

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTE
FEN BİLİMLER ANSTİTÜSÜ**

**LİNEER FOSFAZENLERİN ALKİL SÜBSTİTÜE
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

Fatih ASLAN

114348

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

114348

ELAZIĞ

2001

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTE
FEN BİLİMLER ANSTİTÜSÜ**

**LİNEER FOSFAZENLERİN ALKİL SÜBSTİTÜE
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

Fatih ASLAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu Tez, Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Başarılı/Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

(İmza)

Danışman

Prof.Dr. Mustafa ARSLAN

(İmza)

Üye

(İmza)

Üye

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

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTE
FEN BİLİMLER ANSTİTÜSÜ**

**LİNEER FOSFAZENLERİN ALKİL SÜBSTİTÜE
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

Fatih ASLAN

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir.
(FÜNAF-Proje No: 350)

**ELAZIĞ
2001**

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTE
ARŞTIRMA FONU (FÜNAF)
FÜNAF-Proje No: 350**

**LİNEER FOSFAZENLERİN ALKİL SÜBSTİTÜE
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ**

**Prof. Dr. Mustafa ARSLAN
Fatih ASLAN**

**F. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü**

SON RAPOR

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (FÜNAF) tarafından desteklenmiştir.
(FÜNAF-Proje No: 350)

ELAZIĞ

2001

ÖZET

DOKTORA TEZİ

LİNEER FOSFAZENLERİN ALKİL SÜBSTİTÜE BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Fatih ASLAN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimler Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
2001, Sayfa:73

Bu çalışmada lineer bir fosfazen olan N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (1) bazı alifatik Grignard bileşikleri ile reaksiyonları incelenmiştir. Hem lineer fosfazen hem de Grignard bileşikleri hava ve neme karşı duyarlı olduklarından çalışmalar havasız ve nemsiz ortamda (Argon atmosferinde) gerçekleştirilmiştir.

Grignard bileşiği olarak benzilmagnezyum bromür, 2-fenil-etilmagnezyum bromür, trimetilsililmetilmagnezyum klorür, n-bütilmagnezyum bromür, sikloheksilmagnezyum bromür, siklopentilmagnezyum bromür, t-bütilmagnezyum bromür, i-propilmagnezyum bromür ve etilmagnezyum bromür kullanılmıştır. Reaksiyon sonucu elde edilen ürünler ince tabaka ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldıktan sonra IR, elementel analiz, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile yapıları belirlenmiştir. Bu bileşiklerin termal degradasyonu TGA yöntemiyle incelenmiştir.

Yapıları aydınlatılan bileşiklerin, tri(benzil)fosforil, tri(2-fenil-etil)fosforil, N-diklorofosforil-P-tris(trimetilsililmetil)monofosfazen, tri(n-bütil)fosforil ve N-di(sikloheksil)fosforil-P-tri(sikloheksil)monofosfazen oldukları anlaşılmıştır. Fosfazenin t-bütil, siklopentil, i-propil ve etil magnezyum bromür ile reaksiyonu sonucu fosfazen veya her hangi bir fosforlu bileşik izole edilememiştir.

Anahtar Kelimeler: Monofosfazenler, Fosfiniminler, Alkil sübstitüe monofosfazenler, N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen türevleri.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE SYNTHESIS OF ALKYL SUBSTITUE COMPOUNDS OF LINEAR PHOSPHAZENES

Fatih ASLAN

Fırat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

2001, Page:73

In this study, the reaction of N-dichlorophosphoryl-P-trichloromonophosphazene $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ (1) with alkyl Grignard reagents were studied. Since both linear phosphazenes and Grignard reagents are sensitive to air and moisture, experimental studies were carried out at without air and moisture (In Argon Atmosphere).

Benzylmagnesium bromide, 2-phenyl-ethylmagnesium bromide, trimethylsilylmethylmagnesium chloride, n-buthylmagnesium bromide, cyclohexylmagnesium bromide, cyclopentylmagnesium bromide, t-butylmagnesium bromide, i-propylmagnesium bromide and ethylmagnesium bromide were chosen as Grignard reagents. After the reaction products were separated by using thin layer and column chromatographies, their structure were defined by IR, elemental analysis, ^1H , ^{13}C , ^{31}P -NMR and mass spectroscopies. Thermal degradation of these compounds is investigated by TGA method.

The defined compounds are tri(benzyl)phosphoryl, tri(2-phenyl-ethyl)phosphoryl, N-dichlorophosphoryl-P-tris(trimethylsilylmethyl)monophosphazene, tri(n-buthyl)phosphoryl and N-di(cyclohexyl)phosphoryl-P-tri(cyclohexyl) monophosphazene. Phosphazene or any phosphorus compound could not be isolated from the reaction of phosphazene with t-buthyl, cyclopentyl, i-propyl and ethyl magnesium bromide.

Key Words: Monophosphazenes, Phosphinimines, Alkyl substituted monophosphazenes, N-dichlorophosphoryl-P-trichloromonophosphazene derivatives.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı doktora tez konusu olarak veren ve çalışmalarım esnasında her türlü desteği gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ARSLAN'a teşekkür ederim.

Kimya Bölümü imkanlarını sağlayarak çalışmalarına yardımcı olan ve bilgilerinden istifade ettiğim Sayın Hocalarım Prof. Dr. Alaaddin ÇUKORAVALI'ya ve Prof. Dr. Misir AHMEDZADE'ye teşekkür ederim. Bilgilerinden faydalandığım Kimya Bölümü Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca doktora çalışmam sırasında yardım, fikir ve yönlendirmelerinden istifade ettiğim Ankara Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Hocam Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a ve İnönü Üniversitesi Öğretim Üyesi Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR'e, teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımcı olan Arş. Gör. A. İhsan ÖZTÜRK'e ve Arş. Gör. Erol ÇİL'e teşekkür ederim. Laboratuvar ve cam malzemeler konusunda yardımcı olan Uzman Abdurrahman ÖKSÜZ'e ve Cam Teknisyeni Bekir ÇINAR'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. FOSFAZENLERİN ADLANDIRILMASI, SENTEZLENMESİ ve REAKSİYONLARI.....	5
2.1. Fosfazenlerin Adlandırılması.....	5
2.1.1. Fosfazen.....	5
2.1.2. Fosfonitrilik.....	6
2.1.3. Hidroazofosforin.....	6
2.1.4. Sterokimyasal Adlandırma.....	7
2.2. Fosfazenlerin Sentezi.....	9
2.2.1. Siklofosfazenlerin Sentezi.....	10
2.2.2. Monofosfazenler(fosfiniminler) ve Uzun Zincirli Lineer Fosfazenlerin Sentezi.....	12
2.2.3. Polifosfazenlerin Sentezi.....	13
2.3. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	13
2.3.1. Fosfazenlerin Hidrolizi.....	13
2.3.1.1. Siklofosfazenlerin Hidrolizi.....	14
2.3.1.2. Monofosfazenlerin Hidrolizi.....	15
2.3.1.3. Poliklorofosfazenlerin Hidrolizi.....	15
2.3.2. Alkoksitler, Ariloksitler ve Tiolatlarla Fosfazenlerin Reaksiyonu.....	16
2.3.3. Aminlerle Reaksiyonu.....	17
2.3.4. Grignard ve Organolityum Bileşikleri ile Reaksiyonu.....	18
2.3.4.1. Siklik Florofosfazenlerin Reaksiyonu.....	19
2.3.4.1.1. Arillityum Bileşikleri.....	19
2.3.4.1.2. Alkillityum Bileşikleri.....	21
2.3.4.2. Sikloklorofosfazenlerin Reaksiyonları.....	21
2.3.4.2.1. Grignard Bileşikleri.....	21

2.3.4.2.2. Organobakır Bileşikleri.....	26
2.3.4.2.3. Organolityum Bileşikleri.....	27
2.3.4.2.4. Organoalüminyum ve Organosodyum Bileşikleri.....	28
2.3.4.3. Polimerik Halofosfazenlerin Reaksiyonları.....	28
2.3.4.4. Lineer Fosfazenlerin Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu.....	29
3. N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZEN BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ, SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI ve KARAKTERİZASYONU.....	31
3.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin Sentezi.....	31
3.2. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin Reaksiyonları.....	32
3.3. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin ve Süstitüe N-fosforil-P-trikloromonofosfazen Bileşiklerinin Yapılarının Karakterizasyonu.....	32
4. GRİGNARD BİLEŞİKLERİ.....	34
5. MATERYAL ve METOT	36
5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler.....	36
5.2. Kullanılan Cihazlar.....	36
5.3. Reaksiyonların Gerçekleştirilmesi ve Sentezlenen Bileşikler.....	37
5.4. Deneysel Bölüm.....	40
5.4.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen(I) Bileşiğinin Sentezi.....	40
5.4.2. Tri(benzil)fosforil(II) Bileşiğinin Sentezi.....	40
5.4.3. Tri(2-fenil-etil)fosforil(III) Bileşiğinin Sentezi.....	41
5.4.4. N-diklorofosforil-P-tris(trimetilsililmetil)monofosfazen(IV) Bileşiğinin Sentezi.....	41
5.4.5. Tri(n-bütil)fosforil(V) Bileşiğinin Sentezi.....	42
5.4.6. N-di(sikloheksil)fosforil-P-tri(sikloheksil) monofosfazen(VI) Bileşiğinin Sentezi.....	42
6. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	43

	<u>Sayfa No</u>
6.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen(I).....	43
6.2. Tri(benzil)fosforil(II).....	44
6.3. Tri(2-fenil-etil)fosforil(III).....	49
6. 4. N-diklorofosforil-P-tris(trimetilsilimetil)monofosfazen(IV).....	54
6.5. Tri(n-bütıl)fosforil(V).....	60
6.6. N-di(siklohekzil)fosforil-P-tri(siklohekzil)monofosfazen(VI).....	64
7. SONUÇLAR.....	69
8. KAYNAKLAR.....	72



TABLOLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Alkil ve Aril-MgX ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyonları (THF ve 66°C 'de).....	23
Tablo 2.2: $(\text{NPCl}_2)_4$ ile alkil ve aril Grignard reaktiflerinin reaksiyonundan oluşan siklik fosfazenin verimi.....	25
Tablo 6.1. II'nin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle, elementel analiz ve TGA sonuçları.....	45
Tablo 6.2. III'ün IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle, TGA ve elementel analiz sonuçları.....	50
Tablo 6.3. IV'ün IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle, TGA ve elementel analiz sonuçları.....	55
Tablo 6.4. V'in IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle, TGA ve elementel analiz sonuçları.....	60
Tablo 6.5. VI'nın IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, TGA ve elementel analiz sonuçları.....	65
Tablo 7.1. Bileşiklerin $\nu_{\text{P=N}}$ cm^{-1} ve $\nu_{\text{P=O}}$ cm^{-1} titreşimleri.....	69
Tablo 7.2. Bileşiklerin ^{31}P -NMR sonuçları.....	70

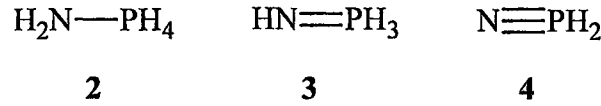
ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 6.1. I bileşiğinin IR spektrumu.....	43
Şekil 6.2. I bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	44
Şekil 6.3. II bileşiğinin IR spektrumu.....	47
Şekil 6.4. II bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	47
Şekil 6.5. II bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	48
Şekil 6.6. II bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	48
Şekil 6.7. II bileşiğinin kütle spektrumu.....	48
Şekil 6.8. II bileşiğinin TGA eğrisi.....	48
Şekil 6.9. III bileşiğinin IR spektrumu.....	51
Şekil 6.10. III bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	52
Şekil 6.11. III bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	52
Şekil 6.12. III bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	53
Şekil 6.13. III bileşiğinin kütle spektrumu.....	53
Şekil 6.14. III bileşiğinin TGA eğrisi.....	54
Şekil 6.15. IV bileşiğinin IR spektrumu.....	57
Şekil 6.16. IV bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	57
Şekil 6.17. IV bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	58
Şekil 6.18. IV bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	58
Şekil 6.19. IV bileşiğinin kütle spektrumu.....	59
Şekil 6.20. IV bileşiğinin TGA eğrisi.....	59
Şekil 6.21. V bileşiğinin IR spektrumu.....	62
Şekil 6.22. V bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	62
Şekil 6.23. V bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	63
Şekil 6.24. V bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	63
Şekil 6.25. V bileşiğinin kütle spektrumu.....	63
Şekil 6.26. V bileşiğinin TGA eğrisi.....	64
Şekil 6.27. VI bileşiğinin IR spektrumu.....	66
Şekil 6.28. VI bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	67
Şekil 6.29. VI bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	67
Şekil 6.30. VI bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	68

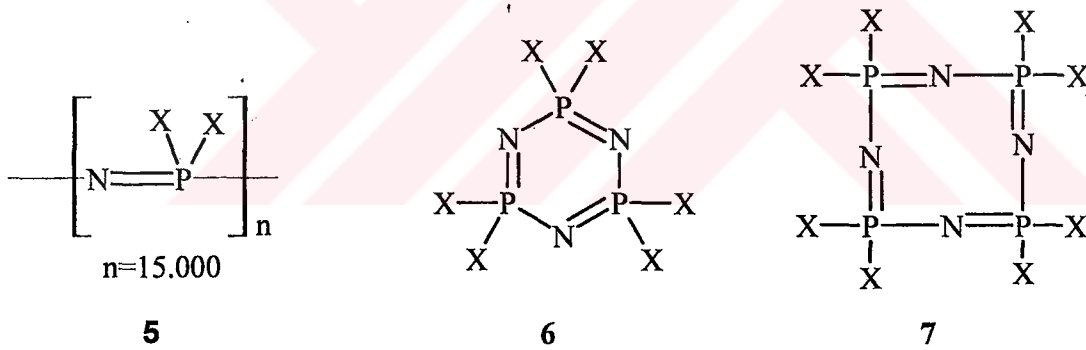
1. GİRİŞ

V A grubu elementleri olan fosfor ve azot üç farklı bileşik oluşturmaktadır (Allcock, 1972). Bunlar fosfazan (2), fosfazen (3) ve fosfazin (4) dir. Fosfor-azot bileşikleri içerisinde en fazla çalışma yapılan fosfazen bileşikleridir. Fosfazenler



yapısı bakımından önemli üç bileşik grubu oluşturmaktadır (Allcock, 1972). Bunlar poli (5), siklo (6,7) ve mono- veya düz zincirli (lineer) (8) fosfazenlerdir.

Halkalı ve polifosfazen bileşikleri hava ve neme karşı daha dayanıklı olması nedeniyle üzerinde çok çalışılma yapılan ve en çok bilgiye sahip olunan bileşik gruplarıdır. Halkalı fosfazen bileşiklerinin en önemlileri trimer (6) ve tetramer (7) yapıya sahip olanlarıdır.

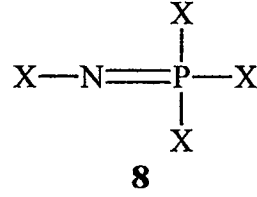


X: Halojen veya organik gruplar(nükleofiller)

X: Halojen veya organik gruplar(nükleofiller)

Çoğu halkalı trimer ve tetramer fosfazenler organik çözücüde çözünen beyaz kristal katılardır. Yüksek polifosfazenler elastomerik ve termoplastik fiziksel özelliğe sahiptirler. Halkalı fosfazenler organik reaksiyon ve yapı bakımından en kararlı bileşiklerdir. Hemen hemen bütün türevleri atmosferik nem ve oksijenden etkilenmemektedir.

Monofosfazenler veya fosfiniminler (8) şeklinde adlandırılan fosfazen bileşikleri halkalı ve polifosfazenlere bağ yapıları bakımından benzer özelliktedir (Allcock, 1972). Bu grup fosfazenler içerisinde en az çalışılan bileşik grubudur.



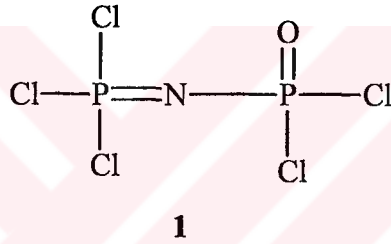
Monofosfazenler atmosferik nem ve havadan etkilendikleri için bozulduklarından dolayı sentezlenmeleri, saflaştırılmaları ve üzerinde çalışma yapılması genel olarak zordur.

Fosfazen kimyası 1800'lü yılların başında Liebig, Wöhler ve Rose tarafından amonyakla fosforpentaklorürün reaksiyonu ile klorofosfazenlerin $(\text{NPCl}_2)_n$ sentezlenmesinden başlayıp bugüne kadar artan çalışmalarla devam etmektedir. Bu uzun zaman içerisinde yapılan çalışmaların konusuna göre incelendiğinde fosfazen kimyasının tarihi gelişimi üç döneme ayrılır. Bu dönemlerden ilki 1800-1940 yılları arasındır. Halofosfazen bileşiklerinin sentezlenmesi, yapısının aydınlatılması ve hidroliz reaksiyonları bu tarihler arasında gerçekleştirilmiştir. 1950-1970 yıllar arasını kapsayan ikinci dönemde, halkalı fosfazen bileşiklerinin organik kimyası ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların çoğu basit alkoksitler, ariloksitler ve primer veya sekonder aminlerle, $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ gibi halkalı fosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları etrafında yoğunlaşmıştır. 1970'ten bugüne kadar olan üçüncü dönemde sentezlenen organofosfazen bileşiklerin yapılarının çeşitli spektroskopik yöntemlerle detaylı olarak karakterize edilmesi, polifosfazen kimyasının gelişimi, organometalik kimyası ve kullanım alanlarının araştırmalarını kapsamaktadır (Allcock, 1987).

Fosfazenler anorganik ve organik kimya arasında yer alan bir bileşik grubudur. Organofosfazen bileşiklerinin sentezinde süstitüent olarak çeşitli organik gruplar kullanılabilir. Bu organik gruplar alkoller, fenoller, tioller, aminler alkil ve arillerdir. Asitler ve onların tuzları ile reaksiyonları çalışılmış, fakat süstitüsyon ürünleri izole edilememiştir (Allcock, 1972). Bu reaksiyonların çoğu $\text{S}_{\text{N}}1$ veya $\text{S}_{\text{N}}2$ mekanizması ile halojenlerin yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşmektedir.

Halofosfazenlerin alkollerle, fenollerle ve aminlerle reaksiyonları ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmıştır. Grignard ve organolityum bileşikleri ile reaksiyonları üzerinde 30 yıldan beri araştırmalar yapılmaktadır. Bu reaksiyonlar çok karışık ürünler oluşturduğundan ayırma ve karakterizasyon işlemleri oldukça zordur. Bundan dolayı bir süre çalışmalara ara verildiği anlaşılmaktadır. Sonuç, yapılan literatür incelemesinde, gerçekleştirilen en son çalışmanın 1984 yılına ait olmasından ortaya çıkmaktadır. Hekzaklorosiklotrifosfazen ve oktaklorosiklotetrafosfazen bileşikleriyle bazı aril ve alkil Grignard ve organolityum bileşiklerinin reaksiyonları farklı araştırmacı gruplar tarafından incelenmiştir. Lineer ve polifosfazen bileşiklerle ilgili çalışmalar da yapılmış, ancak ürünler karakterize edilememiştir (Allcock, 1972).

Tez çalışmasında kullanılan monofosfazen bileşiği olan N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen (1) ilk olarak Emsley tarafından amonyum sülfatla



fosforpentaklorürün reaksiyonundan sentezlenmiştir (Emsley, 1971). Bu bileşiğin alkollerle, fenollerle ve aminlerle reaksiyonları incelenmiştir. Yapılan literatür incelemesinde bu fosfazenin (1) bileşiğinin Grignard bileşikleri ile ilgili çalışmalara rastlanmamıştır. Çalışmada 1 bileşiği ile alifatik Grignard reaktiflerinin reaksiyonundan alifatik sübstitüe monofosfazen bileşikleri sentezlenmiştir. Grignard bileşiklerinin bazıları hazır alınmış, bazıları da laboratuvarında elde edilmiştir. Benzilmagnezyum bromür, 2-fenil-etilmagnezyum bromür, trimetilsililmetilmagnezyum klorür, n-bütilmagnezyum bromür, sikloheksilmagnezyum bromür, siklopentilmagnezyum bromür, etilmagnezyum bromür, i-propilmagnezyum bromür, ve t-bütilmagnezyum klorür ile 1 bileşiğinin reaksiyonları incelenmiştir. Fakat 1 ile siklopentilmagnezyum bromür, etilmagnezyum bromür, i-propilmagnezyum klorür, ve t-bütilmagnezyum klorür'ün reaksiyonundan alkil sübstitüe monofosfazen ürünleri sentezlenememiştir. Diğer Grignard bileşiklerinin reaksiyonundan alkil sübstitüe monofosfazen bileşiği

sentezlenmiş ve (^1H , ^{13}C ve ^{31}P)-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu çalışma Fırat Üniversitesi Rektörlüğü FÜNAF-350'nolu proje ile desteklenmiştir.

1 bileşiğinin buharı güçlü bir böcek öldürücüsüdür. Fakat çok kısa sürede havada hidroliz olduğu için etkisini gösterememektedir(Emsley, 1976). 1'in alkil süstitüe türevleri poli(organofosfazen) bileşiklerinin monomerleridir. Poli(organofosfazen) bileşikleri biyomedikal maddeler, kemoterapik bileşikler için tutucu olarak, enzimler veya geçiş metal katalizörleri, elektronik iletken olarak kullanım alanları bulunmaktadır (Allcock, 1987).

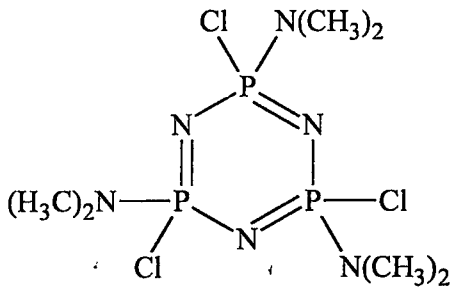
2. FOSFAZENLERİN ADLANDIRILMASI, SENTEZLENMESİ VE REAKSİYONLARI

2.1. Fosfazenlerin Adlandırılması

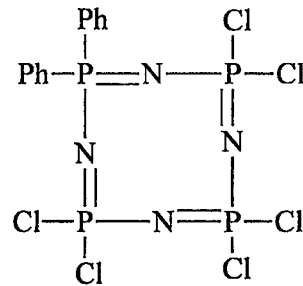
Diğer inorganik, heterosiklik veya zincir sisteminde olduğu gibi fosfor-azot bileşiklerinin de adlandırmasında da bazı karışıklıklar mevcuttur. Son yıllarda üç temel adlandırma sistemi geliştirilmiştir. Bunlar; fosfazen, fosfonitril ve hidroazafosforindir. Düşük molekül ağırlıklı lineer türler için fosfinimin veya fosfazo adlandırması yapılmaktadır.

2.1.1. Fosfazen

Halkalı türevler ve yüksek polimerler için, fosfazen adlandırma sistemi çok sistematik bir yapıya oturtulmuştur. Fosfazen halkasına veya zincirine bağlanan sübstitüentlerin halka numaralandırma sistemiyle adlandırılmaları oldukça basittir. Numaralandırma işlemine bazı araştırmacılar fosfordan, bazıları da azottan başlamaktadır. Daha çok fosfordan başlayan numaralandırma sistemi kullanılmaktadır. **9** bileşiği 1,3,5-trikloro-1,3,5-tris(dimetilamino)siklotrifosfazen ve **10** bileşiği 1,1-difenil-hekzaklorosiklotetrafosfazen şeklinde adlandırılır.



9



10

Sübstitüenleri geminal veya non-geminal olarak belirtmek bazı zaman adlandırmayı kolaylaştırmaktadır. Bu şekilde, **9** bileşiği non-geminal triklorotris(dimetilamino) trimer ve **10** bileşiği *gem*-difeniltetrakloro tetramer olarak adlandırılır. Bazı araştırmacılar halka yapısındaki çifte bağa vurgu yaparak adlandırmaktadır. Örneğin, **9** türü bileşikler siklotrifosfazatrienler olarak adlandırılmaktadır.

$\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_3$ tipi monomerik türler fosfiniminler, fosfinimidler veya fenil grupları olduğu zaman fosfazoaril şeklinde adlandırılır. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NCCl}_3$ bileşiği 1-trikloro-2-(triklorometil)monofosfazen veya P-trikloro-N-triklorometilmonofosfazen olarak adlandırılır. Örneğin, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}=\text{O}(\text{Cl}_2)$ bileşiği N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen şeklinde adlandırılmaktadır.

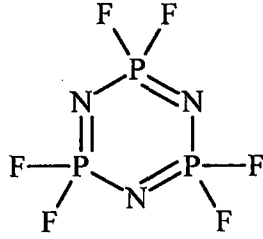
2.1.2. Fosfonitrilik

Bu adlandırma şekli daha eski ve çok uygun adlandırma sistemidir. Buna rağmen farklı tipteki fosfor-azot bileşiklerinin bir sistematik yaklaşımla ona uygulanmasının zor olması ve adlandırmada değişkenliğe sahip olması gibi dezavantajları vardır. **9** türündeki bileşikler fosfonitrilik trimerler ve **10** türündeki bileşikler fosfonitrilik tetramerler olarak bilinir. $(\text{NPCl}_2)_3$ bileşiği fosfonitrilik klorür trimer veya trifosfonitrilik klorür olarak adlandırılır. Literatürde $(\text{NPCl}_2)_n$ ve lineer fosfazen türündeki bileşikler için nitrilofosforik klorür, fosfonitridik diklorür, klorofosfinik nitrid ve fosfor kloronitrid gibi adlandırmalar yapılmıştır.

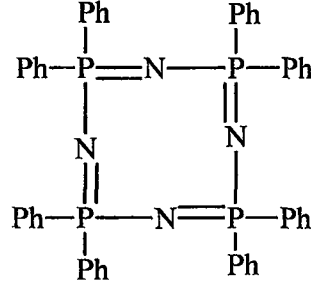
2.1.3. Hidroazofosforin

Heterosiklik bileşiklerin standart IUPAC adlandırma sisteminin tam kullanılması fosfor-azot bileşikleri için oldukça garip adlandırma sistemine neden olur. Örneğin, **11** bileşiği 2,2,4,4,6,6-hekzafloro-2,2,4,4,6,6-hekzahidro-1,3,5,2,4,6-triazatrifosforin ve **12** bileşiği 2,2,4,4,6,6,8,8-oktafenil-2,2,4,4,6,6-oktahidro-1,3,5,7,2,4,6,8-tetraazafosfosin şeklinde adlandırılır. Onun az kullanılmasından başka, bu tip adlandırmanın temel

eksikliği daha yüksek siklik ve polimerik serilerin ve lineer üyelerin adlandırması son derece zordur.



11

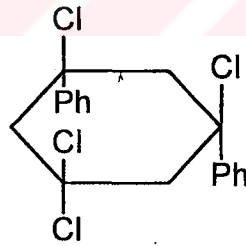


12

Bu sistem kimya abstraktlarında ve bazı organik dergilerde kullanılır. Fakat bu sahada çalışma yapan bilim adamları arasında hemen hemen hiç kullanılmamaktadır.

