

58299


**N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZENİN  
ALKOLİZ VE AMİNOLİZ REAKSİYONLARINDAN  
OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ İNCELENMESİ**

**Hakan DAL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**1997**



**N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZENİN  
ALKOLİZ VE AMİNOLİZ REAKSİYONLARINDAN  
OLUŞAN ÜRÜNLERİN YAPILARININ İNCELENMESİ**

**Hakan DAL**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**1997**


ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

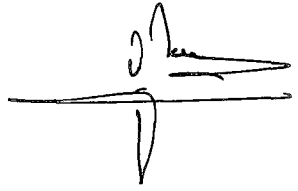
N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZENİN  
ALKOLİZ VE AMİNOLİZ REAKSIYONLARINDAN OLUŞAN ÜRÜNLERİN  
YAPILARININ İNCELENMESİ

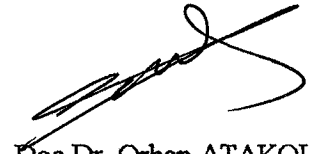
Hakan DAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez ~~19.9.1997~~ Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından ..... 80 .....  
Not Takdir Edilerek Oybirliği / Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

  
Prof. Dr. Zeynel KILIÇ  
Danışman

  
Prof. Dr. Gürol OKAY  
Üye

  
Doç. Dr. Orhan ATAKOL  
Üye



*Sevgili anneme,*



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

**N-DİKLOROFOSFORİL-P-TRİKLOROMONOFOSFAZENİN  
ALKOLİZ VE AMİNOLİZ REAKSİYONLARINDAN OLUŞAN  
ÜRÜNLERİN YAPILARININ İNCELENMESİ**

Hakan DAL

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof.Dr.Zeynel KILIÇ

1997, Sayfa: 48

Jüri: Prof.Dr.Zeynel KILIÇ  
Prof.Dr. Gürol OKAY  
Doç.Dr. Orhan ATAKOL

Bu çalışmada, 1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen  $Cl_2P(O)N=PCl_3$  (1) bileşiği, fosfor pentaklorür ile amonyumsülfatın reaksiyonundan elde edildi. Bileşik (1) in, pirimer (t-butilamin) ve sekonder (piperidin, diizopropilamin) aminlerinin aşırısı ile asetonitril ortamında verdiği süstitüsyon reaksiyonları incelendi. Fosfazen (1) bileşiğinin; t-butilamin, piperidin ve diizopropilamin ile reaksiyonundan, üç tane fosfazen ve dört tane fosfonoilamin bileşikleri sentezlendi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, IR-,  $^1H$ -,  $^{13}C$ - ve  $^{31}P$ -NMR spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Ayrıca 1-Diklorofosfinoil-2,2-dikloro-2-diizopropilaminofosfazen (6) bileşiğinin yapısı X-ışınları kristallografisi ile belirlendi.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Asiklik Fosfazen Türevleri, Fosfinoilamin Bileşikleri,  
X-ışınları Kristallografi Verileri, Spektroskopik Veriler

## ABSTRACT

Masters Thesis

AMINOLYSIS AND ALCOHOLYSIS OF P-TRICHLORO-N-DICHLORO  
PHOSPHORYL MONOPHOSPHAZENE AND THE INVESTIGATIONS OF THE  
STRUCTURES OF PRODUCTS

Hakan DAL

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of ChemistrySupervisor: Prof.Dr.Zeynel KILIÇ  
1997, Page: 48Jury: Prof.Dr.Zeynel KILIÇ 1997  
Prof.Dr. Gürol OKAY  
Assoc.Prof.Dr. Orhan ATAKOL

In this study, 1-(dichloro)phosphinyl-2,2,2-trichloro phosphazene  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$  (1) was prepared from phosphorous pentachloride and ammonium sulfate. The substitution reactions of 1-(dichloro)phosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazene  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$  (1) with an excess of primary amines (t-butylamine) and secondary amines (piperidine and diisopropylamine) in acetonitrile have been investigated. The reactions of compound (1) with t-butylamine, piperidine and diisopropylamine in acetonitrile gave three acyclic phosphazanes and four phosphinoylamines.

The structures of these compounds have been determined by elemental analysis, IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - ve  $^{31}\text{P}$ -NMR spectral data. The structure of 1-dichloro phosphinoyl-2,2, dichloro-2-diisopropylaminophosphazane was also determined by X-ray crystallographic data.

**KEY WORDS:** Acyclic Phosphazene Derivatives, Phosphinoyl Amine Derivatives,  
X-ray Crystallographic Data, Spectroscopic Data

## TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim üyesi Sayın Prof.Dr.Zeynel KILIÇ' a şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Necla GÜNDÜZ hocama teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bana bilgileri ve tecrübeleriyle yardımcı olan Mustafa HAYVALI ve Mustafa YILDIZ'a teşekkür ederim. Anorganik Kimya Anabilim Dalında görev yapan tüm çalışma arkadaşlarıma, cam atölyesi çalışanlarına, bu çalışmanın ortaya çıkmasında 95-25-00-26 numaralı proje ile gerekli maddi desteği sağlayan A.Ü. Araştırma Fonuna ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Araştırmalarım sırasında bana her türlü desteği gösteren nişanlım Özgür COŞGUN ve annem Filiz COŞGUN a şükranlarımı sunarım. Eğitim hayatım boyunca bana inanan ve beni destekleyen biricik annem Bilge DAL a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜRLER.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
KISALTMALAR.....	viii
ÇİZELGELER.....	ix
SPEKTRUMLAR.....	x
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Fosfor Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	3
2.2.Fosfazenlerin Adlandırılması.....	3
2.3.Fosfazenlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi.....	6
2.4.Fosfazenlerin sentezi.....	7
2.4.1.Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi.....	7
2.4.2.Halkalı Fosfazenlerin Sentezi.....	10
2.4.3.Polifosfazenlerin Sentezi.....	12
2.5.Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	13
2.5.1.Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları.....	13
2.5.2.Fosfazenlerin Alkoliz Reaksiyonları.....	16
2.5.3.Fosfazenlerin Steospesifik Reaksiyonları.....	17
2.6.Fosfazen Bileşiklerinin Yapılarının Spektroskopi ve X-ışınları Kristallografi Yöntemi İle İncelenmesi.....	18
3.METARYAL VE METOT.....	24
3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	24
3.2.Kullanılan Cihazlar.....	24
3.3.Metot.....	24
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	26
4.1. Çıkış maddesinin Sentezi.....	26
4.1.1. 1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen (1).....	26



4.2. Açık Zincirli Amino Fosfazenlerin Sentezi.....	26
4.2.1. 1-di(t-bütülamino)fosfinil - 2,2,2 - tri(t-bütülamino)fosfazen (3) ve bis[di(t- bütülamino) fosfinoilamin (4).....	26
4.2.2. Bis [di(piperidino)fosfinoil]amin.....	26
4.2.3. 1-Diklorofosfonil-2,2-kloro-2-diizopropilaminofosfazen (6) ve 1-Diklorofosfinoil-2-kloro-2-diizopropilaminofosfinoilamin (7).....	27
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	28
5.1. Tez Kapsamındaki Kimyasal Reaksiyonlar: .....	28
5.2. Spektral Yorumlar.....	30
5.2.1. IR Spektrumları.....	30
5.2.2. <sup>31</sup> P-NMR Spektrumları.....	31
5.2.3. Element Analizi.....	31
5.2.4. <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	32
5.2.5. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları.....	33
5.2.6. X-Işınları Kristallografisi.....	33
KAYNAKLAR.....	37
EKLER.....	40
ÖZGEÇMİŞ.....	48

**KISALTMALAR****A) GENEL VE FİZİKSEL SEMBOLLER**

THF	:	Tetrahidrofuran
Å	:	Angström
°C	:	Santigrad
cm <sup>-1</sup>	:	Dalga Sayısı
d	:	İkili pik (doublet)
Decomp	:	Bozunma Noktası
mp	:	Erime Noktası
(°)	:	Derece
g	:	Gram
Hz	:	Hertz
IR	:	Infrared
m	:	Çoklu Pik (Multiplet)
M <sup>+</sup>	:	Moleküler İyon
mmol	:	Millimol
NMR	:	Nuclear Mağnetik Rezonans
[ <sup>1</sup> H]	:	Proton Eşleşmemiş (Proton Decoupled)
l	:	Dörtlü Pik (Quartet)
s	:	Tekli Pik (Singlet NMR ); kuvvetli pik (strong IR)
t	:	Üçlü Pik (Triplet)
w	:	Zayıf Pik (Weak)

**B) KİMYASAL BİLEŞİKLER**

Ar	:	Aril
Ph	:	Fenil
Bu	:	Butil
Bu <sup>t</sup>	:	t-Butil
Et	:	Etil
Pr <sup>i</sup>	:	iso-Propil
Me	:	Metil
MeCN	:	Asetonitril
THF	:	Tetrahidrofuran
TLC	:	İnce Tabaka Kromatografisi
s-TCE	:	Simetriktetrakloroetan

**ÇİZELGELER**

	<u>SAYFA</u>
Çizelge 1.1. Sentezlenen Bileşiklerin Formülleri ve Adları.....	2
Çizelge 2.1. Bazı Fosfazen Bileşiklerinin <sup>31</sup> P-NMR Spektrum verileri .....	19
Çizelge 2.2. Bileşik (I) in X-ışınları Verileri.....	21
Çizelge 2.3. Bileşik (IV) in X-ışınları Verileri.....	22
Çizelge 2.4. Bileşik (IX) in X-ışınları Verileri.....	23
Çizelge 5.1. Bileşiklerin Karakteristik IR Spektrum Verileri.....	30
Çizelge 5.2. Bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR Spektrum Verileri.....	31
Çizelge 5.3. Bileşiklerin Element Analiz Verileri.....	31
Çizelge 5.4. Bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR Spektrum Verileri.....	32
Çizelge 5.5. Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Kimyasal Kayma Verileri.....	33
Çizelge 5.6. Bileşiklerin X-ışınları Kristallografisi Değerleri.....	35
Çizelge 5.7. Bileşik (6)'nın X-ışınları Verileri .....	35
Çizelge 5.8. Bileşik (6) Bağ Uzunlukları ( Å ) ve Bağ Açıları (°).....	36

**SPEKTRUMLAR**

<u>Spektrum No</u>		<u>SAYFA</u>
1	Bileşik (3) in IR Spektrumu.....	40
2	Bileşik (5) in IR Spektrumu.....	41
3	Bileşik (7) in IR Spektrumu.....	42
4	Bileşik (6) in IR Spektrumu.....	43
5	Bileşik (IX) in IR Spektrumu.....	44
6	Bileşik (6) in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	45
7	Bileşik (6) in <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu.....	46
8	Bileşik (IX) in <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu.....	47
9	Bileşik (6) in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	48

## 1.GİRİŞ

Fosfazenler yapısında azot, fosfor, halojen ve organik yan gruplar içeren bileşiklerdir. Azot ve fosfor arasında bir çift bağ bulunur. Fosfazenler düz zincirli (lineer), halkalı (siklo) ve polimerik olmak üzere gruplandırılır ( Allcock, 1972 ). Düz zincirli fosfazenler (R)HN=PX<sub>3</sub> veya X<sub>2</sub>P(Y)-N=PX<sub>3</sub>; halkalı fosfazenler (NPX<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (X=F,Cl,Br, n=3-8); polimerik fosfazenler X<sub>2</sub>P(Y)-(N=PX<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-N=PX<sub>3</sub> (R=alkil, X=halojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y=O,S) genel formülleri ile gösterilirler ( Allen, 1994 ).

Halkalı fosfazenler ısıtıldığında halkanın açılması, düz zincirli yapıya dönüşmesi veya polimerlerin oluşması mümkündür ( Shaw, 1962; Potin, 1991).

Son yıllarda fosfazenler üzerinde çalışmalar hızlanmıştır. İnorganik yapıda olmaları birçok avantajlar sağlamaktadır. Sıcaklığa ve tutuşmaya karşı dayanıklı olması ( Walker, 1972 ); biyolojik aktiviteye sahip olan anti bakteriyel ve anti karsinojenik özellik gösteren amino veya aminoasit gruplarının bağlanabilmesi ( Van Der Huizen, 1984 ); lif ve iplik haline getirilebilmeleri ( Walker, 1972 ); sıvı kristal özellik göstermeleri fosfazenlerin önemini arttırmıştır.

Bu çalışmada Cl<sub>3</sub>P=N-P(O)Cl<sub>2</sub> (1) ,P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen (1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen ) çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. Bu bileşik, uygun bir yöntemle sentezlendikten sonra pirimer ve sekonder aminlerle verdiği aminoliz reaksiyonları incelenmiştir. Reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Ürünlerin yapısı element analizi, IR,<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>31</sup>P- NMR, ve X- ışınları kristallografi yöntemleri ile aydınlatılmıştır.

Çizelge 1.1 Sentezlenen bileşiklerin formülleri ve adlandırılması:

Bileşik No	Sentezlenen Bileşiklerin Formülleri	Sentezlenen Bileşiklerin Adları
1	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad   \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen
2	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	Bis(diklorofosfinoil)amin
3	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{NHC(CH}_3)_3 \\ \parallel \quad   \\ (\text{CH}_3)_3\text{CHN}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{NHC(CH}_3)_3 \\   \quad   \\ (\text{CH}_3)_3\text{CNH} \quad \text{NHC(CH}_3)_3 \end{array}$	1-Di(t-bütilamino)fosfinil-2,2,2-tri (t-bütilamino)fosfazen [P-Tri(t-bütilamino)-N-di(t-bütilamino) fosfonoilmonofosfazen]
4	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_3\text{CHN}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{NHC(CH}_3)_3 \\   \quad   \quad   \\ (\text{CH}_3)_3\text{CNH} \quad \text{H} \quad \text{NHC(CH}_3)_3 \end{array}$	Bis [di(t-bütilamino)fosfinoil]amin
5	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{N} \\   \quad   \quad   \\ \text{N} \quad \text{H} \quad \text{N} \end{array}$	Bis [di(piperidino)fosfinoil]amin
6	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \\ \parallel \quad   \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{N}=\text{P}-\text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{array}$	1-Diklorofosfinoil-2,2-dikloro-2-diizopropil aminofosfazen
7	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{N}-\text{P}-\text{Cl} \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2 \end{array}$	1-Diklorofosfinoil-2-kloro-2-diizopropil aminofosfinoilamin

## 2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

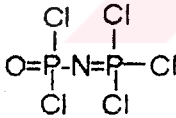
### 2.1.Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfor bileşikleri, fosfor azot arasındaki bağ sayısına bağlı olarak fosfazan ( $H_2N-PH_4$ ), fosfazen ( $HN=PH_3$ ) ve fosfazın ( $N=PH_2$ ) şeklinde ifade edilir.

Fosfazenler, açık zincirli (lineer), halkalı (siklo) ve polimerik olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Düz zincirli fosfazenler  $(R)HN=PX_3$  veya  $X_2P(Y)-N=PX_3$ , formülleri ile gösterilir. Halkalı fosfazenler  $(NPX_2)_n$  genel formülü ile gösterilir. Yapısında iki veya daha çok fosfor ve azot atomu içerirler. Trimer ( $n=3$ ), tetramer ( $n=4$ ) ve pentamer ( $n=5$ ) yapıları üzerinde daha çok çalışılmıştır. Trimerde  $(NPCl_2)_3$ , yapının düzlemsel olduğu ve fosfor azot arası bağ uzunluğunun 1,581 (2) Å olduğu bulunmuştur. Tetramerik seride fosfor azot arası (P-N) bağ uzunluğunun trimerik seridekilere göre daha kısadır. Flor serisinde ( $n=3,4$ ) düzlemsel yapının dışında sandalye yapıları da bulunmuştur (Allcock, 1985).

### 2.2.Fosfazenlerin Adlandırılması

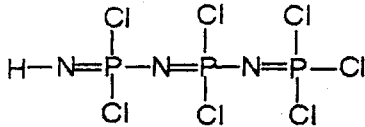
Fosfazenler adlandırılırken önce sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir, sonra (-N=P-) grubu sayısına bağlı olarak di, tri ve tetra ön eki konup fosfaza terimi eklenir. Çift bağların yerleri ve sayısı latince olarak belirtildikten sonra, -en son eki ilave edilir. Halkalı fosfazenler de sübstitüentlerin adından sonra -siklo ön eki kullanılır (Şekil 2.2.1.).



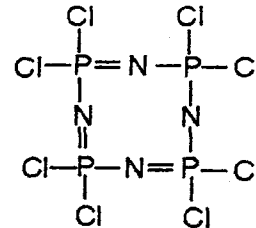
1-Diklorofosfenil-2,2,2-triklorofosfaz en



2,2,4,4,6,6-Hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien (Trimer)



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



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

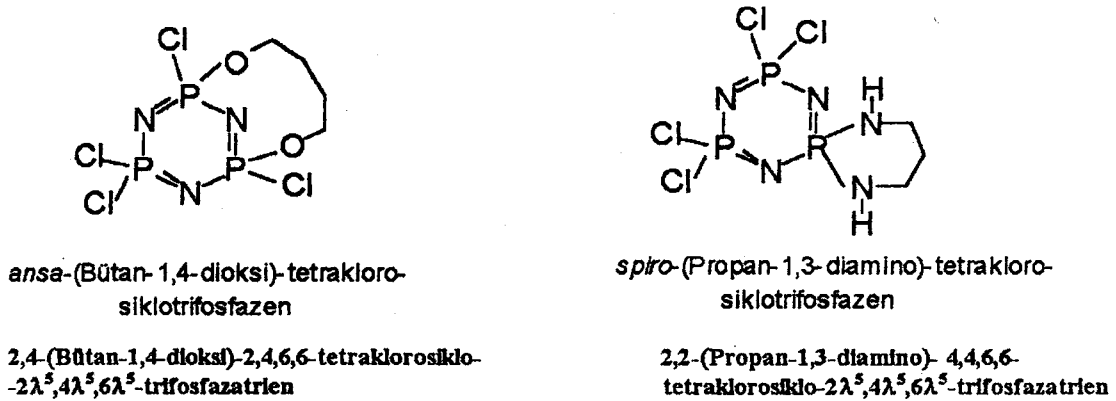
Şekil 2.2.1.

Bu adlandırma sisteminde adların yazılması uzun olmaktadır. Bundan dolayı kısa fakat, sistematik olmayan adlandırma sistemi kullanılır. Bu sistemde çift bağlar konjuge durumda olduğu için yerleri belirtilmez. Azotlar süstitüent taşımadığı için, uygun durumlarda süstitüentlerin yerleri ve çift bağ sayısı belirtilmez. Aynı tür süstitüent aynı tür fosfor atomunda ise geminal farklı fosfor atomları üzerinde ise nongeminal bileşik olarak adlandırılır. Aşağıda bu sisteme göre bileşikler adlandırılmıştır (Şekil 2.2.2.).



Şekil 2.2.2

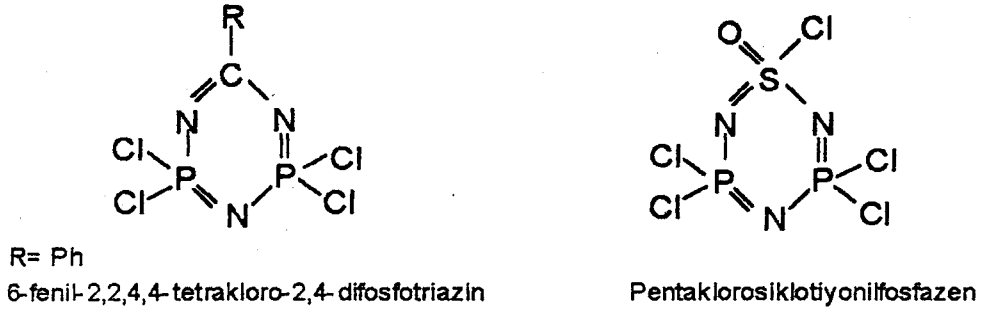
Birden fazla fonksiyonlu grup ( diamin, diol, ditiyol ) taşıyan nükleofillerde  $(N\text{PCl}_2)_{3,4}$  ün reaksiyonundan iki veya daha fazla ürün oluşur. Aşağıdaki formüllerde görüldüğü gibi bifonksiyonel grubun iki ucunun aynı fosfora bağlanması ile spiro, farklı fosfora bağlanması ile ansa bileşiği oluşmaktadır. Ayrıca, son zamanlarda fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra  $n\lambda^m$  ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çifte bağın sayısı latince belirtildikten sonra -en eki ilave edilir. Bu ifadede  $(n\lambda^m)$ , n bileşikteki fosforun numarasını,  $\lambda^m$  ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir (Şekil 2.2.3.).



Şekil 2.2.3.

