolize karşı nispeten karardır. Fakat siklofosfazen iskeletinde hidrolitik etkileşme sırasında umumiyetle kırılma (bozulmalar) olur. Halofosfazenler, $(N=PF_2)_n$, $(N=PCl_2)_n$ ve $(N=PBr_2)_n$, su molekülleri tarafından hidroliz olurlar. Fakat benzer fosfor halojenürlerin hidrolizinden daha ağır yürürler.

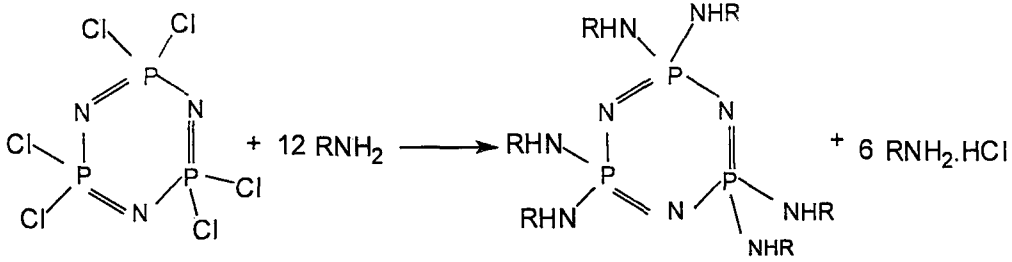
Bir fosfazenin hidrolize karşı davranışı fosfazendeki yan grupların sulu ortamda davranışlarına bağlıdır. Eğer bu gruplar sulu ortamda kararlı ise o fosfazen hidrolize karşı karardır. Bir siklo veya polifosfazen hidroliz olduğu zaman ara ürün olarak bir fosfazan oluşur ve bu fosfazan yapısının da bozulur fosforik asit ve amonyağa ayrışmasına neden olur. Örneğin heksaklorosiklofosfazenin hidrolizi asidik, bazik veya nötral ortamda gerçekleşir. Başlangıç basamağında P-Cl bağı hidroliz olur. Bu üründen bir protonun ayrılması ile hidroksioksofosfazan oluşur. Fosfazanın hidrolizi ile de fosforik asit ve amonyak meydana gelir.



1.1.5.2 Fosfazenlerin Aminolizi

Halofosfazen veya halofosfazanlar, primer veya sekonder aminlerle hidrojen halojenür çıkışı ile reaksiyon verirler ve amino süstitüe fosfazen veya fosfazan meydana

gelir. Böylece amonyak veya primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazenler (trimer) ile aşağıdaki şekilde reaksiyona girerler.



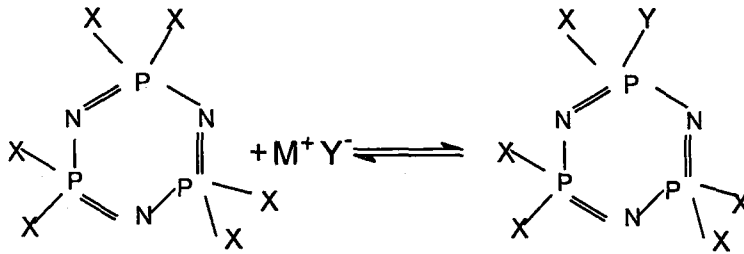
Dimetilamin ve piperidin de benzer şekilde



reaksiyonu gereği uygun amino fosfazenleri oluşturmak üzere halojenlerle yer değiştirir. uygun bir çözücüde gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda aminin fazlası oluşan HCl'yi tutmak için kullanılır.

1.1.5.3. Metatez Reaksiyonları

Metatez yerdeğiştirme reaksiyonları iki veya daha fazla madde arasında ligandların yerdeğişimini kapsar. Fosfazen kimyasında ise fosfor üzerindeki halojenin bir tuzdaki (-) yüklü iyonla yer değiştirmesi şeklinde veya organik bir anyonun fosfordaki organik bir ligand ile yer değiştirmesi şeklinde olabilir. Her iki reaksiyon da aşağıdaki gibi gösterilebilir.

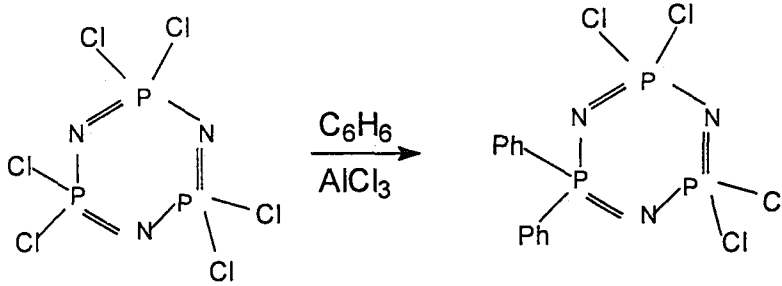


Burada X , organik veya inorganik bir birim olabilir.

1.1.5.5 Friedel – Crafts yerdeğiştirme reaksiyonları

Benzen ile heksaklorosiklotrifosfazen arasındaki reaksiyon sonucu 1,1 – difenil – 3,3,5,5 – tetraklorosiklotrifosfazen'in olduğu ilk olarak 1942 yılında Bade ve Bach

tarafından açıklanmıştır. Elde edilen ürün geminal yapıdadır. Bu bileşiğin hidrolizi ile difenil fosfinik asit ($\text{Ph}_2\text{R}(\text{O})\text{OH}$) elde edilmiştir.



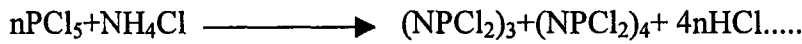
Shaw ve arkadaşları ikiden fazla fenil grubunun halkaya bağlanmasının çok zor gerçekleştiğini göstermişlerdir.

1.2 Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği

Üzerinde en çok çalışmanın yapıldığı fosfazen bileşiği olan Hekzaklorosiklotrifosfazen'in elde edilişi, reaksiyonları ve reaksiyonları üzerine etki eden faktörler incelenmektedir.

1.2.1 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in elde edilişi

Fosforpentaklorür ile amonyumklorür arasında meydana gelen reaksiyon sonucu heksaklorosiklotrifosfazen oluşmaktadır. Beyaz renkli, kararlı ve kristal yapıda bileşiktir. Reaksiyon şöyle gösterilebilir.

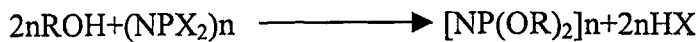


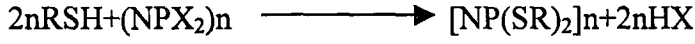
Reaksiyon klorobenzen veya tetrakloreten gibi halojenli bir çözücüde gerçekleştirilir.

1.2.2 Hekzaklorosiklotrifosfazen'in Reaksiyonları

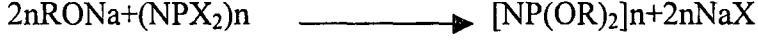
Hekzaklorosiklotrifosfazen daha önceki kısımlarda belirtilen reaksiyonları vermektedir. Burada ise alkollerle reaksiyonlarından kapsamlı olarak bahsedilecektir. Alkoller ile olan reaksiyonu ariloksi grupları ve tiyoller ile olan reaksiyonlarla benzerlik gösterdiği için, bu üçü ile olan reaksiyonlar birlikte incelenmiştir.

Alkoksi, ariloksi ve merkaptanların halofosfazenler ile reaksiyonu sonucu organosüstitüe fosfazenler oluşmaktadır. Genel reaksiyon aşağıda verilmiştir.





Pratikte merkaptan, fenol ve alkol yerine bunların sodyum tuzları kullanılır. Reaksiyon aşağıda belirtildiği gibidir.



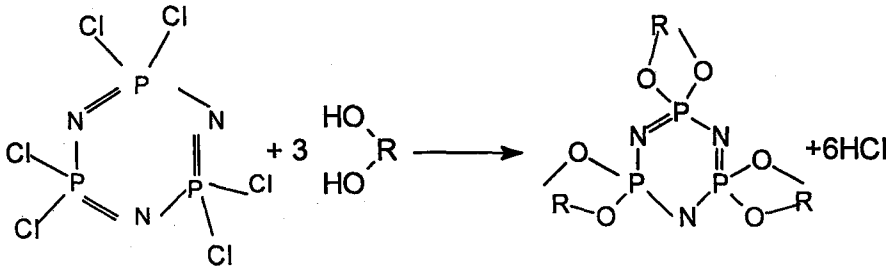
Serbest alkol, fenol veya tiyol kullanıldığı zaman hidrojen halojenürleri ortamdaki uzaklaştırmak için trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz reaksiyon ortamına ilave edilir. Burada halojen atom olan X; flor, klor veya brom olabilir. Halofosfazenlerin polimerizasyon derecesini gösteren n sayısı için herhangi bir limit yoktur.

Bu tür nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonları organofosfazenlerin sentezinde kullanılan en kolay reaksiyonlardan biridir. Kararlı ürünler elde edilir. Bu ürünler kolaylıkla karakterize edilebilir. Bu tür reaksiyonlara literatürde sıkça rastlanılmaktadır. Bu ürünler, özellikle alkoksifosfazenlerin termal ve hidrolitik kararlılıklarından dolayı yüksek sıcaklık gerektiren bazı alanlarda kullanılmaktadırlar. Bu nedenle bu ürünlerin değişik türevleri ve polimerleri üzerine çalışmalar ve araştırmalar devam etmektedir.

Değişik alkoksi, ariloksi, alkiltiyol ve ariltiyol fosfazenler sentezlenmiştir. Örneğin fosfazen ünitesine şu alkoksi grupları bağlanmıştır; $\text{CH}_3\text{O}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{PHCH}_2\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{O}-$ (Fitzsimmons ve Shaw, 1961; Hamalainen ve diğ., 1956).

1 mol heksaklorosiklotrifosfazen trietilaminli ortamda 1 mol asetoksim ile reaksiyona girerek pentakloro-N-izopropilidenoksiminosiklotrifosfazen'i oluşturmaktadır (Mao ve diğ., 1962).

Ariloksi yerdeğiştirme reaksiyonları da detaylı bir şekilde incelenmiştir. Sübstitüent olarak $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-$, $m\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-FC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{O}-$, $m\text{-CF}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}-$, o , m ve $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$, $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{O}-$ ve $p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{O}-$ kullanılmıştır (Allcock, 1972). Aşağıda verilen reaksiyonda bir fosfor atomuna iki oksijen bağlanmaktadır (Allcock ve Walsh, 1969). Tiyoller de benzer reaksiyonu vermektedir.



1.2.2.1 Alkoksi, Ariloksi, Alkiltiyo ve Ariltiyo fosfazenlerin Genel Özellikleri

[NP(OR)₂]_n veya [NP(SR)₂]_n yapısındaki fosfazenler genellikle çok kararlı fosfor-azot türevleri olarak bilinirler. Bununla birlikte ısıya ve hidrolize olan kararlılıkları yapıya bağlı olan OR⁻ ve SR⁻ gruplarına göre değişmektedir.

Tamamen süstitüe olmuş alkoksi, ariloksi, alkiltiyo ve ariltiyo fosfazenler kararlı beyaz kristallerdir ve organik çözücülerde çözümlenirler. Bununla birlikte alkoksi ve alkiltiyo bağlı bazı fosfazenler ise oda sıcaklığında sıvı haldedirler (Allen ve diğ., 1965). Trimerik ve tetramerik fosfazenlere ariloksi ve alkoksi grubu bağlandığında oluşan ürünlerin erime noktalarının çok yüksek olduğu tespit edilmiştir (Lederle ve diğ., 1966; Ottoman ve diğ., 1966; Kober ve diğ., 1964). Yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olmalarından dolayı bu fosfazenler ısıya dayanıklı hidrolik yağ olarak kullanılmaktadırlar. Alkoksi veya ariloksi bağlı yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler, elastomer veya esnek maddelerin yapımında kullanılırlar. Bazı fosfazenler – 80 °C ye soğutulduklarında dahi sahip oldukları özellikleri korumaktadırlar (Allcock ve diğ., 1966; Hamalainen ve diğ., 1956).

İlk sentezlenen fosfazenlerden biri olan hekzafenoksisiklotrifosfazen sıcağa ve hidrolize karşı dayanıklıdır. Onun bu davranışı birçok aril fosfazenin karakteristik özelliğidir. Floralkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldıkları zaman siklofosfazenlere dönüşmektedirler. Ayrıca alkoksifosfazenler ariloksifosfazenlere göre hidrolize karşı daha hassastırlar. Alkoksifosfazenlerin çoğu oda sıcaklığında ve açık havada herhangi bir bozulmaya uğramadan muhafaza edilebilirler. Floralkoksifosfazenler ise ısıya ve doğal hidrolize dayanıklı olmadığından oda sıcaklığında ve doğal havada bozulabilirler. Alkoksifosfazenler ipek kumaşlar için yanmayı engelleyici olarak kullanılırlar (Goldfrey ve Schappel, 1970).

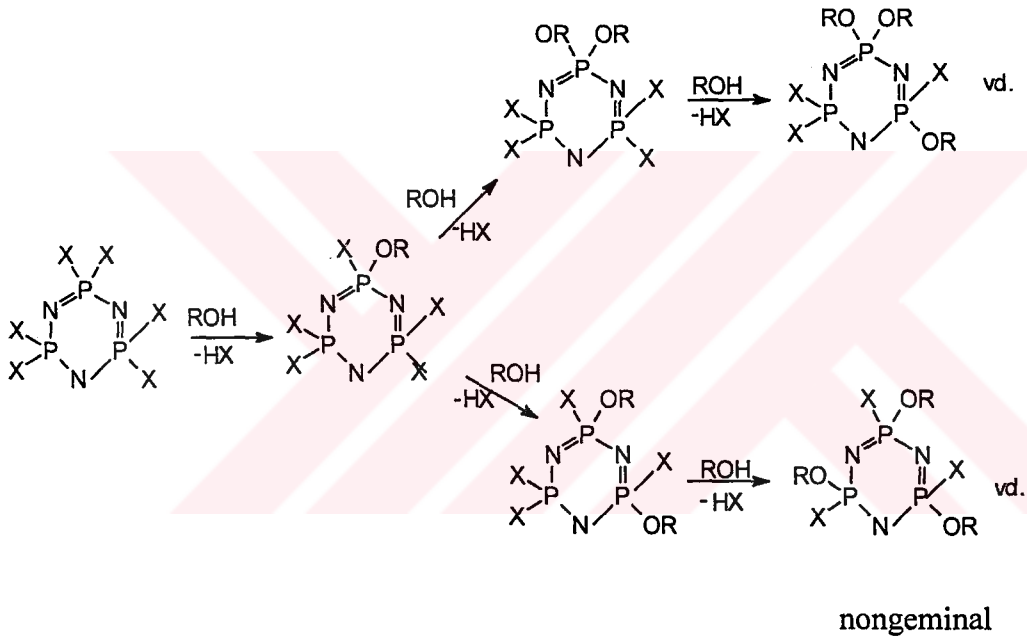
1.2.2.2 Süstitüsyon Reaksiyonu üzerine etki eden Faktörler

Süstitüsyon üzerine etki eden faktörler halojenin yer değiştirme derecesi, diğer süstitüentler, halofosfazenlerdeki halojen, fosfazen halkasının ve bağlanan grubun büyüklüğü, çözücünün etkisi, baz etkisi ve sıcaklığın etkisidir. Bu faktörler çeşitli reaksiyonlar yapılarak incelenmiştir. Önemli derecede etki eden bu faktörler aşağıda açıklanmıştır.

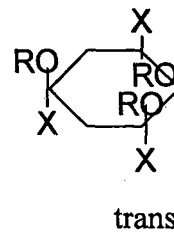
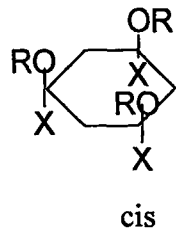
Halojenin Yer değiştirme Derecesi

Sikloklorofosfazenlerdeki klor atomlarının dallanma göstermeyen alkoksi grupları ile yer değiştirmesi dallanma gösterenlere göre ve fenoksi gruplarına göre daha kolay gerçekleşmektedir. Örneğin hekzaklorosiklotrifosfazendeki klor atomları, metoksi, etoksi, ve n-propanoksi grupları ile kolaylıkla yer değiştirebilmesine rağmen, izopropanoksi ve fenoksi grubu ile çok zor şartlarda yer değiştirebilmektedir (Allcock ve Best, 1964; Fitzsimmons ve Shaw, 1961; Kober ve diğ., 1964). Yapılan alışmalar nükleofilin sterik boyutunun büyüdüğü zaman fosfazenin tamamen sübstitüe olmasının zor olduğunu göstermiştir.

Aşağıda halojen yer değişimine bir örnek verilmiştir.



Siklo veya polifosfazenlerdeki fosfor atomu üzerindeki sbstityon sonucu geminal ve non-geminal ürünün her ikisi de olur. Ayrıca non-geminal olan sbstityon cis ve trans izomerlerin oluşumu ile son bulur.



Hekzaklorosiklotrifosfazenin sodyum fenoksit ve sodyum p-brom fenoksit ile benzen, aseton ve THF deki reaksiyonu sonucu non-geminal ürünler oluşmaktadır

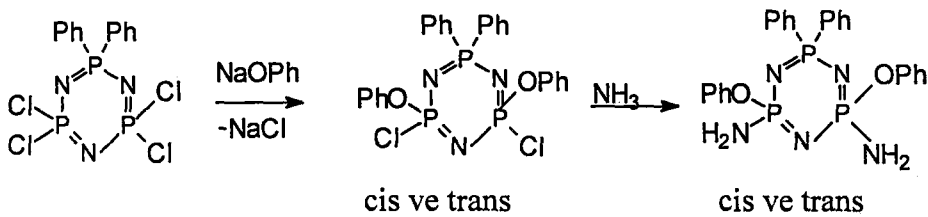
(Mcbee ve diğ., 1966; Dell ve diğ., 1965; Dell ve diğ., 1966). Asetonda yapılan reaksiyonlarda az farkla olsa dahi cis izomeri trans izomerinden fazla oluşmaktadır.

Tamamen süstitüe olmamış fenoksikloro türevleri kolon kromatografisi ile ayrılabilir. Mümkün olan konfigürasyon devrilmelerinin fenoksi grubu ile etkileşme esnasında olmadığı da önemli bir husus olarak dikkat çekmektedir (Mcbee ve diğ., 1966).

Alkoksü nükleofiller ile olan reaksiyonlar sonucu oluşan ürünlerin ayrılması ve saflaştırılması çok zordur. Örneğin Hekzaklorosiklotrifosfazen ile sodyumtrifloretoksi grubu reaksiyona sokulursa $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)$ elde edilir. Bununla birlikte $N_3P_3(NH_2)_3(OCH_2CF_3)_3$ 'ün üç ayrı izomeri oluşmaktadır. Bu üç izomerden ikisi büyük ihtimalle non-geminal cis ve trans, üçüncüsü ise geminal yapıdadır. Hekzaklorosiklotrifosfazen'in sodyum bütilat ile reaksiyonu sonucu dibütoksi türevleri oluşmaktadır (Sorokin ve Latov, 1965).

Diğer süstitüentlerin etkisi

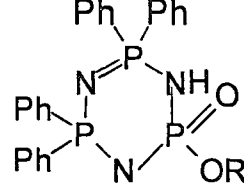
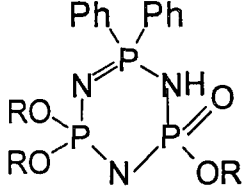
Klorofosfazenlerdeki klor atomlarının yer değiştirmesi ile gerçekleşen reaksiyonların mekanizması halka üzerinde belirgin bir şekilde gözlenmektedir. Örneğin McBee, Okuhara ve Morton, 1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazen'e fenoksi grubu bağlamışlar, daha sonra aminoliz reaksiyonunu gerçekleştirmişler ve aşağıda belirtilen ürünleri elde etmişlerdir (Mcbee ve diğ., 1966).



Nongeminal cis ve trans izomerler sırasıyla %39.4 ve %32.2 oranında elde edilirken geminal olan izomer ise %4.5 oranında elde edilmiştir. Benzer sonuçlar Ford, Barr, Dickson ve Bezman tarafından da bulunmuştur (Ford ve diğ., 1966).

Fitzsimmons, Hewlett, Hils ve Shaw $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ve $N_3P_3Ph_4Cl_2$ nin alkolizini gerçekleştirmişlerdir. Çözücü olarak alkol, nükleofil olarak metoksi, etoksi, n-propanoksi ve izopropanoksi grupları kullanılmıştır. İncelenen reaksiyonlar sonucu süstitüsyonun gerçekleşmesinin $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Ph_2Cl_4 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ sırasına göre azaldığı gözlenmiştir

(Fitzsimmons ve diğ., 1965). Fenil gurupları bağılı oldukları fosfor atomu üzerindeki süstitüsüyonu geciktirmektedirler. Bununla birlikte aşağıdaki ürünler de oluşmaktadır.



Halofosfazenlerdeki Halojenin etkisi

Klorofosfazenlerin alkoliz, fenoliz ve merkaptanoliz reaksiyonlarına literatürde çok sık rastlanılsa da bromo ve floro fosfazenler üzerine yapılan çalışmalara çok az rastlanılmaktadır. Bununla birlikte Drestner ve Young, $(NPF_2)_3$ ve $(NPF_2)_4$ ün 1,1,7-trihidrodekafloheptanol'ün sodyum tuzu ile olan reaksiyonunu incelemişlerdir. Sonuçta tamamen süstitüe olmuş siklofosfazenler elde etmişlerdir (Mao ve diğ., 1962).

Fosfazen Halkasının ve Bağlanan Grubun Büyüklüğünün Etkisi

Şimdiye kadar üzerinde en çok çalışılan fosfazen olan hezaklorosiklotrifosfazene benzer şekilde halkalı tetramerler, çok halkalı oligomerler ve polimerler de benzer reaksiyonları verebilmektedirler (Fitzsimmons ve Shaw, 1961; Allcock ve Kubel, 1965; Allcock ve diğ., 1966). Fakat bunların bazı zorlukları vardır. Örneğin halkalı tetramer bazik ortamda katekol (1,2-dihidroksi benzen) ile kolaylıkla reaksiyona girebilmesine rağmen polimer ise fosfaran ve amonyağa parçalanmaktadır (Allcock, 1964). Bu tür reaksiyonlar çok özel şartlarda gerçekleştirilebilir.

Yüksek molekül ağırlığına sahip olan fosfazenlerin reaksiyonlarında karşılaşılan güçlükler reaksiyonun sıcaklık istemesi, uzun süre sürmesi ve bu esnada başka polimerlerin oluşmasıdır. Sıcaklık yükseltildiği zaman ise degradasyon olayı gerçekleşmektedir. Yani fosfazenin molekül ağırlığı büyüdükçe reaksiyon verme eğilimi de azalmaktadır (Pornin, 1966).

Çözücünün Etkisi

Süstitüsyon reaksiyonlarında dietil eter, THF, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil etil keton, dimetil formamid, piridin gibi çözücüler susuz olarak kullanılmaktadır.

Reaksiyonun gerçekleştirileceği çözücünün iyi tespit edilmesi gerekmektedir. Reaksiyon esnasında ortamın susuz olması gerekmektedir. Bunun için THF, dioksan, dietilformamid ve piridin gibi çözücüler kullanılmadan önce çok iyi bir şekilde kurutulmalıdırlar. Şüphesiz ki reaksiyonda kullanılacak alkol, merkaptan ve diğer kimyasallar da kurutulmalıdır. Eğer ortamda baz olarak KOH veya NaOH gibi bir kimyasal madde kullanılacak ise oluşacak olan suyu distilasyon ile kolaylıkla ortamdaki uzaklaştırmak için çözücü olarak ksilen, benzen veya toluen kullanılmalıdır. Çözücünün cinsi ve ortamda su bulunup bulunmadığı reaksiyonun gidişatını etkilemektedir. Örneğin $N_3P_3Cl_4Ph_2$ 'nin benzende gerçekleştirilen fenoksilasyon reaksiyonu sonucu, $N_3P_3Cl_4Ph_2(OPh)_2$ 'nin cis nongeminal izomeri oluşurken suyu uzaklaştırılmamış THF'de yapılan reaksiyon sonucu ise cis ve trans izomerlerin her ikisi de oluşmaktadır (Ford ve diğ., 1966).

Çözücünün etkili olduğu bir başka özellik ise çözücünün polarlığı ve oluşan tuzun ortamda çözünüp çözünmediğidir. Örneğin sodyum alkolat, eter gibi bir çözücüde çözünürken oluşan sodyum klorür tuzu çözünmez.

Reaksiyon oranına veya mekanizmasına çözücünün etkisi kolaylıkla tahmin edilebilir. Alkoks, ariloksi ve merkaptan türevi grupları kolayca iyonlaştırabildiğinden dolayı reaksiyonu hızlandıran polarlığı yüksek çözücülerin kullanılması daha uygundur.

Carrol ve Shaw tarafından bu konuda bazı özel çalışmalar yapılmıştır (Carrol ve Shaw, 1962; Carrol ve Shaw, 1966). Örneğin çözücü olarak dimetilformamid'in kullanıldığı bir ortamda tamamen substitüe olmuş izopropil-tiyo ürünler elde edilmiş

bununla birlikte çözücü olarak THF kullanıldığında 4 klor atomu substitüsyona uğramış, benzen kullanıldığında ise sadece 2 klor atomu substitüe olmuştur.

