

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SPİRO-, ANSA- VE SPİRO-ANSA FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ
VE YAPILARININ İNCELENMESİ

120985

Hakan DAL

KİMYA ANABİLİM DALI

120985

ANKARA
2002

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Zeynel KILIÇ danışmanlığında, Hakan DAL tarafından hazırlanan bu çalışma 06 / 11 / 2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

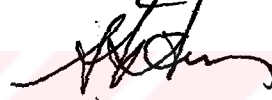
Başkan: Prof. Dr. Birgül ERK



Prof. Dr. Zeynel KILIÇ



Prof. Dr. Atilla ÖKTEMER



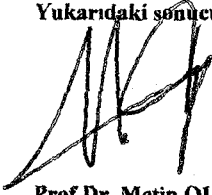
Doç. Dr. Hamza YILMAZ



Doç. Dr. Perihan GÜRKAN

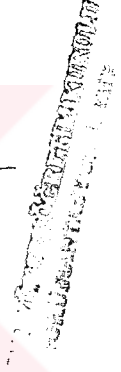


Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof Dr. Metin OLGUN

Enstitü Müdürü



ÖZET

Doktora Tezi

SPIRO-, ANSA- VE SPIRO-ANSA FOSFAZEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Hakan DAL

Ankara Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Bu çalışmada, formaldehit ve 4-nitrofenol sülfürik asit ortamında 125 °C ta reaksiyona sokuldu. Oluşan ürün, % 4 (m/V) 'lük NaOH ile çözülüp daha sonra seyreltik HCl de metilenbis(4-nitrofenol) (1) çöktürüldü. Bileşik (1) NaH ile benzen ortamında reaksiyona sokuldu ve difenolat tuzu olan bileşik sodyum[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolat)] (2) elde edildi. Bileşik (2)'nin trimer, $N_3P_3Cl_6$, ile asetonitril ve THF ortamında ayrı ayrı reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlar sonucunda *ansa-*, *spiro-* ve *ansa-spiro* türü fosfazen bileşikleri (3,4 ve 5) sentezlendi. Ayrıca bileşik (2)'nin tetramer, $N_4P_4Cl_8$, ile asetonitril ortamında olan reaksiyonunda *ansa*(6), $N_3P_3(Ph)_2Cl_4$ ile etkileştirilmesinden *cis-ansa* (7) fosfazen türevleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, IR, 1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR spektrumları verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. *Cis-ansa-* (3), *cis-ansa-spiro* (4) ve *cis-ansa* (7) fosfazenlerin yapıları X-ışınları kristalografisi yöntemi ile belirlendi.

2002, 100 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Fosfazenlerin kristal yapıları, *spiro-*, *ansa-*, *ansa-spiro* fosfazenler, fosfazenlerde nükleofilik sübstitusyon reaksiyonları

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS AND THE STRUCTURAL INVESTIGATION OF *SPIRO*-, *ANSA*- AND *SPIRO-ANSA* PHOSPHAZENE DERIVATIVES

Hakan DAL

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

Supervisor: Prof.Dr.Zeynel KILIÇ

In this study, the reaction of 4-nitrophenol with formaldehyde was carried out in H_2SO_4 at 125 °C. The precipitate formed was, then, dissolved in 4% NaOH (m/V) and methylene bis(4-nitrophenol) (1) was precipitated in dilute HCl. The reaction of (1) with NaH gave sodium 2,2'-methylenebis (4-nitrophenolate) (2). The reaction of $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ with compound (2) were investigated in MeCN and THF, respectively, and the *ansa*-, *spiro*-, and *spiro-ansa* phosphazene derivatives (3,4 and 5) were synthesized. In addition, the phosphazene derivatives *ansa*- (6) and *cis-ansa*- (7), were obtained from the reactions of compound (2) with $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ and $\text{N}_3\text{P}_3(\text{Ph})_2\text{Cl}_4$, respectively.

The structure of the compounds were elucidated on the basis of elemental analysis, FT-IR, ^1H -, ^{13}C -, and ^{31}P -NMR. In addition, the solid state structures of *cis-ansa*- (3), *cis-ansa-spiro* (4), and *cis-ansa* (7) phosphazene derivatives were investigated by X ray diffraction techniques.

2002, .100 pages

Key Words : Crystal structures of phosphazenes, *spiro*-, *ansa*-, *spiro-ansa*- phosphazenes
Nucleophilic substitution reactions of phosphazenes

TEŞEKKÜR

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren ve çalışmalarım sırasında çok yakın desteğini gördüğüm hocam, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen tüm TÜBİTAK-SAGE Temel Bilimler Araştırma Grubu Görevlilerine ve bileşiklerin X-ışınları kristallografisi ile yapılarının tayin edilmesine katkıda bulunan, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliđi Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr.Tuncer HÖKELEK'e, çalışma arkadaşlarıma, sürekli yanımda olan ve her türlü desteği veren annem Bilge DAL'a teşekkür ederim.

Hakan DAL

Ankara, Kasım 2002

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER.....	x
SPEKTRUMLAR.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Fosfazenlerin Tarihi.....	5
2.2. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	6
2.3. Fosfazenlerin Adlandırılması.....	6
2.4. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları.....	9
2.5. Fosfazenin Geometrik Yapısı.....	11
2.6. Fosfazenlerin Sentezi.....	13
2.6.1. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.....	13
2.6.2. Halkalı fosfazenlerin sentezi.....	16
2.6.3. Polifosfazenlerin sentezi.....	18
2.7. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	21
2.7.1. Fosfazenlerin hidrolizi.....	21
2.7.1.1. Halkalı fosfazenlerin hidrolizi.....	21
2.7.1.2. Organosiklotrifosfazenlerin hidrolizi.....	23
2.7.1.3. Kloromonofosfazenlerin hidrolizi.....	24
2.7.2. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları.....	24
2.7.3. Fosfazenlerin fenoliz reaksiyonları.....	29
2.7.4. Friedel-Crafts reaksiyonları.....	33
2.8. Fosfazenlerin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi.....	35
2.8.1. IR incelemeleri.....	35
2.8.2. ³¹ P-NMR spektroskopisi.....	36
2.8.3. ¹ H NMR spektroskopisi.....	38

2.9. Fosfazenlerin Kompleks Bileşikleri.....	39
2.10. Fosfazen İzomerlerin Spektroskopik Verilerle İncelenmesi	40
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	52
3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	52
3.2. Yöntem.....	53
4. BİLEŞİKLERİN SENTEZİ	55
4.1. 2,2'-Metilenbis(4_nitrofenol)(1)	55
4.2. Sodyum[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolat)] (2)	55
4.3. Metilenbisfenolat ile Trimerin Reaksiyonu.....	55
4.3.1. 2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetraklorosiklo- 2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ trifosfazatriene (<i>cis-ansa</i>) (3).ve . 2,2-[2,2'-metilenbis (4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -trifosfaza- trien (spiro) (4).....	55
4.3.2. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolato)]-4,6-[2,2'-metilenbis(4- nitrofenolato)]-4,6-dikloro-1,3,5,2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -triazatrifosforil (<i>cis-ansa-spiro</i>) asetonitril (5).....	56
4.3.3. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6,8,8-hekzaklorosiklo- 2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ , 8λ ⁵ -tetrafosfazatetraen (<i>cis-ansa</i>) (6).....	56
4.3.4. <i>cis-ansa</i> -2,4-Dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-6,6- difenilensiklo-λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -trifosfazetrien (7).....	57
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	58
5.1. Sentezlerin Yorumları.....	58
5.2. Element Analiz Sonuçları.....	58
5.3. Kütle Spektrumu	59
5.4. IR spektrumları ile ilgili yorumlar.....	60
5.5. ³¹ P-NMR Spektrumlarıyla ilgili yorumlar.....	61
5.6. ¹ H-NMR spektrum yorumları.....	63
5.7. ¹³ C-NMR Spektrum yorumları.....	65
5.8. Sentezlenen Fosfazen Bileşiklerinin Kristal Yapı Analizleri	66
5.8.1 Bileşik (3)'ün X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi.....	66
5.8.2. Bileşik (5)'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi.....	69
5.8.3. Bileşik (7)'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi.....	72

EKLER.....	76
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ.....	100

SİMGELER DİZİNİ

A) Genel ve Fiziksel Semboller

Å	Angström
IR	Infra-Red
EI	Elektron Çarpması
°C	Santigrad
FT-IR	Fourier Transform Infrared
FAB	Hızlı Atom Bombardımanı
Mmol	Milimol
NMR	Nükleer Mağnetik Rezonans
UV	Ultra-Viyole
e.n.	Erime noktası
Hz	Hertz
M ⁺	Moleküler iyon

B) Kimyasal Kısaltmalar

THF	Tetrahidrofüran
DMF	Dimetilformamid
s-TCE	Simetrik tetrakloroetan
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
MeCN	Asetonitril
Me	Metil
Pr ⁱ	İso-Propil
Bu ^t	t-Butil
Ph	Fenil
Ar	Aril

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.3.1. Fosfazenlerin adlandırılması.....	6
Şekil 2.3.2 Fosfazenlerin kısa adlandırılması.....	7
Şekil2.3.3 Fosfazenlerin uzun adlandırılması.....	8
Şekil2.3.4 Diğer fosfazen türlerinin adlandırılması.....	8
Şekil2.3.5. Fosfazenlerin cubuk gösterimi.....	9
Şekil2.4.1 Düz zincirli fosfazenlerdeki rezonans sınır formülü	10
Şekil 2.4.2 Trimerin rezonans sınır formülü	10
Şekil 2.5.1. Trimerin geometrik yapısı.....	11
Şekil 2.5.2. Trimerdeki azotun geometrik yapısı.....	12
Şekil 2.5.3. Fosfor-azot atom orbitallerinin bindirmesi.....	12
Şekil 2.5.4 Fosfor-azot d_{xz} - P_z bindirmesi.....	13
Şekil 2.6.1.1 Düz zincirli fosfazenlerin sentezi.....	16
Şekil 2.6.2.1 Halkalı fosfazenlerin sentezi.....	17
Şekil 2.6.2.2. Siklokarbofosfazen sentezi.....	18
Şekil 2.6.3.1. Polifosfazenlerin sentezi.....	19
Şekil 2.6.3.2. Floropolifosfazenlerin sentezi.....	19
Şekil 2.6.3.3. Düz zincirli fosfazenden polimer sentezi.....	20
Şekil 2.6.3.4. Fosfazen polimerlerinin sentez şeması.....	20
Şekil 2.7.1.1.1. Halkalı fosfazenlerin hidrolizi.....	21
Şekil 2.7.1.1.2. Trimerin hidroliz tuzları.....	22
Şekil 2.7.1.2.1. Organosiklotrifosfazenlerin hidroliz reaksiyonları	23
Şekil 2.7.2.1. Geminal bileşiklerin sentezi.....	25
Şekil 2.7.2.2. Non-geminal bileşiklerin sentez mekanizması.....	26
Şekil 2.7.2.3. Trimerden geminal ürünlerin sentezlenmesi.....	26
Şekil 2.7.2.4. Aromatik primer aminler trimerin reaksiyonu.....	27
Şekil 2.7.2.5. Trimerin sekonder aminlerle reaksiyonlarında oluşan bileşikler.....	28
Şekil 2.7.2.6. Trimere sekonder aminin bağlanması.....	28
Şekil 2.7.2.7. Trimerin diaminlerle reaksiyonu.....	28
Şekil 2.7.3.1. Trimerin fenoliz reaksiyonları.....	29
Şekil 2.7.3.2. Trimerin fenoliz reaksiyonlar sonucu oluşan bileşikler.....	30

Şekil 2.7.3.3. Trimerin fenoliz reaksiyon mekanizması.....	31
Şekil 2.7.3.4. Fenollerin trimer ile reaksiyonunun genel şeması.....	32
Şekil 2.7.4.1. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -trifosfazetrien formülü.	33
Şekil 2.7.4.2. Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması.....	33
Şekil 2.7.4.3. Friedel-Crafts reaksiyonunda AlCl ₃ 'ün fonksiyonu.....	34
Şekil 2.7.4.4. Fosfazenyum elektronegatifliği.....	34
Şekil 2.9.1. Hekzabromofosfazetrien'in AlBr ₃ kompleksi.....	39
Şekil 2.10.1. İzomerlerin genel gösterimleri.....	41
Şekil 2.10.2. Makrosiklik halkalı <i>ansa</i> bileşiğinin oluşumu.....	42
Şekil 2.10.3. <i>Bino</i> ve <i>bisbino</i> bileşiklerinin oluşumu.....	43
Şekil 2.10.4. Piparezinle elde edilen bino ve bis bino bileşiği.....	44
Şekil 2.10.5. n-Propilaminle oluşan ürünlerin ³¹ P-NMR spektrumu.....	45
Şekil 2.10.6. R ve S konfigürasyonların belirlenmesi.....	46
Şekil 2.10.7. Meso ve resamat hallerinin çubuk gösterimi.....	47
Şekil 2.10.8. Meso ve aktif karışımın çubuk gösterimi.....	48
Şekil 2.10.9. Bino rasemat ve bisbino meso karışımının çubuk gösterimi	49
Şekil 2.10.10. Bisbino meso bileşiğinin çubuk gösterimi.....	50
Şekil 2.10.11. Bisbino bileşiğinin ³¹ P-NMR spektrumu.....	51
Şekil 5.8.1. Bileşik (3)'ün X-ışınları yapısı.....	68
Şekil 5.8.2.1. Bileşik (5)'in X-ışınları yapısı ve ORTEB3 diagramı.....	71
Şekil 5.8.3.1. Bileşik (7)'nin X-ışınları kristalografik yapısı.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Sentezlenen bileşikler ve formülleri.....	2
Çizelge 2.8.1.1 Çeşitli fosfazen bileşiklerinin IR titreşim frekansları.....	35
Çizelge 2.8.1.2. Çeşitli amino sübstitüentlerin IR titreşim frekansları.....	36
Çizelge 2.8.2.1 Bazı fosfazen bileşiklerinin ³¹ P NMR kayma değerleri...	38
Çizelge 3.1.1. Deneysel kullanan kimyasal maddeler.....	52
Çizelge 3.1.2 Kullanılan cihazlar ve özellikleri.....	52
Çizelge 5.2.1. Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları.....	58
Çizelge 5.3.1. Bileşik (3)'ün spektrum değerlendirme.....	60
Çizelge 5.3.2. Bileşik (4)'ün spektrum değerlendirme.....	60
Çizelge 5.4.1. Sentezlenen bileşiklerin IR spektrum verileri.....	61
Çizelge 5.5.1. Sentezlenen bileşiklerin ³¹ P-NMR verileri.....	62
Çizelge 5.6.1. ¹ H-NMR spektrumu verileri.....	63
Çizelge 5.7.1. Bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrum verileri.....	65
Çizelge 5.8.1.1. Bileşik (3)'ün kristal verileri.....	67
Çizelge 5.8.1.2. Bileşik (3)'ün geometrik parametreleri.....	67
Çizelge 5.8.2.1. Bileşik (5)'ün kristal verileri.....	70
Çizelge 5.8.2.2. Bileşik (5)'ün geometrik parametreleri.....	70
Çizelge 5.8.3.1. Bileşik (7)'nin kristal verileri.....	72
Çizelge 5.8.3.2. Bileşik (7)'nin geometrik parametreleri.....	73

SPEKTRUMLAR

EK 1. Bileşik (3)'ün FT-IR Spektrumu.....	77
EK 2. Bileşik (3)'ün ³¹ P-NMR Spektrumu.....	78
EK 3. Bileşik (3)'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	79
EK 4. Bileşik (3)'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	80
EK 5. Bileşik (3)'ün Kütle Spektrumu.....	81
EK 6. Bileşik (4)'ün IR Spektrumu.....	82
EK 7. Bileşik (4)'ün ³¹ P-NMR Spektrumu.....	83
EK 8. Bileşik (4)'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	84
EK 9. Bileşik (4)'ün Kütle Spektrumu.....	85
EK 10. Bileşik (5)'in IR Spektrumu.....	86
EK 11. Bileşik (5)'in ³¹ P-NMR Spektrumu.....	87
EK 12. Bileşik (5)'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	88
EK 13. Bileşik (5)'in ¹³ C-NMR Spektrumu.....	89
EK 14. Bileşik (6)'nın IR Spektrumu.....	90
EK 15. Bileşik (6)'nın ³¹ P-NMR Spektrumu.....	91
EK 16. Bileşik (6)'nın ¹ H-NMR Spektrumu.....	92
EK 17. Bileşik (7)'nin IR Spektrumu.....	93
EK 18. Bileşik (7)'nin ³¹ P-NMR Spektrumu.....	94
EK 19. Bileşik (7)'nin ¹ H-NMR Spektrumu.....	95
EK 20. Bileşik (7)'nin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	96

1. GİRİŞ

Kimya alanında, fosfor içeren bileşiklerin özellikleri son kırk yıldır önemli bir yer tutmaktadır. Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonundan fosfor azot bağı içeren çeşitli bileşikler sentezlenmektedir. Bu tür bileşiklerin bir sınıfını da fosfazenler oluşturmaktadır. Fosfazenler yapısında azot, fosfor, halojen ve organik yan gruplar içeren bileşiklerdir. Azot ve fosfor arasında bir çift bağ bulunur. Bu bileşiklerde herbir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır ve azotlar üzerinde herhangi bir süstitüent bulunmamaktadır. Fosfazenler düz zincirli (lineer), halkalı (siklo) ve polimerik olmak üzere gruplandırılır (Allcock 1972). Düz zincirli fosfazenler $(R)HN=PX_3$ veya $X_2P(Y)-N=PX_3$; halkalı fosfazenler $(NPX_2)_n$ ($X=F,Cl,Br, n=3-18$); polimerik fosfazenler $X_2P(Y)-(N=PX_2)_n-N=PX_3$ ($R=alkil, X=halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O,S$) genel formülleri ile gösterilir (Allen 1994). Özellikle çalışmalar, birçok alanda kullanılan önemli bileşiklerin temelini oluşturmalarından dolayı siklo ve polifosfazenler üzerinde yoğunlaşmıştır.

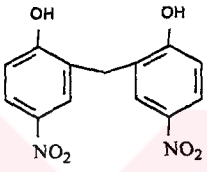
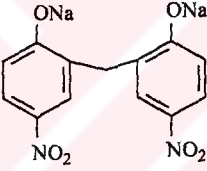
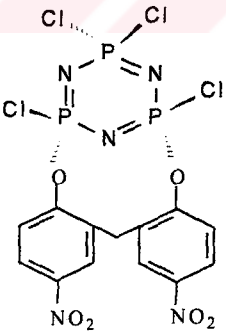
Fosfazen türevlerinin pekçoğu organik çözücülerde çözünebilir ve beyaz kristal yapıdadırlar (Shaw 1962). Polimerik fosfazenler halkalı fosfazenlerin uygun şartlarda ısıtılarak halka açılması sonucunda düz zincirli yapıya dönüştürülmesiyle elde edilir (Shaw 1962, Potin 1991).

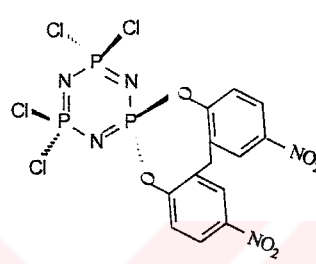
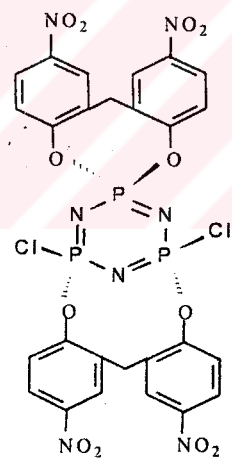
Fosfazenler üzerindeki çalışmalar, ileri teknoloji malzemelerinin temelini oluşturmalarından dolayı hızlanmıştır. Endüstriyel ve tıbbi alanlarda da önemli bir yer tutarlar. Bağlanan yan grupların özelliğine göre, sıcaklığa ve tutuşmaya karşı dayanıklı bileşikler (Walker 1972), biyolojik aktiviteye sahip olan anti bakteriyel ve anti karsinogenik maddeler (Van Der Huizen 1984) sentezlemek mümkündür. Lif ve iplik haline getirilebilmeleri (Walker 1972), sıvı kristal özellik göstermeleri fosfazenlerin önemini daha da arttırmıştır.

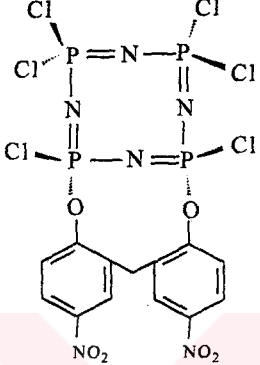
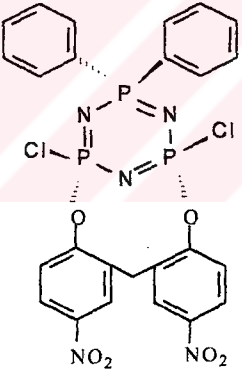
Bu çalışmada, 2,2'-metilenbis (4-nitrofenol) (1), p-nitrofenolün sülfirik asit ortamında formaldehit ile reaksiyonu sonucunda elde edilmiştir. Bileşik (1)'in NaH ile difenolat

tuzu sodyum [2,2'-metilenbis (4-nitrofenol)] (2) sentezlenmiştir. Bileşik (2) trimer, $N_3P_3Cl_6$, ile fenoliz reaksiyonuna tabi tutulmuştur ve sentezlenen bileşiklerin yapıları, IR, 1H -, ^{13}C - ve ^{31}P - NMR, ve X- ışınları kristallografi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Reaksiyon şartları değiştirilerek ürün çeşitliliğinin artırılması ve kullanım alanlarının belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması

Bileşik No	Sentezlenen Bileşiklerin Formülleri	Sentezlenen Bileşiklerin Adları
1		2,2'-Metilenbis(4_nitrofenol)
2		Sodyum[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolat)]
3		2-cis-4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,-6,6-tetraklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (<i>ansa</i>)

4		<p>2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfa-trie (<i>spiro</i>)</p>
5		<p>2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,6-dikloro-1,3,5,2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-triaza-trifosfori (<i>spiro-ansa</i>).asetonitril</p>

6		<p>2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)] 4,4,6,6-,8,8-hekzaklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵,6λ⁵,8λ⁵-tetra-fosfazatetraen (<i>ansa</i>)</p>
7		<p><i>cis-ansa</i>-2,4-Dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis (4-nitrofenoksi)]-6,6-difenil siklo- 2λ⁵, 4λ⁵,6λ⁵-trifosfazetrien (7)</p>

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenlerin Tarihi

İlk fosfazen bileşiği olan kloro fosfazen (NPCl_2)₃ Liebig ve Wohler tarafından 1834 yılında sentezlenmiştir (Liebig 1834). Daha sonraki yıllarda Gladstone ve Holmes (NPCl_2)₃ fosfazen bileşiğinin molekül formülünü kanıtlamışlardır (Gladstone ve Holmes, 1865). Ondokuzuncu yüzyılın sonlarına doğru fosfazen kimyasında büyük atılımlar gerçekleştirilmiştir. 1924 Yılı'nın başlarında Schenk ve Romer tarafından klorofosfazenlerin sentezi için birçok metot geliştirilmiştir. (Schenk ve Romer 1924)

Bu reaksiyon sonucunda halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı elde edilir. Lineer polimerik maddelerin eter gibi organik çözücülerde çözünmemesi halkalı fosfazenlerden kolayca ayrılabilmesini sağlar. Trimerin bazı özelliklerinin diğer halkalı fosfazen bileşiklerine göre büyük olmasından dolayı izole edilmesi kolay olur.

Trimerin sekiz üyeli halkalı yapıda olduğunu ilk olarak ortaya Stokes atmıştır (Stokes 1898). X-Işınlarıyla yapısının aydınlatılması ise ilk olarak Meyer, Lotmar ve Pankow grubu tarafından belirlenmiştir (Meyer 1936). 1943 Yılında Brockway ve Bright trimerin elektron-difraksiyonunu çalışmışlardır. İnfrared ve raman spektroskopisi ile çalışmalar 1959 yıllarında yoğun bir şekilde yapılmıştır (Bartell 1959). Ultraviyole spektroskopi, nükleer magnetik rezonans, elektron spin rezonans, termokimya, kütle spektroskopisi ve diğer gelişmiş tekniklerle çalışmalar çeşitli bilim grupları tarafından günümüzde de sürmektedir.

Daha sonraki yıllarda fosfazenlerde yerdeğiştirme (sübstitüsyon), hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temelini oluşturacak çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Fluck 1967, Allcock 1968). Aynı yıllarda klorofosfazenlerin hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışmalar artırılmış ve halkalı fosfazenlerin tuzlarının izole edilmesi başarılmıştır.

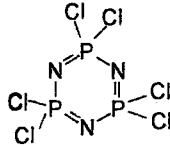
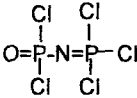
2.2.Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfor bileşikleri, fosfor azot arasındaki bağ sayısına bağlı olarak fosfazan (H_2N-PH_4), fosfazen ($HN=PH_3$) ve fosfazin ($N\equiv PH_2$) şeklinde ifade edilir. Fosfazener, açık zincirli (lineer), halkalı (siklo) ve polimerik olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Düz zincirli fosfazenerler $(R)HN=PX_3$ veya $X_2P(Y)-N=PX_3$, formülleri ile halkalı fosfazenerler $(NPX_2)_n$ genel formülü ile gösterilir.

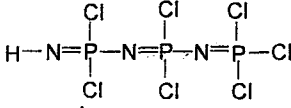
Trimer ($n=3$), tetramer ($n=4$) ve pentamer ($n=5$) yapıları üzerinde daha çok çalışılmıştır. Trimerde $(NPCL_2)_3$, yapının düzlemsel olduğu ve fosfor azot arası bağ uzunluğunun 1,581 (2) Å olduğu bulunmuştur. Tetramerik seride fosfor azot bağ uzunluğu trimerik seridekilere göre daha kısadır. Flor serisinde ($n=3,4$) düzlemsel yapının dışında sandalye yapıları da bulunmuştur (Allcock, 1985).

2.3.Fosfazenerin Adlandırılması

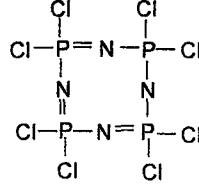
Fosfazener adlandırılırken önce süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir, daha sonra $(-N=P-)$ grubu sayısına bağlı olarak di, tri ve tetra ön eki konup fosfaza terimi eklenir. Çift bağların yerleri ve sayısı latince olarak belirtildikten sonra, -en son eki ilave edilir. Halkalı fosfazenerlerde süstitüentlerin adından sonra -siklo ön eki kullanılır



1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen 2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfa-1,3,5-trien (Trimer)



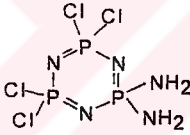
2,2,4,4,6,6,6-Heptaklorotrifosfaza-
1,3,5-trien



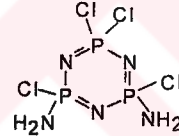
2,2,4,4,6,6,8,8-Oktaklorosiklotetrafosfaza
1,3,5,7-tetraen

Şekil 2.3.1. Fosfazenerin adlandırılması.

Bu adlandırma sisteminde adların yazılması uzun olmaktadır. Bundan dolayı kısa fakat, sistematik olmayan adlandırma sistemi kullanılır. Bu sistemde çift bağlar konjuge durumda olduğundan azotlarda süstitüent taşımadığı için, süstitüentlerin yerleri ve çift bağ sayısı belirtilmez. Aynı tür süstitüent aynı tür fosfor atomuna bağlanmış ise geminal, farklı fosfor atomları üzerine bağlanmış ise nongeminal bileşik olarak ifade edilir. Aşağıda bu sisteme göre bileşikler adlandırılmıştır (şekil 2.3.2.).



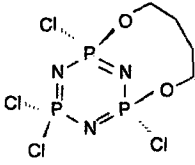
Diamino-tetraklorosiklotrifosfazen
(Geminal)



Diamino-tetraklorosiklotrifosfazen
(Nongeminal-cis-)

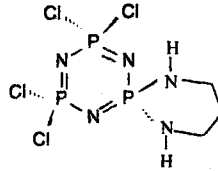
Şekil 2.3.2 Fosfazenerin kısa adlandırılması

Birden fazla fonksiyonlu grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerde $(NPCl_2)_{3,4}$ 'ün reaksiyonundan iki veya daha fazla ürün oluşur. Aşağıdaki formüllerde görüldüğü gibi bifonksiyonel grubun iki ucunun aynı fosfora bağlanması ile spiro, farklı fosfora bağlanması ile ansa bileşiği oluşmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çifte bağın sayısı latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir. Bu ifadede $(n\lambda^m)$, n bileşikteki fosforun numarasını, λ^m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir (şekil 2.3.3.).



ansa-(Bütan-1,4-dioksi)-tetrakloro-siklotrifosfazen

2,4-(Bütan-1,4-dioksi)-2,4,6,6-tetrakloro-siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien

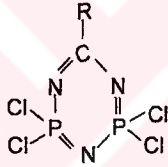


spiro-(Propan-1,3-diamino)-tetrakloro-siklotrifosfazen

2,2-(Propan-1,3-diamino)-4,4,6,6-tetrakloro-siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien

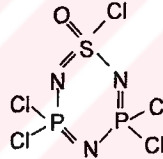
Şekil 2.3.3. Fosfazenlerin uzun adlandırılması

Fosfazen halkasında fosfor ve azot atomları yanında farklı atomlarda bulunabilir. Bu tür yapıların adlandırılması aşağıdaki gibidir (şekil 2.3.4.).