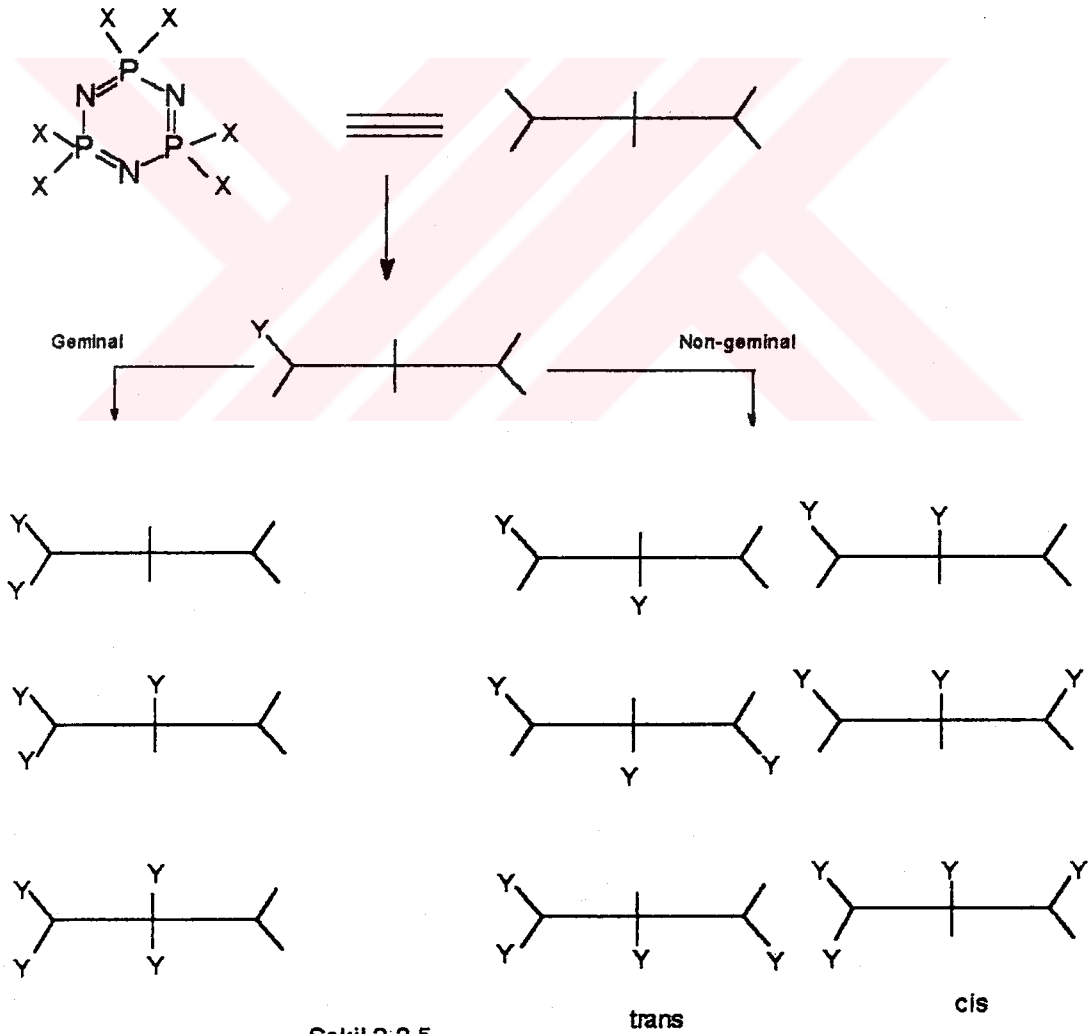


Fosfazen halkasında fosfor ve azot atomları yanında farklı atomlarda bulunabilir. Bu tür yapıların adlandırılması aşağıdaki gibidir (Şekil 2.2.4.).



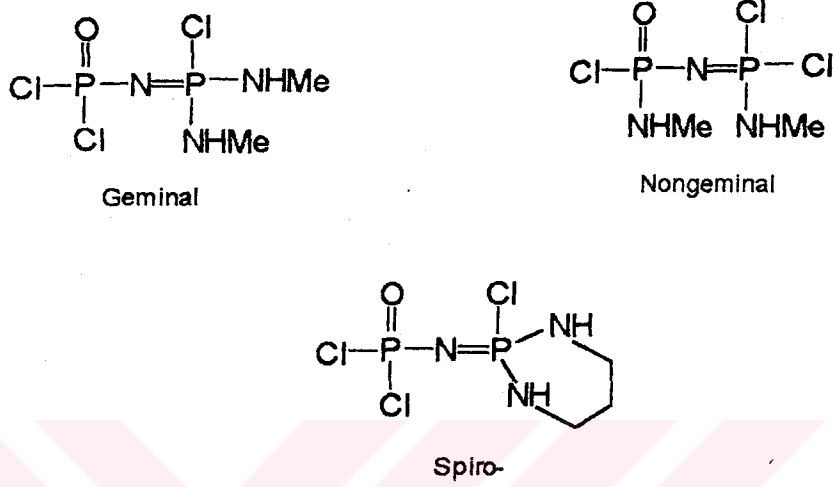
Şekil 2.2.4.

Trimer ve tetramer aşağıdaki gibi çubuk şeklinde gösterilebilir. Fosfazenlerdeki izomeri çeşitlerinin gösterilmesinde kolaylık sağlar (Allcock, 1972 ; Allen 1987) (Şekil2.2.5.).



Şekil 2.2.5.

Çıkış maddesi olan bileşik (1)'nin türevlerinde de geminal, non-geminal ve spiro-yapılar görülebilir ( Shaw 1989; Al-Madfa et.al., 1991 ) ( Şekil 2.2.6. ). Ancak şimdiye kadar spiro- veya ansa- ürünlerinin elde edilmesi konusunda bir literatür yayınlanmamıştır.

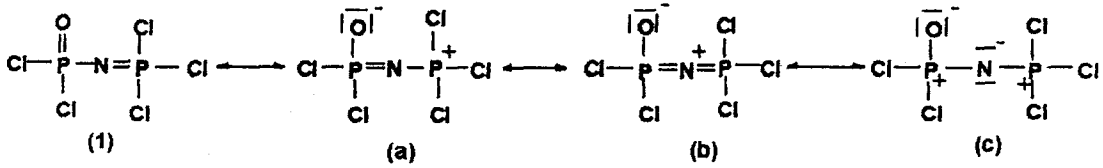


Şekil 2.2.6.

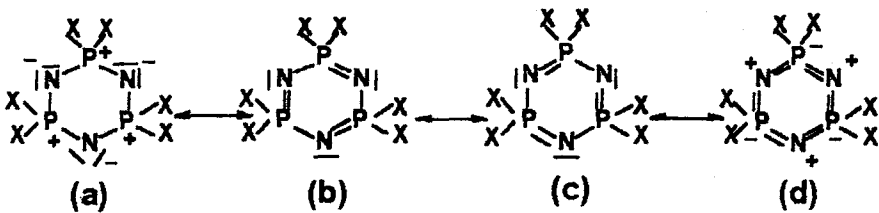
### 2.3.Fosfazenlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi

Düz zincirli fosfazenlerdeki rezonans sınır formülüne örnek olarak fosfazen (1) verilebilir ( Pomerantz et.al., 1987 ) ( 2.3.1 ).

2.3.1.



Halkalı fosfazenlerde elektron delokalizasyonu olduğundan dolayı kararlı yapıya sahiptirler ( Dewar et.al., 1960; Allen, 1991 ). Aşağıda rezonans formüllerinde görüldüğü gibi  $\pi$ - bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki  $\pi$ - elektron yoğunluğu düşmüştür.

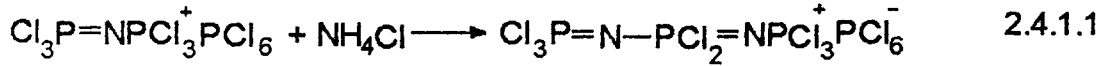
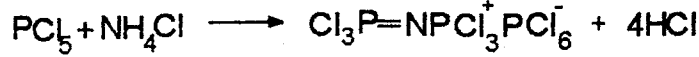


2.3.2.

## 2.4. Fosfazenlerin Sentezi

### 2.4.1. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi

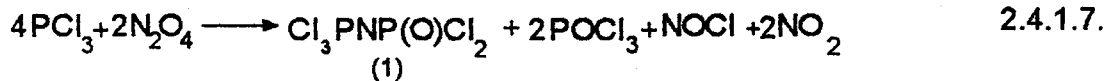
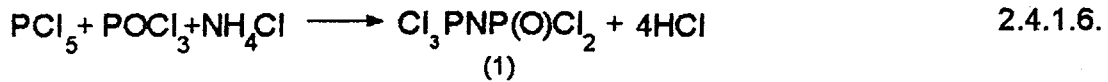
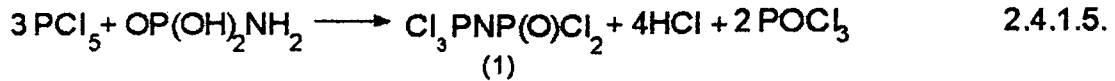
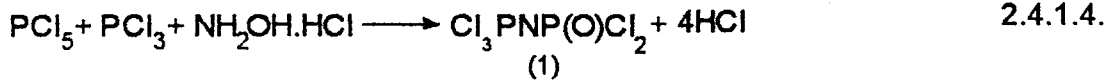
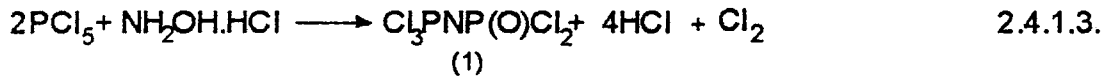
Düz zincirli fosfazenler bir çok yöntemlerle sentezlenebilir ( Allen, 1994 ). Fosfor pentaklorür ile amonyum tuzlarının kaynama noktası yüksek çözücüler ( *s*-TCE veya klorbenzen ) içinde kaynatılması ile elde edilir ( 2.4.1.1. ).



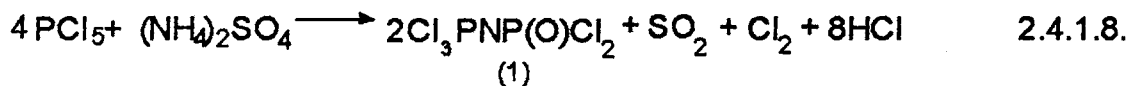
Bu reaksiyon da elde edilen iyonik fosfazen bileşiği (ara ürün), amonyum sülfat ile reaksiyona sokularak zincirin uzatılması sağlanır. İstenilen zincir uzunluğuna ulaşıldığında sülfat ile yükseltgenerek reaksiyon tamamlanır zincir uzaması durdurulur.



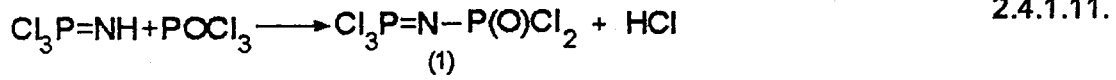
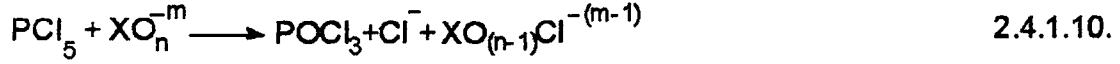
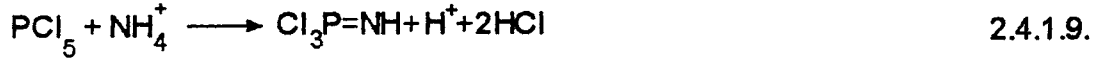
Çalışmamızda çıkış maddesi olarak kullanılan bileşik (1),  $\text{PCl}_5$ 'in çeşitli maddelerle reaksiyonundan elde edilir ( Emsley et.al, 1971 ).



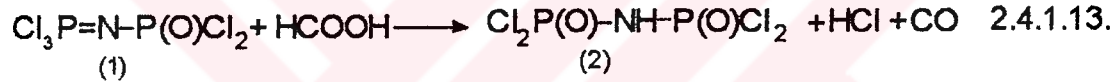
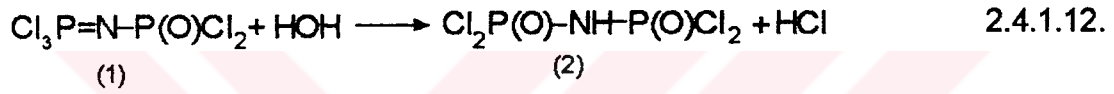
Bileşik (1), fosforpentaklorür ile amonyumsülfatın reaksiyonundan da elde edilir ( Denklem 2.4.1.8. ).



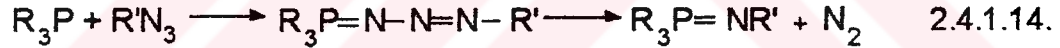
Bileşik (1), en yüksek verimle bu reaksiyondan elde edilir. Fosforpentaklorür ile amonyum sülfat geri soğutucu altında inert çözücüde (s-TCE) reaksiyona sokulur. Çıkan gazlar toplanır. Ham ürün (k.n.=110-115 °C, 0,1 mmHg) destillenerek saflaştırılır (e.n. 32 °C havada bozulur). Bu reaksiyon için önerilen mekanizma aşağıdadır.



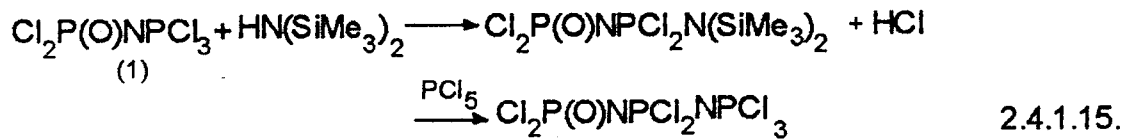
Mekanizmadan da anlaşılacağı gibi ara basamaklarda oluşan  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$  ile  $\text{POCl}_3$  etkileşmesinden bileşik (1) oluşmaktadır. Bileşik (1), su veya formik asitle etkileşirse bis(diklorofosfinoil)amin (2) elde edilir (Reaksiyon 2.4.1.11.; 2.4.1.12.) (Riesel et.al, 1974)



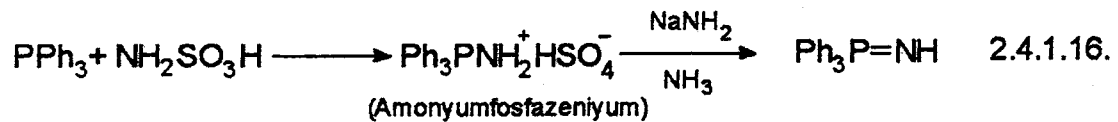
Düz zincirli fosfazenlerin sentezine, trialkilfosfin bileşikleri ile azotür ( $\text{R}'\text{N}_3$ ) bileşiklerinin reaksiyonu örnek verilebilir (Singer, 1987).



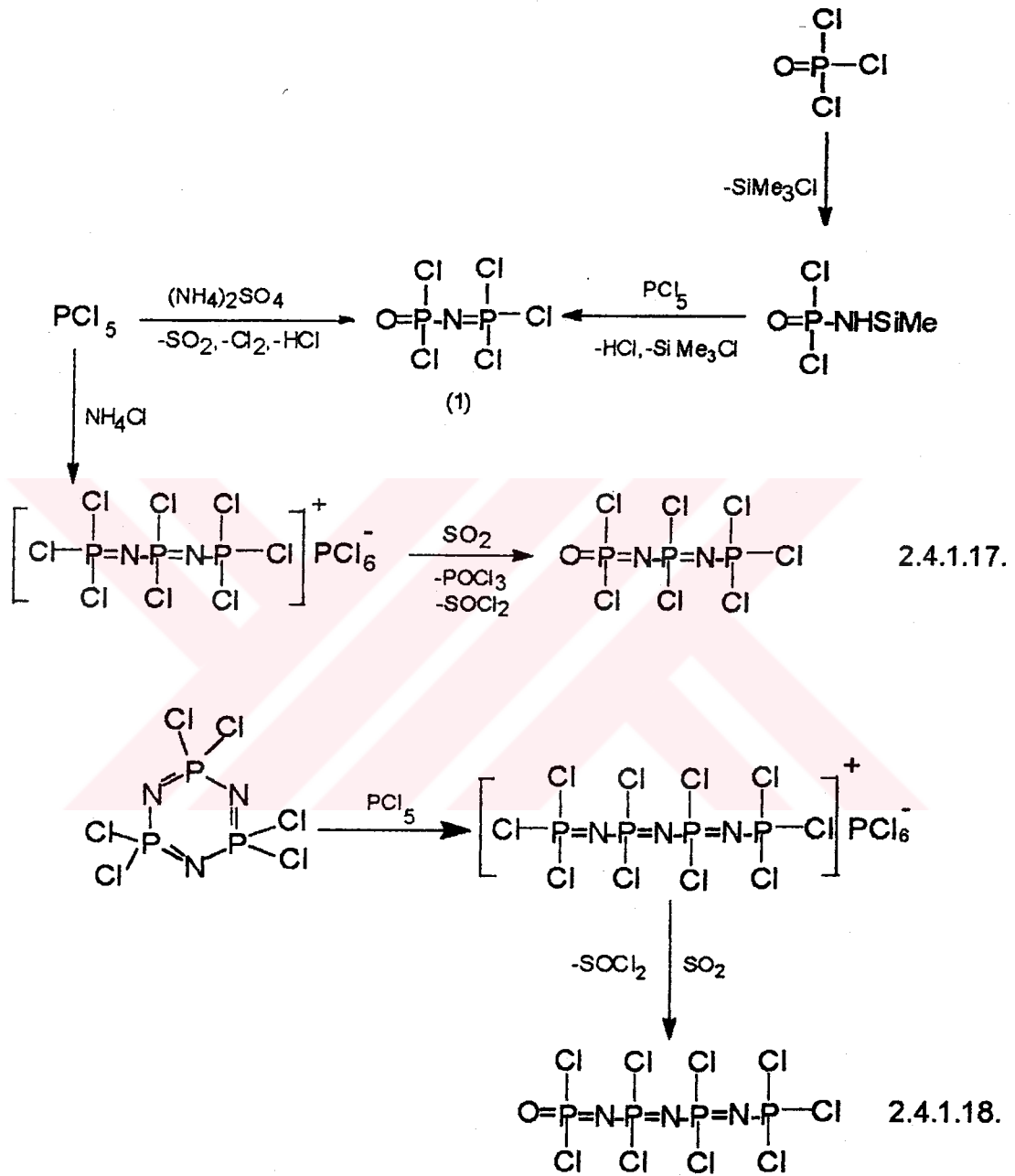
Çıkış maddesi bileşik (1) üzerinden zincirin uzatılması mümkündür. İstenilen zincir uzunluğuna ulaşıldığında fosforpentaklorür ile reaksiyon sonlandırılır (Emsley, 1971).



Amonyumfosfazeniyum iyonu elde edilerek monofosfazen elde etmek mümkündür. (Zaltsman and Koidan, 1984).

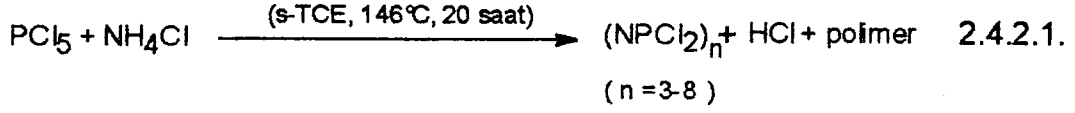


Düz zincirli fosfazenlerin bir bütün olarak aşağıdaki gibi göstermek mümkündür. Burada iki, üç ve dört fosfor içeren açık zincirli fosfazenlerin sentezi gösterilmiştir (Şekil 2.4.1.1.).

