

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZEN'İN  
SİKLOALKOL SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU

119 529

Ali İhsan ÖZTÜRK

DOKTORA TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

119529

T.C. FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
DOKÜMAN YAYIN MERKEZİ

ELAZIĞ - 2002

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZEN'İN  
SİKLOALKOL SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Ali İhsan ÖZTÜRK**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir**

**(FÜNAF-proje No : 495)**

**ELAZIĞ - 2002**

T.C.  
FIRAT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZEN'İN  
SİKLOALKOL SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

Ali İhsan ÖZTÜRK

DOKTORA 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.

II  
ÖZET

DOKTORA TEZİ

N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZEN'İN SİKLOALKOL  
SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ali İhsan ÖZTÜRK

Fırat Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
2002, Sayfa: 69

Fosfazenler, özellikle lineer fosfazenler biyolojik aktif maddelerdir. Fosfazenlerin sentezi, karakterizasyonu ve kullanım alanına yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada, N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in alkolizi gerçekleştirilmiştir. Lineer fosfazen, hava ve neme karşı duyarlı olduğundan reaksiyonlar havasız ve nemsiz ortamda (argon atmosferinde) yapılmıştır.

Süstitüent olarak siklopentanol, sikloheksanol, 4-metilsikloheksanol, 3-metilsikloheksanol, 3-metilsiklopentanol ve siklopropanometanol kullanılmıştır. Fosfazen, fosfor pentaklorür ve amonyum sülfatın reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünler ince tabaka ile izlendikten sonra kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Bileşiklerin yapıları IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile belirlenmiştir.

Yapıları aydınlatılan bileşiklerin, N-di(siklopentoksi)fosforil-P-tri(siklopentoksi) monofosfazen, N-(kloro, sikloheksoksi)fosforil-P-tri(sikloheksoksi)monofosfazen, N-di(4-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(4-metilsikloheksoksi)monofosfazen, N-di(3-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(3-metilsikloheksoksi)monofosfazen, N-di(3-metilsiklopentoksi) fosforil-P-tri(3-metilsiklopentoksi)monofosfazen'dir. Siklopropanometanol ile olan reaksiyonundan fosfazen veya herhangi bir fosfor bileşiği elde edilememiştir.

**Anahtar Kelimeler :** Monofosfazenler, Sikloalkol Süstitüe Monofosfazenler, Alkoliz, N-Diklorofosforil-P-Trikloromonofosfazen Türevleri

### III

## ABSTRACT

PhD Thesis

# THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF CYCLOALCOHOL-SUBSTITUTED N-DICHLOROPHOSPHORYL-P-TRICHLOROMONOPHOSPHAZENE COMPOUNDS

Ali İhsan ÖZTÜRK

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences,

Department of Chemistry

2002, Page: 69

Phosphazenes, specially linear phosphazenes possess the biological activity. There are many studies about the synthesis, characterizations and applications of phosphazenes. In this study, the alcoholysis of N-dichlorophosphoryl-P-trichloromonophosphazene have been studied. Since linear phosphazenes are sensitive to air and moisture, experiments are carried out in Argon atmosphere.

Cyclopentanol, cyclohexanol, 4-methylcyclohexanol, 3-methylcyclohexanol, 3-methylcyclopentanol and cyclopropanemethanol were chosen as substituents. The starting material, N-dichlorophosphoryl-P-trichloromonophosphazene, was prepared from phosphorus pentachloride and ammonium sulphate. Their structures were defined by IR, elemental analysis,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ -NMR and mass spectroscopies.

The defined compounds are N-di(cyclopentoxi)phosphoryl-P-tri(cyclopentoxi)monophosphazene, N-(chloro, cyclohexoxy)phosphoryl-P-tri(cyclohexoxy)monophosphazene, N-di(4-methylcyclohexoxy)phosphoryl-P-tri(4-methylcyclohexoxy)monophosphazene, N-di(3-methylcyclohexoxy)phosphoryl-P-tri(3-methylcyclohexoxy)monophosphazene, N-di(3-methylcyclopentoxi)phosphoryl-P-tri(3-methylcyclopentoxi)monophosphazenes. Phosphazene or any phosphorus compound could not be isolated from the reaction of phosphazene with cyclopropanemethanol.

**Key Word :** Monophosphazenes, Cycloalcohol Substituted Monophosphazenes, Alcoholyses, N-Dichlorophosphoryl-P-Trichloromonophosphazene Derivatives.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı Doktora Tez konusu olarak öneren ve çalışmalarım esnasında her türlü desteğini gördüğüm Hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkür ederim.

Bilgi ve tavsiyelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a ve Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a ve çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Dr. Fatih ASLAN'a teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye ve bölümün diğer bütün değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Araştırmaların sırasında bana bilgi ve tecrübesiyle yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ökkeş YILMAZ'a ve tezin yazımı, laboratuvar ve kimyasal madde konusunda yardımcı olan Abdurrahman ÖKSÜZ'e teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bana her türlü desteği veren, çalışmalarım süresince göstermiş oldukları sabır ve bana verdikleri moral için ailemin tüm bireyelerine sonsuz teşekkür ederim.

Ali İhsan ÖZTÜRK

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET .....	II
SUMMARY .....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
TABLolar LİSTESİ.....	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. Fosfazenlerin Özellikleri .....	3
2.1.1. Fiziksel özellikleri.....	3
2.1.2. Kimyasal ve stereokimyasal özellikleri .....	5
2.1.3. Biyolojik özellikleri .....	9
2.2. Fosfazenlerin Reaksiyonları .....	11
2.2.1. Aminoliz reaksiyonları.....	11
2.2.2. Metatez reaksiyonları .....	12
2.2.3. Friedel - Crafts yerdeğiştirme reaksiyonları.....	13
2.2.4. Hidroliz reaksiyonları.....	14
2.2.5. Kompleksleşme reaksiyonları .....	15
2.2.6. Alkoliz reaksiyonları .....	16
2.2.6.1. Hekzafenoksisiklotrifosfazenlerin sentezi .....	17
2.2.6.2. Hekzakis(trifloroetoksi)siklotrifosfazenin sentezi .....	18
2.2.6.3. Tris(o-fenilendioksi)siklotrifosfazenin sentezi .....	18
2.3. Fosfazenlerin Karakterizasyonu.....	19
2.3.1. IR ile karakterizasyon.....	19
2.3.2. <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	20
2.3.2.1. Fosfor-31 kimyasal kaymaları .....	20
2.3.2.2. Fosfor-31 etkileşim sabitleri .....	21
2.3.2.3. Fosfor - 31 ile Fosfor - 31 etkileşmesi.....	22
2.3.3. Kütle spektrumu.....	23
2.3.4. X - ışınları ile kristal yapısı tayini .....	25
2.3.5. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in sentezi, sübstitüsyon reaksiyonları ve karakterizasyonu .....	28
2.3.5.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in sentezi.....	29
2.3.5.2. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin reaksiyonları .....	30

## VI

2.3.5.3. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in ve süstitüe bileşiklerinin yapılarının belirlenmesi .....	31
3. MATERYAL ve METOT .....	32
3.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler .....	32
3.2. Kullanılan Cihazlar .....	32
3.3. Reaksiyonların Gerçekleştirilmesi ve Sentezlenen Bileşikler .....	32
3.4. Deneysel Bölüm.....	34
3.4.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen (I) bileşiğinin sentezi .....	34
3.4.2. N-di(siklopentoksi)fosforil-P-tri(siklopentoksi)monofosfazenin (II) sentezi.....	35
3.4.3.N-(klorosikloheksoksi)fosforil-P-tri(sikloheksoksi)monofosfazenin (III) sentezi.....	35
3.4.4. N-di(4-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(4-metil-sikloheksoksi) monofosfazenin (IV) sentezi .....	35
3.4.5. N-di(3-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(3-metilsikloheksoksi) monofosfazenin (V) sentezi .....	36
3.4.6. N-di(3-metilsiklopentoksi)fosforil-P-tri(3-metilsiklopentoksi) monofosfazenin (VI) sentezi .....	36
3.4.7. N-di(siklopropanometoksi)fosforil-P-tri(siklopropanmetoksi) monofosfazenin (VII) sentezi .....	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	38
4.1. N-Diklorofosforil-P-Trikloromonofosfazen (I).....	38
4.2.N-Di(siklopentoksi) Fosforil-P-Tri(siklopentoksi) monofosfazen (II).....	39
4.3.N-(kloro,sikloheksoksi)fosforil-P-tri(sikloheksoksi)monofosfazen (III) .....	43
4.4. N-di(4-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(4-metilsikloheksoksi) monofosfazen(IV) .....	48
4.5. N-di(3-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(3-metilsikloheksoksi) monofosfazen (V) .....	52
4.6. N-di(3-metilsiklopentoksi)fosforil-P-tri(3-metilsiklopentoksi) monofosfazen (VI) .....	57
4.7. $\alpha$ -Siklopropanometanol İle Reaksiyonu (VII).....	60
5. SONUÇLAR .....	63
6. KAYNAKLAR.....	66

## TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Azot ve Fosforun Bazı Özellikleri.....	3
Tablo 2.2. Bazı Difosfazenlerin P-N=P Titreşim Bandları (cm <sup>-1</sup> ).....	19
Tablo 2.3. Bazı Bileşikler İçin Etkileşim Tipi ve Sabitleri.....	22
Tablo 2.4. Bazı Fosfazen ve Fosfazanların Yapısal değerleri .....	26
Tablo 4.1. II Bileşiğinin IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR, <sup>31</sup> P-NMR, Kütle ve Elementel Analiz Sonuçları.....	40
Tablo 4.2. III Bileşiğinin IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR, <sup>31</sup> P-NMR, Kütle ve Elementel Analiz Sonuçları.....	44
Tablo 4.3. IV Bileşiğinin IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR, <sup>31</sup> P-NMR ve Kütle Spektrum Sonuçları.....	48
Tablo 4.4. V Bileşiğinin IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR, <sup>31</sup> P-NMR ve Kütle Spektrumu Sonuçları .....	53
Tablo 4.5. VI Bileşiğinin IR, <sup>1</sup> H-NMR, <sup>13</sup> C-NMR, <sup>31</sup> P-NMR ve Kütle Spektrumu Sonuçları .....	57
Tablo 5.1. Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri ve Molekül Ağırlıkları .....	63
Tablo 5.2. Bileşiklerin $\gamma_p = N \text{ cm}^{-1}$ ve $\gamma_p = O \text{ cm}^{-1}$ Titreşimleri .....	64
Tablo 5.3. Bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR Sonuçları .....	64

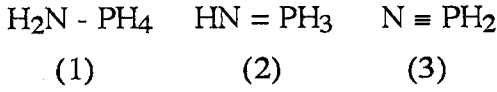
## ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Trimer ve tetromerlerin regio ve stereoizomerleri .....	6
Şekil 2.2.	Fosfor-31 kimyasal kaymaları .....	20
Şekil 2.3.	Adenozin trifosfat'ın <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	23
Şekil 4.1.	I bileşiğinin IR spektrumu .....	38
Şekil 4.2.	I bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	39
Şekil 4.3.	II bileşiğinin IR spektrumu .....	41
Şekil 4.4.	II bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.5.	II bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.6.	II bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu .....	43
Şekil 4.7.	II bileşiğinin kütle spektrumu .....	43
Şekil 4.8.	III bileşiğinin IR spektrumu .....	45
Şekil 4.9.	III bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.10.	III bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	46
Şekil 4.11.	III bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.12.	III bileşiğinin kütle spektrumu .....	47
Şekil 4.13.	IV bileşiğinin IR spektrumu.....	50
Şekil 4.14.	IV bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	50
Şekil 4.15.	IV bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	51
Şekil 4.16.	IV bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.17.	IV bileşiğinin kütle spektrumu .....	52
Şekil 4.18.	V bileşiğinin IR spektrumu.....	54
Şekil 4.19.	V bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	55
Şekil 4.20.	V bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	55
Şekil 4.21.	V bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.22.	V bileşiğinin kütle spektrumu .....	56
Şekil 4.23.	VI bileşiğinin IR spektrumu.....	58
Şekil 4.24.	VI bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	59
Şekil 4.25.	VI bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	59
Şekil 4.26.	VI bileşiğinin <sup>31</sup> P-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.27.	VI bileşiğinin kütle spektrumu .....	60
Şekil 4.28.	VII bileşiğinin IR spektrumu.....	61
Şekil 4.29.	VII bileşiğinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	62
Şekil 4.30.	VII bileşiğinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	62

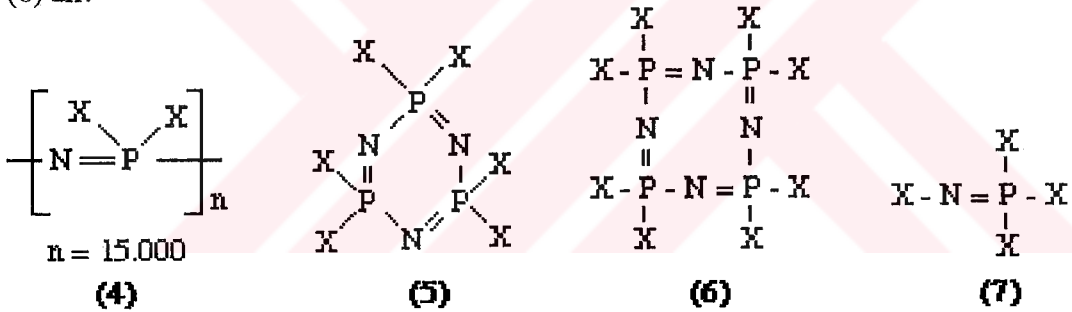
## 1. GİRİŞ

Fosforun azot ile oluşturduğu bileşiklerden fosfor ile azot arasında çift bağ bulunan bileşikler fosfazenler olarak adlandırılırlar. VA grubu elementleri olan fosfor ve azot üç farklı bileşik oluşturmaktadır (Allcock, 1972). Bunlar, fosfazan (1), fosfazen (2) ve fosfazin (3)'dir.



Fosfor - azot bileşikleri içerisinde en fazla çalışma yapılan grup fosfazen bileşikleridir. Fosfazenler de yapısı bakımından üç gruba ayrılmaktadır (Allcock, 1972). Bunlar, poli (4), siklo (5,6) ve mono veya düz zincirli (lineer) (7) fosfazenlerdir.

Halkalı ve polifosfazen bileşikleri hava ve neme karşı daha dayanıklı olması nedeniyle üzerinde en çok çalışmanın olduğu ve en çok bilgiye sahip olunan bileşik gruplarıdır. Hemen hemen bütün türevleri atmosferik nem ve oksijenden etkilenmemektedir. Halkalı fosfazen bileşiklerinin en önemlileri trimer (5) ve tetramer (6)'dir.



X : Halojen veya organik gruplar (Nükleofiller)

Çoğu halkalı trimer ve tetramerik fosfazenler organik çözücüde çözünen beyaz kristal katılardır. Büyük molekülü polifosfazenler elastomerik ve termoplastik özelliğe sahiptirler.

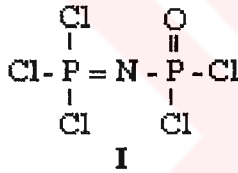
Monofosfazenler veya fosfiniminler (7) şeklinde adlandırılan fosfazen bileşikleri halkalı ve polifosfazenlere bağ yapıları bakımından benzer özelliktedir (Allcock, 1972). Ancak atmosferik nem ve havadan etkilendikleri için bozulduklarından dolayı sentezlenmeleri, saflaştırılmaları ve üzerinde çalışma yapılması genel olarak zordur. Bu nedenle üzerinde en az çalışmanın olduğu fosfazen grubudur.

Fosfazen kimyası 1800'li yılların başında Liebig, Wöhler ve Rose tarafından amonyakla fosforpentaklorürün reaksiyonu ile klorofosfazenlerin  $(\text{NPCl}_2)_n$  sentezlenmesiyle başlayıp bugüne kadar artan çalışmalarla devam etmektedir. Bu uzun zaman içerisinde yapılan çalışmalar konusuna göre incelendiğinde fosfazen kimyasının tarihi gelişimi üç döneme ayrılır. Bu dönemlerden ilki 1800-1940 yılları arasındır.

Halofosfazen bileşiklerinin sentezlenmesi, yapısının aydınlatılması ve hidroliz reaksiyonları bu tarihler arasında gerçekleştirilmiştir. 1950-1970 yılları arasını kapsayan ikinci dönemde, halkalı fosfazen bileşiklerinin organik kimyası ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu basit alkoksitler, aril oksitler ve primer veya sekonder aminlerle,  $(\text{NPCl}_2)_3$  ve  $(\text{NPCl}_2)_4$  gibi halkalı fosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları etrafında yoğunlaşmıştır. 1970'ten bugüne kadar olan üçüncü dönemde sentezlenen organofosfazen bileşiklerinin yapılarının çeşitli spektroskopik yöntemlerle detaylı olarak karakterize edilmesi, polifosfazen kimyasının gelişimi, organometalik kimyası ve kullanım alanlarının araştırılmasını kapsamaktadır (Allcock, 1987).

Fosfazenler anorganik ve organik kimya arasında yer alan bir bileşik grubudur. Organofosfazen bileşiklerinin sentezinde süstitüent olarak çeşitli organik gruplar kullanılabilir. Bu organik gruplar alkoller, fenoller, tiyoller, aminler, alkil ve arillerdir.

Tez çalışmasında kullanılan monofosfazen bileşiği olan N-diklorofosforil-P-trikloromono fosfazen (I) ilk olarak Emsley tarafından amonyum sülfatla, fosforpentaklorürün reaksiyonundan sentezlenmiştir (Emsley, 1971).



Bu bileşiğin buharı güçlü bir ev sineği öldürücüsüdür. Fakat çok kısa sürede havada hidroliz olduğu için etkisini gösterememektedir (Emsley, 1976). I'in alkol süstitüe ürünleri biyolojik aktif maddelerdir (Öztürk ve ark., 2000). Ayrıca I'in alkil süstitüe türevleri poli(organofosfazen) bileşiklerinin monomerleridir. Poli(organofosfazen) bileşikleri de biyomedikal maddeler, kemoterapik bileşikler için tutucu olarak, enzimler veya geçiş metal katalizörleri, elektronik iletken olarak kullanım alanları bulunmaktadır (Allcock, 1987). Fosfazen polimerlerin elastomerik özellikleri dolayısı ile lif ve iplik haline getirilebilirler (Walker, 1972). Bazı aminofosfazenlerin ise antikarsinojenik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Huizen, 1984).

I bileşiğinin alkollerle, fenollerle ve aminlerle reaksiyonları incelenmiştir. Yapılan literatür incelemesinde, bileşiğin siklo alkollerle reaksiyonlarını veren çalışmalara rastlanmamıştır. Bu çalışmada I ile sikloalkollerin reaksiyonundan alifatik süstitüe monofosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Sikloalkol olarak, siklopentanol, sikloheksanol, 4-metil sikloheksanol, 3-metil sikloheksanol, 3-metil siklopentanol, siklopropanmetanol seçilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR, ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ )-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Fosfazenlerin Özellikleri

#### 2.1.1. Fiziksel özellikleri

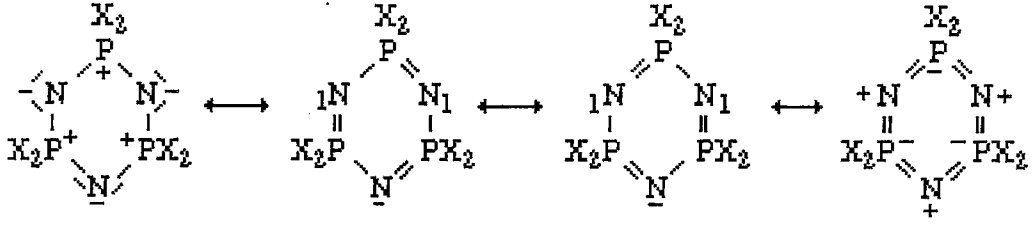
Fosfazen bileşiklerinin özelliklerini etkileyen önemli faktörlerden birisi fosfor ve azot atomlarının özellikleridir. Bunlar Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Azot ve Fosforun Bazı Özellikleri

Özellikler	Azot	Fosfor
Simgesi	N	P
Atom Numarası	7	15
Atom Ağırlığı	14.01	30.97
Elektron Dizilişi	(He) 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	(Ne) 3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>
Erime Noktası (°C)	-210	44.2
Kaynama Noktası (°C)	-196	280
Yükseltgenme Basamağı	+3,-3,+5,+4,+2	+3,-3,+5,+4
Kovalent Yarıçap (Å°)	0.75	1.06
Atom Yarıçapı (Å°)	0.92	1.28
Birinci İyonlaşma Enerjisi (Kcal/mol)	336	254
İkinci İyonlaşma Enerjisi (Kcal/mol)	684	455
Elektronegatifliği	3.0	2.1
Elektrik İletkenliği ( $\mu$ ohm) <sup>-1</sup>	-	10 <sup>-17</sup>

Her ikisi de VA grubu elementi olan P ve N'un elektronegatiflikleri karşılaştırıldığında N, fosfora göre daha elektronegatifdir. Bu özellik de bileşiklerin elektronik yapıları ve fosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonlarının karakterini belirlemede dikkate alınır.

Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının detaylı olarak incelenmesi hala güncelliğini koruyan aktif bir araştırma konusudur. Tartışmaya sözkonusu olan konuların genel bir değerlendirmesini yapabilmek için açıklayıcı ve basit bir başlangıç noktası esas alınmalıdır. Bu da valans elektronlarıyla rezonans yapılarının yazılmasıdır. Özellikleri karşılaştırıldığında çoklu P-N bağlarının derecesini ortaya çıkarır.



$\pi$  (pi) bağları azot atomlarına doğru kuvvetlice polarize olurlar. Sonuçta fosfor atomlarındaki  $\pi$ -elektron yoğunluğu yok olur veya azalır. Rezonans yapıları yukarıda görüldüğü gibidir. Azotlar  $\pi$ -elektronlarından birer tanesini fosforlara verirler. Burada fosfor alıcı, azot ise verici gibidir. Bu model fosfazen türevlerinin genel yapılarının basitleştirilmesine yardımcı olur. Trimerlerin her süstitüsüyonu  $N_3P_3X_6$ , genel olarak fosfor atomlarında yaklaşık düzgün dört yüzlü olacak şekilde fakat düzlemsel yapıda gerçekleşir. Fosfazenlerin yapısında fosfor-azot çift bağlarının hepsi eşit (158 ppm) ve tek bağdan (177 pm) yaklaşık 20 pm daha kısadır. Genelde halkadaki bağların uzunluğu, süstitüentin elektronegatifliğinin artışına bağlı olarak kısalır. Karışık süstitüentli fosfazen türevlerinde bağ uzunluğu değişimleri ve düzlemsellikten sapma gözlenir. Y'nin elektron verme özelliğinin ( $\sigma$  veya  $\pi$  elektronu) X'den daha büyük olduğu 2,2- $N_3P_3X_4Y_2$  bileşiğinde  $PY_2$  merkezine komşu olan P - N bağı daha uzun,  $Y_2PNPX_2$  grubunda bulunan diğer bağlar  $N_3P_3X_6$ 'de bulunanlarla esas itibariyle eşdeğer olacaktır. Bu etkinin büyüklüğü X = F ve Y =  $C_6H_5$ 'nin bulunduğu bir örnekle açıklanabilir. Bu durumda sırasıyla P-N bağ uzunlukları 161.7, 153.9 ve 155.5 ppm'dir.

Bu olay basitçe şu şekilde açıklanabilir;  $\equiv PY_2$  merkezi azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti yoğunluğu açısından,  $\equiv PX_2$  merkezinden daha az etkindir. Böylece  $Y_2PNPX_2$  grubunda gözlenen bağ uzunluğu değişimleri ortaya çıkar. Hem düzlemsel ( $N_4P_4F_8$ ) hem de düzlemsel olmayan ( $N_4P_4Cl_8$ ) gibi süstitüe tetramerik halkaların yapıları daha karmaşıktır.

Elektronik yapı ile ilgili diğer önemli bir durum da süstitüsyon reaksiyonlarında gözlenen ve fosfor atomuna halka dışı süstitüsyonda  $\pi$  elektronu vericilerinin bulunmasıdır. Aminosiklofosfazenlerdeki halka dışı azot atomlarının halkadaki fosfor atomlarına  $\pi$  elektronu verme özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. İki yapısal kriter ekzosiklik  $\pi$  elektronu verilmesi üzerine kurulmaktadır. Azot atomlarının geometrik yapısı düzlemsel üçgendir ve halka dışı fosfor-azot bağ uzunlukları (yaklaşık olarak 161 pm) tek bağ uzunluklarından daha kısadır.

Fosfazen ve halka dışı halkalar arasında azot atomlarının kullanıldığı türevlerin bulunması, halka içi konjugasyon ihtimalini desteklemektedir. Fosfazen, halka dışı azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti açısından trimetilsilil grubunun olduğundan daha etkindir. Eğer pirazol veya imidazol türevleri gibi delokalize sistemlerin olduğu halka dışı azot atomu olduğu zaman fosfazene ortaklanmamış elektron delokalizasyonu

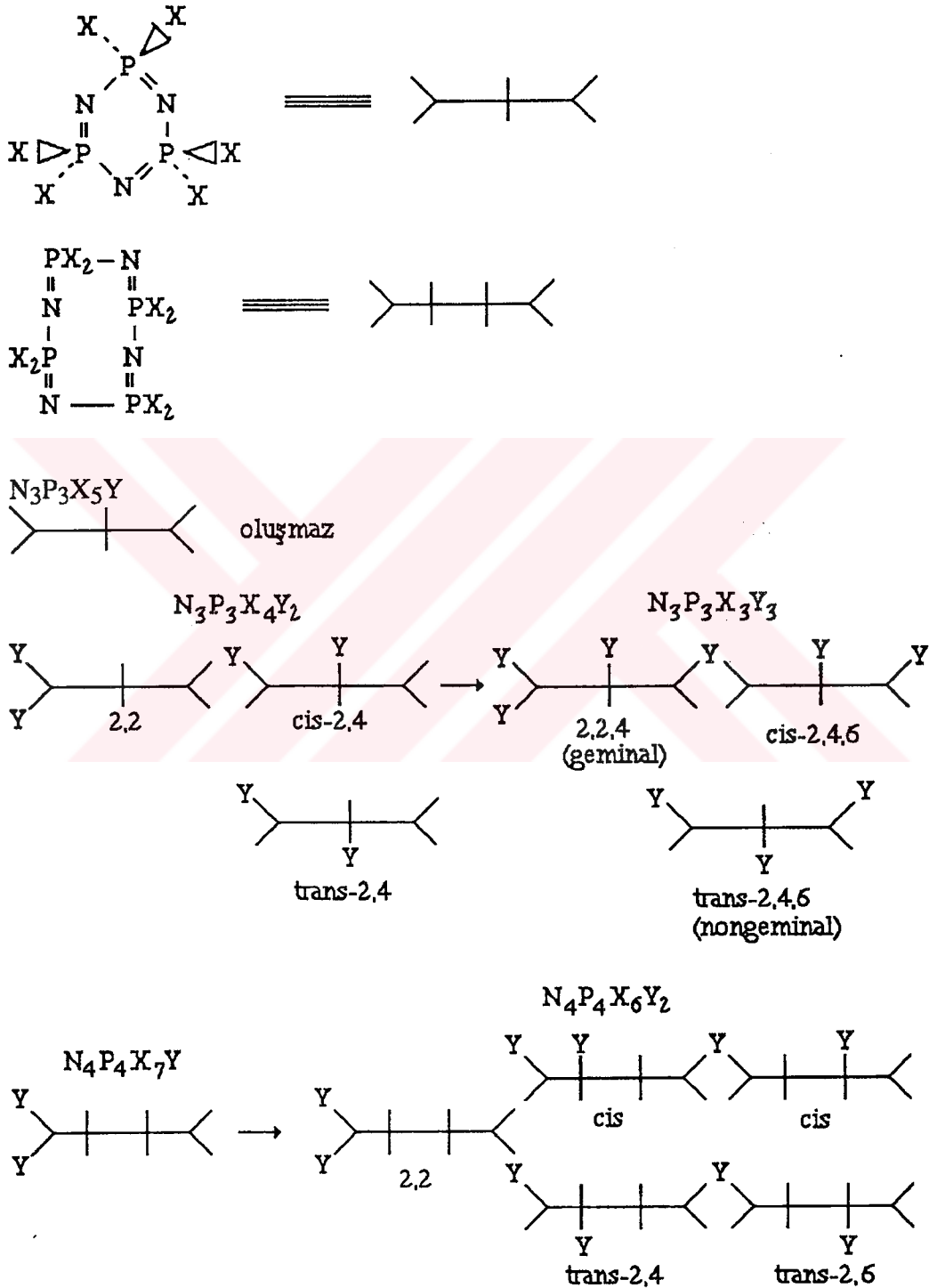
gerçekleşmez. Üç üyeli halka olması dolayısı ile halka dışı lokalizenin olduğu aziridin türevlerinde azot atomu düzlem üçgenden ziyade piramidal yapıda olduğu kabul edilir.

Konjugasyonun doğrultusundan dolayı ortaklanmamış elektron çifti P'dan uzaklaşır. Bu durumlarda halka dışı P-N bağ uzunluğu sınırlamanın olmadığı durumlardakinden önemli ölçüde daha uzundur. Bu gözlemler, düzlem üçgen yapılı aminlerde ortaklanmamış elektron delokalizasyonu için ilave delillerdir. Halka dışı ortaklanmamış elektron delokalizasyonu karbanionik fosfazenler için önemli olduğu ortaya konmuştur. İki koordineli halka dışı oksijen atomlu türevlerinde, oksijenin elektronegatifliğinin büyük olması dolayısı ile halka dışı elektron delokalizasyonu engellenmektedir. (Viniloksi)siklofosfazenlerdeki vinil grubunun oksijen üzerindeki elektron yoğunluğunu alma kabiliyeti fosfazen halkasındaki diğer süstitüentlere önemli ölçüde bağlıdır. Halka dışındaki aril gruplarındaki  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu konusu tam olarak açık değildir. NMR çalışmaları fosfor-aril monomerik etkileşiminin önemli olduğunu göstermiştir. Halka dışı vinil gruplarının fosfazen halkasında  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonuna herhangi bir önemli etkisi tespit edilememiştir.