R= Ph

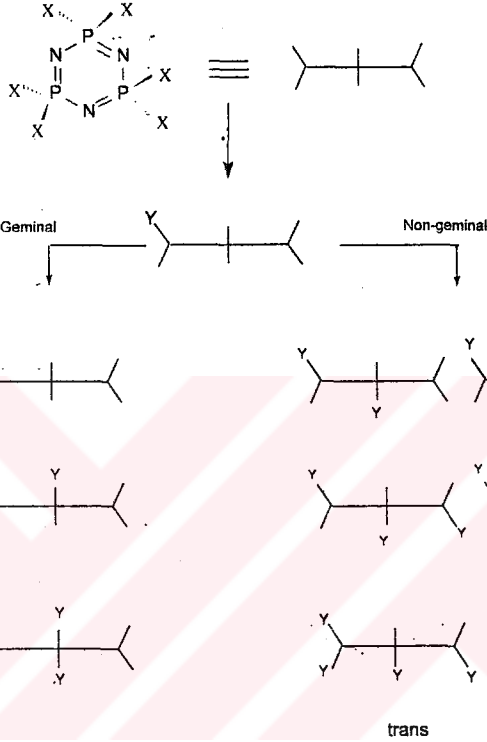
6-fenil-2,2,4,4-tetrakloro-2,4-difosfotriazin



Pentaklorosiklotiyonilfosfazen

Şekil 2.3.4. Diğer fosfazen türlerinin adlandırılması

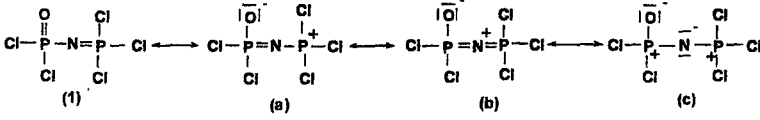
Trimer ve tetramer aşağıdaki gibi çubuk şeklinde gösterilebilir. Fosfazenlerdeki izomeri çeşitlerinin gösterilmesinde kolaylık sağlar (Allcock 1972 , Allen 1987).



Şekil 2.3.5. Fosfazenlerin çubuk gösterimi

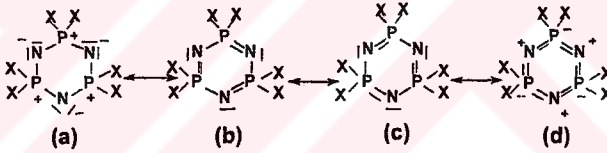
2.4.Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

Fosfazenlerin elektronik yapıları hakkındaki incelemeler yıllardır yapılmaktadır. Son yıllarda bu konuda önemli aşamalar kaydedilmiştir (Paddock 1987). Düz zincirli fosfazenlerdeki rezonans sınır formülünün gösterimi aşağıda verilmiştir (şekil 2.4.1.)



Şekil 2.4.1. Düz zincirli fosfazenlerdeki rezonans sınır formülü

Halkalı fosfazenlerde elektron delokalizasyonu olduğundan dolayı kararlı yapıya sahiptirler (Dewar et al. 1960, Allen 1991). Aşağıda rezonans formüllerinde görüldüğü gibi π - bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π - elektron yoğunluğu düşmüştür. Trimerler düzlemsel yapıya sahip olup fosfor atomu etrafında tetrahedral geometri vardır. P-N bağ uzunlukları eşittir ve tek bağ (1.77 Å). mesafesinden kısadır (1.58 Å). Halka içindeki bağlar bağlanan sübstitüentlerin elektronegatifliği ile doğru orantılı olarak kısalmaktadır. Değişik sübstitüentlerin bağlanması ile bu bağ uzunluklarında bozulmalar ve düzlemsel yapıdan sapmalar görülmüştür (şekil 2.4.2.).



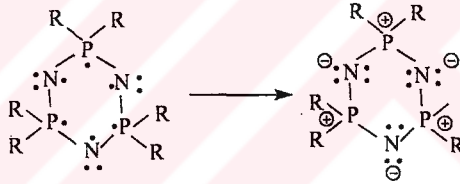
Şekil 2.4.2. Trimerin rezonans sınır formülü

Bağlanan grubun elektron verme yeteneği ne kadar büyük olursa o grubun bağlı olduğu P-N bağı diğer P-N bağlarından kısa olur. Fosfor atomuna bağlanan sübstitüe gruplarından gelen π elektronları fosfazen halkasında önemli elektronik değişikliklere neden olur. Bu olay daha çok aminosiklofosfazenlerde görülmektedir. Aminofosfazenlerde halka dışı azot atomlarının π elektronları vermesi daha çok fosfor atomlarına doğru olmaktadır. Buda reaksiyonların gidişatını ve fosfazen halkasının geometrik yapısını etkilemektedir.

2.5. Fosfazenin Geometrik Yapısı

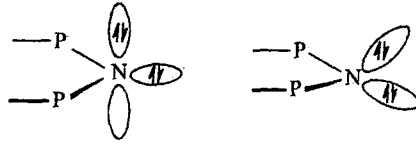
Fosfazen halkasında, dikoordinasyonlu azot ile tetrakoordinasyonlu fosfor arasında bağlanma söz konusudur. Azot atomu üzerinde kalan bir elektron fosfordaki bir elektron ile π bağı oluşturur. Azot üzerinde bağı katılmayan elektron çifti ise düzleme paralel bir konumdadır. Oluşan fosfor-azot bağı uzunluğu beklenildiğinden daha kısadır ve fosfazenlerdeki bu bağlar bir kovalent σ bağından farklıdır. Halka üzerindeki iskelet bağı uzunlukları asimetrik bir bağı düzenlenmesi olmadıkça birbirine eşittir. Düzlemsel yapıdaki halkalı fosfazende bağı açısı 120° civarındadır (Lucken 1969).

Zwitterionic fosfazen modelinde, fosfazen halkasının iskeletini oluşturan fosfor atomundan azot atomuna elektron transferi olur. Fosfor-azot arasındaki bağı mesafesinin kısılması ve atomlar arasındaki elektronegatiflik farkı bu modelle kolayca açıklanabilir. Aynı zamanda fosfor atomlarının 3d orbitallerinin, bağlanmaya katılmadığı da açıkça görülmektedir (şekil 2.5.1.).



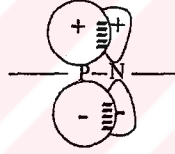
Şekil 2.5.1. Trimerin geometrik yapısı

Azot atomuna elektron transferi ile yarı boş p_z orbitali tam dolu hale gelir. Bu durum sp^3 hibritleşmesiyle tetrahedral yapıdaki azot atomlarının geometrisinde daralmaya sebep olur. Bu yapı önerisine göre P-N-P bağı açısı $109,5^\circ$ ye düşmelidir (Allcock 1960).



Şekil 2.5.2. Trimerdeki azotun geometrik yapısı

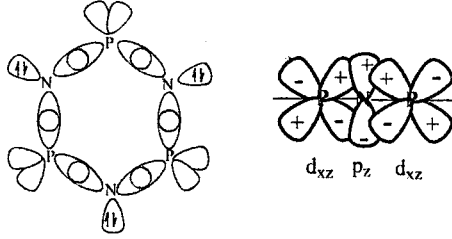
Diğer bir öneride ise azot atomları sp^2 hibritleşmesi yapmış ve iki lobunu fosfor atomuyla σ bağı yapmada kullanmıştır. Diğer kalan elektronları p_z orbitalinin düzlemine yerleştirmiştir. Ligand fosfor atomuna bağlanmak üzere yaklaştığında elektronegatiflik farkından dolayı fosfor atomunun 3d, 4s, ve 4p orbitalleri azotun $2p_z$ orbitali ile etkileşime girer. 4p orbitallerinin simetrisi $p\pi-p\pi$ bağı ile değişir. Bu model P-N bağı mesafesindeki kısalmayı ve ligandın elektronegatifliğinin artmasıyla P-N bağı mesafesindeki uzamayı açıklar.



Şekil 2.5.3. Fosfor-azot atom orbitallerinin bindirmesi

Fosfor-azot çift bağının oluşması için $d\pi-p\pi$ modelinde, atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek şekilde gruplara ayrılırlar. Bu gruplarda π orbitallerini σ orbitallerinden ayrı düşünmek gerekir. Organik aromatik bileşiklerde Huckel kuralı uygulandığında π orbitallerinin elektron delokalizasyonuna uğradığı gibi, σ orbitalleri de delokalizasyona uğrar ve bir çatı gibi şekil alır. Bu σ çatısı fosfor azot orbitallerinin örtüşmeleriyle oluşur. Azotun hibrit sp^2 orbitallerinin iki lobu ile fosforun sp^3 hibrit orbitallerinin iki lobu bindirme yapmış ve σ bağı oluşturmuşlardır. Azotta bağlanmaya katılmayan sp^2 orbitalinin birinde çiftleşmemiş bir elektron vardır. sp^3 tetrahedralinde kısmen bükülme meydana gelmiştir. Fosfor azot arasındaki π bağları fosforun 3d seviyesindeki değerlik

elektronları ile oluşur. Burada $d\pi-p\pi$ bindirmesi söz konusudur. Bu bindirmeyle oluşan fosfazen halkası benzen halkası kadar dayanıklı olmasa da yapıya kararlılık vermektedir (Craig 1958).

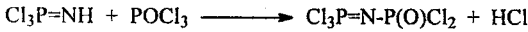
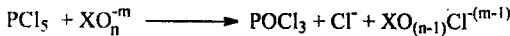
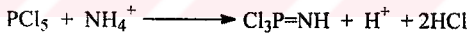


Şekil 2.5.3. Fosfor-azot d_{xz} - p_z bindirmesi

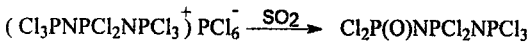
2.6. Fosfazenlerin Sentezi

2.6.1. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

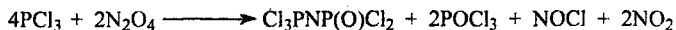
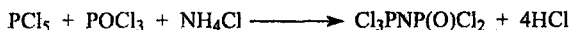
Düz zincirli fosfazenler bir çok yöntemlerle sentezlenebilir (Allen 1990). Fosfor pentaklorür ile amonyum tuzlarının kaynama noktası yüksek çözücüler (*s*-TCE veya klorbenzen) içinde kaynatılması ile elde edilir.



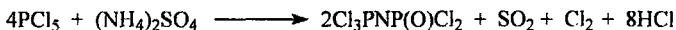
Bu reaksiyon da elde edilen iyonik fosfazen bileşiği (ara ürün), amonyum sülfat ile reaksiyona sokularak zincirin uzatılması sağlanır. İstenilen zincir uzunluğuna ulaşıldığında sülfite ile yükseltgenerek reaksiyon tamamlanır zincir uzaması durdurulur.



PCl₅'in çeşitli maddelerle reaksiyonundan düz zincirli fosfazen bileşiği uygun şartlarda elde edilebilir(Emsley et al 1971).



Düz zincirli fosfazenler fosforpentaklorür ile amonyumsülfatın reaksiyonundan da elde edilir. Verimi en yüksek olan bu yöntemdir.

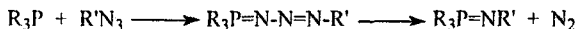


Fosforpentaklorür ile amonyum sülfat geri soğutucu altında inert çözücüde (s-TCE) reaksiyona sokulur. Çıkan gazlar toplanır. Ham ürün (k.n.=110-115 °C, 0.1 mmHg) destillenerek saflaştırılır (e.n. 32 °C, havada bozunur).

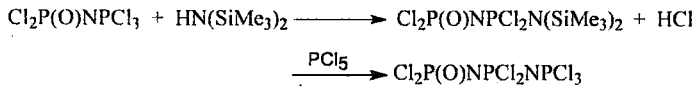
Mekanizmadan da anlaşılacağı gibi ara basamaklarda oluşan Cl₃P=NH ile POCl₃ etkileşmesinden düz zincirli fosfazenlerin en küçük birimi oluşmaktadır. Bu bileşik, su veya formik asitle etkileşirse bis(diklorofosfinoil)amin elde edilir (Walker 1972).



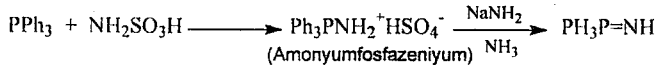
Düz zincirli fosfazenlerin sentezine, trialkilfosfin bileşikleri ile azotür (R'N₃) bileşiklerinin Standinger reaksiyonu örnek verilebilir (Singer 1987).



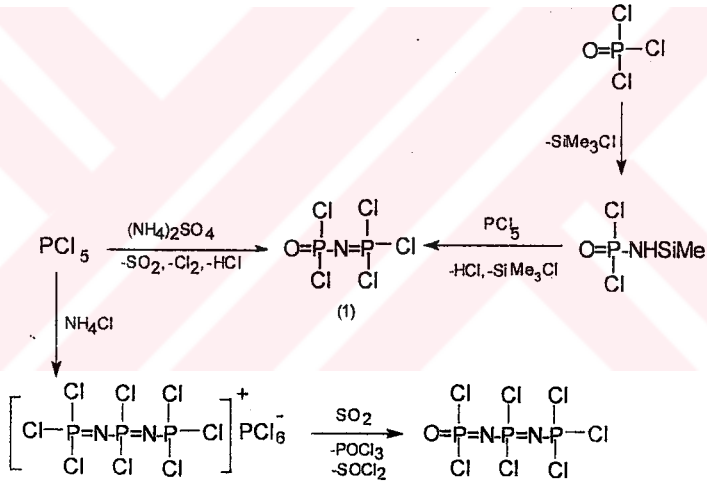
Elde edilen bu düz zincirli fosfazen bileşiğinden daha uzun zincirde bileşikler elde etmek mümkündür. İstenilen zincir uzunluğuna ulaşıldığında fosforpentaklorür ile reaksiyon sonlandırılır (Emsley 1971).

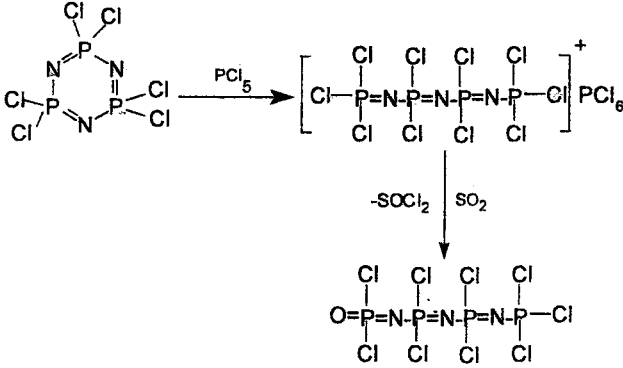


Amonyumfosfazenyum iyonu elde edilerek monofosfazen elde etmek mümkündür (Zanin 1991).



Düz zincirli fosfazenlerin bir bütün olarak aşağıdaki gibi göstermek mümkündür. Burada iki, üç ve dört fosfor içeren açık zincirli fosfazenlerin sentezi gösterilmiştir.

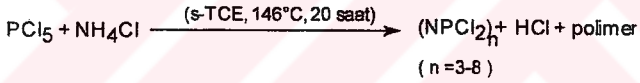




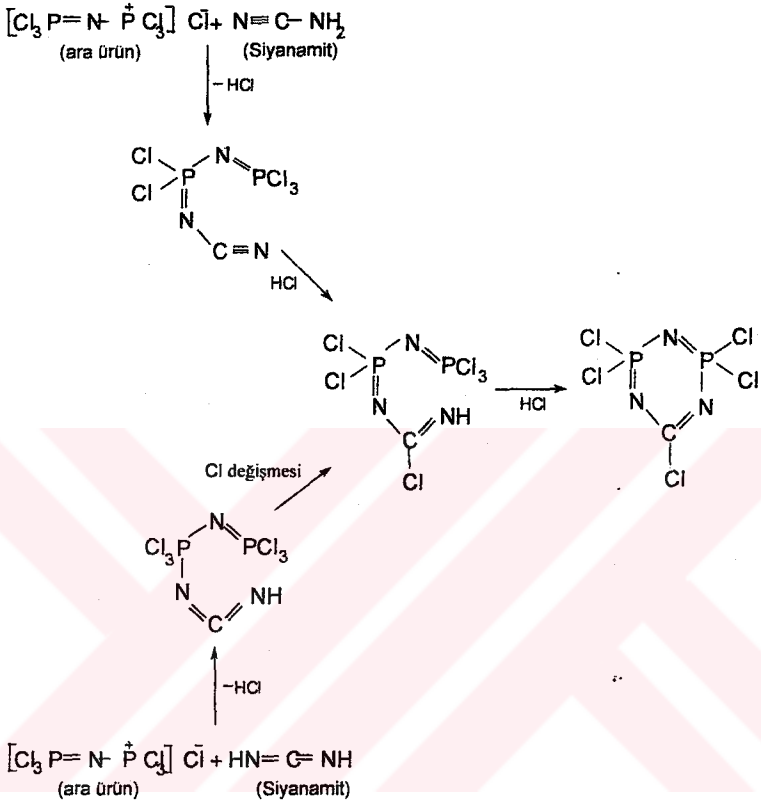
Şekil 2.6.1.1. Düz zincirli fosfazenlerin sentezi

2.6.2. Halkalı fosfazenlerin sentezi

Halkalı fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum tuzlarının kaynama noktası yüksek çözücüler (s-TCE) içinde kaynatılmasından elde edilir .



Yukardaki reaksiyona göre halkalı bileşikler ve polimerler elde edilir. Bu bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir. Reaksiyon ortamında NH_4Cl 'den NH_3 oluştuğu farzedilir (Shaw et al. 1962, Walker 1972).



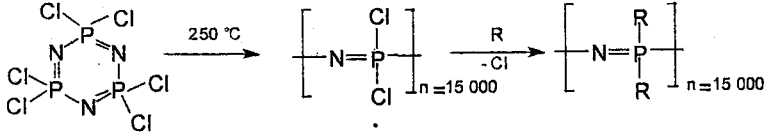
Şekil 2.6.2.2.Siklokarbofosfazen sentezi

2.6.3.Polifosfazenlerin sentezi

Poli(organo)fosfazenlerin elde edilmesinde iki metot kullanılır:

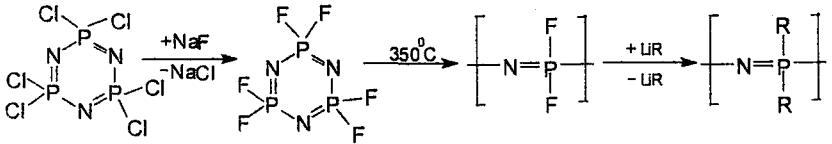
- (i)-Halka açılması reaksiyonu metodu (ısı, ışık veya perasitler katalizörlüğünde).
- (ii)-Polimerleşebilen organik gruplar taşıyan fosfazenlerin, organik polimerizasyon metodu.

Hekzaklorosiklotrifosfazen (NPCl_2)₃, vakum altında 250 °C'de 4 saat boyunca polimerize edilerek poli(diklorofosfazen), (NPCl_2)_n sentezlenir (Allcock 1971). Elde edilen poli(diklorofosfazen)'deki fosfor atomuna bağlı klor gruplarının R (prokain, dopamin, MeNH, MeOCH₂CH₂O, CF₃CH₂O, C₆H₅O, C₆H₅-) ile yerdeğiştirmesi sonucu önemli bileşikler elde edilir (Allcock ve Kugel 1960). Bu polimerlerde polimerizasyon derecesi n=15000'e kadar uzanabilir.



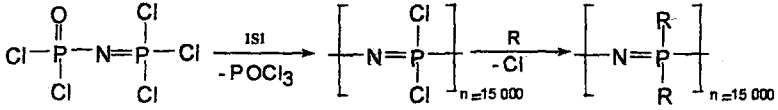
Şekil 2.6.3.1. Polifosfazenlerin sentezi

Organomagnezyum, organolityum gibi organometalik bileşikler poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki fosfor azot (PN) bağlarında kırılmalara sebep olur. Bu da polimerleşme derecesini düşürür. Bu nedenle poli(diklorofosfazen) bileşiğindeki klor gruplarının yeri flor gruplarıyla değiştirilir. Flor atomlarının elektronegatifliğinin fazla olmasından, fosfor'a bağlı azot atomlarındaki elektronları kendisine çekerek oluşan elektron boşluğunu giderir. Fosfor azot arasındaki bağ kuvvetlenir. Organometalik bileşik bağı kıramaz ve polimerleşme derecesi yüksek olan polimerler elde edilir (Evans 1981).



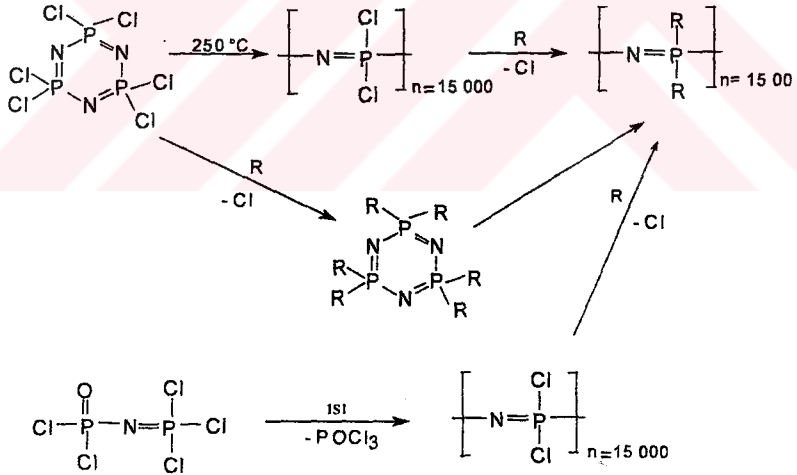
Şekil 2.6.3.2. Floropolifosfazenlerin sentezi

En kısa düz zincirli fosfazen bileşiği olan N-diklorofosforil-P-triklorofosfazen'in polimerizasyon reaksiyonu sonucunda poli(diklorofosfazen) sentezlenebilir (Heubel 1989).



Şekil 2.6.3.3. Düz zincirli fosfazenden polimer sentezi

Bu yöntemle yüksek verimle polimer elde etmek mümkündür. Viskozite kontrol edilerek polimerin mol kütlesi istenilen şekilde ayarlanabilir. Yer değiştiren gruplar R (prokain, dopamin, sülfodazin) gibi biyolojik aktif gruplar; MeNH, glikoz, MeOCH₂CH₂O gibi suda çözünebilir gruplar; CF₃CH₂O, C₆H₅O, C₆H₅ gibi suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı ve film haline getirilebilir gruplar olabilir (Potin ve De Jaeger 1991). Günümüzde bu konuda pek çok araştırma yapılmaktadır. Aşağıda polimerizasyon yöntemleri bir tablo halinde verilmiştir



Şekil 2.6.3.4. Fosfazen polimerlerinin sentez şeması

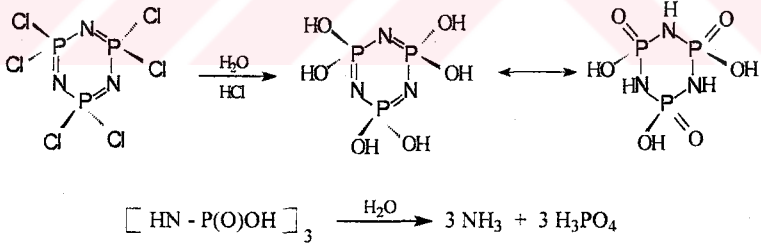
2.7. Fosfazenlerin Reaksiyonları

2.7.1. Fosfazenlerin hidrolizi

2.7.1.1. Halkalı fosfazenlerin hidrolizi

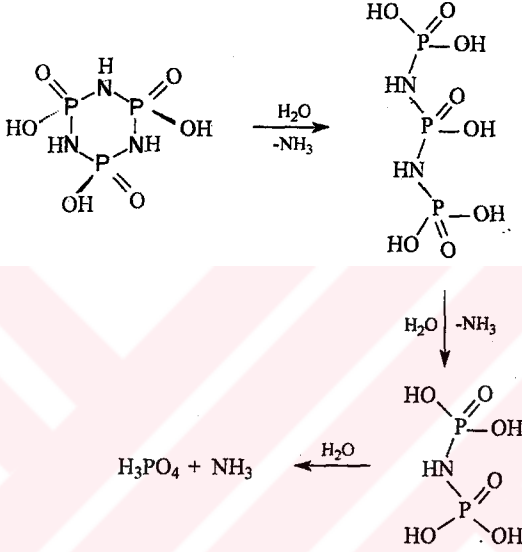
$(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ hidroliz reaksiyonları ilk olarak 1890 yılında Stokes tarafından yapılmıştır. Halkalı ve polifosfazenlerde azot-fosfor bağları hidrolize karşı dayanıklıdır. Özellikle organofosfazenler $(N=PR_2)_n$, $[N=P(OR)_2]_n$ veya $[N=P(NHR)_2]_n$ hidrolize karşı çok karardır. Fosfazenlerde hidrolize dayanıklılık, yan grupların hidrolize gösterdikleri dayanıklılıkla artar. Ancak siklofosfazen bileşiği uzun süre hidrolize maruz bırakılırsa bozunmaktadır (Stokes 1895).

Hidroliz reaksiyonları polimerlerin yapımında ve biyoaktif maddelerin sentezlenmesinde önemlidir. Klorofosfazenlerin hidrolizi oldukça hızlı olmaktadır. Hidroliz asidik, bazik ve nötral çözeltilerde gerçekleştirilir. Fosfor klor bağlarının hidrolizinde ilk önce hidroklorofosfazen elde edilmektedir (şekil 2.7.1.1.1.). Daha sonra proton göçü ile hidroksofosfazen elde edilmektedir. Fosfazenin hidroliz reaksiyonuna devam edildiğinde amonyak ve fosforik asit oluşmaktadır (Einsele 1969).



Şekil 2.7.1.1.1. Halkalı fosfazenlerin hidrolizi

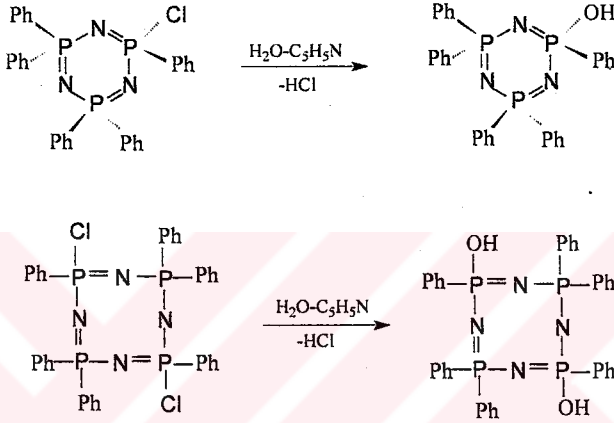
Trimerin, $(\text{NPCl}_2)_3$, su ile çalkalanmasından dayanıksız $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ hidroliz türünü elde edilmektedir. Dihidroksi bileşiği eter ile muamele edilirse hidroklorik asit ve heksahidroksi türevi elde edilir (Stokes 1895). Hekzahidroksifosfazen asidik ortamda oldukça dayanıksızdır. Proton göçü ile parçalanır ve molekülün iskeleti bozulur (şekil 2.7.1.1.2.). Bu bileşikler, tuzları halinde izole edilmiştir.



Şekil 2.7.1.1.2. Trimerin hidroliz tuzları

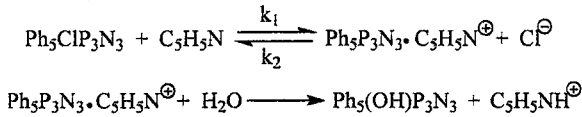
2.7.1.2. Organosiklotrifosfazenlerin hidrolizi

Organosiklotrifosfazenlerin hidrolizi de benzer reaksiyonlarla gerçekleştirilir. Pentafenilklorosiklofosfazen ve nongeminal heksafenildiklorosiklotetrafosfazen bileşiklerinin piridin / su karışımıyla hidrolizi aşağıdaki gibidir (Koch 1959).