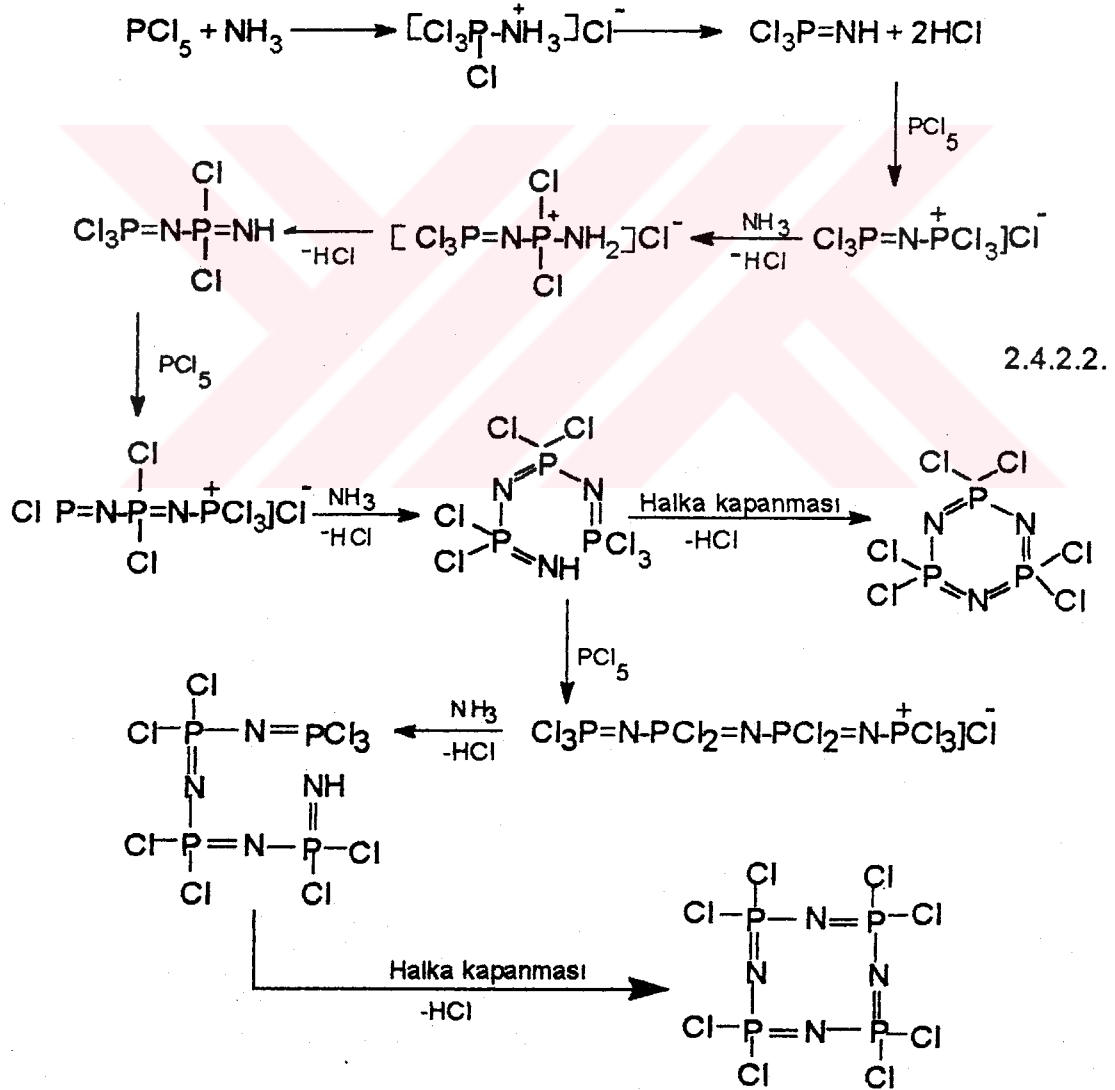


### 2.4.2.Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

Halkalı fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum tuzlarının kaynama noktası yüksek çözücüler (s-TCE) içinde kaynatılmasından elde edilir ( 2.4.2.1. ).



Yukarıdaki reaksiyona göre halkalı bileşikler ve polimerler elde edilir. Bu bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir ( 2.4.2.2. ). Reaksiyon ortamında  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 'den  $\text{NH}_3$  oluştuğu farzedilir (Shaw et.al., 1962; Walker, 1972).



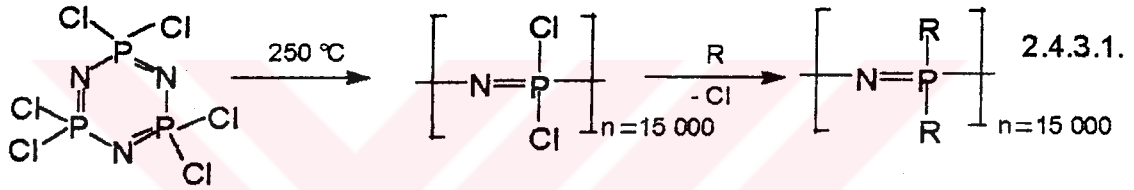


### 2.4.3. Polifosfazelerin sentezi

Poli(organo)fosfazelerin elde edilmesinde iki metot kullanılır,

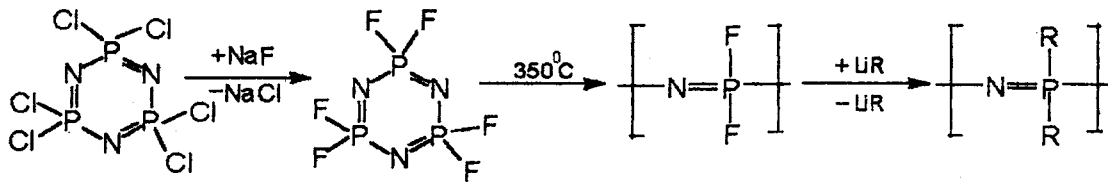
- (i)-Halka açılması reaksiyonu ile (ısı, ışık veya perasitler katalizörlüğünde).
- (ii)-Polimerleşebilen organik gruplar taşıyan fosfazelerin, organik polimerizasyon yöntemleri ile.

Hekzaklorosiklotrifosfazen ( $\text{NPCl}_2$ )<sub>3</sub>, vakum altında 250°C'de 4-saat boyunca polimerize edilerek poli(diklorofosfazen), ( $\text{NPCl}_2$ )<sub>n</sub> sentezlenir (Allcock; Kugel, 1965). Elde edilen poli(diklorofosfazen)'deki fosfor atomuna bağlı klor grupları R (prokain, dopamin, MeNH, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) ile yerdeğiştirmesi sonucu önemli bileşikler elde edilir (Allcock; Kugel 1965). Bu polimerlerde polimerizasyon derecesi n=15000 olabilir (2.4.3.1.).



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

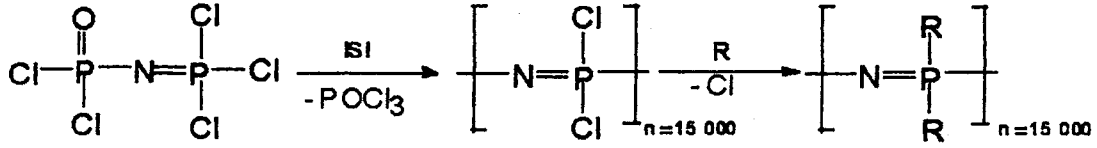
2.4.3.2



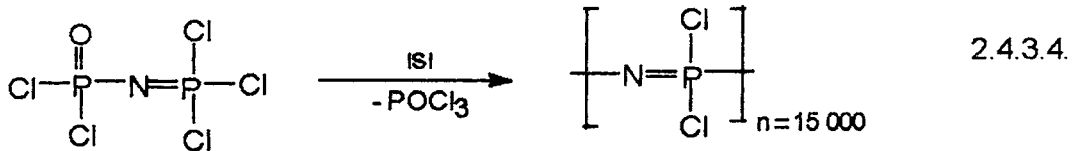
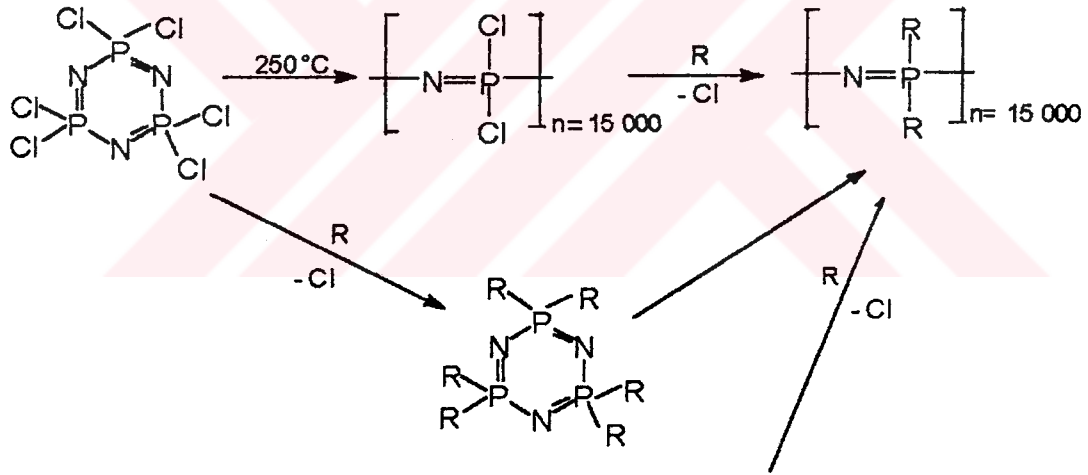
N-Diklorofosforil-P-triklorofosfazen'in (1) polimerizasyon reaksiyonu sonucunda poli(diklorofosfazen) sentezlenebilir (Halluin et.al., 1992).



## 2.4.3.3.



Bu yöntemle yüksek verimle polimer elde etmek mümkündür. Viskozite kontrol edilerek polimerin mol kütlesi istenilen şekilde ayarlanabilir. Yer değiştiren gruplar R: prokain, dopamin, sülfodazin gibi biyolojik aktif gruplar; MeNH, glikoz, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O gibi suda çözünebilir gruplar; CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> gibi suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı, film haline getirilebilen gruplar olabilir (Potin and De Jaeger 1991). Günümüzde bu konuda pek çok araştırma yapılmaktadır. Aşağıda polimerizasyon yöntemleri bir tablo halinde verilmiştir (2.4.3.4.).

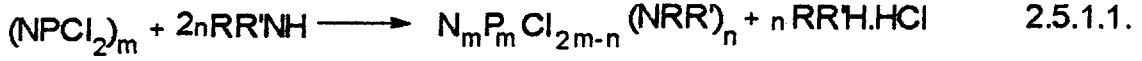


## 2.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları

### 2.5.1. Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları

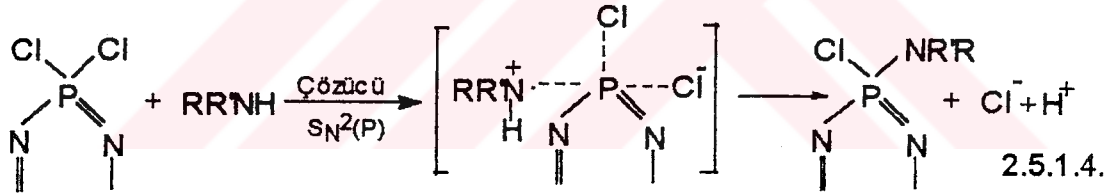
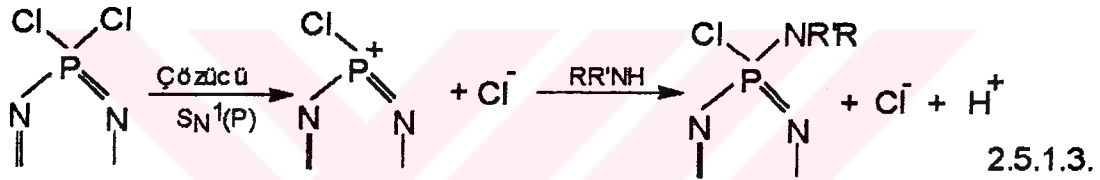
Halkalı ve düz zincirli fosfazenlerin klor atomları, aminlerle S<sub>N</sub><sup>1</sup>(P) ve S<sub>N</sub><sup>2</sup>(P) reaksiyonları sonucunda yer değiştirerek aminofosfazen türevleri meydana gelir. Hekzakloro siklotrifosfazatrien, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub>, oktaklorosiklotetrafosfazatetraen, N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub> ve 1-diklorofosfinil-

2,2,2-triklorofosfazenin,  $\text{NP}_2\text{Cl}_2\text{O}$ , aminler ile reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan asiti (HCl) tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir.

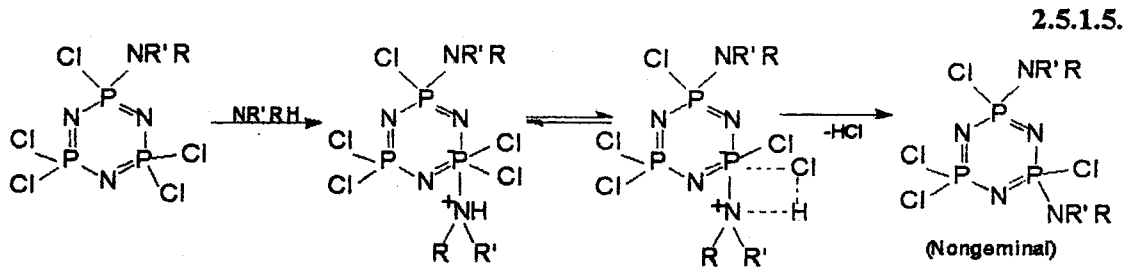


( $m=3,4$ )

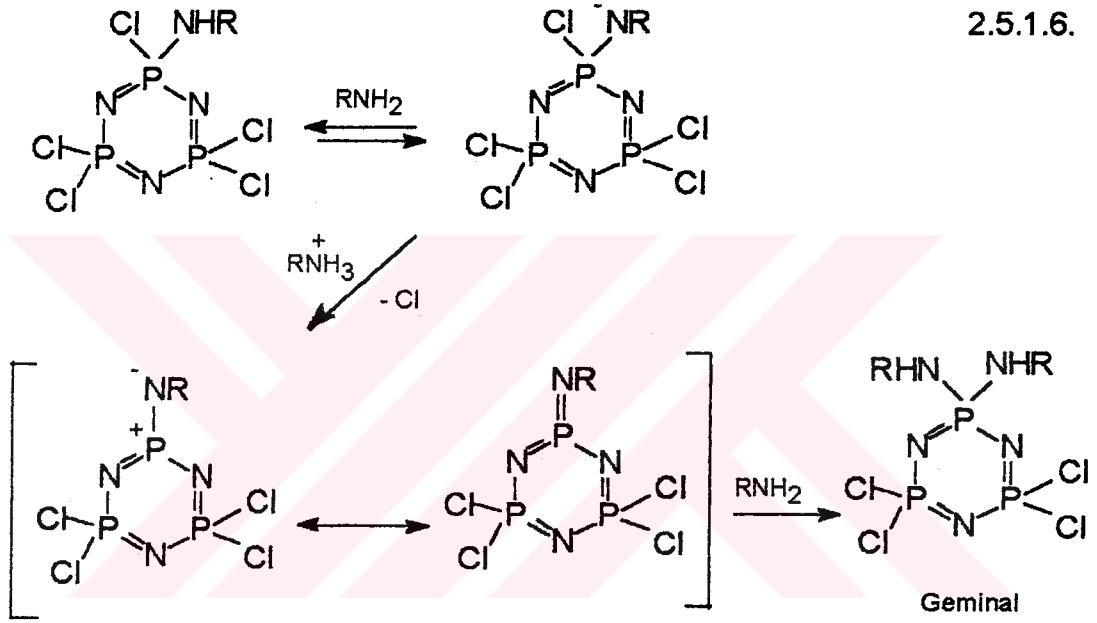
Trimerin çeşitli primer ve sekonder aminler ile reaksiyonları incelenmiş, geminal ve nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir. Bu reaksiyonlar için  $\text{S}_\text{N}^1(\text{P})$  ve  $\text{S}_\text{N}^2(\text{P})$  olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir (Allcock, 1972; Lensink et al., 1984).



Bu mekanizmalar üzerinden yürüten reaksiyonlarda nongeminal ürünler oluşur.



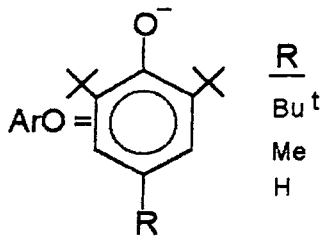
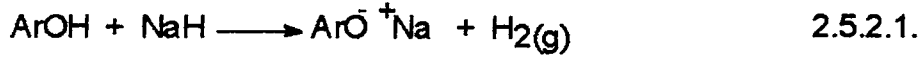
Reaksiyonda her iki mekanizmada rol oynayabilir. Bir çok sekonder amin ( dimetilamin, dietilamin, piroolidin, piperidin ) ve metilamin gibi bazik karakteri kuvvetli primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-butilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanelinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir ( Lensink et.al., 1984 ). Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan t-butilaminin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde proton koparıp-klor salınması "proton abstraction-chloride elimination" mekanizması önerilmiştir ( 2.5.1.6 ) (Allcock ,1972; Lensink et.al., 1984).



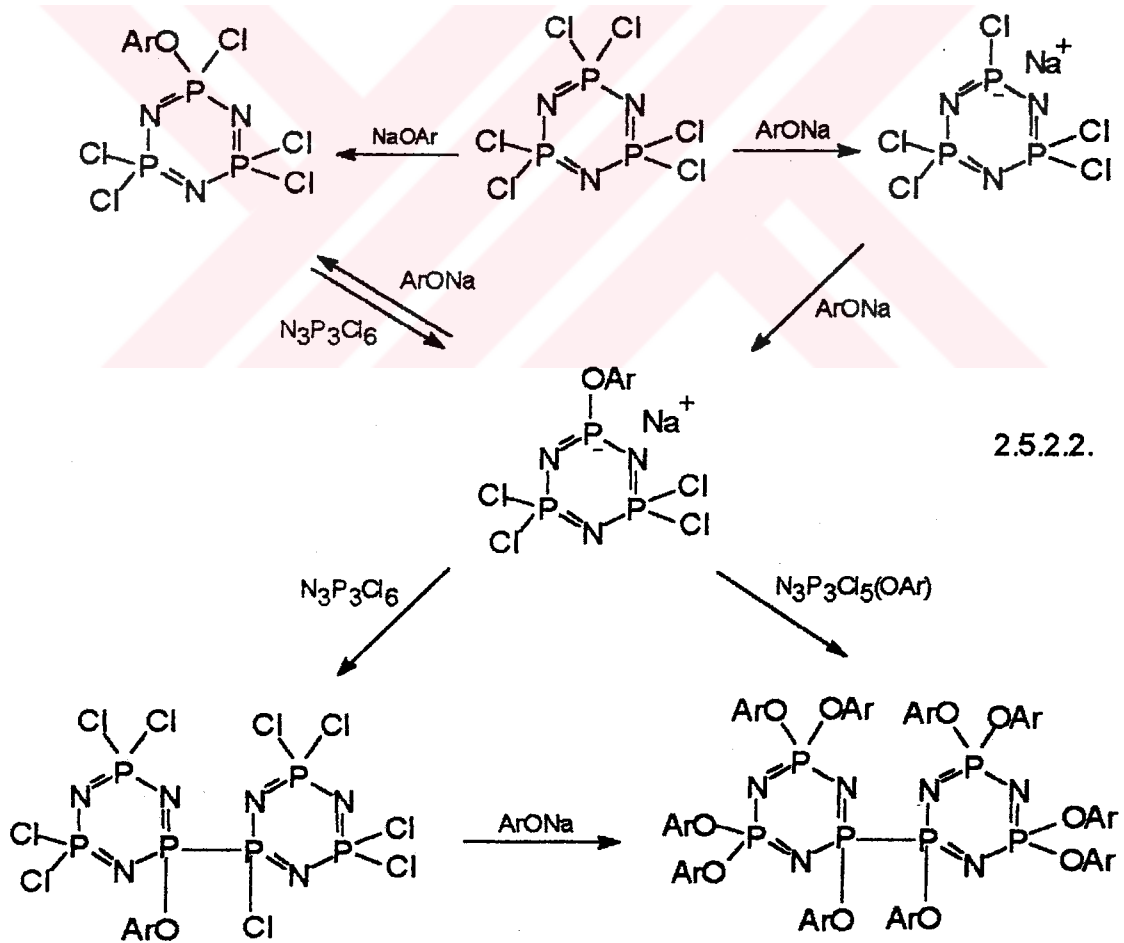
$N_3P_3Cl_6$ ,  $N_4P_4Cl_8$  ve  $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$  gibi fosfazenlerin çeşitli primer ve sekonder aminler ile reaksiyonları üzerinde çalışmalar yapılmıştır ( Kılıç and Shaw 1991 ). Bazı bileşiklerin katı hal yapısı X-ışınları kristallografisi yöntemi ile incelenmiştir. Bu çalışmalarda geminal ve non-geminal ürünlerin yapıları ve reaksiyonların yürüyüşü ( reaction patway ) büyük ölçüde aydınlatılmıştır ( Kılıç et.al., 1994; Kılıç et .al.,1996 ).

### 2.5.2. Fosfazenlerin Fenollerle Olan Reaksiyonları

Fosfazenler fenollerin tuzları ile reaksiyona girdiğinde klor grupları; -OR gruplarıyla yer değiştirebilir. Böyle bir reaksiyon için fenollerin tuzlarının hazırlanması gerekir ( 2.5.2.1 ). Aşağıda fenoliz reaksiyonlarına bir örnek verilmiştir ( 2.5.2.2 ) ( Kumar et. al.,1983 ).

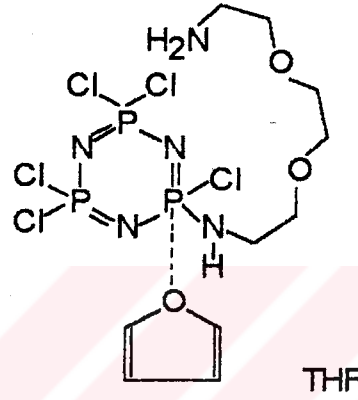


Şekil 2.5.2.1.