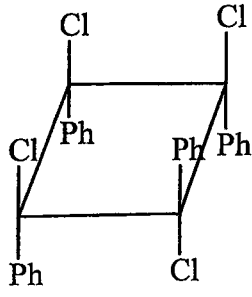
2.1.4. Sterokimyasal Adlandırma

Geometrik izomerlik genel olarak cis-trans terimleriyle yeteri kadar ifade edilebilir. 13 bileşiği cis-1,3-difeniltetraklorosiklotrifosfazen şeklinde adlandırılır.

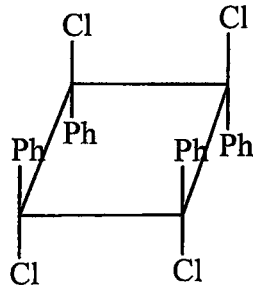


13

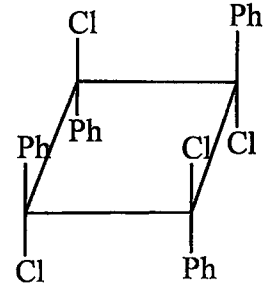
Siklik tetramerde geometrik izomerlik çok karışık durum ortaya çıkar. Non-geminal sübstitüentler olan bileşikler α , β ve γ izomerler olarak ifade edilir. $(NPClPh)_4$ için üç tür trans izomer vardır ve aşağıdaki formüllerle gösterilmiştir (14, 15, 16).



14

 α -trans

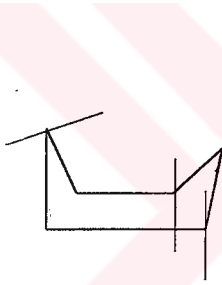
15

 β -trans

16

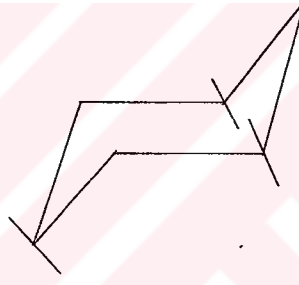
 γ -trans

Sterokimyasal izomer de mevcuttur. Siklik trimer kayık ve sandalye formunda olabilir (17, 18).



17

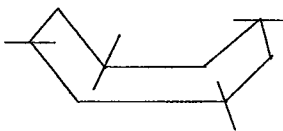
kayık



18

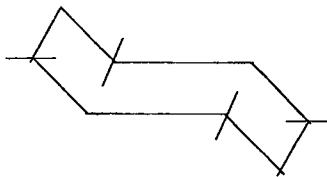
sandalye

Siklik tetramerler küvet, sandalye veya taç şeklinde olabilir (19, 20, 21).



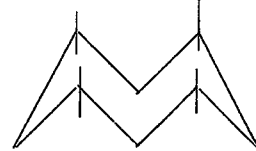
19

küvet



20

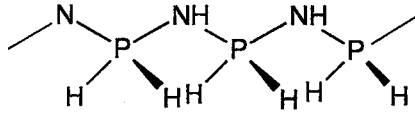
sandalye



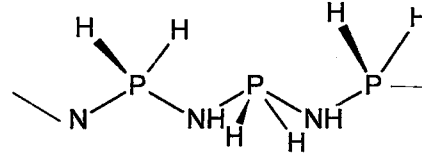
21

taç

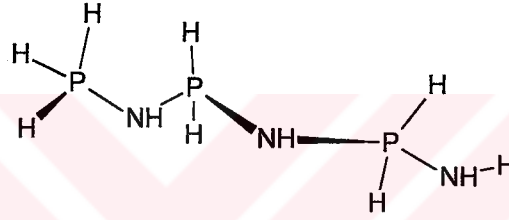
Daha yüksek homologlar için daha çok sterokimyasal yapılar mümkündür. Yüksek polimerler için teorik olarak bu yapıların sayısı çok fazladır. Fakat pratikte üç şekli vardır. Bunlar *trans*-düzlem, *cis*-düzlem ve helis yapılarıdır (22, 23, 24).



22

trans düzlem

23

cis-trans düzlem

24

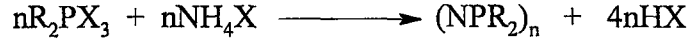
helis

2.2. Fosfazenlerin Sentezi

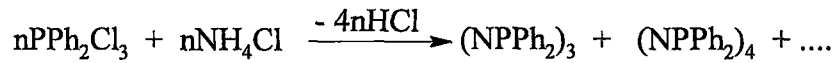
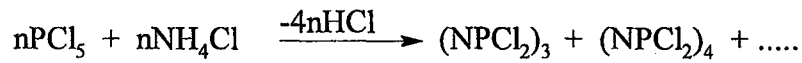
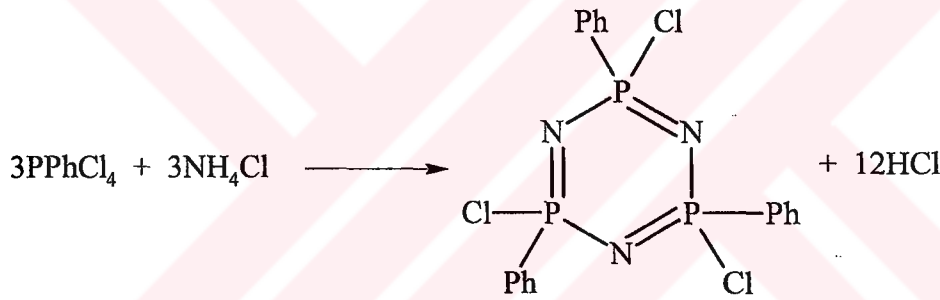
Çok sayıda fosfazen sentezi literatürde belirtilmiştir. Bazısı direkt sentezle hazırlanır, bazıları da uygun metotla sübstitüsyon reaksiyonu ile elde edilir. Sübstitüsyon reaksiyonları daha sonraki bölümlerde incelenecektir. Fosfor-azot bileşiklerinin direkt sentezi için çok sayıda yöntem bulunmaktadır (Allcock, 1972). Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Siklofosfazenlerin Sentezi

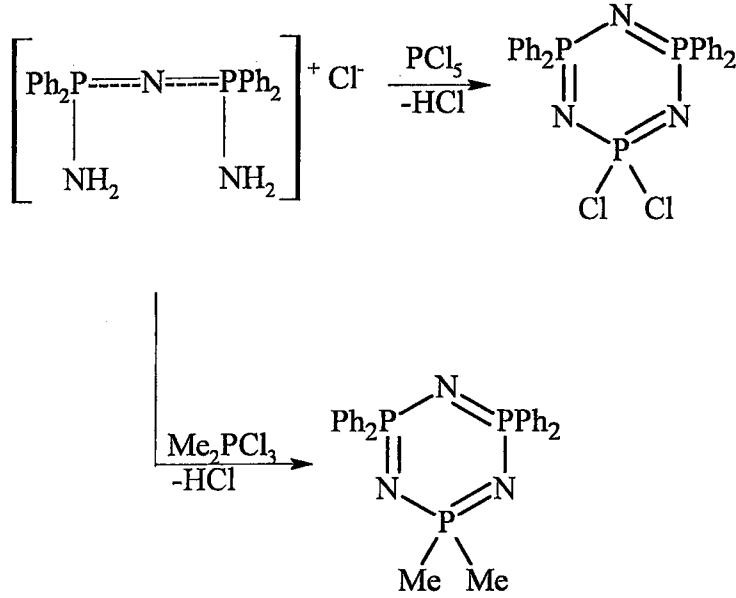
a. Amonyum halojenürlerle halofosforanların reaksiyonu ile Halofosforanların amonyum halojenürlerle aşağıdaki genel reaksiyona göre siklofosfazenler sentezlenir.



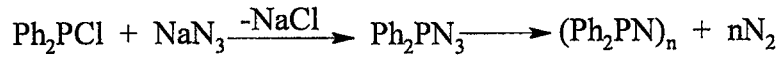
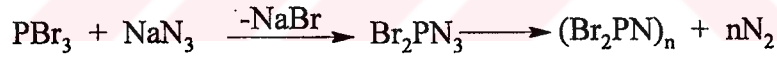
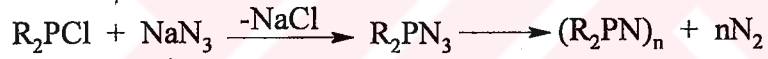
R grubu klor, brom veya bir organik grup olabilir, X klor veya brom olabilir. Reaksiyon sym-tetrakloroetan veya klorbenzen gibi bir kaynayan halojenli çözücünde gerçekleşmektedir. Az miktarda siklik pentamer, hekzamer ve lineer bileşikler elde edilmesine rağmen siklik trimer ve tetramer genellikle en fazla oluşan üründür. Aşağıda halkalı fosfazen bileşiklerinin bu yöntemle sentezine birkaç örnek reaksiyon verilmiştir.



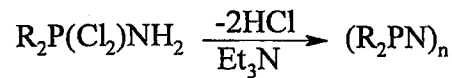
b. Lineer fosfor-azot bileşiklerinin halkalaşması ile: Uç amino grup taşıyan bir lineer fosfazen bir halofosforanla reaksiyona girdiğinde siklofosfazenler elde edilir.



c. Azidofosfinlerin termal bozunması ile: Bu tip bir reaksiyonda bir halofosfin ve bir metal azid arasında yer değiştirme reaksiyonu sonucu fosfazen bileşikleri sentezlenir. Bu reaksiyon değişik siklo ve polifosfazenlerin sentezinde de kullanılır.



d. Aminoklorofosforanların dehidrohalojenasyonu ile: Aminoklorofosforanlar ($\text{R}_2\text{PCl}_2\text{NH}_2$) bir siklo veya polifosfazen elde etmek için trietilamin ortamında dehidrohalojenasyonu gerçekleştirilebilir.

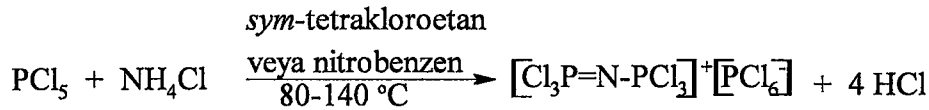


2.2.2. Monofosfazenler(fosfiniminler) ve Uzun Zincirli Lineer Fosfazenlerin

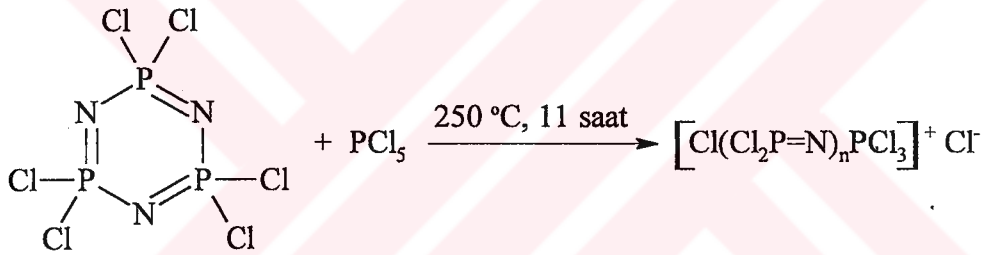
Sentezi

Monofosfazenler ve lineer bileşiklerin sentezlenmesi için çok farklı reaksiyonlar bulunmaktadır. Bunlardan bazıları aşağıda gösterilmiştir.

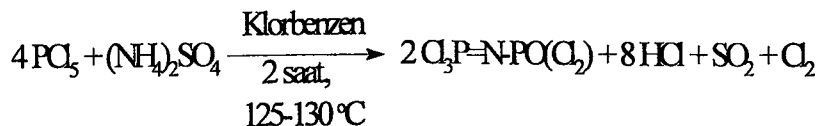
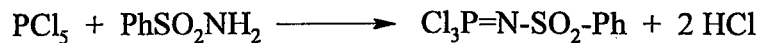
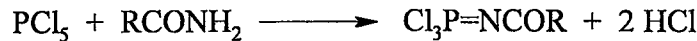
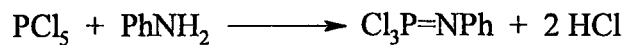
a. Amonyumklorür ile klorofosforanların reaksiyonu ile:

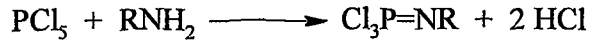


b. İnorganik halojenürlerle siklofosfazenlerin reaksiyonu ile:

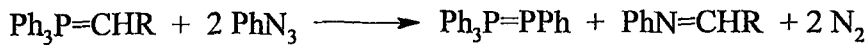
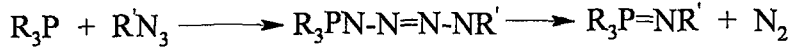


c. Fosfor pentaklorür ve amino bileşiklerinin reaksiyonu ile: Bu sentez metodu genel olarak Kirsanov reaksiyonu olarak bilinir ve tepkime genel olarak aşağıdaki gibi gösterilir. R grubu alifatik veya aril olabilir.



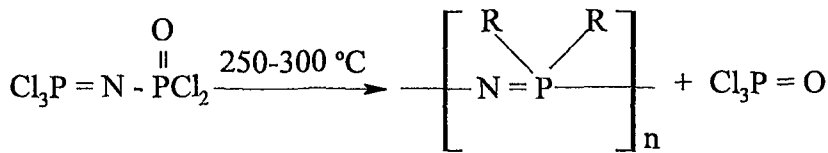
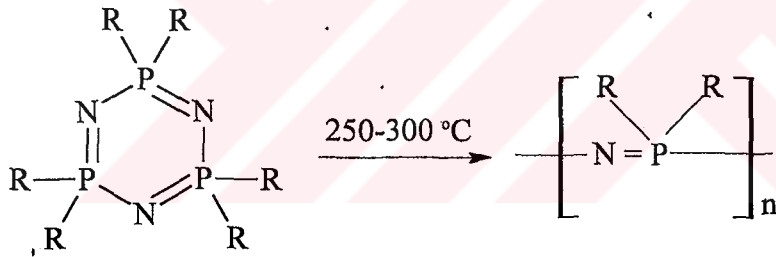


d. Bir azidle bir halofosfin veya tersiyer bir fosfinin reaksiyonu ile:



2.2.3. Polifosfazenlerin Sentezi

Lineer veya siklofosfazen bileşikler ısıtılarak (250-300 °C) polifosfazenlere dönüştürülebilirler.



2.3. Fosfazenlerin Reaksiyonları

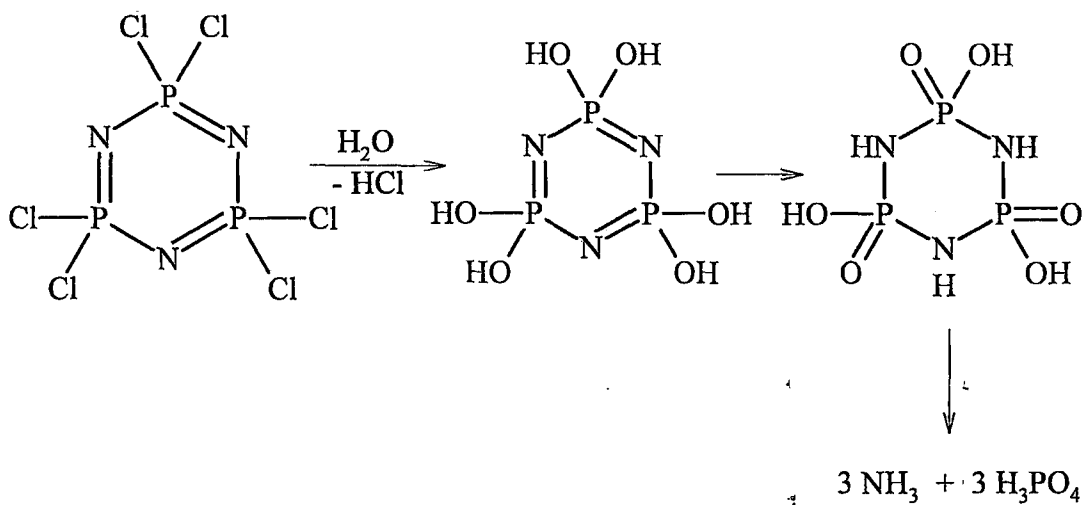
2.3.1. Fosfazenlerin Hidrolizi

Siklo ve poliklorofosfazen bileşikleri lineer klorofosfazen bileşiklerine göre daha

kararlıdır. Halofosfazen bileşikler suyla veya sulu bazla hidroliz olur. Fakat fosfor halojenür bileşiklerinden daha yavaş olur. Diğer taraftan $[N=PR_2]_n$, $[N=P(OR)_2]_n$, veya $[N=P(NHR)_2]_n$ gibi organofosfazenler hidrolize karşı çok daha kararlıdır. Bir fosfazendeki hidrolitik kararlılık fosfazene bağlı yan grupların su ortamındaki kararlılığına da bağlıdır. Siklo veya polifosfazenler hidroliz oldukları zaman ara ürün olarak genellikle fosfazan bileşikler oluşur. Daha sonra fosfor-azot bağı kopar. Aşağıda siklofosfazen, lineer fosfazen ve polifosfazen bileşik gruplarının hidroliz reaksiyonları sırayla incelenecektir.

2.3.1.1. Siklofosfazenlerin Hidrolizi

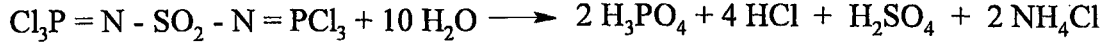
Kristal, beyaz bir katı olan klorosiklotrifosfazenler suya ve atmosferik neme karşı oldukça kararlıdır. Buna rağmen sulu çözeltide oldukça hızlı hidroliz olur. $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ bileşiklerinin hidrolizi ilk olarak Stokes tarafından 1890 yılında çalışılmış ve hidroliz reaksiyonu Şema1'de gösterilmiştir. Hidroliz asidik, bazik ve nötral sulu çözeltide olur. İlk basamakta hidroksisiklofosfazen vermek üzere fosfor-klor bağlarının hidrolizi ve daha sonra proton göçüyle fosfazan bileşiği oluşur. Sonuçta fosfazanın hidroliziyle de fosforik asit ve amonyak oluşur.



Şema 1

2.3.1.2. Monofosfazenlerin Hidrolizi

Monofosfazenler az miktarda suyla fosforik asit, sülfürik asit ve amonyum oluşturmak üzere patlamalı bir reaksiyon gerçekleşir.

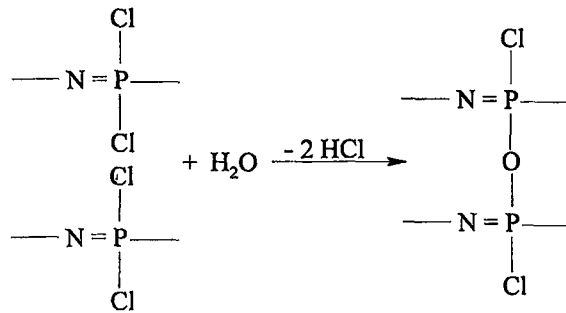


Çok miktarda suyla aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi reaksiyonda oluşan ürünler farklıdır. Bu tip bileşiklerde fosfor-azot bağı kükürt-azot bağından hidrolitik olarak daha az kararlı olduğu görülür.



2.3.1.3. Poliklorofosfazenlerin Hidrolizi

Atmosferik nemle etkileştiğinde çok yavaş hidroliz olan poli(diklorofosfazen) $(\text{NPCl}_2)_n$, bir kauçuk gibi yumuşaktır. Son ürünler fosfatlar, amonyum ve hidroklorik asittir. Hidroliz işlemi maddenin elastikiyetinin yavaş yavaş azalması ile anlaşılır ve başlangıç reaksiyonu bir hidrolitik çapraz bağlanma olduğu düşünülmüştür. Son basamaklar fosfor-klor bağlarının hidrolizi ve zincirin kırılmasını kapsar.



2.3.2. Alkoksitler, Ariloksitler ve Tiolatlarla Fosfazenlerin Reaksiyonu

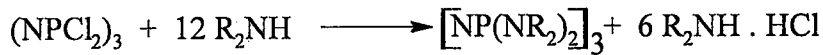
Alkoksitlerle, ariloksitlerle ve merkaptanlarla fosfazenlerin reaksiyonu genel olarak aşağıdaki gibidir.



ROH veya RSH nükleofil olarak herhangi bir alkol, fenol, diol veya ditiol bile olabilir. Çoğu reaksiyonlarda alkol veya fenol yerine alkolatlar, fenolatlar veya sodyum tiolatlar kullanılır. Bu durumda aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi reaksiyon sonunda sodyum klorür (NaCl) oluşur.

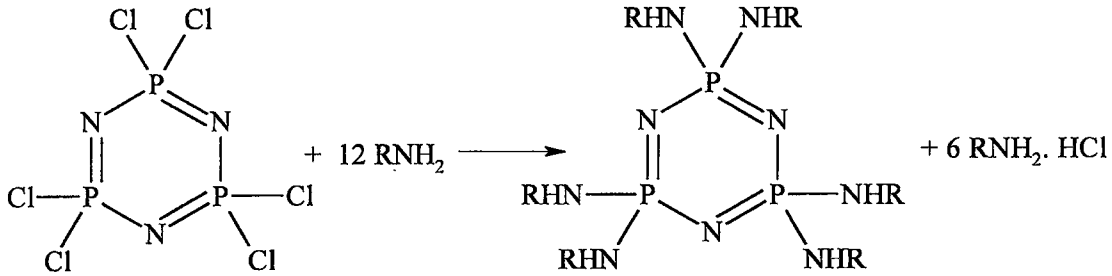


Reaksiyonda alkol, fenol veya tiol kullanıldığında oluşan hidroklorik asidi uzaklaştırmak için genellikle trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz kullanılır. Bu tip nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları organofosfazenlerin sentezi için en kolay yollardan biridir. Siklo ve lineer fosfazenlerle alkollerin, fenollerin ve tiyollerin reaksiyonları üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır.



2.3.3. Aminlerle Reaksiyonu

Halofosfazenlerle primer veya sekonder aminler reaksiyon verir ve amino sübstitüe fosfazen bileşikleri elde edilir. Amonyum veya primer aminler aşağıdaki şekilde heksaklorosiklofosfazenle reaksiyon verir.



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



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

Aminoliz reaksiyonları ne klorofosfazenlerle ne de siklik trimerle sınırlıdır. Siklik tetramer, lineer ve polimerik fosfazenlerin fluoro ve bromo bileşikleri de benzer reaksiyonları verir. Aminofosfazen polimerleri ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde ara ürün olarak araştırılmasına rağmen farmakolojik ve biyomedikal özelliklere sahiptir.

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



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

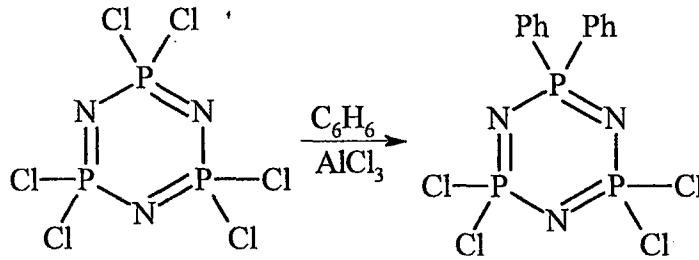
2.3.4. Grignard ve Organolityum Bileşikleri ile Reaksiyonu

Fosfazen bileşiğindeki fosfora direkt alkil veya aril (P-C) bağlı organofosfazen bileşikler üç metotla elde edilebilir (Allcock, 1972).

1. Direkt sentez metoduyla: Fosfazenlerin sentezinde fosfor halojen yerine alkil veya aril fosfin bileşikler kullanılarak alkil veya aril sübstitüe fosfazen bileşiği sentezlenebilir. Reaksiyon genel olarak aşağıda gösterildiği gibidir.

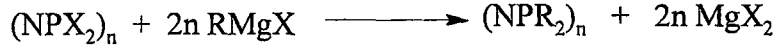


2. Friedel-Crafts reaksiyonu: Aromatik bileşiklerin alkillenmesi reaksiyonu gibi fosfazenle aromatik bileşiklerin $AlCl_3$ katalizörlüğündeki reaksiyonlarıdır. İlk olarak 1942'de Bode ve Bach tarafından alüminyum klorür ortamında bēzenle heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonundan 1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiği sentezlenmiştir.



3. Halofosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonu ile:

Halofosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonları 30 yıldan beri çalışılmaktadır. Fakat çok kompleks reaksiyonlar olduğundan ilgi fazla olmamıştır. Buna rağmen alkil veya aril sübstitüe organofosfazenler sentezlemek için organolityum ve Grignard bileşikler halofosfazenlerle etkileştirilmiştir. Reaksiyonları genel olarak aşağıda gösterilmiştir.



Süstitüentleri seçme, fosfazene iki veya daha çok farklı süstitüentlerin bağlanması ve çok hızlı reaksiyon vermesi bakımından bu metot diğer iki metottan daha çok kullanılmaktadır.

Grignard ve organolityum bileşikleri ile fosfazen bileşiklerinin reaksiyonunun bir süstitüsyon reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. Organometalik bileşikler fosfazendeki P=N yapısına etki etmemektedir (Emsley, 1976). Reaksiyon organometalik bileşiğe, halofosfazene ve kullanılan çözücüye bağlıdır. En büyük etki fosfazenin türüdür. Klorofosfazenler florofosfazenlerden ve siklik trimerler siklik tetramerlerden farklı bir reaksiyon gerçekleştirirler. Bundan dolayı fosfazenlerin organometalik bileşiklerle reaksiyonları incelenirken fosfazenin türü baz alınarak dört kategoriye bölünür.

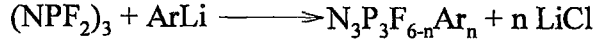
1. Siklik florofosfazenlerle Grignard ve organolityum bileşiklerin reaksiyonu
2. Siklik klorofosfazenlerle Grignard ve organolityum bileşiklerin reaksiyonu
3. Polimerik fosfazenlerin Grignard ve organolityum bileşiklerle reaksiyonu
4. Grignard ve organolityum bileşiklerle organofosfazenlerin reaksiyonları.

2.3.4.1. Siklik Florofosfazenlerin Reaksiyonu

2.3.4.1.1. Arillityum Bileşikleri

Halofosfazenler ve organometalik bileşikler arasındaki en basit reaksiyonlar küçük moleküllü siklik florofosfazenler ve arillityum bileşikleri arasındaki reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar ilk olarak 1962'de Moeller, Allen ve Tsang tarafından

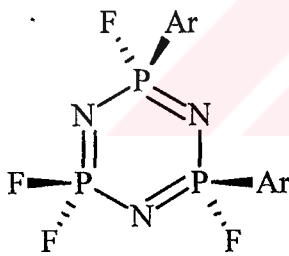
incelenmiştir (Allen, 1968). Allen, Paddock ve Chivers bu reaksiyonları tekrar araştırmışlardır (Allcock, 1987). Reaksiyonun genel gösterimi aşağıdaki gibidir.



C_6H_5^- , $\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_2^-$, C_6D_5^- , C_6F_5^- , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{F}^-$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}^-$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^-$, $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^-$, $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3^-$ ve $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ gibi aril sübstütüe fosfazen türevleri sentezlenmiştir.