### 2.1.2. Kimyasal ve stereokimyasal özellikleri

Organik kimyanın en önemli olaylarından birisi, organik moleküllerin reaksiyon oluşma yoluna bağlı olarak, bölgesel ve stereokimyasal bakımdan farklı yapıların meydana gelmesidir. Benzer özellikler inorganik maddeler için de geçerlidir. İnorganik kimya tanımı içinde yer alan halosiklofosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonlarındaki bu çeşitlilik Şekil 2.1.'de verilmiştir.  $N_3P_3X_6$  yapısında altı pozisyon birbirine eşdeğer iken monosüstitüe türevlerinde,  $N_3P_3X_5Y$ , geriye kalan beş pozisyon eşdeğer değildir. Fakat bölgesel (regio) izomer oluşmaz. Disüstitüe türevi olması durumunda  $N_3P_3X_4Y_2$ , bölgesel izomerler meydana gelir. Bunlar geminal ve nongeminal olmak üzere iki çeşittir. Süstitüentlerin aynı fosfor atomuna bağlanması durumunda geminal, farklı fosforlara bağlanması durumunda ise nongeminal izomer meydana gelir. Nongeminal maddelerde ayrıca *cis*- ve *trans*- olmak üzere iki tane stereoizomer türü gözlenir. *trans*-2,4- $N_3P_3X_4Y_2$  ve 2,2,4- $N_3P_3X_3Y_3$  bileşiklerinin yapıları incelendiğinde, ayna görüntüsünü veren uygun simetri elemanlarının olmadığı görülecektir. Ancak optik izomerlik olma ihtimali de mevcuttur. Diastomerik siklotrifosfazenlerin mevcudiyeti ile ilgili bir çalışma mevcuttur. Bu türevler ise trimerin yer değiştirme reaksiyonu ile elde edilmemiştir. Kiral yapılarla ilgili son gelişmeler NMR çalışmaları ile yapılmıştır. Daha sonra HPLC ile yapılan çalışmalar, bazı sistemlerin yeniden incelenerek daha iyi bir çözüme kavuşturulabileceğini ortaya koymuştur. Disüstitüe türevler için tanımlanan regio-, stereo- ve optik izomerlikler, tri- ve tetra-süstitüe sistemler için de ( $N_3P_3X_3Y_3$  ve  $N_3P_3X_2Y_4$ ) geçerlidir. Halotetrasiklofosfazen'e doğru gidildikçe, trimerlerden daha karmaşık bir

yapısal çeşitlilik gözlenir. Örneğin tetramer yapıda iki adet nongeminal tür görülür. Sübstitüentlerin 2,4 ve 2,6 pozisyonlarında olması durumunda nongeminal bölgesel izomerlikleri gözlenmektedir. Halka büyüklüğünün artması ile karmaşıklık da artar. Tetramerden daha büyük sistemler için çok az bilgi mevcuttur.



Şekil 2.1. Trimer ve tetramerlerin regio ve stereoizomerleri

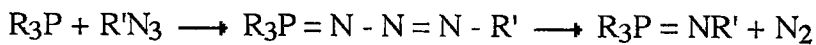
Bazı özel sistemlerin incelenmesinden önce, halkalı fosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonlarında gözlenmesi muhtemelen genel beklentilerin incelenmesi gerekir. İzomerik (bölgesel ve stero-) kontrol çalışmalarında, en önemli husus, süstitüsyon derecesi son derecede iyi kontrol edilmelidir. Elde edilen reaksiyon ürününde, süstitüsyon dereceleri arzu edilen üründen daha düşük ve daha yüksek düzeyde olan maddelerin miktarları az olursa, kromatografik ayırma oldukça kolay sağlanır. İzomerlerin ayrılmaları daha zordur. Yer değiştirme hızı, halojen atomlarının herbirinin ard arda yer değiştirilmesiyle gittikçe azalır (bazı geminal reaksiyonlardaki hariç). Tetramerik fosfazenlerin yer değiştirme hızları trimerden daha büyüktür. Böylece, tetramerler için stereo ve regio seçiciliğın küçük derecelerde olması beklenebilir. Belirli büyüklükteki bir halka için, yer değiştirme hızı fosfor-halojen bağının kopmasına uygun olarak şu şekilde sıralanır:



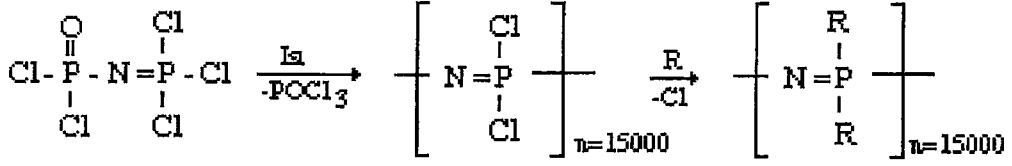
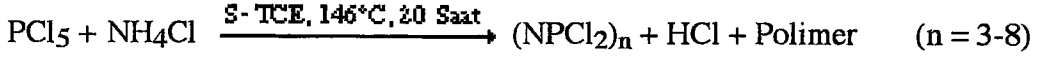
Doğrudan etkisi olan faktörlerden birisi de sterik etkidir. Sterik etkiden dolayı nongeminal, geminala, tetramerik yapıda 2,6 süstitüsyonu 2,4'e tercih edilir. *Trans* izomerler ise *cis* izomere tercih edilir. Elektronik etkiler oldukça komplekstir. Fosfora elektron salıcı bir süstitüent bağlandığı zaman fosfor üzerindeki pozitiflik azaldığından nongeminal süstitüsyon tercih edilir.

Fosfazenler, açık zincirli (lineer), halkalı (siklo) ve polimerik olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Düz zincirli fosfazenler (R)HN=PX<sub>3</sub> veya X<sub>2</sub>P(Y)-N=PX<sub>3</sub>, formülleri ile gösterilir. Halkalı fosfazenler (NPX<sub>2</sub>)<sub>n</sub> genel formülü ile gösterilir. Yapısında iki veya daha çok fosfor veya azot atomu içerirler. Trimer (n=3), tetramer (n=4) ve pentamer (n=5) yapıları üzerinde daha çok çalışılmıştır. Trimer (NPCI<sub>2</sub>)<sub>3</sub> yapısının düzlemsel olduğu ve fosfor azot arası bağ uzunluğunun 1.581 Å° olduğu bulunmuştur. Tetramerik seride fosfor azot arası (P-N) bağ uzunluğunun trimerik seridekilere göre daha kısadır. Flor serisinde (n=3,4) düzlemsel yapının dışında sandalye yapıları da bulunmuştur (Allcock, 1985).

Halkalı fosfazenler elektron delokalizasyonu olduğundan dolayı kararlı yapıya sahiptirler (Dewar et al., 1960; Allen, 1991). Düz zincirli fosfazenlerin sentezinde, trialkilfosfin bileşikleri ile azotür (R'N<sub>3</sub>) bileşiklerinin reaksiyonu örnek verilebilir (Singer, 1987).



Halkalı fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum tuzlarının kaynama noktası yüksek çözücüler (S-TCE) içinde kaynatılmasından elde edilir (Shaw et al., 1962; Walker, 1972).



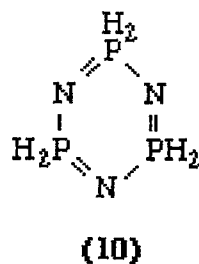
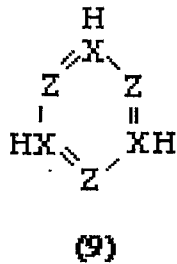
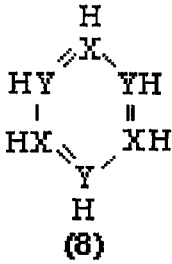
Bu yöntemle yüksek verimle polimer elde etmek mümkündür. Viskozite kontrol edilerek polimerin mol kütlesi istenilen şekilde ayarlanabilir. Yerdeğiştiren gruplar R : Prokain, dopamin, sülfodazin gibi biyolojik aktif gruplar, MeNH, glikoz, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O gibi suda çözünebilir gruplar; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gibi suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı, film haline getirilebilen gruplar olabilir (Potin ve De Jaeger, 1991).

Polifosfazenler, (NPR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> genel formülü ile gösterilen yapısında fosfor-azot bulunan ve yan gruplar olarak, organik, organometalik veya inorganiklerin bulunduğu bileşiklerdir (Reed, 1996; Krause, 1996; Allcock, 1999; Palacios, 1999; Allcock, 2000; Chen-Yang, 2000; Yashima, 2000).

Katı polimerlerin elektrik iletkenliği üzerinde son yirmi yıldır onların yüksek enerjili batarya olarak uygulanmaları yoğun olarak çalışılmaktadır (Chen-Yang, 1997; Tian, 1998). Polifosfazenler inorganik polimerlerin en önemli bir sınıfıdır (Carriedo, 1998).

(N=PR<sub>2</sub>)<sub>n</sub> yapısındaki organik-inorganik polifosfazenlerdeki yan grup olan R'ler halojen, organik ya da organometalik birimler olabilirler. Elektrik akımını ileten katı polimerler, kompleksler arasında ilk kullanılan polifosfazen kompleksi poli(etilenoksit)'tir (FEO) (Allcock, 2001).

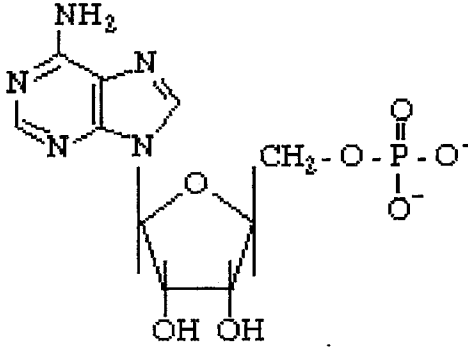
Bazı inorganik sistemlerin benzenle izoelektronik olduğu yapılar da bilinmektedir. Bunlardan bazıları X<sub>3</sub>Y<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (X = B, Al, Ga; Y = N, P, As), X<sub>3</sub>Z<sub>3</sub>H<sub>3</sub> (Z = O, S, Se) ve halkalı fosfazenlerdir.



8 yapısında B, Y'de N olursa oluşan bileşik barozin olarak adlandırılır ve çok sayıda türevleri elde edilmiştir. 9 yapısında X, B, Z'de O olursa bileşik boraksin olarak adlandırılırken, 10 yapısı fosfazendir (Jemmis, 1998; Jaegar, 1999; Nelson, 1998; Allcock, 1999).







(14)

Adenozin monofosfat (AMP)

Fosfazener de biyolojik aktif maddelerdir. Alkoksifosfazenerin antibakteriyel ve antifungal etkileri incelendiği bir çalışmada, bileşikler 8 bakteri ve 2 maya türü üzerinde 100, 300, 600, 1000 ve 1500  $\mu\text{g}$ 'lık konsantrasyonlar halinde disklerle emdirilerek, disk - diffüzyon metoduna göre 30°C'de 18-20 saat süreyle inkube edildikten sonra oluşan inhibisyon zonları mm olarak ölçülmüştür.

Sonuçta klorlu fosfazen bileşiği,  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , bütün konsantrasyonlarda bakteri ve maya hücreleri üzerinde etkili olduğu halde, izopropiloksietoksi fosfazen,  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2)_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2)_2$ , 1000-1500  $\mu\text{g}$ 'lık konsantrasyonlarda bakteri ve maya hücreleri üzerinde etkili olduğu fakat maya hücreleri üzerinde etkili olmadığı, tetrahidrofurfuriloksi fosfazenin 1500  $\mu\text{g}$ 'lık konsantrasyonlarda maya ve bakteri hücreleri üzerinde etkili olduğu belirlenmiştir.

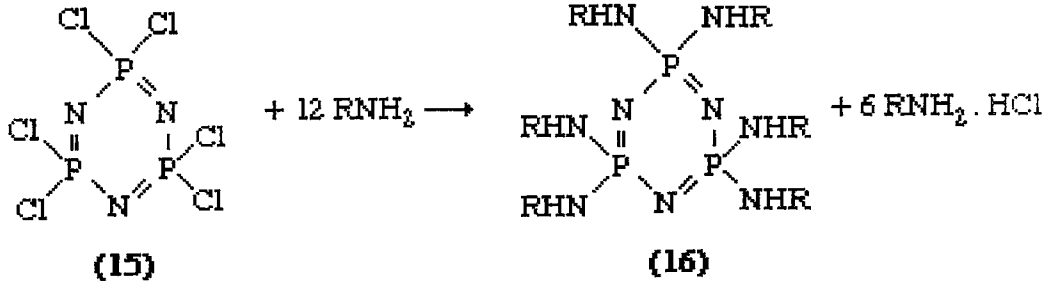
Benzil alkolün süstitüsü ile sentezlenen penta süstitüe benziloksifosfazen bileşiği bütün konsantrasyonlarda bakteri ve maya hücreleri üzerinde etkili olduğu bulunmuştur. Klorlu fosfazen bileşiği ile benziloksifosfazenin konsantrasyonu arttıkça etkisinin arttığı, 1000 ve 1500  $\mu\text{g}$ 'larda maksimum etkiye ulaştığı belirlenmiştir ( $P < 0.001$ ) (Öztürk ve ark., 1998; Öztürk ve ark., 2000; Konar ve ark., 2000).

Yapılan bir diğer çalışmada, tetraaziridinil-PNP-lariat eter'in antitümör aktiviteleri ve AIDS'le bağlantılı limphoma'nın in vitro ortamda araştırması gerçekleştirilmiş ve dikkate değer ölçüde sitostatik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur (Brandt ve ark., 2001).

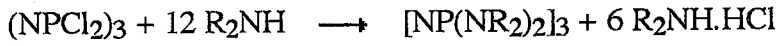
## 2.2. Fosfazenerin Reaksiyonları

### 2.2.1. Aminoliz reaksiyonları

Halofosfazenerle primer veya sekonder aminler reaksiyon verir ve amino süstitüe fosfazen bileşikleri elde edilir. Amonyak veya primer aminler aşağıdaki şekilde heksaklorosiklofosfazenle reaksiyon verir.



R; alkil veya aril grubu olabilir. Hidrohalojenürleri tutması için aminin aşırısı kullanılır. Dimetilamin veya piperidin gibi sekonder aminler de bu amaçla kullanılabilir.



Böyle reaksiyonlarda ortamdaki amin tuzunu çözmeyen uygun bir çözücünün seçilmesi gerekir.

Aminoliz reaksiyonları ne klorofosfazenlerle ne de halkalı trimerle sınırlıdır. Halkalı tetramer, lineer ve polimerik fosfazenlerin floro ve bromo bileşikleri de benzer reaksiyonları verir. Aminofosfazen polimerleri, ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde ara ürün olarak araştırılmasının yanında farmakolojik ve biyomedikal özelliklere de sahiptirler.

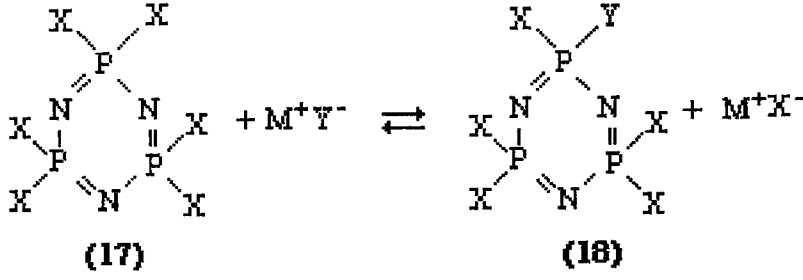
Bazı trikloromonofosfazenler aminlerle hızlı reaksiyon verirler. N-arilketon-P-trikloromonofosfazen, kaynayan benzende anilinle hızlı reaksiyon vererek fenilamino sübtitüe fosfazen bileşimini oluşturur.



Bu reaksiyon için anilin ve *p*-toluidin gibi aminler kullanılmıştır. Ar grubu fenil, *p*-bromofenil, *m*- veya *p*-nitrofenil olabilir.

### 2.2.2. Metatez reaksiyonları

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

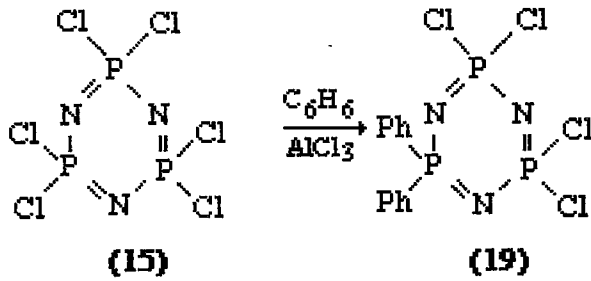


Burada X, organik veya inorganik bir birim olabilir. Metatez reaksiyonlarında denge sözkonusu olduğu için pratikte çözücü ve katyon seçimi ( $\text{M}^+$ ) sınırlıdır. Ancak ürünün verimini artırmak için oluşan  $\text{M}^+ \text{X}^-$ 'in çözünmemesi gerekir.

Metatez reaksiyonları nükleofilik substitüsyon reaksiyonları ile büyük benzerlikler gösterir. Bununla beraber birçok metatez yer değiştirmesinde, bir halojen atomu diğer bir halojen atomu veya pseudohalojen birimi ile yer değiştirir.

### 2.2.3. Friedel - Crafts yerdeğiştirme reaksiyonları

**Fenilleme Reaksiyonları :** Benzen ile heksaklorosiklotrifosfazen (15) arasındaki reaksiyon sonucu 2,2-difenil-4,4,6,6-tetra klorosiklotrifosfazen (19)'in olduğu ilk olarak 1942 yılında Bode ve Bach tarafından açıklanmıştır. Reaksiyonda  $\text{AlCl}_3$  katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen ürün (19) geminal yapıdadır. Bu bileşiğin hidrolizi ile difenil fosfinik asit ( $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ ) elde edilmiştir.

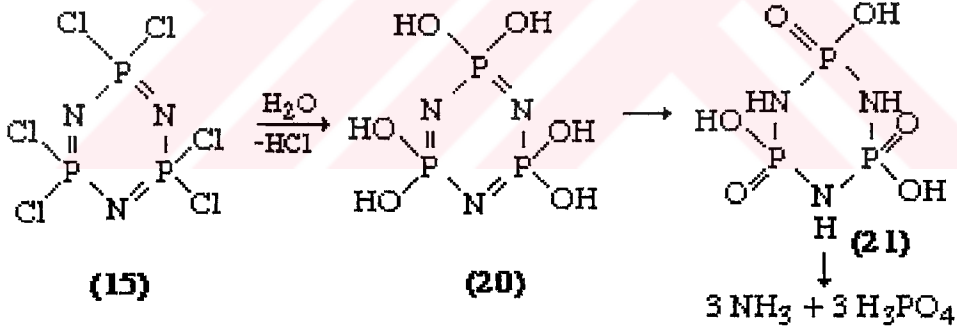


Shaw ve arkadaşları ikiden fazla fenil grubunun halkaya bağlanmasının çok zor gerçekleştiğini göstermişlerdir. Örneğin (15) ve  $\text{AlCl}_3$ , 1 : 2 oranında benzenle birkaç gün kaynatılırsa % 25-40 verimle difenil türevi (19) meydana gelmektedir.  $\text{AlCl}_3$ 'ün miktarının artırılması ürünün (19) verimini artırmamaktadır. Ancak toz halinde alüminyum veya trietilamin ilavesi arilleme hızını artırmaktadır.

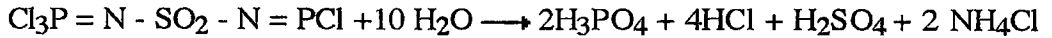
#### 2.2.4. Hidroliz reaksiyonları

Siklo ve poliklorofosfazen bileşikleri hidrolize karşı lineer klorofosfazen bileşiklerine göre daha karardır. Halofosfazen bileşikleri suyla veya sulu bazla hidroliz olur. Fakat fosfor halojenür analoglarından daha yavaş olur. Diğer taraftan  $[N=PR_2]_n$ ,  $[N=P(OR)_2]_n$  veya  $[N=P(NHR)_2]_n$  gibi organofosfazenler hidrolize karşı çok daha karardır. Bir fosfazendeki hidrolitik karardlık fosfazene bağı yan grupların su ortamındaki karardlığına da bağıdır. Siklo veya polifosfazenler hidroliz oldukları zaman ara ürün olarak genellikle fosfazan bileşikleri oluşur ve yapının bozulmasına kadar devam eder.

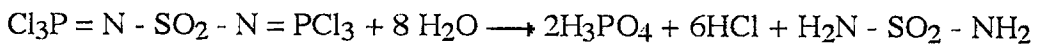
Kristal, beyaz bir katı olan klorosiklotrifosfazenler suya ve atmosferik neme karşı oldukça kararlı olmasına rağmen, sulu çözeltide oldukça hızlı hidroliz olur.  $(NPCl_2)_3$  ve  $(NPCl_2)_4$  bileşiklerinin hidrolizi ilk olarak Stokes tarafından 1890'lı yıllarda çalışılmış ve daha sonra da ilave çalışmalar yapılmıştır. Hidroliz asidik, bazik ve nötral sulu çözeltide olur. Bunlardan en hızlı olanı bazik ortamda gerçekleşir. İlk basamakta fosfor-klor bağlarının hidrolizi sonucu hidroksiklorofosfazen oluşur (20) ve daha sonra proton ayrılmasıyla hidroksioksofosfazan (21) oluşur. Sonuçta fosfazanın hidroliziyle de fosforik asit ve amonyak meydana gelir.



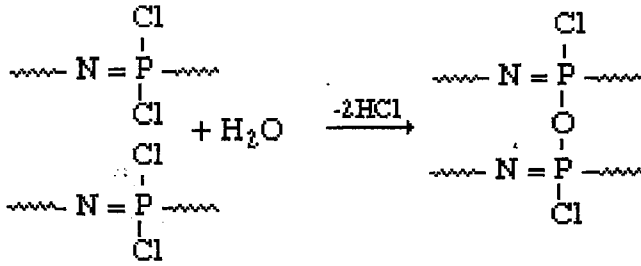
Bir monofosfazen olan  $Cl_3P=N-SO_2-N=PCl_3$  az miktarda suyla fosforik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit ve amonyum klorür oluşturmak üzere patlamalı bir reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Çok miktarda suyla aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi reaksiyonda oluşan ürünler farklıdır. Bu tip bileşiklerde fosfor-azot bağı kükürt-azot bağından hidrolitik olarak daha az karardır.



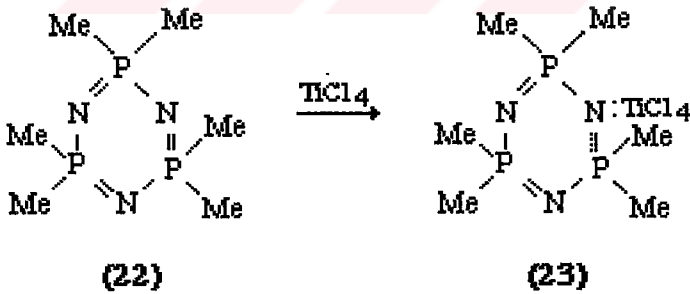
Atmosferik nemle etkileştiğinde çok yavaş hidroliz olan poli(diklorofosfazen)  $(\text{NPCl}_2)_n$ , bir kauçuk gibi yumuşaktır. Son ürünler fosfatlar, amonyak ve hidroklorik asittir. Hidroliz işlemi maddenin elastikiyetinin yavaş yavaş azalması ile anlaşılır ve başlangıç reaksiyonunun hidrolitik çapraz bağlanma olduğu kabul edilir. Son basamakta fosfor-klor bağlarının hidrolizi ve zincirin kırılması gerçekleşir. Sıcaklık artışı toplam hidrolizi etkilemektedir.



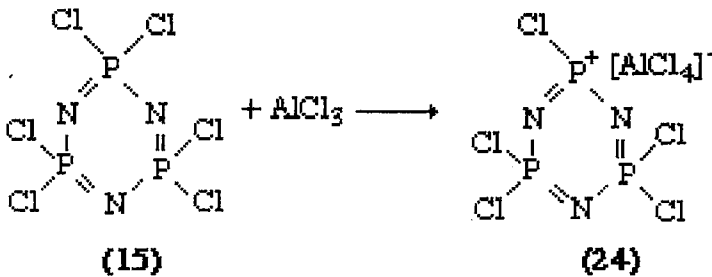
### 2.2.5. Kompleksleşme reaksiyonları

Fosfazenler, moleküler maddelerle ve tuzlarla çok yaygın kompleksleşme reaksiyonları verirler (Allcock, 1986; Ellerman, 1993). Bu davranış fosfazenlerin sahip olduğu beş özelliğin bir sonucudur. Bu özellikler şunlardır :

1. Yapıda bulunan azottaki ortaklaşmamış elektron çifti uygun bir molekül (Lewis asidi) tarafından alınırsa bir kompleks meydana gelir.

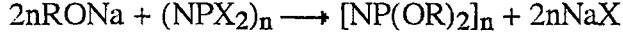


2. Bir halojenin halofosfazenden bir Lewis asidi yardımı ile alınması sonucu bir anyon - kation kompleksi meydana gelir.





Pratikte R-OH veya R-SH nükleofili kararlı olduğu için fenol, merkaptan, diol veya fenollerin yerine sodyum tiyolat ve fenolatları kullanılır. Bu gibi reaksiyonlarda oluşan sodyum klorür çöktürülür.

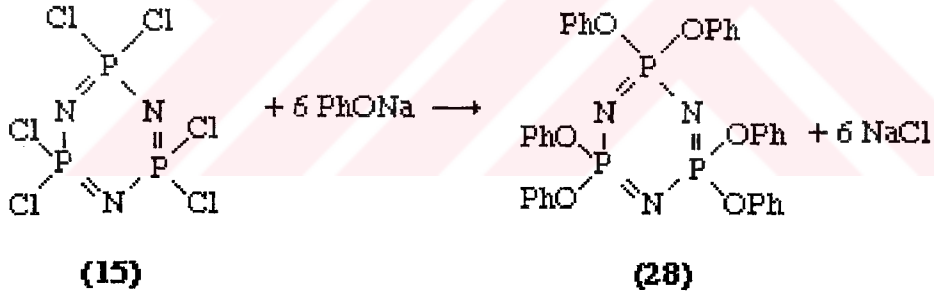


Serbest alkol kullanıldığı zaman ise trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz, oluşan halojenür tuzlarını uzaklaştırmak için kullanılır. X şeklinde gösterilen halojen atomu Cl, F veya Br olabilir. Bu tür nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu organo fosfazenlerin eldesinde kullanılan en kolay yoldur. Reaksiyonlarda yan ürünler oluşmakla beraber temel ürün kolayca saflaştırılabilen ve karakterize edilebilen kararlı katılardır.

Ariloksi ve alkoksisiklofosfazenleri hazırlamak için kullanılan üç deneysel örnek aşağıda verilmiştir.

#### 2.2.6.1. Hekzafenoksisiklotrifosfazenlerin sentezi

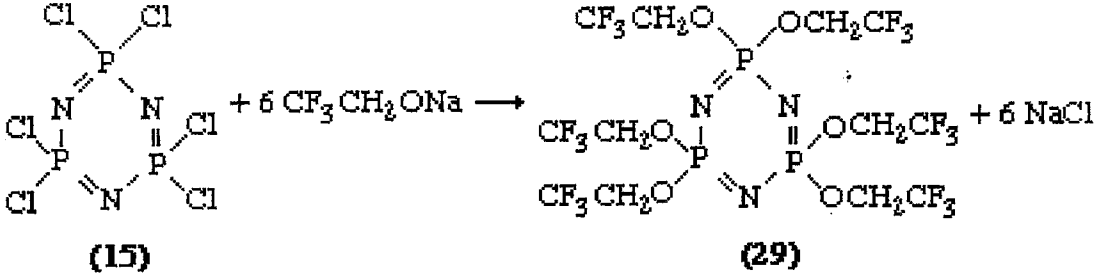
Reaksiyon şeması aşağıda görüldüğü gibidir.



Kuru argon ortamında fenolden 86.6 g (0.91 mol) sodyumdan ise 20.7 g (0.9 mol) alınarak 500 ml tetrahidrofuran (THF) içinde sodyum fenoksit çözeltisi hazırlanır. Karıştırılan bu çözeltiye heksaklorosiklotrifosfazen (52.2 g, 0.15 mol)'in 500 ml THF'daki çözeltisi ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında sekiz saat kaynatılır ve sonra 25°C'de 56 saat bekletilir. Saflaştırma işleminden sonra erime noktası 112-112.5°C olan hekzafenoksisiklotrifosfazen elde edilir.

### 2.2.6.2. Hezakis(trifloroetoksi)siklotrifosfazenin sentezi

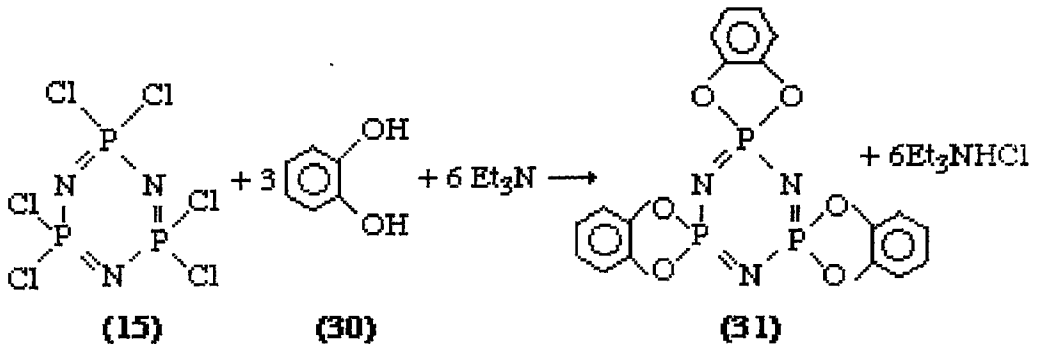
Reaksiyon şeması aşağıda görüldüğü gibidir.



Alkolat oluşturmak üzere 400 ml susuz eterdeki trifloroetanol'ün (103.3 g, 1.033 mol) soğuk çözeltisine 23.8 g (0.15 mol) sodyum ilave edilir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiliye hezasklorosiklotrifosfazen (59.6 g, 0.172 mol)'in 400 ml susuz eterdeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Karışım 25°C'de 8 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılır. Çözelti sodyum trifloroetoksitin fazlasının uzaklaştırılması için su ile muamele edilir. Eter fazı trifloroetanol ve çözücünün uzaklaşması için destillenir. Viskoz bir sıvı olan artık, kristallendirilmek için soğutulur. Oluşan ürünün, erime noktası 49°C olan hezakis (trifloroetoksi) siklotrifosfazendir.

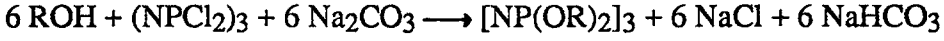
### 2.2.6.3. Tris(o-fenilendioksi)siklotrifosfazenin sentezi

Reaksiyon şeması aşağıda görüldüğü gibidir.