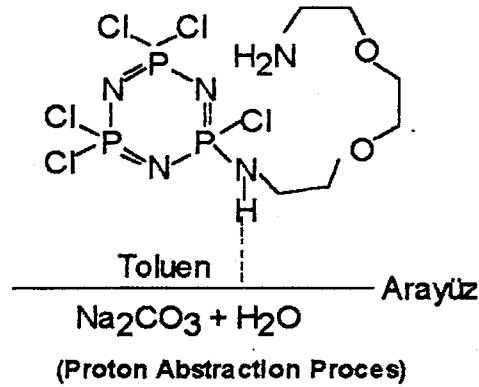
### 2.5.3.Fosfazenlerin Stereospesifik Reaksiyonları

Fosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarında birden fazla ürün oluşmaktadır. Stereospesifik reaksiyonlar ile bir ürünün sentezlenmesi mümkün olmuştur. Podandlar ile fosfazenlerin değişik çözücü ortamlarda reaksiyona sokulmuştur. Kullanılan çözücüye göre, bir tür yapı veya değişik oranlarda iki tür yapının oluştuğu gözlenmiştir. ( El Bakılı et al., 1989 ). THF ortamında ansa, toluen-sodyumkarbonat ( çözelti ) karışımında spiro yapısının tercih edildiği anlaşılmıştır. Organik çözücü karışımlarında ise her iki yapısında oluştuğu belirtilmiştir ( Şekil 2.5.3.1 ve 2.5.3.2 ).



Şekil 2.5.3.1. Ansa Bileşiğinin Elde Edilişi

Şekilde görüldüğü gibi THF ile fosfor atomu arasında  $d\pi...p\pi$  bindirmesinden dolayı, azot ile fosfor arasında ikinci bağın oluşarak klorürün ayrılması zorlaştığı için bifonksiyonel grubun diğer ucu başka fosfora bağlanarak ansa bileşiği oluşur. Toluen-Sodyumkarbonat ( çözelti ) karışımında ise sadece spiro bileşiği oluşur.

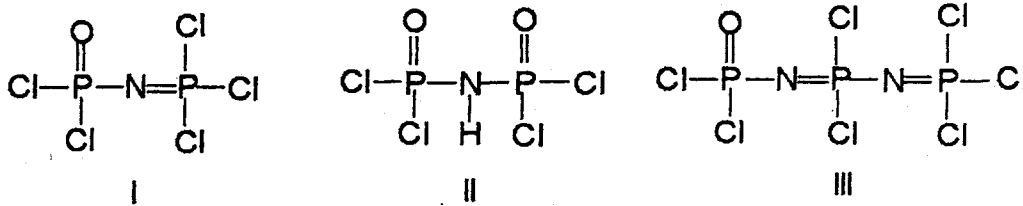


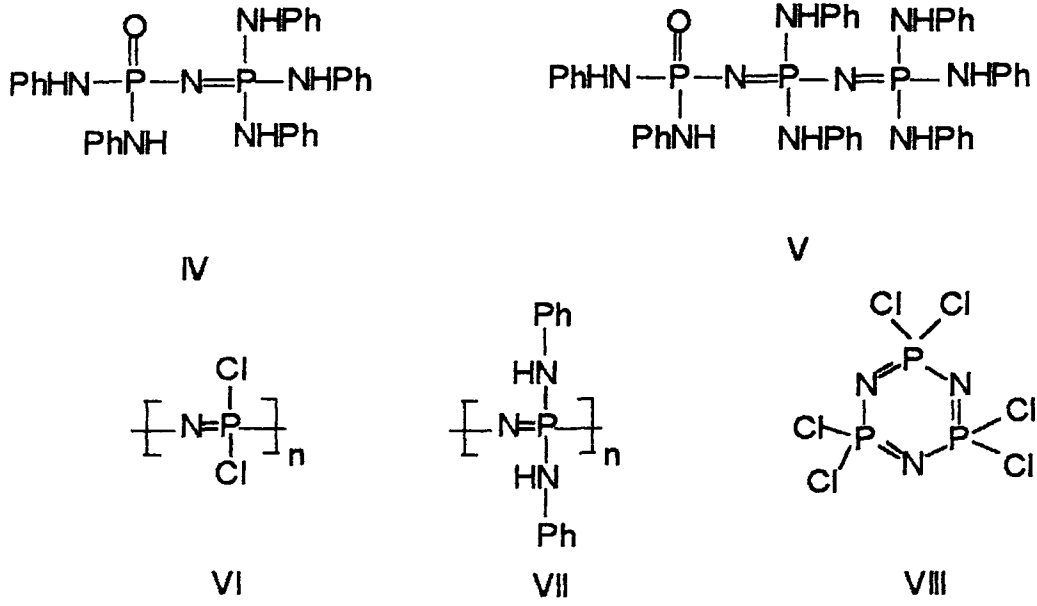
Şekil 2.5.3.2. Spiro Bileşiğinin Elde Edilişi

Yukarıda proton abstraction prosesinde spiro bileşiğinin nasıl oluştuğu gösterilmiştir. Amine bağlı hidrojen bazik çözelti tarafından çekilmekte, azot ile fosfor arasında ikinci bağ oluşarak klorür ayrılmaktadır. Böylece fosfor atomu diğerlerine göre daha aktif olduğu için bifonksiyonel grubun diğer amino ucu aktif olan aynı fosfora bağlanır. Burada apolar çözücü olan toluenin kullanılmasının nedeni, polar çözücülerde amino bileşiğinin çözücü ile hidrojen bağı yaparak aktifliğinin azaltılmasıdır. Ayrıca polar çözücü  $\text{CHCl}_3$ 'da yapılan reaksiyonlarda spiro-ansa karışımı (50:50) olduğu gözlenmiştir. Benzende yapılan çalışmalarda klatratların oluştuğu bulunmuştur. Sonuç olarak en iyi çözücünün toluen olduğu kararına varılmıştır.

## 2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Yapılarının Spektroskopisi ve X-Işınları Kristallografisi Yöntemi ile İncelenmesi

$^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -NMR, IR ve X-Işınları kristallografisi yöntemleri ile fosfazelerin yapıları aydınlatılmıştır. Fosfazelerin trimer ve tetramer halindeki bileşiklerinde fosforların hepsi eşdeğer durumdadır. Bu fosfazen bileşiklerinin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarında tek sinyal gözlenir ve  $A_n$  türü spektrum denir. Fosforlara bağlı klor atomları ile değişik nükleofillerin süstitüsyon reaksiyonları yapılırsa fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar,  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları değişir. Bu tür spektrumlara  $AB$ ,  $A_2B$ ,  $ABC$  (veya  $AMX$ ),  $ABCD$ ,  $A_2B_2$  türü spektrumlar denir. Çalışmalarımızda çıkış maddesi olarak kullandığımız  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$  (1) bileşiğinde fosfor atomlarının kimyasal çevreleri eşdeğer değildir.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları  $AB$  türü spektrum verir. Bileşik (1), su ya da formik asitle reaksiyona sokulacak olursa bis (dikloro) fosfinoilamin  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NHP}(\text{O})\text{Cl}_2$  (2) elde edilir. Bu bileşikteki fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan  $A_2$  türü spektrum verir. ( Allcock et.al., 1984; Kılıç et.al., 1989,1991 ). Nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları ise  $^{31}\text{P}$ -NMR (hidrojen coupled) spektrumları ile fosforların kimyasal kayma değerlerinden belirlenir. Aşağıda bazı fosfazen bileşiklerinin yapıları ve spektrum türleri gösterilmiştir ( Şekil 2.6.1. )( Çizelge 2.6.1 ).





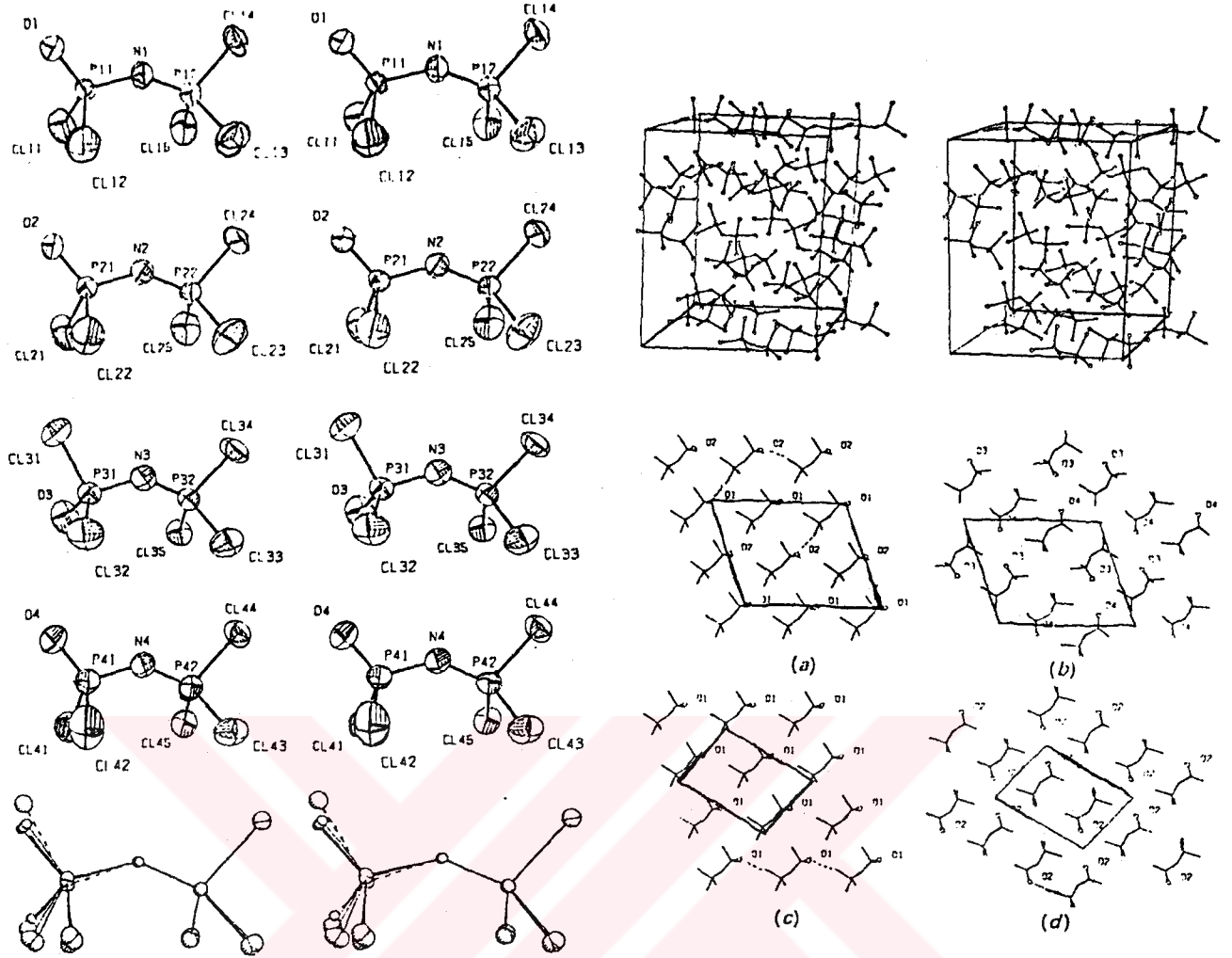
Şekil 2.6.1.

Çizelge 2.1.  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum Verileri.

Bileşik No:	Spektrum Türü	Kimyasal Kayması (ppm)			Eşleşme Sabiti (J-Hz)	
		A	B	C	$J_{AB}$	$J_{BC}$
I	AB	(-12.0)	(-4.1)		19.5	
II	$A_2$	(-6.8)				
III	ABC	(-11.4)	(-19.2)	(6.8)	28.5	29.0
IV	AB	(-11.0)	(-7.7)		50.0	
V	ABC	(-10.7)	(-15.4)	(-5.8)	55.2	40.8
VI	$A_n$	(-17.4)				
VII	$A_n$	(-14.0)				
VIII	$A_n$	(19.9)				

$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$  (1),  $[\text{N}(\text{HPh})_2]_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{P} [\text{N}(\text{HPh})_2]_3$  (IV) ve  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl} [\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2]$  (IX) bileşiklerinin X ışınları kristalografisi yöntemi ile yapıları aydınlatılmıştır (Belaj, 1993; Kılıç, 1994) (Şekil.2.6.2., 2.6.3. ve 2.6.4.). Bağ açıları ve bağ uzunlukları sırasıyla çizelge 2.2., 2.3. ve 2.4. 'de verilmiştir. Çıkış maddesi olan bileşik (1)'de birim hücrede dört molekül bulunmaktadır (Belaj, 1993). Bileşik (1), (IV), (IX)'de sırasıyla  $\text{P}_1 \dots \text{P}_2$  mesafesi 3.08 Å, 3.187 Å, 3.133 Å;  $\text{P}_1\text{-N}$  ve  $\text{P}_2\text{-N}$  bağ uzunlukları sırasıyla 1.58 Å ve 1.519 Å, 1.61 Å ve 1.577 Å, 1.653 Å ve 1.48 Å;  $\text{P}_1\text{-N-P}_2$  açıları ise sırasıyla  $144.5 (6)^\circ$ ,  $124.8 (1)^\circ$ ,  $137.2 (7)^\circ$  dir. Bağ uzunlukları karşılaştırılacak olunursa bileşik (1). ve (IV)'de P-N bağ uzunlukları birbirlerine oldukça yakındır. Bundan dolayı çift bağ, tek bağ ayrımı yapılamamaktadır. Bileşik (IX)'de P-N bağ mesafelerindeki fark oldukça fazladır. Çift ve tek bağ farkı kolaylıkla görülmektedir. Bileşik (1)'e bağlanan grupların sayısı arttıkça  $\text{P}_1\text{-N-P}_2$  arası açı daralmaktadır.

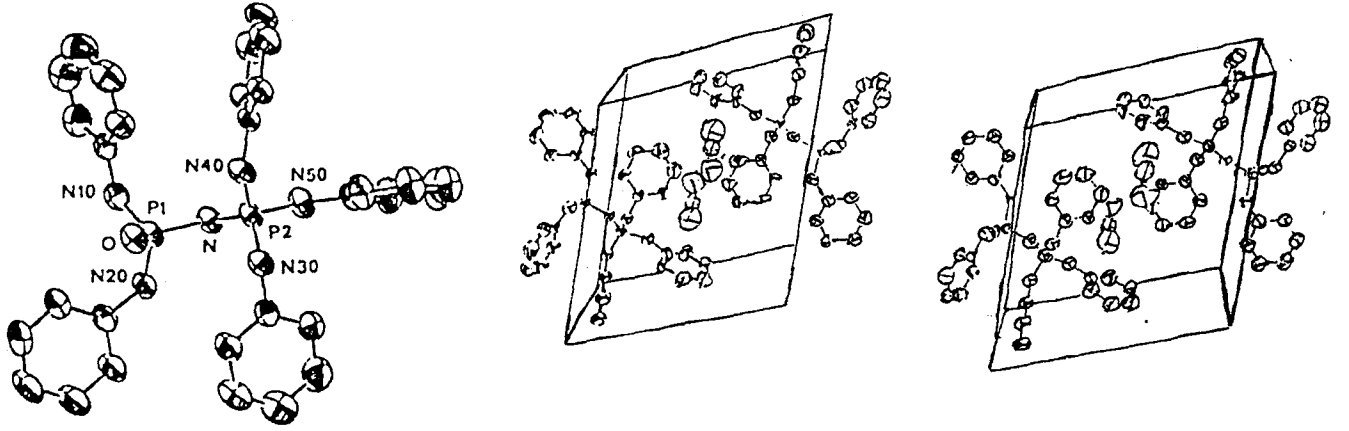




Şekil 2.6.2

Çizelge 2.2. Bağ Uzunlukları (Å) Ve Bağ Açılı (°)

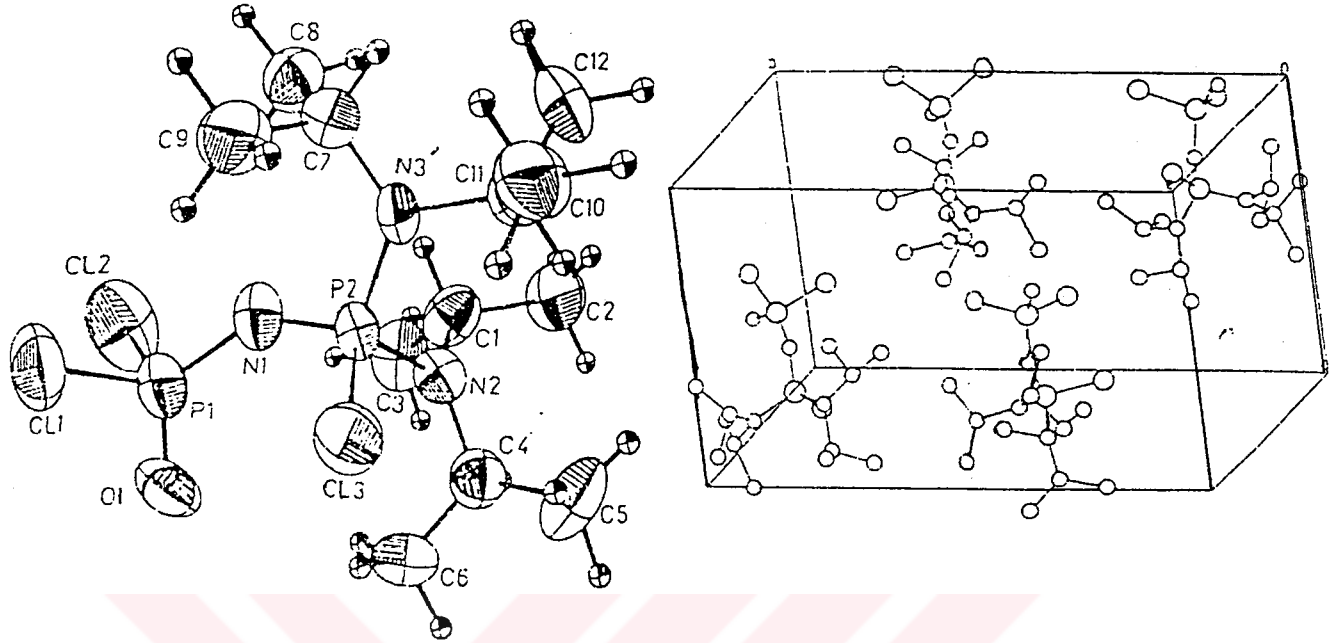
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
Cl(n1)—P(n1)	2.015 (2)	2.018 (2)	1.998 (1)	2.010 (2)
Cl(n2)—P(n1)	1.998 (2)	1.999 (2)	2.001 (2)	2.003 (2)
P(n1)—O(n)	1.449 (3)	1.454 (3)	1.461 (3)	1.452 (3)
P(n1)—N(n)	1.583 (3)	1.587 (3)	1.593 (3)	1.588 (3)
P(n2)—N(n)	1.517 (3)	1.519 (3)	1.520 (3)	1.530 (3)
Cl(n3)—P(n2)	1.958 (2)	1.956 (2)	1.975 (2)	1.978 (2)
Cl(n4)—P(n2)	1.958 (2)	1.957 (2)	1.959 (2)	1.964 (2)
Cl(n5)—P(n2)	1.978 (2)	1.977 (2)	1.975 (2)	1.973 (2)
P(n1)—P(n2)	2.949 (2)	2.942 (2)	2.905 (2)	2.940 (2)
Cl(n1)—P(n1)—O(n)	110.9 (1)	111.2 (1)	112.8 (1)	112.0 (1)
Cl(n2)—P(n1)—O(n)	111.2 (1)	111.4 (1)	111.5 (1)	111.5 (1)
Cl(n1)—P(n1)—N(n)	108.4 (1)	108.3 (1)	102.5 (1)	108.0 (1)
Cl(n2)—P(n1)—N(n)	107.5 (1)	107.1 (1)	106.4 (1)	107.0 (1)
Cl(n1)—P(n1)—Cl(n2)	102.1 (1)	102.3 (1)	101.2 (1)	101.4 (1)
O(n)—P(n1)—N(n)	115.8 (2)	115.7 (2)	120.5 (2)	115.7 (2)
P(n1)—N(n)—P(n2)	144.1 (2)	142.6 (2)	137.8 (2)	141.1 (2)
Cl(n3)—P(n2)—Cl(n4)	104.9 (1)	105.0 (1)	104.8 (1)	104.8 (1)
Cl(n3)—P(n2)—Cl(n5)	105.5 (1)	105.8 (1)	105.2 (1)	103.9 (1)
Cl(n4)—P(n2)—Cl(n5)	104.8 (1)	104.1 (1)	106.5 (1)	106.2 (1)
Cl(n3)—P(n2)—N(n)	115.8 (1)	115.6 (1)	114.0 (1)	115.7 (1)
Cl(n4)—P(n2)—N(n)	109.2 (1)	109.6 (1)	109.1 (1)	108.7 (1)
Cl(n5)—P(n2)—N(n)	115.5 (1)	115.7 (2)	116.4 (2)	116.4 (1)
O(n)—P(n1)—N(n)—P(n2)	-175.5 (3)	-175.3 (3)	-49.8 (4)	-169.1 (3)
Cl(n1)—P(n1)—N(n)—P(n2)	-50.1 (4)	-49.8 (4)	-176.0 (3)	-42.6 (3)
Cl(n2)—P(n1)—N(n)—P(n2)	59.5 (4)	59.8 (4)	78.3 (3)	65.9 (3)
Cl(n3)—P(n2)—N(n)—P(n1)	-71.0 (4)	-64.5 (4)	-76.2 (4)	-69.2 (3)
Cl(n4)—P(n2)—N(n)—P(n1)	170.9 (3)	177.2 (3)	167.0 (3)	173.2 (3)
Cl(n5)—P(n2)—N(n)—P(n1)	53.0 (4)	59.9 (4)	46.6 (4)	53.4 (4)
Cl(n2)—P(n1)—P(n2)—Cl(n3)	-7.9 (1)	-1.6 (1)	5.0 (1)	0.1 (1)



Şekil 2.6.3.

