

T.C.  
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

AMİNOSİKLOTETRAFOZFAZATETRAEN TÜREVLERİNİN  
SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE KRİSTALLOGRAFİK  
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

LEVENT SAYIN

ARALIK 2007

## ÖZET

# AMİNOSİKLOTETRAFOSFAZATETRAEN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, YAPILARININ SPEKTROSKOPİK VE KRİSTALLOGRAFİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

SAYIN, Levent

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞIKLAN

2007, 140 Sayfa

Bu çalışmada, öncelikle benzaldehit ile etilendiamin'in metanol ortamındaki tepkimesinden N,N'-dibenziletilediamin sentezlendi. Bileşik (1), (4) ve (7) oktaklorosiklofosfazatetraen'in N,N'-dibenziletilediamin ile uygun tepkime koşullarındaki tepkimesinden elde edildi. Diğer bileşikler [bileşik (2), (3), (5) ve (6)] bileşik (1) ve (4)'ün pirolidin ve morfolin ile uygun koşullar altındaki tepkimesinden elde edildi.

Elde edilen bileşiklerin; element analizi, FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-}^1\text{H-HETCOR}$  ve kütle spektroskopisi verileri ile yapıları belirlendi. Tek kristali elde edilebilen bileşik (3), (4) ve (5)'nin katı hal yapıları X-ışınları kristalografisi yöntemi ile belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Fosfor-azot bileşikleri, *Spiro*-siklofosfazen, Oktakloro-siklotetrafosfazatetraen, Aminofosfazen, N,N'-dibenzil-etilendiamin

## ABSTRACT

### SYNTHESIS, SPECTROMETRIC AND CRYSTALLOGRAFIC CHARACTERIZATION OF AMINOCYCLOTETRAPHOSPHAZATETRAENS

SAYIN, Levent

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Muhammet IŞIKLAN

2007, 140 Pages

In this study, N,N'-dibenzylethylenediamine was synthesized by the reaction of benzaldehyde with ethylenediamine in methanol. Compounds (1), (4) and (7) were obtained from the reaction of octachlorocyclotetraphosphazetetraene with N,N'-dibenzylethylenediamine in suitable reaction conditions. The other compounds [(2), (3), (5) and (6)] were obtained from the reaction of (1) and (4) with pyrrolidine and morpholine in suitable reaction conditions.

The structure of compounds [(1)-(8)] were determined on the elemental analysis, FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^{31}\text{P-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-}^1\text{H-HETCOR}$  and mass spectroscopy data. In addition, the solid structures of compound (3), (4) and (5) were determined by X-Ray diffraction methods.

**Key Words:** Phosphorus-nitrogen compounds, *Spiro*-cyclophosphazene, Octachlorocyclotetraphosphazetetraen, Aminophosphazene, N,N'-dibenzylethylenediamine

*Canim Anneme*

## TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım sũresince, her konuda yardımcı olan ve emeğini esirgemeyen danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Muhammet IŞıklan'a teŐekkũr ederim.

Sentezlenen bileşiklerin, X-ışınları kristallografisi ile yapılarının tayin edilmesine katkıda bulunan Hacettepe Őniversitesi Mũhendislik Fakũltesi Fizik Mũhendisliđi Bũlũmũ Őđretim Őyesi Prof. Dr. Sayın Tuncer Hũkelek'e ve FT-IR Spektrumlarının alınmasında emeği geçen hocam Prof. Dr. Sayın Zeki Őktem'e, diğer spektrumların kaydedilmesinde emeği geçen tũm TũBİTAK-ATAL gũrevlileri ile çalıŐmalarım sırasındaki burs desteği için, TũBİTAK-Temel Bilimler Araştırma Grubu'na da teŐekkũrlerimi sunarım.

Ayrıca, çalıŐmalarım sũresince maddi, manevi desteğini hiç esirgemeyen sevgili anneme, gũsterdiđi sabır ve anlayıŐ için en içten teŐekkũrlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Fosfazenlerin Keşfi ve Gelişimi .....	3
1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması .....	3
1.3. Fosfazenlerin Elektronik ve Geometrik Yapıları .....	4
1.4. Fosfazenlerin Adlandırılması.....	6
1.5. Fosfazenlerin Sentezi.....	9
1.5.1. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi.....	9
1.5.2. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi.....	10
1.5.3. Polifosfazenlerin Sentezi.....	11
1.6. Fosfazenlerin Aminoliz Tepkimeleri.....	14
1.6.1. Aminoliz Tepkime Mekanizmaları.....	15
1.7. Aminoliz Tepkimelerine Amin'in Etkisi.....	16
1.7.1. Primer Alkil Aminler.....	16
1.7.2. Sekonder Aminler.....	17
1.7.3. Halkalı sekonder Aminler .....	17
1.7.4. Aminoliz Tepkimelerine Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi.....	18
1.7.5. Aminoliz Tepkimelerine Sıcaklık ve Çözücü Etkisi .....	18



1.8. Bisiklik Fosfazenler .....	19
1.8.1. Bisiklofosfazen Oluşumunun Tepkime Mekanizmaları .....	21
1.9. Aminoliz Tepkimelerinde İzomerleşme.....	23
1.10.Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Tepkimeleri .....	25
1.11.Friedel-Craft Tepkimeleri.....	26
1.12.Fosfazenlerin Organometalik Bileşikleri .....	27
1.13.Fosfazenlerin Hidroliz Tepkimeleri .....	30
1.14.Fosfazenlerin Koordinasyon Bileşikleri.....	31
1.15.Kiral Fosfazen Bileşikleri .....	33
1.16.Fosfazenlerin Uygulama Alanları .....	36
1.17. Çalışmanın Amacı .....	38
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	39
2.1. Cihazlar .....	39
2.2. Kimyasallar.....	40
2.3. Çözücüler .....	40
2.4. Kullanılan Madde ve Çözücülerin Saflaştırılması .....	41
2.5. Yöntem.....	41
2.5.1. N,N'-dibenziletilediamin'in Sentezi (DBEDA).....	41
2.5.2. N,N'-dibenziletilediamin Sübstitüentli Tetramer Bileşiklerinin Sentezi .....	42
2.5.3. Tam Sübstitüe Olmamış Tetramer Bileşiklerinden Bazı Amin Türevlerinin Sentezlenmesi .....	43

2.6. Bileşiklerin Sentezi .....	44
2.6.1. 2,2- <i>spiro</i> -(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,6,6,8,8- heksaklorosiklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> -tetrafosfazatetraen (1) .....	44
2.6.2. 2,2- <i>spiro</i> -(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakis (pirolidino)siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> -tetrafosfazatetraen (2).....	44
2.6.3. 2,2- <i>spiro</i> -(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakis (morfolino)siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> -tetrafosfazatetraen (3) .....	45
2.6.4. 2,2,6,6- <i>spiro</i> -bis(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,8,8-tetrakloro siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> -tetrafosfazatetraen (4) .....	45
2.6.5. 2,2,6,6- <i>spiro</i> -bis(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,8,8-tetrakis (pirolidino)siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> -tetrafosfazatetraen (5).....	46
2.6.6. 2,2,6,6- <i>spiro</i> -bis(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,8,8-tetrakis (morfolino)siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> , 6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> -tetrafosfazatetraen (6) .....	46
2.6.7. 2,2,4,4,6,6,8,8- <i>spiro</i> -tetrakis(N,N'-dibenziletildiamino)siklo- 2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> -tetrafosfazatetraen (7).....	47
3. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA .....	48
3.1. Bileşiklerin Sentezi ile İlgili Yorumlar .....	48
3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları .....	49
3.3. FTIR Spektroskopisi Analizleri Yorumları .....	50
3.4. Kütle Spektroskopisi Analizleri Yorumları.....	59

3.5. $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopisi Analizleri Yorumları.....	75
3.6. $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopisi Analizleri Yorumları.....	87
3.7. $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopisi Analizleri Yorumları .....	98
3.8. Bileşik (4)'ün Yapısı X-ışınları Analizi.....	120
3.9. Bileşik (5)'in Yapısı X-ışınları Analizi.....	123
3.10. Bileşik (6)'nın Yapısı X-ışınları Analizi.....	126
4. SONUÇ .....	131
5. KAYNAKLAR.....	135

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

1.1	Fosfazenlerin Genel Gösterimi.....	1
1.2	Düz Zincirli Fosfazenlerin Rezonans Sınır Formülü .....	4
1.3	Trimerin Rezonans Sınır Formülü .....	4
1.4	Benzen'in $p_{II}$ - $p_{II}$ Orbitallerinin örtüşmesi .....	5
1.5	Trimerin $d_{II}$ - $p_{II}$ Orbitallerinin Örtüşmesi .....	5
1.6	Tetramerin $d_{II}$ - $p_{II}$ Orbitallerinin Örtüşmesi.....	6
1.7	Tetramerin Bazı 3 Boyutlu Konformasyonları .....	6
1.8	a) $N_3P_3Cl_6$ b) $N_4P_4Cl_8$ Bileşiklerinin Adlandırılması .....	7
1.9	Bazı Fosfazen İzomerler Türlerinin Adlandırılması.....	8
1.10	Polidiklorofosfazen'den Elde Edilebilecek Polifosfazenler.....	13
1.11	Bisiklik Fosfazenlerin Genel Gösterimi.....	19
1.12	Tetramerde Oluşabilecek Geminal, non-Geminal ve Cis-, Tans- İzomerler .....	23
1.13	Cis-Trans İzomer Dönüşümü .....	25
1.14	Tetramer'in Grigard Bileşikleri ile Oluşabilen Tepkime Ürünleri ...	29
1.15	Fosfazenlerin Oluşturabileceği Kompleks Türleri .....	31
1.16	Fosfor ve Azot Atomunun Organometalik Bileşikleri ile Oluşan Kompleksleri.....	32
1.17	Trimer'in Pirazol Türevi Koordinasyon Bileşikleri .....	33
1.18	Bazı Kiral Fosfazen Bileşikleri .....	35
3.1	Bileşik (1) İçin FTIR Spektrumu.....	52
3.2	Bileşik (2) İçin FTIR Spektrumu.....	53

3.3	Bileşik (3) İçin FTIR Spektrumu.....	54
3.4	Bileşik (4) İçin FTIR Spektrumu.....	55
3.5	Bileşik (5) İçin FTIR Spektrumu.....	56
3.6	Bileşik (6) İçin FTIR Spektrumu.....	57
3.7	Bileşik (7) İçin FTIR Spektrumu.....	58
3.8	N,N'-dibenziletildiamin'in Kütle Spektrumu (70 eV) .....	63
3.9	Bileşik (1) İçin Kütle Spektrumu (150 eV).....	64
3.10	Bileşik (2) İçin Kütle Spektrumu (100 eV).....	65
3.11	Bileşik (3) İçin Kütle Spektrumu (100 eV).....	66
3.12	Bileşik (3) İçin Kütle Spektrumu (150 eV).....	67
3.13	Bileşik (4) İçin Kütle Spektrumu (100 eV).....	68
3.14	Bileşik (4) İçin Kütle Spektrumu (35 eV).....	69
3.15	Bileşik (5) İçin Kütle Spektrumu (150 eV).....	70
3.16	Bileşik (6) İçin Kütle Spektrumu (35 eV).....	71
3.17	Bileşik (6) İçin Kütle Spektrumu (100 eV).....	72
3.18	Bileşik (7) İçin Kütle Spektrumu (55 eV).....	73
3.19	Bileşik (7) İçin Kütle Spektrumu (150 eV).....	74
3.20	P, C ve H Atomlarının Sembolik Olarak Kodlandırılması.....	75
3.21	Bileşik (1) İçin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu .....	80
3.22	Bileşik (2) İçin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu .....	81
3.23	Bileşik (3) İçin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu .....	82
3.24	Bileşik (4) İçin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu .....	83
3.25	Bileşik (5) İçin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu .....	84
3.26	Bileşik (6) İçin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu .....	85
3.27	Bileşik (7) İçin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu .....	86

3.28	Bileşik (1) İçin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu .....	91
3.29	Bileşik (2) İçin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu .....	92
3.30	Bileşik (3) İçin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu .....	93
3.31	Bileşik (4) İçin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu .....	94
3.32	Bileşik (5) İçin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu .....	95
3.33	Bileşik (6) İçin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu .....	96
3.34	Bileşik (7) İçin $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu .....	97
3.35	Polarizasyon Transfer Açısı $\theta$ 'ye göre CH, CH <sub>2</sub> ve CH <sub>3</sub> Gruplarının Sinyal Şiddetlerinde Gözlenen Değişiklikler .....	100
3.36	Bileşik (1) İçin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	102
3.37	Bileşik (2) İçin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	103
3.38	Bileşik (3) İçin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	104
3.39	Bileşik (4) İçin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	105
3.40	Bileşik (5) İçin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	106
3.41	Bileşik (6) İçin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	107
3.42	Bileşik (7) İçin $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu .....	108
3.43	Bileşik (4) İçin 90° DEPT Spektrumu .....	109
3.44	Bileşik (4) İçin 135° DEPT Spektrumu .....	110
3.45	Bileşik (5) İçin 90° DEPT Spektrumu .....	111
3.46	Bileşik (5) İçin 135° DEPT Spektrumu .....	112
3.47	Bileşik (1) İçin $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR (HETCOR) Spektrumu .....	113
3.48	Bileşik (2) İçin $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR (HETCOR) Spektrumu .....	114
3.49	Bileşik (3) İçin $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR (HETCOR) Spektrumu .....	115
3.50	Bileşik (4) İçin $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR (HETCOR) Spektrumu .....	116
3.51	Bileşik (5) İçin $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR (HETCOR) Spektrumu .....	117

3.52	Bileşik (6) İçin $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR (HETCOR) Spektrumu .....	118
3.53	Bileşik (7) İçin $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR (HETCOR) Spektrumu .....	119
3.54	Bileşik (3) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Torsion Açılıları .	122
3.55	Bileşik (3) İçin Creme D. & Pople Halka Büzülme Parametreleri..	122
3.56	Bileşik (3) İçin ORTEP3 Diyagramı .....	123
3.57	Bileşik (4) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Torsion Açılıları .	125
3.58	Bileşik (4) İçin Creme D. & Pople Halka Büzülme Parametreleri..	125
3.59	Bileşik (4) İçin ORTEP3 Diyagramı .....	126
3.60	Bileşik (5) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Torsion Açılıları .	129
3.61	Bileşik (5) İçin Creme D. & Pople Halka Büzülme Parametreleri..	129
3.62	Bileşik (5) İçin ORTEP3 Diyagramı .....	130

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### ÇİZELGE

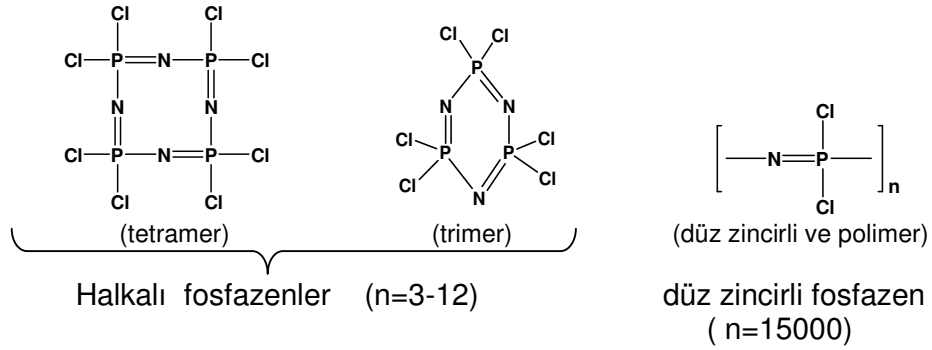
2.1	Kimyasallar.....	40
2.2	Çözücüler.....	40
3.1	Sentezlenen Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	49
3.2	Sentezlenen Bileşiklerin Elementel Analiz Verileri.....	49
3.3	Sentezlenen Bileşiklerin IR Spektroskopisi Verileri.....	50
3.4	Bileşiklerin Kütle Spektroskopisi Verileri ve Değerlendirmeleri.....	59
3.5	Sentezlenen Bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR Verileri.....	76
3.6	Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Verileri.....	87
3.7	Sentezlenen Bileşiklerin <sup>13</sup> C-NMR Verileri.....	98
3.8	Bileşik (3) İçin Kristal Verileri.....	120
3.9	Bileşik (3) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	120
3.10	Bileşik (3) İçin Atomlar Arası Bağ Açılıları.....	121
3.11	Bileşik (3) İçin Torsion Açılıları.....	121
3.12	Bileşik (4) İçin Kristal Verileri.....	123
3.13	Bileşik (4) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	124
3.14	Bileşik (4) İçin Atomlar Arası Bağ Açılıları.....	124
3.15	Bileşik (4) İçin Torsion Açılıları.....	124
3.16	Bileşik (5) İçin Kristal Verileri.....	127
3.17	Bileşik (5) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları.....	127
3.18	Bileşik (5) İçin Torsion Açılıları.....	127
3.19	Bileşik (5) İçin Atomlar Arası Bağ Açılıları.....	128
4.1	Sentezlenen Fosfazen Bileşikleri.....	131



## 1. GİRİŞ

Fosfazenler fosfor ile azot arasında konjuge çift bağlar bulunduran, halkalı ve düz zincirli bileşiklerdir.

Fosfazenler, organik (halojen, pseudohalojen, alkil, aril, ariloksi, arilamino, alkilamino, alkoksi, amino, azido, vb. ), organometalik veya inorganik guruplarla nükeofilik yer değiştirme tepkimeleri sonucunda hem organik hem de inorganik kimya içerisinde yer alabilen bileşiklerdir. Çok farklı guruplar bağlanabilmesi ile çeşitli özellikler kazandırılabilen fosfazenler, P=N zincirinden dolayı inorganik, organik çözücülerde özünebilmesinden dolayı da organik karakter taşımaktadır. Fosfazenlerin genel gösterim biçimleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.1** Fosfazenlerin Genel Gösterim Biçimleri

Bu bileşikler tekrarlanan birim sayısına bağlı olarak küçük moleküllü bileşiklerden polimerlere kadar pek çok bileşiği kapsar. Bu bileşiklerde fosfor atomuna iki sübstitüent bağlanabilmekte, fakat azot atomuna bağlanmadığı bilinmesine rağmen, son yıllarda yapılan bir çalışmada fosfor atomları

tamamen süstitüe olmasından sonra azot atomuna süstitüent bağlandığı bildirilmiştir<sup>(1)</sup>.

Halkalı yapıda,  $(PNX_2)_n$ ,  $n=2-12$  arasında olan fosfazen bileşikleri sentezlenebilmiş olmasına rağmen, en çok trimer ( $N_3P_3Cl_6$ ) ve tetramer ( $N_4P_4Cl_8$ ) bileşiklerinin yer değiştirme tepkimeleri çalışılmıştır. Trimer ve tetramerin özellikle nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri sonucu elde edilen amino fosfazen türevlerinin anti-karsinojen, anti-bakteriyel ve anti-viral özelliklerinin olduğu literatürde belirtilmiştir<sup>(2,3)</sup>.

Polimerlerin malzeme biliminin ana guruplarından biri olması sebebi ile polifosfazenler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Fosfora bağlı yan guruplar değiştirildikçe, sıvı kristal, gaz duyarlılığı, faz transfer katalizörü, nonlinear optik karakter ve biyomedikal kullanılabilirlik kazandırılabilir. Polifosfazenlerin, ısı, radyasyon, yanma, indirgen ve yükseltgen maddelere karşı dayanıklı olmaları diğer organik polimerlere göre üstünlük sağlamış ve bu bileşikler materyal biliminde önemli yer edinmiştir<sup>(4)</sup>.

Polifosfazenler üstün özelliklere sahip olması sebebiyle elastomer, yanmaz fiber, filmler, hidrofob ve süper hidrofob malzeme, biyoyumlu malzemeler (membran, hidrojel, ilaç salınım aracı, enzim immobilizasyonu ve yapay organ mühendisliği,), enerji depolama birimi (yakıt hücreleri, yarı iletkenler, katı elektrolitler), sıvı kristal malzemeler, nonlinear optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar gibi çok geniş alanlarda uygulaması bulunmaktadır<sup>(4-10)</sup>.

## 1.1. Fosfazenlerin Keşfi ve Gelişimi

İlk fosfazen bileşiği 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından amonyumklorür ile fosforpentaklorür'ün tepkimesinden elde edilmiştir<sup>(11)</sup>. Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda 4, 5, 6 ve 7 üyeli halkalı bileşikler sentezlemiş ve bu bileşiklerden çözünürlük farkından faydalanarak halkalı yapıdaki  $(\text{PNCl}_2)_3$  ve  $(\text{PNCl}_2)_4$  bileşiklerini ayırmıştır<sup>(12-15)</sup>. 1924 yılında Schenk ve Romer simetrik tetrakloroetan (s-TCE), içerisinde  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bileşiklerini kaynatarak daha kolay ve yüksek verimde halkalı ve düz zincirli polimerik yapıda fosfazen bileşikler karışımı elde ettiklerini bildirmişlerdir<sup>(16)</sup>. 1965 yılında Allcock ve Kugel, düz zincirli polidiklorofosfazen'i sentezlemelelerinin ardından polifosfazenlerin gelişimi oldukça hızlanmışır<sup>(17)</sup>.

$\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tepkimesi sonucunda oluşan polidiklorofosfazen ve halkalı bileşikler karışımının eter gibi organik çözücüler kullanılarak ayrılacakları anlaşılmıştır<sup>(17)</sup>.

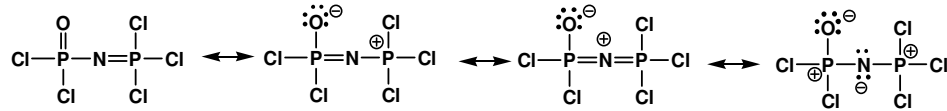
## 1.2. Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazenler düz zincirli, halkalı ve polimerik olarak üç sınıfa ayrılırlar. En basit yapıdaki fosfazen bileşiği "  $\text{HN}=\text{PH}_3$  " şeklinde ifade edilir. Düz zincirli fosfazenler;  $\text{HN}=\text{PX}_3$ ,  $\text{X}_2\text{P}=\text{N}=\text{PX}_3$  gibi bileşiklerdir. Halkalı fosfazenlerin ise en genel ifade edilişi  $(\text{NPX}_2)_n$  biçimindedir.

Halkalı bileşiklerden üzerinde en çok çalışılanlar, trimer  $(\text{NCl}_2)_3$  ve tetramer  $(\text{NCl}_2)_4$  bileşiklerdir. Polifosfazenler trimer yapıdaki diklorofosfazenin halka açılım tepkimesi ile veya organik gruplar taşıyan fosfazenlerin organik polimerizasyonu ile elde edilmektedirler<sup>(18)</sup>.

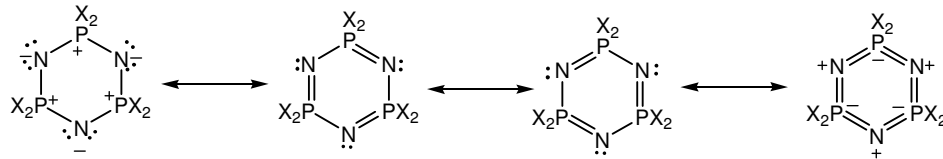
### 1.3. Fosfazenlerin Elektronik ve Geometrik Yapıları

Düz zincirli ve halkalı fosfazenler fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile sonucu  $\delta$  ve  $\pi$  bağlarından oluşan iskelet yapıya sahiptirler. Fosfor atomları  $sp^3$ , azot atomları  $sp^2$  hibriti yapar. Düz zincirli fosfazenlerin rezonans sınır formülü gösterimi Şekil 1.2'deki gibidir<sup>(19)</sup>.



Şekil 1.2 Düz Zincirli Fosfazenlerin Rezonans Sınır Formülü

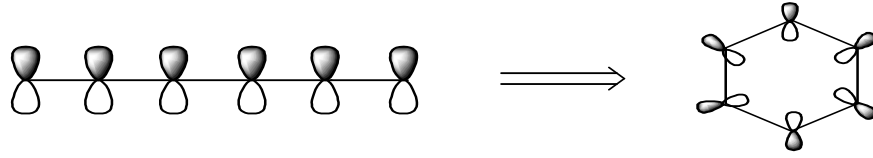
Halkalı fosfazenler kısmen elektron delokalizasyonu olması nedeniyle daha kararlı yapıya sahiptirler. Trimer yapıdaki halkalı fosfazenler düzlemseldir. Şekil 1.3'de verilen rezonans sınır formülünde gösterildiği gibi  $\pi$ - bağları azot atomları üzerinde kutuplaştığından fosfor atomunda  $\pi$ -elektron yoğunluğu düşmüştür. Trimer halkasının P-N bağ uzunlukları birbirine eşit ve tek bağın ( $1,77 \text{ \AA}$ ) uzunluğundan daha kısadır ( $1,58 \text{ \AA}$ ). Bu durum çift bağların varlığını göstermektedir. Ayrıca N-P-N ve P-N-P bağ açıları sırası ile,  $118,4^\circ$  ve  $121,4^\circ$ , Cl-P-Cl dış bağ açısı ise  $101,4^\circ$ 'dir<sup>(19)</sup>.



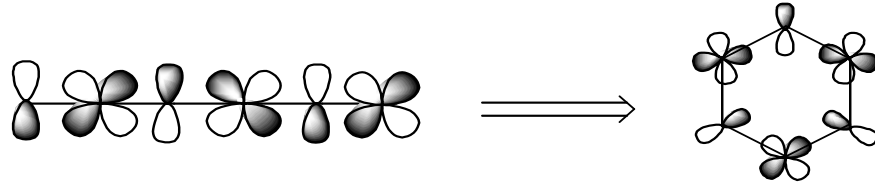
Şekil 1.3 Trimerin Rezonans Sınır Formülü

Trimer halkasının bağ uzunlukları ve düzlemselliği, bağlanan sübstitüentler ile değişiklik gösterebilmektedir. Bağlanan grup elektron verme

yeteneğine sahip ise bu gurubun bağlandığı P-N bağı diğerlerinden kısa olacaktır<sup>(18)</sup>. Azot atomları üzerindeki bağ yapmamış elektron çiftleri trimer halkasına zayıf bazik özellik kazandırır. Sübstitüe guruplara bağlı olarak, elektron çekici guruplarda bazik özelliğin azalacağı, tersi durumda bazikliğin artacağı belirtilmiştir<sup>(20)</sup>. Trimer halkasındaki çift bağların konjugasyonu benzene çok benzemesi ve düzlemsel olmasına rağmen elektron delokalizasyonu yoktur. Benzende  $p_{\pi}-p_{\pi}$  örtüşmeleri ile elektron delokalizasyonu sağlamaktadır. Trimer halkasında ise  $d_{\pi}-p_{\pi}$  orbitallerinin ikisinin ters fazda örtüşmesi sonucu elektron delokalizasyonu tam olarak sağlanamamaktadır<sup>(21,22,23)</sup>. Bu durum aşağıdaki Şekil 1.4 ve 1.5'de gösterilmiştir.



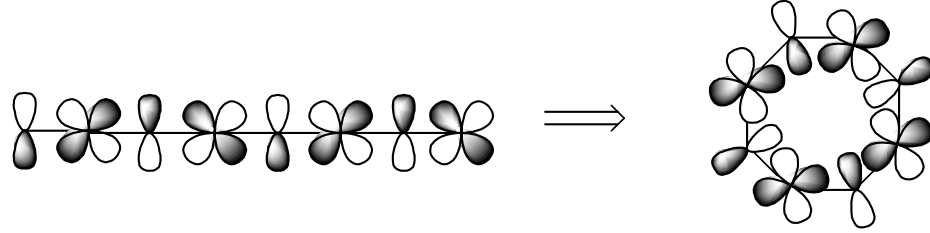
**Şekil 1.4** Benzen  $p_{\pi}-p_{\pi}$  Orbitallerinin Örtüşmesi



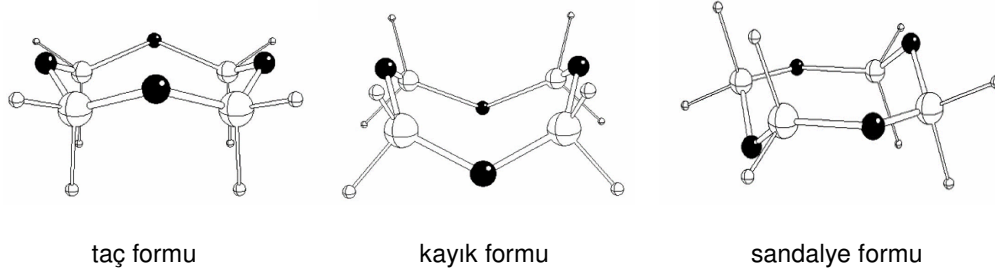
**Şekil 1.5** Trimerin  $d_{\pi}-p_{\pi}$  Orbitallerinin Örtüşmesi

Tetramer halkası düzlemsel değildir ve tüp, kayık, sandalye, taç, semer gibi farklı formlarda bulunabilmektedir<sup>(24)</sup>. Tetramer halkasının atomik orbitallerinin uygun simetride örtüşmesi, elektron delokalizasyonunu

meydana getirir. Tetramer halkanın aromatikliği uzun yıllar boyunca tartişılmıştır<sup>(21,22,23)</sup>. Bu durum Şekil 1.6'da gösterilmiştir.



**Şekil 1.6** Tetramerin  $d_{\pi}-p_{\pi}$  Orbitallerinin örtüşmesi



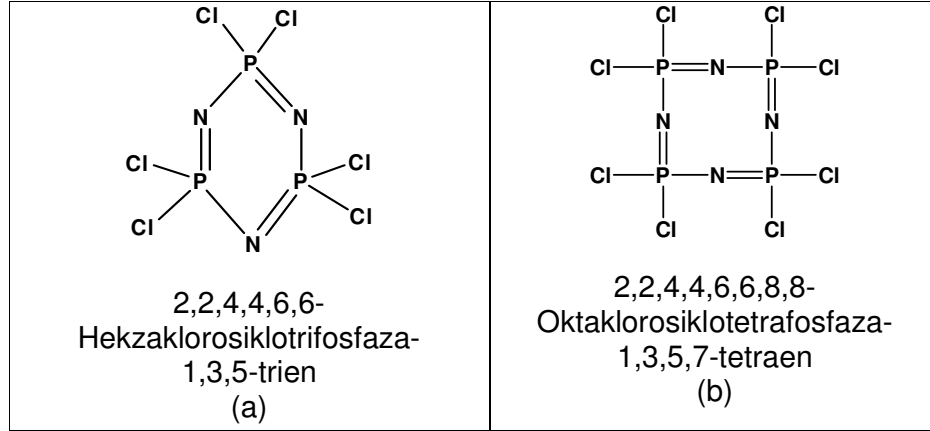
**Şekil 1.7** Tetramerin Bazı ç Boyutlu Konformasyonları

Bazı tetramer konformasyonları Şekil 1.7'de verilmiştir. Tetramer halkaları, farklı formlarda, farklı bağ uzunlukları ve bağ ağlarına sahiptir. K formu için P-N bağ uzunluğu  $1,57\text{\AA}$ , N-P-N ve P-N-P bağ ağları sırası ile  $121,2^\circ$  ve  $131,3^\circ$  dış Cl-P-Cl açısı da  $102,8^\circ$ 'dir<sup>(25)</sup>.

#### 1.4. Fosfazenlerin Adlandırılması

Fosfazen bileşiklerini adlandırmaya, sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilerek, numaralandırmaya halka azot atomundan başlanır. N=P- gurubu

sayısına göre fosfazen terimine di-, tri- veya tetra- gibi ön ekler getirilir. Son ek olarak çift bağların yerleri Latince olarak belirlendikten sonra –en eki ilave edilir. Halkalı bileşiklerde sübstitüentlerin adından sonra –siklo ön eki de kullanılır. Örneğin  $N_3P_3Cl_6$  ve  $N_4P_4Cl_8$  bileşikleri Şekil 1.8’de gösterildiği gibi adlandırılır<sup>(18,20)</sup>.



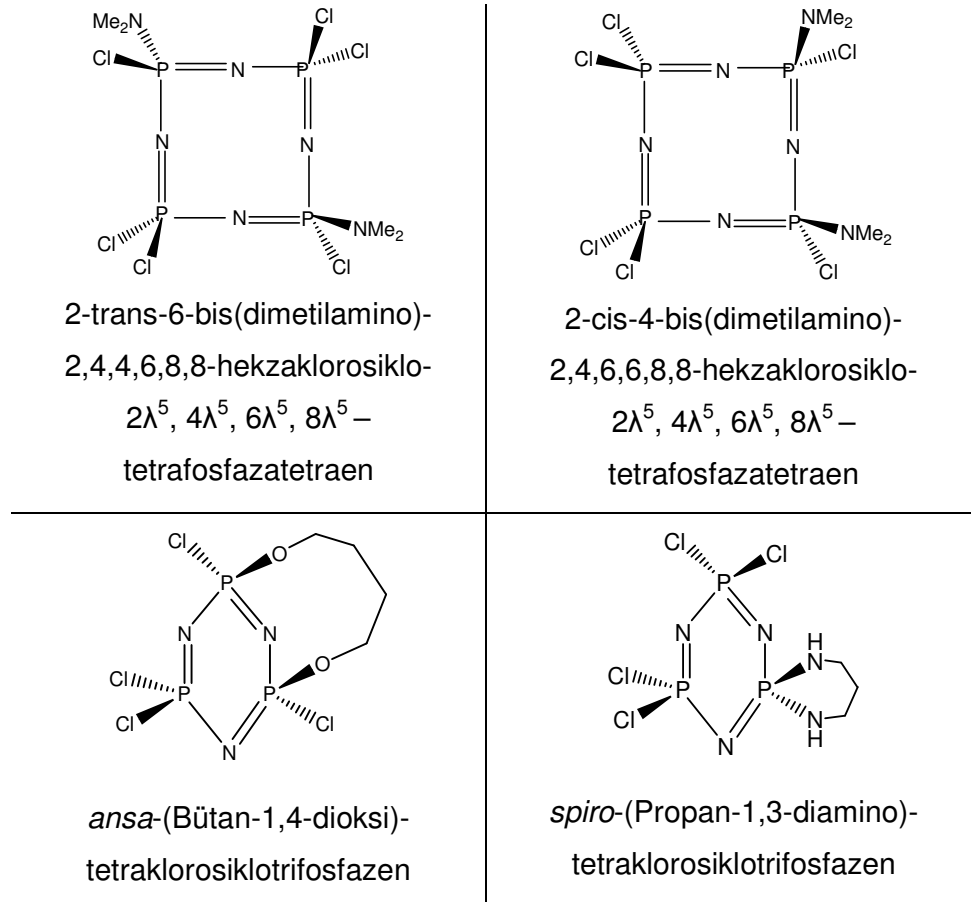
**Şekil 1.8** (a)- $N_3P_3Cl_6$ , (b)- $N_4P_4Cl_8$  Bileşiklerinin Adlandırılması

Bu şekildeki sistematik adlandırma uzun ve karmaşık olmasından dolayı kısa ve sistematik olamayan bir adlandırma sistemide kullanılır. Azot atomlarının sübstitüent bulundurmadığı ve çift bağların konjuge olduğu bilindiği için çift bağların sayısı ve yeri ile sübstitüentlerin yeri belirtilmez. Aynı fosfor atomuna aynı tür sübstitüentler bağlanmış ise “geminal” , aynı tür sübstitüentler farklı fosfor atomuna bağlanmış ise “non-geminal” bileşik olarak ifade edilir.

Başka bir adlandırma yönteminde fosfor atomlarının kaç bağ yaptığını belirtmek amacıyla sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirlendikten sonra “ $n\lambda^m$ ” ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir, çift bağların sayısı Latince

belirtildikten sonra –en son eki ilave edilir. “nλ<sup>m</sup>” ifadesinde, “n” fosforun numarasını, “λ<sup>m</sup>” ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir.

Ayrıca birden fazla fonksiyonel grup içeren sübstitüentler için, fonksiyonel grupların aynı fosfor atomuna bağlanması durumunda “spiro”, farklı fosfor atomuna bağlanması durumunda ise “ansa” ekleri italik olarak ismin baş tarafına yazılır<sup>(18,20)</sup>. Şekil 1.9’de bu bileşiklere örnek verilmiştir.



**Şekil 1.9** Bazı Fosfazen İzomer Türlerinin Adlandırılması



## 1.5. Fosfazenlerin Sentezi

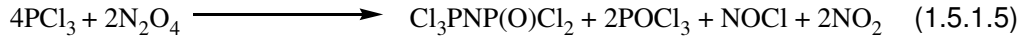
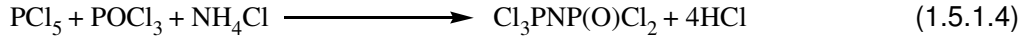
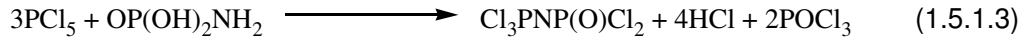
Genel olarak fosfazenler, fosfor halojenürleri ( $PX_3$ ,  $PX_5$ ) ile amonyum halojenürlerin, yüksek sıcaklıkta kaynayan organik çözücülerde (simetrik-Tetrakloroetan, klor benzen gibi) tepkimesi ile sentezlenir<sup>(26)</sup>.

Fosforpentaklorür ile amonyumklorürün tepkimesi sonucunda yaklaşık olarak %95 halkalı bileşikler, %5 civarında da düz zincirli bileşiklerin oluştuğu belirlenmiştir. Halkalı bileşiklerin %60'ı kadarı 3 ve 4 üyeli halkalı fosfazenleri, geri kalan kısmı ise diğer oligomerleri içerir. Halkalı ve düz zincirli bileşikleri ayırmak için petrol eterindeki çözünürlük farkından faydalanılmaktadır. Üç ile sekiz arasında P=N birimine sahip halkalı bileşikler birbirinden, fraksiyonlu destilasyon, fraksiyonlu kristallendirme veya sülfürik asit ile ekstraksiyon yapılabilmektedir<sup>(26)</sup>.

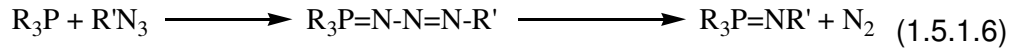
Tepkime ürünlerinin verimi, reaktiflerin özelliğine, çözücüye, sıcaklığa ve kullanılan katalizöre bağlı olarak değişir<sup>(26)</sup>.

### 1.5.1. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi

Düz zincirli fosfazenler, fosforpentaklorür'ün, çeşitli maddelerle uygun koşullardaki tepkimelerinden elde edilebilir<sup>(26)</sup>. Bu tepkimelere eşitlik 1.5.1.1-1.5.1.5'de örnek verilmiştir.



Eşitlik 1.5.1.6'da gösterildiği gibi trialkilfosfin bileşikleri ile azotür bileşiklerinin Standinger tepkimesi ile de düz zincirli fosfazenler sentezlenebilmektedir<sup>(27)</sup>.

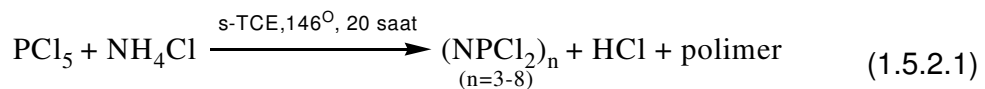


Amonyumfosfazenyum iyonu elde edilerekde monofosfazen sentezlemenin mümkün olduğu bildirmiştir<sup>(28)</sup>. Bu yöntem eşitlik 1.5.1.7'de gösterilmektedir.



### 1.5.2. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

Halkalı Fosfazenler, fosforpentaklorür ve amonyum tuzlarının yüksek kaynama noktalı organik çözücülerde kaynatılması sonucu oluşur. Tepkime sırasında polimerik fosfazenlerinde oluştuğu bildirilmiştir<sup>(29)</sup>. Bu tepkime eşitlik 1.5.2.1'de verilmiştir.

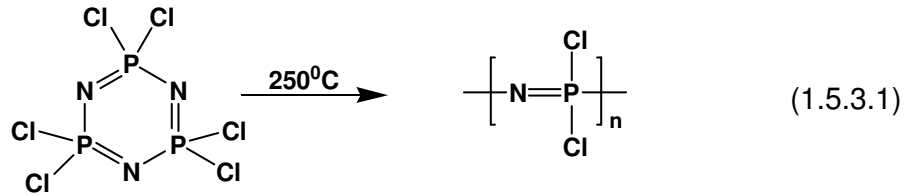


Trimer, ( $N_3P_3Cl_6$ ) 114 °C 'de eriyen beyaz renkli katı kristal yapıdadır. Organik çözücülerde çözünebilir. Tetramer ( $N_4P_4Cl_8$ ), 124°C'de erir. Fakat çoğu çözücüde çözünürlüğü trimerden daha azdır. Üye sayısı daha yüksek olan halkalı fosfazenlerin erime noktası düşüktür. Katı yada yağışmsı maddelerdir<sup>(20)</sup>.

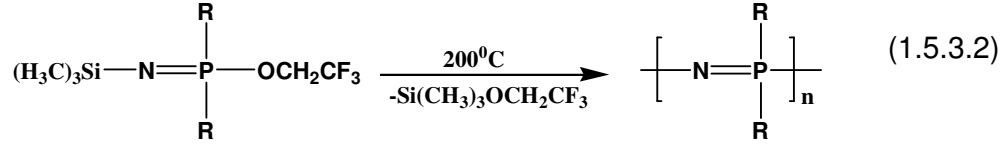
Floro-halkalı fosfazenlerde 40 üyeye kadar makrohalkaların oluştuğu belirtilmiştir. Ancak 17 üyeye kadar olan bileşikler kromatografik yöntemlerle ayrılabilmiştir<sup>(30)</sup>.

### 1.5.3. Polifosfazenlerin Sentezi

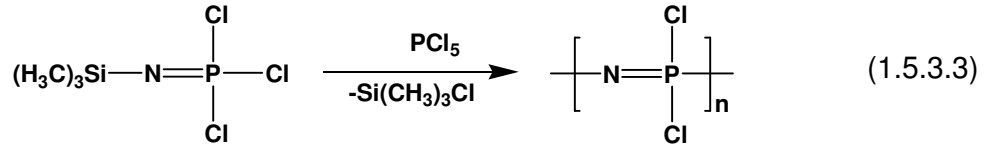
Polifosfazenlerin genel sentez yöntemi, heksaklorotrifosfazen'in termal olarak halka açılması yolu ile polidiklorofosfazen eldesidir. Bu yöntem Allcock ve Kugel tarafından (1965) geliştirilmiştir. Trimerin çok saf olması ve tepkime şartlarının iyi kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu şartların sağlanamadığı zaman çapraz bağlı polidiklorofosfazen elde edildiği bildirilmiştir. Bu durumda organik çözücülerde çözünmeyen inorganik bir kauçuk oluştuğu bildirilmiştir. Tepkime ortamında bulunabilecek %0,1 oranında su da çapraz bağlayıcı veya inhibitör olarak etki gösterir<sup>(17)</sup>. Bu yöntem eşitlik 1.5.3.1'de Verilmiştir.



Diğer bir yöntem eşitlik 1.5.3.2'de gösterilen, polimerleşebilen organik guruplar bulunduran fosfazenlerin kondenzasyon yolu ile polimerleşmesidir<sup>(31)</sup>.

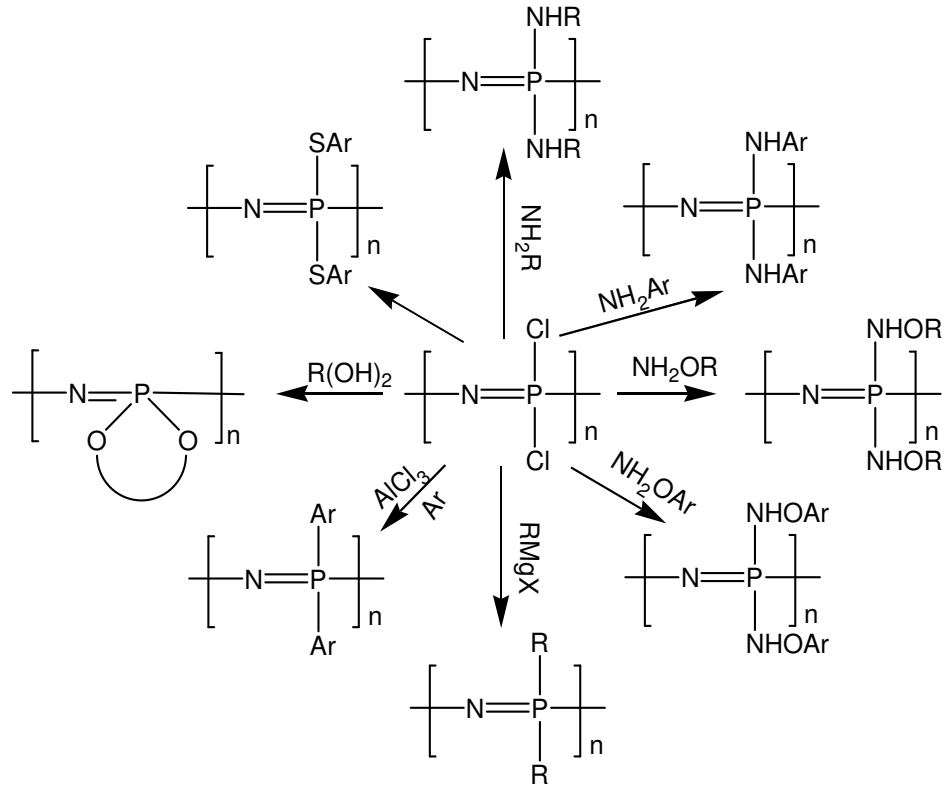


Elde edilecek polimerin zincir uzunluğunun kontrol edilmesi gereken uygulamalarda kullanılabilecek bir yöntem ise canlı katyonik polimerizasyondur<sup>(8)</sup>. Bu yöntemle, katı halde ya da çözeltide oda sıcaklığında polidiklorofosfazen veya poli-alkil veya aril fosfazen sentezlenebilmektedir. Ayrıca monomer-başlatıcı oranına bağlı olarak polimerin molekül kütlesinin kontrol edilebilmesi de mümkündür<sup>(32)</sup>. Bu yöntem eşitlik 1.5.3.3'de verilmiştir.



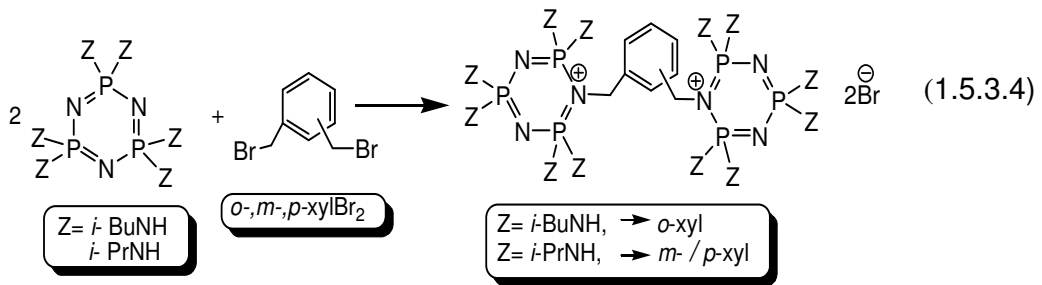
Saf olarak elde edilebilir olması ile polimer verimi yüksek olan N-diklorofosfinil-P-triklorofosfazen'in çözücü ortamında kondenzasyon tepkimesi ile polidiklorofosfazen sentezlenebildiği bildirilmektedir<sup>(33)</sup>.

Polidiklorofosfazenden yola çıkılarak hazırlanabilecek yeni bileşikler Şekil 1.10'da özetlenmiştir. Bunların yanında, fosfazen halkası merkezli yıldız kopolimerler, organik veya inorganik polimerlerle kopolimerleri, organik polimerlere asılı halde bağlanabilen fosfazenler de elde edilebilmektedir<sup>(4)</sup>.

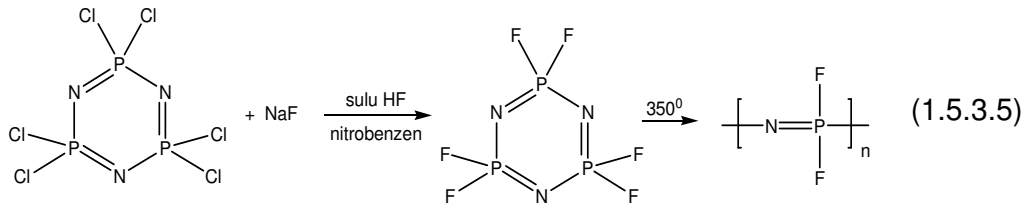


**Şekil 1.10** Poldiklorofosfazen'den Elde Edilebilecek Bazı Polifosfazenler

Tamamen sübtitüe olmuş trimer halkalı fosfazenin azot atomunu kullanarak iki fosfazen halkasının birbirine organik arabirimler ile bağlanmış bileşiklerin de izole edilmiş olduğu değerlendirilirse bu yolla azot atomundan ilerleyen yeni fosfazen türevlerinin sentezlenmesi mümkün görülmektedir <sup>(1)</sup>. Bu yöntem eşitlik 1.5.3.4'de gösterilmiştir.

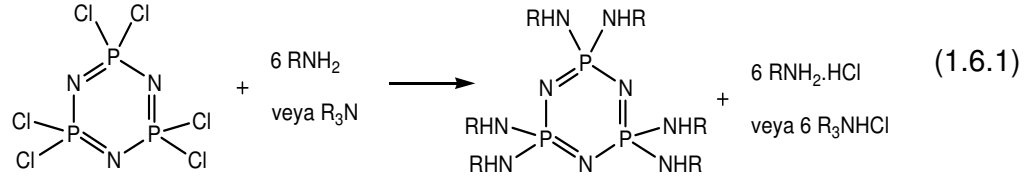


Polimerleşme derecesi yüksek polifosfazen elde edilmek istenirse polidiflorofosfazen kullanılması gerekmektedir. Bunun sebebi elektronegatif flor atomudur, flor atomu sayesinde fosfazen bağı kararlı hale gelerek organometalik bileşiklerin -P=N- bağı parçalaması engellenmiş olur. Yine de polidiklorofosfazen kullanılarak yüksek polimerleşme derecesine sahip polimerler sentezlenebilmektedir. Polidiflorofosfazen sentezi eşitlik 1.5.3.5'de gösterilmiştir<sup>(30)</sup>.



## 1.6. Fosfazenlerin Aminoliz Tepkimeleri

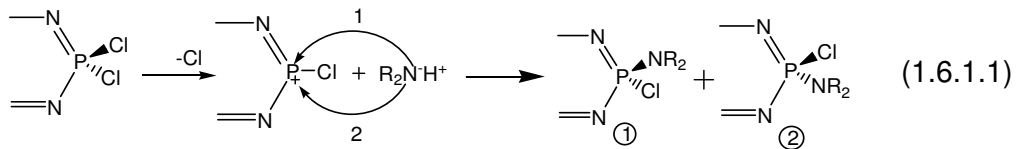
Aminoliz tepkimeleri, fosfazenler için en çok çalışılan tepkimelerdendir. Aminofosfazenlerin elde edilmesine en genel yöntem, primer veya sekonder aminlerin halofosfazenlere, hidrohlojenür çıkışı ile bağlanmasıdır. Tepkime sonucu açığa çıkacak olan hidrohlojenürleri bağlamak amacıyla tepkimeye aminin fazlası yada fosfazen ile tepkimeye girmeyen (tersiyer) amin ilave edilir. Bu nedenle tepkimenin aminofosfazenin çözüneceği, aminhidroklorür'ün çözünmeyeceği bir çözücüde gerçekleştirilmesi gerekli olduğu bildirilmiştir<sup>(34)</sup>. Halkalı fosfazenlerin aminolizi eşitlik 1.6.1'de verilmiştir.