Süstitüsyonun çözücüye bağlılığı genel olarak şu sıra ile ifade edilebilir; dimetilformamid (100 °C)>> kaynar diglim> kaynar THF> kaynar benzen> kaynar dietiler. Bu sıra yaklaşık olarak Na⁺ un bu çözeltilerdeki azalan çözünürlüğü ile paralellik göstermektedir. Şu da unutulmamalıdır ki dimetilformamid hariç diğer çözücülerin kullanıldığı tüm hallerde ortam homojendir. Çözücünün çözme etkisinin büyük oluşu aradaki farkın sebebidir. Dikkati çeken önemli bir husus da çözücünün reaksiyonda yer değiştiren halojen atomları sayısını etkilemesidir. Örneğin oda sıcaklığında dietil eterde yapılan reaksiyonda etanol, propanol, bütanol ve izobütantiyol fosfazen ünitesinde sadece 2 klor atomu yerine geçebilmişlerdir. Ayrıca reaksiyon süresi kısa tutulursa reaksiyon gerçekleşmemektedir. Bununla birlikte kaynar eterle 7 gün reaksiyon gerçekleştiğinde bir tetrakis (etiltiyo) türevi oluşmuştur. Kaynar THF' de etanol, propanol, n-bütanol ve benziltiyol grupları tamamen süstitüe olmuş türevleri oluştururken dallanmış yapıda olan alkantiyolatlar (izopropil veya sikloheksil gibi) sadece tetrakis türevleri oluşturmaktadır. Alkoliz veya aminoliz gibi diğer nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları farklı çözücülerde bu kadar hassas farklar göstermezler.

Zhivukhin, Tostoguzov ve Lukashovski, potansiyometrik teknik kullanarak heksaklorosiklotrifosfazen ve sodyum metoksit arasındaki reaksiyonu farklı çözücülerde incelenmişlerdir (Ford ve diğ., 1966). Dimetilformamitte gerçekleşen reaksiyon, aseton, dioksan, bütanol, dioksan-aseton veya dioksan-metil etil ketonda gerçekleşen reaksiyonlardan çok daha hızlı gerçekleşmiştir (Zhivukhin ve diğ., 1965).

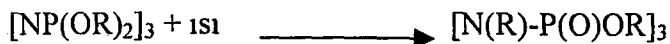
Baz Etkisi

Alkol, fenol veya tiyol ile olan reaksiyonların büyük çoğunluğu bir baz ortamında veya bu grupların tuzları alınarak gerçekleştirilir. Sadece ilaç olarak kullanılan çapraz bağlı fosfazen reçinelerinin elde edildiği bu tür reaksiyonlarda ortama baz ilave edilmeyebilir. Ortamda bazın olmadığı durumlarda alkantiyoller ve feniltiyoller kloro veya alkoksi siklofosfazenler ile reaksiyon vermezler. Baz bulunmayan bir ortamda benzil alkol, $(N\text{P}Cl_2)_3$ ile reaksiyona girerek hidroksi fosfazen ve benzilklorür oluşturur (Kajiwara ve diğ., 1971).

Alkoksi, ariloksi ve tiyollerin tuzları ile yapılan reaksiyonlarda reaksiyon sonucu oluşan sodyum klorür ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bu tuzlar eter veya THF’de alkoksi, ariloksi ve tiyol gruplarına metalik sodyum ilavesi ile direkt olarak hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller ile reaksiyon yapılacağı zaman sodyum veya potasyum hidroksit kullanılarak bu işlem gerçekleştirilebilir. Sodyum veya potasyum hidroksit’in alkol veya fenol ile başka yan reaksiyonlar verme ihtimali vardır. Bu nedenle pek uygun bir metot değildir. Başka bir yöntemde sodyum karbonat kullanılır. Sodyum karbonat kullanıldığı zaman ise baz olarak pridin veya trietilamin kullanılır. Pridin’in kullanıldığı reaksiyonlar hassas olduğundan ortamın nemden ve havadan arındırılması lazımdır (Pormin, 1966).

Sıcaklığın Etkisi

Tamamen flor ile süstitüe olmamış alkoller veya alkoksi gruplarının klorofosfazenler ile reaksiyonu mümkün olduğu kadar düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir. Eğer sıcaklık yüksek olursa alkoksisiklofosfazenler bir oksofosfazene dönüşür.



RO⁻ grubu olarak metoksi veya etoksi kullanıldığı zaman reaksiyon oda sıcaklığında ve çok yavaş bir şekilde ilerler. Metoksi grubu ile reaksiyon oluşturmak için sodyum metoksit hazırlanmış ve reaksiyon 0 °C de benzen-metanol karışımında gerçekleştirilmiştir. Etanol ile olan reaksiyon ise 0-5 °C arasında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bazı spirosiklofosfazenlerin eldesi için fazla sıcaklığa gerek yoktur. Örneğin (NPCl₂)₃ ve (NPCl₂)₄ ün katekol ile reaksiyonu -8 ile 30 °C arasında olabilmektedir.

Bununla birlikte nükleofil olarak izopropiloksi, benziloksi, fenoksi ve floralkoksi grupları kullanıldığı zaman sıcaklık 30 °C ile 120 °C arasında değişmektedir. Ariloksi ve floralkoksi fosfazenler ısı ile oksofosfazenlere dönüşmektedirler. Önemli bir husus da 250 °C de floralkoksi gruplarının bir molekülden başka bir moleküle yerdeğiştirebilmesidir.

Çözücü olarak dimetilformamid kullanıldığı zaman, merkaptanlar ve onların tuzları ile yapılan reaksiyonlarda degradasyonu engellemek için sıcaklık 100 °C nin altında tutulmalıdır.

1.2.3 Reaksiyon Mekanizması

Alkoliz, fenoliz ve tiyoller ile halofosfazen arasındaki reaksiyonların mekanizması, halofosfazenlerin hidroliz, aminoliz, metatik yerdeğiştirme ve fosfazen ünitesinin bozulması reaksiyonlarının mekanizmaları ile yakından ilgilidir. Tamamen olmasa da bazı önemli hususlar aşağıda belirtilmiştir.

(a) Alkol, fenol ve tiyoller ile bir halofosfazen arasında baz ortamında gerçekleştirilen bir reaksiyon çok yavaş ilerler. Oluşan ürün, sübstitüsyon sonucu oluşan ürün değil de diğer yan reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler ve bozulma ürünleridir. Bununla birlikte sodyum alkolat, arilat ve tiyolat kullanıldığı zaman reaksiyon hızlı

ilerler. Alkoksi, ariloksi, ve tiyolat grupları ile olan reaksiyonlar normal süstitüsyon reaksiyonlarıdır. Bu gerçekler Sorokin, Latov tarafından yapılan kinetik çalışmalar ile de teyit edilmiştir. Bu bilim adamları $(\text{NPCI}_2)_3$ 'ün sodyum etoksit ile reaksiyonu sonucu oluşan üründe nükleofil olarak bağlanan grubun EtO^- olduğunu EtONa olmadığını tespit etmişlerdir. Reaksiyon polarlığı yüksek çözücülerde daha hızlı yürümektedir.

(b) Süstitüsyon ve halojenin yerdeğiştirmesi nükleofilin sterik özelliğinden etkilenmektedir. Örneğın dallanmış yapı gösteren alkolat, alkiltiyolat ve fenolatların tamamen süstitüsyona uğraması çok zordur. Fenoksi grubu reaksiyona girdiğı zaman sterik engelden dolayı non-geminal ürünler elde edilir.

(c) Ayrıca non-geminal ürünler de oluşabilmektedir. Fenoksi ve bazı alkoksi grupları bu tür ürünler oluşturabilirler. Bu olay alkoksi veya ariloksi grubundan fosfor atomuna elektron geçişi ile olabilmektedir. Cl-P-OR grubu Cl-P-Cl grubundan daha az aktiftir (Allcock ve Birdsall, 1971). Alkoksi ve ariloksi fosfazenler üzerine yapılan polarografik çalışmalar fenol gruplarındaki rezonansın, bu elektron geçişi ile ilgisinin olmadığını göstermiştir. Bununla birlikte oksijen üzerinde bulunan çiftleşmemiş elektron çiftinin fosfor atomu üzerine geçmesi mümkündür.

(d) Alkiltiyolat iyonları non-geminaldan ziyade geminal pozisyonda süstitüe olmuş ürünler verirler. Alkiltiyolo grubunun elektronegatifliğı kloro gruplarının elektronegatifliğinden az olduğu için geminal ürünler elde edilmektedir. Bu davranışın sebebi Cl-S-SR grubunun Cl-P-Cl grubuna göre daha polar olması olabilir (Carrol ve Shaw, 1966).

(e) Fosfor atomu üzerinde beşli altılı veya yedili halkalar bulunduğu zaman, spirosiklofosfazen şeklindeki geminal bağlanmalar kolaylıkla olmaktadır. Geminal süstitüsyon üzerine sterik engellikten dolayı herhangi bir geciktirme yoksa, geminal ürünün oluşmasını engelleyecek herhangi bir elektronik etki yoktur. $(\text{NPCI}_2)_3$ ile katekol,

2,3-dihidroksi naftalen, 2,2-dihidroksibifenil, 1,8-dihidroksi naftalen ve toluen 3,4-ditiyol'ün reaksiyonu sonucu geminal olmayan siklikleşmemiş ürünler elde edilmiştir.

(f) Bütoksit iyonunun heksaklorosiklotrifosfazendeki klor atomları ile yerdeğiştirmesinde reaksiyon oranı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBü}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBü})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBü})_3$ sırasına göre azalmaktadır. Bunun sebebi ise yukarıdaki sıraya göre 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol şeklinde aktivasyon enerjisinin artmasıdır. Eğer reaksiyon oranlarındaki bu azalma bütoksi grubundan halkaya elektron geçişi sonucu oluşuyor ise ve P-Cl nin $\text{P}^- \text{Cl}^+$ şeklinde iyonlaşması da olduğu için S_N^1 tipi bir mekanizma imkansız hale gelmektedir. Böylelikle S_N^2 tipinde bir mekanizma önerilebilmektedir.

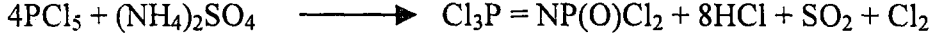
(g) Eğer S_N^2 tipinde bir reaksiyon mekanizması var ise nükleofilin fosfor atomuna yaklaşımı şu şekilde olabilmektedir. İlk olarak nükleofil fosfor atomuna halka düzleminde yaklaşır. Daha sonra konfigürasyon devrilmesi ve bağlanma olmaktadır. Bu olay ise ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Bütoksit iyonun aktivasyon enerjisi düşük olduğu için bu tip mekanizma ile reaksiyon gerçekleşmektedir (Sorakin ve Latov, 1966). İkinci bir nükleofilin bağlanması, nükleofilin fosfor atomuna yaklaşarak üçgen çift piramit geçiş hali oluşturması, bir konfigürasyon devrilmesiyle ve nihayetinde bağlanması ile olmaktadır.

1.3 $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ Bileşiği

1.3.1 $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'nin Sentezlenmesi

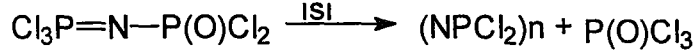
$\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ bileşiği ilk olarak 1958 yılında sentezlenmiştir. Bu bileşiği sentezlemek için şimdiye kadar birçok reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonlarda dikkat çeken en önemli husus $\text{Cl}_3\text{P} = \text{N} - \text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'in PCl_5 ile bir oksianyonun amonyum tuzunun etkileştirilmesi ile elde edilmesidir. Verimi en yüksek olan reaksiyon PCl_5 ile Amonyum sülfat arasındaki reaksiyondur.

Bu amaçla tek ağızlı bir balona fosfor pentaklorür, amonyum sülfat ve klorobenzen ilave edilir ve 130 – 135 °C ye kadar geri soğutucu altında iki saat ısıtılırsa HCl, Cl₂ ve SO₂ gazları çıkarak katı ham ürün elde edilir. Katı ham ürün vakumda destillenerek saf ürün elde edilebilir (Emsley ve diğ., 1971). Oluşan reaksiyon şu şekildedir.



1.3.2 Cl₃P = N – P(O)Cl₂'nin Özellikleri

Erime noktası 32°C dir. Kaynama noktası 110-115°C (0 mmHg) civarındadır. Havada ve nemli ortamda bozulmaktadır. Isıtıldığında fosforoksiklorür elde edilir.



Fosfor oksiklorürden ise polidiklorofosfazenler elde edilebilir. Farklı iki çevreye sahip fosfor atomu bulundurduğundan ve kolaylıkla yerdeğiştirme reaksiyonları verebildiğinden dolayı önemli bileşikler oluşturabilmektedir.

1.3.3 Cl₃P = N – P(O)Cl₂'nin Reaksiyonları

Literatürde halofosfazenlerin reaksiyonlarına çok sık rastlanılmasına karşın lineer fosfazenlerin reaksiyonlarına daha az rastlanılmaktadır. Cl₃PNP(O)Cl₂'nin polimerizasyonu üzerine Jaeger ve arkadaşları 1982 yılından beri çalışmaktadırlar (Helioni, 1982; Potin ve Jaeger 1991). Bu bileşiğin aminler ve alkoller ile olan reaksiyonları da incelenmektedir. Jaeger, Bulloch ve Keat bir klor atomunun alliloksi grubu ile yerdeğiştirdiği reaksiyonlar ve kısmen aminolizin gerçekleştiği reaksiyonlar üzerine çalışmışlardır (Heubel ve diğ., 1989; Bulloch ve Keat 1979). Allcock ve arkadaşları klor atomlarının fenoksi grubu ile tamamen veya kısmen yer değişikliğine uğradığı reaksiyonlar üzerinde çalışmışlardır. Bu bileşiğin aminler ve alkoller ile olan reaksiyonu sonucu geminal ürünler elde edilmektedir (Allcock ve diğ., 1992; Allock, 1991). Cl₃P = N – P(O)Cl₂ bileşiği ile aşağıda belirtilen alkollerin reaksiyonları incelenmiştir. 2,4,6-tris(ter-bütil) fenol, 2,6-bis(ter-bütil)-4-metil fenol (Kılıç ve diğ., 1992), benzil alkol, 2-izopropiloksi etanol, allil alkol, tetrahidrofurfuril alkol, etanol (Öztürk, 1995), n-C₄H₉OH, izo-C₄H₉OH, n-C₆H₅OH, n-C₈H₁₇OH, C₂H₄OC₂H₅OH,

C_2H_4ClOH , $CH(CH_2Cl)_2OH$, $CH_2CF_2CF_3OH$, C_2H_4FOH , (Kupea, 1969), C_2H_5OH , C_3H_7OH , C_4H_9OH , $i-C_4H_9OH$, $C_5H_{11}OH$, (Khodak, 1979) .

Gerçekleştirilen bir çalışmada 2-izopropiloksi etanol, allil alkol, tetrahidrofurfuril alkol ve benzil alkol ile reaksiyonları incelenmiştir. Bu amaçla önce alkollerin metalik sodyum ile alkolatları oluşturulmuş, sonra soğuk ortamda lineer fosfazen ile etkileştirilmiştir. Elde edilen ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra IR, elementel analiz, 1H ve ^{13}C -NMR çalışmaları ile yapıları aydınlatılmıştır. Ürünlerin pentasüstitüe fosfazenler olduğu bulunmuştur (Öztürk, 1995). Bu Bileşiklerden 1,1-bis(2-izopropiloksietoksi)fosfinil-2,2,2-tris(2-izopropiloksietoksi)fosfazen, 1,1bis (alliloksi)fosfinil-2,2,2-tris(alliloksi)fosfazen, 1,1-bis(benziloksi)fosfinil-2,2,2-tris(benziloksi) fosfazen, 1,1-bis(tetrahidrofurfuriloksi)fosfinil-2,2,2-tris(tetrahidrofurfuriloksi)fosfazen ve çıkış maddesinin bakteri ve maya hücrelerine etkisi incelenmiştir (Öztürk, 2000; Konar, 2000)

Yapılan bir çalışmada $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ ile merkaptanların reaksiyonu incelenmiştir. Piridinli ortamda reaksiyon sonucu ürün olarak $(RS)_3P=N-P(O)Cl_2$ ($R=C_2H_5-$, C_3H_7- , $C_5H_{17}-$) bulunmuştur. Ayrıca reaksiyon karışımında $(RS)ClP=N-P(O)Cl_2$ nin varlığı da NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir

Elde edilen $(C_2H_5S)_3P=N-P(O)Cl_2$ viskoz sıvı halde ve altın sarısı rengindedir. %90 verimle elde edilmiştir. $100^\circ C$ 'de reaktiflerin oranı 1:5 şeklinde tutularak $-P(O)Cl_2$ deki klor atomları koparılarak buralara da RS yapısı bağlanmak istenmiştir. Fakat bu şartlarda fosfazen ünitesinin bozulduğu gözlenmiştir.

Elde edilen veriler $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ 'nin merkaptanlar ile olan reaksiyonlarının alkoller ile olan reaksiyonlarından farklı olduğunu göstermektedir. Her ne kadar her iki reaksiyonda da $=PCl_3$ grubu öncelikli olarak tercih edilse de $-P(O)Cl_2$ gurubuna merkaptanların bağlanması mümkün olmamıştır (A.Maracek, 1989).

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tetrahidrofuran (Merck %99), kloroform (birpa %98), toluen (birpa %98), dietileter (birpa %98), n-hekzan (birpa %98), klorbenzen (Merck %99), amonyum sülfat (Merck %99), fosforpentaklorür (Merck %99), o-kresol (Merck %97), p-kresol (Merck %97), metalik sodyum, silikajel (Merck), etil asetat (birpa %98), 1-naftol (Merck %98), 1-nitrozo-2-naftol (Merck %98), 4-(2-piridilazo) rezorsinol'ün monosodyum tuzu (Merck %98), magnezyum sülfat (Merck %98), fosfor pentaoksit (Merck %98), kalsiyum klorür (Merck), sodyum hidroksit (Merck %98), sodyum karbonat (Merck %99).

2.2. Kullanılan Malzeme, Araç ve Gereçler

Termometre, üç boyunlu reaksiyon balonu, damlatma hunisi, dönerli buharlaştırıcı, mezür, beher, erlen, pipet, ayırma hunisi, baget, geri soğutucu, destilasyon düzeneği, vakum düzeneği, Mattson 1000 FTIR cihazı, mağnetik karıştırıcılı ısıtıcı, elektronik terazi, argonlu havasız ortam reaksiyon sistemi.

2.3. Spektroskopik Çalışmalar

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda Elementel analiz için CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazı, IR ölçümleri için ATİ Unicam Mattson 1000 FTIR spektrofotometresi, ^{13}C , ^1H , ^{31}P -NMR ölçümleri için Bruker DPX-400 High Performance Digital FT-NMR spektrofotometresi kullanıldı. NMR çalışmaları için çözücü olarak kloroform-d kullanıldı.

2.4. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in Sentezi

Üç ağızlı bir balona 13,2 g (0,1 mol) Amonyum Sülfat, 93,5 g (0,45 mol) fosforpentaklorür ve 200 ml klorbenzen konuldu. Klorbenzenin kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 2.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. HCl, Cl₂, SO₂, gibi çıkan gazlar %20 lik potasyum hidroksit çözeltisi ile tutuldu. Tüm bu işlemler Argon atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra klorbenzen dönerli buharlaştırıcı ile ortamdan uzaklaştırıldı. Geriye kalan kısım içinde bulunan ürün vakumda destillenerek saflaştırıldı. Ürünün kaynama sıcaklığı 115 °C (0 mmHg), erime sıcaklığı 32 °C dir. Oda sıcaklığında beyaz kristal halde bulunan ürün % 51,5 verimle (16,79 g) elde edildi. Ürün, erime ve kaynama noktalarının tespiti ve IR spektrum bilgileri ile karakterize edildi.

2.5. o-Metil Fenol (o-Kresol)'un (1) İle Reaksiyonu

Havası boşaltılmış üç ağızlı bir balona daha önce vakumlu destilasyon ile saflaştırılmış 4.40 g (0,040 mol) o-metil fenol (o-kresol)'ün 150 ml toluendeki çözeltisi konuldu. Ufak parçacıklar halinde getirilmiş olan 0,93 g (0,040 mol) metalik sodyum yavaş yavaş ve yarım saat içerisinde bu çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon 45 °C de geri soğutucu altında karıştırılarak 36 saat devam ettirilerek alkolün alkolatı hazırlandı. Sıcaklık 0 °C ye getirildi ve 2,180 g (0,008 mol) N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in 50 ml toluendeki çözeltisi damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon kaynar toluende 48 saat devam ettirildi. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Kolon kromatografisi ile(n-hekzan/etil asetat 4:1) oluşan ürünler saflaştırıldı. Rf değeri 0.54 ve 0.67 iki ayrı ürün elde edildi. Her iki ürün de Kırmızı renkli ve viskoz yapıdadır. Ürünler sırası ile %8 verimle (0.4 g) ve %31,95 verimle (1,62 g) elde edildi.

2.6. p-Metil Fenol (p-Kresol)'un (1) İle Reaksiyonu

Havası boşaltılmış üç ağızlı bir balona daha önce vakumlu destilasyon ile saflaştırılmış 2,809 g (0,025 mol) p-metil fenol (p-kresol)'ün 150 ml eterdeki çözeltisi konuldu. Ufak parçacıklar halinde getirilmiş olan 0,59 g (0,025 mol) metalik sodyum yavaş yavaş ve yarım saat içerisinde bu çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon 30 °C de geri soğutucu altında 24 saat devam ettirilerek alkolün alkolatı hazırlandı. Sıcaklık 0 °C ye getirildi ve 1,39 g (0.005 mol) N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in 50 ml eterdeki çözeltisi damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon kaynar eterde

36 saat devam ettirildi. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Kolon kromatografisi ile (kloroform/ etil asetat 4:1) oluşan ürün saflaştırıldı. Ürünün Rf değeri 0.35 dir. Koyu sarı renkli ve viskoz yapıdadır. %68 verimle (2,20g) elde edilmiştir.

2.7. 1-Hidroksi Naftalen (1-Naftol)'in (1) İle Reaksiyonu

Havası boşaltılmış üç ağızlı bir balona kloroformda kristallendirilerek saflaştırılmış 7,130 g (0,049 mol) 1-hidroksi naftalen (1-naftol)'in 150 ml eterdeki çözeltisi konuldu. Ufak parçacıklar halinde getirilmiş olan 1,137 g (0,049 mol) metalik sodyum yavaş yavaş ve yarım saat içerisinde bu çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon 30 °C de geri soğutucu altında 24 saat devam ettirilerek alkolün alkolatı hazırlandı. Sıcaklık 0 °C ye getirildi ve 2,35 g (0,010 mol) N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in 50 ml eterdeki çözeltisi damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon kaynar eterde 36 saat devam ettirildi. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Kolon kromatografisi ile (kloroform/ etil asetat 3:1) oluşan ürün saflaştırıldı. Ürünün Rf değeri 0,92 dir. Kırmızı renkli ve viskoz yapıdadır. %25 verimle (1,8g) elde edilmiştir.

2.8. 2-Hidroksi-1-Nitrozo Naftalen(1-Nitrozo-2-Naftol)'in (1) İle Reaksiyonu

Havası boşaltılmış üç ağızlı bir balona 6,425 g (0,037 mol) 2-hidroksi 1-nitrozo naftalen (1-nitrozo-2-naftol)'in 150 ml tetrahidrofurandaki çözeltisi konuldu. Ufak parçacıklar halinde getirilmiş olan 0,93 g (0,040 mol) metalik sodyum yavaş yavaş ve yarım saat içerisinde bu çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon THF'nin kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 36 saat devam ettirilerek alkolün alkolatı hazırlandı. Sıcaklık 0 °C ye getirildi ve 2,000 g (0,007 mol) N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in 50 ml THF içindeki çözeltisi damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon kaynar THF de 72 saat devam ettirildi. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Kolon kromatografisi ile (kloroform) oluşan ürün saflaştırıldı. Ürünün Rf değeri 0,84 tür. Kırmızı renkli viskoz yapıdadır.

2.9. 4-(2-Pridilazo)Rezorsinol'ün (1) ile Reaksiyonu

Havası boşaltılmış üç ağızlı bir balona 4,730 g (0,018 mol) 4-(2-pridilazo) rezorsinol'ün sodyum tuzu ve 150 ml eter konuldu. Karışımın sıcaklığı 0 °C ye getirildi ve 1,000 g (0,0037 mol) N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in 50 ml eter içindeki çözeltisi damla damla 30 dakika içerisinde ilave edildi. Reaksiyon kaynar eterde 168 saat devam ettirildi. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Reaksiyon

sonucu üç ayrı ürün elde edildi. Kolon kromatografisi ile (n-hekzan/etil asetat 4:1) oluşan ürünler saflaştırıldı. Rf değerleri sırasıyla 0,64, 0,47, 0,34 tür. Elde edilen ürünler yeşil renkli, güzel kokulu ve sıvı haldedirler.



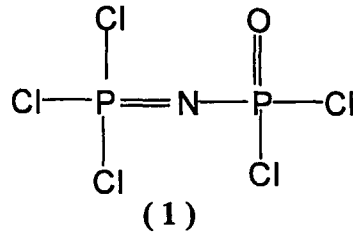
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

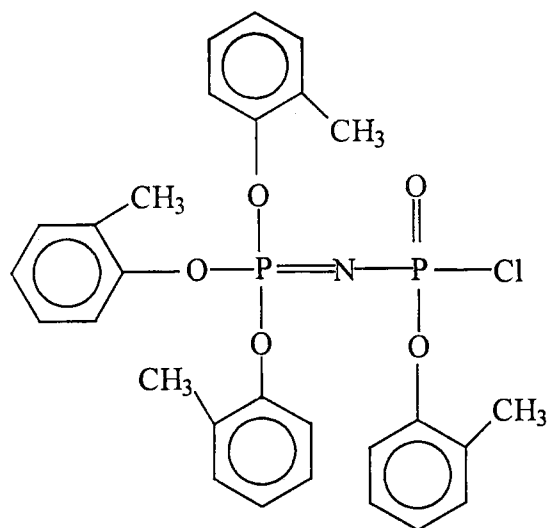
Çıkış maddesi, kullanılan alkoller ve elde edilen ürünler metin içerisinde kullanımı kolaylaştırmak amacıyla Tablo 3.1 de gösterildiği gibi numaralandırılmıştır.