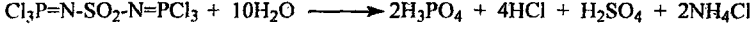
Şekil 2.7.1.2.1. Organosiklotrifosfazenlerin hidroliz reaksiyonları

Schmulbach ve Miller pentafenilklorosiklofosfazenin piridin-su karışımından hidroliz reaksiyonunun kinetiğini çalışmışlardır. Suyun konsantrasyonunun reaksiyon hızına etkisinin olmadığı ancak piridin konsantrasyonuna bağlı olduğu anlaşılmıştır. Önerilen mekanizmada piridin ve fosfor arasında iyonik bir etkileşim olmakta daha sonrada hidroliz reaksiyonu gerçekleşmektedir (Schmulbach 1968).



2.7.1.3. Kloromonofosfazenlerin hidrolizi

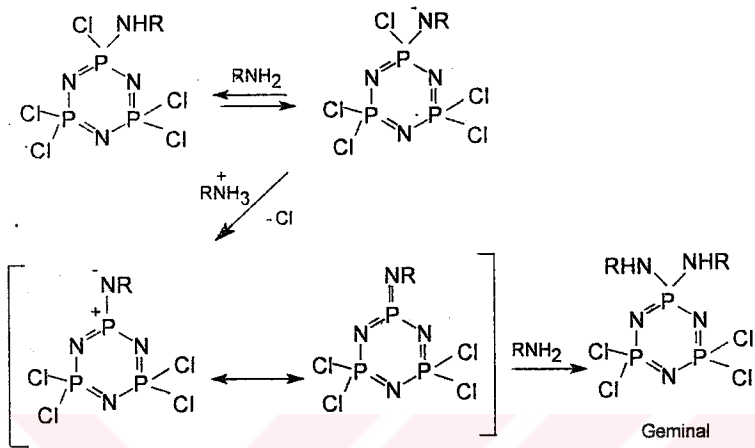
Monofosfazenler az miktarda su ile fosforik asit, hidroklorik asit, sülfirik asit ve amonyum kloride parçalanmaktadır (Haubold 1967).



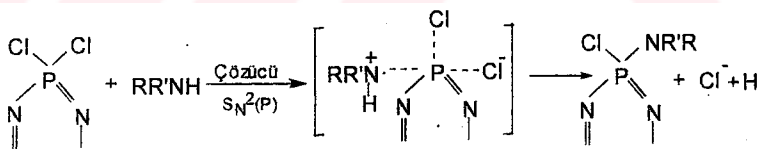
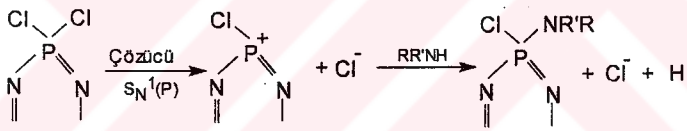
2.7.2.Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

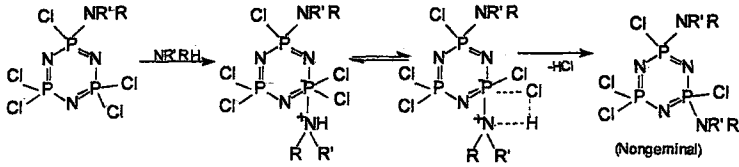
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$, $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ ve $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ gibi fosfazenlerin çeşitli primer ve sekonder aminler ile reaksiyonları üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Kılıç ve Shaw 1991). Bazı bileşiklerin katı hal yapısı X-ışınları kristallografisi yöntemi ile incelenmiştir. Bu çalışmalarda geminal ve non-geminal ürünlerin yapıları ve reaksiyonların yürüyüşü (reaction patway) büyük ölçüde aydınlatılmıştır (Kılıç et al. 1994, Kılıç et al.1996).

Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin klor atomları, aminlerle $\text{S}_\text{N}^1(\text{P})$ ve $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$ reaksiyon mekanizmaları sonucunda yer değiştirerek aminofosfazen türevleri meydana getirirler. (Allcock 1972, Lensink et al. 1984). Reaksiyonda her iki mekanizma da rol oynayabilir. Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, piperidin, piperidin) ve metilamin gibi bazik karakteri kuvvetli primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-butilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilnilinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir (Lensink et al. 1984). Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan t-butilaminin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde proton-koparıp, klor salınması (proton abstraction-chloride elimination) mekanizması önerilmiştir (şekil 2.7.2.2.) (Allcock 1972, Lensink et al. 1984).



Şekil 2.7.2.1. Geminal bileşiklerin sentezi

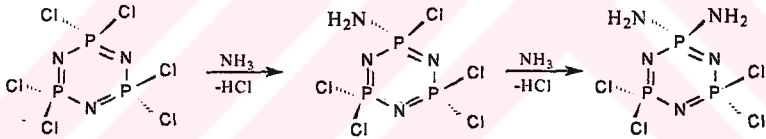




Şekil 2.7.2.2. Non-geminal bileşiklerin sentez mekanizması

Bu mekanizmalar üzerinden yürüyen reaksiyonlarda nongeminal ürünler oluşur. Heksaklorosiklotrifosfazatrien, $N_3P_3Cl_6$, oktaklorosiklotetrafosfazatetraen, $N_4P_4Cl_8$ ve 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin, NP_2Cl_3O , aminler ile reaksiyonunda oluşan HCl tuzunu tutmak için aminin aşırısı alınır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir (Fiestel 1967).

Trimer'in, $(NPCl_2)_3$; 4 mol amonyum klorür ile reaksiyonunda geminal ürün elde edilmiştir. ^{31}P -NMR spektrumu incelendiğinde ABC sisteminde bir spektrumun oluşması yapıyı desteklemiştir. Ligandın klorürlerle yer değiştirirken geminal bağlanmayı non-geminal bağlanmaya tercih eder (Fiestel 1967).

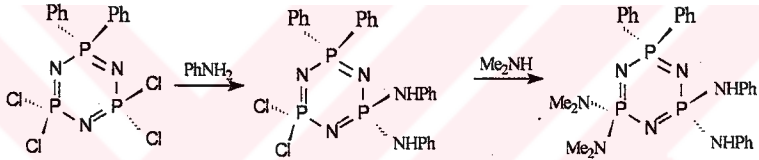


Şekil 2.7.2.3. Trimerden geminal ürünlerin sentezi

Dallanmamış alkil aminler trimer, $(NPCl_2)_3$, ile reaksiyon vermeye yatkındırlar. Oda sıcaklığının çok altında bile metilamin hızlı bir şekilde reaksiyon verir ve heksakismetilamino fosfazen bileşiğini oluşturur. Dört mol metilaminle yapılan reaksiyonlarda $N_3P_3Cl_4(NHMe)_2$ 'nin üç izomeri elde edilmiştir. Bu izomerlerin geminal (e.n. 128 °C), non-geminal *trans*- (e.n. 103 °C) ve non-geminal *cis*- (e.n. 149 °C) bileşikler olduğu tespit edilmiştir. n-Propilamin, n-bütülin, n-pentilamin ve n-hekzilamin de aynı şekilde hızlı reaksiyon verirler (Keat 1968).

İzopropilamin, izobütülin, sekonderbütülin ve sikloheksilamin gibi dallanmış primer alkilaminlerle, trimerin benzenle yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonunda bütün klorlar yer değiştirebilmektedir. Reaksiyon şartları ayarlandığında mono-, di-, tetra- ve hekzasüstitüe ürünler meydana gelebilmektedir (Das 1967).

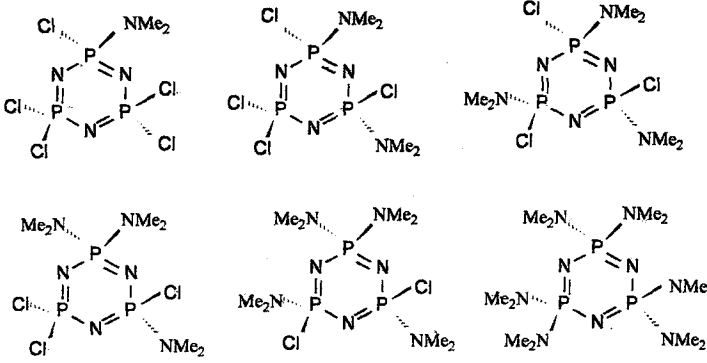
p-toluen, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve m-triflorometilanilin gibi aromatik primer aminlerin trimer ile reaksiyonlarından çeşitli yapıda ürünler elde edilmiştir. Anilin ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda geminal ürünlerin sentezlendiğini belirtmiştir. $N_3P_3Cl_4(Ph)_2$ 'nin anilin ile reaksiyonunda da geminal ürün elde edilmiştir. ^{31}P -NMR spektrumunun AB_2 spin sisteminde olması ve 1H NMR spektrumları yapının geminal olduğunu desteklemiştir (Das 1967).



Şekil 2.7.2.4. Aromatik primer aminlerle trimerin reaksiyonu

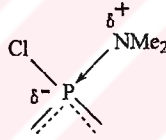
Çeşitli sekonder aminlerle trimerin reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Dimetil aminle olan reaksiyonların diğer aminlerle olan reaksiyonlara göre daha anlaşılır olması reaksiyon basamaklarının karakterize edilebilmeleri açısından önemlidir. Trimerin 2 mol dimetilaminle reaksiyonu sonucunda mono(dimetilamino)heksaklorosiklofosfazen bileşiği elde edilmiştir. İki mol aminin bağlanacağı şekilde şartların ayarlanmasında *trans*- non-geminal ürün elde edilmiştir.

Üç mol aminin bağlandığı fosfazen bileşiğinde *trans*- non-geminal ve geminal tris(dimetilamino) şeklinde iki tip ürün elde edilmiştir. Reaksiyon şartları ayarlandığında tetra ve hekza metil türevleri de sentezlenebilmiştir.



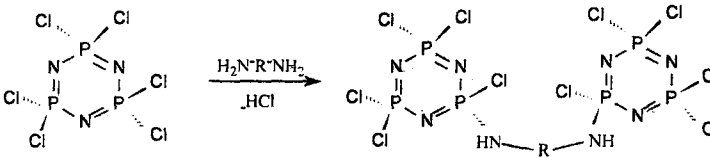
Şekil 2.7.2.5. Trimerin sekonder aminlerle reaksiyonlarından oluşan bileşikler

Tris sübtütentin bağlanmasında geminal ürünler oluşmasına rağmen dimetilaminle olan reaksiyonda non-geminal ürünler elde edilmiştir. Dimetil grubunun indüktif etkisinden dolayı fosfor atomuna elektron akımı olmakta ve aynı fosfor atomuna ikinci bir ligandın bağlanması zorlaşmaktadır.



Şekil 2.7.2.6. Trimere sekonder aminin bağlanması

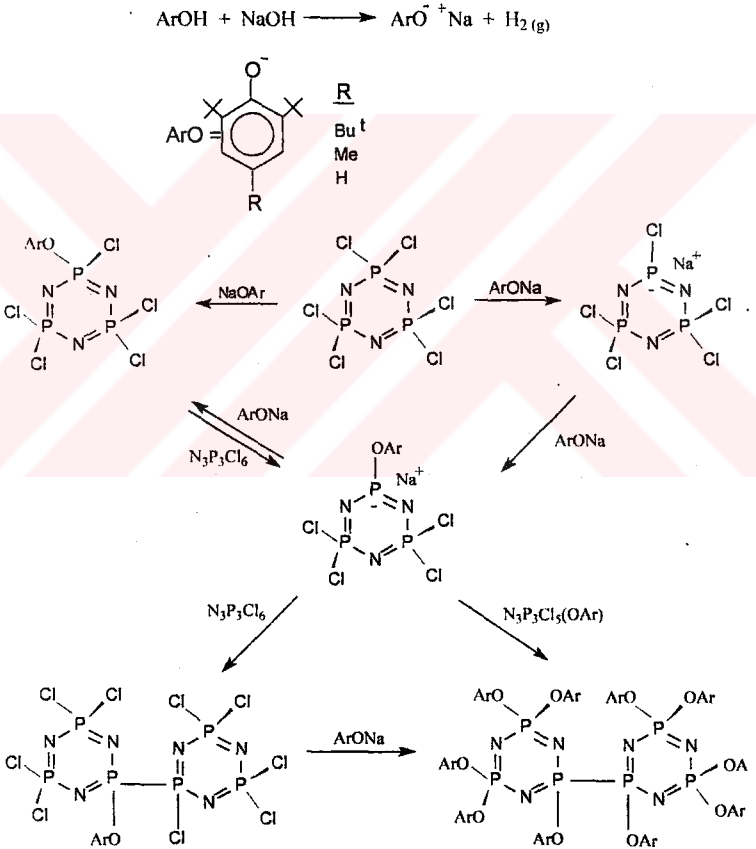
Alifatik diaminlerle fosfazenlerin reaksiyonlarından *spiro-* ve *ansa-* türü fosfazen türevleri yanında köprülü *bino-* bileşikleri de elde edilmiştir (labarrc, 1978)



Şekil 2.7.2.7. Trimerin diaminlerle reaksiyonu

2.7.3. Fosfazenerin fenoliz reaksiyonları

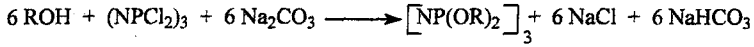
Fosfazenerin alkoksit ve ariloksitlerin tuzları ile reaksiyonunda, klor grupları; -OR gruplarıyla yer değiştirerek organo-süstittle fosfazen bileşiklerini oluştururlar. Birçok reaksiyonda serbest alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları hazırlanır. Reaksiyon ortamında sodyum klorür oluşur (Kumar et al. 1983). Özellikle bu tür fenoliz tepkimelerinde (P-P) bağlı bisiklik fosfazen türevlerinin oluşması çok ilginçtir. (Kılıç 1994). Bu tür reaksiyonların genel gösterimi aşağıda ifade edilmiştir (şekil 2.7.3.1.).



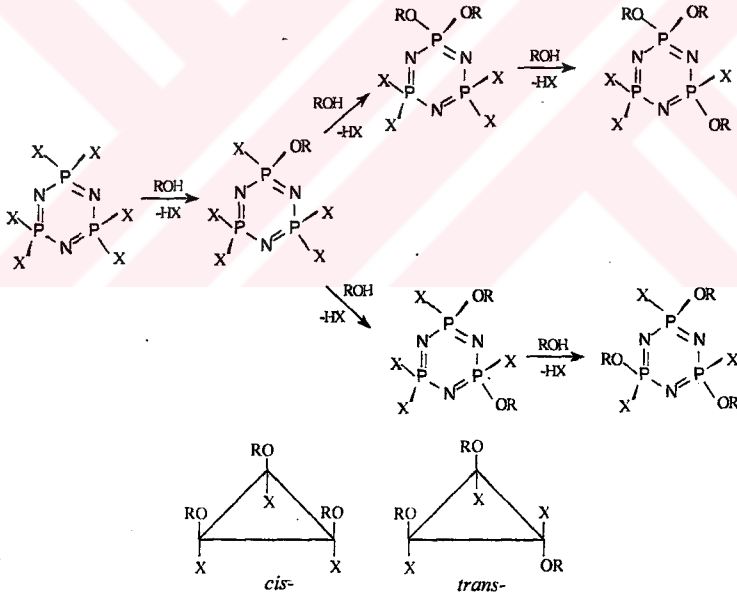
Şekil 2.7.3.1. Trimerin fenoliz reaksiyonları

Serbest alkol veya fenol kullanıldığı durumlarda trietilamin veya sodyum karbonat gibi ortamda hidrohalojenleri uzaklaştırıp reaksiyonun aktifliğini artırıcı maddeler kullanılır (Sournies 1989).

Reaksiyon sonucunda oluşan ürünler genelde katıdır ve izole edilebilmeleri kolaydır. Bu ürünlerin termal ve hidrolitik kararlılık göstermeleri önemini artırmıştır.

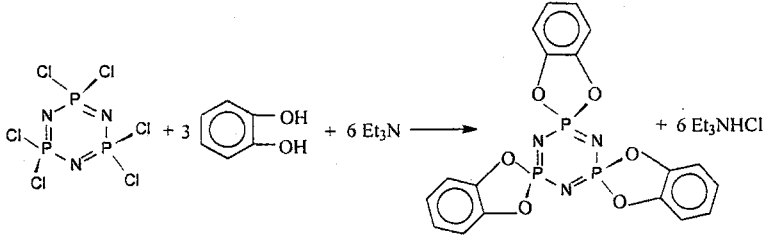


Trimerin dallanmamış alkoksi grublarıyla yer değiştirme reaksiyonları kolayca meydana gelirken, izopropoksit veya fenoksitlerle olan reaksiyonlarında daha etkin şartlar gerekmektedir. Trimerin fenoksitlerle reaksiyonlarında geminal ve non-geminal ürünler elde edilmektedir. Non-geminal ürünler *cis*- ve *trans*- izomerleri şeklinde iki yapıda oluşmaktadır (şekil 2.7.3.2.).

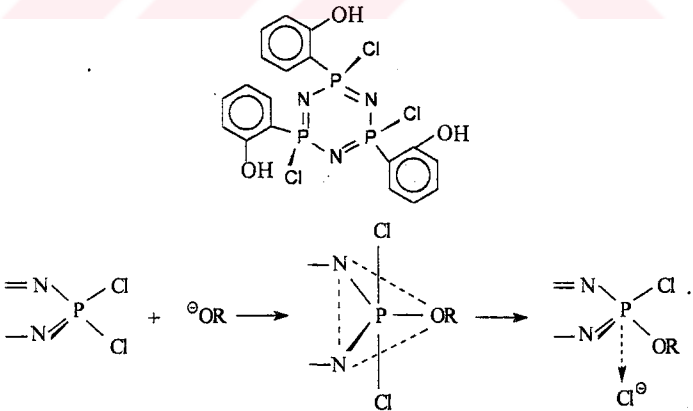


Şekil 2.7.3.2. Trimerin fenoliz reaksiyonlar sonucu oluşan bileşikler

Trietilamin veya piridin gibi tersiyer bir organik amin hidrojenklortür akseptörlü olarak kullanılabilir.



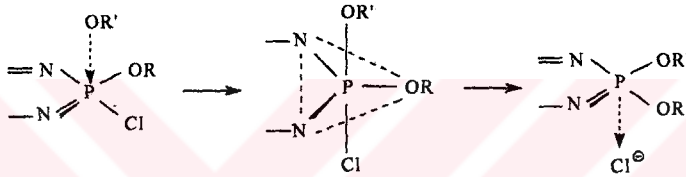
Bütoksi gruplarının trimerdeki klorlarla yer değiştirme reaksiyon hızları $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBU}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBU})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBU})_3$ sırasına göre azalır. Aktivasyon enerjileri 10.0; 11.3; 14.5 ve 17.2 cal/mol sırasında artar (Fitzsimmons 1967). P-Cl gruplarında fosfor ve klor atomlarının $\text{P}^+ \text{Cl}^-$ şeklinde iyonlaşması sonucunda $\text{S}_{\text{N}}1$ mekanizması üzerinden bütoksi grupları elektron salar ve reaksiyon hızında azalmaya neden olur. Diğer bir öneri ise reaksiyonların $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizması üzerinden olduğudur. $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizmasında reaksiyonlar, nükleofilin fosfor atomuna iki şekilde yaklaşması ile olur. İlkinde bağlanacak grup fosfora halka düzleminde yaklaşır Ayrılan grubun karakterine bağlı olarak konfigürasyonda çevrilme olur. Bütoksi iyonlarının trimer bağlanmasının düşük entropide olması bu tip mekanizmaya örnektir (şekil 2.7.3.3.).



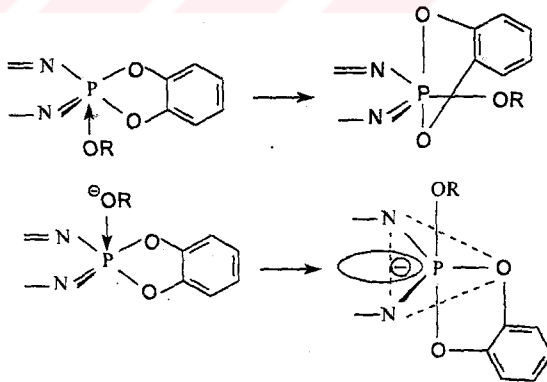
Şekil2.7.3.3. Trimerin fonoliz reaksiyon mekanizması

İkincisinde nükleofil grubu trigonalbipiramite yapıya arkadan yaklaşır. Bu sırada konfigürasyonda değişim olur. Konfigürasyon değişikliğinin sebebi bugüne kadar bulunamamıştır. Ancak nükleofil fosfor atomuna z ekseni boyunca dolu olmayan d_z^2 orbitalinden yaklaşmaktadır. Bu tip mekanizmaya kanıt olarak 'OH ve MeO' nükleofillerinden spirosiklikariloksisfosfazenin oluşması gösterilebilir. Aşağıda görüleceği gibi RO- grubu P-O-Ph grublarının aksiyel pozisyonunda olduğu için yaklaşabileceği herhangi bir pozisyon yoktur. Böylece kenardan yaklaşım mekanizması yasaklanmıştır (şekil 2.7.3.4.).

Beş üyeli sipirofosfazen halkasına HO⁻ nin nükleofilik reaksiyonla katılması, yedi üyeli



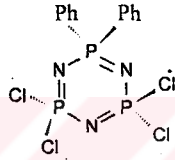
halkalı sipirofosfazenlere göre daha hızlı olmaktadır. Bu kolaylığın sebebi beş üyeli halkanın fosfor atomunun aksiyel ve ekvatorial pozisyonunda bulunmasından kaynaklanmaktadır. O-P-O bağ açısı yaklaşık olarak 85-90 derecedir. Bu da fosfor halkasının beş üyeli durumlarda daha düşük enerjide transition state olmasını sağlar. Reaksiyonun enerjisine aynı zamanda grubun büyüklüğü ve polarizlenme derecesi de etki eder.



Şekil 2.7.3.4. Fenollerin trimer ile reaksiyonunun genel şeması

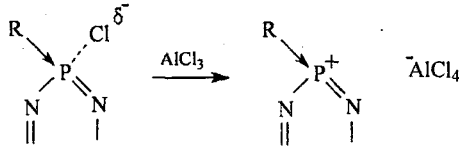
2.7.4. Friedel-Crafts reaksiyonları

Trimer'in benzende alimünyumklorür ile reaksiyonundan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazetrien elde edilmiştir (Bode ve Bach 1942). Shaw ve grubu daha sonraki yıllarda iki fenil grubundan daha fazla fenilin bağlanması için reaksiyonun daha yüksek kaynama noktasına sahip çözücüde ve uzun sürede gerçekleşmesi gerektiğini ileri sürmüşler, alimünyumklorürün Friedel-Crafts reaksiyonlarında fazla miktarda kullanılmasının verimi artırıcı yönde bir rolü olmadığını bulmuşlardır (Shaw et al. 1962).



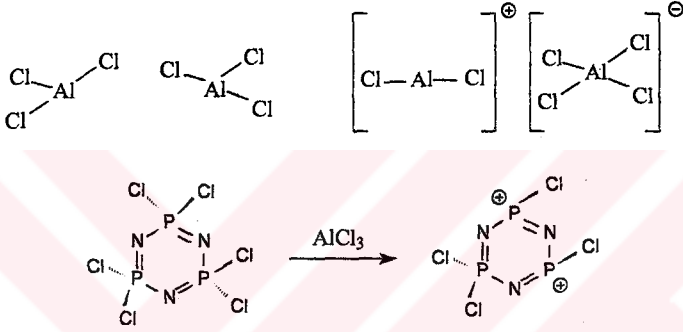
Şekil 2.7.4.1. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazetrien formülü

Friedel-Crafts reaksiyonlarının ilginç yanı mono-, tris-, veya pentakis-aril türevlerinin meydana gelmemesidir. Süstitüsyon geminal yolla yürümektedir. Geminal difenil veya tetrafenil grupları, arilleme reaksiyonunun hızını azaltıcı yönde etkiler. Ph-P-Cl grubundaki bir fenil'in, Cl-P-Cl grubundaki bir klor'a göre ardışık fenilleme reaksiyonunun hızında artırıcı etkisi daha büyüktür. Bu da elektron sağlayan fenil grubuna bağlı geminal P-Cl grubundaki klor atomunun ayrılıp, bağlanmanın bu fosfor atomu üzerinden gerçekleşmesini sağlar (şekil 2.7.4.2.).



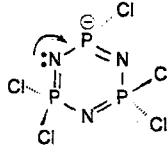
Şekil 2.7.4.2. Friedel-Crafts reaksiyonunun mekanizması

Alüminyumklorür'ün bu reaksiyondaki etkisi önemlidir. Fosfor üzerindeki klorun koparılmasını sağlar. Reaksiyonun mekanizması hakkında bilim adamları iki yol önermişlerdir. Birincisi $N_3P_3Cl_6 \cdot 2Al_2Cl_6$ izolasyonu ve iki iyonlaşmış fosfor atomunun oluşması, ikincisi ise aromatik moleküle elektrofilik bir saldırı sonucunda hidrojenklorürün alüminyumklorür şeklinde serbest kalmasıdır. Aşağıda gösterildiği gibi fosfazenyum tipi arabileşik oluşmaktadır (şekil 2.7.4.3.). Bu da fenil ve tersiyer aminofosfazenlerin alüminyumklorür varlığında cis-trans izomerasyonunun sebebini açıklamaktadır (Becke-Goehring 1960).



Şekil 2.7.4.3. Friedel-Crafts reaksiyonunda $AlCl_3$ 'ün fonksiyonu

Fosfazen halkasının elektronik yapısından dolayı reaksiyon yavaş olmaktadır. Azot üzerinde bulunan ortaklanmamış elektronlar, fosfor üzerindeki pozitif yük yoğunluğunu azaltmakta ve reaksiyon hızını düşürmektedir.



Şekil 2.7.4.4. Fosfazenyumun elektronegatifliği

2.8 Fosfazenerin Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi

2.8.1. IR incelemeleri

Halkalı ve polifosfazenerin IR spektrumlarında karşımıza biri P-N-P asimetrik titreşimine diğeri katı haldeki P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelen kuvvetli bantlar çıkar. Bu titreşimler sırasıyla 1200-1400 cm^{-1} ve 700-950 cm^{-1} bölgesinde meydana gelir. Bu nedenle yapı yorumu yapılırken 1200-1400 cm^{-1} bölgesi önemlidir. P-N-P simetrik gerilmesinin olduğu bölge trimer için 885 cm^{-1} , tetramer için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} civarıdır. Aşağıda karakteristik asimetrik P-N titreşim frekansları verilmiştir (çizelge 2.8.1.1.).

Çizelge 2.8.1.1. Çeşitli fosfazen bileşiklerinin IR titreşim frekansları

Bileşik	n				
	3	4	5	6	≈ 15,000
(NPCl ₂) _n	1218	1315	1298	1325	1230,1275
(NPMe ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPEt ₂) _n	1225	1320	-	-	-
(NPPH ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPCiPh) _n	1180	-	-	-	1290
[(NP(OMe) ₂) _n	1275	1337	1340	1335	1250
[(NP(OEt) ₂) _n	1225	1320	-	-	1240
[(NP(OBu ⁿ) ₂) _n	1225	1323	-	-	-
[(NP(NHMe) ₂) _n	1180				
[(NP(NHMe)(Ph)] _n	-	-	-	-	1180,1220

Bağlanan ligandın elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkiler. Elektronegatifliği büyük olan ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırır. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi bağlanan ligand OR olduğunda titreşim frekansı 1200 cm^{-1} 'in üstünde; NH₂, NHR, Ph ve Me olduğunda 1200 cm^{-1} 'in altında çıkmaktadır.

Ligant olarak flor kullanıldığında titreşim bandının 1300 cm^{-1} 'e kadar çıktığı görülür. Bunun sebebi florun fosforların elektronlarını kuvvetlice çekmesi ve iskelet bağı üzerinde kuvvetli bir π -bağı meydana getirmesidir. Böylece azotun üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun d_{xz} , d_{yz} orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Yani halka düzleminin üzerinde ve altında $d\pi$ - $p\pi$ orbital bindirmesi kuvvetlenmiş olur. Me, Ph veya Br gibi daha elektropozitif atomlar iskelet bağını zayıflatırlar.

Alkilamino grubları P-N gerilmesinde sterik etki göstermektedirler. Amino ve metil amino sübstitüentleri, beklenildiği gibi (elektropozitif olmalarından) düşük P-N frekanslarında IR piki verir. Uzun zincirli primer amino sübstitüentlerinde de titreşim frekanslarında küçük de olsa bir artışa neden olduğu görülmüştür.