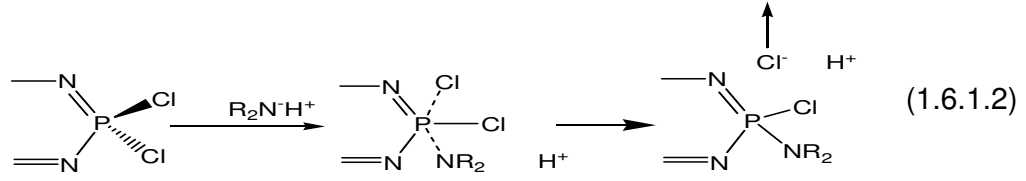
### 1.6.1. Aminoliz Tepkime Mekanizmaları

Genel olarak fosfazenlerin aminoliz tepkimeleri unimoleküler ( $S_N1$ ) ve bimoleküler ( $S_N2$ ) mekanizmaları üzerinden gerçekleşir. Bu mekanizmalarının hangisinin etkin olduğu çözücüye, nükleofilin elektronik ve sterik etkisine bağlıdır. Bir tepkimede bu mekanizmalardan biri veya ikisi birden etkin olabilmektedir.

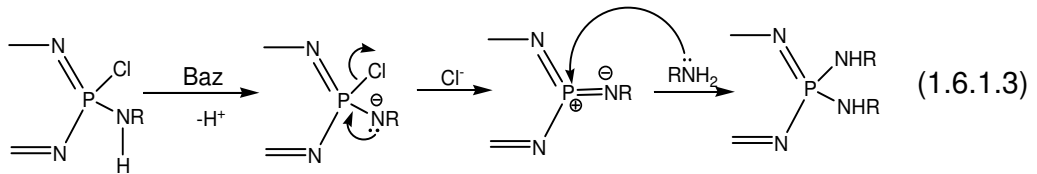
$S_N1$  mekanizmasında fosfor atomununun beşli koordinasyonu olan trigonal bipramidal geometrisine sahip olduğu bildirilmiştir. Bu durum klor iyonu'nun fosfor'dan ayrılması ile gerçekleşir. Sonraki adımda fosfor katyonu üzerine aminin saldırması ile devam eder<sup>(18)</sup>. Bu mekanizma eşitlik 1.6.1.1'de verilmiştir.



Eşitlik 1.6.1.2'de gösterildiği gibi, eğer  $S_N2$  mekanizması gerçekleşiyor ise aynı fosfora ikinci bir aminin bağlanma olasılığı azalmaktadır .



İkinci aminin bağlanacağı durumlarda geminal izomer oluşumu  $S_N1$  mekanizması, non-geminal izomer ise  $S_N2$  mekanizmasının izlendiği tepkimelerde olduğu belirtilmektedir. Eşitlik 1.6.1.3'de gösterilmekte olan geminal izomer oluşumunda, baz aminofosfazenden bir proton yakalayıp, klor iyonunun ayrılması ile oluşan fosforimin bileşiğine amin saldırısı ile gerçekleşmektedir<sup>(18)</sup>.



Gabay ve Goldschimith'in çalışmalarında elde ettikleri hız eşitliklerinden yararlanılarak geminal izomer oluşumunun çözücüye, aminin cinsine, derişimine ve bunların yanında kullanılan bazın derişiminede bağlı olduğu belirtilmiştir<sup>(35)</sup>.

## 1.7. Aminoliz Tepkimelerine Amin'in Etkisi

### 1.7.1. Primer Alkil Aminler

- i. Dallanmamış alkil aminler, oda sıcaklığında genellikle bütün halojenler ile yer değiştirebilir. Bununla birlikte fosfazenin aşırısının bulunduğu ılımlı tepkime koşullarından izole edilebilen kısmen süstitüe olmuş



fosfazenler bulunmaktadır. Ayrıca metilamin ile heksaklorotrifosfazen'in tepkimesinden izole edilebilen, geminal izomer ( Erime noktası (En.): 128°C ), non-geminal trans izomer (En: 103°C) ve non-geminal cis izomer (En:149°C) olduğu belirtilmiştir <sup>(36)</sup>.

- ii. Dallanmış alkil aminler, yüksek kaynama noktasına sahip çözücülerde (benzen, toluen, vs.), kaynama sıcaklığında tepkimesi ile tamamen süstitüe olabileceği belirtilmektedir. Daha düşük sıcaklıklardaki tepkimelerden kısmen süstitüe fosfazenlerin izole edilebilmesinin mümkün olduğu belirtilmiştir <sup>(37)</sup>.
- iii. Aromatik aminler de benzer şekillerde sentezlenebilmektedir. p-toluidin, p-kloranilin, p-metoksianilin gibi aminlerin heksaklorotrifosfazen ile tamamen süstitüe olabildikleri bildirilmiştir <sup>(37)</sup>.

### 1.7.2. Sekonder Aminler

Dimetilamin ve heksaklorotrifosfazenin tepkimesi ile koşullara bağlı olarak mono-, di-, tri-, tetra-, ve hekza- süstitüe fosfazenler olduğu bildirilmiştir. Ancak penta- süstitüe bileşiği izole edilemediği belirtilmiştir. Dimetilamin'in bağlandığı fosfor atomuna elektron vermesi sebebiyle non-geminal mekanizma ile tepkimeye girerek aynı fosfor atomuna ikinci amin'in bağlanmasını engellediği bildirilmiştir.

### 1.7.3. Halkalı Sekonder Aminler

Halkalı sekonder aminler için morfolin ile yapılan çalışmalarda mono-, bis-, tris-, tetrakis-, pentakis-, ve heksakis-trifosfazenlerin dokuz çeşit

türevinin sıcaklık artışı ve amin derişimine bağlı olarak hazırlanmasının mümkün olduğu bildirilmiştir.

Piperidin ile trimer tepkimesi sonucu dört çeşit türevinin elde edilebildiği belirtilmektedir. Bu türevler, non-geminal-cis-bis, non-geminal-trans-bis, non-geminal-trans-tris, non-geminal-cis-tetrakisdir<sup>(38)</sup>.

#### **1.7.4. Aminoliz Tepkimelerine Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi**

Hidrohalojen tutucusu olarak tepkimelerin çoğunda aminin aşırısı kullanılmaktadır. Fosfazen'in tamamen sübstitüe olması istenmediği durumlarda aminin aşırısı fosfazenin diğer klorları ile de yer değiştirerek istenmeyen ürünler oluşumuna sebep olabilir. Bunu önlemek için sıcaklık kontrolü yapılmalı yada fosfazenlerle tersiyer aminler kullanılması tercih edilmelidir.

#### **1.7.5. Aminoliz Tepkimelerine Sıcaklık ve Çözücü Etkisi**

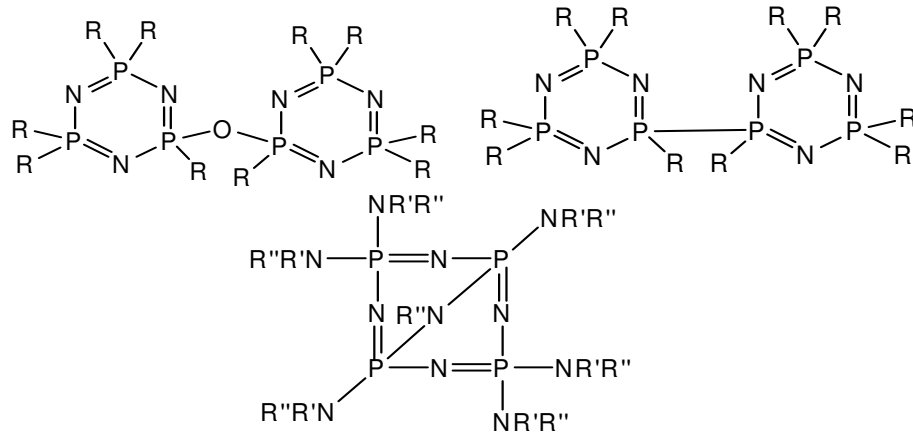
Genel olarak aminoliz tepkimelerinde kullanılan çözücüler, sıvı aminler, kloroform, ksilen, toluen ya da benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter ya da tetrahidrofuran gibi eterler ve benzen-su gibi heterofaz sistemlerdir.

Çoğu kez çözücünün donma noktası veya kaynama noktası esas alınarak seçim yapılır. Farklı çözücüler kullanılarak gerçekleştirilen sübstitüsyon çalışmalarının farklı sonuçlar verdiği belirtilmiştir. Tepkime sıcaklığının yüksek olması halojen atomları ile yer değiştirecek amin guruplarının sayısını ve tepkimenin hızını arttırmaktadır. Bu nedenle düşük

tepkime sıcaklıkları mono ya da bis aminofosfazenlerin oluşmasına yeterliken, büyük hacimli aminler bağlanmış ya da tamamen süstitüe olmuş fosfazen bileşiklerinin sentezi için yüksek sıcaklıklar gerekmektedir. Bu nedenle elde edilecek fosfazene uygun çözücülerin seçilmesi önemlidir. Örneğin tetramerin, t-bütülinin ile 1:4 oranındaki tepkimesinde, 2,4-izomeri oluşurken asetonitril ortamında 2,6-izomerin ana ürün olmaktadır<sup>(39)</sup>.

### 1.8. Bisiklik Fosfazenler

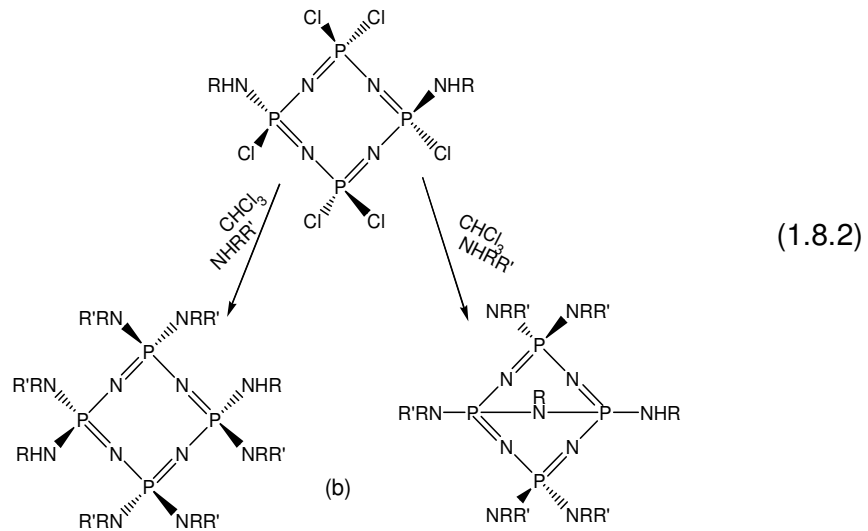
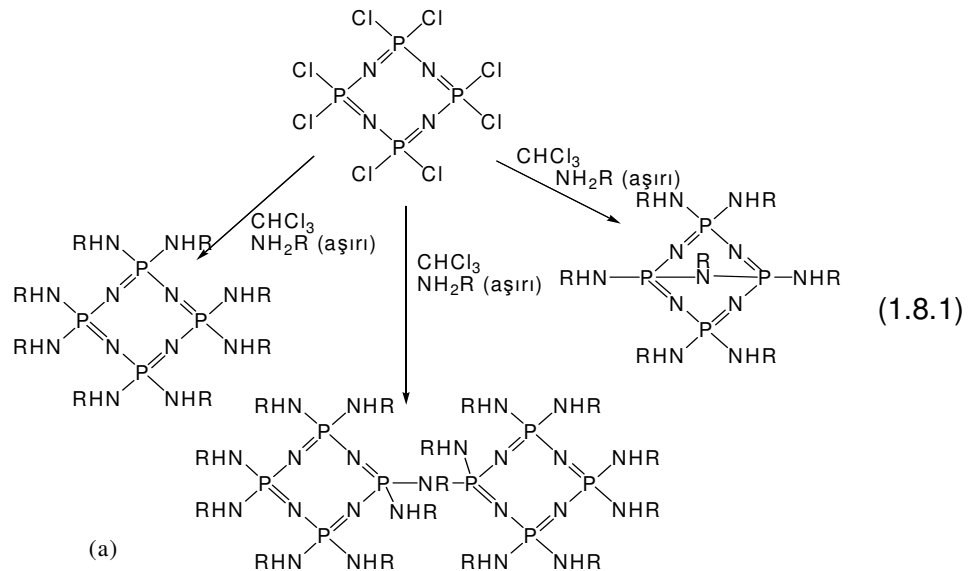
Halkalı fosfazenlerin fosfor atomları arasında oksijen ya da azot atomları üzerinden molekül içi ya da moleküller arası köprü oluşturularak meydana gelen bileşiklere bisiklik fosfazenler denir. Tetramer, molekül içi ve moleküller arası, trimer ise sadece moleküller arası köprü bağları oluşturabilir<sup>(40)</sup>. Bazı bisiklofosfazen türleri Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



**Şekil 1.11** Bisiklik Fosfazenlerin Genel Gösterimleri

Bisiklofosfazenler adlandırılırken diğer fosfazenler gibi adlandırılır, fakat köprü oluşturan atomların numaraları, sonuna "epimino" eki getirilerek belirtilir. Bisiklofosfazenler, oktaklorosiklotetrafosfazatetraenin veya

2-trans-6-bis(aminosiklotetrafosfazatetraen) türevlerinin polar çözücülerde (kloroform, asetonitril, diklorometan, vb.) ve tersiyer amin ortamında primer ya da sekonder aminlerin aşırısı ile sentezlenir. Eşitlik 1.8.1-1.8.2'de verilen, tepkimeler sonucunda tamamen sübstitüe monosiklik, molekül içi bisiklik ve moleküller arası bisiklik reçine ya da bütün bu bileşiklerin hidroklorikasit tuzları oluşabildiği bildirilmektedir<sup>(40)</sup>.

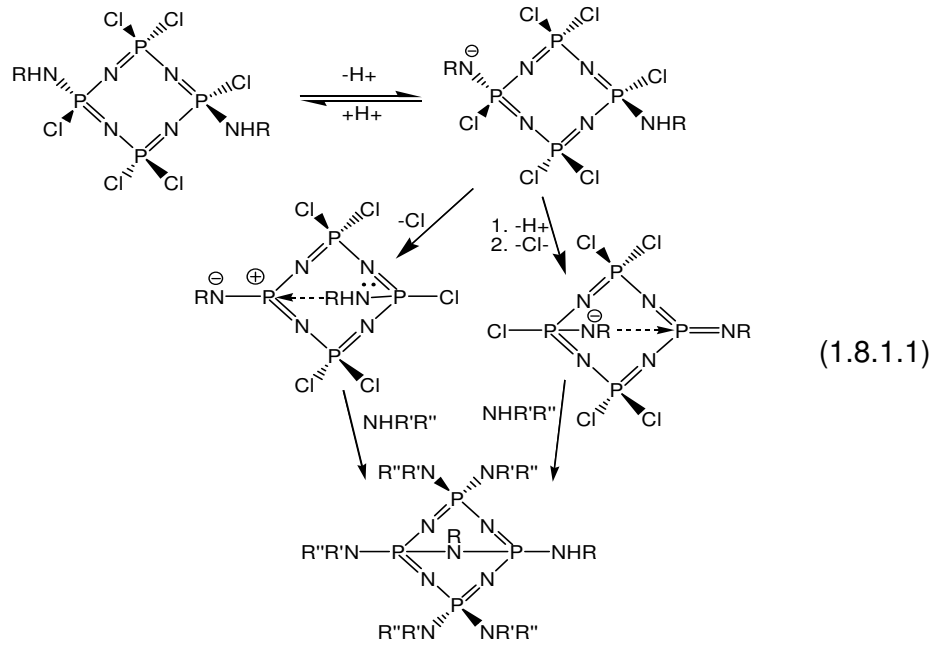


Bisiklik fosfazen sentezi sırasında moleküller arası kondenzasyon ürünlerinin oluşması aminin fazla kullanılması ile önleneceği, ayrıca hacimli aminlerin tercih edilmesi kondenzasyon ürünlerinin azaltacağı bildirilmiştir<sup>(41,42)</sup>.

### 1.8.1. Bisiklofosfazen Oluşumunun Tepkime Mekanizmaları

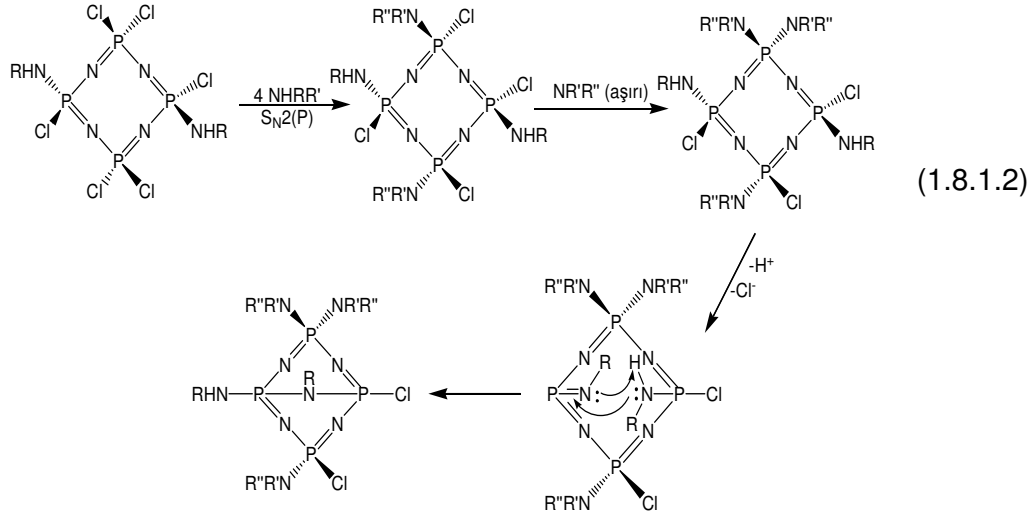
Bisiklofosfazen oluşumuna yönelik iki farklı mekanizma öne sürülmüştür.

- i. İlk olarak Krishnamurthy, kendi deneysel bulgularına dayanarak bisiklofosfazenlerin dördüncü klor atomunun yer değiştirmesinden sonra “proton yakalama/klor ayrılması” mekanizmasını izleyerek “trans-annüler nükleofilik sübtitüsyon” mekanizması üzerinden yürüdüğünü belirtmiştir<sup>(43-45)</sup>. Bu mekanizma eşitlik 1.8.1.1’de verilmiştir.



Bu mekanizmaya göre trans-annular nükleofilik etki, klor atomları ile aminin yer değişimi olduktan sonra ya da aynı anda oluşmaktadır. Ayrıca bisiklik ürün veriminin  $Pr^{\prime} > Et > Me$  sırasında artmasının bu mekanizmaya delil olarak göstermiştir. Bu sırada alkil grubunun elektron verme karakteri de artmaktadır. Alkil grubunun bu özelliği proton koparma basamağında önemli rol oynar. Karbon zincirinin uzun olması bisiklik ürün verimini düşürdüğü de belirtilmiştir<sup>(42)</sup>.

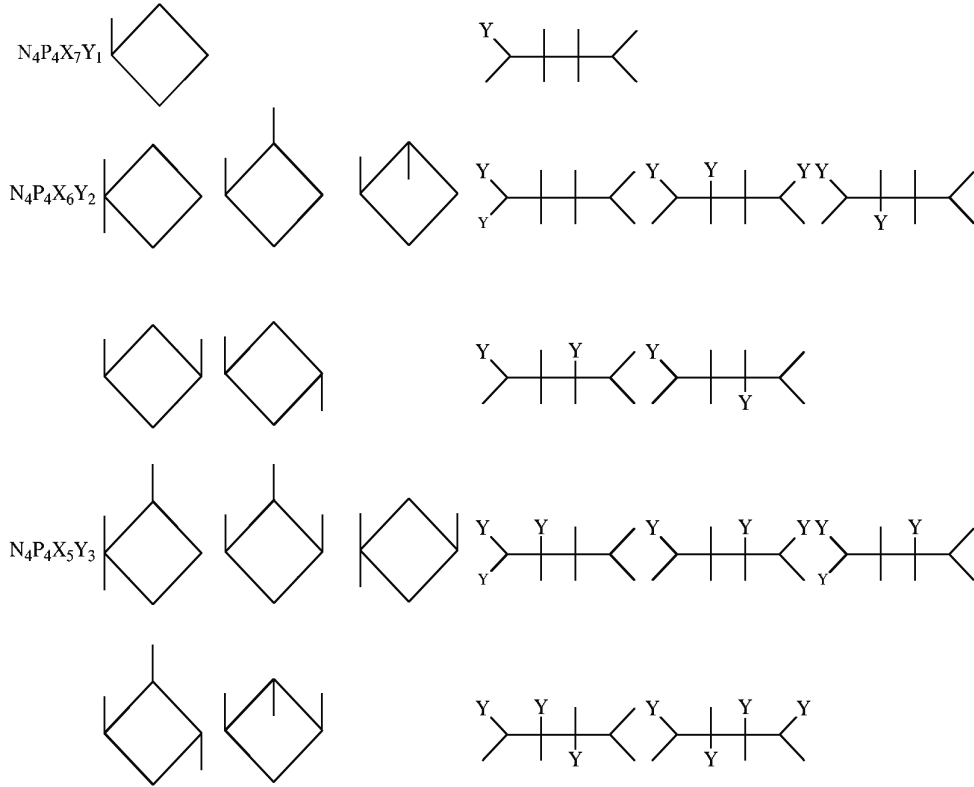
- ii. Bisiklik fosfazen oluşumuna dair önerilen ikinci mekanizmaya göre, köprü oluşumu için nükleofilik etkinin dördüncü klor değil, beşinci klor atomu değişiminden sonra gerçekleştiğini ileriye sürmüştür<sup>(42)</sup>. Eşitlik 1.8.1.2'de tepkime mekanizması verilmektedir.



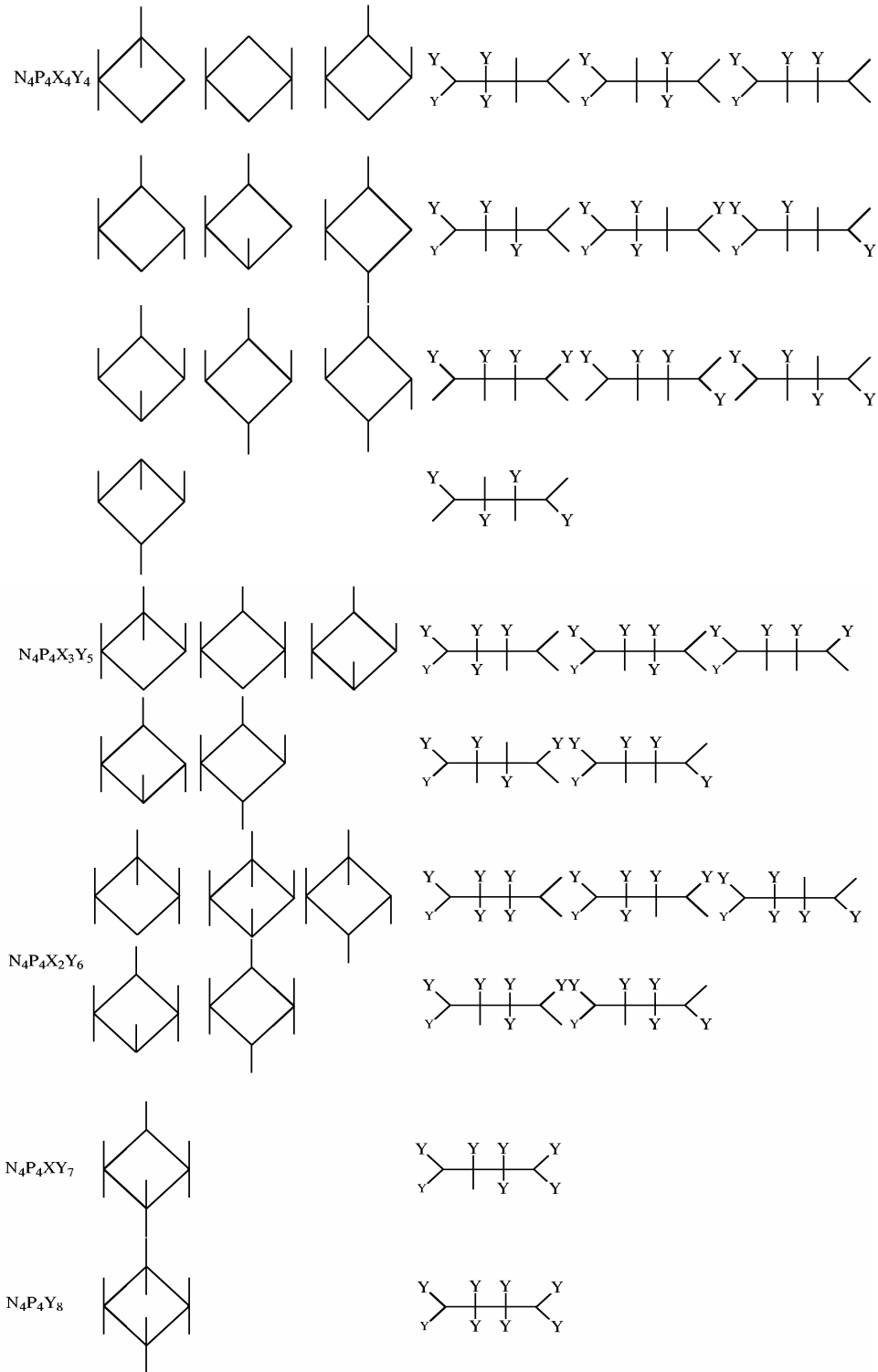
## 1.9. Aminoliz Tepkimelerinde İzomerleşme

Fosfazene ikinci sübstitüentin bağlanabilmesinden itibaren iki türlü izomerlik söz konusudur. Bu izomerler geminal ve non-geminal izomerlerdir. Eğer non-geminal sübstitüsyon söz konusu ise cis ve trans olmak üzere iki tür izomer daha oluşabilmektedir.

Trimerin tepkimelerinde 12, tetramerin tepkimelerinde 33 adet izomer oluşma olasılığı bulunmaktadır<sup>(18)</sup>. Oluşabilecek muhtemel izomer türleri Şekil 1.12'de verilmiştir.



**Şekil 1.12** Tetramerde Oluşabilecek Geminal, Non-geminal ve Cis-, Trans- İzomerler

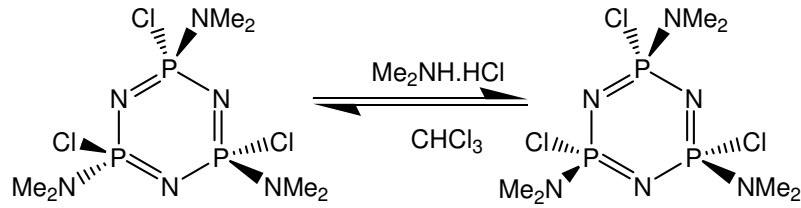


**Şekil 1.12** Tetramerde Oluşabilecek Geminal, Non-geminal ve Cis-, trans-izomerler (**devam**)



Tepkime sırasında oluşabilecek izomerlerin türü, fosfazene, çözücüye, nükleofile bağlıdır.

Trans-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen kloroform ortamında ve dimetilaminin hidrklorik asit tuzu varlığında ısıtılırsa cis ve trans izomer karışımı oluşur. Cis izomerden yola çıkıldığında da aynı sonuç elde edildiği bildirilmiştir<sup>(20)</sup>. Bu izomer dönüşümü Şekil 1.13’de verilmiştir.



**Şekil 1.13** Cis-trans İzomer Dönüşümü

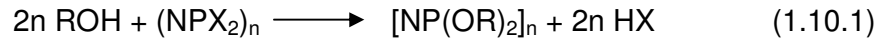
Bu izomer dönüşümü asetonitril, kloroform ve piridin ortamında gerçekleştiğini ancak benzen yada eter gibi çözücülerde gerçekleşmediği belirtilmiştir. Ayrıca kullanılan amin tuzunun türü ve çözünürlüğünün de etkili olduğu bildirilmiştir<sup>(20)</sup>. Daha sonra değinilecek olan, ilk optikçe aktif fosfazen bileşiğinin ise 2000 yılında sentezlendiği öne sürülmüştür<sup>(46)</sup>.

### 1.10. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitler ile Tepkimeleri

Fosfazenler alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile tepkime verirler. Tepkimelerde çok az yan ürün oluşur ve bileşikler genellikle kolay saflaştırılabilen katı maddeler olduğu, bununla birlikte ariloksi ve floroalkoksi-siklofosfazenlerin termal ve hidrolitik kararlılığı çok yüksek olduğu belirtilir. Sahip olduğu bu özellikleri ile yüksek sıcaklık materyalleri ve polimerleri

sentezlenebilmesini mümkün kılmıştır<sup>(47-51)</sup>. Alkoksî ve ariloksî fosfazên türevleri,

- Alkol veya fenollerin, piridin ve trietilamin gibi tuz tutucu ortamında etkileşiminden,
- Alkol veya fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenebilmektedir. Sodyum tuzları alkol veya fenol sodyumhidrür ile tepkimesi yada tepkime ortamına susuz sodyumkarbonat ilave edilerek hazırlanabilir<sup>(47)</sup>. Tepkimeler özet olarak aşağıdaki eşitlik 1.10.1.-1.10.2'de gösterilmiştir. Bu yöntemle birçok fosfazên türevi sentezlenebilmiştir<sup>(48)</sup>.



### 1.11. Friedel-Craft Tepkimeleri

Halosiklofosfazênler alüminyum klorür varlığında arillenebilmektedirler<sup>(20)</sup>. Bu yöntemle yapılan alkilleme tepkimeleri belirtilmemiştir. Sentezlenebilen ilk fenil bileşiği (2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazên)'in, hexaklorosiklotrifosfazên'in alüminyum klorür ile benzende kaynatılması ile elde edildiği belirtilmiştir<sup>(52)</sup>. Tetrafenil bileşiği altı hafta gibi bir sürede %46 oranında, hekzafenil bileşiği ise aynı sürede % 6 verimle elde edilebilmiştir. Tepkime 150 °C 'ta otoklavda yapıldığında 48 saat sonunda hekzafenil bileşiğinin verimi ancak %20 olmuştur.

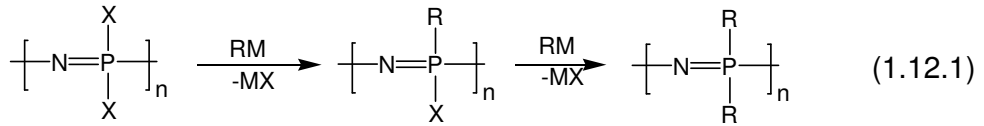
Benzer yöntemle bistolil, biskilil, tetraksilil ve p-klorofenil bileşikleri elde edilebildiği belirtilmektedir<sup>(53)</sup>. Fakat bu tepkimeler için daha etkin şartlar

gerekmekte olduğu ve tepkimenin trietilamin ortamında gerçekleştirilmesinin tepkime verimini arttırdığı ve süresini de kısalttığı belirtilmiştir<sup>(54)</sup>.

Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen'in trietilamin ve alüminyum klorür varlığında benzende 48 saat kaynatılması sonucu düşük verimde bileşikler elde edilebildiği, ayrıca bu tepkimede halka daralması mekanizması ile 2-(N--difenilfosfinil)-2-fenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin oluştuğu da belirtilmiştir<sup>(55)</sup>.

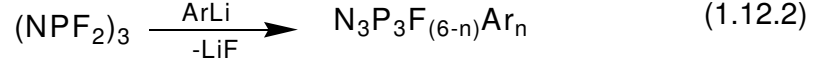
### 1.12. Fosfazenlerin Organometalik Bileşikleri

Yaklaşık otuz yıldan beri fosfazenlerin organometalik bileşiklerle tepkimeleri detaylı olarak çalışılmaktadır. Fosfazenlerin grignard veya organolityum bileşikleri ile tepkimeleri genel olarak eşitlik 1.12.1'deki gibi gösterilebilir.



Bu tür tepkimeler oldukça karmaşıktır. Nükleofilik süstitüsyon tepkimelerinin yanında metal halojen değişim tepkimeleri, organik yan grupların proton yakalaması ve halka açılması gibi yan tepkimelerde gerçekleşebilmektedir. Bunlardan hangilerinin oluşacağı organometalik bileşiğe, fosfazenin türüne ve kullanılan çözücüye bağlıdır. Floro, kloro ve bromo fosfazenler Grignard bileşikleri ile tepkimelerinde oldukça farklı davranış gösterirler. N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Br<sub>6</sub> bileşiğinin Grignard bileşikleri ile tepkimelerinde halkalı yapıda bileşikler izole edilemediği belirtilmiştir. Fosfazen halkalarının

Grignard bileşiklerine karşı dayanıklılığı  $F > Cl > Br$  şeklindedir. Florofosfazenlerin tepkimeleri, kloro- ve bromo- fosfazenlerin tepkimelerinden oldukça farklıdır<sup>(20)</sup>.

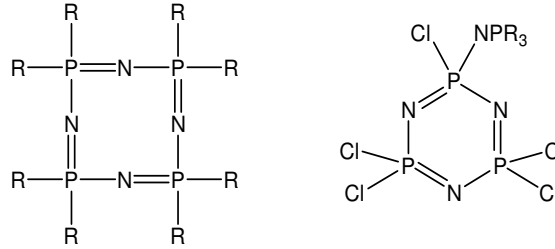


Fosfazenlerin arillityum bileşikleri ile tepkimesinin genel gösterimi eşitlik 1.12.2'de verilmiştir. Bu tür tepkimelerde en fazla bir veya iki flor atomunun yer değiştirdiği türevler olduğu bildirilmektedir. Diğer florların bu metot ile değiştirilmesi oldukça zordur. Ancak arillityum bileşikleri ile Friedel-Craft tepkimelerinin beraber yapılması ile en fazla dört flor atomunun yer değiştirmesi mümkün olduğu bulunmuştur<sup>(56)</sup>. Bu tepkimelerde baskın olarak *non-geminal* yoldan değişim gerçekleşir ve *cis*- izomer daha çok oluşur. Tepkime sırasında çok az miktarda *geminal*- bileşik olduğu da belirtilmiştir<sup>(57)</sup>. Florofosfazenlerin Grignard bileşikleri ile tepkimeleri çok daha karmaşık olduğu ve bu tepkimelerde bisiklik yapıda bileşikler oluşabildiği belirtilmektedir<sup>(57-60)</sup>.

Halkalı klorofosfazenler Grignard bileşikleri ile florofosfazenlerde olduğu gibi halka açılması, metal halojen değişimi, halka daralması gibi oldukça farklı tepkimeler verir. Hangi tepkimelerin olacağı, organometalik bileşiğin türüne, fosfazen halkasının büyüklüğüne ve çözücüye bağlıdır. Yapılan ilk çalışmalarda trimer ile fenilmagnezyumbromür'ün tepkimelerinden  $(NPPH_2)_3$  bileşiğinin olduğu belirtilmiştir. Bu tepkimenin dietiler ortamında yeniden çalışıldığında fosfazen halkasının açılarak düz zincirli bileşiklerin olduğu, halkanın yeniden kapanarak ancak %1-5 civarında  $(PNPh_2)_3$  bileşiğinin

oluştugu belirtilmiştir<sup>(61)</sup>. Bunun yanında benzer tepkime THF ortamında yapıldığında herhangi bir parçalanma ürününe rastlanılmadığı ve bir klorun yer değiştirmesi ile iki fosfazen halkasının fosfor atomları üzerinden kenetlenmesi sonucu bisiklik bileşiğin oluştuğu belirtilmiştir. Bu iki bileşiğin oranı RMgX'teki organik grubun sterik etkisine bağlıdır. Alkil grubu büyüdükçe monosiklik bileşik yüzdesi artmaktadır<sup>(62)</sup>.

Tetramer ile Grignard bileşiklerinin tepkimelerinde, halka parçalanması ardından klorun yer değiştirme tepkimeleri ve bunun sonucu olarak ortamda hem tetramerik yapıda bileşikler hem de trimerik yapıda bileşikler oluştuğu bildirilmiştir<sup>(61)</sup>. Bu bileşikler Şekil 1.14'de gösterilmiştir.



**Şekil 1.14** Tetramer'in Grignard Bileşikleri ile Tepkime Ürünleri

Tetramerin halka daralması tepkimesinin mekanizması Biddlestone ve Shaw tarafından 1970 yılında önerilmiştir<sup>(61)</sup>. Bu mekanizmaya göre önce tetramer halkası parçalanır, daha sonra 1,6-pozisyonlarından nükleofilik yer değişimi ile halka kapanır.

### 1.13. Fosfazenlerin Hidroliz Tepkimeleri

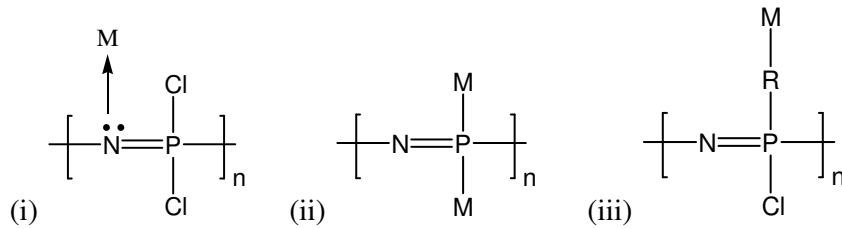
Fosfazenlerin hidroliz tepkimeleri, fosfazen polimerleri ile biyoaktif maddelerin sentezinde ve bu bileşiklerin biyomedikal uygulamalarında önemlidir<sup>(7,8,63)</sup>. Halosiklofosfazenler asidik, bazik ve nötral çözeltilerde hızlı bir şekilde hidroliz olurlar. Hidroliz derecesi  $Br > Cl > F$  şeklinde olduğu belirtilmiştir. Hidroliz sırasında önce hidroksifosfazen, sonrasında tautomerleşme ile hidroksioksofosfazen oluşmaktadır. Asidik ortamda hidroksifosfazen oluşumundan sonra hızlı bir şekilde halka parçalanarak fosforik asit ve amonyağa dönüşür, bazik ortamda ise hidroksioksofosfazen tuzu izole edilebilmiştir. Florofosfazenlerin,  $[(NPF_2)_3]$  ve  $(NPF_2)_4$ , su ile tepkimesi daha yavaştır.  $N_4P_4F_8$  bazik metanol çözeltisinde oda sıcaklığında kolayca hidroliz olabilirken,  $N_3P_3F_6$  ancak,  $100^\circ C$ 'ta kapalı bir tüpte kaynatılarak hidroliz edilebildiği belirtilmektedir. Floroalkoksi ve ariloksisiklofosfazenlerin bazik hidrolizinde ise ilk olarak P-O bağı kırılmakta ve fenoksit gruplarının ayrılması ile tepkime *non-geminal-* mekanizma üzerinden yürümekte olduğu bildirilir. Klorofosfazenler  $[(NPCI_2)_3]$  ve  $(NPCI_2)_4$  katı halde iken nem ve suya karşı karardır. Çözeltide ise hızla hidroliz olabilirler. Bu bileşiklerin hidrolizi asidik, bazik ve nötral ortamlarda gerçekleşebilmektedir. En hızlı hidroliz ise bazik ortamda oluşur. Tetramerik bileşikler, trimerik olanlara göre 2 ila 4 kat daha hızlı hidroliz oldukları belirtilmektedir. Fakat tetramer'in hidrolizi sonucu oluşan hidroksioksofosfazen türevi,  $[(NH)_4P_4O_4(OH)_4]$  trimerin hidrolizi sonucu oluşan  $[(NH_3)P_3O_3(OH)_3]$  türevinden daha kararlı olduğu bildirilmektedir<sup>(64)</sup>.

Tamamen süstitüe olmuş alkil, aril, alkoksi, ariloksi ve amino-fosfazen türevlerinin genel olarak hidrolize karşı dayanıklı olduğu belirtilmektedir. Bunun yanında aminofosfazen türevlerinden heksakis(imidazol)-siklotrifosfazen bileşiğinin sulu THF ortamında hızlı bir şekilde hidroliz olabildiği belirtilmiştir<sup>(63)</sup>. Alkoksi fosfazenlerin %10'luk sulu HCl çözeltisinde ısıtıldığında bozdukları, buna karşın floroalkoksifosfazen  $[NP(OCH_2CF_3)_2]_4$  türevlerinin derişik hidroklorik asit veya derişik sülfürik asitte kaynatılsa bile bozunmadığı, fakat alkali hidroksitlerin alkoldeki çözeltilerinde parçalandığı belirtilmiştir<sup>(20)</sup>.

#### 1.14. Fosfazenlerin Koordinasyon Bileşikleri

Halkalı fosfazenler, ligand gibi davranarak geçiş metalleri ile üç farklı şekilde kompleks oluşturabilirler. Şekil 1.15'de gösterilen bileşikler;

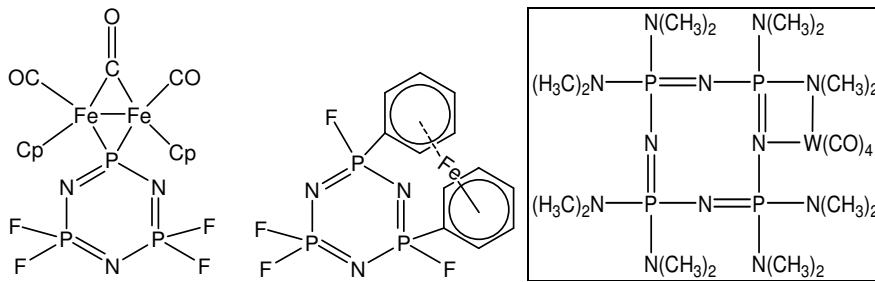
- Halka azotundan koordine olarak oluşan kompleks bileşikler,
- Halka fosforu ile geçiş metali arasında yada koordinasyon bağı oluşturarak oluşan kompleks bileşikler,
- Süstitüe gruptardaki azot atomlarından koordine olarak oluşan kompleks bileşikler olabilmektedir.



**Şekil 1.15** Fosfazenlerin Oluşturabileceği Kompleks Türleri

Halka azotu uygun Lewis asiti ile Lewis bazı gibi davranarak kompleks oluşturabilir. Halka azotunun bazlık karakteri fosfor atomuna bağlı olan grupların elektronegativitesine göre değişir. Ayrıca halka büyüdükçe esnekliği artacağından, tetramer geçiş metalleri ile trimere göre daha iyi tepkime verebilmektedir. Flor, trifloroetoksi gibi elektron çekici gruplar halka azotunun bazikliğini azaltır. Alkilamin ve metil gibi elektron verici gruplar ise halka azotunun bazikliğini artırır ve bunun sonucu halka azotu proton, alkil katyonu ya da geçiş metali bağlayabilir. Literatürde bu tür bileşiklerin metal klorürler ve karbonilleri ile sentezlendiği bildirilmiştir. Karbonil komplekslerinde fosfazen bir süstitüe grubun azotu ve bir iskelet azotu ile iki dişli cis  $\sigma$  ligandı olarak davranabilir<sup>(65)</sup>.

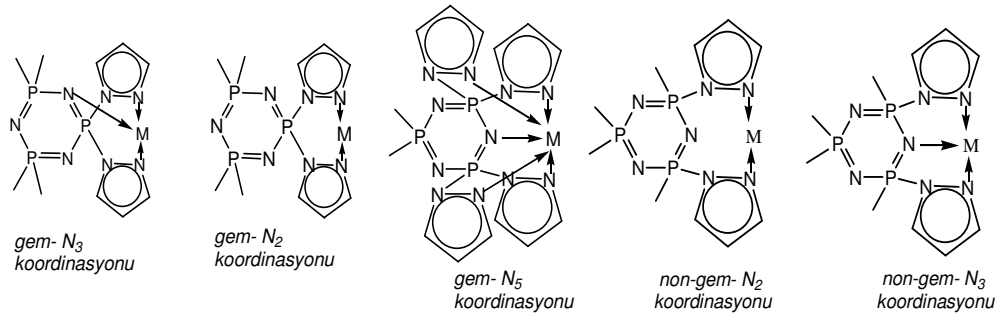
Halkadaki fosfor atomu ise kovalent ya da koordinasyon bağı yaparak metal bağlayabilir. Şekil 1.16'da verildiği gibi azot atomu ve fosfor-metal kovalent bağları ve organometalik nükleofiller ile fosfazen halojenlerinin değişimi ile gerçekleştiği belirtilmektedir<sup>(65)</sup>.



**Şekil 1.16** Fosfor ve Azot Atomunun Organometalik Bileşikler ile Oluşan Kompleksleri



Fosfazen bileşikleri, süstitüe gruplardaki azot atomlarından çok değişik yapıda ve farklı özelliklere sahip kompleksler verebilirler. Örneğin halkalı ve polimerik yapıda fosfazenlere tiyoeter grupları bağlanarak, bu bileşiklerin de Cd, Hg ve Ag gibi ağır metallerin tutulabilmesi için uygun bileşikler olabileceği belirtilmiştir<sup>(66)</sup>. Ayrıca pirazol ve türevleri ile yapılan çalışmalarda beş farklı türde kompleksin oluştuğu belirtilmiştir<sup>(65)</sup>. Bu bileşiklerin koordinasyonları Şekil 1.17'de verilmektedir.



**Şekil 1.17** Trimer'in Pirazol Türevlerinin Koordinasyon Bileşikleri

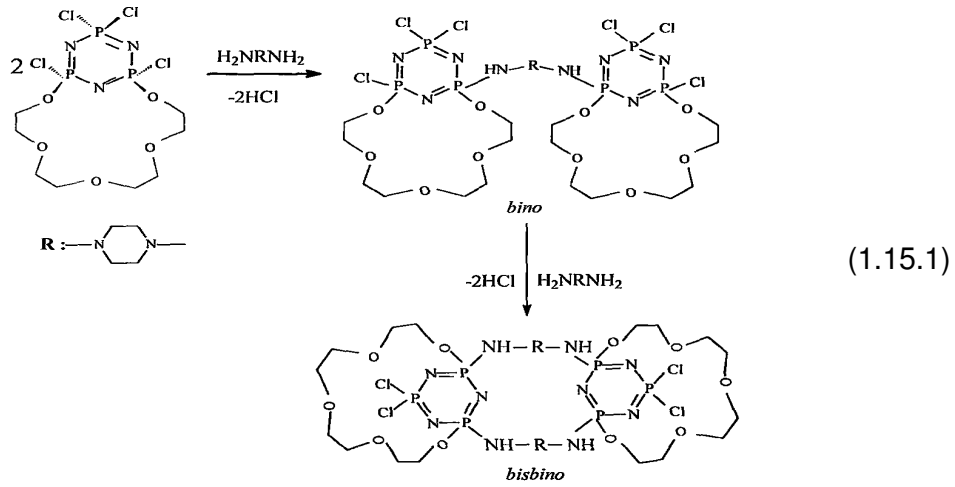
Yapılan çalışmalarda, fosfazen ile polieterelelerin tepkimelerinden P-pivot türü lariat eter bileşikleri sentezlenerek, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> ve Ag<sup>+</sup> iyonları ile kompleksler hazırlanabilmiştir. Gümüşün hem fosfor hem de oksijenlerden koordine olduğu, potasyum ve sodyumun ise sadece oksijenlerden koordine olabildiği bulunmuştur<sup>(67)</sup>. Yapılan diğer bir çalışmada da bu türdeki ligandların alkali metal katyon seçicilikleri incelenmiştir<sup>(68)</sup>.

### 1.15. Kiral Fosfazen Bileşikleri

Siklofosfazenlerdeki dört koordinasyonlu fosfor atomlarının yükseltgenme basamağı +5'dir ve kuvvetli stereo merkezlerdir.

cis-1,3 türevlerinde bir simetri düzleminin bulunmasından dolayı optikçe aktif olmadıkları fakat trans-1,3-disübstitüe türevlerinin kiral olabilecekleri yani siklofosfazenlerde optik izomerin olabileceği yıllar önce düşünülmüştür<sup>(29)</sup>.

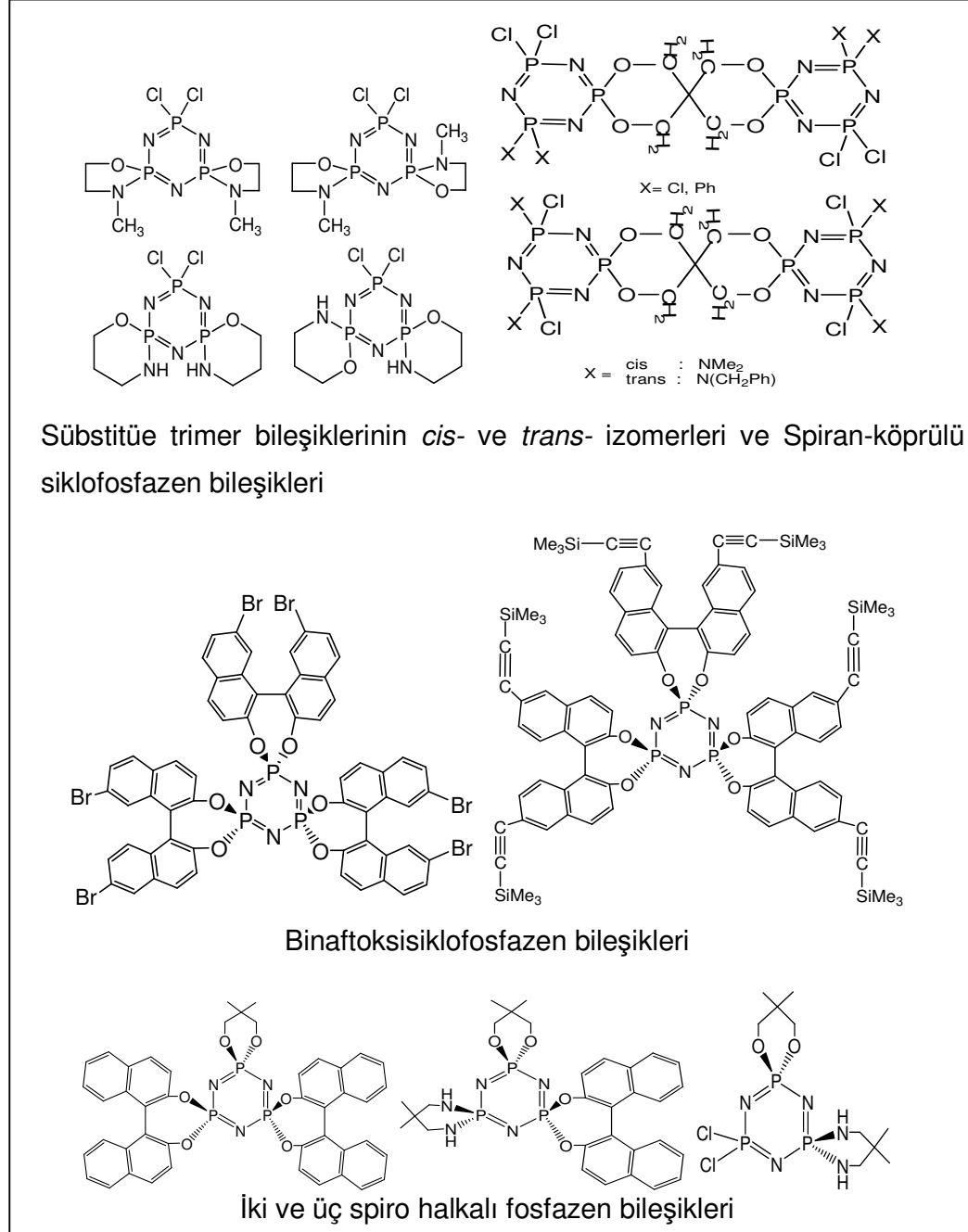
Fakat ilk kiral fosfazen bileşiği 2000 yılında Davies ve grubunun çalışmalarından sentezlendiği bildirilmiştir<sup>(46)</sup>. Davies ve grubu çoklu kiral merkezlerin oluşabileceği, kolay oluşan ve karakterize edilebileceğinden fosfazenin aminoliz reaksiyonunu kullanarak, eşitlik 1.15.1'de verilen tek ve çift köprülü (bino, bisbino) fosfazen bileşiklerini sentezlediklerini öne sürmüşlerdir.