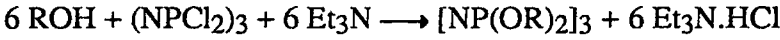


Katekol (95 g, 0.864 mol) ve trietilamin (175 g, 1.728 mol)'in 500 ml THF'daki çözeltisine damla damla ve karıştırılarak 30°C'de hezasklorosiklotrifosfazenin 1000 ml THF'daki çözeltisi ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında iki saat kaynatıldıktan sonra 30°C'de 48 saat karıştırılır. Oluşan trietilenamin hidroklorür su ile yıkanarak uzaklaştırılır. Gerekli diğer saflaştırma işlemlerinden sonra 224-225°C'de eriyen tris(o-fenilendioksi)siklotrifosfazen elde edilir.

Yukarıda her iki örnekte de fenolün sodyum tuzları kullanılır veya nükleofilik bir reaktif olarak alkol kullanılır. Fakat bu reaksiyon üstünde birçok değişiklikler yapmak mümkündür. Örneğin; sodyum hidrürün bir alkol ile olan reaksiyonu, sodyum alkoksitin oluşması için kullanılabilir. Süspansiyon haline getirilmiş susuz sodyum karbonatın varlığında bir alkol veya fenol çözeltisinin halofosfazenlerle direkt reaksiyonunun aynı zamanda uygun bir teknik olduğu ispatlanmıştır.



Bir fenol, ksilen gibi hidrofobik ve yüksek kaynama noktasına sahip çözücüde bir halosiklofosfazen ile reaksiyona sokulduğu zaman, sodyum hidroksit katı halde kullanılabilir. Sonuç olarak trietilamin veya pridin gibi tersiyer organik amin denklemde olduğu gibi hidrojen klorür (HCl) alıcısı olarak kullanılabilir.



Bu etkileşimler için reaktif olmayan bir çözücü kullanılabilir. Fakat dietileter veya THF gibi alifatik eterler özellikle kullanışlıdır. Bu reaksiyon gerçekleştirilirken ortamda nem olmamalıdır. Bunu uzaklaştırmak için ortamın ve kullanılan cam malzemelerin kuru olması gerekmektedir. Çözücü olarak piridin kullanıldığı zaman yüksek vakum sistemi kullanılmalıdır.

## 2.3. Fosfazenlerin Karakterizasyonu

### 2.3.1. IR ile karakterizasyon

Difosfazenlerin P-N=P grubu, halkalı fosfazenlerdeki karşılığı ile, aynı bölge olan 1200 cm<sup>-1</sup>'de titreşim bandları verir. Bazı fosfazen bileşiklerinin P-N=P titreşimleri Tablo 2.2.'de verilmiştir.

**Tablo 2.2.** Bazı Difosfazenlerin P-N=P Titreşim Bandları (cm<sup>-1</sup>)

Me <sub>2</sub> (MeS)P = N - P(S)Ph <sub>2</sub>	P-N=P	1208
(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> P = N - P <sup>+</sup> (NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup>		1265
(MeO) <sub>3</sub> P = N - P(O)Et <sub>2</sub>		1320
Ph <sub>3</sub> P = N - P(S)F <sub>2</sub>		1306
Ph <sub>3</sub> P = N - P(O)Ph <sub>2</sub>		1611

Cl<sub>3</sub>P=N-P(O)Cl<sub>2</sub>'nin infrared spektrumunda, P-Cl titreşim bandı olan 650 cm<sup>-1</sup>'in üzerinde PNPO çatisına ait üç tane güçlü titreşim bandı bulunur. Bunlar; 770 cm<sup>-1</sup>'de P-N titreşim bandı, -N = P(Cl<sub>2</sub>) = O yapısında P = O için hesaplanan titreşim bandı 1286

$\text{cm}^{-1}$  iken,  $1260 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir ve  $1330 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{P} = \text{N}$  titreşim bandı bulunmaktadır.

Bu veriler, fosfazen iskeletindeki bağlanmanın  $\text{>P}=\text{N}=\text{P}=\text{O}$  şeklinde olduğu gibi delokalize değil,  $\text{>P}=\text{N}-\text{P}=\text{O}$ 'de olduğu gibi lokalize olduğunu göstermektedir (Emsley, 1976).

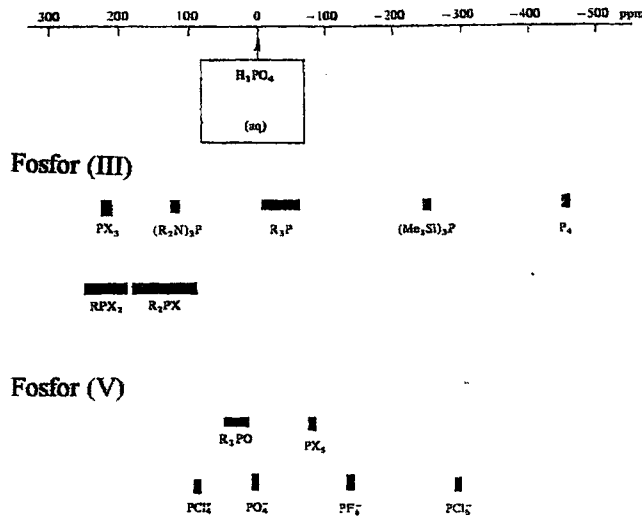
### 2.3.2. $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu

Fosfor-31 yüzde yüz doğal bollukta, bir 1/2 spinde ve orta büyüklükteki bir manyetik alanda kolay NMR veren elementler sınıfına girer.

#### 2.3.2.1. Fosfor-31 kimyasal kaymaları

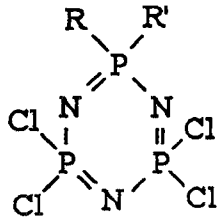
$^{31}\text{P}$  için, 2,3 T'daki frekansı 40.5 MHz'dir.  $^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kaymaları için kullanılan en önemli referans maddeleri % 85'lik sulu fosforik asittir ve dış standart olarak kullanılır. Kaymaların bir dış örnekle ilişkilendirilmesinde bazı problemler bulunmaktadır. Bununla beraber şu anda  $^{31}\text{P}$ -NMR analizleri için en iyi referans maddesidir. Ana hatları ile bazı bileşik gruplarına göre kimyasal kayma değerleri Şekil 2.2.'de verilmiştir.

Elektronegatif süstitüentli fosfor(III) bileşiklerinde sinyaller orta darlıkta bir bölgede (yaklaşık  $\delta$  100-250) görülürken, fosfor(V) analoglarında daha dar bir aralıkta gözlenir. Alkil süstitüsyonun etkisi (metilden *tert*-bütile doğru) daha yüksek frekanslara uygun kimyasal kaymalar verecek şekilde gerçekleşir. Ancak teori deneysel gerçekleri tam olarak açıklamaya yeterli gelmemektedir.



Şekil 2.2. Fosfor-31 kimyasal kaymaları

Alkilenmiş fosfor atomunun  $^{31}\text{P}$ -NMR kimyasal kaymalarında bazı ilginç özellikler gözlenmektedir. Elektron verici alkil grupları bu çekirdeğin daha fazla perdelenmemesine neden olmaktadır. Bu yüzden rezonans için düşük alan kimyasal kayma değerleri görülmektedir. Bu etki diğer fosfor bileşiklerinin NMR spektrumlarında da görülmektedir. Bu kuvantum mekaniği bilgileri ile açıklanabilir. (32) maddesinde  $\text{PCl}_2$  üzerindeki daha büyük perdeleme alkil grubunun bir sonucu olduğu farzedilir.



(32)

R :  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9$

$i\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_4\text{H}_9, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$

R' :  $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$

Hekzaklorosiklotrifosfazenin  $^{31}\text{P}$ -NMR piki 19.8 ppm'de gözlenirken, alkil gruplarının bağlı olduğu fosfor atomu, örneğin  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$  bileşiği için PRR' fosforu 41.8 ppm'de bir triplet verirken  $\text{P}(\text{Cl})_2$  18.3 ppm'de bir dublet vermektedir.

Bu olay halkalı fosfazen bileşiklerindeki  $\pi$  bağının "ada" (İsland) teorisinin dikkate alınmasıyla, fosfazen halkası etrafındaki  $\pi$ -elektron dağılımındaki değişimlere dayandırılabilir. Bir P-N-P adasının ucundaki elektron veren alkil gruplarının mevcudiyeti (PRR') adanın zıt tarafına karşı ( $\text{PCL}_2$  üzerine) bir elektron akışı ile elektron yoğunluğunun artmasına neden olacaktır. Yani klor atomlarına bağlı fosfor atomlarına karşı. Bu fosfor atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun artması daha büyük bir magnetik perdelenmeye sebep olacak ve bu yüzden bu atomun rezonansı daha yüksek alanda gerçekleşecektir. Halkalı fosfazenlerdeki  $\pi$  bağının bozulması daha önce değişik alkilfosfazenlerin x-ışınları yapı çalışmaları ile de belirlenmiştir (Allcock, 1981).

### 2.3.2.2. Fosfor-31 etkileşim sabitleri

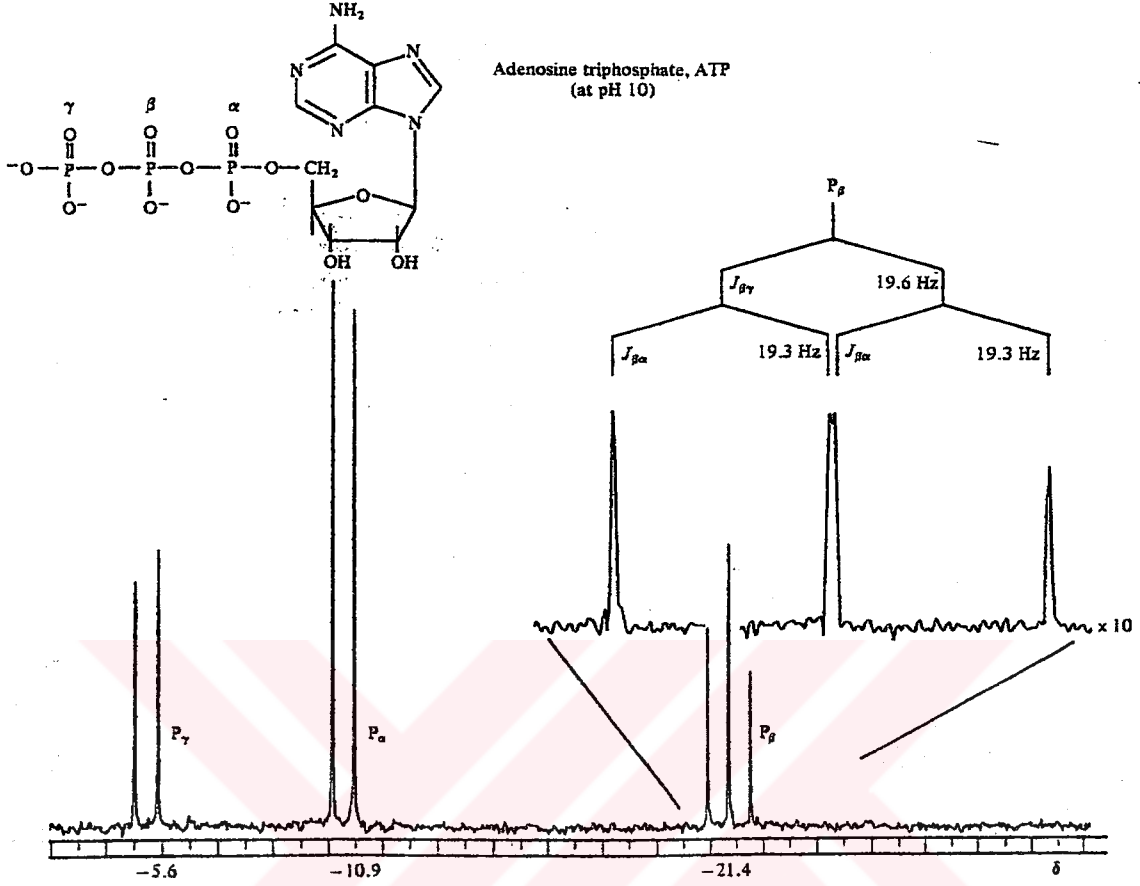
$^{31}\text{P}$  için  $\delta$  değerlerinde olduğu gibi,  $J$  değerleri de fosforun oksidasyon basamağına bağlıdır. Bazı bileşikler için etkileşim tipi ve sabitleri Tablo 2.3.'de verilmiştir. Bu değerler, büyük bir aralıkta değişim gösterir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları birinci dereceden pik verdiklerinden dolayı geniş bir aralıkta pik verdiği için de kolaylıkla farklıdırılabilir.

Tablo 2.3. Bazı Bileşikler İçin Etkileşim Tipi ve Sabitleri

Sistem	Tip	Tipik $J$ Değerleri / Hz
$\diagup \text{P} - \text{P} \diagdown$	$^1J_{\text{PP}}$	180-230
$\diagup \text{P} = \text{P} \diagdown$	$^1J_{\text{PP}}$	270
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\   \quad   \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	$^2J_{\text{POP}}$	20
$\diagup \text{P} - \text{Rh} - \text{P} \diagdown$	$^2J_{\text{PMP}}$	20-30
$\diagup \text{P} - \text{H}$	$^1J_{\text{PH}}$	200
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P} - \text{H} \\   \end{array}$	$^1J_{\text{PH}}$	400-850
$\begin{array}{c} -\text{P} - \text{C} - \text{H} \\   \end{array}$	$^2J_{\text{PH}}$	0-50
$\begin{array}{c} -\text{P} - \text{F} \\   \end{array}$ P(III) ve (V)	$^1J_{\text{PF}}$	80-1500
$\begin{array}{c} -\text{P} - ^{13}\text{C} \\   \end{array}$ P(III)	$^1J_{\text{PC}}$	0-25
$\begin{array}{c} \diagup \text{P} - ^{13}\text{C} \text{ P(V)} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	$^1J_{\text{PC}}$	50-300
$\begin{array}{c} -\text{P} - \text{Rh} \\   \end{array}$	$^1J_{\text{PRh}}$	30-150
$\begin{array}{c} -\text{P} - \text{Pt} \\   \end{array}$	$^1J_{\text{PPt}}$	2000-4000

### 2.3.2.3. Fosfor - $^{31}\text{P}$ ile Fosfor - $^{31}\text{P}$ etkileşmesi

Adenozin trifosfatın  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Burada fosfor-proton etkileşimleri gösterilmemiştir. Fosforun, polifosfat bağ zincirleri oluşturmadaki kabiliyeti iyi bilinmektedir. Trifosfat grubu ATP'de öncüdür. Fakat daha uzun zincirler, hidrofilik özellikleri dolayısı ile toprak partiküllerine bağlanabilen deterjanlarda kullanılan alkali metal fosforlarında bulunur. İki ( $^2J_{\text{PP}}$ ) etkileşme sabitinin birbirlerinden oldukça küçük bir değerde farklı olduğu dikkat çekmektedir (19.3 Hz ve 19.6 Hz). Böylece ortadaki fosfor atomu, ( $\text{P}_\beta$ ), dubletin dubletini vermektedir. Bu yalnızca yüksek ayırma gücü olan cihazlarda görülebilir. Düşük ayırma gücü olan cihazlarda üst üste çakışarak bir triplet şeklinde görülür.

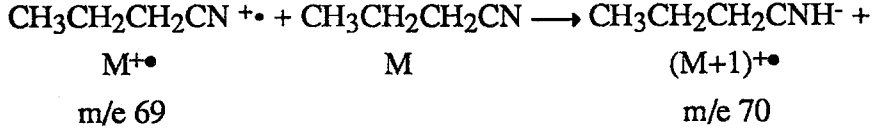
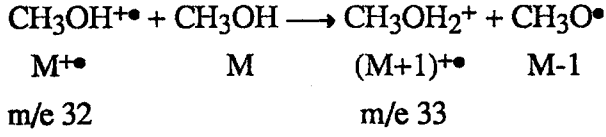


### 2.3.3. Kütle spektrumu

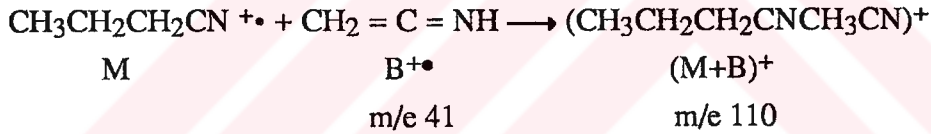
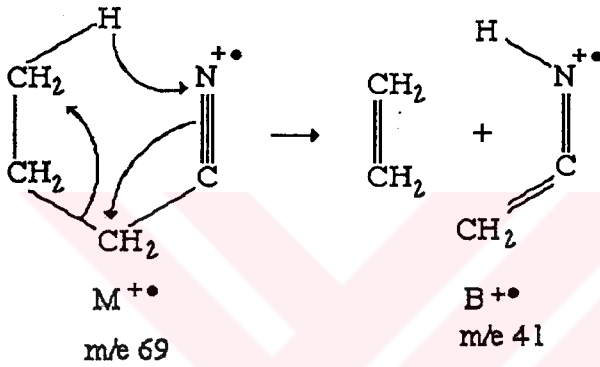
Bir kütle spektrumu, piklerin  $m/e$  değerlerine karşı bağıl bolluklarının düşey çizgiler halinde grafiğe alındığı çubuk grafiği şeklinde gösterilir veya piklerin  $m/e$  değerlerine karşı bağıl bollukları hesaplanarak iyon kütle - bağıl bolluk çizelgesi düzenlenir. Kütle spektrumundaki şiddeti en fazla olan pike temel pik denir ve şiddeti % 100 alınarak diğer iyonların bağıl bollukları hesaplanır.

#### İyon - Molekül Pikleri

Modern kütle spektrometrelerinde görülmemekle beraber molekül iyonları ile iyonlaşmamış moleküllerin etkileşmeleri iyon - molekül komplekslerini oluşturur. İyon - molekül çarpışmaları, kimyasal tepkimelere göre çok hızlıdır, en çok görülen türünde  $\text{M}^+$  molekül iyonları, nötral moleküllerden hidrojen kopararak  $(\text{M} + 1)^+$  iyonlarını oluştururlar. Aşağıda iki örnek verilmiştir.



İyon - molekül çarpışmalarının bir diğer türünde molekül bölümü iyonları, nötral moleküllerle kaynaşarak  $(\text{M}+\text{B})^+$  iyonlarını oluştururlar. Aşağıda bir örnek verilmiştir.



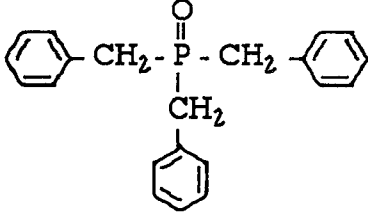
İyon - molekül tepkimeleri en çok O, S, N gibi hetero atom içeren bileşiklerde (alkoller, tiyoller, eterler, esterler, tiyoeterler, esterler, tiyoesterler, aminler, nitriller) gözlenir ve iyon - molekül çarpışmaları sıklığına bağlı olduğu için  $(\text{M}+1)^+$  ve  $(\text{M}+\text{B})^+$  piklerinin bağlı bolluğu iyonlaşma odasındaki basınçla doğru orantılıdır.

$(\text{M}+1)^+$  ve  $(\text{M}+\text{B})^+$  pikleri, spektrumda en yüksek kütleli pikler olmaları nedeniyle bazen  $\text{M}^{+\bullet}$  pikiyle karıştırılabilir. Fakat iyon - molekül pikleri zayıf piklerdir ve iyon itici plakadaki gerilim değiştirilerek tanınabilirler. Bu gerilimin azaltılması ile iyonlar iyonlaşma odasında daha uzun süre kalacaklarından iyon molekül piklerinin şiddeti (bağlı bolluğu) artar.

Fosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bileşiğin mol kütesine karşılık gelecek şekilde moleküler iyon piki gözlenebildiği gibi parçalanmalardan molekülün yapısı hakkında da bilgi sahibi olunabilir.

Örneğin; aşağıda verilen tri(benzil)fosforil bileşiğinin kütle spektrumunda molekül ağırlığını veren molekül iyon piki 320 m/e'de gözlenmektedir. Ayrıca M-1 (319) ve M+2 (322) pikleri de mevcuttur. Temel iyon piki m/e : 91'dir. Bu pik tropilyum iyonun

karşılıktır. M-91 (229) piki de spektrumda görülmektedir (Aslan, 2001). Bu bilgilerden önerilen yapı ile kütle spektrumundaki bilgilerin birbiriyle uyum içerisinde olduğu anlaşılmaktadır.



#### 2.3.4. X - ışınları ile kristal yapısı tayini

Tek kristali elde edilebilen katı fosfazen ve fosfazen türevlerinin karakterizasyonunda kullanılan en etkili yöntemlerden birisidir.

X-ışını difraksiyonu değerleri  $(RNPR'_3)_2$  ya da  $(NPR_2)_{3-6}$  formülüne sahip bileşiklerin halkalı yapıda olduğunu göstermiştir. Halbuki  $(NPR_2)_n$  formülüne sahip polimerik fosfazenler, yüksek mol kütleli ve polimerleri lineer yapıdadır. X-ışınları, bağ uzunluklarını, bağ açılarını, moleküllerin şekillerini ve bunların dönüşebileceği yapılar hakkında kesin bilgiler vermektedir (Kılıç ve ark., 2000; Hokelek, ve ark., 2001).

Fosfor-azot tek bağının uzunluğunun ölçüldüğü bazı çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sodyum fosforamidat üzerinde yapılan X - ışınları çalışmalarında  $1.77 \text{ \AA}$  değeri bulunmuştur. Bu veri, amin ve fosfinden elde edilen değerlerle uyum içindedir. Çünkü azot için kovalent yarıçap  $0.70 \text{ \AA}$  ve fosfor için ise  $1.07 \text{ \AA}$ 'dur. Buna benzer şekilde P-N bağı için  $1.78 \text{ \AA}$ 'lık değer siklodifosfazan  $(MeN-PCl_3)_2$ 'da bulunmuştur (Allcock, 1972).

Tablo 2.4.'de görüldüğü gibi siklo ya da polifosfazenlerde fosfor - azot iskelet bağ uzunlukları  $1.47$ 'den  $1.62 \text{ \AA}$ 'a kadar değişmektedir. Tek bağ uzunluğu ile karşılaştırıldığında ortalama olarak  $0.22 \text{ \AA}$ 'lık bir kısalmanın olduğu görülmektedir. Bağın kısa olması, bağın yüksek iyonik karakter taşıdığını ya da  $\pi$  bağlanmasının olduğunu gösterir. Tablo 2.4.'deki verilere göre flor gibi elektronegatifliği çok yüksek ligandlar bağlandığı durumlarda kısa bağlar bulundurulur. Dimetil amin gibi elektron sağlayan birimler fosfora bağlandığında ise en uzun değerler elde edilir. Buradan fosfazenlerdeki fosfor - azot bağının kısa olmasının  $\sigma$  - bağının polarizasyonu ile ilgili sonucu çıkarılabilir.  $P^{\delta+} \rightarrow N^{\delta-}$  bir ligand vasıtasıyla fosforda elektron çekilmesinin etkisiyle bağın polaritesi azalır ve uzunluğu artar. Bir başka açıklaması da şu şekildedir. Elektronegatif ligandlar fosforun "d" orbitalleri ile etkileşir ve  $\pi$  sisteminde örtüşen orbital büyüklüğü artar. Ayrıca ligandın elektronegatifliği  $\pi$ ' sistemi vasıtasıyla azotun ortaklanmamış elektron çiftinin, fosforun veya  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2 - y^2}$  orbitallerine

verilmesini kolaylaştırır. Böylece bağ uzunluğunun kısalması olgusu, fosfazende  $d\pi - p\pi$  bağlanması düşüncesini sağlamış olur.

Ayrıca doymuş fosfazenlerde bazı bağ etkileşmeleri vardır. Örneğin;  $(\text{MeNPCI}_3)_2$  (33) ve  $(\text{MeNPF}_2\text{Ph})_2$  (34)'deki iskelet bağlarının ikisinde yaklaşık 0.13 Å'lık bir kısalma gözlenir. Halkalı trimer ve tetramerlerde (35), (36) ve (37)'de 0.11 Å'lık bağ kısaltmaları gözlenir. Bu veriler, bu örneklerin iskelet yapılarında  $\pi$ ' koordine bağlarının bulunma ihtimalini ortaya koyar.

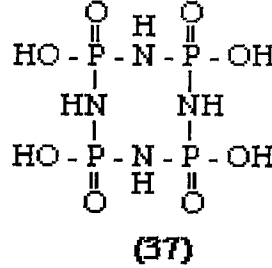
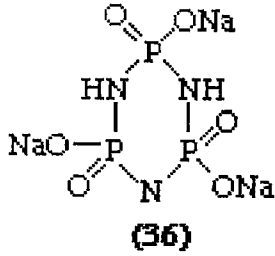
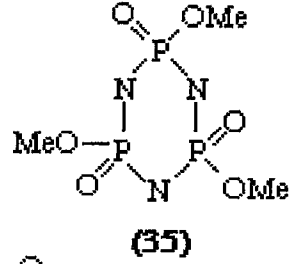
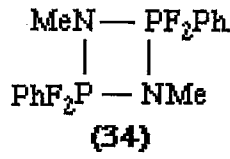
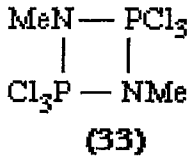
**Tablo 2.4.** Bazı Fosfazen ve Fosfazanların Yapısal değerleri

Bileşik	P-N Bağ Uzunluğu (Å)	N-P-N Bağ açısı (°)	P-N-P Bağ açısı (°)	R-P-R Bağ açısı (°)	İskelet Yapısı
$\text{NaPO}_3\text{NH}_3$	1.77	-	-	-	-
$(\text{MeNPCI}_3)_2$	1.77	81.1	98.9	~90.0	Dört üyeli halka
	1.64			~110.0	
$[\text{MeNP}(\text{S})\text{Cl}]_2$	1.67	84.0	96.0	111.5	Dört üyeli halka
$(\text{MeNPF}_2\text{Ph})_2$	1.78	80.6	99.4	91.8	Dört üyeli halka
	1.64			87.0	
$[\text{MeNP}(\text{O})\text{OMe}]_3$	1.66	105.9	121.7	117.0	Kayık şekli
		103.8		113.4	
$[\text{HNP}(\text{O})\text{ONa}]_3$	1.68	104.5	123.0	118.0	Sandalye şekli
$[\text{HNP}(\text{O})\text{OH}]_4$	1.66	107.3	125.6	116.1	Burulmuş halka
$(\text{NPF}_2)_3$	1.57	119.4	120.3	>99.9	Düzlemsel halka
$(\text{NPF}_2)_4$	1.51	122.7	147.4	99.9	Düzlemsel halka
$(\text{NNF}_2)_n$	1.52	119.0	136.0	95.0	<i>Cis-trans</i> düzlemsel zincir
$\text{N}_3\text{P}_3\text{FCl}_5$	1.56	118.5	121.5	100.5	Düzlemsel halka
$(\text{NPCl}_2)_3$	1.58	118.4	121.4	101.4	Düzlemsel veya hafif Burulmuş halka
$(\text{NPCl}_2)_4$	1.57	121.2	131.3	102.8	Burulmuş halka(K şekli)
$(\text{NPCl}_2)_4$	1.56	120.5	133.6	103.1	Burulmuş(Sandalye) halka (T şekli)
			137.6		
$(\text{NPCl}_2)_5$	1.52	118.4	148.6	102.2	Düzlemsel halka
$(\text{NPCl}_2)_n$	1.60	119.0	127.0	-	Burulmuş <i>cis-trans</i> düzlemsel zincir
$(\text{NPBr}_2)_3$	1.58	117.0	126.8	102.5	Burulmuş halka
			118.4		
$[\text{NP}(\text{NCS})_2]_3$	1.58	119.0	121.0	100.0	Hafifçe burulmuş halka

Tablo 2.4. (Devamı)

Bileşik	P-N Bağ Uzunluğu (Å°)	N-P-N Bağ açısı (°)	P-N-P Bağ açısı (°)	R-P-R Bağ açısı (°)	İskelet Yapısı
(NPMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	1.60	119.8	131.9	104.0	Burulmuş halka
1,1-N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	1.47	116.9	143.3	93.2	Burulmuş halka
	1.58	126.1	146.7	105.7	
1,1,5,5-N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>4</sub> Me <sub>4</sub>	1.54	117.5	134.6	96.4	Hafifçe burulmuş halka
	1.59	125.9		106.9	
[NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	1.58	120.0	133.0	104.0	Burulmuş halka
[NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	1.56	120.0	147.5	102.9	Burulmuş halka
[NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	1.58	117.3	121.9	94.1	Hafifçe burulmuş halka
				100.1	
[NPO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O] <sub>3</sub>	1.58	117.5	122.5	97.0	Hafifçe burulmuş halka
(NPO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> -2,2') <sub>3</sub>	1.57	118.4	121.0	102.5	Hafifçe burulmuş halka
[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	1.58	122.0	132.0	105.0	Burulmuş halka (eyer şekli)
[NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>8</sub>	1.56	116.7	136.7	101.3	Burulmuş halka
		121.2			
(NPClPh) <sub>4</sub>	1.57	121.2	137.4	102.9	Burulmuş halka
1,1-N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> F <sub>4</sub> Ph <sub>2</sub>	1.56	-	-	-	Hafifçe burulmuş halka
	1.54				
1,1-N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Ph <sub>2</sub>	1.62	119.7	122.0	104.4	Hafifçe burulmuş halka
	1.56	115.2	119.2	100.4	
1,1-N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub>	1.58	120.7	124.9	104.4	Hafifçe burulmuş halka (kayık şeklinde)
	1.56	115.5	121.0	98.5	
(NPPH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1.60	117.8	122.1	103.8	Hafifçe burulmuş halka (sandalye şeklinde)

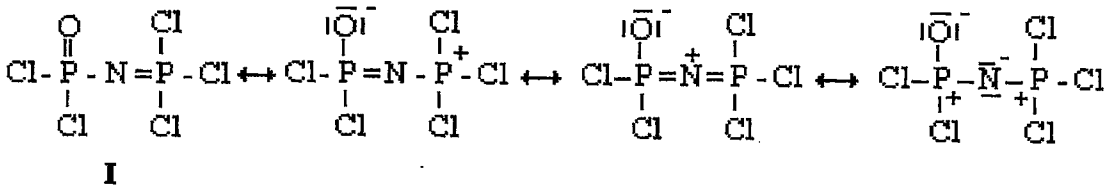
Siklofosfazenler için, halkalı trimerden daha büyük halkalı homologlara geçişte küçük P-N bağ kısalması mevcuttur. Örneğin; düzlemsel trimer (NPF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>'den düzlemsel tetramer (NPF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>'e geçişte 0.05 Å°'luk bir bağ kısalması görülür. P-N bağ uzunluğunda düzlemsel trimerden (NPCL<sub>2</sub>)<sub>3</sub> burulmuş tetramere geçişte 0.03 Å°'luk bir azalma gözlenir. Ayrıca tetramerden, pentamere, (NPCL<sub>2</sub>)<sub>5</sub> geçişte 0.05 Å°'luk bir azalma görülür.