Çizelge 2.8.1.2.Çeşitli amino sübstitüentlerin IR titreşim frekansları

R	NH ₂	MeNH	EtNH	Pr ⁿ NH	Bu ⁿ NH	n-C ₅ H ₁₁ NH	n-C ₆ H ₁₃ NH
(NPR ₂) ₃	1170	1175	-	1183	1195	1190	1192
(NPR ₂) ₄	1240	1215	1262	1266	1260	1265	1265

2.8.2. ³¹P-NMR spektroskopisi

Bugüne kadar birçok düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin ³¹P NMR kayma değerleri elde edilmiştir. Fosfazenlerde proton decoupled ³¹P-NMR spektromları yapı belirlemede önemli bir yer tutar. ³¹P çekirdeğinin ½ spinine sahip olması magnetik rezonansa gelmesini ve pikler vermesini sağlar. Böylece yapıya bağlanan ligandların bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların hepsi eşdeğer durumdadır. Bu fosfazen bileşiklerinin ³¹P-NMR spektrumları incelendiğinde tek sinyal piki gözlenir ve bu tür spektrumlara A_n türü spektrumlar denir. Fosforlara bağlı klor atomları ile, değişik nükleofillerin sübstitüsyon reaksiyonları yapılırsa fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar ve ³¹P-NMR spektrumları değişir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu AB, A₂B, ABC (veya AMX), ABCD, A₂B₂

türü spektrumlarından biri haline dönüşebilir. Böylece nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları bulunabilir. ^{31}P -NMR (hidrojen coupled) spektrumları ile fosforların değişen kimyasal kayma değerleri incelenip yapı analizine girilir.

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor merkezleri üzerine iki farklı grup bağlanmıştır. Bu tür yapılar AB_2 veya AX_2 türü ^{31}P -NMR verirler. Bunun yanında bağlanan grupların sayısı arttıkça ABC, ABX veya AMX şeklinde daha kompleks ^{31}P -NMR oluşmaktadır. Kimyasal kayma ve spin-spin eşleşme değerlerine bakılarak geminal, non-geminal, *cis*- ve *trans*- halleri belirlenebilir. Örneğin geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SET})_2$ 'nin proton decoupled ^{31}P -NMR alındığında, AB_2 türü bir spektrum elde edilir. İki PCl_2 grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve PR_2 grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (doublet) pik görülür.

Yapıdaki fosfor-azot arasındaki delokalizasyonda, fosfordan R grubuna elektron akımı olmakta ve kayma değerleri yüksek alana (pozitif alana) kaymaktadır. Aynı şekilde düşünüldüğünde NH_2 grupları bir Cl grubuyla eşit şekilde kayma etkisi gösterir. Fenil grupları ($\delta_{\text{PClPh}} = -30$ ppm) dimetilamin gruplarıyla karşılaştırıldığında daha güçlü elektron çekicidir. Diğer taraftan brom ($\delta_{\text{PClBr}} = +7,8$ ppm) bütün gruplara göre pozitif değerlerde kimyasal kaymalar verir. Sonuç olarak yapıdaki π elektronları, fosfor atomlarının kimyasal kayma değerlerini etkilemekte ve hatta bu etkinin P-R arasındaki σ bağlarından daha büyük olduğu anlaşılmaktadır. Geminal $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{R}_2$ yapısı düşünüldüğünde R grubunun değişmesi ile negatif değerlere kayma sırasının $\text{Br} > \text{NH}_2 > \text{NHMe} > \text{Cl} = \text{Ph}$ olduğu görülür. Buradan bromun yüksek derecede perdeleme özelliğinin olduğu, fenil grubunun ise perdeleme etkisi olmayan ligand gibi davrandığı sonucu çıkarılabilir. ^{31}P -NMR kayma değerlerini ligandın elektronegatifliğiyle açıklamak zordur. Fosfor atomunda π orbitallerinin asimetrik konumu önemlidir.

Birçok fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri negatif bölgede çıkar. Trimerin kimyasal kayma değeri, diğer fosfazen bileşiklerin aksine pozitif bölgede çıkmaktadır. Bunun nedeni tetramer ve yüksek homolog yapıların molekül

bükülebilirliğinin trimere göre daha fazla olmasıdır. Yapının bağ torsiyon açısı fosfor civarındaki π bağlarının simetrisini önemli derecede etkiler. Bu da perdelemeyi artırır.

Sıcaklıkla ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri değişir. Yüksek polimerlerde sıcaklığın $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 'tan $+80\text{ }^\circ\text{C}$ 'a artmasıyla daha pozitif kaymalar gözlenir (δ kayma değerleri $+4.7$ ppm $+8.2$ ppm) Yapıdaki bağların torsiyon açısı yüksek sıcaklıklarda artar (Cardillo 1964).

Çizelge 2.8.2.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin ^{31}P -NMR kayma değerleri

Grup	Bileşik	^{31}P kayma değerleri (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	-20
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_4$	+7.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})_2$	-22.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^1)_2$	-21.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	-22.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$	-20.4
PClPh	$(\text{NPClPh})_3$ -cis	-29.4
PClPh	$(\text{NPClPh})_3$ -trans	-30.3, (-32.7)
PCl(OMe)	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})_2$	-16.7
$\text{PCl(OPr}^1)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^1)_2$	-12.6
Ph_2	$(\text{NPPh}_2)_3$	-14.3
Ph_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ -gem	-20.6
Ph_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4$ -gem	-19.1, (-17.2)

2.8.3. ^1H NMR spektroskopisi

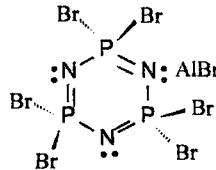
Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlanan yan grupların proton NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgiler verir. Trimere ligand olarak NMe_2 bağlandığında, metilenin protonları $\delta = 7.27$ ile 7.79 ppm arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Diğer süstitüentlerin NMe_2 gruplarının kimyasal kayma

değerlerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları *cis*- ve *trans*-izomerlerin ayırtilmesini sağlar. Örneğin tri(dimetilamino)triklorosiklofosfazen $N_3P_3(NMe_2)_3Cl_3$ 'ün geminal, non-geminal *trans* ve non-geminal *cis* tipinde üç ayrı yapıtı söz konusudur. Genel olarak NMe_2 'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değıştirdiği zaman artar. Böylece *trans* non-geminal bileşinin NMe_2 protonlarının perdelenmesi *cis* izomerlerine kıyasla daha düşüktür. Benzer perdelenmeler non-geminal bis(dimetilemino)florür ve bis(etilamino)bromosiklofosfazenlerde de görülmüştür.

N-H protonlarının kimyasal kaymaları geminal ve non-geminal ürünlerin ayırtilmesinde önemli ip ucları verebilmektedir. Non-geminal yapıda N-H protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri $\delta = 3.6-3.9$ iken geminal ürünlerde $\delta = 2.2-2.9$ olduğu görülmüştür.

2.9. Fosfazenlerin Kompleks Bileşikleri

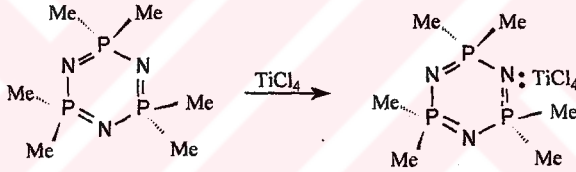
Fosfazenlerin çeşitli kompleks türevleri hazırlanmış ve bunlardan bir çoğunun da yapıtı aydınlatılmıştır. Bu tür bileşik sınıfı içinde, alüminyumtriflorür ile $(NPCl_2)_3$ ve $(NPBr_2)_3$ 'ün oluşturduğu kompleks yapıları ilginçtir. Coxon ve Sowerby yaptıkları çalışmalarda $(NPBr_2)_3$ 'ün alüminyumtriflorür ile reaksiyonunda %86 verimle 1:1 ve %73 verimle 2:1 oranında beyaz kristaller elde etmişlerdir. Ancak aynı deneyleri $(NPCl_2)_3$ ile tekrarladıklarında sadece 1:1 oranında bağlanmış ürünü çok düşük verimle elde etmişlerdir (Sowerby 1961).



Şekil 2.9.1. Hekzabromofosfazetrien'in $AlBr_3$ kompleksi

İnfrared spektrumu verileri halkadaki azot atomlarının σ kompleksi verdiğini kanıtlamaktadır. Elektronegativitesi büyük klor atomlarına sahip trimerin $(\text{NPCl}_2)_3$ azot üzerindeki ortaklanmamış elektronları çektiği ve 2:1 oranındaki ürünlerin oluşmasına olanak vermediği anlaşılmıştır. Deneysel metiliyodür, stanik klorit ve titanyum tetraklorür ile tekrarlandığında aynı sonuçlara varılmıştır. Burada kalay II klorür ve titanyum tetraklorür'ün lewis asiti gibi davrandığı fakat koordinasyonun oluşmasına izin vermediği düşünülebilir.

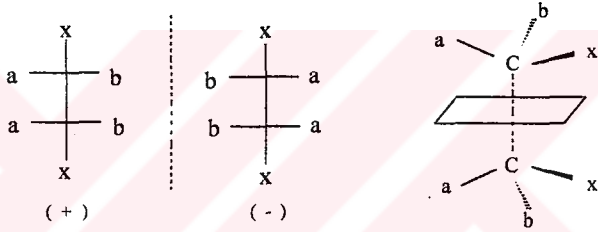
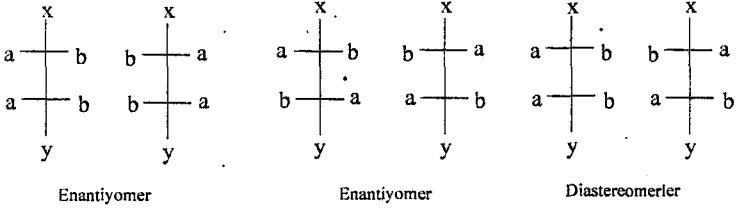
Fosfor atomuna elektron verici ligandlar bağlandığında azot üzerinden kompleks oluşumu kolaylaşmaktadır. Hegzametilsiklotrifosfazen ile titanyum tetraklorür reaksiyona sokulmuş ve beş koordineli metal kompleksi elde edilmiştir. Aynı deney 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^3 , 4 λ^3 , 6 λ^3 -trifosfazetrien ile tekrarlandığında, kompleks oluşmamıştır. Buradan fenil gruplarının da klor atomları kadar azot atomuna elektron salınımını önlediği sonucu çıkmaktadır.



2.10. Fosfazenlerin İzomerlerinin Spektroskopik Verilerle İncelenmesi

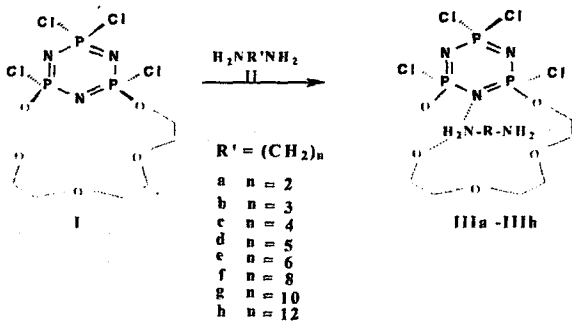
Geminal ve nongeminal bileşiklerde yer değiştirme reaksiyonları gözlenmiş ve bunların geometrik izomerleri ayrılıp karakterize edilmiştir. Siklofosfazendeki dört koordineli fosfor atomları pentavalent ve kiraldir (Davies, 2000). Son çalışmalar da iki fosfazen halkası içeren tek köprülü bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumlarında beklenmedik farklı küçük kimyasal ayrılmaların olduğu görülmüştür. Optikçe aktif kaydırma reaktifi kullanılarak ^{31}P -NMR spektroskopisi ile kimyasal kaymaların izomerlerle ilişkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Kiral olanların kristal yapıları, kristallografik yöntemle aydınlatılmış Fluck parametreleri dikkate alınarak mutlak konfigürasyonları belirlenmiştir.

Fosfazen kimyasında izomerliğin anlaşılması için organik kimyada kullanılan yöntemlere başvurulmuştur. Aşağıda enantiyomer, diastereomer ve mezo hallerinin hangi durumlarda meydana geldiği gösterilmiştir (şekil 2.10.1.).

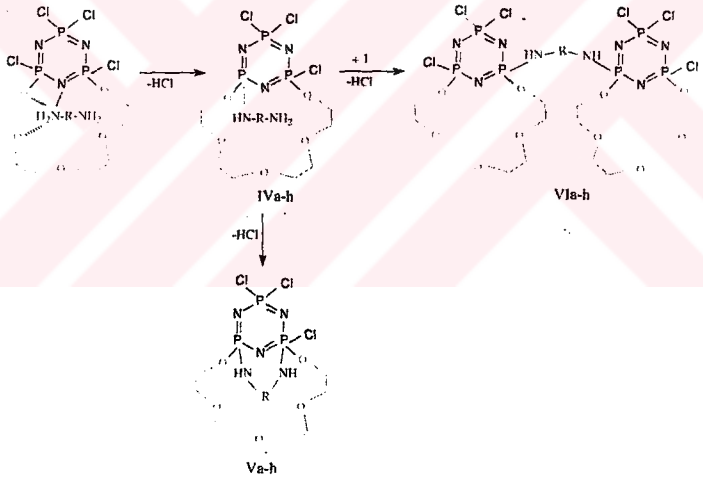


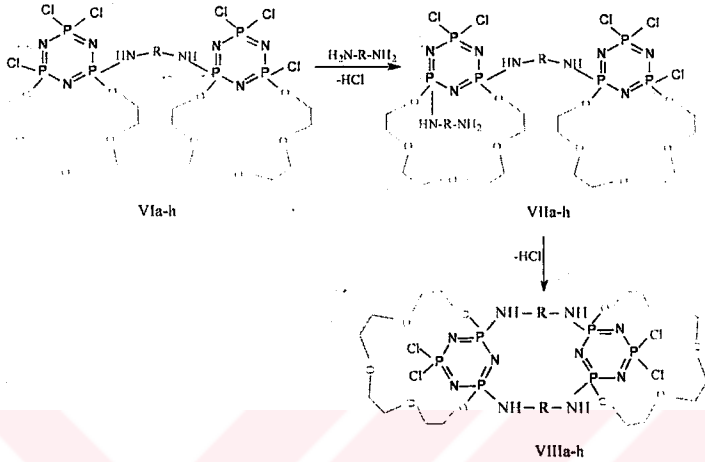
Şekil 2.10.1. Optik izomerlerin genel gösterimleri

Makrosiklik halkalı fosfazen bileşiği (I)'in alifatik diaminlerle II a-h (n= 2-6,8,10,12) benzen içindeki aminoliz reaksiyonundan bir seri uygun kiral konfigürasyonunda bileşikler elde edildi. Bu serinin seçilme nedeni kolayca oluşması ve krakterize edilmesidir. Aynı zaman da yüksek oranda diasteoizomerler verecek şekilde çoklu kiral merkezinin olmasıdır. Aminin üzerindeki hidrojen atomlarının fosfazen halkasındaki azot ve makrosiklik halkadaki oksijenler ile hidrojen bağı yaparak yapıya tutunduğu düşünülmüştür. Fosfazen ile amin oranı (1/1) olursa monosübstitüent arabileşik IVa-h oluşmaktadır. Bileşik IVa-h 'de diaminin diğer ucu moleküllüçi kondensasyon reaksiyonuyla Va-h, moleküllerarası kondenzasyon raksiyonu ile tek köprülü bino-bileşiği VIa-h meydana gelmektedir (Şekil 2.10.2.).



Şekil 2.10.2. Makrosiklik halkalı ansa bileşiğinin oluşumu

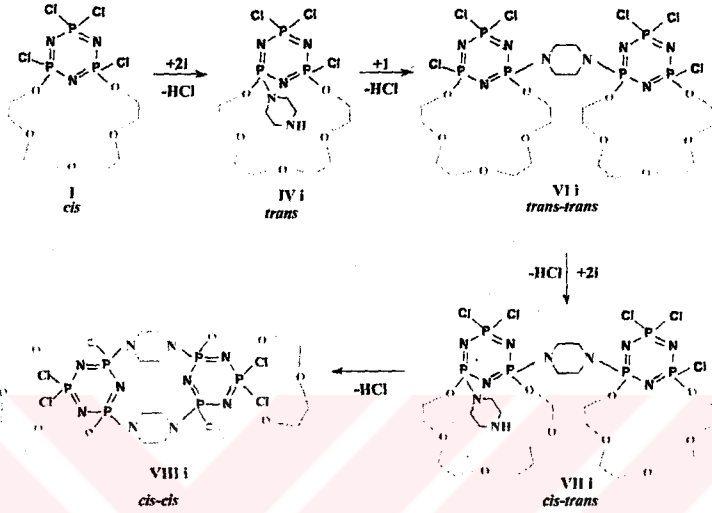




Şekil 2.10.3. Bino ve bisbino bileşiklerinin oluşumu

Fosfazen / diamin oranı $\frac{1}{2}$ olacak şekilde reaksiyon gerçekleştirildiğinde, ikinci diamin VIa-h'nin P(OR)Cl grubu fosfor atomundaki Cl ile yer değiştirmesinden arabileşik VIIa-h ve reaksiyonun devamında iki köprülü *bisbino* bileşiği VIIIa-h meydana gelmektedir (şekil 2.10.3.).

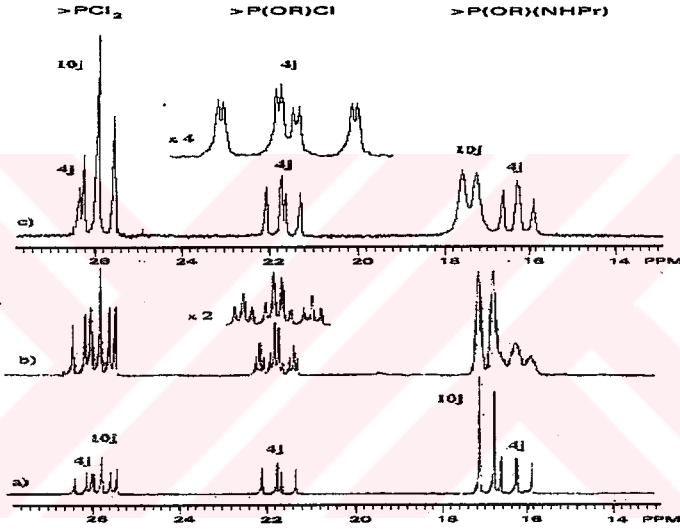
NMR sonuçlarıyla yapıların aydınlatılmasına rağmen düşük üyeli *bisbino* serili VIa-d bileşiklerindeki beklenmedik ^{31}P -NMR değerleri açıklanamamıştır. Beklenildiği gibi AMX türü bir spin kapling değerleri ele geçmiş, fakat beklenmedik bir şekilde her bir fosfor sinyallerinin küçük kimyasal ayrılmalara ($\Delta\delta \sim 0.02-0.05$ ppm) uğradığı gözlenmiştir. Labare ve arkadaşları bunun sebebini hidrojen bağlarına bağlamışlardır (Labare 1985). Davis ve grubu son çalışmalarında hidrojen bağı veremeyecek olan piparazin ve n-propilaminle deneyleri tekrarlamışlardır. Bu deneyler sonucunda da küçük kimyasal ayrılmalara rastlamışlardır. Ayrılmaların hidrojen bağlarından kaynaklanmadığı bulunmuştur (Davis 2000).



2.10.4. Piparezinle elde edilen *bino* ve *bisbino* bileşiği

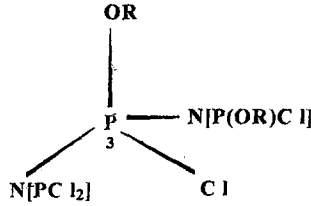
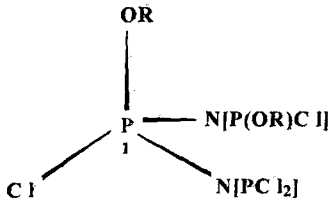
Bileşik I ile *n*-propilamin reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonucunda *trans*-konfigürasyonunda bileşik IVj ve *cis*-konfigürasyonunda bileşik Xj maddeleri meydana gelmiştir (şekil 2.10.5.). Bu maddeler sırasıyla VIa-h ve VIII a-h bileşikleriyle ^{31}P -NMR bakımından benzerdirler. Reaksiyon karışımının proton decoupled ^{31}P -NMR alındığında beklenildiği gibi bileşik IVj maddesi için AMX türü yarımalar, bileşik Xj maddesi için ise AB_2 türü yarımalar gözlenmiştir. Reaksiyon karışımının proton coupled ^{31}P -NMR alındığında IVj maddesinde makrosiklik halkadaki (-OCH₂-) grublarının neden olduğu yarımalar P(OR)Cl fosforunda açıkça görülmektedir. ^{31}P -NMR sonuçları IVj ve Xj maddelerinin oluştuğunu desteklemektedir.

Ortama kaydırma reaktifi $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ konulduğunda ve proton decoupled ^{31}P -NMR alındığında 4j maddesinin $\text{P}(\text{OR})\text{Cl}$ grubundaki yarılmalarda çok küçük ayrılmaların ve 10j maddesinin $\text{P}(\text{OR})(\text{NHPr})$ grubundaki yarılmalarda genişlemenin meydana geldiği görülmüştür. Buradan 4j maddesinin tek tip yapıda olmadığı anlaşılmaktadır. 10j maddesinde görülen genişlemenin kaydırma reaktifinin paramagnetik özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (şekil 2.10.5.).



Şekil 2.10.5.n-Propilaminle oluşan ürünlerin ^{31}P -NMR spektrumu

Bileşik I de optikçe aktiflik gösteren iki fosfor atomu vardır. X-ışınları çalışması, bileşik I'in *cis*- konfigürasyonunda olduğunu ve makrosiklik halkanın bağlı olduğu fosfor atomlarından birinin R, diğerinin S konfigürasyonuna sahip olduğunu göstermiştir. Chan-Ingold-Prelog kuralı dikkate alınıp büyüklük sıralaması yapıldığında, $\text{Cl} > \text{OR} > \text{N}[\text{P}(\text{Cl})_2] > \text{N}[\text{P}(\text{OR})\text{Cl}]$ dizini ortaya çıkar (Chan, Ingold, Prelog 1976). Bu sıralamaya göre 1 nolu fosfor atomunun R, üç nolu fosfor atomunun S konformasyonunda olduğu çubuk gösterimiyle kolayca ifade edilebilmektedir (şekil 2.10.6.).

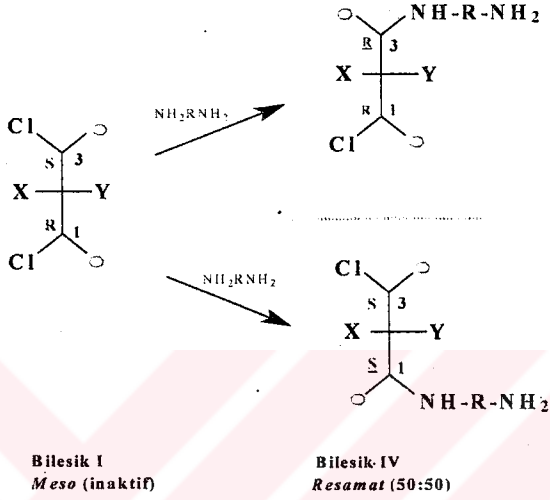


Chan-Ingold-Prelog
 $Cl > OR > N[PCl_2] > N[P(OR)Cl_2]$



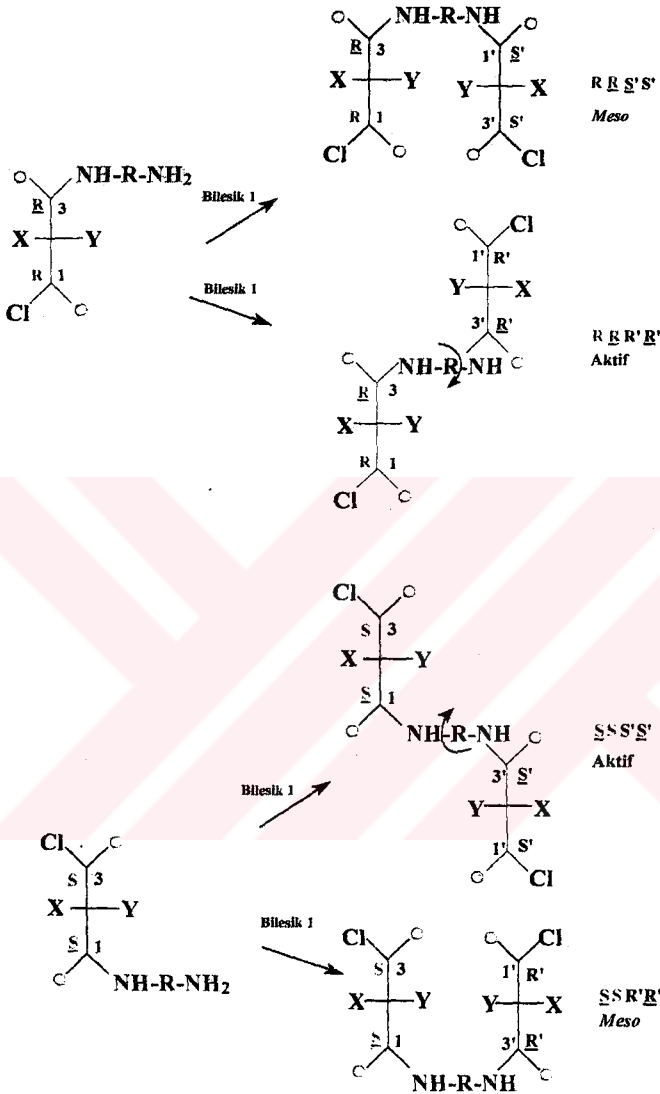
Şekil 2.10.6. R ve S konfigürasyonlarının belirlenmesi

BileşikI'in R ve S konfigürasyonunda olan optikçe aktif iki fosfor atomu vardır. Biri polarize ışık düzlemini sağa, diğeri sola çevirdiğinden molekül meso formundadır. Diamin ile reaksiyonundan iki tip bileşik oluşmaktadır. Diaminin bir ucu S veya R konfigürasyonundaki fosfor atomunun Cl grubuyla Walden inversiyonuna göre çevirme yaparak yer değiştirir (Walden 1899). Optikçe aktiflik gösteren fosfor atomu S konfigürasyonunda ise R konfigürasyonuna, R konfigürasyonunda ise S konfigürasyonuna dönüşür. Diaminin bağlanması ile oluşan bileşik IV bir resamat bileşiktir (şekil 2.10.7.).



Şekil 2.10.7. Meso ve resamat hallerinin çubuk gösterimi

Bileşik IV'e ikinci bir bileşik I'in yaklaşması durumunda diaminin reaksiyona girmemiş ucu uygun konfigürasyondaki fosfor atomunun Cl'u ile yer değiştirecek ve bu bileşik üzerinde de konfigürasyon değişikliğine neden olacaktır. Bileşik IV'ün SS konfigürasyondan SS.S'S' (aktif), SS.R'R' (meso) ve RR konfigürasyondan RR.R'R' (aktif), RR.S'S' (meso) konfigürasyonuna sahip dört tür bileşik VI elde edilmektedir. Bunlar mezo ve % 50/50 resamat karışımıdır (şekil 2.10.8.).