Elde edilen bileşikler <sup>31</sup>P-NMR spektrumlarında kiral kaydırma reaktifleri kullanıldığında bazı piklerin farklılığı bildirilmiştir. Dolayısı ile optikçe aktif merkezler içeren fosfazen bileşiklerinin olduğu <sup>31</sup>P-NMR ile ilk kez öne sürülmüştür.

Kiral fosfazen bileşiklerinin sentezlenmesine yönelik çok çeşitli çalışmalar mevcut bulunmaktadır. Bu çalışmalarda gerek fosfor, gerek fosfor

atomuna bağlı azot atomunun kiral olduğu bileşiklerin sentezlendiği öne sürülmüştür<sup>(4,29,69 -77)</sup>. Bu bileşiklerin bazıları Şekil 1.18’de verilmiştir.



**Şekil 1.18** Bazı Kiral Fosfazen Bileşikleri

## 1.16. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

Halkalı ve polimerik fosfazenlerin her ikisi de temel ve uygulamalı bilimlerde çok ilgi çekici inorganik bileşiklerdir<sup>(78)</sup>.

Bugüne kadar 5000'den fazla farklı halkalı ve düz zincirli fosfazen türevleri elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Bu bileşiklerin kullanım alanları; yüksek mol kütleli polifosfazenler, siklolineer ve/veya siklomatriks fosfazen bileşikleri için başlangıç maddeleri, karbon iskeletinden oluşan polimerlerde süstitüe grup olmaları, inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, kemoterapik tedavide antikanser ilaçları, böcek zehiri, gübre, boya ve katalizörlerde destek maddeleri olarak, nükleofilik süstitüsyon tepkimelerinde faz transfer katalizörleri, dendrimerler için anahtar bileşikler olarak, anyonik polimerizasyon tepkimelerinde termal başlatıcılar, serbest radikal polimerizasyon tepkimelerinde ışıkla indüklenen başlatıcılar ve iyon seçici substratlar olarak verilebilmektedir<sup>(46,78-80)</sup>.

Aminofosfazenlerin, tetrapirolidin türevlerinin anti-bakteriyel ve HIV virüsüne karşı aktiviteye sahip maddeler oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda özellikle pirolidin ve aziridin türevlerinin önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir<sup>(81)</sup>. Bu bileşiklerin, diğer aziridinil içeren hücrel aktif bileşikler gibi kemik iliklerinde birikerek zehir etkisi göstermesi ve hücrel nükleofillerle olan tesadüfi rekasyonlar gibi dezavantajları vardır. Bu istenmeyen durumları ortadan kaldırmak ve aziridinilsiklofosfazen türevlerinin tedavi edici etkisini artırmak amacıyla çalışmalar mevcut bulunmaktadır. Labarre ve grubu poliaminlerden elde edilen doğrudan tümör

üzerinde etkili bileşikler ile seçiciliği artırmayı hedeflemektedir<sup>(82)</sup>. Van de Grampel ve çalışma arkadaşları hücrel aktivitenin R süstitüentlerinin elektron verme gücü ile orantılı olduğunu belirlemişlerdir<sup>(83-85)</sup>. Aromatik oksi ve amino gruplar azridinilfosfazenlerin hücrel özelliklerini süstitüentler arasındaki moleköl içi elektronik etkileşimler yolu ile değiştirmektedir. Aynı zamanda 1-aziridinil gruplarının DNA ile etkileşme yapabilen karbokatyonlara dönüşümlerini kolaylaştırmaktadır. Karbokatyon oluşumu aziridinil içeren ilaçların hücrel aktifliklerini daha çok artırmaktadır<sup>(82-85)</sup>.

Lif ve iplik haline getirilebilmeleri, sıvı kristal özellik göstermeleri son zamanlarda fosfazenlerin önemini daha da arttırmıştır<sup>(10,6)</sup>.

Bugüne kadar 700'den fazla fosfazen polimer ve kopolimeri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin, ısıya karşı dayanıklı makromoleküller, biyomateryaller, ışığa duyarlı substratlar (fotokromikler, fotoresistler, fotostabilizörler, fotoinhibitörler), membranlar, sıvı kristaller, non-lineer optik maddeler, yanmaz fiberler, filmler, hibrid malzemeler, katalizörler, yüksek performanslı elastomerler, lityum iyon- ve proton- ileten membranlar (bataryalar ve yakıt hücreleri), elektronik malzemelerde biyosensör ve organometalik kimyada reaktif olarak kullanım alanları vardır. Ayrıca bu türevler kimyasallara, yanmaya, radyasyona, ısı, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklıdır<sup>(6,8,10,20,78,86)</sup>.

### 1.17. Çalışmanın Amacı

Çeşitli kullanım alanları üzerine sentezlenen fosfazen bileşikleri bulunduğunu ve bu bileşiklerin özelliklerinin çok sayıda çalışma ile araştırılmış olduğundan daha önce bahsedilmektedir. Bu çalışmalar devam etmekte ve yeni özelliklere sahip fosfazen bileşikleri sentezlenerek özellikleri incelenmektedir.

Literatür incelemeleri, çalışmaların  $N_3P_3Cl_6$  üzerinde yoğunlaşmış olduğunu göstermektedir.  $N_4P_4Cl_8$  bileşiğinin veya spiro türevlerinin sentez çalışmalarının sayısı oldukça az ve geniş bir çalışma alanı bulunmaktadır. Bu çalışmada, yeni aminotetrafosfazen bileşikleri sentezlemek üzere oktaklorosiklotetrafosfazatetraen ( $N_4P_4Cl_8$ ) bileşiğinin çeşitli amin bileşikleriyle tepkimeleri sonucu yeni aminotetrafosfazen bileşiklerinin sentezlenmesi ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının spektroskopik ve kristallografik yöntemlerle belirlenmesi amaçlanmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Bamstead Electrothermal erime noktası tayin cihazı kullanılarak tespit edildi. Infrared spektrumları, (KBr disk) Jasco 425 FT-IR Plus ve Mattson 1000 FT-IR spektrometresi kullanılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte 16 (Jasco) ve 30 (Mattson) tarama sayısı ile kaydedilmiştir.

TÜBİTAK-Ankara Test ve Analiz Laboratuvarlarında (ATAL);

- element analizleri LECO CHNS-932 cihazı ile yapıldı.
- Kütle spektrumları VG Zab Spec Double Magnetic Sector kütle spektrometresi kullanılarak kaydedilmiştir.
- $^1\text{H}$ -NMR spektrumları (400 MHz  $\text{SiMe}_4$  iç standart),  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumları (161.99 MHz  $\text{CDCl}_3$ , %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standart),  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları, (HETCOR)-NMR spektrumları ve  $^{13}\text{C}$ -(DEPT)-NMR spektrumları Bruker DPXFT-NMR spektrometresi ile kaydedilmiştir.

Bileşiklerin X-Işınları yapısı ise Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi ve özel yazılımı (CAD4 software, version 1.1,1997) ile belirlenmiştir.

## 2.2. Kimyasallar

**Çizelge 2.1** Kimyasallar

<u>Madenin Adı</u>	<u>Firma Adı</u>	<u>Özelliği</u>
Benzaldehit	Fluka	%99
Etilendiamin	Merck	%99
Morfolin	Fluka	%99
N,N'-Dibenziletilediamin	Aldrich	%97
NaBH <sub>4</sub>	Riadel-de Haën	%98
Ninhidrin	Merck	%99
Pirolidin	Fluka	%99
Silika jel	Merck	(0,063-0,200mm) 60
Silika jel (alüminyum tabaka)	Merck	(20X20)-60F <sub>254</sub> -UV aktif
Tetramer	Sigma-Aldrich	-
Trietilamin	Fluka	%99

## 2.3. Çözücüler

**Çizelge 2.2** Çözücüler

<u>Çözücü Adı</u>	<u>Firma Adı</u>	<u>Özelliği</u>
Asetonitril	Riadel-de Haën	%99,90
Benzen	Riadel-de Haën	%99,50
Diklorometan	Riadel-de Haën	%99,80
Kloroform	Riadel-de Haën	%99-99,4
Metanol	Riadel-de Haën	%99,70
n-Hekzan	Riadel-de Haën	%95
n-Heptan	Riadel-de Haën	%99
Petrol eteri	Merck	40-60 °C
Tetrahidrofuran	Riadel-de Haën	%99
Toluen	Riadel-de Haën	%99



## 2.4. Kullanılan Maddeler ve Çözücülerin Saflaştırılması

Tetrahidrofuran : CaH<sub>2</sub> üzerinden distillendikten sonra içine "Na" teli çekilerek kurutuldu.

Toluen : CaH<sub>2</sub> üzerinden distillendikten sonra içine "Na" teli çekilerek kurutuldu.

Dietileter : İçerisine Na teli çekilerek kurutuldu.

n-Heptan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

n-Hekzan : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Petrol Eteri : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Tetramer : Hekzanda kristallendirilerek saflaştırıldı.

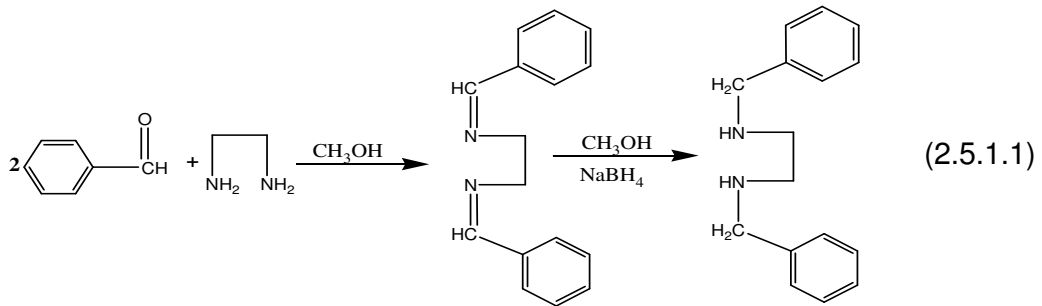
Asetonitril : Kızdırılmış moleküler elek ilave edilerek kurutuldu.

Benzen : Distillendikten sonra sodyum teli çekilerek kurutuldu.

## 2.5. Yöntem

### 2.5.1. N,N'-dibenziletilediamin'in Sentezi (DBEDA)

Etilendiamin ve Benzaldehitin 1:2 stokiyometrik oranında metanol ortamında tepkimesinden N,N'-dibenziletilediamin bileşiği ve bu bileşiğin metanol ortamında NaBH<sub>4</sub> ilavesi ile indirgenmesinden N,N'-dibenziletilediamin bileşiği eşitlik 2.5.1.1'de gösterildiği gibi sentezlenmiştir.

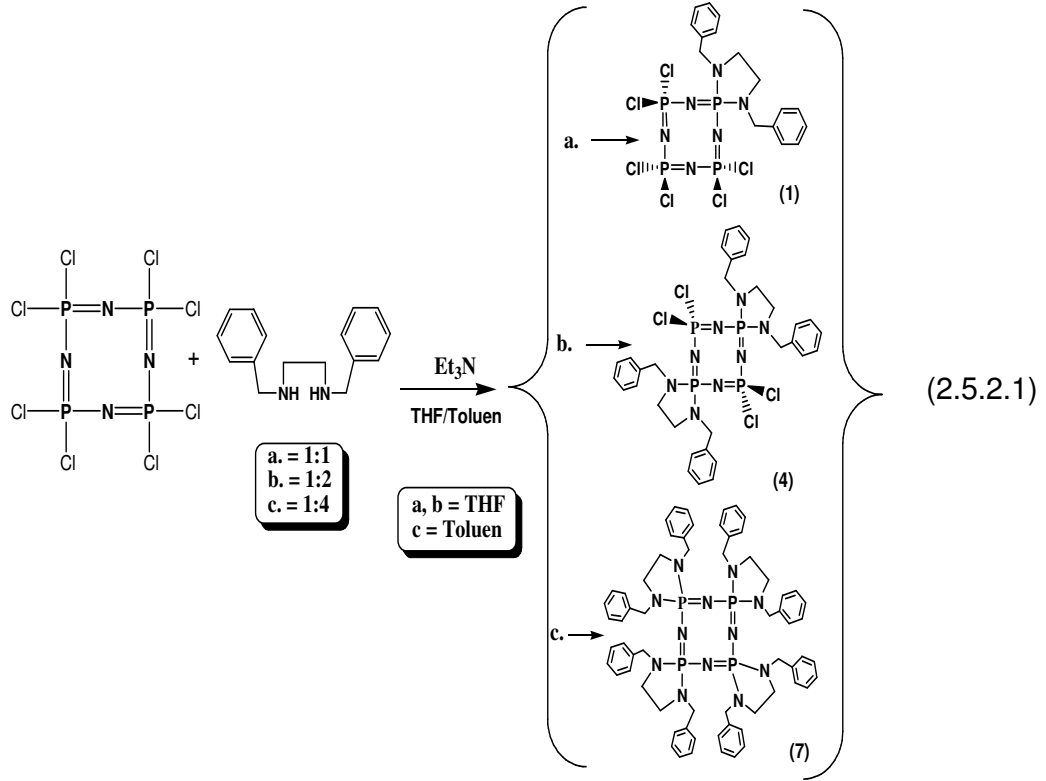


## 2.5.2. N,N'-dibenziletilediamin Sübstitüentli Tetramer Bileşiklerinin

### Sentezi

1:1, 1:2, stokiyometrik oranlarda oktaklorosiklotetrafosfazen ve N,N'-dibenziletilediamin kuru tetrahidrofuran içerisinde ve trietilamin varlığında oda sıcaklığındaki tepkimesinden bileşik (1) ve (4) sentezlenmiştir.

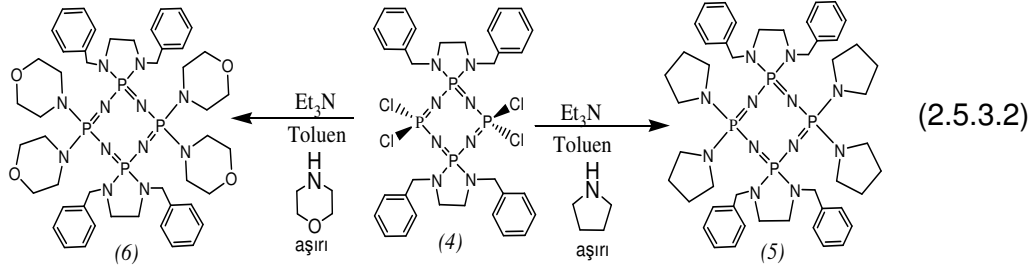
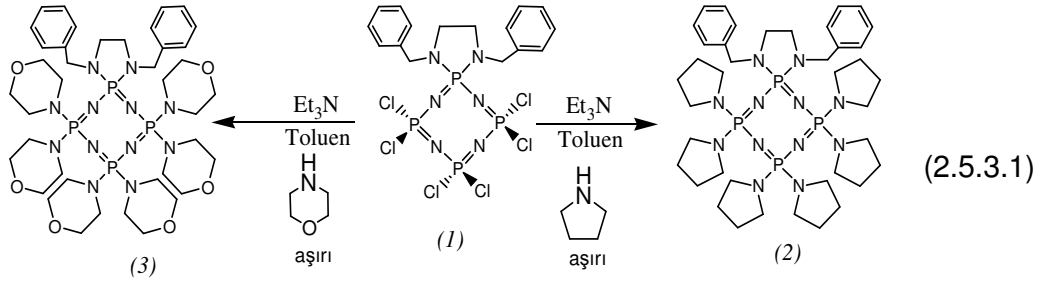
1:4 stokiyometrik oranında oktaklorosiklotetrafosfazen ve N,N'-dibenziletilediamin trietilamin varlığında toluen çözücüsünde kaynatılarak bileşik (7) sentezlenmiştir. Sentez yöntemleri eşitlik 2.5.2.1'de özetlenmiştir.



### 2.5.3. Tam Süstitüe Olmamış Tetramer Bileşiklerinden Bazı Amin

#### Türevlerinin Sentezi

Bileşik (1) ve (4)'ün toluen çözücüsünde, pirolidin'in aşırısı ile trietilamin varlığında tepkimesinden (2) ve (5) no'lu bileşikler, morfolin ile kaynama sıcaklığındaki tepkimesinden ise (3) ve (6) no'lu bileşikler sentezlenmiştir. Sentez yöntemleri eşitlik 2.5.3.1-2.5.3.2'de verilmiştir.



Pirolidin ve morfolin ile tamamen süstitüe olmuş bileşiklerin benzerlerinin anti karsinojen etkisi üzerine yapılan çalışmaların olduğu bilinmektedir. Bu bileşiklerin (bileşik 2,3,5,6) benzer şekilde anti-karsinojen etki göstereceği düşünülmektedir.

## 2.6. Bileşiklerin Sentezi

### 2.6.1. 2,2-*spiro*-(N,N'-dibenziletilediamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakloro- siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>- tetrafosfa-zatetraen (1)

Üç ağızlı 250 mL'lik bir balonda oktaklorosiklotetrafosfazen (1,00 g, 2,15 mmol) 100mL tetrahidrofuranda çözüldü. Karışım buz banyosunda 0°C'a soğutuldu. Çözeltiye trietilamin (5,00 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. 20 mL tetrahidrofuranda çözülmüş N,N',dibenziletilediamin (0,523 mL, 2,15 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Sistem oda sıcaklığına geldikten sonra 2 saat daha karıştırıldı. Tepkime sırasında oluşan trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün, yürütücü olarak diklorometan kullanılarak silikajel kolonundan geçirildi. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra hekzanda kristallendirildi. Verim 0,508 gr (% 39), Gecikme Faktörü (Rf)=0,83 (CHCl<sub>3</sub>), erime noktası: 121,5 °C.

### 2.6.2. 2,2-*spiro*-(N,N'-dibenziletilediamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakis- (pirolidino)siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>- tetrafosfazatetraen (2)

Üç ağızlı 250 mL'lik balonda bileşik (1) (1,00 g, 1,58 mmol) 100mL toluende çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5,00 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. 20 mL toluen içerisinde çözülmüş pirolidin (1,025 mL, 1,24 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Sistem geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Tepkime sırasında oluşan trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün asetonitril yürütücüsü

ile silika jel kolonundan geçirildi. Kolondan alınan kısım asetonitrilde kristallendirildi. Verim 0,36 g (%27), Rf=0,68 (THF), erime noktası: 128°C.

**2.6.3. 2,2-spiro-(N,N'-dibenziletilediamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakis-(morfolino)siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>- tetrafosfazatetraen (3)**

Üç ağızlı 250mL'lik balonda bileşik (1) (0,50 g, 0,79mmol) 100mL toluende çözöldü. Çözeltiye trietilamin (5,00mL, 3,58mmol) ilave edildi. 20 mL toluende çözölmüş morfolin (0,41 mL, 4,75mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Sistem geri soğutucu altında 18 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Tepkime sırasında oluşan trietilamin tuzu süzölerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün asetonitril yürütücüsü ile silika jel kolonundan geçirildi. Kolondan alınan kısım asetonitrilde kristallendirildi. Verim 0,489 gr (%66), Rf=0,83 (THF), erime noktası: 215°C.

**2.6.4. 2,2,6,6-spiro-bis(N,N'-dibenziletilediamino)-4,4,8,8-tetraklorosiklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>- tetrafosfazatetraen (4)**

Üç ağızlı 250 mL'lik balonda oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (1,00 g, 2,15 mmol) 100mL tetrahidrofuran içerisinde çözöldü. Balon buz banyosunda 0°C'a soğutuldu. Çözeltiye trietilamin (5,00 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. 20 mL tetrahidrofuran içinde çözölmüş N,N'-dibenziletilediamin (1,045 mL, 4,3 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Sistem oda sıcaklığında geldikten sonra karıştırılmaya 5 saat daha devam edildi. Tepkime sırasında oluşan trietilamin tuzu süzölerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı.

Elde edilen yağimsı ürün diklorometan yürütücüsü ile silika jel kolonundan geçirildi. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra sıcak hekzanda çözülerek kristallendirildi. Verim 1,03 gr (%60), Rf= 0,7 (CHCl<sub>3</sub>), erime noktası: 168°C.

#### **2.6.5. 2,2,6,6-spiro-bis(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,8,8-**

##### **tetrakis(pirolidino)siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>- tetrafosfazatetraen (5)**

Üç ağızlı 250 mL'lik balonda bileşik (4) (1,00 g, 1,25mmol) 100mL toluende çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5,00 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. 20 mL toluende çözülmüş pirolidin (0,71 mL, 5,01 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Sistem geri soğutucu altında 12 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Oda sıcaklığına geldikten sonra karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Tepkime sırasında oluşan trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün 1/10 oranında THF/CHCl<sub>3</sub> yürütücüsü ile silika jel kolonundan geçirildi. Kolondan alınan kısım çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra asetonitrilde kristallendirildi. Verim 0,169 gr (%48), Rf=0,85 (THF), erime noktası: 153°C.

#### **2.6.6. 2,2,6,6-spiro-bis(N,N'-dibenziletildiamino)-4,4,8,8-**

##### **tetrakis(morfolino)siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>- tetrafosfazatetraen (6)**

Üç ağızlı 250 mL'lik balon içerisinde bileşik (4) (1,00g, 1,25 mmol) 100mL tetrahidrofuranda çözüldü. Çözeltiye trietilamin (5,00 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. 20 mL tetrahidrofuranda çözülmüş morfolin (0,436 mL, 5,00 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Tepkime ortamı geri soğutucu altında 12 saat kaynama sıcaklığında karıştırıldı. Oda sıcaklığına

geldikten sonra karıştırılmaya 2 saat daha devam edildi. Tepkime sırasında oluşan trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürünün hekzan ile yıkandı ve hekzanda çözünmeyen kısım da su ile yıkandı. Suda çözünmeyen kısım asetonitrilde kristallendirildi. Verim 1,069 gr (%85), Rf=0,858 (THF), erime noktası: 195°C.

**2.6.7. 2,2,4,4,6,6,8,8-spiro-tetrakis(N,N'-dibenziletildiamino)siklo-  
2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>- tetrafosfazatetraen (7)**

Üç ağızlı 250 mL balonda oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (0,50 g, 1,07 mmol) 100 mL toluen içerisinde çözüldü. Balon buz banyosunda 0°C'a getirildi. Çözeltiye trietilamin (5,00 mL, 3,58 mmol) ilave edildi. 20mL toluende çözülmüş N,N'-dibenziletildiamin (1,05 mL, 4,3 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Sistem oda sıcaklığına geldikten sonra karıştırmaya 6 saat daha devam edildi. Tepkime ortamı 24 saat süresince kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında karıştırıldı. Sistem oda sıcaklığına geldikten sonra karıştırmaya 2 saat daha devam edildi. Tepkime sırasında oluşan trietilamin tuzu süzülerek ayrıldı. Çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün 1/5 oranında THF/CHCl<sub>3</sub> yürütücüsü ile silika jel kolonundan geçirildi. Kolondan alınan kısım asetonitrilde kristallendirildi. Verim 1,072 gr (%88), Rf=0,725 (THF), erime noktası: 131°C.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 3.1. Bileşiklerin Sentezi İle İlgili Yorumlar

Fosfazen bileşikleri için sübstitüsyon sayısı arttıa bileşiklerin sübstitüsyon için tepkime koŐulları zorlaŐmakta olduğu bilinmektedir. Bu sebeple tamamen sübstitüe bileşikleri sentezlemek için geri soğutucu altında ortalama 12 saat kaynatıldı. Yüksek sıcaklıklara ulaŐmak amacıyla çözücü olarak kaynama noktası yüksek olan toluen kullanılmıŐtır. Tepkimelerin kaynama süresini tepkime ortamından aldığımız ince tabakalar ile kontrol ederek belirlenmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin sübstitüsyon miktarı arttıa bileŐikteki bazik karakter artacaktır. Buna bağlı olarak asidik karakterli silka jel üzerinde daha fazla tutunacaktır. Bu durum yapılan ince tabaka kromatografilerinde görülmüştür. Tamamen sübstitüe olmuş fosfazen bileşikleri kloroform yürütücüsü ile yürümez iken daha polar olan tetrahidrofuran yürütücüsü ile daha iyi yürümektedir. Sübstitüsyon miktarı daha az olan bileşikler, sübstitüsyon miktarı ile bağlantılı olarak kloroform yrtcsnde yürümektedir. Genel olarak fosfazen bileşiklerinin, apolar çözücüler ile az, polar çözücüler ile daha fazla yürüdüğü bilinmektedir. Sentezlenen bileşiklerin  $R_f$  (Gecikme Faktörü) değerleri izelge 3.1'de verilmiştir.



**Çizelge 3.1** Sentezlenen Bileşiklerin Bazı Fiziksel Özellikleri

No	Bileşik	Mol Kütlesi (g/mol) Hesaplanan/ (Bulunan)	En (°C)	Rf
1	P <sub>4</sub> N <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	627,80 (626,9)	121,5	0,83 (CHCl <sub>3</sub> )
2	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> H <sub>66</sub> C <sub>40</sub>	838,93 (839,4)	128,0	0,68 (THF)
3	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> C <sub>40</sub> H <sub>66</sub>	934,92 (935,4)	215,0	0,83 (THF)
4	P <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> C <sub>32</sub> H <sub>36</sub>	796,10 (813,2)	168,0	0,70 (CHCl <sub>3</sub> )
5	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> C <sub>48</sub> H <sub>68</sub>	936,46 (937,5)	153,0	0,85 (THF)
6	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> C <sub>48</sub> H <sub>68</sub>	1001,03 (1001,3)	195,0	0,86 (THF)
7	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> C <sub>64</sub> H <sub>72</sub>	1133,20 (1133,4)	131,0	0,73 (THF)

### 3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Sonuçları

Bileşiklerin element analizi sonuçları Çizelge 3.2’de verilmiştir. Analizler sonucunda elde edilen veriler deneysel hata sınırları içerisinde hesaplanan değerler ile uyumludur. Bu sonuçlar sentezlenen bileşikler için öngörülen yapıları doğrulamaktadır.

**Çizelge 3.2** Sentezlenen Bileşiklerin Element Analizi Verileri

No	Moleküler Formül	Hesaplanan (bulunan) %		
		C	H	N
1	P <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub>	30,46 (30,19)	2,88 (2,22)	13,32 (13,09)
2	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> H <sub>66</sub> C <sub>40</sub>	57,27 (57,76)	7,93 (8,56)	20,04 (20,33)
3	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>6</sub> C <sub>40</sub> H <sub>66</sub>	51,39 (50,58)	7,12 (7,77)	17,98 (17,84)
4	P <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> C <sub>32</sub> H <sub>36</sub>	48,14 (48,08)	4,54 (3,91)	14,04 (13,98)
5	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> C <sub>48</sub> H <sub>46</sub>	61,53 (60,75)	7,31 (6,81)	17,94 (17,72)
6	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>4</sub> C <sub>48</sub> H <sub>68</sub>	57,59 (57,46)	6,85 (6,51)	16,79 (16,77)
7	P <sub>4</sub> N <sub>12</sub> C <sub>64</sub> H <sub>72</sub>	67,83 (67,09)	6,20 (7,54)	14,83 (14,75)

### 3.3. FTIR Spektroskopisi Analizleri Yorumları

Bileşiklerin FTIR spektrumları Şekil 3.3.1.-3.3.7.'de, bazı karakteristik piklere ait dalga sayısı değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

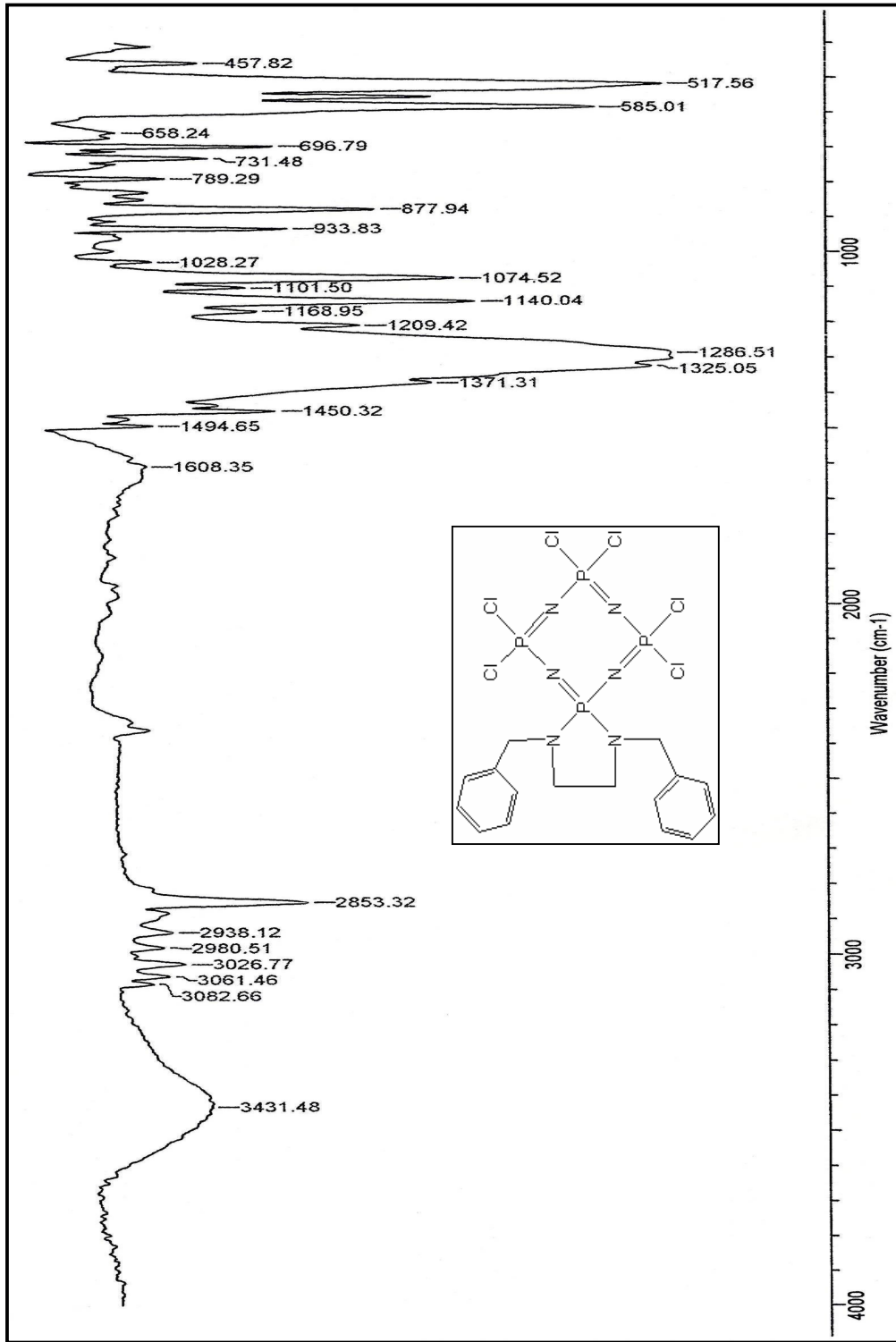
**Çizelge 3.3** Sentezlenen Bileşiklerin IR Spektroskopisi Verileri

No	$\nu_{CH}$	$\nu_{PN}$	$\nu_{PCI}$
1	2853-3082	1286	517, 586
2	2627-2957	1259	-
3	2840-2959	1250	-
4	2855-3065	1268	546, 581
5	2830-3061	1259	-
6	2844-3027	1250	-
7	2833-3027	1252	-

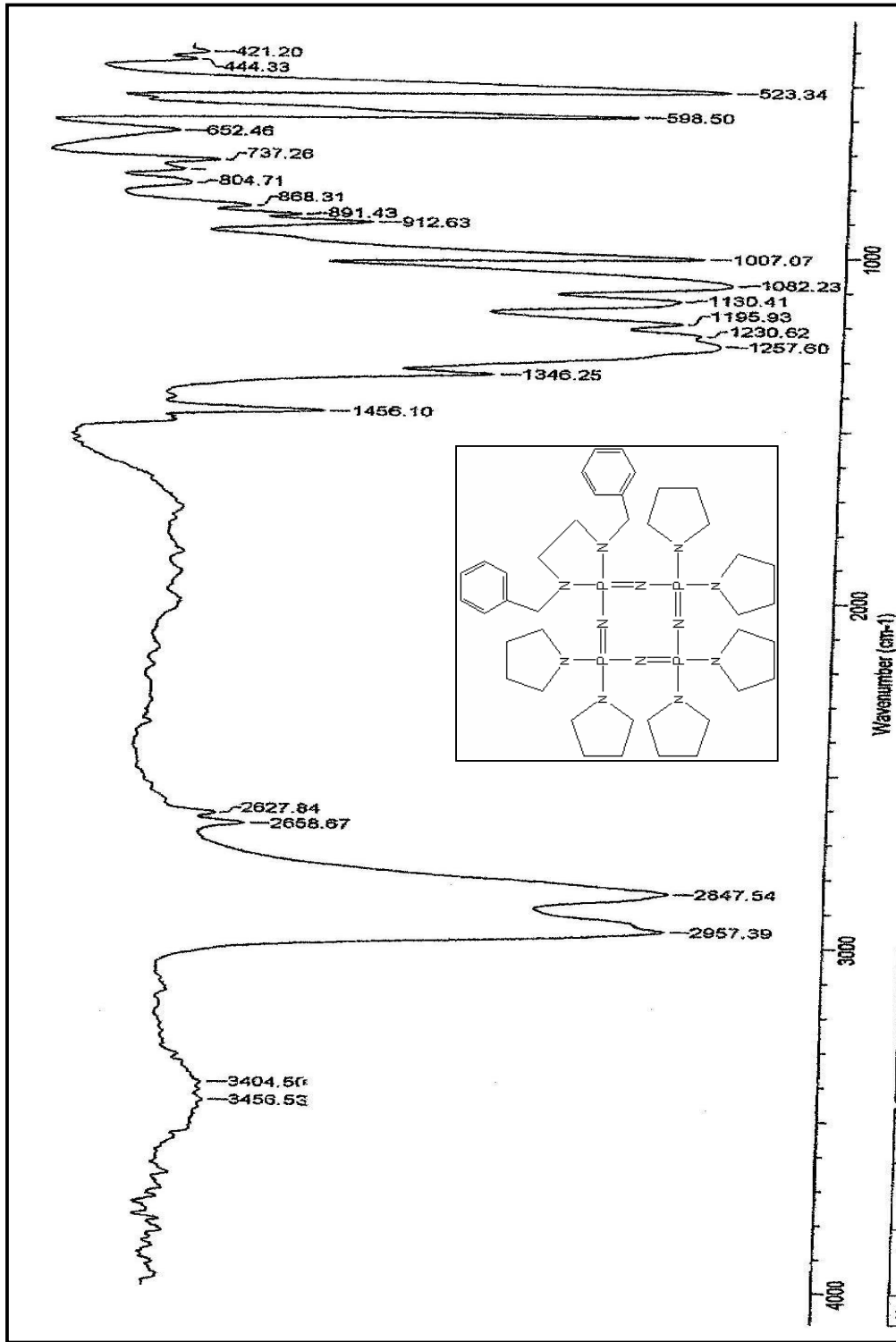
Halkalı yapıdaki klorofosfazen bileşiklerinde genellikle P=N ve P-Cl olmak üzere iki türlü gerilme titreşim bandı gözlenmektedir.  $N_4P_4Cl_8$  bileşiğinin P=N gerilme titreşim bandı  $895\text{ cm}^{-1}$ 'de simetrik gerilme titreşim bandları  $514-575\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Aminofosfazen türevlerinde amin azotu üzerindeki bağ yapmayan elektronlar fosfora doğru yönelmesi ile halka azotu ile fosfor arasındaki elektron delokalizasyonunun azalması sonucu, halkadaki P-N-P gerilme titreşiminin frekansı düşmektedir. Amin gruplarının halkaya bağlanması ile ekzosiklik P-N bağları oluşur. Bu bağlara ait gerilme titreşim bantları, aminoliz derecesinin artışıyla halkadaki elektron delokalizasyonunun bozulması sonucu P=N ve P-N gerilme titreşim bantları çakışır<sup>(20)</sup> ve P=N gerilme titreşimine ait bant genişler. Sentezlenen

bileşiklerde P=N gerilme titreşim bantlarının,  $P_4N_4Cl_8$ ' bileşiğinin dalga sayısından daha düşük dalga sayısına kaymıştır. Ayrıca P=N gerilme titreşim bantları genişlemiştir.

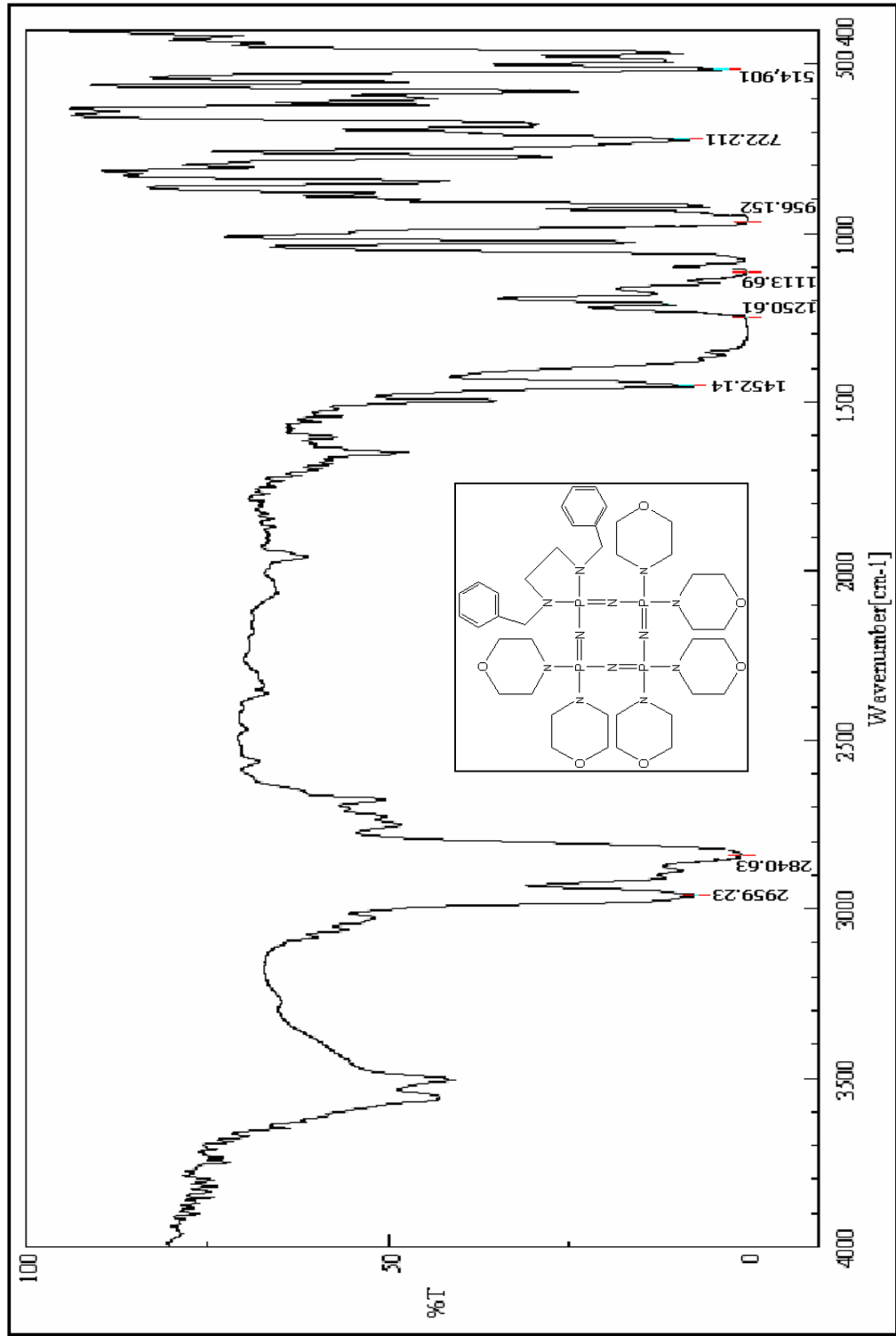
Klor içeren 2 ve 5 no'lu bileşiklerin spektrumlarında sırası ile 517, 586 ve 546, 581  $cm^{-1}$ 'de P-Cl gerilme titreşim bantları gözlenmiştir. Klor içermeyen bileşiklerde ise bu pikler gözlenmemiştir. Bu piklerin kaybolması halkada Cl atomlarının tamamen süstitüe olduğunun bir göstergesidir.



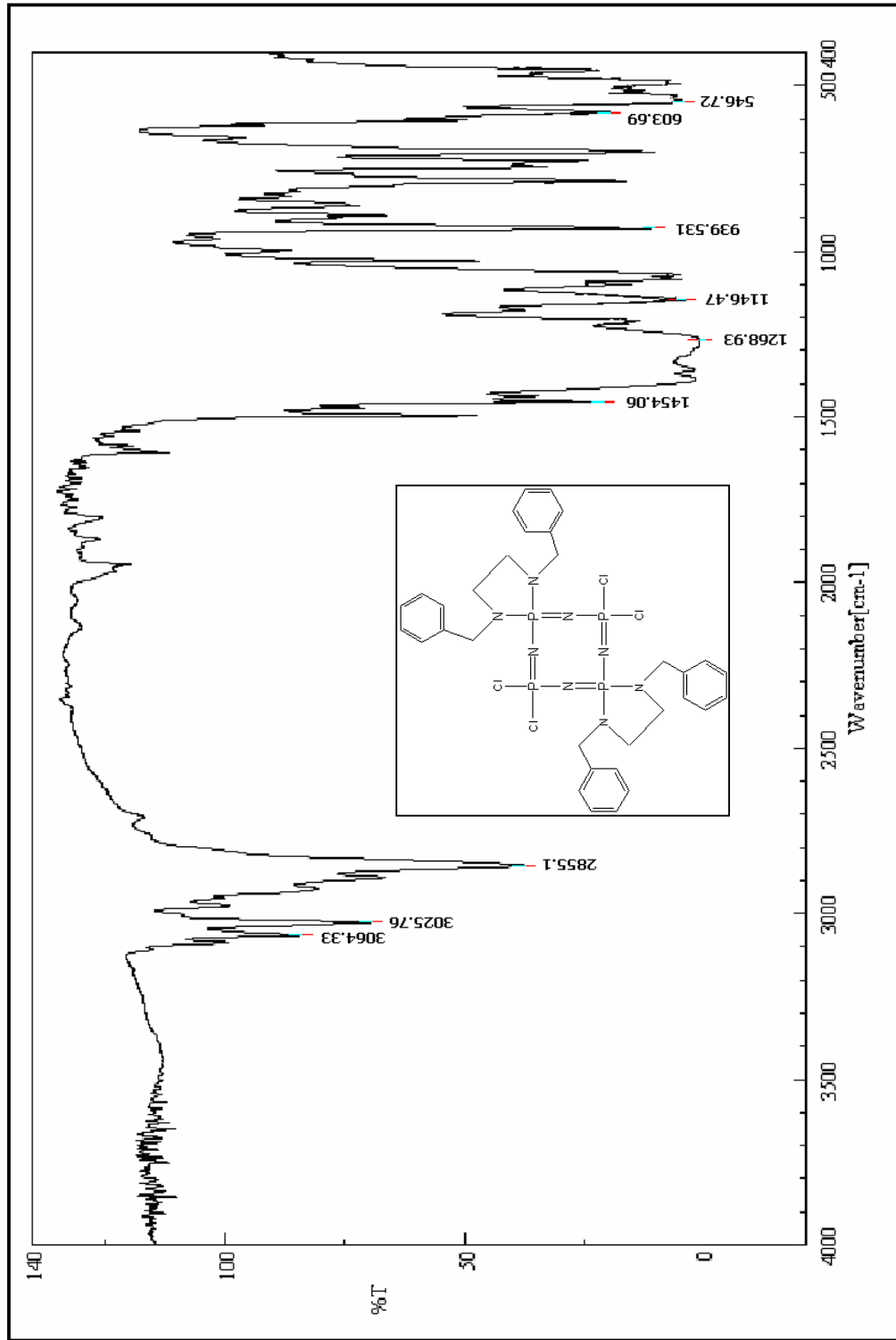
Şekil 3.1 Bileşik (1) İçin FTIR Spektrumu



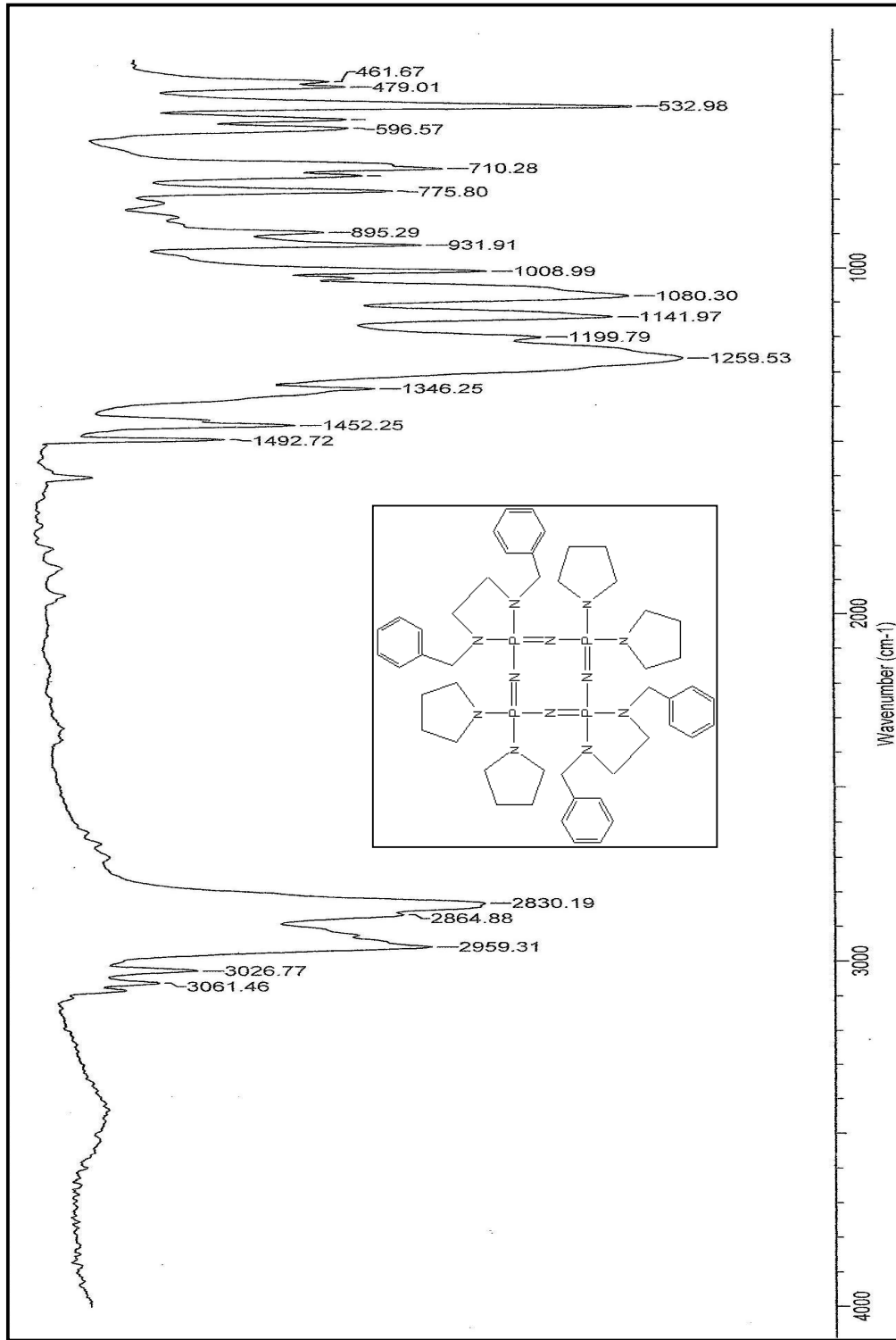
Şekil 3.2 Bileşik (2) İçin FTIR Spektrumu