Çizelge 2.3. Bağ Uzunlukları (Å) Ve Bağ Açılı (°)

P(1)-N	1.610 (2)	N(10)-C(11)	1.403 (4)
P(1)-O	1.477 (2)	N(20)-H(20)	0.75 (3)
P(1)-N(10)	1.655 (3)	N(20)-C(21)	1.403 (4)
P(1)-N(20)	1.655 (3)	N(30)-H(30)	0.74 (3)
P(2)-N	1.577 (2)	N(30)-C(31)	1.433 (4)
P(2)-N(30)	1.629 (2)	N(40)-H(40)	0.83 (3)
P(2)-N(40)	1.632 (2)	N(40)-C(41)	1.411 (3)
P(2)-N(50)	1.636 (3)	N(50)-H(50)	0.78 (3)
N(10)-H(10)	0.80 (3)	N(50)-C(51)	1.431 (4)
P(1)-N-P(2)	124.8 (1)	P(1)-N(10)-C(11)	127.4 (2)
N-P(1)-O	117.0 (1)	P(1)-N(20)-C(21)	127.4 (2)
N-P(1)-N(10)	110.1 (1)	P(2)-N(30)-C(31)	122.7 (2)
N-P(1)-N(20)	103.8 (1)	P(2)-N(40)-C(41)	127.6 (2)
O-P(1)-N(10)	109.9 (1)	P(2)-N(50)-C(51)	127.7 (2)
O-P(1)-N(20)	113.2 (1)		
N(10)-P(1)-N(20)	101.6 (1)		
N-P(2)-N(30)	117.7 (1)		
N-P(2)-N(40)	116.9 (1)		
N-P(2)-N(50)	103.9 (1)		
N(30)-P(2)-N(40)	100.1 (1)		
N(30)-P(2)-N(50)	108.6 (1)		
N(40)-P(2)-N(50)	109.5 (1)		



Şekil 2.6.4

Çizelge 2.4. Bağ Uzunlukları (Å) Ve Bağ Açılı (°)

P1-Cl1	2.003(6)	C7-N3	1.466(17)
P1-Cl2	1.984(6)	C10-N3	1.562(15)
P2-Cl3	2.027(5)	C1-C2	1.563(19)
O1-P1	1.438(11)	C1-C3	1.495(20)
N1-P1	1.653(13)	C4-C5	1.564(21)
N1-P2	1.460(12)	C4-C6	1.470(21)
N2-P2	1.623(10)	C7-C8	1.535(18)
N3-P2	1.644(12)	C7-C9	1.504(17)
C1-N2	1.491(17)	C10-C11	1.531(19)
C4-N2	1.498(17)	C10-C12	1.470(19)
Cl2-P1-Cl1	101.4(3)	C7-N3-P2	124.2(8)
O1-P1-Cl1	107.4(6)	C10-N3-P2	120.0(1.0)
O1-P1-Cl2	107.7(6)	C10-N3-C7	114.0(1.1)
N1-P1-Cl1	108.0(5)	C2-C1-C3	111.8(1.2)
N1-P1-Cl2	105.5(5)	C2-C1-N2	111.6(1.3)
N1-P1-O1	124.5(5)	C3-C1-N2	113.9(1.3)
N1-P2-N2	117.8(6)	C5-C4-N2	112.4(1.3)
N1-P2-N3	106.8(6)	C5-C4-C6	112.1(1.3)
N1-P2-Cl3	110.6(5)	C6-C4-N2	117.1(1.2)
N2-P2-Cl3	105.6(4)	C8-C7-N3	112.9(1.1)
N2-P2-N3	107.5(5)	C9-C7-N3	114.5(1.2)
N3-P2-Cl3	108.3(4)	C9-C7-C8	112.4(1.2)
P1-N1-P2	137.2(7)	C11-C10-N3	111.3(1.2)
C1-N2-P2	114.9(9)	C12-C10-N3	111.6(1.2)
C4-N2-P2	128.6(9)	C9-C7-C8	112.4(1.2)
C4-N2-C1	114.0(1.0)		
Cl1-P1-N1-P2	104.7(1.1)	P2-N3-C7-C9	-53.2(1.5)
Cl2-P1-N1-P2	147.5(1.0)	P2-N3-C10-C11	-100.3(1.2)
Cl3-P2-N2-C4	-19.5(1.2)	P2-N3-C10-C12	-130.3(1.1)
Cl3-P2-N2-C1	179.9(9)	P2-N3-C7-C8	77.0(1.4)
P2-N2-C1-C3	98.0(1.3)	O1-P1-N1-P2	22.5(1.5)
P2-N2-C1-C2	-134.1(1.1)	N1-P2-N3-C7	-22.2(1.2)
P2-N2-C4-C6	-49.6(1.7)	N1-P2-N3-C10	173.8(1.0)
P2-N2-C4-C5	82.6(1.4)	N3-P2-N1-P1	159.4(1.0)
P1-N1-P2-Cl3	41.7(1.2)	P1-N1-P2-N2	-79.7(1.2)
P1-N1-P2-N3	159.4(1.0)		

### 3.MATERYAL VE METOT

#### 3.1.Kullanılan kimyasal maddeler

**Diizopropilamin** ( Merck, % 98 ), **fosforpentaklorür** ( Merck, % 99), **klorbenzen** (Merck, % 99), **diklorometan** ( Merck, % 99 ), **t-butilamin** ( Merck, %98), **piperidin** (Merck, % 99), **THF** ( Fluka, % 96 ), **kloroform** ( Merck, % 98 ), **silica gel** ( Merck )

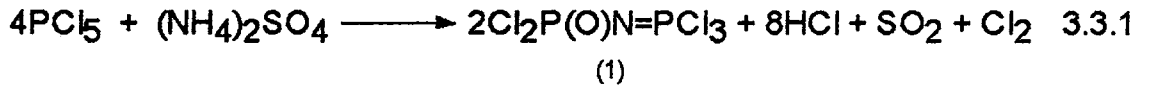
#### 3.2.Kullanılan Cihazlar

Çıkış maddesinin sentezlenmesinde, ortamın basıncının  $10^{-3}$  atm olması için **vakum pompası** kullanıldı. Reaksiyon esnasında kullanılan çözücü ( asetonitril ) **evaporatör** ile uzaklaştırıldı.

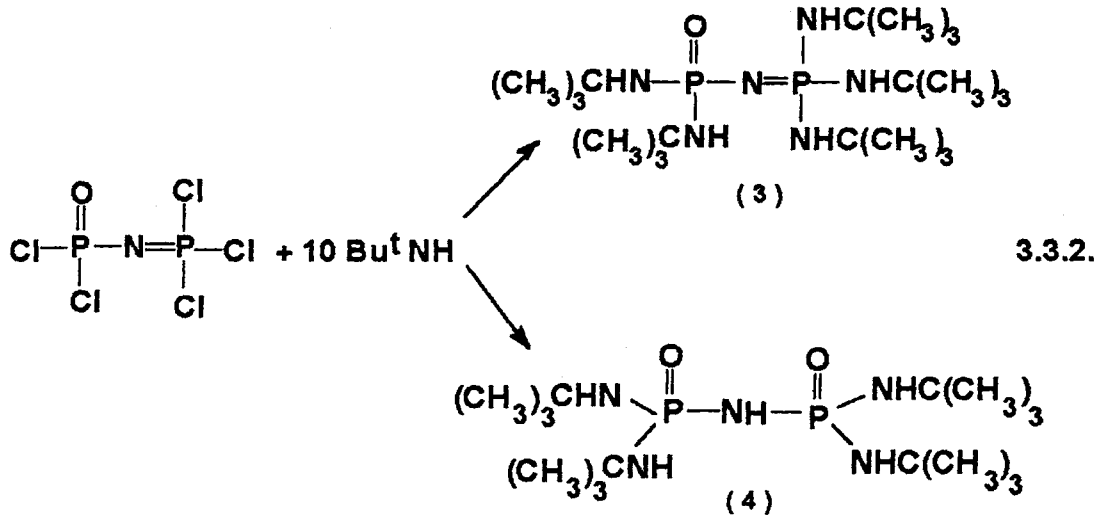
Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları, kapiler tüpler kullanılarak **Gallon Kamp erime noktası** cihazı ile belirlendi. IR (KBr disk) **spektrumları Mattson 1000 FTIR** spektrometre ile  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında  $4\text{cm}^{-1}$  duyarlılıkta, 30 tarama sayısı ile kaydedildi. Spektrumların kaydedilmesinde, spektrometreye ait yazılım programı ( **FIRST 1.60, 1992. Mattson Instruments, Inc.**) kullanıldı. NMR (  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{SiMe}_4$  iç standart, %85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standart) spektrumları **DPX-400 FTNMR** ile alındı. X-Işınları yapısı **Enraf-Nonius CAD4 difraktometre** ve özel yazılımı ( **CAD soft ware, version 1.1.1993** ) ile belirlendi.

#### 3.3.Metot

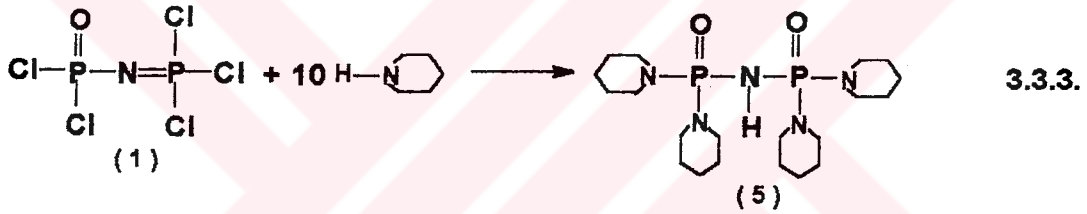
Çıkış maddesi olarak kullanılan bileşik (1), fosforpentaklorür ile amonyum sülfatın klorbenzendeki reaksiyonu ile sentezlendi. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan HCl,  $\text{Cl}_2$  ve  $\text{SO}_2$  gazları % 20'lik KOH çözeltisinde tutuldu.



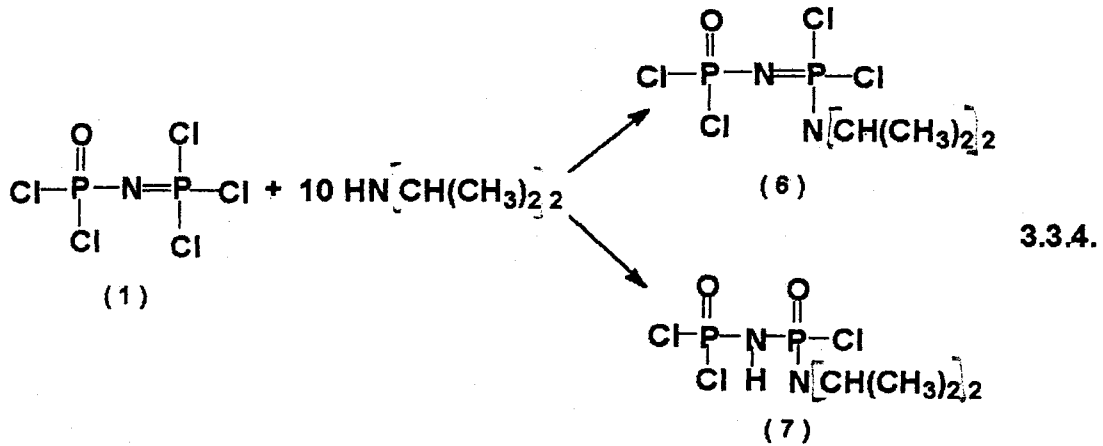
Hazırlanan (1) bileşiğinin t-bütülamınle soğukta reaksiyona sokulması ile bileşik (3) ve (4) elde edildi.



Bileşik (1)'in piperidin ile reaksiyonunda fosfinoil türevi olan bileşik (5) sentezlendi.



Bileşik (1)'in diizopropilaminle önce soğukta altı saat sonra sıcakta sekiz saat etkileştirilmesiyle bileşik (6) elde edildi.



Reaksiyonlar İnce Tabaka Kromatografisi (TLC) ile izlendi. Oluşan bileşikler kolon kromatografisi ve kristallendirme yöntemleri ile saflaştırıldı.

## 4. DENEYSEL BÖLÜM

### 4.1. Çıkış maddesinin Sentezlenmesi

#### 4.1.1. 1-Diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen (1)

Tek ağızlı bir balona fosforpentaklorür ( 0,45 mol; 93.5 g ), amonyumsülfat (0,1 mol;13,2 g ) ve klorbenzen ( 200 mL ) ilave edilip 130-135 °C ye kadar geri soğutucu altında gaz çıkışı sona erinceye kadar ısıtılır. Çıkan gazlar ( HCl, Cl<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ) bazık çözelti ( 1,20 g KOH ) içinde tutulur. Klorbenzen evaporatörde destillenerek ayrılır. Katı ham ürün vakumda destillenerek saflaştırılır.Saf ürünün erime noktası 32 °C' verim 16,97g ( %51,5 ) (lit e.n. 32 °C / 0,1mmHg, k.n. 110-115 °C, Emsley et.al. 1971 ).

### 4.2. Açık Zincirli Amino Fosfazenlerin Sentezi

#### 4.2.1. 1-di(t-bütülamino)fosfinil - 2,2,2 - tri(t-bütülamino)fosfazen (3)

##### ve bis[di(t- bütülamino) fosfinoil]amin (4)

İki ağızlı bir balona fosfazen (1) ( 2g; 0,0083 mol ) ve asetonitril ( 50 mL ) ilave edilir. Mağnetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılan ve -20 °C kadar soğutulan çözeltiye t-bütülaminin ( 12,5 mL; 0,119 mol ) asetonitrildeki ( 50 mL ) çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla 1 saat içinde damlatılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına ulaşınca geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Oluşan t-bütülamonyumhidroklorür süzülerek ayrılır. Çözelti evaporatörde kurulağa kadar destillenir. Ürün TLC ( CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / THF (2:1) ) ile incelendiğinde R<sub>f</sub> değerleri 0,87 ve 0,70 olan iki madde oluştuğu görülür. Ham ürün silica gel ( 60 g ) dolgulu kolondan [ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / THF (2:1) ] geçirildiğinde, birinci fraksiyondan bileşik (3) [ e.n. 120 °C, R<sub>f</sub>: 0,87, verim 0,10 g (%18) ve ikinci fraksiyondan bileşik (4) [e.n. 180 °C, R<sub>f</sub>:0,70, verim 0,02 g (%10) ]. Her iki bileşik CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / n-hekzan ( 2:1) karışımında kristallendirilerek saflaştırılır.

#### 4.2.2. - Bis [ di(piperidino)fosfinoil ]amin (5)

İki ağızlı balona fosfazen (1) ( 1.35g, 0.005 mol ) ve asetonitril ( 30 mL ) ilave edilir. Karışım -20 °C'ye kadar soğutulur ve mağnetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılır. Asetonitrilde ( 30 mL ) çözülmüş Piperidin ( 6,41 g; 0.08.mol ) damlatma hunisi yardımıyla karışıma 1 saat içinde damlatılır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına ulaştıktan sonra geri soğutucu altında 3 saat karıştırılarak kaynatılır. Oluşan piperidinhidroklorür tuzu süzülerek

ayrılır. Çözelti evaporatörde kurulağa kadar destillenir. Ürün TLC [  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / THF (2:1) ] ile incelendiğinde  $R_f$  değeri 0,81dir. Ham ürün silika gel ( 60 g ) dolgulu kolondan TLC [  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / THF (2:1) ] kullanılarak elue edildiğinde kristal (5) elde edilir.

#### 4.2.3. 1-Diklorofosfonil-2,2-kloro-2-diizopropilaminofosfazen (6) ve 1-Dikloro fosfinoil-2-kloro-2-diizopropilaminofosfinoilamin (7)

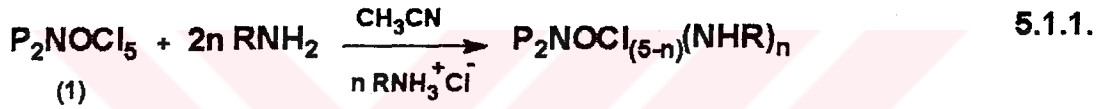
İki ağızlı balona fosfazen (1) ( 2.00 g ; 0.00742 mol ) ve asetonitril ( 80 mL ) ilave edilir. Çözelti  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 'a soğutulur. Bir damlatma hunisinden diizoprooilamin ( 15.837 mL ; 0.113 mol ) asetonitrildeki (50 mL ) çözeltisi 1 saat içinde iki ağızlı balona ilave edilir. Oda sıcaklığına kadar 6 saat karıştırılır. Daha sonra geri soğutucu altında 3 saat kaynatılır. Oluşan diizopropilhidroklorür tuzu süzülerek ayrılır. Süzüntü evaporatörde kuruluğa kadar destillenir. Reaksiyon TLC [ THF /  $\text{CHCl}_3$  (1:1) ] ile  $R_f= 0.745$  ve  $R_f= 0,60$  olan iki madde görülür. Ham ürün silica gel ( 80 g ) dolgu kolonundan geçirildiğinde bileşik (6) ( e.n.  $72\text{ }^\circ\text{C}$  ; verim: % 20 ) ve bileşik (7) ( e.n.  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ; verim: % 2 )'dir. Bileşik (6) [  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / n-hekzan ] kristallenerek ayrılır. % verimi çok düşük olan bileşik (7) kristallendirilemedi.

## 5.SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

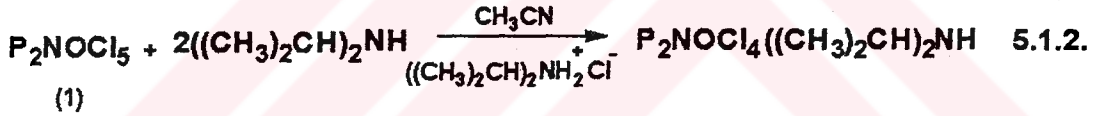
### 5.1. Tez Kapsamındaki Kimyasal Reaksiyonlar

Bu çalışmada bileşik (1)'in çeşitli aminlerle reaksiyonu sonucunda fosfazen ve fosfinoilamin türevleri sentezlendi. Çıkış maddesi olan bileşik (1) fosforpentaklorür ve amonyumsülfatın reaksiyonundan elde edildi (Emsley et.al, 1971 ). Literatürde bileşik (1)' in eldesinde çözücü olarak s-TCE kullanılmıştır. Ancak istenmeyen yan ürünlerin oluşması ve bu ürünlerin s-TCE nin kaynama noktasında bozunmasından dolayı bu çalışmada klorbenzen kullanıldı.

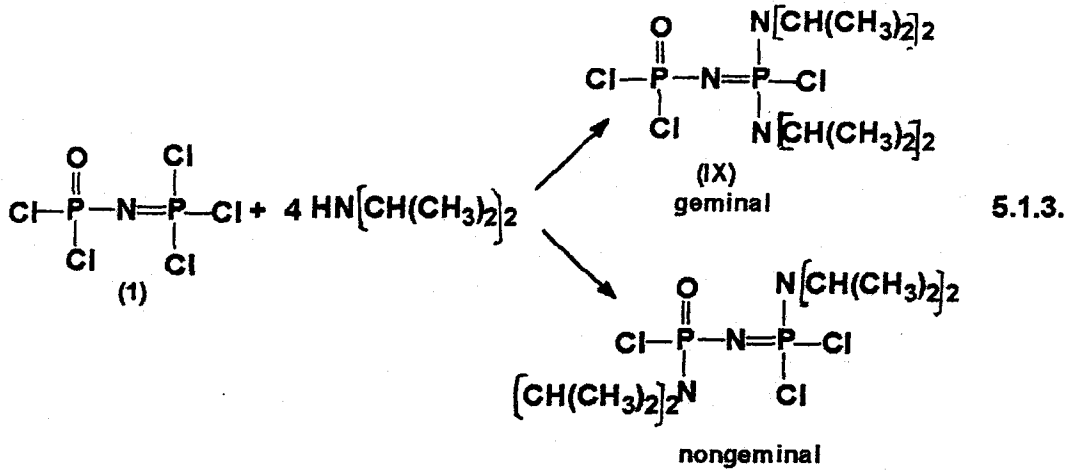
Çıkış maddesi olan  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NPCl}_2$  (1), reaksiyona giren aminlerin mol sayısına bağlı olarak bir çok fosfazen türevi hazırlanabilir ( 5.1.1. ). Reaksiyon sonucunda bağlanacak aminin mol sayısı kadar amin tuzu oluşmaktadır. Bir miktar polimerik ürün de oluşabilir.