Tablo 3.1. Denevde kullanılan ve elde edilen bileşiklerin adları

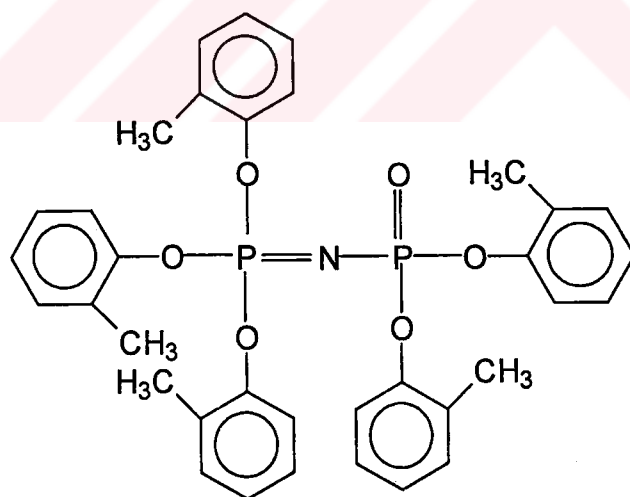
Bileşik No	Bileşiğın adı
1	N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen
2	o-metil fenol(o-kresol)
3	p-metil fenol(p-kresol)
4	1-hidroksi naftalen(1-naftol)
5	2-hidroksi-1-nitrozo naftalen(1-nitrozo-2-naftol)
6	4-(2-piridilazo) rezorsinol
7a	1-klor,1- (o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen
7b	1,1-bis (o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen
8	1,1-bis (p-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2 tris(p-metilfenoksi)fosfazen
9	1,1-bis(1-naftalenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(1-naftalenoksi)fosfazen

Tablo 3.2. Cıkış maddesi ve elde edilen bileşiklerin açık formülleri

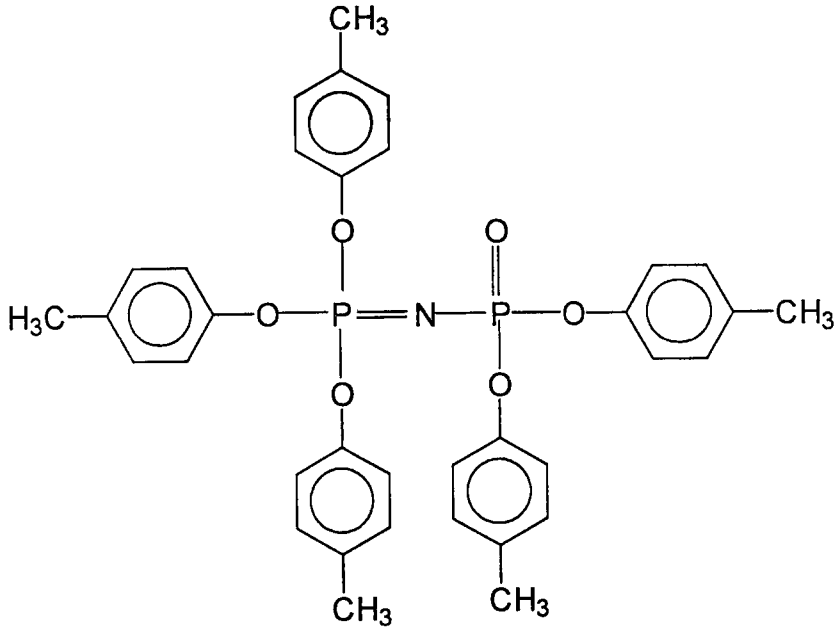




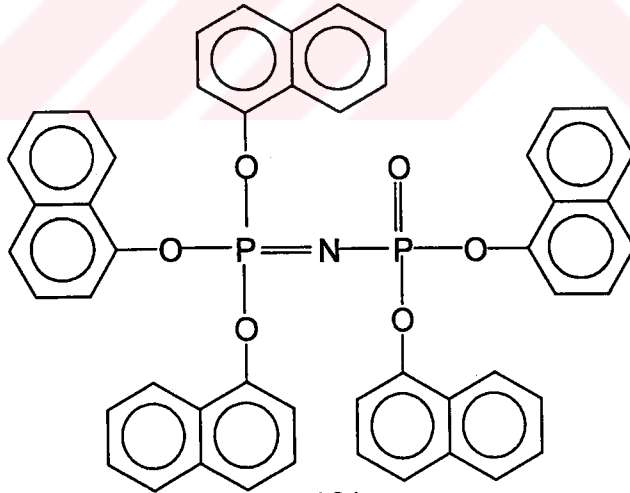
(7a)



(7b)



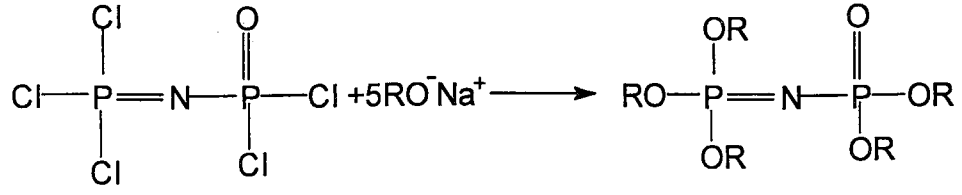
(8)



(9)

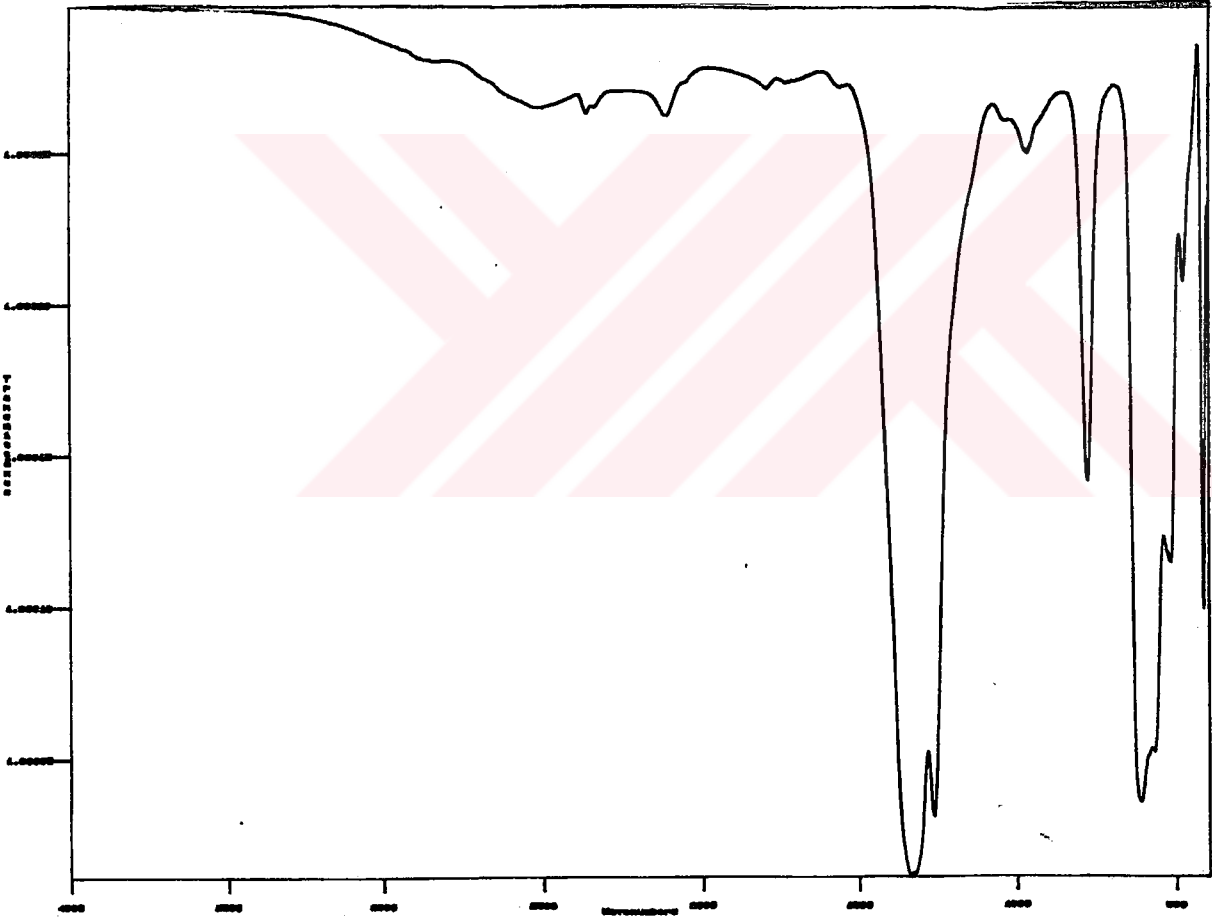
3.1. Ürünlerin Karakterizasyonu

Aşağıdaki reaksiyona göre elde edilen ürünlerin yapıları, IR, ^{31}P , ^{13}C , ^1H -NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

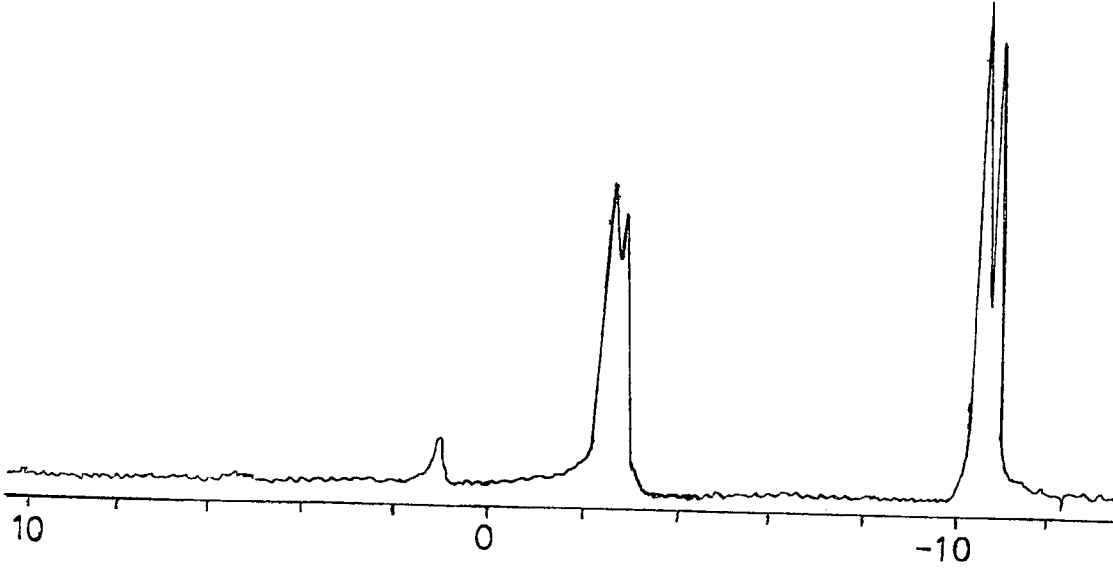


3.1.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen (1)

Bileşğin IR spektrumu ve ^{31}P -NMR spektrumu Şekil 3.1 ve 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in IR spektrumu



Şekil 3.2. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in ^{31}P -NMR spektrumu

IR spektrumu incelendiğinde $\text{P}=\text{N}$ 1338cm^{-1} de $\text{P}=\text{O}$ 1263cm^{-1} de, $\text{P}-\text{N}$ 780cm^{-1} de, $\text{P}-\text{Cl}$ 611cm^{-1} de gözlenmektedir.

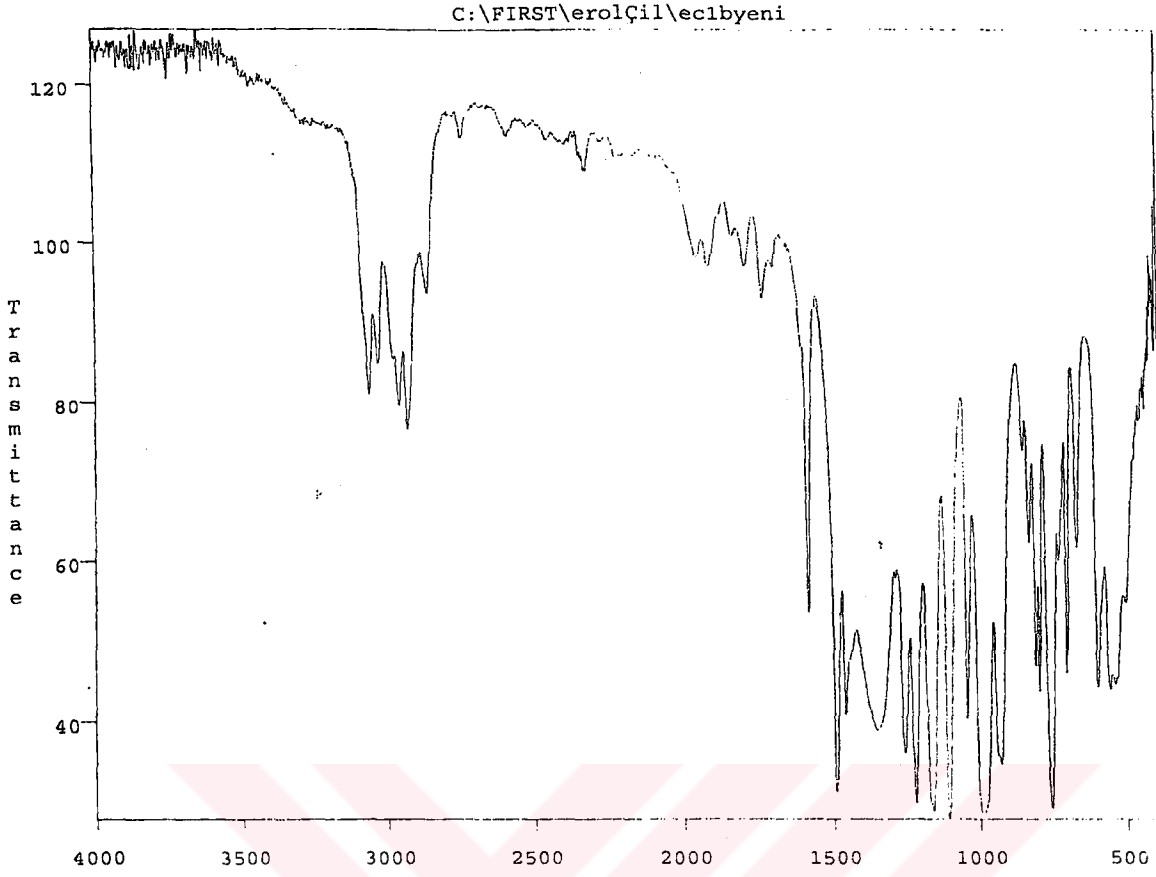
Bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumunda δ ($\text{P}=\text{O}$) $-10,6\text{ppm}$ 'de, δ ($\text{P}=\text{N}$) $-2,6\text{ppm}$ 'de gözlenirken $J_{\text{PNP}} = 21,3\text{Hz}$ olarak hesaplanmıştır.

Fosforil grubunda bulunan fosfor atomu elektronegatif bir element olan oksijene bağlı olduğu için daha düşük alanda pik vermektedir.

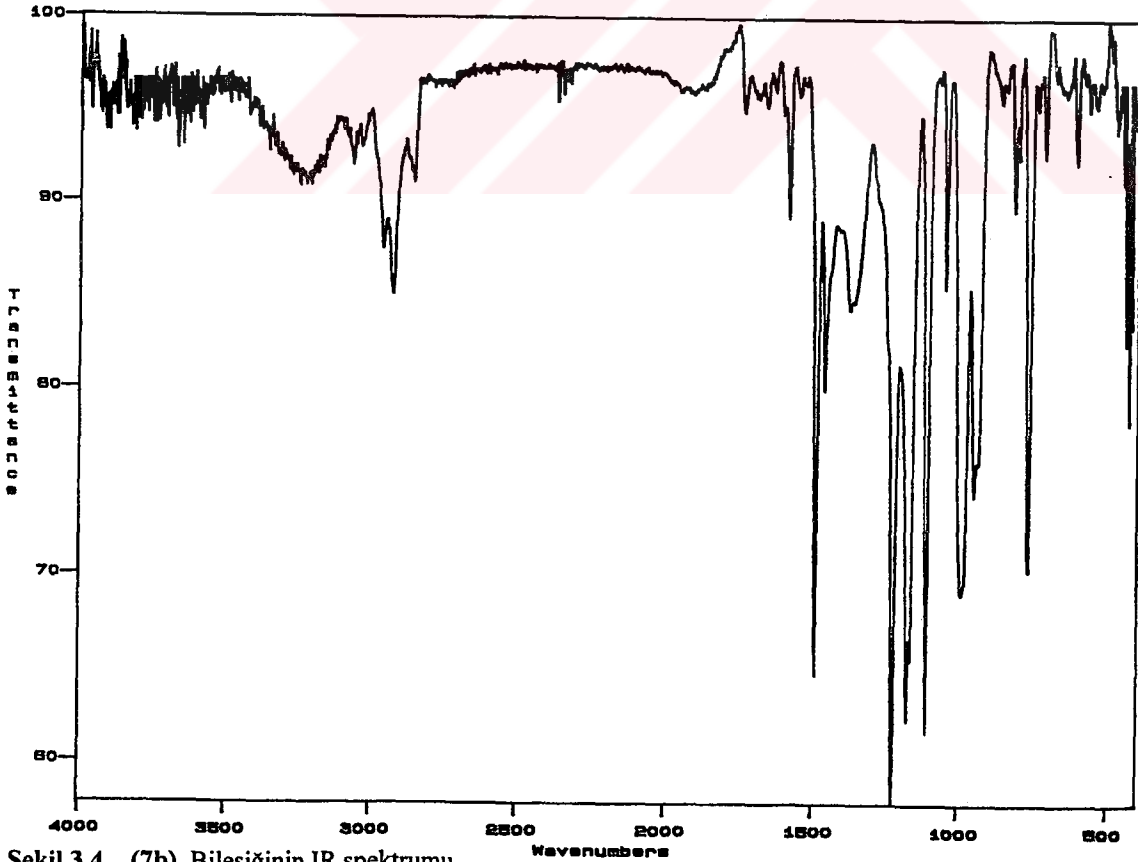
3.1.2. 1-klor,1-(o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen (7a)

ve 1,1-bis(o-metilfenoksi)fosfinil-2,2,2-tris(o-metilfenoksi)fosfazen (7b)

(7a) ve (7b) Bileşiklerine ait IR, ^{31}P , ^{13}C , ^1H -NMR ve kütle spektrumları ile elementel analiz sonuçları sırasıyla Şekil 3.3-3.11 ve Tablo 3.3-3.4 te verilmiştir.



Şekil 3.3. (7a) Bileşiminin IR spektrumu

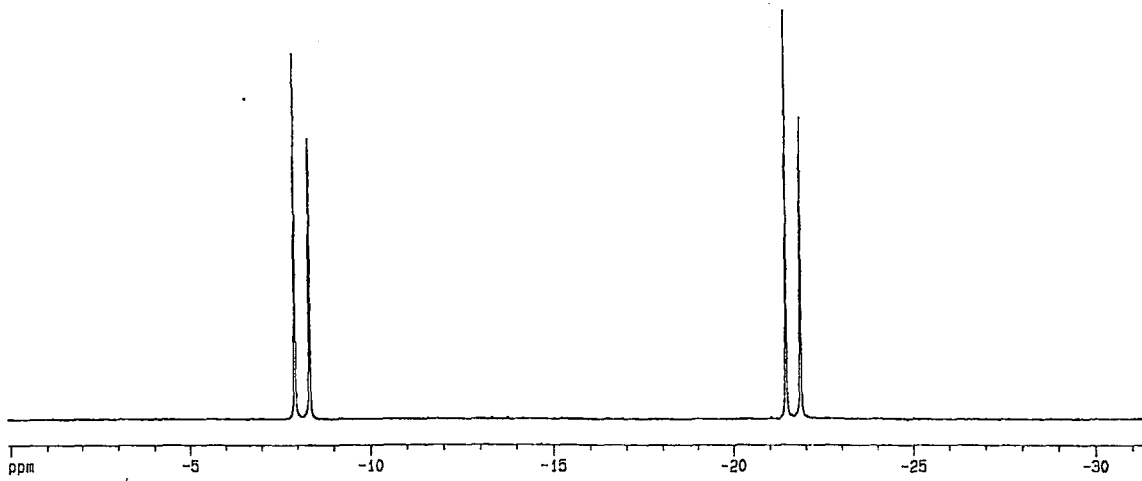


Şekil 3.4. (7b) Bileşiminin IR spektrumu

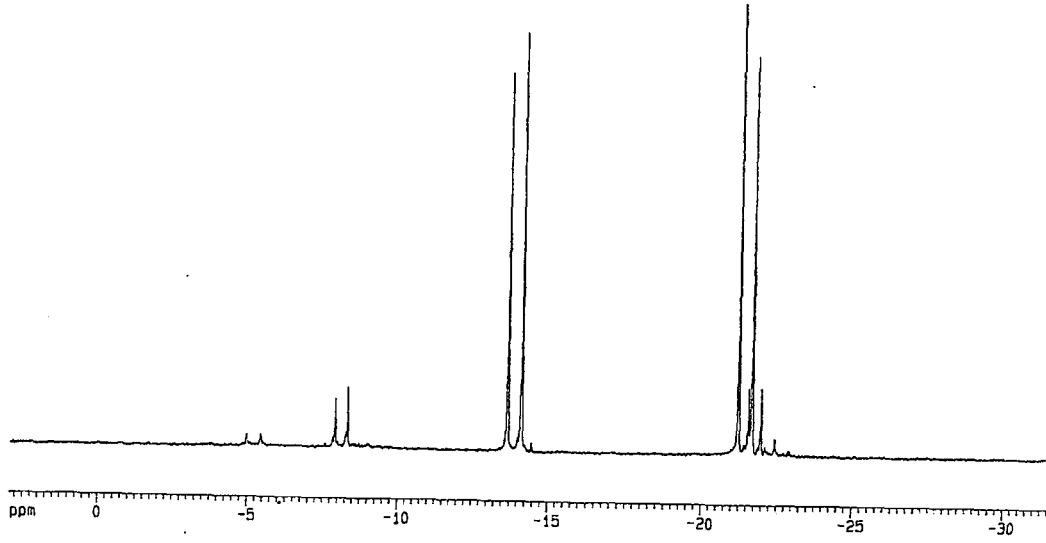
Fosfazen bileşikleri için en karakteristik pikler P=N ve P=O gerilme titreşimlerine ait piklerdir. (7a) ve (7b) bileşiklerinin IR spektrumları benzer çıkmaktadır. Farklı olan pik ise (7a) bileşiğinde bulunan P-Cl bağına ait gerilme titreşimidir ve 675 cm^{-1} de gözlenmektedir. Ayrıca (7a) bileşiğinde 1222 cm^{-1} 'de bulunan P=O gerilme titreşimine ait pik (7b) bileşiğinde 1228 cm^{-1} ' de, 1355 cm^{-1} 'de bulunan P=N gerilme titreşimine ait pik, 1370 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

(7a) bileşiğinin IR spektrumunda aşağıdaki önemli titreşimler görülmektedir.

675 cm^{-1} de	P-Cl gerilme titreşimi
800 cm^{-1} 'de	P-N gerilme titreşimi
993 cm^{-1} 'de	P-O gerilme titreşimi
1106 cm^{-1} 'de	C-O gerilme titreşimi
1222 cm^{-1} ' de	P=O gerilme titreşimi
1355 cm^{-1} ' de	P=N gerilme titreşimi
$1463\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$ 'de	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
$2931\text{-}2958\text{ cm}^{-1}$ ' de	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
$3031\text{-}3062\text{ cm}^{-1}$ 'de	Aromatik C-H gerilme titreşimleri



Şekil 3.5. (7a) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu



Şekil 3.6. (7b) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

Elde edilen bileşiklerde fosfazen iskeletinin korunduğunun en önemli belirtisi, AB tipinde iki farklı çevreye sahip fosfor atomu bulunduğu için ^{31}P -NMR spektrumunda iki ayrı yerde iki pikin gözlenmesidir.

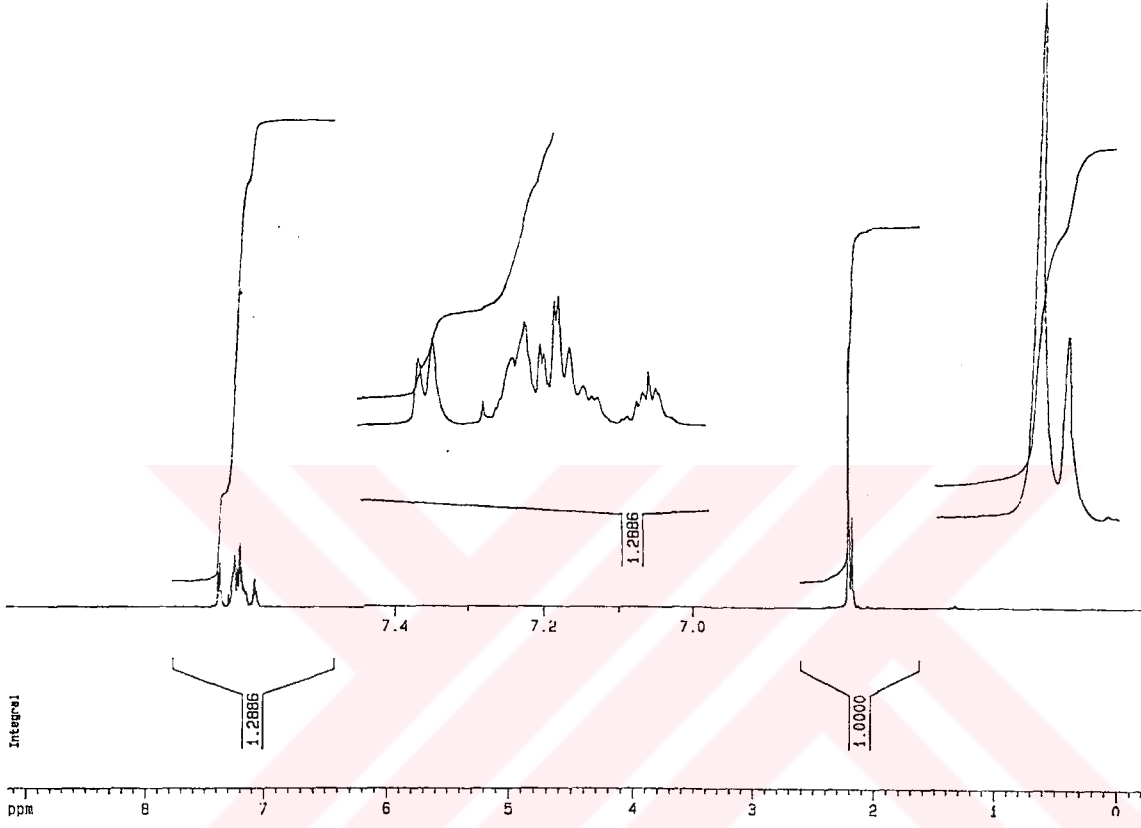
(7a) bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu incelendiğinde -8 ve -21.6 ppm'de farklı konumlarda bulunan fosforlara ait ikiye yarılmış halde iki pik görülmektedir. Bu piklerden -8 ($J_{\text{PNP}} = 65.7$ Hz) ppm'de olanı fosfazen grubundaki fosfora aittir. -21.6 ($J_{\text{PNP}} = 66.5$ Hz) ppm'de olanı ise fosforil grubundaki fosfor atomuna aittir.