Şekil 3.3 Bileşik (3) İçin FTIR Spektrumu

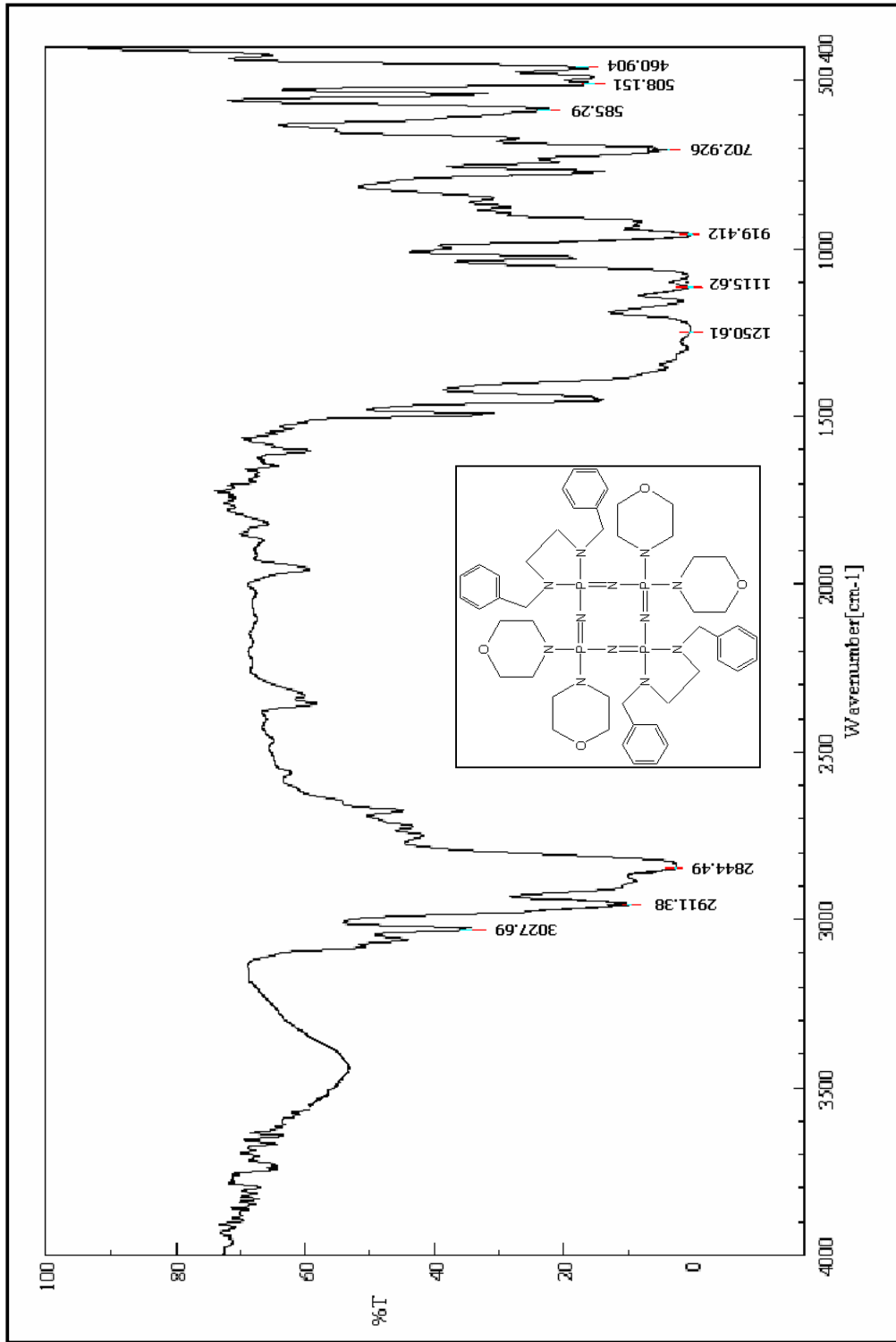


Şekil 3.4 Bileşik (4) İçin FTIR Spektrumu

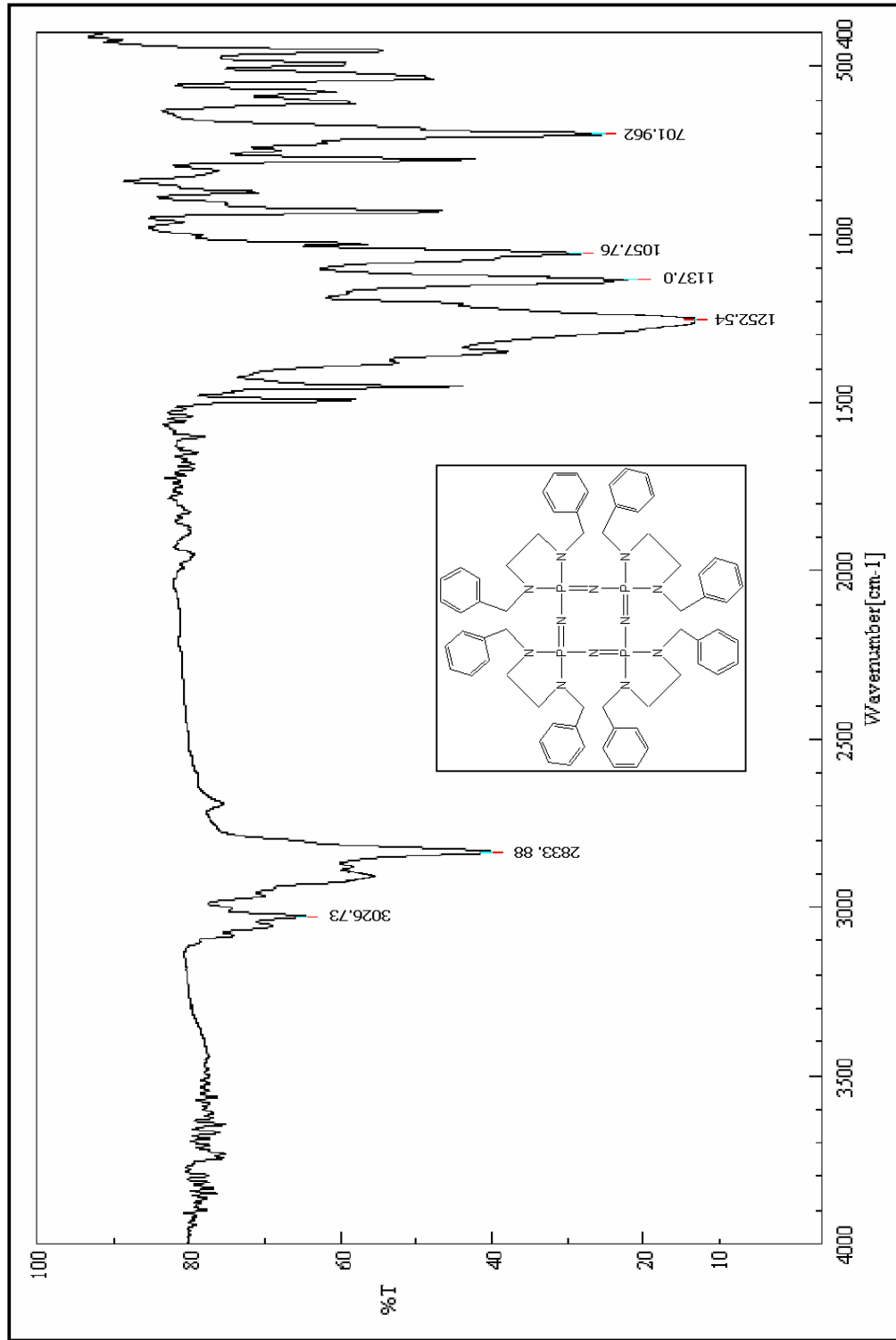


Şekil 3.5 Bileşik (5) İçin FTIR Spektrumu





Şekil 3.6 Bileşik (6) İçin FTIR Spektrumu



Şekil 3.7 Bileşik (7) İçin FTIR Spektrumu

### 3.3. Kütle Spektroskopisi Analizleri Yorumları

Sentezlenen bileşiklerin Atmosferik Basınç İyonizasyon Elektrospray (API-ES) tekniği ile alınan kütle spektrumları Şekil 3.8-3.19'da, spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen iyon türleri, bu iyonların molekül kütleleri ve şiddetleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

**Çizelge 3.4** Bileşiklerin Kütle Spektrumu Verileri ve Değerlendirmeleri

Bileşik No	Hesaplanan kütle	Bulunan kütle	şiddet	İyon
<u>DBEDA</u> 70 eV	240	241 235 134	100 27,5 41,6	[MH] <sup>+</sup> [C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N] <sup>+</sup>
<u>(1)</u> 150 eV	627	626 534 462 245 181 91	42,1 4,2 3,5 3,6 17,7 100	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> -H)] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>6</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> )] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>5</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> )H] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> <sup>35</sup> Cl <sub>4</sub> (NC <sub>6</sub> H <sub>8</sub> )H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )] <sup>+</sup> [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
<u>(2)</u> 100 eV	838	839 768 699 630 609 561 350 315 91 70	100 12 7 36,6 1,7 19,1 59,7 29,1 2,9 8	MH <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>5</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )H] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> )H] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>2</sub> (NCH <sub>4</sub> )] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NC <sub>9</sub> H <sub>12</sub> )] <sup>+</sup> [NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup> [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
<u>(3)</u> 100 eV	934	935 848	100 7,7	MH <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>5</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )] <sup>+</sup>
<u>(3)</u> 150eV	934	935 848 763 678 91	42,0 93,6 100 32,7 1,1	MH <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>5</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>4</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )H] <sup>+</sup> [N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>3</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>

**Çizelge 3.4** Bileşiklerin Kütle Spektromu Verileri ve Değerlendirmeleri  
(devam)

(4)	796	813	84,2	M <sup>+</sup> -NH <sub>3</sub>
35eV		781	51,1	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>4</sub> (NC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )(NC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )(N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> )] <sup>+</sup>
		767	3,5	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>3</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>11</sub> )H] <sup>+</sup>
		623	2,8	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )(NC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )(NH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>
		422	100	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>4</sub> (NCH <sub>3</sub> )(N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )] <sup>+</sup>
		415	22,2	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>2</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )(NCH <sub>3</sub> )(NH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>
		(4)	796	813
100eV		799	6,3	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>4</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )] <sup>+</sup>
		781	63,9	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>4</sub> (NC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )(NC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )(N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> )] <sup>+</sup>
		767	4,4	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>3</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>11</sub> )H] <sup>+</sup>
		755	9,2	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>3</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> ) <sub>3</sub> (NC <sub>7</sub> H <sub>9</sub> )H] <sup>+</sup>
		648	5,7	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>3</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )(NC <sub>7</sub> H <sub>9</sub> )(NC <sub>9</sub> H <sub>11</sub> )H] <sup>+</sup>
		623	3,2	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )(NC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )(NH <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>
		591	9,1	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )(NC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )] <sup>+</sup>
		423	13,3	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl) <sub>4</sub> (NCH <sub>3</sub> )(N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )] <sup>+</sup>
		369	3,2	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> ( <sup>35</sup> Cl)(NCH <sub>5</sub> )(NC <sub>8</sub> H <sub>10</sub> )H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
		240	3,5	[C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		133	6,7	[C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N] <sup>+</sup>
		90	17,1	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
(5)	936	937	100	MH <sup>+</sup>
150eV		866	91,0	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>3</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		797	21,3	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>2</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )H] <sup>+</sup>
		91	10,5	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
(5)	936	937	100	MH <sup>+</sup>
150eV		866	91,0	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>3</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		797	21,3	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N) <sub>2</sub> (NC <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )H] <sup>+</sup>
		91	10,5	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
(6)	1001	1001	100	M <sup>+</sup>
35eV		785	5,3	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )(C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N)H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		501	19,9	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>
		(6)	1001	1001
100eV		914	5,1	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		824	3,2	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )(C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>
		739	3,9	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )(C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> )H] <sup>+</sup>
		501	30,1	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub> (C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> )] <sup>+</sup>
		457	28,6	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO) <sub>2</sub> (NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )(N <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		414	58,8	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> )] <sup>+</sup>
		371	5,8	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO)(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> )(NCH <sub>3</sub> )H <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
		268	4,9	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (NCH <sub>3</sub> )(NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )H] <sup>+</sup>
		90	7,6	[(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> NO)-H] <sup>+</sup>
		85	1,9	[(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )] <sup>+</sup>

**Çizelge 3.4** Bileşiklerin Kütle Spektrumu Verileri ve Değerlendirmeleri  
(devam)

(7)	1133	1133	100	M <sup>+</sup>
55eV		1043	2,7	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ) <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> )] <sup>+</sup>
		753	3,1	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> )(NC <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )(NC <sub>8</sub> H <sub>9</sub> )(NC <sub>7</sub> H <sub>9</sub> )H <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
		241	6,7	[N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>21</sub> ] <sup>+</sup>
		121	4	[C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N] <sup>+</sup>
		91	3	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>
(7)	1133	1133	100	M <sup>+</sup>
150eV		1043	1,7	[N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ) <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> )] <sup>+</sup>
		91	3,9	[C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ] <sup>+</sup>

N,N'-dibenziletilediamin'in kütle spektrumu 70 eV'da alınmış olup m/z=241,1'de MH<sup>+</sup> iyon piki gözlemiştir.

Bileşik (1)'in kütle spektrumu 150 eV da alınmıştır. Bileşikte 6 adet klor atomu olduğu için moleküler iyon piki ve parçalanma ürünlerine ait pikler, pik çoklukları şeklinde oluşmuştur. Spektrum, klor atomunun en bol izotopu <sup>35</sup>Cl'e göre değerlendirildiğinde moleküler iyon piki görülmeyip, 626,9 m/z de sübstitüentten bir proton ayrılması sonucu oluşan iyonun ait pik tespit edilmiştir. Spektrumda 91,1 m/z de %100 iyonik şiddete sahip benzil grubu iyon piki gözlenmiştir.

Bileşik (2)'nin Spektrumu 100 eV da alınmıştır. Spektrumda en şiddetli pik 839,4 m/z de MH<sup>+</sup> iyonuna ait piktir. Bu pikin en şiddetli pik olması molekülün kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca bileşikte klor atomları olmadığı için izotop pikleri gözlenmemiştir.

Bileşik (3)'ün spektrumu 100 eV ve 150 eV da alınmıştır. 100 eV da sadece moleküler iyonun ait MH<sup>+</sup> piki 935,4 m/z de gözlenmiştir. 150 eV da ise

molekülün parçalandığı gözlenmiştir. 100 eV da sadece  $MH^+$  iyon pikinin oluşması morfolin gruplarının fosfazen halkasına pirolidin gruplarına göre daha çok kararlılık kazandırdığını göstermiştir.

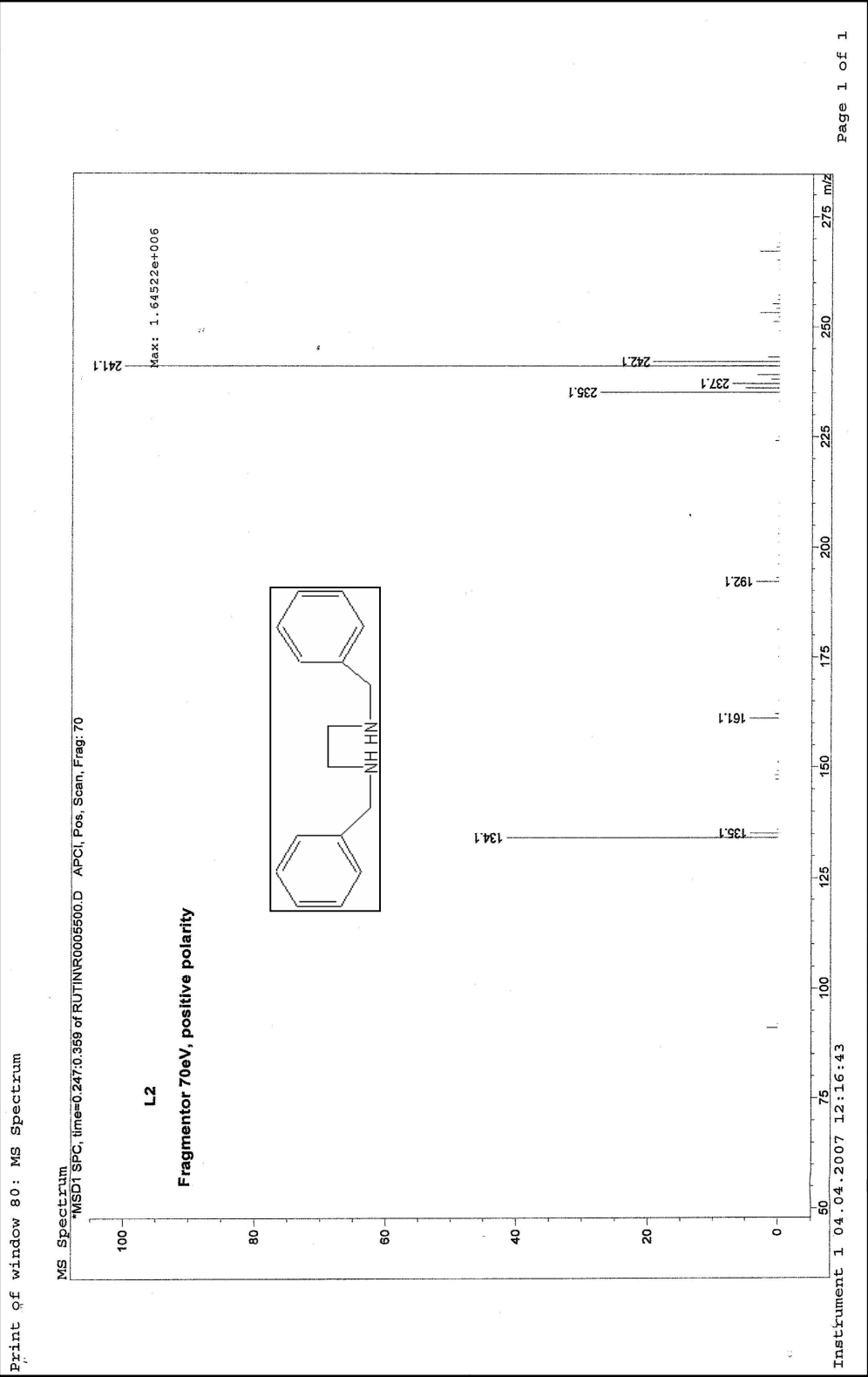
Bileşik (4)'ün spektrumu öncelikle 100 eV da alınmıştır ancak, spektrumda bileşiğe ait moleküler iyon piki tespit edilememiştir. Daha sonra 35 eV da yeniden spektrum alınmış, bu spektrumda da moleküler iyon piki tespit edilememiştir. Her iki spektrumda 813,2 m/z de moleküle  $NH_3$  bağlanmış iyonun ait pik gözlenmiştir. Kütle spektrumu alınırken  $NH_3$  bağlandığı kanısına varılmıştır.

Bileşik (5)'in kütle spektrumu 150 eV da alınmış olup, 937,5 m/z de  $MH^+$  iyon piki gözlenmiştir. Spektrumda parçalanma iyon piklerinin az olması molekülün kararlı olduğunun bir göstergesidir.

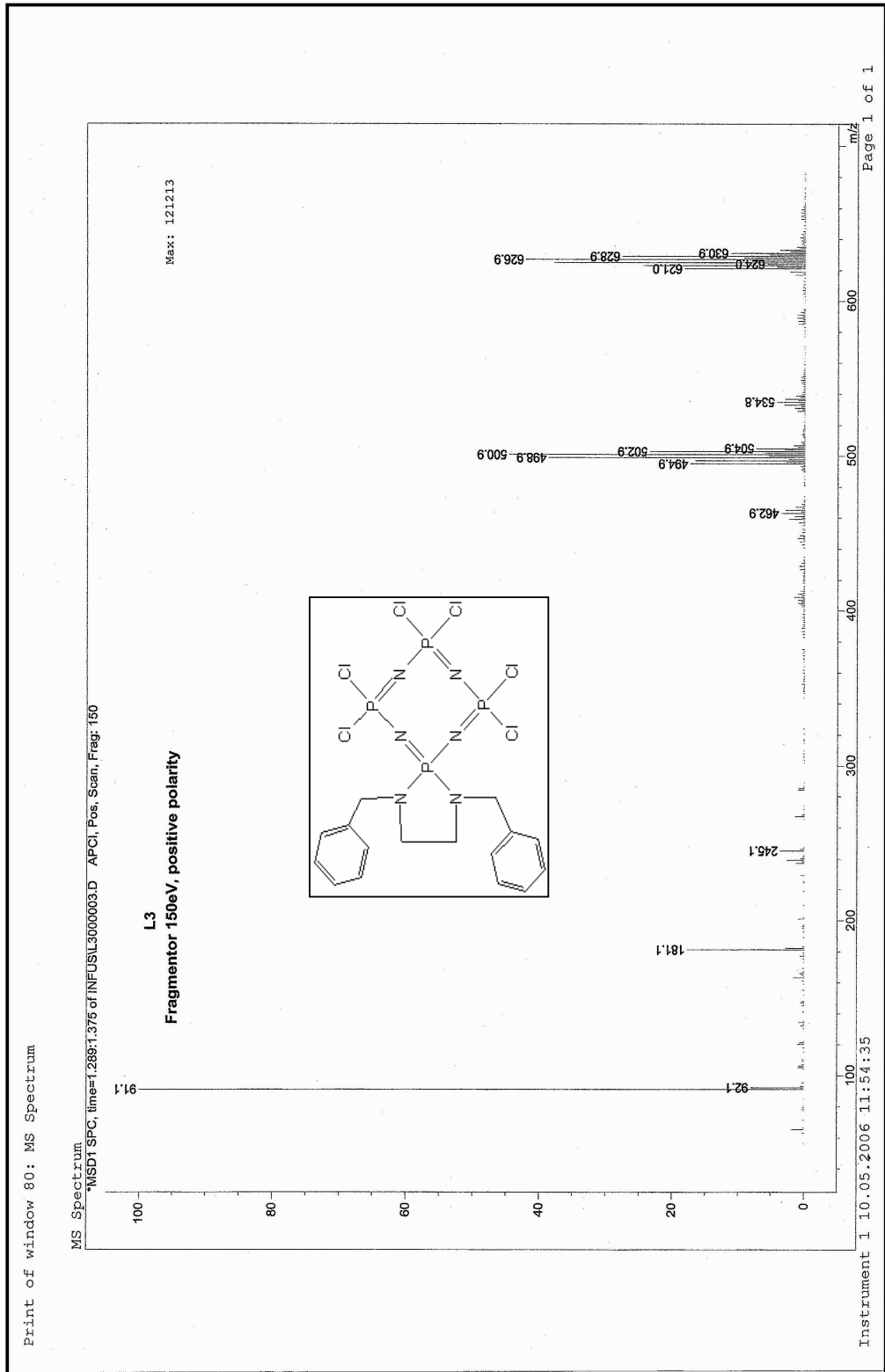
Bileşik (6)'nın spektrumu 35 eV ve 100 eV da alınmıştır. Her iki spektrumda en kararlı iyon 1001,3 m/z de  $M^+$  olduğu görülmüştür. Bileşikte daha az yoğunlukta  $MH^+$  iyonunda oluşmuştur.

Bileşik (7)'nin spektrumu 55 eV ve 150 eV da alınmıştır. Her iki spektrumda da en kararlı iyonun 1133,4 m/z de  $M^+$  olduğu görülmüştür. Bileşik (6)'de olduğu gibi daha az yoğunlukta  $MH^+$  iyonu oluşmuştur.

Kütle spektrumlarının değerlendirilmesinden genel olarak halkadaki ekzosiklik P-N bağlarının kırıldığı tespit edilmiştir. Endosiklik P-N bağlarının kırıldığını gösteren parçalanma ürünü gözlenmemiştir. Spektrumlar bileşikler için önerilen yapıları doğrulamaktadır.

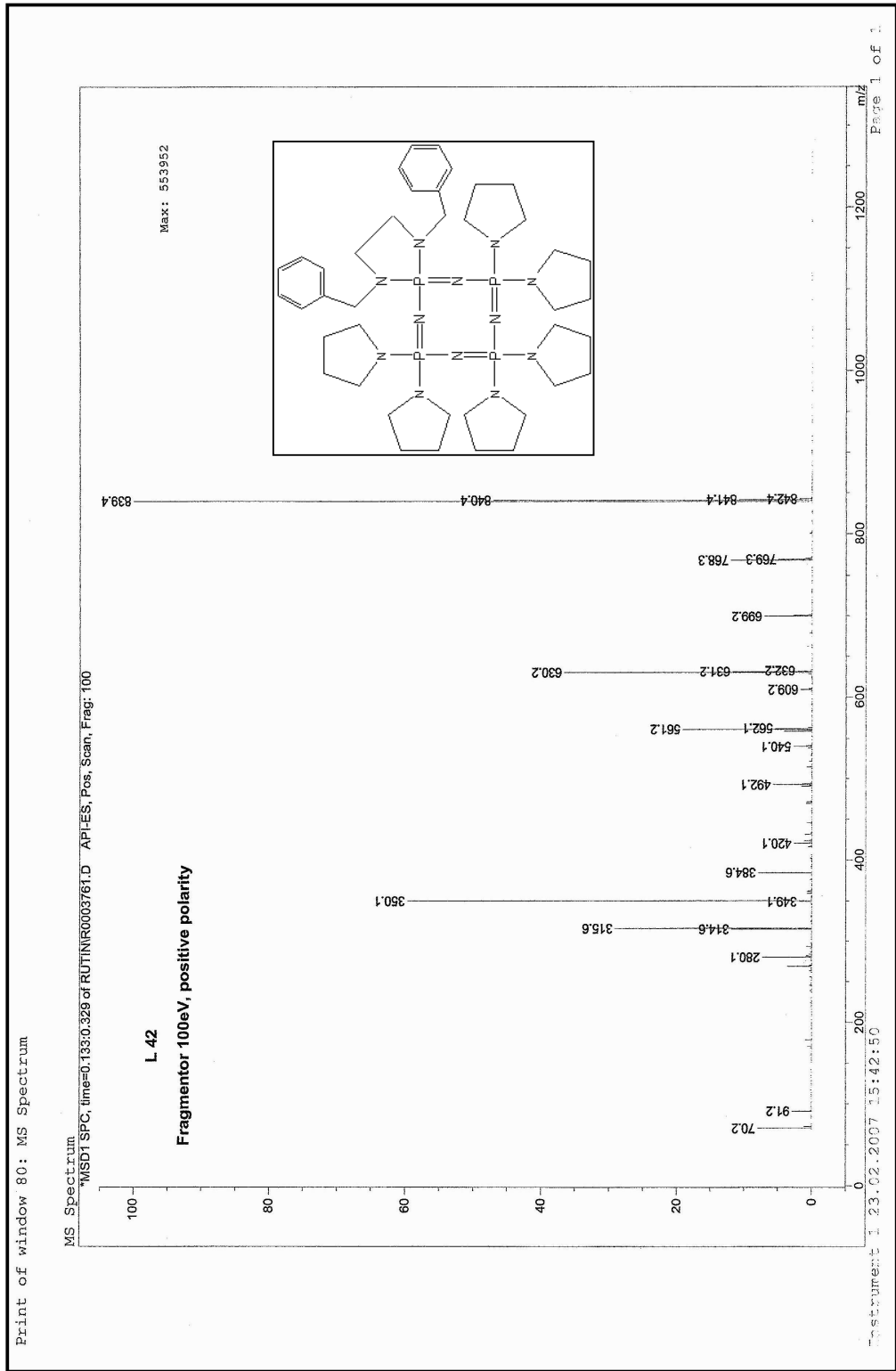


Şekil 3.8 N,N'-Dibenziletilendiamin'in Kütle Spektrumu (70 eV)

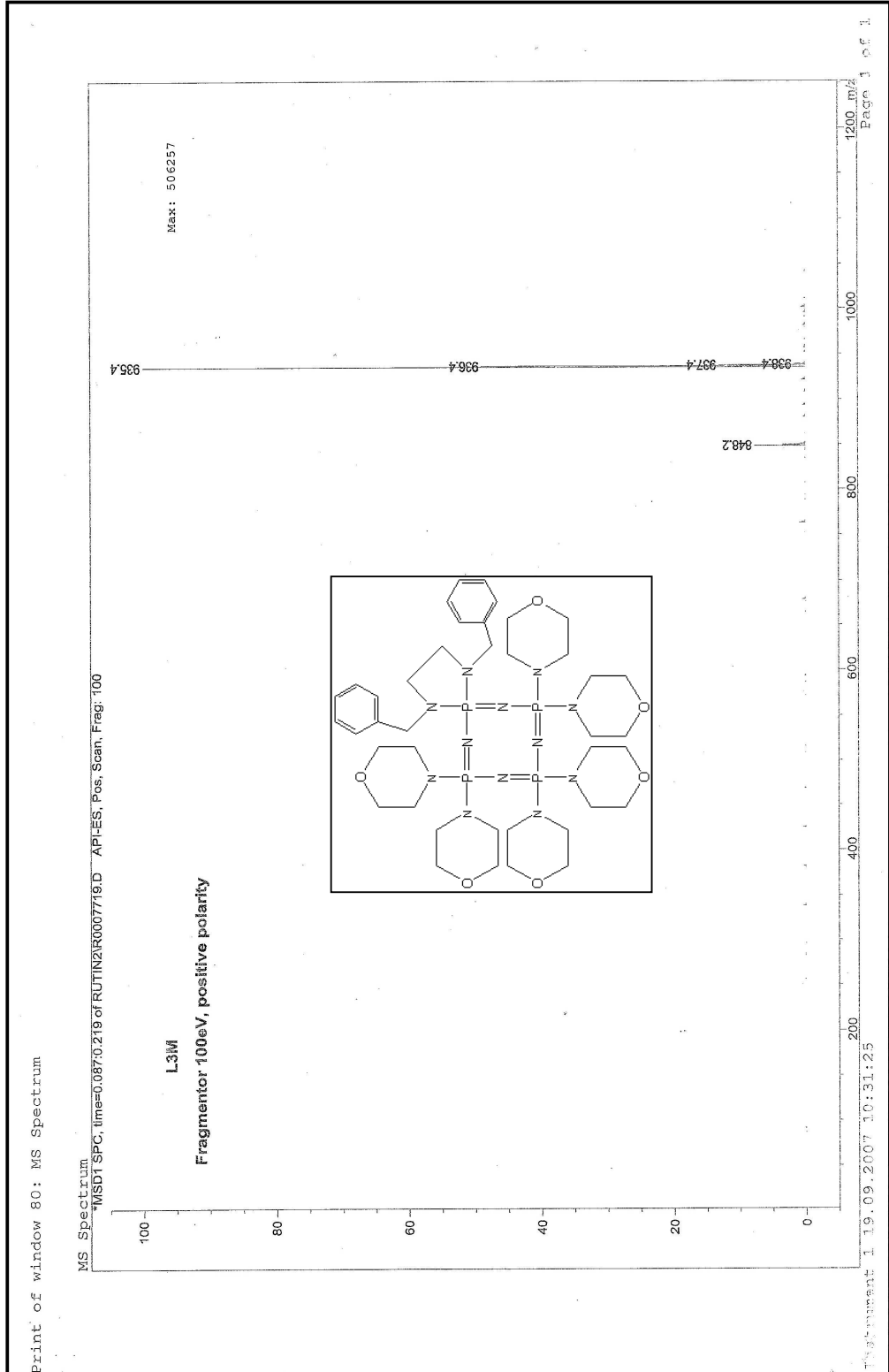


Şekil 3.9 Bileşik (1) İçin Kütle Spektrumu (150 eV)

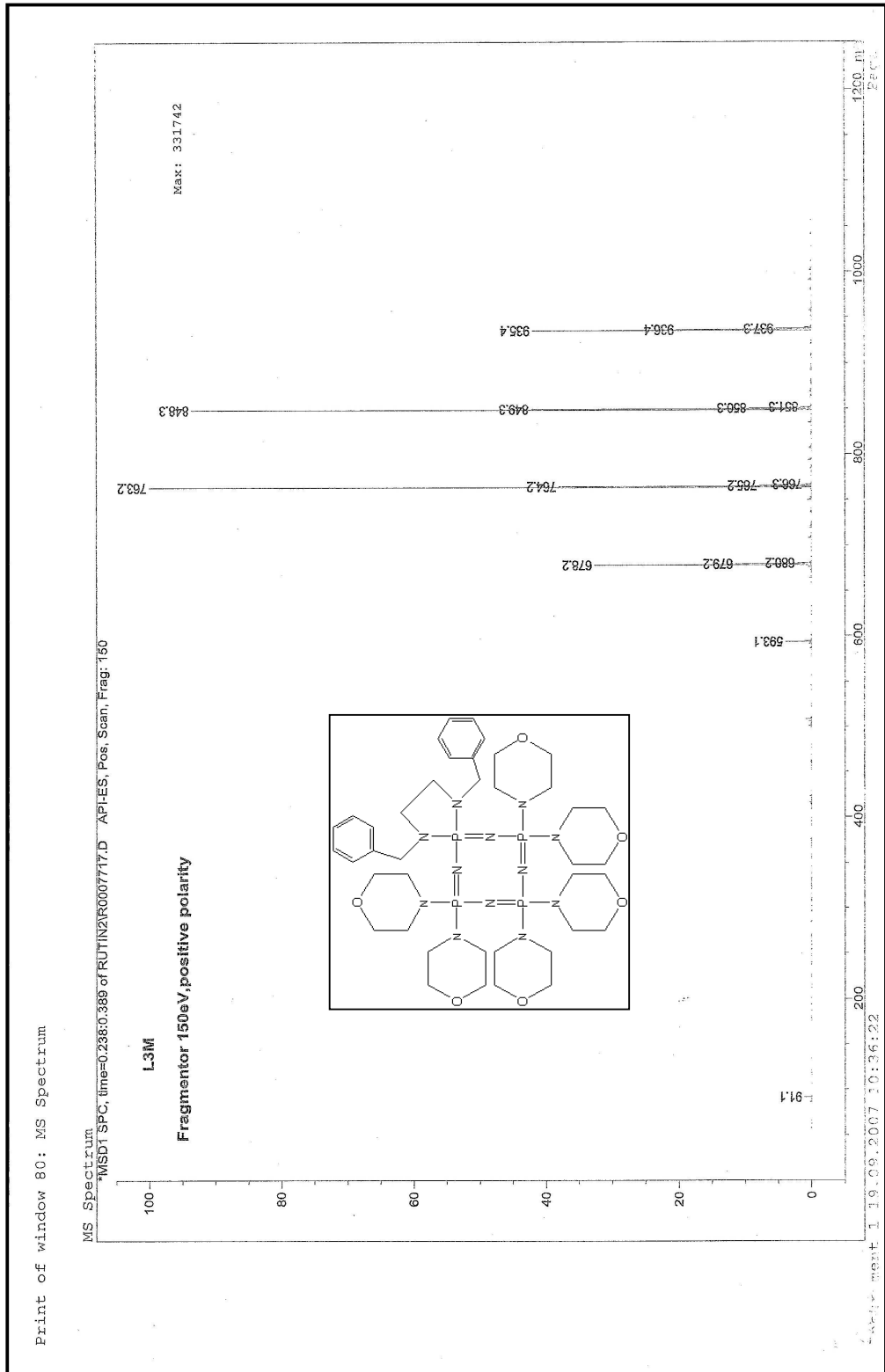




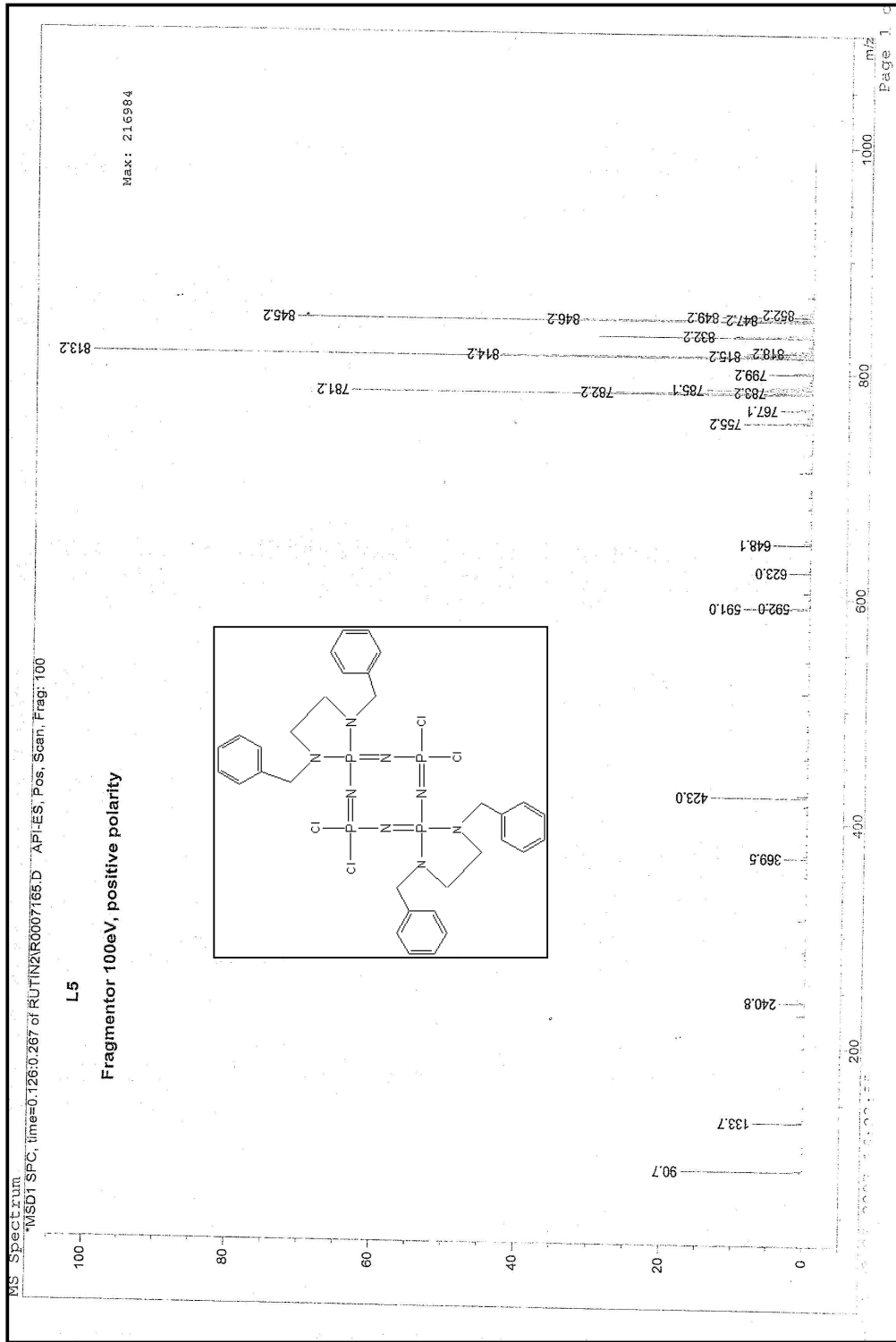
Şekil 3.10 Bileşik (2) İçin Kütle Spektrumu (100eV)



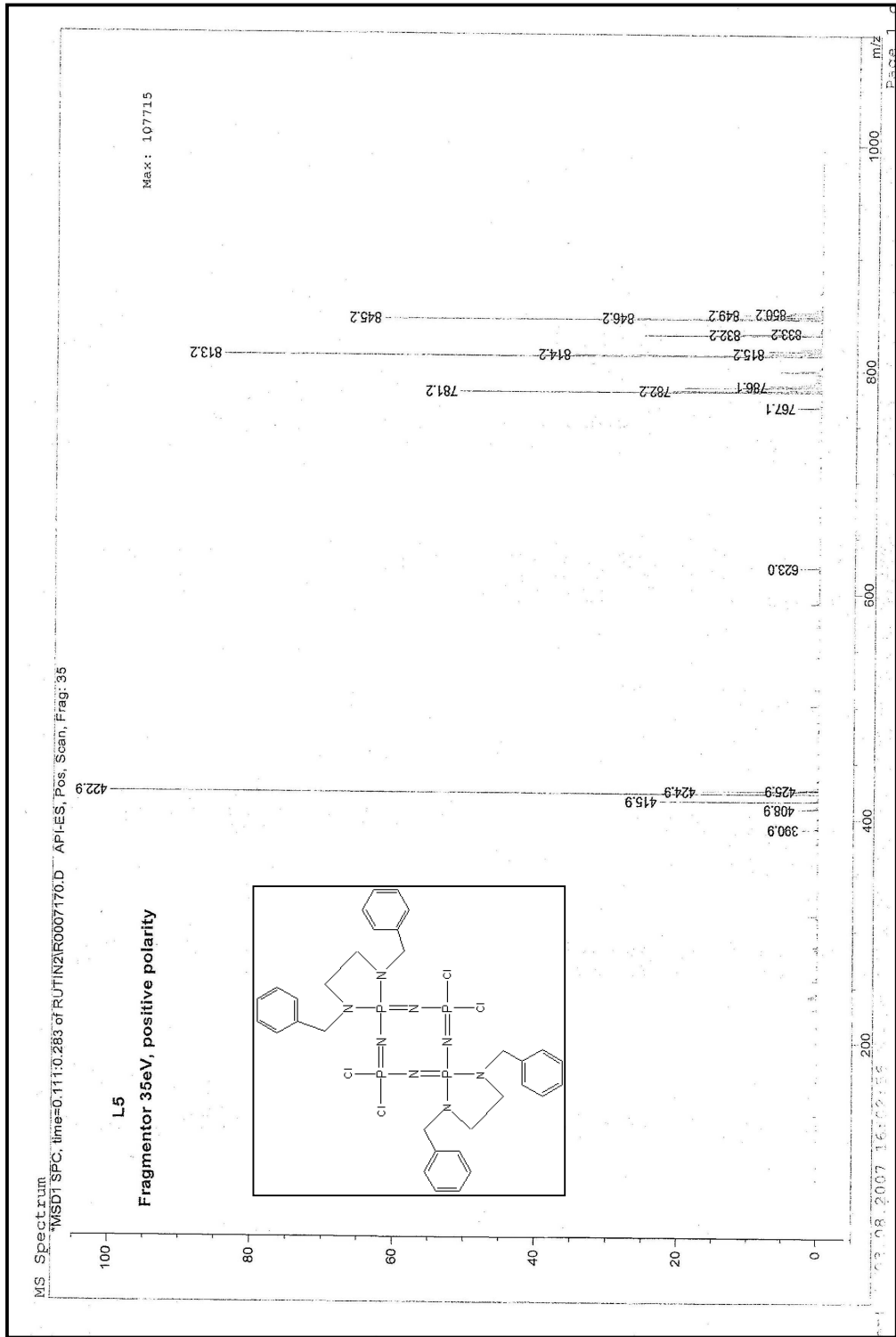
Şekil 3.11 Bileşik (3) İçin Kütle Spektrumu (100 eV)



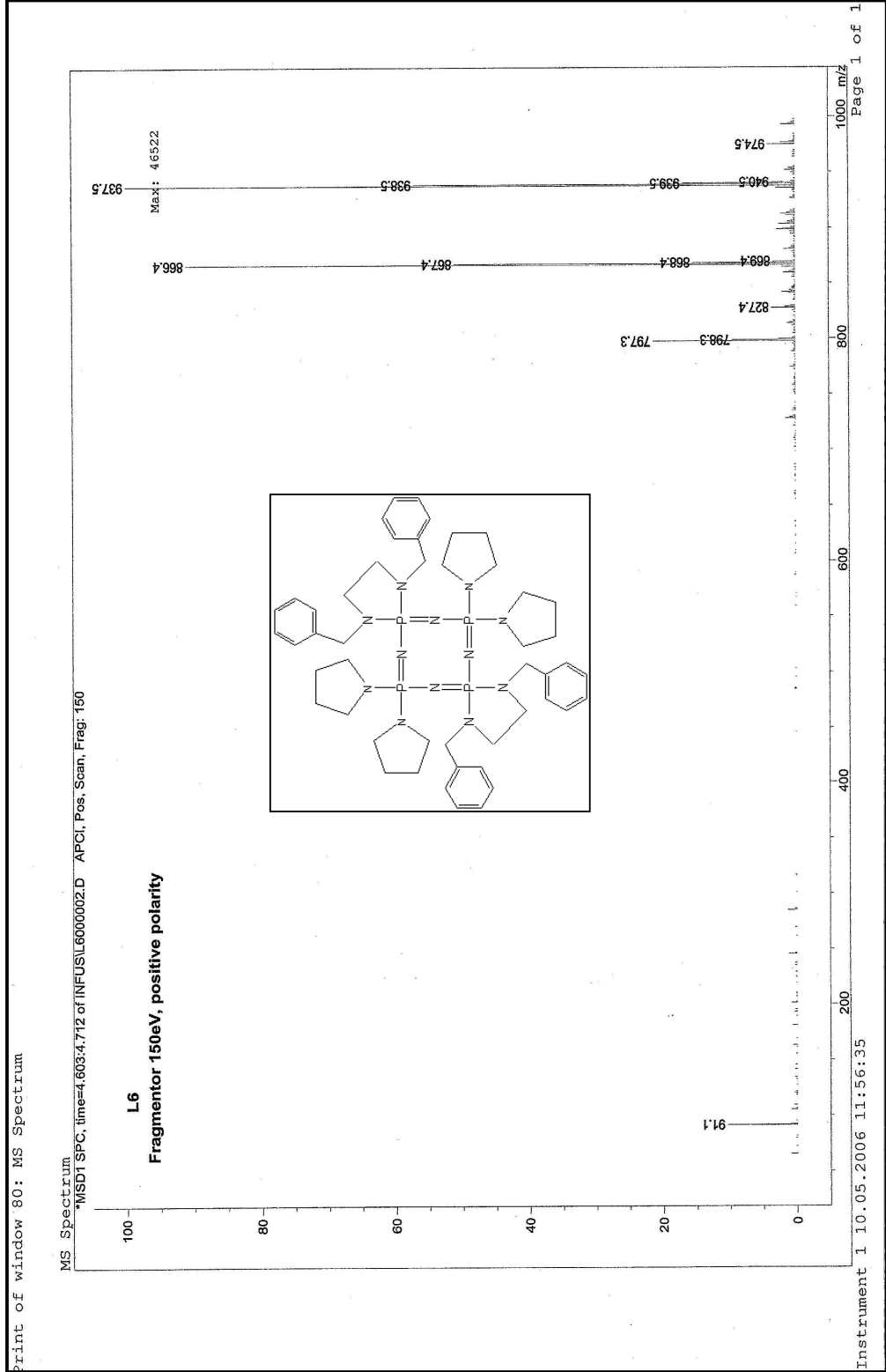
Şekil 3.12 Bileşik (3) İçin Kütle Spektrumu (150 eV)



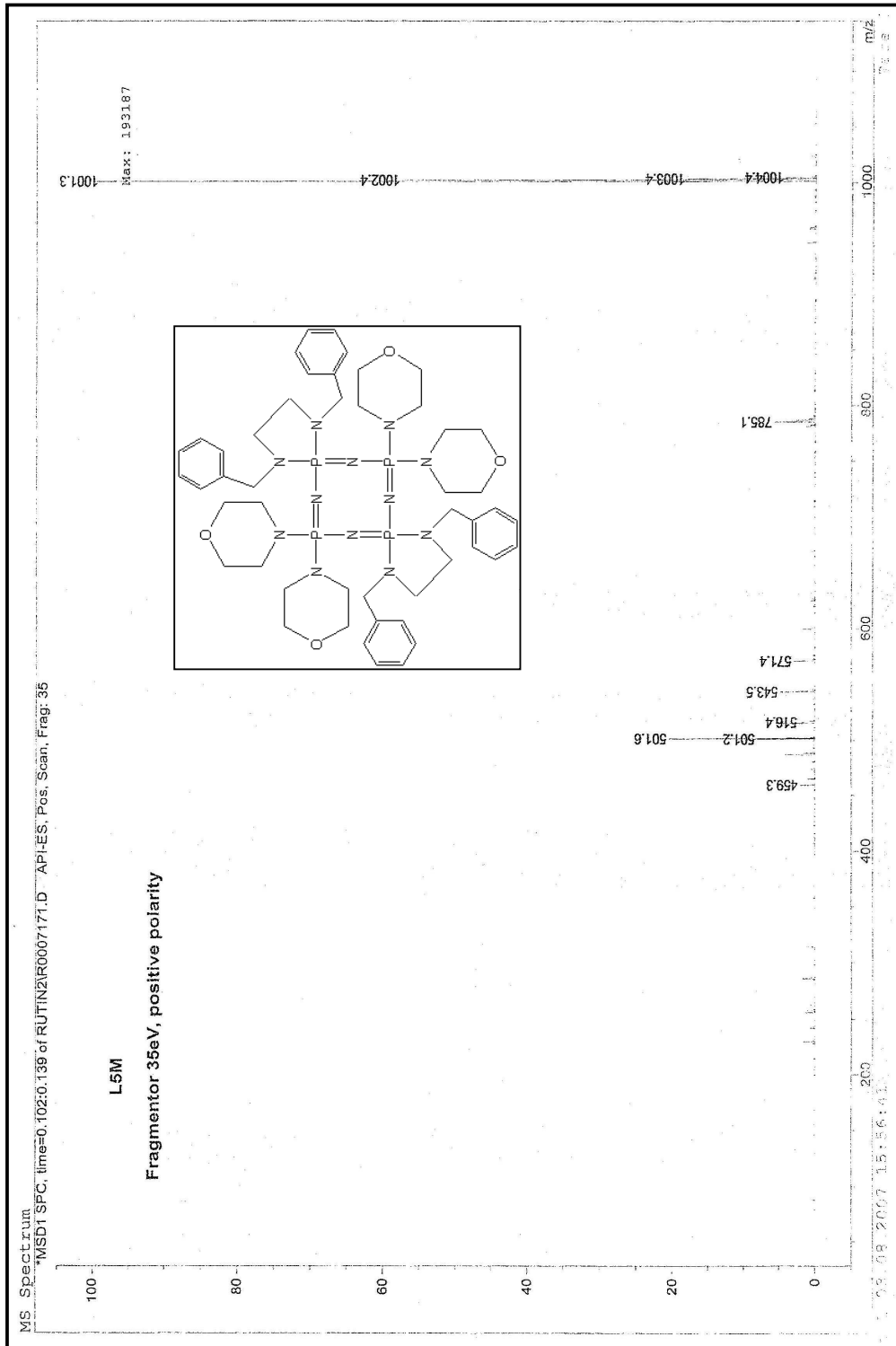
Şekil 3.13 Bileşik (4) İçin Kütle Spektrumu (100 eV)



Şekil 3.14 Bileşik (4) için Kütle Spektrumu (35 eV)



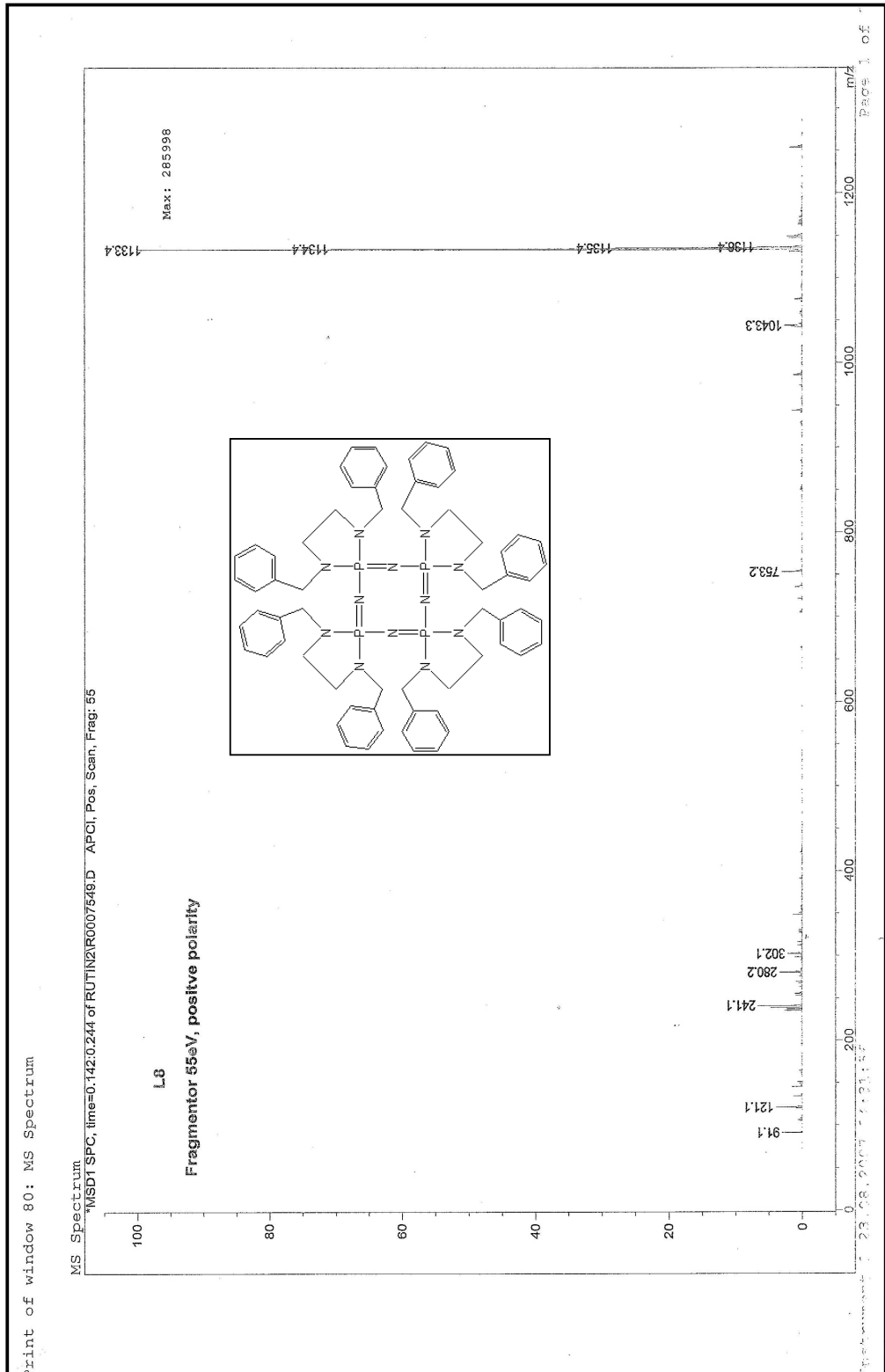
Şekil 3.15 Bileşik (5) İçin Kütle Spektrumu (150 eV)