Çıkış maddesine bir mol diizopropilamin bağlanması için iki mol amin ile reaksiyona sokuldu (5.1.2.).

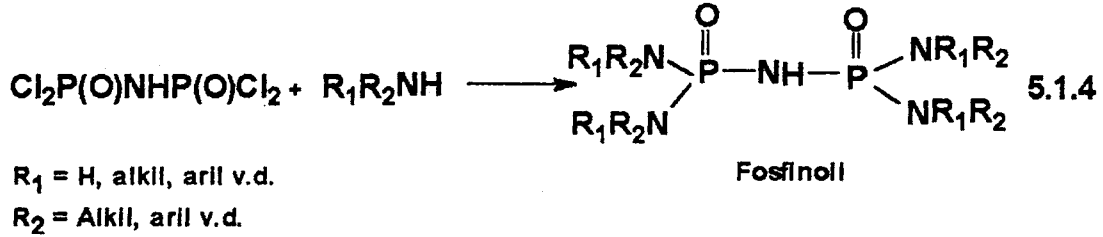


Diizopropilaminin çıkış maddesine 2 mol bağlanmasıyla geminal ürün elde edildi. Bu reaksiyonda nongeminal ürün izole edilememiştir (Yıldız, 1994)(5.1.3.).





$\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NPCl}_2$  sentezlenmesi sırasında ortamdan gelen veya amin içindeki nemin etkisiyle fosfinoilamin türevleri oluşabilir ( Kılıç et.al,1989 ) (5.1.4.).



Bu çalışmada,  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{NCl}_2$  (1) bileşiği sterik etkisi olan t-bütülin ile fosfazen (3) ve bifosfinoilamin (4) türevi elde edildi. Bileşik (1)'in piperidinle olan reaksiyonundan yalnızca fosfinoilamin (5) türevi elde edildi. Diizopropilamin ile yapılan reaksiyonlarda fosfazen (6) ve fosfonoilamin (7) türevleri elde edildi. Bu bileşikler silika dolgululu kolon kullanılarak kromatografik yöntemle ayrıldı. Daha sonra bileşik (3) ve (4) THF / n-hekzan, bileşik (5) ve (6)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / n-hekzan karışımlarında tek kristal (single crystal) elde edildi. Bileşik (6) nın X-ışınları kirallografisi yöntemi ile yapısı aydınlatıldı (Bu konu spektral yorumlar kısmında tartışılacaktır). Verimi düşük olan bileşik (7) ise kristallendirilemedi.

Bu çalışmada ayrıca bazı fenollerin sodyum tuzları ( sodyum p-nitrofenolat ve sodyum-8-hidroksikinolinot ) ve alkolatlar ( potasyum-t-bütoksit, v.d. ) ile deneyler yapıldı. Ancak deney şartlarının iyi sağlanamaması nedeniyle oluşan ürünler izole edilemedi.

## 5.2. Spektral Yorumlar

### 5.2.1. IR Spektrumları

Fosfazen bileşikleri için P=N ve P=O gerilme titreşimleri karakteristiktir. P=N (ve P-N) gerilme titreşimi 1160-1230  $\text{cm}^{-1}$ , P=O gerilme titreşimi ise 1180-1315  $\text{cm}^{-1}$  dedir.

1-Di(t-bütilamino)fosfinil-2,2,2-tri(t-bütilamino)fosfazen (3)'de P=N gerilme titreşimi 1190  $\text{cm}^{-1}$ 'de, P=O gerilme titreşimi 1240  $\text{cm}^{-1}$ 'de, bis[di(t-bütilamino)] fosfinoilamin (4)'de ise P=O gerilme titreşimi 1240  $\text{cm}^{-1}$  'de görülmektedir.

Bis [di(piperidino)fosfinoil]amin (5)'de N-H gerilme titreşimi 3450  $\text{cm}^{-1}$ 'de, P=O gerilme titreşimi 1242  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir.

1-Diklorofosfonil-2,2-Dikloro-2-diizopropilaminofosfazen (6)'de P=N gerilme titreşimi 1191  $\text{cm}^{-1}$ 'de, P=O gerilme titreşimi 1255  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

1-Diklorofosfonil-2,-kloro-2,2-bis(diizopropilamino)fosfazen (IX)'de P=N gerilme titreşimi 1185  $\text{cm}^{-1}$ 'de, P=O gerilme titreşimi 1245  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

1-Diklorofosfinoil-2-kloro-2-diizopropilaminofosfinoilamin (7)'de N-H gerilme titreşimi 3450  $\text{cm}^{-1}$ 'de, P=O gerilme titreşimi 1242  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

Bileşik ( 1, 3, 4, 5, 6, 7 ve IX ) ile ilgili karakteristik titreşimler tablo halinde çizelge 5.1. ve örnek spektrumlar sayfa 40-45 arasında görülmektedir.

**Çizelge 5.1. Bileşiklerin Karakteristik IR Spektrum Verileri**

Bileşik No	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{P=O}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{P-Cl}}$
1	-	-	1300 (s)	1230 (o)	560 (s)
3	3440 (go)	2980 (s)	1240 (s)	1190 (s)	570 (s)
4	3400 (go)	2980 (s)	1240 (s)	-	575 (s)
5	3450 (o)	2960 (s)	1242 (s)	-	510 (s)
6	-	2950 (s)	1255 (s)	1191 (s)	580 (s)
7	3540 (s)	2980 (s)	1242 (s)	1191 (s)	530 (s)
IX	-	2980 (s)	1250 (s)	1150 (s)	550 (s)

### 5.2.2. $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumları

Fosfazen bileşikleri ( 1, 3, 6 ve IX ) AB tipi, fosfinoilamin bileşikleri ( 2, 4, 5 ve 7 )  $A_2$  tipi (singlet) spektrumlar verir. Bu bileşik türleri  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarından faydalanılarak birbirlerinden kolayca farklıdır.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarında fosfinoil  $[\text{P}(\text{O})\text{NR}'\text{R}]$  ve fosfazenil  $[\text{N}=\text{PNR}'\text{R}]$  grupları için gözlenen kayma değerleri birbirlerinden farklıdır.

Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR değerleri çizelge 5.2. ve örnek spektrumlar sayfa 46 ve 47'de verilmiştir.

**Çizelge 5.2. Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrum Verileri**

Bileşik No	$\delta_{\text{P}(\text{O})}$ (ppm)	$\delta_{\text{N}=\text{P}}$ (ppm)	$^2J_{\text{PNP}}$ (Hz)
1	-10,6	-2,6	21,3
2	1,0	-	-
3	4,4	-0,3	32,6
4	5,0	-	-
6	3,1	9,5	25,1
IX	-16,4	2,8	43,0

### 5.2.3. Element Analizi

Bileşiklerin element analiz verileri, sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır ( Element analiz sonuçları Çizelge 5.3.'de verilmiştir).

**Çizelge 5.3. Bileşiklerin Element Analiz Verileri**

Bileşik No.	Kapalı Formülü (Molekül Ağırlığı)	Hesaplanan (%) ( Bulunan (%) )			
		C	H	N	P
3	$\text{C}_{20}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{P}_2\text{O}$	53,07 (53,31)	11,14 (10,63)	18,27 (18,79)	13,69 (13,87)
4	$\text{C}_{16}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{P}_2\text{O}_2$	48,35 (48,66)	10,40 (10,21)	17,62 (17,94)	15,58 (15,68)
5	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{P}_2\text{O}_2$	51,80 (52,08)	9,35 (10,03)	15,11 (14,74)	-
6	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{P}_2\text{C}_4\text{O}$	21,69 (22,31)	4,25 (3,79)	8,44 (8,20)	-
IX	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{P}_2\text{Cl}_3\text{O}$	36,10 (35,92)	7,02 (6,81)	10,53 (10,39)	-

#### 5.2.4. $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları

Fosfazen ( 3,6 ve IX ),fosfinoilamin ( 4ve 5 ) bileşiklerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum verileri çizelge 5.4'de, örnek spektrum sayfa 48'de verilmiştir. Bileşik (3)'de fosfinoil fosforuna bağlı t-butil karbonları  $\delta\alpha\text{-C} = 50,0$  ppm ve  $\delta\beta\text{-C} = 31,9$  ppm fosfazenil fosforuna bağlı t-butil karbonları  $\delta\alpha\text{-C} = 50,8$  ppm ve  $\delta\beta\text{-C} = 31,9$  ppm görülmektedir. Bileşik ( 4 )'de t-butil karbonları  $\delta\alpha\text{-C} = 51,1$  ppm  $\delta\beta\text{-C} = 31,6$  ppm yer almaktadır ( Yıldız, 1994 ). Bileşik ( 5 )'de piperidin karbonları ise  $\delta\alpha\text{-C} = 45,7$  ppm  $\delta\beta\text{-C} = 26,2$  ppm  $\delta\gamma\text{-C} = 24,7$  ppm değerleri okunmaktadır ( Kılıç, 1990 ). Bileşik ( IX )'de fosfazenil grubuna bağlı iki diizopropil grubundaki karbonların kayma değerleri  $\delta\alpha\text{-C} = 48,0$  ppm ve  $47,9$  ppm,  $\delta\beta\text{-C} = 47,9$  ppm ve  $21,6$  ppm'dir. Bileşik ( 6 )'da bir diizopropilaminin bağlanmasıyla kayma değerlerinin  $\delta\alpha\text{-C} = 52,26$ ppm ve  $52,4$  ppm,  $\delta\beta\text{-C} = 23,8$  ppm ve  $21,5$  ppm gözlenmiştir ( Spektrum 9 ).

**Çizelge 5.4. Bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrum Verileri**

Bileşik No	Gruplar	$\delta\alpha\text{-C}$	$\delta\beta\text{-C}$	$\delta\gamma\text{-C}$	$^2\text{J}_{\text{PNC}}$		$^3\text{J}_{\text{PNC}}$	
					P=O	N=P	P=O	N=P
3	$\text{P}(\text{R}^1)_3$ $\text{P}(\text{O})(\text{R}^1)_2$	50,8 50,0	31,9 31,9		4,6	4,6	1,1	2,8
4	$\text{P}(\text{O})(\text{R}^1)_2$	51,0	31,6				5,0	
5	$\text{P}(\text{O})(\text{R}^2)_2$	45,7	26,2	24,7	1,5		5,9	
6	$\text{PCl}_2(\text{R}^3)$	52,6 52,4	23,8 21,5					
IX	$\text{PCl}(\text{R}^3)_2$	48,0 47,9	22,1 21,6				5,6	5,4

$\text{R}^1$  : t-Butilamin ;  $\text{R}^2$  : Piperidin ;  $\text{R}^3$  : Diizopropilamin

### 5.2.5. <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Fosfazen ( 3, 6 ve IX ) ve Fosfinoilamin ( 4 ve 5 ) bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrum verileri çizelge 5.5.'de, örnek spektrum sayfa 45'de verilmiştir. Fosfazen ( 3 ) ve fosfinoilamin bileşiklerinde t-butil ( C-H ) protonları  $\delta = 1,32$  ppm'de görülmektedir. Bileşik ( 4 )'de P(O)-NH-P(O) protonlarının kimyasal kayma değerleri  $\delta = 4,47$  ppm'dir. Bu değer Cl<sub>2</sub>P(O)-NH-P(O)Cl<sub>2</sub> (2) bileşiğinin N-H protonunun kimyasal kayma değeri  $\delta = 13,7$  ppm ( Heubel, 1989 ) ile karşılaştırıldığında, beklendiği gibi, asitlik karakterinin azaldığı anlaşılmaktadır. Bileşik ( 6 )'da C-H grubundaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 3,80$  ( m,1H ) ve  $3,60$  ( m,1H ), metil gruplarındaki protonların kimyasal kayma değerleri  $\delta = 1,58$  ( d,3H ) ve  $1,49$  ( d,9H ) olduğu görülmektedir ( Spektrum 6 ).

**Çizelge 5.5. Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR Kimyasal Kayma Verileri**

Bileşik No	Gruplar	$\delta\alpha$ -C	$\delta\beta$ -C	$\delta\gamma$ -C	$\delta P(O)NH$	$\delta N=PNH$
3	P(R <sup>1</sup> ) <sub>3</sub> P(O)(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>		1,33 1,32		1,30	3,09 2,09
4	P(O)(R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub>		1,32		4,47	3,12
5	P(O)(R <sup>2</sup> ) <sub>2</sub>	3,12	1,54		2,25	
6	PCl <sub>2</sub> (R <sup>3</sup> )	3,80;3,60	1,58;1,49			
IX	PCl(R <sup>3</sup> ) <sub>2</sub>	3,50-3,70	1,37;1,25			

R<sup>1</sup> : t-Butilamin ; R<sup>2</sup> : Piperidin ; R<sup>3</sup> : Diizopropilamin

### 5.2.6. X-Işınları Kristallografisi

1-Diklorofosfonil-2,2-kloro-2-diizopropilaminofosfazen (6) bileşiğinin X-Işınları Kristallografisi yöntemi ile yapısı aydınlatılmıştır (Şekil 5.1.). Bağ uzunlukları ve bağ açıları ile ilgili değerler çizelge 5.7.'de verilmiştir. Literatürlerde çıkış maddesi olan bileşik (1)'de P...N arasındaki çift ve tek bağın uzunluklarının sırasıyla 1.517 (3) -1.530 (3) Å ve 1.583 (3) - 1.593 (3) Å arasında değiştiği bulunmuştur. P ile Cl arasındaki bağ uzunluğunun, P(O)Cl<sub>2</sub> grubunda 1.998 (2) - 2.018 (2) Å , NPCl<sub>3</sub> grubunda ise 1.956 (2) -



Tek diizopropilaminin bağı olan bileşik ( 6 )'da gözlenen P1-N1-P2 bağ açısı 133.8 (2)<sup>0</sup> dur. Çıkış bileşiği (1)'in P1-N1-P2 bağ açısı 137.8 (2)<sup>0</sup> (Belaj, 1993), 144.5 (6)<sup>0</sup> ( Allcock et.al.,1985 ) bulunmuştur. İki diizopropilamin grubu bulunan bileşik ( IX )'da P1-N1-P2 bağ açısının 137.2 (7)<sup>0</sup> olduğu görülmektedir ( Kılıç et.al, 1994 ). Buna göre iki büyük grubun etkileşerek P1-N1-P2 açısını genişlettiği düşünülebilir.

Çizelge 5.6.'da bileşiklerin bağ uzunlukları ve bağ açıları bir tablo halinde verilmiştir.

**Çizelge 5.6. X-Işınları Kristallografisi Değerleri  
Bağ Uzunlukları ( Å ), Bağ Açıları ( ° )**

Bileşik No	P-N	P=N	P=O	PNP
3	1,622 (7)	1,555 (5)	1,489 (4)	125,3 (4)
4	P <sub>1</sub> -N <sub>3</sub> 1,671 (9) P <sub>2</sub> -N <sub>3</sub> 1,652 (9) P <sub>3</sub> -N <sub>8</sub> 1,693(9) P <sub>4</sub> -N <sub>8</sub> 1,647 (8)		P <sub>1</sub> -O <sub>1</sub> 1,466 (9) P <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> 1,465 (8) P <sub>3</sub> -O <sub>3</sub> 1,476 (8) P <sub>4</sub> -O <sub>4</sub> 1,474 (7)	P <sub>1</sub> N <sub>3</sub> P <sub>2</sub> 129,5 (6) P <sub>3</sub> N <sub>8</sub> P <sub>4</sub> 128,2 (6)
6	1,569 (3)	1,537 (3)	1,448 (3)	
IX	1,653 (3)	1,480 (12)	1,438 (11)	137,2 (7)
IV	1,610 (2)	1,577 (2)	1,477 (2)	124,8 (1)

IX 1-(diklorofosfonil)-2-kloro-2,2-bis(diizopropilamino)fosfazen

IV 1-Di(fenilamino)fosfonil-2,2,2-tri(fenilamino)fosfazen

**Çizelge 5.7. Bileşik (6)'nın X-Işınları Kristallografi Verileri**

Uzay Grubu	P 2 <sub>1</sub> / <sub>m</sub>	Renksiz	
Toplam Yansımalar	3335	prism	
Özgün Yansımalar	3022	T <sub>min</sub>	0,918
M <sub>r</sub>	333,95	T <sub>max</sub>	0,999
Z	4	Q <sub>max</sub>	26,3 <sup>0</sup>
Gözlenen Yansımalar	2447 [F>1σ (F) ]	Monoclinic	
D <sub>x</sub>	1,49 Mg.m <sup>-3</sup>	R	0,045
Yansıyan Hücre Parametreleri	25	WR	0,040
Q	10-18 <sup>0</sup>	S	1,16
μ	0,99	( / σ ) <sub>max</sub>	0,01
λ	0,71073 Å	q <sub>max</sub>	0,50 e.Å <sup>-3</sup>
Absorpsiyon	Yarı Teorik	q <sub>min</sub>	-0,16 e Å <sup>-3</sup>
Düzeltilmede Kullanılan Parametre Sayısı	144		

**Çizelge 5.8. Bileşik (6) nın Bağ Uzunlukları (Å) ve Bağ Açılırları (°)**

C11	P1	C12	102.05(7)	C1	C2	H21	110.0(4)
C11	P1	O1	110.8 (1)	C1	C2	H22	110.0(4)
C11	P1	N1	104.0 (1)	C1	C2	H23	108.5(4)
C12	P1	O1	109.9 (1)	H21	C2	H22	109.5(5)
C12	P1	N1	106.1 (1)	H21	C2	H23	109.5(5)
O1	P1	N1	122.2 (2)	H22	C2	H23	109.5(5)
C13	P2	C14	100.72(6)	C1	C3	H31	110.3(4)
C13	P2	N1	112.1 (1)	C1	C3	H32	108.4(4)
C13	P2	N2	108.4 (1)	C1	C3	H33	109.7(4)
C14	P2	N1	113.7 (1)	H31	C3	H32	109.5(4)
C14	P2	N2	109.1 (1)	H31	C3	H33	109.5(5)
N1	P2	N2	112.1 (1)	H32	C3	H33	109.5(5)
P1	N1	P2	133.8(2)	N2	C4	C5	112.0(3)
P2	N2	C1	119.1(2)	N2	C4	C6	113.1(3)
P2	N2	C4	123.7(2)	N2	C4	H4	103.(2)
C1	N2	C4	117.0(3)	C5	C4	C6	112.8(3)
N2	C1	C2	111.7(3)	C5	C4	H4	107.(2)
N2	C1	C3	111.1(3)	C6	C4	H4	108.(2)
N2	C1	H1	104.(2)	C4	C5	H51	107.0(3)
C2	C1	C3	112.5(4)	C4	C5	H52	110.4(3)
C2	C1	H1	110.(2)	C4	C5	H53	110.9(3)
C3	C1	H1	107.(2)	H51	C5	H52	109.5(4)
H51	C5	H53	109.5(4)	C4	C6	H63	110.6(4)
H52	C5	H53	109.5(4)	H61	C6	H62	109.5(4)
C4	C6	H61	107.2(3)	H61	C6	H63	109.5(4)
C4	C6	H62	110.6(3)	H62	C6	H63	109.5(4)
C11	P1		1.988(2)	C2	H22		0.950(5)
C12	P1		1.985(2)	C2	H23		0.950(5)
C13	P2		2.010(1)	C3	H31		0.950(4)
C14	P2		1.989(1)	C3	H32		0.950(4)
P1	O1		1.448(3)	C3	H33		0.950(5)
P1	N1		1.569(3)	C4	C5		1.514(5)
P2	N1		1.537(3)	C4	C6		1.520(5)
P2	N2		1.592(3)	C4	H4		0.89(3)
N2	C1		1.484(5)	C5	H51		0.950(4)
N2	C4		1.502(4)	C5	H52		0.950(4)
C1	C2		1.514(6)	C5	H53		0.950(4)
C1	C3		1.508(5)	C6	H61		0.950(4)
C1	H1		0.88(3)	C6	H62		0.950(4)
C2	H21		0.950(5)	C6	H63		0.950(4)