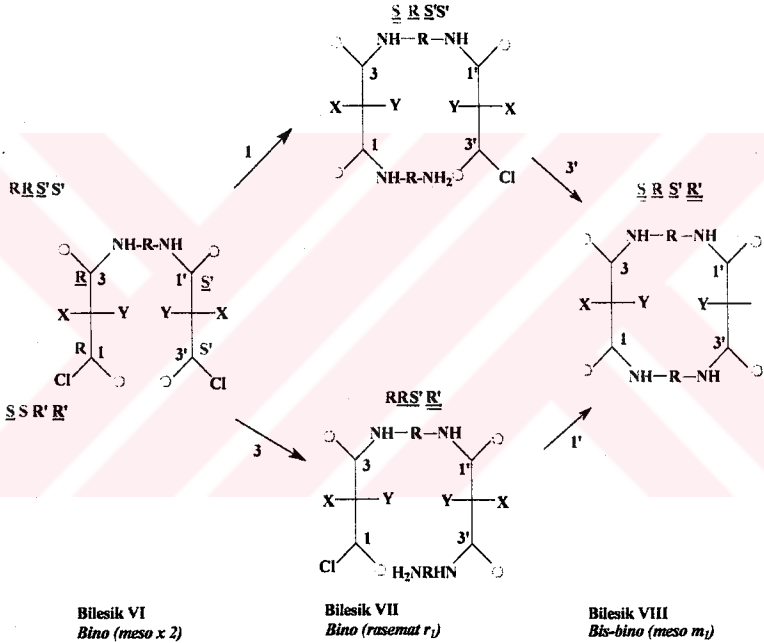


Bilesik IV
Resamat (50:50)

Bilesik VI

Şekil 2.10.8. Meso ve aktif karışımın çubuk gösterimi

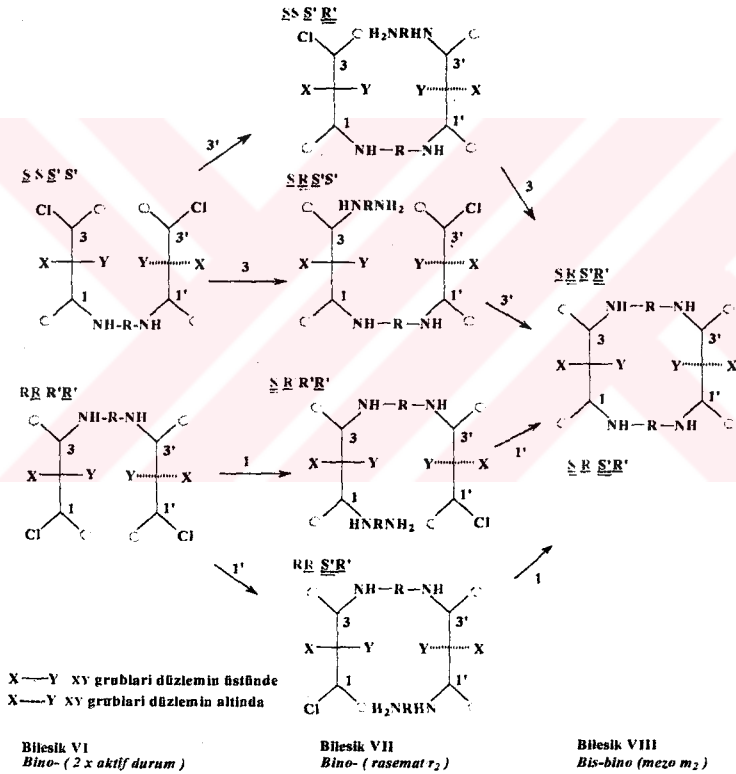
Bileşik VI'nın mezo formunda oluşan bileşiklerine ($\underline{RR}_2\underline{S}'S'$ ve $\underline{SS}_2\underline{R}'R'$) ikinci bir diamin yakalaşacak olursa, uygun konfigürasyondaki fosfor atomlarının birinin Cl atomlarıyla yer değiştirme yapar. Bu durumda $\underline{SR}_2\underline{S}'S'$ ve $\underline{RR}_2\underline{S}'R'$ (veya $\underline{SR}_2\underline{R}'R'$ ve $\underline{SS}_2\underline{S}'R'$) resamat (r_1) bileşik VII meydana gelir. Aminin ikinci ucu da diğer fosforun Cl grubu ile yer değiştirmesinden $\underline{SR}_2\underline{S}'R'$ (veya $\underline{SR}_2\underline{S}'R$) mezo (m_1) bisbino bileşik VII ele geçer (şekil 2.10.9.).



Şekil 2.10.9. Bino rasemat ve bisbino mezo karışımının çubuk gösterimi

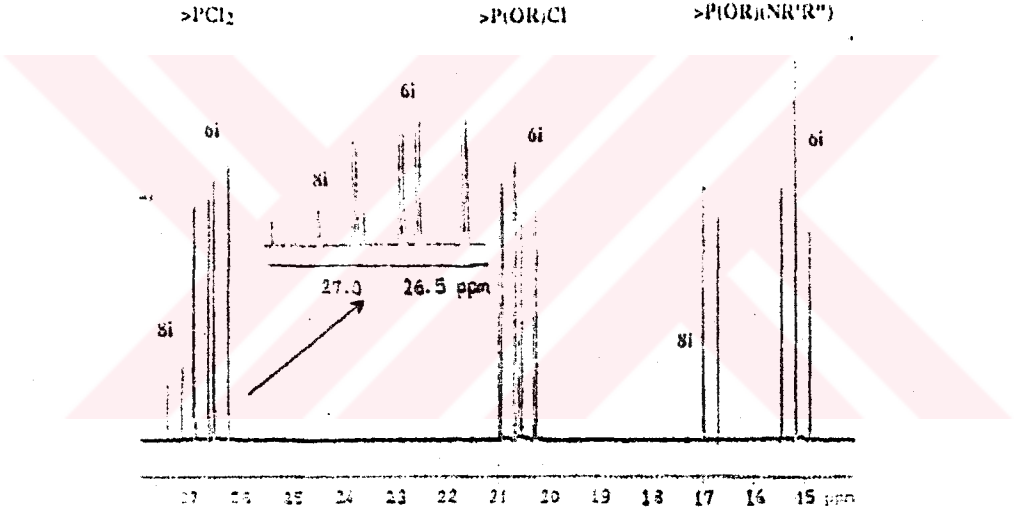
Tek köprülü bileşik “.”, İki köprülü bileşik “.” ile ifade edilmiştir. Birinci aminin bağlanması ile oluşan konfigürasyon değişikliği “_”, ikinci aminin bağlanması ile oluşan konfigürasyon değişikliği “=” gösterilmiştir.

Resamat karışım olan bileşik VI'da amin bağı üzerinde 180° çevirme yapıldığında ikinci fosfazen halkasının Cl atomları (X ve Y) düzlemin altında kalır. İkinci diamin *bino* bileşiği ile reaksiyona girmesi durumunda uygun konfigürasyondaki optikçe aktif fosfor atomunun Cl ile yer değiştirme yaparak bağlanacaktır. Bu durumda $\underline{SS.S'S'}$ konfigürasyonundaki bileşikten $\underline{SS.S'R'}$ ve $\underline{SR.S'S'}$ oluşurken $\underline{RR.R'R'}$ konfigürasyonundaki bileşikten $\underline{SR.R'R'}$ ve $\underline{RR.S'R'}$ rasemat (r_2) karışımında bileşik VII meydana gelir. Tüm bu resamat karışımlarda NH_2 grubları karşı fosforun Cl'ü ile yer değiştirerek reaksiyona girdiğinde mezo (m_2) formunda $\underline{SR.S'R'}$ (veya $\underline{SR.S'R'}$) *bisbino* bileşiği VIII elde edilir (şekil 2.10.11.).



Şekil 2.10.10. Bisbino meso bileşiğinin çubuk gösterimi

Pratik olarak düşünülduğünde bileşik 6i maddesinin mezo (inaktif) ve resamat (aktif) karışım halinde olduğu görülmektedir. Bu durumda VIi maddesinin ^{31}P -NMR spektroskopisinde AMX spin sisteminde yarılmalar ve herbirinde ikiye ayrılmalar beklenir. Bileşik VIIi maddesinde AB_2 spin sisteminde bir yarımla ve mezo (m_1 ve m_2) karışımından dolayı yarılmalarda ayrılmaların olmaması gerekir. ^{31}P -NMR kayma değerlerine bakıldığında VIi maddesinin PCl_2 gruplarında bu durum açıkça görülmektedir. Kaydırma reaktifi ile ^{31}P -NMR alındığında VIi maddesindeki resamat ve mezo hallerinin birbirinden ayrılabilceği anlaşılmıştır (şekil 2.10.12.).



Şekil 2.10.11. Bisbino bileşiğinin ^{31}P -NMR spekturumu

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kullanılan kimyasal maddeler tablo halinde aşağıda verilmiştir.

Çizelge 3.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Adı	Üretici Firma	Özelliği
4-nitrofenol	Merck, %99	Sentez için
Formaldehit	Merck, %40	Sentez için
Hidrazinhidrat	Merck, %80	Sentez için, saf
Asetonitril	Merck, %99	Sentez için, susuz
Tetrahidrofuran	Merck, %99	Sentez için, susuz
Kloroform	Merck, %99	Kolon için, ekstra saf
Diklorometan	Merck, %99	Kolon için, ekstra saf
n-hekzan	Yerli, %97	Kolon için, ekstra saf
Silika TLC	Merck	Ön izleme için
Silika gel	Merck	0.063-0.200 mm

Asetonitril NaH üzerinden destillenerek ve tetrahidrofuran içine sodyum teli çekilerek kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Silika jel etüvde 120 °C'ta aktive edilmiştir.

Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar aşağıdaki tabloda verilmiştir.

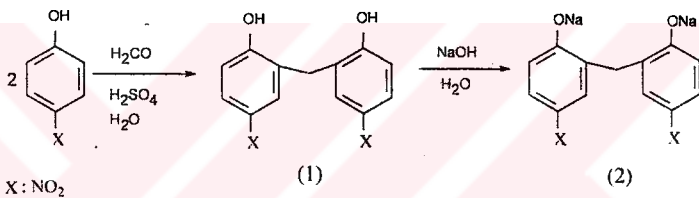
Çizelge 3.1.2. Kullanılan cihazlar ve özellikleri

Adı	Modeli	Özellikler
Erime Noktası Tayin Cihazı	Gallionkamp	Maksimum 350 °C'
Infrared Spektrofotometresi (FTIR)	Matson 1000 FT	4000 cm ⁻¹ -400 cm ⁻¹ aralıkta, 4 cm ⁻¹ çözünürlükte 30 tarama
¹ H-NMR	Bruker DPX FT NMR spektrometresi	400 MHz, C ₆ D ₆
¹³ C-NMR	Bruker DPX FT NMR spektrometresi	101.6 MHz
³¹ P-NMR	Bruker DPX FT NMR spektrometresi	161.99 MHz, %85 H ₃ PO ₄ dış standart
X-ışınları	Enraf-Nonius difraktometre	CAD4 Özel yazılımı (CAD4 soft ware, version SHELXS97)

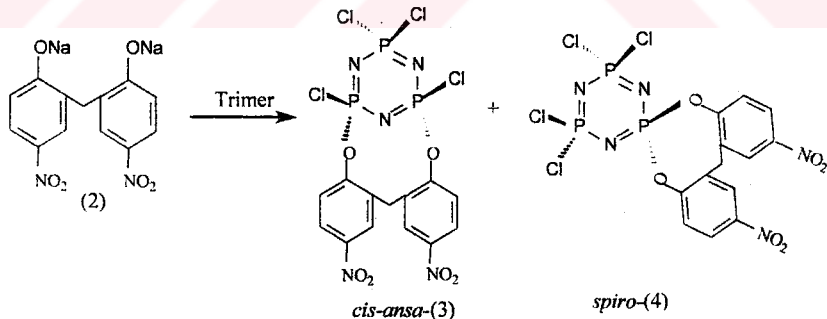
3.2. Yöntem

Bütün reaksiyonlarda kullanılan çözücüler çeşitli yöntemlerle saflaştırıldı. Reaksiyonlar, havanın neminden ve oksijeninden etkilenmemesi için argon atmosferinde gerçekleştirildi. Kullanılan cam malzemeler temizlenip kurutulduktan sonra aseton ile yıkandı. Sentezlenen bileşikler ince tabaka kromatografisi ile izlendikten sonra kolon kromatografisi ile birbirlerinden ayrıtıp izole edildi.

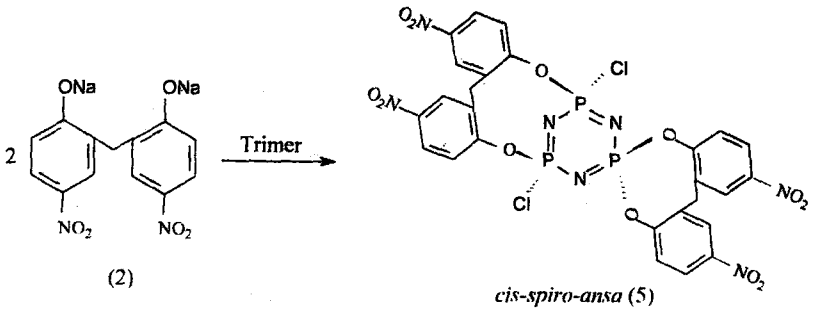
4-Nitrofenol ve formaldehitin, %40 (m/V), H₂SO₄ ortamındaki reaksiyonundan bileşik (1) sentezlendi. Bu bileşiğin NaH ile etkileşmesinden bileşik (1)'in sodyum tuzu (2) elde edildi.



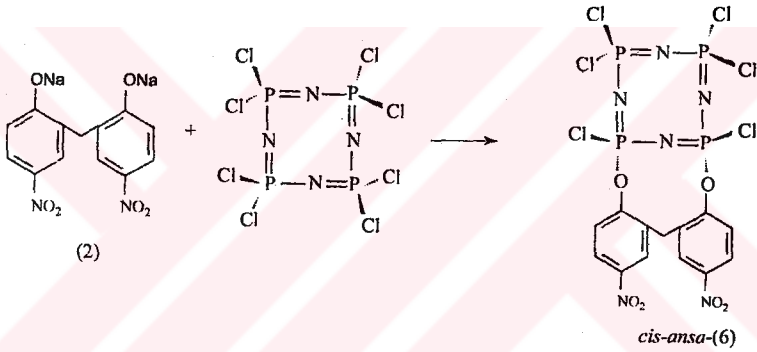
Bileşik (2)'nin asetonitril ortamında trimer, N₃P₃Cl₆, ile reaksiyonundan *ansa*- bileşiği (3) ve *spiro*- bileşiği (4) elde edildi.



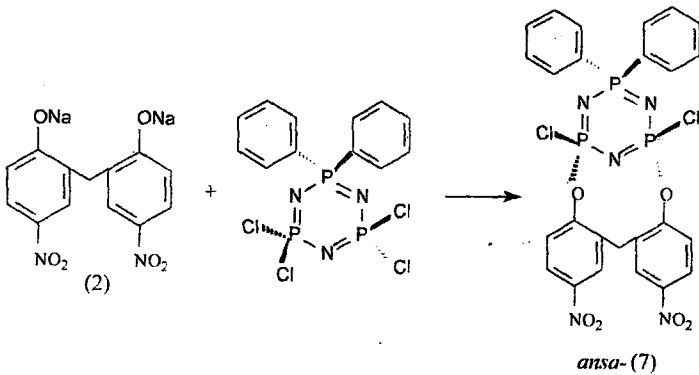
Bileşik (2)'nin iki molü THF ortamında trimer, N₃P₃Cl₆, ile tepkimeye girdiğinde *spiro-ansa* fosfazen bileşiği (5) edildi.



Bileşik (2)'nin bir molü tetramer, $N_4P_4Cl_8$ ile THF ortamında tepkimeye girdiğinde *ansa*- bileşiği (6) oluştu.



Bileşik (2)'nin bir molü N_3P_3 Ph_2Cl_4 ile reaksiyonundan *ansa*- bileşiği (7) elde edildi.



4. BİLEŞİKLERİN SENTEZİ

4.1. 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol)(1)

İki ağızlı bir balona 4-nitrofenol (57,00 g ; $4.10.10^{-1}$ mol) ve su (5 mL) konulup 75 °C kadar ısıtılır. Bir behere formaldehit (10 mL, %40 lık) , su (5 mL) ve sülfürik asit (24 mL) konularak 80 °C ta kadar ısıtılır. Beherdeki çözelti hızlı bir şekilde balona boşaltılır. Balon karıştırılarak sıcaklık 130 °C civarında 30 dakika ısıtılır. Reaksiyon sonunda su üzerinde yüzen yarı katı yeşilimsi bir kütle oluşur. Katı kütle üzerine %4 lük NaOH ilave edilerek çözülür. Çözelti, çözünmeyen katı kısımdan ayrılır. Süzüntü üzerine seyreltik HCl ilave edilir. Oluşan çökelek süzülür ve saf su ile yıkanır. Asetik asitten kristalendirilir, bileşik (1) amorf sarımtırak katı, e.n. 272 °C, verim 26 g (%66)(Lit.e.n.268 °C, verim %93, Chattaway and Goepf, 1933).

4.2. Sodyum[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolat)] (2)

Bileşik (1) (9,00 g ; $3.30.10^{-2}$ mol) benzende (100 mL) çözülür ve buz banyosunda soğutulur. NaH (1,5 g ; $6.23.10^{-2}$ mol) yavaş yavaş ilave edilir. Oda sıcaklığına geldikten sonra, geri soğutucu altında reaksiyona kaynatılarak devam edilir. Oluşan bileşik (1)'in sodyum tuzu süzülerek ayrılır ve etilvde 100 °C da kurutulur.

4.3. 4-Nitrofenol ile Trimerin Reaksiyonu

4.3.1. 2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -trifosfazatrien [*ansa*](3) ve 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]- 4,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 , 4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien [*spiro*] (4)

İki ağızlı balona, bileşik (2) (1,00 g ; $2.99.10^{-3}$ mol) ve asetonitril (100 mL) ilave edilir. Karışım -20 °C'a kadar soğutulur. N₃P₃Cl₆ nin (0,96 g ; $2.76.10^{-3}$ mol) asetonitrildeki çözeltisi, damlatma hunisi yardımı ile karışıma 1 saat içinde damlatılarak, odasıcaklığına gelinceye kadar karıştırılır. Geri soğutucu altında 12 saat

kaynatılır ve oluşan tuzlar süzülerek ayrılır. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar destillenir. Reaksiyonda TLC [CHCl_3 /petroleteri(40-60)] (1:1) ile iki madde ($R_f=0,66$, $R_f=0,33$) oluştuğu gözlenir. Ham ürün silica gel (60 g) dolgulu kolondan CHCl_3 / petroleteri (40-60) (1:1) ile elue edildiğinde, birinci ürün (4) ayrılır. Bileşik CH_2Cl_2 / n-hekzan (3:2) karışımından kristallendirilir, e.n. 106°C , $R_f=0,66$, verim 0.04 g (%2,40). Daha sonra kolonda arakadan gelen ikinci ürün (3) ayrılır. Bileşik CH_2Cl_2 / n-hekzan (3:1) karışımından kristallendirilir e.n. 235°C , $R_f=0,33$, verim 0.12 g (%10).

4.3.2. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,6-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,6-dikloro-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 -triazatrifosforil (spiro-ansa) asetonitril (5)

İki ağızlı balonda bileşik (2), (1g, 2.99 mmol), asetonitril (50 mL) içinde çözülür. Karışım - 20°C dereceye soğutulur. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ (0.96 g, 2.76 mmol) nın asetonitrildeki (100 mL) çözeltisi damlatma hunisi ile yavaş yavaş damlatılır. Oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılır. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Oluşan tuzlar süzülerek ayrılır. Kloroform / n-hekzan (3:2) karışımında (ince tabaka alındığında $R_f=0,20$ madde) silika jel kolonunda ayrılır. B.n = 280°C ., verim 0.07g (% 0.4)

4.3.3. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-4,4,6,6,8,8-hekzaklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 ,6 λ^5 ,8 λ^5 -tetrafosfazatetraen(ansa) (6)

İki ağızlı balona, bileşik (2) (1,5 g ; $3,45 \cdot 10^{-3}$ mol) ve THF (100 mL) ilave edilir. Karışım -20°C 'a kadar soğutulur. $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ nın (1,39 g ; 3,0 mmol) asetonitrildeki çözeltisi. damlatma hunisi yardımı ile karışıma 1 saat içinde damlatılarak odasıcaklığına gelinceye kadar karıştırılır. Geri soğutucu altında 16 saat kaynatılır ve oluşan tuzlar süzülerek ayrılır. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar destillenir. Reaksiyonda TLC [THF/petroleteri (40-60)] (3:1) ile iki madde ($R_f=0,74$, $R_f=0,53$) oluştuğu gözlenir. Ham ürün silica gel (60 g) dolgulu kolondan CH_2Cl_2 / petroleteri (40-60) (3:1) ile elue edildiğinde, birinci ürün (6) ayrılır. Bileşik CH_2Cl_2 / petrol eteri (40:60) (2:1) karışımından kristallendirilir, e.n. 213°C , $R_f=0,68$, verim 0,057 g (% 4.1). Diğer ürün ($R_f=0,53$) ayrılıp saflaştırılmamıştır.

**4.3.4.cis-ansa-2,4-Dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi)]-6,6-difenilensiklo-
λ⁵,4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazetrien (7)**

İki ağızlı balona, bileşik (2) (1,0 g ; $2.99 \cdot 10^{-3}$ mol) ve benzen (100 mL) ilave edilir. Karışım -20 °C'a kadar soğutulur. $N_3P_3Ph_2Cl_4$ (1,08 g ; $2.99 \cdot 10^{-3}$ mol) benzendeki çözeltisi, damlatma hunisi yardımı ile karışıma 1 saat içinde damlatılarak oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırılır. Geri soğutucu altında 36 saat kaynatılır ve oluşan tuzlar süzülerek ayrılır. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar destillenir. Ham ürün silica gel (50 g) dolgu kolondan benzen ile elue edildiğinde bileşik (7) ayrılır. Asetonitrilde kristallendirilir, e.n. 134 °C, $R_f = 0.40$; 0,09 g (%4.7)

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sentezlerin Yorumları

Bu çalışmada, p-nitrofenolün formaldehitte sülfirik asit ortamında reaksiyonundan bileşik (1) sentezlendi. Daha sonra benzen ortamında NaH ile bileşik (1)'in reaksiyonundan bileşik (2) elde edildi. Bu bileşiğin $N_3P_3Cl_6$, $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ve $N_4P_4Cl_8$ ile susuz ortamlarda çözücülerinde nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Bileşik 2'nin trimerle olan reaksiyonları THF ortamında gerçekleştirilirse yaklaşık 1:1 oranında ansa (3) ve sipiro (4) ürünün oluştuğu, asetonitrilde ise bu oranın yaklaşık 4:1 olduğu gözlemlendi. Bileşik (2)'nin iki molü alınarak trimer ile THF ortamında yapılan reaksiyonda spiro-ansa (5) bileşiği sentezlendi. Tetramer ile asetonitril ortamında reaksiyona sokulduğunda sadece ansa (6) ürünü izole edilebildi. Oluşan ürünlerin yapıları spektral analiz (IR, ^{13}C -, 1H -NMR, MS ve element analizi verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Ayrıca, bileşik (3), (5) ve (7)'nin X-ışınları kristallografi yöntemi ile katı hal yapıları incelendi. Çözeltilerde gözlenen yapılarla katı hal yapılarının uyum içinde olduğu gözlemlendi.

5.2. Element Analiz Sonuçları

Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları çizelge 5.2.1'de verilmiştir. Bileşiklerin element analiz sonuçları ile hesaplananlar karşılaştırıldığında hata payı sınırları içinde, bileşikler için önerilen yapıları doğruladığı görülmektedir.

Çizelge 5.2.1. Sentezlenen bileşiklerin element analiz sonuçları

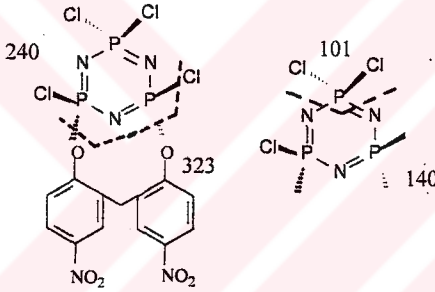
Bileşik No	Kapalı Formülü	Mol Kütlesi (g/mol^{-1})	Element Analizi % Bulunan (Hesaplanan)		
			%C	%H	%N
3	$C_{13}H_8N_5P_3O_6Cl_4$	564.97	27.72 (27.26)	1.43 (1.67)	12.44 (12.03)
4	$C_{13}H_8N_5P_3O_6Cl_4$	564.97	27.72 (27.14)	1.43 (1.74)	12.44 (12.15)
5	$C_{26}H_{16}N_7P_3O_{12}Cl_2$	823.32	40.96 (40.53)	2.81 (3.02)	13.61 (12.84)
6	$C_{13}H_8N_6P_4O_6Cl_6$	681.65	22.90(21.48)	1.17(1.27)	12.33(11.94)
7	$C_{25}H_{18}N_5P_3O_6Cl_2$	648.25	46.32 (47.89)	2.80 (2.96)	10.80 (10.95)

5.3. Kütle Spektromu

Bileşik (3) ve (4)'ün EI yöntemine göre alınan kütle spektrum değerlendirilmeleri sırasıyla çizelge 5.3.1 ve 5.3.2'de, spektrumlar EK 5ve 9'da verilmiştir.

Çizelge 5.3.1. Bileşik (3)'ün spektrum değerlendirmesi

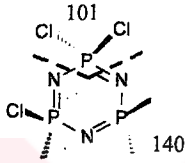
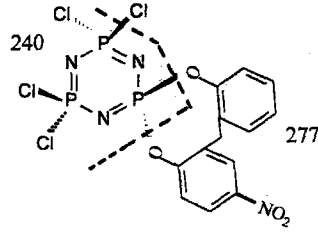
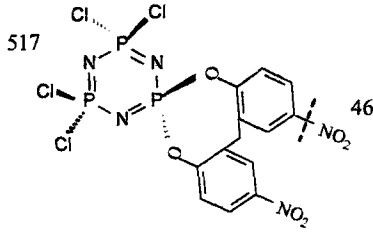
M/Z	Ayrılan Molekül Formülü
563	[M] ⁺
240	M-C ₁₃ H ₈ O ₆ N ₂ Cl
140	M-C ₁₃ H ₈ O ₆ N ₂ PCl ₃
63	M-C ₁₃ H ₈ O ₆ N ₆ PCl ₄



Bileşik (3)'ün kütle spektrumunda molekül iyon piki M⁺ 563'de gözükmektedir. [M/Z] 240'da görülen pikden dolayı molekülden fenolat C₁₃H₈O₆N₂ grubunun ayrıldığı anlaşılmaktadır. Daha sonra fosfazen halkasının parçalandığı açıkça görülmektedir.

Çizelge 5.3.2. Bileşik (4)'ün spektrum değerlendirmesi

m/z	Ayrılan Molekül Formülü
563	[M] ⁺
546	M-OH
516	M-NO ₂
240	M-C ₁₃ H ₈ O ₆ N ₂ Cl
225	M-C ₁₃ H ₈ O ₆ N ₃ Cl
140	M-C ₁₃ H ₈ O ₆ N ₂ PCl ₃
63	M-C ₁₃ H ₈ O ₆ N ₆ PCl ₄



Bileşik (4)'ün kütle spektrumunda molekül iyon piki M^+ 563'de gözükmemektedir. $[M/z]$ 516'da görülen pikden dolayı molekülde öncelikle nitro grubunun ayrıldığı ve daha sonra $[M/z]$ 240' pikiyle fenolat, $C_{13}H_8O_6N_2$, grubunun parçalandığı söylenebilir. Bu parçalanmayı PCl_2 ve halka parçalaması izlemektedir. Bir iki spektrumun değerlendirilmesinden kütledeki parçalanma ürünlerinin farklı olduğu ve spiro halkasının zor parçalandığı anlaşılmaktadır.

5.4. IR spektrumları ile ilgili yorumlar

Sentezlenen bileşiklerin IR spektrumları sırasıyla EK 1.6.10.14 ve 17'de verilmiştir. Örnek IR spektrumlarının gözlenen karakteristik pikleri çizelge 5.4.1'de listelenmiştir.

Halkalı fosfazen bileşikleri için $P=N$ ve $P-Cl$ gerilme titreşimleri karakterisliktir. $P=N$ gerilme titreşimleri $1160-1230\text{ cm}^{-1}$, $P-Cl$ gerilme titreşimleri $520-650\text{ cm}^{-1}$ arasında değişir. Ligandın ansa yapısında bağlandığı bileşik (3)'de aromatik $C-H$ gerilme titreşimi 3039 cm^{-1} , alifatik gerilme titreşimleri $2927-2853\text{ cm}^{-1}$ 'de açık bir şekilde görülmektedir

Çizelge 5.4.1. Sentezlenen bileşiklerin İR spektrum verileri (KBr disk, ν cm^{-1})

Bileşik No	ν C-H (aromatik)	ν C-H (alifatik)	ν C=C (alifatik)	ν NO ₂	ν P=N	ν PCI
3	3039	2927-2853	1585-1484	1529-1349	1233	554-535
4	3025		1590-1437	1530-1350	1201	525
5	3423-3029	2988	1620-1586	1529-1352	1259	674
6	3061	2920-2851	1586-1530	1530-1325	1229	552-521
7	3061	2916-2849	1438	1590-1384	1229	506

Fakat ligandın spiro yapısında fosfazen halkasına bağlandığı bileşik (4)'de alifatik gerime titreşimleri net bir şekilde görülmemektedir. Bunun nedeni, ansa bağlanmada oluşan halkanın geniş ve esnek olması olabilir. Bileşik (4)'de PCl_2 grublarının ikisi de aynı kimyasal çevreye sahiptir. 525 cm^{-1} 'de tek bir P-Cl piki vermektedir. Bileşik (3)'de PCl_2 ve PClOR şeklinde iki farklı kimyasal çevreye sahip klor atomları içermektedir. Bu nedenle $535;554 \text{ cm}^{-1}$ de iki pik vermiştir. Sentezlenen bütün bileşiklerde fenil grublarının bulunmasından dolayı C=C gerilmeleri titreşim frekansları beklenildiği gibi 1600 cm^{-1} civarında çıkmıştır. Spiro-ansa bağlanmanın olduğu fosfazen bileşiği (6)'da aromatik ve alifatik C-H, P=N ve P-Cl gerilme titreşimleri beklenen frekanslarda çıkmıştır. Tüm bileşiklerde karakteristik NO_2 gerilme pikleri 1529 cm^{-1} ve eğilme titreşimleri ise 1350 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.