(1) Bileşiğine oksijen ihtiva eden o-metil fenoksi sübstitüentinin girmesiyle, klora göre daha elektronegatif olan oksijen bağlandığından dolayı (1) bileşiğinde -10.6 ppm'de gözlenen P=O grubundaki fosfor piki (7a) bileşiğinde -21.6 ppm'e, -2.6 ppm'deki P=N fosforu piki ise -8 ppm'e kaymıştır.

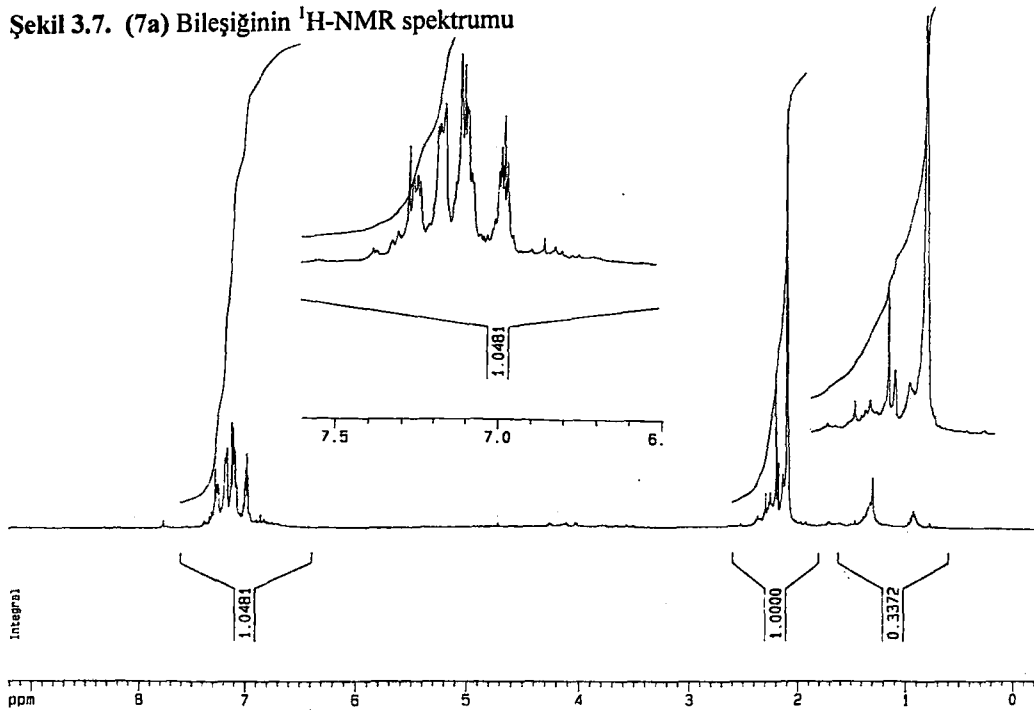
(7b) bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu incelendiğinde -13.9 ve -21.5 ppm'de ikiye yarılmış olarak iki ayrı pik gözlenmektedir. Bu piklerden -13.9 ($J_{\text{PNP}} = 44.6$ Hz) ppm'de olanı fosfazen grubundaki fosfora aittir. -21.5 ($J_{\text{PNP}} = 44.6$ Hz) ppm'de olanı ise fosforil grubundaki fosfor atomuna aittir.

(7b) bileşiğinde -8 ppm'de bulunan pikin (7a) bileşiğinde -13.9 ppm değeri ile düşük alana kaydığı görülmektedir. Bunun nedeni de (7a) bileşiğine göre yapıya oksijen bağlı bir sübstitüentın girmiş olmasıdır.

(7b) bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu incelenerek, (7a) bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu ile karşılaştırıldığında ve pik şiddetleri ölçüldüğünde (7b) bileşiği içerisinde ayrılmadan kalmış çok az miktarda (7a) bileşiğinin bulunduğu anlaşılmaktadır.

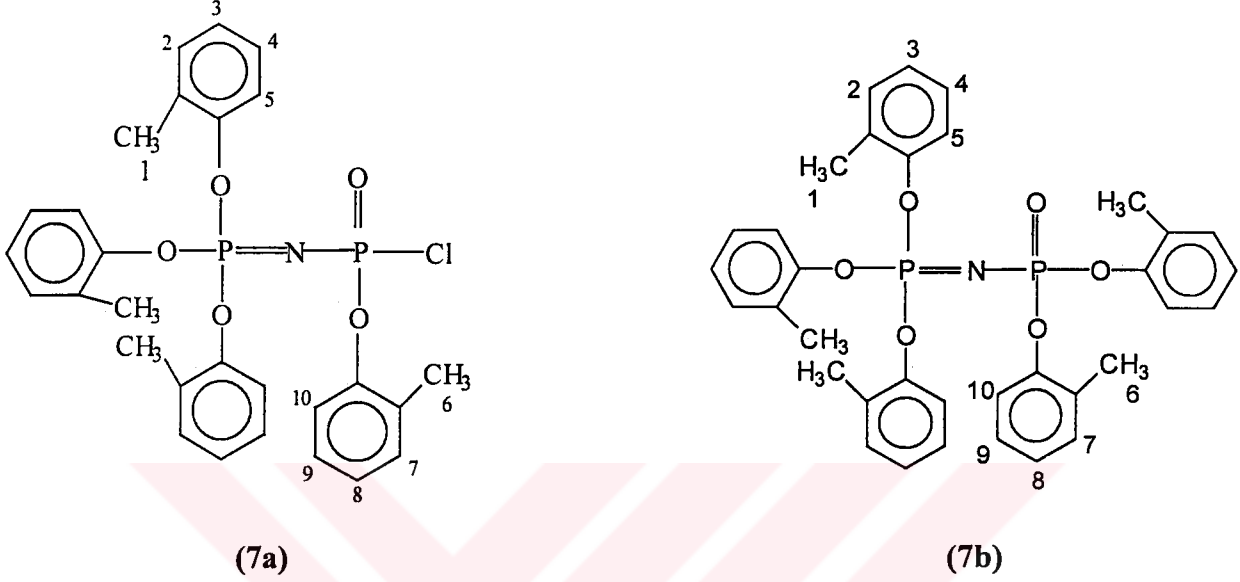


Şekil 3.7. (7a) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



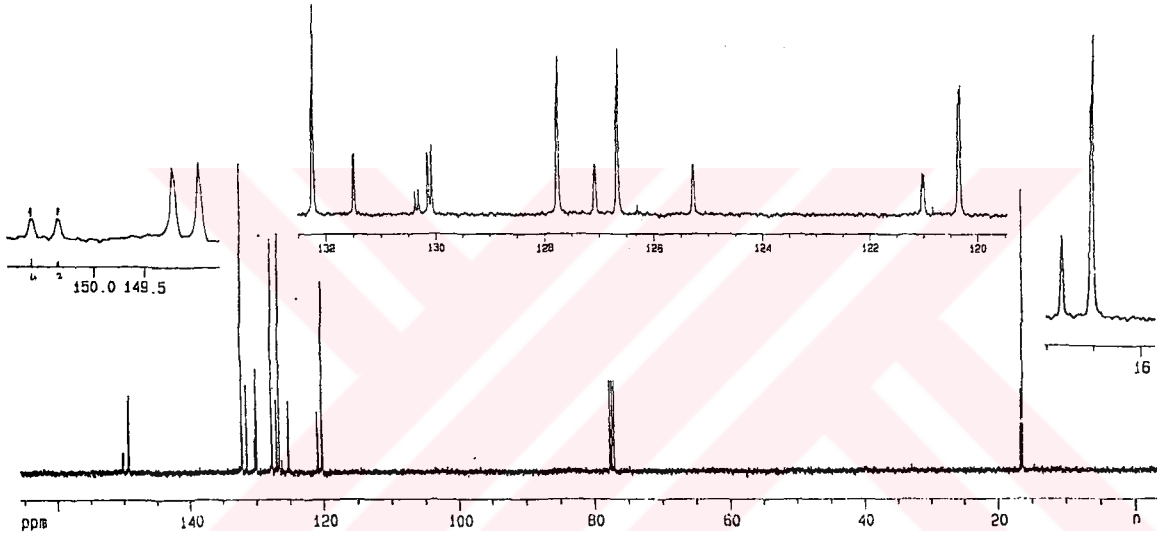
Şekil 3.8. (7b) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ spektrumu için yapıdaki hidrojenler aşağıdaki şekilde numaralandırılmıştır.

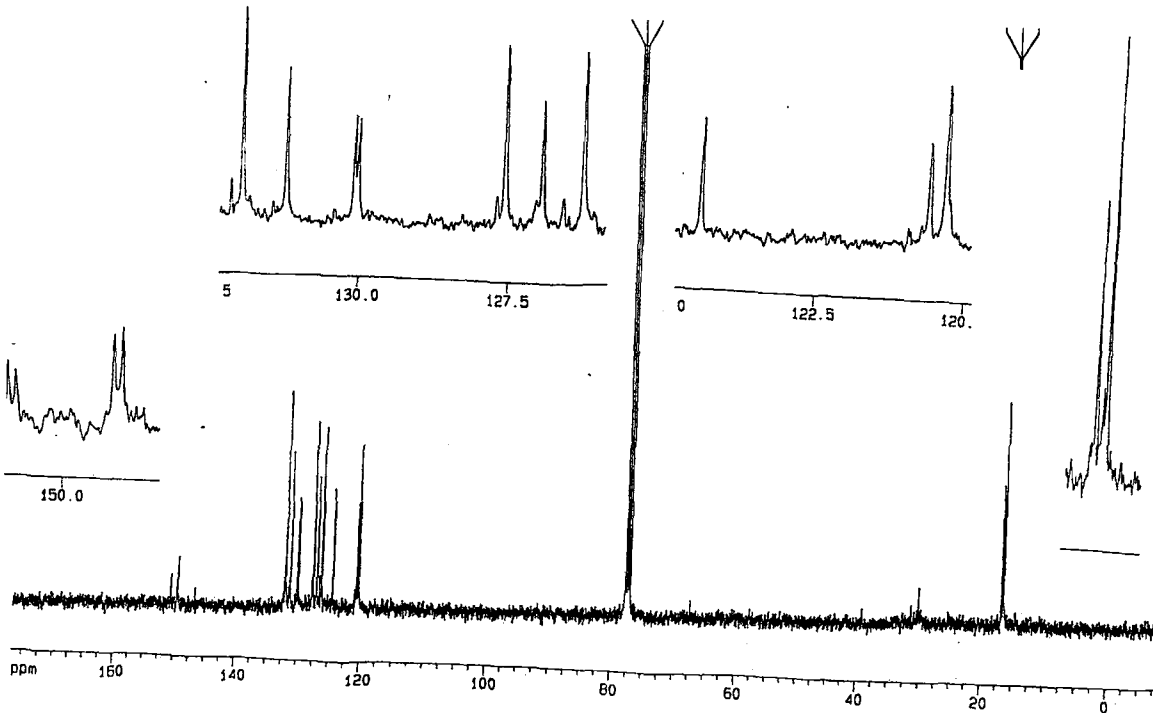


(7a) bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 2,16 ve 2,19 ppm'deki piklerin $-\text{CH}_3$ protonlarına (sırası ile 6 ve 1 protonlarına) aittir. Fosfazen grubuna bağlı CH_3 protonları fosforil grubunda bulunan CH_3 protonlarına göre daha düşük alanda gözlenmektedir. Bunun nedeni de oksijenin elektronegatifliğinin kloro göre daha büyük olmasıdır. Farklı kimyasal çevreye sahip metil protonlarının integral yükseklikleri oranlandığında, fosfazen grubundaki 1 protonunun fosforil grubundaki 6 protonuna oranı 3/1 olarak bulunmuştur. Bu değerler de fosforil grubuna bir, fosfazen grubuna 3 süstitüentün bağlandığını göstermektedir. 7,05 ile 7,36 ppm arasındaki pikler aromatik protonlara aittir. Bileşiğin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip 8 tane (4 grup) aromatik proton mevcuttur. Bu protonlara ait pikler spektrumda da gözlenmektedir. 7,06-7,08 ppm'deki piklerin 8 ve 3, 7,16-7,19 ppm'deki piklerin 9 ve 4, 7,20-7,22 ppm'deki piklerin 7 ve 2, 7,35-7,37 ppm'deki piklerin 10 ve 5 protonlarına ait olduğu düşünülmektedir. (7a) ve (7b) bileşiklerindeki, özellikle aromatik protonların kimyasal kayma değerleri incelendiğinde, (7a) bileşiğinde biraz daha düşük alana kaydıkları anlaşılmaktadır. Bunun da bağlanan süstitüentteki oksijenden kaynaklandığı söylenebilir.

(7b) bileşiğinin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip 10 tane proton bulunmaktadır. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde bu protonların 5 grup halinde bulunduğu görülmektedir. Pentasüstitüe bileşiğinin yapısında, 3 tane fosfazen fosforunda 3 tane de fosforil fosforunda oksijen bulunmaktadır. Bu nedenle fosfazen ve fosforil grubundaki benzer pozisyondaki protonların herbiri ikiye yarılmış olarak yanyana çıkmıştır. 6.97-7.09 ppm'deki piklerin 8 ve 3 protonlarına, 7.10-7.13 ppm'deki piklerin 9 ve 4 protonlarına 7.17-7.19 ppm'deki piklerin 7 ve 2 protonlarına, 7.24-7.28 ppm'deki piklerin 10 ve 5 protonlarına ait olduğu düşünülmektedir.

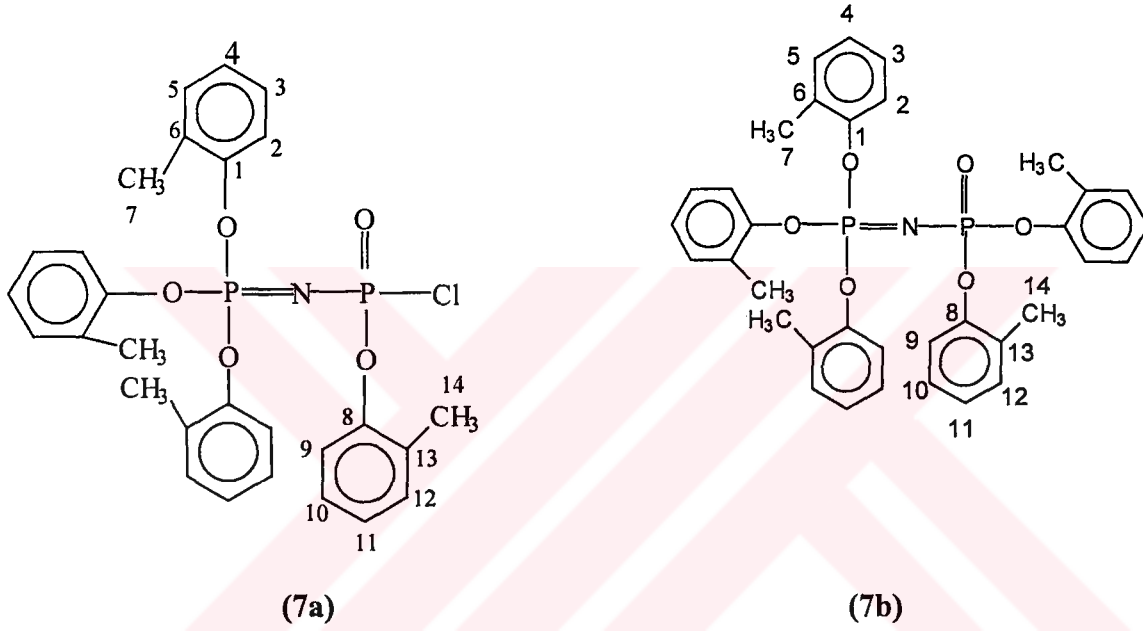


Şekil 3.9. (7a) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 3.10. (7b) Bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

^{13}C -NMR spektrumları için yapıdaki karbonlar aşağıdaki şekilde numaralandırılmıştır.



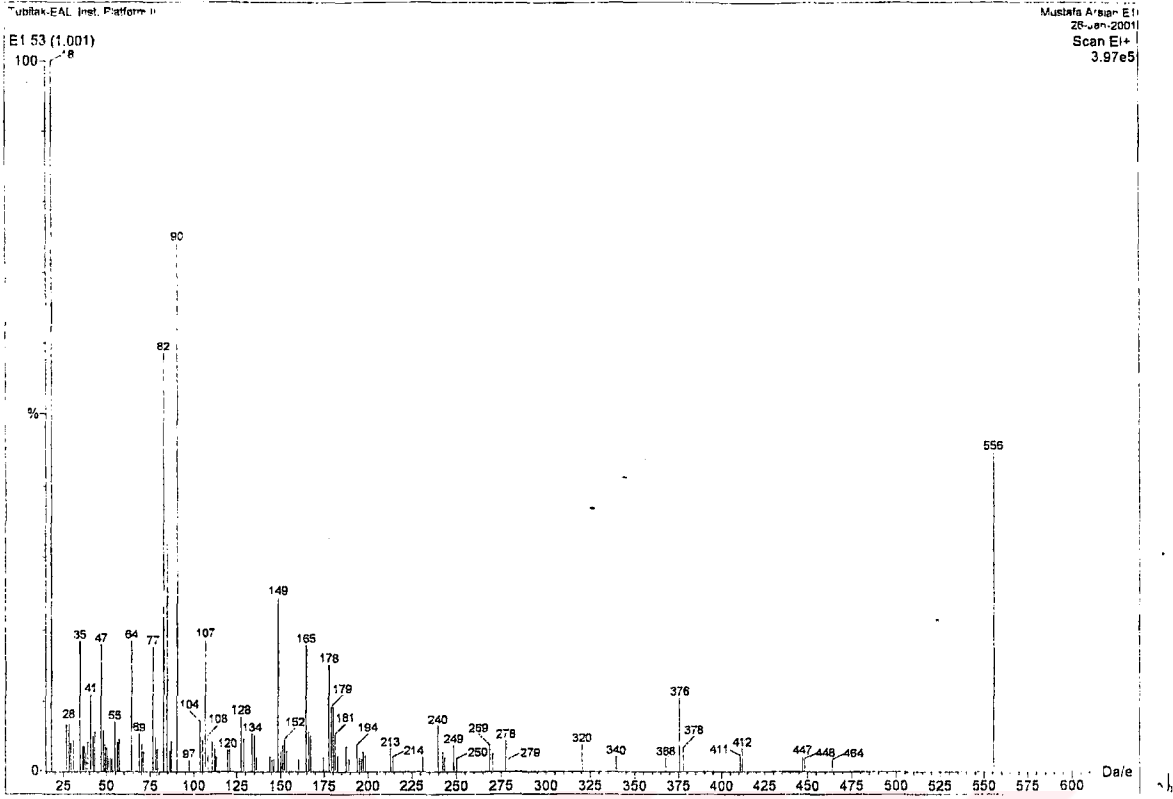
(7a) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 77.5 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir. 16,5 ve 16,8 ppm'deki pikler sırası ile 7 ve 14 karbonlarına aittir. Bu piklerin integral yükseklikleri oranlandığında, fosfazen grubundaki 7 nolu metil karbonlarının fosforil grubundaki 14 nolu metil karbonlarına oranının 3/1 olduğu görülmektedir. Bu da fosfazen kısmına 3, fosforil kısmına 1 süstitüentin bağlandığının bir diğer göstergesidir. Bileşikte metil grupları dışında farklı çevreye sahip 12 tane aromatik halka karbonu bulunmaktadır. Bu karbonları spektrumda görmek mümkündür. Oksijene bağlı ipso karbonları en düşük alanda çıkmaktadır. 1 karbonu 149.3-149.4 ppm'de ($^1J_{\text{POC}} = 9.6$ Hz), 8 karbonu 150.1-150.2 ppm'de ($^1J_{\text{POC}} = 10.6$ Hz) gözlenmektedir. Orto pozisyonunda bulunan metilin bağlandığı ipso karbonlarından 6

karbonu 130.1 ppm'de ($^2J_{\text{POCC}} = 6.7$ Hz), 13 karbonu 130.3 ppm'de ($^2J_{\text{POCC}} = 6.8$ Hz) görülmektedir. 2 karbonu 120.3 ppm'de ($^2J_{\text{POCC}} = 2.4$ Hz), 9 karbonu 121.0 ppm'de ($^2J_{\text{POCC}} = 3.2$ Hz), 3 karbonu 127.8 ppm'de, 10 karbonu 127.0 ppm'de, 4 karbonu 126.6 ppm'de, 11 karbonu 125.3 ppm'de, 5 karbonu 132.2 ppm'de, 12 karbonu 131.5 ppm'de gözlenmektedir.

2 C' unun pik şiddetinin 9 C' ununkine ve benzer şekilde 4C/11C, 3C/10C, 6C/13C, 5C/12C, 1C/8C oranları 3/1 olarak bulunmaktadır.

(7b) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde 77.5 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir. Bileşiğin yapısında farklı çevreye sahip 14 karbon atomu bulunmaktadır. Bunlardan 16,4 ve 16,7 ppm'deki pikler sırası ile 7 ve 14 karbonlarına aittir. Oksijene bağlı ipso karbonlarından 1 karbonu 149.4 ppm'de ($^1J_{\text{POC}} = 91$ Hz), 8 karbonu 150.5 ppm'de ($^1J_{\text{POC}} = 76$ Hz), 2 karbonu 120.4 ppm'de 9 karbonu 120.7 ppm'de, 4 karbonu 126.3 ppm'de, 11 karbonu 124.5 ppm'de, 3 karbonu 127.6 ppm'de, 10 karbonu 127.0 ppm'de, 12 karbonu 131.24 ppm'de gözlenmektedir. CH_3 grubuna bağlı ipso karbonlarından 6 karbonu 130.1 ppm'de ($^2J_{\text{POCC}} = 6.7$ Hz) gözlenirken 13 karbonuna ait pik spektrumda görülmemektedir. Muhtemelen diğer pikler tarafından kapatılmış olabilir.

Bileşiğin pentasüstitüe olduğunu belirleyen önemli göstergelerden birisi fosfazen grubundaki 1, 2, 3, 4, 5, 6 ve 7 karbonlarının pik şiddetlerinin sırasıyla fosforil grubundaki aynı konumda bulunan 8, 9, 10, 11, 12, 13 ve 14 karbonlarının pik şiddetlerine oranının 3/2 olmasıdır.



Şekil 3.11. (7a) Bileşiğinin kütle spektrumu

(7a) Bileşiğinin molekül kütlesi 555.94 g dır. Kütle spektrumunda molekül piki 556'da gözlenmektedir. Temel pik m/e: 18 (H₂O) pikidir. Alkol ve türevlerinin karakteristik piklerinden birisidir. Diğer önemli bir pik de m/e: 90 (C₇H₆⁺) pikidir. Disüstitüe aromatik bileşiklerde gözlenen bir piktir.

(7a) Bileşiğinin bulunan ve hesaplanan elementel analiz sonuçlarının uygunluğu bileşiğin önerilen yapısının doğruluğunu ortaya koymaktadır.

(7b) Bileşiğinin verimi çok düşük olduğundan dolayı elementel analiz ve kütle spektrumu çalışmaları yapılamamıştır.