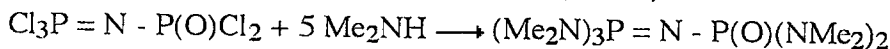
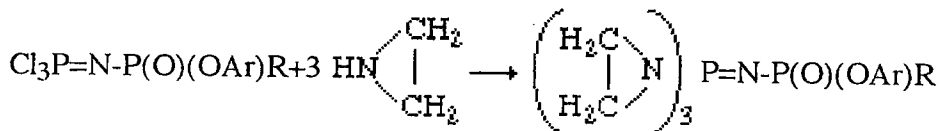
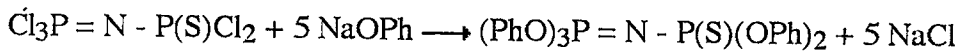
Benzer şekilde burulmuş tetramer  $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_4$  burulmuş oktamere  $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_8$  karşılaştırıldığında iskelet P-N bağ uzunluğunda  $0.02 \text{ \AA}$ 'lık bir kısalma gözlenmektedir. Böylece halka büyüklüğünün bağ uzunluğu üzerine etkisi iskeletin burulmasından kaynaklanan etkiden daha büyüktür. Bu, boyutu küçük bir delokalizasyon artışıyla uyumludur. Büyük mol kütleli polimerlerin trimerler ya da tetramerlerden daha kısa bağlara sahip olduğunu gösteren herhangi bir veri yoktur. Halka büyümesiyle meydana gelen bağ kısalması x-ışını yönteminin standart sapma değerlerine oldukça yakındır.

### 2.3.5. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in sentezi, süstitüsyon reaksiyonları ve karakterizasyonu

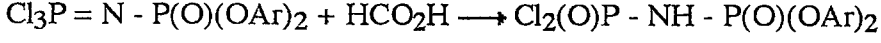
Çıkış maddesi olarak kullanılan I bileşiğinin rezonans sınır formülü şekildeki gibidir (Pomerantz et al., 1987)



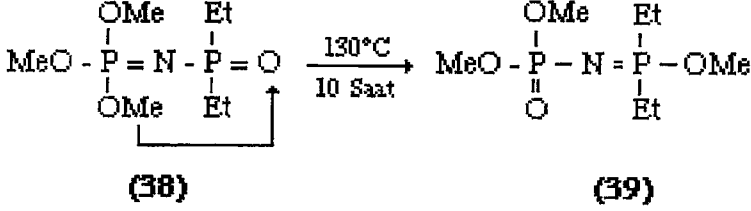
Uç grubu = N - P(O)Cl<sub>2</sub> ya da Cl<sub>3</sub>P = N - olan difosfazenlerin, her iki grubunun da aşağıda görülen nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları gerçekleşebilir (Emsly, 1976).



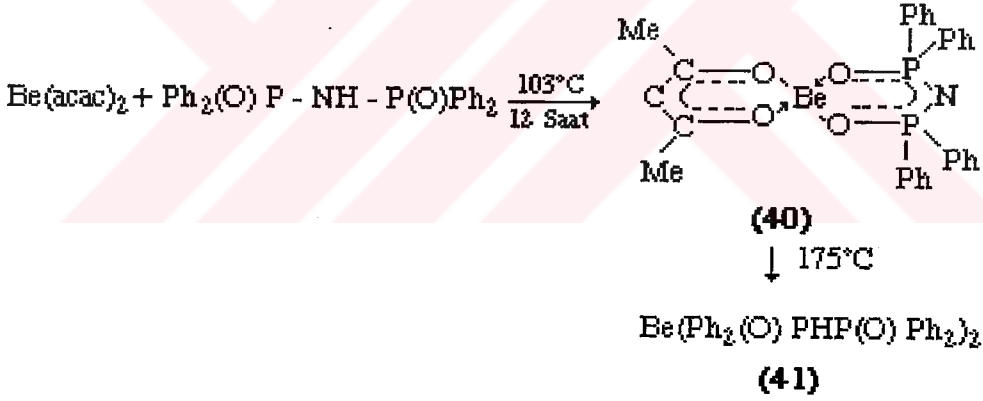
Fosfazener aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi formik asit ya da su ile kısmi hidroliz olur.



Bir alkil grubunun oksijenden azota göçüyle bazı siklofosfazenerde olduğu gibi alkoksi türevli fosfazenerle dönüşüm gerçekleşebilir. Aşağıdaki eşitlikte görüldüğü gibi alkil göçü oksijenden oksijene de olur.



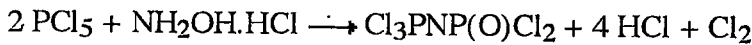
$\text{PH}_2\text{P}(\text{O}) - \text{NH} - \text{P}(\text{O})\text{PH}_2$  fosfazenden proton ayrılmasıyla asetilasetonat gibi şelat kompleksi verebilen bir anyon oluşur. Berilyum-fosfazener kompleksi asetilasetonat ve fosfazener ligand olarak bulunmaktadır. İkinci basamakta fosfazener, asetilasetonat yerine geçmektedir. İki iyonun benzerliği ve bu davranış, fosfazener yapısında  $\pi$  elektronlarının delokalize olduğunu desteklemektedir.



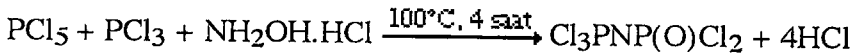
Difosfazenerin fiziksel özellikleri diğer fosfor-azot bileşiklerinden daha az dikkati çektiği kabul edilir.

### 2.3.5.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazener'in sentezi

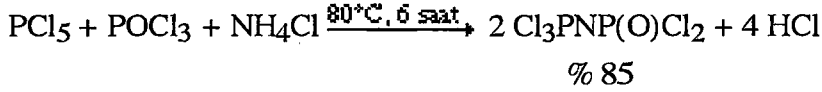
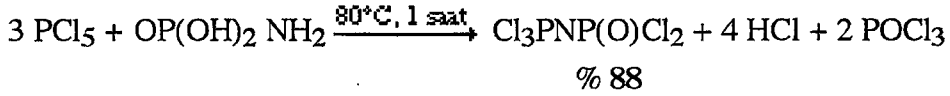
N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazener ( $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ ) (I) bileşiği ilk olarak 1952'de aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir (Emsley, 1971).



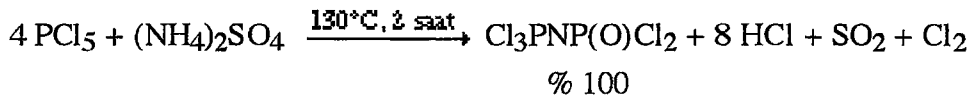
(I) bileşiği diğer birkaç yoldan da elde edilmektedir ve reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



% 60



Emsley ve arkadaşları tarafından 1971'de yayınlanan çalışmalarında I bileşiğini  $\text{PCl}_5$  ile bir oksijen anyon olan amonyum sülfatın reaksiyonundan yüksek verimle elde etmişlerdir.



$32^\circ\text{C}$ 'de eriyen beyaz bir katıdır. Nemle ve açık havada çok hızlı bir şekilde bozulur.

#### 2.3.5.2. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin reaksiyonları

I bileşiği alkoller, fenoller, aminler, tiyoller, Grignard ve organolityum bileşikleriyle süstitüsyon reaksiyonunu vermektedir. Literatürde bileşiğin alkollerle, fenollerle ve aminlerle reaksiyonları ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır.

I bileşiğinin 4-fenilfenol (Allcock, 1991), *o*-diklorfenol, *o*-dimetilfenol (Allcock, 1992), alil alkol, benzil alkol, furfural alkol, etilen-2-izopropiloksi etanol (Öztürk, 1995), *o*-metil-fenol, *p*-metil-fenol, 1-naftol (Çil, 2001), metil amin, *t*-bütil amin (Bulloch, 1979), etilamin, *n*-propil amin, *n*-bütil amin, anilin, pirolidin, piperidin, morfolin (Kılıç, 1991) gibi alkol ve aminli bileşiklerle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

I bileşiğinin fenil, *o*-tolil, *p*-tolil, 2-mesitil, *p*-klorfenil, 2-tiyenil, benzil, 2-fenil-etil, trimetilsililmetil, *n*-bütil sikloheksil, siklopentil, *t*-bütil, *i*-propil ve etil Grignard veya organolityum bileşikleriyle süstitüsyon reaksiyonları çalışılmıştır (Arslan, 2001; Aslan, 2001). Fenil, *o*-tolil, *p*-tolil, 2-metil, *p*-klorfenil, 2-tiyenil ve sikloheksil'in pentasüstitüe, trimetilsililmetil'in tri süstitüe bileşikleriyle elde edilmiştir. Benzil, 2-feniletal ve *n*-bütil ile fosforil bileşiği elde edilirken, *t*-bütil, siklopentil, *i*-propil ve etil Grignard bileşikleriyle herhangi bir fosfor bileşiği izole edilememiştir.

I bileşiğinin fenil-, *o*-tolil, *p*-tolil-, 2-mesitil-, *p*-klorfenil- ve 2-tiyenil-süstitüe bileşikleriyle, Grignard ve organolityum reaktifleriyle reaksiyonları neticesinde sentezlenmiştir. Elde edilen esas ürünlerin, penta süstitüe oldukları bulunmuştur (Arslan, 2001).


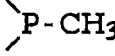
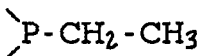
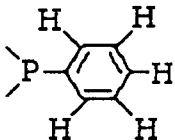
Ayrıca 2-feniletıl, trimetilsilimetıl, *n*-bütil, sikloheksil, siklopentil, *t*-bütil, *i*-propil ve etil'in Grignard reaktifleri de I ile reaksiyonları incelenmiştir. Benzil, feniletıl ve *n*-bütil ve fosforik bileşiği oluşurken, penta sübtitüe sikloheksil ve tri sübtitüe trimetilsilil türevleri elde edilmiştir. Diğer reaktiflerle herhangi bir fosfor bileşiği oluşmamıştır (Aslan, 2001).

### 2.3.5.3. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in ve sübtitüe bileşiklerinin yapılarının belirlenmesi

N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in ve sübtitüe bileşiklerinin yapıları IR, NMR ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilir.

N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen bileşiğinin IR spektrumunda  $\text{P}=\text{N}$   $1330\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{P}=\text{O}$   $1260\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{P}-\text{N}$   $770\text{ cm}^{-1}$  ve  $\text{P}-\text{Cl}$   $650\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir (Emsley, 1976).  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumunda  $-2.6\text{ ppm}$ 'deki pik  $\text{P}=\text{N}$  fosforuna ve  $-10.6\text{ ppm}$ 'deki piki  $\text{p}=\text{O}$  fosforuna aittir. I bileşiğindeki fosforların çevreleri eşit olmadığından AB türünde spektrum verir ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumunda da iki dublet pik görölmektedir. Sübtitüe bileşiklerin yapılarına göre farklı kimyasal kayma değerlerinde iki pik görölmektedir.

Fosforla karbon ve hidrojen eşleşmeleri vardır. Bu eşleşme sabitleri karbon ve hidrojenin yerlerini belirlemede yardımcı olmaktadır. Alkil ve aril sübtitüe bileşiklerinin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda fosfor - karbon ( $J_{\text{PC}}$ ) ve fosfor - hidrojen ( $J_{\text{PH}}$ ) eşleşme sabitlerinin değerleri genel olarak aşağıda verilmiştir (Emsley, 1976).

$^1J_{\text{PH}}$	180-225 Hz	
$^2J_{\text{PH}}$	1-5 Hz	
$^1J_{\text{CC}}$	35-250 Hz	
$^3J_{\text{PH}}$	0-2 Hz	
$^2J_{\text{CC}}$	0-40 Hz	
$J_{\text{PH}}$	7-10 Hz, orto - H	
$J_{\text{PH}}$	2-4 Hz, meta - H	

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan çözücüler, aseton (yerli) ve diklormetan (yerli) adi destilasyon işlemi ile susuz hale dönüştürülmüştür. Reaksiyon ortamı olarak kullanılan çözücülerden klorbenzen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'de, dietil eter (Merck) ve toluen (Merck) sodyum-benzofenon karışımında argon ortamında destillendikten sonra hemen kullanılmıştır.

Çıkış maddesi olarak kullanılan N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in sentezinde PCl<sub>5</sub> (Merck) ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck) bileşikleri kullanılmıştır. Sikloalkol bileşiklerinin sentezinde kullanılan toluen (Merck), destillendikten sonra kullanılmıştır. Bileşiklerin saflaştırılmasında kolon kromatografisi dolgu maddesi olarak Silica Gel 60 (0.063-0.200 mm) kullanılmıştır.

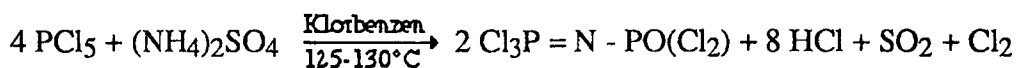
#### 3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılabilmesi için IR, NMR, kütle spektrometreleri ile elementel analiz tekniklerinden yararlanılmıştır. Bileşiklerin <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ve <sup>31</sup>P-NMR spektrumları BRUKER DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR cihazıyla (TÜBİTAK ATAL Ankara), IR spektrumları MATTSON 1000 FT-IR spektrometresiyle (Fırat Üniversitesi Fen - Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü), Elementel analizleri ise LECO-932 Mikro Elementel Analiz cihazıyla (TÜBİTAK - ATAL, Ankara), Kütle spektrumları Micromass UK Platform-II kütle spektrometresiyle (TÜBİTAK ATAL, Ankara) yapılmıştır.

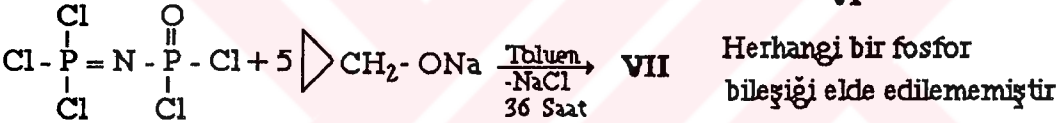
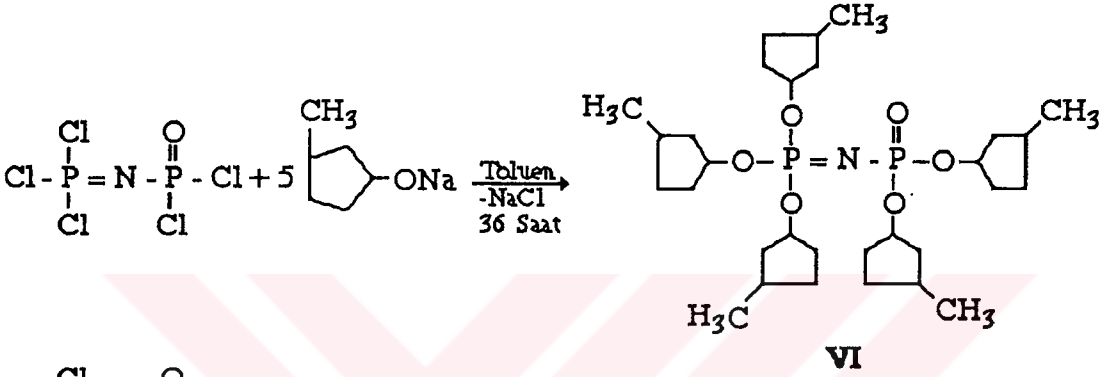
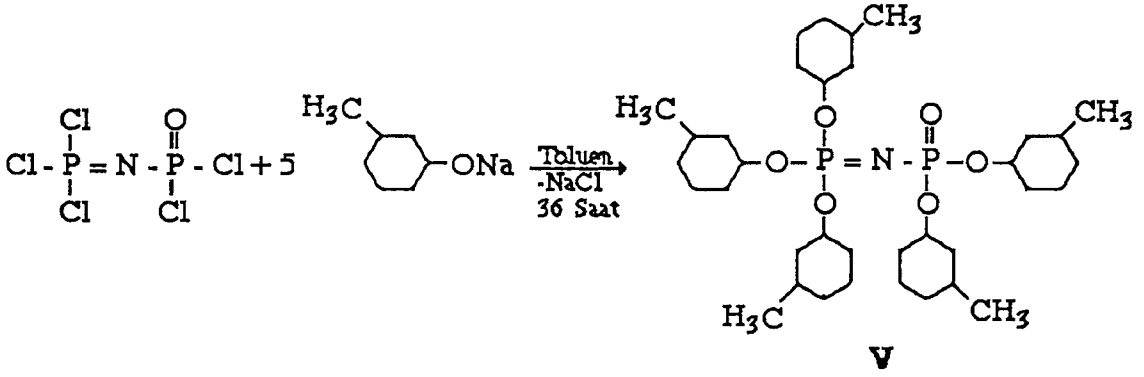
Bileşiklerin IR spektrumları, ürünlerin yağimsı olmasından dolayı NaCl penceresi üzerine film yapılarak alınmıştır. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> çözücüsünde ve tetrametilsilan iç standart maddesi kullanılarak alınmıştır. <sup>31</sup>P-NMR spektrumlarının alınmasında % 85'lik H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dış standart maddesi kullanılmıştır.

#### 3.3. Reaksiyonların Gerçekleştirilmesi ve Sentezlenen Bileşikler

Lineer fosfazen bileşiği olarak kullanılan N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen (I) literatürde belirtildiği gibi laboratuvarında sentezlenmiştir (Emsley, 1971).







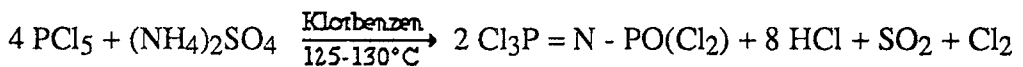
### 3.4. Deneysel Bölüm

#### 3.4.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen (I) bileşiğinin sentezi

Çalışmada lineer fosfazen bileşiği olarak kullanılan N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen literatürde belirtildiği üzere aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir (Emsley, 1971).

Üç ağızlı bir balona  $\text{PCl}_5$  (0.40 mol, 83.20 g) ile  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (0.10 mol, 13.20 g) konulmuş ve 200 ml klorbenzende 2 saat geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Reaksiyon ortamından çıkan gazlar bazik çözeltide tutulmuştur. Soğutulduktan sonra süzölmüş ve klorbenzen dönerli buharlaştırıcı ile alınmıştır. Yağmırsı madde vakumda destillenmiştir (0.1 mmHg'da 110-115°C). Erime noktası 32°C (Verim % 45)'dir.

Elde edilen bileşiğin saflığını kontrol amacıyla IR spektrumu alınmıştır. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



### 3.4.2. N-di(siklopentoksi)fosforil-P-tri(siklopentoksi)monofosfazenin (II) sentezi

Alkolat oluşturmak üzere 150 ml susuz toluendeki siklopentanolün (2.41 g, 0.028 mol) soğuk çözeltisine (0.644 g 0.028 mol) sodyum ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiye  $NP_2O(Cl_5)$ 'in (1.5 g, 0.056 mol) 150 ml susuz toluendeki çözeltisi damla damla soğukta 90 dakika süreyle eklenmiştir. Karışım  $25^\circ C$ 'de 36 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılmıştır. Toluen ve reaksiyona girmeyen siklopentanol dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile  $CHCl_3$ /aseton (7:1) çözücü karışımında saflaştırılmıştır ( $R_f$  : 0.61). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra viskoz bir sıvı elde edilmiştir (Verim : % 76.65).

### 3.4.3. N-(klorosikloheksoksi)fosforil-P-tri(sikloheksoksi) monofosfazenin (III) sentezi

Alkolat oluşturmak üzere 150 ml susuz toluendeki sikloheksanolün (4.60 g, 0.046 mol) soğuk çözeltisine (1.058 g, 0.046 mol) sodyum ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiye  $NP_2O(Cl_5)$ 'in (2.5 g, 0.092 mol) 150 ml susuz toluendeki çözeltisi damla damla soğukta 90 dakika süreyle ilave edilmiştir. Karışım  $25^\circ C$ 'de 36 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılır. Toluen ve reaksiyona girmeyen sikloheksanol dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile  $CHCl_3$ /n-hekzan (10:1) çözücü karışımında ayrılmıştır ( $R_f$  : 0.55). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra viskoz bir sıvı elde edilmiştir (Verim : % 63.42).

### 3.4.4. N-di(4-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(4-metil-sikloheksoksi) monofosfazenin (IV) sentezi

Alkolat oluşturmak üzere 150 ml susuz toluendeki 4-metil sikloheksanolün (5.25 g, 0.046 mol) soğuk çözeltisine (1.058 g, 0.046 mol) sodyum ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiye  $NP_2O(Cl_5)$ 'in (2.5 g, 0.092 mol) 150 ml susuz toluendeki çözeltisi damla damla soğukta 90 dakika süreyle eklenmiştir. Karışım  $25^\circ C$ 'de 36 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılmıştır. Toluen ve reaksiyona girmeyen 4-metil sikloheksanol dönerli

buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile  $\text{CHCl}_3$ /etil asetat/n-hekzan (6:2:1) çözücü karışımında ayrılmıştır ( $R_f$  : 0.55). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra viskoz bir sıvı elde edilmiştir (Verim : % 73.36).

#### **3.4.5. N-di(3-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(3-metilsikloheksoksi) monofosfazenin (V) sentezi**

Alkolat oluşturmak üzere 150 ml susuz toluendeki 3-metil sikloheksanolün (5.25 g, 0.046 mol) soğuk çözeltilisine (1.058 g, 0.046 mol) sodyum ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiliye  $\text{NP}_2\text{O}(\text{Cl}_5)$ 'in (2.5 g, 0.092 mol) 150 ml susuz toluendeki çözeltilisi damla damla soğukta 90 dakika süreyle eklenmiştir. Karışım  $25^\circ\text{C}$ 'de 36 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılmıştır. Toluen ve reaksiyona girmeyen 3-metil sikloheksanol dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile  $\text{CHCl}_3$ /etil asetat/n-hekzan (6:2:1) çözücü karışımında ayrılmıştır ( $R_f$  : 0.60). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra viskoz bir sıvı elde edilmiştir (Verim : % 66.50).

#### **3.4.6. N-di(3-metilsiklopentoksi)fosforil-P-tri(3-metilsiklopentoksi) monofosfazenin (VI) sentezi**

Alkolat oluşturmak üzere 150 ml susuz toluendeki 3-metil siklopentanolün (2.0 g, 0.020 mol) soğuk çözeltilisine (0.46 g, 0.020 mol) sodyum ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiliye  $\text{NP}_2\text{O}(\text{Cl}_5)$ 'in (1.1 g, 0.040 mol) 150 ml susuz toluendeki çözeltilisi damla damla soğukta 90 dakika süreyle eklenmiştir. Karışım  $25^\circ\text{C}$ 'de 36 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılmıştır. Toluen ve reaksiyona girmeyen 3-metil siklopentanol dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile  $\text{CHCl}_3$ /etil asetat/n-hekzan (10:3:1) çözücü karışımında ayrılmıştır ( $R_f$  : 0.66). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra viskos bir sıvı elde edilmiştir (Verim : % 46).

### 3.4.7. N-di(siklopropanometoksi)fosforil-P-tri(siklopropanmetoksi) monofosfazenin (VII) sentezi

Alkolat oluşturmak üzere 150 ml susuz toluendeki siklopropanometanolün (3.34 g, 0.046 mol) soğuk çözeltisine (1.058 g, 0.046 mol) sodyum ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiye  $NP_2O(Cl_5)$ 'in (2.5 g, 0.092 mol) 150 ml susuz toluendeki çözeltisi damla damla soğukta 90 dakika süreyle eklenmiştir. Karışım  $25^{\circ}C$ 'de 36 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile diklormetan/n-hekzan (10:1) çözücü karışımında ayrılmıştır ( $R_f$  : 0.62). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra viskoz bir sıvı elde edilmiştir (Verim : % 31.30).

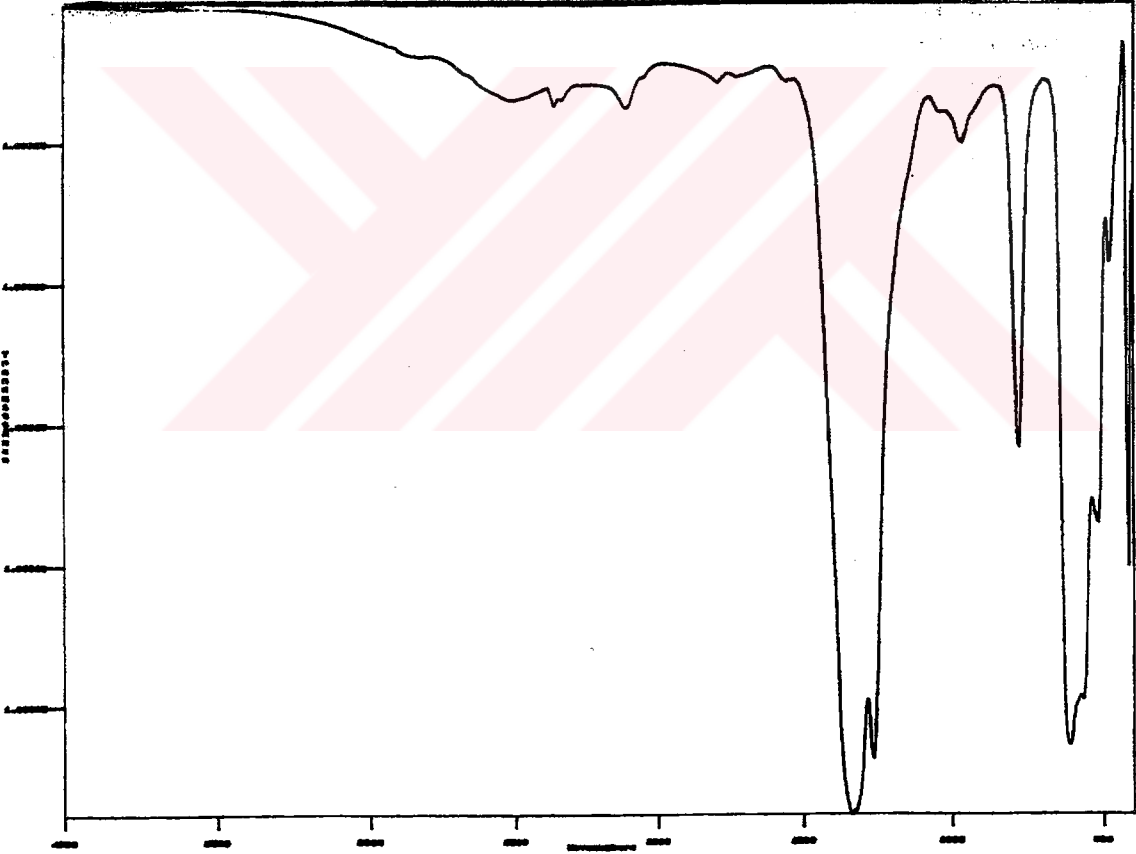
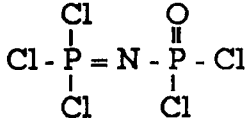


#### 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

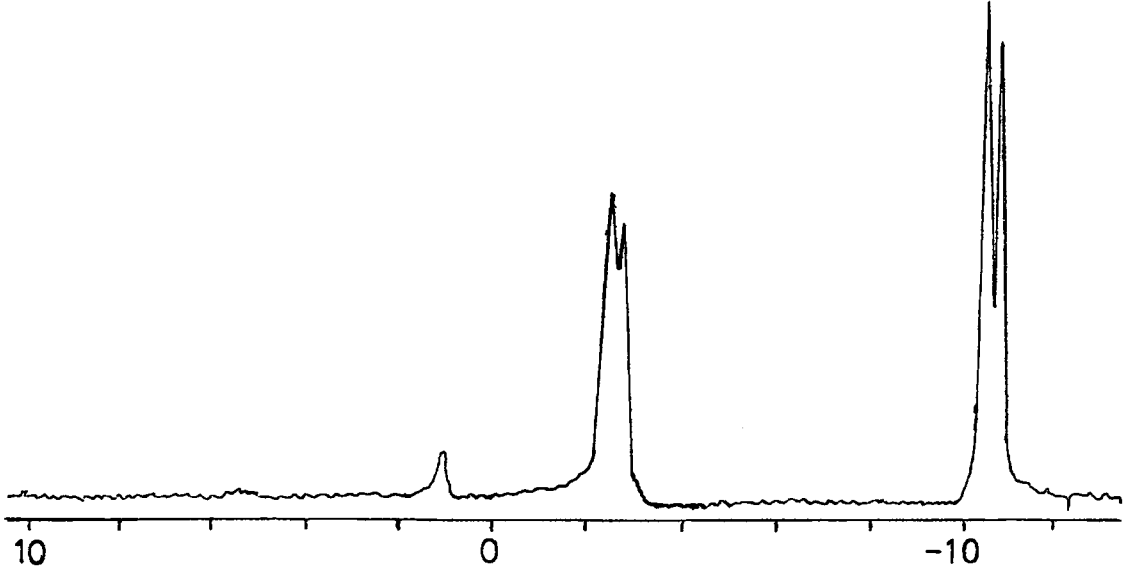
Sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ , kütle spektroskopisi ve elementel analiz sonuçları ışığında tartışılmıştır.

##### 4.1. N-Diklorfosforil-P-Trikloromonofosfazen (I)

I bileşiğinin IR ve  $^{31}\text{P-NMR}$  spektrumları Şekil 4.1. ve 4.2.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. I bileşiğinin IR spektrumu



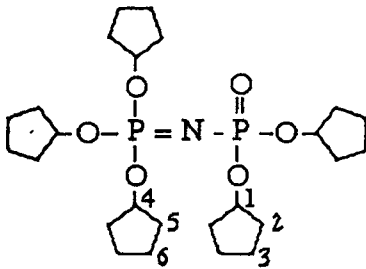
Şekil 4.2. I bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu (Yıldız, 1991; Kılıç, 1994)

Bileşiğin IR spektrumunda  $1338\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{P} = \text{N}$ ,  $1236\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{P} = \text{O}$ ,  $780\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{P} - \text{N}$  ve  $611\text{-}567\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{P} - \text{Cl}$  titreşim bandları görülmektedir.

N-diklorfosforil-P-trikloromonofosfazenin yapısında farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. Fosforlar AB türünde olduğu için  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumunda iki tane dublete yarılmış pik bulunmaktadır.  $-2.6\text{ ppm}$ 'de  $\text{P} = \text{N}$  fosforu piki ( $^2J_{\text{PNP}} : 21.3\text{ Hz}$ ) ve  $-10.6\text{ ppm}$ 'de  $\text{P} = \text{O}$  fosforu piki ( $^2J_{\text{PNP}} : 21.3\text{ Hz}$ ) görülmektedir (Yıldız, 1991; Kılıç, 1994).