5.5. ^{31}P -NMR Spektrumlarıyla ilgili yorumlar

Bileşiklerin CDCl_3 içinde alınan proton decoupled ^{31}P -NMR spektrumları sırasıyla EK 2,7,11,15 ve 18'de verilmiştir. Aşağıdaki çizelge 5.5.1.'de bileşiklerin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri ve spektrum türleri verilmiştir.

Çizelgeden görüleceği gibi bileşik(6) dışında sentezlenen tüm bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumları AB_2 türü spektrumlardır (çizelge 5.5.1.). Bileşik (3) için kimyasal kayma değeri $26,8 \text{ ppm}$ 'de PCl_2 , $18,0 \text{ ppm}$ 'de PORCl grublarına ait fosfor atomlarının sırasıyla üçlü ve ikili pikleri gözlenmiştir. P-P eşleşme sabiti $^2J_{\text{PNP}} = 63.15 \text{ Hz}$ dir

Çizelge-5.5.1. Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P -NMR verileri

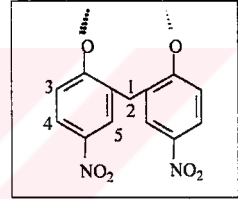
Bileşi No	Spektrum Türü	Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm) ve eşleşme sabitleri ($^2J_{\text{PNP}}$)		
		PCl_2	PCIOR	PR_2
3	AB_2	26.8 (63.15 Hz)	18.0 (63.15 Hz)	-
4	AB_2	24.9 (74.07 Hz)	-	-2.5 ($^2J_{\text{PNP}} = 74.38 \text{ Hz}$)
5	AB_2	-	22.5 (84.65 Hz)	4.0 ($^2J_{\text{PNP}} = 82.57 \text{ Hz}$)
6	AA'BB'	-6.2 (46.49 Hz)	-1.3 (46.54 Hz)	-
7	AB_2	-	19.0 (18.1 Hz)	21.5 (21.7 Hz)

Bileşik (4) için kimyasal kayma değeri 24,9 ppm'de ikili pik PCl_2 , -2,5 ppm'de üçlü pik PORCl grublarına ait piklerdir. P-P eşleşme sabiti $^2J_{\text{PNP}} = 74.38 \text{ Hz}$ çıkmıştır. Madde kolon kromatografisi ile tam olarak ayrılmadığı *ansa-* bileşiğine ait ^{31}P -NMR piklerinin de spektrumda çıkmasından kolayca anlaşılmıştır. Bileşik (5) için kimyasal kayma değeri 22,5 ppm'de *ansa-* bağlanmanın olduğu PCIOR grubu fosfor atomlarının ikili ve 4,0 ppm'de *spiro-* bağlanmanın olduğu POR_2 grubu fosfor atomunun üçlü pikleri görülmektedir. P-P eşleşme sabiti $^2J_{\text{PNP}} = 84,65 \text{ Hz}$ dir. Bileşik (6) nın ^{31}P -NMR spektrumu AA'BB' tipinde olduğu spektrumda açıkça görülmektedir. Kimyasal kayma değeri -1,2 ppm'de PORCl ve -6,0 ppm'de PCl_2 grubundaki fosforlara ait, eşleşme sabiti $^2J_{\text{PNP}} = 46.54 \text{ Hz}$ olan ikilinin ikili pikleri gözlenmiştir. Bileşik (7) 'de kimyasal kayma değeri 19,0 ppm de PCIOR grubu fosforlarına ait ikili pik ve 21,5 ppm de PR_2 grubuna ait fosforun üçlü pikleri görülmektedir. P-P eşleşme sabiti $^2J_{\text{PNP}} = 21.7 \text{ Hz}$ olarak çıkmıştır.

Ansa yapısında olan bileşik (3) ve *spiro* yapısındaki bileşik (4) 'ün PCl_2 grubundaki fosforların kimyasal kayma değerleri birbirlerine çok yakındır. Her iki yapıda da görüleceği üzere ligandın klor atomlarıyla yer değiştirmesi sonucunda oluşan fosforların kimyasal kayma değerlerinde bir azalma görülmektedir. Bu kayma değerindeki azalma ligandın aynı fosfor atomuna bağlanmasıyla oluşan *spiro* bilgisi (4) 'de negatif değerlere kadar inmiştir. Bileşik (3), (5) ve (7) 'nin PORCl grubuna ait fosforların kayma değerleri incelendiğinde birbirleriyle uyumlu sonuçlar vermektedir. Bileşik (7) 'de R gruplarının fenil halkası olması POR_2 grubu fosfor atomlarının kimyasal kayma değerinin fazla düşmemesine neden olmuştur. Bu sonuçlar literatürlerle uyum halindedir.

5.6. ¹H-NMR spektrum yorumları

¹H-NMR spektrumları alınan bileşikler (3,4,5,6 ve 7) çözelti ortamında simetrik oldukları için spektrum değerlendirilmelerinde molekül yapısı dikkate alınarak yapılmıştır. Ayrıca molekülün yarı parçasındaki proton sayılarının ¹H-NMR spektrumundaki integrasyon toplamı ile uyum halinde olduğu görülmüştür. Bileşik (3,4,5,6 ve 7) ait ¹H-NMR spektrumları sırasıyla EK 3,8,12,16 ve 19'da verilmiştir. Kimyasal kayma değerleri çizelge 5.6.1 'de karşılaştırılmıştır.



Çizelge 5.6.1. ¹H-NMR spektrumu verileri

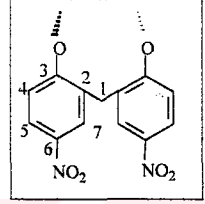
Bileşik No	Kimyasal Kayma Değerleri δ (ppm)			
	(Eşleşme sabitleri Hz)			
	H _{1,2}	H ₃	H ₄	H ₅
(3)	4.00	7.44 (³ J _{H-H} = 8,74; ⁴ J _{H-H} = 1,91)	8.25	8.30
(4)	4.30	7.25 (³ J _{H-H} = 7,35)	8.25	8.35
(5)	4.00	7.42	8.20	8.28
(6)	4.15-4.38 (² J _{H-H} = 16,37)	7.45 (³ J _{H-H} = 8,92)	8.18	8.23
(7)	3.95	7.55	7.90	8.20

CDCl₃ içinde alınan fosfor decoupled ¹H-NMR spektrumunda, 3,95-4,38 ppm'de alifatik protonlara ve 7,25-8,30 ppm'de aromatik protonlara ait pikler görülmektedir. Bileşik (3) için 4,00 ppm civarında görülen ikili pik iki fenil halkasını birbirine bağlayan -CH₂ grubuna ait piklerdir. Bu pikler aslında birbirlerini ikiye yarımlardır. Ancak spektrum daha fazla açılmadığı için bunu net bir şekilde göremiyoruz. Bağlı

bollukları hesaplandığında iki protona ait pikler olduğu anlaşılmaktadır. 8.23 ppm de fenil halkasına ait 4 ve 5 nolu protonların pik yarılmalari görülmektedir. Fenil halkasının 3 nolu protonu ise 7.44 ppm de çıkmıştır. Fenil halkasının 4 nolu protonu üç bağ öteden 3 nolu protonu ${}^3J_{H-H} = 8,74$ Hz ve dört bağ öteden 5 nolu protonu ${}^4J_{H-H} = 1,91$ Hz ile yarıdır. Bileşik (4)'ün spektrumunda 4.30 ppm de görülen tekli pik iki fenil halkasını birbirine bağlayan $-CH_2$ grubuna ait piklerdir. Bu pikin gerçekte birbirlerini ikiye yarımış ikilinin ikili pik'i şeklinde olmasını bekledik. *Spiro-* yapıda halkada bir daralma söz konusudur. Buda CH_2 protonlarının çevresini değiştirmektedir. Bu iki proton 1H -NMR spektrumunda tek bir protonmuş gibi davranır. Bağlı bollukları hesaplandığında iki protona ait pikler olduğu anlaşılmaktadır. ${}^{31}P$ -NMR spektrumundanda anlaşıldığı gibi maddemizin fazla saf olmaması ve içinde çok azda olsa ansa ürünün olması 1H -NMR spektrumunun yorumlanmasını güçleştirmektedir. 7.25 ppm de fenil halkasının 3 nolu ve 8.25-8.35 ppm de fenil halkasının sırasıyla 4 ve 5 nolu protonlarına ait pik yarılmalari görülmektedir. Fenil halkasının 4 nolu protonu üç bağ öteden 3 nolu protonu ${}^3J_{H-H} = 7,35$ Hz yarıdır. Bileşik (5)'de hem *spiro* hem de *ansa* bağlanmanın aynı anda olmasından dolayı fenil halkalarını birbirlerine bağlayan $-CH_2$ grubuna ait pikler 4.00 ve 4.30 ppm de çıkmıştır. Piklerin yeri ve şekli daha önceki izole edilen *ansa-* ve *spiro-* ürünlerin pikleri ile uyum halindedir. Ancak fenil halkasına ait protonların piklerinin yerlerini yapının kompleks oluşundan dolayı açıklamak güçtür. Bileşik (6)'da 4.13 ve 4.41 ppm de görülen ikilinin ikili piki iki fenil halkasını birbirine bağlayan $-CH_2$ grubuna ait piklerdir. Daha önceki bileşiklerde beklediğimiz ancak görmediğimiz bu yarılmalarda bağlı bollukları hesaplandığında her birinin bir protona karşılık geldiği anlaşılmaktadır. $-CH_2$ protonları birbirlerini iki bağ öteden ${}^2J_{H-H} = 16,37$ Hz yarıdır. Fenil halkasının 3.4 ve 5 nolu protonları sırasıyla 7.45, 8.15 ve 8.35 ppm de rezonansa gelmiştir. Fenil halkasının 4 nolu protonu üç bağ öteden 3 nolu protonu ${}^3J_{H-H} = 8,92$ Hz yarıdır.

5.7. ¹³C-NMR Spektrum yorumları

CDCl₃ içinde alınan bileşik (3), (5) ve (7)'nin protonla eşleşmiş, fosforla eşleşmemiş ¹³C-NMR spektrumları sırasıyla EK 4,13 ve 20'de verilmiştir. Çizelge 5.7.1'de bu bileşiklerin ¹³C Spektrum kayma verileri birarada sunulmuştur.



Çizelge 5.7.1. Bileşiklerin ¹³C spektrum verileri

Bileşik No	Kimyasal Kayma Değerleri (δ ppm)													
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₁ '	C ₂ '	C ₃ '	C ₄ '	C ₅ '	C ₆ '	C ₇ '
(3)	30	134	127	133	146	153	124	-	-	-	-	-	-	-
(5)	30	133	129	127.5	147	152	123	32	132.5	129	125	149	152.5	125
(7)	29.5	128	126	128	133	146	124	-						

Spektrumlarda gözlenen karbon sinyalleri önerilen yapıları doğrulamaktadır. ²J_{PNC} ve ³J_{PNCC} eşleşme sabitleri literatürlerde gözlenen değerlerle uyum içerisindedir (Yıldız 1994).

Özellikle, ¹³C-NMR verileri bu fosfazen türevlerinin çözeltide simetrik yapıda olduklarını göstermektedir.

5.8. Sentezlenen Fosfazen Bileşiklerinin Kristal Yapı Analizleri

2,4-[2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi)]-2,4,6,6-tetraklorosiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (ansa) (3), 2,2-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolato)]-4,6-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolato)]-4,6-dikloro-1,3,5,2 λ^5 ,4 λ^5 , 6 λ^5 -triazatrifosforil (spiro-ansa) (5) ve cis-ansa-2,4-Dikloro-2,4-[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolato)]-6,6-difenoksisiklo-2 λ^5 ,4 λ^5 , 6 λ^5 -trifosfazatrien (7) bileşiklerinin yapısı X-ışınları kristalografisi yöntemi ile aydınlatılmıştır. Bir mol N₃P₃Cl₆ ve bir mol fenoksit reaksiyona girdiğinde zaman, *ansa*- ve *spiro*- izomeri sentezlenmiştir Ancak bu ürünlerden sadece *ansa*- türü fosfazen bileşiğinin X-ışınları kristalografisine uygun kristalleri elde edilebilmiştir. Bir mol N₃P₃Cl₆ ve iki mol fenoksit reaksiyona girdiğinde *spiro-ansa* ve *dispiro*- fosfazen bileşikleri oluşmuştur. Bunlardan sadece *spiro-ansa* türü olan izole edilebilmiş ve yapısı X-ışınları kristalografi yöntemi ile aydınlatılabilmıştır. Bir mol N₃P₃Ph₂Cl₄ ile bir mol fenoksit reaksiyona sokulmuş ve *ansa*- türü fosfazen bileşiği izole edilmiştir. X-ışınları kristalografi yöntemiyle yapısı aydınlatılmıştır.

5.8.1 Bileşik (3)'ün X-ışınları kristalografi yöntemi ile yapısının incelenmesi

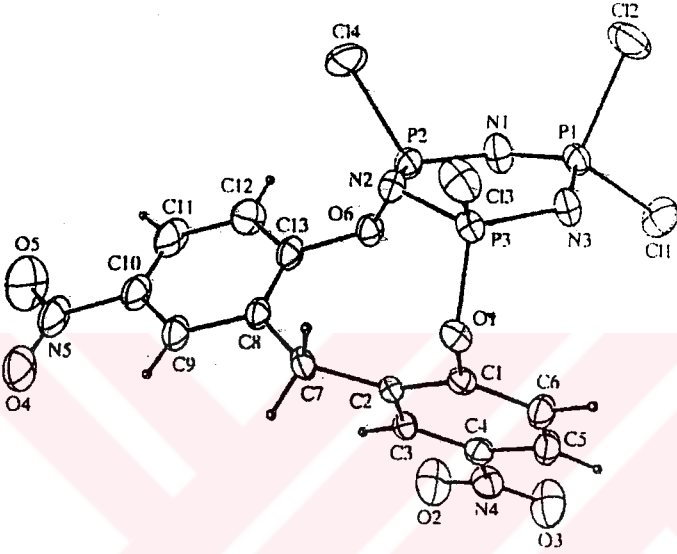
Bileşik (3), düzlemsel olan trimerik fosfazen halkası, bir tane 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi) yan grubu, iki tanesi cis- konumunda olan 4 Cl atomuna sahiptir. P2 ve P3 fosforlarına bağlanmış olan 2,2-metilenbis(4-nitrofenoksi) grubu düzlem olmayan bir yapıdadır. C1 atomu -0,0016 (4) ve C13 atomu 0,014 (5) Å olacak şekilde düzlemden sapma göstermiştir. Fenil halka düzlemleri arasındaki dehidral açı 78.5 (1)^o dir. P-N-P bağ açısı 119,9 (2) den 120.9 (2)^o genişlemiştir. N1-P1-N2 iç açısı beklenildiği gibi 118.1 (2)^o iken N2-P2-N3 bağ açısı 117.0 (2)^o ile azalmıştır. Eksosiklik O6-P2-Cl4 bağ açısı 103.6 (1) değeri ile beklenenden fazla iken, O1-P3-Cl3 bağ açısı 99.4 (1)^o ile azalmıştır. Dışaçı O1-P3-Cl3 açısı 99.4 (1)^o, O6-P2-Cl4 103,6 (2)^o açısından küçüktür. Aşağıdaki bileşik (3)'ün çizelge 5.8.1. kristal verileri ve çizelge 5.8.2. bağ uzunlukları ve bağ açıları verilmiştir. Şekil 5.8.1 de bileşik (3)'ün X-ışınları yapısı verilmiştir.

Cizelge 5.8.1.1. Bileşik (3)'ün kristal verileri

$C_{13}H_6Cl_4N_5O_6P_3$	$D_r = 1.71 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 564.97$	Cu K α oranı
Monoklinik, P2 ₁ /n	$\theta = 21-42^\circ$
a = 16.317 (1)	$\mu = 7.391 \text{ mm}^{-1}$
b = 8.047 (1)	T = 298 k
c = 16.802 (1)	Renksiz
B = 96.97 (1)	0.30 x 0.25 x 0.20
V = 2189.8 (1)	Z = 4

Cizelge 5.8.1.2. Bileşik (3)'ün geometrik parametreleri

Cl1-P1	1.971 (2)	P2-O6	1.587 (3)
Cl2-P3	1.987 (2)	P2-N1	1.5784(3)
Cl3-P2	1.976 (1)	P2-N2	1.575 (3)
Cl4-P2	1.988 (2)	P3-O1	1.593 (3)
Pl-N1	1.573 (2)	P3-N2	1.574 (3)
P1-N3	1.574 (3)	P3-N3	1.581 (3)
Cl1-P1-N3	109.0 (1)	Cl3-P3-N2	108.9 (1)
Cl2-P1-N1	109.9 (2)	Cl3-P3-N3	109.9 (1)
Cl2-P1-N3	108.7 (1)	O1-P3-N2	110.8 (2)
N1-P1-N3	118.2 (2)	O1-P3-N3	109.9 (2)
Cl4-P2-O6	103.6 (1)	N2-P3-N3	117.0 (2)
Cl4-P2-N1	109.7 (2)	P3-O1-C1	113.9 (2)
Cl4-P2-N2	107.9 (1)	P2-O6-C13	123.8 (2)
O6-P2-N1	105.4 (2)	P1-N1-P2	119.9 (2)
O6-P2-N2	111.3 (2)	P2-N2-P3	120.8 (2)
N1-P2-N2	118.1 (2)	C2-C7-C8	116.8 (3)
Cl3-P3-O1	99.4 (1)	P1-N3-P3	120.9 (2)
N3-P1-N1-P2	19.3 (4)	N3-P3-N2-P2	21.0 (3)
N1-P1-N3-P3	-15.2 (3)	N2-P3-N3-P1	-4.6 (3)
N2-P2-N1-P1	-3.5 (4)	C1-C2-C7-C8	133.6 (4)
N1-P2-N2-P3	-17.1 (3)	C3-C2-C7-C8	-49.7 (5)



Şekil 5.8.1. Bileşik (3)'ün X-ışınları yapısı

5.8.2. Bileşik (5)'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi

Bir mol $N_3P_3Cl_6$ ve iki mol fenoksit reaksiyona girdiğinde, *cis-ansa-spiro-* izomeri elde edilmiştir Yapısı incelenen bileşik, reaksiyon karışımından kolon kromatografisi ile ayrılmıştır. Literatürde bir seri spiro ve ansa siklofosfazen türevleri rapor edilmiş olmasına karşın, spiro-ansa siklofosfazen türevlerinin sadece çok sınırlı bir miktarı söz konusudur (Labarre & Labarre, 1993). Bileşik (5) sentezlenen ve kristallografik yapısı incelenen ilk *cis-ansa-spiro-* siklofosfazen türevidir. Bileşik (5), düzlemsel olmayan trimerik fosfazen halkası, iki tane 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi) yan grubu, iki tane cis-Cl atomu ve çözücü olarak bir asetonitril molekülünden oluşmaktadır.

A(C1-C6) fenil halkası düzlemsel iken, B(C7-C12), C(C13-C18) ve D(C19-C24), en küçük-kareler düzlemlerinden olan, $-0.014(7)[C12]$, $-0.014(4)[C18]$ ve $-0.019(5)\text{\AA}[C24]$ uzaklıkları ile hemen hemen düzlemseldirler. Fenil halkaları arasındaki dihedral açı $A/b = 65.5(2)$, $A/C = 70.7(2)$, $A/D = 28.2(1)$, $B/C = 81.2(1)$ $B/D = 87.9(1)$ ve $C/D = 82.8(2)^\circ$ bulunmuştur. Üç N atomu; P atomlarından geçen düzleme göre, zıt yönlerde (+) ve (-) $N3 -0.168(4)$, $N4 -0.298(4)$ ve $N5 +0.104(4)\text{\AA}$ sapsmışlardır; P-N-P bağ açıları $118.6(3)^\circ$ ile $121.8(2)^\circ$ arasında değerlere sahiptirler. N-P-N bağ açılarındaki değişim ise $117.4(2)^\circ$ 'den $118.7(2)^\circ$ 'ye kadar olup, bu değişim küçüktür. $N3-P1-N5$ iç açısı $[118.7(2)^\circ]$ biraz genişleyip, $N4-P2-N5 [117.5(2)^\circ]$ ve $N3-P3-N4 [117.4(2)^\circ]$ açıları biraz daralırken $O6-P3-Cl_2 [104.1(1)^\circ]$ ve $O7-P1-O8 [104.9(2)^\circ]$ dış açıları artmış ve $O5-P2-Cl_1$ açısı $[97.4(1)^\circ]$, substituentlerin titreşimleri ve elektron vericiliklerindeki değişimler nedeniyle, standart bileşik $N_3P_3Cl_6$ (Bullen, 1971)'daki $[118.3(2)$ ve $102.2(1)^\circ]$ değerlerine göre azalmıştır. Trimerik fosfazenlerde, P atomu etrafındaki R-P-Cl dış açıları artarken N-P-N iç açılarının azaldıkları gözlenmiştir (Contractor et al. 1985, Fincham et al. 1986, Hökelek et al. 1994, Kılıç et al. 1996); bu sonuçlar fenoksi gruplarını içeren tetramerik fosfazenlerdeki bulgulardan farklıdır (Allcock et al. 1995, Allcock, Dembek et al. 1992, Allen 1994)

$O6-P3-N3 [106.1(2)^\circ]$ ve $O5-P2-N5 [109.5(2)^\circ]$ açıları farklı değerlere sahipken $O6-P3-N4 [111.6(2)^\circ]$, $O5-P2-N4 [110.4(2)^\circ]$, $O8-P1-N3 [110.6(2)^\circ]$ ve $O7-P1-N3 [109.1(2)^\circ]$ açıları hemen hemen aynı değerlere sahiptirler. $P1-N3-P3$, $P2-N4-P3$ ve $P1-N5-P2$

açıları [119.3(2), 118.6(2) ve 121.8(2)°], N₃P₃Cl₆ (Bullen, 1971)'daki karşılık gelen [121.4(3)°] değeriyle karşılaştırılabilirler.

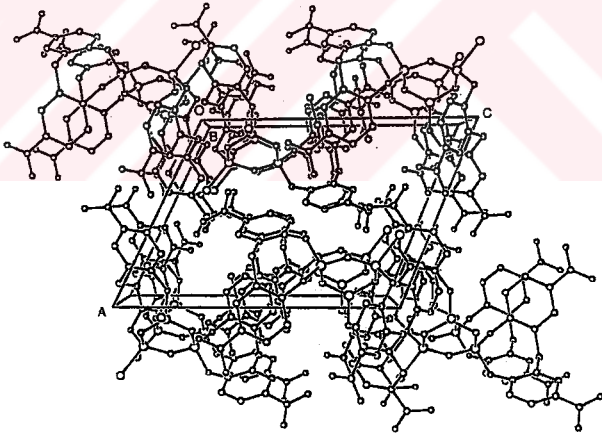
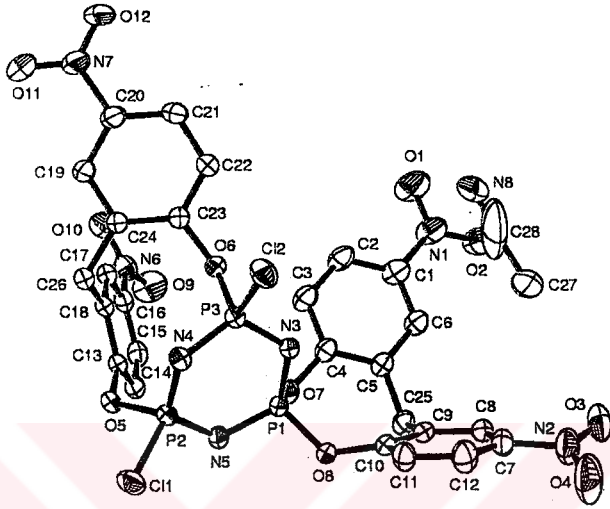
Bileşik (5) ait kristal verileri çizelge 5.8.2.1. bağ uzunlukları ve bağ açıları çizelge 5.8.2.2. verilmiştir. X-ışınları yapısı ve ORTEP3 diagramı şekil 5.8.2.1 gösterilmiştir.

Çizelge 5.8.2.1.Bileşik (5)'ün kristal verileri

C ₂₆ H ₁₆ Cl ₂ N ₇ O ₁₂ P ₃ C ₂ H ₃ N	D _x = 1.565 Mg m ⁻³
M _r = 823.32	Cu Kα oranı
a = 11.541 (1) Å	θ = 16-42°
b = 11.857 (1) Å	μ = 3.63 mm ⁻¹
c = 15.024 (1) Å	T = 293 (2) K
α = 97.49 (1)	Çubuk, renksiz
B = 109.99 (1)	0.30 x 0.25 x 0.20
γ = 109.78 (1)	Z = 4
V = 109.78 (1)	Triklinik, P1

Çizelge 5.8.2.2.Bileşik (5)'ün geometrik parametreleri

P2-N5	1.573 (4)	P1-O7	1.592 (3)
P2-N4	1.588 (4)	Cl2-P3	1.9684(15)
P2-O5	1.596 (3)	N4-P3	1.581 (3)
P2-C11	1.979 (14)	N3-P3	1.571 (3)
P1-O8	1.566 (3)	C28-N8	1.129 (18)
P1-N5	1.570 (3)	C28-C27	1.512 (3)
P1-N3	1.580 (3)	P3-O6	1.581 (3)
N5-P2-N4	117.47 (17)	N3-P1-O7	109.05 (17)
N5-P2-O5	109.49 (18)	P1-N5-P2	121.8 (2)
N4-P2-O5	110.35 (17)	P3-N4-P2	118.6 (2)
N5-P2-C11	111.03 (15)	P3-N3-P1	119.28 (2)
N4-P2-C11	109.24 (13)	N8-C28-27	173.443 (1)
O5-P2-C11	97.43 (11)	N3-P3-N4	117.38 (18)
O8-P1-N5	106.24 (17)	N3-P3-O6	106.06 (16)
O8-P1-N3	110.62 (16)	N4-P3-O6	111.59 (16)
N5-P1-N3	118.67 (18)	N3-P3-C12	109.30 (13)
O8-P1-O7	104.85 (16)	N4-P3-C12	107.66(14)
N5-P1-O7	106.49 (18)	O6-P3-C12	104.05 (12)



Şekil 5.8.2.1. Bileşik (5)'in X-ışınları yapısı ve ORTEP3 diagramı

5.8.3. Bileşik (7)'in X-ışınları kristallografi yöntemi ile yapısının incelenmesi

Bileşik (7), $C_{25}H_{18}N_5P_3O_6 Cl_2$, büyük bir grub olan 2,2'-metilenbis(4-nitrofenoksi), iki *cis*- klor atomu ve iki geminal fenil grublarına sahip, düzlemsel olmayan bir yapıdadır. P-N ve P-O bağ uzunlukları sırasıyla 1,568(3)-1,617(3) ve 1,94(2)-1,604(2) Å iken P-Cl bağ uzunlukları 1,9930(12) ve 1,9970(12) Å çıkmıştır.Cl-P-N, Cl-P-O, P-N-P, N-P-N ve N-P-O bağ açıları sırasıyla 106,9(1)-110,2(1), 97.9(1)-102,5(1), 118,8(2)-123,1(2), 115.6(1)-118,7(2) ve 106,4(1)-111,2(1)^o olacak şekilde kristallenmiştir. 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenoksi) grubunun fenil halkaları hemen hemen birbirine dik konumdadır. Üç azot atomu fosfor atomlarının düzlemine göre + veya- yönde yönelmişlerdir (N1 -0.024(3), N2 +0.239(3) ve N3 +0.154(3) Å)

Trimerik ve tetramerik fosfazen bileşiklerinde P-N bağ uzunluğu bağlanan grubun elektronegatifliği ile değişmektedir (Bullen 1971). Fosfor atomlarına elektronegatifliği büyük olan grubun bağlanmasıyla P-N bağ mesafesi 1,568(3)-1,617(3) Å (ortalama 1,589(3) Å) arasında Yapıdaki kısalan P-N bağları yaklaşık çift bağ karakterindedir.