Tablo 3.3. (7a) bileşiği'nin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR, kütle ve elementel analiz sonuçları

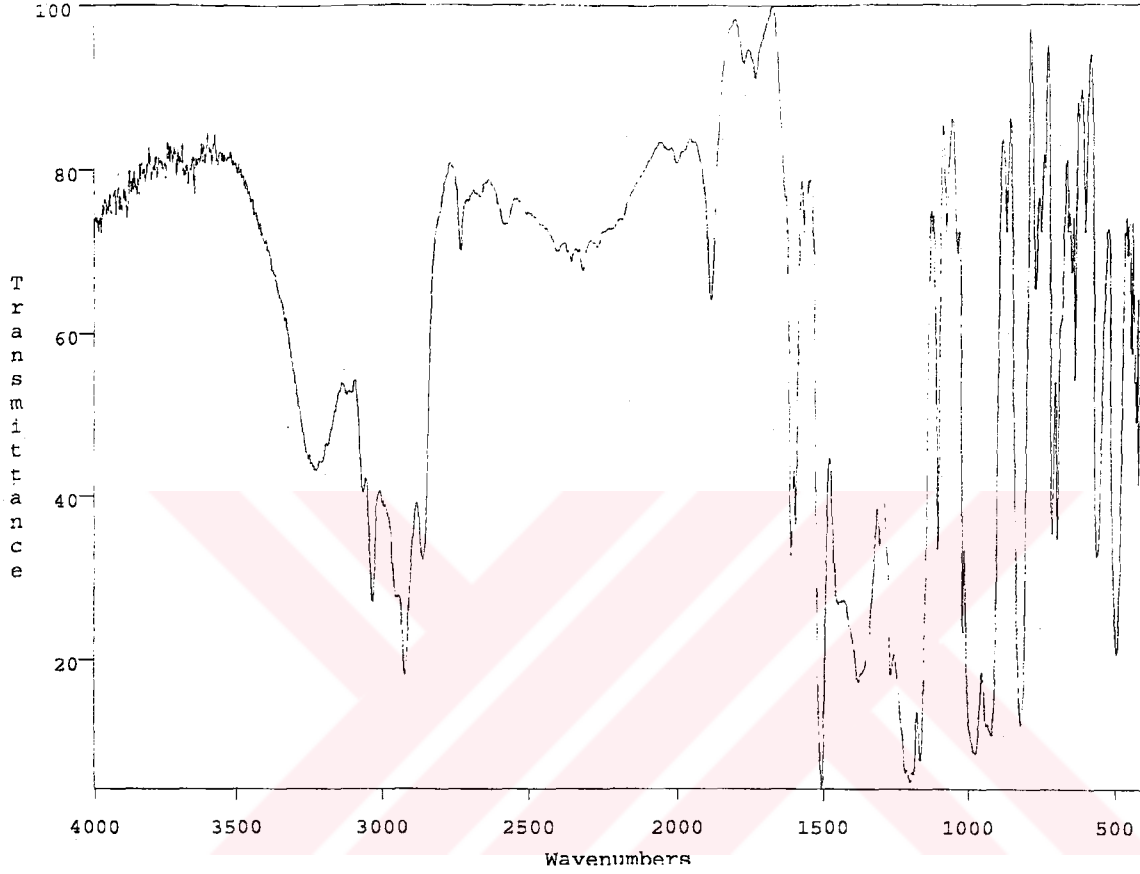
IR Sonuçları	NMR		
	¹ H	¹³ C	³¹ P
1355 cm ⁻¹ : P=N 1222 cm ⁻¹ : P=O 675 cm ⁻¹ : P-Cl	2.16ppm : 6 H 2.19ppm : 1 H 7.06-7.08ppm: 8, 3H 7.16-7.19ppm: 9, 4H 7.20-7.22ppm: 7, 2H 7.35-7.37ppm : 10, 5H	16.5 ppm: 7 C 16.8 ppm: 14 C 128.0 ppm: 3 C 131.5 ppm: 12 C 132.2 ppm: 5 C 125.3 ppm: 11 C 126.6 ppm: 4 C 127.0 ppm: 10 C 127.8 ppm: 3 C 121.0 ppm: 9 C (J _{POCC} : 3.2 Hz) 120.3 ppm: 2C (J _{POCC} : 2.4 Hz) 130.3 ppm: 13C (J _{POCC} : 6.8 Hz) 130.1 ppm: 6C (J _{POCC} : 6.7 Hz) 150.1 ppm: 8 C (J _{POC} : 10.6 Hz) 149.3 ppm: 1 C (J _{POC} : 9.6 Hz)	-21.6 ppm : P=O (J _{PNP} : 66,5 Hz.) -8 ppm : P=N (J _{PNP} : 65.7 Hz.)
Elementel Analiz Sonucu (Bulunan / hesaplanan)			Kütle Spektrumu Sonuçları
%C : 60.99/60.54 %H: 5.55/5.08 %N: 2.14/2.51			M ⁺ : 556

Tablo 3.4. (7b) bileşiği'nin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR spektrum sonuçları

IR Sonuçları	NMR		
	¹ H	¹³ C	³¹ P
1370 cm ⁻¹ : P=N 1228 cm ⁻¹ : P=O	2.19ppm : 6 H 2.16ppm : 1 H 6.97-7.09ppm: 8, 3H 7.10-7.13ppm: 9, 4H 7.17-7.19ppm: 7, 2H 7.24-7.28ppm : 10, 5H	16.4 ppm: 7 C 16.7 ppm: 14 C 127.6 ppm: 3 C 131.5 ppm: 12 C 132.2 ppm: 5 C 124.5 ppm: 11 C 126.3 ppm: 4 C 127.0 ppm: 10 C 120.7 ppm: 9 C 120.4 ppm: 2C 130.1 ppm: 6C (J _{POCC} : 6.7 Hz) 150.5 ppm: 8 C (J _{POC} : 76Hz) 149.4 ppm: 1 C (J _{POC} : 91 Hz)	-21.5 ppm : P=O (J _{PNP} : 44.6 Hz.) -13.9 ppm : P=N (J _{PNP} : 44.6 Hz.)
Elementel Analiz Sonucu (Bulunan / hesaplanan)			Kütle Spektrumu Sonuçları

3.1.3. 1,1-Bis(*p*-Metil Fenoksi)Fosfinil-2,2,2-Tris(*p*-Metil Fenoksi)Fosfazen (8)

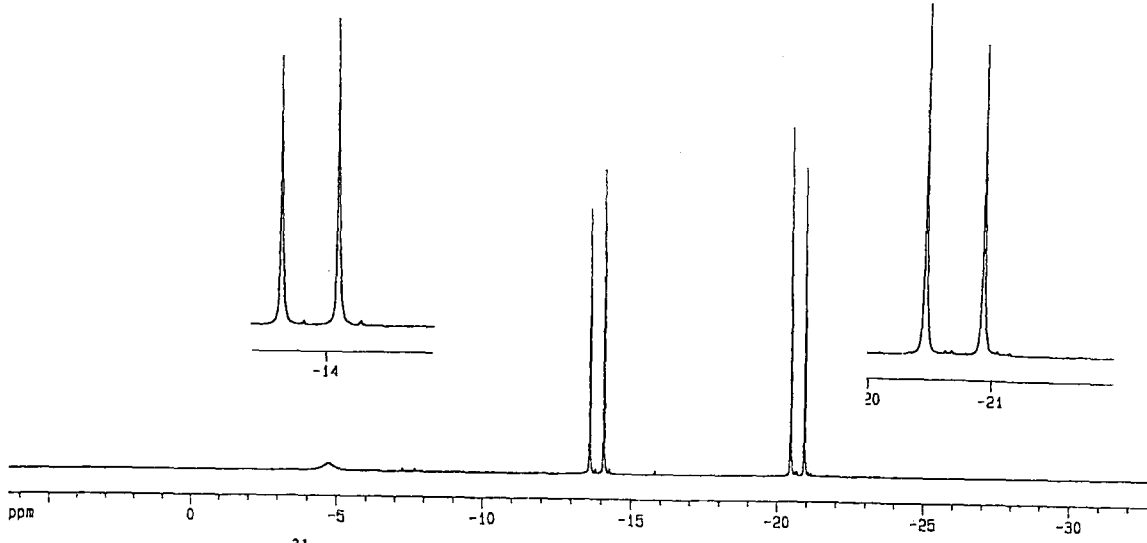
Bileşiğe ait IR, ^{31}P , ^{13}C , ^1H -NMR, kütle spektrumları ile elementel analiz sonuçları Şekil 3.12-3.16 ve Tablo 3.5'te verilmiştir.



Sekil 3.12. (8) Bileşiğinin IR spektrumu

IR spektrumunda aşağıdaki önemli titreşimler görülmektedir.

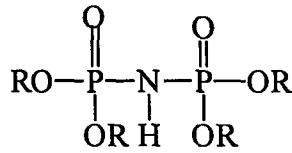
819 cm^{-1} 'de	P-N gerilme titreşimi
973 cm^{-1} 'de	P-O gerilme titreşimi
1105 cm^{-1} 'de	C-O gerilme titreşimi
1200 cm^{-1} 'de	P=O gerilme titreşimi
1378 cm^{-1} 'de	P=N gerilme titreşimi
1436-1506 cm^{-1} 'de	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
2861-2921 cm^{-1} 'de	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
3031-3064 cm^{-1} 'de	Aromatik C-H gerilme titreşimleri



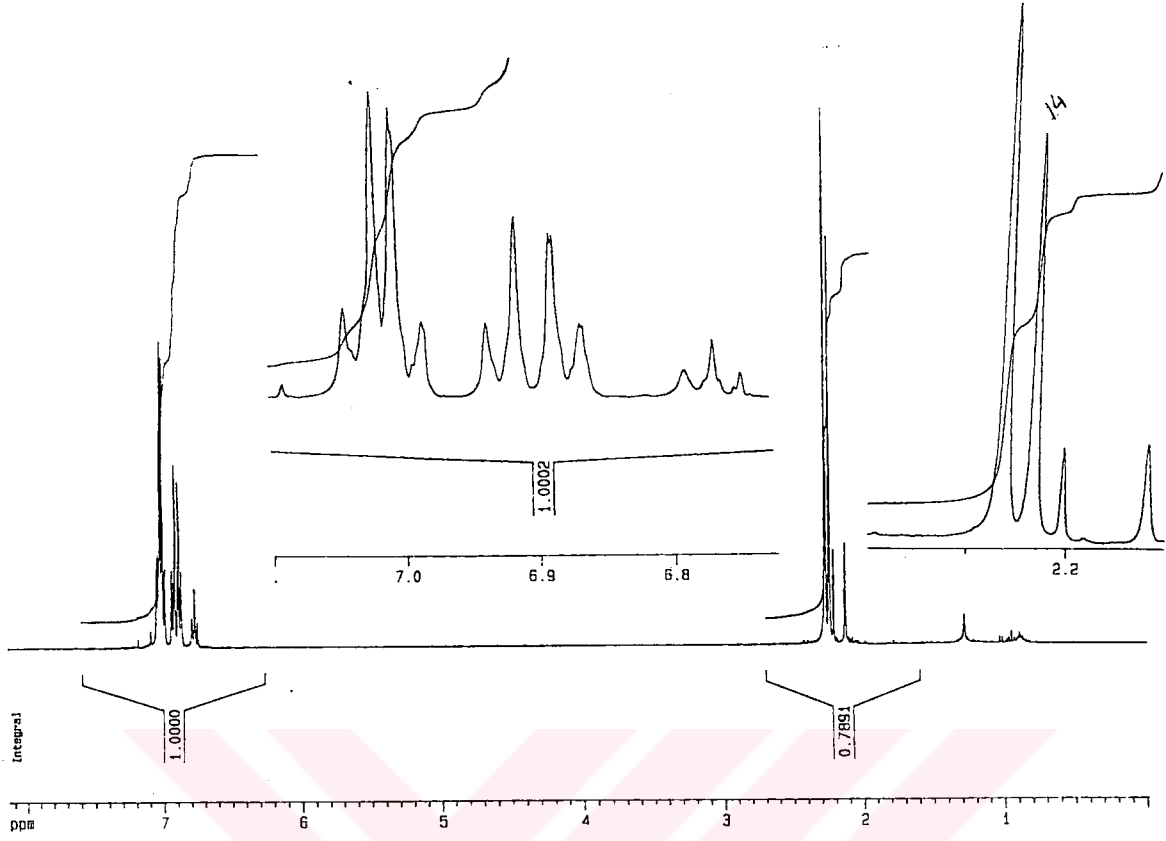
Şekil 3.13. (8) Bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumu

(8) bileşiğinin ^{31}P -NMR spektrumunda -13.8 ve -20.7 ppm de farklı konumlarda bulunan iki fosfor atomuna ait pikler görülmektedir. Bu piklerden -13.8 ppm'de (J_{PNP} : 75.8 Hz.) olanı fosfazen grubundaki fosfora ait iken -20.7 ppm'de (J_{PNP} : 75.8 Hz.) olanı fosforil grubundaki fosfor atomuna aittir. Ayrıca her pik de ikili bir yarıma göstermiştir.

Bu verilere göre çıkış maddesinin genel fosfazen iskeletinin korunduğu anlaşılmaktadır. Fosfazenler hava ve neme karşı hassas olduklarından dolayı hidroliz olabilmekte ve yapı en yaygın olarak

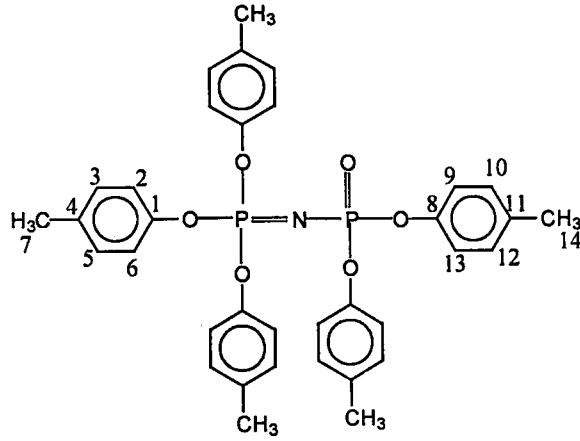


Şekline dönüşebilmektedir. Böyle bir bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumunda molekülün simetrik olması nedeniyle tek pik gözlenir.



Şekil 3.14. (8) Bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

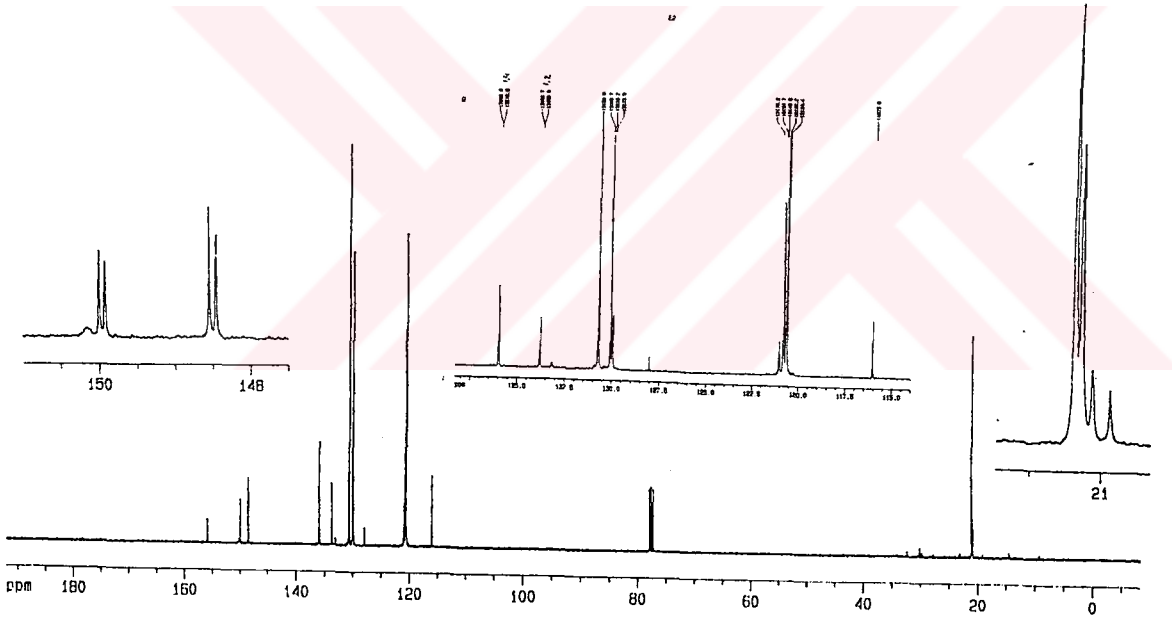
Yapıdaki hidrojenler aşağıdaki şekilde numaralandırılmıştır.



(8) Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1-2 ppm arasındaki pikler çözücü olarak kullanılan kloroform ve asetondan kaynaklanmaktadır.

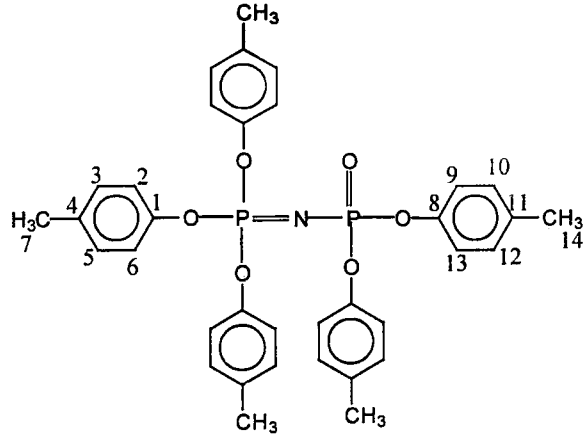
Metil grubuna ait 14 protonu 2.24 ppm'de , 7 protonu 2.27 ppm'de görülmektedir. 7 protonunun integral şiddetinin 14 protonunun integral şiddetine oranı, bileşimin beklenen süstitüsyonuna uygun olarak 3/2 dir.

Aromatik protonlar olan 3-5 ve 10-12 protonları 6.86-6.93 ppm aralığında , 2-6 ve 9-13 protonları 6.98-7.04 ppm aralığında gözlenmektedir.



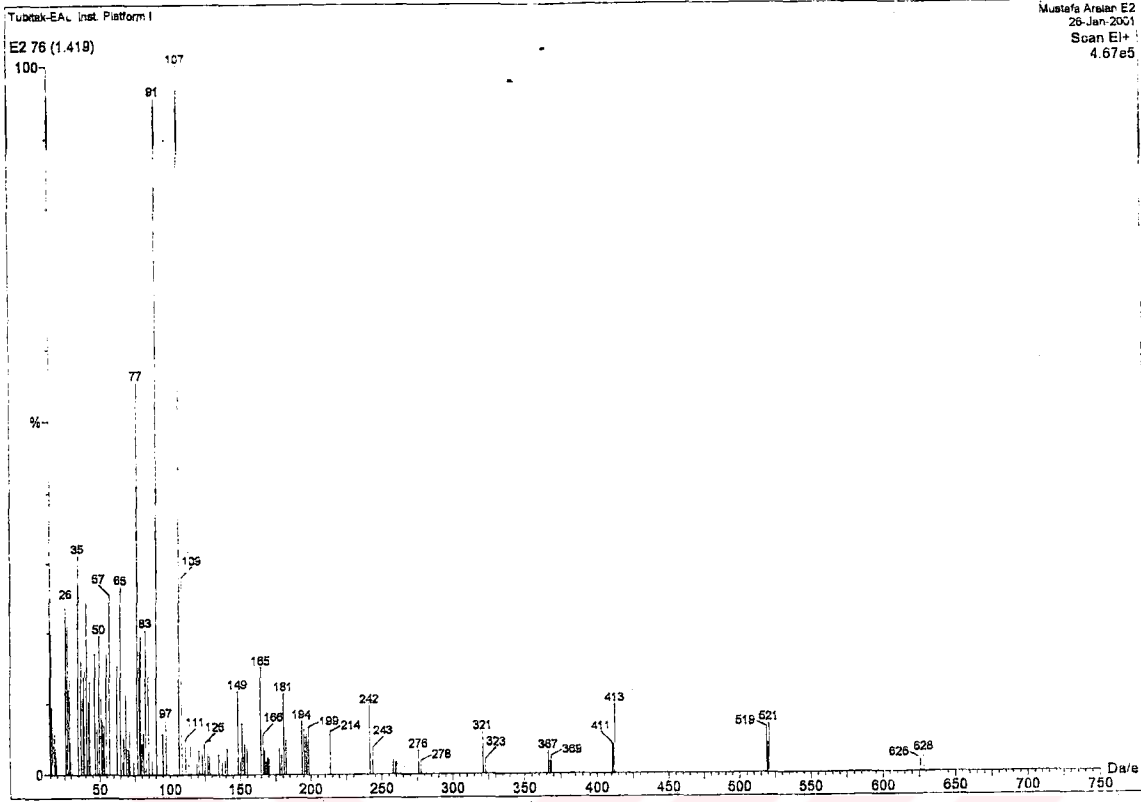
Şekil 3.15. (8) Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Yapıdaki karbonlar aşağıdaki şekilde numaralandırılmıştır.



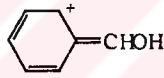
Bileşğin ^{13}C -NMR spektrumunda 77.5 ppm'deki pikler çözücü olan CDCl_3 'e aittir. 21.14 ppm'deki pik 14 karbonuna 21.18 deki pik 7 karbonuna aittir. İntegral şiddetleri oranı ($7\text{C}/14\text{C}$) 3/2 dir. 120.6 ppm'deki pikler 2 ve 6 karbonlarına 120.7-120.8 ppm'deki pikler 9 ve 13 karbonlarına, 130.1 ppm'deki pikler 10 ve 12 karbonlarına, 130.7 ppm'deki pikler 3 ve 5 karbonlarına, 133.8 ppm'deki pik (J_{Pocccc} : 1.2 Hz.) 11 karbonuna, 136.0 ppm'deki pik (J_{Pocccc} : 1.4 Hz.) 4 karbonuna, 148.5 ppm'deki pik (J_{Poc} : 9.2 Hz.) 1 karbonuna, 148.6 ppm'deki pik (J_{Poc} : 7.7 Hz.) 8 karbonuna aittir.

Fosfazen grubundaki karbonların pik şiddetlerinin fosforil grubunda bulunan benzer konumdaki karbonların pik şiddetlerine oranının 3/2 olduğu anlaşılmaktadır. Bu da bütün klorların p-metilfenoksi grubu ile yer değiştirdiği sonucunu ortaya çıkarır.



Şekil 3.16. (8) Bileşiminin Kütle spektrumu

(8) Bileşiminin molekül kütlesi 627.63 g dır. Kütle spektrumundan molekül iyon pikinin 628 olduğu görülmektedir. Temel iyon pikinin m/e : 107 dir. Bu da bölünme sonucu hidroksitropilyum katyonunun oluştuğunu gösterir.



(hidroksitropilyum katyonu)

Diğer önemli bir pik de m/e : 91 piki dir. Bu pik de tropilyum iyonuna (C₇H₇⁺) karşılıktır.

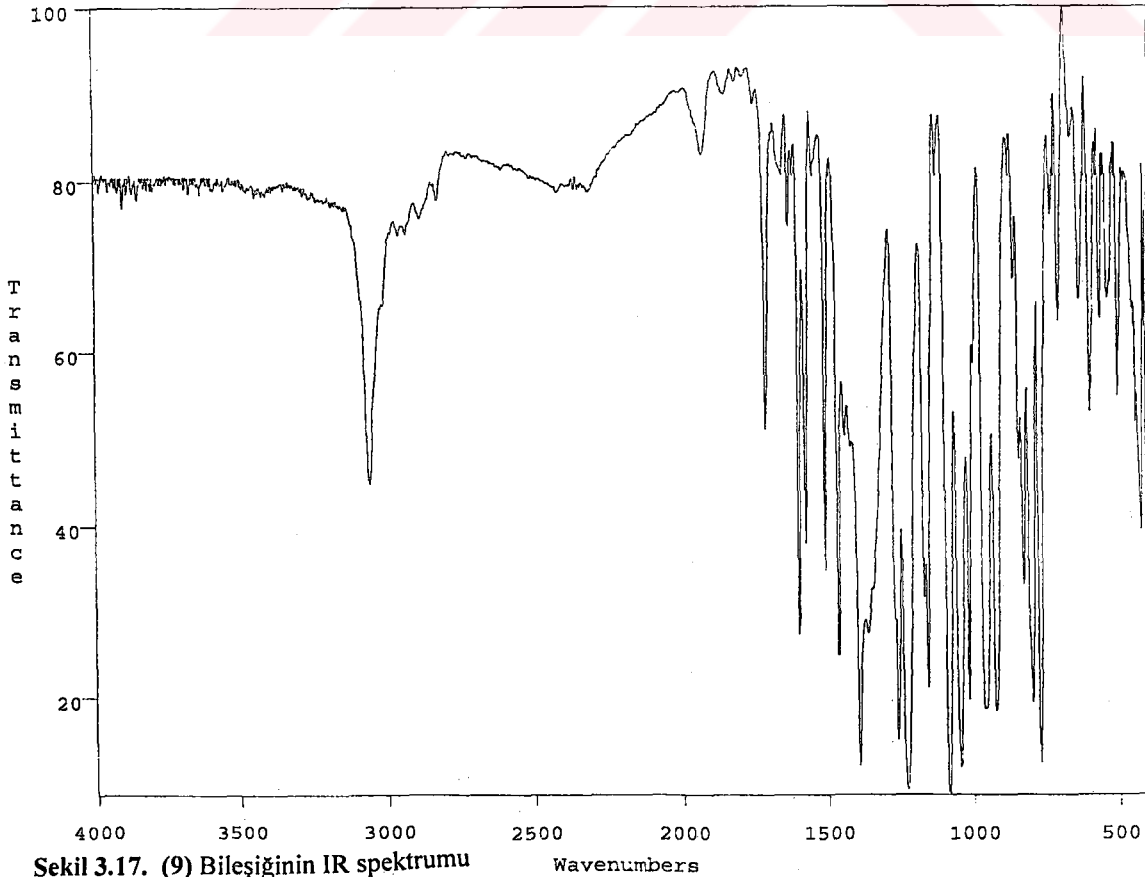
(8) Bileşiminin bulunan ve hesaplanan elementel analiz sonuçlarının uygunluğu bileşimin pentasüstitüe yapıda olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 3.5. (8) bileşiği'nin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR, kütle ve elementel analiz sonuçları

IR Sonuçları	NMR		
	¹ H	¹³ C	³¹ P
1378 cm ⁻¹ : P=N 1200 cm ⁻¹ : P=O	2.24 ppm : 14 H 2.27 ppm : 7 H 6.86-6.83 ppm: 3, 5, 10, 12 H 6.98-7.04 ppm: 2, 6, 9, 13 H	21.14 ppm: 14 C 21.18 ppm: 7 C 120.6 ppm: 2, 6 C 120.7-120.8 ppm: 9, 13 C 130.7 ppm: 3, 5 C 130.1 ppm: 10, 12 C 133.8 ppm: 11 C (J _{POCCC} : 1.2 Hz) 136.0 ppm: 4 C (J _{POCCC} : 1.4 Hz) 148.5 ppm: 1 C (J _{POC} : 9.2 Hz) 148.6 ppm: 8 C (J _{POC} : 7.7 Hz)	-20.7 ppm : P=O (J _{PNP} : 75.8 Hz.) -13.8 ppm : P=N (J _{PNP} : 75.8 Hz.)
Elementel Analiz Sonucu (Bulunan / hesaplanan)			Kütle Spektrumu Sonuçları
%C : 67.05/66.97 %H: 5.32/5.62 %N: 2.10/2.23			M ⁺ : 628 M-2: 626

3.1.4. 1,1-Bis(1-Naftalenoksi)Fosfinil-2,2,2-Tris(1-Naftalenoksi) Fosfazen (9)

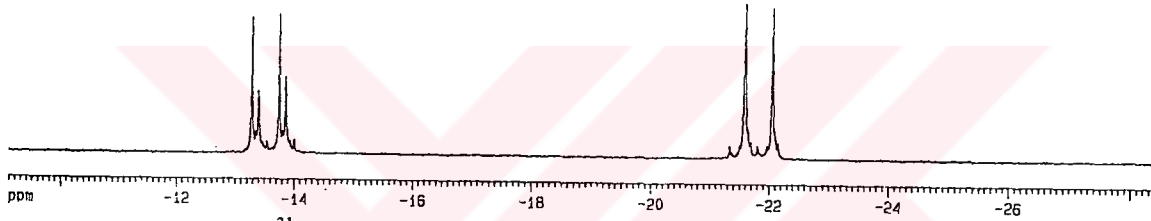
Bileşiğe ait IR, ³¹P, ¹³C, ¹H-NMR, kütle spektrumları ile elementel analiz sonuçları Şekil 3.17-3.21 ve Tablo 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.17. (9) Bileşiğinin IR spektrumu

IR spektrumunda aşağıdaki önemli titreşimler görülmektedir.