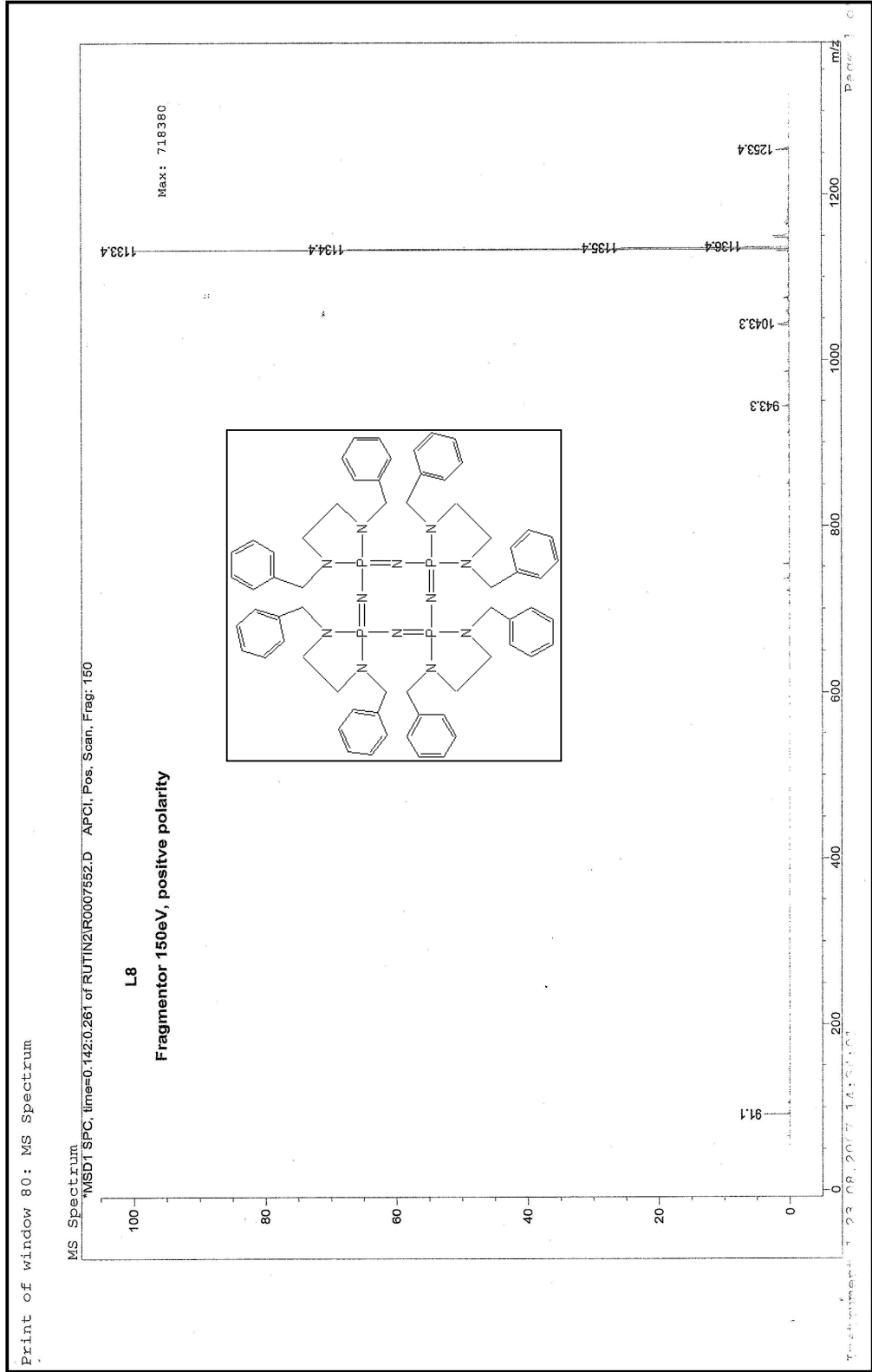
Şekil 3.16 Bileşik (6) için Kütle Spektrumu (35eV)







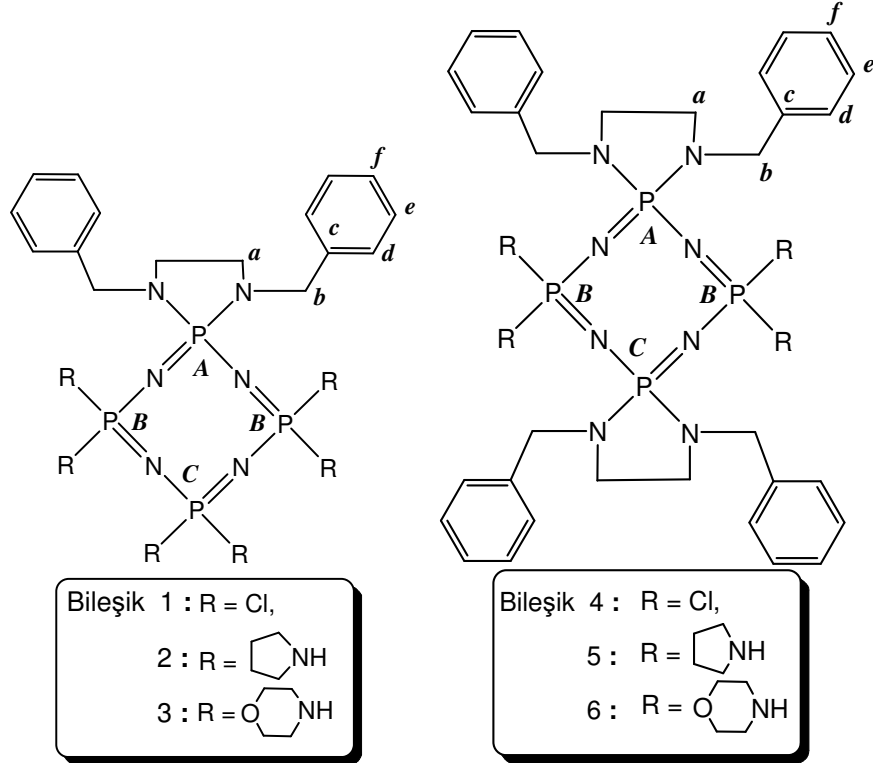
Şekil 3.18 Bileşik (7) İçin Kütle Spektrumu (55eV)



**Şekil 3.19** Bileşik (7) için Kütle Spektrumu (150eV)

### 3.4. $^{31}\text{P}$ -NMR Spektroskopisi Analizleri Yorumları

Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $^1\text{H}$ -Decoupled) spektrumları Şekil 3.21 -3.27'de, spektrumların değerlendirilmesi sonucu elde edilen veriler Çizelge 3.5'de verilmiştir. Çizelge 3.5'deki atomların kodlamaları Şekil 3.20'de yapılmıştır.



Şekil 3.20 P, C ve H Atomlarının Sembolik Olarak Kodlandırılması

**Çizelge 3.5** Sentezlenen Bileşiklerin  $^{31}\text{P}$ -NMR Verileri

No	Fonksiyonel grup	Kimyasal kayma $\delta$ (ppm)	Eşleşme sabiti $^2J_{pp}$ (Hz)
1	$P_A$ $P_B$ $P_C$	-4,39 -9,10 3,35	23,8 23,8 / 30,1 30,1
2	$P_A$ $P_B$ $P_C$	-1,42 0,68 11,85	37,7 35,2 33,1
3	$P_A$ $P_B$ $P_C$	1,86 2,01 9,87	- - 36,4
4	$P_A$ $P_B$	-8,46 5,22	24,8 24,8
5	$P_A$ $P_B$	1,25 11,43	31,6 31,6
6	$P_A$ $P_B$	2,84 10,27	37,8 37,8
7	$P_A$	10,61	-

Bileşik (1)'in spektrumu birinci dereceden  $ABX_2$  türü spektrumdur. Spektrumda üç farklı kimyasal çevreye sahip fosfor atomuna ait 2 adet üçlü, bir adet dörtlü pik gurubu görülmektedir.  $\delta = -4,39$  ppm deki üçlü pik A fosforuna ait pik olup, B fosfor atomu tarafından  $^2J_{pp} = 23,8$  Hz ile yarılmıştır.  $\delta = 3,35$  ppm deki üçlü pik C fosfor atomuna ait olup, B fosfor atomu tarafından  $^2J_{pp} = 30,1$  Hz ile yarılmıştır.  $\delta = -9,1$  ppm olan dörtlü pik ise B fosfor atomuna ait olup, A fosfor atomu tarafından  $^2J_{pp} = 23,8$  Hz ile ikiye yarılmış ve bu pikler C fosfor atomu tarafından  $^2J_{pp} = 30,1$  Hz ile tekrar ikiye yarılmıştır. Spektrum bileşik için önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Bileşik (2)'nin spektrumu birinci dereceden  $ABX_2$  türü spektrumdur. Bileşik (1)'de olduğu gibi üç farklı kimyasal çevreye sahip fosfor atomlarına ait iki adet üçlü bir adet dördü pik gurubu görülmektedir.  $\delta = -1,42$  ppm deki üçlü pik A fosfor atomuna ait pik olup, B fosfor atomu tarafından  ${}^2J_{pp} = 37,7$  Hz ile yarılmıştır.  $\delta = 11,85$  ppm deki üçlü pik C fosfor atomuna ait pik olup, B fosfor atomu tarafından  ${}^2J_{pp} = 33,1$  Hz ile yarılmıştır.  $\delta = 0,68$  ppm deki üçlü pik ise B fosfor atomuna ait olup, A fosfor atomları tarafından  ${}^2J_{pp} = 35,2$  Hz ile ikiye yarılmış ve bu pikler C fosfor atomu tarafından tekrar ikiye yarılmıştır. Piklerden birbirine yakın olan ikisinin çakışması sonucu pik çokluğu üçlü görülmektedir. Spektrumdaki integral oranlarından  $\delta = -1,42$  ppm deki pikin bir fosfora,  $\delta = 0,68$  ppm deki pikin iki fosfora,  $\delta = 11,85$  ppm deki pikin ise tek fosfora ait olduğu tespit edilmiştir.

Bileşik (3)'ün spektrumu ikinci dereceden  $ABC_2$  türü spektrumdur.  $\delta = 9,87$  ppm deki üçlü pik C fosfor atomuna ait olup, B fosfor atomu tarafından  ${}^2J_{pp} = 36,4$  Hz ile yarılmıştır. Spektrumda bu üçlü piklerin her birinin tekrar yarıldığı görülmektedir. Bu yarılmalar spektrumun ikinci derece olmasından kaynaklanmaktadır.  $\delta = 1,3$  ile  $\delta = 2,5$  ppm arasındaki pik çokluğu A ve B fosfor atomlarına ait olup, iki fosfor atomunun kimyasal kaymaları birbirine çok yakındır. Ayrıca spektrum ikinci dereceden olduğu için beklenenden daha fazla pik vardır.

Bileşik (4)'ün spektrumu birinci dereceden  $A_2X_2$  spektrumudur. Spektrumda  $\delta = -8,46$  ppm deki üçlü pik, A fosfor atomuna ait olup, B fosfor atomu tarafından  ${}^2J_{pp} = 24,8$  Hz ile yarılmıştır.  $\delta = 5,22$  ppm deki üçlü pik B

fosfor atomuna ait olup, A fosfor atomu tarafından yine  ${}^2J_{pp} = 24,8$  Hz ile yarılmıştır. Spektrum, bileşik için önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Bileşik (5)'in spektrumu bileşik (4) gibi birinci dereceden  $A_2X_2$  türü spektrumdur. Spektrumda  $\delta = 1,25$  ppm deki üçlü pik A fosfor atomuna ait olup, B fosfor atomu tarafından  ${}^2J_{pp} = 31,6$  Hz ile yarılmıştır.  $\delta = 11,43$  ppm deki üçlü pik B fosfor atomuna ait olup, A fosfor atomu tarafından yine  ${}^2J_{pp} = 31,6$  Hz ile yarılmıştır. Spektrum, bileşik için önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

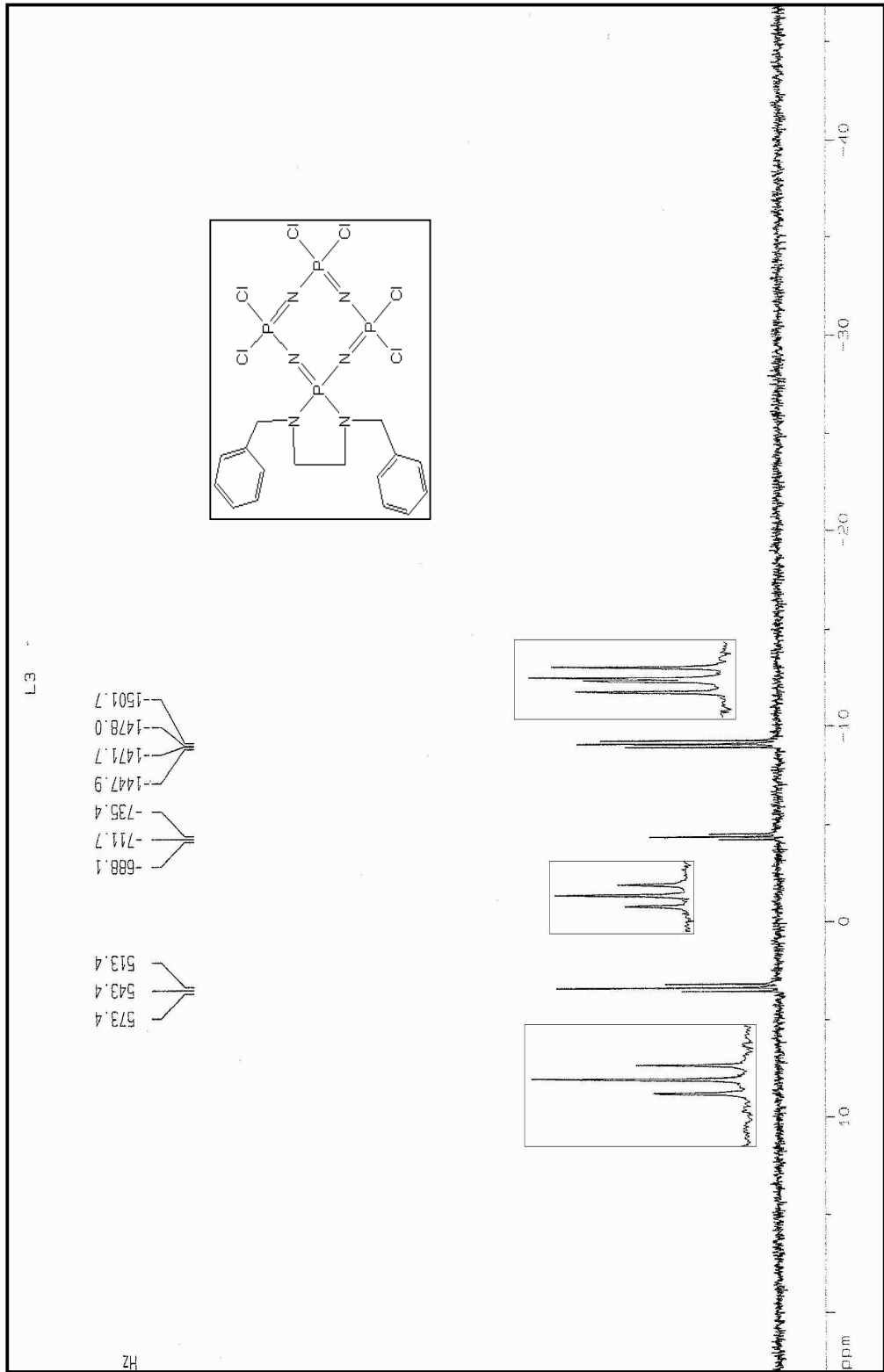
Bileşik (6)'nın spektrumu bileşik (4) ve (5) gibi birinci dereceden  $A_2X_2$  türü spektrumdur. Spektrumda  $\delta = 2,84$  ppm deki üçlü pik A fosfor atomuna ait olup, B fosfor atomu tarafından  ${}^2J_{pp} = 37,8$  Hz ile yarılmıştır.  $\delta = 10,27$  ppm deki üçlü pik B fosfor atomuna ait olup, A fosfor atomu tarafından yine  ${}^2J_{pp} = 37,8$  Hz ile yarılmıştır. Spektrum, bileşik için önerilen yapıyı doğrulamaktadır.

Bileşik (7)'nin spektrumu  $\delta = 10,61$  ppm de tekli bir pik şeklindedir. Pikin tekli olması moleküldeki bütün fosfor atomlarının aynı kimyasal çevreye sahip olduklarını göstermektedir. Spektrum molekül için önerilen yapı ile uyum içerisindedir.

Sentezlenen bileşikler için  $ABX_2$  türü spektrumlarda pirolidin sübstitüentli bileşik (2), klor sübstitüentli bileşik (1)'ye göre bütün fosfor atomlarının pikleri düşük manyetik alana kaymıştır. Bu kaymadan en fazla etkilenen B fosforuna ait pik bileşik (1) spektrumunda A ve C fosforlarından daha yüksek alanda bulunurken, bileşik (2)'ün spektrumunda A ve C fosforlarının arasında görülmüştür. Morfolin sübstitüentli bileşik (3)'ün spektrumunda da bileşik (1)'nin spektrumuna göre fosfor atomlarının pikleri

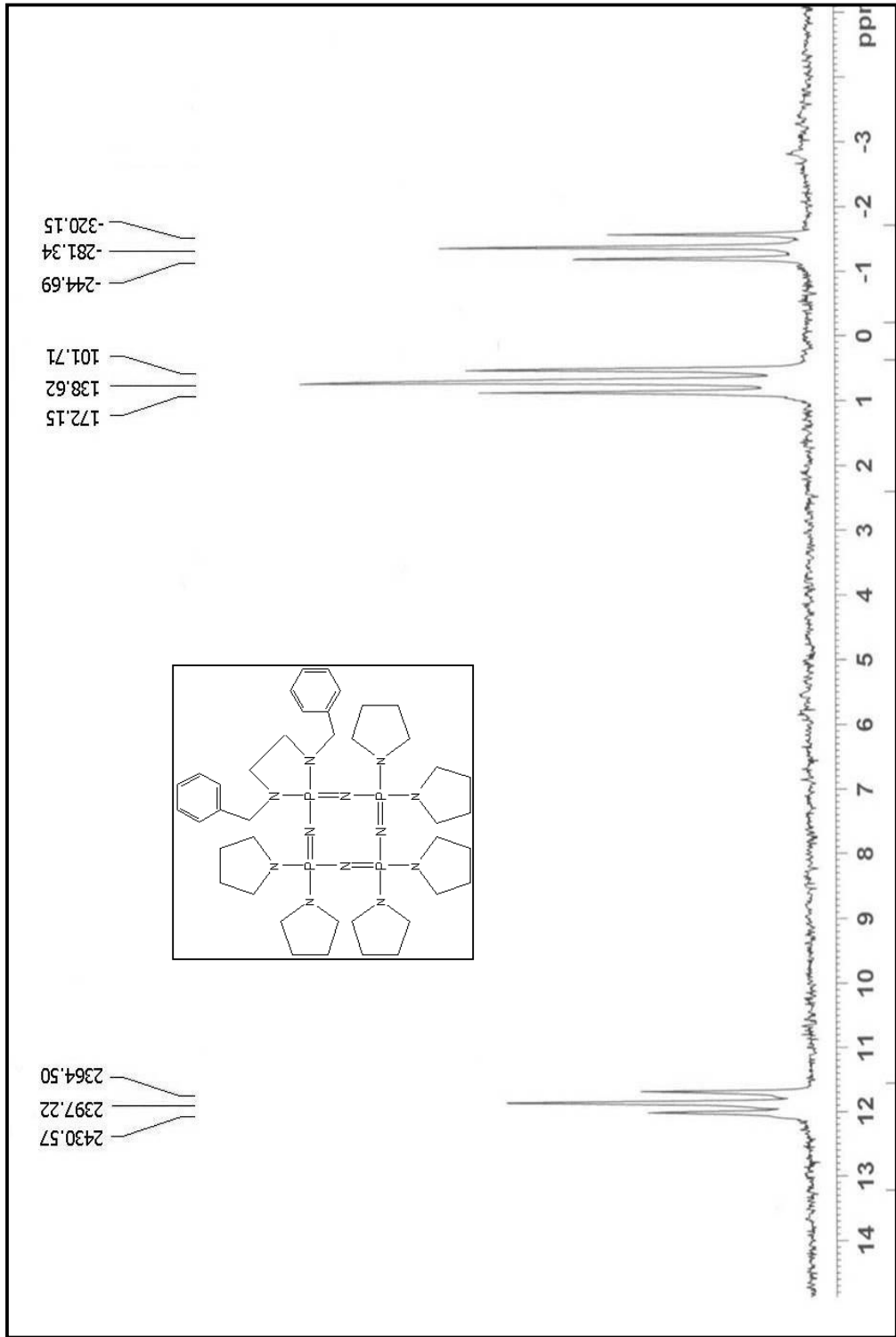
daha düşük alanda olduğu tespit edilmiştir. Fosfazen halkasına bağlanan pirolidin ve morfolin süstitüentleri  $ABX_2$  türü spektrumlarında bağlı buldukları fosfor atomlarına ( $P_B, P_C$ ) ait pikleri ~8-10 ppm düşük alana kaydırır iken, diğer fosfor atomunu ( $P_A$ ) ~3-6 ppm kadar düşük alana kaydırmıştır.

$A_2X_2$  türü spektrumlar içinde benzer şekilde pirolidin ve morfolin bağlı bulunduğu fosfor atomuna ( $P_B$ ) ait piki ~5-6 ppm, diğer fosfor atomuna ( $P_A$ ) ait piki ~10-11 ppm düşük alana kaydırmış olduğu görülmüştür.

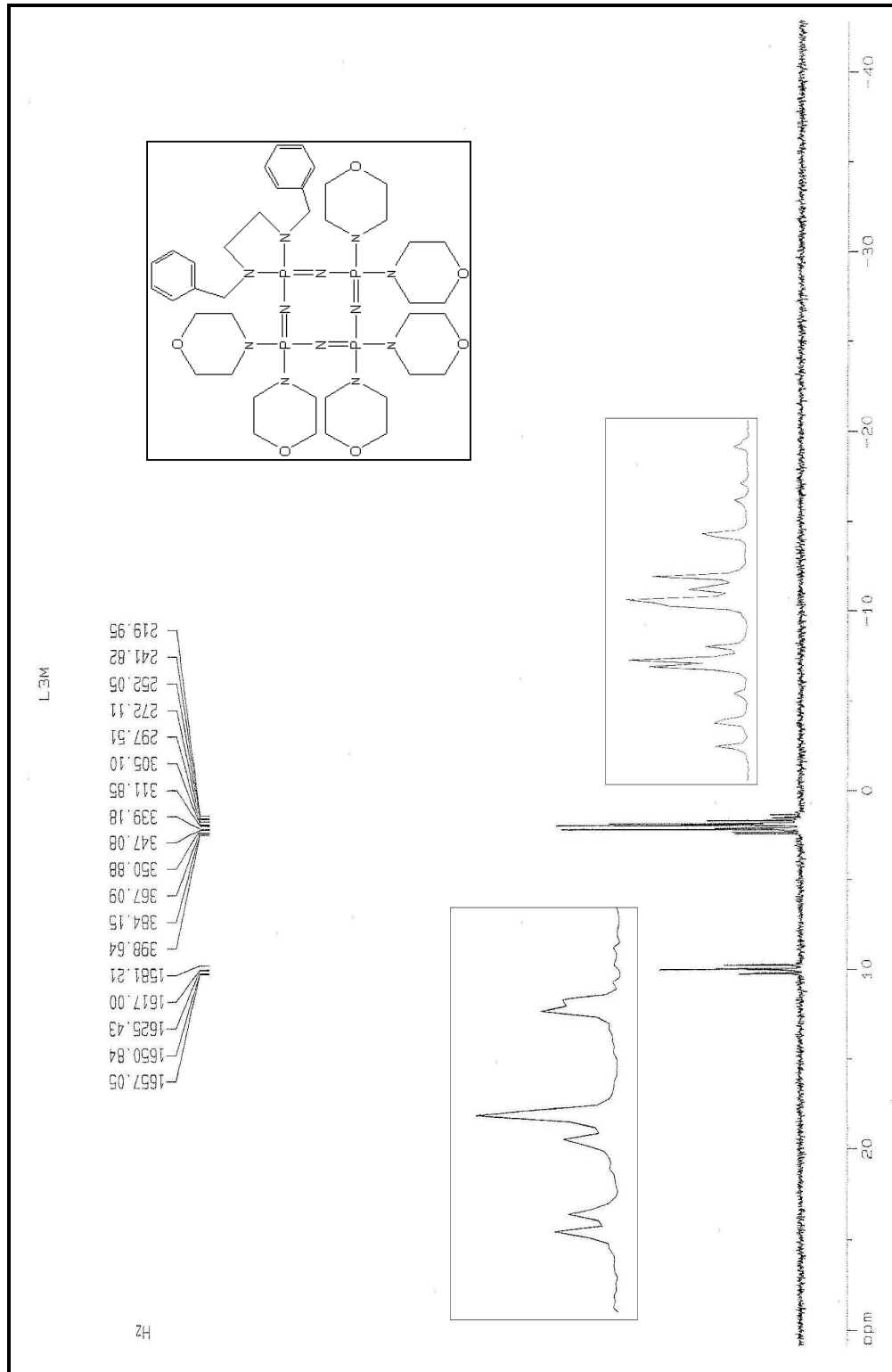


Şekil 3.21 Bileşik (1) İçin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu

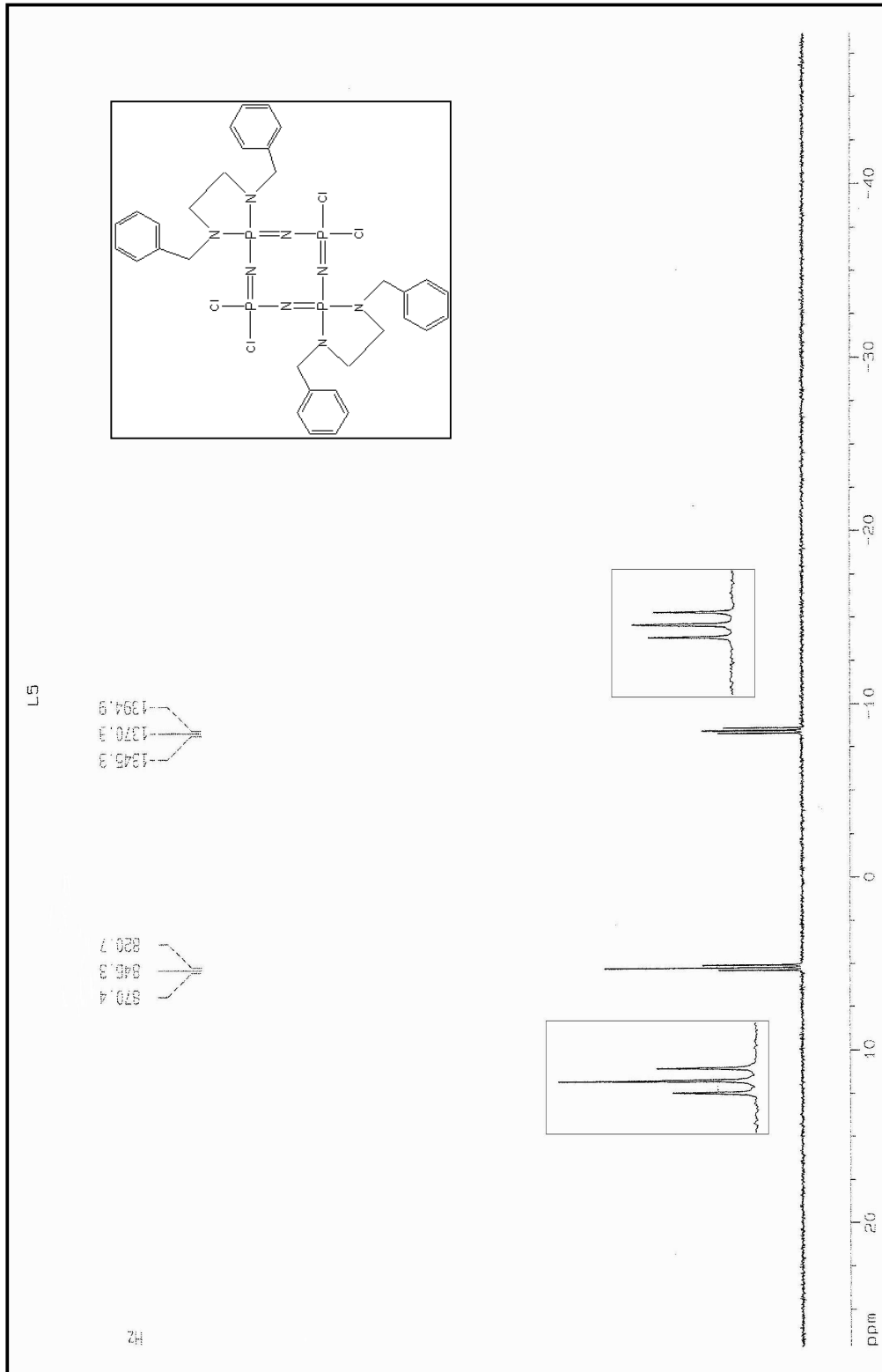




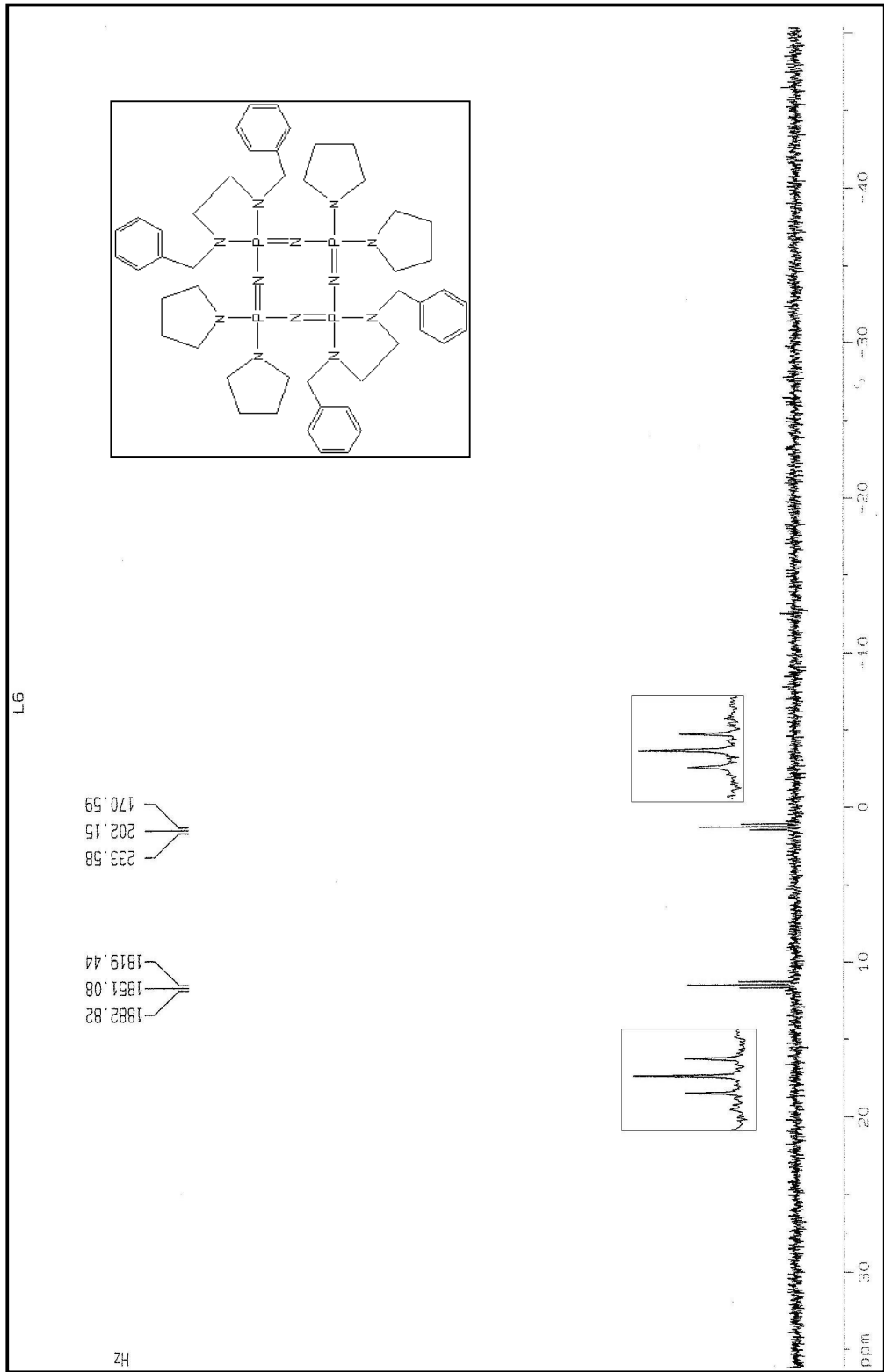
**Şekil 3.22** Bileşik (2) için  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



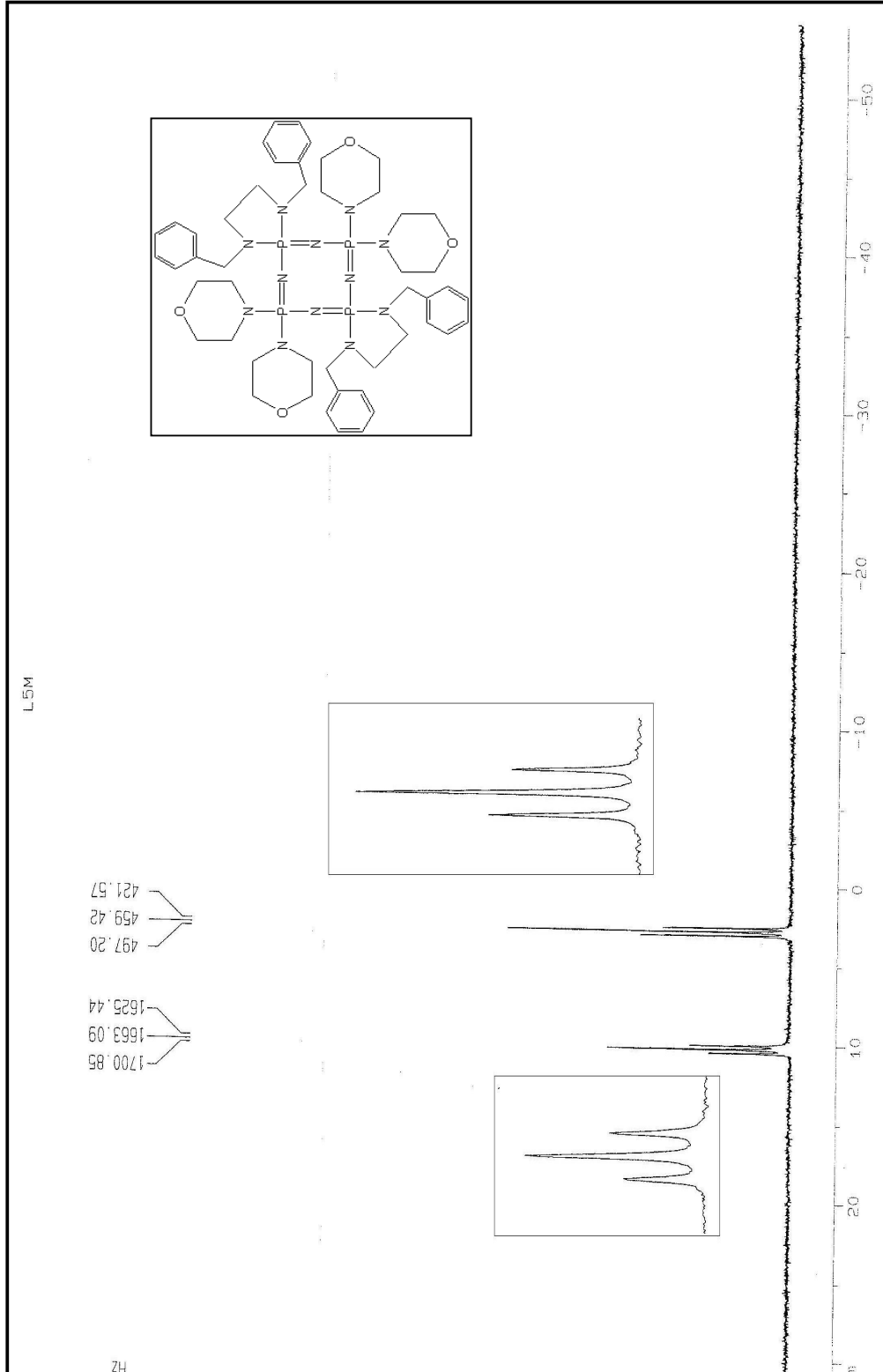
Şekil 3.23 Bileşik (3) İçin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



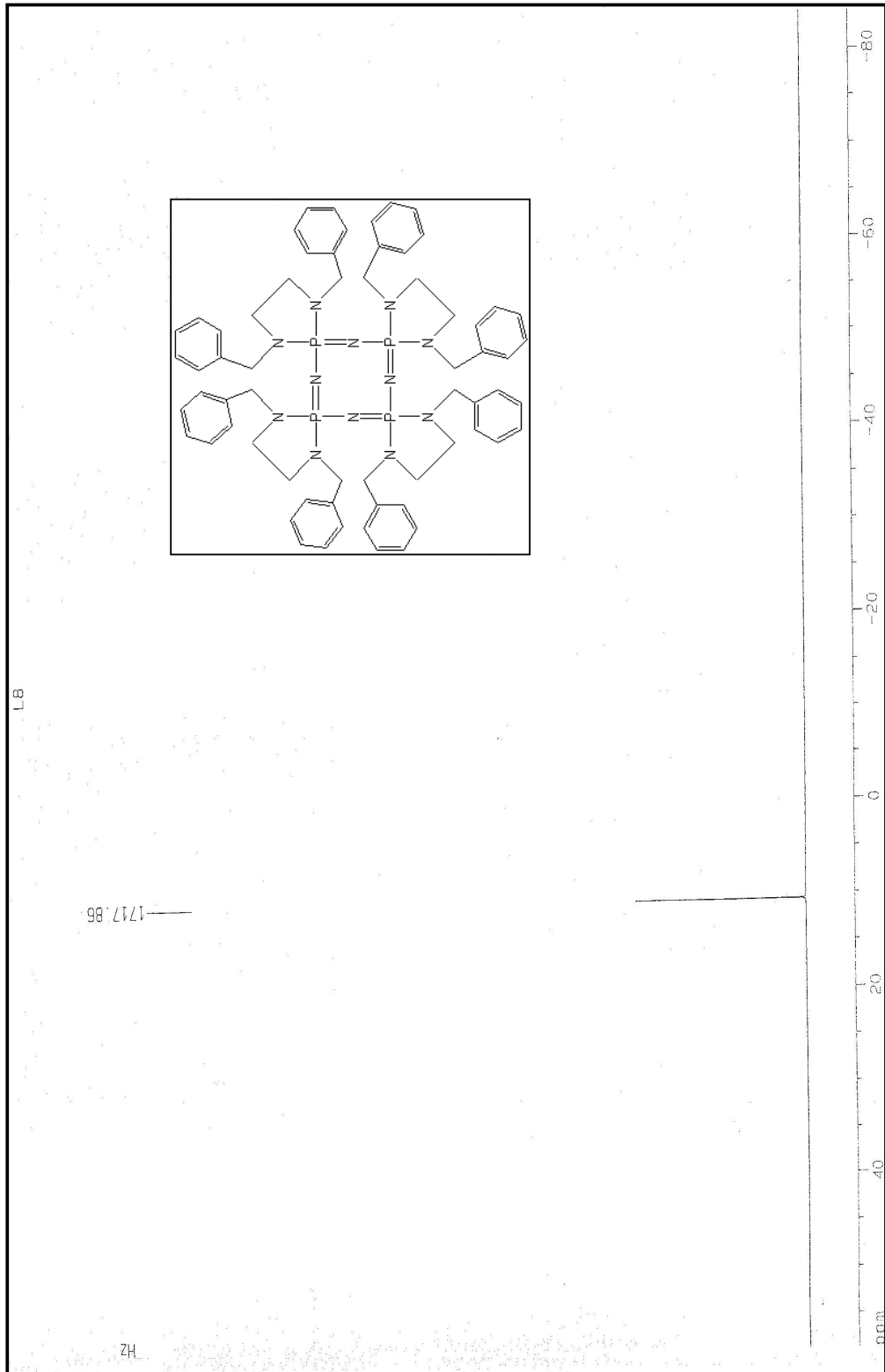
Şekil 3.24 Bileşik (4) İçin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



Şekil 3.25 Bileşik (5) için  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



Şekil 3.26 Bileşik (6) için  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



Şekil 3.27 Bileşik (7) İçin  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu

### 3.5. <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopisi Analizleri Yorumları

<sup>1</sup>H-NMR Spektrumları değerlendirilmesinden hidrojen atomlarının kimyasal kaymaları ve etkileşim sabitleri, HETCOR spektrumları değerlendirilmesinden hidrojen atomlarının hangi karbon atomlarına bağlı oldukları tespit edilmiştir. Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 3.28.-3.34'de, spektrumların değerlendirilmesi sonucu bulunan kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.6'de verilmiştir.

**Çizelge 3.6** Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup>H- NMR Verileri

No	Fonksiyonel gurup	Kimyasal kayma δ (ppm)	Eşleşme sabiti <sup>n</sup> J <sub>xy</sub> (Hz)
1	H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> H <sub>Ar</sub>	3,04 4,16 8,28-7,45	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> : 11,1 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> : 8,1 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : ~7
2	H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> H <sub>D</sub> H <sub>E</sub> H <sub>F</sub> H <sub>G</sub> H' <sub>G</sub> H <sub>H</sub> H' <sub>H</sub>	2,84 4,11 7,47 7,30 7,23 3,17 (P <sub>B</sub> ) 3,09 (P <sub>C</sub> ) 1,74 (P <sub>B</sub> ) 1,70 (P <sub>C</sub> )	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :10,9 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :5,7 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> :7,2 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : 7,4 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : 7,3 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :2,2 / - <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :3,1 / <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : 6,4 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> :6,2 / - <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> :6,5 / -
3	H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> H <sub>Ar</sub> H <sub>G</sub> H' <sub>G</sub> H <sub>H</sub> H' <sub>H</sub>	2,90 4,10 7,33 3,15 (P <sub>B</sub> ) 3,09 (P <sub>C</sub> ) 3,60 (P <sub>B</sub> ) 3,51 (P <sub>C</sub> )	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :10,9 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :6,6 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : ~7 - <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : 4,3 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : 4,3 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : 4,1
4	H <sub>A</sub> H <sub>B</sub> H <sub>D</sub> H <sub>E</sub> H <sub>F</sub>	3,00 4,16 7,41 7,33 7,26	<sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :10,9 <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> :7,7 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : 7,1 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : ~7 <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> : ~7

**Çizelge 3.6** Sentezlenen Bileşiklerin  $^1\text{H}$ - NMR Verileri (devam)

5	$\text{H}_A$ $\text{H}_B$ $\text{H}_D$ $\text{H}_E + \text{H}_F$ $\text{H}_G$ $\text{H}_H$	2,86 4,09 7,39 7,20-7,28 3,22 1,73	$^3\text{J}_{\text{PH}}$ : 10,8 $^3\text{J}_{\text{PH}}$ : 6,1 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 7,2 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : ~7 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 6,3 / $^3\text{J}_{\text{PH}}$ : 3,3 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 6,5
6	$\text{H}_A$ $\text{H}_B$ $\text{H}_{\text{Ar}}$ $\text{H}_G$ $\text{H}_H$	2,83 4,01 7,13-7,25 3,11 3,46	$^3\text{J}_{\text{PH}}$ : 10,6 $^3\text{J}_{\text{PH}}$ : 6,9 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : ~7 $^3\text{J}_{\text{PH}}$ : 4,9 / $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 8,9 $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : 3,8
7	$\text{H}_A$ $\text{H}_B$ $\text{H}_{\text{Ar}}$	2,76 4,16 7,16-7,31	- - $^3\text{J}_{\text{HH}}$ : ~7

Bileşik (1)'in spektrumundan, bileşiğin çözültide simetrik olduğu anlaşılmaktadır. Piklerin integral oranları, molekülün simetrikliği göz önüne alındığında yapı ile uyum içerisindedir. Bileşikte  $\text{H}_A$  ve  $\text{H}_B$  atomlarına ait pikler sırası ile  $\delta = 3,0$  ve  $4,2$  ppm'de fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan  $^3\text{J}_{\text{PH}}$  : 11,1 Hz ve 8,1 Hz ile ikiye yarılmıştır. Aromatik hidrojenlerin kimyasal kaymaları  $\delta = 7,0$ - $8,3$  ppm arasındadır. Bu atomların kimyasal kaymaları birbirine çok yakın olduğu için kimyasal kaymaları tam olarak tespit edilememiştir. Fakat bazı piklerin analizinden etkileşim sabitlerinin yaklaşık 7 Hz olduğu tespit edilmiştir.

Bileşik (2)'nin spektrumunda Bileşik (1)'de olduğu gibi  $\text{H}_A$  ve  $\text{H}_B$  atomlarına ait pikler fosfor tarafından ikiye yarılmıştır. Bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR ve HETCOR spektrumlarının beraber değerlendirilmesinden  $\text{P}_B$  ve  $\text{P}_C$  fosfor atomlarına bağlı pirolidin gruplarının  $\text{N}-\underline{\text{CH}_2}$  ve  $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}$  hidrojen atomlarının farklandığı görülmektedir.  $\text{P}_C$  fosfor atomu üzerindeki pirolidin



gruplarının hidrojen atomlarının daha fazla perdelendiği görülmektedir. Prolidin gruplarındaki N-CH<sub>2</sub> hidrojen atomların ait pikler N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> hidrojen atomları tarafından üçe, fosfor atomu tarafından da her biri ikiye yarılmıştır. N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> hidrojen atomlarına ait pikler ise N-CH<sub>2</sub> atomları tarafından üçe yarılmıştır.

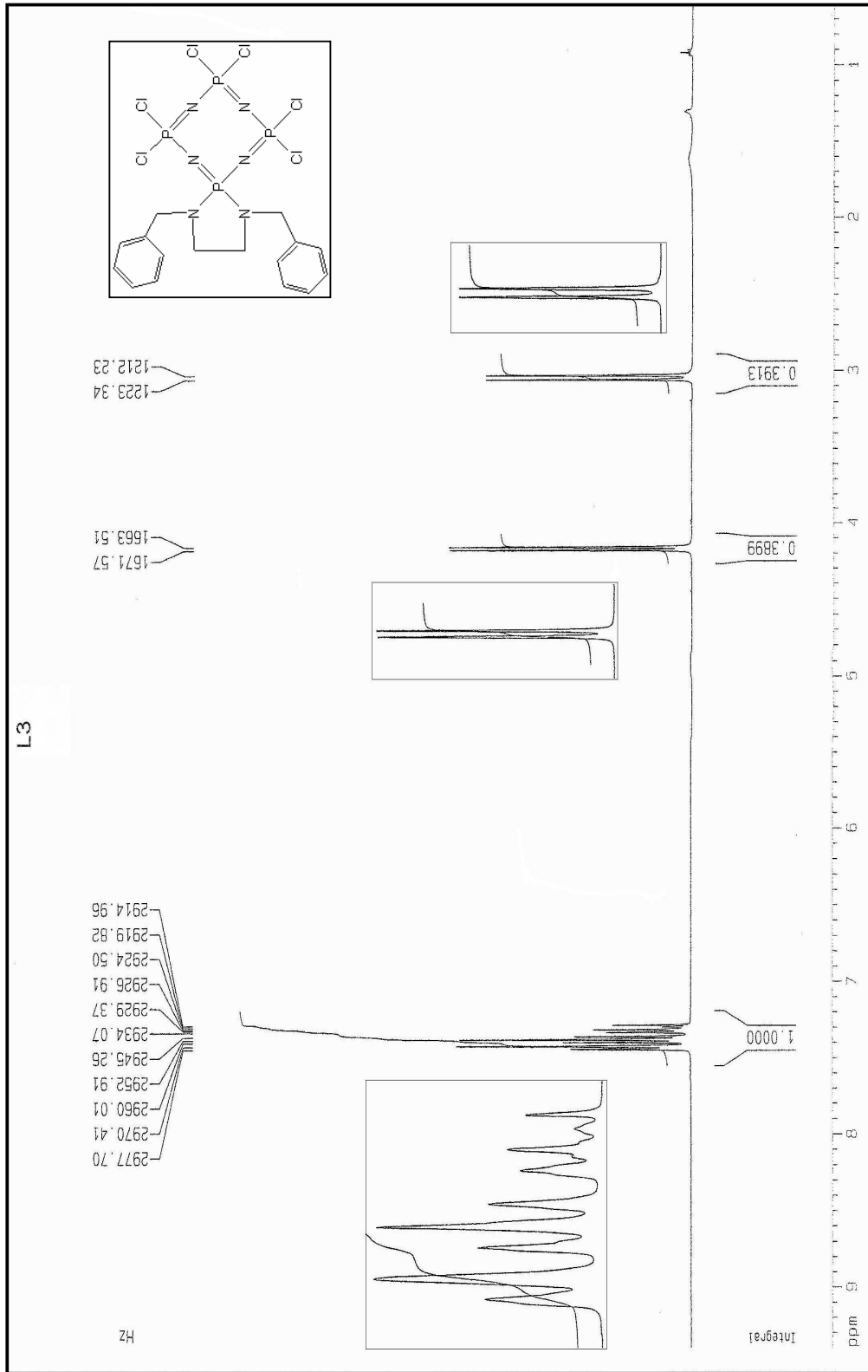
Bileşik (3)'ün spektrumunda integral oranların incelendiğinde, yapıda beklenen hidrojen atomu sayıları ile uyumludur. Bileşikte P<sub>C</sub> fosfor atomuna bağlı olan morfolin gruplarının kimyasal kaymaları P<sub>B</sub> fosforuna bağlı olan morfolin gruplarının kimyasal kaymalarında farklıdır. H<sub>A</sub> ve H<sub>B</sub> beklendiği gibi fosfor atomu tarafından ikiye yarılmıştır. Morfolin gruplarının, H<sub>G</sub> (N-CH<sub>2</sub>) hidrojen atomları fosfor tarafından ikiye, (N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) H<sub>H</sub> atomları tarafından her birisi üçe yarılmıştır. Bu etkileşim sabitlerinin birbirine yakın olması nedeni ile pikler birbiri içerisine girmiş ve beklenenden az sayıda pik gözlenmiştir. Bu nedenle H<sub>G</sub> ve H<sub>G</sub>' atomlarının <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> ve <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> etkileşim sabitleri tespit edilememiştir. H<sub>H</sub> atomlarına komşu oksijen atomunun elektronegatifliğinin fazla olması nedeni ile bu hidrojenlerin perdelenmesi azalmış ve kimyasal kaymaları δ= 3,52 ppm (H<sub>H'</sub>) ve δ=3,59 (H<sub>H</sub>) ppm'e yükselmiştir. H<sub>H</sub> ve H<sub>H'</sub> atomları H<sub>G</sub> ve H<sub>G</sub>' atomları tarafından sırası ile <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4,1 ve <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=4,3 Hz ile üçe yarılmıştır.