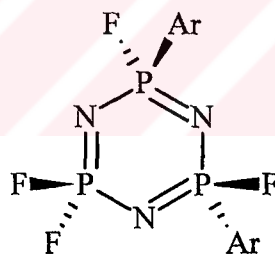
Ana ürünler mono- ve disübstütüe olan türevlerdir. Fakat geride kalan dört flor atomunun yer değiştirmesini bu metotla gerçekleştirmek zordur. Dört flor atomunun tamamı, arillityum ve Friedel-Crafts reaksiyonlarının arka arkaya uygulanması ile yer değiştirilebilir. Fakat florların yer değiştirme aktifliği bağlanmış olan aril gruplarından dolayı azalır (Allcock, 1987).

Bütün bu reaksiyonlar detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Disübstütüsyon durumunda üç geometrik izomer mümkündür. Arillityum bileşikleri 1,3- şeklinde yer değiştirerek reaksiyon verir. Örneğin, $(\text{NPF}_2)_3$ ile 2 eşdeğer fenillityumun reaksiyonu neticesinde 3:1:0.25 oranlarında üç ürün elde edilmiştir (24, 25, 26).



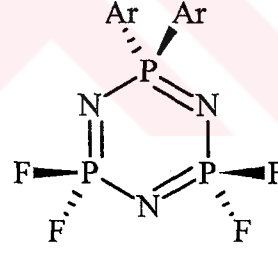
24

1,3-cis non-geminal



25

1,3-trans non-geminal



26

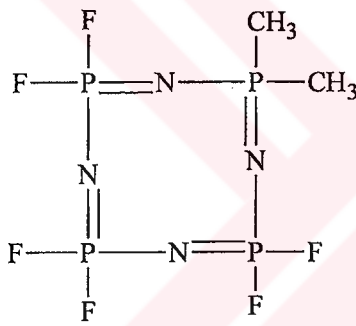
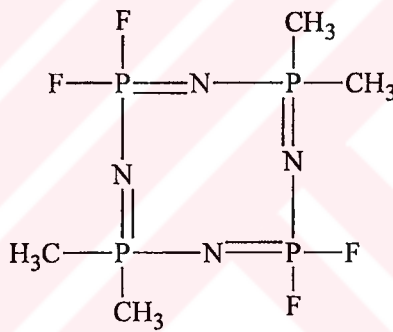
1,1-geminal

Arillityum bileşiği ile $(\text{NPF}_2)_3$ 'ün reaksiyonu tartışılan sistemlerle karşılaştırıldığında onların basitliği dikkat çekmektedir. Örneğin, aril Grignard bileşikler ile $(\text{NPF}_2)_3$ 'ün reaksiyonları bi(siklofosfazen) gibi ürünler oluştuğundan dolayı çok kompleks yolla gerçekleşir. Bu reaksiyonlar normal olarak bir metal halojen değişimi yöntemiyle yapılabilir.

2.3.4.1.2. Alkillityum Bileşikleri

Siklik trimer (NPF_2)₃ ile *n*-bütil-, *t*-bütil- veya sikloheksillityum bileşiklerinin reaksiyonundan ana ürün olarak $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_5\text{Alk}$ formülü ile gösterilen monosübstitüe türevi izole edilmiştir. Metil- veya *n*-bütilityum bileşikleri reaksiyonda kullanıldığında az miktarda geminal disübstitüe bileşik de elde edilmiştir ($\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_4\text{Alk}_2$). *t*-Bütilityumla nongeminal türevler elde edilmiştir. Tahmin edileceği gibi geminal sübstütüsyon siterik engelleme etkisinden dolayı zordur. Metil- ve *n*-bütilityum bileşikleri yalnız florun sübstütüsyonuna katılmaz aynı zamanda daha önce halkaya bağlı olan alkil gruplarının alfa pozisyonundaki protonunu da koparabilir. Bu reaksiyon bozulmaya yol açar.

Paddock ve arkadaşları oktaklorosiklotetrafosfazenle (NPF_2)₄ metillityumun reaksiyonunu detaylı olarak çalışmışlardır. Reaksiyon 1,1- ve 1,1,5,5-florürlerin yer değiştirmesi ile oluşan **27** ve **28** bileşiklerini oluşturmak üzere ilerlemiştir.

**27****28**

2.3.4.2. Siklorklorofosfazenlerin Reaksiyonları

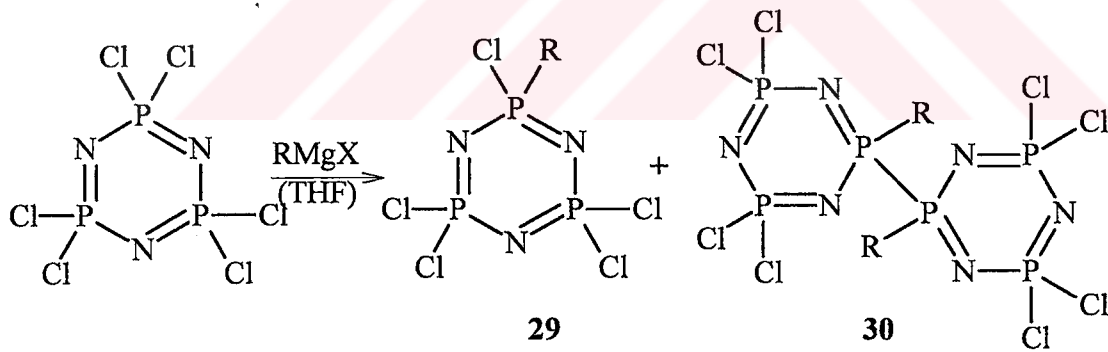
2.3.4.2.1. Grignard Bileşikleri

Siklik klorofosfazenler, organometalik reaksiyonlar içerisinde en çok incelenen konudur. Bu reaksiyonlar, yer değiştirme reaksiyonları, halka açılması, metal-halojen yer değişimi, eter ayrılması ve halkalaşma şeklinde özetlenebilir. Bir reaksiyonun diğerine tercih edilebilirliği, organometalik bileşiğin tipine, fosfazen halkasının

büyüklüğüne ve kullanılan çözücüye bağlıdır. Bütün bu değişkenlerle beraber, farklı reaksiyon mekanizması ve ürünün oluştuğu durumlar da olabilir.

Bu alanda ilk çalışanlar, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile PhMgBr 'ün reaksiyonundan hekzafenil türevini elde etmişlerdir. Bu reaksiyon Biddlestone ve Shaw tarafından yeniden çalışılmıştır. Çözücü olarak eter kullanıldığında %1-5 verimle $(\text{NPPh}_2)_3$ elde edilmiştir. Bu bileşiğin doğrudan oluşmadığını gösterir. Bu araştırmacılar bunun, başlangıçta halkanın açıldığını lineer yapıda klorların yer değiştirdiğini ve sonra halkanın kapanmasıyla oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Eter yerine dioksan kullanıldığında, lineer fosfazenler ve bi(siklofosfazen) oluşmuştur. $(\text{NPPh}_2)_3$ ise eser halde oluşmaktadır. Bu ürünlerin fosfazenilmagnezyum ara maddelerinden geçerek oluştuğu şeklinde düşünülmektedir.

Allcock, Desorcie, Harris ve Brennan tarafından benzer çalışmalar yapılmış ve çözücü olarak THF kullanılmıştır. Bu şartlar altında $(\text{NPCl}_2)_3$, değişik alkil ve aril Grignard reaktifleri ile siklik süstitüsyon ürünleri vermiştir. Halka açılması ürünleri tespit edilmemiştir. Temel ürün monosüstitüe trimer **29** ve halkaların bağlandığı bi(siklofosfazen) **30** dir.



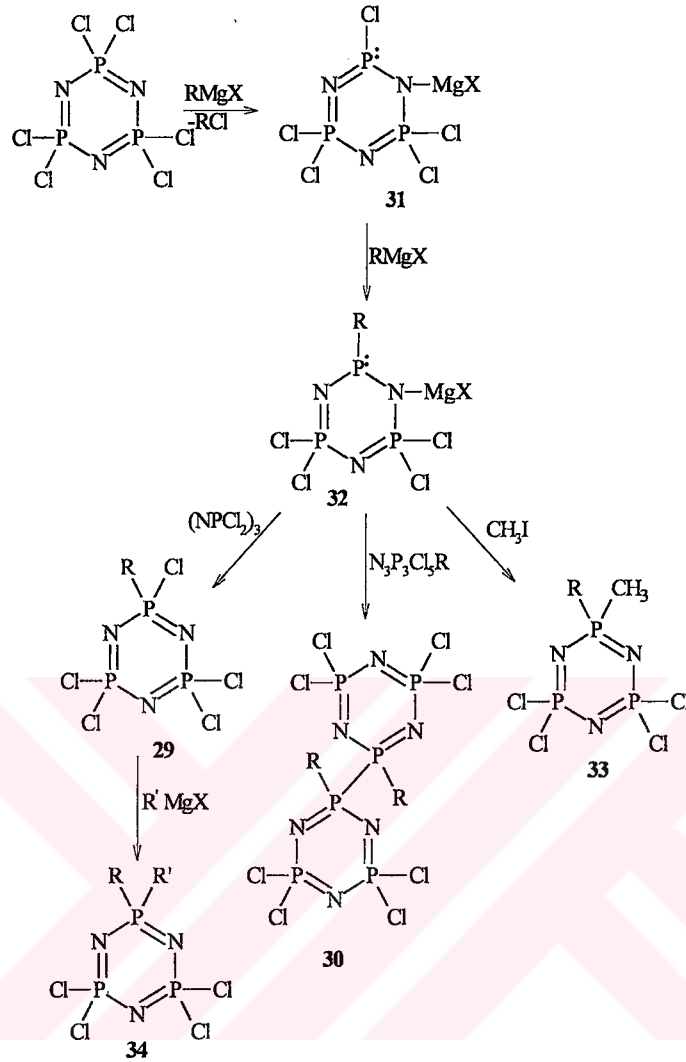
29 ve **30** bileşiklerinin oranları RMgX deki organik grubunun sterik büyüklüğüne bağlıdır. Tablo 1'de gösterildiği gibi alkil gruplarının büyüklüğü arttıkça karışımdaki mono alkil ürünün kısmi yüzdesi artmıştır. Fenilmagnezyumklorür sadece **30** bileşiğini vermektedir.

Tablo 2.1. Alkil ve Aril-MgX ile (NPCl₂)₃'ün reaksiyonları (THF ve 66°C'de)

Grignard Bileşiği	29 nin % si	30 nin % si
CH ₃ MgCl	15	85
C ₂ H ₅ MgCl	62	38
n-C ₃ H ₇ MgCl	64	36
n-C ₄ H ₉ MgCl	69	31
i-C ₃ H ₇ MgCl	100	0
t-C ₄ H ₉ MgCl	50	0
(CH ₃) ₃ SiCH ₂ MgCl	100	0
C ₆ H ₅ MgCl	0	100

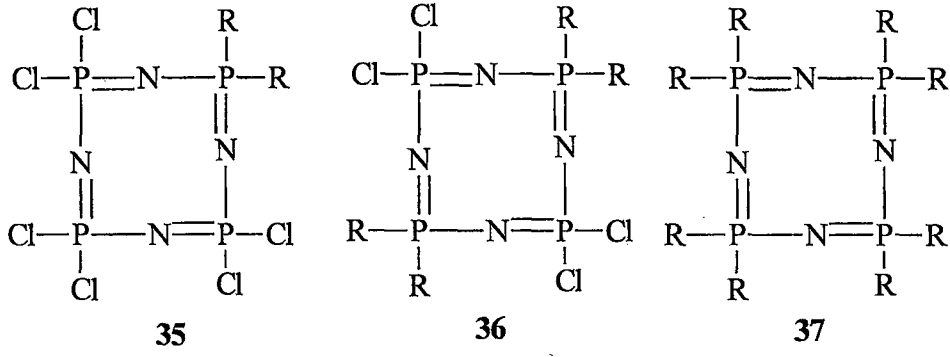
29 bileşiği R grubunun doğrudan nükleofilik yer değiştirmesi ile oluşabilir. Bununla beraber deneysel veriler daha çok tercih edilen mekanizmanın bir metal-halojen yer değişimi ile hem 29 hem de 30 nin oluştuğunu göstermektedir.

Grignard bileşiği ile (NPCl₂)₃ arasındaki ilk metal halojen etkileşimi sonucu bir metallofosfazen bileşiği 31 oluşmaktadır (Şema 5). 31 bileşiği Grignard bileşiği ile kolaylıkla klorun yer değiştirebileceği üç koordineli P atomu bulundurmaktadır. Bunun sonucu 32 bileşiği oluşur. Bu basamakta iki ihtimal mevcuttur. 32 ve (NPCl₂)₃ arasındaki metal-halojen değişimi ile 29 bileşiği oluşur. 29 ve 32 arasındaki reaksiyon sonucu bi(siklo)ürün 30 meydana gelmektedir. Hacimli alkil grupları sterik engelleme dolayısı ile halka birleşmesini zorlaştırmaktadır. İyodometan (CH₃I) beraberliğinde (NPCl₂)₃ ile CH₃MgX veya C₆H₅MgX in reaksiyonundan 33 bileşiği elde edilmektedir.

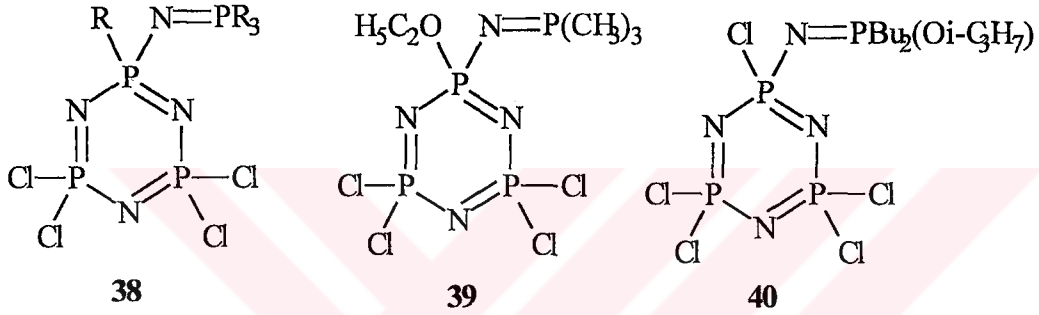


Şema 2.

Grignard bileşikleri ile siklik tetramerlerin reaksiyonlarından hem süstitüsyon hem de halka açılması gözlenir. Bileşik 35-37 yer değiştirme reaksiyonuna örnektir. 38-40 bileşikleri ise önce halka açılması, sonra tekrar halkalaşma ile siklik trimer oluşumuna örnektir.



35 için $R = CH_3$, **36** ve **37** için $R = C_6H_5$ dir.



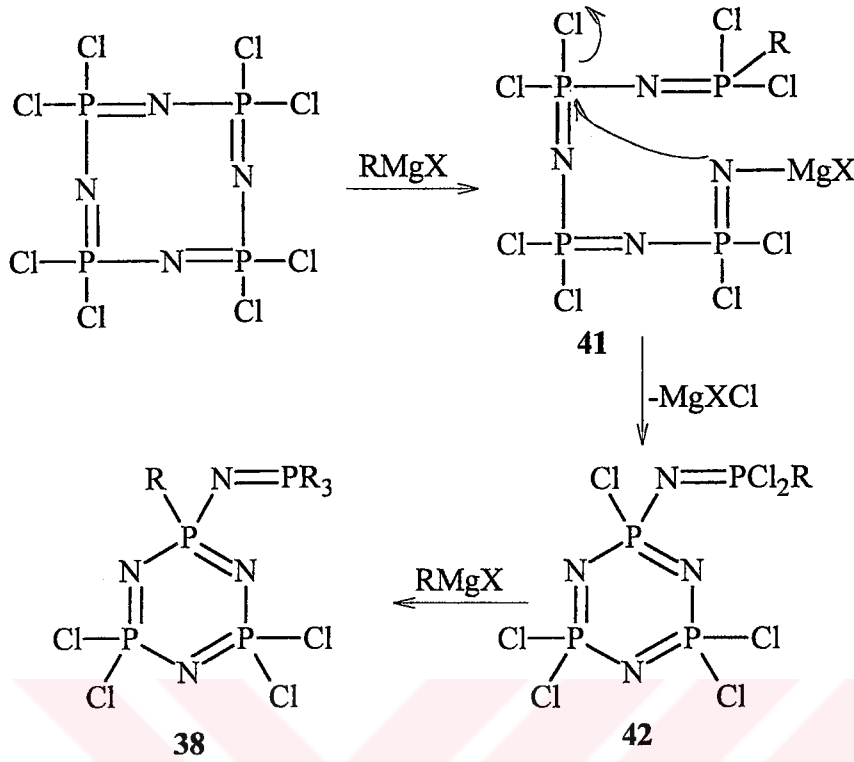
Tablo 2.2'deki değerler ürünlerin $RMgX$ 'deki R grubu ile nasıl değiştiğini göstermektedir.

Tablo 2.2: $(NPCl_2)_4$ ile alkil ve aril Grignard reaktiflerinin reaksiyonundan oluşan siklik fosfazenin verimi

Grignard Reaktifi	% $(NPCl_2)_4$ ^a	35	36	37	38	39	40
CH_3MgBr	40	2	0	0	19	12	0
$n-C_4H_9MgCl$	35	0	0	0	15	0	7
C_6H_5MgBr	0	0	10	2	70	0	0

^a : Reaksiyona girmeyen $(NPCl_2)_4$

Siklik tetramerin önce halka açılıp sonra yeniden siklik trimer halkasının oluşumu ilk olarak Shaw tarafından ortaya atılmıştır. Bu mekanizma Şema 3'de gösterilmiştir (Allcock, 1987).

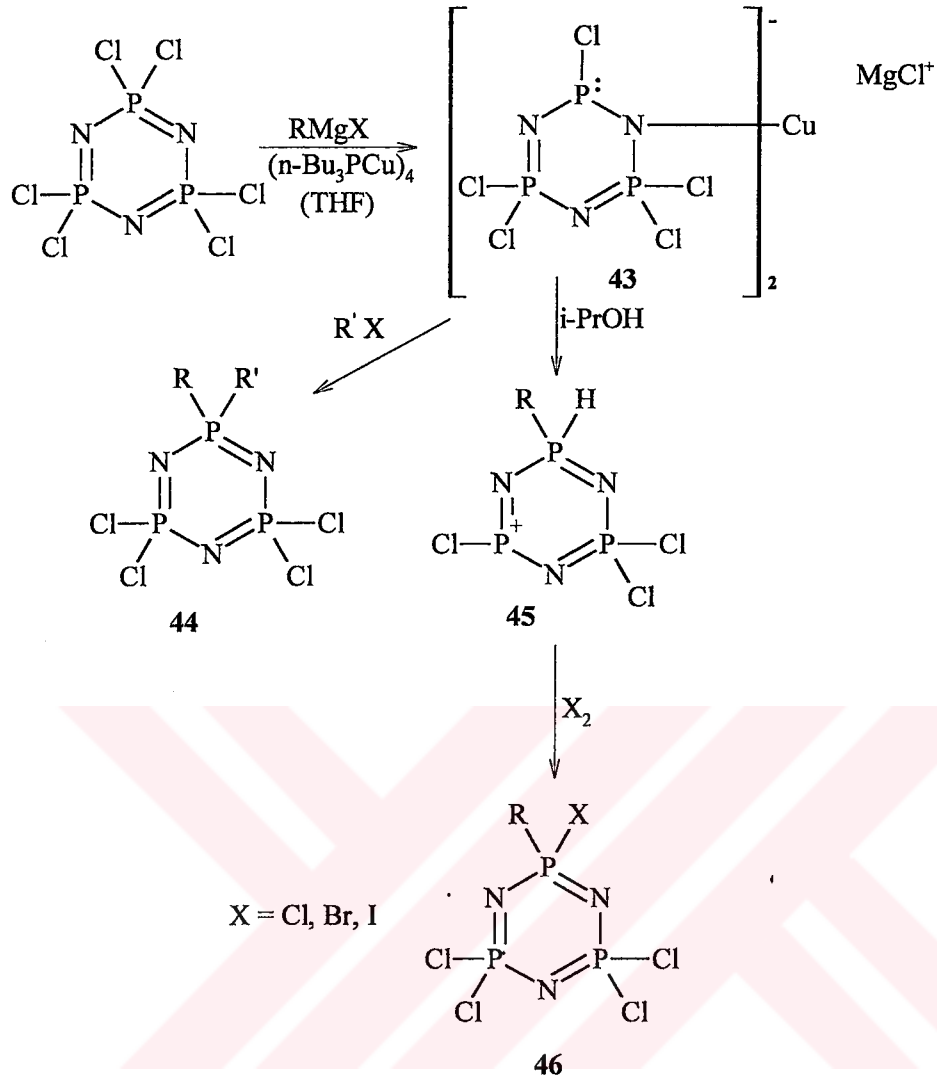


Şema 3

2.3.4.2.2. Organobakır Bileşikleri

Grignard bileşikleri ile klorofosfazenlerin reaksiyonun tabiatında olan karışıklığın çoğu organobakır bileşiklerin kullanılmasıyla giderilebilir. Böylece [*n*-Bu₃PCuI]₄ ilave edildiğinde (NPCl₂)₃ ve Grignard bileşikleri arasındaki reaksiyonlar ilk olarak bakır-fosfazen komplekslerinin oluşumuna yol açar(Allcock, 1981)(Şema 4). Alkil halojenürlerle 46'nın reaksiyonundan geminal-dialkil türevleri oluşur.

Organobakır bileşiklerinin neden olduğu bu dönüşümlerin hepsinde önemli ara ürün bakır-fosfazen bileşiği (43) dir. İzole edilememiştir. Fakat reaksiyon stokiyometresi ve ³¹P NMR spektroskopisi ile çalışılmıştır.



Şema 4.

2.3.4.2.3. Organolityum Bileşikleri

Organik grupların $(\text{NPCl}_2)_3$ deki klor atomlarıyla yer değiştirmesinden basit organolityum bileşikleri uygun görünmektedir. $(\text{NPCl}_2)_3$, metil- veya fenillityumla reaksiyona sokulduğunda az miktarda metilsiklofosfazen ürünleri izole edilmesine rağmen halka kırılma reaksiyonları üstündür (Harris, 1983). Bunla beraber van de Grampel ve Winter -20°C de tetrahidrofuranda metillityumla $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyonundan ana ürün olarak hidridofosfazen olduğunu belirlemişlerdir (Allcock, 1979). Bu bileşiğin oluşumu bir metal-halojen değişimi yöntemiyle olduğu ileri

sürülmüştür. Aynı kişiler $(\text{NPCl}_2)_4$ ile metillityumun reaksiyonunda hidridofosfazenler yanında bisiklo tetramerleri de elde etmişlerdir.

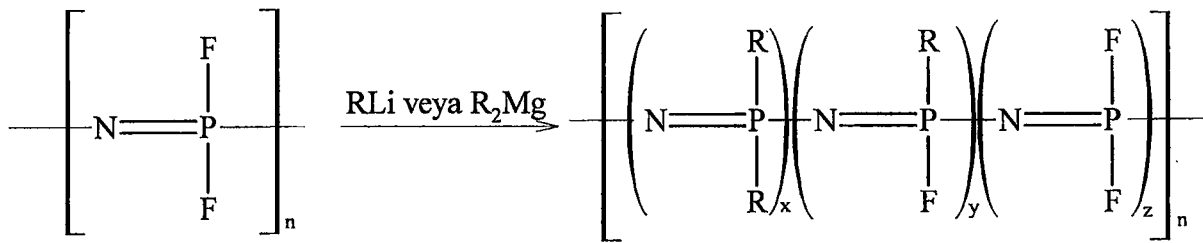
2.3.4.2.4. Organoalüminyum ve Organosodyum Bileşikleri

Harris ve Jackson trimetilalüminyum ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyondan $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{CH}_3)_4$ bileşiğini izole etmişlerdir. Yer değiştirme mekanizması, geminal yer değiştirmeyi izler. Burg ve Caron yıllar önce sodyumasetilat ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün reaksiyonunu incelemişler, fakat detaylı olarak incelenmemiştir.

2.3.4.3. Polimerik Halofosfazenlerin Reaksiyonları

Alkil veya aril grupları bulunduran polifosfazen bileşikleri iki şekilde sentezlenebilir. Birincisi, organik gruplar siklik trimer fosfazene bağlandıktan sonra polimerleştirme gerçekleştirilir. İkincisi, organometalik süstitüsyon işlemi polifosfazenlere uygulanarak sentezlenir. Burada ikinci metot üzerinde durulacaktır.

Evans ve Patterson kısmen süstitüe olmuş makromoleküler ürünleri elde etmek için poli(diflorofosfazen) ile fenillityum veya dietilmagnezyumla reaksiyonunu incelemişlerdir(Şema 5). Fenillityumla süstitüsyon reaksiyonu esas olarak geminal



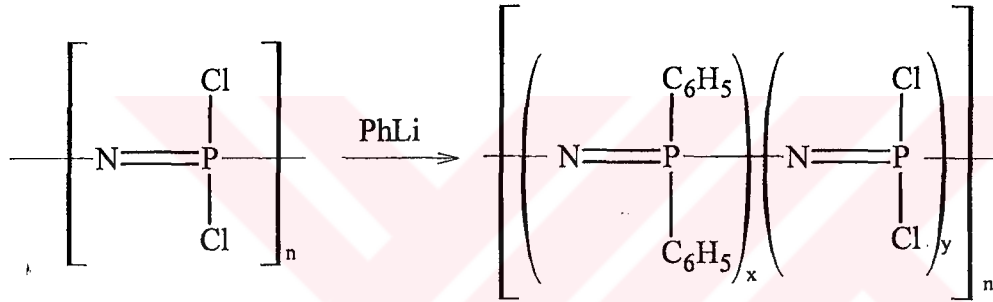
Şema 5.

ürünü verir. Flor atomunun yaklaşık %70'nin yer değiştirmesine kadar zincir kırılmasını gösteren bir değişiklik olmamıştır. Bu noktadan sonra zincir uzunluğu hızlı bir biçimde azalır. Halkadaki azot atomlarının bazikliğinin azalması ile halka kırılmasına karşı flor

atomlarının güçlü elektron çekmesi ile sistemi koruması düşünülür. Flor atomlarının %70'nin fenille yer değiştirmesi bu korumayı azaltır ve reaksiyon zincir kırılmasına büyük katkı yapar.

$(NPF_2)_n$ ile metillityumun reaksiyonundan metil grupları ile yer değiştirmiş çapraz zincirler oluşmuştur (Evans, 1981). Bu çapraz bağlanmalar metillityumun proton koparmasından dolayıdır.

Poli(klorofosfazen) ile fenillityumun reaksiyonundan geminal sübstitüsyon ürün elde edilmiştir (Şema 6). Zincir kısalması organometalik reaksiyonun daha başında oluşmuştur. Poli(diflorofosfazen) ile poli(diklorofosfazen)'nin organometalik bileşiklerle reaksiyonlarındaki farklılık halojenlerden kaynaklanmaktadır.