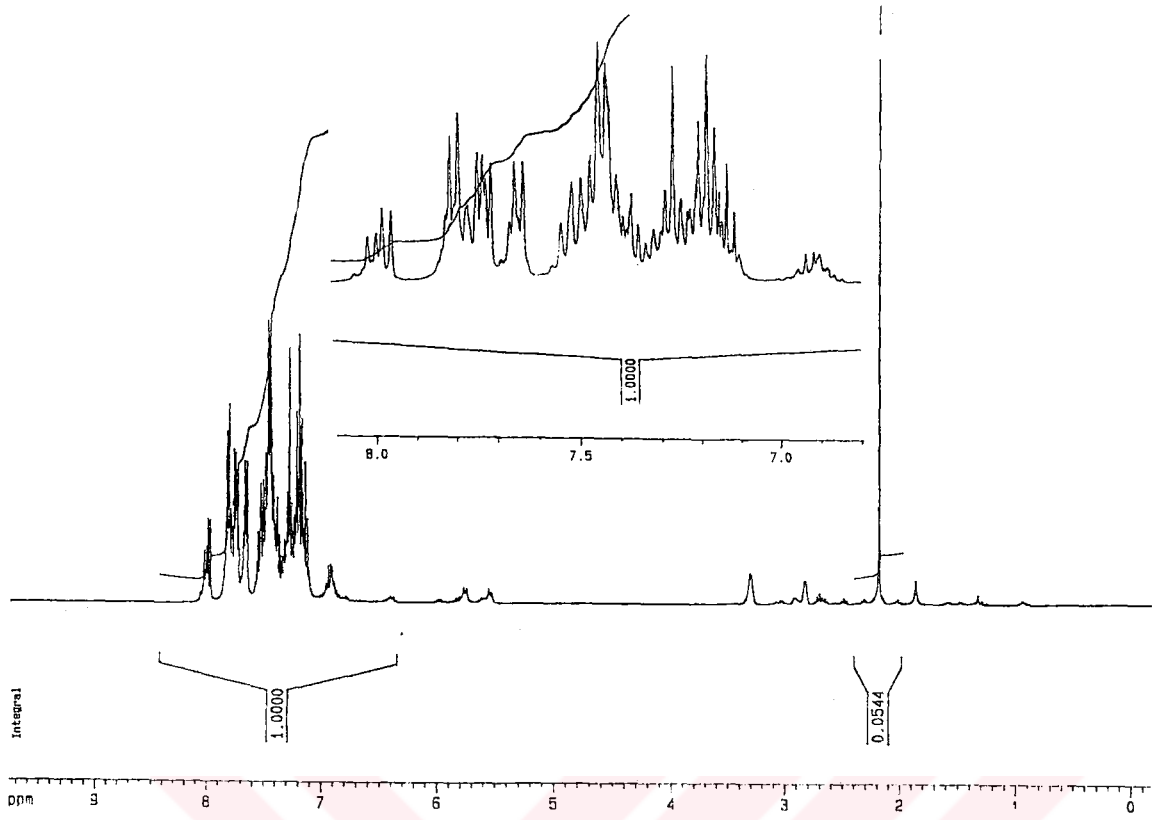
796 cm^{-1} 'de	P-N gerilme titreşimi
958 cm^{-1} 'de	P-O gerilme titreşimi
1081 cm^{-1} 'de	C-O gerilme titreşimi
1224 cm^{-1} 'de	P=O gerilme titreşimi
1390 cm^{-1} 'de	P=N gerilme titreşimi
1463-1508 cm^{-1} 'de	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
2930-2950 cm^{-1} 'de	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
3012-3056 cm^{-1} 'de	Aromatik C-H gerilme titreşimleri



Şekil 3.18. (9) bileşiğinin ³¹P-NMR spektrumu

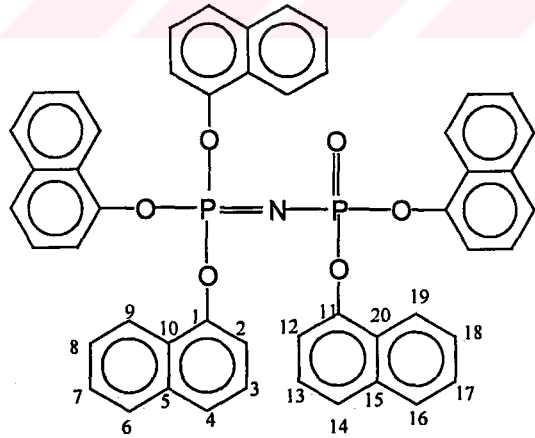
(9) Bileşiğinin ³¹P-NMR spektrumu incelendiğinde -13.6 ve -21.8 ppm'de farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfora ait pikler görülmektedir. Bu piklerden -13.6 ppm'deki pik (J_{PNP} : 75.0 Hz.) fosfazen grubundaki fosfora aittir. -21.8 ppm'deki pik (J_{PNP} : 75.0 Hz.) ise fosforil grubundaki fosfor atomuna aittir. Ayrıca her iki gruptaki pik de ikili bir yarıma göstermiştir.

Fosforları etkileyen kimyasal çevreler (fosfazen ve fosforil kısımları) hemen hemen eşdeğere yakın olduğu için etkileşim sabitleri birbirine oldukça yakın çıkmaktadır.

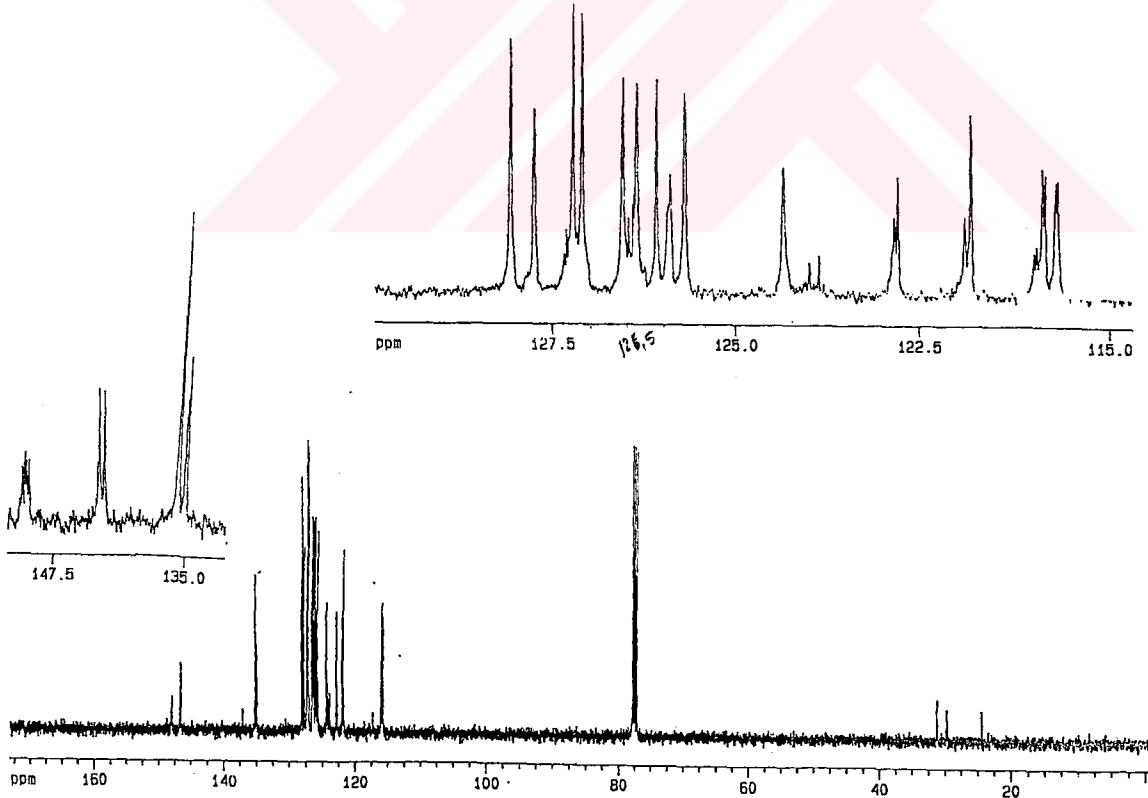


Şekil 3.19. (9) Bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu

Yapıdaki hidrojenler aşağıdaki şekilde numaralandırılmıştır

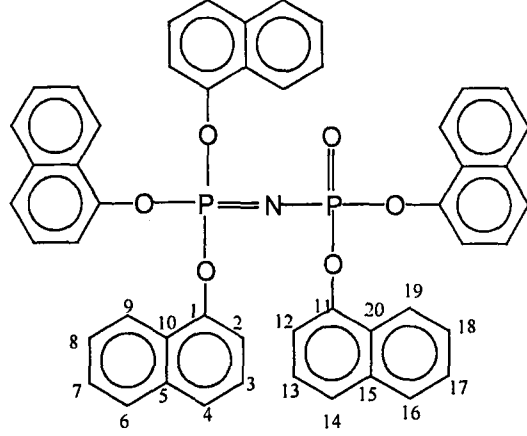


(9) Bileşiminin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 1-3.5 ppm arasındaki pikler saflaştırma sırasında kullanılan çözücülerden kaynaklanmaktadır. Özellikle 2.18 ppm'deki pik asetondan kaynaklanmaktadır. Bileşimin yapısı dikkate alındığında farklı kimyasal çevreye sahip 14 proton bulunduğu görülmektedir. Bu protonların eşleşmeleri dikkate alındığında 6 tane ikili 6 tane de üçlü yarımla beklenmektedir. Fosfazen ve fosforil kısmındaki protonların özellikle oksijenden uzaklaştıkça ayırt edilmeleri zorlaşmaktadır. Spektrumda en belirgin ve en dikkat çekici pikler oksijenin bağlı olduğu karbona komşu protonların pikleridir ve en düşük alanda gözlenmektedirler. Fosfazen grubundaki 2 protonu 7.97 ppm'de ($J_{\text{POCH}}: 8.6 \text{ Hz.}$), fosforil grubundaki 12 protonu 8.01 ppm'de ($J_{\text{POCH}}: 8.6 \text{ Hz.}$) ortaya çıkmıştır. Fosfazen grubundaki 2 protonunun pik şiddetinin fosforil grubunda bulunan 12 protonunun pik şiddetine oranını $3/2$ olarak hesaplanmıştır. Bu da bileşimin pentasüstitüe olduğunu gösterir.

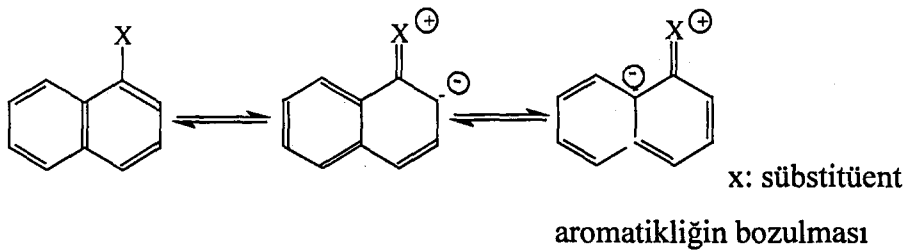


Şekil 3.20. (9) Bileşiminin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu

Yapıdaki karbonlar aşağıdaki şekilde numaralandırılmıştır



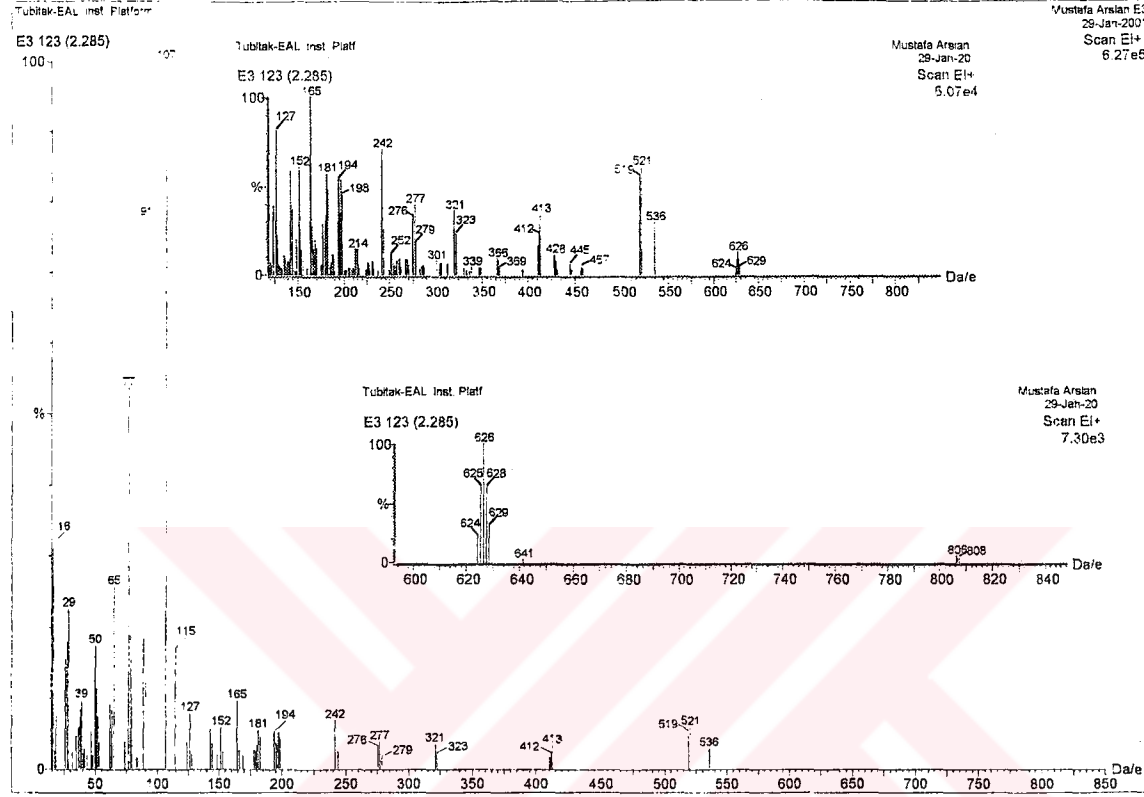
Aromatik bir yapı olan naftalin türevlerinin ^{13}C -NMR spektrumunda kimyasal kayma değerlerinde süstitüent etkilerinin benzene göre farklı olduğu anlaşılmaktadır. Halkanın rezonans yapıları incelendiğinde, bu yapılardan bazılarının diğer halkadaki aromatikliği bozması nedeniyle katkılarının az olduğu görülmektedir.



α konumuna bağlı bir süstitüent 2 ve 10 karbonlarını farklı şekilde etkilemektedir (Balcı, 2000). 2 karbonunun rezonansı yüksek alana kayarken 1 karbonunun rezonansı daha düşük alana doğru kaymaktadır.

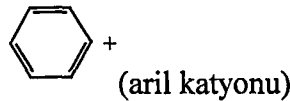
Bu bilgiler ışığında (9) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumunda 1 karbonu 146 ppm, 11 karbonu 148 ppm değeri ile en düşük alanda gözlenmektedir. 12 ve 2 karbonları en

yüksek alanda görülmektedir. 12 karbonu 115.7 ppm'de, 2 karbonu 115.9 ppm'de gözlenmektedir. Karbonların ppm değerleri 1-Hidroksi naftalen'in ^{13}C -NMR spektrumu ile (9) bileşiğinin spektrumu karşılaştırılarak bulunmuştur.



Şekil 3.21. (9) Bileşiğinin Kütle spektrumu

(9) Bileşiğinin molekül kütlesi 807.9 g dır. Kütle spektrumunda molekül piki 808'de, M-2 piki 806 da gözlenmektedir. Bu da tayin edilen ve hesaplanan sonuçların birbirleri ile son derece uyum içerisinde olduğunu göstermektedir. Temel iyon pikinin m/e: 107 olduğu görülmektedir. Bu iyon piki hidrositropilyum iyonuna karşılıktır. Diğer önemli bir pik de m/e: 91 pikedir. Bu da tropilyum (C_7H_7^+) iyonunun bir göstergesidir. Bolluğu fazla olan bir pik de 77 pikedir. Bu değer aril katyonuna karşılık gelmektedir.



Tablo 3.6. (9) bileşiği'nin IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ³¹P-NMR, kütle ve elementel analiz sonuçları

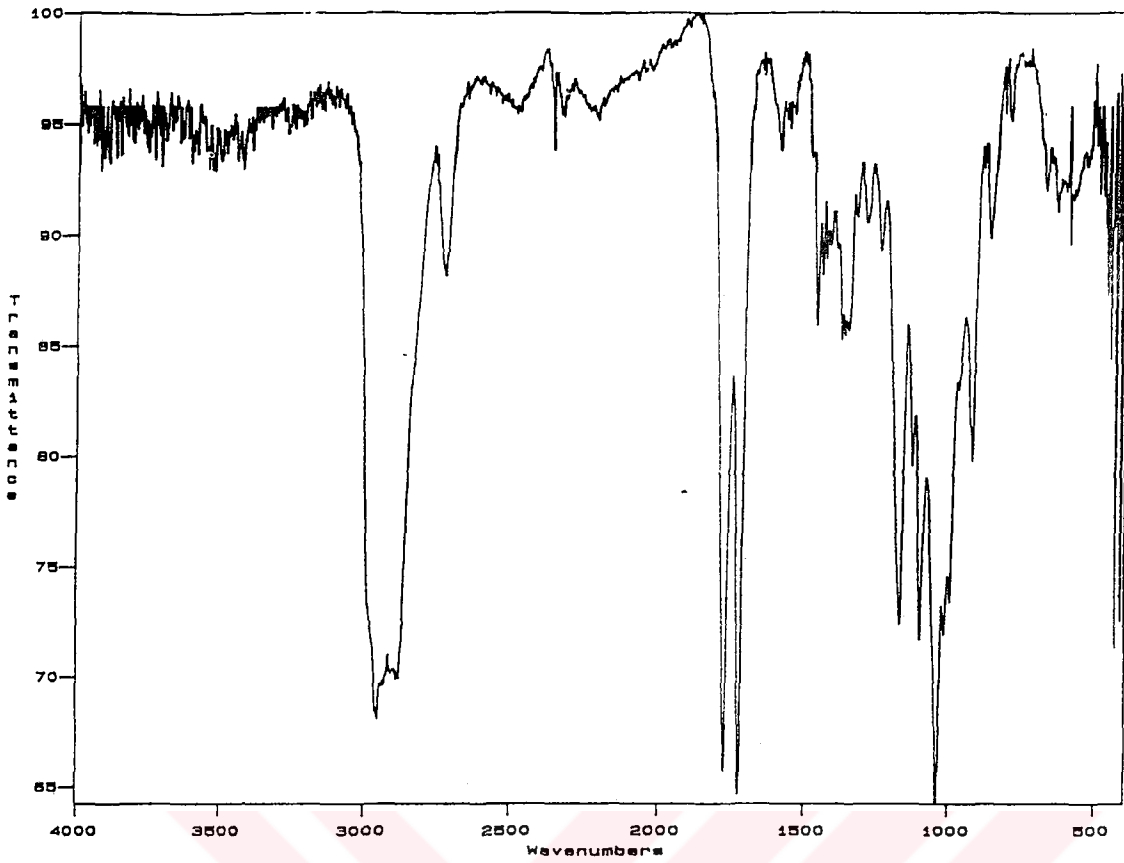
IR Sonuçları	NMR		
	¹ H	¹³ C	³¹ P
1390 cm ⁻¹ : P=N 1224 cm ⁻¹ : P=O	7.97 ppm : 2 H (J _{POCH} : 8.6 Hz) 8.01 ppm : 12 H (J _{POCH} : 8.6 Hz)	146 ppm: 1 C 148 ppm: 11 C 115.7 ppm: 12 C 115.9 ppm: 2 C 121.8 ppm: 4 C 122.8 ppm: 14 C 124.3 ppm: 18 C 125.67 ppm: 8 C 125.69 ppm: 9 C 125.88 ppm: 7 C 126.0 ppm: 13 C 126.3 ppm: 19 C 126.4 ppm: 16 C 126.6 ppm: 3 C 127.1 ppm: 6 C 127.7 ppm: 15 C 128.0 ppm: 5 C 135.0 ppm: 20 C 135.1 ppm: 10 C	-21.8 ppm : P=O (J _{PNP} : 75 Hz.) -13.6 ppm : P=N (J _{PNP} : 75 Hz.)
Elementel Analiz Sonucu (Bulunan / hesaplanan)			Kütle Spektrumu Sonuçları
%C : 74.26/74.32 %H: 4.24/4.33 %N: 2.10/1.73			M ⁺ : 808 M-2: 806

(9) Bileşiğinin bulunan ve hesaplanan elementel analiz sonuçlarının uygunluğu bileşiğin pentasüstitüe yapıda olduğunu ortaya koymaktadır.

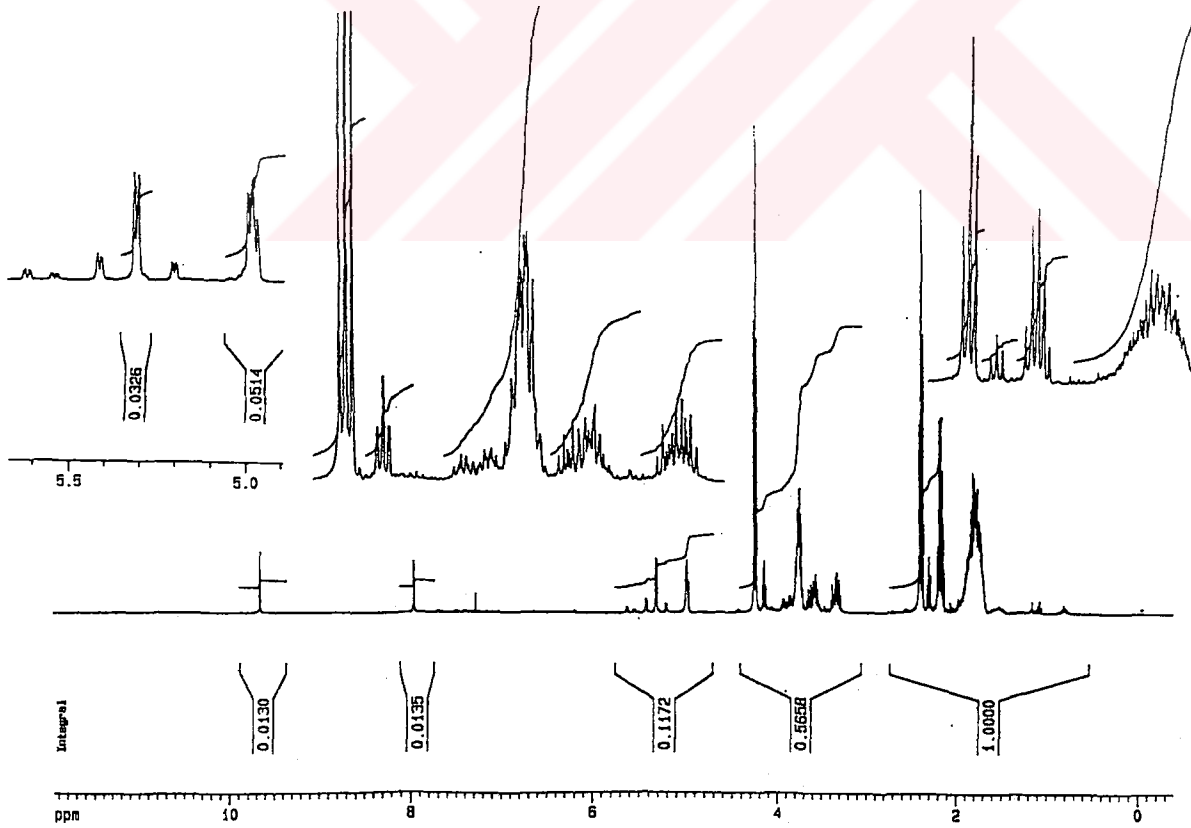
3.1.5. 4-(2-Pridilazo) Rezorsinol İle Reaksiyonu

N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen ile 4-(2-pridilazo) rezorsinol'ün sodyum tuzunun reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen üç fraksiyonun ³¹P-NMR spektrumlarında fosfor piki gözlenmemiştir. Bu fosfazen yapısına süstitüentin girmediğini gösterir. Tuz kısmı orto pozisyonunda bulunduğu için sterik engellik dolayısı ile fosfazen yapısına bağlanmadığı düşünülmektedir.