Bileşik (4), (1) numaralı bileşikte olduğu gibi çözeltide simetriktir. Her iki bileşiğin spektrumunda aynı tür hidrojen atomları olduğu için spektrumları çok benzerdir. H<sub>A</sub> ve H<sub>B</sub> atomları kimyasal kaymaları sırası ile 2,99 ppm ve 4,15 ppm'dir. Pikler, fosfor atomu tarafından üç bağ uzaklıktan (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> =10,97 ve <sup>3</sup>J<sub>PH</sub>= 7,71 Hz ) ikiye yarılmıştır.

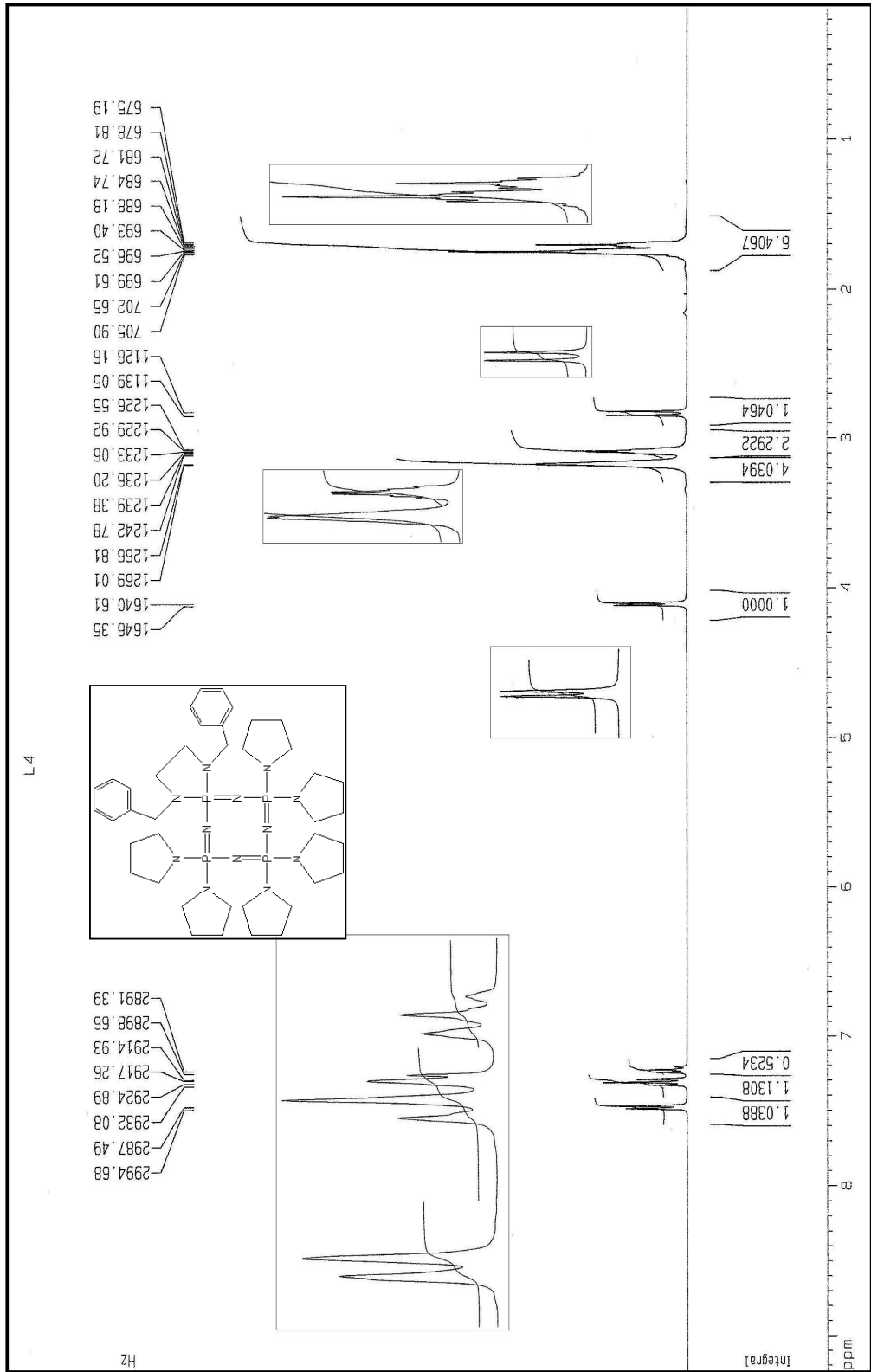
Bileşik (5) çözültide simetriktir.  $H_A$  ve  $H_B$  atomlarının kimyasal kayması sırası ile  $\delta = 2,9$  ve  $\delta = 4,1$  ppm dir. Her iki atoma ait pik, diğer bileşiklerde olduğu gibi fosfor atomu tarafından ikiye yarılmıştır. Etkileşme sabitleri  $^3J_{PH} = 10,8$  ve  $6,1$  Hz'dir. Prolidin gruplarının  $H_H$  atomlarının kimyasal kayması  $\delta = 1,72$  ppm ve  $H_G$  atomları ile etkileşim sabiti  $^3J_{HH} = 6,5$  Hz'dir.  $H_G$  atomları fosfor atomları tarafından ikiye,  $H_H$  atomları tarafından üçe yarılmıştır. Etkileşim sabitleri sırası ile  $3,3$  ve  $6,3$  Hz'dir.

Bileşik (6) çözültide simetriktir. Spektrumdaki pik sayıları ve integral oranları yapıdan beklenen hidrojen atomları sayısı ve türleri ile uyum içerisindedir.  $H_A$  ve  $H_B$  atomları  $\delta = 2,83$  ve  $4,01$  ppm de  $^3J_{PH} = 10,6$  ve  $6,9$  Hz ile ikiye yarılmıştır. Aromatik hidrojen atomları  $\delta = 7,16-7,31$  ppm arasında pik çokluğu şeklinde çıkmıştır.  $H_H$  atomları  $\delta = 3,46$  ppm'de  $H_G$  atomları tarafından  $3,8$  Hz ile üçe yarılmıştır.  $H_G$  atomları ise  $\delta = 3,1$  ppm'de fosfor ve  $H_H$  atomları tarafından sırası ile  $4,96$  Hz ile ikiye,  $8,9$  Hz ile üçe yarılmıştır.

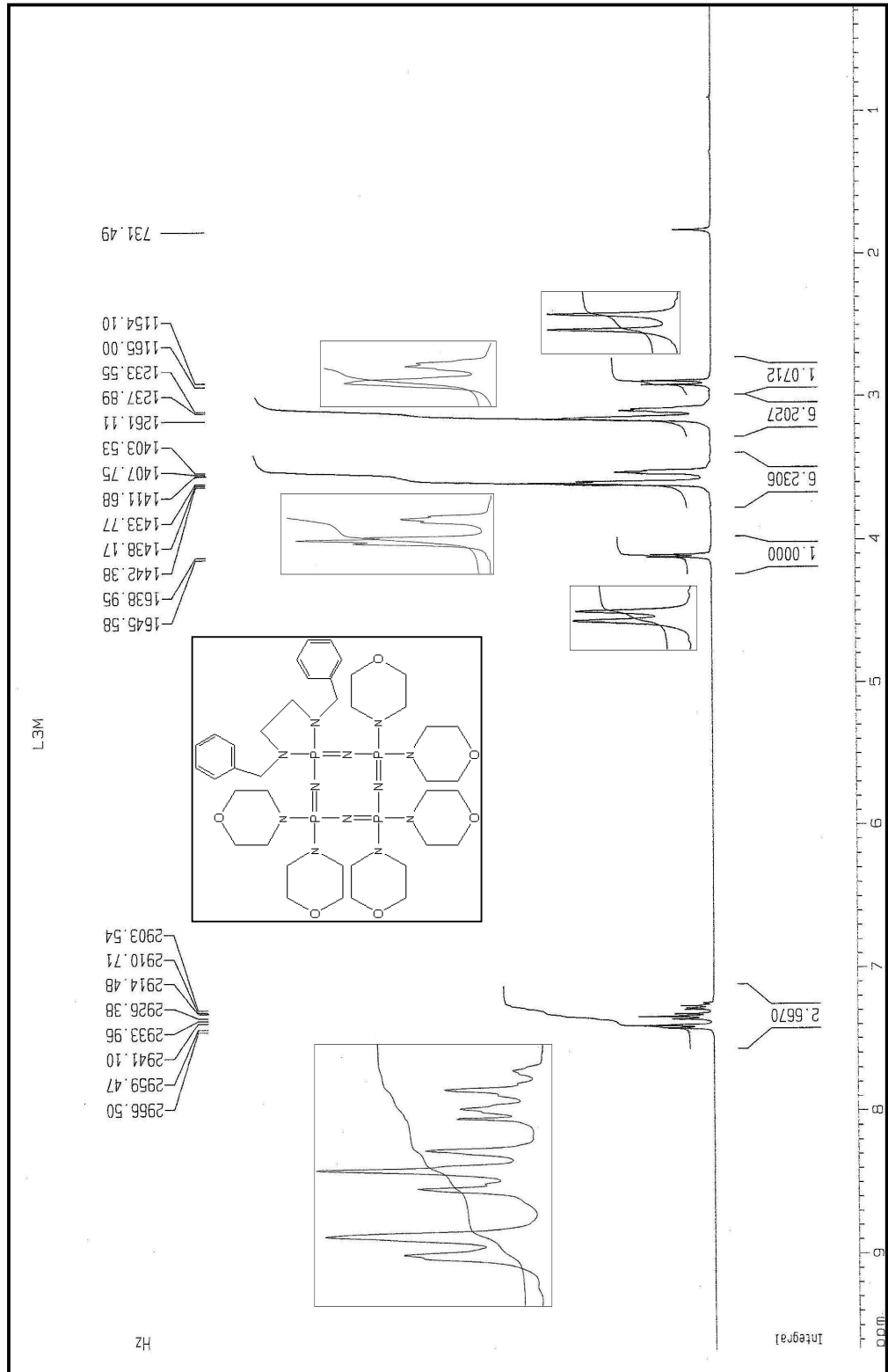
Bileşik (7)'nin spektrumu çözültide simetriktir. Spektrumdaki pik grupları ve integral oranları yapıdan beklenen hidrojen atomları sayısı ve türleri ile uyum içerisindedir.  $H_A$  ve  $H_B$  atomlarının fosfor atomları ile etkileşim sabitleri tespit edilememiştir. Bu atomlara ait piklerin her bir fosfor tarafından etkileşim sabitlerinin ve kimyasal çevrelerinin çok yakın olması nedeni ile pikler genişlemiş olarak çıkmıştır.



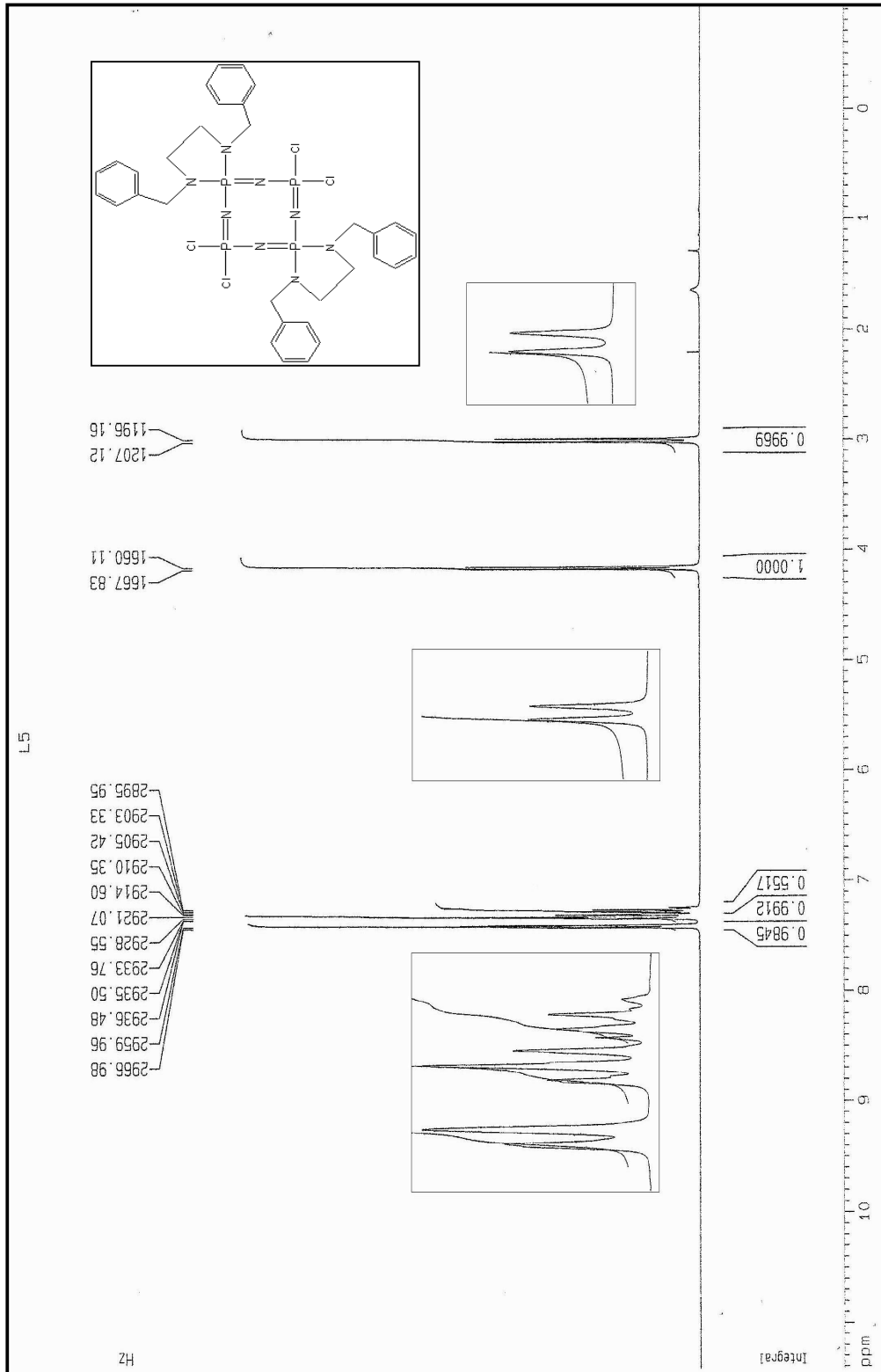
Şekil 3.28 Bileşik (1) için  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



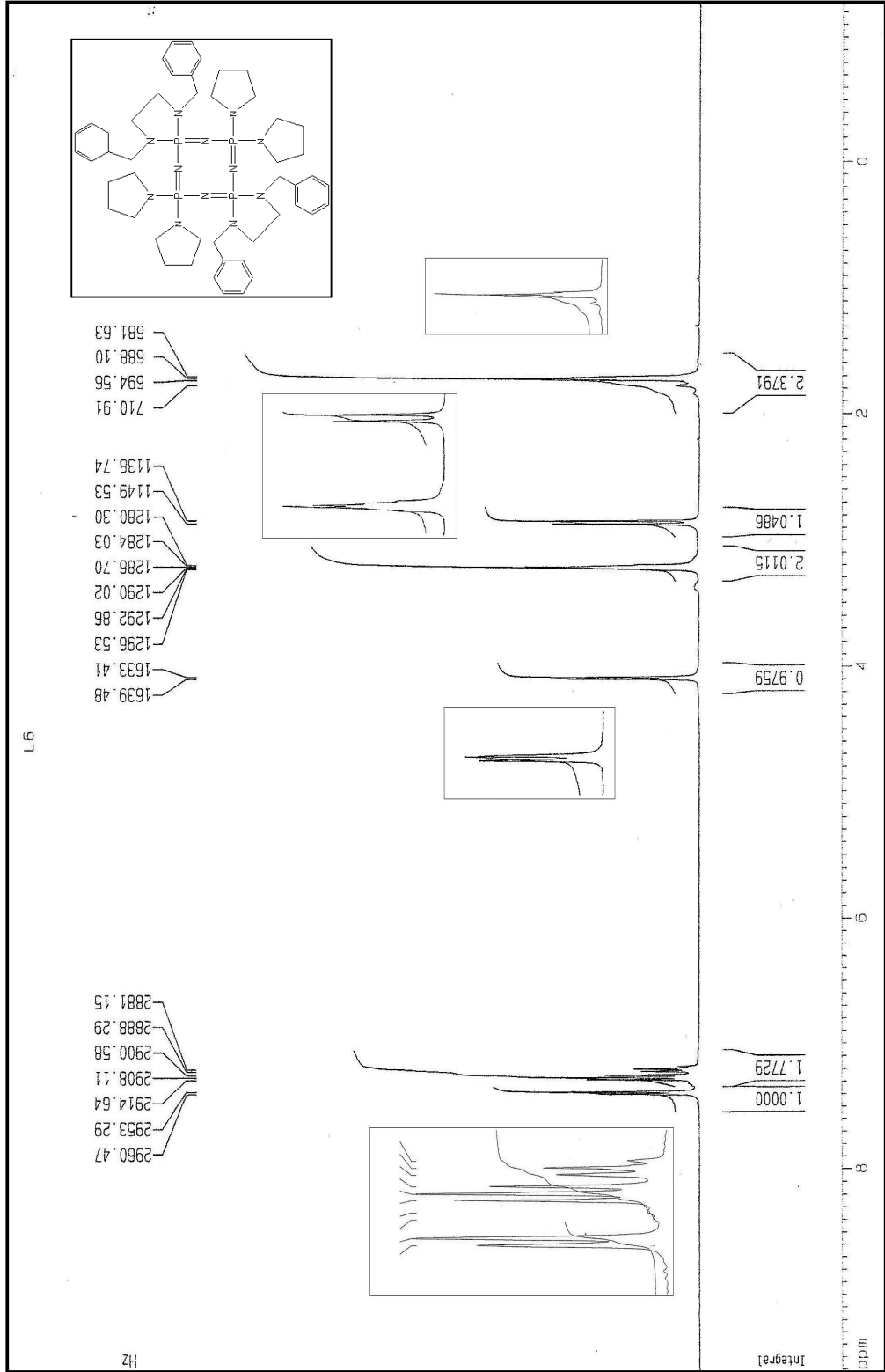
Şekil 3.29 Bileşik (2) için  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



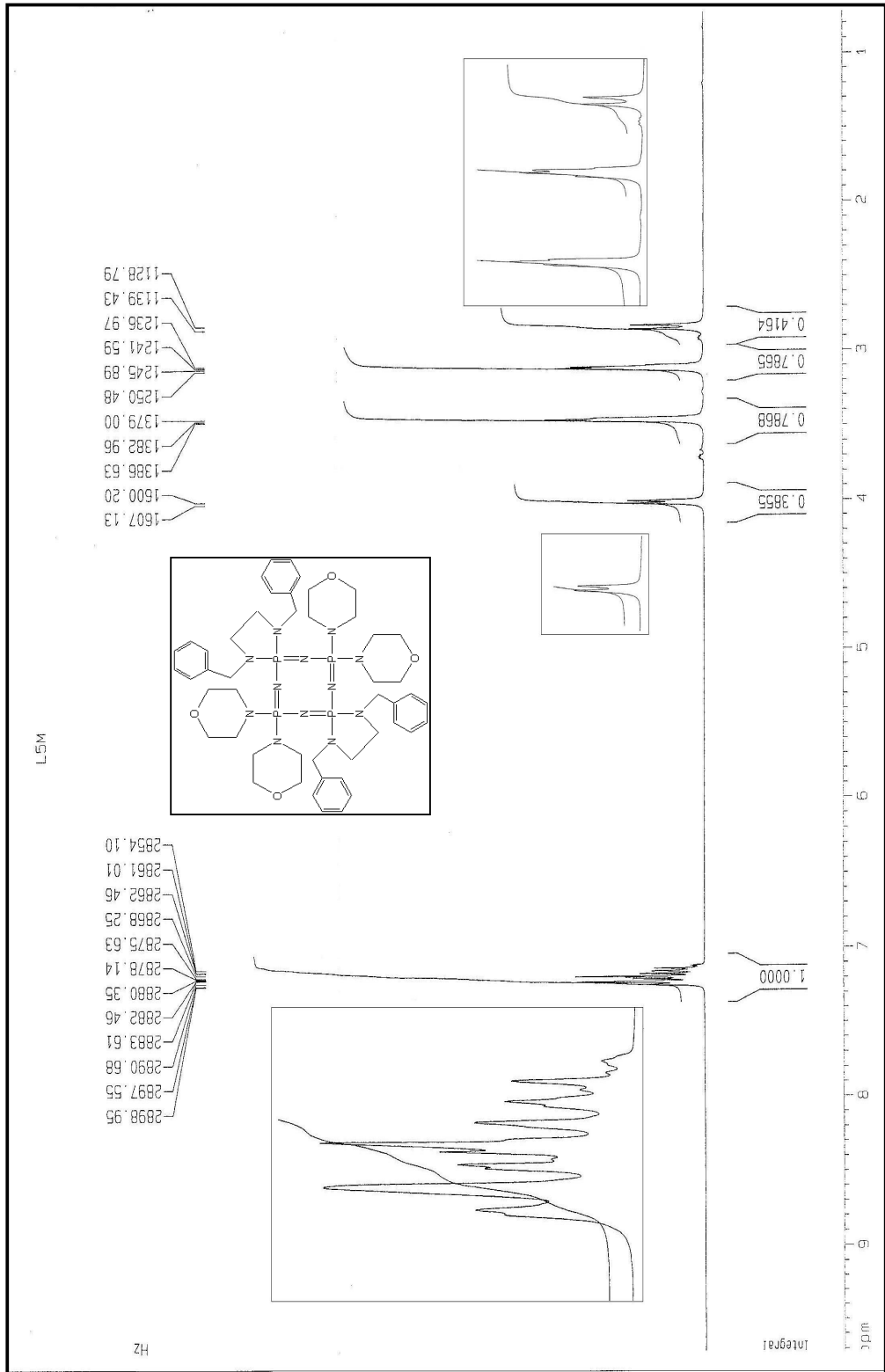
Şekil 3.30 Bileşik (3) için  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu



Şekil 3.31 Bileşik (4) İçin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

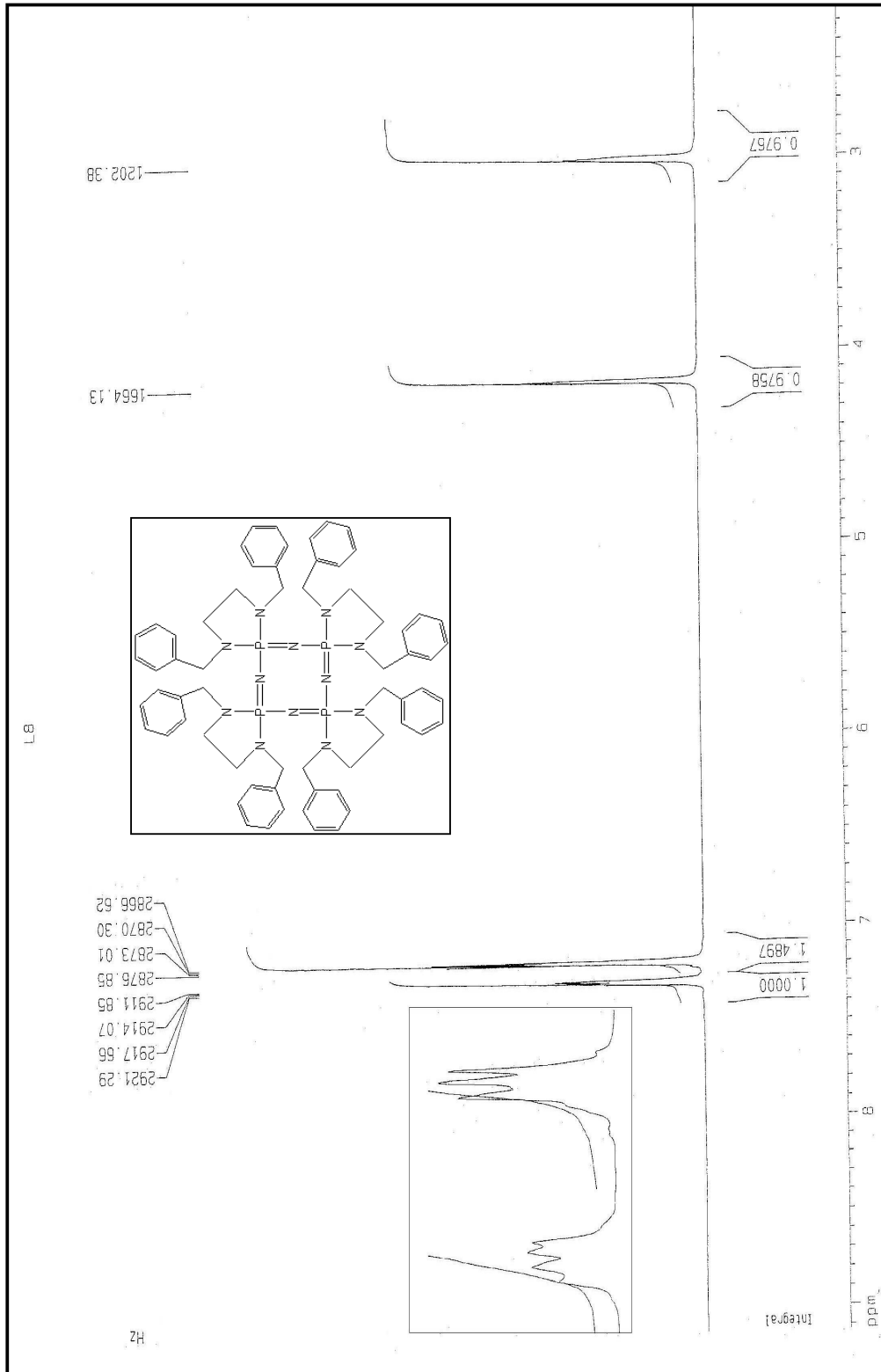


Şekil 3.32 Bileşik (5) için <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Şekil 3.33 Bileşik (6) için  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu





Şekil 3.34 Bileşik (7) için  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

### 3.6. <sup>13</sup>C- NMR Spektroskopisi Analizleri Yorumları

Sentezlenen bileşiklere ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Şekil 3.36-3.42’de, bileşik (5) ve (6)’nın DEPT spektrumları Şekil 3.43 -3.46’de ve (HETCOR) spektrumları ise Şekil 3.47-3.53’de verilmiştir. <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucu elde edilen kimyasal kayma ve etkileşim sabitleri Çizelge 3.7’de verilmiştir. Bileşikler çözeltide simetrik olduğu için karbon sayıları, bu simetriklikler göz önüne alınarak değerlendirildiğinde spektrumlardaki karbon sayıları bütün bileşiklerde beklenen karbon sayıları ile uyum içerisindedir.

**Çizelge 3.7** Sentezlenen Bileşiklerin <sup>13</sup>C-NMR Spektrum Verileri

No	Fonksiyonel gurup	Kimyasal kayma δ (ppm)	Eşleşme sabiti <sup>n</sup> J <sub>xy</sub> (Hz)
1	C <sub>A</sub>	44,46	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> : 14,4
	C <sub>B</sub>	49,28	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> : 4,8
	C <sub>C</sub>	136,77	<sup>3</sup> J <sub>PC</sub> : 7,9
	C <sub>D</sub>	128,58	-
	C <sub>E</sub>	128,38	-
	C <sub>F</sub>	127,64	-
2	C <sub>A</sub>	45,39	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> : 10,3
	C <sub>B</sub>	51,12	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> : 3,3
	C <sub>C</sub>	140,38	<sup>3</sup> J <sub>PC</sub> : 9,8
	C <sub>D</sub>	128,38	-
	C <sub>E</sub>	127,96	-
	C <sub>F</sub>	126,38	-
	C <sub>G</sub>	46,68	-
	C <sub>H</sub>	26,49	<sup>3</sup> J <sub>PC</sub> : 9,6
3	C <sub>A</sub>	45,08	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> : 11,4
	C <sub>B</sub>	50,60	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> : 3,9
	C <sub>C</sub>	138,78	<sup>3</sup> J <sub>PC</sub> : 9,0
	C <sub>D</sub>	128,33	-
	C <sub>E</sub>	127,84	-
	C <sub>F</sub>	127,04	-
	C <sub>G</sub>	45,60	<sup>2</sup> J <sub>PC</sub> : 15,8
	C <sub>H</sub>	67,46	<sup>3</sup> J <sub>PC</sub> : 6,4

**Çizelge 3.7** Sentezlenen Bileşiklerin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum Verileri  
(devam)

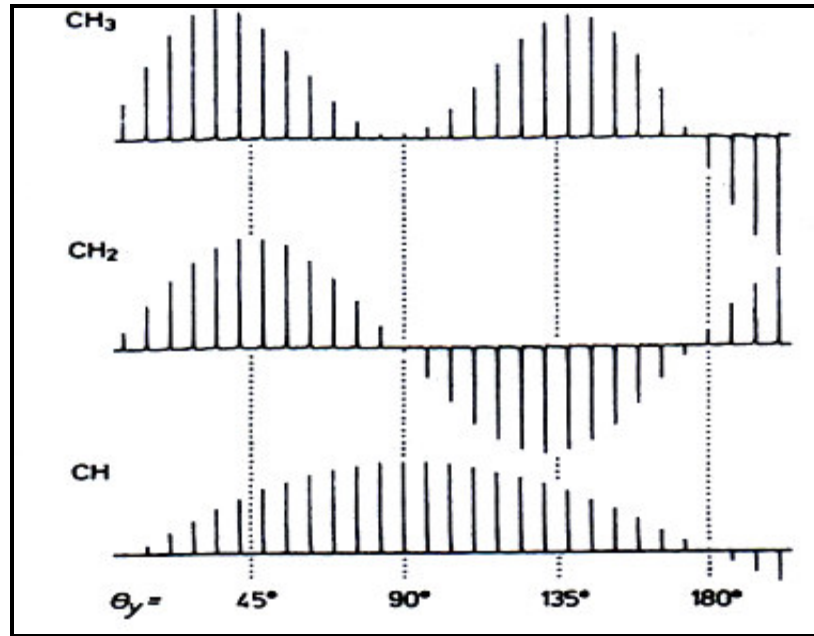
4	$\text{C}_A$	44,51	$^2J_{\text{PC}} : 13,8$
	$\text{C}_B$	49,46	$^2J_{\text{PC}} : 4,3$
	$\text{C}_C$	137,32	$^3J_{\text{PC}} : 8,2$
	$\text{C}_D$	128,41	-
	$\text{C}_E$	128,31	-
	$\text{C}_F$	127,32	-
5	$\text{C}_A$	45,34	$^2J_{\text{PC}} : 10,7$
	$\text{C}_B$	51,12	$^2J_{\text{PC}} : 3,3$
	$\text{C}_C$	139,98	$^3J_{\text{PC}} : 9,8$
	$\text{C}_D$	128,14	-
	$\text{C}_E$	127,94	-
	$\text{C}_F$	126,38	-
	$\text{C}_G$	46,92	$^2J_{\text{PC}} : 4,2$
	$\text{C}_H$	26,44	$^3J_{\text{PC}} : 9,5$
6	$\text{C}_A$	45,08	$^2J_{\text{PC}} : 11,5$
	$\text{C}_B$	50,49	-
	$\text{C}_C$	138,83	-
	$\text{C}_D$	128,19	-
	$\text{C}_E$	127,69	-
	$\text{C}_F$	126,84	-
	$\text{C}_G$	45,56	-
	$\text{C}_H$	67,56	$^3J_{\text{PC}} : 8,1$
7	$\text{C}_A$	45,18	-
	$\text{C}_B$	50,49	-
	$\text{C}_C$	139,08	$^3J_{\text{PC}} : 4,4$
	$\text{C}_D$	128,07	-
	$\text{C}_E$	127,84	-
	$\text{C}_F$	126,57	-

$^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$  atomlarının spin kuantum sayıları  $\frac{1}{2}$  olduğu için  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında  $^{31}\text{P}$  atomlarının pik yarımaları görülmektedir. Spektrumların tümünde fosfor atomlarına iki ve üç bağ mesafedeki karbon atomlarının piklerinin ikiye yarıldığı gözlenmiştir. Aromatik halkadaki tersiyer karbon atomu ( $\text{C}_C$ ) ile fosfor atomunun üç bağ uzaklıktan etkileşim sabitleri, ( $\text{C}_B$ ) karbon atomu ile iki bağ uzaklıktan etkileşim sabitleri daha büyüktür. Bu

fosfazen kimyasında karşılaşılan bir durumdur ve literatür ile uyum içerisindedir<sup>(40)</sup>.

DEPT spektrumları, proton ve karbon çekirdeklerine ait manyetik vektörlerin davranışlarından faydalanılan ileri bir NMR tekniğidir. Bu sebepten proton içermeyen karbonlar DEPT spektrumunda görülmez. Spektrumlarda metil, metilen ve metin karbonları kolayca ayırt edilebilmektedir.

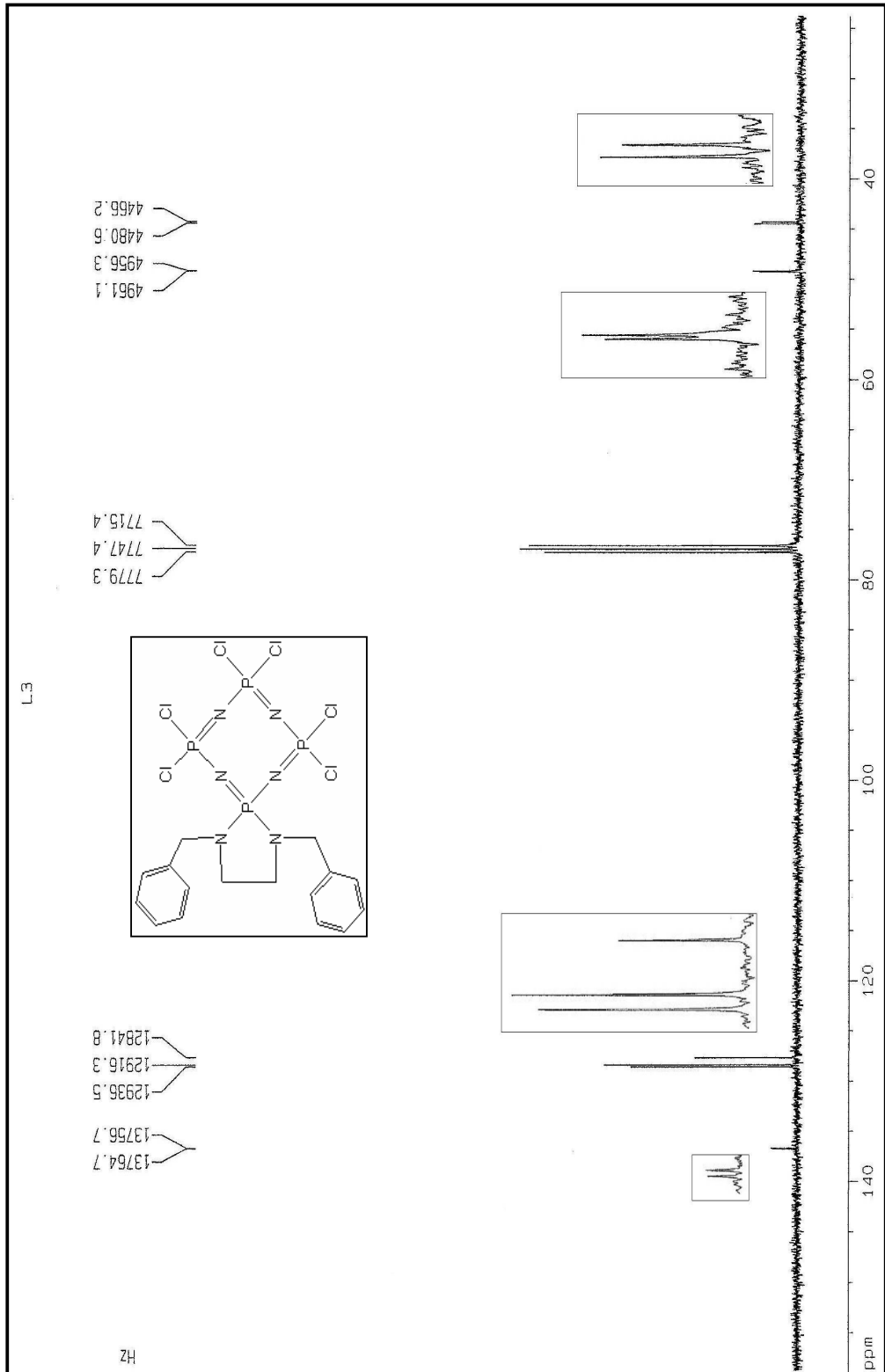
Tersiyer karbonlar, (proton bulundurmayan) normal <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ile DEPT spektrumu karşılaştırıldığında DEPT spektrumunda bu karbonların piki kaybolacağı için kolayca anlaşılabilir. Bu spektrumlar aşağıda verilen Şekil 3.65 ile anlaşılması daha kolaydır .



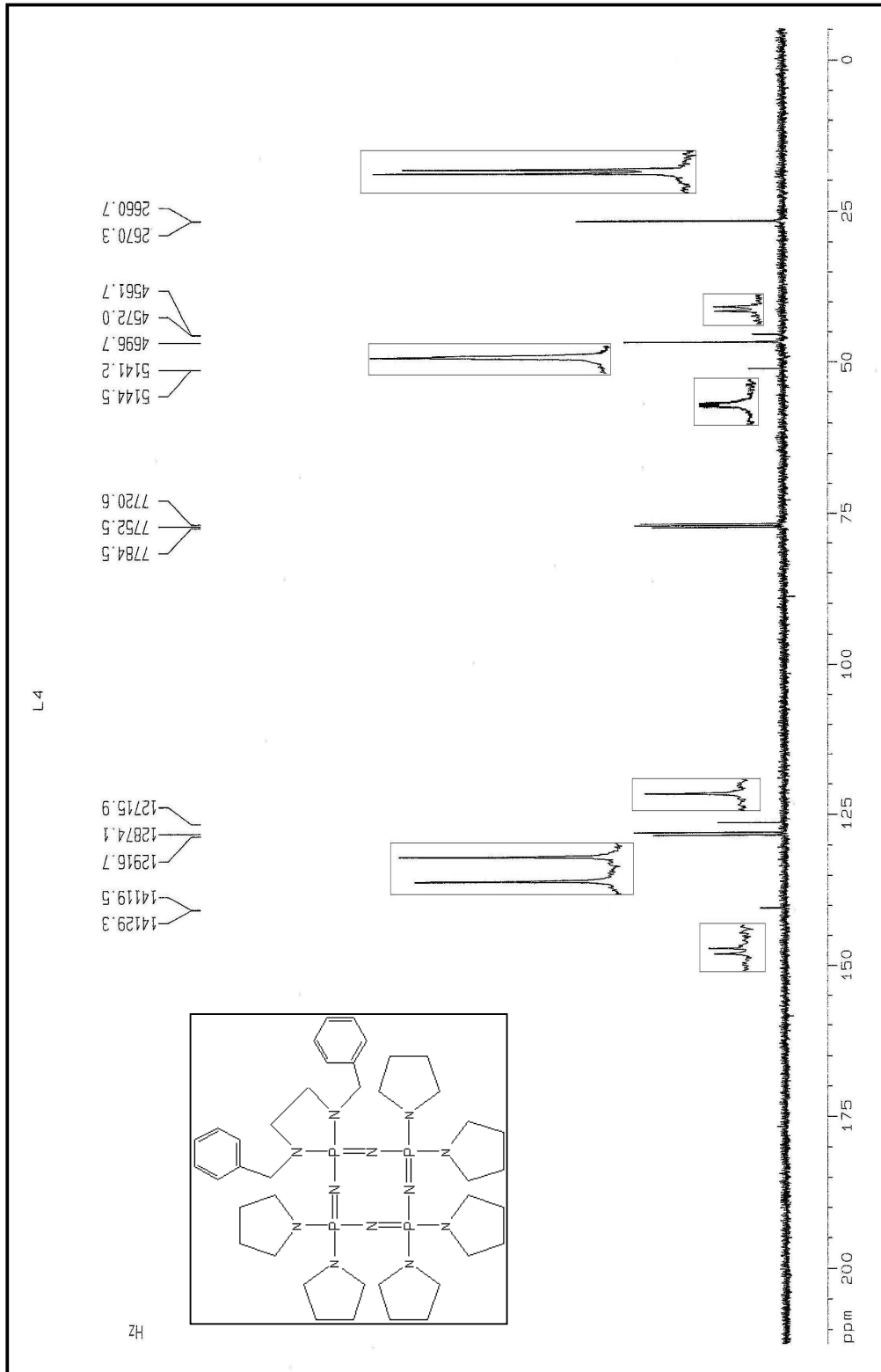
**Şekil 3.35** Polarizasyon Transfer Açısı  $\theta$ 'ya göre CH, CH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> Gruplarının Sinyal Şiddetlerinde Gözlenen Değişiklikler

Yukarıdaki şekle göre  $90^\circ$  ile çekilen spektrum da metin karbonları maksimum şiddette ve pozitif yönde görülebilirken diğer karbonların şiddeti minimum olacağından görülemeyecektir. En belirgin spektrum  $135^\circ$  ile çekilen spektrumdur. Bu spektrumda metil karbonları maksimum şiddette ve pozitif yönde iken metilen karbonları ise negatif yönde maksimum şiddette görülür, metin karbonları ise orta şiddette pozitif yönde görülmektedir.  $180^\circ$  spektrumlarında da metin karbonları minimum şiddette iken metil ve metilen karbonları sinyalleri zayıf şiddette ancak metil karbonu piki negatif yönde görülecektir. Bu şekilde çoğu durumda yoruma gerek kalmadan karbon pikleri ayrılabilir. Ancak diğer açılarında kullandığı durumlarda söz konusu olabilmektedir<sup>(87)</sup>.

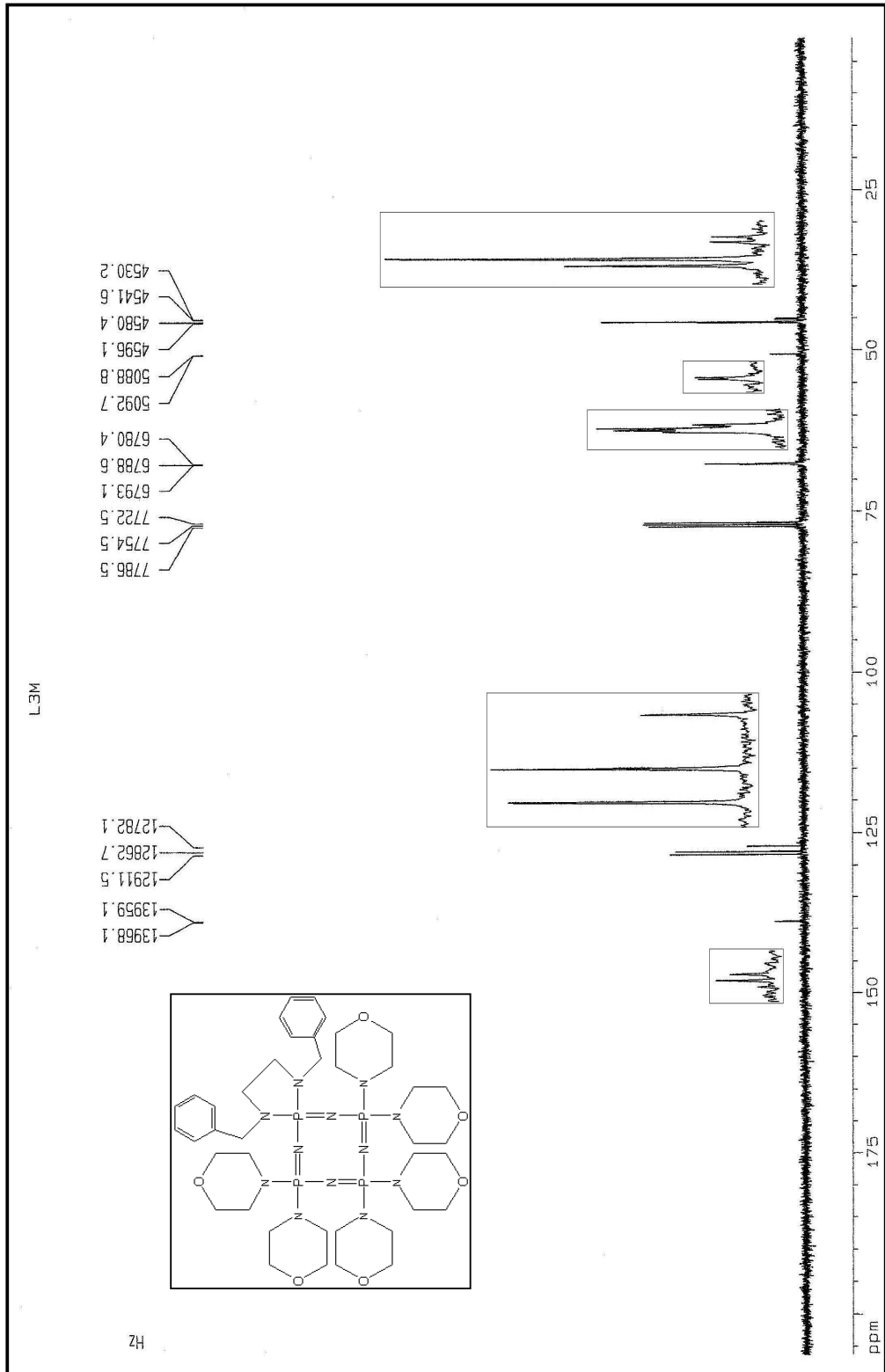
Bileşik 4, 5 için  $90^\circ$  ve  $135^\circ$  DEPT spektrumlarında aromatik halkaya ait tersiyer karbon pikinin tüm spektrumlarda kaybolmuştur.  $90^\circ$  spektrumlarında aromatik CH karbon pikleri bulunmakta  $CH_2$  pikleri kaybolmuştur. Yapıda  $CH_3$  karbonu bulunmadığı için bu karbona ait pik gözlenmemiştir.  $135^\circ$  spektrumda ise CH karbonları pozitif konumda görülürken  $CH_2$  karbonları ise negatif yönde gözlenmiştir. Bu durum da sentezlenen bileşikler için öngörülen yapılar ile uyumludur.