#### 4.2.N-Di(siklopentoksi) Fosforil-P-Tri(siklopentoksi) monofosfazen (II)

II bileşiğinin IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^{31}\text{P}$ -NMR, elementel analiz ve kütle spektrumları Şekil 4.3 - 4.7'de ve değerlendirilmeleri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.1. II Bileşiğinin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>31</sup>P-NMR, Kütle ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )	NMR Sonuçları (ppm)		
	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>31</sup> P-NMR
2871-2961 : C - H 1330 : P = N, 1234 : P = O, 1008 : P - O - C 720 : P - N	1.46-1.79 (H <sub>2</sub> ,H <sub>3</sub> ,H <sub>5</sub> ,H <sub>6</sub> ) 4.67 (H <sub>1</sub> ) 4.88 (H <sub>4</sub> )	23.05 : C <sub>6</sub> 23.23 : C <sub>3</sub> 33.74 : C <sub>5</sub> ( <sup>3</sup> J <sub>POCC</sub> : 5.44 Hz) 33.99 : C <sub>2</sub> ( <sup>3</sup> J <sub>POCC</sub> : 4.93 Hz) 78.23 : C <sub>1</sub> ( <sup>2</sup> J <sub>POC</sub> : 6.15 Hz) 81.63 : C <sub>4</sub> ( <sup>2</sup> J <sub>POC</sub> : 7.3 Hz)	-3.50 : P = N ( <sup>2</sup> J <sub>PNP</sub> : 64.69 Hz) -5.97 : P = O ( <sup>2</sup> J <sub>PNP</sub> : 64.77 Hz)
Elementel Analiz Sonucu (Bulunan / Hesaplanan)			Kütle Spektrumu Sonuçları (m/e)
% C : 58.46 / 58.00 % H : 8.99 / 8.76 % N : 2.54 / 2.70			M+2 = 519 67 : C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup>

IR spektrumunda 2871-2961 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. I bileşiğinde P=N 1338 cm<sup>-1</sup>'de ve P=O 1263 cm<sup>-1</sup> olarak ortaya çıkarken, II bileşiğinde P=N 1330 cm<sup>-1</sup>'de, P=O 1174 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. Fosfazenler için karakteristik olan P=N ve P=O piklerinin sübstitüentlerin etkisi ile düşük enerjiye kaydığı anlaşılmaktadır.

II bileşiğinde çevresi bakımından iki tane temel siklopentoksi grubu bulunmaktadır. Bunlar fosforil fosforuna bağlı siklopentoksitler (2 adet) ve fosfazen fosforuna bağlı (3 adet) siklopentoksitlerdir.

<sup>1</sup>H-NMR spektrumunda bu farklılık gözlenmektedir. 1.46-4.88 ppm aralığında alifatik protonlar görülmektedir. 7.3 ppm'de gözlenen pik çözücüye aittir. Protonların konumu incelendiğinde farklı çevreye sahip 6 proton bulunmaktadır. Bunlardan 2,3,5 ve 6 protonları 1.46 ile 1.79 ppm arasında gözlenmektedir. H<sub>1</sub> protonu 4.67 ppm'de, H<sub>4</sub> protonu 4.88 ppm'de multipler olarak gözlenmektedir. Fosfazene bağlı oksijene en yakın protonlar oldukları için en düşük alanda ortaya çıkmışlardır. Fosfazene bağlı H<sub>4</sub> protonunun fosforile bağlı H<sub>1</sub> protonuna ait integrallerine oranının 3/2 olduğu bulunmuştur. Bu da ürünün penta sübstitüe olduğunu ortaya çıkarmaktadır.

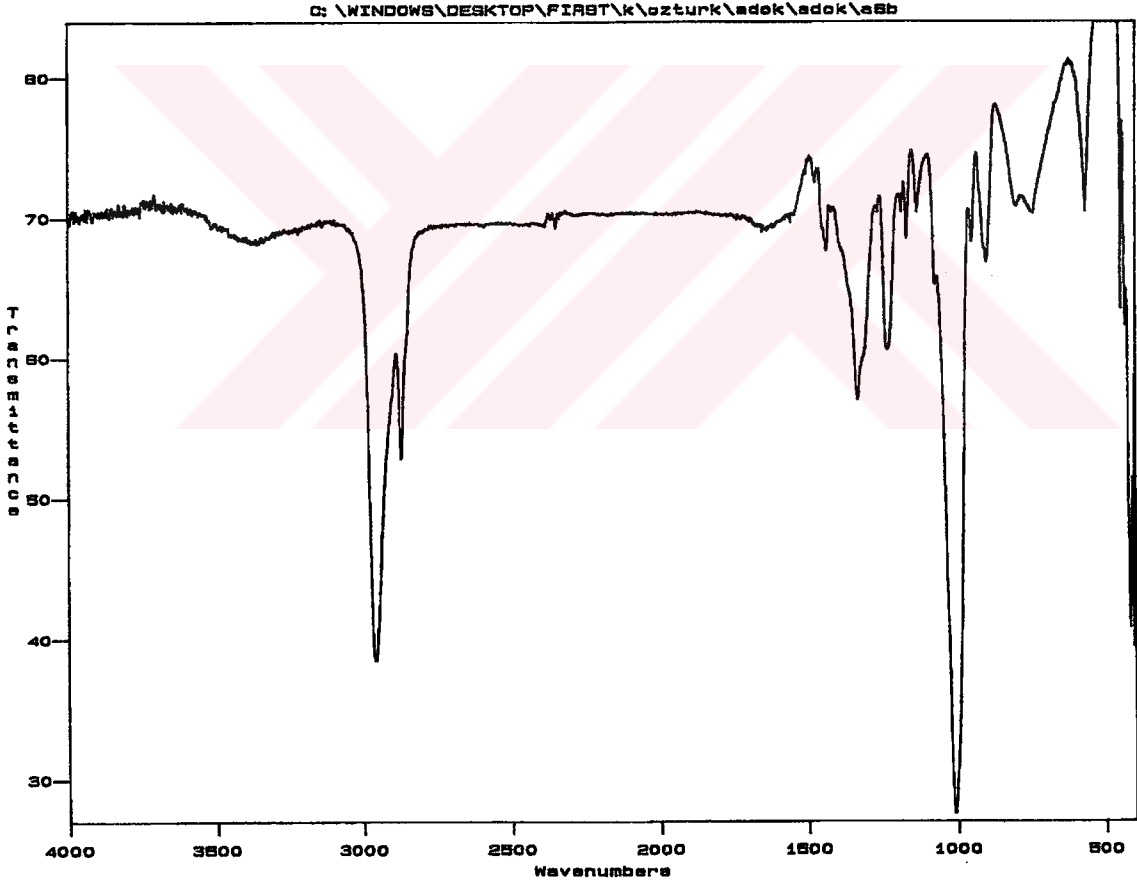
<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 77.5 ppm'deki üçlü pik çözücü olan CDCl<sub>3</sub>'e aittir. Bileşiğin yapısı dikkate alındığında farklı çevreye sahip 6 karbon atomu bulunmaktadır. Spektrumda bu karbonlara ait pikler görülmektedir. Bileşiğin fosfazen kısmındaki fosfora bağlı karbon (C<sub>4</sub>) 81.63 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>POC</sub> : 7.3 Hz.), fosforil karbonuna bağlı karbon (C<sub>1</sub>) da 78.23 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>POC</sub> : 6.15 Hz.) ortaya çıkmıştır. Bu veriler iki aynı fosfora da

siklopentoksi gruplarının bağlandığını göstermektedir. C<sub>4</sub> karbonunun pik şiddetinin C<sub>1</sub> karbonunkine oranı 3/2 olarak hesaplanmıştır. Aynı oran, fosfazen ve fosforil grubunda aynı konumda olan diğer karbonlar için de geçerlidir.

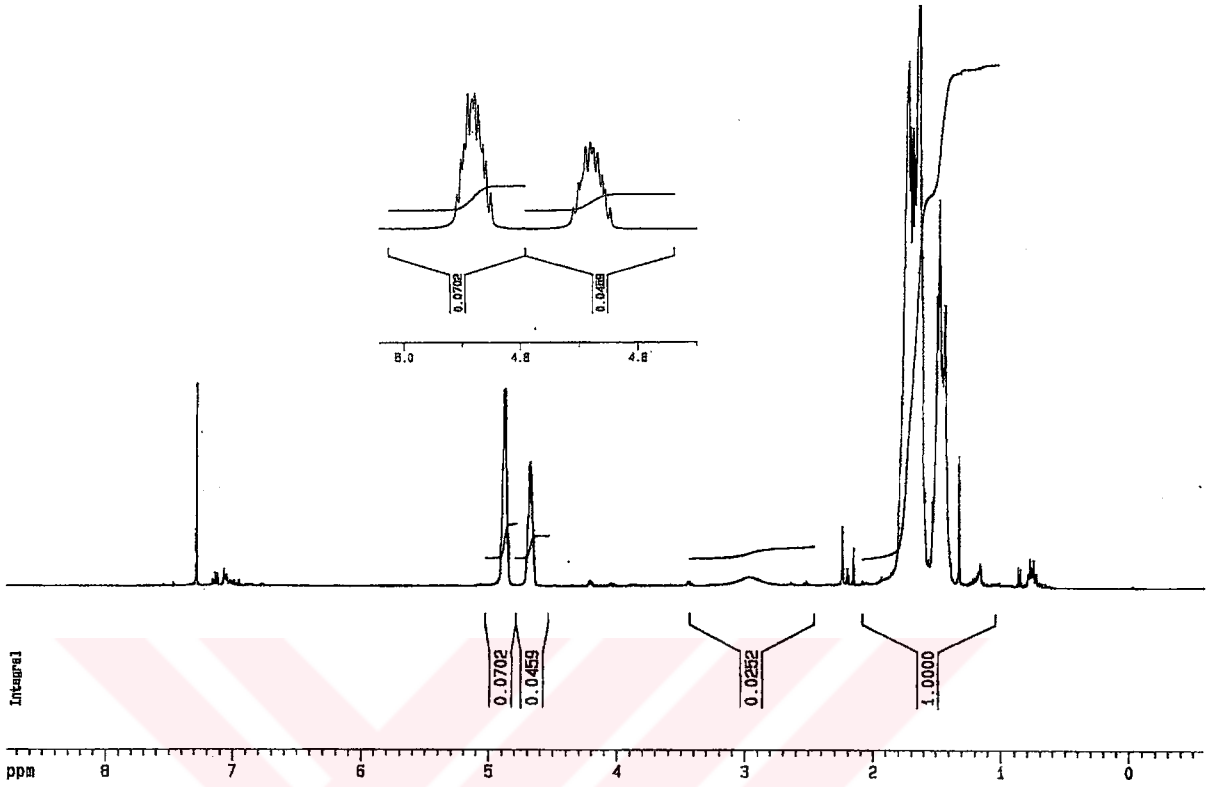
II bileşiği AB tipinde iki farklı çevreye sahip fosfor bulundurduğu için <sup>31</sup>P-NMR spektrumunda iki pik gözlenmesi gerekir. Spektrum incelendiğinde -3.50 ppm'de P=N fosforu (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub> : 64.69 Hz.), -5.97 ppm'de P=O (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub> : 64.77 Hz.) fosforuna ait pikler ortaya çıkmıştır.

II bileşiğinin hesaplanan mol kütlesi 517 gr'dır. Kütle spektrumu incelendiğinde M+2 (519) görülmektedir. Temel iyon piki m/e 67'de (C<sub>5</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>) görülen piktir. Bu da bileşiğin iyonlaştırma bölümünde siklopentil grubunun oksijensiz olarak koptuğunu göstermektedir. Ayrıca (M-67) pikinin mevcudiyeti de bunu desteklemektedir.

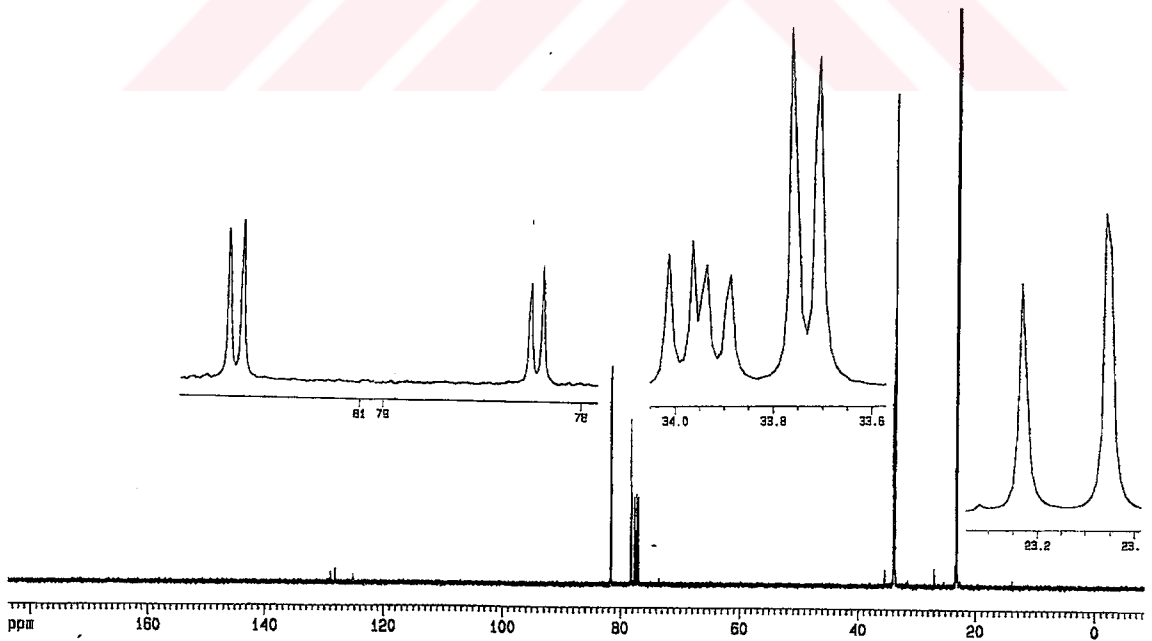
Elementel analiz sonuçlar incelendiğinde hesaplanan ve bulunan değerlerin uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır.



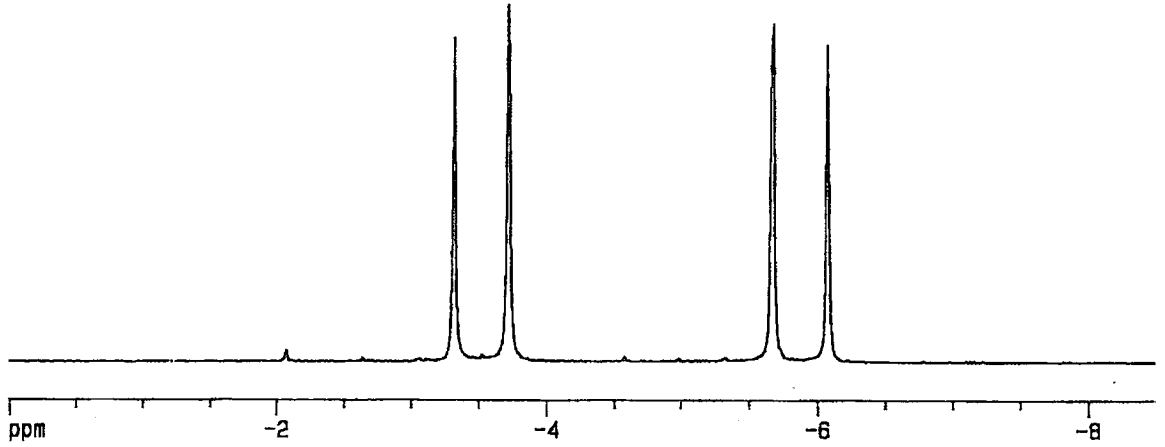
Şekil 4.3. II bileşiğinin IR spektrumu



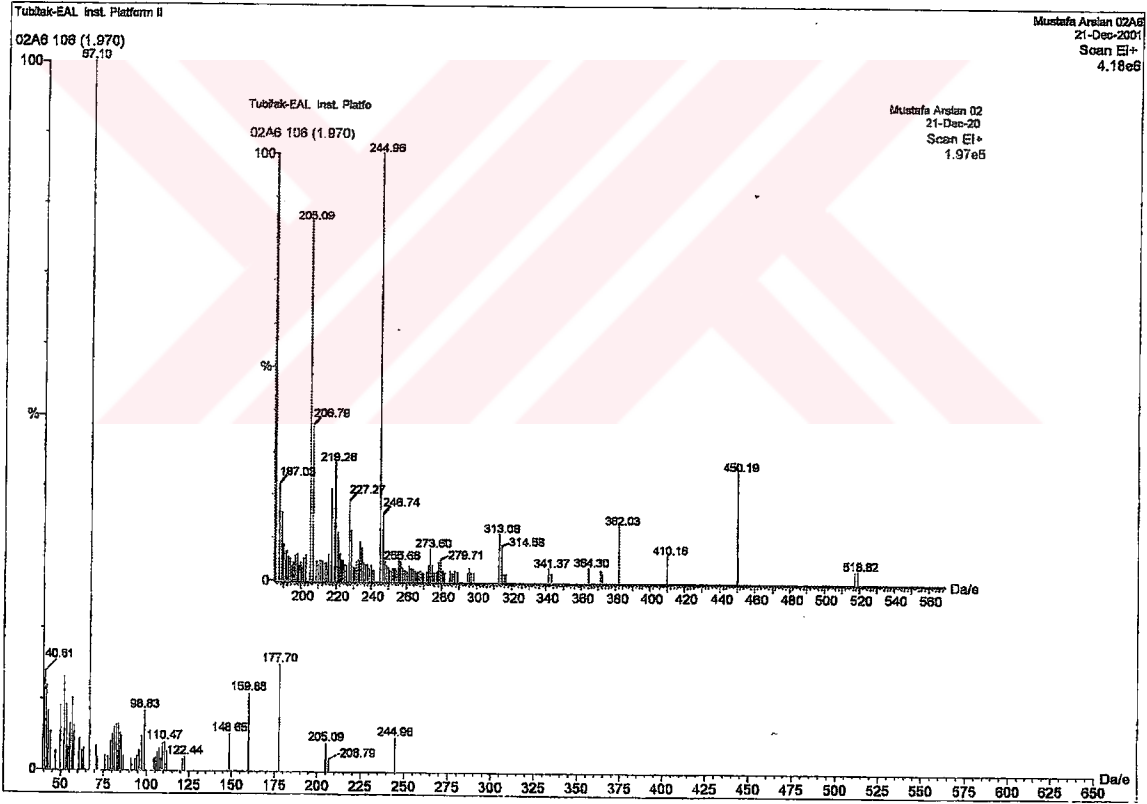
Şekil 4.4. II bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.5. II bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



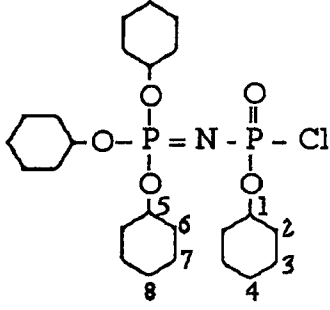
Şekil 4.6. II bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.7. II bileşiğinin kütle spektrumu

### 4.3. N-(kloro,sikloheksoksi)fosforil-P-tri(sikloheksoksi)monofosfazen (III)

Bileşiğinin IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları Şekil 4.8 - 4.12'de ve değerlendirilmeleri Tablo 4.2.'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



**Tablo 4.2.** III Bileşiğinin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ , Kütle ve Elementel Analiz Sonuçları

IR Sonuçları ( $\text{cm}^{-1}$ )	NMR Sonuçları (ppm)		
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
2943 : C - H	1.27 H <sub>3</sub> ve H <sub>7</sub>	23.62 : C <sub>8</sub>	-2.84 : P = N
1324 : P = N,	1.50 H <sub>2</sub> ve H <sub>6</sub>	24.11 : C <sub>4</sub>	( $^2J_{\text{PNP}}$ :63.15 Hz)
1254 : P = O,	1.67 H <sub>8</sub>	25.64 : C <sub>7</sub>	-6.48 : P = O
1020 : P - O - C	1.84 H <sub>4</sub>	25.87 : C <sub>3</sub>	( $^2J_{\text{PNP}}$ :62.04 Hz)
717 : P - N	4.45 H <sub>1</sub> ve H <sub>5</sub>	33.34 : C <sub>6</sub>	
550 : P - Cl		( $^3J_{\text{POCC}}$ :4.71 Hz)	
		33.70 : C <sub>2</sub>	
Elementel Analiz Sonucu (Bulunan / Hesaplanan)		( $^3J_{\text{POCC}}$ :4.21 Hz)	Kütle Spektromu Sonuçları (m/e)
% C : 55.77 / 55.04		77.22 : C <sub>1</sub>	M <sup>+</sup> : 523.24
% H : 8.40 / 8.26		( $^2J_{\text{POC}}$ :6.71 Hz)	(M-3) <sup>+</sup> : 520
% N : 2.67 / 2.77		78.95 : C <sub>5</sub>	
		( $^2J_{\text{POC}}$ : 7.5 Hz)	

IR spektrumunda  $2943 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C - H gerilme titreşimleri görülmektedir. Fosfazene ait P=N piki  $1324 \text{ cm}^{-1}$ 'de, P=O piki  $1254 \text{ cm}^{-1}$ 'de, P-O-C piki  $1020 \text{ cm}^{-1}$ 'de, P-N piki  $717 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve P-Cl piki  $550 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

III bileşiğinde çevresi bakımından iki grup sikloheksoksi sübstitüenti ve fosforil fosforuna bağlı bir de klor bulunmaktadır. Bu iki grup sikloheksoksitler fosforil fosforuna bağlı sikloheksoksitler (1 adet) ve fosfazen fosforuna bağlı (3 adet) sikloheksoksitlerdir.

Bileşiğin yapısındaki protonların konumları incelendiğinde farklı çevreye sahip 8 proton bulunmaktadır. Bu protonlara ait pikler  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda gözlenmektedir. 1.27 ppm'de 3 ve 7 protonları, 1.50 ppm'de 2 ve 6 protonları, 1.67 ppm'de 8 protonları, 1.84 ppm'de 4 protonları gözlenirken, 1 ve 5 protonları 4.45 ppm'de birlikte çıkmışlardır. 7.3 ppm'deki pik çözücüye aittir.

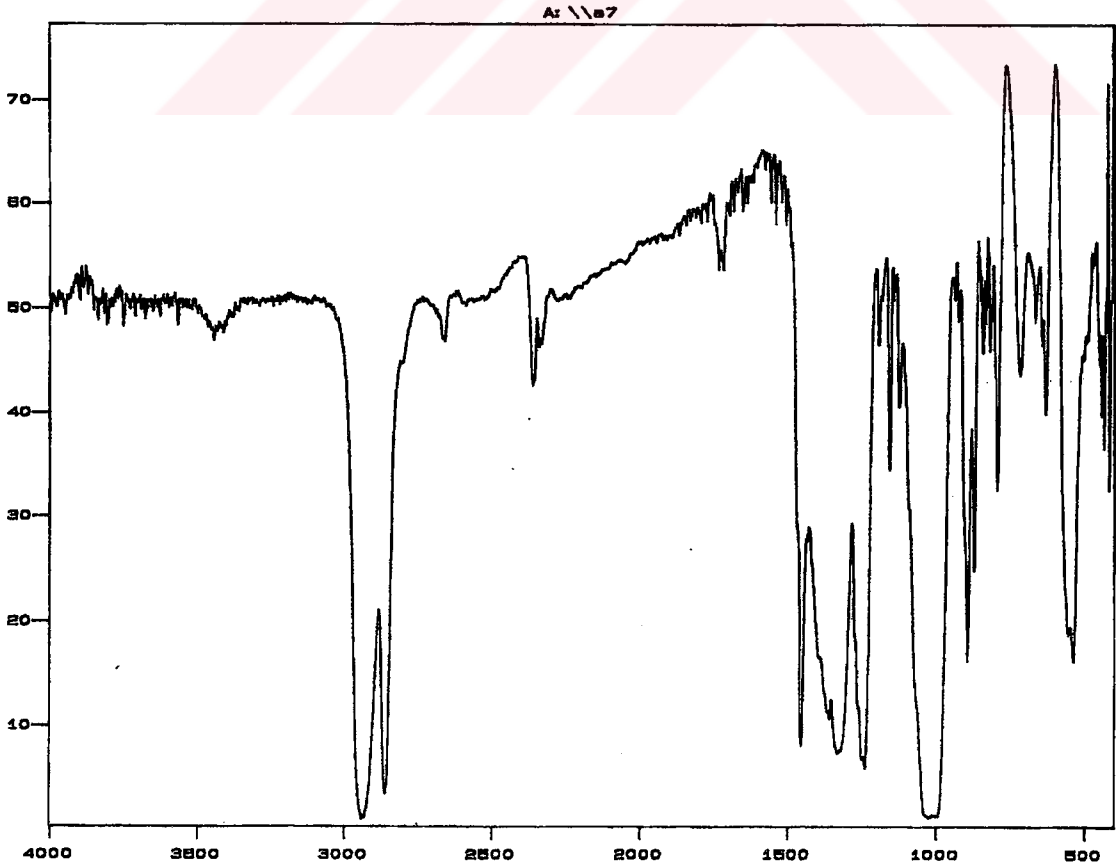
$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda 77.5 ppm'deki üçlü pik çözücü olan  $\text{CDCl}_3$ 'e aittir. Bileşiğin yapısı dikkate alındığında farklı çevreye sahip 8 karbon bulunmaktadır. Spektrumda bu karbonlara ait pikler görülmektedir. 23.62 ppm'deki pik 8 karbonuna,

24.11 ppm'deki pik 4 karbonuna, 33.34 ppm'deki pik 7 karbonuna, 25.87 ppm'deki pik 3 karbonuna, 33.34 ppm'deki pik 6 karbonuna ( $^3J_{\text{POCC}} : 4.71 \text{ Hz.}$ ), 33.70 ppm'deki pik 2 karbonuna ( $^3J_{\text{POCC}} : 4.21 \text{ Hz.}$ ) aittir. Oksije bağı karbonlar en düşük alanda ve en büyük etkileşim sabiti ile gözlenmektedir. 77.22 ppm'deki pik 1 karbonunu ( $^2J_{\text{POC}} : 6.71 \text{ Hz.}$ ) ve 78.95 ppm'deki pik 5 karbonunu ( $^2J_{\text{POC}} : 7.5 \text{ Hz.}$ ) göstermektedir.  $\text{C}_1$ 'e ait olan 77.22 piki  $\text{CDCl}_3$  pikleri içerisinde yer almıştır. Ancak etkileşim sabitlerinden hareketle farklıdırılmıştır. Bileşiğin önerilen yapısına göre fosfazen kısmına bağlı 3 sübstitüent, fosforil kısmına bağlı bir sübstitüent (klor dışında) bulunmaktadır. Bu, karbonların pik şiddetinde kendini göstermektedir.  $\text{C}_8/\text{C}_4$ ,  $\text{C}_7/\text{C}_3$ ,  $\text{C}_6/\text{C}_2$  ve  $\text{C}_5/\text{C}_1$  oranları 3/1 olarak görülmektedir.

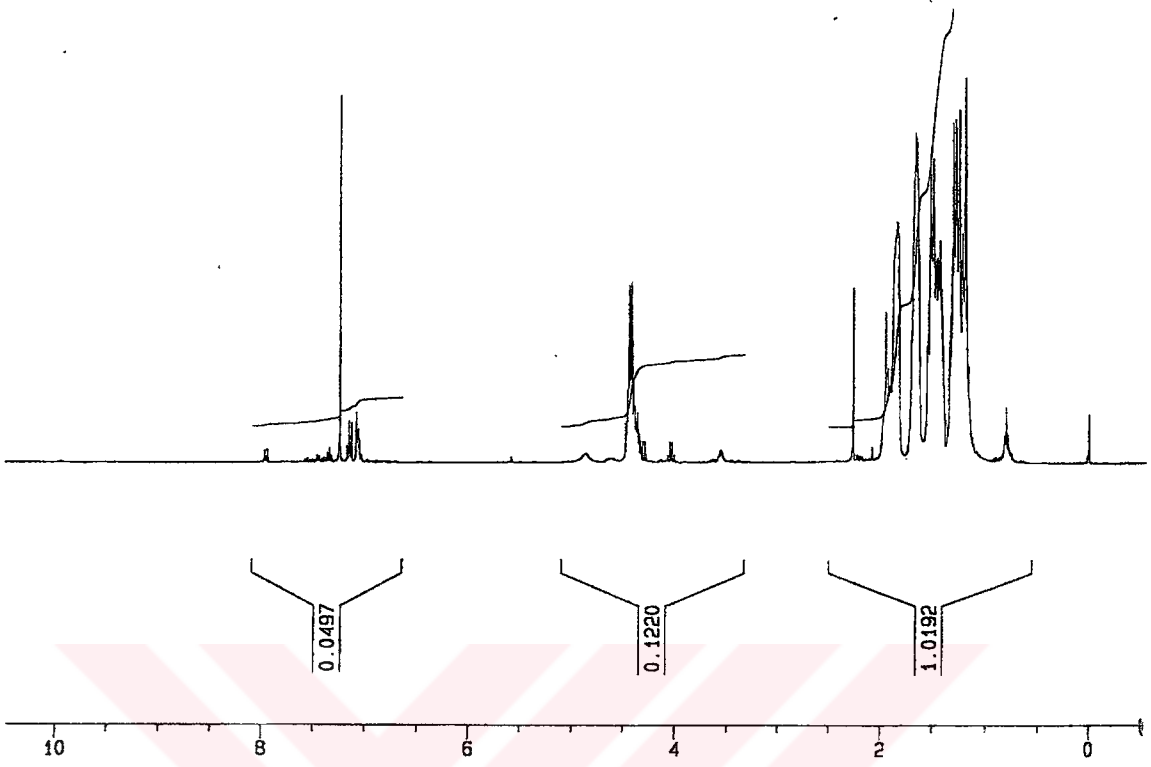
III bileşiği AB tipinde iki farklı çevreye sahip fosfor bulundurduğu için  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumundaki iki pik gözlenmesi gerekir. Spektrum incelendiğinde -2.84 ppm'de P=N fosforu ( $^2J_{\text{PNP}} : 63.15 \text{ Hz.}$ ), -6.48 ppm'de P=O ( $^2J_{\text{PNP}} : 62.04 \text{ Hz.}$ ) fosforuna ait pikler ortaya çıkmıştır.

III bileşiğinin hesaplanan mol kütlesi 523 g'dır. Kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/e : 520 (M-3)'de görülmektedir. (M-3)+2 / M-3 oranınının 1/3 olarak bulunması yapıda klor atomunun varlığını ortaya koymaktadır.