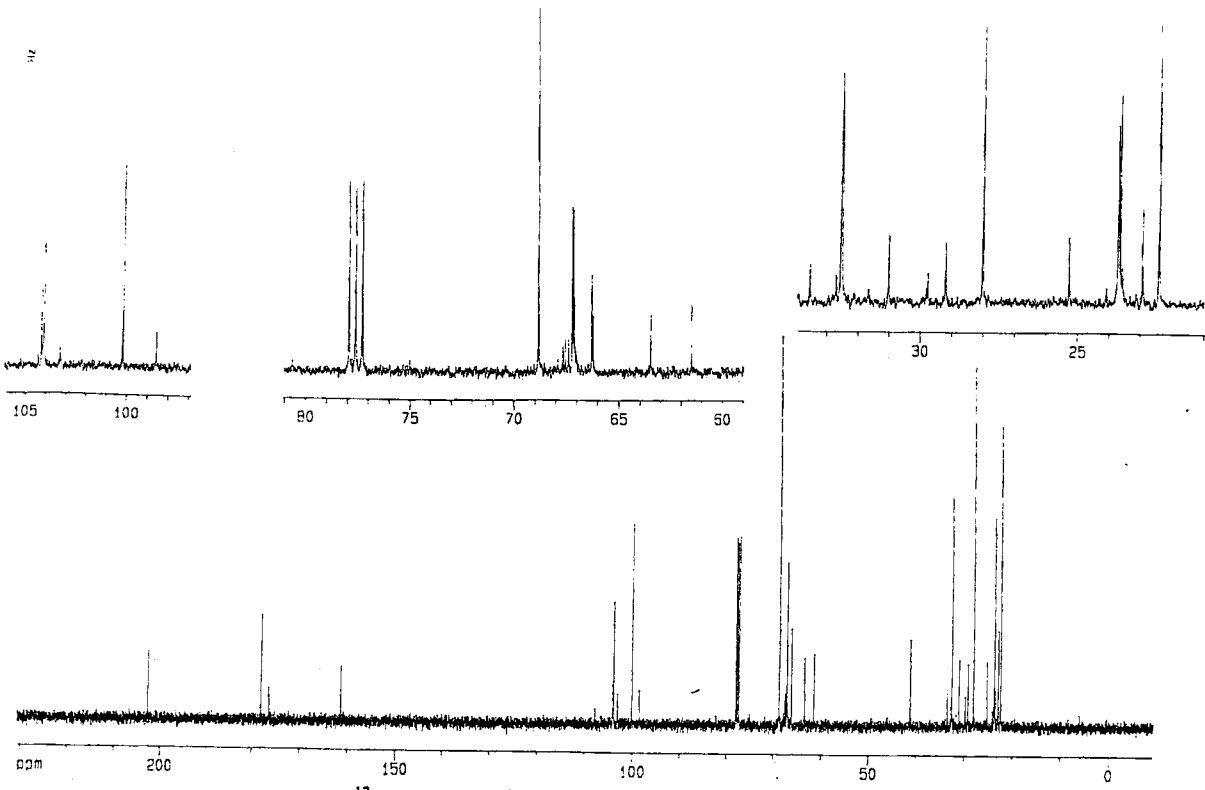
Elde edilen üç fraksiyonun IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrumları ile a ve b fraksiyonlarına ait kütle spektrumları Şekil 3.22-3.25 (a fraksiyonu), 3.26-3.29 (b fraksiyonu), 3.30-3.32 (c fraksiyonu)'de gösterilmiştir. a ve b fraksiyonlarının ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, 4-(2-pridilazo) rezorsinol'ün yapısında bulunan aromatik yapının kaybolduğu anlaşılmaktadır. Çok güzel kokulu olan bu bileşiklerin yapıları yapı belirlenmesi için baş vurulan mevcut yöntemlerle tam olarak aydınlatılamamıştır. 4-(2-pridilazo) rezorsinol kırmızı-turuncu rengkte iken, elde edilen bu üç ürün açık yeşil renklidir.



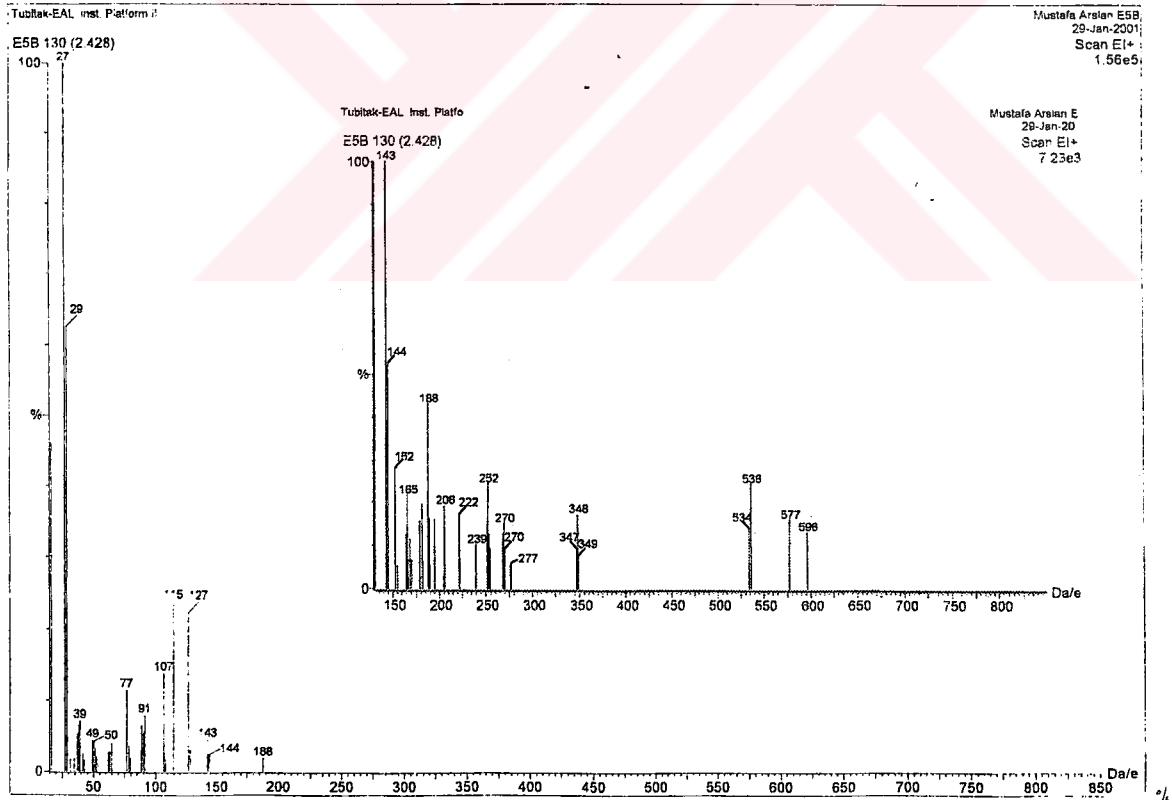
Şekil 3.22. (a) fraksiyonunun IR spektrumu



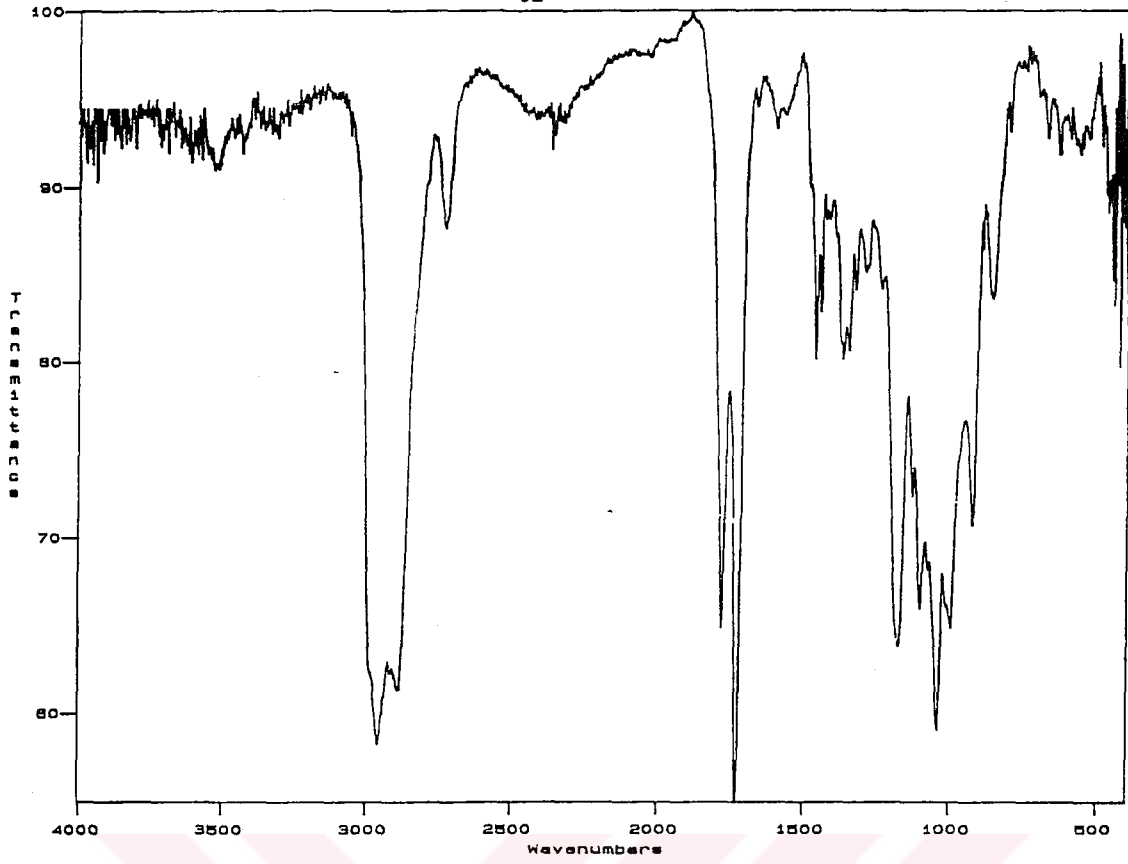
Şekil 3.23. (a) fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu



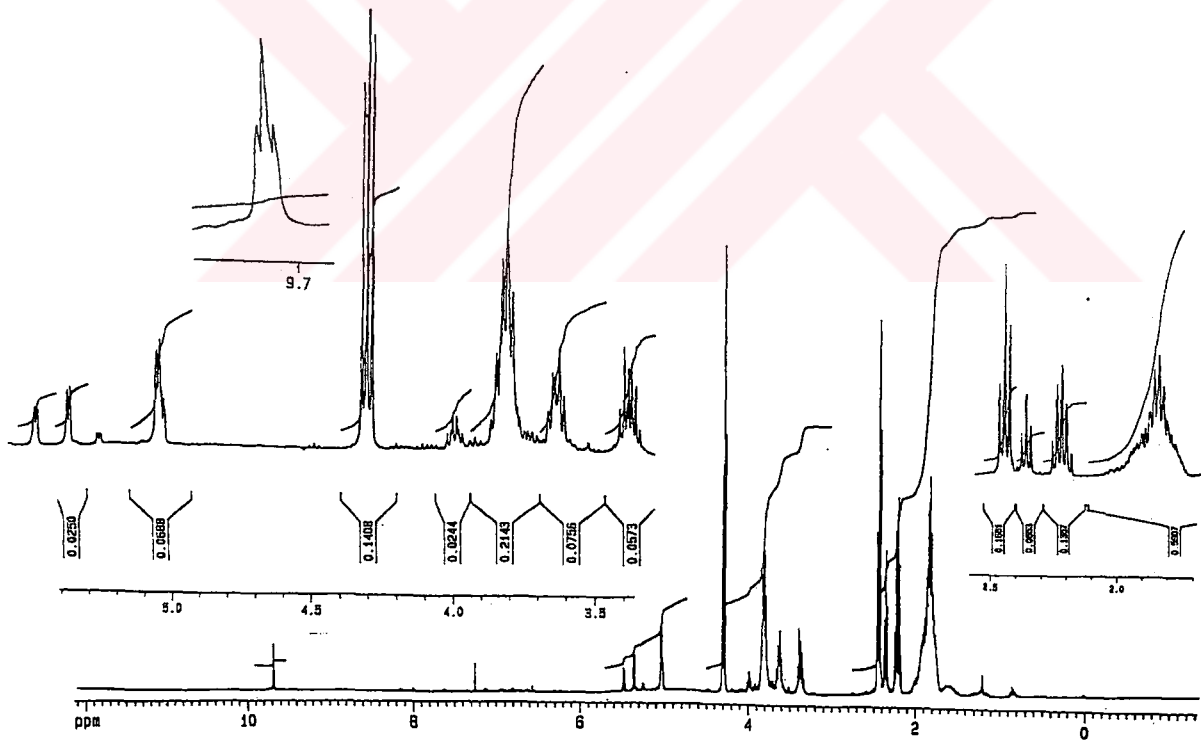
Şekil 3.24. (a) fraksiyonunun ^{13}C -NMR spektrumu



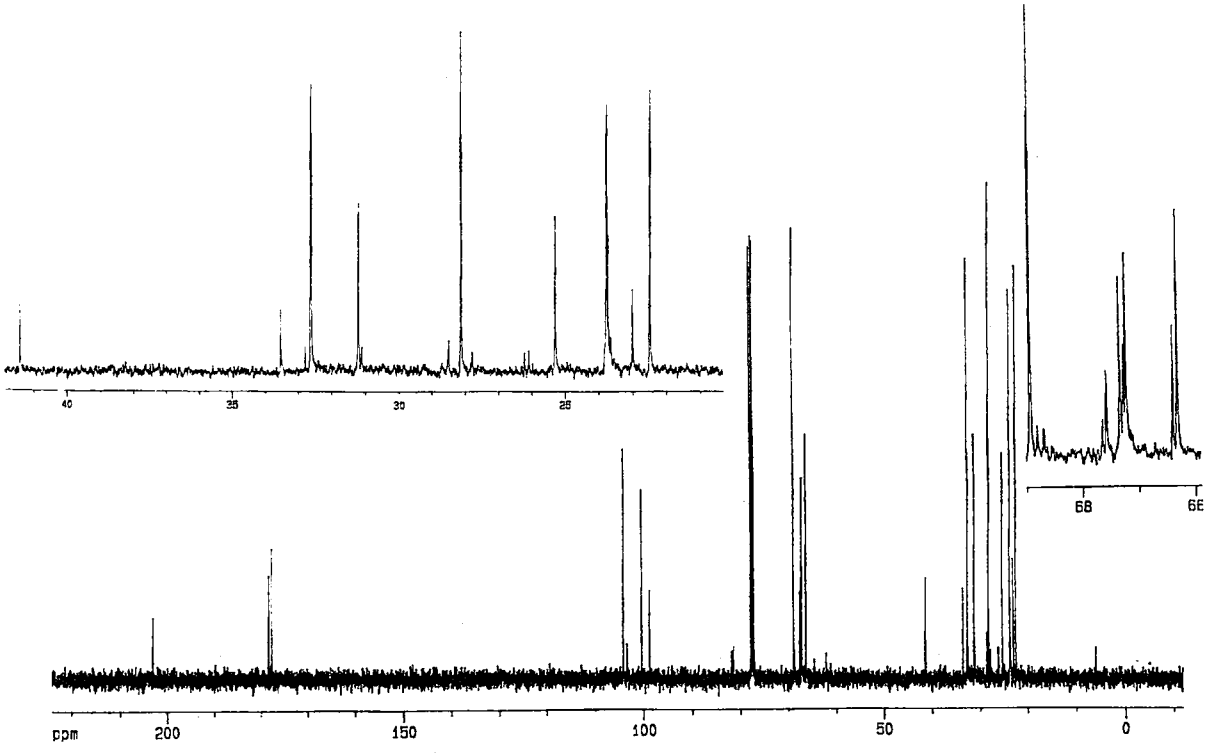
Şekil 3.25. (a) fraksiyonunun kütle spektrumu



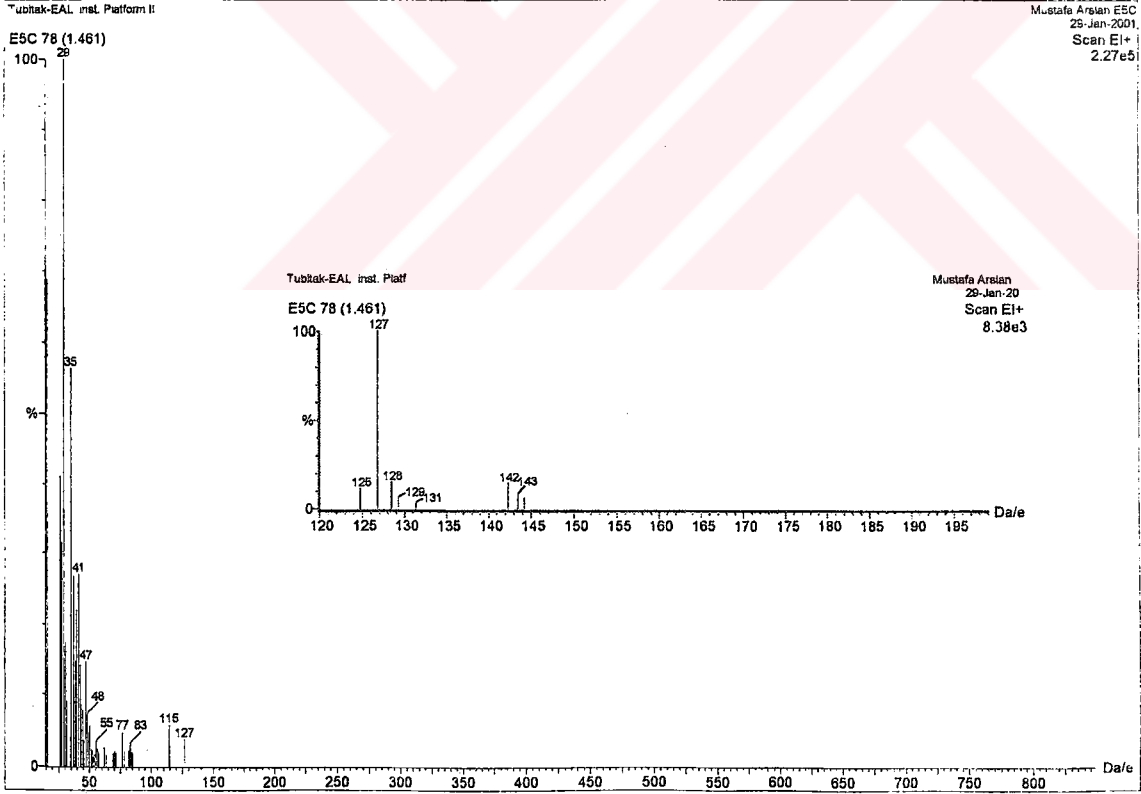
Şekil 3.26. (b) fraksiyonunun IR spektrumu



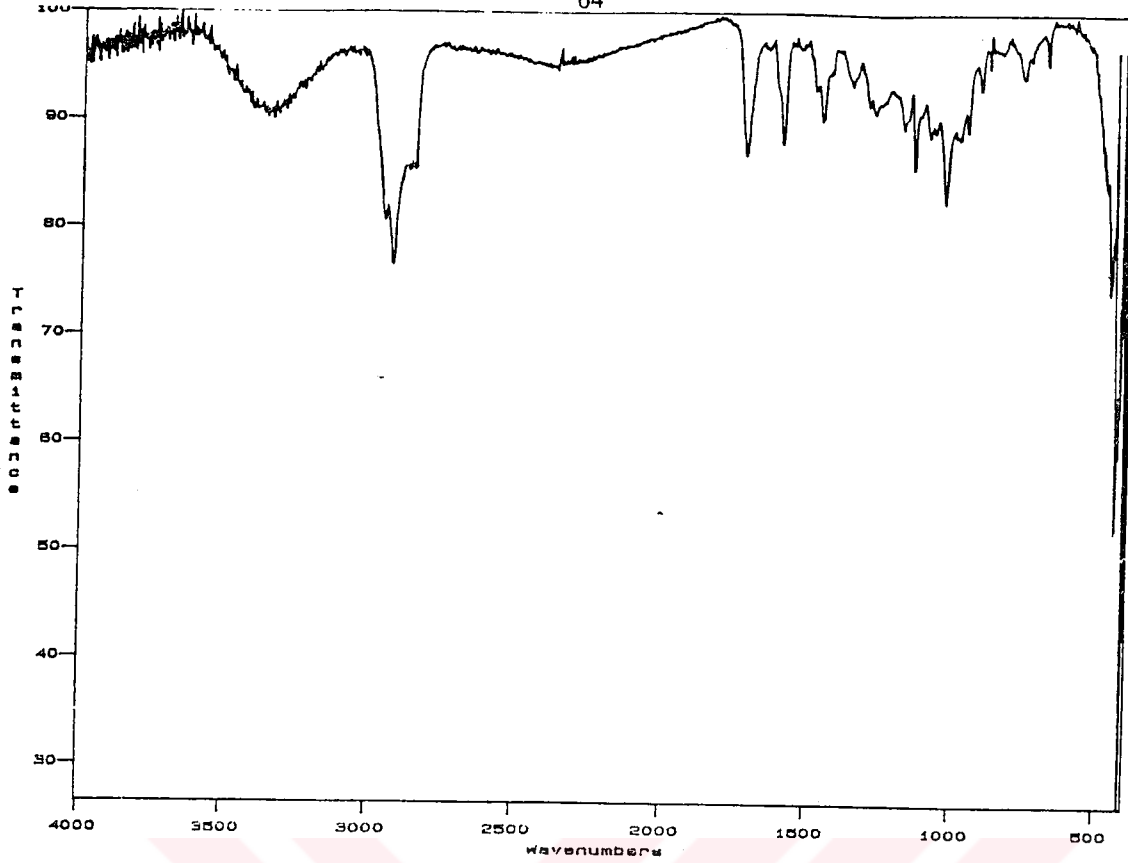
Şekil 3.27. (b) fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu



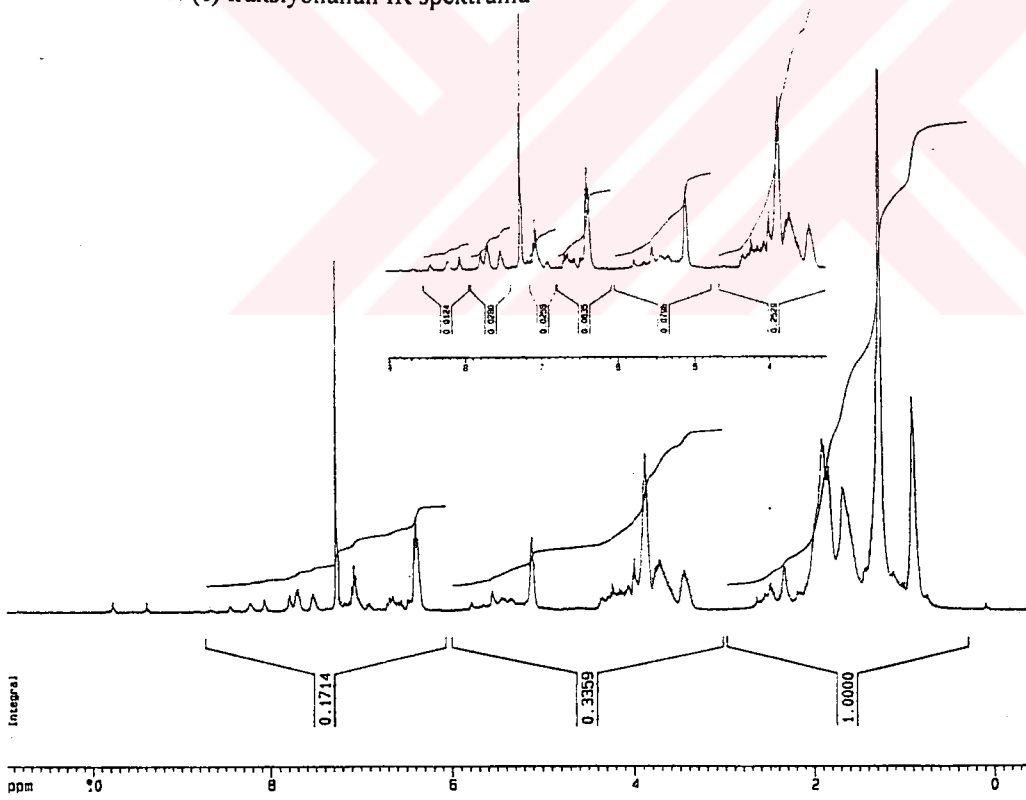
Şekil 3.28. (b) fraksiyonunun ^{13}C -NMR spektrumu