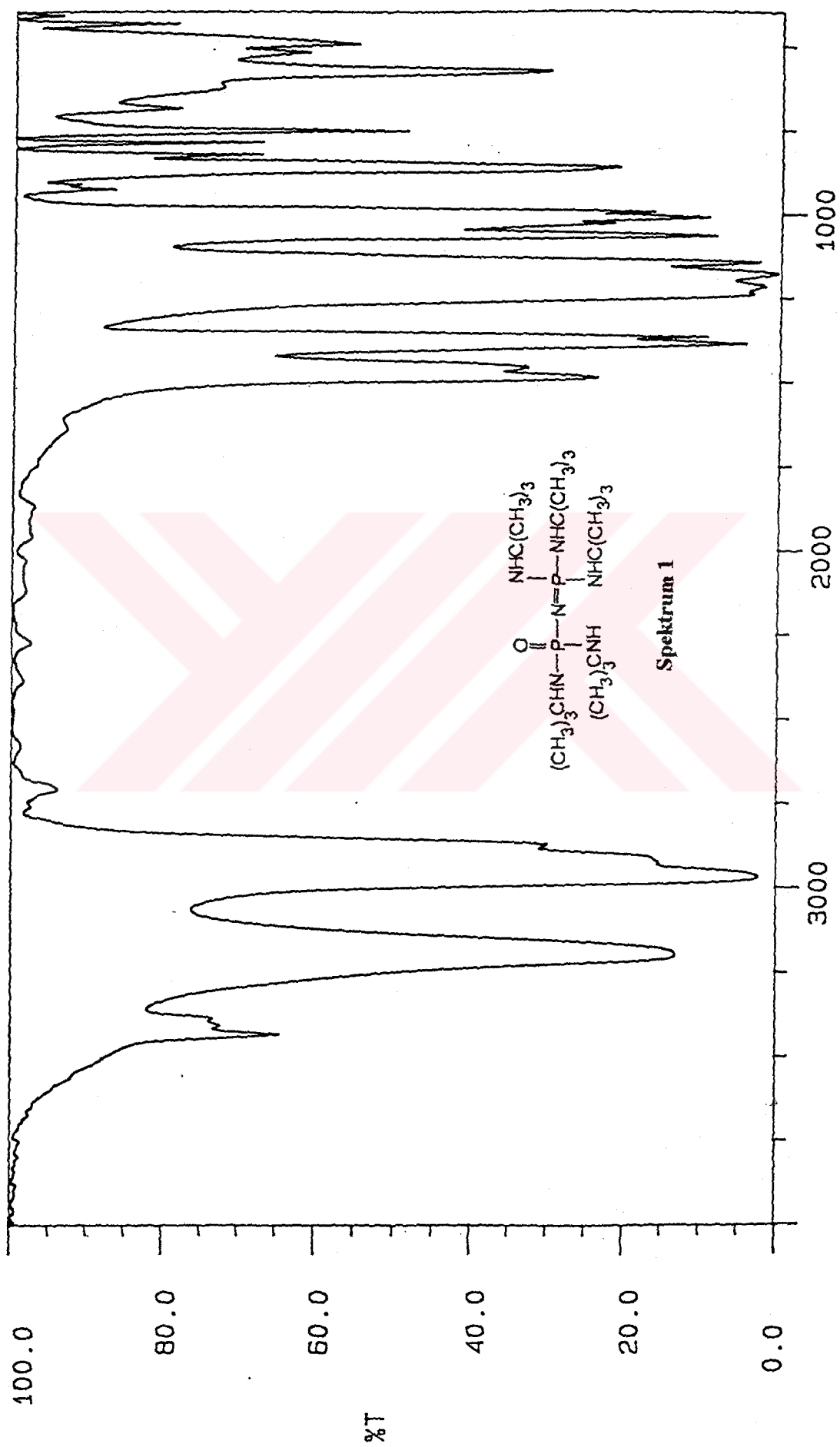


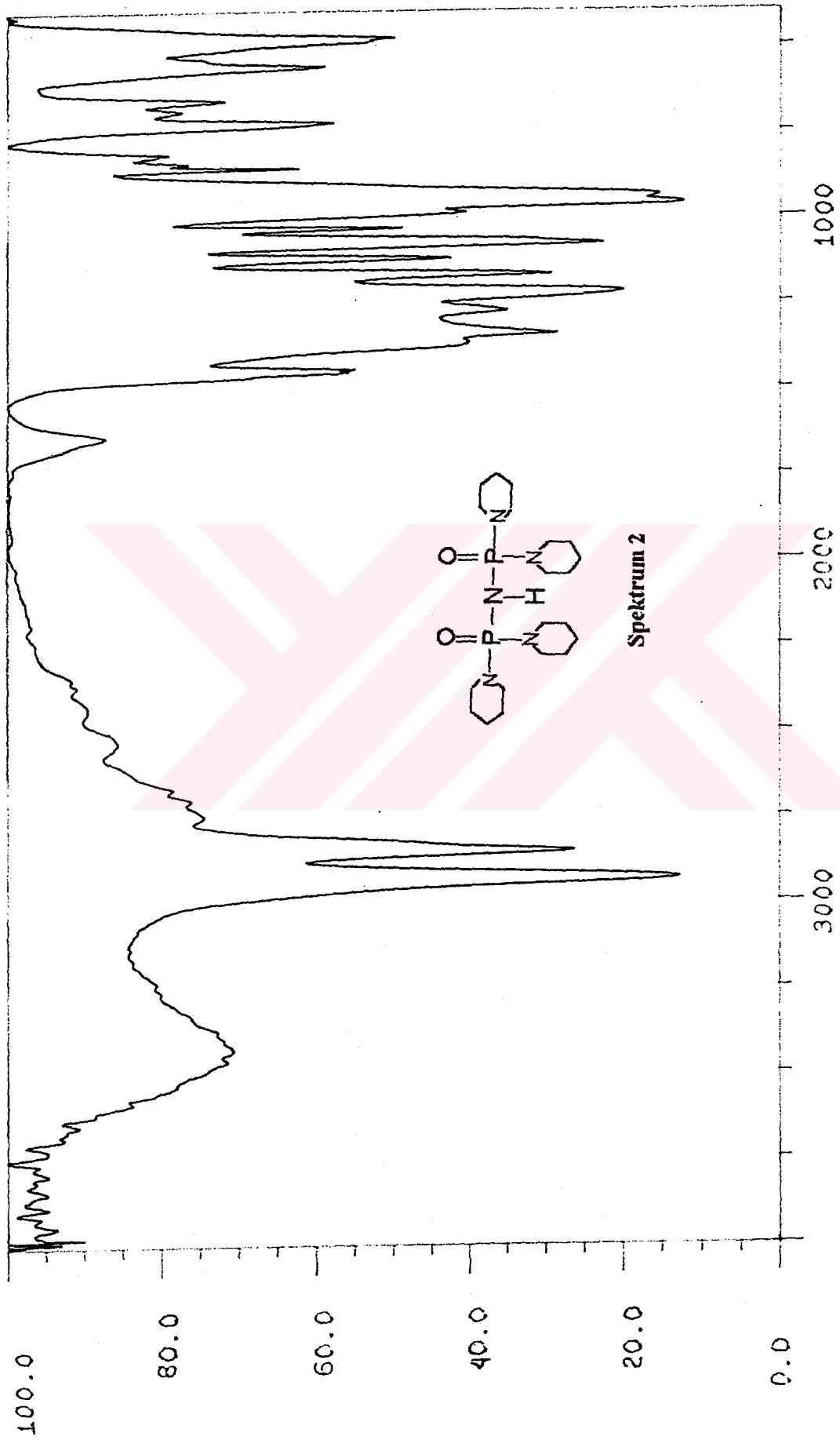
## KAYNAKLAR

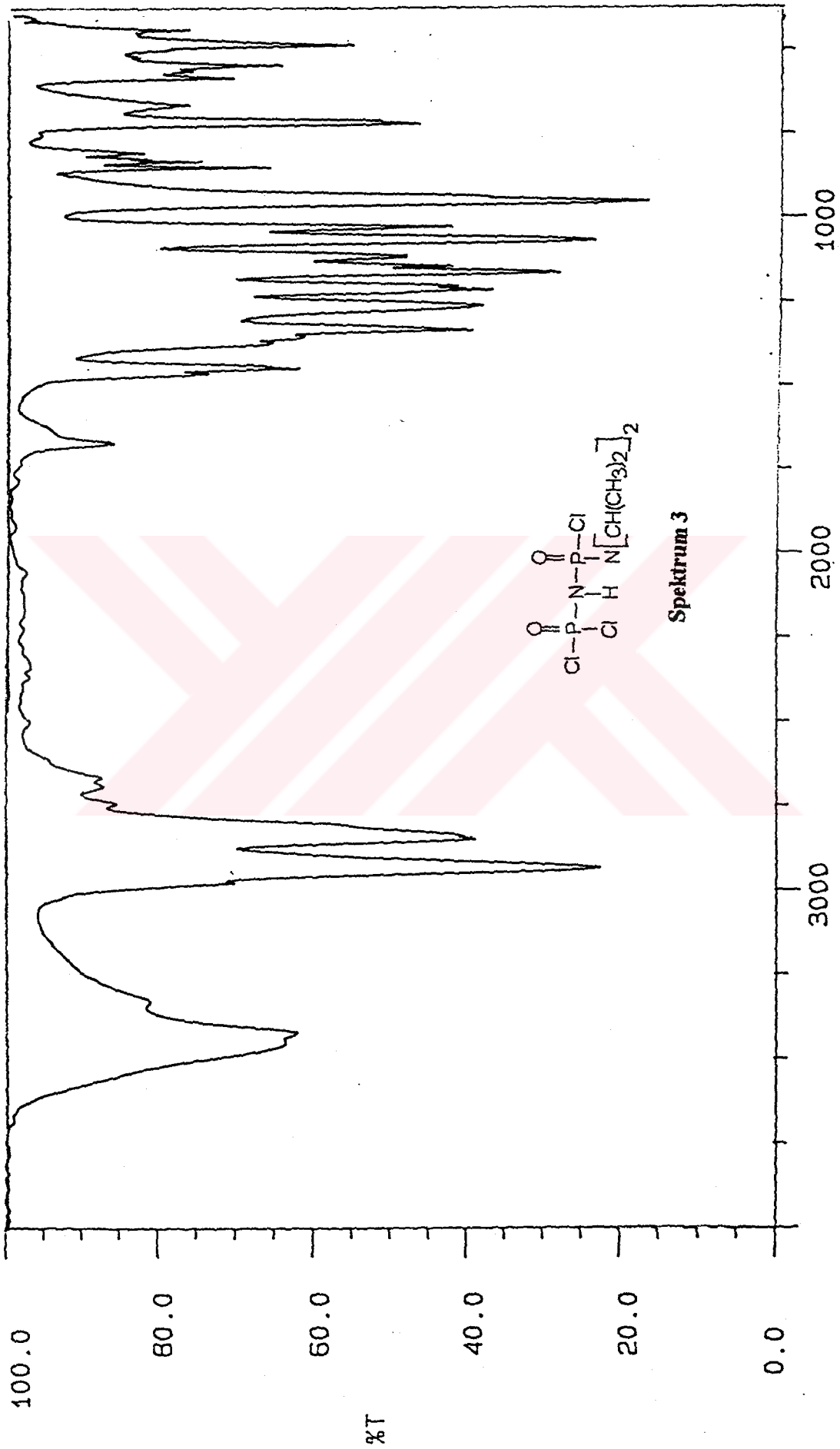
- AL-MADFA, H.A., SHAW, L.S. and SHAW, R.A., 1991. Phosphorus-Nitrogen Comp. The Reaction of Hexachlorocyclotriphosphazatriene and Octachlorocyclotriphosphazentetraene with Pentaerythritol. **Phosphorus Sulfur and Silicon.** (56), 133-142
- ALLCOCK, H.R., 1972 Recent advance in Phosphazene (Phosphonitrilic) Chemistry. The Structure, Synthesis and Uses of Phosphazenes and Phosphazene high Polymer Chemistry. **Chem. Rev.**, 72, (4), 315-356
- ALLCOCK, H.R., TOLLEFSON, N.M., ARCUS, R.A. and WHITTLE, R.R., 1985. Conformation, Bonding and Flexibility in Short Chain Linear Phosphazenes. **J. Am. Chem. Soc.**, (107), 5166-5177.
- ALLEN, C.W., Shaw, J.C., 1987. 2-(3-Lithiophenyl)-1,3-dioxane and 2-(4-lithiophenyl)-2-Methyl-1,3-dioxane with hexafluorocyclo triphosphazene. Inorganic Homo- and heterocyclic Compounds. **Academic Press, New York**, p 501
- ALLEN, C.W., 1991. Regio- and Stereochemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes, **Chem. Rev.** (91), 119-135
- BELAJ, F., 1993. Structure of N-(Diklorophosphinoyl)phosphorimidic Trichloride,  $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ , at 100 K
- BULLOCH, G. and KEAT, R., 1979. Aminolysis Reactions of 1-Dichlorofosfinyl-2,2,2-trichlorophosphazene  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$ . The Reactions of 1-Dichlorofosfinyl-2,2,2-trichlorophosphazene  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$ . with methylamine and t-butylamine. **Inorganica Chimica Acta.**, (33), 245-248
- DEWAR, M.J.S., LUCKEN, E.A.C. and WHITEHEAD, M.A. 1960. The Electronic Structures Proposed for the Cyclic Polymers  $(\text{AB})_n$  of which the Phosphonitrilic Chlorides  $(\text{PNCl}_2)_n$ . **J. Chem. Soc.**, 2423-2429.
- EMSLEY, J., MOORE, J. and UDY, P.B., 1970 A new and Simple Method of Preparing Dichlorophosphinylphosphorimidic Trichloride. **J. Chem. Soc. (A)**, 2863-2864
- FINOCCHIARO, P., LIBERTINI, E., RECA, A., 1984. Syntheses, Stereo Chemistry and Inclusion Properties of New Spiro Cyclo Phosphazenes. **J. Chem. Soc. Perkin Trans.** (11), 1735-1736.
- HEUBEL, J., MAZZAH, A., De JEAGER, R., 1989. Precurseurs De Polymeres Organo-Mineraux. Substitution D'un Chlore Du P-trichloro phosphorylmonophosphazene  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$  Par Un Reste Insature **Phosphorus Sulfur and Silicon.**, (40), 53-57

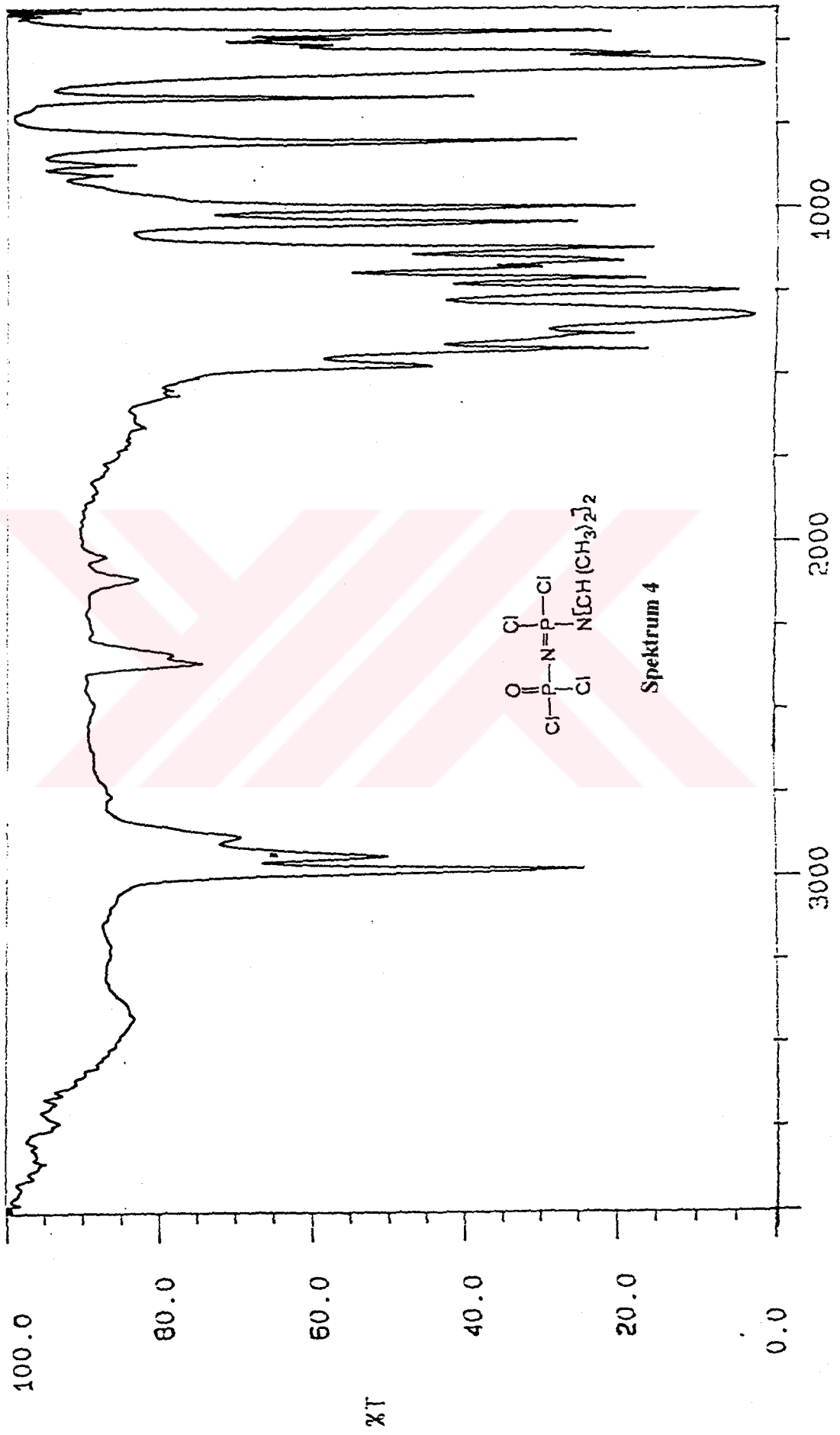
- JOHN, A., THOMAS, B., FÜTZNER, A. und GROUSSMANN G., 1984.** NMR-Spektroskopische Untersuchungen an  $^{15}\text{N}$ -markierten N-Phosphoryl Phosphazenen und Imidodiphosphorsäure Derivaten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 511, 7-18
- KEAT, R., 1970** Synthesis of Dichlorophosphinyl and Dichlorophosphinothiyl Derivatives of Methylamine Bis(dichlorophosphinyl)methylamine,  $[\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})_2\text{NMe}]_2$ . *J. Chem. Soc. (A)*, 2732-2735.
- KILIÇ, Z., Gündüz, N., KILIÇ E., NAZIR H. 1989** Phosphorus-Nitrogen Compounds, Part-1 Reactions of  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$  with An Excess of Pyrrolidine Isolation of An Acyclic Phosphazene  $(\text{H}_8\text{C}_4\text{N})_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{P}(\text{NC}_4\text{H}_8)_3$ , Bis(Pyrrolidnophosphinoyl)amine  $[(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})\text{P}(\text{O})_2\text{NH}]_2$  and Amidinium Salt  $[\text{CH}_3(\text{H}_8\text{C}_4\text{N})\text{C}=\text{NH}]\text{HCl}$  Synth. *Inorg. Met-Org. Chem.* 19,(5), 453-467.
- KILIÇ, A., KILIÇ Z. and SHAW, R.A., 1991.** Phosphorus-Nitrogen Compounds. Parts 70. Aminolysis of P-Trichloro-N-Dichlorophosphoryl monophosphazene  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$ . The Reaction of  $\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{N}=\text{PCl}_3$  with Primary and Secondary Amines. *Phosphorus Sulfur and Silicon.* (56), 157-164.
- KUMAR, D., FOHLEN, G.M., PARKER, J.H., J. Polym. Sci., Polm. Chem. Ed., 21,1983, 3155**
- LABERRE, J.F., GUERCH, G., SOURNIES, F., SPREAFICO, F.FILIPPESCHI, S., 1984.** Attempts at the Production of More Selective Antitumorals. Part I. The antineoplastic Activity of Cyclophosphazenes Linked to the Poliamines 1,3-diaminopropane and 1,4-diaminobutane. *J. Mol. Struct.*, 117,(1-2), 59-72.
- LENSINK, C., BARTELD, de R., And JORGAN C., VAN de GRAMPPEL, 1984.** GeminalBis[(triphenylphosphoranylidene)amino]cyclotriphosphazenes; Synthesis, Substitution Reactions and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* 1521-1526.
- POMERANTZ, M., CHOU, W.N., WITCZAK M.K. and SMITH, C.G., 1987** Substituent effects on the Phosphorus-31, nitrogen-15, and carbon-13 NMR Spectra of N-(arylsulfonyl)-P,P,P-triphenylphosphazenes and on the nitrogen-15 and carbon-13 NMR spectra of the Corresponding Arenesulfonamides. *J.Org.Chem.*, 52 (1) 159-163
- POTIN, P.H. and JEAGER de R., 1991** Polyphosphazenes-synthesis, structures properties. Applications. Review. *Euor. polym. J.*, 27, (4/5), 341-348
- OUASSINI, A., De JAGER, R., and HEUBEL, J., 1985.**  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR Charakterisierung der produkte der alkohololyse Von Trichlorophosphazenen-N-Phosphoryldichlorid durch Trifluoro ethanol., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 531,188-189.