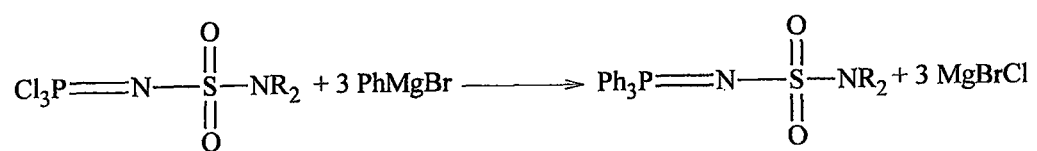
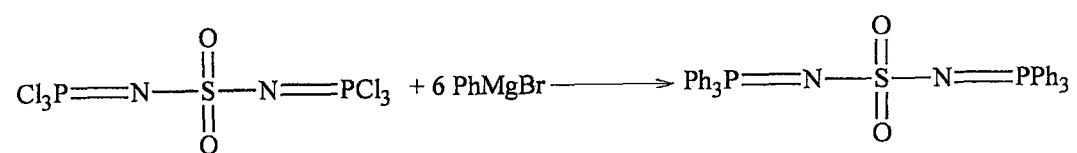
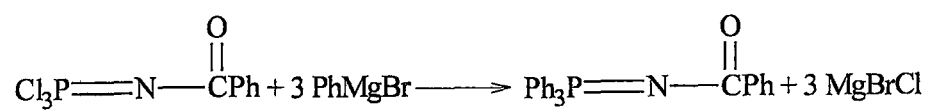


Şema 6.

2.3.4.4. Lineer Fosfazenlerin Grignard Bileşikleri ile Reaksiyonu

Literatürde lineer veya monofosfazen bileşiklerinin reaksiyonları ile ilgili üç çalışma bulunmaktadır (Allcock, 1972). Allcock tarafından yapılan 1987 yılında yayınlanan revivde ise hiçbir bilgiye rastlanmamıştır.

Kloromonofosfazen bileşikleri olan bistriklorofosfazosülfon ve N-benzolil-P-trikloromonofosfazen bileşiklerinin bazı Grignard bileşikleri ile reaksiyonları araştırılmış ve reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Allcock, 1972; Moller ve Vandi, 1962; Vandi, Moeller, 1962).



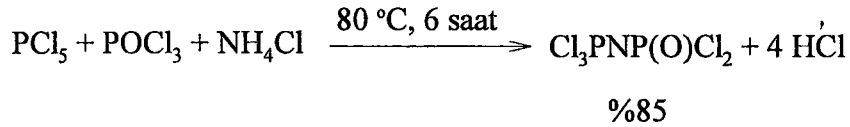
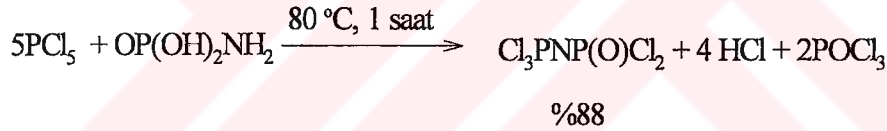
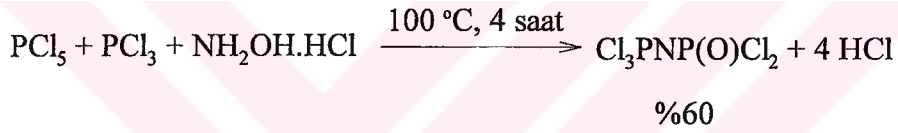
3. N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZEN'İN SENTEZİ, SÜBSTİTÜSYON REAKSİYONLARI ve KARAKTERİZASYONU

3.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin Sentezi

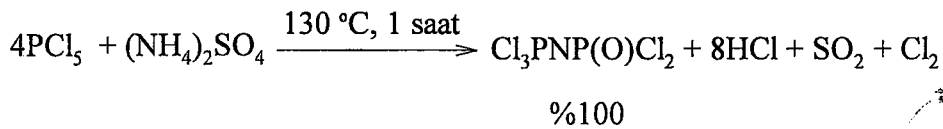
N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen ($\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$)(I) bileşiği ilk olarak 1952'de aşağıdaki reaksiyona göre sentezlenmiştir(Emsley, 1971).



I bileşiği diğer birkaç yoldan da elde edilmektedir ve reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



Emsley ve arkadaşları tarafından 1971'de yayınlan çalışmalarında I bileşiği PCl_5 ile bir oksi anyon olan amonyumsülfatın reaksiyonundan yüksek verimle elde etmişlerdir.



32 °C' de eriyen beyaz bir katıdır. Nemle ve açık havada çok hızlı şekilde bozulur.

3.2. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin Reaksiyonları

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

I bileşiğinin 4-fenilfenol (Allcock, 1991), o-diklorfenol, o-dimetilfenol (Allcock, 1992), allil alkol, benzil alkol, furfuril alkol (Öztürk, 1995), o-metil-fenol, p-metil-fenol (Çil, 2001), 1-naftol(Çil, 2001), metilamin, t-bütilamin (Bullock, 1979), etilamin, n-propilamin, n-bütilamin, anilin, pirolidin, piperidin, morfolin (Kılıç, 1991) gibi alkol ve aminli bileşiklerle reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

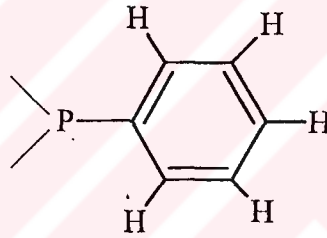
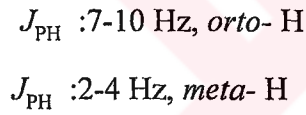
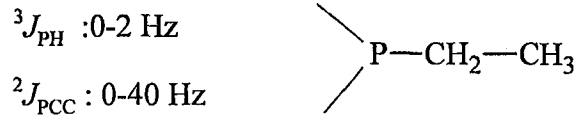
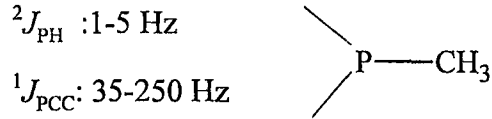
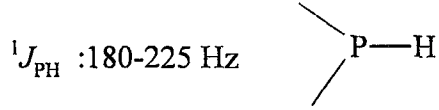
Ayrıca fenil-, o-tolil-, p-tolil-, 2-mesitil-, p-klorfenil- ve 2-tiyenil- süstitüe bileşikleri, Grignard ve organolityum reaktifleriyle reaksiyonları neticesinde sentezlenmiştir (Arslan, 2001).

3.3. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin ve Süstitüe N-fosforil-P-trikloromonofosfazenin Bileşiklerinin Yapılarının Karakterizasyonu

N-fosforil-P-trikloromonofosfazenin(I) ve süstitüe bileşiklerinin yapıları IR, NMR(¹H, ¹³C, ³¹P), elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilir.

N-fosforil-P-trikloromonofosfazen bileşiğinin IR spektrumunda P=N 1330 cm⁻¹ P=O 1260 cm⁻¹, P-N 770 cm⁻¹ ve P-Cl 650 cm⁻¹de pikler görünür(Emsley, 1976). ³¹P NMR spektrumunda -2.6 ppm piki P=N deki fosfora ve -10.6 ppm piki P=O daki fosfora aittir. I bileşiğindeki fosforların çevreleri eşit olmadığından AB türünde spektrum verir ve ³¹P-NMR spektrumunda da iki dublet pik görülmektedir. Süstitüe bileşiklerin yapılarına göre farklı kimyasal kayma değerlerinde iki pik görülmektedir. Fosforla karbon ve hidrojen etkileşimleri vardır. Bu eşleşme sabitleri karbon ve

hidrojenin yerlerini belirlemede yardımcı olmaktadır. Alkil veya aril süstitüe bileşiklerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumunda fosfor-karbon(J_{PC}) ve fosfor-hidrojen(J_{PH}) eşleşme sabitlerinin değerleri genel olarak aşağıda verilmiştir(Emsley, 1976).

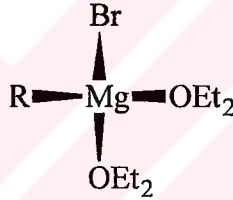


4. GRİGNARD BİLEŞİKLERİ

En iyi bilinen magnezyum bileşikleri olan Grignard bileşikleri bütün organometalik bileşiklerin en yaygın kullanılanıdır. Bu bileşikler çoğu organik bileşiklerin sentezinde kullanılmasının yanında diğer elementlerin alkil ve aril bileşiklerin sentezinde de kullanılmaktadır.

Magnezyum bileşikleri RMgX (Grignard) veya MgR_2 yapılarındadır. Önceleri dietil eter veya THF gibi uygun bir çözücünde organik halojenürle(RX) metalin direkt reaksiyonu ile elde edilir. Reaksiyon iyodürle(RI) çok hızlıdır ve başlatıcı olarak iyot kullanılabilir.

Kristal Grignard bileşikleri üzerine X-ışınları difraksiyonu çalışmaları yapılamamıştır. Grignard bileşikleri eter ortamında tetrahedral ve THF ortamında trigonal bipiramid ($\text{RMgX} \cdot 3\text{THF}$) yapısındadır.

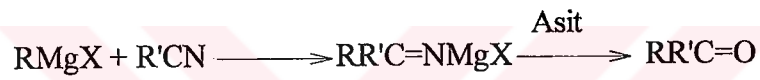
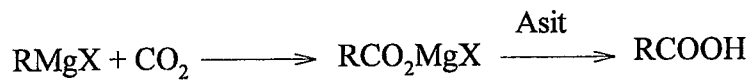
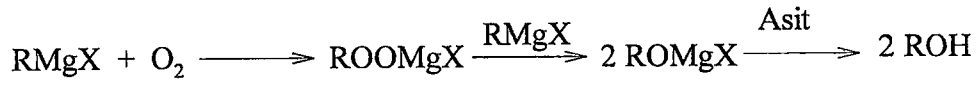


Grignard bileşikleri magnezyumun en önemli bileşiğidir. Grignard bileşiklerinin kolay hazırlanması ve çok çeşitli reaksiyonlarda kullanılmasından dolayı en yaygın kullanılan organometalik bileşiklerdir. Grignard bileşikleri inert bir ortamda ve eter, THF, benzen, v.b. çözücüler ortamında hazırlanır(Cotton, 1980).

Grignard bileşikleri uygun bir çözücünde karışan magnezyum çözeltisi üzerine organik halojenürler yavaş yavaş ilave edilerek hazırlanır. Hava ve nemle şiddetli patlama reaksiyonu verir. RX'in reaktivlik sırası $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ve alkil > aril şeklindedir. Mekanizma çok çalışılmış fakat tam olarak anlaşılmamıştır. Grignard bileşikleri alkollerin, aldehytlerin, ketonların, karboksilik asitlerin, esterlerin ve amitlerin sentezinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır(Greenwood, 1986).

Victor Grignard 1890 yılında eterde çözünen organomagnezyum bileşikleri oluşturmak için oda sıcaklığında kuru eterde alkil halojenürlerle magnezyumun reaksiyonu neticesinde bulmuştur. Aynı zamanda kendi doktora tez konusudur. Yaptığı daha detaylı çalışmalar neticesinde 1912 yılında kimya dalında Nobel ödülü ile

ödüllendirilmiştir. Aşağıda Grignard bileşiklerine ait bazı reaksiyonlar gösterilmiştir (Greenwood, 1986).



5. MATERYAL ve METOT

5.1. Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Sentezlenen bileşiklerin saflaştırılmasında kullanılan çözücüler, aseton(yerli) ve diklormetan(yerli) adi destilasyon işlemi ile susuz hale dönüştürülmüştür. Reaksiyon ortamı olarak kullanılan çözücülerden klorbenzen P_2O_5 'de, dietileter (Merck) ve toluen (Merck) sodyum-benzofenon karışımında argon ortamında destillendikten sonra hemen kullanılmıştır.

Çıkış maddesi olarak kullanılan N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin sentezinde PCl_5 (Merck) ve $(NH_4)_2SO_4$ (Merck) bileşikleri kullanılmıştır. Grignard bileşiklerin sentezinde kullanılan benzilbromür (Merck), 2-fenil-etilbromür (Merck), sikloheksilbromür (Merck) ve n-bütilbromür (Merck) destillendikten sonra kullanılmıştır. Trimetilsililmethylmagnezyum klorür (1 M, THF) (Aldrich), t-butilmagnezyum bromür (Aldrich), i-propilmagnezyum bromür (Aldrich) ve etilmagnezyum bromür (Aldrich) bileşikleri hazır alınmıştır. Bileşiklerin saflaştırılma şartlarının belirlenmesinde ince tabaka olarak Silica gel F₂₅₄ (Merck) kullanılırken ve kolon kromatografisi dolgu maddesi olarak Silica gel 60 (0.063-0.200 mm) kullanılmıştır.

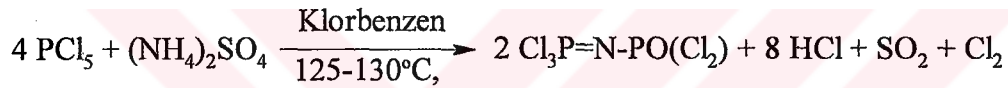
5.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılabilmesi için IR, NMR, kütle spektrometreleri ile elementel analiz tekniğinden yararlanılmıştır. Bileşiklerin 1H , ^{13}C ve ^{31}P spektrumları BRUKER DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR cihazıyla (TÜBİTAK Ankara EAL da), IR spektrumları MATTSON 1000 FT-IR spektrometresiyle (Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde), elementel analizleri LECO-932 Microelementel analiz cihazıyla(Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde) ve termal özelliği SHIMADZU TGA 50 cihazıyla (Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde) yapılmıştır. Maddelerin erime noktalarına Gallenkamp erime noktası tayin cihazı ile bakılmıştır.

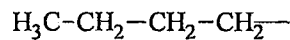
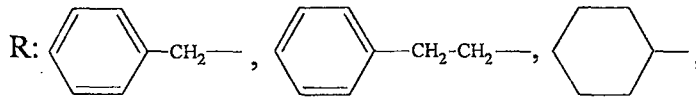
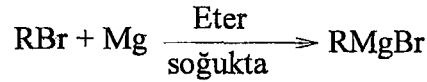
Bileşiklerin IR spektrumları katı olanlar KBr ile disk yapılarak, yağimsı olanlar NaCl penceresi üzerine film yapılarak alınmıştır. ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları CDCl_3 çözücüsünde ve tetrametilsilan iç standart maddesi kullanılarak alınmıştır. ^{31}P -NMR spektrumlarının alınmasında % 85'lik H_3PO_4 dış standart maddesi kullanılmıştır. Maddelerin TGA eğrileri oda sıcaklığı ile 500°C aralığında $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla alınmıştır.

5.3. Reaksiyonların Gerçekleştirilmesi ve Sentezlenen Bileşikler

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

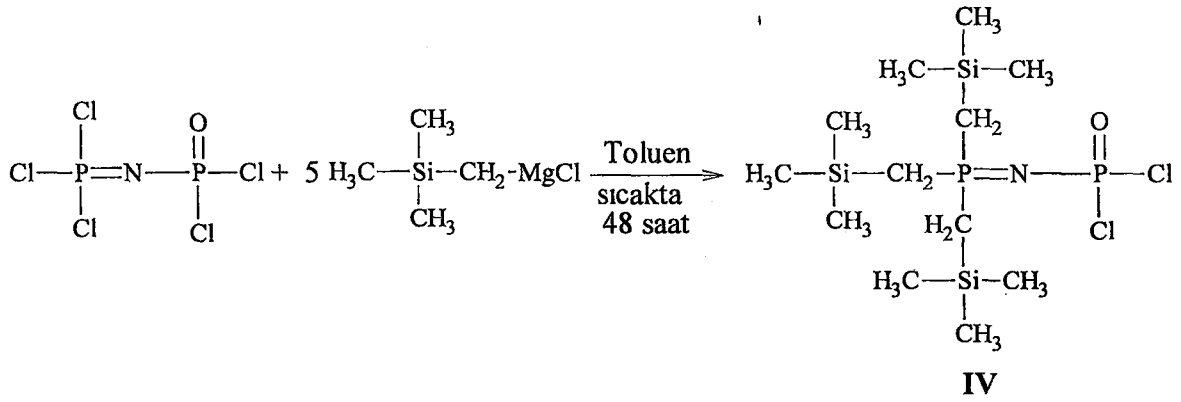
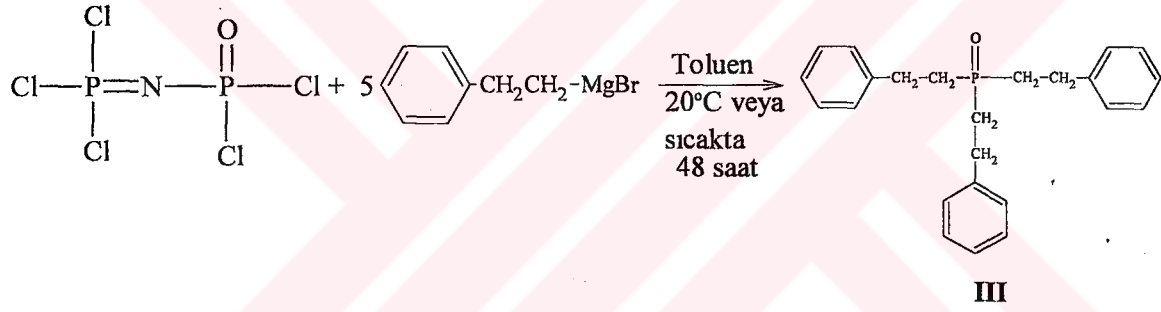
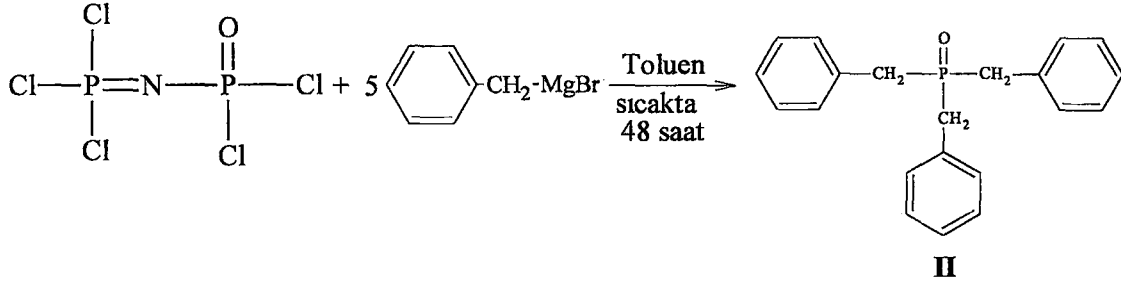


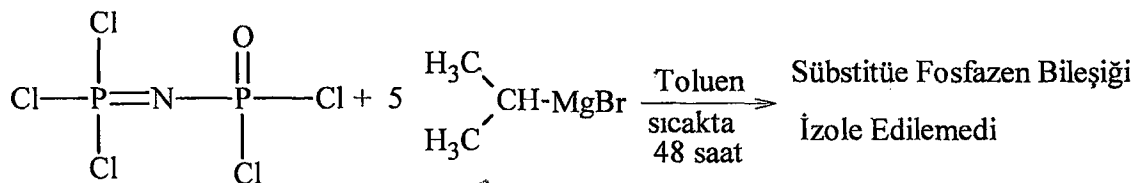
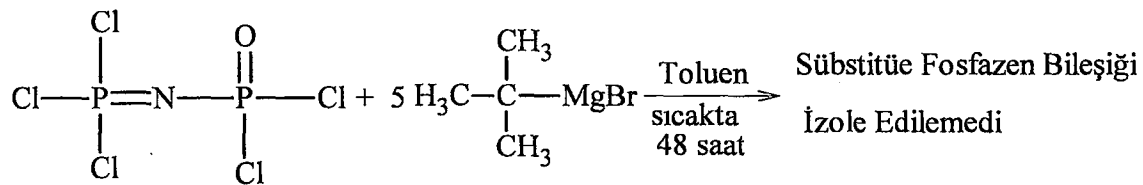
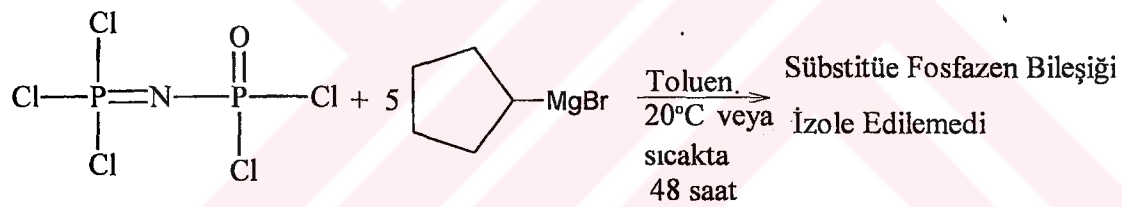
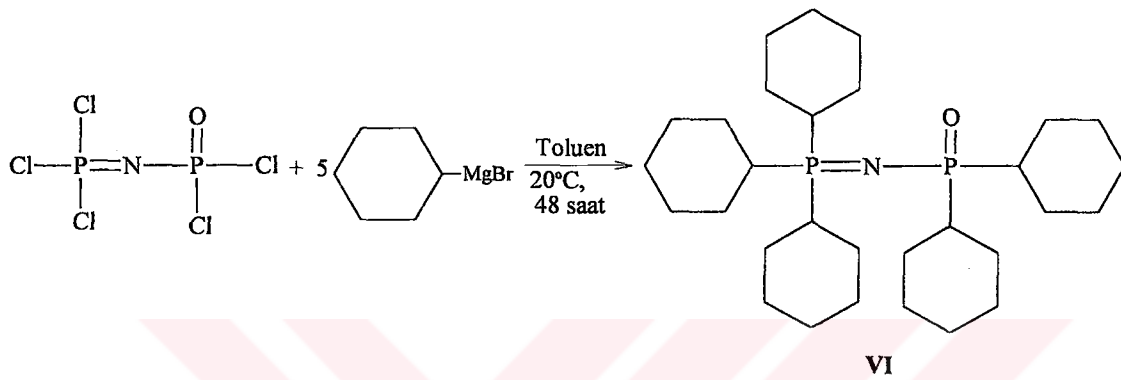
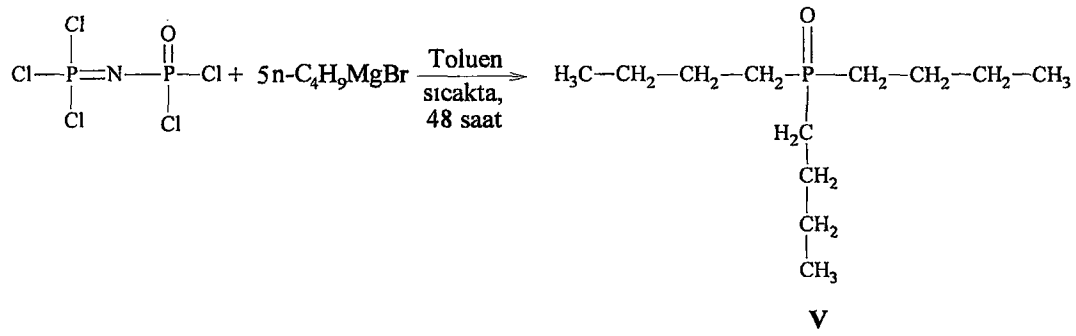
Grignard bileşikleri aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi laboratuvarında sentezlenmiştir (Uyar, 1978).

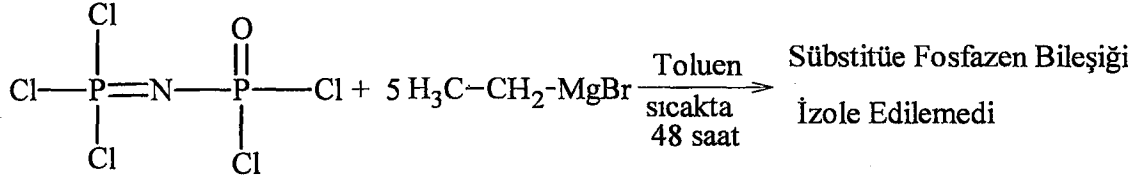


Grignard bileşiklerinin hazırlanması ve N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenle reaksiyonları argon ortamında gerçekleştirilmiştir. Alkilleme reaksiyonu toluen çözücü ortamında, oda sıcaklığında ve çözücünün kaynama sıcaklığında 48 saat (2 gün) devam ettirilmiştir. Bütün reaksiyonlarda karışık ürünler

oluştduğundan ince tabaka ve kolon kromatografisi yöntemleriyle ürünler saflaştırılmıştır. Reaksiyonlar ve elde edilen temel ürünler aşağıda gösterilmiştir. Sentezlenen bileşikler tri(benzil)fosforil(II), tri(2-fenil-etil)fosforil(III), N-diklorofosforil-P-tris(trimetilsililmetil)monofosfazen(IV), tri(n-bütil)fosforil(V) ve N-di(sikloheksil)fosforil-P-tri(sikloheksil)monofosfazen(VI) dir. Diğer reaksiyonlardan sübstitüe fosfazen bileşiği sentezlenememiştir.







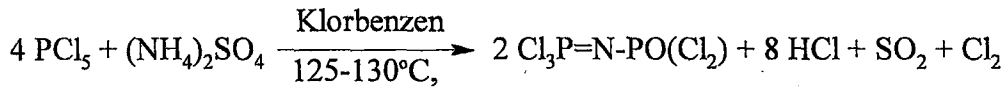
5.4. Deneysel Bölüm

5.4.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen(I) Bileşiğinin Sentezi:

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

Üç ağızlı bir balona PCl_5 (0.40 mol, 83.20 g.) ile $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0.10 mol, 13.20 g.) konulmuş ve 200 mL klorbenzende 2 saat geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Reaksiyon ortamından çıkan gazlar bazik çözeltide tutulmuştur. Soğutulduktan sonra süzölmüş ve klorbenzen dönerli buharlaştırıcı ile alınmıştır. Yağımsı madde vakumda destillenmiştir (0.1 mmHg de 110-115°C). Erime noktası 32°C, verim % 45 dir.

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



5.4.2. Tri(benzil)fosforil(II) Bileşiğinin Sentezi:

$\text{NP}_2\text{O}(\text{Cl}_5)$ 'in (0.0067mol, 1.80 gr.) 150 mL. toluendeki çözeltisine 17 mL

$C_6H_5CH_2MgBr$ (2 M'lık THF'deki çözeltisinden) oda sıcaklığında yavaş yavaş damlatılmış ve reaksiyon 48 saat geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Oluşan tuz süzülerek ayrıldıktan sonra toluen dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirlendikten sonra kolon kromatografisi ile $CHCl_3$ /aseton (3:1) çözücü karışımında ayrılmıştır (Rf:0.66). Çözücüler uzaklaştırıldıktan sonra beyaz katı elde edilmiştir (verim:%7, e.n.:208°C).

5.4.3. Tri(2-fenil-etil)fosforil(III) Bileşiğinin Sentezi:

$NP_2O(Cl_5)$ 'in (0.0080mol, 2.15 gr.) 150 mL. toluendeki çözeltisine 40 mL $C_6H_5CH_2CH_2MgCl$ (1 M'lık THF'deki çözeltisinden) oda sıcaklığında yavaş yavaş damlatılmıştır. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 48 saat süreyle geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında muamele edilmiş ve aynı reaksiyon aynı sürede oda sıcaklığında devam etmiştir. Oluşan tuz süzülerek ayrıldıktan sonra toluen dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile $CHCl_3$ /aseton (1:1) çözücü karışımında ayrılmıştır(Rf: 0.52). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra beyaz bir katı elde edilmiştir (verim:%7, e.n.:154 °C).