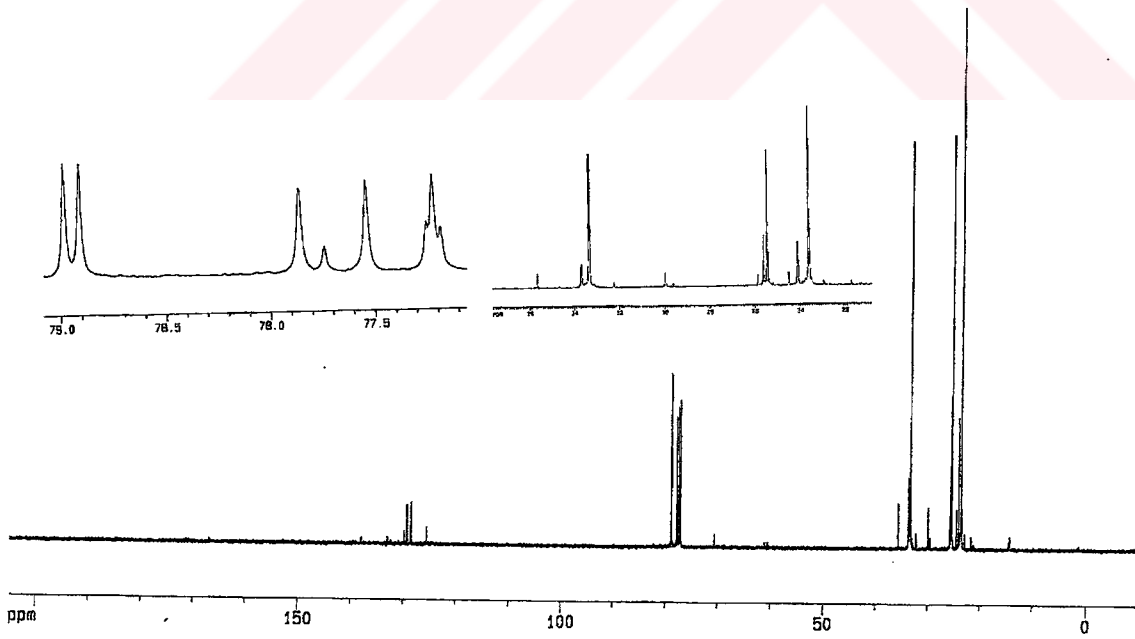
Elementel analiz sonuçlarına göre hesaplanan ve bulunan değerlerin uyum içinde olduğu anlaşılmaktadır.



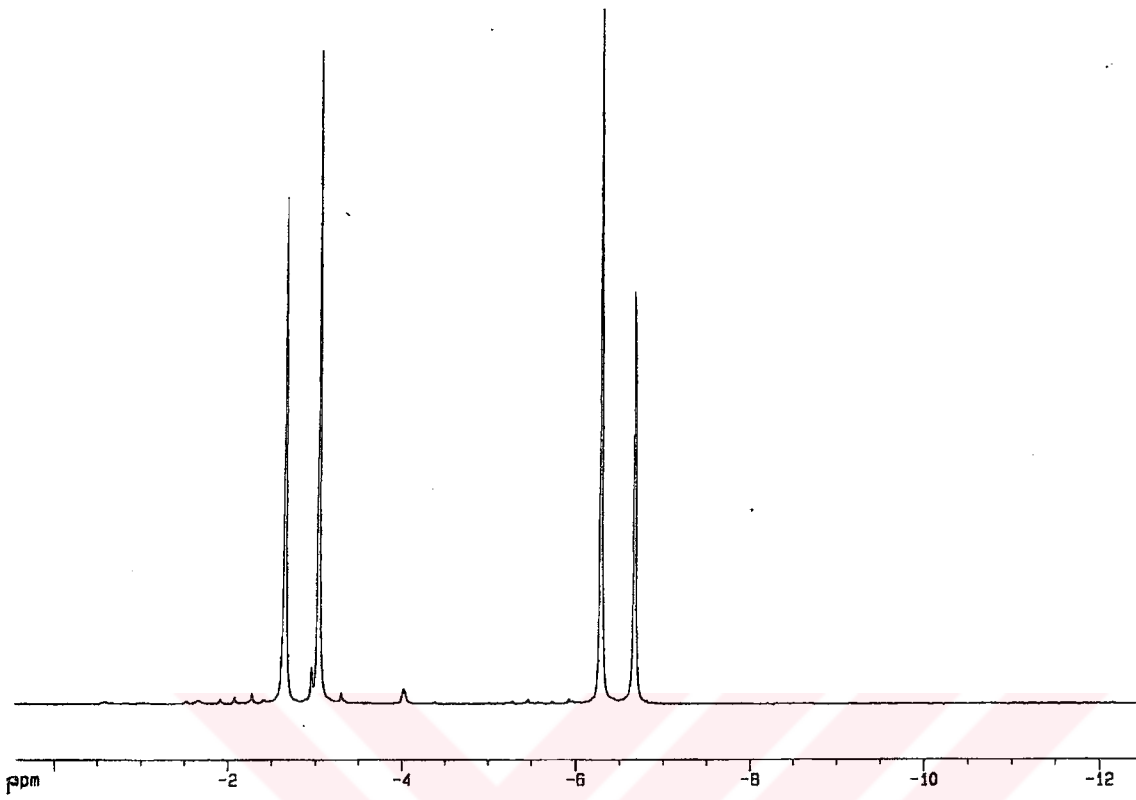
Şekil 4.8. III bileşiğinin IR spektrumu



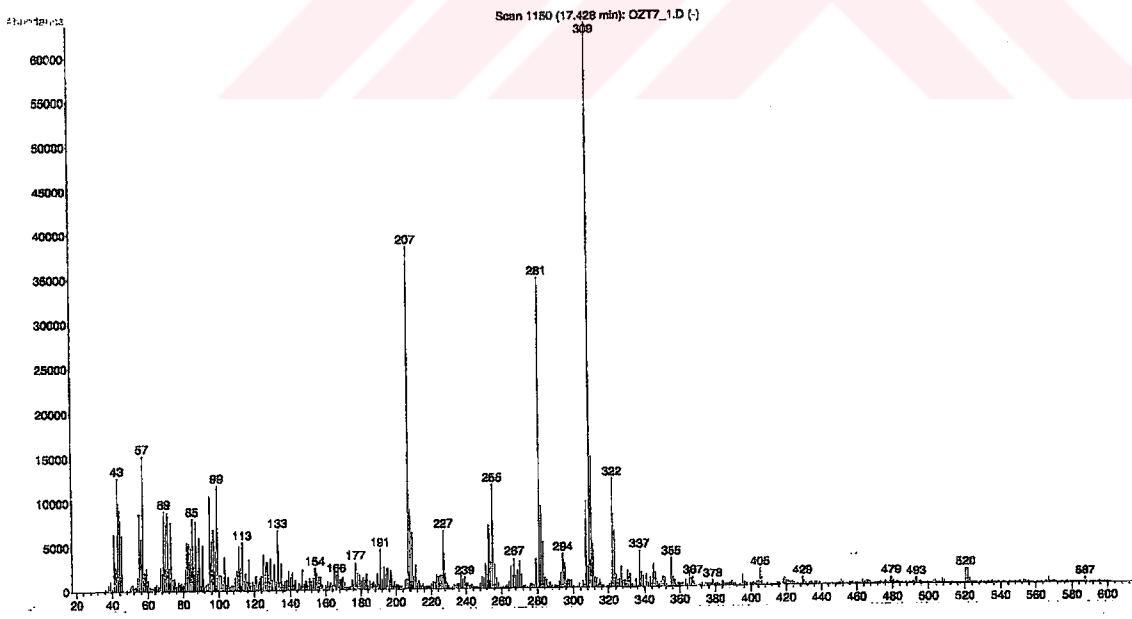
Şekil 4.9. III bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.10. III bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



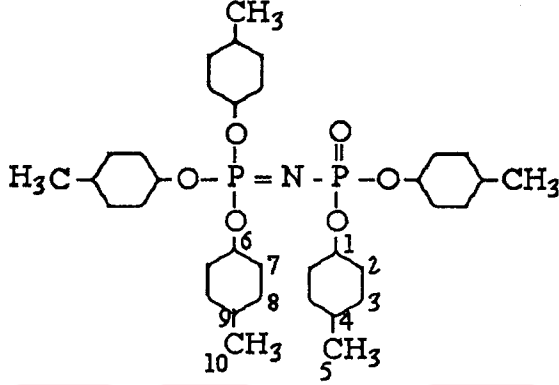
Şekil 4.11. III bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.12. III bileşiğinin kütle spektrumu

#### 4.4. N-di(4-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(4-metilsikloheksoksi) monofosfazen (IV)

Bileşinin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^{31}\text{P-NMR}$  spektrumları Şekil 4.13 - 4.17'de ve değerlendirilmeleri Tablo 4.3.'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.3. IV Bileşinin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ve Kütle Spektrum Sonuçları

IR Sonuçları ( $\text{cm}^{-1}$ )	NMR Sonuçları (ppm)		
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
2942 : C - H	0.84 : H <sub>5</sub>	22.11 : C <sub>10</sub>	-2.86 : P = N
1330 : P = N,	0.85 : H <sub>10</sub>	22.33 : C <sub>5</sub>	( $^2J_{\text{PNP}}$ : 65.58 Hz)
1236 : P = O,	0.97 : H <sub>4</sub> ve H <sub>9</sub>	31.80 : C <sub>9</sub>	-5.23 : P = O
1008 : P - O - C	1.38 : H <sub>3</sub> ve H <sub>8</sub>	32.09 : C <sub>4</sub>	( $^2J_{\text{PNP}}$ : 65.45 Hz)
768 : P - N	1.69 : H <sub>2</sub>	33.34 : C <sub>8</sub>	Kütle Spektrumu Sonuçları (m/e)
	2.07 : H <sub>7</sub>	33.61 : C <sub>7</sub>	
	4.10 : H <sub>1</sub>	( $^3J_{\text{POCC}}$ : 4.66 Hz)	
	4.33 : H <sub>6</sub>	33.75 : C <sub>3</sub>	
		34.23 : C <sub>2</sub>	
		( $^3J_{\text{POCC}}$ : 4.40 Hz)	
		75.62 : C <sub>1</sub>	
		( $^2J_{\text{POC}}$ : 6.31 Hz)	M-62 (62: C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> )
		78.73 : C <sub>6</sub>	M-96(96: C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> <sup>+</sup> )
		( $^2J_{\text{POC}}$ : 7.0 Hz)	380: OP(OR) <sub>3</sub> <sup>+</sup>

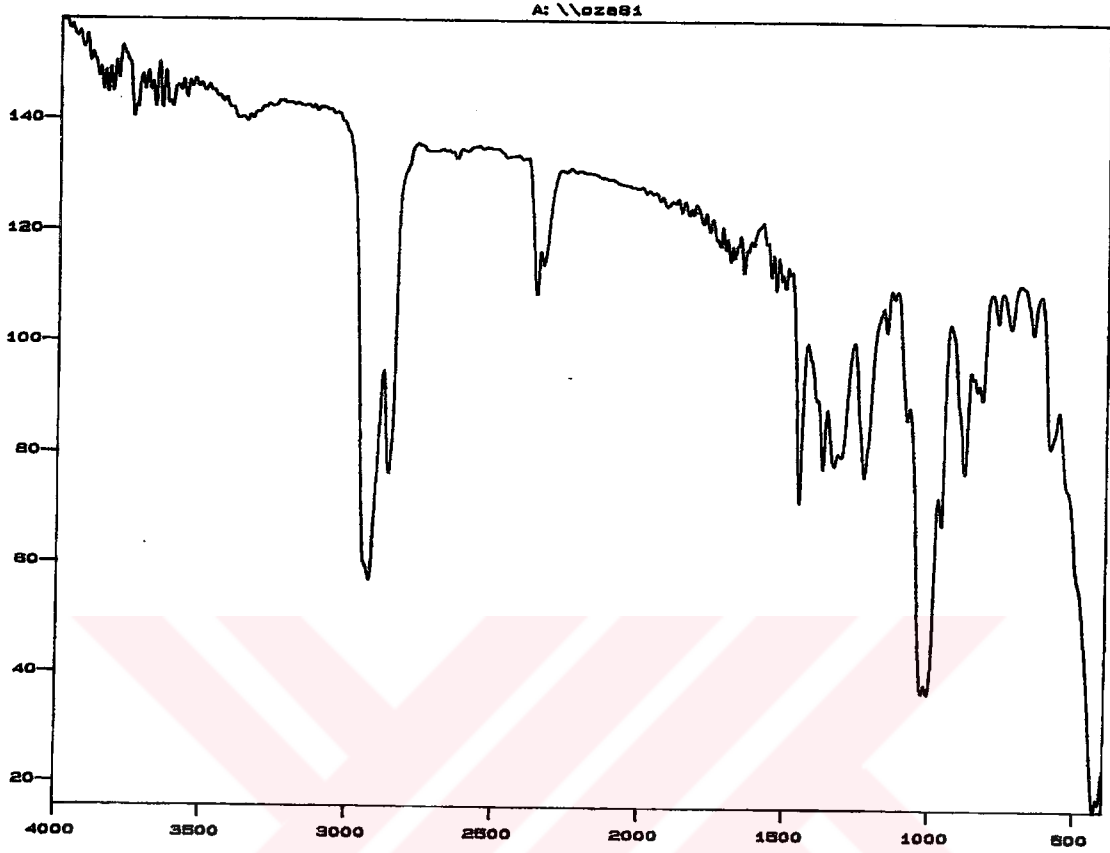
IR spektrumunda  $2942 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik C - H gerilme titreşimleri görülmektedir. Fosfazene ait P = N piki  $1330 \text{ cm}^{-1}$ 'de, P=O piki  $1236 \text{ cm}^{-1}$ 'de, P-O-C piki  $1008 \text{ cm}^{-1}$ 'de ve P - N piki  $768 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

IV bileşiğinde fosforil grubunda bulunan *p*-konumundaki CH<sub>3</sub> protonları (H<sub>5</sub>) 0.84 ppm'de ve fosfazen grubuna bağlı sübstitüentlerdeki CH<sub>3</sub> protonları (H<sub>10</sub>) 0.85 ppm'de görülmektedir. Bu iki pikin (H<sub>10</sub>/H<sub>5</sub>) integral yükseklikleri oranı yapıya uygun olarak 3/2 şeklindedir. Halka protonları değerlendirildiğinde farklı çevreye sahip 8 proton bulunmaktadır. Spektrumda bu protonlara ait pikler gözlenmektedir. Yapıyı karakterize eden en önemli piklerden bir grup da H<sub>1</sub> ve H<sub>6</sub> protonlarıdır. Fosfazen halkasına en yakın durumda buldukları için en düşük alanda (H<sub>1</sub> : 4.10 ppm'de ve H<sub>6</sub> : 4.33 ppm'de) gözlenmişlerdir.

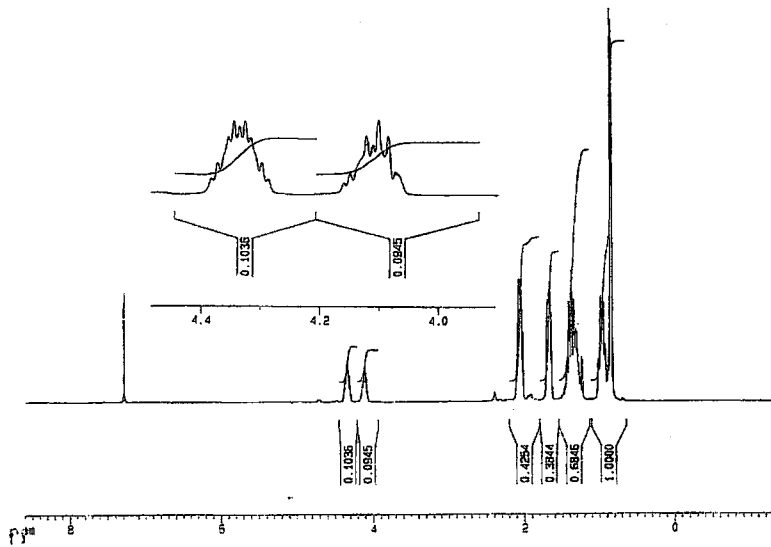
<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 77.5 ppm'deki pikler CDCl<sub>3</sub>'e ait çözücü pikleridir. Bileşiğin yapısı dikkate alındığında çevresi farklı olan 10 adet karbon atomu bulunmaktadır. Spektrumda bu 10 farklı karbona ait pikler gözlenmektedir. En yüksek alanda *p*-konumundaki CH<sub>3</sub> (C<sub>10</sub>) karbonu 22.11 ve 22.33 ppm'de (C<sub>5</sub>) sırasıyla fosforil ve fosfazen fosforuna bağlı olmak üzere iki farklı pik vermektedir. Pik şiddetleri karşılaştırıldığında fosfazen fosforuna bağlı sübstitüentteki karbon atomunun, fosforil fosforuna bağlı sübstitüente benzer konumdaki karbon atomlarına oranı 3/2 olarak bulunmaktadır. Aynı özellikler diğer karbonlar için de geçerlidir. Bu oran fosfazen türevinin penta sübstitüe olduğunu göstermektedir. Sübstitüentlerin fosforlara bağlandığını gösteren diğer önemli bir gösterge de fosfora en yakın karbon piklerinin en düşük alanda ve en büyük *J* etkileşim sabiti ile gözlenmesidir. Bunlardan 75.62 ppm'deki pik fosforile bağlı sübstitüent karbonuna (<sup>2</sup>*J*<sub>POC</sub> : 6.31 Hz.), 78.73 ppm'deki pik ise fosfazen fosforuna bağlı sübstitüent karbonuna (<sup>2</sup>*J*<sub>POC</sub> : 7.0 Hz) aittir.

<sup>31</sup>P-NMR spektrumunda görülen pikler yapıda mevcut olan iki farklı fosforla uyum içerisindedir. Bunlar -2.86 ppm'de P = N fosforu (<sup>2</sup>*J*<sub>PNP</sub> : 65.58 Hz) ve -5.23 ppm'de P = O fosforuna (<sup>2</sup>*J*<sub>PNP</sub> : 65.45 Hz) ait pikler olarak ortaya çıkmıştır.

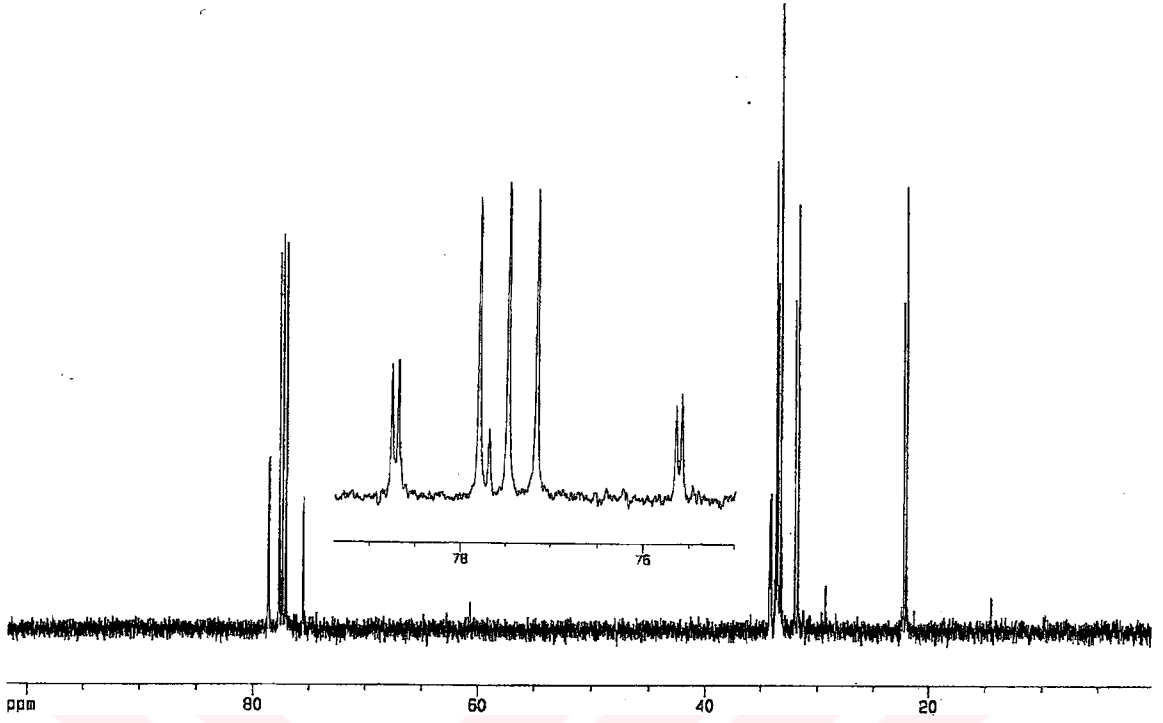
IV bileşiğinin hesaplanan mol kütlesi 657.0 g'dır. Kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlenmemektedir. Önerilen yapı dikkate alındığında *p*-metil sübstitüe sikloheksiloksi grubunun parçalanmasıyla M-62 piki m/e : 62(C<sub>5</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>), M-96 piki m/e : 96 (C<sub>7</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>) pikleri gözlenirken m/e 380 OP(OR)<sub>3</sub><sup>+</sup> piki de mevcuttur. Temel iyon pikinin m/e 177 piki olduğu görülmektedir. Bu piki verebilecek muhtemel yapılar, halkaların parçalanması ve yeniden düzenlenmesi ile oluşabilecek C<sub>13</sub>H<sub>21</sub><sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sup>+</sup> gruplarıdır.



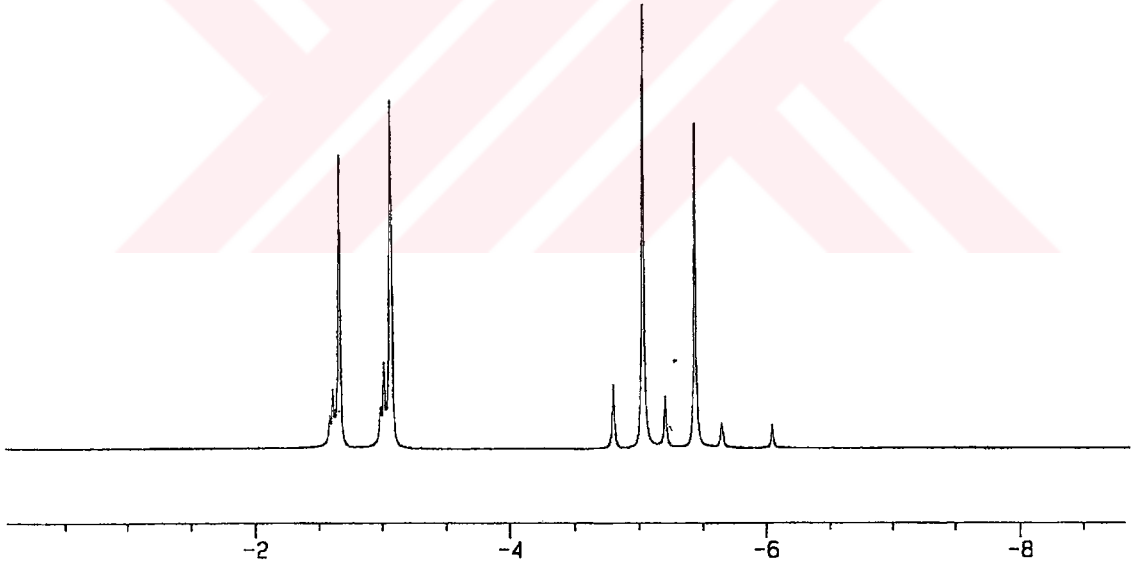
Şekil 4.13. IV bileşiğinin IR spektrumu



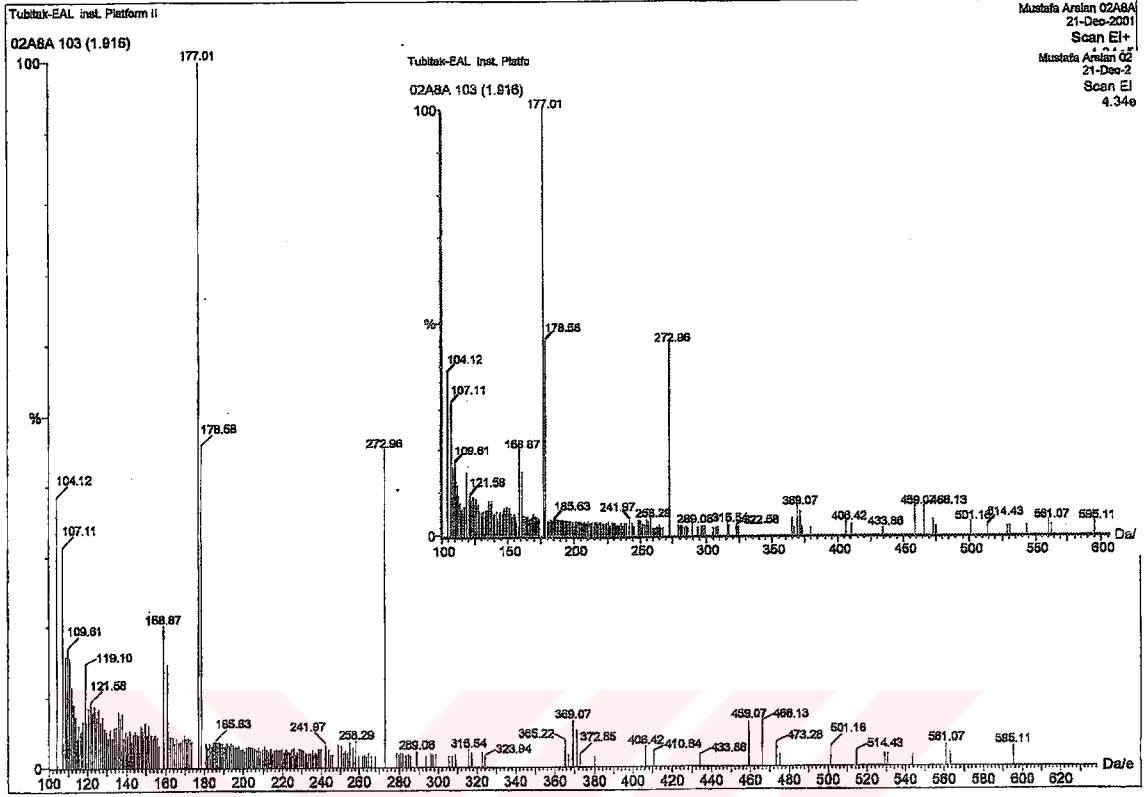
Şekil 4.14. IV bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.15. IV bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



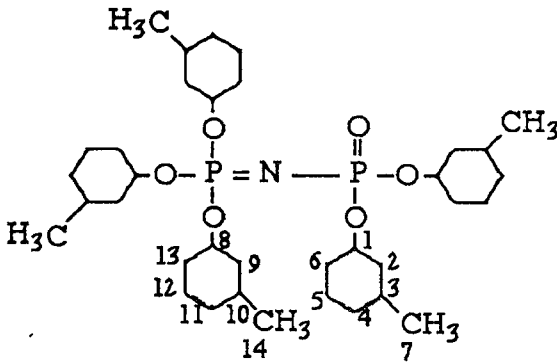
Şekil 4.16. IV bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.17. IV bileşiğinin kütle spektrumu

#### 4.5. N-di(3-metilsikloheksoksi)fosforil-P-tri(3-metilsikloheksoksi) monofosfazen (V)

Bileşiğinin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^{31}\text{P-NMR}$  ve kütle spektrumları Şekil 4.18 - 4.22'de ve değerlendirilmeleri Tablo 4.4.'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.4. V Bileşiğinin IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>31</sup>P-NMR ve Kütle Spektromu Sonuçları

IR Sonuçları (cm <sup>-1</sup> )	NMR Sonuçları (ppm)		
	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>31</sup> P-NMR
2937 : C - H	0.84 : H <sub>7</sub> ve H <sub>14</sub>	22.51 : C <sub>7</sub>	-3.04 : P = N
1330 : P = N,	1.18 : H <sub>12</sub>	22.68 : C <sub>14</sub>	( <sup>2</sup> J <sub>PNP</sub> : 65.14 Hz)
1229 : P = O,	1.21 : H <sub>5</sub>	24.53 : C <sub>5</sub>	-5.52 : P = O
1020 : P - O - C	1.35 : H <sub>3</sub> ve H <sub>10</sub>	24.57 : C <sub>12</sub>	( <sup>2</sup> J <sub>PNP</sub> : 65.22 Hz)
717 : P - N	1.50 : H <sub>11</sub>	31.70 : C <sub>4</sub>	
	1.64 : H <sub>2</sub>	31.82 : C <sub>11</sub>	
	1.87 : H <sub>6</sub>	34.48 : C <sub>13</sub>	
	2.04 : H <sub>9</sub> ve H <sub>13</sub>	( <sup>3</sup> J <sub>POCC</sub> : 4.98 Hz)	
	3.47 : H <sub>8</sub>	34.12 : C <sub>2</sub>	
	4.10 : H <sub>1</sub>	34.45 : C <sub>3</sub>	Kütle Spektromu
		34.53 : C <sub>9</sub>	Sonuçları (m/e)
		35.72 : C <sub>10</sub>	M-81 : 576
		42.51 : C <sub>6</sub>	41 : C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>
		( <sup>2</sup> J <sub>POC</sub> : 4.5 Hz)	65 : C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
		75.37 : C <sub>1</sub>	78 : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> <sup>+</sup>
		( <sup>2</sup> J <sub>POC</sub> : 6.20 Hz)	95 : C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> <sup>+</sup>
		78.43 : C <sub>8</sub>	
		( <sup>2</sup> J <sub>POC</sub> : 6.22 Hz)	

IR spektrumunda 2937 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C - H gerilme titreşimleri görülmektedir. Fosfazene ait P = N piki 1330 cm<sup>-1</sup>'de, P=O piki 1229 cm<sup>-1</sup>'de, P-O-C piki 1020 cm<sup>-1</sup>'de ve P - N piki 717 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir.