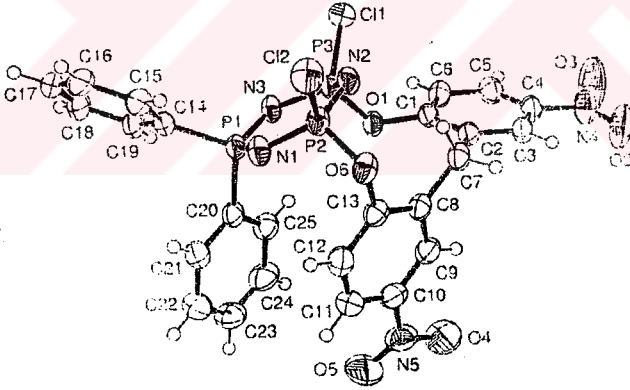
Aşağıda bileşik (7)'nin çizelge 5.8.3.1. de kristal verileri, çizelge 5.8.3.2. de bağ uzunlukları ve bağ açıları listelenmiştir. Şekil 5.8.3.1. de X-ışınları kristallografik yapısı verilmiştir.

Çizelge 5.8.3.1.Bileşik (7)'nin kristal verileri

$C_{25}H_{18}Cl_2N_5O_6P_3$	$D_x = 1.583 \text{ Mg m}^{-3}$
$M_r = 648.25$	Cu K α oranı
$a = 9.9482 (10) \text{ \AA}$	$\theta = 10-11^\circ$
$b = 11.2184 (10) \text{ \AA}$	$\mu = 0.47 \text{ mm}^{-1}$
$c = 12.8536 (10) \text{ \AA}$	$T = 293 (2) \text{ K}$
$\alpha = 97.702 (7)$	Çubuk, renksiz
$B = 105.515 (7)$	0.30 x 0.15 x 0.15 mm
$\gamma = 94.503 (7)$	$Z = 2$
$V = 1359.9 (2) \text{ \AA}^3$	Triklinik, P1

Çizelge 5.8.3.2. Bileşik (7)'nin geometrik parametreleri

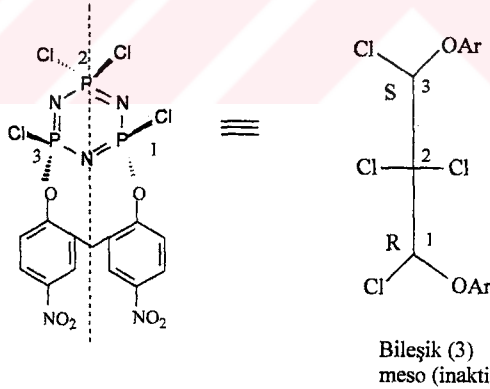
C11-P3	1.9970(12)	P2-N2	1.589(3)
C12-P2	1.9930(12)	P2-O6	1.604(2)
P1-N1	1.607(3)	P3-N3	1.569(2)
P1-N3	1.617(3)	P3-N2	1.585(3)
P1-C14	1.792(3)	P3-O1	1.594(2)
P1-C20	1.806(3)	O1-C1	1.407(4)
P2-N1	1.568(3)	O6-C13	1.405(4)
N1-P1-N3	115.58(14)	N3-P3-N2	118.71(15)
N1-P1-C14	107.18(15)	N3-P3-O1	106.37(13)
N3-P1-C14	110.77(14)	N2-P3-O1	111.16(13)
N1-P1-C20	109.11(15)	N3-P3-C11	110.07(11)
N3-P1-C20	107.95(15)	N2-P3-C11	106.87(11)
C14-P1-C20	105.82(14)	O1-P3-C11	102.49(10)
N1-P2-N2	118.13(15)	C1-O1-P3	128.84(19)
N1-P2-O6	110.74(15)	C13-O6-P2	115.58(19)
N2-P2-O6	109.57(13)	P2-N1-P1	123.14(19)
N1-P2-C12	110.16(12)	P3-N2-P2	118.80(16)
N2-P2-C12	108.42(11)	P3-N3-P1	120.64(17)
O6-P2-C12	97.92(9)		



Şekil 5.8.3.1. Bileşik (7)'nin X-ışınları kristalografik yapısı

Tüm spektroskopik ve kristalografik veriler dikkate alındığında aşağıdaki sonuçlar özütlenebilir:

1. Trimer, $N_3P_3Cl_6$, tetramer, $N_4P_4Cl_8$ ve $N_3P_3(Ph)_2Cl_4$ bileşiklerinin difenolat (2) ile tepkimelerinden *bino-* ürün oluşmamakta, *spiro-*, *ansa-* ve *ansa-spiro* fosfazen türevleri oluşmaktadır.
2. *ansa*-Fosfazen türevlerinde iki klor daima *cis-* konumunda kalmaktadır ve bu bakımdan tepkimeler stereospesifiktir.
3. Bu nitro-fosfazen türevlerinin oksijen balansı ayarlanarak sekonder patlayıcı (roket yakıtı) olup olamayacakları araştırılabilir.
4. Nitro grupları indirgenerek birçok değişik fosfazen türevleri hazırlanabilir Elektrokimyasal açıdan önemli olabilirler.
5. İndirgenen bu fosfazen türevlerinin çok çeşitli metal kompleksleri hazırlanıp incelenebilir.
6. Oluşan *ansa-* ve *ansa-spiro* fosfazen türevlerinde (3,5,6 ve 7) stereojenik (kiral) iki fosfor merkezi olduğu çok kolayca görülebilir. Chan-Ingold-Prelog kuralı ve kuramsal temellerde verilen kaynak bilgilerinin ışığı altında bu bileşiklerin mutlak konfigürasyonları önerilebilir (Davies 2000).



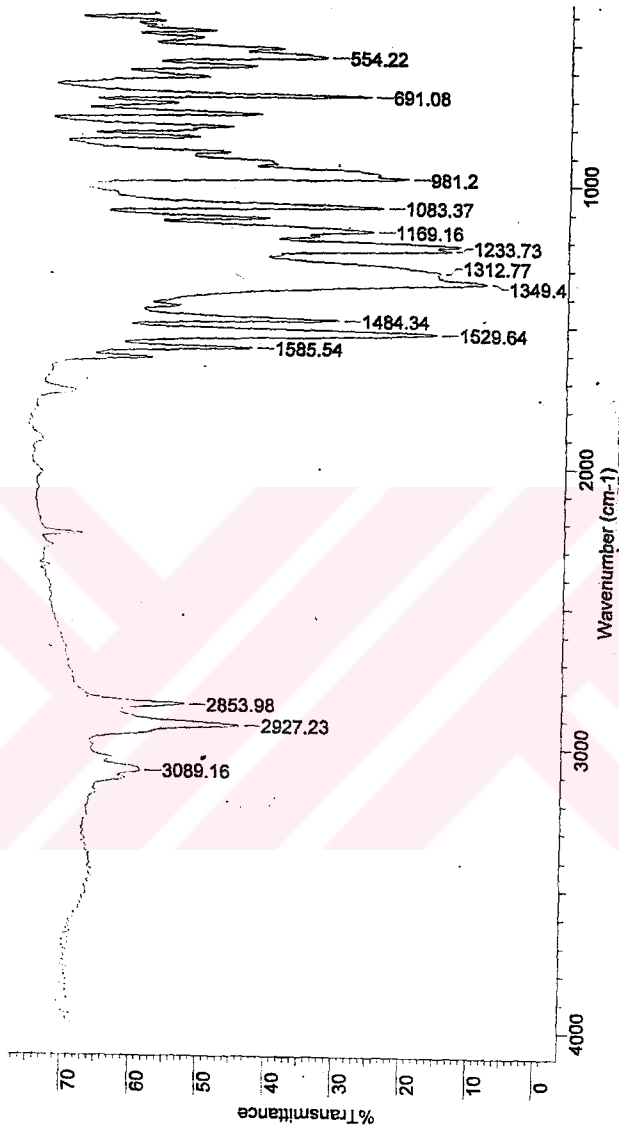
Diğer bileşikler (5,6 ve 7) de meso ve optikçe inaktif olacaklardır.Ancak bu bileşikler, *cis*-klor atomları nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile yer değiştirip çok yeni bir çalışma alanı olan optikçe.aktif fosfazen türevlerinin sentezi ve araştırılmasına büyük katkılarda bulunabilir. Bu konu emekleme evresindedir ve yalnızca bir çalışma yayınlanmıştır (Davies 2002).

KAYNAKLAR

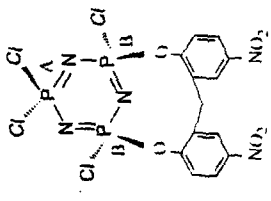
- Allcock, H. R., 1972. Recent Advances in Phosphazene(Phosphonitrilic) Chemistry, Chem. Rev., 72, 4, 315.
- Allcock, H. R., 1972. Recent Advances in Phosphazene(Phosphonitrilic) Chemistry, Chem. Rev., 72, 4, 315.
- Allcock, H. R., Tollefson, N. M., Arcus, R. A. And Whittle, R. R., 1985. Conformation, Bonding, and Flexibility in Short Chain Linear Phosphazenes, J. Am. Chem. Soc., 107, 5166-5177.
- Allcock, H.R. 1968. Chem and Eng. News 46,68
- Allcock, H.R. Kugel R.L., Konopski, G.F. and Stroh, E.G.1960. Chem. Commun. p.985
- Allcock, H.R. Stein, M.T. and Stanko, J.A. 1971. Chem. Commun. P. 944 J. Amer. Chem. Soc., 93, 3173
- AllCock, H.R., Phosphorus-Nitrogen Compounds; Academic Press: New York-London 1972.
- Allen, C.W. 1990. Organophosphorus Chemistry, 16,21, London
- Allen, C.W. 1987. In The Chem. Of Inorg. Homo and Heterocycles, London, 2,502
- Allen, C.W. 1991. Chemical Reviews, 91, 119-135
- Allen, F.H., Kennard, O., Galloy, J.J.,Johnson, O., Watson, D.G., 1990Chem Struct. 2, Proc. 2nd Int. Conf.
- Warr, W.A., Ed.; Springer: Berlin, Germany, 1993;pp 343-358.
- B.J. Walker. 1972. Organophosphorus Chemistry, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex,120-124, England.
- Bartell, L.S. and Hirst, R.C. 1959. J. Chem. Phys. 31,449
- Becke-Goehring, M. And John, K. 1960. Z. Anorg. Allg. Chem., 304, 126
- Bode, H. And Bach, H. 1942. Chem. Ber. 75,215
- Brandt, K., Kupka, T., Drozd, J., van de Grampel, J.C., Meetsma, A., Jekel, A.P. Inorg. Chim. Acta. 1995, 228, 187-192
- Brandt, K., Porwollik, I., Siwy, M., Kupka, T., Shaw, R.A., Davies, D.B., Hursthouse, M., Sykara, G.J. Org. Chem : 1999, 64, 7299-7304
- Brandt, K., Porwollik-Czomperlik, I., Siwy, M., Sykara, G.J. Am. Chem Soc. 1997, 119, 1143-1144.
- Cardillo B., Mattogno, A.,Melera A.and Tarli F. 1964. Atti Accad. Naz. Lincei, Rend Classe Sci, Fis Mat. Nat., 37,194
- Chan, R.S., Ingold, C.K., Prelog, V., IUPAC Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry, Section E., Stereochemistry. Pure Appl. Chem. 1976, 45, 10-30.
- Craig, D:P. 1958. Chem. Ind. (London), p 3
- Das, S.K., Keat, R., Shaw, R.A. and Smith,B.C. 1966. J. Chem. Soc., A, p. 1677
- Davies, B.D., Clayton, T.A., Eaton, R.E., Shaw, R.A., Egan, A., Hursthouse, M.B. Sykara, G.D., Porwollik-Czmperek, I., Siwy, M., Brandt, K., J. Am. Chem. Soc.,2000, 122, 12447-12457
- Dewar M.J.S., Lucken E.A.C. and Whitehead, M.A., 1960. J.Chem.Soc., London, 2423
- Einsle, U., 1969. Melliand Textilber. 3, 299
- Emsley, J., Moore, J., And Udy, P.B., 1971. A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride, J. Chem. Soc. (A), 2863-2864.

- Emsley, J., Moore, J., And Udy, P.B., 1971. A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride, *J. Chem. Soc. (A)*, 2863-2864.
Eur. polym. J., 27, 4/5, 341-348.
- Fiestel G.R. and Moeller T, 1967. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 20 2731
- Fitzsimmons, B.W., Hewlet C., Hills, K. And Shaw R.A., 1967. *J. Chem. Soc.*, A,p 679
- Fluck, E. 1967. *Top. Phosphorus Chem.* 4, 291
- Gladstone, J.H. and Holmes, J.D. 1864. *J. Chem.Soc.*, London 17, 225
- Haubold W. and Becke-Goehring, M. 1967. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 352, 113
- Heubel, J., Mazzah, A., De Jaeger, R. 1989. *Precurseurs De Polymeres Organo-Mineraux.*
- Keat, R. and Shaw R.A. 1968. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 7, 212
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetýnkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N., and Yıldız, M., 1996. Unusual Products in the Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Sodium Aryloxides, *Heteroatom Chemistry*, 7, 4, 249-256.
- Kılıç, Z., And Shaw, R.A., 1991. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 70. Aminolysis of P-Trichloro-N-Dichloro phosphorly monophosphazene $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$ Phosphorus Sulfur and Silicon, 56,157-164.
- Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., Kılıç, A., Mor, S., Ercan, F., Hökelek, T., Ülkü, D., 1994. Aminolysis of P-Trichloro-N-dichlorophosphoryl monophosphazene and the Crystal Structure of 1-(Dichlorophosphinyl)-2-chloro-2,2-bis(diisopropylamino) monophosphazene, *Heteroatom Chemistry*, 5,4, 349-357.
- Koch, g. And Becke-Goehring, M.,1959. *Chem. Ber.*, 92,1188
- Kumar, D., Fohlen, G.M., Parker, J.H. 1983. *J. Polym. Sci., Polm. Chem. Ed.* 21,3155
- Labarre, J.F. *Top Curr. Chem.* 1985,129,173-230.
- Lensýnk, C., Bartelled, De R., And Grampel De J.C.,1984. Geminal Bis[(triphenylphosphoranylidene) amino]cyclotri phosphazenes; Synthesis, Substitution Reactions, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1521-1526.
- Liebig, J. 1834. *Ann.Chem.II*, 139
- Lucken, E.A.C. 1969. In "Structure and Bonding" (p. Helmmerick et al.,eds.), 1, Springer Verlag, Berlin and New York
- Meyer, K.H., Lotmar, W. And Pankow, G.W. 1936. *Helv. Chim. Acta* 19, 930
- Paddock, N.L. 1986. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 5,161
- Perly, B., Berthault, P., Vivaud, L., Guerch, G., Labarre, J-F., Sourmies, F.J. *mol. Struct.* 1987, 162, 87-95
- PH Potn., and R de Jaeger. 1991. Poly phosphazenes: Synthesis, structures, properties, applications.,
- Potn. Ph., And De Jaeger, R., 1991. Poly phosphazenes: Synthesis, structures, properties, applications., *Eur. polym. J.*, 27, 4/5, 341-348.
- R.A.Shaw,B.W. Fitzsimmons and B.C. Smith. 1962. *Chem.Rev.*, 62,247
- Schenk, R. And Römer, G. 1924. *Chem. Ber.* 57 B, 1343
- Schmulbach C.D. and Miller V.R., *Inorg. Chem.* 7, 2191
- Shaw, R.A., Fitzsimmon, B.W., Smith, B.C., 1962. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds), *Chem. Rev.*, 62, 242-281.
- Shaw, R.A., Fitzsimmons, B.W., Smith, B.C., *Chem. Rev.* 1962,62,247-281.

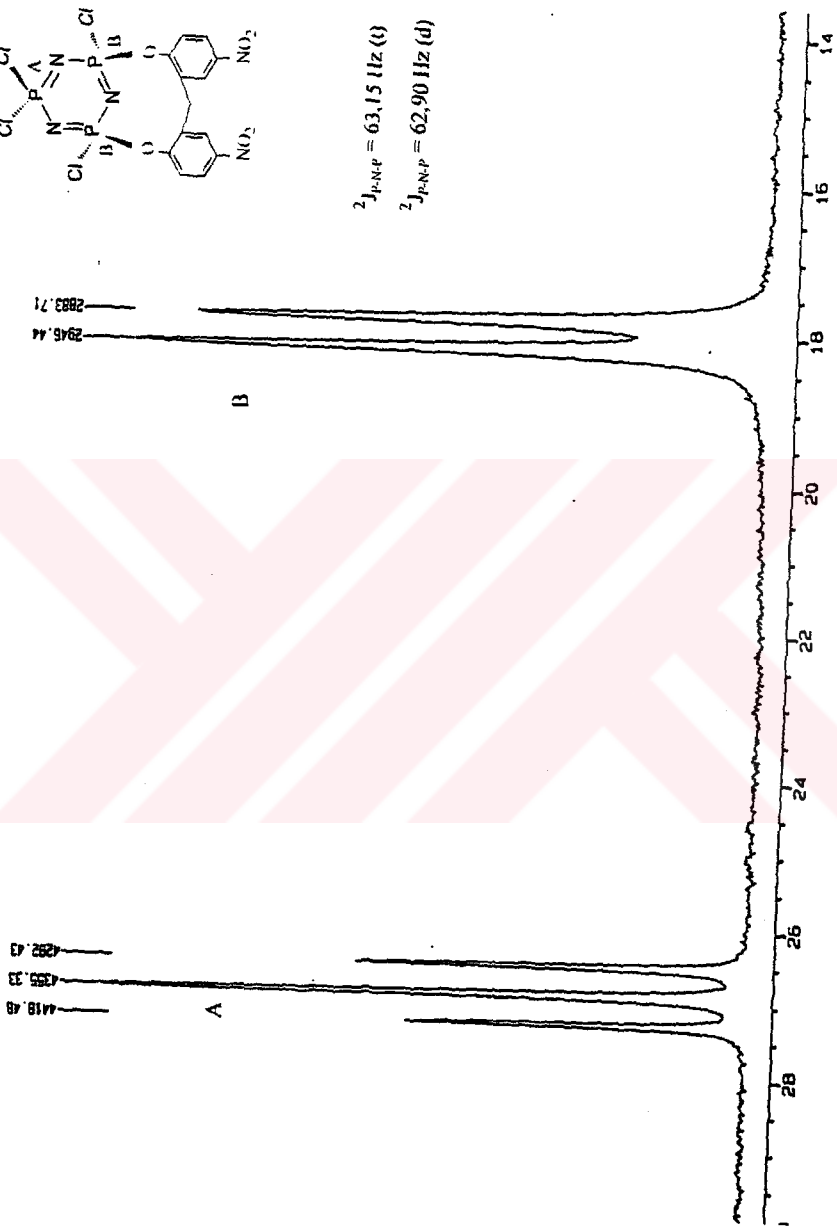
- Sournes, F., El Bakılı, A., Labarre, J.F., and Perly, B., 1989. An Answer to the spiro versus ansa Dilemma in Cyclophosphazenes. Part XII. The first mega-spiro and mega-ansa species from trioxodiamines., *J. Mol. Struct.*, 196, 201-207.
- Stokes, H.N. 1895. *Amer. Chem. J.* 17, 275
- Stokes, H.N. 1898. *Amer. Chem. J.* 20, 740
- Substitution D'un Chlore Du P-trichloro Phosphorylmonophosphazene $Cl_2P(O)N=PCl_3$ Par Un Reste Insaturé Phosphorus Sulfur and Silicon, (40), 53-57
- Walden, B. *Ber.* 1893, 26, 210; 1896, 29, 133; 1899, 32, 1855
- Walker, B.J., 1972. *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, 120-124, England.
- Zanin, B., Scheidecker, S., Sournes, F. And Labarre, J.F., 1991. Cyclophosphazenic Cryptands: Serendipitous Architectures from Aminolysis of $N_3P_3Cl_6$ by 4,11-Dioxatetra decane-1,14-diamine, *J. Mol. Struct.*, 246, 133-144.



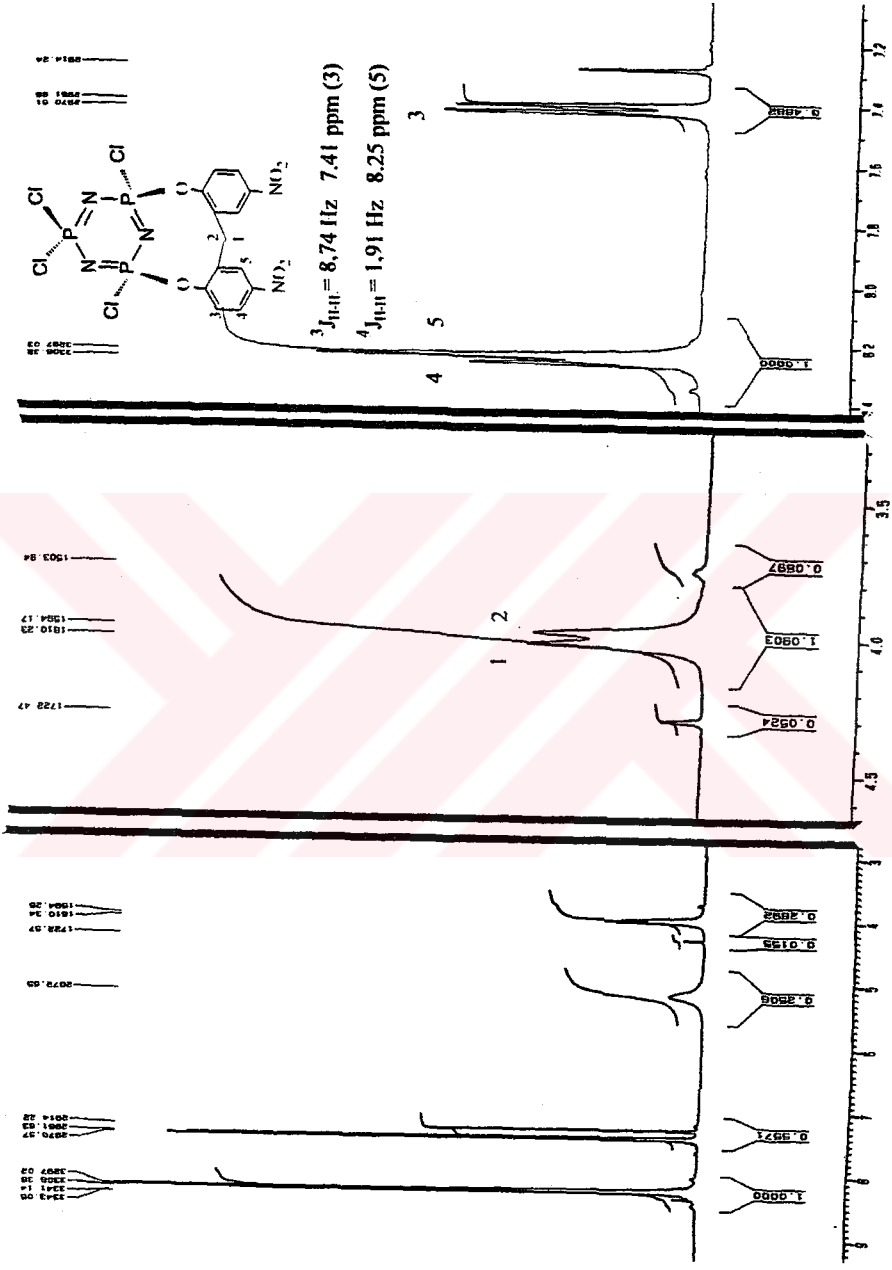
EK 1. Bileşik (3)'ün FT-IR Spektrumu



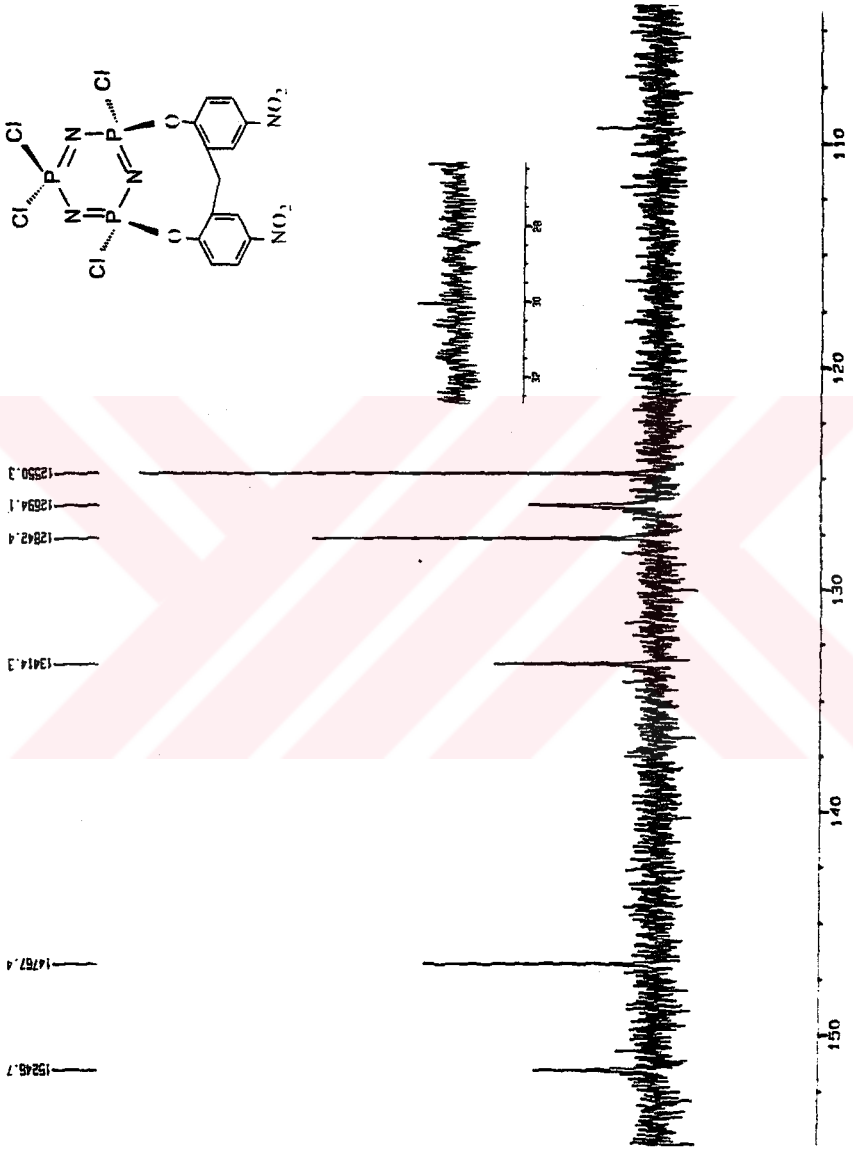
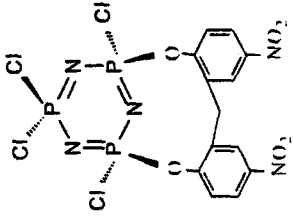
$^2J_{P-NP} = 63,15 \text{ Hz (t)}$
 $^2J_{P-NP} = 62,90 \text{ Hz (d)}$



EK 2. Bileşik (3)'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



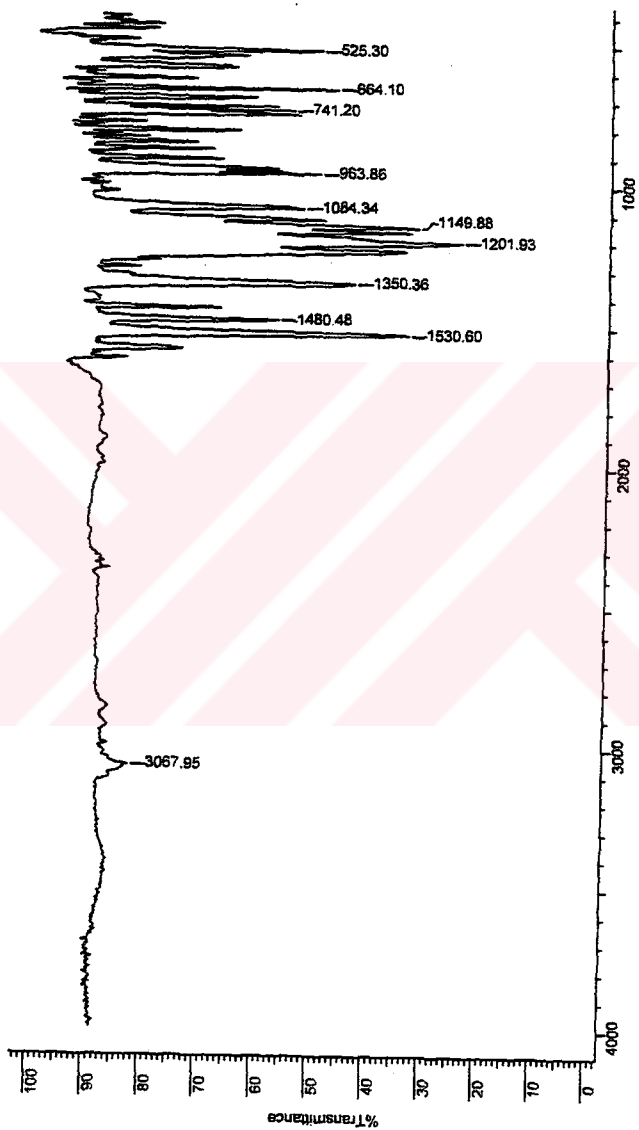
EK 3. Bileşik (3)'ün ¹H-NMR Spektrumu



EK 4. Bileşik (3)'ün, $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

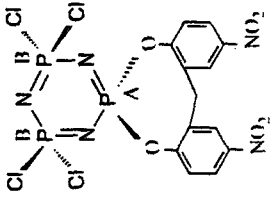


EK 5. Bileşik (3)'ün Kitle Spektromu.



EK 6. Bileşik (4)'ün IR Spektrumu

499.59
429.21
399.82



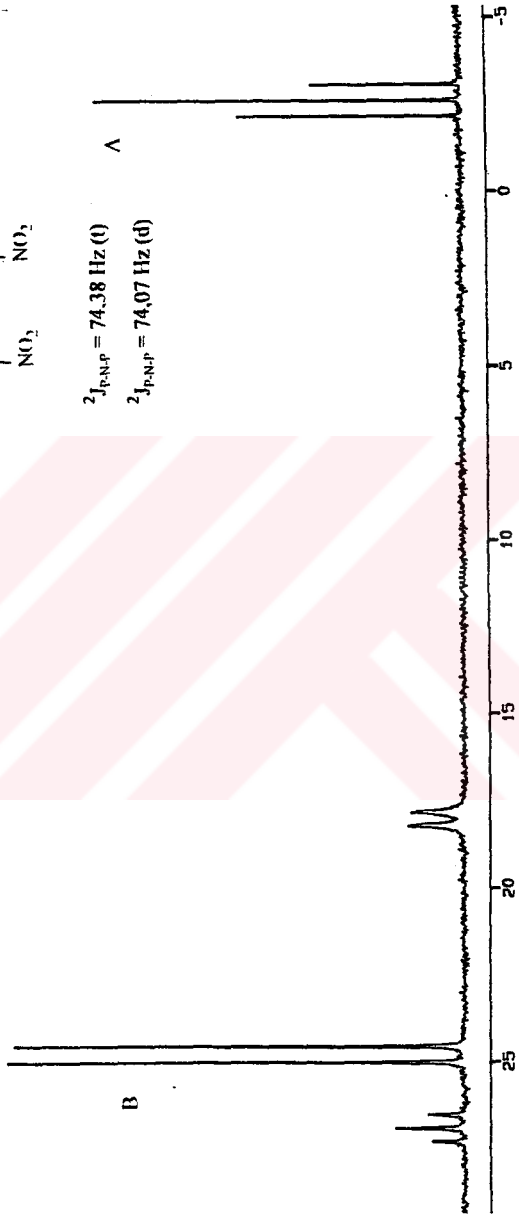
$2J_{P-N,P} = 74.38 \text{ Hz (l)}$

$2J_{P-N,P} = 74.07 \text{ Hz (d)}$

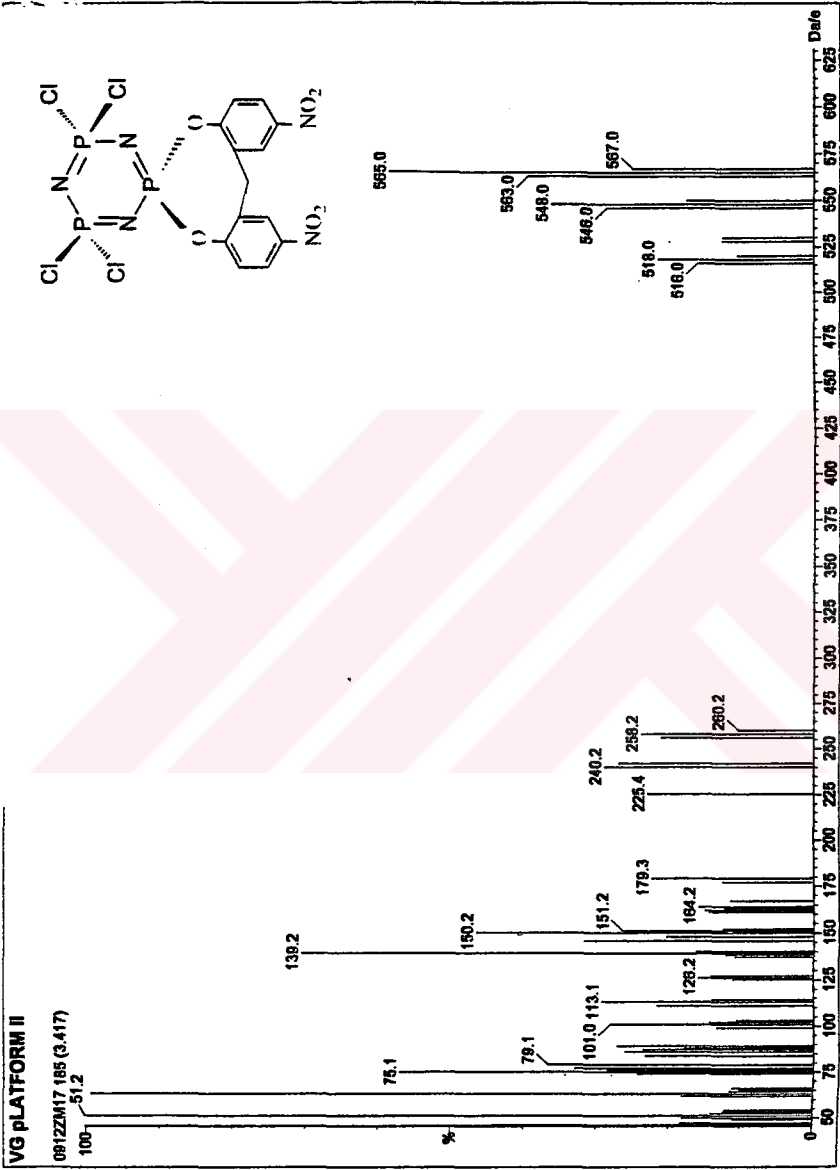
2949.23
2889.05

3979.69
4052.73

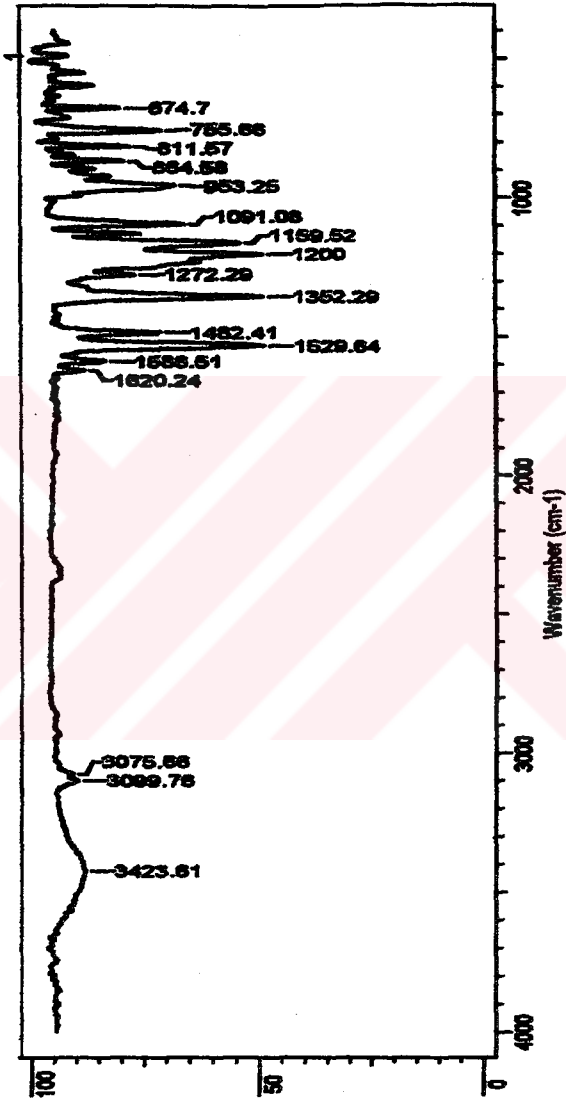
4299.67
4380.07
4422.84



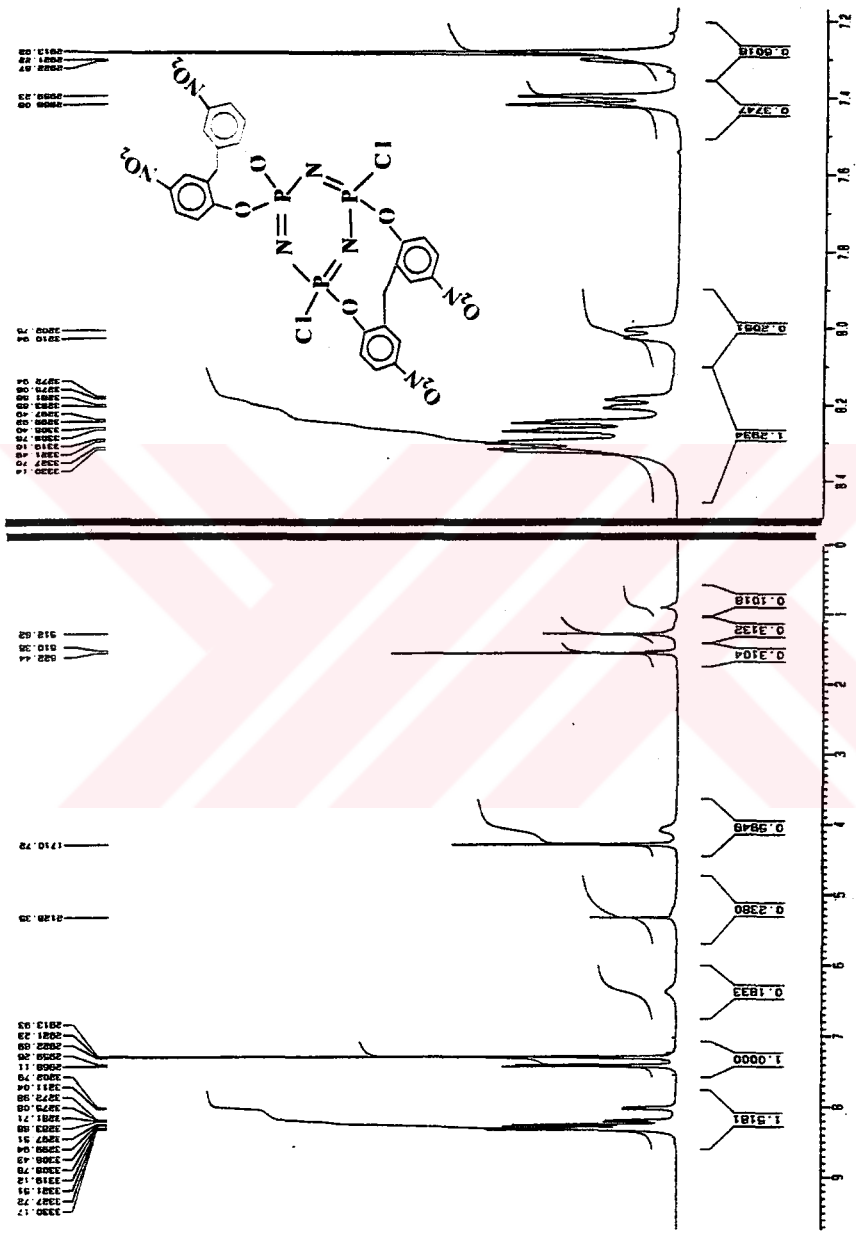
EK 7. Bileşik (4)'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



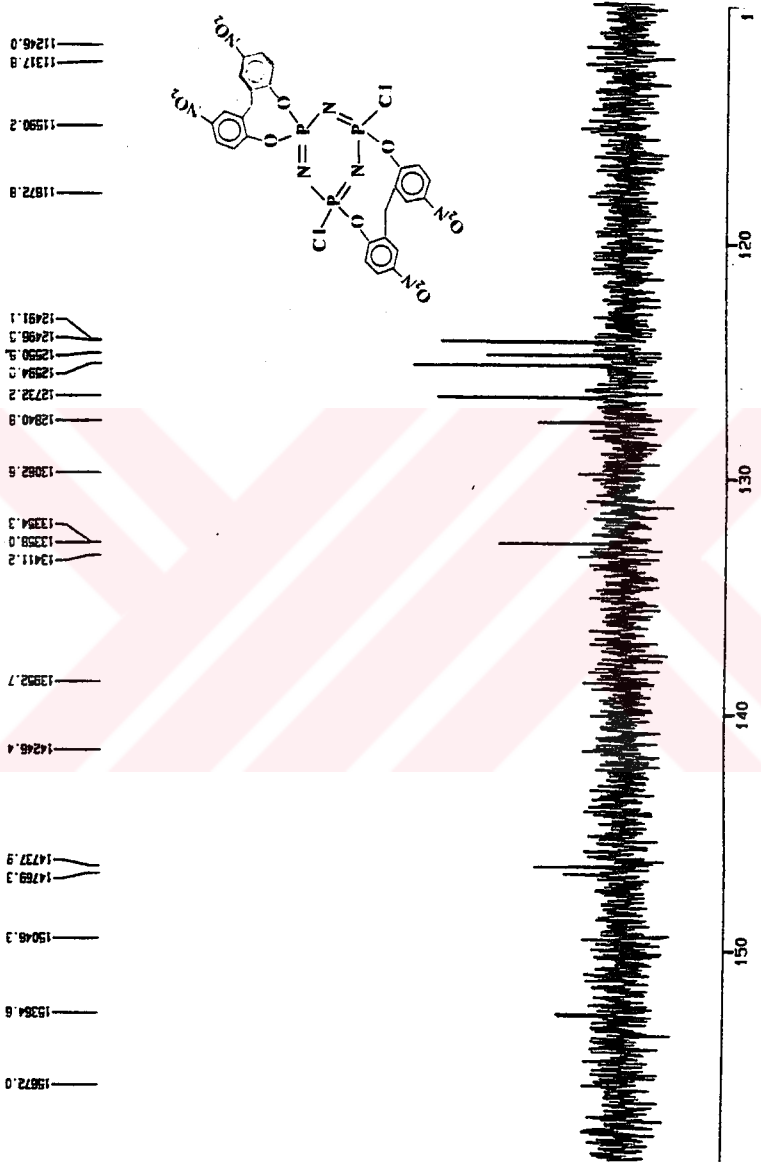
EK 9. Bileşik (4)'ün Kütle Spektromu.



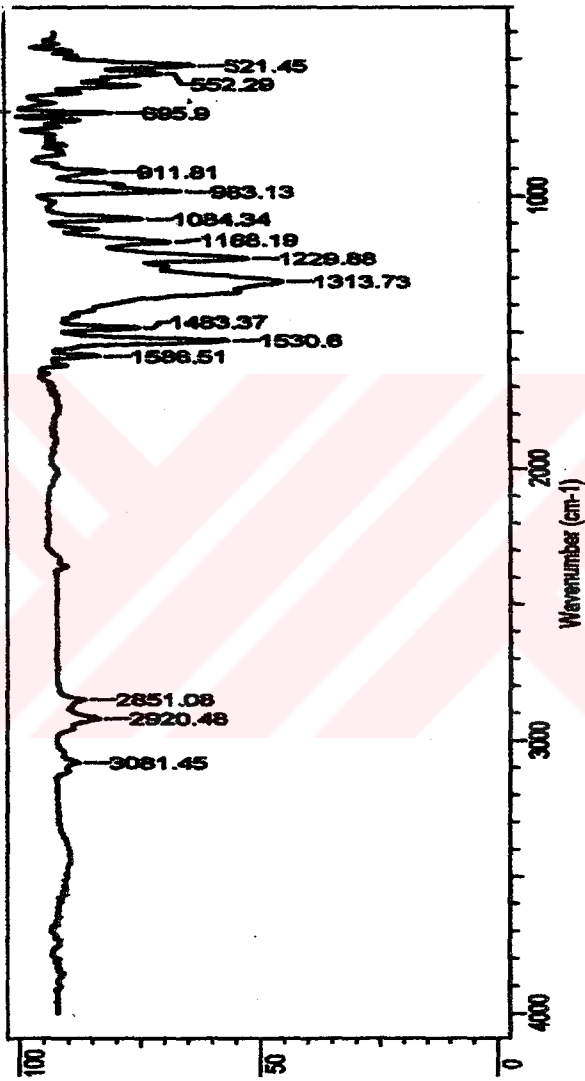
EK 10. Bileşik (5)'in IR Spektrumu.



EK 12. Bileşik (5)'in ¹H-NMR Spektrumu



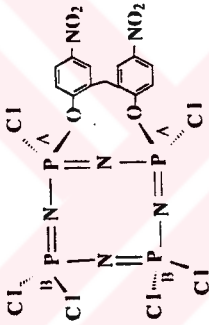
EK 13. Bileşik (5)'in $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu:



EK 14. Bileşik (6)'nin IR Spektrumu.

233,78
217,48
201,24
187,22

197,265
97,38
96,10
946,12



$^2J_{P,N,P} = 46,54$ Hz

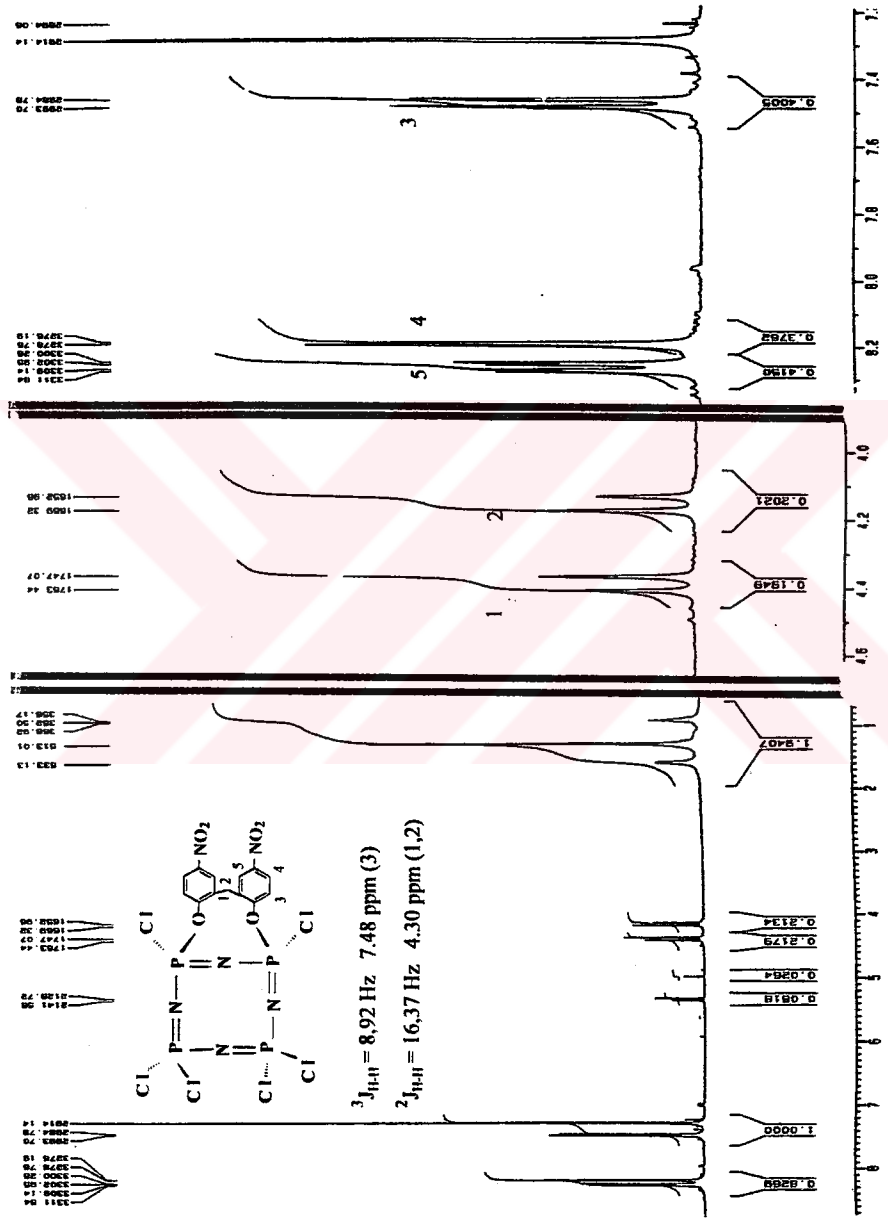
$^2J_{P,N,P} = 46,49$ Hz

B

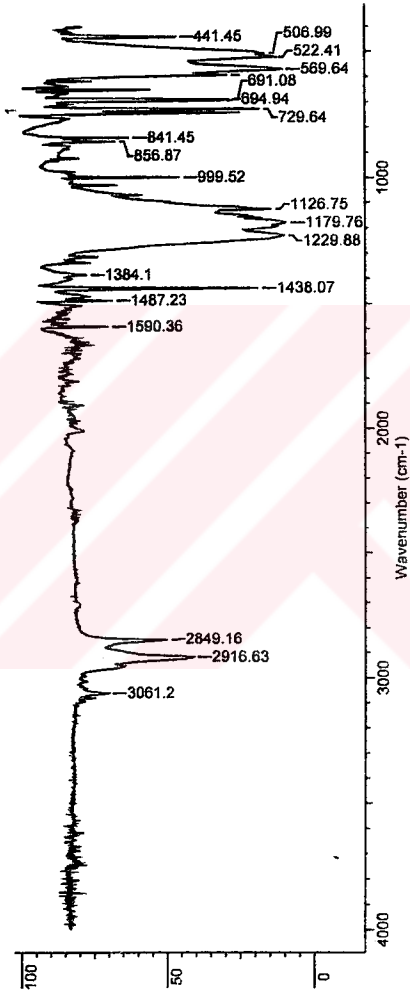
A



EK 15. Bileşik (6)'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



EK 16. Bileşik (6)'nin ${}^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

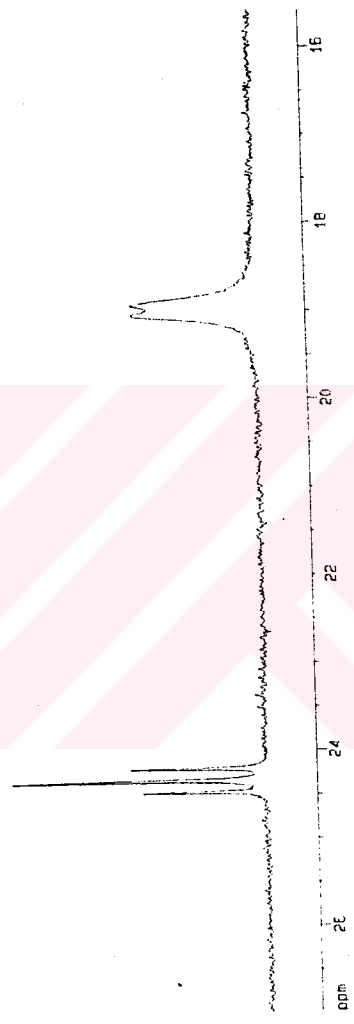


EK 17. Bileşik (7)'nin IR Spektrumu.

3082.14
3064.06

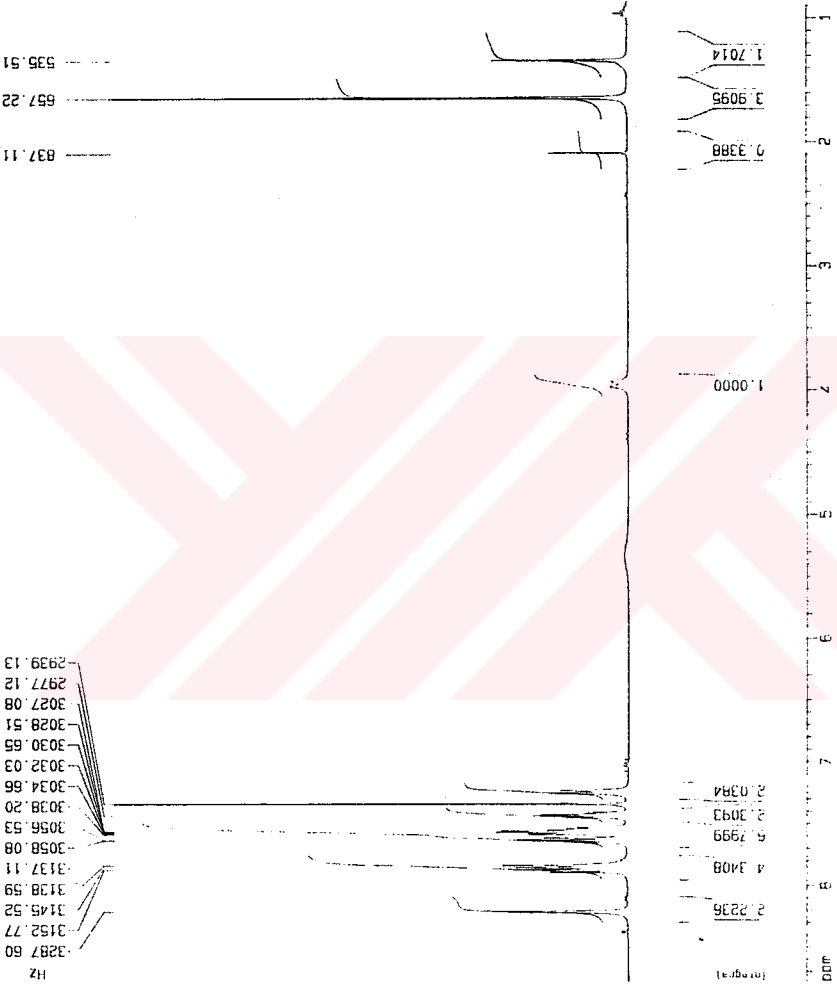
3963.29
3941.55
3919.82

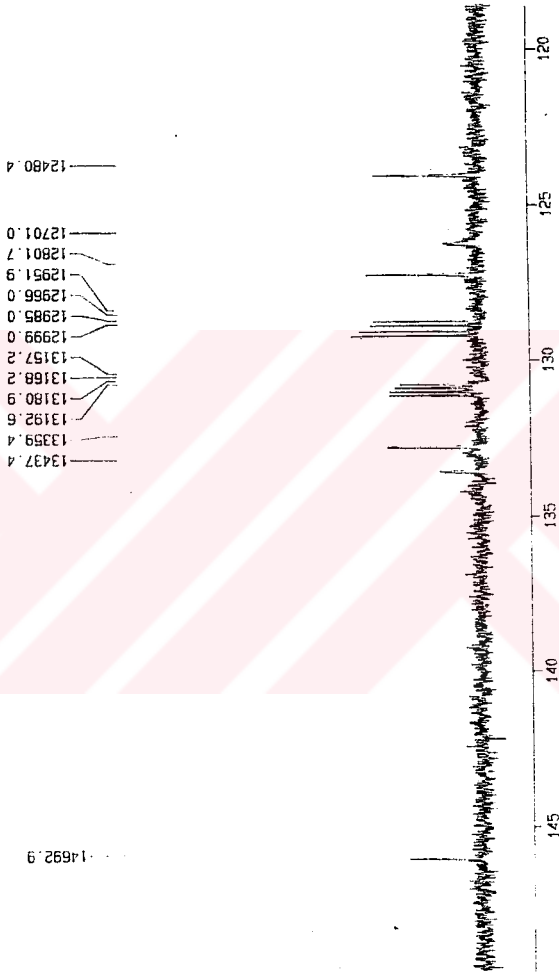
Hz



EK 18. Bileşik (7) nin ³¹P-NMR Spektrogramu

EK 19. Bileşik (7)'nin ¹H-NMR Spektrumu





EK 20. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Çorumda doğdu. İlk orta ve lise öğrenimini Çorum'da tamamladı. 1989 yılında girdiği Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1993 yılında Kimyager olarak mezun oldu. 1994-1997 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı. 1997 yılında başladığı Doktora programını bir dönem sonra dondurarak askerlik görevini yerine getirdi. 1999 yılında doktorasının ders aşamasını bitirip tez aşamasına başladı. Doktora çalışmaları süresince üç yurt dışı yayın yaptı. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesinde 1995 yılında başladığı asistanlık görevine hala devam etmektedir.