5.4.4. N-diklorofosforil-P-tris(trimetilsililmetil)monofosfazen(IV) Bileşiğinin

Sentezi:

$NP_2O(Cl_5)$ 'in (0.0067mol, 1.80 gr.) 150 mL. toluendeki çözeltisine 34 mL trimetilsililmetilmagnezyum klorür (1 M'lık Eter'deki çözeltisinden) oda sıcaklığında yavaş yavaş damlatılmıştır. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 24 saat süreyle geri soğutucu altında çözücünün kaynama noktasında muamele edilmiştir. Oluşan tuz süzülerek ayrıldıktan sonra toluen dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile $CHCl_3$ çözücüsünde ayrılmıştır (Rf: 0.39). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra beyaz bir katı elde edilmiştir (verim:%4, e.n.:109 °C).

5.4.5. Tri(n-bütil)fosforil(V) Bileşiğinin Sentezi:

$\text{NP}_2\text{O}(\text{Cl}_5)$ 'in (0.0093mol, 2.50 gr.) 150 mL. toluendeki çözeltisine 24 mL n-bütilmağnezyum bromür (2 M'lık Eter'deki çözeltisinden) oda sıcaklığında yavaş yavaş damlatıldı ve reaksiyon 48 saat süreyle geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Oluşan tuz süzülerek ayrıldıktan sonra toluen dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile CHCl_3 çözücüsünde ayrılmıştır (Rf: 0.55). Çözücü uzaklaştırıldıktan yağimsı bir madde elde edilmiştir (verim:%1).

5.4.6. N-di(sikloheksil)fosforil-P-tri(sikloheksil)monofosfazen(VI) Bileşiğinin Sentezi:

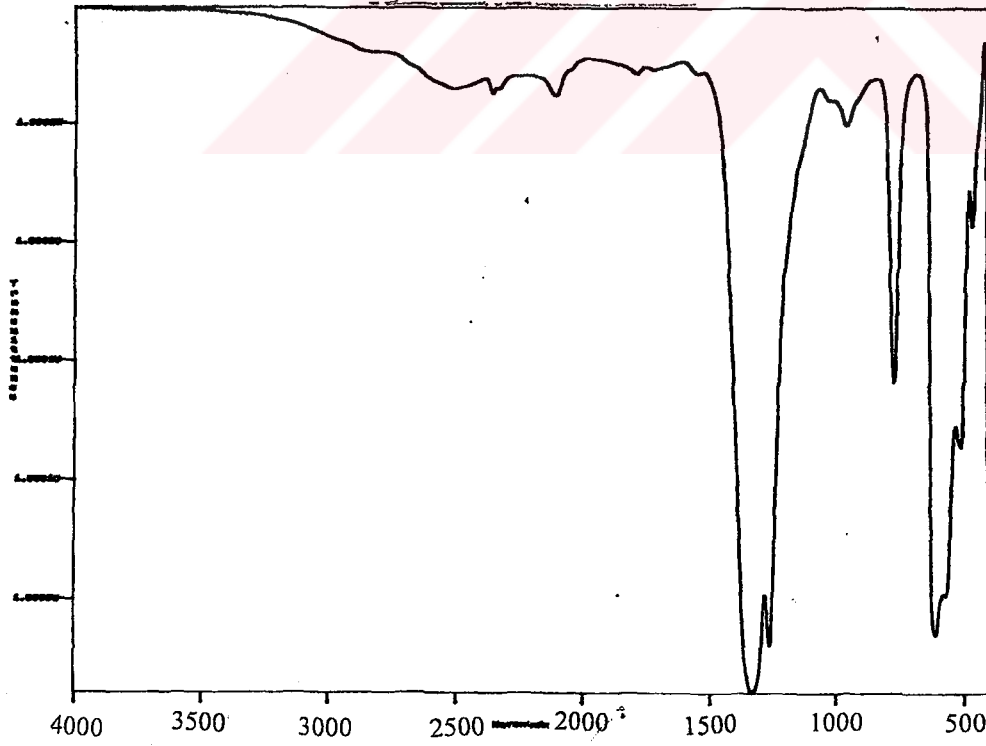
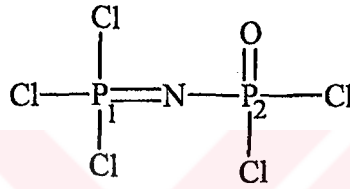
$\text{NP}_2\text{O}(\text{Cl}_5)$ 'in (0.0093mol, 2.50 gr.) 150 mL. toluendeki çözeltisine 48 mL sikloheksilmağnezyum bromür (1 M'lık Eter'deki çözeltisinden) oda sıcaklığında yavaş yavaş damlatıldı ve reaksiyon 48 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan tuz süzülerek ayrıldıktan sonra toluen dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Ürün karışımının ayrılabilmesi için ince tabaka kromatografisinde ayırma çözücüsü belirtildikten sonra kolon kromatografisi ile CHCl_3 /aseton (1:1) çözücü karışımında ayrılmıştır (Rf: 0.53). Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra yağimsı bir madde elde edilmiştir (verim:%1).

6. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

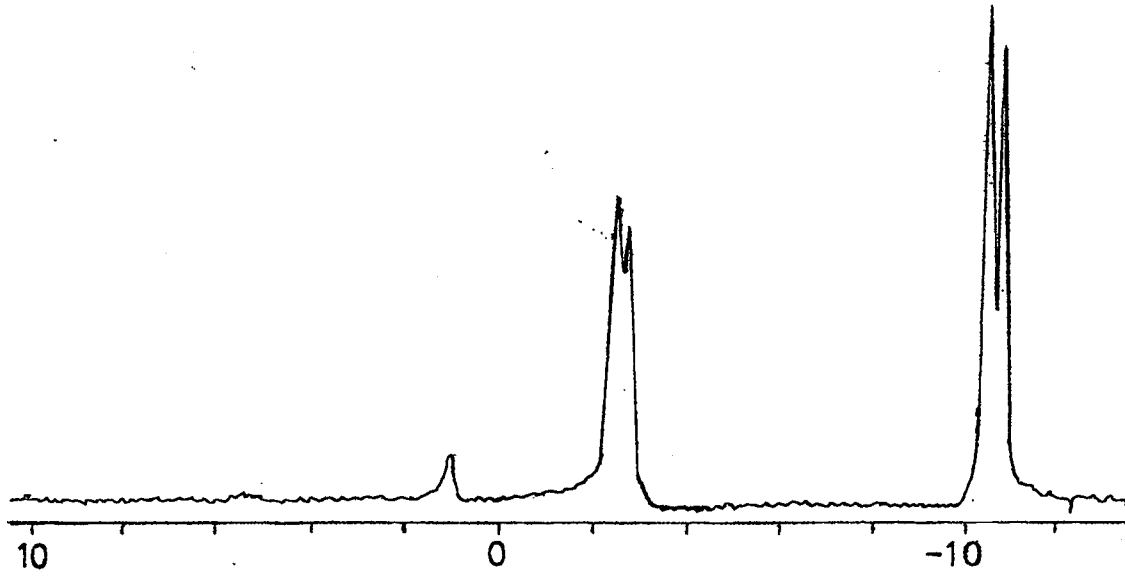
Sentezlenen bileşiklerin yapı analiz sonuçları IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve TGA sırasına göre verilerek elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

6.1. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen(I)

I bileşiğinin IR ve ^{31}P -NMR spektrumları Şekil 6.1 ve 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.1. I bileşiğinin IR spektrumu



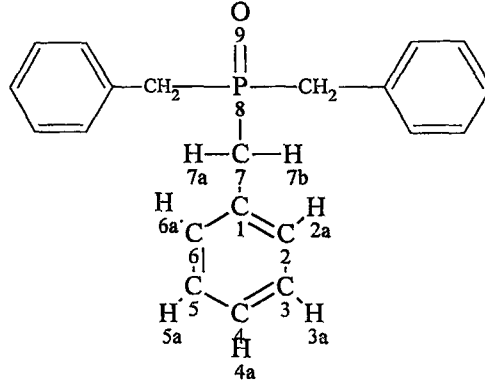
Şekil 6.2. I bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu (Yıldız, 1991)

N-diklorofosforil-P-trikloromonofsfazen bileşiğinin IR spektrumunda, 1338 cm^{-1} de P=N titreşim bandı, 1236 cm^{-1} de P=O titreşim bandı , 780 cm^{-1} de P-N titreşim bandı ve $611\text{-}567\text{ cm}^{-1}$ de P-Cl titreşim bandı görünmektedir.

N-diklorofosforil-P-trikloromonofsfazen bileşiğinin yapısındaki fosforlar AB türünde olduğu için ^{31}P NMR spektrumunda AB türünde iki tane dublete yarılmış pik bulunmaktadır. -2.6 ppm 'de P=N fosforu piki ($J_{\text{PNP}}:21.3\text{ Hz.}$) ve -10.6 ppm 'de P=O fosforu piki görünmektedir ($J_{\text{PNP}}:21.3\text{ Hz.}$).

6.2. Tri(benzil)fosforil(II)

Bileşiğin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle spektrumları ve TGA grafiği Şekil 6.3-6.8'de ve Tablo 6.1'de verilmiştir.



Tablo 6.1. II'nin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle, TGA ve elementel analiz sonuçları

IR Sonuçları	NMR Sonuçları		
	^1H	^{13}C	^{31}P
P=O: 1187 cm^{-1}	3.05 ppm: 7a, 7b ($^2J_{\text{PCH}}$: 13.8 Hz.) 7.26-7.36 ppm 2a, 3a, 4a, 5a 6a H	35.9 ppm: 7 ($^1J_{\text{PC}}$: 61.4 Hz.) 127.4 ppm: 4 ($^5J_{\text{PCCCCC}}$: 2.5 Hz) 129.2 ppm: 3, 5 ($^4J_{\text{PCCCC}}$: 1.9 Hz) 130.3 ppm: 2, 6 ($^3J_{\text{PCCC}}$: 5 Hz) 132.2 ppm: 1 ($^2J_{\text{PCC}}$: 6.7 Hz)	41.8 ppm
Elementel Analiz Sonuçları (Bulunan/ Hesaplanan)	Kütle Spektrumu Sonuçları		TGA Sonuçları Bozulmanın Olduğu Sıcaklık Aralığı (% Ağırlık Kaybı)
%C: 76.00/76.76 %H: 6.08/6.44 %N: -	M^+ : 320 $M+2$: 322 $M-1$: 319		221.3-341.6°C: (%91.34)

II bileşiğinin IR spektrumunda bileşiğe ait karakteristik pikler; 3050 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2900 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimi ve 1187 cm^{-1} de P=O gerilme titreşimi pikleri görülmektedir. Fosfazene ait P=N piki yoktur.

II bileşiğinde kimyasal çevre bakımından 4 farklı proton vardır. ^1H -NMR spektrumunda bileşiğe ait 3.05 ppm'de $-\text{CH}_2-$ (7a ve 7b H, J_{PCH} : 13.8 Hz.) piki ve 7.26-

7.36 ppm'de aromatik proton (2a, 3a, 4a, 5a, 6a H) pikleri görünmektedir. Aromatik protonlarda yarıma tam olarak görünmemektedir. Spektrumda aynı fosfora bağlı benzil protonları görünmektedir. Eğer farklı fosfora bağlı benzil protonları olmuş olsaydı farklı ppm'de iki farklı benzil proton pik görünmesi gerekirdi. Bu da fosfazen yapısının bozulduğunun bir göstergesidir.

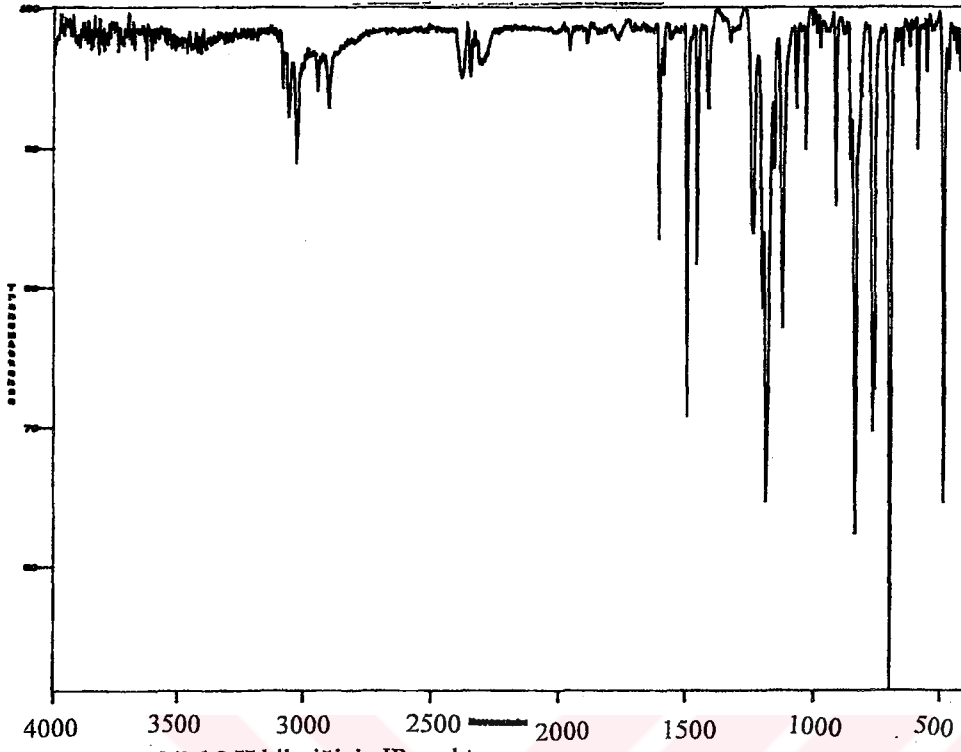
II bileşiğinde kimyasal çevre bakımından 5 farklı C bulunmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda da bu 5 farklı C'na ait pikler görünmektedir. 35.9 ppm'deki pik 7 C'na (J_{PC} : 61.42 Hz.), 127.4 ppm'deki pik 4 C'na (J_{PCCCCC} :2.5 Hz.), 129.2 ppm'deki pik 3 ve 5 C'na (J_{PCCCC} :1.9 Hz.), 130.3 ppm'deki pik 2 ve 6 C'na (J_{PCCC} :5 Hz.), 132.2 ppm'deki pik 1 C'na (J_{PCC} :6.7 Hz.) aittir.

^{31}P -NMR spektrumunda 41.8 ppm'de birtek fosfora ait pik görülmektedir. Bu da yapıda bir fosfor atomunun olduğunu gösterir. Tek fosfor piki yapının simetrik olduğunun bir göstergesidir. Lineer fosfazenin mevcut olabilecek en simetrik yapısı $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{-NH-P}(\text{O})\text{R}_2$ şeklinde olabilmektedir. Bunun olmadığının en büyük göstergesi IR ve ^1H -NMR spektrumlarında N-H pikinin olmamasıdır. Ayrıca elementel analizde azot atomu tespit edilememiştir.

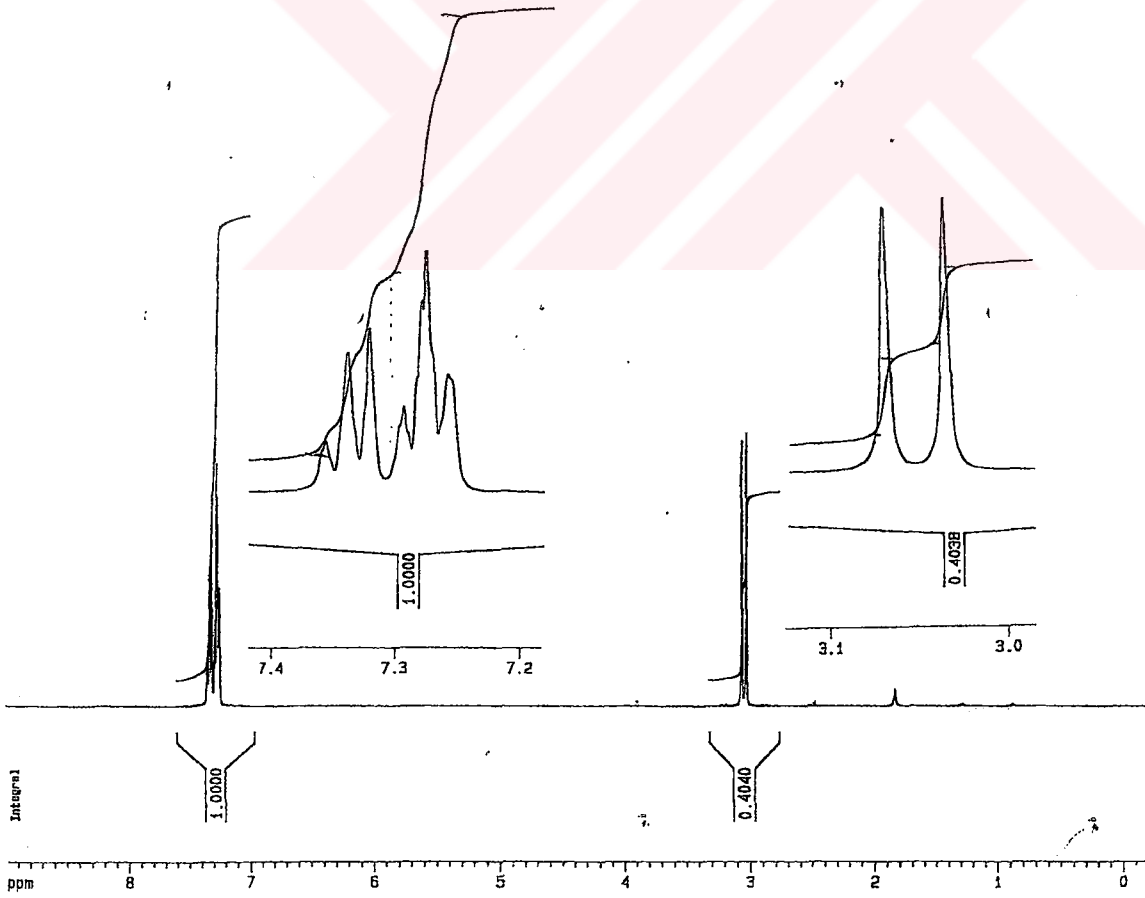
Elementel analiz verilerinden bulunan ve hesaplanan sonuçların birbirine uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Kütle spektrumunda molekülün ağırlığını veren moleküler iyon piki 320 m/e'de gözlenmektedir. Ayrıca M-1 (319) ve M+2 (322) pikleride mevcuttur. Temel iyon piki m/e:91 dir. Bu pik tropilyum iyonuna karşılıktır. M-91 (229) piki de spektrumda görülmektedir.

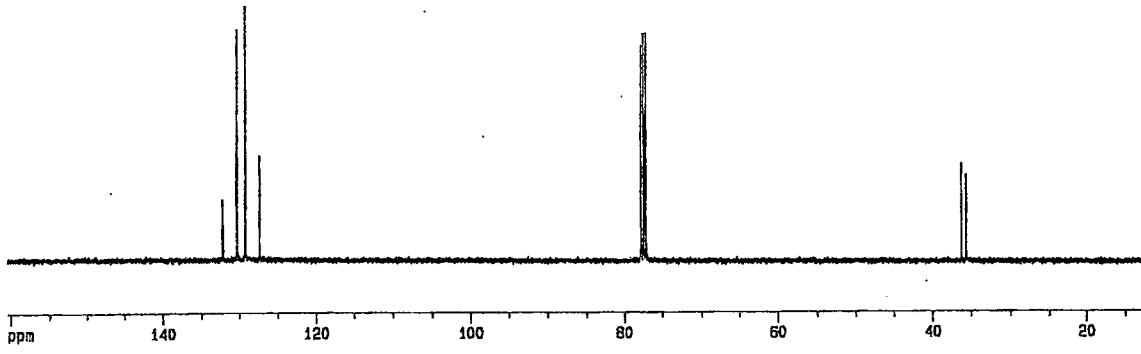
Bileşiğin sıcaklıkla ağırlık kaybı incelendiğinde 221°C'de başlayan ve 341°C'de son bulan bir ağırlık azalması meydana gelmiştir. Ağırlık kaybı %91.34'tür.



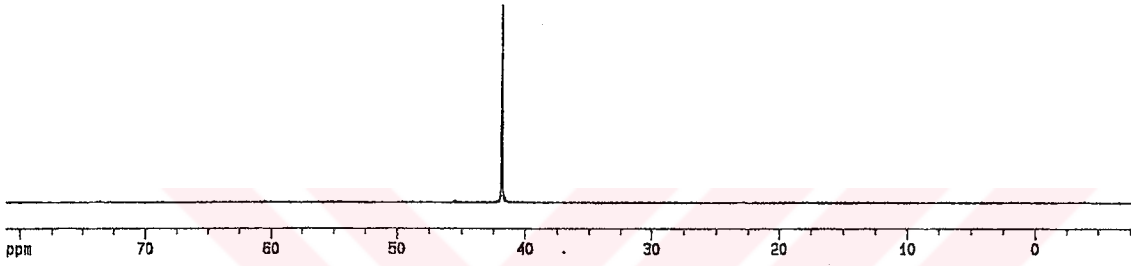
Şekil 6.3 II bileşiğinin IR spektrumu



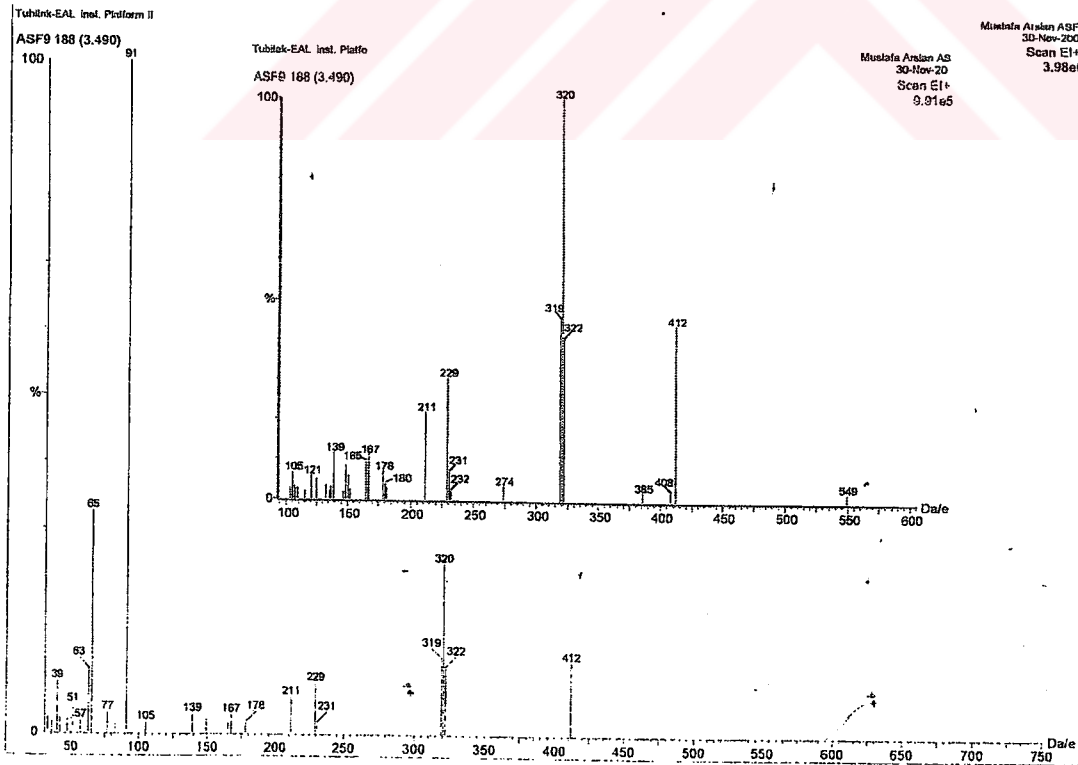
Şekil 6.4 II bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



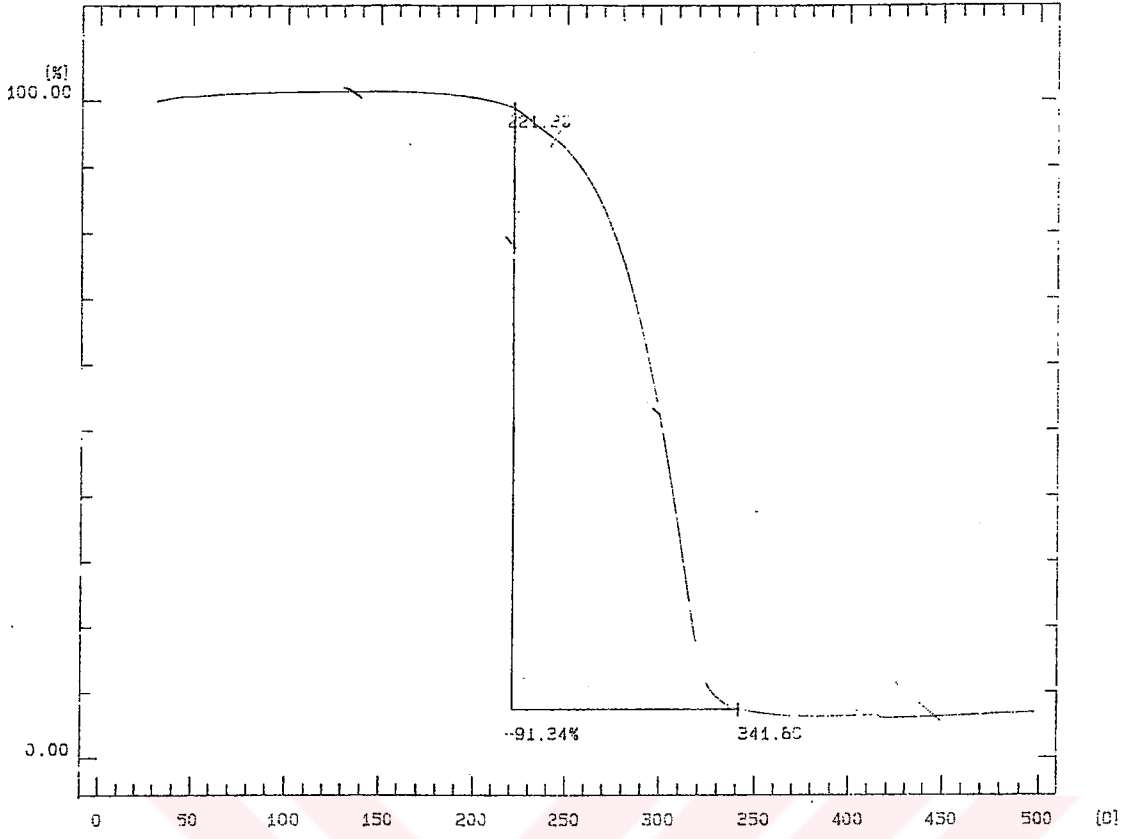
Şekil 6.5 II bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 6.6 II bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



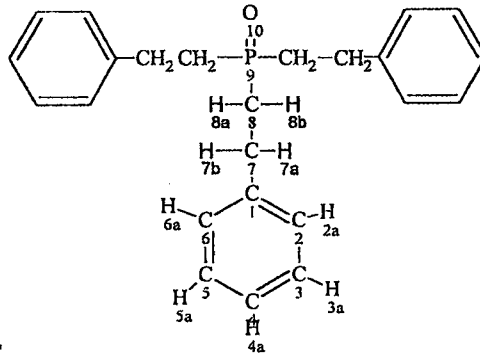
Şekil 6.7 II bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 6.8 II bileşiğinin TGA eğrisi

6.3. Tri(2-fenil-etil)fosforil(III)

Bileşiğin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle spektrumları ve TGA grafiği Şekil 6.8-6.14'te ve Tablo 5.2'de verilmiştir



Tablo 6.2. III'ün IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle, TGA ve elementel analiz sonuçları

IR Sonuçları	NMR Sonuçları		
	^1H	^{13}C	^{31}P
P=O:1153 cm^{-1}	2.1 ppm: 7a, 7b 2.9 ppm: 8a, 8b 7.2-7.3 ppm: 2a, 3a, 4a, 5a, 6a	28.2 ppm: 7 ($^2J_{\text{PCC}}$:2.98 Hz.) 30.6 ppm: 8 ($^1J_{\text{PC}}$:62.5 Hz) 126.9 ppm: 4	47.2 ppm
Elementel Analiz Sonuçları (Bulunan/Hesaplanan)	Kütle Spektrumu Sonuçları	($^6J_{\text{PCCCCC}}$:- Hz) 128.5 ppm: 3, 5 ($^5J_{\text{PCCCCC}}$:- Hz) 129.2 ppm: 2, 6 ($^4J_{\text{PCCCC}}$:- Hz) 141.3 ppm: 1 ($^3J_{\text{PCCC}}$:13 Hz)	TGA Sonuçları Bozulmanın Olduğu Sıcaklık Aralığı (% Ağırlık Kaybı)
%C :78.51/79.55 %H :7.39/7.46 %N: -			254.0-351.1°C: (%97.17)

III bileşiğinin IR spektrumunda bileşiğe ait karakteristik pikler; 3050 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2900 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimi ve 1153 cm^{-1} de P=O gerilme titreşimi pikleri görülmektedir. Fosfazene ait P=N piki yoktur.