Şekil 3.36 Bileşik (1) için  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

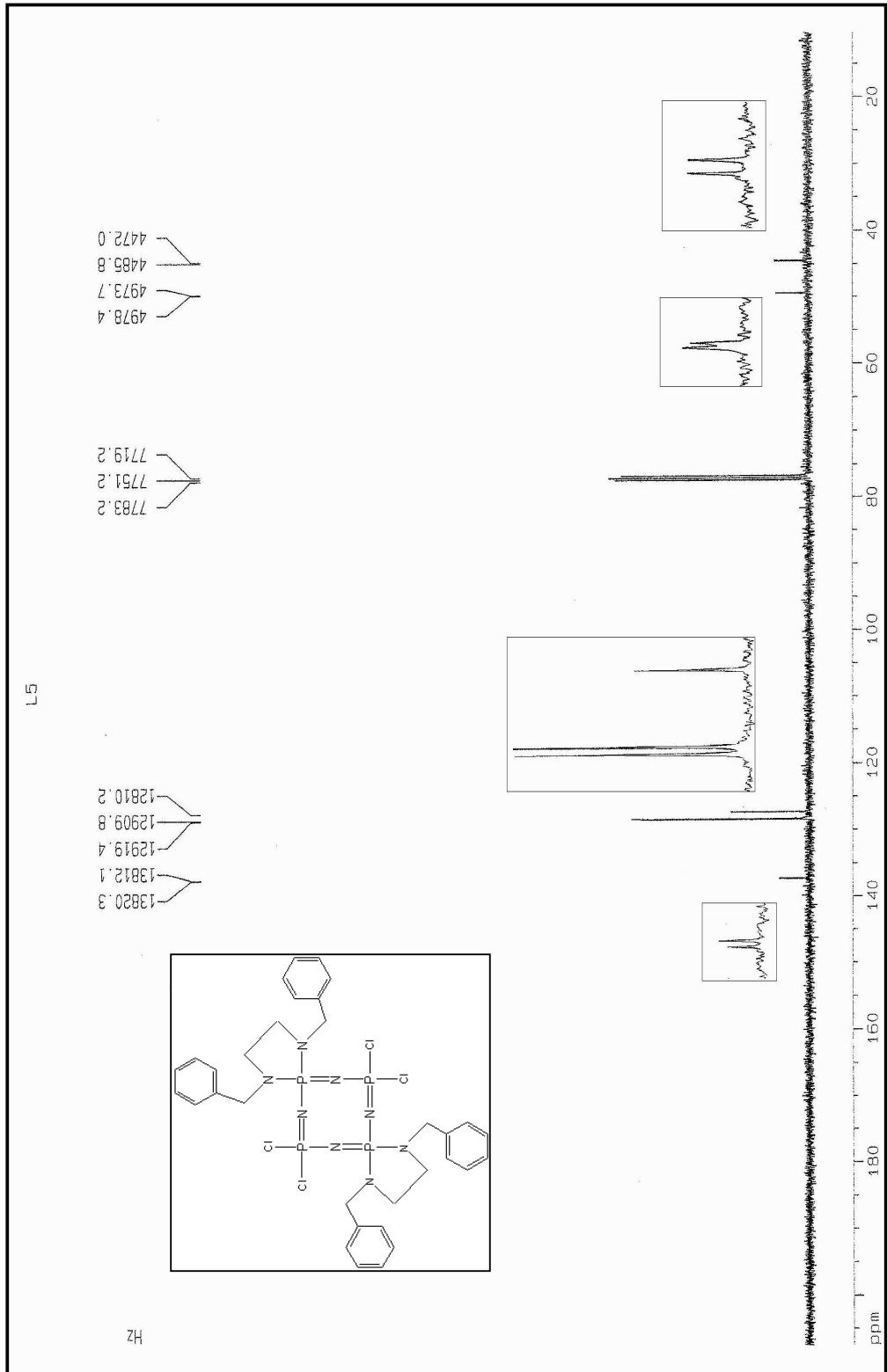


Şekil 3.37 Bileşik (2) için  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

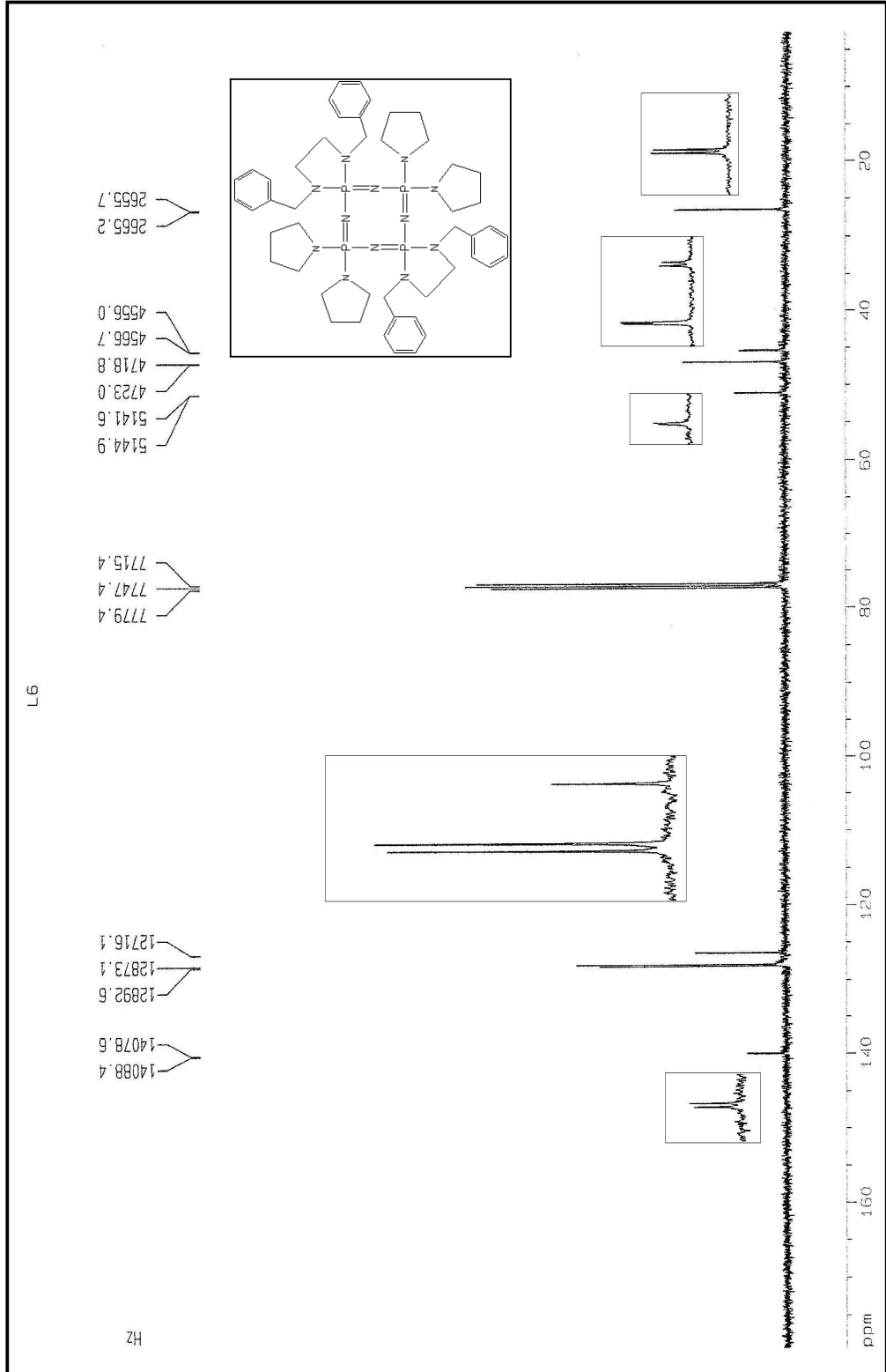


Şekil 3.38 Bileşik (3) için  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

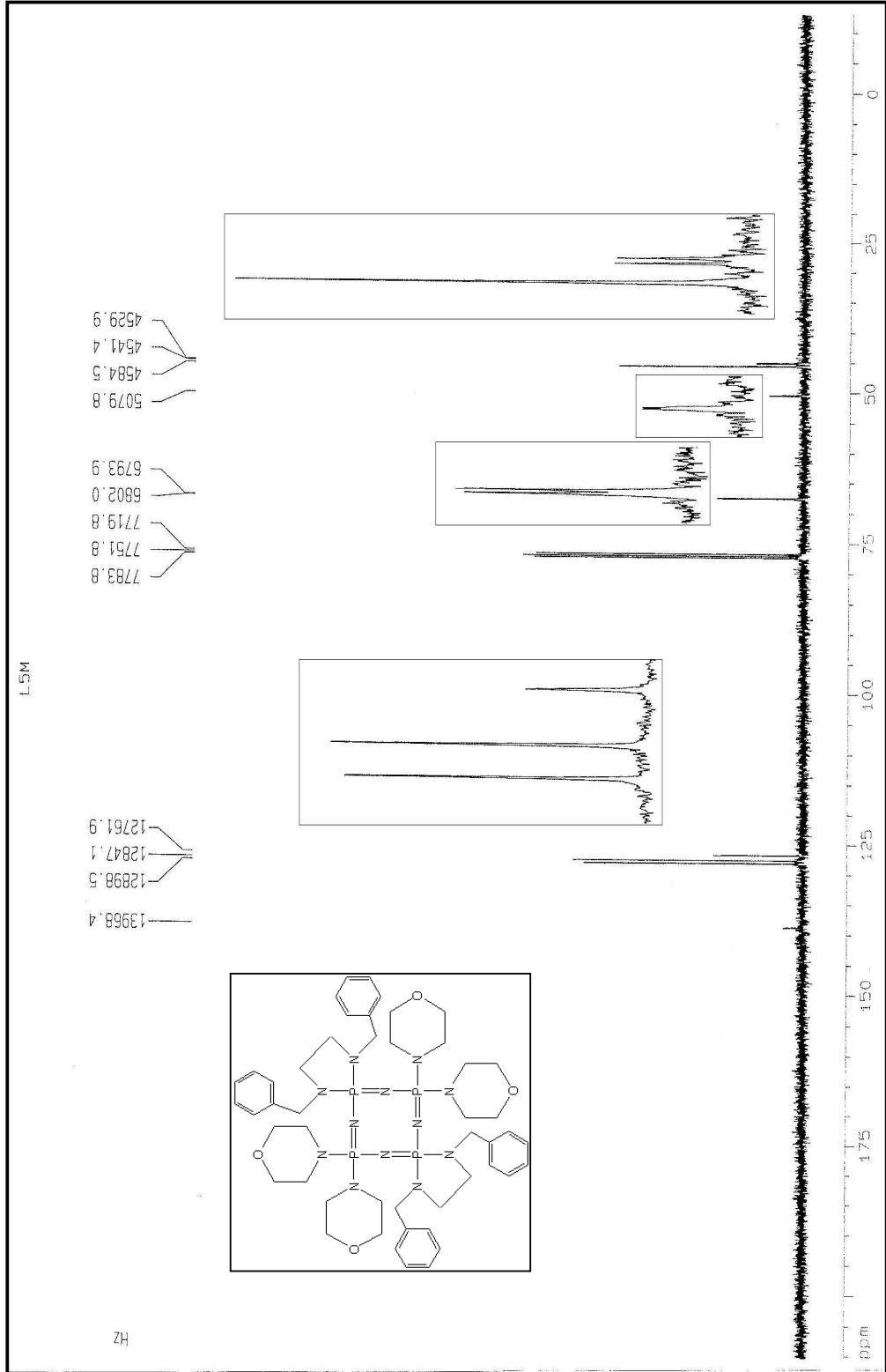




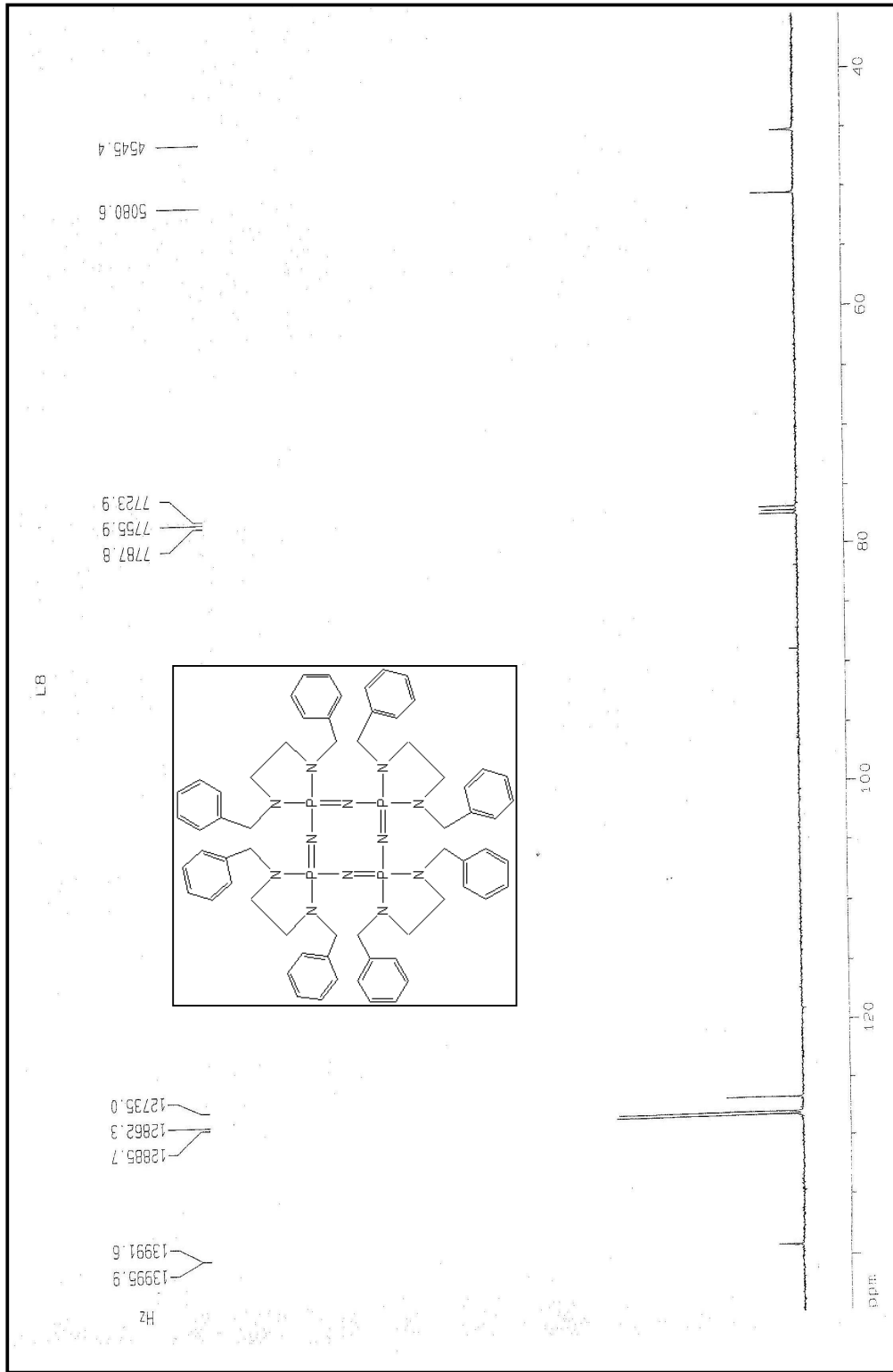
Şekil 3.39 Bileşik (4) için  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



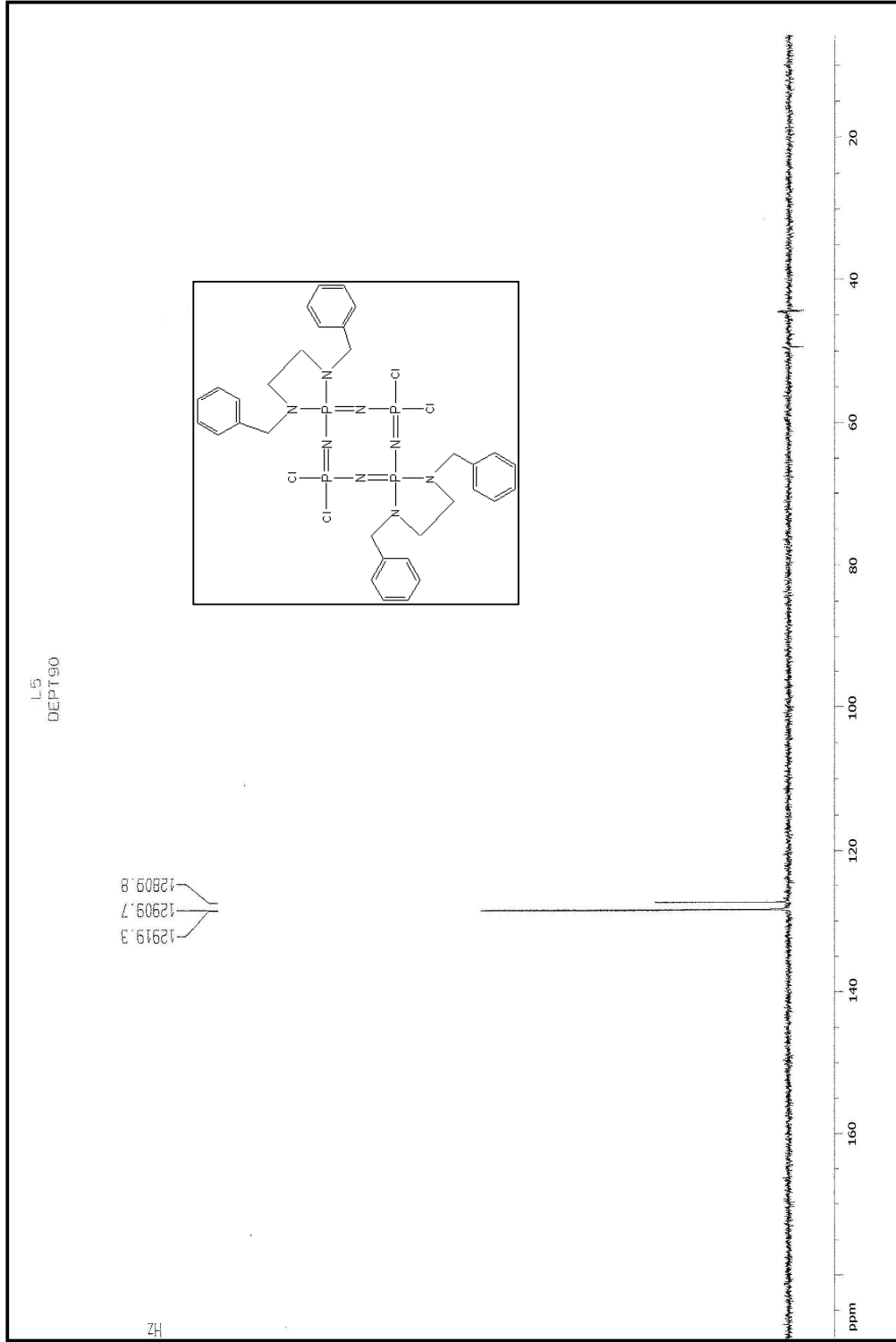
Şekil 3.40 Bileşik (5) için  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



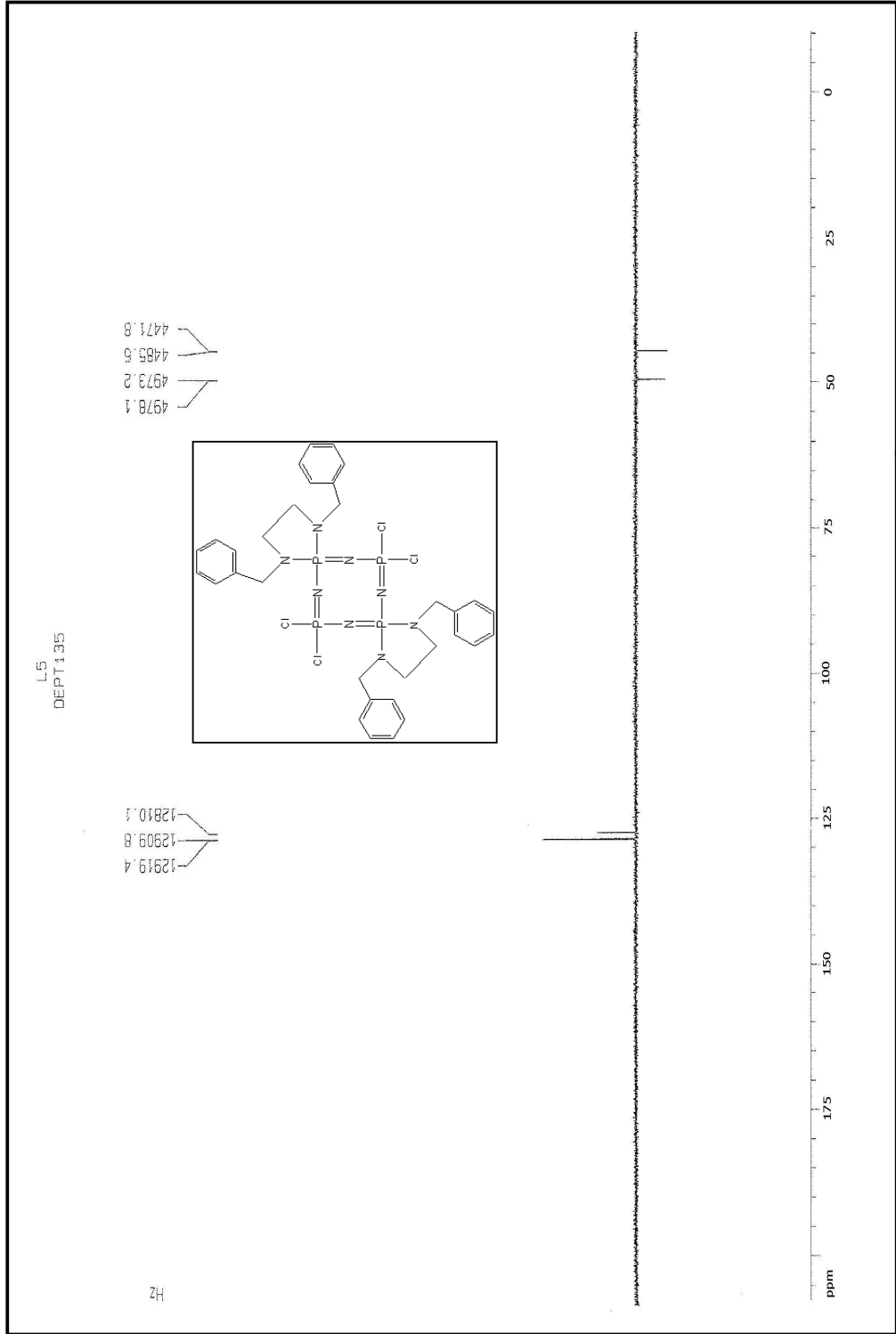
Şekil 3.41 Bileşik (6) için  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



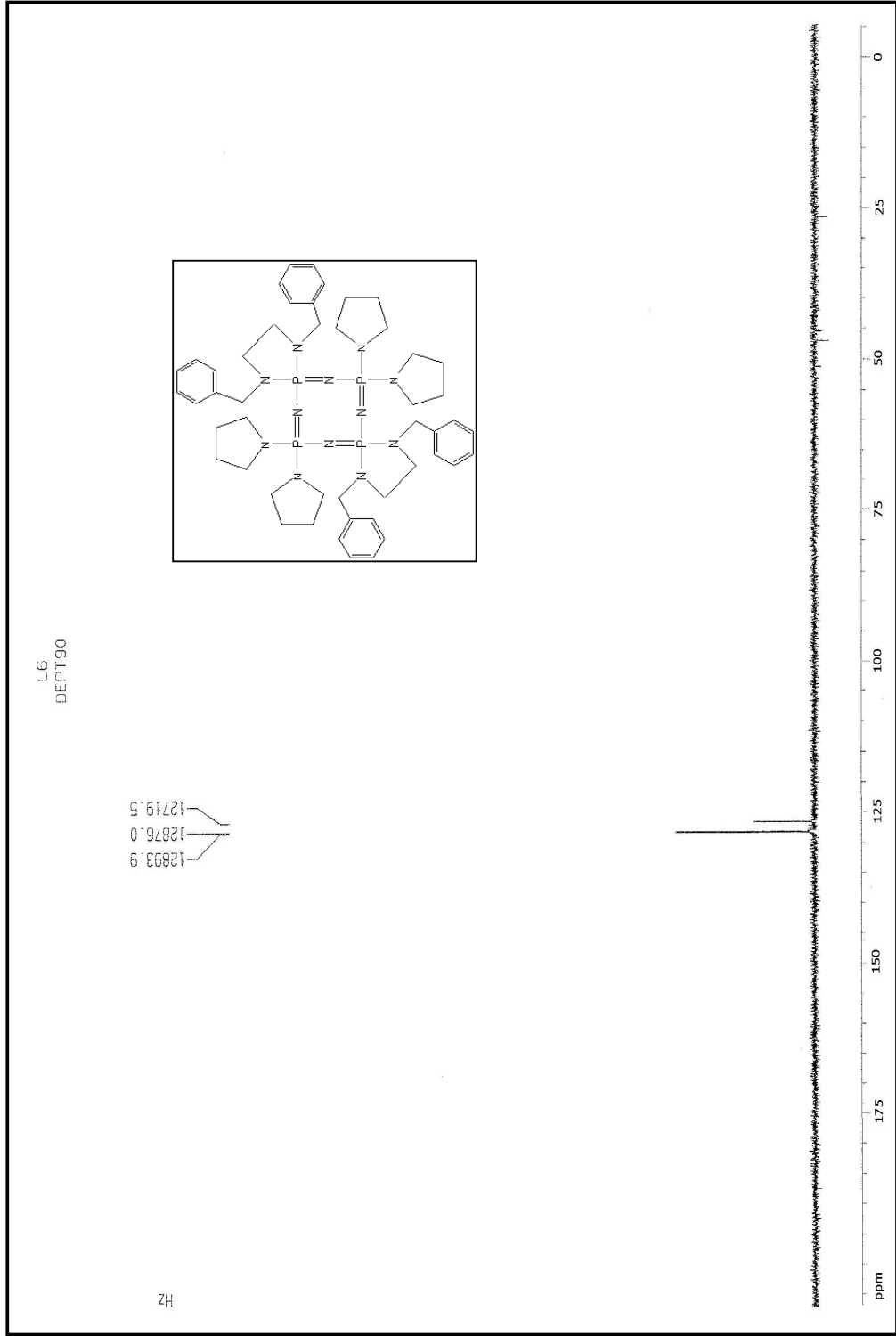
Şekil 3.42 Bileşik (7) İçin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu



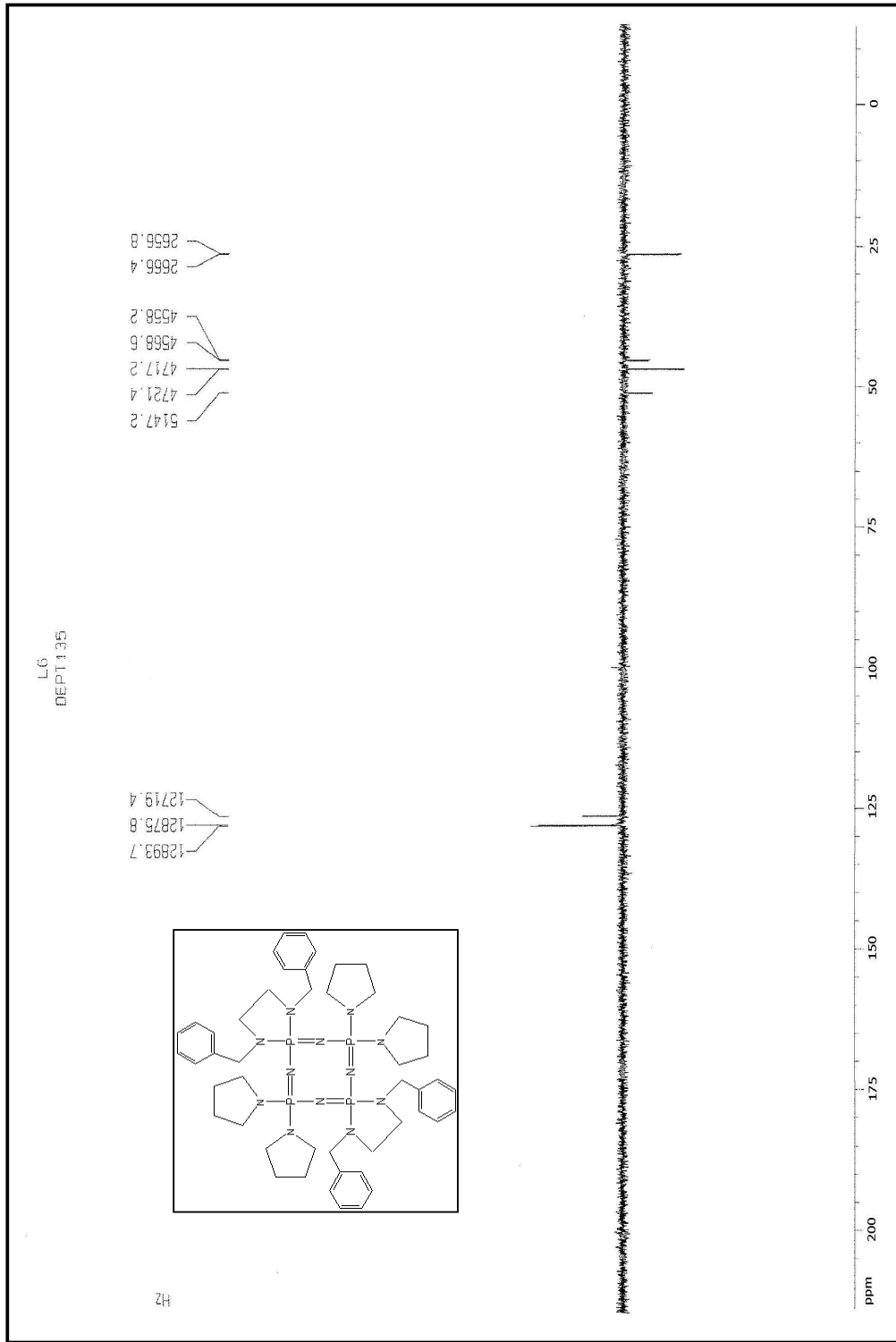
Şekil 3.43 Bileşik (4) İçin 90° DEPT Spektrumu



Şekil 3.44 Bileşik (4) için 135° DEPT spektrumu

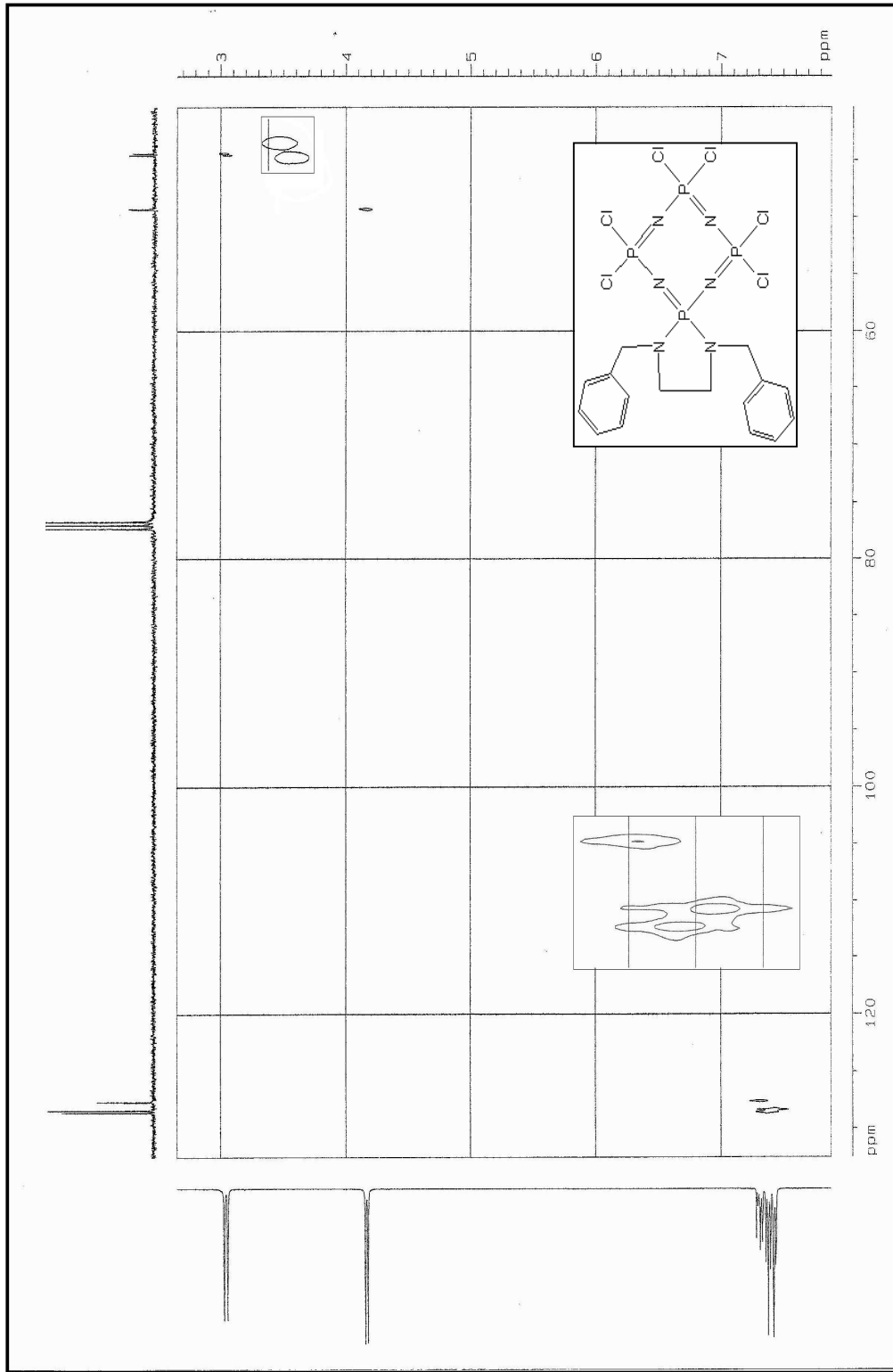


Şekil 3.45 Bileşik (5) için  $90^\circ$  DEPT spektrumu

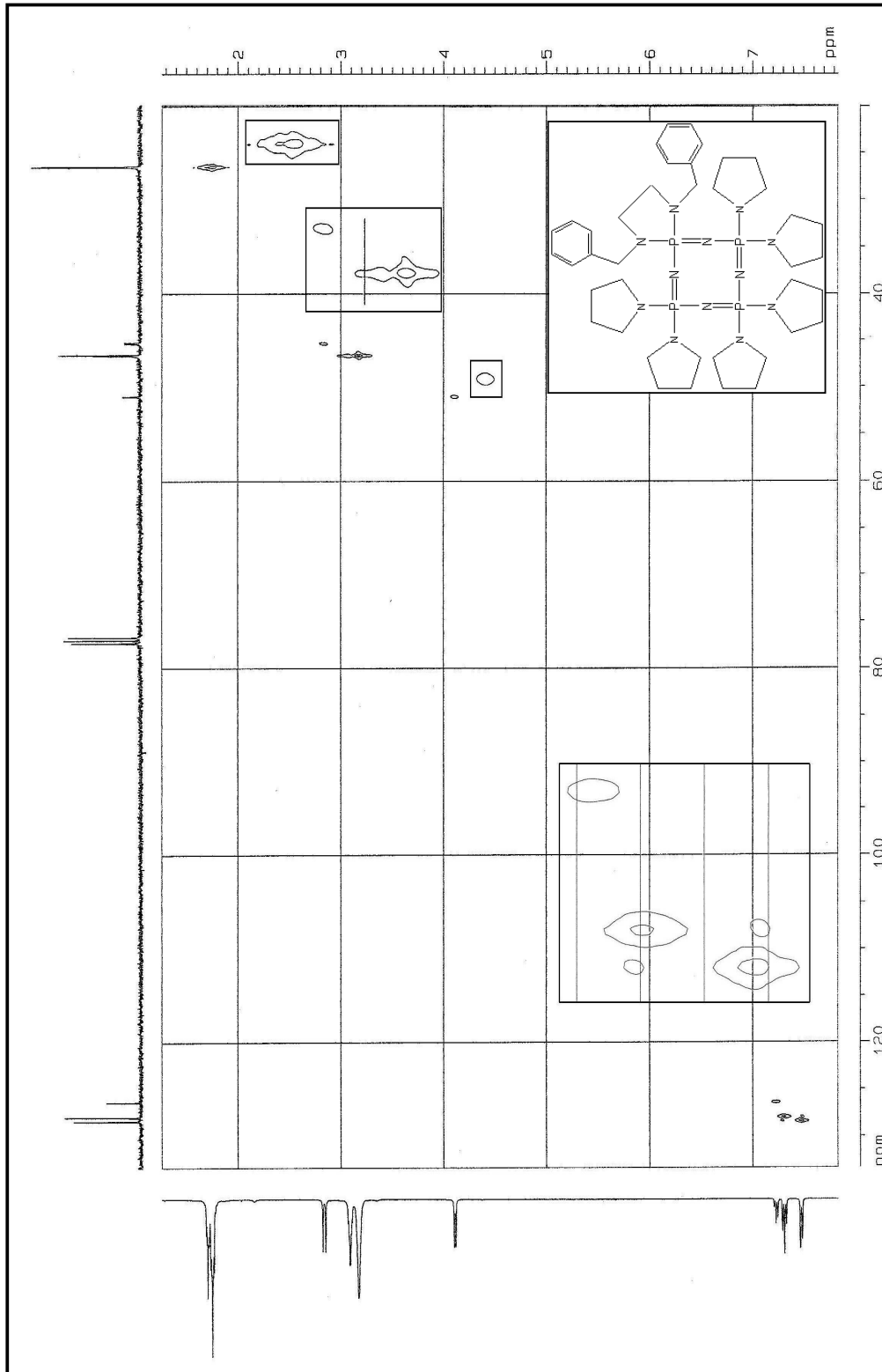


Şekil 3.46 Bileşik (5) için  $135^\circ$  DEPT spektrumu

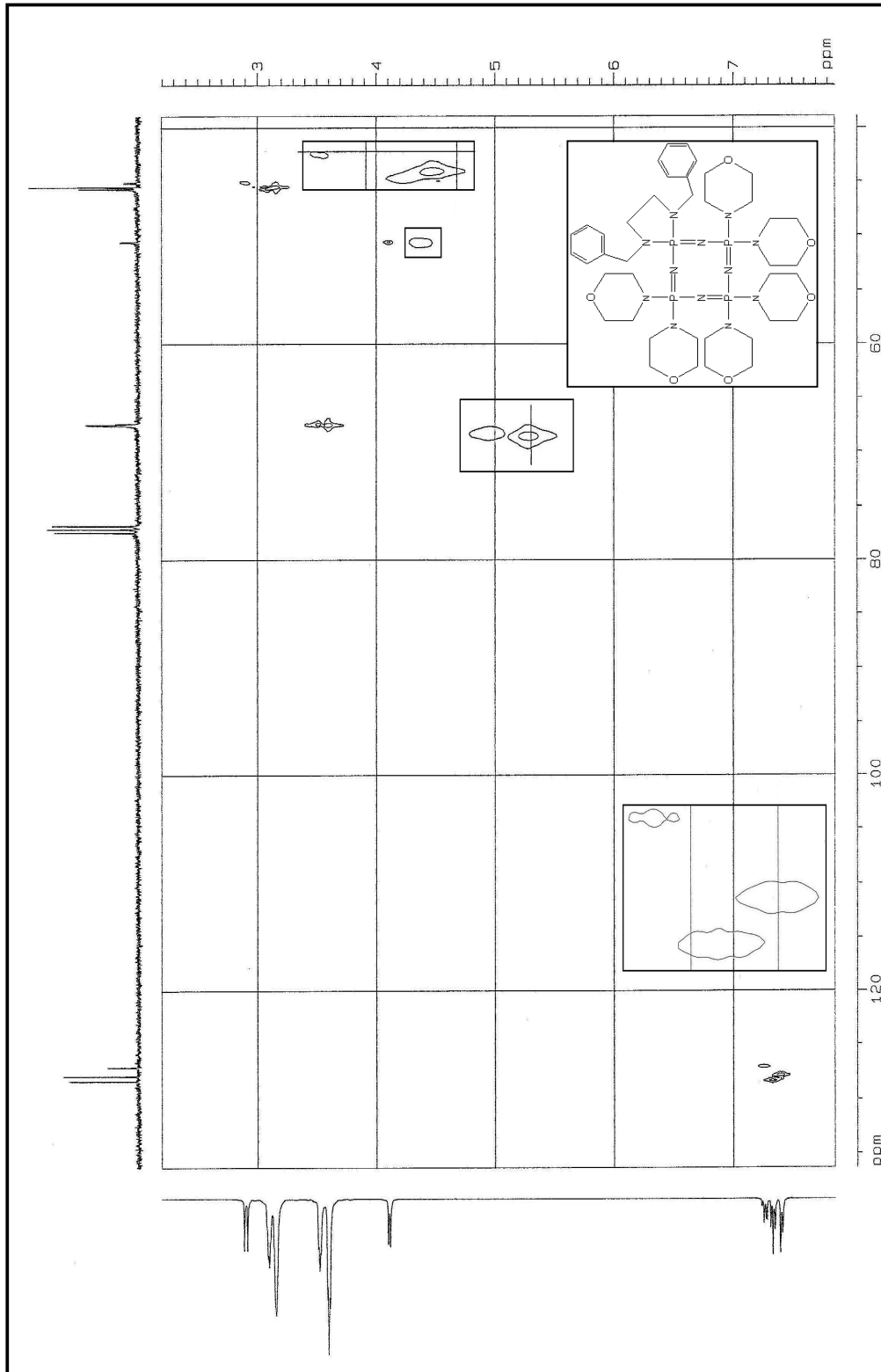




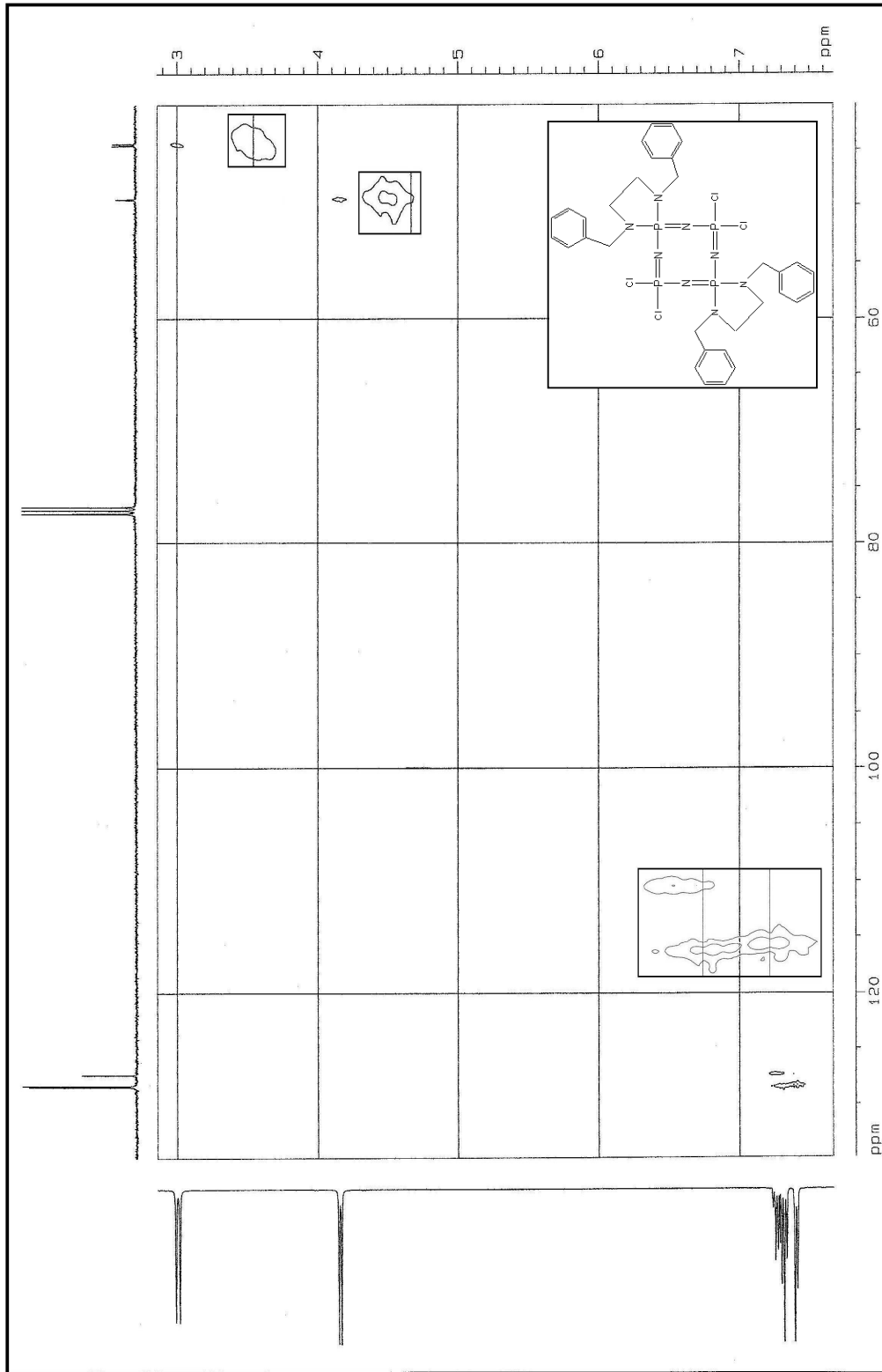
Şekil 3.47 Bileşik (1) İçin  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR(HETCOR) Spektrumu



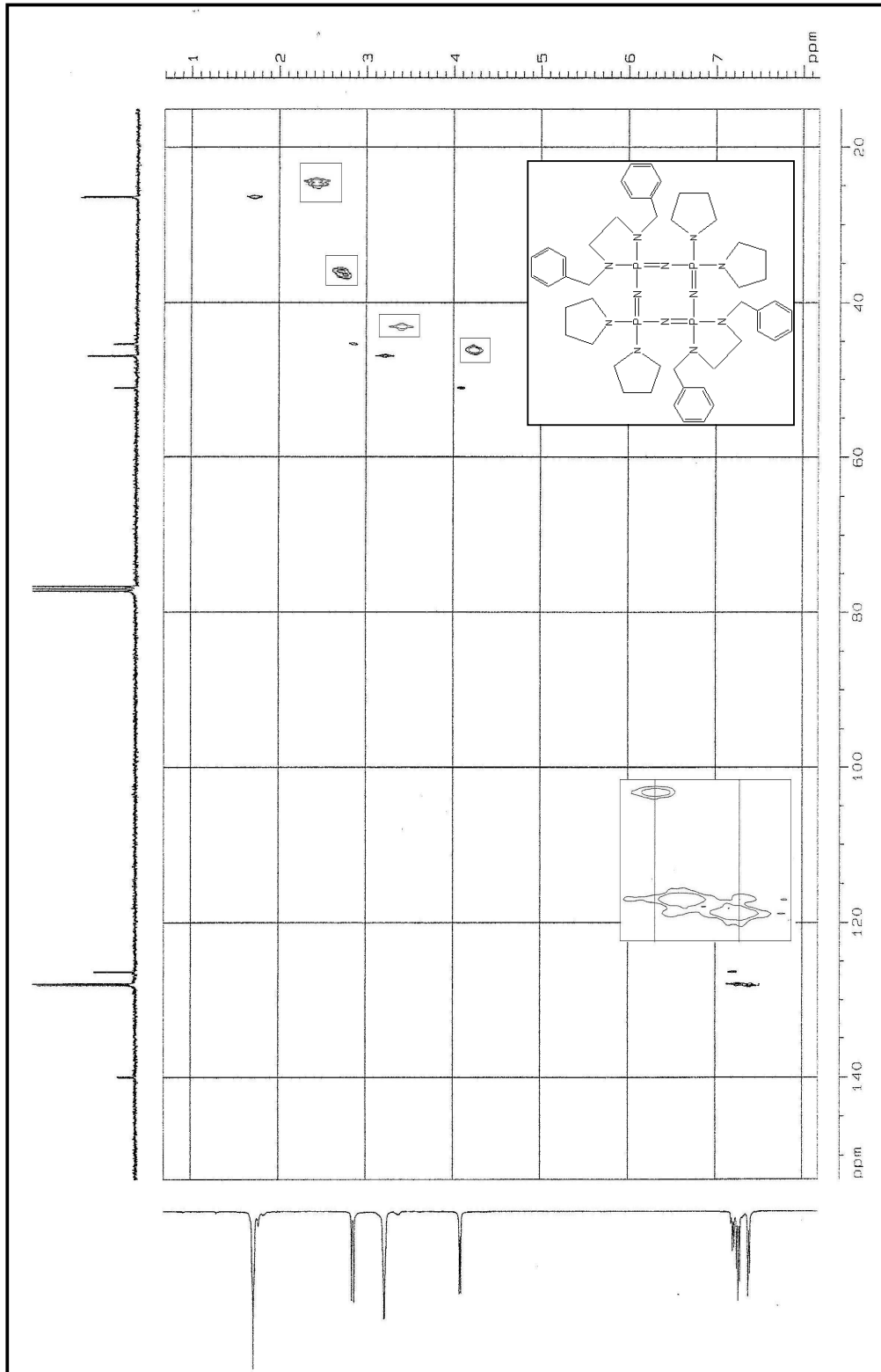
Şekil 3.48 Bileşik (2) için  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR(HETCOR) Spektrumu



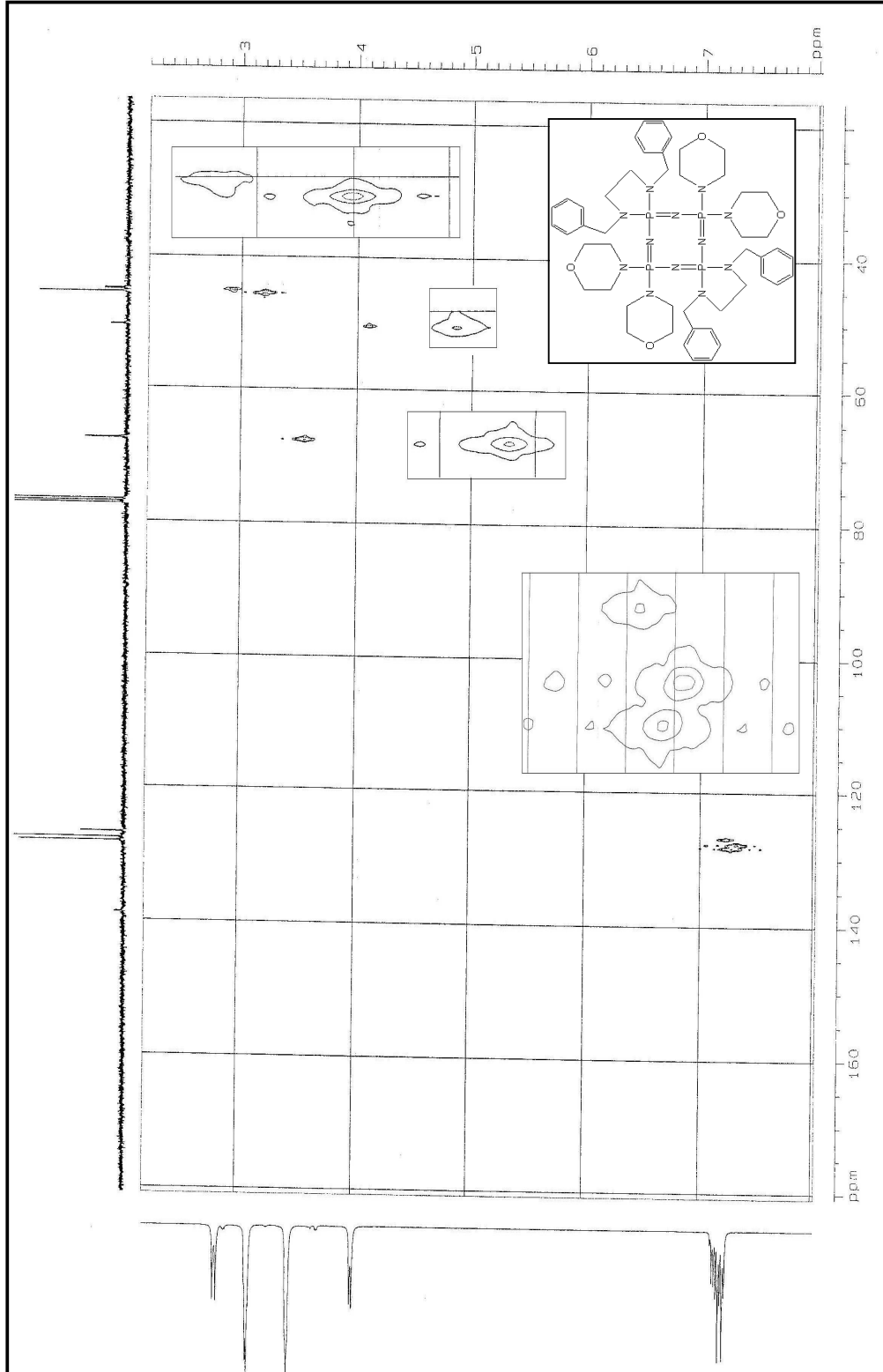
Şekil 3.49 Bileşik (3) için  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR(HETCOR) Spektrumu



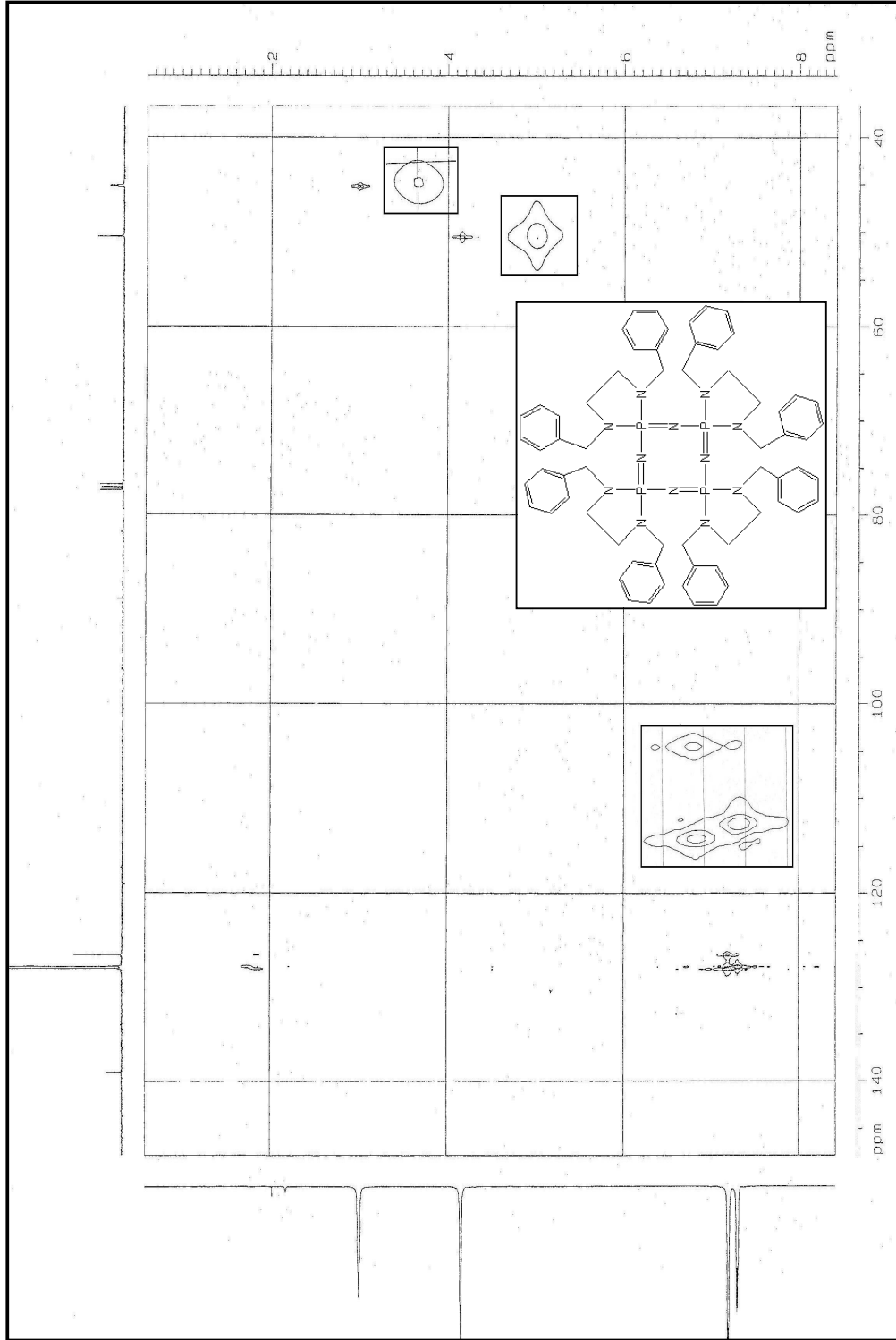
Şekil 3.50 Bileşik (4) için  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR(HETCOR) Spektrumu



Şekil 3.51 Bileşik (5) için  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR(HETCOR) Spektrumu



Şekil 3.52 Bileşik (6) için  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR(HETCOR) Spektrumu



**Şekil 3.53** Bileşik (7) için  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -NMR(HETCOR) Spektrumu

### 3.7. Bileşik (3)'ün X-Işınları Yapı Analizi

Bileşik (3)'ün kristal verileri Çizelge 3.8'de, atomlar arasındaki bağ uzunlukları Çizelge 3.9'da, atomlar arasındaki bağ açıları Çizelge 3.10'da ve torsion açıları ise Çizelge 3.11'de verilmiştir.