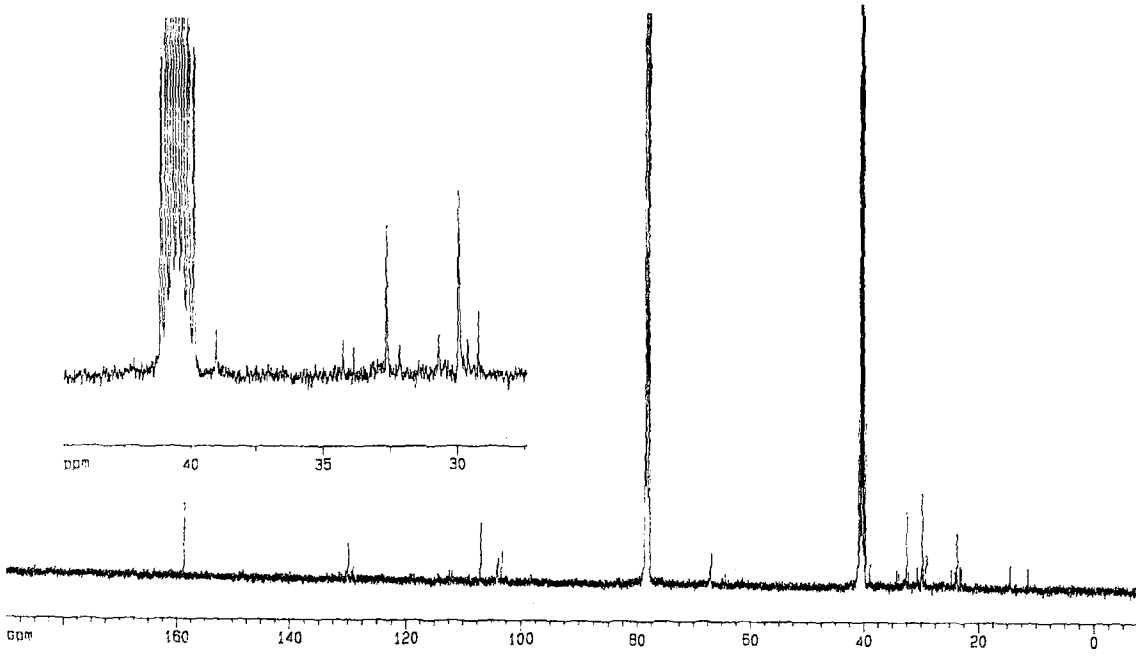
Şekil 3.29. (b) fraksiyonunun kütle spektrumu



Şekil 3.30. (c) fraksiyonunun IR spektrumu



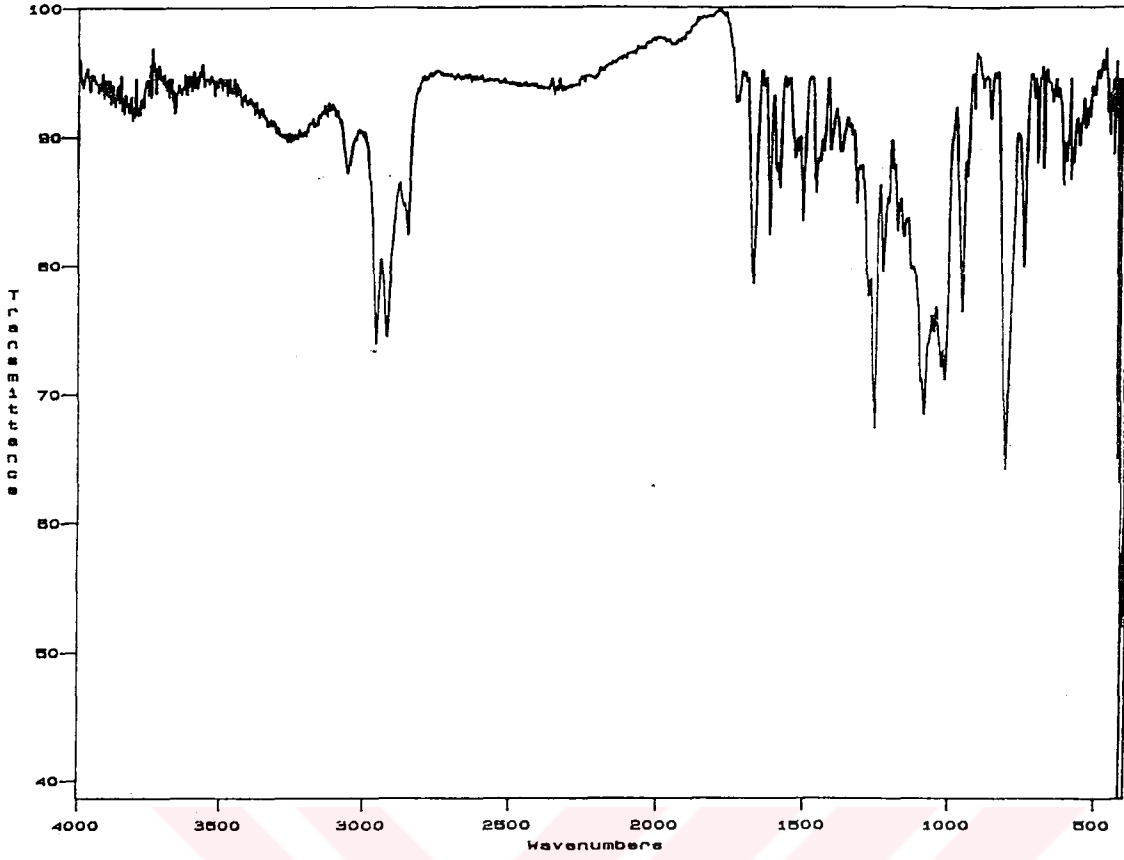
Şekil 3.31. (c) fraksiyonunun ^1H -NMR spektrumu



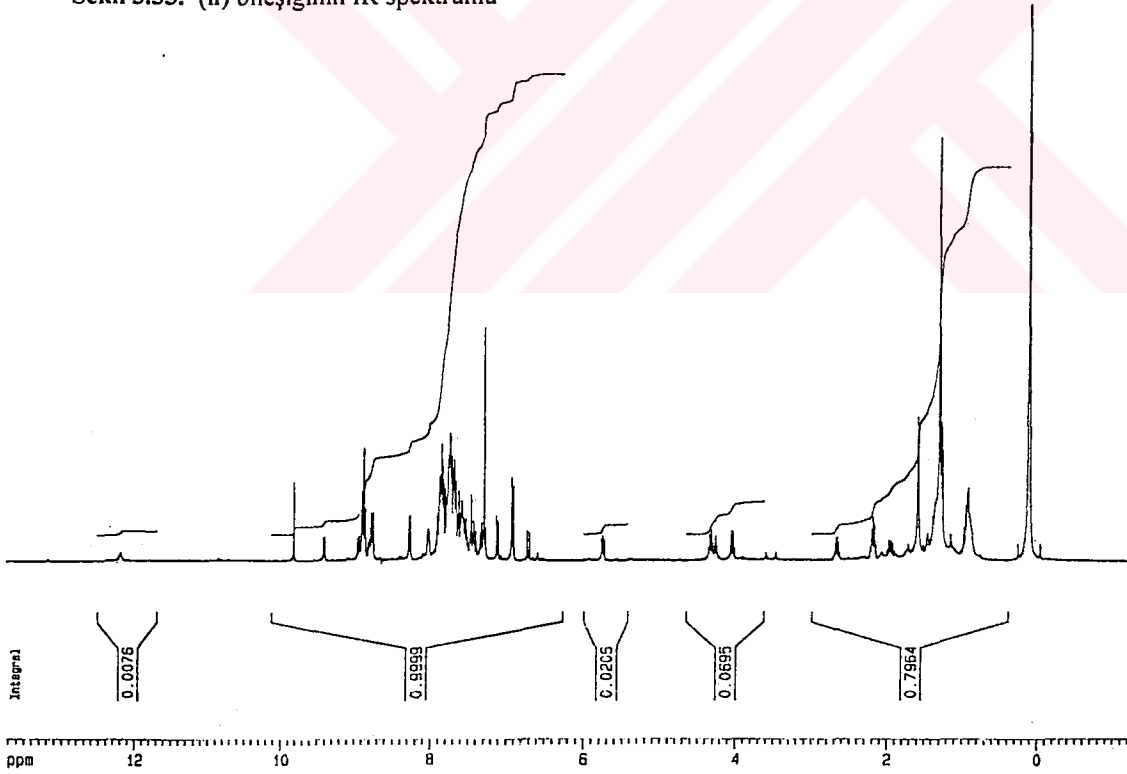
Şekil 3.32. (c) fraksiyonunun ^{13}C -NMR spektrumu

3.1.6. 2-Hidroksi 1-Nitrozo Naftalen İle Reaksiyonu

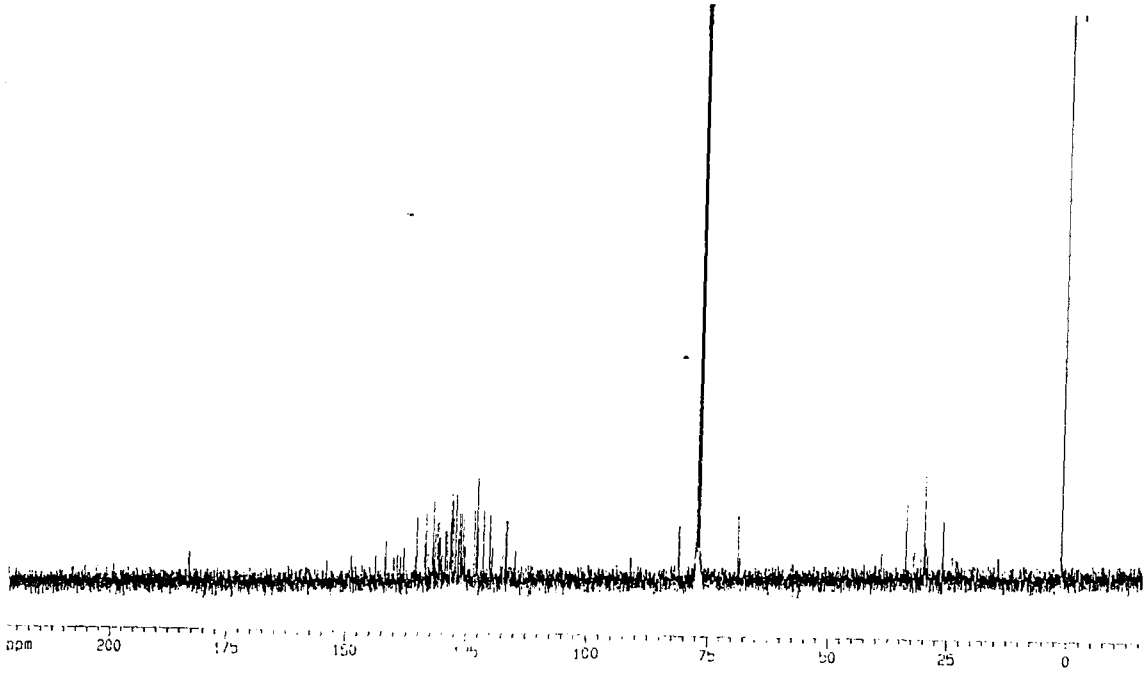
N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen ile 2-hidroksi-1-nitrozo naftalen (1-nitrozo 2-naftol)'in reaksiyonu gerçekleştirilmiş, elde edilen ürünün ^{31}P -NMR spektrumunda herhangi pik görülmemiştir. Bu da fosfazen bileşiğinin oluşmadığını gösterir. Saflaştırılan temel bileşiğin (h) yapısı verilerle aydınlatılamamıştır. Ürünün IR, ^1H -NMR, ve ^{13}C -NMR spektrumları şekil 3.33-3.35'de verilmiştir.



Şekil 3.33. (h) bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 3.34. (h) bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.35. (h) bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

4. SONUÇLAR

1. Fosfazen ve reaktifler soğukta ve havasız ortamda etkileştirilmiştir. Sonra reaksiyonun tamamlanabilmesi için çözücülerin kaynama noktalarında uygun sürelerle devam ettirilmiştir.
2. Elde edilen bileşiklerin fiziksel özellikleri ve molekül ağırlıkları tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. Bileşiklerin fiziksel özellikleri ve molekül ağırlıkları

Bileşik No	Süstitüent (RO ⁻)	R _f	Renk	Hal	Verim	MA
1	—	—	Beyaz	Katı	51	269.5
7a	<i>o</i> -metil fenoksi	0.67	Kırmızı	Viskoz	32	555.9
7b	<i>o</i> -metil fenoksi	0.54	Kırmızı	Viskoz	8	627.6
8	<i>p</i> -metil fenoksi	0.35	Koyu sarı	Viskoz	68	627.6
9	1-naftalenoksi	0.92	Kırmızı	Viskoz	25	807.9

Pentasüstitüe *o*-metil fenol ve *p*-metil fenol'ün verimleri karşılaştırıldığında sterik engellik dolayısı ile *o*-metil fenol'ün verimi daha düşüktür. Tetrasüstitüe *o*-metil fenol ürünü pentasüstitüe' ye göre büyük bir verimle elde edilmiştir.

3. Bileşiklerin $V_{P=N}$ cm^{-1} ve $V_{P=O}$ cm^{-1} titreşimleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Bileşiklerin $V_{P=N}$ cm^{-1} ve $V_{P=O}$ cm^{-1} titreşimleri

Bileşik No	Süstitüent (RO ⁻)	$V_{P=N}$	$V_{P=O}$
1	—	1338	1263
7a	<i>o</i> -metil fenoksi	1355	1222
7b	<i>o</i> -metil fenoksi	1370	1228
8	<i>p</i> -metil fenoksi	1378	1200
9	1-naftalenoksi	1390	1224

Sübstitüentlerin girmesi ile P=N gerilme titreşimleri yüksek enerjiye, P=O gerilme titreşimleri ise düşük enerjiye doğru kaydığı gözlenmektedir.

4. Linear fosfazenlerin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. AB tipinde bir bileşik olduğu için ^{31}P -NMR spektrumunda iki pik vermesi, sübstitüe fosfazen bileşiğinde fosfazen iskeletinin korunduğunu gösterir.
5. Bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumunda gözlenen kimyasal kayma değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo.4.3. Bileşiklerin $\delta_{\text{P=O}}$ ve $\delta_{\text{P=N}}$ değerleri

Bileşik No	Sübstitüent (R)	$\delta_{\text{P=N}}$ (ppm)	J (Hz)	$\delta_{\text{P=O}}$ ppm	J (Hz)
1	—	-2.6	21,3	-10.6	21,3
7a	o-metil fenoksi	-8.0	65.7	-21.6	66.5
7b	o-metil fenoksi	-13.9	44.6	-21.5	44.6
8	p-metil fenoksi	-13.8	75.8	-20.7	75.8
9	1-naftalenoksi	-13.6	75.0	-21.8	75.0

Fosfora bağlanan grupların elektron salıcı ve elektron çekici olma özellikleri fosforun düşük veya yüksek alana kaymasında önemli rol oynamaktadır. Tablo 4.3'te gösterildiği gibi çıkış maddesindeki fosforil fosforu -10.6 ppm'de , fosfazen fosforu -2.6 ppm'de görülmektedir. Eşleşme sabitleri aynı olup, J: 21.3 Hz.'dir. Klor elektronegatif bir atom olduğu için fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakta ve pikler düşük alanda çıkmaktadır. Ayrıca oksijenin elektronegatifliğinin klordan büyük olması dolayısı ile fosforil fosforu fosfazen fosforuna göre daha düşük alanda gözlenmektedir.

Sübstitüe fosfazen bileşiklerinde o-metil fenoksi, p-metil fenoksi ve 1-naftalenoksi gruplarında bulunan elektron çekici oksijenin bağlanması ile her iki fosfor piki de 10-11 ppm daha düşük alana kaymıştır. Dikkati çeken önemli bir husus da tetrasübstitüe o-metil fenoksi fosfazen bileşiğindeki P=N fosforunun, 1 bileşiğinininkine

göre 5.4 ppm daha düşük alana kaymasıdır. Ancak pentasüstitüe o-metil fenoksi fosfazen ile karşılaştırıldığında bu kaymanın yaklaşık 3 ppm kadar daha azdır.

6. ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde, fosfazen grubunda bulunan protonların integral değerlerinin, fosforil grubundaki aynı konumda bulunan protonların integral değerlerine oranı, pentasüstitüe bileşiklerde 3/2, tetrasüstitüe bileşiklerde 3/1 olarak bulunmuştur.

7. ^{13}C spektumunda da ^1H -NMR spektrumunda olduğu gibi 3/2 ve 3/1 oranları geçerlidir. Fosfora en yakın karbon atomları en düşük alanda ve eşleşme sabiti en büyük olacak şekilde pik vermektedir.

5. KAYNAKLAR

- Allcock, H. R ve Kugel, R. L., 1965, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4216
- Allcock, H. R. And Best, R. J. 1964, Can. J. Chem., 42, 447.
- Allcock, H. R., 1964, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2591,
- Allcock, H. R., and Birdsall, W. J., 1971, Inorg. Chem.
- Allcock, H. R., Kugel, R. L. and Valan, K. J., 1966 Inorg.Chem. 5, 1709
- Allcock, H. R., Ngo, D. C., Parvez, M., Whittle, R. R., Birdsall, W. J., 1991, J. Am. Chem. Soc. 113, 2628
- Allcock, H. R., et. al. 1986, Syntesis and Structure of Transtion-metal Bound Phosphazenes Derived from Phosphazene Anions. Organometalics, s.5,2244-2250.
- Allcock, H.R., et. al. 1992, Antibacterial Activity and Mutagenicity Studies of Water-Soluble Phosphazene High Polymers, Biomaterials, Vol. 13, No: 12.
- Allcock, H.R., et. al. 1993, Reactivity and Polymerization Behaviour of a Pentachlorocyclocarbophosphazene. Inorg. Chem. 32,5088-5094.
- Allen, G., Oldfield, D.J., Paddock, N.L., Rallo, F., Serregi, J., and Todd, M., 1965, Chem. Ind. London, p.1032.
- Allcock, H. R., 1972 Phosphorus-Nitrogen Compounds, Academic Press, New York.
- Allen, W.C., 1991, Regio and Stereo Chemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes. Chem.Rev.119-135.
- Balcı, M.,1986, Nükleer Manyetik Rezonans. Tur Yayınları, İstanbul.
- Belaj, F., 1993 Structure of N-(Dichlorophosphinoyl) Phosphrimidic Trichloride. Biometerrials vol. 13, No. 12.
- Bulloch, G. and Keat, R., 1979, Aminoloysis Reactions of 1,1-dichlorophosphinyl-2, 2 trichlorophosphazen, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$ Inorganica Chimica Acta. 33, 245-248.
- Carroll, A. P., and Shaw, R. A., 1962, Chem. Ind., London, p. 1908,
- Carroll, A. P., and Shaw, R. A., 1966, J. Chem. Soc., A p. 914.

- Crommen, J.H.L., et. al. 1992, II. Degradation Characteristics of Hydrolysis Sensitive Poly [(Organo) Phosphazenes], Vol. 13, No: 9.
- Dell, D., Fitzsimmons, B.W., and Shaw, R.A., 1965, J. Chem. Soc., London p. 4070
- Ellermann, J.B. et. Al., 1993, Primation and Complex Stabilization of a New Chainlike Phosphazene Anion by-CoIII –Assisted Oxidative Scramlike of Simple Methad of Preparing Dichlorophosphonylphosphorimidic Trichloride, J. Chem. Soc. A., 2863.
- Emsley, J., et. al., 1971, A New and Simple Method of Preparing Dichloro-phosphonyl Phosphorimidic Trichloride, J. Chem. Soc. A., 2863.
- Erdik, E., 1993, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- Erdik, E., Obalı, M., Akdemir, A., Pekel, T, 1987, Denel Organik Kimya. Organik Kimya Araştırma Enstitüsü, Ankara.
- Fitzsimmons, B.W., Shaw, R. A., 1961, Chem. Ind. London. p.109
- Fitzssimmons, B. W., Hewlet, C., Hills, K., and Shav, R. A., 1967, J. Chem. Soc., A p. 679.
- Fitzssimmons, B. W., Hewlett, C., and Shaw, R. A., 1964, J. Chem. Soc. London p. 4459.
- Ford, C. T., Barr, J. M., Dickson, F. E., and Bazman, I. I., 1966, Inorg. Chem. 5, 351.
- Godfrey, L. E. A., and Schappel, J.W. Ind. Eng. Chem., 1970, Prod. Res. Develop., 9, 426.
- Goehring, M.M.V. and Lehr, W., 1963, Die Verbindungen mit der Zusammensetzung P_2NCl_7 , Z. Anorg. Allg.Chem. 325, 287-301.
- Greenwood, N.N., and Earnshaw, A, 1984, Chemistry of the Elements Pergamon Press. New York.
- Gündüz, T, 1990, Instrumental Analiz, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- Hamalainen, C., Reeves, W. A., and Guthrie, J. D., 1956, Text. Res. J. 26, 145.
- Hamalainen, C., Reeves, W.A., and Guthire, J.D., 1956 Text Rest.J. 26,145.
- Helioni, M., De Jeager, R., Puskaric, E., Heubel, J.,1982, Makromol. Chem.183, 1137.
- Heubel, J., Mazzah, A., Jaeger, R.D., 1989, Phoshphorus Sulfur, 40, 53.
- Irvine, I., and Keat, R., 1972, Dimethylaminoderivatives of Bis-(dicholorophosphinyl) methylamine, $[Cl_2P(O)]_2NMe$ J.C.S. Dalton, 17-21.
- Jefferson, R, et. Al. 1972, Formation of Cyclophosph (III) azanes and their Oxo-and Thioxo- derivatives. J.C.S. Dalton, 1414- 1419.

- John, A., Thomas, AB., Futzner, A. und Grossmann G., 1984, NMR-Spektroskopische Untersuchungen an 15-markierten N-Phosphorly phosphazenen und Imidodiphosphorsäure Derivaten., Z. Anorg. Allg. Chem. 511, 7-18.
- Kajiwara, M., Saito, H., 1971, Kogyo Kagaku Zasshi, 74, 619.
- Khodok, A.A., Gilyanov, V.A., Shcherbina, I., and Kabachnic, 1979, Izvest Akad Nauk S.S.S.R., Ser Kim., 1884-1886.
- Kılıç, A., et. al., 1991, Phosphorus-Nitrogen Compounds Part 67. The Reactions of Octachlorocyclo-tetraphosphazetetraene with Diethyl Bis (Hydroxymethyl) Malonate. Vol. 57, 95-102.
- Kılıç, A., Kılıç, Z. Et. al. 1991, Phosphorus-Nitrogen Compounds Part 70I Aminolysis of P-Trichloro-N-Dichlorophosphoryl monoposphazene $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ Vol.56, 157-164.
- Kireev, V.V., Kolesnikov, G.S., and Titov, S.S., 1970, Zhur Obshch. Khim., 40, 2015-2019.
- Kober, E., Lederle, H., and Ottmann, G. T., 1964, U. S., Navy Res. Rep. Nobs-90092.
- Kober, E., Lederle, H., and Ottmann, G., 1964, Amer. Soc. Lubric. Eng. Trans. 7, 389.
- Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kırbag, S., Arslan, M., 2000, Antimicrobial Effects of Bomphos and Phomphos on Bacterial and Yeast Cells, Bioorganic Chemistry., 28, 214-225
- Lederle, H., Kober, E. and Ottmann, G, 1966, J. Chem. Eng. Data, 11, 221.
- Lensink, C., Barteld, de R., and Johan, C. Van de Grampel 1984. Geminal Bis [(triphenylphosphoranylidene)amino] cyclotriphosphazenes; Synthesis, Substitution Resonance Spektra. J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1521-1526.
- Mao, T. J., Dresdner, R.D., ve Young J.A., 1962 J.inorg. Nucl. Chem., 24, 53.
- McBee, E. T., Okuhara, K., and Morton, C. J., 1966 Inorg. Chem. 5, 450.
- McBee, E.T., Johncock, P., and Braendlin, H.P., 1960, U.S.Govt.Res.Rep.AD 254,984.
- Nichols, G.M., 1967, U.S.Govt. Res. Ret., 62-372.
- Nichols, G.M., Ger. Pat., 1964, 1, 182, 660.
- Ottmann, G., Lederle, H., and Kober, 1966, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 5, 202.
- Öztürk, A.İ., Yılmaz, Ö., Kırbag, S., Arslan, M., 2000, Antimicrobial and Biological Effects of Ipemphos and Amphos on Bacterial and Yeast Strains., Cell Biochem. Funct. 18, 117-126.

- Öztürk, A.İ., 1995, Fosfazenlerin Bazı Alkollerle Reaksiyonları, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Pandey, S.K. et. al. 1993, Functionalization of the Classical Oxoanion VO_4^{3-} By Bis-Silylated Phosphazene Ligand. Syntheses and X-Ray Structure, Vol. 84 pp. 231-237.
- Papkov, S.V. et. al. 1989, Thermal Degradation of Poly-bis. Trifluoroethoxy Phosphazene II. S. 2294-2303. Pergaman Press. U.S.A.
- Pornin, R., 1966, Bull. Soc. Chim. Fr. 5, 258, No. 9, 2861.
- Potin, P., De Jeager, R., 1991, Eur. Polym. J. 27, 341.
- Quassini, A., De Jeager, D., and Heubel, J., 1981, 1H - ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR Charakterisierung der Orodute der Alkoholyse Von Trichlorophosphazen N-Phosphoryldichlorid durch Trifluoroethanol, Z. Anorg. Allg. Chem. 531, 188-198.
- Riesel, V.L, Steinbach, J., und Hermann, E. 1993, Synthese Von N-Di(alk-, ar-) oxyphosphoryl-tri(alk-, ar-) oxyphosphazenen, $(RO)_2P(O)-N=P(OR)_3$, Durch P-N Bindungsknüpfung., Z. Anorg. Allg. Chem., 502, 21-28.
- Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W., Smith, B.C., 1962, The Phosphazenes (phosphonitric Compounds). Chem. Rew. 62, 242, 281.
- Skoog, D.A., 1980, Priciples of Instrumental Analysis. Holt-Sounders Tokyo.
- Sorokin, M. F., and Latov, V. K., 1965, Zh. Obshch. Khim. 35, 1471.
- Tolstoguzov, V. B., Pisarenko, V. V., and Kireev, V. V., 1965, Russ. J. Inorg. Chem. 10, 382.
- Volodin, A.A., Zelenetskii, S.N., Kireev, V.V., Koirshak, V.V., 1979, Dokl. Akad Nauk, S.S.S.R. Ser. Kim., 1984.
- Yıldız, M., 1991, Bazı Asiklik Aminofosfazen Türevlerinin Sentezi Yapılarının ve Bazlık Sabitlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, A. Ü: Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yokoyama, M., and Yamada, F., 1963, J.Chem. Soc. Jap., Ind. Chem. Sect, 66, 613.
- Zhivukhin, S. M., Tolstoguzov, V. B., and Lukashevski, Z., 1965, Russ. J. Inorg. Chem. 10, 901.