III bileşiğinde kimyasal çevre bakımından 5 farklı proton vardır. ^1H -NMR spektrumunda bileşiğe ait 2.1 ppm'de $-\text{CH}_2-$ (7a ve 7b H) piki, 2.9 ppm'de (8a, 8b H) ve 7.2-7.3 ppm'de aromatik protonların (2a, 3a, 4a, 5a, 6a H) pikleri görülmektedir. Aromatik protonların yarılanması tam olarak gözlenememektedir.

III bileşiğinde kimyasal çevre bakımından 6 farklı C bulunmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda da bu 6 farklı C'na ait pikler görülmektedir. 28.2 ppm'deki pik 7 C'na (J_{PCC} : 2.98 Hz.), 30.6 ppm'deki pik 8 C'na (J_{PC} : 62.46 Hz.), 126.9 ppm'deki pik 4 C'na, 128.5 ppm'deki pik 3 ve 5 C'na, 129.2 ppm'deki pik 2 ve 6 C'na, 141.3 ppm'deki pik 1 C'na (J_{PCCC} :13 Hz.) aittir.

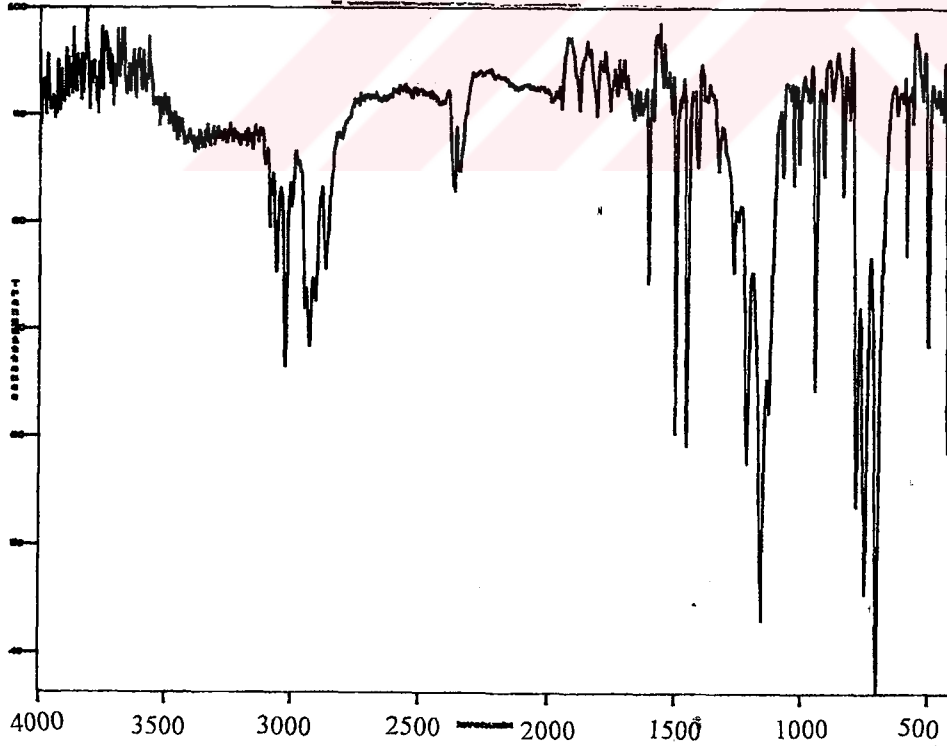
^{31}P -NMR spektrumunda 47.2 ppm'de birtek fosfora ait pik görülmektedir. Bu da yapıda bir fosfor atomunun olduğunu gösterir. Tek fosfor piki yapının simetrik olduğunun bir göstergesidir. Lineer fosfazenin mevcut olabilecek en simetrik yapısı

$R_2P(O)-NH-P(O)R_2$ şeklinde olabilmektedir. Bunun olmadığı en büyük göstergesi IR ve ^1H-NMR spektrumlarında N-H pikinin olmamasıdır. Ayrıca elementel analizde azot atomu tespit edilememiştir.

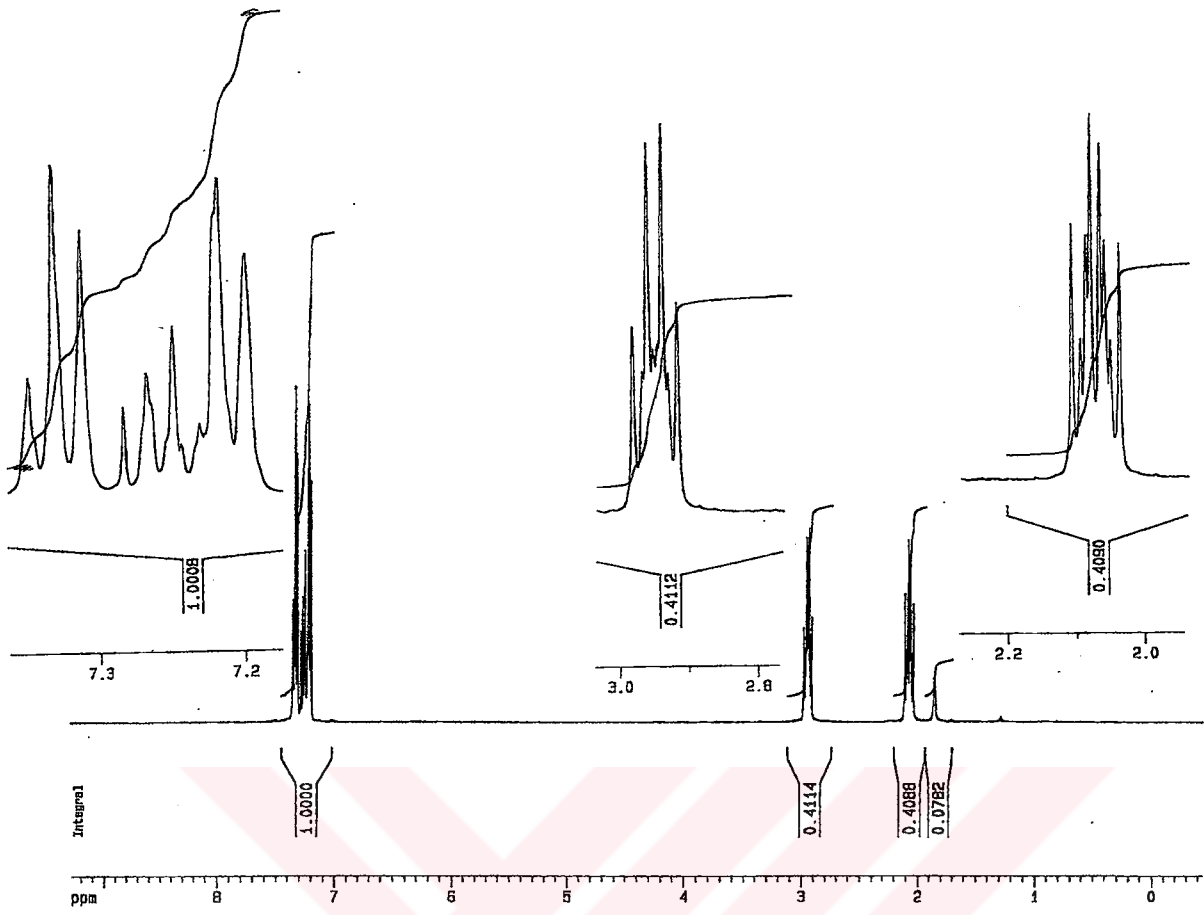
Elementel analiz verilerinden bulunan ve hesaplanan sonuçların birbirine uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Hesaplanan molekül ağırlığı 362 g dir. Kütle spektrumunda buna karşılık gelen bir pik gözlenmemesi yapının kararsızlığını göstermektedir. Bu ortamda parçalandığı ve yeni bir oluşumla daha büyük moleküllü bileşiklere dönüştüğü düşünülmektedir. Benzilik kopma dolayısı ile temel pik m/e 91 $C_7H_7^+$, tropilyum kationudur. Ayrıca m/e 105 ($C_6H_5-CH_2-CH_2^+$) piki mevcut olduğu gibi M-105 olan m/e 257 piki de mevcuttur.

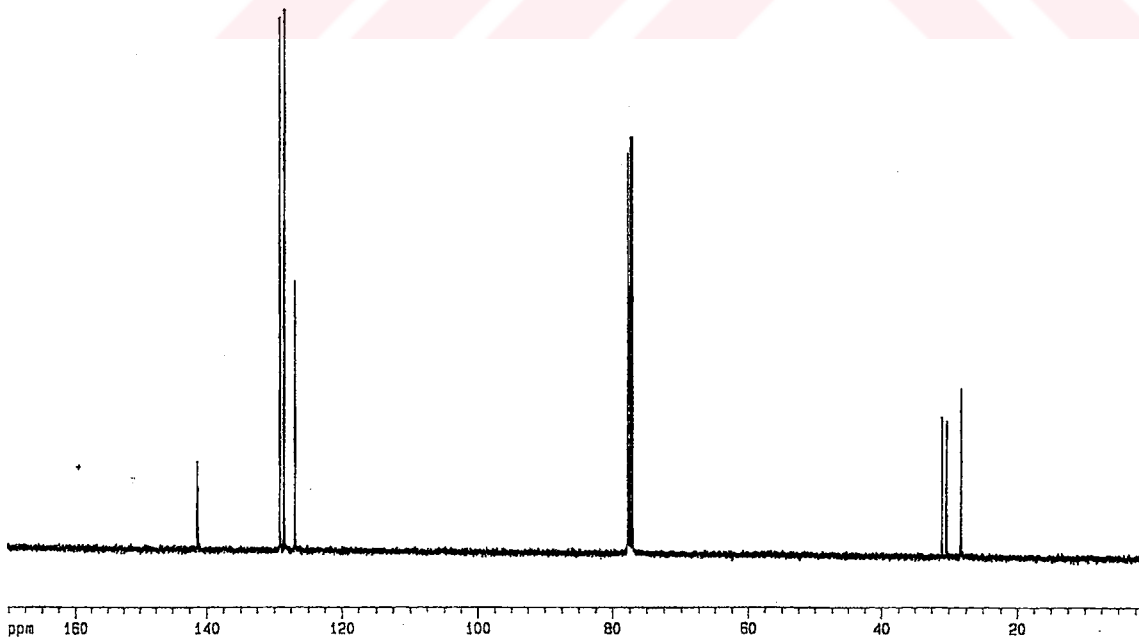
Bileşiğin sıcaklıkla ağırlık kaybı incelendiğinde $254^\circ C$ 'de başlayan ve $351^\circ C$ 'de son bulan bir ağırlık azalması olmuştur ve ağırlık kaybı %97.17'dir.



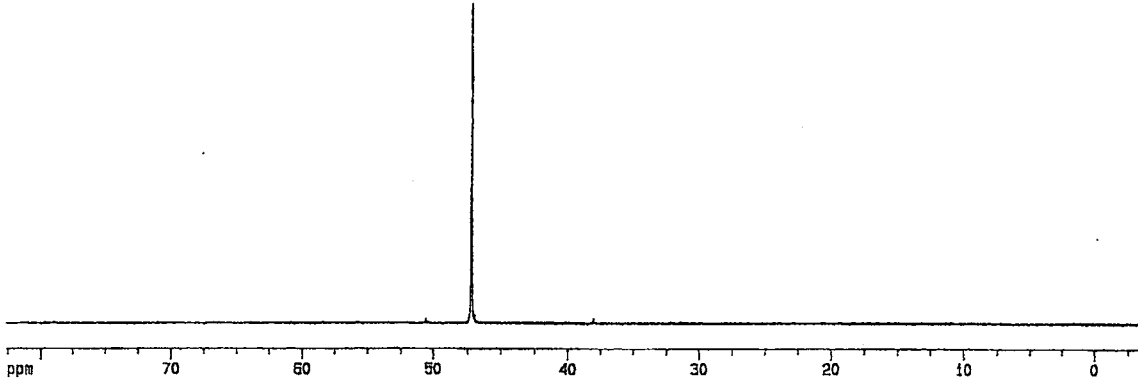
Şekil 6.9 III bileşiğinin IR spektrumu



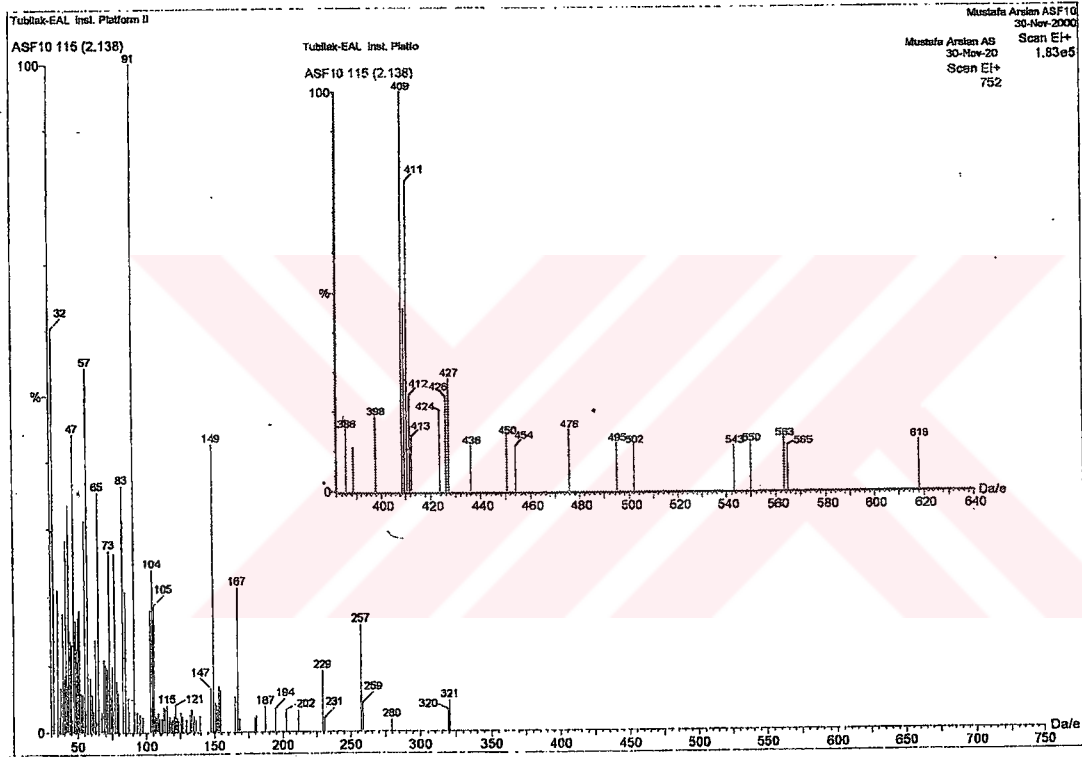
Şekil 6.10 III bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



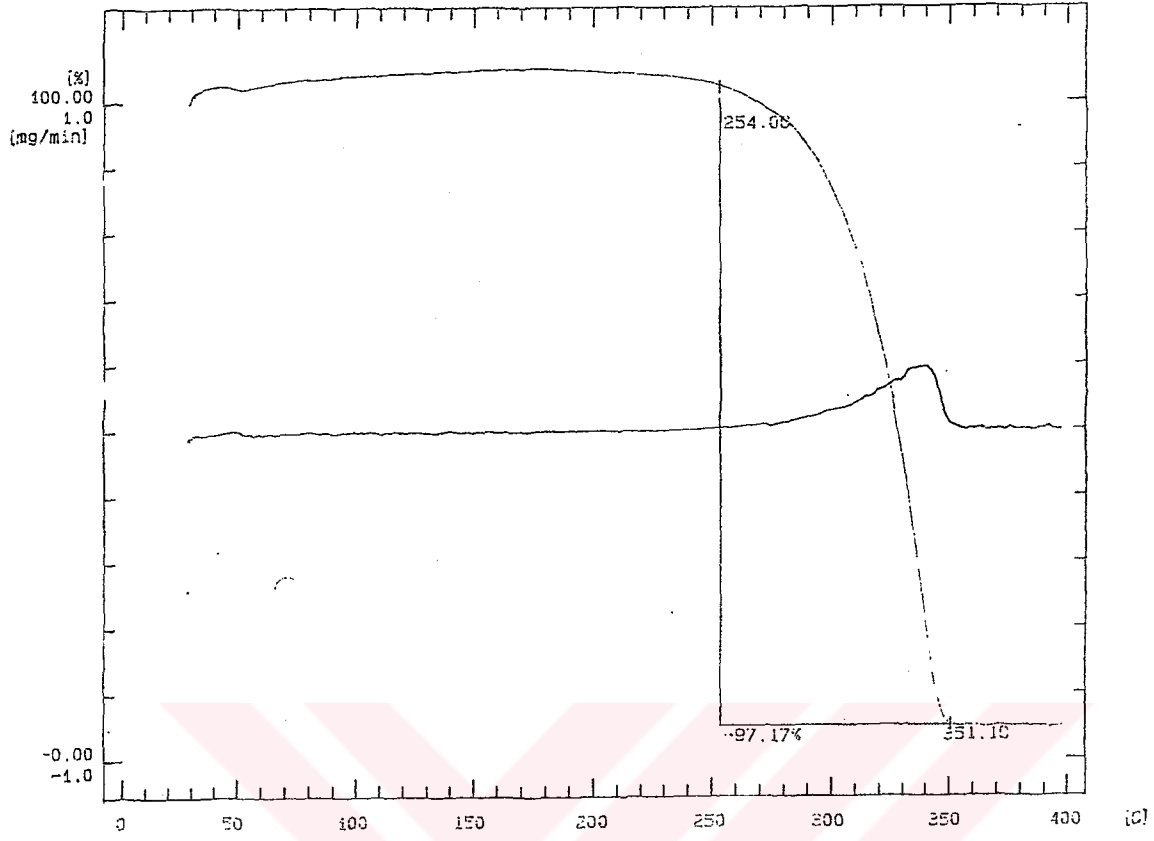
Şekil 6.11 III bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 6.12 III bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 6.13 III bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 6.14 III bileşiğinin TGA eğrisi

6. 4. N-diklorofosforil-P-tris(trimetilsililmetil)monofosfazen(IV)

Bileşiğin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle spektrumları ve TGA grafiği

Şekil 6.14-6.20'de ve Tablo 6.4'de verilmiştir.

Tablo 6.4. IV'ün IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle TGA ve elementel analiz sonuçları

IR Sonuçları	NMR Sonuçları		
	¹ H	¹³ C	³¹ P
P=N:1319 cm ⁻¹ P=O:1251 cm ⁻¹	0.27 ppm: 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 3c, 4a, 4b, 4c 1.43ppm: 5a, 5b (² J _{PCH} :16.17 Hz.)	0.9 ppm: 2, 3, 4 (³ J _{PCSiC} :3.05 Hz) 21.7 ppm: 5 (¹ J _{PC} :56.9 Hz)	33.5 ppm: P=N (J _{PNP} : 3.61 Hz.) -6.3 ppm: P=O (J _{PNP} : 3.2 Hz.)
Elementel Analiz Sonuçları (Bulunan/ Hesaplanan)	Kütle Spektrumu Sonuçları		TGA Sonuçları Bozulmanın Olduğu Sıcaklık Aralığı (% Ağırlık Kaybı)
%C: 33.56/33.97 %H: 7.54/7.84 %N: 3.18/3.30	M ⁺ : 423 M+2: 425 M+4: 427 M-15: 408		170.7-246.2°C: (%70.03)

IV bileşiğinin IR spektrumundaki karakteristik pikler $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ de $-\text{CH}_3$ ve $-\text{CH}_2-$ nin C-H gerilme titreşim bandları, 1319 cm^{-1} de $\text{P}=\text{N}$ titreşim bandı ve 1251 cm^{-1} de $\text{P}=\text{O}$ titreşim bandı görülmektedir. $\text{P}=\text{O}$ bağına ait titreşim bandında çok az bir

kayma gözlenmektedir. Bu da fosforil fosforuna trimetilsililmetil grubunun bağlanmadığının bir göstergesidir.

IV bileşiğinde kimyasal çevre bakımından iki farklı proton bulunmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda da iki farklı protona ait pikler gözlenmektedir. 0.27 ppm'de 2a, 2b, 2c, 3a, 3b, 3c, 4a, 4b ve 4c protonlarına ve 1.43 ppm'de 5a ve 5b protonlarına (J_{PCH} : 16.17 Hz.) ait pikler görülmektedir.

IV bileşiğinde kimyasal çevre bakımından iki farklı karbon bulunmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda da bu karbonlara ait iki farklı pik bulunmaktadır. 0.9 ppm'de 2, 3, 4 karbonuna (J_{PCSiC} : 3.05 Hz) ve 21.7 ppm'de 5 karbonuna (J_{PC} : 56.9 Hz) ait pik görünmektedir. Spektrumda aynı fosfora bağlı karbon atomları görünmektedir. Eğer fosforil fosforuna da trimetilsililmetil grubu bağlanmış olsaydı iki farklı fosfora bağlı karbon atomuna ait farklı ppm'de pikler gözlenmesi gerekirdi.

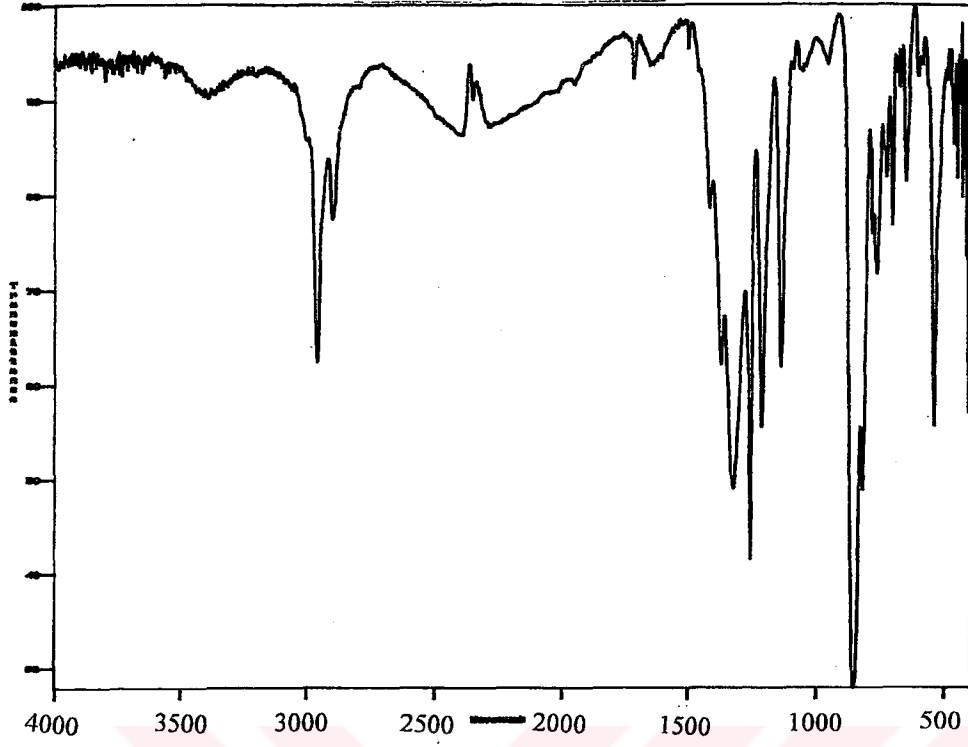
IV bileşiğin ^{31}P -NMR spektrumunda iki farklı fosfora ait AB türünde iki pik görünmektedir. 33.50 ppm'de P=N fosforuna ait pik (J_{PNP} : 3.61 Hz.) ve -6.27 ppm'de P=O fosforuna ait pik (J_{PNP} : 3.2 Hz.) görünmektedir. Çıkış maddesi (I)'nde -2.6 ppm'de görülen P=N nin fosfor piki alifatik grubun bağlanması ile yüksek alana (33.50 ppm) kaymıştır. -10.6 ppm'de gözlenen pik -6.27 ppm'e kayarak diğeri ile karşılaştırıldığında az bir değişim göstermiştir. Bu sonuç da fosforil klorlarının yer değiştirmediğini gösterir.

Elementel analiz sonuçları incelendiğinde üç sübstitüentin bağlı olduğu bileşiğe ait bulunan ve hesaplanan değerler arasında iyi bir uyum görünmektedir. Bu da bileşiğin yapısının önerilen yapıda olduğunu gösterir.