**Çizelge 3.8** Bileşik (3) için Kristal Verileri

a = 10.6992(1) Å	$\alpha = 108.39(1)^\circ$
b = 13.0161(2) Å	$\beta = 92.18(2)^\circ$
c = 19.8232(4) Å	$\gamma = 110.31(3)^\circ$
V = 2422.71(0.61) Å <sup>3</sup>	M = 950.933
	D(calc.)=1.3035 Mg/m <sup>3</sup>
	Z = 2.00
C <sub>40</sub> H <sub>66</sub> N <sub>12</sub> O <sub>7</sub> P <sub>4</sub>	$\mu = 2.150 \text{ cm}^{-1}$

**Çizelge 3.9** Bileşik (3) için Atomlar Arası Bağ Uzunlukları(A°)

Atom No	Uzaklık	Atom No	Uzaklık	Atom No	Uzaklık
P3 N3	1.574(2)	P4 N12	1.677(2)	P1 N5	1.665(3)
P3 N2	1.578(2)	P2 N2	1.566(2)	P1 N6	1.671(3)
P3 N10	1.670(2)	P2 N1	1.578(2)	N9 C26	1.452(4)
P3 N9	1.681(2)	P2 N7	1.655(2)	N9 C17	1.469(3)
P4 N4	1.575(2)	P2 N8	1.672(3)	N10 C19	1.449(4)
P4 N3	1.579(2)	P1 N4	1.567(2)	N10 C18	1.456(3)
P4 N11	1.658(2)	P1 N1	1.578(2)	C18 C17	1.499(4)



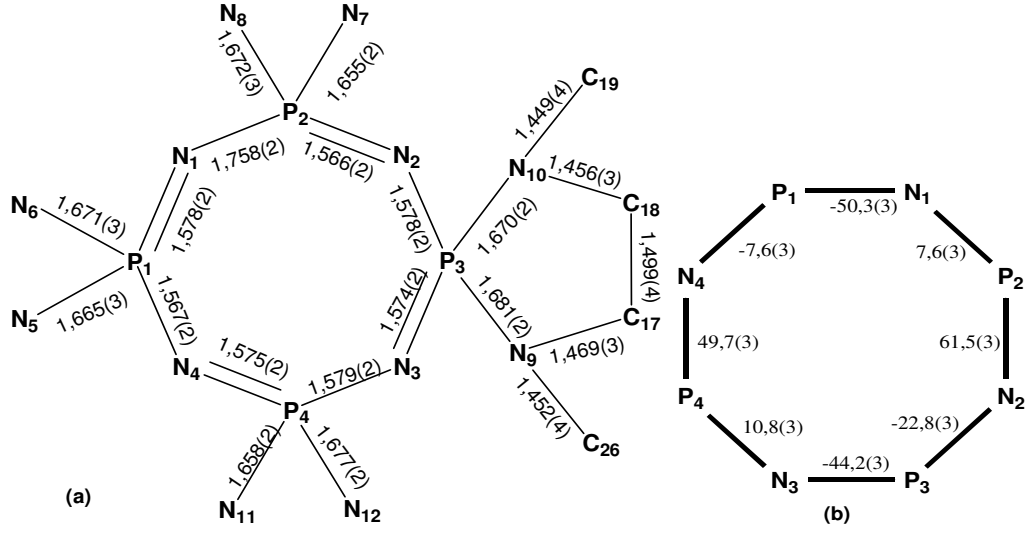
**Çizelge 3.10** Bileşik (3) İçin Atomlar Arası Bağ Açıları

Atom No	Açı(°)	Atom No	Açı(°)
N3 P3 N2	118.00(12)	N1 P2 N7	108.83(13)
N3 P3 N10	109.39(12)	N2 P2 N8	110.17(13)
N2 P3 N10	111.57(12)	N1 P2 N8	103.75(13)
N3 P3 N9	113.49(12)	N7 P2 N8	108.65(14)
N2 P3 N9	108.06(12)	N4 P1 N1	122.36(13)
N10 P3 N9	93.72(11)	N4 P1 N5	105.19(13)
N4 P4 N3	119.86(12)	N1 P1 N5	109.05(13)
N4 P4 N11	108.85(12)	N4 P1 N6	107.18(13)
N3 P4 N11	106.36(11)	N1 P1 N6	103.76(12)
N4 P4 N12	109.02(12)	N5 P1 N6	108.80(15)
N3 P4 N12	109.56(12)	P3 N3 P4	136.74(16)
N11 P4 N12	101.62(12)	P1 N4 P4	140.13(16)
N2 P2 N1	121.64(12)	P2 N2 P3	139.70(16)
N2 P2 N7	103.40(13)	P2 N1 P1	129.98(15)

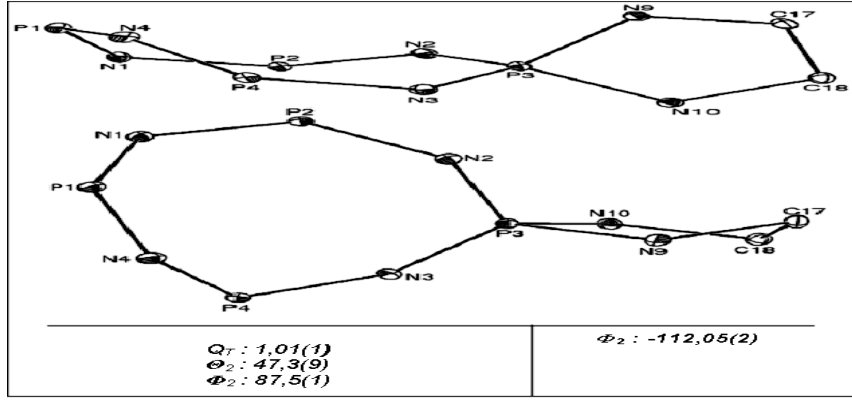
**Çizelge 3.11** Bileşik (3) İçin Torsion Açıları

Atom No	Açı(°)	Atom No	Açı(°)
N2P3N3P4	-44,2(3)	N1P2N2P3	+61,5(3)
N4P4N3P3	+10,8(3)	N3P3N2P2	-22,8(3)
N1P1N4P4	-7,6(3)	N2P2N1P1	+7,6(3)
N3P4N4P1	+49,7(3)	N4P1N1P2	-50,3(3)

Halka içi P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırası ile 129,9°-140,1° ve 118,0°-122,4° aralığındadır. Bu değerler literatürdeki benzer bileşikler ile uyum içerisindedir<sup>(88-90)</sup>. Halka içi P-N bağ uzunlukları 1,566-1,579 Å, halka dışı P-N bağ uzunlukları 1,658-1,681 Å aralığındadır. Halka içerisindeki kısa bağlar çift bağ karakterine sahiptir. Bileşiğe ait bağ uzunlukları torsion açıları Şekil 3.54'de, halka büzülme parametreleri Şekil 3.55'de verilmiştir.

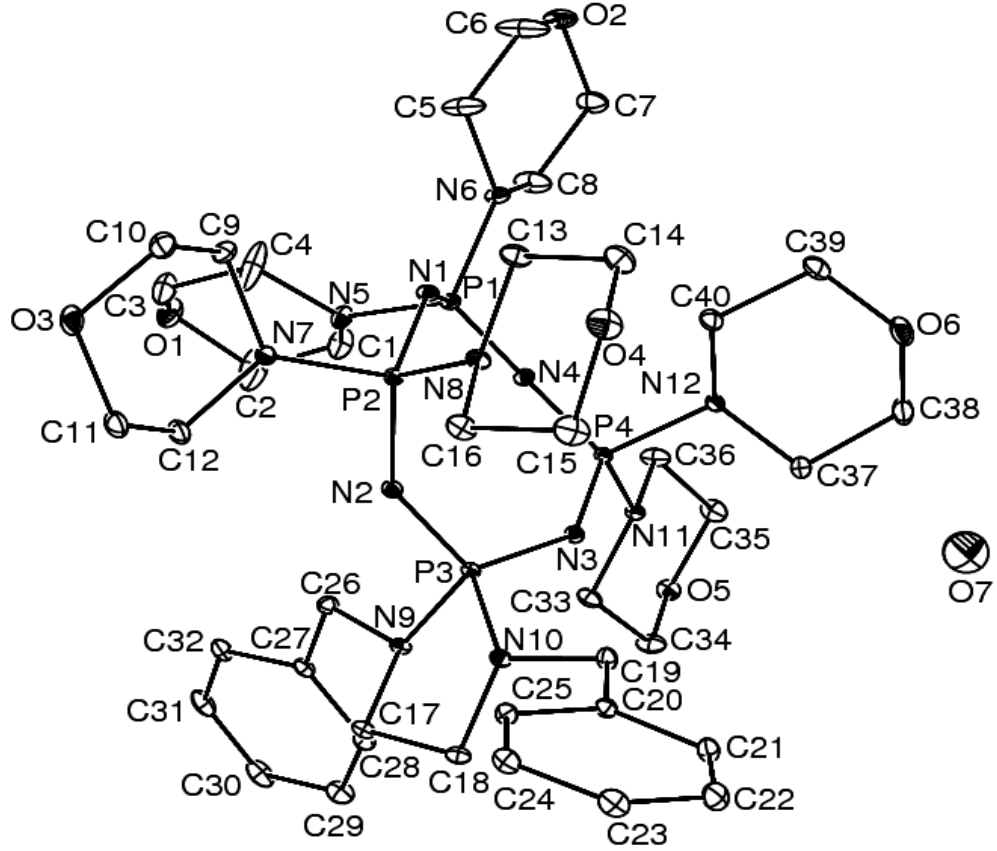


**Şekil 3.54** Bileşik (3) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları(Å) ve Torsion Açıları (°)



**Şekil 3.55** Bileşik (3) İçin Cremer D. & Pople Halka Büzülme Parametreleri

Bileşik katı halde iken simetri düzlemine sahip değildir ancak çözelti içerisinde simetrik davrandığı NMR spektrumlarından görülmektedir. Kristal verileri ve Cremer D. & Pople parametreleri incelenerek bileşiğin kayak formunda olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin konformasyonunda sübstitüentlerin önemli ölçüde etkisi olabilmektedir. Bileşik katı halde 1 mol su içermektedir. Kristalin Ortep diyagramı şekil 3.56'da verilmiştir.



Şekil 3.56 Bileşik (3) için ORTEP3 Diyagramı

### 3.8. Bileşik (4) için yapısı

Bileşik (4)'ün kristal verileri Çizelge 3.12'de, atomlar arası bağ uzunlukları Çizelge 3.13'de, atomlar arası bağ açıları Çizelge 3.14'de ve torsion açıları Çizelge 3.15'de verilmiştir.

Çizelge 3.12 Bileşik (4) için Kristal Verileri

$a=14.6969(2) \text{ \AA}$	$\alpha= 90.00(0)^\circ$
$b=9.5032(2) \text{ \AA}$	$\beta= 103.93(1)^\circ$
$c= 27.4934(5) \text{ \AA}$	$\gamma= 90.00(0)^\circ$
$V=3727.05(1.08) \text{ \AA}^3$	$M = 798.$
$C_{32} H_{36} Cl_4 N_8 P_4$	$Z = 4.00$
	$D(\text{calc.})= 1.4229 \text{ Mg/m}^3$
	$\mu = 48.043 \text{ cm}^{-1}$

**Çizelge 3.13** Bileşik (4) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları(Å)

Atom No	Uzunluk	Atom No	Uzunluk	Atom No	Uzunluk
C26 N5	1.446(14)	P3 N2	1.507(9)	N7 C19	1.438(15)
P4 N3	1.566(10)	P3 N3	1.527(9)	N7 C11	1.439(14)
P4 N4	1.578(9)	P3 Cl3	1.992(4)	C11 C10	1.410(16)
P4 N6	1.602(10)	P3 Cl4	2.012(5)	N6 C3	1.437(14)
P4 N5	1.612(9)	P2 N1	1.573(10)	N6 C2	1.471(14)
P1 N4	1.511(9)	P2 N2	1.586(10)	N8 C12	1.438(15)
P1 N1	1.532(10)	P2 N8	1.606(10)	N8 C10	1.455(14)
P1 Cl1	1.983(5)	P2 N7	1.607(9)	C2 C1	1.486(16)
P1 Cl2	1.994(4)	N5 C1	1.431(14)		

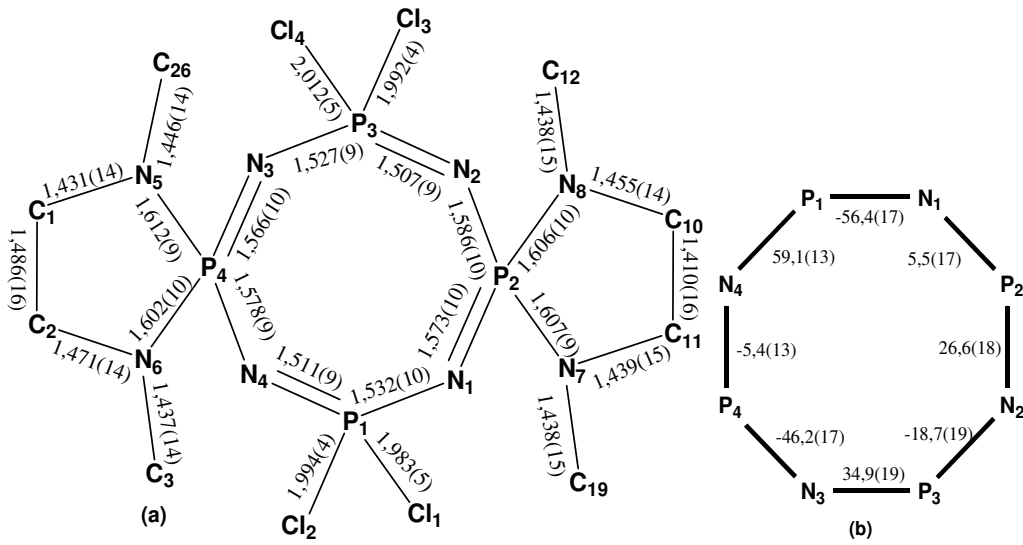
**Çizelge 3.14** Bileşik (4) İçin Atomlar Arası Bağ Açılı

Atom No	Açı(°)	Atom No	Açı(°)
N3 P4 N4	113.6(6)	Cl3 P3 Cl4	100.3(2)
N3 P4 N6	113.8(6)	N1 P2 N2	114.5(6)
N4 P4 N6	109.7(6)	N1 P2 N8	109.5(6)
N3 P4 N5	109.4(5)	N2 P2 N8	113.7(6)
N4 P4 N5	113.2(5)	N1 P2 N7	113.8(6)
N6 P4 N5	95.9(5)	N2 P2 N7	108.7(5)
N4 P1 N1	122.5(6)	N8 P2 N7	95.1(5)
N4 P1 Cl1	110.6(5)	C1 N5 C26	116.1(11)
N1 P1 Cl1	109.2(5)	C1 N5 P4	112.8(9)
N4 P1 Cl2	105.1(4)	C26 N5 P4	122.6(9)
N1 P1 Cl2	105.2(4)	C19 N7 C11	120.6(11)
Cl1 P1 Cl2	102.0(2)	C19 N7 P2	120.9(9)
N2 P3 N3	126.2(6)	C11 N7 P2	111.0(8)
N2 P3 Cl3	106.2(5)	C10 C11 N7	109.1(11)
N3 P3 Cl3	106.5(4)	P1 N4 P4	138.7(7)
N2 P3 Cl4	108.4(5)	P1 N1 P2	142.9(8)
N3 P3 Cl4	106.3(5)	P3 N3 P4	145.5(7)
		P3 N2 P2	144.9(7)

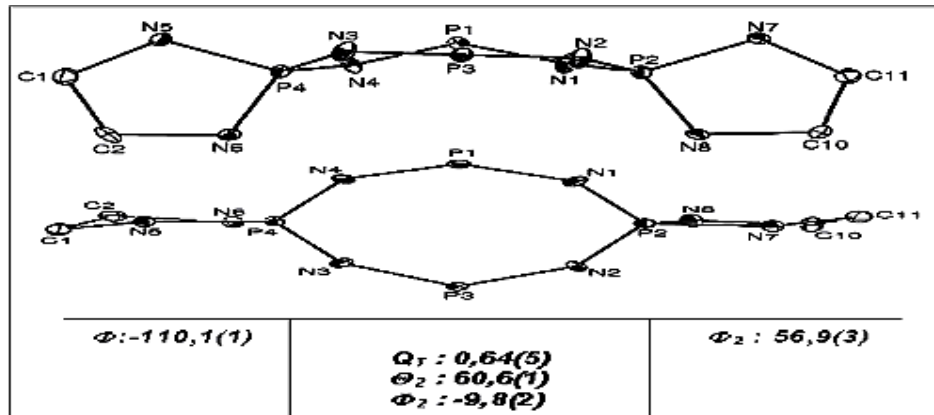
**Çizelge 3.15** Bileşik (4) İçin Torsion Açılı

Atom No	Açı(°)	Atom No	Açı(°)
N1P2N2P3	+26,6(18)	N2P2N1P1	+5,5(17)
N3P3N2P2	-18,7(19)	N4P1N1P2	-56,4(17)
N4P4N3P3	-46,2(17)	N3P4N4P1	-5,4(13)
N2P3N3P4	+34,9(19)	N1P1N4P4	+59,1(13)

Bileşik (4)'ün halka içi P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırası ile  $138,7^{\circ}$ - $145,5^{\circ}$  ve  $113,6^{\circ}$ - $126,2^{\circ}$  aralığındadır. Bu değerler literatürdeki benzer bileşikler ile uyum içerisindedir<sup>(88-90)</sup>. Halka içi P-N bağ uzunlukları  $1,507$ - $1,586$  Å, halka dışında sırası ile P-N ve P-Cl bağ uzunlukları  $1,602$ - $1,612$  Å ve  $1,983$ - $2,012$  Å aralığındadır. Halka içerisindeki kısa bağlar çift bağ karakterine sahiptir. Bileşiğe ait bağ uzunlukları torsion açıları Şekil 3.57'de, halka büzülme parametreleri Şekil 3.58'de verilmiştir.

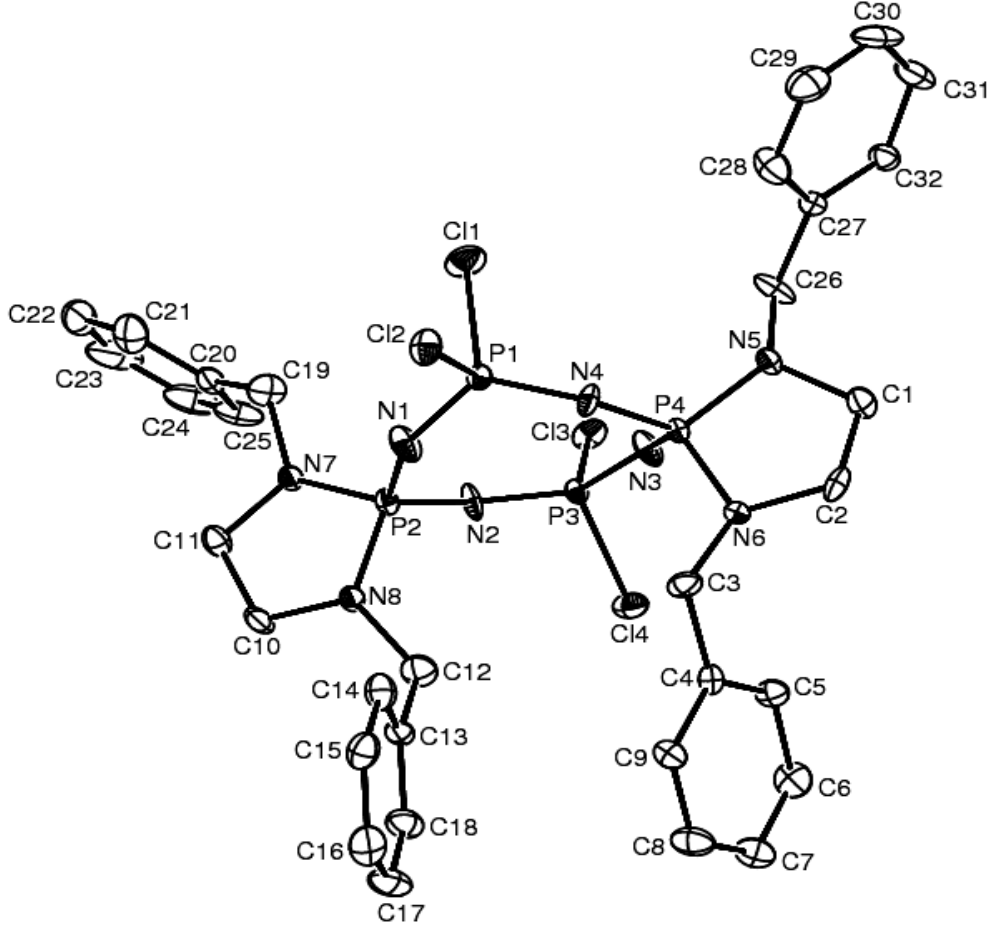


Şekil 3.57 Bileşik (4) için Atomlar Arası Bağ Uzunlukları ve Torsion Açıları



Şekil 3.58 Bileşik (4) için Cremer D. & Pople Halka Büzülme Parametreleri

Bileşikte katı halde simetri düzlemi bulunmamaktadır. Kristal verileri ve Cremer D. & Pople parametrelerine dayanarak bileşiğin sandalye formunda olduğu anlaşılmıştır. Bileşiğin Ortep diyagramı Şekil 3.59'da verilmiştir.



**Şekil 3.59** Bileşik (4) için ORTEP3 Diyagramı

### 3.9. Bileşik (5)'nin Yapısı

Bileşik (5)'nin kristal verileri Çizelge 3.16'da, atomlar arası bağ uzunlukları Çizelge 3.17'de, torsion açıları Çizelge 3.18'de ve atomlar arası bağ açıları Çizelge 3.19'da verilmiştir.

**Çizelge 3.16** Bileşik (5) İçin Kristal Verileri

a = 10.8632(2) Å	$\alpha = 90.00(0)^\circ$
b = 23.6434(3) Å	$\beta = 90.62(0)^\circ$
c = 19.6624(3) Å	$\gamma = 90.00(0)^\circ$
V = 5049.85( 0.14) Å <sup>3</sup>	M = 937.
Z = 4.00	C <sub>48</sub> H <sub>68</sub> N <sub>12</sub> P <sub>4</sub>
D(calc.)= 1.2325 Mg/m <sup>3</sup>	
$\mu = 1.956 \text{ cm}^{-1}$	

**Çizelge 3.17** Bileşik (5) İçin Atomlar Arası Bağ Uzunlukları (Å)

Atom No	Uzunluk	Atom No	Uzunluk	Atom No	Uzunluk
C35 N7	1.499(8)	P1 N4	1.571(4)	N8 C42	1.435(6)
P4 N4	1.578(4)	P1 N1	1.572(4)	N5 C10	1.445(6)
P4 N3	1.587(4)	P1 N6	1.660(4)	N5 C1	1.456(6)
P4 N11	1.622(5)	P1 N5	1.672(4)	N6 C3	1.429(7)
P4 N12	1.635(5)	P2 N2	1.571(4)	N6 C2	1.456(6)
P3 N3	1.569(5)	P2 N1	1.587(4)	N7 C34	1.449(7)
P3 N2	1.582(5)	P2 N10	1.635(5)	C1 C2	1.504(8)
P3 N7	1.628(5)	P2 N9	1.651(5)	C34 C33	1.499(9)
P3 N8	1.689(4)	N8 C33	1.434(7)		

**Çizelge 3.18** Bileşik (5) İçin Torsion Açılıarı

Atom No	Açı(°)	Atom No	Açı(°)
N1P2N2P3	-34,8(5)	N2P3N3P4	+15,7(5)
N3P3N2P2	+68,2(5)	N4P4N3P3	-49,0(5)
N1P1N4P4	+58,8(5)	N4P1N1P2	+25,5(5)
N3P4N4P1	-30,5(5)	N2P2N1P1	-53,6(5)

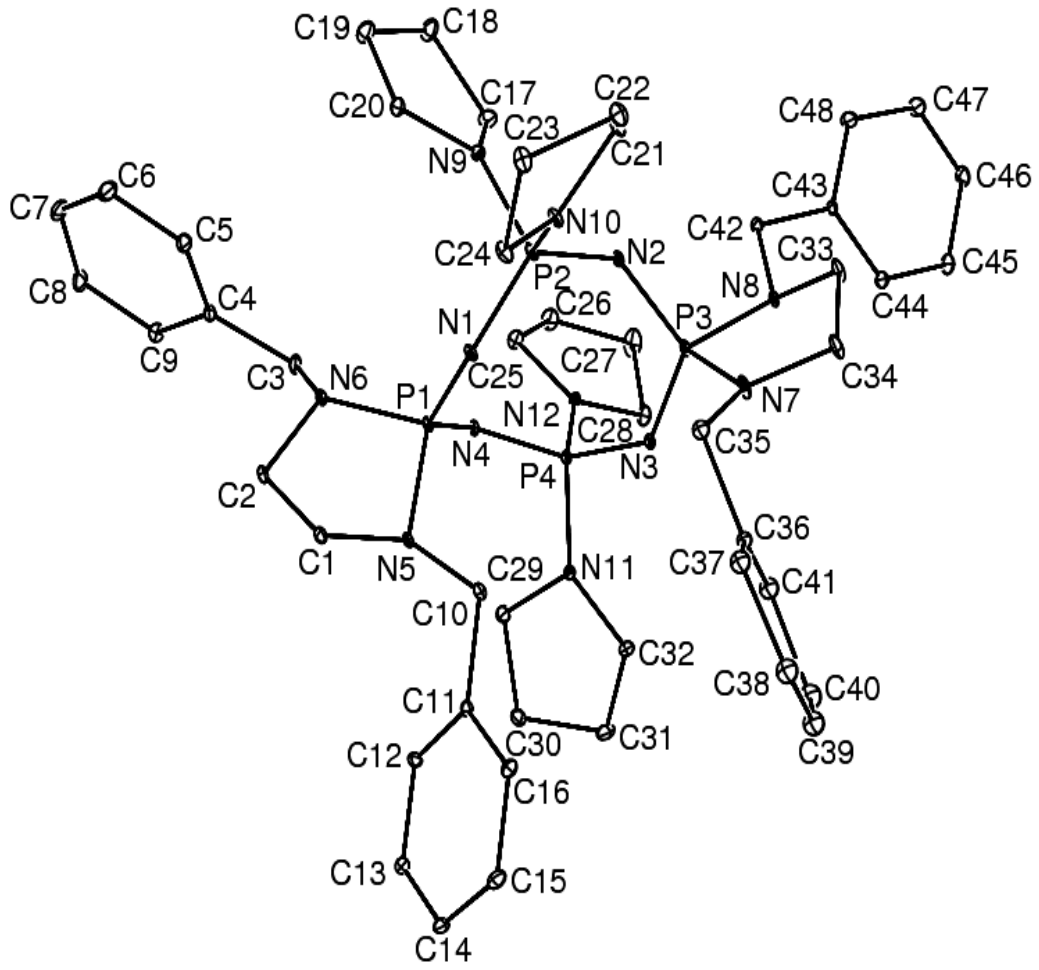
**Çizelge 3.19** Bileşik (5) İçin Atomlar Arası Bağ Açılıarı

Atom No	Açı(°)	Atom No	Açı(°)
N4 P4 N3	120.8(2)	N1 P1 N6	110.9(2)
N4 P4 N11	110.4(2)	N4 P1 N5	114.2(2)
N3 P4 N11	103.5(3)	N1 P1 N5	108.0(2)
N4 P4 N12	103.7(2)	N6 P1 N5	94.0(2)
N3 P4 N12	111.7(2)	N2 P2 N1	119.2(2)
N11 P4 N12	106.0(3)	N2 P2 N10	112.2(2)
N3 P3 N2	117.3(2)	N1 P2 N10	102.8(2)
P3 N7 N7	109.3(3)	N2 P2 N9	103.0(3)
N2 P3 N7	115.0(3)	N1 P2 N9	113.9(3)
N3 P3 N8	111.6(3)	N10 P2 N9	105.3(3)
N2 P3 N8	107.9(2)	P2 N2 P3	130.9(3)
N7 P3 N8	93.0(2)	P1 N4 P4	133.1(3)
N4 P1 N1	118.1(2)	P3 N3 P4	132.3(3)
N4 P1 N6	109.1(2)	P1 N1 P2	131.6(3)

Bileşik (5)'in halka içi P-N-P ve N-P-N bağ açıları sırası ile 130,9°-133,1° ve 110,4°-119,2° aralığındadır. Klor ve flor içeren moleküllerin bu tür büyük P-N-P açılara sahip olduğu literatürde belirtilmektedir. Klor ve flor içermeyen bileşiklerde ise farklı sübstitüentler büyük P-N-P açılara sebep olabilmektedir. Literatürde belirlenen klorlu ve amin sübstitüentli bileşiklerin P-N-P açıları 127-139° aralığındadır<sup>(90,91,92)</sup>. Bileşik (4)'ün daha büyük P-N-P açılara sahip olması da klor bulundurmasını desteklemektedir. Bileşik (5)'in halka içi P-N bağ uzunlukları 1,569-1,587 Å, halka dışında P-N bağ uzunlukları 1,622-1,689 Å aralığındadır. Bileşiğe ait bağ uzunlukları torsion açıları Şekil 3.60'da ve halka büzülme parametreleri Şekil 3.61'de verilmiştir.







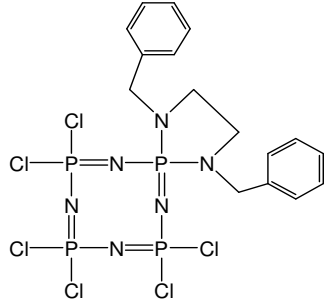
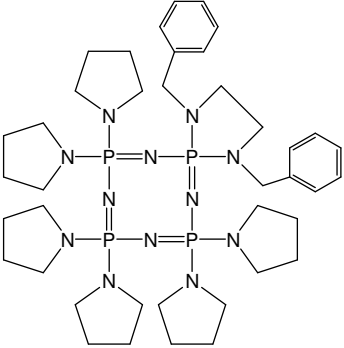
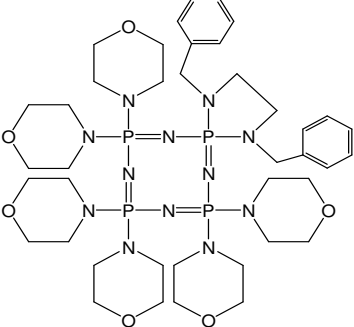
**Şekil 3.62** Bileşik (5) için ORTEP3 Diyagramı

## 4. SONUÇ

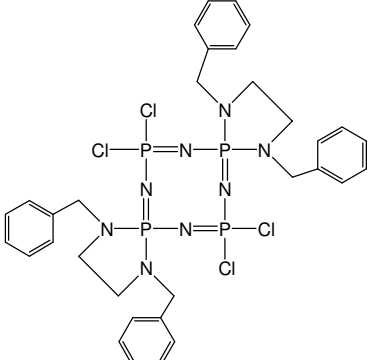
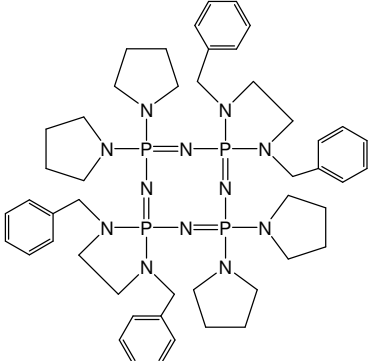
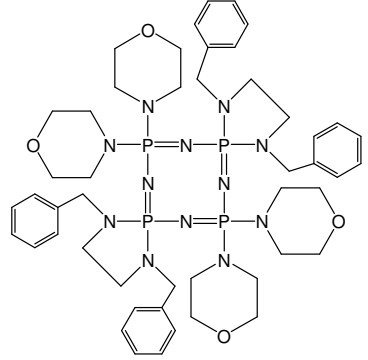
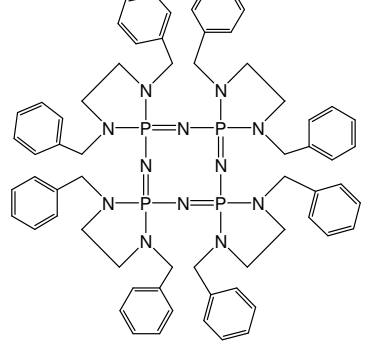
Bu çalışmada;

- Bu çalışmada oktaklorosiklotetrafosfazan (N<sub>4</sub>P<sub>4</sub>Cl<sub>8</sub>) bileşiği sekonder aminlerle basamaklı olarak etkileştirilerek aminofosfazan bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin açık formülleri çizelge 4.1.'de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Sentezlenen Fosfazan Bileşikleri

No	Açık Yapısı	Adı
(1)		2,2- <i>spiro</i> -( N,N'-dibenziletilendiamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakloro-siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> - tetrafosfazan
(2)		2,2- <i>spiro</i> -( N,N'-dibenziletilendiamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakis-(pirolidino)siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> - tetrafosfazan
(3)		2,2- <i>spiro</i> -( N,N'-dibenziletilendiamino)-4,4,6,6,8,8-hekzakis-(morfolino)siklo-2λ <sup>5</sup> ,4λ <sup>5</sup> ,6λ <sup>5</sup> ,8λ <sup>5</sup> - tetrafosfazan

**Çizelge 4.1. Sentezlenen Fosfazen Bileşikleri (devam)**

(4)		<p>2,2,6,6-<i>spiro</i>-bis(N,N'-dibenziletilendiamino)-4,4,8,8-tetraklorosiklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>-tetrafosfazatetraen</p>
(5)		<p>2,2,6,6-<i>spiro</i>-bis(N,N'-dibenziletilendiamino)-4,4,8,8-tetrakis(pirolidino)siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>-tetrafosfazatetraen</p>
(6)		<p>2,2,6,6-<i>spiro</i>-bis(N,N'-dibenziletilendiamino)-4,4,8,8-tetrakis(morfolino) siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>-tetrafosfazatetraen</p>
(7)		<p>2,2,4,4,6,6,8,8-<i>spiro</i>-tetrakis(N,N'-dibenziletilendiamino) siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>,8λ<sup>5</sup>-tetrafosfazatetraen</p>

- Sentezlenen bileşiklerin yapıları element analizi, MS, IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR ve HETCOR verileri kullanılarak belirlenmiş, ayrıca X-ışınları kristallografisi yöntemi ile elde edilen sonuçlar spektroskopik veriler ile karşılaştırılmıştır.
- $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$  ve N,N'-dibenziletilediamininin tepkimesinden, geminal yoldan yerdeğiştirme tepkimesi sonucunda spiro fosfazen türevleri oluşmuştur. Bisiklik yapıdaki fosfazenler ve diğer izomerler (bino, ansa, vb.) elde edilememiştir.
- N,N'-dibenziletilediamininin farklı oranlarda tetramer ile tepkimelerinden 1:1, 1:2 ve 1:4 yerdeğiştirme ürünleri tepkime ortamından izole edilebilmiştir. 1:1 ve 1:2 oranında sübstitüe olmuş tetramer bileşikleri pirolidin ve morfolin ile tamamen sübstitüe edilmiştir.
- Kütle spektrumlarındaki parçalanma ürünleri göz önünde tutularak en zor parçalanan veya en kararlı olduğu tespit edilen bileşikler (8) ve (6) no'lu bileşiklerdir. Bu bileşiklerin tamamen sübstitüe olmaları kararlılıklarında oldukça önemlidir. Diğer tamamen sübstitüe olmuş bileşiklerinde, tamamen sübstitüe olmayan bileşiklerden daha kararlı olduğu yine kütle spektrumlarından görülmektedir.
- Pirolidin ve morfolin ile tamamen sübstitüe olmuş bileşiklerin benzerlerinin anti karsinojen etkisi üzerine yapılan çalışmaların olduğu bilinmektedir. Bu bileşiklerin (bileşik 2,3,5,6) benzer şekilde anti-karsinojen etki göstereceği düşünülmektedir. Bu ve benzeri nedenlerle sentezlenen bileşikler yeni çalışmalara yol açacaktır.
- Bileşiklerin genelinde, fosfor atomunun üç bağ ötedeki karbon atomu ile etkileşim sabitinin, iki bağ ötedeki karbon atomu ile etkileşiminden daha

büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum fosfazen bileşiklerinde karşılaşılan bir durumdur.

- Bileşiklerin X-ışınları verilerinden (3) ve (5) no'lu bileşiklerin kayık, (4) no'lu bileşiğin sandalye formunda olduğu belirlenmiştir. Bileşik (4)'ün halka içi P-N-P bağ açıları büyük olması, yapısında bulunan Cl atomlarının elektron verici özelliğinden kaynaklanmaktadır.

## 5. KAYNAKLAR

1. M. Benson, R. Boomishankar, D.S. Wright, A. Stainer, J. Organomet. Chem., **52**, 1, (2007).
2. K. Brandt, R. Kruszynski, T.J. Bartzac, I.P. Czomperlik, Inorg. Chim. Acta, **322**, 138, (2001).
3. J.F. Labarre, O.J. Borin, J. Galy, Acta Cryst., **B35**, 1182, (1979).
4. M. Gleria, R.D. Jaeger, J. Inorg. and Organomet. Polymers, **11**, 1, (2001).
5. C.W. Allen, J. Inorg. and Organomet. Polymers and Materials, **8**, 9053, (2006).
6. H.R. Allcock, L.B. Steely, A. Singh, Polym. Int., **55**, 621, (2006).
7. C.T. Laurencin, S.F. El-Amin, S.E. Ibim, D.A. Willoughby, M. Attawia, H.R. Allcock, A.A. Ambrosia, J. Biomed. Materials Research, **30**, 133, (1996).
8. S. Lakshmi, D.S. Kati, C.T. Laurencin, Adv. Drug Delivery Rev., **55**, 467, (2003).
9. J.B. Duncan, D.A. Nelson, J. Membran Science, **157**, 211, (1999).
10. H.R. Allcock, E.C. Kelam III, Solid State Ionics, **156**, 401, (2003).
11. J. Liebig, Ann. Chem., **11**, 139, (1834).
12. R. Schenk, G. Romer, Chem. Ber., **57B**, 1343, (1924).
13. H.N. Stokes, Ber. Dtsch. Chem. Ges., **28**, 437, (1895).
14. H.N. Stokes, Amer. Chem. J., **17**, 275, (1895).
15. H.N. Stokes, Amer. Chem. J., **19**, 782, (1897).
16. H.N. Stokes, Amer. Chem. J., **18**, 629, (1896).

17. H.R. Allcock, R.L. Kugel, J. Am. Chem. Soc., **87**,4216, (1965).
18. C.W. Allen, Chem. Rev., **91**, 119,(1991).
19. D.E.C. Corbridge, Elsevier, Amsterdam, 1974.
20. H.R. Allcock, Phosphorus-Nitrogen compounds, Academic Pres, New York, 1972.
21. M.J.S. Dewar,E.A.C. Lucken, M.A. Whitehead, J. Am. Chem. Soc., 2423, (1960).
22. D.P. Craig, N.L. Paddock, J. Chem. Soc., 4118, (1962).
23. M.Breza, Polyhedron, **19**, 389, (2000).
24. M.Breza, J. Molecular Structure, **679**, 181, (2004).
25. A.J. Wagner, A. Vos, Acta Cryst., **B24**, 707, (1968).
26. J. Emsley, P.B. Udy, J. Chem. Soc. A., 768, (1971).
27. R.E. Singler, R.A. Willingham, R.W. Lenz, A. Frukawa, H. Finkelmann, Macromolecules, **20**, 1727, (1987).
28. L. Zanin, S. Scheidecker, F. Sournies, J.F. Laborne, J. Mol. Struct., **133**, 246, (1991).
29. R.A. Shaw, B.W. Fitzsimmons, B.C. Smith, Chem. Rev.,**62**, 247, (1962).
30. M.Gleria, R.Bertani, R.D.Jaeger, J. Inorg. and Organomet. Polymers, **14**, 1, (2004).
31. H.R. Allcock, A.C. Crane, T.C. Morrissey, A. Olshovsky, Inorg. Chem, **24**, 333,(1999).
32. B.Wang, E.Rivard, I.Manners, Inorg. Chem., **41**, 1690, (2002).
33. G.D'Halluin, R. De Jaeger, J.P.Chambrette, P. Potin, Macromolecules, **25**,125,(1992).



34. K.John, T. Moeller, F.L. Audrieth, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2647,(1960).
35. Z.Gabay, J.M.E. Goldschmidt, J. Chem. Soc. Dalton Trans.,1456,  
(1981).
36. W.Lehr, Z. Anorg. Allg. Chem., **18**, 350, (1967).
37. R.A.Shaw, Z. Naturforsch., **B31**, 641,(1976).
38. V.A. Chernov, V.B. Lytkina, S.I. Sergievskaya, A.A. Kropacheva, V.A.  
Porshina, L.E. Svetsitkaya, Moskow, Chem. Abstr., **54**, 7900,(1960).
39. A.C. Sau, S.S. rishnamurthy, A.R.V. Murthy, A.R. Keat, R.A.Shaw,  
M.Woods, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, (1977).
40. M.İşıkkan, Z.Kılıç, N.Akduran, T.Hökelek, J. Molecular Struct., **660**,  
167,(2003).
41. S.S.Krishnamurthy, K.S.Dhathatreyan, P.Ramabrahmam, Indian J.  
Chem., **A22**, 1, (1983).
42. Z.Kılıç, S.R.Contractor, R.A.Shaw, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2023,  
(1987).
43. S.S.Krishnamurthy, K. Ramachandran, A.C. Sau, R.A.Shaw, A.R.V.  
Murthy, M.Woods, Inorg. Chem., **18**, 2010,(1979).
44. S.S. Krishnamurthy, K.S. Dhathatreyan, D.V. Narayanaswamy, Inorg,  
Chem., **24**, 640,(1985).
45. S.S. Krishnamurthy, Phosp. Sulp. And Silica., **41**, 375, (1989).
46. D.B.Davies, A.T.Clayton, E.R. Eaton, R.A.Shaw, A.Egan, M.B.  
Hursthose, D.G.Sykara, I.PCzompelik, M.Siwy, K. Brandt, J. Chem.  
Soc., **122**, 12447, (2000).
47. B.W.Fitzsimmon, C.Hewlett, K.Hills, R.A.Shaw, J.Chem. Soc. A.,  
679,(1967).

48. H.R. Allcock, E.J. Walsh, J. Am. Chem. Soc., **94**, 4538, (1972).
49. M.V.Lenton,B.Lewis, J. Chem. Soc. A., 665,(1966).
50. B.W. Fitzsimmon, R.A. Shaw, J. Chem. Soc., 4459, (1964).
51. A. Kılıç, S. Begeç, B. Çetinkaya, M. Yıldız, Heteroatom Chem., **7**, 249, (1996).
52. H. Bode, H. Bach, Chem. Ber., **B75**, 215, (1942).
53. K.G.Acock, R.A.Shaw,F.B.G.Wells, J.Chem. Soc. 121, (1964).
54. E.T. McBee, K. Okuhara, C.J. Morton, Inorg. Chem., **4**, 1692, (1961).
55. V.B.Desaisi, R.A.Shaw,B.C.Smith, J. Chem. Soc. 5032,(1965).
56. C.W. Allen, P.L.Toch, Inorg. Chem., **20**, 8, (1981).
57. C.W. Allen, T. Moeller, Inorg. Chem., **7**, 2183, (1968).
58. K. Ramachandran, C.W. Allen, J. Am. Chem. Soc., **104**, 2396, (1982).
59. T.N. Ranganathan, S.M. Todd, N.L. Paddock, Inorg. Chem., **12**, 316, (1973).
60. C.W. Allen, L. Dosercie, K. Ramachandran, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2843, (1984).
61. M. Biddlestone, R.A. Shaw, J. Chem. Soc. A., 1750, (1970).
62. H.R. Allcock, L.J. Desorcie, P.I. Herris, J. Am. Chem. Soc.,**105**, 2814, (1983).
63. H.R. Allcock, T.J. Fuller, J. Am. Chem. Soc., **103**, 2250, (1981).
64. S.S. Krishnamurthy, A.C Sau, M. Woods, Advances in Inorg. Chem. and Radiochem., **21**, 41, (1978).
65. V. Chandrasekhar, S Nagendran, Chem. Soc. Rev., **30**, 193, (2001).
66. U. Diefenbach, A.M. Cannon, E.B Stromberg, D.L. Oljemer, H.R. Allcock, J. Of Polymer Sci., **78**, 650, (2000).

67. K. Brandt, P. Seliger, A. Grejdzia, T. Bartzack, Krunschynski, R. Lach, Dariusz and Silberring J., *Inorg. Chem.*, **40**, 3704, (2001a).
68. R.A. Bartsch, E.K. Lee, S. Chun, N. Elkarim, K. Brandt, I.P. Czomperlink, M. Siwy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 442, (2002).
69. G.A. Carriedo, L. Fenandez-Catuxo, G. Alonso, P. Gomez-Elipe, P.A. Gonzalez, *Macromol.*, **29**, 5320, (1996).
70. N.S. Kumar, K.C. Kumara Swamy, *Polyhedron*, **23**, 979, (2004).
71. S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, Ş. Şahin, A. Uslu, S. Yeşilot, *Inorg. Chem. Com.*, **7**, 657, (2004).
72. I. Porwolic- Compelink, K. Brandt, T.A. Clayton, D.B. Davies, R.J. Eaton, R.A. Shaw, *Inorg. Chem.*, **41**, 4944, (2002).
73. M.E. Amato, A.G. Carriedo, F.J. Garcia Alonso, J.L. Garcia-Alvarez, G.M. Lomberdo, G.C. Pappalarda, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3047, (2002).
74. G.A. Carriedo, F.J. Garcia Alonso, P.A. Gonzales, C.D. Valenzuela, N.Y. Saez, *Polyheron*, **21**, 2579, (2002a).
75. S.J. Coles, D.B. Davies, R.J. Eaton, M.B. Hursthouse, A. Kılıç, R.A. Shaw, A. Uslu, *Eur. J. Org. Chem.*, 1881, (2004).
76. G.A. Carriedo, F.J. Garcia Alonso, J.L. Garcia Alvarez, A.P. Sato, *Inorg. Chem.*, **358**, 1850, (2005).
77. S.S. Krishnamurthy, M. Woods, *Ann Reports on NMR Spect.*, **19**, 175, (1987).
78. R. Jaeger, M. Gleria, *Prog. Poly. Sci.*, **23**, 179, (1998).

79. K.Brandt, I.P:Czomperlik, M. Siwy, T.Kupko, R.A.Shaw, S.True, A.Clayton, D.B.Davies, M.B.Hursthouse, D.G.Sykara, *J.Org. Chem.*, **64**, 7299, (1999).
80. T.Hertzsch, F.Budde, E.Weber, J.Hulliger, *Angew. Chem. Int. Edn.*, **41**, 2281,(2002).
81. K. Brandt, R. Kruszynski, T.J. Bartzac, I.P.Czomperlink, *Inorg. Chem. Acta*, **322**, 138, (2001c).
82. J.F.Labarre, *Top. Curr. Sci.*, **102**, 1, (1982).
83. P.E.Postmus, N.H.Mulder, J.C. van de Grampel, W.H.Meijers, H.H.Brendsen, *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.*, **23**, 1207, (1987).
84. H.Winter, J.C. van de Grampel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1269,(1986).
85. C.Lensink, B. De Reuter, J.C. van de Grampel, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1521,(1984).
86. H.R. Allcock, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **179**, 661, (2004).
87. M. Balcı, *NMR spektroskopisi*, ODTÜ Yayıncılık 2. baskı, 2004.
88. T. Hökelek, A. Kılıç, Z. Kılıç, M. Yıldız, *Acta Cryst.*, **C46**, 1519, (1996).
89. T. Hökelek, E. Kılıç, Z. Kılıç, *Acta Cryst.*, **C54**, 1295, (1998).
90. T. Hökelek, E. Kılıç, Z. Kılıç, *Acta Cryst.*, **C55**, 983, (1999).