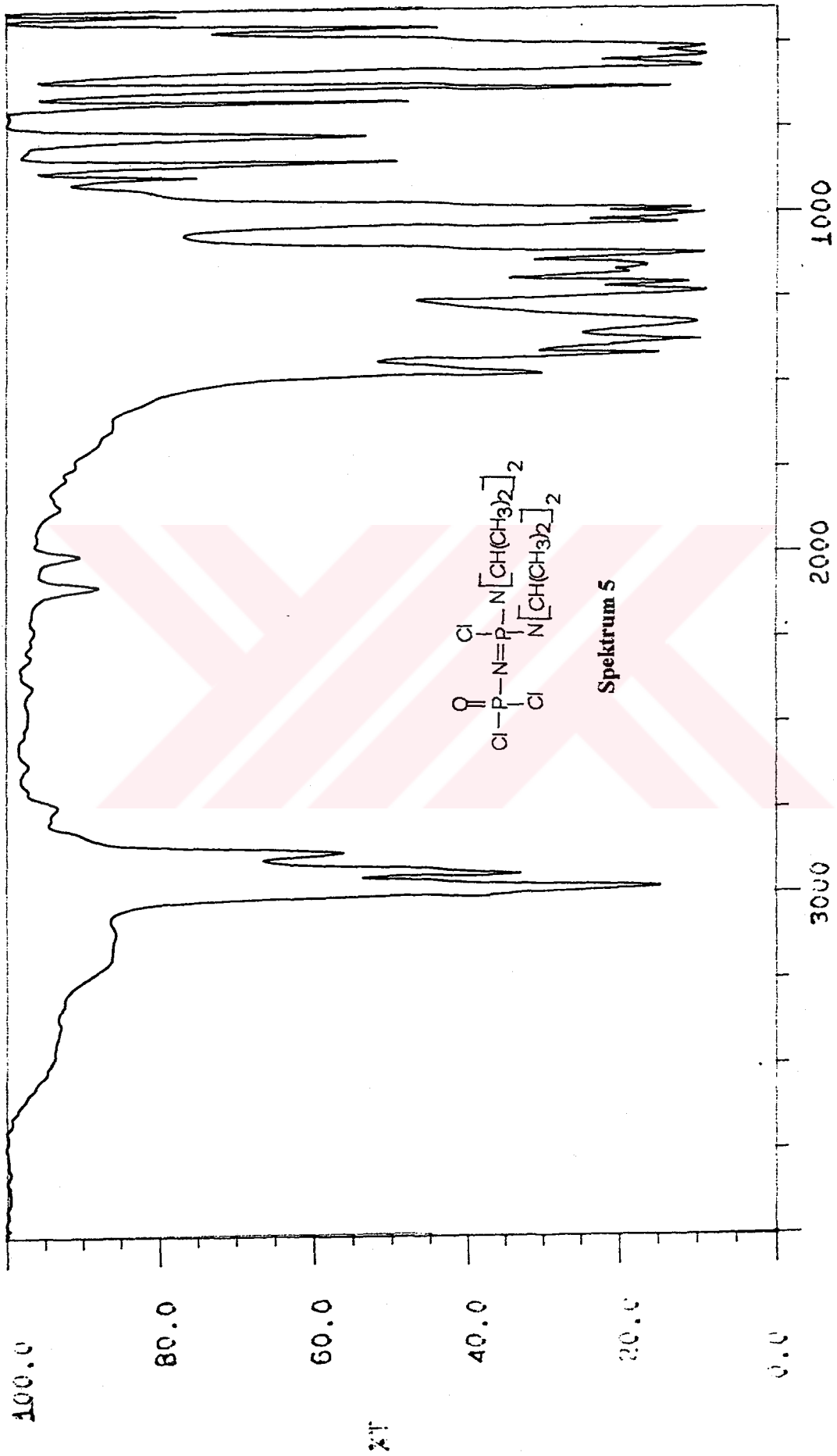
- ROESKY, H.W., 1990.**, Chemistry Borders Between Main Group and Transition Elements; **Metal Cotaining. Cyclic Phosphazenes and Siloxanes.** *Synlett.* 651-659
- RIESEL, V.L., STEINBACH, J., und HERMANN, E., 1983.** Synthese von N-Di(alk-, ar-)oxy phosphoryl-tri(alk-, ar-)oxy phosphazenen,  $(RO)_2P(O)-N=P(OR)_3$ , Durch P-N Bin dungsknüpfung. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 502, 21-28.
- SHAW, R.A., Das, R.N., Smith, B.C. and Woods, M., 1973.**, Phouphorus-Nitrogen Compounds Part XXXIV. The Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazatriene with Etylamine: Comparisons with Isopylamine and t-Buthylamine. *J.C.S. Dalton Trans.* 709-715.
- SHAW, R.A., FITZSIMMON, B.W., SMITH, B.C. 1962** The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)., *Chem. Rev.*, 62, 242-281.
- WALKER, B.J., 1972.** Organophosphorus Chemistry, Penguin Books Ltd., Harmondsworth. **Middlesex, England**, 120-124.
- van der HUIZEN, A.A., 1984.** Aziridinyl cyclophosphazenes, Synthesis, Structure and Cytostatic Activity., *Rijksuniversitet the Groningen.*, 1-11.
- WITT, M., AND ROESKY, H.W., 1989.** Bifunctional phosphazenes Precursors for The Synthesis of Cyclic- and Acylic- MetalloPhosphazenes. *Polyhedron.* 8, 1736-1741.



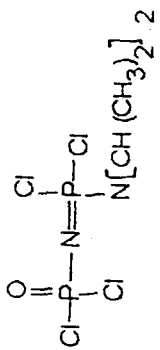




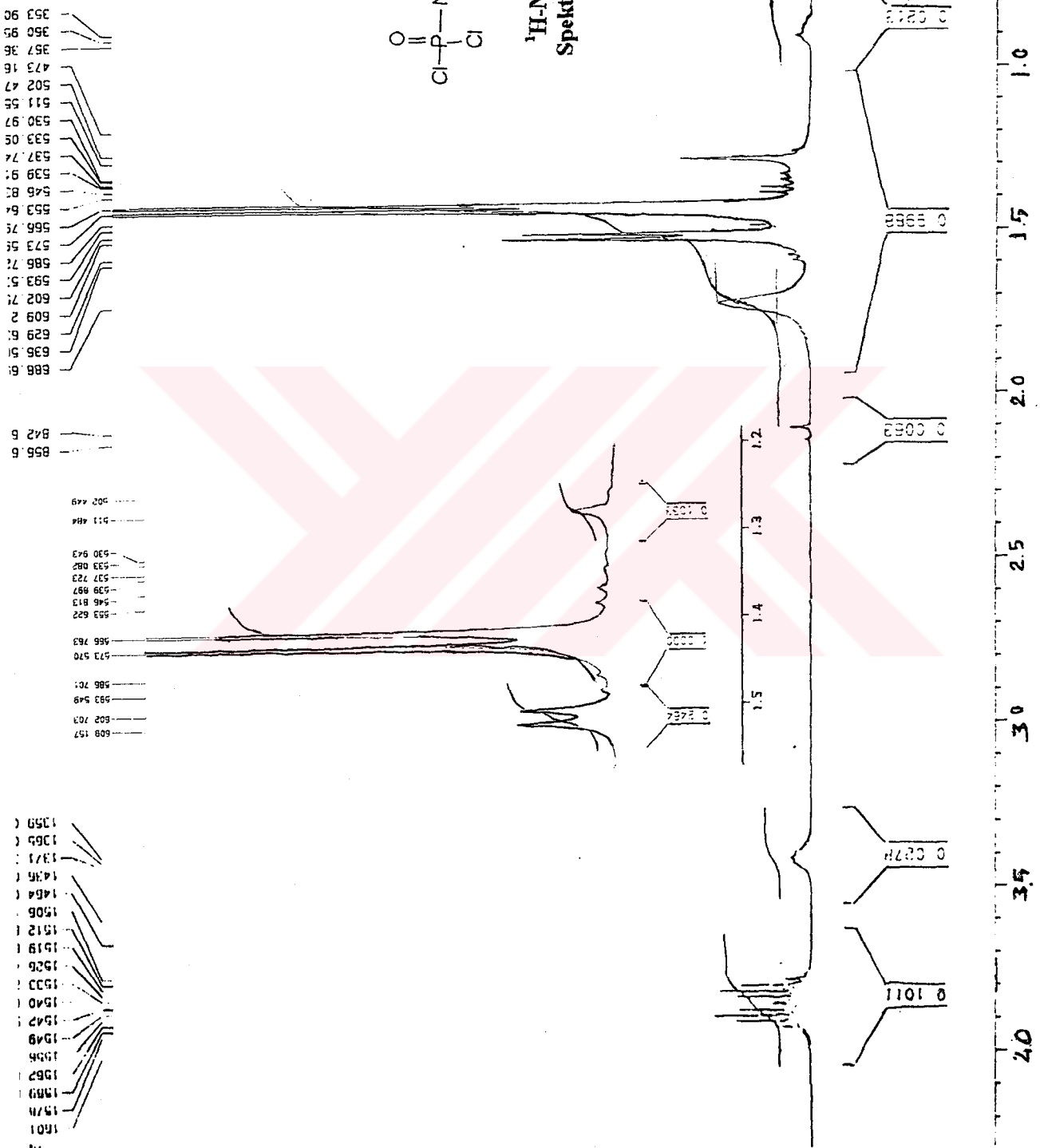


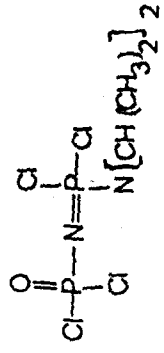




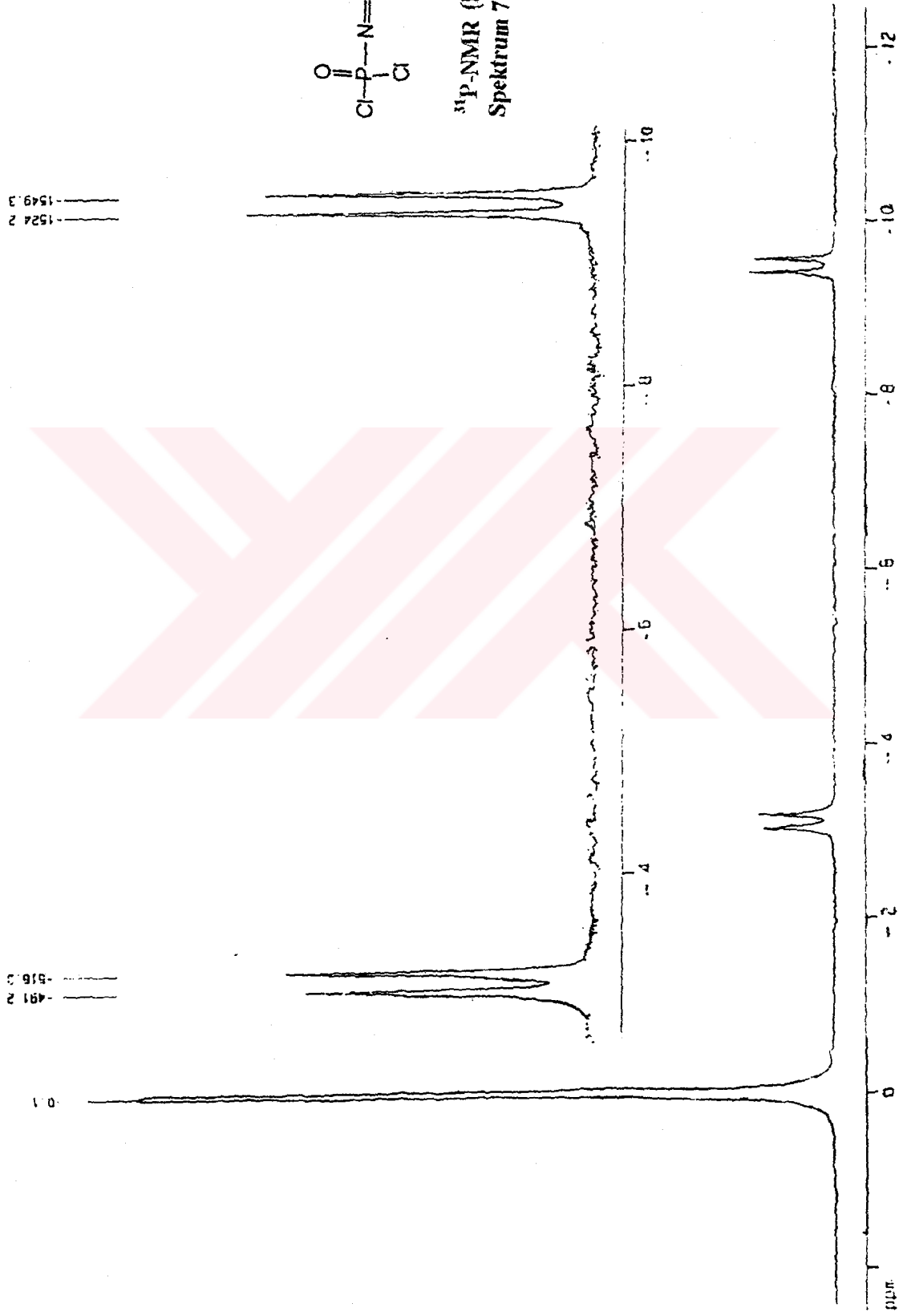


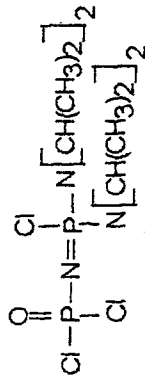
<sup>1</sup>H-NMR  
Spektrum 6



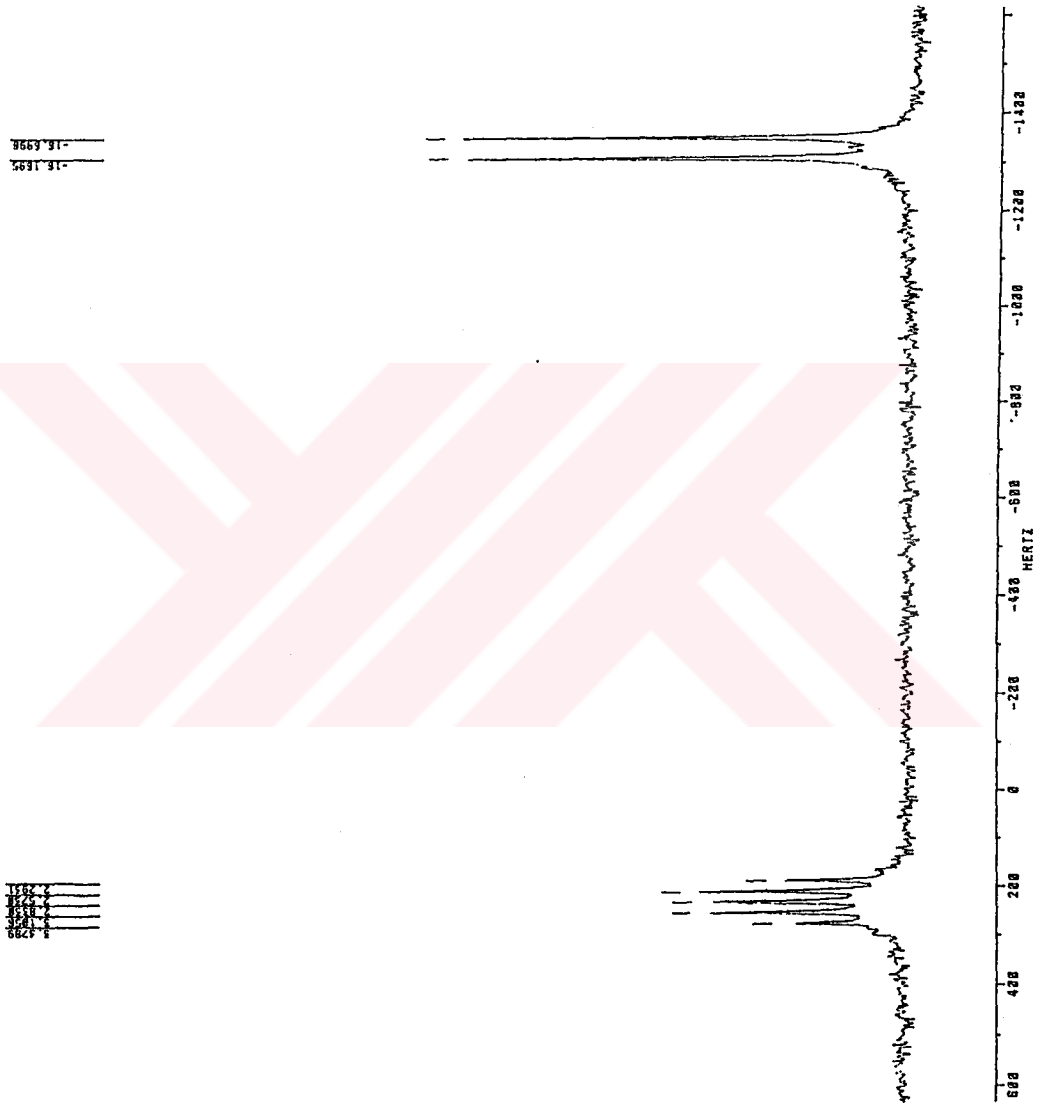


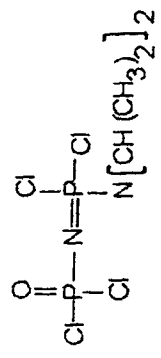
<sup>31</sup>P-NMR (Decoupled)  
Spektrum 7



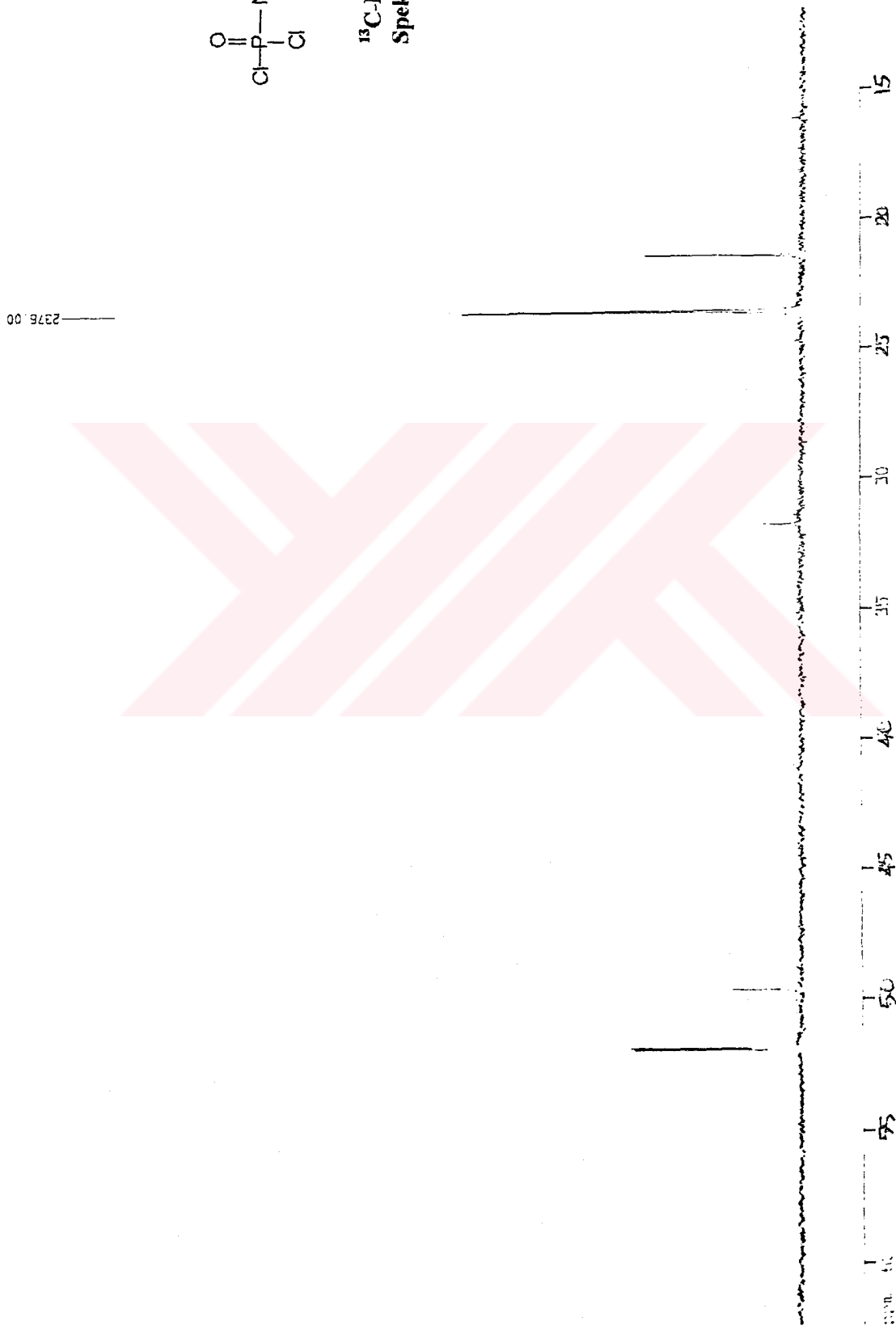


<sup>31</sup>P-NMR (Coupled)  
Spektrum 8





<sup>13</sup>C-NMR  
Spektrum 9



## ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Çorumda doğdu. İlk, orta, lise öğrenimini Çorum'da tamamladı. A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 1993 yılında bitirdi. Aynı yılın eylül ayında yüksek lisansı kazandı. Bir yıl ingilizce hazırlığı tamamladıktan sonra 1994 yılında yüksek lisans ders aşamasına başladı. 1995 yılında A.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümünde asistan olarak göreve başladı.