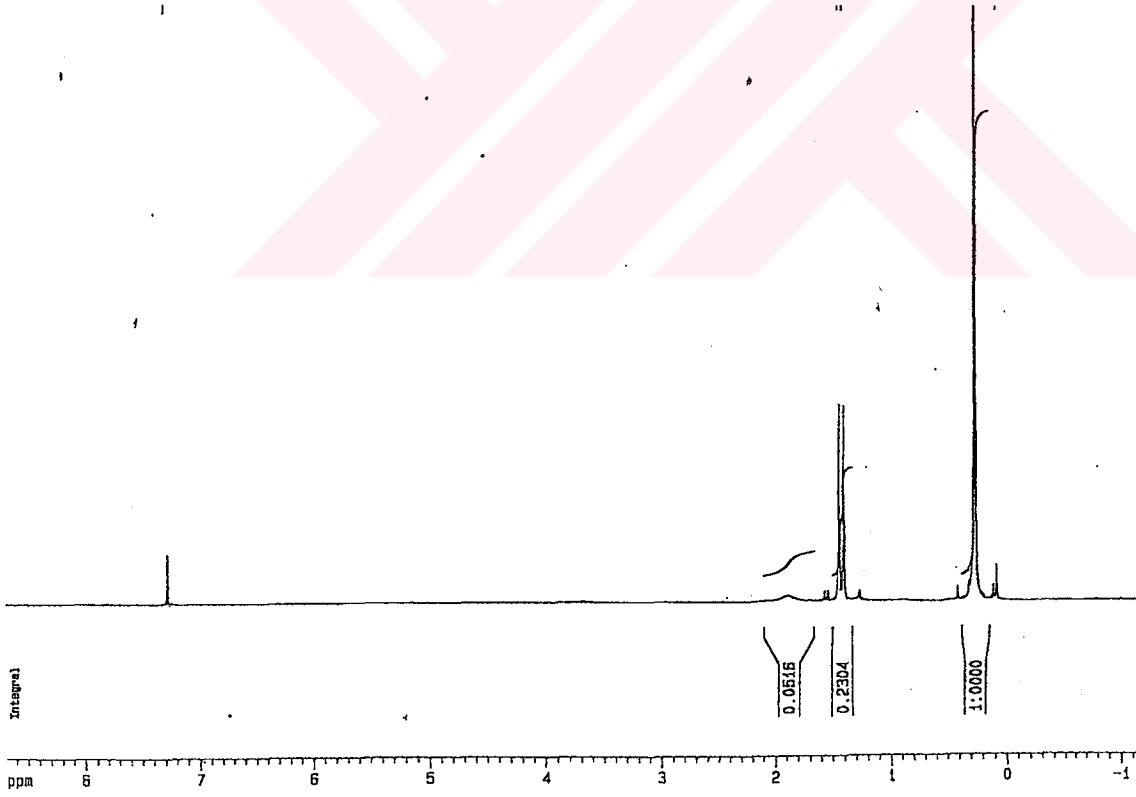
Bileşiğin hesaplanan molekül kütlesi 423 g dır. Kütle spektrumunda M^+ (423), $\text{M}+2$ (425) ve $\text{M}+4$ (427) pikleri mevcuttur. Temel iyon piki m/e 73 dür. Bu da yapıdan kopan en kararlı iyonun $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$ olduğunu gösterir. Ayrıca M-15 (408) piklerinin mevcudiyeti CH_3^+ ayrılmasının da bulunduğunu ifade eder.

Özellikle ^{13}C , ^{31}P -NMR spektrumları ve elementel analiz sonuçları dikkate alındığında, bileşiğin molekül kütlesinden daha büyük değerlerin kütle spektrumunda yer alması, kütle spektrumunun alınması sırasında iyonlaşma odasında yeni bir oluşumla yeni maddelerin meydana geldiği şeklinde yorumlanabilir.

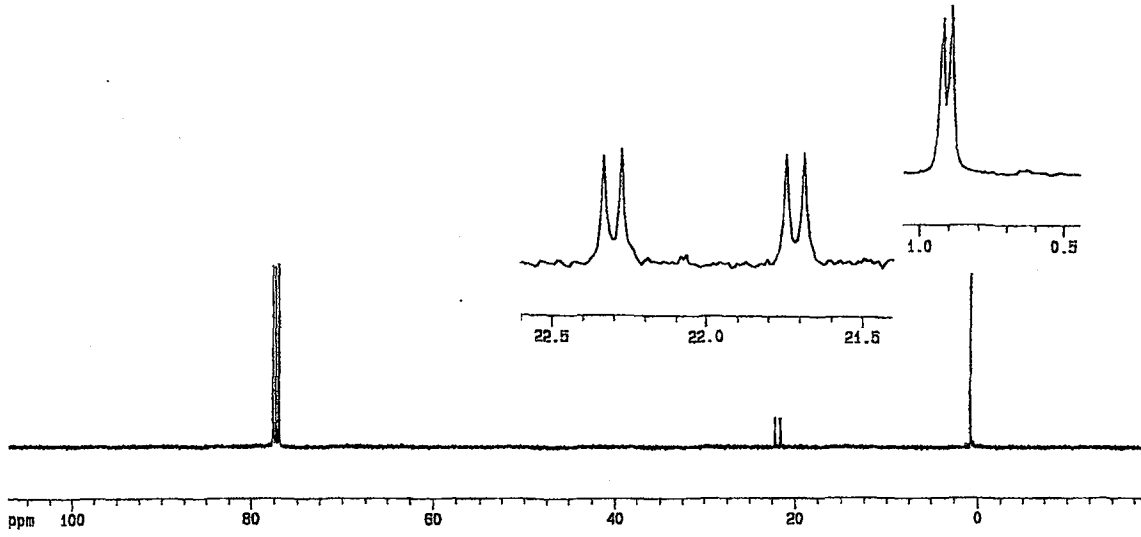
Bileşiğin sıcaklıkla ağırlık kaybı incelendiğinde 170.7°C'de başlayan ve 246.2°C'de son bulan bir ağırlık azalması olmuştur ve ağırlık kaybı %70.03'tür.



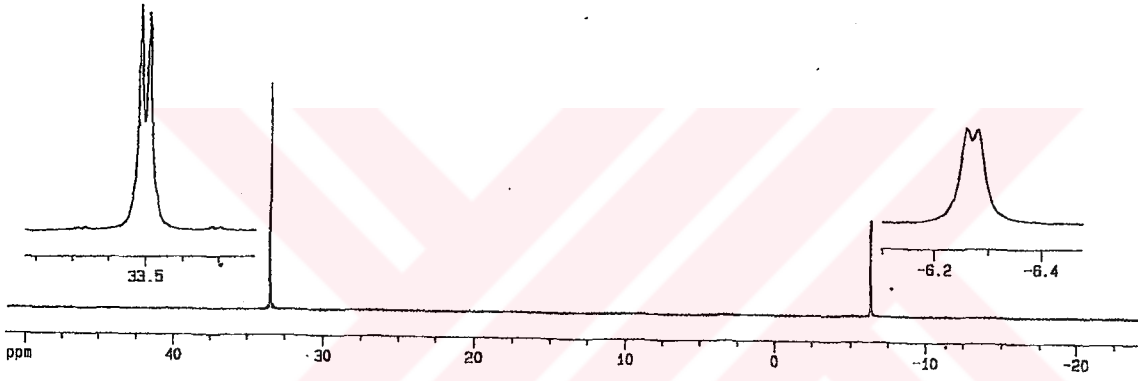
Şekil 6.15 IV bileşiğinin IR spektrumu



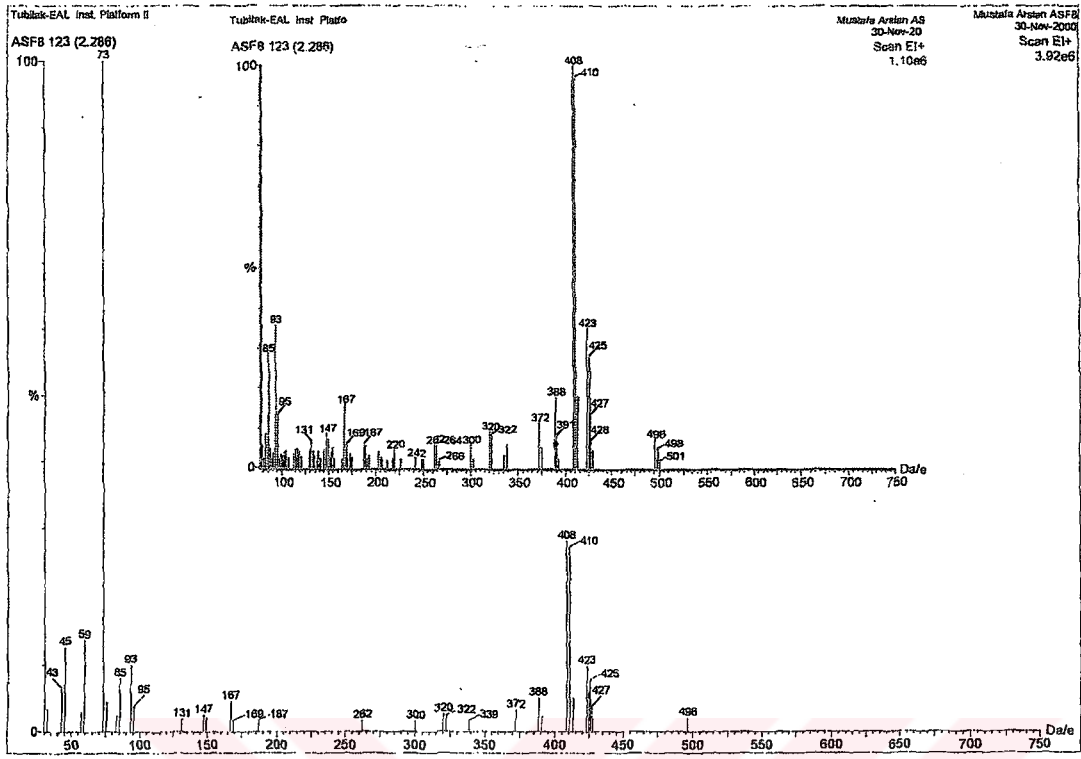
Şekil 6.16 IV bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



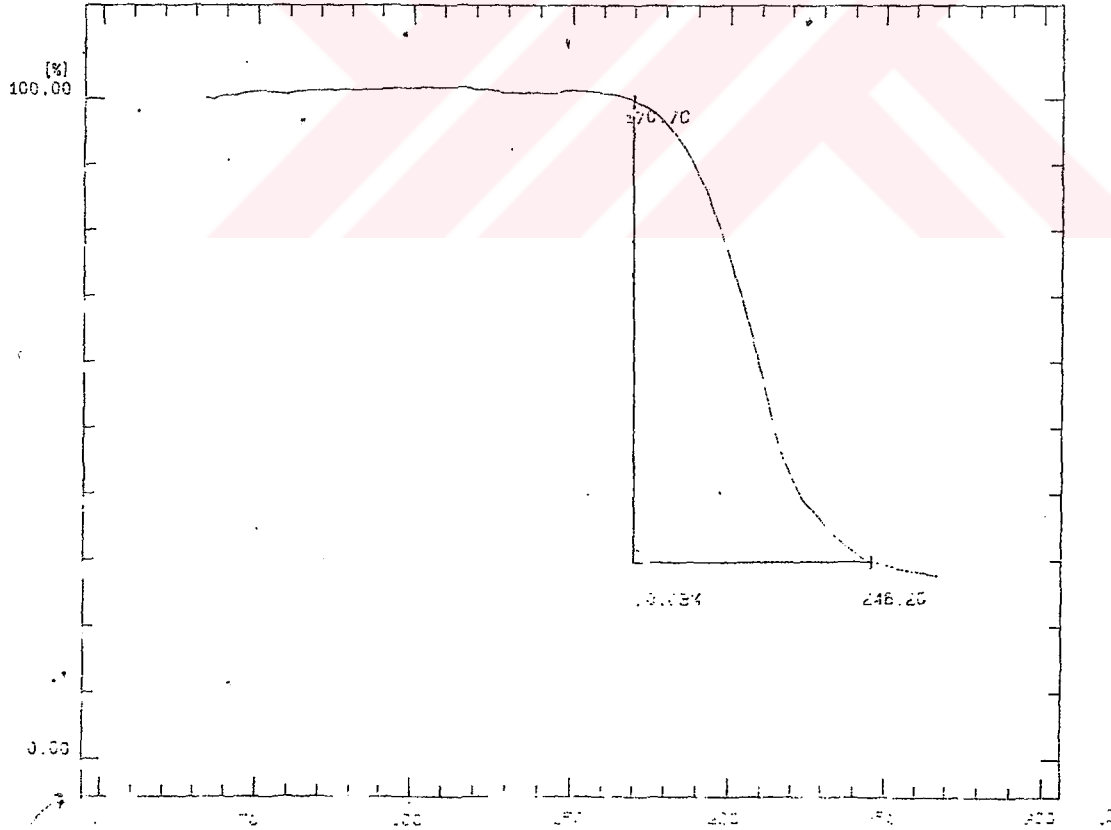
Şekil 6.17 IV bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 6.18 IV bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



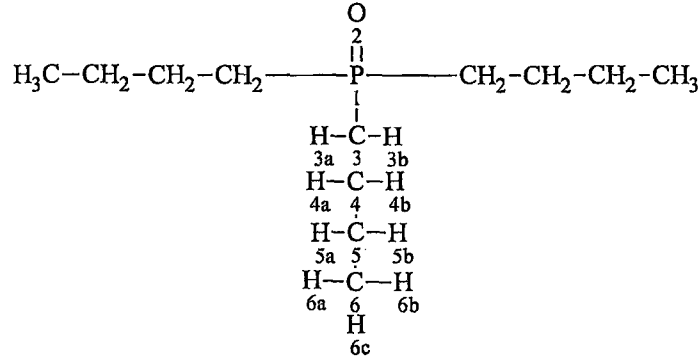
Şekil 6.19 IV bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 6.20 IV bileşiğinin TGA eğrisi

6.5. Tri(n-bütil)fosforil(V)

Bileşiğin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle spektrumları ve TGA grafiği Şekil 6.21-6.26'da ve Tablo 6.4'da verilmiştir.



Tablo 6.4. V'in IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{31}P -NMR, kütle ve TGA analiz sonuçları

IR Sonuçları	NMR Sonuçları		
	^1H	^{13}C	^{31}P
P=O:1251 cm^{-1}	0.60 ppm: 6a, 6b, 6c H 1.1 ppm: 5a, 5b H 1.2 ppm: 4a, 4b H 1.35 ppm: 3a, 3b H	13.9 ppm: 6 C 24 ppm: 5 C (J_{PCCC} :3.84 Hz.) 24.5 ppm: 4 C (J_{PCC} :14.38 Hz.) 28 ppm: 3 C (J_{PC} :65.11 Hz)	50.3 ppm: P=O
Kütle Spektrum Sonuçları			TGA Sonuçları Bozulmanın Olduğu Sıcaklık Aralığı (Ağırlık %Kaybı)
M^+ : 218			157.8-280°C: (%88)

V bileşiğinin IR spektrumunda bileşiğe ait karakteristik pikler; 2950-2850 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimi ve 1160 cm^{-1} de P=O gerilme titreşimi pikleri görülmektedir. Fosfazene ait P=N piki yoktur.

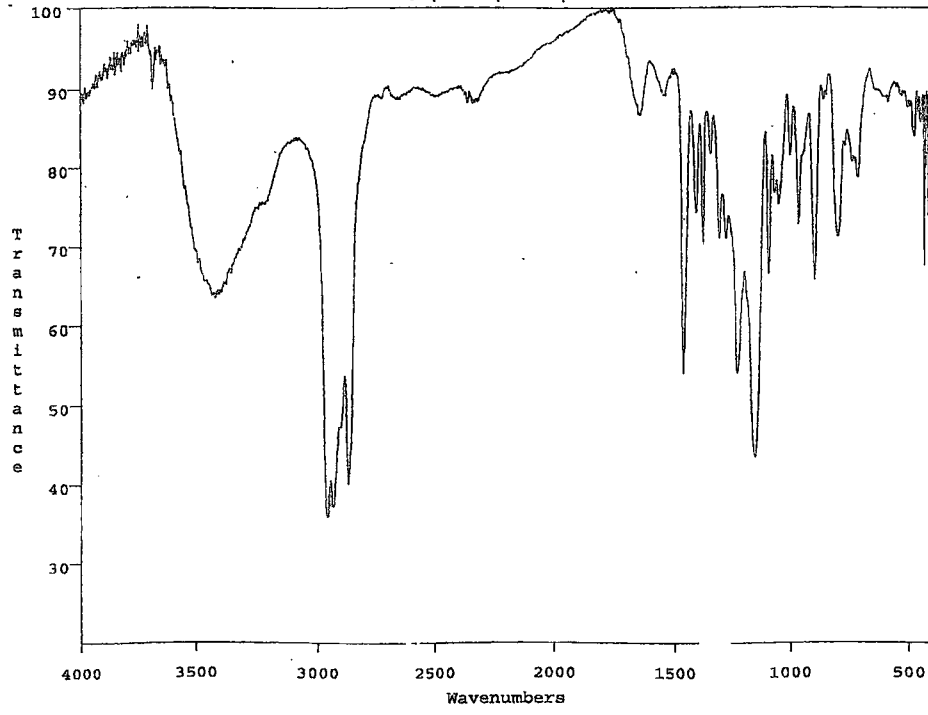
V bileşiğinde kimyasal çevre bakımından 4 farklı proton vardır. ^1H -NMR spektrumunda da bileşiğe ait 4 farklı pikler bulunmaktadır. 0.6 ppm'deki triplet pik 6a, 6b, 6c protonlarına, 1.1 ppm'deki çoklu pik 5a, 5b protonlarına, 1.2 ppm'deki çoklu pik 4a, 4b protonlarına, 1.35 ppm'deki çoklu pik 3a, 3b protonlarına aittir.

V bileşiğinde kimyasal çevre bakımından 4 farklı C bulunmaktadır. ^{13}C -NMR spektrumunda da bu 4 farklı C'na ait pikler görülmektedir. 13.9 ppm'deki pik 6 C'na, 24 ppm'deki pik 5 C'na (J_{PCCC} : 3.84 Hz.), 24.5 ppm'deki pik 4 C'na (J_{PCCC} :14.38Hz.), 28 ppm'deki pik 3 C'na (J_{PC} :65.11 Hz.) aittir. Eşleşme sabitleri incelendiğinde fosfordan en uzakta bulunan C'un etkilenmediği, fosfora yaklaştıkça bu sabitlerin büyüdüğü görülmektedir.

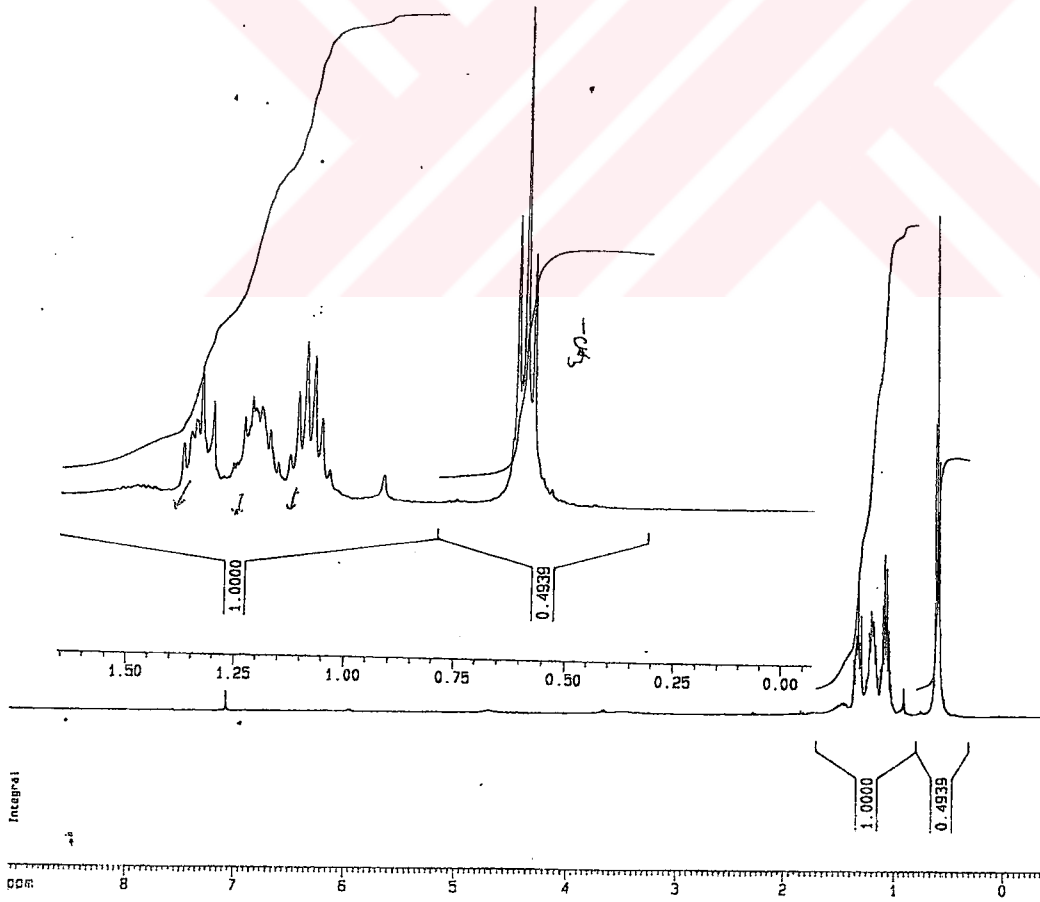
^{31}P -NMR spektrumunda 50.3 ppm'de tek bir fosfora ait pik görülmektedir. Bu da yapıda bir fosfor olduğunu gösterir.

Bileşiğin hesaplanan molekül kütlesi 218 g dır. Kütle spektrumunda bu değere karşılık gelen moleküler iyon piki m/e:218 mevcuttur. Temel iyon piki olarak görülen pik molekül dimerleşmesine karşılıkgelen 436'nın M+2 şekli (438) dir. Bunun dışında daha büyük molekül kütlesine sahip parçacıklarda bulunmaktadır.

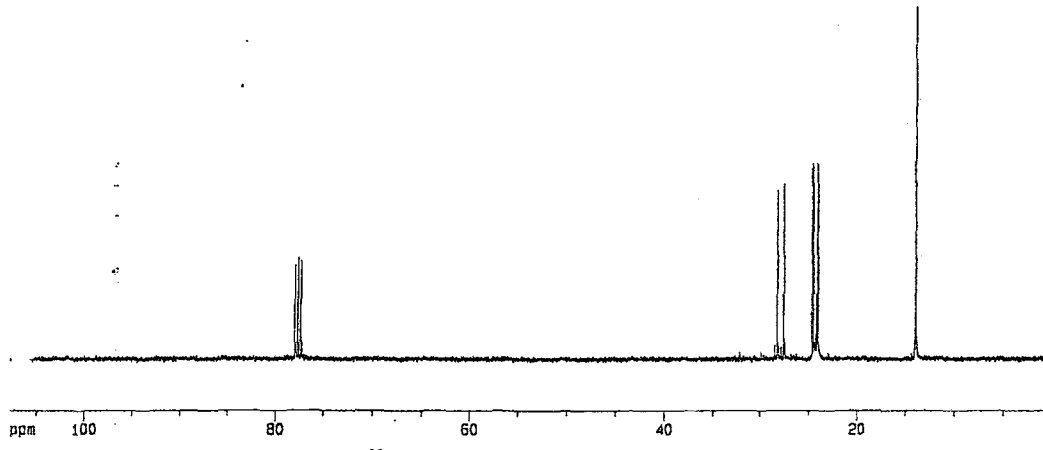
Bileşiğin sıcaklıkla ağırlık kaybı incelendiğinde 157.8°C'de başlayan ve 280°C'de son bulan hızlı bir ağırlık azalması olmuştur ve buna karşılık gelen değer %71.71'dir. Grafikten toplam ağırlık kaybının %87.5 olduğu hesaplanmıştır.



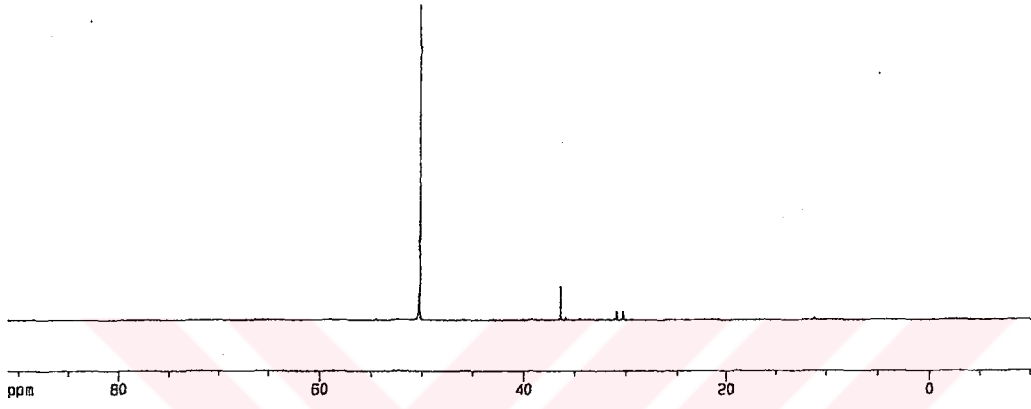
Şekil 6.21 V bileşiğinin IR spektrumu



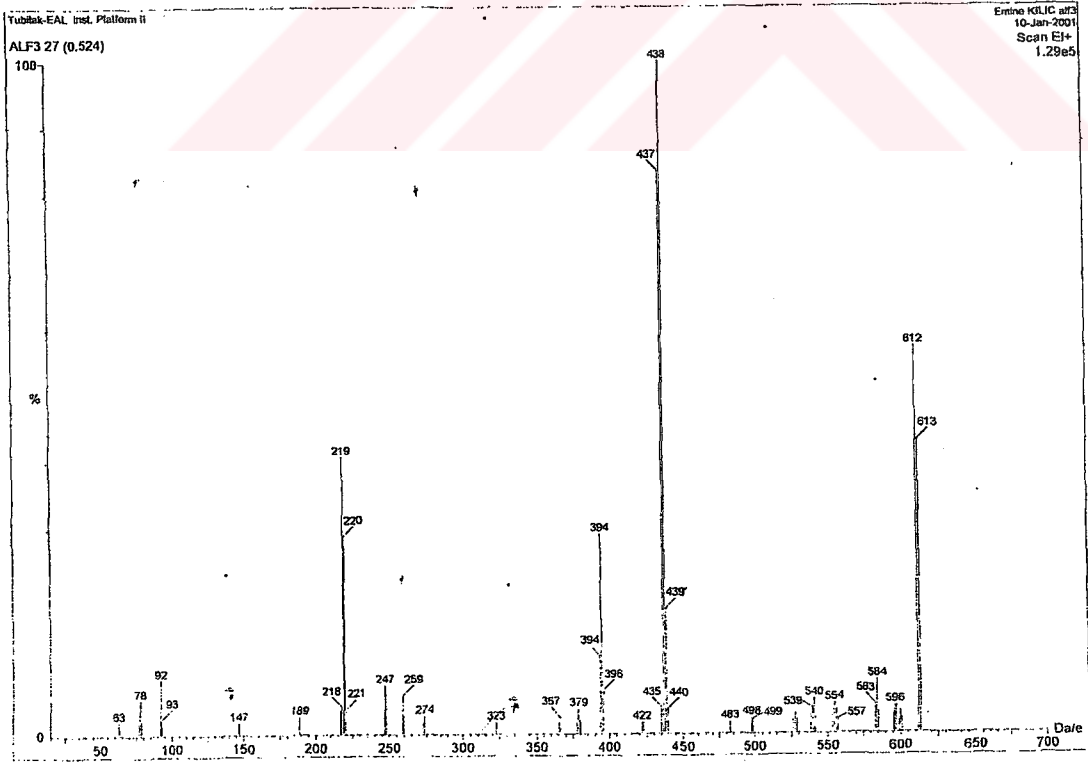
Şekil 6.22 V bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