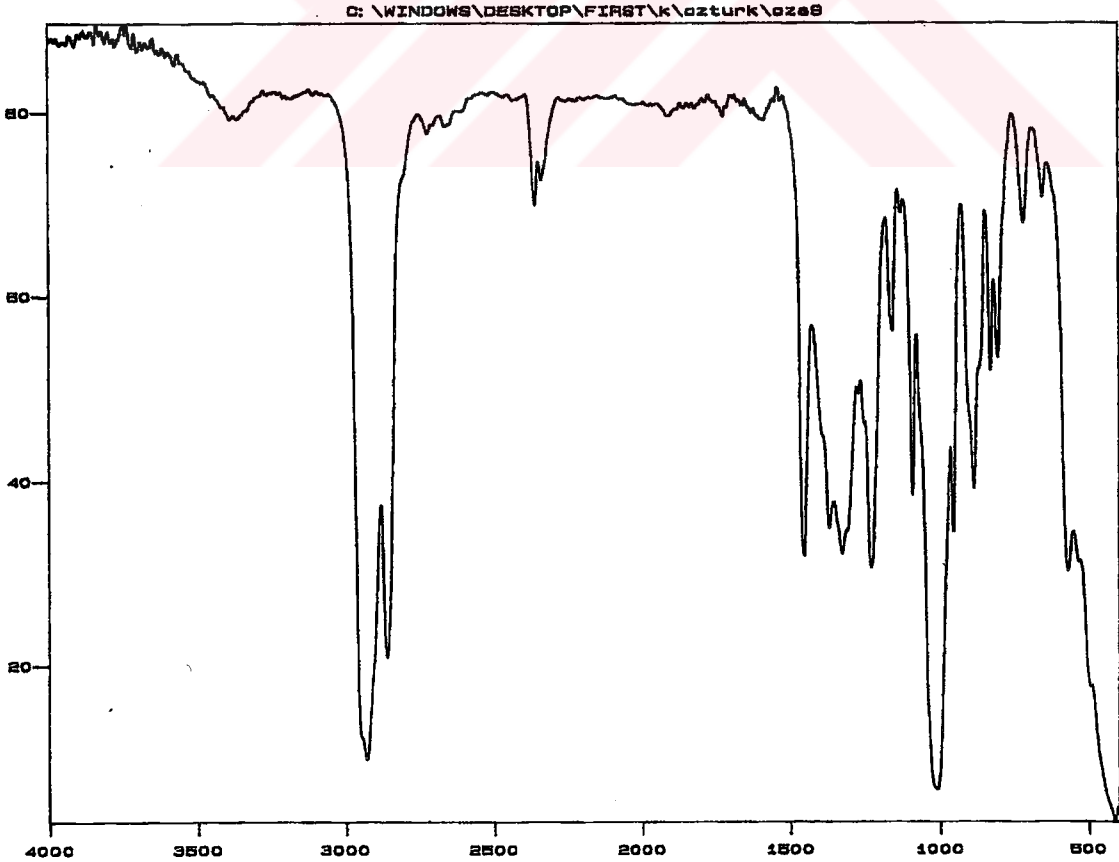
Bileşiğin yapısı değerlendirildiğinde yapıda 14 tane farklı proton bulunmaktadır. <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda bu protona ait pikler görülmektedir. V bileşiğinde fosforil grubuna bağlı sübstitüentin *m*-konumundaki CH<sub>3</sub> (H<sub>7</sub>) ve fosfazen grubuna bağlı sübstitüentin *m*-konumundaki CH<sub>3</sub> (H<sub>14</sub>) protonları en yüksek alanda (0.84 ppm'de) gözlenmektedir. Oksijene komşu protonlardan H<sub>8</sub> (3.47 ppm'de) ve H<sub>1</sub> (4.10 ppm'de) en düşük alanda 3/2 oranını verecek şekilde ortaya çıkmışlardır. Fosfazen ve fosforil grubuna bağlı sübstitüentlerdeki benzer konumdaki protonların integral şiddetleri oranı da aynı şekilde 3/2 olarak hesaplanmıştır. Bu veriler de oluşan bileşiğin penta sübstitüe olduğunun bir göstergesidir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrumunda 77.5 ppm'deki pikler CDCl<sub>3</sub>'e ait çözücü pikleridir. Bileşiğin yapısı dikkate alındığında çevresi farklı olan 14 adet karbon atomu bulunmaktadır. Spektrumda bu 14 farklı karbona ait pikler gözlenmektedir. En yüksek alanda *m*-konumundaki CH<sub>3</sub> karbonları 22.51 (C<sub>7</sub>) ve 22.68 (C<sub>14</sub>) ppm'de pik

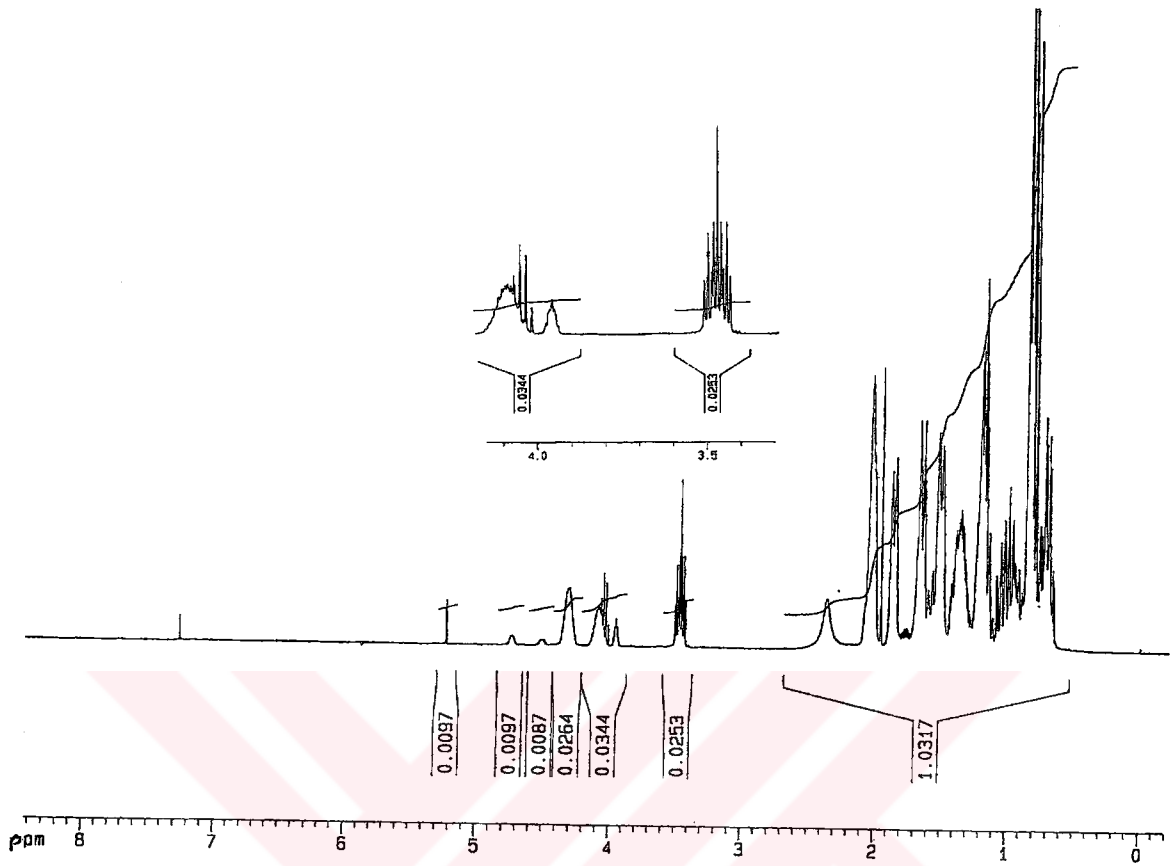
vermektedirler. Pik şiddetlerinin  $C_{14} / C_7$  oranı  $3/2$ 'dir. Aynı özellikler diğer karbonlar için de geçerlidir. Pik şiddetlerindeki bu oran fosfazen fosforuna bağlı sübstitüentteki karbon atomunun, fosforil fosforuna bağlı sübstitüentteki benzer konumdaki karbon atomlarına oranı içinde geçerlidir. Sübstitüentlerin fosforlara bağlandığını gösteren diğer önemli bir gösterge de fosfora bağlı oksijene komşu karbon pikleridir. Bunlar en düşük alanda gözlenmektedir. 75.37 ppm'deki pik  $C_1$  karbonuna ( $^2J_{POC} : 6.19$  Hz.), 78.43 ppm'deki pik  $C_8$  karbonuna ( $^2J_{POC} : 6.22$  Hz) aittir.

$^{31}P$ -NMR spektrumunda, yapıdaki iki farklı fosforla uyum içerisinde olan iki fosfor piki görülmektedir. Bunlar -3.04 ppm'de  $P=N$  fosforuna ( $^2J_{PNP} : 65.14$  Hz.) ve -5.52 ppm'de  $P=O$  fosforuna ( $^2J_{PNP} : 65.22$  Hz.) ait pikler olarak ortaya çıkmıştır.

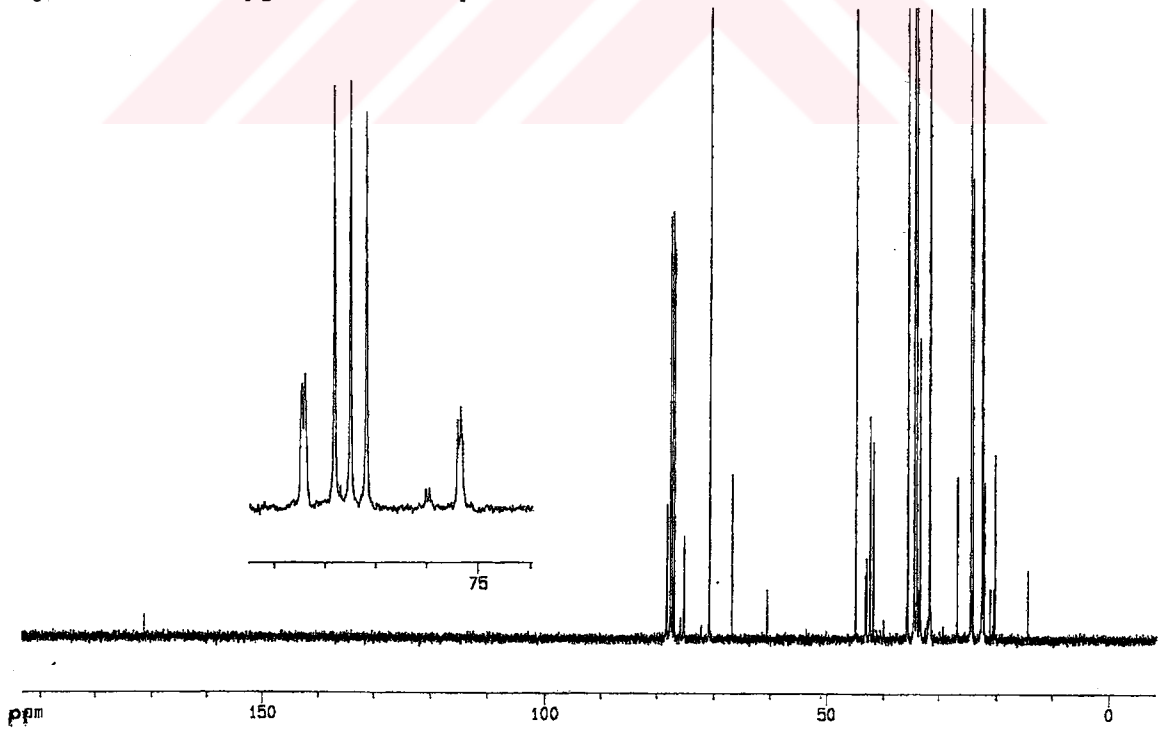
V bileşiğinin hesaplanan mol kütlesi 657.0 g'dır. Kütle spektrumunda molekül iyon piki gözlenmemektedir. Önerilen yapı dikkate alınıp kütle spektrumu değerlendirildiğinde, parçalanmanın *m*-metilsikloheksoksi grubunun yapısında olduğu ortaya çıkmaktadır (Silverstein, 1974). Temel iyon piki olarak  $m/e : 41$  ( $C_3H_5^+$ ), 65 ( $C_5H_6^+$ ), 78 ( $C_6H_6^+$ ) ve 95 ( $C_7H_{11}^+$ ) pikleri gözlenmektedir. Ayrıca M-81 ( $m/e : 576$ ) ve özellikle M-95 ( $m/e : 562$ ) piki dikkati çekmektedir.  $m/e : 177$  piki önemli oranda (% 97) bulunmaktadır. Bu piki verebilecek muhtemel iyonlar  $C_{13}H_{21}^+$  ve  $C_{11}H_{17}^+O$  olabilir.



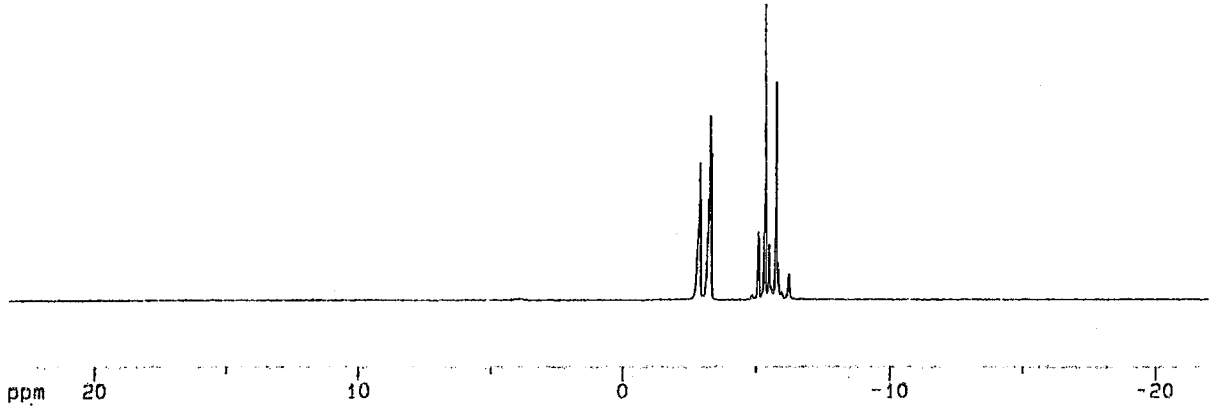
Şekil 4.18. V bileşiğinin IR spektrumu



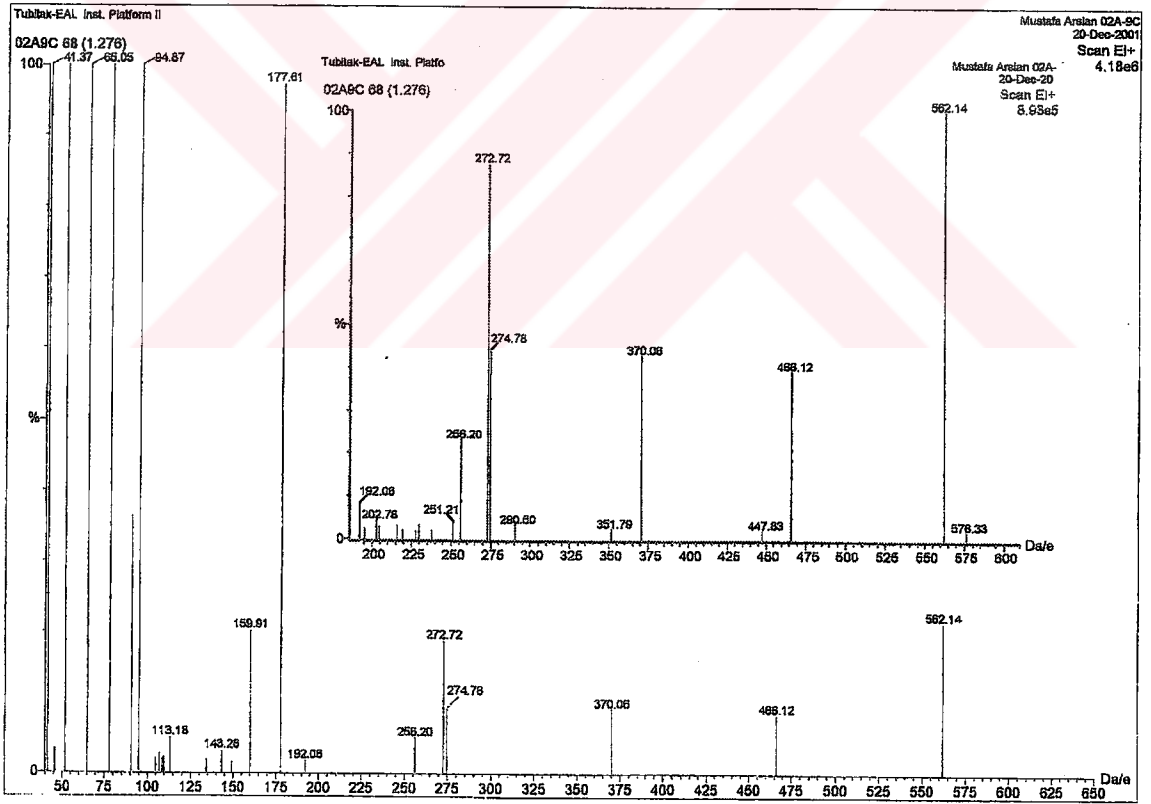
Şekil 4.19. V bileşiğinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.20. V bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



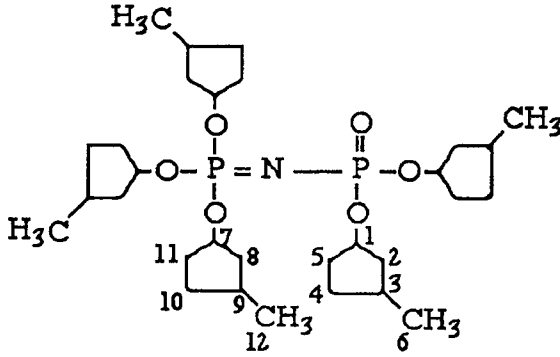
Şekil 4.21. V bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.22. V bileşiğinin kütle spektrumu

#### 4.6. N-di(3-metilsiklopentoksi)fosforil-P-tri(3-metilsiklopentoksi) monofosfazen (VI)

Bileşiğin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^{31}\text{P-NMR}$  ve kütle spektrumları Şekil 4.23 - 4.27'de ve değerlendirilmeleri Tablo 4.5.'de verilmiştir. Karbon ve hidrojenler aşağıdaki gibi numaralandırılmıştır.



Tablo 4.5. VI Bileşiğinin IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$  ve Kütle Spektrumu Sonuçları

IR Sonuçları ( $\text{cm}^{-1}$ )	NMR Sonuçları (ppm)		
	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
2954 : C - H	0.80-2.16 :	82.6 : C <sub>7</sub>	-2.17 : P = N
2863 : C - H	H <sub>6</sub> , H <sub>12</sub> , H <sub>3</sub> , H <sub>9</sub>	( $^2J_{\text{POC}}$ : 7.09 Hz)	( $^2J_{\text{PNP}}$ : 62.86 Hz)
1337 : P = N,	H <sub>4</sub> , H <sub>10</sub> , H <sub>2</sub> , H <sub>5</sub>	14.53-42.29 :	-5.70 : P = O
1242 : P = O,	H <sub>8</sub> , H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> , C <sub>12</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>10</sub>	( $^2J_{\text{PNP}}$ : 62.99 Hz)
1017 : P - O - C	3.81 : H <sub>7</sub> 3.88 : H <sub>1</sub>	C <sub>3</sub> , C <sub>9</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>8</sub> , C <sub>5</sub> , C <sub>11</sub>	
			Kütle Spektrumu Sonuçları (m/e)
			M <sup>+</sup> : 587 41 : C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> 43 : C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 55 : C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 57 : C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> <sup>+</sup> 67 : C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> 69 : C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> <sup>+</sup> 80 : C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> <sup>+</sup> 97 : C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sup>+</sup>

IR spektrumunda 2954-2863  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Fosfazene ait P=N piki 1337  $\text{cm}^{-1}$ 'de, P=O piki 1242  $\text{cm}^{-1}$ 'de, P-O-C piki 1017  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

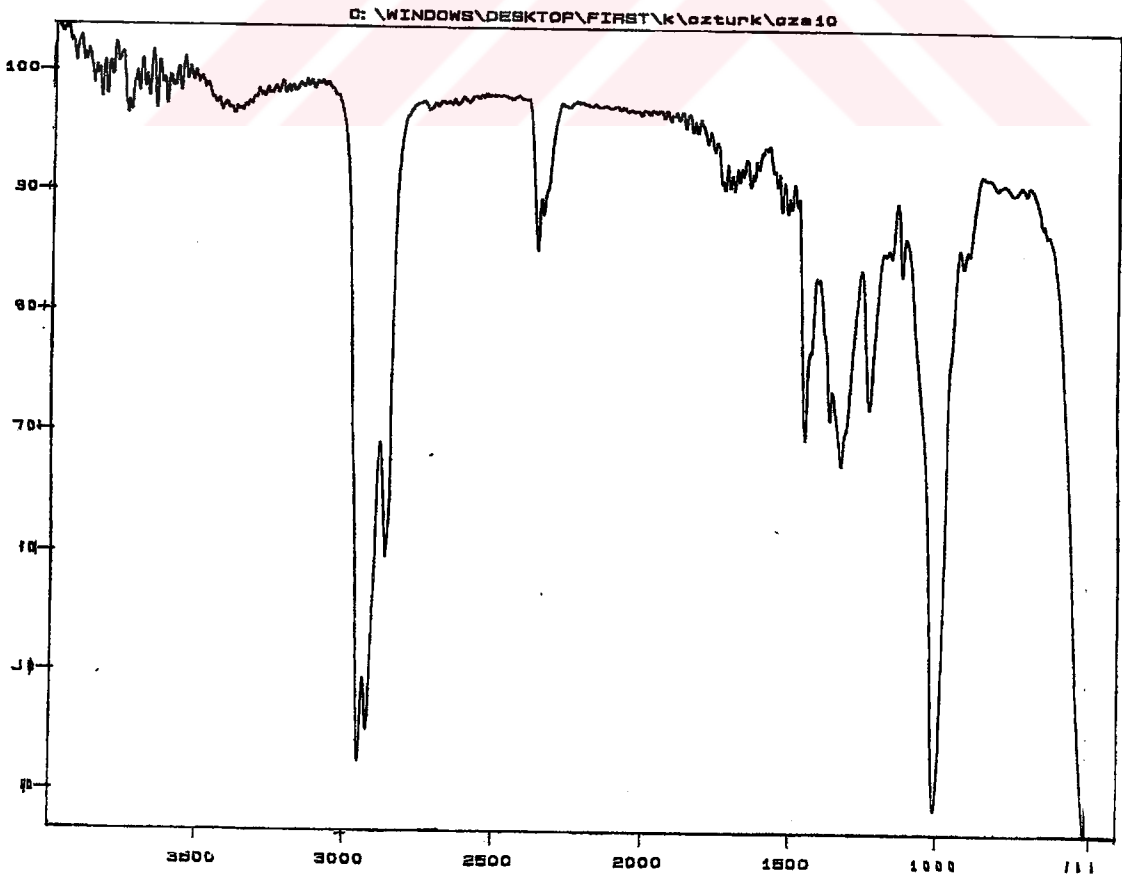
VI bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde dikkati çeken en önemli pikler H<sub>7</sub> (3.81 ppm'de) ve H<sub>1</sub> (3.88 ppm'de) pikleridir. Bunlar fosfazen yapısına bağlı

oksijene komşu protonlardır. Çoklu bir yarımla ile en düşük alanda 3/2 oranını verecek şekilde çıkmışlardır.

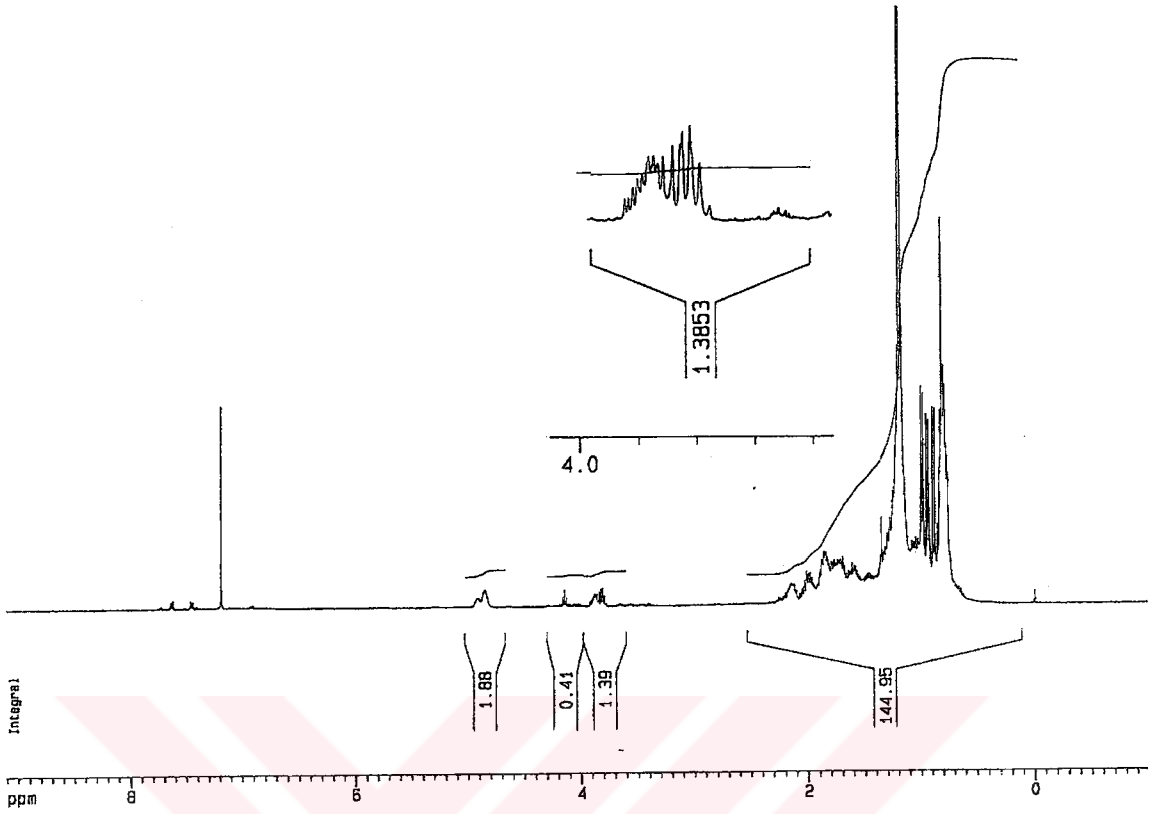
$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda en düşük alanda  $\text{C}_7$  karbonu (82.6 ppm'de,  $^2J_{\text{POC}} : 7.09$  Hz) gözlenmektedir. Halka karbonlarını farkedirmek oldukça zordur.

$^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu incelendiğinde fosfazen yapısına uygun olarak AB tipinde iki farklı yerde pik gözlenmektedir. Bu pikler fosfazen yapısının süstitüsyon sonunda korunduğunu göstermektedir. -2.17 ppm'de P=N fosforu ( $^2J_{\text{PNP}} : 62.86$  Hz.) ve -5.70 ppm'de P=O fosforu ( $^2J_{\text{PNP}} : 62.99$  Hz.)'nun görülmesi, çıkış maddesinde -2.6 ppm'deki P=N fosforunun ( $^2J_{\text{PNP}} : 21.30$  Hz.) ve -10.6 ppm'deki P=O fosforunun ( $^2J_{\text{PNP}} : 21.30$  Hz.) süstitüsyon sonucu daha düşük alana kaydığını ortaya koymaktadır. Ayrıca etkileşim sabitindeki değişim de bunun bir göstergesidir.

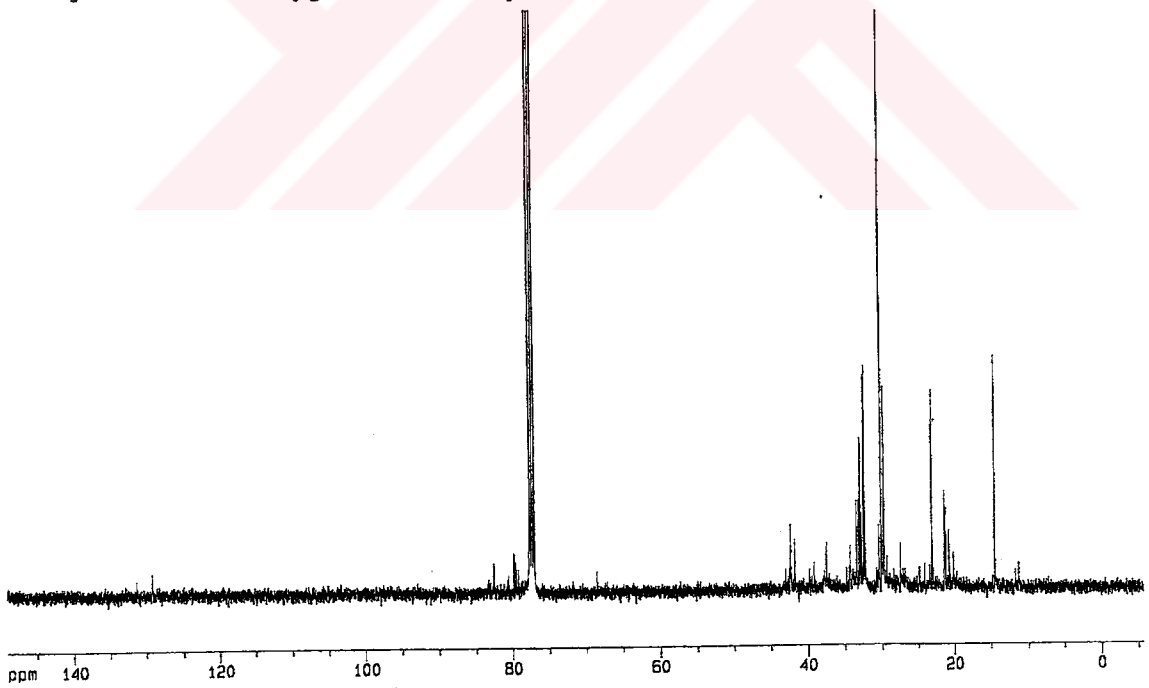
VI bileşiğinin hesaplanan mol kütlesi 587.0 g'dır. Kütle spektrumunda bu mol kütlesine karşılık gelen m/e değeri ( $\text{M}^+ : 587.0$ ) moleküler iyon piki olarak görülmektedir. Önerilen yapının muhtemel parçalanma pikleri ile spektrumda görülen, özellikle temel iyon pikleri (% 100 şiddetinde) uyum içerisindedir. Temel iyon pikleri m/e olarak 41 :  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ , 43 :  $\text{C}_3\text{H}_7^+$ , 55 :  $\text{C}_4\text{H}_7^+$ , 57 :  $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$ , 67 :  $\text{C}_5\text{H}_9^+$ , 80 :  $\text{C}_6\text{H}_8^+$  ve 97 :  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}^+$  şeklindedir. Ayrıca M-63 ( $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_3^+$ ) piki de görülmektedir. Bu parçalanmalar, yapıya süstitüe olmuş 3-metilsiklopentoksi gruplarının parçalandığını göstermektedir.



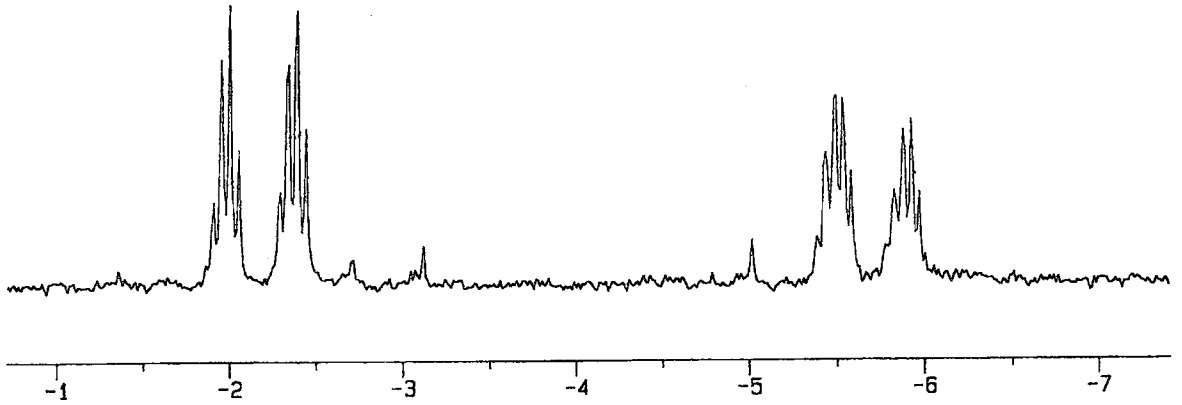
Şekil 4.23. VI bileşiğinin IR spektrumu



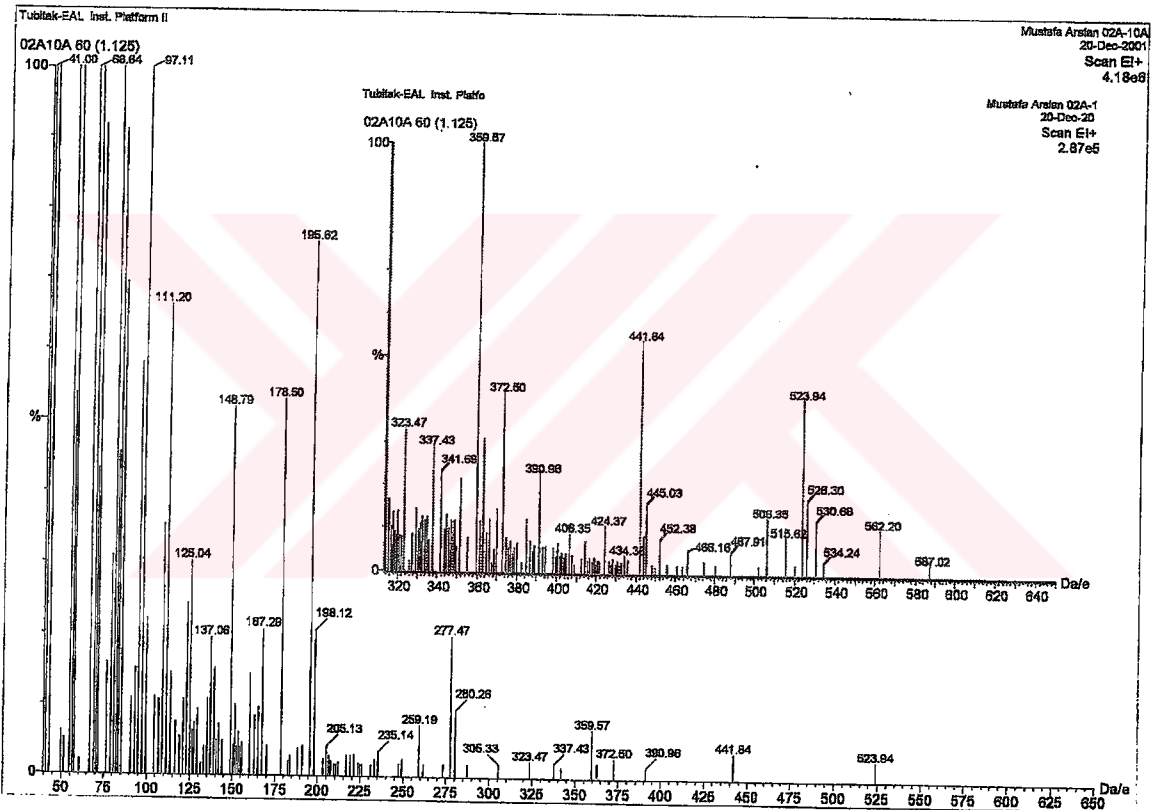
Şekil 4.24. VI bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.25. VI bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.26. VI bileşiğinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.27. VI bileşiğinin kütle spektrumu

#### 4.7. $\alpha$ -Siklopropanometanol İle Reaksiyonu (VII)

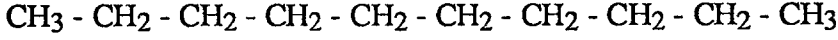
N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen ile  $\alpha$ -siklopropanometanol'ün sodyum tuzunun reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünün (verim : % 31.3)  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumu alınmış ve spektrumda fosfor piki gözlenmemiştir. Bu da fosfazen yapısına süstitüentün girmediğini göstermektedir.

Ürünün IR,  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları alınmış ve Şekil 4.28-4.30'da gösterilmiştir. IR spektrumunda OH grubunun bulunmaması elde edilen bileşiğin bir alkol türevi olmadığını göstermektedir. Yapının eterik bir bileşiğe dönüşebileceği dikkate

alınır, eterler için karakteristik olan C-O-C gerilme titreşiminin, alifatik eterlerde 1150-1085  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aril-alkil eterlerde 1275-1200  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi gerekir. IR spektrumunda bunu sağlayabilen bir pik görülmemektedir.

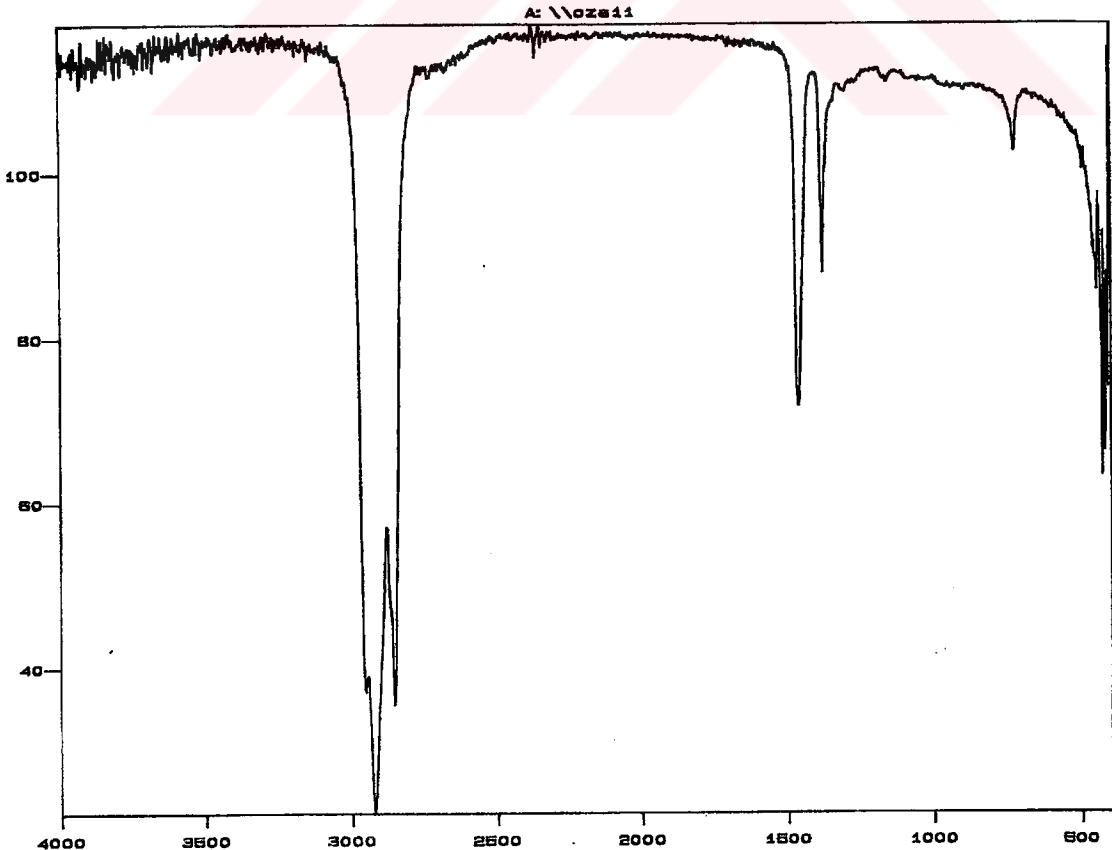
IR spektrumunda 2922 ve 2857  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik C-H gerilmesini, 1465  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilmesini ( $\text{CH}_2$  için), 1375  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilmesini ( $\text{CH}_3$  için), 727  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik alifatik C-H düzlem dışı eğilmesini (bütün  $\text{CH}_2$ 'ler için) göstermektedir.

$^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde 0.88 ppm'de gözlenen pik  $\text{CH}_3$ -protonlarına, 1.25 ppm'de gözlenen pik de  $-\text{CH}_2-$  protonlarına aittir. Metil protonlarının integral şiddetlerinin metilen protonlarına oranı yaklaşık 2.6 kat olarak bulunmaktadır. İki uçta  $\text{CH}_3$  gruplarının olduğu düşünülürse yapıdaki  $-\text{CH}_2-$  protonlarının sayısı 16 olarak bulunur. Bu durumda bileşiğin formülü,

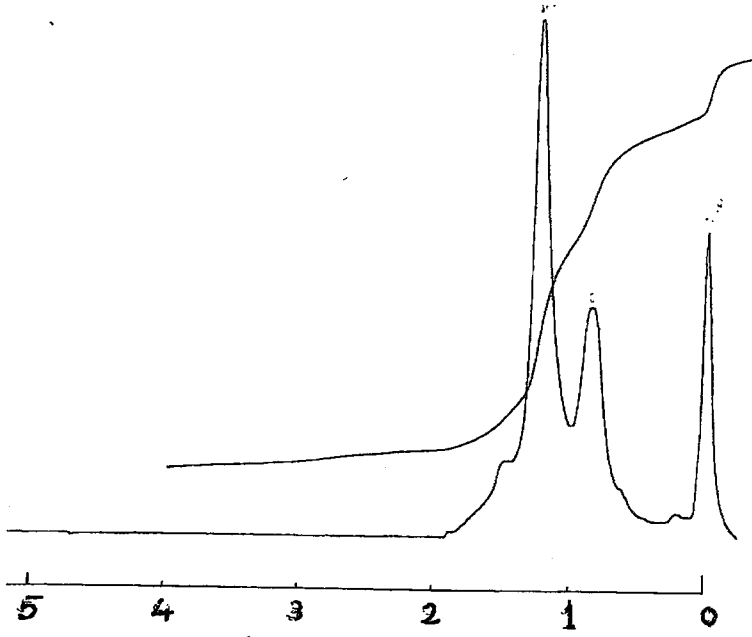


olarak tahmin edilmektedir.

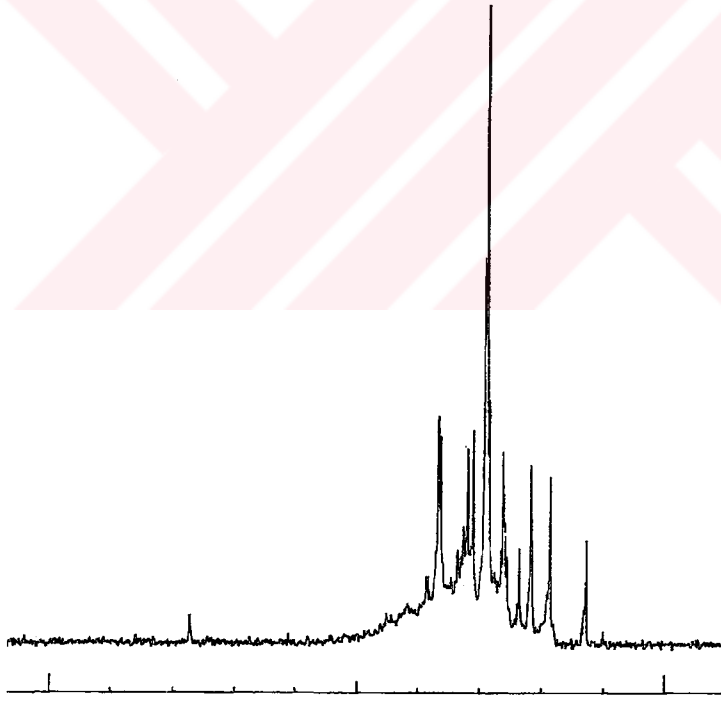
$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde önerilen bileşiğin yapısına uygun olarak 10 adet C atomu gözlenmektedir. Alkanlar  $\delta$  0-70 ppm'de soğurma yaparlar. Karbon sübstitüsyonu arttıkça daha az perdelenir ve daha düşük alana doğru kayar.



Şekil 4.28. VII bileşiğinin IR spektrumu



Şekil 4.29. VII bileşiğinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 4.30. VII bileşiğinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

## 5. SONUÇLAR

1. Fosfazenler havaya ve neme karşı hassas olmaları ve su ile parçalanmaları dolayısı ile reaktiflerle soğukta ve havasız ortamda etkileştirilmiştir.

2. Elde edilen bileşiklerin fiziksel özellikleri ve molekül ağırlıkları Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri ve Molekül Ağırlıkları

Bileşik						Molekül <sup>a</sup>
No	Süstitüent (RO <sup>-</sup> )	R <sub>f</sub>	Renk	Hal	Verim	Ağırlığı
I	-	-	Beyaz	Katı	45.00	269.22
II	Siklopentoksi	0.67	Sarımtırak	Viskoz	76.65	517.28
III	Sikloheksoksi	0.55	Sarımtırak	Viskoz	63.42	523.24
IV	4-Metilsikloheksoksi	0.55	Sarımtırak	Viskoz	73.36	657.43
V	3-Metilsikloheksoksi	0.60	Sarımtırak	Viskoz	66.50	657.43
VI	3-Metilsiklopentoksi	0.70	Sarımtırak	Viskoz	46.00	587.00

a: Ortalama molükül ağırlığı değerleridir.

Siklopentoksi (II) ve 3-metilsiklopentoksi (VI) türevlerinin verimleri karşılaştırıldığında sterik engelden dolayı, (VI) bileşiğinin verimi (II) bileşiğinden daha düşüktür. Sikloheksoksi sentezlenirken, ilave edilen alkolat miktarı pentasüstitüe ürünü verecek şekilde gerçekleştirilmesine rağmen % 63.42 oranında tetrasüstitüe ürün elde edilmiştir. Muhtemelen bir kısım pentasüstitüe ürün de oluşmuş olabilir. Bu da verimi düşürmektedir. 3-metil- ve 4-metilsikloheksoksi türevlerinin penta, sikloheksoksinin tetrasüstitüe olması, reaktant - çözücü etkileşimi gibi özelliklerden kaynaklanıyor olabilir.

3. Elde edilen bileşiklerin  $\nu_{P=N}$  ve  $\nu_{P=O}$  titreşimleri toplu olarak Tablo 5.2.'de verilmiştir.

Çıkış maddesinde P=N gerilme titreşimi 1338 cm<sup>-1</sup>'de, P=O gerilme titreşimi 1262 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, süstitüsyonun gerçekleşmesi ile P=N pikinde ortalama 10 cm<sup>-1</sup>'lik, P=O pikinde ise ortalama 23 cm<sup>-1</sup>'lik bir kayma daha düşük enerjiye doğru gerçekleşmektedir.

**Tablo 5.2.** Bileşiklerin  $\gamma_p = N \text{ cm}^{-1}$  ve  $\gamma_p = O \text{ cm}^{-1}$  Titreşimleri

Bileşik No	Süstitüent (RO <sup>-</sup> )	$\gamma_p = N \text{ cm}^{-1}$	$\gamma_p = O \text{ cm}^{-1}$
I	-	1338	1263
II	Siklopentoksi	1330	1234
III	Sikloheksoksi	1324	1254
IV	4-Metilsikloheksoksi	1330	1236
V	3-Metilsikloheksoksi	1330	1229
VI	3-Metilsiklopentoksi	1337	1242

4. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen'in yapısı gereği iki farklı fosfor atomu bulunmaktadır. AB tipinde bir bileşik olduğu için <sup>31</sup>P-NMR spektrumunda iki pik vermesi bileşiklerin karakterizasyonu açısından en önemli bulgularan birisidir. Süstitüe fosfazenin spektrumunda bu piklerin mevcudiyeti, fosfazen çatısının korunduğunu gösterir.

5. Elde edilen bileşiklerin <sup>31</sup>P-NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri toplu olarak Tablo 5.3.'de verilmiştir.

**Tablo 5.3.** Bileşiklerin <sup>31</sup>P-NMR Sonuçları

Bileşik No	Süstitüent (RO <sup>-</sup> )	<sup>31</sup> P-NMR			
		$\delta_{P=N}$	$^2J_{PNP}$ (Hz)	$\delta_{P=O}$	$^2J_{PNP}$ (Hz)
I	-	-2.60	21.30	-10.60	21.30
II	Siklopentoksi	-3.50	64.69	-5.97	64.77
III	Sikloheksoksi	-2.84	63.15	-6.48	62.04
IV	4-Metilsikloheksoksi	-2.86	65.58	-5.23	65.45
V	3-Metilsikloheksoksi	-3.04	65.14	-5.52	65.22
VI	3-Metilsiklopentoksi	-2.17	62.86	-5.70	62.99

Fosfora bağlanan grupların elektron salıcı ve elektron çekici olma özellikleri fosforun düşük veya yüksek alana kaymalarında farklılık arz etmektedir. Tablo 5.3.'deki gibi çıkış maddesindeki fosforil fosforu -10.60 ppm'de, fosfazen fosforu -2.60 ppm'de görülmektedir. Muhtemelen klor elektronegatif bir atom olduğu için çift bağlardaki elektronların fosfor üzerine çekilerek elektron yoğunluğunun artmasına neden olmakta ve pikler yüksek alanda çıkmaktadır.

Çalışmada yer alan sübstitüentlerin tamamı, klordan daha elektronegatif bir element olan oksijen atomu üzerinden fosfora bağlandıkları için, (I) bileşiğinin P=O fosforu piki daha düşük alana kaymaktadır. Piklerin daha düşük alana kayması, fosfazen halkasına bağlanan grupların elektron çekmesiyle fosfor üzerindeki elektron yoğunluğunun azaldığını göstermektedir. IR spektrumunda P=O gerilme titreşimlerinin daha düşük enerjiye doğru kayması da bunu desteklemektedir. P=N fosforunun kimyasal kaymalarında ise önemli bir değişim gözlenmemektedir.

6.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları incelendiğinde, fosfazen grubunda bulunan protonların integral değerlerinin, fosforil grubundaki aynı konumdaki protonların integral değerlerine oranının 3/2 olarak bulunması bileşiğin penta sübstitüe olduğunu göstermektedir. Tetrasübstitüe bileşiklerde ise bu oran 3/1 olarak bulunmuştur.

7.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda da  $^1\text{H}$ -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. Bu da sübstitüsyonun gerçekleştiğinin önemli bir göstergesidir.

## 6. KAYNAKLAR

- Allcock, H.R. and Pranga, R., 2001, *Macromolecules*, 34, 6858-6865.
- Allcock, H.R., 1972, Synthesis of The Phosphorus - Nitrogen Skeleton, pp. 97-128; Fridel - Craft Substituons, pp. 224-229; Reactions of Phosphazenes with Organometallic Reagents, pp. 216-223; Phosphorus - Nitrogen Compounds, Academic Press, New York.
- Allcock, H.R., Crane, C.A., Morrissey, C.T. and Olshavsky, M.A., 1999, *Inorg. Chem.*, 38, 280-283.
- Allcock, H.R., Desorcie, J.L., Harris, P.J., 1983, Mechanism of The Reaction Between Alkyl or Aryl Grignard Reagents and Hexachlorocyclotriphosphazene : An Explanation of Bi(Cyclophosphazene) Formation, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 2814-2819.
- Allcock, H.R., Desorcie, J.L., Riding, G.H., 1987, The Organometallic Chemistry of Phosphazenes, *Polyhedron*, 6(2), 119-157.
- Allcock, H.R., Desorcie, J.L., Wagner, L.J., 1985, Reactions Between Alkyl Grignard Reagents and Aminophosphazenes: Synthesis of Alkylchlorotriphosphazenes, *Inorg. Chem.*, 24, 333-340.
- 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., Harris, P.J., 1979, Formation of Hydridocyclotriphosphazenes via The Reactions of Organocopper Reagents with Halocyclotriphosphazenes. Reaction Mechanism, *J. Am. Chem. Soc.*, 101(21), 6221.
- Allcock, H.R., Harris, P.J., Connolly, M.S., 1981, Synthesis of Alkylphosphazenes via Copper - Phosphazene Intermediates, *Inorg. Chem.*, 20(1), 11-16.
- Allcock, H.R., Harris, P.J., Nissan, R.A., 1981, Organometallic Phosphazenes : Synthesis and Rearrangement of Propynyl- and Propadienylcyclotriphosphazenes, *J. Am. Chem. Soc.*, 103(9), 2256-2261.
- Allcock, H.R., Kellam, E.C. and Hafmann, M.A., 2001, *Polymerization*, 34, 5140-5146.
- Allcock, H.R., Ngo, D.C. and Povez, M., 1991, Synthesis and Structures of Cyclic and Short - Chain Linear, Phosphazenes Bearing 4-Phenylphenoxy Side Groups, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2628-2634.
- Allcock, H.R., Prange, R. and Hortle, T.J., 2001, *Macromolecules*, 34, 5463-5470.
- Allcock, H.R., Reeves, S.D., Nelson, J.M. and Manners, I., 2000, *Macromolecules*, 33, 3999-4007.
- Allcock, H.R., Tollefson, N.M., Arcus, R.A. and Whittle, R.R., 1985, *J. Am. Chem. Soc.*, (107), 5166-5177.

- Allen, C.W., 1991, Regio- and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes, **Chem. Rev.**, 91(2), 119-135.
- Allen, C.W., Moeller, T., 1968, Aryl-Substituted Phosphonitrilic Fluorides. II. the Reaction of Aryllithium Reagents with Trimeric Phosphonitrilic Fluoride, **Inorg. Chem.**, 7(11), 2177-2188.
- Arslan, M., Aslan, F., Öztürk, A.İ., Görgülü, A.O., 2001, N-Diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin Değişik Yöntemlerle Alkollerinin Sentezi, **TBAG**, No: 1611, Elazığ.
- Aslan F. 2001, Lineer Fosfazenlerin Alkil süstitüe Bileşiklerinin Sentezi, **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Elazığ.
- Balcı, M., 1986, **Nükleer Magnetik Rezonans**, Tur Yayınları, İstanbul.
- Begec, S., 1997, **İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Doktora Tezi, Malatya.
- Brandt, K., K.R., B.T.J., P-C.I., 2001, **Inorganica Chimica Acta**, 322, 138-144.
- Bulloch, G. and Keat, R., 1979, Aminolysis Reactions of 1,1-Dichlorophosphinyl-2,2-Trichlorophosphazene,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N} = \text{PCl}_3$ , **Inorganica Chimica Acta.**, 33, 245-248.
- Carriedo, A.G., Alonso, G.J.F., Gonzalez, A.P. and Garcia-Alvarez, L.J., 1998, **Macromolecules**, 31, 3189-3196.
- Chen-Yang, W.Y., Hwang, J.J. and Chang, H.F., 1997, **Macromolecules**, 30, 3825-3831.
- Chen-Yang, Y.W., Hwang, J.J. and Huang, A.Y., 2000, **Macromolecules**, 33, 1237-1244.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1980, **Advanced Inorganic Chemistry**, Fourth Edition, Jhon Wiley and Sons, pp. 286-288, New York.
- Çil, E., 2001, Lineer Fosfazenlerin Bazı Alkollerle Reaksiyonları, **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Dal, H., 1997, **A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C. and Whitehead, M.A., 1960, **J. Chem. Soc.**, 2423-2429.
- Emsley, J., Hall, D., 1976, **The Chemistry of Phosphorus**, Harper and Row Publishers, London.
- Emsley, J., Moore, J., Udy, P.B., 1971, **J. Chem. Soc.**, A, 2863-2864.
- Erdik, E., 1987, **Denel Organik Kimya**, A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara.
- Erdik, E., 1993, **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler**, A.Ü. Fen Fakültesi, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Evans, T.L., Allcock, H.R., 1981, Poly(Difluorophosphazene) : A New Intermediate for The Synthesis of Poly(Organophosphazenes), **J. Macromol. Sci. Chem.**, A16(1), 409-423.

- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1986, **Chemistry of The Elements**, Pergamon Press, pp. 148-149, Oxford.
- Harris, P.J., Desorcie, J.L., Allcock, H.R., 1981, Formation of Bicyclic Phosphazene via The Reactions of Methyl- and Phenyl- Magnesium Chloride with Hexachlorocyclotriphosphazene, **J.C.S. Chem. Comm.**, 852-853.
- Harris, P.J., Fadeley, C.L., 1983, Phosphazenes. 1. Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazene With Methylithium, **Inorg. Chem.**, 22(3), 561-564.
- Harris, P.J., Sckwalke, M.A., Liu, V., Fisher, B.L., 1983, Phosphazenes. 2. Synthesis of Ketone- and Enol- Substituted Cyclotriphosphazenes, **Inorg. Chem.**, 22, 1812-1817.
- Hayvali, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., 2001, Synthesis, Complex Formation, Spectral and Crystallographic Investigations of New Crown Ethers Containing Recognition Site for Sodium, **Journal of Molecular Structure**, Part V, 597(1-3):223-234.
- Jaeger, R., Debowski, M., Manners, I. and Vancso, J.G., 1999, **Inorg. Chem.**, 38, 1153-1159.
- Jemmis, D.E. and Kiran, B., 1998, **Inorg. Chem.**, 37, 2110-2116.
- John, A., Thomas, A.B., Furtzner, A. und Grossmann, G., 1984, NMR-Spektroskopische Untersuc an 15-Markierten N-Phosphorly Phosphazenen und Imidodiphosphorsäure Derivaten, **Z. anorg. Allg. Chem.**, 511, 7-18.
- Khodak, A.A., Gilyarov, V.A., Chcerbina, I.I., Kabachnik, M.I., 1979, *Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R. Ser. Khi.*, 1884-1886.
- Kılıç, A., Begec, S., Kılıç, Z. and Hökelek, T., 2000, Phosphorus-Nitrogen Compounds Part V. Phenolysis of P-Trichloro-N-Dichlorophosphorylmonophosphazene and The Crystal Structure of 1-(Dichlorophosphinyl)-2-Chloro-2,2-Bis(2,4,5-Tri-Tert-Buthylphenoxy) Phosphazene, **Journal of Molecular Structure**, 516(2-3) : 255-262.
- Kılıç, A., Kılıç, Z., Shaw, R.A., 1991, Phosphorus - Nitrogen Compounds, Part 70, Aminolysis of p-Trichloro-N-Dichlorophosphorylmonophosphazene,  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ , **Phosphorus, Sulfur and Silicon**, Vol. 56, pp. 157-164.
- Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Kılıç, A., Mor, S., Ercan, F., Hökelek, T., Ülkü, D., 1994, Aminolysis of P-Trichloro-N-Dichlorophosphorylmonophosphazene and The Crystal Structure of 1-(Dichlorophosphinyl)-2-Chloro-2,2-Bis(Diisopropylamino) Monophosphazene, **Heteroatom Chem.**, 5, 4, 349-357.
- Kireev, V.V., Kolesnikov, G.S., Titov, S.S., 1970, **Zhur. Obshch. Khim.**, 40, 2015-2019.
- Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kırbağ, S., Arslan, M., 2000, Antimicrobial and Biological Effect of Bomphos and Phomphos on Bacterial and Yeast Cells, **Bioorganic Chem.**, 28, 214-225.

- Kraus, G.A., Zhang, N., Verkade, J.G., Nagarajan, M. and Kisanga, P.B., 2000, **Organic Letters**, Vol. 2, No: 16, 2409-2410.
- Krause, E.W., Parvez, M., Visscher, B.K. and Allcock, R.H., 1996, **Inorg. Chem.**, 35, 6337-6338.
- Loguna, M.T.R., Tarazona, M.P., 2001, **Polymer Communication**, 42, 1751-1756.
- Moeller, T. and Vandi, A., 1962, Reactions of Bistrichlorophosphazosulfone and of The Dialkylamides of Trichlorophosphazosulfuric Acid with Certain Grignard Reagents, **The 141<sup>st</sup> National Meeting of The American Chemical Society**, Washington.
- Nelson, M.J., Primrose, P.A., Hartle, J.T. and Allcock, H.R., 1998, **Macromolecules**, 31, 947-949.
- Öztürk, A.İ., 1995, Fosfazenlerin Bazı Alkollerle Reaksiyonları, **F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Öztürk, A.İ., Yılmaz, Ö., Kırbağ, S., Arslan, M., 2000, Antimicrobial and Biological Effects of Impemphos and Amphos on Bacterial and Yeast Strains, **Cell Biochem. Funct.**, 18, 117-126.
- Palacios, F., Herran, E. and Rubiales, G., 1999, **J. Inorg. Chem.**, 64, 6239-6246.
- Potin, P., Jaeger, R.De, 1991, Polyphosphazenes : Synthesis, Structures, Properties, Applications, **Eur. Polym.**, 27(4), 341-348.
- Prange, R. and Allcock, H.R., 1999, **Macromolecules**, 32, 6390-6392.
- Reed, S.C., Tenttuisen, S.K, Brown, W.P., Allcock, R.H., 1996, **Chem. Mater.**, 8, 440-447.
- Riesel, L., Herrmann, E., Pfützner, A., Steinbach, J. and Thomas, B., 1981, Contributions to The Chemistry of N-Phosphoryl Phosphazenes, **American Chemical Society**, 62, 297-300.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1974, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, John Wiley and Sons, Inc., Third Edition, New York.
- Tian, Y., Ng, Y.Q. and Fendler, H.J., 1998, **Langmuir**, 14, 3067-3070.
- Van Der Huizen, A.A., 1984, Aziridinly Cycphospazenes, Synthesis, Sutstructure and Cytostatic Activity, Doktora Tezi, **Rijksuniversiteste The Groningen**, 1-11.
- Walker, B.J., 1972, **Organophosphorus Chemistry**, Penguin Books Ltd., Harmonds Worth, Middlesex, England, 120-124.
- Yıldız, M., 1991, Bazı Asitlik Aminofosfazen Türevlerinin Sentezi, Yapılarının ve Bazlık Sabitlerinin İncelenmesi, **A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü**, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Yoshima, E., Maeda, K. and Yamanaka, T., 2000, **J. Am. Chem. Soc.**, 122, 7813-7814.