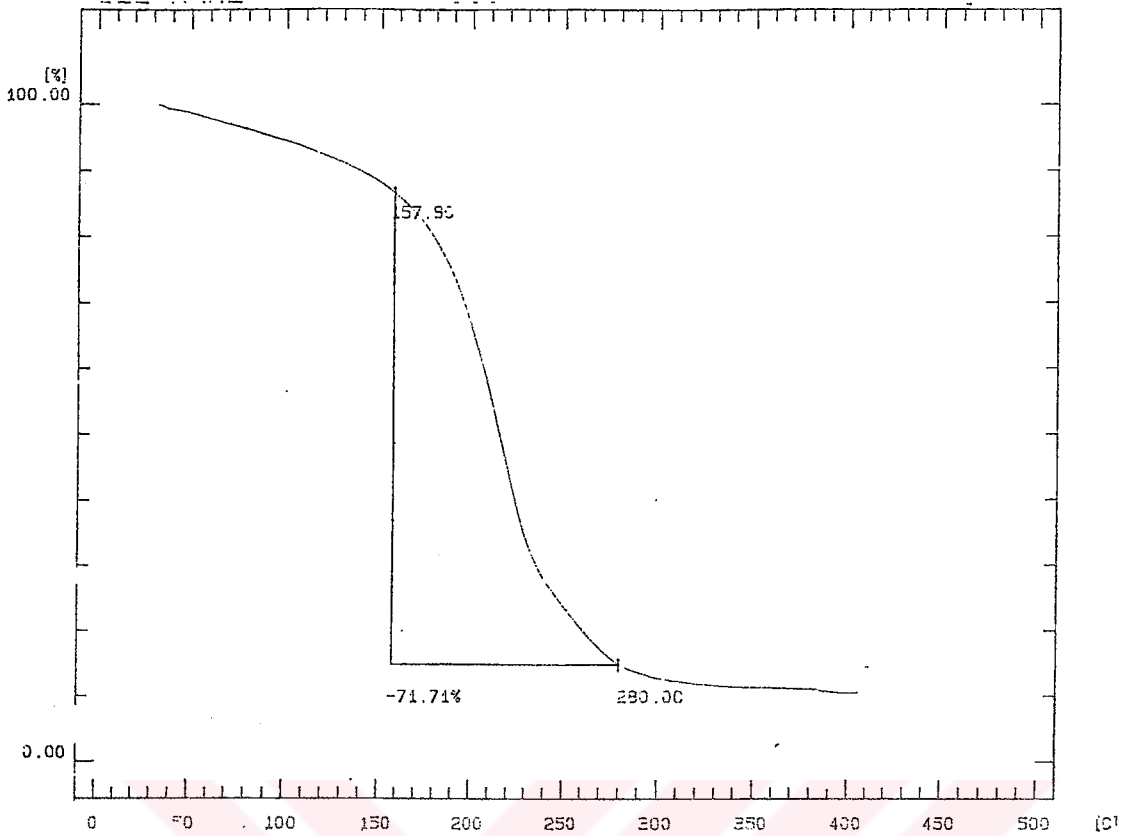
Şekil 6.23 V bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 6.24 V bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu



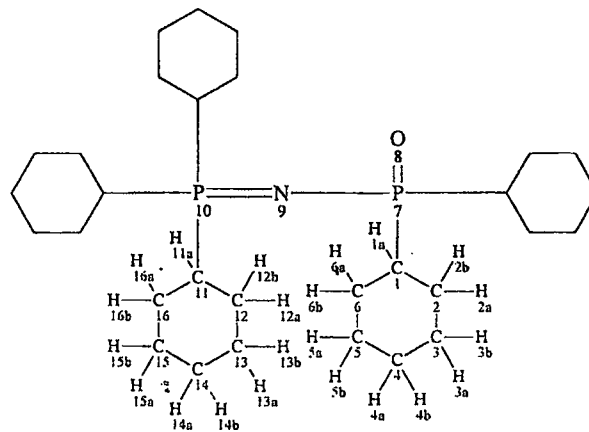
Şekil 6.25 V bileşiğinin kütle spektrumu



Şekil 6.26 V bileşiğinin TGA eğrisi

6.6. N-di(sikloheksil)fosforil-P-tri(sikloheksil)monofosfazen(VI)

Bileşiğin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR Şekil 6.27-6.30'da ve Tablo 6.5'de verilmiştir.



Tablo 6.5. VI'nin IR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR ve ^{31}P -NMR sonuçları

IR Sonuçları	NMR Sonuçları		
	^1H	^{13}C	^{31}P
P=N:1220 cm^{-1} P=O:1170 cm^{-1}	1.0-2.0 ppm: 2a , 2b , 3a , 3b , 4a , 4b , 5a , 5b , 6a , 6b , 12a , 12b , 13a , 13b , 14a , 14b , 15a , 15b , 16a , 16b H 3.9 ppm: 1a H 4.1 ppm: 11a H	25.2 ppm: 3 , 5 C (J_{PCCC} :2.71 Hz.) 26.3 ppm: 4 C 26.4 ppm: 14 C 26.6 ppm: 2 , 6 C (J_{PCC} :8.84 Hz.) 26.62 ppm: 13 , 15 C (J_{PCCC} :2.59 Hz.) 27.2 ppm: 12 , 16 C (J_{PCC} :11.64 Hz.) 35.2 ppm: 11 C (J_{PC} :22.81 Hz.) 36.0 ppm: 1 C (J_{PC} :7.43 Hz.)	59.9 ppm: P=N (J_{PNP} : - Hz.) 52.3 ppm: P=O (J_{PNP} : - Hz.)

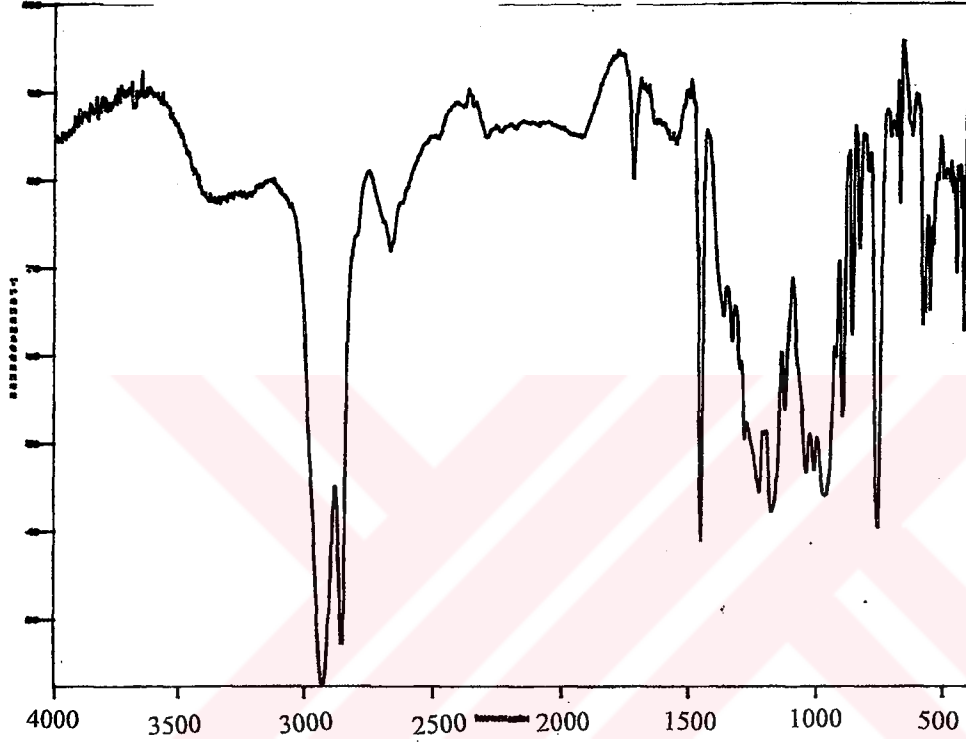
VI bileşiğin IR spektrumundaki karakteristik pikler; 2930 ve 2852 cm^{-1} de C-H gerilme bandı, 1220 cm^{-1} de P=N gerilme bandı ve 1170 cm^{-1} de P=O gerilme bandı görülmektedir.

Bileşikte kimyasal çevre bakımından 8 farklı proton vardır. ^1H NMR spektrumunda yarılmalar tam olarak görülmediğinden 8 farklı proton görünmemektedir. Fakat fosforu bağlı karbondaki protonlar farklı çevreye sahip oldukları görünmektedir. Bu da bileşiğin önerildiği gibi olduğunu göstermektedir. 1.0-2.0 ppm'deki pikler 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6a, 6b, 12a, 12b, 13a, 13b, 14a, 14b, 15a, 15b, 16a, 16b, protonlarına, 3.9 ppm'deki pik 1a protonuna ve 4.1 ppm'deki pik 11a protonuna aittir.

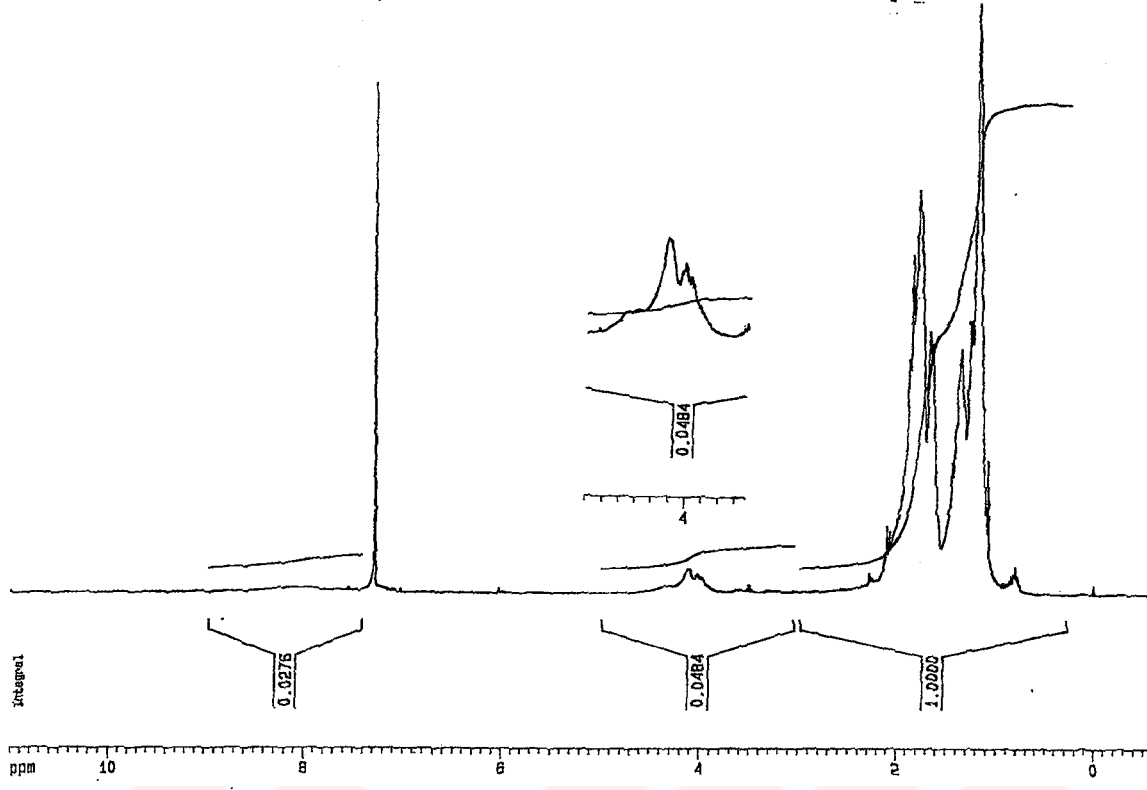
Bileşikte kimyasal çevre bakımından 8 farklı karbon bulunmaktadır. ^{13}C NMR spektrumunda da 8 farklı karbona ait pikler gözlenmektedir. Spektrumda özellikle iki farklı fosforu bağlı karbona ait pikler, bileşiğin olduğunu gösteren en önemli piklerdir. 25.15 ppm'de 3, 5 C'na, 26,3 ppm'de 4 C'na, 26.4 ppm'de 14 C'na, 26.6 ppm'de 2, 6

C'na, 26.62 ppm'de 13, 15 C'na, 27.2 ppm'de 12, 16 C'na, 35.2 ppm'de 11 C'na ve 35.6 ppm'de 1 C'na ait piklerdir.

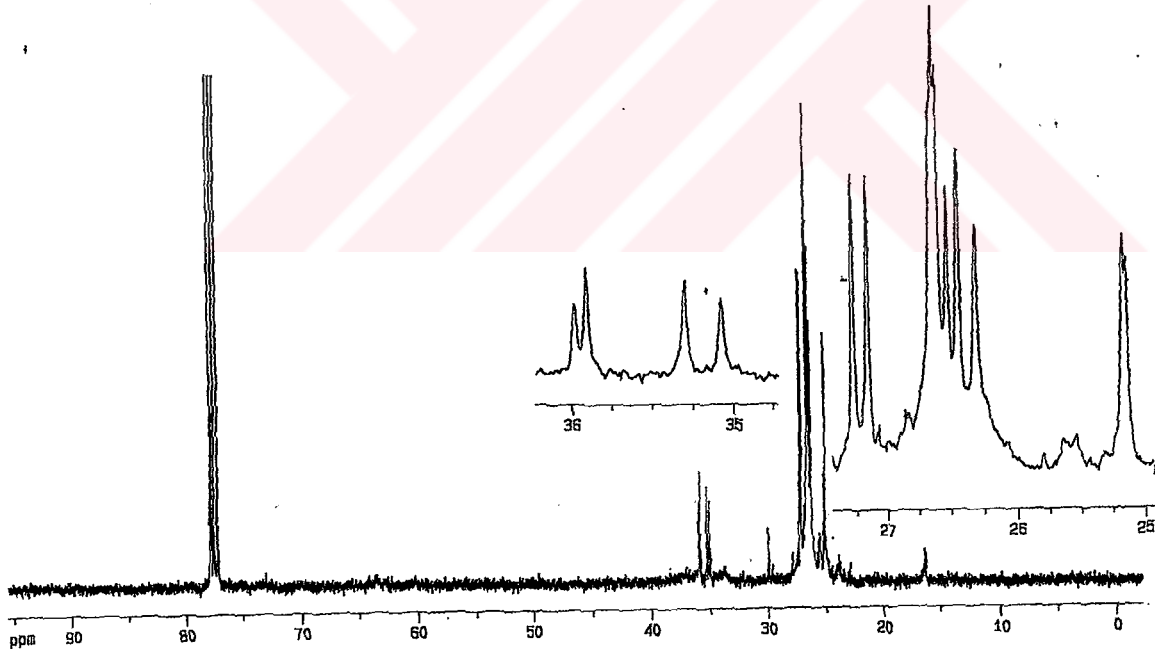
Bileşğin ^{31}P NMR spektrumunda AB türünde iki yarılmamış pik bulunmaktadır. 59.9 ppm'deki pik fosfazen (P=N) fosforuna ve 52.3 ppm'deki pik fosforil (P=O) fosforuna aittir.



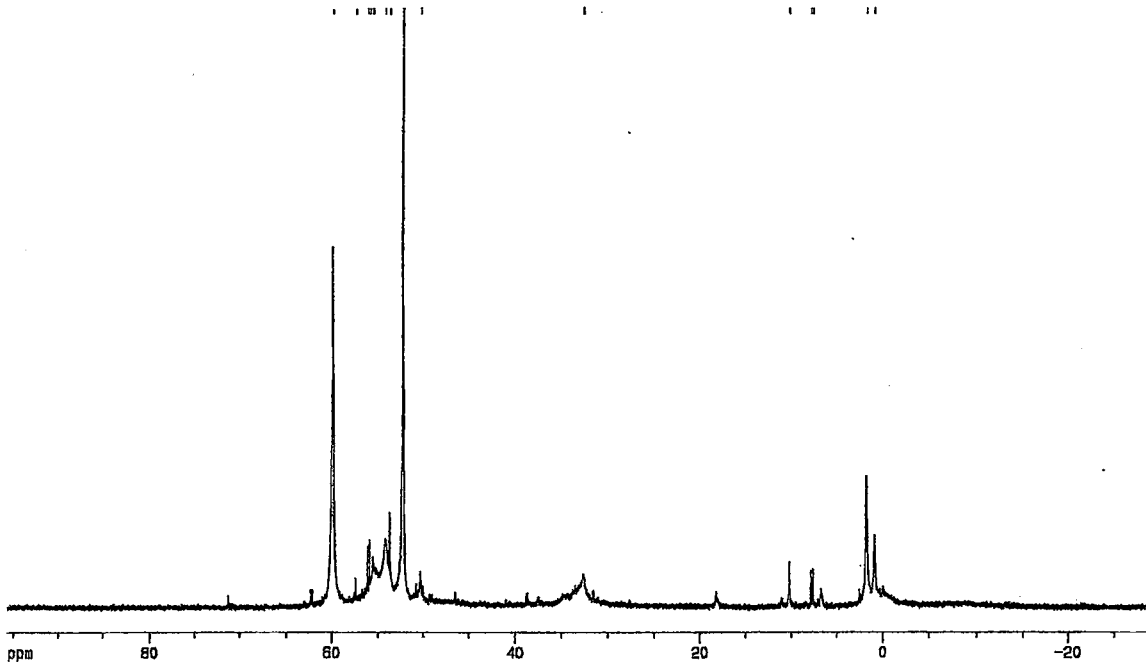
Şekil 6.27 VI bileşğinin İR spektrumu.



Şekil 6.28 VI bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 6.29 VI bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 6.30 VI bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu

7. SONUÇLAR

1. N-diklorofosforil-P-triklormonofosfazenin alifatik Grignard bileşikleri ile reaksiyonları toluen çözücü ortamında argon atmosferinde sıcakta ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bütün reaksiyonlarda, reaksiyonun oluştuğunun belirtisi olan reaksiyon ısısında yükselme ve $MgCl_2$ (tuz) oluşumu gözlenmiştir.
2. I'in benzilmagnezyum bromür, 2-fenil-etilmagnezyum ve n-bütilmagnezyum bromürün reaksiyonundan alkil fosforil bileşikleri (II, III ve V), trimetilsililmetilmagnezyum klorürle üç klorürün yer değiştirdiği monofosfazen bileşiği (IV), sikloheksilmagnezyum bromürle reaksiyonundan tam süstitüe fosfazen bileşiği (VI) izole edilmiştir.
3. Siklopentilmagnezyum bromür, t-bütilmagnezyum bromürle I'in reaksiyonundan süstitüe fosfazen veya herhangi bir fosfor bileşiği izole edilememiştir.
4. i-propilmagnezyum bromür ve etilmagnezyum bromürle I'in reaksiyonu gerçekleştirildikten sonra zehirleyecek derecede keskin koku yaydığı için herhangi bir işlem yapılamamıştır.
5. Bazı reaksiyonlardan süstitüe fosfazen bileşiğinin izole edilememesi, oluşan fosfazenlerin $MgCl_2$ ile kompleks oluşturduğu tahmin edilmektedir.
6. Elde edilen bileşiklerin $\nu_{P=N} \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_{P=O} \text{ cm}^{-1}$ titreşimleri toplu olarak Tablo 7.1'de verilmiştir.

Tablo 7.1. Bileşiklerin $\nu_{P=N} \text{ cm}^{-1}$ ve $\nu_{P=O} \text{ cm}^{-1}$ titreşimleri

Bileşik No	Süstitüent (R)	$\nu_{P=N} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{P=O} \text{ cm}^{-1}$
I	-	1338	1263
II	benzil	-	1178
III	2-fenil-etil	-	1153
IV	trimetilsililmetil	1319	1251
V	n-bütil	-	1251
VI	sikloheksil	1120	1170

Çıkış maddesinde P=N gerilme titreşimi 1338 cm^{-1} de, P=O gerilme titreşimi 1262 cm^{-1} de görülürken, tam süstitüe olan **VI** bileşiğinde P=N ve P=O bağları düşük dalga sayısına doğru kaymıştır. Üç süstitüeli **IV** bileşiğinde P=N bağının piki düşük dalga sayısına doğru kayarken P=O bağında önemli bir değişiklik görünmemektedir. Fosforil bileşiklerinde (**II**, **III**, **V**) P=O 1170 cm^{-1} civarında görülmektedir. Bu bileşiklerin IR spektrumunda yapıya uygun olarak P=N bağına ait pik gözlenmemektedir.

7. Elde edilen bileşiklerin ^{31}P -NMR spektrumlarında gözlenen kimyasal kayma değerleri toplu olarak Tablo 7.2’de verilmiştir.

Tablo 7.2. Bileşiklerin ^{31}P -NMR sonuçları

Bileşik No	Süstitüent (R)	^{31}P NMR	
		$\delta_{\text{P=N}}$	$\delta_{\text{P=O}}$
I	-	-2.6	-10.6
II	Benzil	-	41.8
III	2-fenil-etil	-	47.2
IV	trimetilsililmetil	33.5	-6.3
V	n-bütil	-	50.3
VI	sikloheksil	59.9	52.3

^{31}P NMR spektrumunda **II**, **III** ve **V** bileşiklerine ait P=N fosforunu gözükmez iken P=O fosforuna ait pik görünmektedir. **IV** ve **VI** bileşiklerinde hem P=N fosforuna iat pik hem de P=O fosforuna ait pik görünmektedir. **II**, **III** ve **V** bileşikleri yapı bakımından birbirine benzer bileşiklerdir. Bu üç bileşikte P=O fosfor pikleri, fosfora bağlanan gruplarla değişiklik göstermektedir. Fosfora bağlanan grubun elektron vericiliği arttıkça fosfor piki(^{31}P NMR’a göre) yüksek alana (yüksek ppm) kaymaktadır.

VI bileşiği aril süstitüe monofosfazen bileşikleri ile karşılaştırıldığında, sikloheksil süstitüe monofosfazendeki hem P=N hem de P=O fosforlarına ait pikler daha büyük kimyasal kayma değerlerinde gözlenmektedir

Süstitüentlere göre fosforil ve monofosfazen bileşiklerindeki fosfor piklerindeki değişim ile ilgili řu genelleme yapılabilir: Fosforlara bağlı gruplar elektron verici özellikte ise fosfor pikleri yüksek kimyasal kayma değerlerinde, elektron çekici özellikte ise fosfor pikleri düşük kimyasal kayma değerlerinde görzlenir.

8. Bileşiklerin TGA sonuçları incelendiğinde ağırlık kayıplarında dikkati çeken nokta, fosforil bileşikleri olan **II**, **III** ve **V** bileşiklerinde ağırlık kaybı % 88-97 olurken, fosfazen bileşiği olan **IV** bileşiğinde ağırlık kaybı % 70 olmaktadır.

8. KAYNAKLAR

- Allcock, H.R., 1972, Phosphoru-nitrogen Compounds. Academic Press, New York and London.
- Allcock, H.R., 1987, The Organometallic Chemistry of Phosphazenes. Polyhedron, vol.6, no.2, p.119-157
- Allcock, H.R.; Desorcie, J.L. and Harris, P.J., 1983, Mechanism of the Reaction between Alkyl or Aryl Grignard Reagents and Hexachlorocyclotriphosphazene: An Explanation of Bi(cyclophosphazene) Formation. J. Am. Chem. Soc., 105, 2814-2819.
- Allcock, H.R., Harris, P.J. and Connolly, M.S., 1981, Synthesis of Alkylphosphazenes via Copper-Phosphazene Intermediates. Inorg. Chem., 20, 11-16.
- Allcock, H.R. and Harris, P.J., 1979, Formation of Hydridocyclotriphosphazenes via the Reactions of Organocopper Reagents with Halocyclotriphosphazenes. Reaction Mechanism. J. Am. Chem. Soc., 101, 6221.
- Allcock, H.R., Ngo, D.C. and Povez, M., 1991, Synthesis and Structures of Cyclic and Short-Chain Linear, Phosphazenes Bearing 4-phenylphenoxy Side Groups. J. Am. Chem. Soc., 113, 2628-2634.
- Allcock, H.R., Ngo, D.C., et. al., 1992, Cyclic and Short-Chain Linear Phosphazenes Hindered Aryloxy Side Groups. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1687-1699.
- Allen, C.W. and Moeller, T., 1968, Aryl-Substituted Phosphonitrilic Fluorides. II. The Reaction of Aryllithium Reagents with Trimeric Phosphonitrilic Fluoride. Inorganic Chemistry, 7, 2177-2188.
- Arslan, M., ve diğ., 2001, N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazenin değişik Yöntemlerle Alkallerinin Sentezi, TBAG No:1611, Elazığ.
- Bullock, G. And Keat, R., 1979, Aminolysis Reactions of 1-dichlorophosphinyl 2,2,2-trichlorophosphazene, $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$. Sience Chimica Acta, 33, 245-248.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1980, Advanced Inorganic Chemistry, Fourth Edition, John & Sons, New York. Pp. 286-288.
- Çil, E., 2001, Lineer Fosfazenlerin Bazı Alkollerle Reaksiyonu, Yük. Lis. Tezi, F.Ü. Fen Bil. Enst., Elazığ.
- Çil, E., 2001 The Reaction of N-dichlorophosphoryl-P-trichloromonophosphazene with

- o*- and *p*- Methyl Phenol, XVth International Conference on Phosphorus Chemistry (IPCPC 15), 29 Temmuz-3 Ağustos, Sendai-JAP.
- Emsley, J. And Hall, D., 1971, The Chemistry of Phosphorus. Harper and Row, Publishers
- Emsley, J., Moore, J. and Udy, B., 1971, A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride. J. Chem. Soc. (A), 2863-2864.
- Evans, T.L. and Allcock, H.R., 1981, Poly(difluorophosphazene): A New Intermediate for the Synthesis of Poly(organophosphazenes). J. Macromol. Sci. Chem., A16(1), pp.409-423.
- Greenwood, N.N.; Earnshaw, A., 1986, Chemistry of The Elements, Pergamon Press, Oxford. pp. 148-149.
- Harris, P.J. and Fadeley, C.L., 1983, Phosphazenes. 1. Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazene with Methyllithium. Inorg. Chem., 22, 561-564.
- Kılıç, A., Kılıç, Z. And Shaw, R.A., 1991, Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part70. Aminolysis of P-trichloro-N-dichlorophosphor monophosphazene, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{Cl}_2$. Phosphoru, Sulfur, and Silicon, vol. 56, p.157-164.
- Moeller, T., and Vandi, A., 1962, Reactions of Bistrichlorophosphazosulfone and of the Dialkylamides of Trichlorophosphazosulfuric Acid with Certain Grignard Reagents.
- Öztürk, A.İ., 1995, Fosfazenin Bazı Alkollerle Reaksiyonları. Yük. Lis. Tezi, F.Ü. Fen Bil. Enst., Elazığ.
- Uyar, E., 1978, Denel Organik Kimya, A. Ü. Fen Fakültesi Organik Kimya Araştırma Enstitüsü, Ankara.
- Vandi, A.F. and Moeller, T., 1962, Nucleophilic Aromatic Substitutions Involving Bistrichlorophosphazosulphone and the Dialkylamides of Trichlorophosphazosulphuric Acid. Chemistry and Industry, Februar 3, p.221.
- Yıldız, M., 1991, Bazı asiklik Aminofosfazen Türevlerinin Sentezi. Yapıların ve Bazlık Sabitlerinin İncelenmesi, Anakara Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara