

45014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAZENLERİN BAZI ALKOLLERLE REAKSİYONLARI

A.İhsan ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ELAZIĞ

1995

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FOSFAZENLERİN BAZI ALKOLLERLE REAKSİYONLARI

A.İhsan ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

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

İMZA

İMZA

İMZA

Danışman

Doç.Dr. Mustafa ARSLAN

III
ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOSFAZENLERİN BAZI ALKOLLERLE REAKSİYONLARI

A. İhsan ÖZTÜRK

**Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
1995, Sayfa:70**

Fosfazenler, özellikle poliorganofosfazenler sahip oldukları bazı özelliklerden dolayı antibakteriyel aktiviteye sahiptirler ve ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Fosfazenlerin sentezi, karakterizasyonu ve kullanım alanına yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada 1,1-Diklorofosfonil -2,2,2-triklorofosfazenin alkolizi çalışılmıştır. Sübstitüent olarak ise 2-izopropiloksi etanol, benzil alkol, allyl alkol, tetrahidrofurfuril alkol kullanılmıştır. Fosfazen ise fosfor penta klorür ve amonyum sülfatın reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyolar geri soğutucu altında kuru ve atmosfere kapalı olarak 20°C'nin altında 3 saatlik sürede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ham ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Örneklerin karakterizasyonu için ise elementel analiz IR, ¹H, ¹³C-NMR teknikleri kullanılmıştır.

Temel reaksiyon ürünü olarak 1,1 -diklorofosfonil-2,2,2-triklorofosfazenin penta sübstitüe türevleri elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Lineer Fosfazenler, Alkoliz

SUMMARY**Master Thesis****THE REACTIONS OF PHOSPHAZENES WITH SOME ALCOHOLS****A. İhsan ÖZTÜRK****Fırat University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Chemistry****1995, Page:70**

Phosphazenes, specially poly (organo) phosphazenes posses a number of characteristics such as the using of drug components for chemotherapeutic applications antibacterial activity. There are many studies about the synthesis, characterizations and applications of phosphazenes.

In this study, the alcoholyses of 1,1-dichlorophosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazane have been studied. 2-isopropoxyethanol benzyl alcohol, allyl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol were chosen as substituents. The starting material, 1,1-dichlorophosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazene was prepared from phosphorus pentachloride and ammonium sulfate. The substitution reactions were carried out by stirring under reflux using a condenser fitted with a CaCl₂ drying tube at 20°C (maximum temperature) for three hours. The reaction products were separated by using column chromatography. The structure of the compounds purified have been determined by elemental analysis, IR, ¹H, ¹³C-NMR spectral data.

Pentasubstitue derivatives of 1,1-dichlorophosphinyl 2,2,2-trichlorophosphazene were obtained and characterized as the main reaction products.

KEY WORDS: Linear Phosphazenes, Alcoholyses

TEŐEKKÖR

Bu arařtırmayı yűksek lisans tezi olarak űneren, alıřmalarım sırasında benden ilgi ve desteęini hi esirgemeyen hocam Sayın Do.Dr. Mustafa ARSLAN'a sonsuz teŐekkűr ederim.

Yine bilgi ve tavsiyelerinden faydalandıęım Sayın Doç.Dr. Adem KILIÇ'a teŐekkűr ederim, çalıřmalarım sűresince yakın ilgi ve desteęini gűrdűęűm deęerli hocam Sayın Prof.Dr. Misir A. ALİBABAĐLU'na teŐekkűrlerimi bir borç bilirim.

Yine bilgi ve hořgűrűlerinden yararlandıęım Kimya Bűlűm Bařkanı Sayın Prof.Dr. Eyűp űZDEMİR'e ve Sayın Prof.Dr. Mehmet COŐKUN'a ve bűlűműműzűn dięer bűtűn deęerli űęretim elemanlarına teŐekkűr ederim.

A. İhsan űZTÖRK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	III
SUMMARY	IV
TEŞEKKÜR	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	IX
TABLolar LİSTESİ	X
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Fosfazenlerin isimlendirilmesi	6
2.2.1. Fosfazenlerin yapıları	10
2.2.2. Fosfor-Azot bağlarının kural dışı olduğu anomalikler	12
2.3. Fosfazenlerin Sentezi	13
2.3.1. Siklo ve polifosfazenlerin sentezi	13
2.3.1.1. Amonyum halojenür ile halofosforan arasındaki reaksiyon ile hazırlama	13
2.3.1.2. Lineer fosfor-azot bileşiklerinin siklikleştirilmeleri	15
2.3.1.3. Azidofosfinlerin termal bozunması ile .	16
2.3.1.4. Aminoklorofosfazenlerin dehidrohaloje- nasyonu ile	17
2.3.1.5. Klorofosfinlerin, kloramin veya amonyak ve kloramin ile etkileşmesinden	18
2.3.1.6. Diorganofosforyum halojenürün prolizi ile	18
2.3.1.7. Siklofosfazenin dihidrohalojenasyonu ile .	19
2.3.1.8. Karışık sentezler	19
2.3.2. Monofosfazen ve lineer fosfazenlerin sen- tezi	20

2.3.2.1. Klorofosforanların amonyum klorür ile reaksiyonundan	20
2.3.2.2. Siklofosfazenlerin inorganik halojenürlerle reaksiyonundan	22
2.3.2.3. PCl_5 ile amin bileşiklerinin reaksiyonundan	22
2.3.2.4. Tersiyer bir fosfin veya halofosfinin bir asit ile reaksiyonu	23
2.3.2.5. Tersiyer fosfinlerin diğer reaktiflerle reaksiyonları	23
2.3.2.6. Lineer fosfazenlerin karışık yollarla elde edilmesi	24
2.3.3. Reaksiyon mekanizmaları	25
2.3.1.1. Monofosfazenin oluşumu	27
2.3.3.2. Lineer polimerizasyon	27
2.3.3.3. Siklikleşme	28
2.4. Fosfazenlerin Reaksiyonları	30
2.4.1. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları	30
2.4.2. Fosfazenlerin aminolizi	33
2.4.3. Metatez reaksiyonları	38
2.4.4. Friedel-Crafts yerdeğiştirme reaksiyonları	39
2.4.5. Halofosfazenlerin kompleksleşme reaksiyonu	40
2.4.6. Halofosfazenlerin alkolizi	42
2.4.7. Fosfazenlerin kullanıldığı yerler	45
3. MATERYAL VE METOT	46
3.1. Kullanılan Maddeler ve Malzemeler	46
3.1.1. Kullanılan maddeler	46
3.1.2. Kullanılan malzemeler	46
3.2. Kullanılan malzemelerin saflaştırılması	46
3.2.1. $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ 'in sentezlenmesi	46
3.2.2. 2-izopropiloksi etanolun (I) ile reaksiyonu	47

VIII

reaksiyonu	47
3.2.3. Alilil alkolün ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$), (I) ile reaksiyonu.....	48
3.2.4. Benzil alkolün ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), (I) ile reaksiyonu.....	48
3.2.5.Tetrahidrofurfural alkolün($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$), (I) ile reaksiyonu.....	49
4.BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1.Ürünlerin Karakterizasyonu	53
4.1.1. 1,1,-Bis(izopropiloksietoksi)fosfinil-2,2,2,- tris (2.izopropiloksietoksi) fosfazen	54
4.1.2.1,1-Bis(allyloksi) fosfinil -2,2,2-tris (allyloksi) fosfazen	56
4.1.3. 1,1-Bis(benziloksi) fosfinil -2,2,2-tris (benziloksi) fosfazen	59
4.1.4. 1,1-Bis(tetrahidrofurfuriloksi) fosfinil- 2,2,2-tris(tetrahidrofurfuriloksi) fosfazen...	65
5. KAYNAKLAR	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1. VI. Bileşiğinin IR Spektrumu	54
Şekil 4.2. VI. Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları.	55
Şekil 4.3. VII. Bileşiğinin IR Spektrumu	57
Şekil 4.4. VII. Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları.	58
Şekil 4.5. VIII. Bileşiğinin IR Spektrumu	60
Şekil 4.6. VIII. Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları	61
Şekil 4.7. II. Fraksiyona Ait IR Spektrumu	62
Şekil 4.8. II. Fraksiyona Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları.	63
Şekil 4.9. III. Fraksiyona Ait IR Spektrumu	64
Şekil 4.10. III. Fraksiyona Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları.	64
Şekil 4.11. IX. Bileşiğinin IR Spektrumu	65
Şekil 4.12. IX. Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları.....	66

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1. Deneylerde Kullanılan ve Elde Edilen Bileşiklerin Adları	51
Tablo 4.2. Elde Edilen Bileşiklerin Açık Formülleri.....	51
Tablo 4.3. IX. Bileşiğinin Elementel Analiz Sonuçları.	67

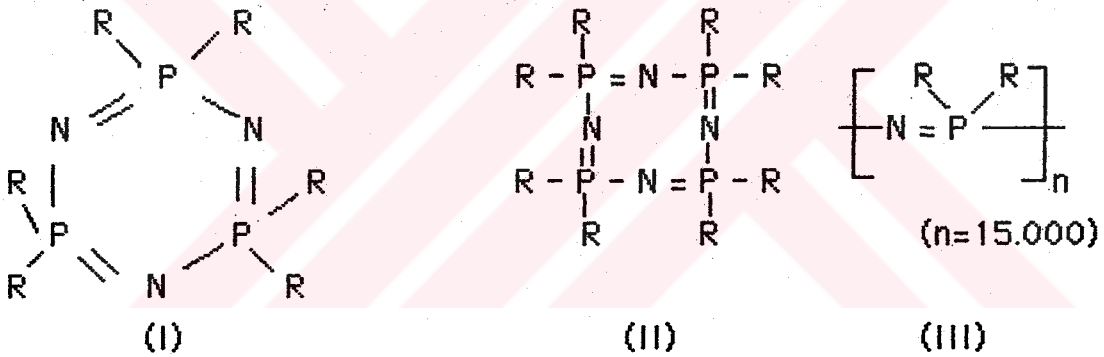


1. GİRİŞ

Fosforun azot ile yaptığı bileşikler üç ana grupta incelenebilir. Bunlar;

- Siklo ve polifosfazenler (veya fosfonitriller)
- Monofosfazenler (veya fosfiniminler)
- Fosfazenler

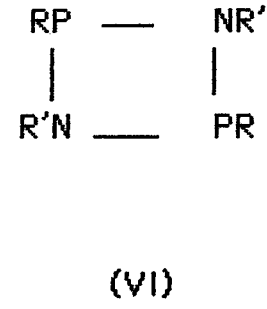
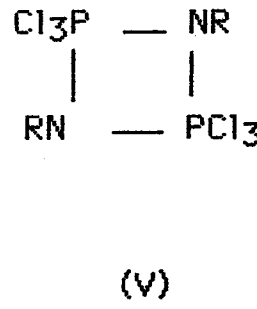
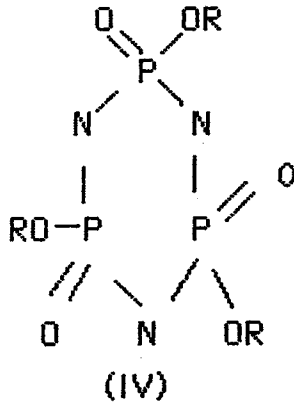
Siklo veya polifosfazenler en iyi bilinen ve üzerinde çok fazla çalışmanın bulunduğu P-N bileşikleridir (Earnshaw ve Greenwood, 1984, Panday vd.1993, Jefferson vd. 1972, Allen, 1991). Bu bileşikler, her fosfor atomuna iki tane sübstitüentin bağlı olduğu halkalı veya düz zincirli bileşiklerdir. Azot üzerinde sübstitüent bulunmamaktadır. Bu tür bir P-N yapısı daha büyük moleküllü bileşikler oluşturmaya yatkındır. Gözlenebilen yapılar, siklik trimer (I), siklik tetramer (II) ve polimer (III) şeklindedir.



Sübstitüent olan (R), halojen, pseudohalojen, amino, azido veya alkoksi, ariloksi, alkilamino, alkil veya aril gibi organik gruplardır veya bunların bir karışımı da olabilir.

Monofosfazenler, $\text{RN} = \text{PR}_3$ yapısına sahiptirler. Birçok temel özellikleri siklik ve polimerik fosfazenlere benzerler, bağ yapıları incelendiğinde siklik ve polimerik fosfazenlerde görülen, bağ yapısının hemen hemen aynı olduğu söylenebilir.

Formal olarak daha doygun bağ yapısına sahip olan bir başka bileşik grubu da fosfazenlerdir. Bilinen bazı fosfazen tiplerine ait formüller aşağıda verilmiştir. Bunlar, Siklotrifosfazen (IV) ve siklik dimerik fosfazenler (V, VI) dir.



Fosfor-azot bileşiklerinin diğer bir grubu da fosfinik asitler $[\text{R}_2(\text{O})\text{P}-\text{NR}_2]$, ve aminofosfin $(\text{R}_2\text{P}-\text{NH}_2)$ gibi bileşikleri ihtiva eder

Fosfazenlerin tarihi gelişimine bakıldığında şunları görmek mümkündür. Sentez edilen ilk fosfazen bileşikler, amonyak (NH_3) ile fosfor pentaklorürün (PCl_5) reaksiyonundan oluşan $(\text{NPCl}_2)_n$ klorofosfazenlerdir. Bu reaksiyon ilk olarak 1834 de Fose, Wöhler ve Liebig tarafından çalışılmıştır.

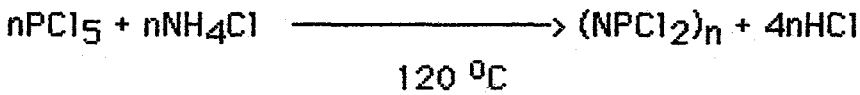
Liebig ve Wöhler tarafından gerçekleştirilen reaksiyonda heksaklorosiklotrifosfazen $(\text{NPCl}_2)_3$ çok az miktarda olduğu halde reaksiyonun esas ürünü olarak fosfan $(\text{NPNH})_n$ meydana gelmektedir. Bu bileşik, sıcak asit veya bazda ısıtmak suretiyle veya su buharı destilasyonu ile kristallendirebilen beyaz renkli bir katıdır. On yıl sonra Gerhatt ve Lavrent basit formülünün NPCl_2 olduğunu göstermişlerdir. 18 yıl sonra Gladstone ve Holmes, daha sonra da Wichelhaus molekül formülünün $(\text{RPCl}_2)_3$ olduğunu tesbit etmişlerdir.

Fosfazen kimyasındaki önemli gelişmeler 19. yüzyılın başlarında görülmüştür. Bu yıllarda Gladstone, Besson, Rossot ve Couldridge tarafından bir çok çalışma yapılmıştır. Özellikle Stokes süstitüsyon (yerdeğiştirme), hidroliz ve fosfazenlerin polimerizasyon reaksiyonları üzerinde çalışmıştır. Özellikle $(\text{NPCl}_2)_{4-7}$ gibi yüksek siklik homologlarına ait yapılarını aydınlatmıştır. Klorofosfazenlerin "inorganik kauçuk" olarak adlandırabileceğimiz, temel polimerizasyonunu, daha sonra da yüksek sıcaklık ve düşük basınçta bu bileşiğin de polimerizasyonunu incelemiştir.

Stokes ayrıca metafosfamik asitlerle, klorofosfazenlerin hidroliz reaksiyonlarını çalışmıştır. Siklofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları da Ficqulement tarafından araştırılmıştır.

1900'lü yılların başlarında bu konudaki uzmanlaşmanın artmasıyla araştırmanın daha belirgin bir çizgiye dönüşmesini sağlamıştır. 1924'de Schene ve Römer tarafından gerçekleştirilen ilk sentez bu sahadaki en önemli çalışmalardan birisidir. Onlar klorofosfazenlerin sentezi için iyi bir metot geliştirdiler. Günümüzde fosfazenlerin ticari üretiminin esası bu temele dayanmaktadır. Reaksiyonun genel şeması aşağıda verilmiştir.

Çözücü



Bu reaksiyonun mekanizması 1960'lı yıllara kadar araştırılmamıştır. Benzer şekilde fakat farklı bir metotla florofosfazenler $(\text{NPF}_2)_n$, 1956'da hazırlanmıştır. Bromofosfazenlerin $(\text{NPR}_2)_n$, ilk sentezi de bu yıllarda gerçekleştirilmiştir. 1950'li yılların ortasından sonra halofosfazenlerin yerdeğiştirme reaksiyonları üzerindeki çalışmalarda da hızlı bir artış olmuştur.

Aminoliz reaksiyonları detaylı bir şekilde incelenmiş, alkoliz, fenoliz, metatez, yerdeğiştirme, Friedel-Crafts reaksiyonları ve diğer bir çok reaksiyon değişik araştırma gurupları tarafından çalışmaktadır (Kılıç ve et. al.1991, Bulloch ve Keat, 1979, Irvine ve Keat, 1972, Kılıç ve Shaw, 1991). Fosfazenlerin polimerizasyonu ile ilgili çalışmalar da Stokes ile başlamıştır. İnorganik bir polimer grubu olan fosfazenlere ilgi duyulması 1950'lilerden sonra bu sahadaki sentetik gelişmede önemli rol oynamıştır. Bu sırada uzay endüstrisi ve diğer bazı endüstriler için yeni polimerler üzerinde çalışılmaya başlanması, fosfazen esaslı polimerlerin de geliştirilmesine neden olmuştur. Polimer sahasında çalışılan üç önemli araştırma konusu aşağıda belirtilmiştir.

1. Lineer siklo yapıların polimerizasyon ve depolimerizasyonun incelenmesi,

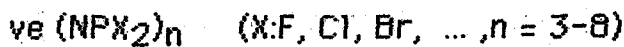
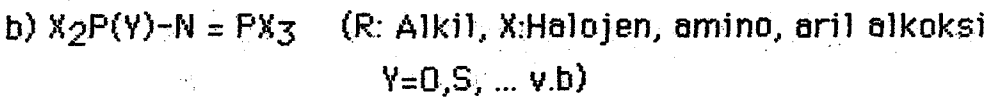
2. Lineer ve yüksek molekül ağırlıklı organik fosfazen polimerlerinin sentezi,

3. Karşı bağıli siklo matriks polimerlerin geliştirilmesi.

Altı üyeli siklik yapıdaki heksaklorosiklotrifosfazenin yapısı ilk defa Stokes tarafından önerilmiştir. Bununla beraber detaylı yapı analizi ise daha sonra yapılmıştır. İlk olarak bir fosfazenin X-ışınıyla yapısının aydınlatılması Meyer, Lotmer ve Pankow tarafından 1936 'da gerçekleştirilmiştir. Onlar yüksek molekül ağırlıklı $(NPCl_2)_n$ polimerinin zincir uzunluğunu ölçmüşler ve bu değerden zincir açıları ve P-N bağıının uzunluğunu hesaplamışlardır.

1939 'dan sonra Ketelaar Vries, kloro-sübstitüe tetramer $(NPCl_2)_4$ 'in, X-ışını yardımıyla yapısını aydınlatmış ve bu çalışma ile bağı uzunlukları ile bağı açıları kesin olarak bulunmuştur. Trimerin yapısı $(NPCl_2)_3$, Brockway ve Bright tarafından 1943 'de elektron difraksiyon metodu kullanılarak incelenmiştir. Fakat 1958 de Wilson ve Carroll tarafından X-ışınları ile inceleninceye kadar tam olarak yapısı aydınlatılamamıştır. Bu sahada X-ışını metodunun kullanımı, çalışmaları hızlandırmıştır. Diğer fiziksel teknikler de fosfazenlerin yapı tayini için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknikler arasında IR, Raman, UV, NMR, ESR, Termal analiz ve Kütle spektroskopisi sayılabilir. Tahmin edilebileceği gibi bağı teorilerindeki gelişmeler yapısal araştırmalarla paraleldir. Fosfazenlerdeki bağlanmaya ilişkin ilk önemli çalışmalar 1958 ve 1961 arasında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar neticesinde bağlanma özellikleri ve yapılarının aydınlatılması son derece kolaylaşmıştır.

Asiklik ve siklik fosfazenler genelde şu formüllerle gösterilirler:



Bu yapılar içinde $-N = PX_2$ - grubunun tekrarlanmasıyla küçük molekülü bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşik elde

edilebilir. Düz zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler. Isıtma ile halkalı fosfazenlerin halkaları açılır ve düz zincirli hale dönüşürler (Shaw v.d, 1962).

Bu çalışmada, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ lineer fosfazeninin 2-izopropiletoksietanol, allyl alkol, benzil alkol, tetrahidrofurfuril alkol ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Literatürde, $Cl_3P=NP(O)Cl_2$ alkollerle nükleofilik süstitüsyon $S_N(1)$ reaksiyonu üzerine (Quassini v.d. 1985, John, v.d. 1984, Goehring ve Lehr 1963, Riesel v.d. 1983), çalışmalar bulunmasına rağmen, sözkonusu alkollerle (1979-1994) reaksiyonlarına ait araştırmaların bulunmaması bu konudaki çalışmaya temel teşkil etmiştir.

Çalışmada $Cl_3P = N-P(O)Cl_2$ bileşiğinin seçilmesinin sebepleri ise aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- I. Isıtıldığında polidiklorofosfazen elde edilmesi
- II. Farklı çevreye sahip iki fosfor atomu bulundurduğundan spektroskopik açıdan önemli bileşikler oluşturabilmesidir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Fosfazenlerin İsimlendirilmesi

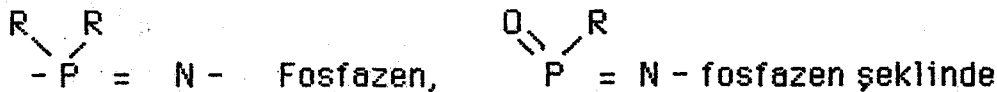
Genelde birçok heterosiklik veya düz zincirli inorganik bileşiklerde olduğu gibi fosfor-azot bileşiklerinin adlandırılmasında da karışıklıklar mevcuttur. Son yıllarda fosfor-azot bileşikleri için üç temel isimlendirme sistemi geliştirilmiştir. Bunlar;

- i) Fosfazen
- ii) Fosfonitrilik
- iii) Hidroazofosforin

şeklinde. Ayrıca düşük molekül ağırlıklı lineer moleküller "Fosfonimin" veya "Fosfazo" şeklinde de isimlendirilmektedir. Fosfazen şeklindeki adlandırma sistemi sistematik kullanım kolaylığından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Burada da buna dayalı isimlendirme sistemi kullanılmaktadır. Bunun yanında daha kısa isimlendirme metotları da vardır.

Halkalı türevler ve yüksek polimerler için de fosfazen şeklindeki adlandırma uygulanabilecek en önemli isimlendirme sistemidir. Ayrıca fosfor-azot kimyasında bulunan geniş polimerik serilerin değişik üyelerine uygulanabilme avantajları da vardır. Sistem, organo silikon kimyasında ve yapısal benzerlik olan diğer bileşik gruplarına ait isimlendirme sistemi ile benzerlikler taşımaktadır.

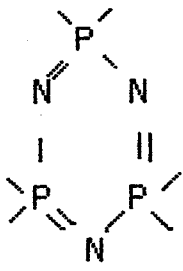
Fosfazen isimlendirme sisteminin temeli tekrarlanan birimdeki fosfor-azot bağının sayısına dayanır.



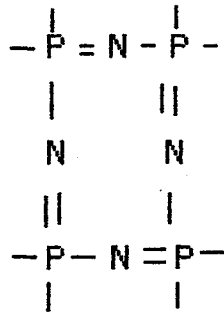
isimlendirilir. Daha basit bir örnek verilirse, P ile N arasındaki bağ sayısına göre;

- i) $\text{H}_2\text{N} - \text{PH}_4$ (Fosfazen)
- ii) $\text{HN} = \text{PH}_3$ (Fosfazen)
- iii) $\text{N} \equiv \text{PH}_2$ (Fosfazin) diye adlandırılırlar.

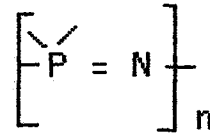
Polimerik bileşiklerin polimerleşme derecesini göstermek üzere, tri, tetra, penta ve poli gibi ön ekler getirilir. Eğer halkalı bir sistem ise ayrıca siklo- ön eki de getirilir.



(VII)



(VIII)

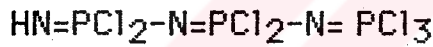


(IX)

(VII) bileşiği siklotrifosfazen, (VIII) siklotetrafosfazen ve (IX) bileşiği de polifosfazen olarak isimlendirilir.

Yapıda süstitüentlerin olması durumunda ilk olarak süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir. Daha sonra $-N=P-$ grubunun sayısını vermek üzere, di, tri, tetra, gibi ön eki söylendikten sonra fosfazen terimi eklenir. Çifte bağların sayısı ve yeri latince olarak belirtildikten sonra -an son eki ilave edilir. Halkalılarda ise süstitüentlerin isminden sonra siklo - ön eki getirilir.

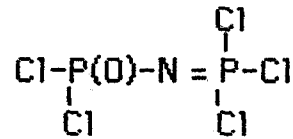
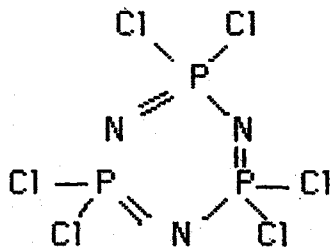
Örnek olarak aşağıda bazı bileşikler verilmiştir.



2,2,4,4,6,6,6-Hepta klorotrifosfaza

1,3,5- trien

(I)



1,1-diklorofosfinil

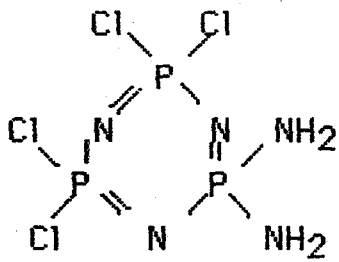
-2,2,2,-tri klorofosfazen

(II)

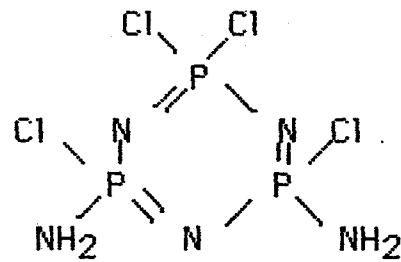
2,2,4,4,6,6 heksaklorosiklotrifosfaze -1,3,5-trien

(III)

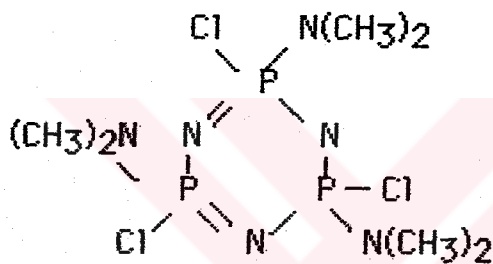
Bu adlandırma sisteminde adlar uzun olduğundan dolayı daha kısa fakat sistematik olmayan adlandırma sistemi kullanılır.



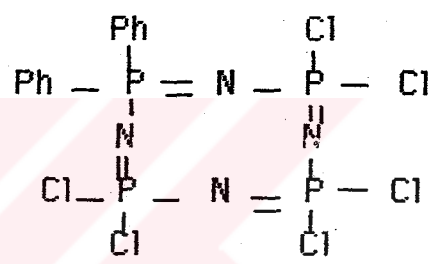
Diamino-tetrakloro-
siklotrifosfazen
(Geminal)
(IV)



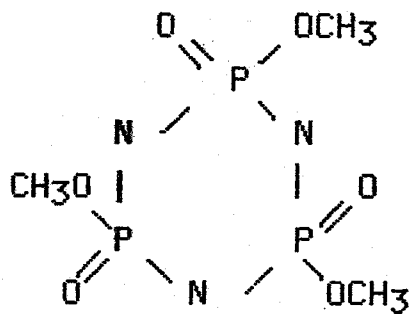
Diamino-tetraklorosiklo-
trifosfazen
(Nongeminal)
(V)



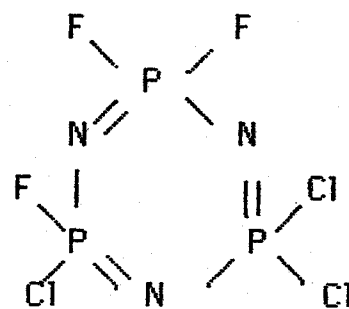
1,3,5-trikloro-1,3,5 tris
(dimetilamino) Siklotrifosfazen
(Nongeminal)
(VI)



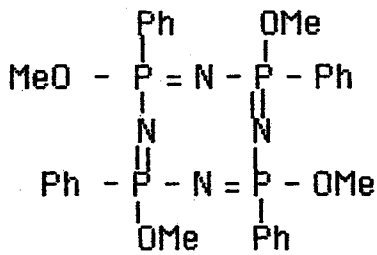
1,1-difenilheksakloro-
tetrafosfazen
(Geminal)
(VII)



1,3,5 tris (metoksiokso)
-2,3,6-trimetil siklotrifosfazen
(Nongeminal)
(VIII)

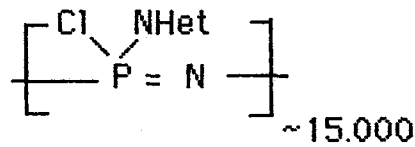


1,1,3-trifloro-3,5,5-
triklorosiklotrifosfazen
(IX)



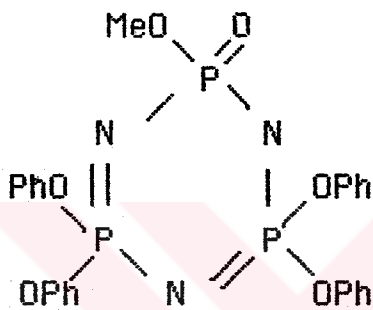
1,3,5,7-tetrafenil-
1,3,5,7-tetrametoksi
siklotetrafosfazen

(X)



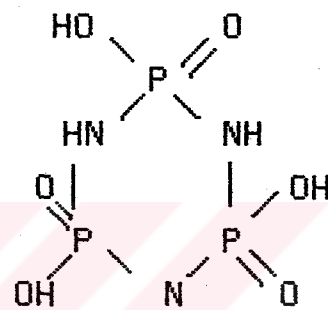
Nongeminal
Poli(Etilaminklorofosfazen)

(XI)



1,1-metoksiokso-3,3,5,5-tetra
fenoksi-2-metilsiklotrifosfazen

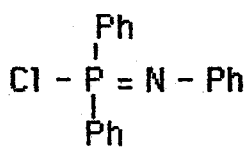
(XII)



1,3,5-tris(hidroksiokso)-
2,4,6-trihidrosiklotrifosfa

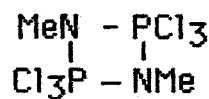
(V) azen (trimetafosfimid
asit)

(XIII)



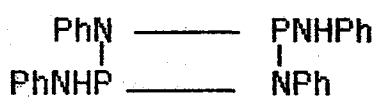
P-Difenilkloro-N-fenil
monofosfazen

(XIV)



1,1,1, 3,3,3-hekzakloro-2,4-
dimetildifosfa (V) zan

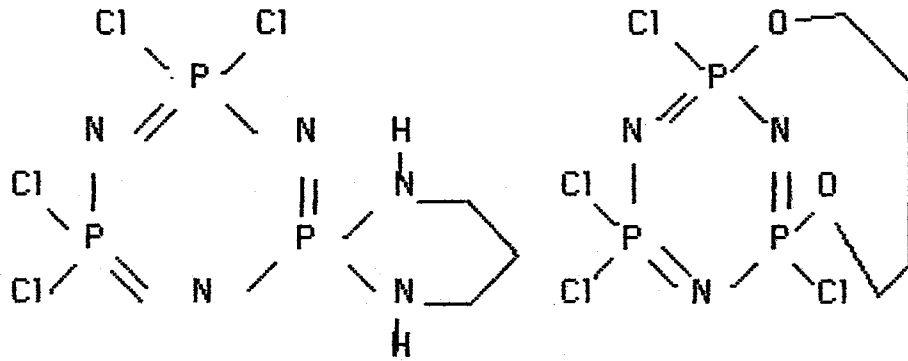
(XV)



1,3- Bis (fenilamino)-2,4- difenil
siklodifosfa (III) zan

(XVI)

Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise geminal, farklı fosfor üzerinde ise nongeminal bileşiktir. Birden fazla fonksiyonlu grup (diamin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerle $(\text{NPCl}_2)_{3,4}$ 'ün reaksiyonundan oluşmuş fosfazenlerde süstitüentin iki ucu aynı fosfora bağlanırsa Spiro, farklı fosforlara bağlanırsa Ansa terimleri kullanılır. (XVII) ve (XVIII) bileşikleri buna örnek olarak verilebilir.



Spiro (propan -1,3-diamino)-
tetraklorosiklotrifosfazen
(XVII)

Ansa-(bütan-1,4 dioksi)-
tetraklorosiklotrifosfazen
(XVIII)

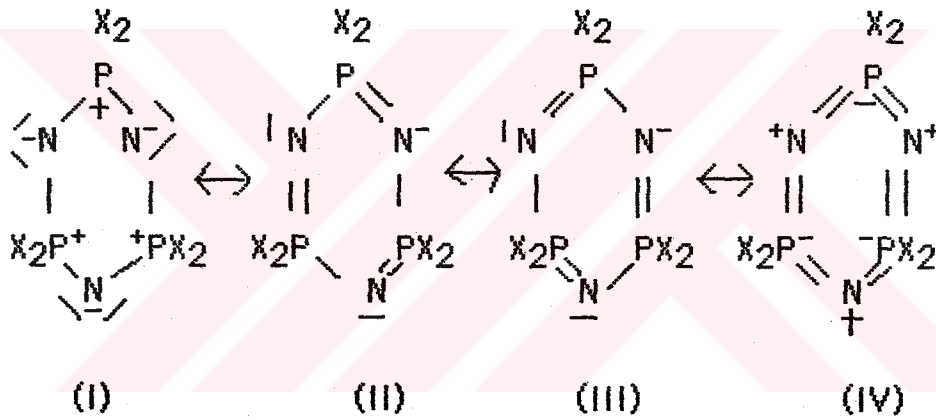
2.2.1. Fosfoazenlerin yapıları: Modern kimyadaki gelişme, molekül yapısı ile fiziksel özellikler ve aktivitesi arasındaki ilişkiyi de geliştirmiştir. Bu gelişme P-N kimyasında da kendini göstermektedir. Moleküllerin yapıları ile ilgili bilgiler birbirine yakın olmakla beraber iki grupta incelenebilir.

Molekül geometrisi, bağ açısı ve uzunluğu, halkalı veya halkasız oluşu, düzlemsel veya düzlemsel olmayan halkalı bir sistemin olması gibi bilgilerdir. Diğer grupta ise moleküllerin elektronik yapıları bağ kuvvetleri, orbital hibritleşmesi ve π bağının mevcudiyeti gibi bilgilerdir. Moleküller için teorik modeller, bağ tipleri ile ilgili bilgilerin daha kolay anlaşılmasını sağlarlar. Burada fosfor-azot bileşiklerinin elektronik yapıları için birkaç model düşünülmüştür.

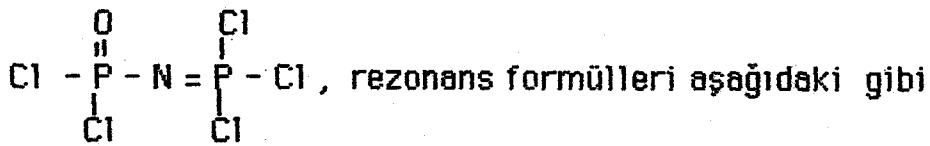
Fosfor ile azot arasındaki bağın, tek, çift veya üç tane olmasına göre bir sıraya konulmuştur (Shaw, 1962). Bunlar,

Fosfazan ($\text{H}_2\text{N}-\text{PH}_4$), Fosfazen ($\text{HN}=\text{PH}_3$),
Fosfazin ($\text{N}=\text{PH}_2$) şeklindedir.

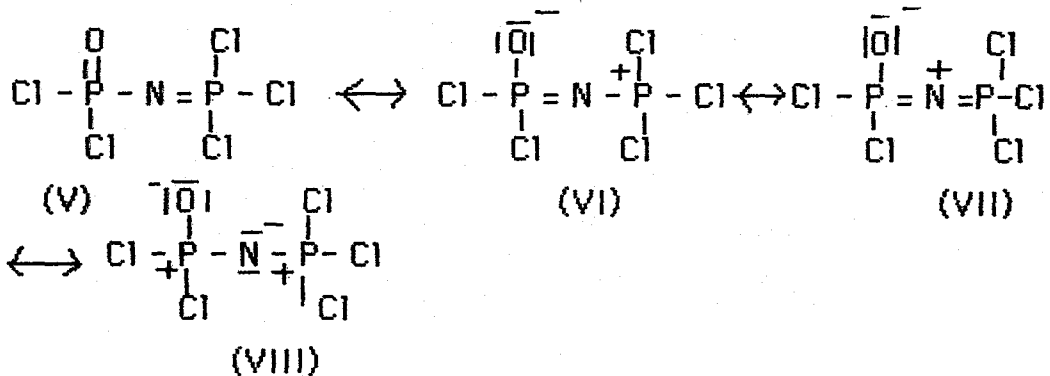
Fosfazenler düz zincirli veya halkalı yapıda olabilir. Açık zincirli fosfazenler literatürde az bulunmasına rağmen halkalılar oldukça çoktur. Açık zincirli fosfazenlerde en fazla altı fosfor atomu içeren bileşikler elde edilmiştir (Allcock vd.1985). Buna rağmen halkalı fosfazenlerde halkada iki ve daha çok fosfor atomu içeren bileşikler bulunmaktadır. Ayrıca bitişik halkalı (bisiklik, trisiklik vb.) fosfazenler de vardır (Barendt v.d. 1989). Halkalı fosfazenlerde elektron delokalizasyonu olduğundan dolayı kararlı yapıya sahiptirler (Allen, 1991). Aşağıdaki rezonans formüllerinde görüldüğü gibi π bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π elektron yoğunluğu düşmüştür (Formül, I, II, III ve IV).



Benzer şekilde çıkış maddesi olarak alınan bileşiğin,

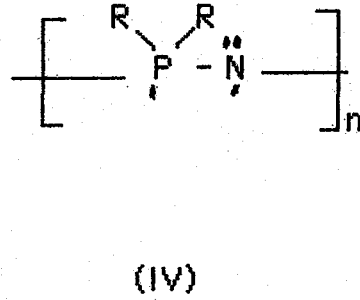
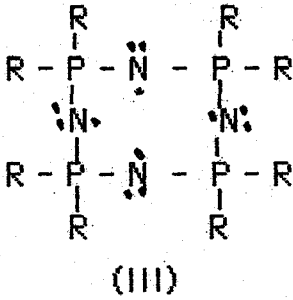
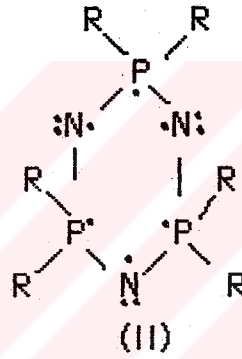
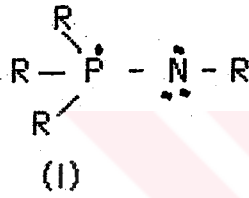


yazılabilir (Formül V, VI, VII ve VIII)



2.2.2. Fosfor-Azot bağlarının gösterdiği anormallikler

Dört koordineli fosforun iki koordineli azota bağlandığı bilinen birçok bileşik vardır (I). Monofosfazen, (II) Siklotrifosfazen, (III) Siklotetrafosfazen, (IV) yüksek molekül ağırlıklı polifosfazenlerin tümü bu çeşit bağ düzenlenmesiyle karakterize edilen bileşiklerdir. Bu tip bileşiklerdeki σ bağının oluşumunda fosforun beş valans elektronundan dördü ve azotun beş valans elektronundan ikisi kullanılır. Geriye bir elektron fosfordan, üç elektron da azottan kaldığı dikkate alınır (I-IV) bileşikler için aşağıdaki yapılar yazılabilir.



Fosforun bir elektronu ile azotun bir elektronu Π bağı oluştururken, azotun bir çift elektronu bağ yapmadan kalır.

Bu tür bileşiklerdeki bağlarla ilgili bilgilerin kısa bir özeti aşağıda verilmiştir.

1- Halkalı ve düz zincirli fosfazenler beklenenden daha kararlıdır.

2-Fosfazenlerde fosfor azot (P-N) bağ uzunlukları saf kovalent

σ bağları için beklenenden daha kısadır. En kısa bağ uzunlukları, en elektronegatif ligantların bulunmasıyla görülür.

3- Simetrik olmayan ligantların bulunması hariç, genellikle fosfazen iskeletinde yer alan bağların uzunlukları birbirine eşittir.

4- Siklo ve polifosfazenlerdeki fosforun bağ açıları yaklaşık 120° iken bu açılar azotta 120° den 148.6° ye kadar değişmektedir.

5- Bazı siklik fosfazenler düzlemsel yapıda iken bazıları bükülmüş durumdadır. Bükülmenin olması veya olmaması molekülün kararlılığı üzerinde pek fazla etkisi yoktur.

6- Siklofosfazenlerde halkada yer alan azot atomları bazik koordinasyon merkezleri olarak davranırlarken, elektron sağlayan ligantlar fosfor ile etkileşirler.

7- Spektral özellikleri, Π -elektron sistemli organik bileşiklerinkine benzemektedir. Siklo ve polifosfazenler için söz konusu olmamakla beraber, delokalizasyonun artmasıyla batokromik (kırmızıya) kayma gözlenir.

8- Organik aromatik sistemlerdekinin aksine, fosfazen halkası veya zincirini elektrolitik olarak indirgemek çok zordur.

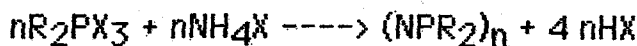
2.3. Fosfazenlerin Sentezi

Literatürde P-N bileşiklerinin sentezine ait çok sayıda bilgi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları doğrudan sentez yolu ile hazırlanırken, bazıları da uygun şartlarda süstitüsyon reaksiyonları ile hazırlanır. Burada direkt hazırlama teknikleri verilecektir.

2.3.1. Siklo ve polifosfazenlerin sentezi

2.3.1.1. Amonyum halojenür ile halofosforan arasındaki reaksiyon ile hazırlama

Halofosforanlar amonyum klorür ile siklofosfazenleri verirler. Genel olarak şu şekilde gösterilebilir.

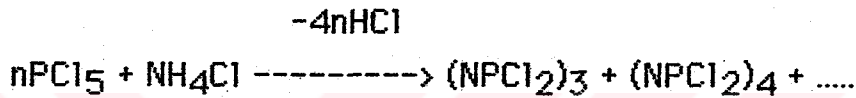


R : kloro, bromo veya bir organik grup olabilir.

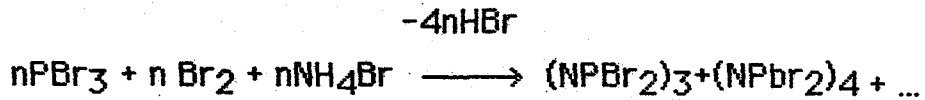
X : kloro veya boromo olabilir.

Reaksiyon tetrakloretan veya klorbenzen gibi halojenli bir çözücüde kaynatılarak gerçekleştirilir. Siklik trimer ve tetramerler daha fazla miktarda oluşurken, siklik pentamer ve heksamerler daha küçük miktarda oluşurlar, bu sırada lineer maddeler de oluşabilir.

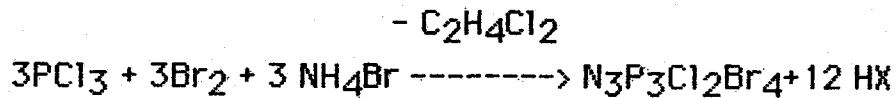
Çok yaygın olarak kullanılan bir reaksiyon fosforpentaklorür ile amonyum klorür arasında meydana gelen reaksiyondur. Beyaz renkli, kararlı, heksaklorosiklotrifosfazen, $(\text{NHC1}_2)_3$ ve oktaklorosiklotetrafosfazen $(\text{NPC1}_2)_4$ meydana gelir. Reaksiyon şöyle gösterilebilir.



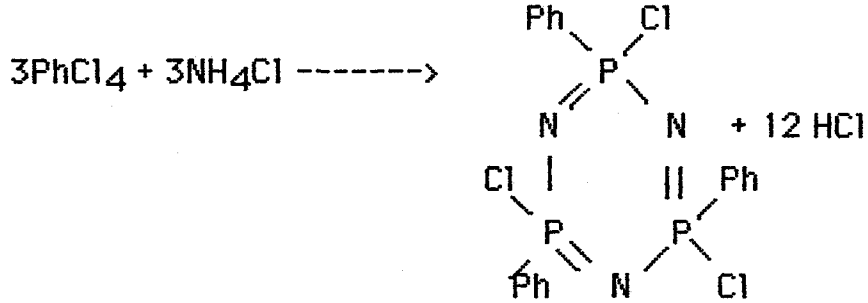
Bu reaksiyon fosfazen kimyasında oldukça önemlidir. Çünkü siklo ve polifosfazenlerin ticari olarak üretiminde en ucuz ve uygun yoldur. Klorosiklofosfazenlerinde ticari olarak üretiminin temelini oluşturur. Benzer reaksiyonlar bromofosfazenlerin hazırlanmasında da kullanılabilir. Genel reaksiyon;



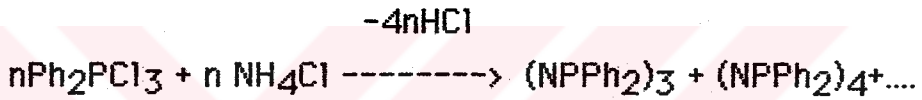
şeklinde verilebilir. Bromobileşikleri, klorobileşiklerinden daha duyarlıdır. Onun için atmosferik nem ile daha kolay bozunurlar. Kloro-bromosiklofosfazenler, fosfor halojenür ve amonyum halojenürün karışımının reaksiyona sokulması ile elde edilebilir. Reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Organosiklofosfazenler de benzer metotlarla sentezlenebilir. Örnek olarak 1,3,5-trifenil -1,3,5 -triklorosiklotrifosfazenin, feniltetraklorofosforan ve amonyum klorürden elde edilişi verilebilir.



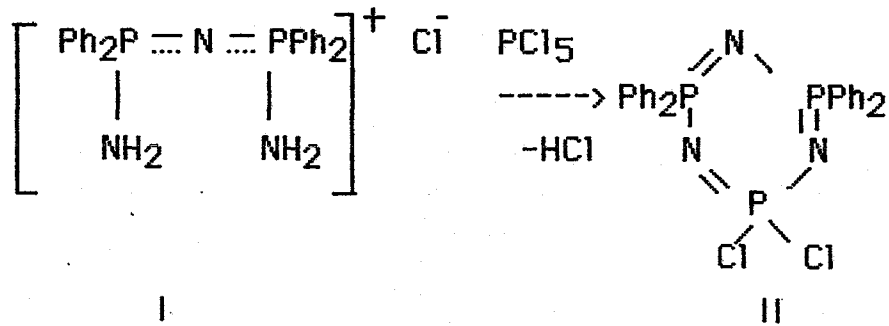
siklofosfazenin tam olarak fenilenmesi istenirse

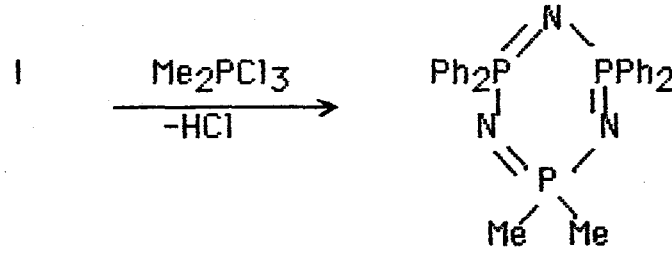


reaksiyonunun gerçekleştirilmesi gerekir.

2.3.1.2. Lineer fosfor-azot bileşiklerinin siklikleştirilmeleri

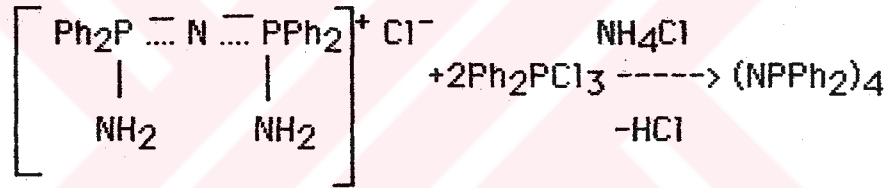
Terminal amino grubuna sahip bir lineer fosfazen, bir halofosforan ile reaksiyona sokulursa siklofosfazen elde edilir. Bu tip sentez ile ilgili çok sayıda örnek vermek mümkündür. Bunlardan bir tanesi aşağıda verilmiştir.





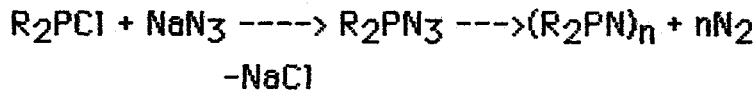
Burada I bileşiği (diaminofosfazen tuzu), difeniltriklorofosfozanın kloroformda NH₃ ile reaksiyonundan elde edilebilir.

I bileşiği Ph₂PCl₃ (difeniltriklorofosfazan) veya PhPCl₄ (feniltetraklorofosfazan) ile reaksiyona sokulursa siklotetrafosfazen elde edilir.

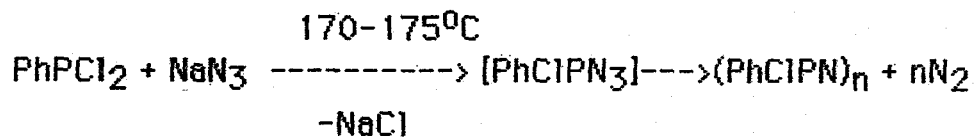


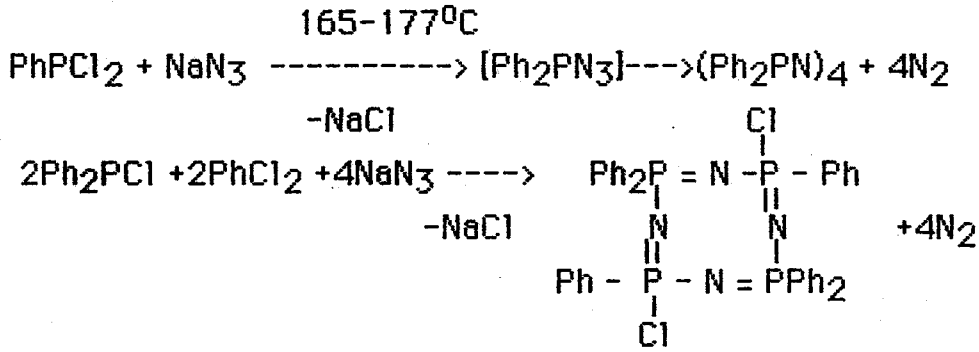
2.3.1.3. Azidofosfinlerin Termal bozunması ile

Bu tip bir reaksiyonda halofosfin ile metal asit arasında bir metatetik yerdeğiştirme reaksiyonu meydana gelir. Bunu ise oluşan amidofosfinin dikkatli bir şekilde bozundurulması takip eder. Reaksiyon şu şekilde gösterilebilir.



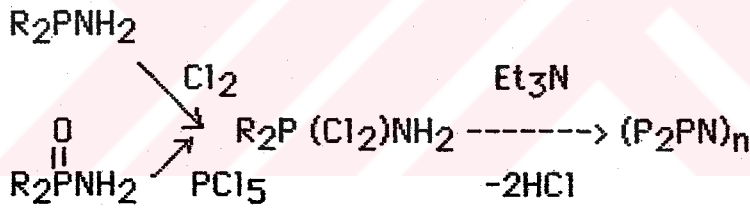
Bu reaksiyon değişik siklo ve polifosfazenlerin elde edilmesinde kullanılır.



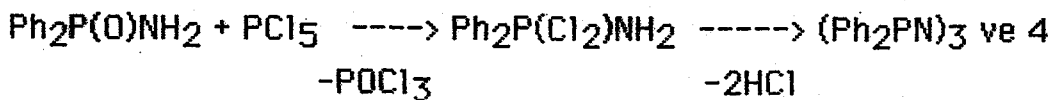
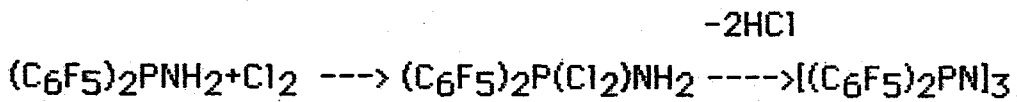


2.3.1.4. Aminoklorofosfazanların dehidrohalojenasyonu ile

Aminodiklorofosfazanlar $[\text{R}_2\text{P}(\text{Cl}_2)\text{NH}_2]$ tersiyer bir amin beraberliğinde dehidrohalojenasyona uğratılırsa siklo veya polifosfazen elde edilir. Bu reaksiyon için gerekli olan aminodiklorofosfazenler aminofosfinlerin oksidatif klorlanmasıyla veya fosfinik amitlerin klorlanması ile elde edilirler. Toplu reaksiyon şu şekilde gösterilebilir.



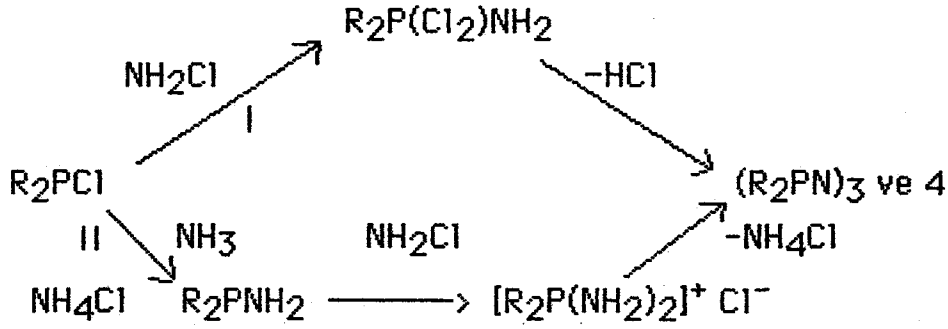
Bu reaksiyondaki aminodiklorofosfazen, $[\text{R}_2\text{P}(\text{Cl})\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$ yapısında olup fosfiniminhidroklorür şeklinde rol oynar.



Dehidrohalojenasyon işlemi trietilamin beraberliğinde kuvvetli bir bazla veya vakumda ısıtma ile yapılabilir.

2.3.1.5. Klorofosfinlerin, kloramin veya amonyak ve kloramin ile etkileşmesinden

Genel reaksiyon şeması aşağıdaki gibi verilebilir. Burada iki ayrı yoldan elde etmek mümkündür.

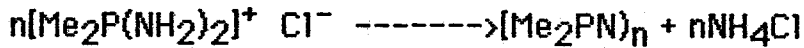


II. yolda kullanılan kloramin-amonyak karışımı, gaz fazında klorun fazla miktardaki NH_3 ile reaksiyonundan elde edilebilir. Bu gaz karışımı, difenil klorofosfinin tetrakloroetandaki çözeltisinden geçirilirse $(\text{NPh}_2)_3$ ve 4 elde edilir.

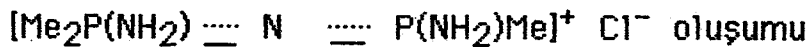
2.3.1.6. Diorganofosfonyum halojenürün prolizi ile

Yukarıda ikinci yolda verilen ve ara ürün olarak elde edilen $[\text{R}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]^+ \text{Cl}^-$ bileşiği elde edilir. $[\text{Me}_2\text{P}(\text{NH}_2)_2]^+ \text{Cl}^-$ dimetildiaminofosfonyum klorürün 200°C de pirolizi ile molekül ağırlığı yaklaşık 120 tekrarlanan birime karşılık gelecek şekilde poli(dimetilfosfazen) elde edilir.

200°C



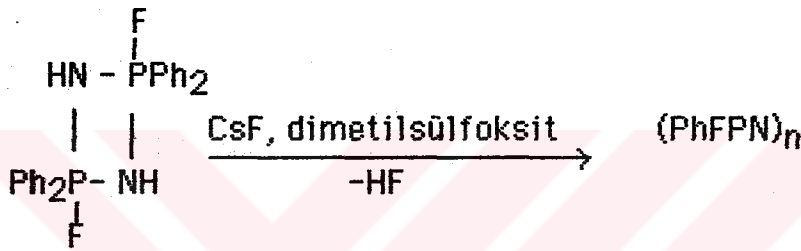
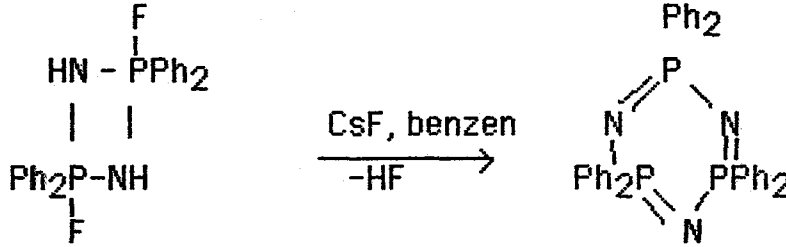
reaksiyonunun muhtemel mekanizması önce



gerçekleşir. Sonra siklofosfazene dönüşümü ve bunu takiben de polimerizasyon gerçekleşir.

2.3.1.7. Siklofosfazenin dihidrohalojenasyonu ile

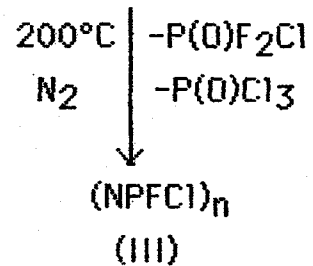
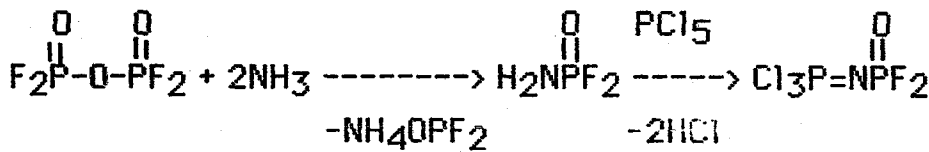
Siklodifosfazenler, dehidrohalojenasyona uğrarlarsa siklotri veya daha yüksek siklofosfazenler elde edilir.



Bu reaksiyonun polimerleşme derecesi ile ilgili herhangi bir bilgi yoktur.

2.3.1.8. Karışık sentezler

Poli(kloroflorofosfazen) (III), $\text{F}_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})\text{F}_2$ 'nin aminolizi ile hazırlanabilir.



2.3.2. Monofosfazen ve lineer fosfazenlerin sentezi

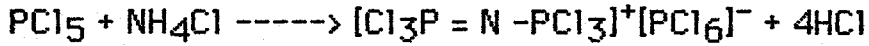
Monofosfazenlerin ve ona bağlı lineer bileşiklerin sentezi ile ilgili birçok reaksiyon türü bulunmaktadır.

Bunlar şu şekilde özetlenebilir.

2.3.2.1. Klorofosforanların amonyum klorür ile reaksiyonundan

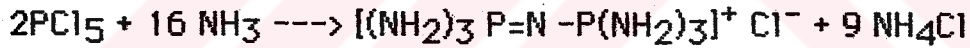
PCl_5 ile NH_4Cl arasındaki reaksiyon genellikle siklofosfazenlerde olduğu gibi lineer fosfazenlerin elde edilmesinde de kullanılır.

Temel reaksiyon aşağıdaki gibidir.

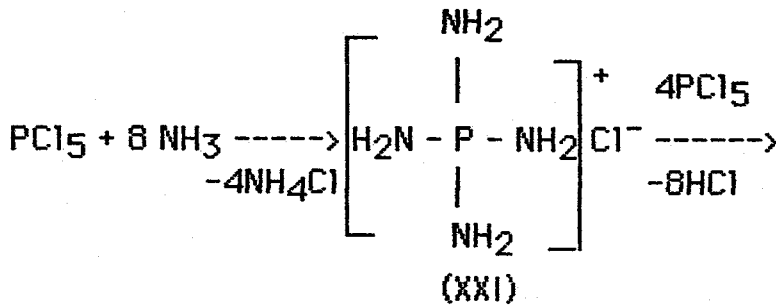


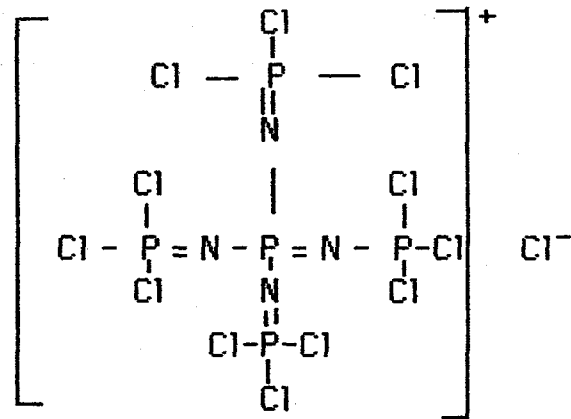
reaksiyon simetrik-tetrakloreten-nitrobenzen karışımında $80-140^\circ C$ de gerçekleştirilir. Reaksiyon sonunda $310-315^\circ C$ de eriyen beyaz iğneler şeklinde kristallenen fosfazen tuzu elde edilir.

Sıvı amonyak, PCl_5 ile lineer aminofosfazen verir.

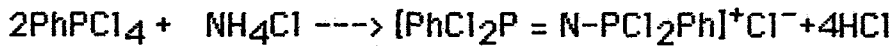
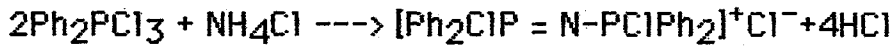


NH_3 ile PCl_5 arasındaki reaksiyondaki oluşan ürünlerden birisi de tetraaminofosfonyum klorürdür (XXI). Bu bileşiğin PCl_5 ile ileri derecede reaksiyonu ile dallanmış klorofosfazen tuzu elde edilir.

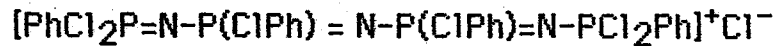
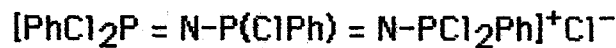
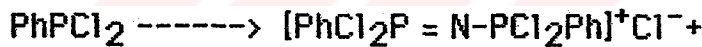




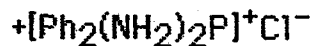
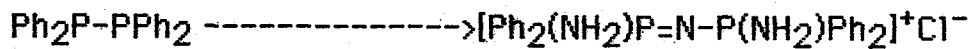
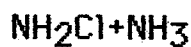
Fenil sübtitüe lineer fosfazenler, fenilklorofosfazen ile amonyum klorür arasındaki reaksiyonlardan elde edilebilir.



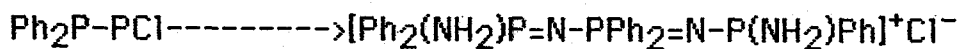
I. reaksiyon tetrakloroetanda 130°C de %90 verimle gerçekleştirilirken, ikinci reaksiyon sıcak tetrakloroetanda %60 verimle elde edilebilmiştir. Benzer ürünler fenildi-klorofosfinin (PhCl_2P), azot triklorür (NCl_3) ile reaksiyonundan elde edilebilir.



Benzer lineer fosfazenler tetrafenildifosfinin, amonyak ve kloraminin gaz fazındaki bir karışımı ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilebilir.



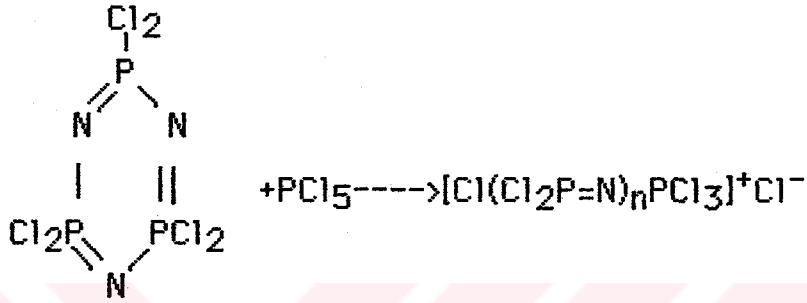
Difenilklorofosfin, hidrazin hidroklorür ile reaksiyona girerse;



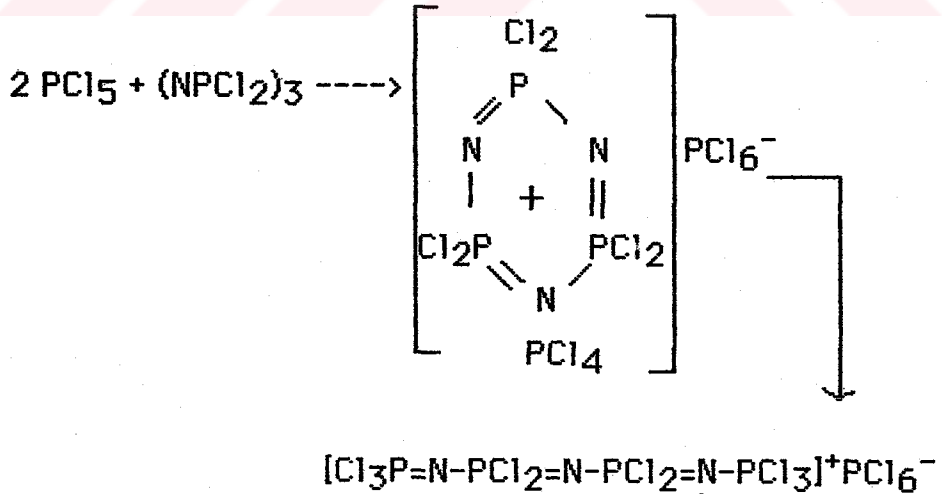
Elde edilen ürün 280-305°C de vakumda ısıtılırsa hekzafenil siklotrifosfazen (NPPh₂)₃ elde edilir.

2.3.2.2. Siklofosfazenlerin inorganik halojenürlerle reaksiyonundan

PCl₅, heksaklorosiklotrifosfazen veya oktaklorosiklotetrafosfazen ile reaksiyona sokulursa lineer ürün elde edilir.



Reaksiyonun mekanizması şu şekilde özetlenebilir. PCl₅, (NPCl₂)₃ ye elektrofil olarak etki eder. Bunun sonucunda [PCl₄]⁺ [PCl₆]⁻ kompleksi oluşur. Bunu halka açılmasıyla siklofosfazen katyonunun oluşumu takip eder.



PCl₅ yerine, AlCl₃ veya BCl₃ kullanıldığı zaman da halka açılmasının olduğu gözlenmiştir.

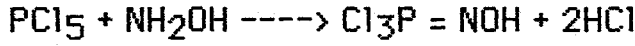
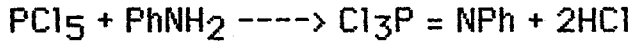
2.3.2.3 PCl₅ ile amin bileşiklerinin reaksiyonundan

Bu sentez tipi Kirsanov reaksiyonu olarak adlandırılır.

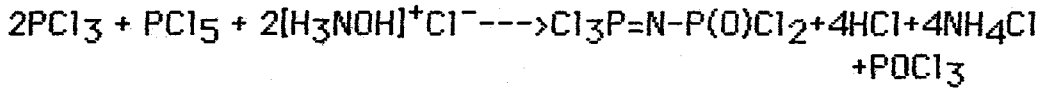
Genel olarak şu şekilde gösterilebilir.



Birkaç örneği şöyle sıralayabiliriz.

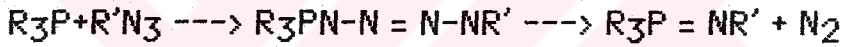


Buna çok yakın bir reaksiyon türü de, PCl_5 , PCl_3 ve hidroksilaminhidroklorürün reaksiyonudur.



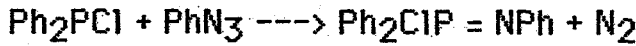
2.3.2.4. Tersiyer bir fosfin veya halofosfinin bir asit ile reaksiyonu

Bu reaksiyon, monofosfazenlerin ilk elde edilmiş reaksiyonlarından biridir. Tersiyer fosfin eterdeki organik asit ile reaksiyona sokulur.



R ve R' aromatik veya alifatik olabilir. Eğer bu gruplar alifatik ise neme karşı çok duyarlıdırlar. Aromatik olduğu zaman suya karşı bile kararlılık gösterirler.

Elde edilmiş örneği

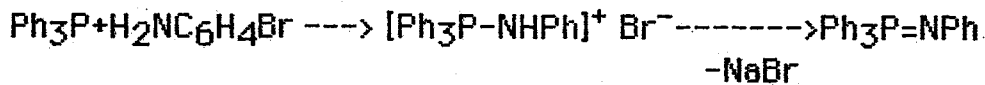


N-fenilmonofosfazen

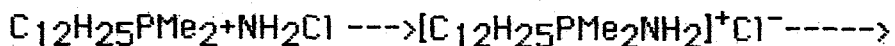
2.3.2.5. Tersiyer fosfinlerin diğer reaktiflerle reaksiyonları

Örnek olarak 2 veya 4 bromoanilin, kloraminin reaksiyonları verilebilir.

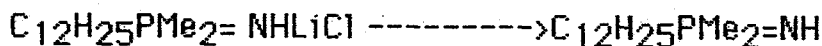
NaOH



n-BüLi



Isıtma

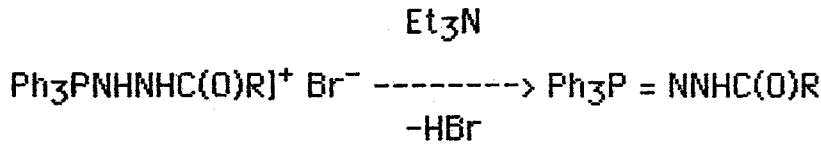


-LiCl

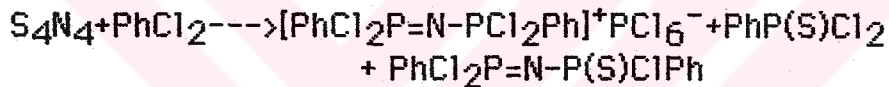
2.3.2.6. Lineer fosfazenlerin karışık yollarla elde edilmesi

Yukarıda verilen şartlardan biraz daha farklı olan bu tür sentez reaksiyonları şu şekilde sıralanabilir.

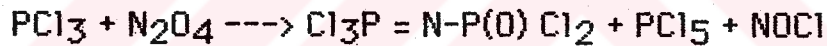
- a. $\text{Ph}_3\text{PNHNHC(O)R}^+ \text{Br}^-$ nin dehidrohalojenasyonu ile



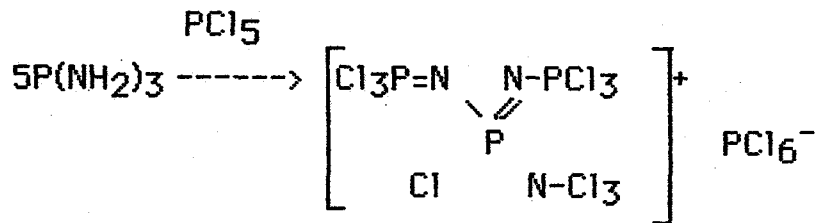
- b. Tetrakükürt tetraazotun, fenildiklorofosfin ile reaksiyonundan daha uzun zincirli maddelerin yanında lineer difosfazen elde edilir.



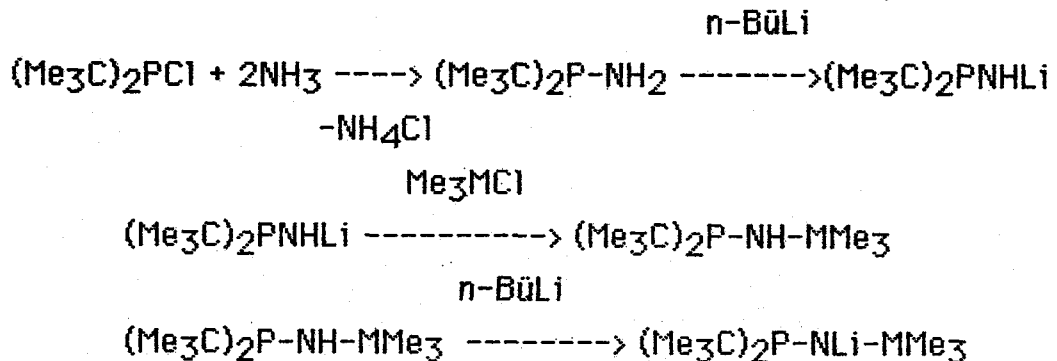
- c. Fosfor triklorürün diazot tetraoksitin reaksiyonundan

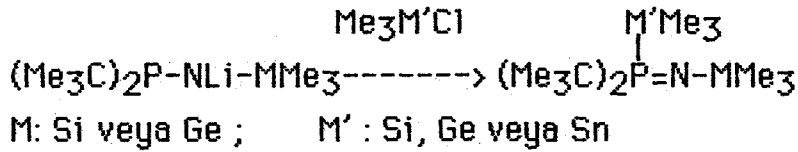


- d. Monotiyofosforik asit triamidin PCl_5 ile reaksiyonundan

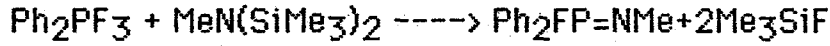


- e. Organometalik fosfazenler aşağıdaki gibi hazırlanabilirler.

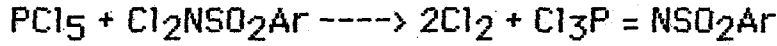




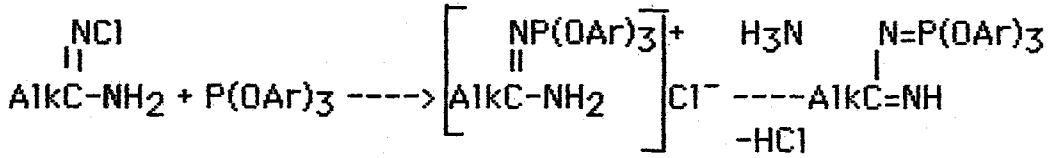
f. difenilflorofosfor'un N-metil-hekzametlidisilan'ın reaksiyonundan



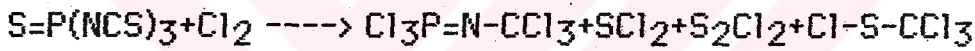
g. PCl_5 'in aril -N- diklorosülfonamid ile reaksiyonundan



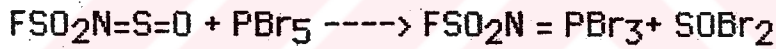
h. Triamil fosfitler aşağıdaki reaksiyona göre monofosfazene dönüşürler.



1. Tiyafosforiktris (izotiyosiyanat) in Cl_2 reaksiyonundan N-triklorometiltrikloafosfozen oluşur.



i. Küküt oksit (florosülfonil) imid'in PBr_5 ile reaksiyonundan P-tribromo-N-florosülfonilmonofosfazene oluşur.

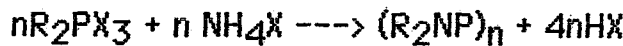


j. $\text{R}_2\text{P-NHR}'$ ile gösterilen aminofosfinler CCl_4 veya bromotriklorometan ile kolayca monofosfazene dönüşürler. R:Ph veya OEt, R' : Ph veya Pr^n



2.3.3. Reaksiyon mekanizmaları

Yukarıdaki verilen sentez reaksiyonları genel olarak şu şekilde özetlenebilir.



Burada R : halojen veya organik bir grup, X : halojen

Genel olarak reaksiyon mekanizmaları R veya X'in tabiatına bağlı olmaksızın birbirine benzer özelliktedir. Böyle bir reaksiyon için R'nin Cl olduğu kabul edilirse, bu reaksiyon ile ilgili şunlar ifade edilebilir.

Bu reaksiyon ile ilgili şunlar

1. Temel reaksiyon siklik fosfazen yapısının $(NPX_2)_n$ oluşması yönünde ise de aynı zamanda lineer fosfazenler de oluşmaktadır. Örnek olarak PCl_5 ve NH_4Cl 'ün simtetrakloretandaki reaksiyonunda yağışmsı özellikte $Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_4$, $Cl_3P(NPCl_2) \sim 10 =N-PCl_4$, $[Cl_3P=N-PCl_3]^+ [PCl_6]^-$ ve $[Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_3]^+ [PCl_6]^-$ bileşiklerinin oluştuğu tesbit edilmiştir. Benzer şekilde PBr_3 , Br ve NH_4Br arasındaki reaksiyonda $[Br_3P=N-PBr_3]^+ Br^-$ ve Br_2PNPBr_5 yapısındaki bileşikler elde edilmiştir. Amonyum bromürün, fenildibromofosfin ve brom ile reaksiyonundan $[PhBr_2P=N-PBr_2Ph]^+ Br^-$ yapısında bir bileşik elde edilmiştir. Bu yapılar PCl_5 için verebilen $[PCl_4]^+ [PCl_6]^-$ şekli ile karşılaştırılabilir.

2. Lineer fosfazenler sim-tetrakloretanda özellikle NH_4X veya NH_3 beraberliğinde ısıtıldıkları zaman siklik fosfazenler oluşur. Örneğin, $(NPCl_2)_3$ doğrudan $[Cl_3P=N-PCl_2=N-PCl_3]^+ [PCl_6]^-$ dan , $(NPCl_2)_4$ $[Cl_3P=N-PCl_3]^+ Cl^-$ ve NH_4Cl den elde edilebilir.

3. Bu reaksiyonlarda PCl_5 ve NH_4Cl 'ün kullanılan miktarına göre farklı ürünler oluşmaktadır. Eğer NH_4Cl fazla kullanılırsa siklik klorofosfazenler daha fazla miktarda oluşur. PCl_5 fazla kullanılırsa lineer maddeler daha fazla miktarda oluşur.

4. Lineer fosfazenler, siklofosfazenlerin PCl_5 ile reaksiyonundan elde edilebilir. Örneğin $(NPCl_2)_3$ ve PCl_5 $350^\circ C$ de reaksiyona sokulursa lineer fosfazenlerden oluşan bir karışım elde edilir.

5. Bir çok halofosforanların reaksiyonunda NH_4Cl yerine NH_3 kullanılabilir. Örneğin, Difeniltriklorofosforan Ph_2PCl_3 , $-40^\circ C$ de NH_3 ile reaksiyona girdiğinde difenil-siklofosfazenler $(NPPH_2)_n$ meydana gelir.

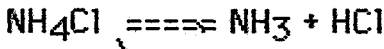
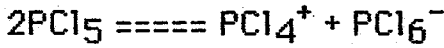
Bu ifadeler, lineer fosfazenlerin, siklik maddelerin oluşumunda bir ara ürün olduğunu ortaya koymaktadır. Bu konuda çoğu kişi tarafından kabul edilen bir mekanizma Becke-Goehring ve arkadaşları tarafından ortaya atılmıştır. Buna

göre bütün reaksiyonlar üç basamakta incelenebilir. Bu basamaklar da şunlardır.

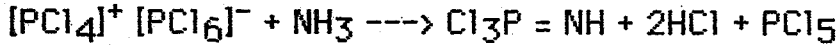
1. Monofosfazenin oluşumu,
2. Lineer polimerizasyon,
3. Siklikleşme.

2.3.3.1. Monofosfazenin oluşumu

PCl_5 iyonlar oluşturur ve NH_4Cl de NH_3 ve HCl 'e ayrışır.



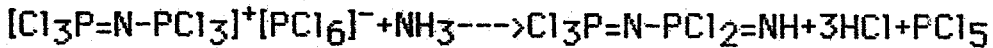
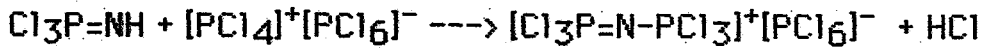
oluşan NH_3 aşağıdaki reaksiyona göre $[PCl_4]^+$ ile reaksiyona girer.



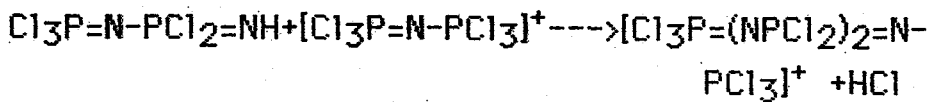
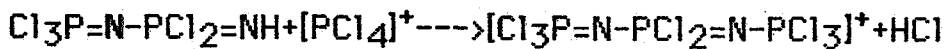
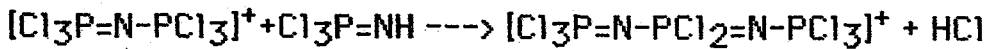
Paddock ve Searle, trikloromonofosfazenin, $[NH_4]^+[PCl_6]^-$ oluşumu sırasında meydana geldiğini söylemişlerdir. $[NH_4]^+[PCl_6]^-$ de PCl_5 ve NH_4Cl den direkt olarak elde edilebilir.

2.3.3.2. Lineer polimerizasyon

Monofosfazen önce $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ ile reaksiyona girmekte daha sonra ise NH_3 ile reaksiyonu sonucu zincir uzamaktadır.



zincirin büyümesi ise aşağıdaki şekillerde mümkün olabilir.



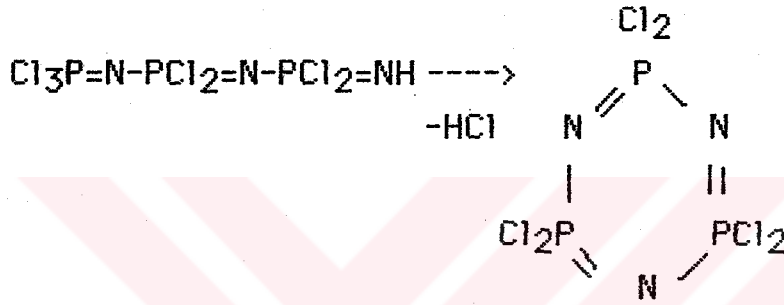
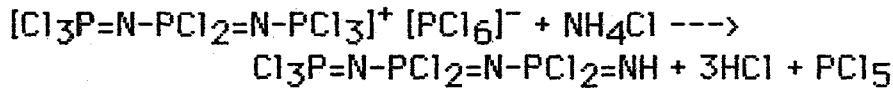
Bu şekilde zincirin büyümesi ile daha fazla sayıda fosfor atomunun olabileceği kolayca anlaşılabilir. Pratikte,

$[Cl_3P = N - PCl_3]^+ [PCl_6]^-$ bileşiği belirlenen ilk bileşiktir.

Emsiy ve Udy reaksiyonun başlamasından sonra 80 dakika içerisinde %80 verimle oluştuğunu tesbit etmişlerdir. Heterojenlikten dolayı daha uzun zincirli bileşiklerin oluşumu ise oldukça yavaş olmaktadır.

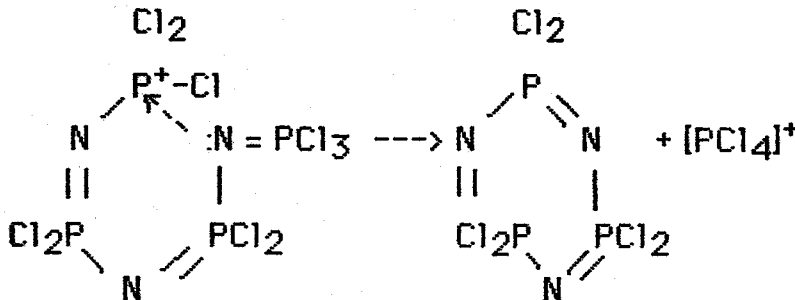
2.3.3.3. Siklikleşme

Düz zincirin siklikleşmesi terminal NH grupları olduğu zaman mümkün olabilmektedir.



Siklikleşme reaksiyonu NH_4Cl 'ün fazla olması durumunda daha fazla gerçekleşir. PCl_5 'in fazla olması halinde ise oldukça yavaş meydana gelir.

Daha muhtemel bir siklikleşme mekanizması ise şu şekilde açıklanabilir. Lineer bir tetramerden bir $[\text{PCl}_4]^+$ katyonunun çıkmasıyla siklik trimer meydana gelir.



Reaksiyon karışımındaki siklik trimer tetramer, pentamer vb. bileşiklerin bağıl oranları, lineer başlatıcının miktarına ve zincirin büyüme özelliğine bağlıdır. Bazı lineer maddelerin çözünmesi nedeniyle ortamdan uzaklaştırılmaları siklik

maddelerin oluşum oranlarını etkilemektedir. Ayrıca çeşitli siklik bileşiklerin bağıl miktarı, başlangıçtaki lineer bileşiğin sterik ve istatistik özelliklerine de bağlıdır. Bütün bunların ışığında siklik dimerin oluşmaması, siklik trimer ve tetramerin ise daha büyük halkalı siklik fosfazenlerden daha fazla büyük halkalı siklik fosfazenlerden daha fazla oluşmasının sebepleri açıklanabilir. Yan gruplar nedeni ile sterik engellik, trimer ve tetramere dönüşümün kolaylaşmasını sağlayabilirler. Ayrıca siklikleşmeyi kolaylaştırıcı çözücülerin bulunması reaksiyon verimini artırır.



2.4.Fosfazenlerin Reaksiyonları

2.4.1. Fosfazenlerin hidroliz reaksiyonları

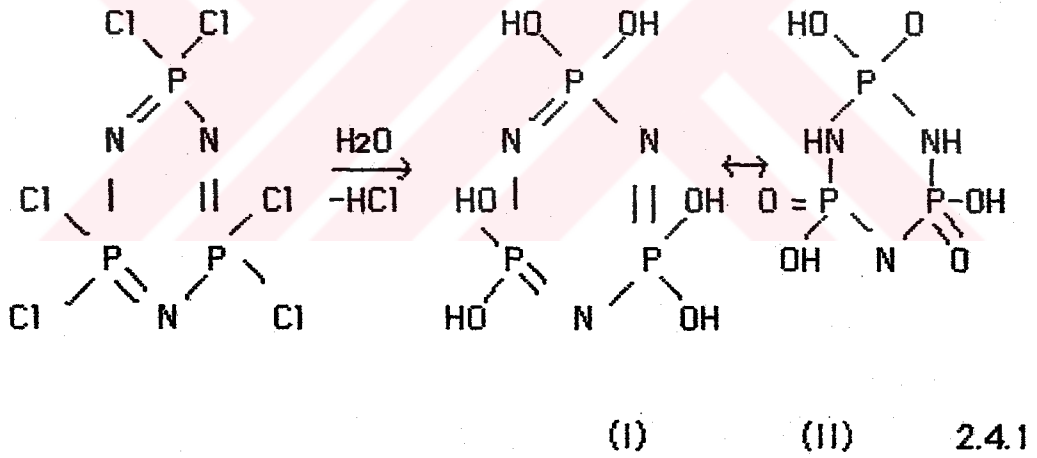
Fosfor azot iskeletinde siklo ve polifosfazenlerin hidrolizi nisbeten kararlıdır. Fakat siklofosfazen iskeletinde hidrolitik etkileşme sırasında umumiyetle kırılma (bozulmalar) olur. Halofosfazenler, $(N=PF_2)_n$, $(N=PCl_2)_n$ ve $(N=PBr_2)_n$ su molekülleri tarafından hidroliz olurlar. Fakat benzer fosfor halojenürlerin hidrolizinden daha ağır yürürler, diğer yandan da $(N=PR_2)_n$, $[N=P(O)R]_2$ veya $[N=P(NHR)_2]_n$ gibi organo fosfazenler hidrolize karşı oldukça kararlıdırlar.

Bir fosfazenin hidrolize karşı davranışı fosfazendeki yan grupların sulu ortamda davranışlarına bağlıdır. Eğer bu gruplar sulu ortamdaki kararlı ise o fosfazen hidrolize karşı kararlıdır. Bir siklo veya polifosfazen hidroliz olduğu zaman ara ürün olarak bir fosfazen oluşur ve bu fosfazen yapısının bozulmasına kadar devam edebilir. Hidrolitik reaksiyonlar, biyolojik aktif bileşiklerde ve polimerlerde, fosfor-azot yapılarının kullanılmasını arttıran pratik uygulama özelliklerine sahiptir.

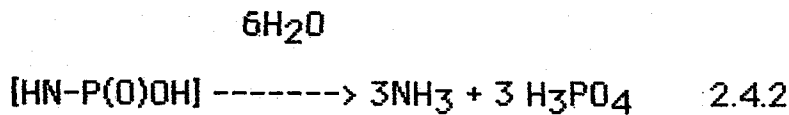
Halofosfazenlerin Hidrolizi

a. Florafosfazenlerin hidrolizi: Hernekadar tetramer reaksiyonları, trimerlerden hızlı ise de florafosfazenlerin, $(NPF_2)_3$ ve $(NPF_2)_4$ su ile reaksiyonu yavaştır. Örneğin bazik metanol çözeltisinde, bir tetramer oda sıcaklığında kolaylıkla hidroliz olurken, bir trimer $100^\circ C$ de ve bir saat sonra hidroliz olabilmektedir. (NPF_2) 'ün su-eter sistemindeki hidrolizinden bir katı olan oktahidroksisiklo tetrafosfazen (tetrafosfonitrilik asit) $[NF(OH)_2]_4 \cdot 2H_2O$ meydana gelmektedir. Poli (diflorafosfazen) atmosfer basıncında birkaç saat beklediği zaman yavaşça bir şekilde hidroliz olarak sentetik bir kauçuğa dönüşür.

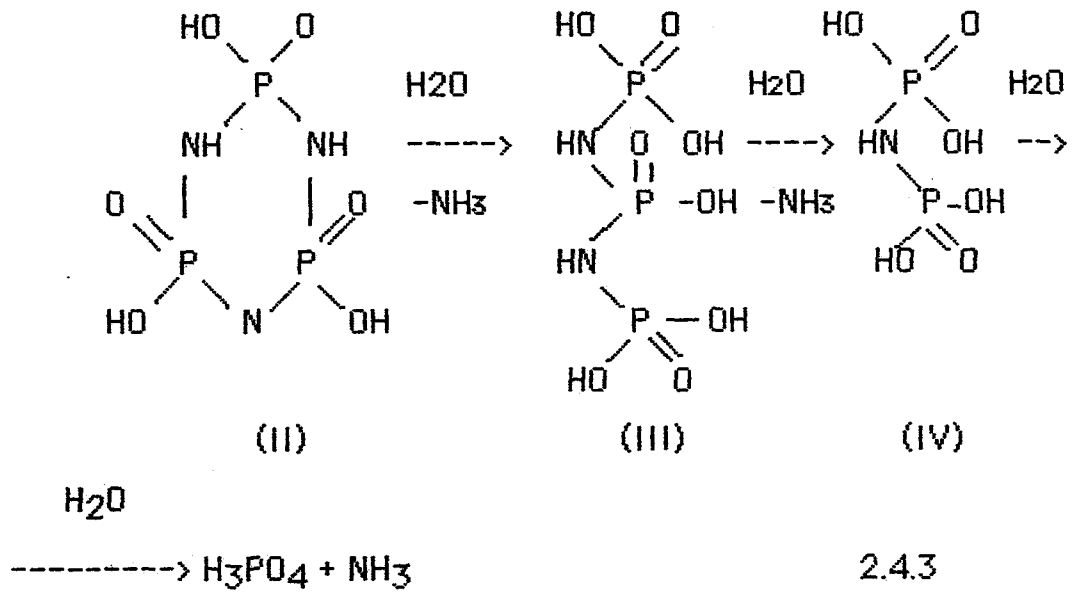
b. Klorofosfazenlerin hidrolizi : $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ 'nin hidroliz reaksiyonlarını ilk önce 1890 yılında Stokes çalışmıştır. Düşük molekül ağırlıklı klorosiklofosfazenler beyaz renkli kristalli maddelerdir. Su ve neme karşı oldukça kararlıdır. Bununla beraber çözeltilerde oldukça hızlı hidroliz olurlar. Hidroliz asidik, bazik ve nötr çözeltilerde gerçekleşirken, bazik çözeltide en hızlıdır. Başlangıç basamağı P-Cl bağının hidrolizini ihtiva eder. Bunun sonucunda hidrosiklorofosfazen (I) meydana gelir. Bu üründen bir protonun ayrılmasıyla hidrosioksofosfazen (II) 'e dönüşür.



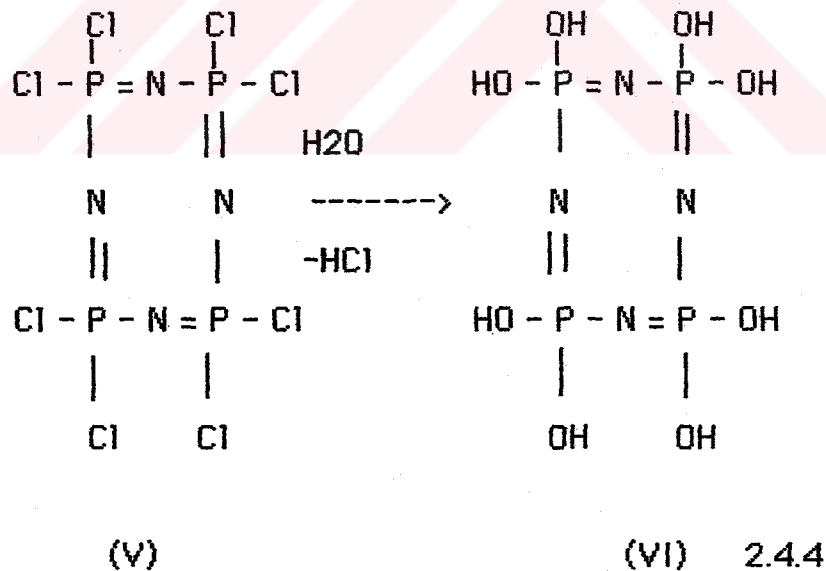
Fosfazanın hidrolizi sonucu ise fosforik asit ve amonyak oluşur.



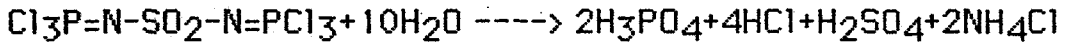
II 'nin hidrolizi ile önce halka açılması olur ve bunu takiben de degradasyon meydana gelir. Daha ileri kademede ise H_3PO_4 ve NH_3 'a dönüşür.



Oktaklorosiklotetrafosfazen (NPCl_2)₄ (V), trimerden çok daha hızlı hidroliz olur. Bunun sonucunda beklenenden daha kararlı olan oktahidroksisiklotetrafosfazen (VI) meydana gelir.

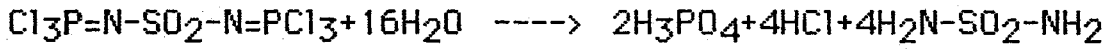


c. Kloromonofosfazenlerin hidrolizi: Monofosfazen (VII) çok az miktardaki su ile bile çok şiddetli reaksiyon verir ve fosforik asit, hidroklorik asit, sülfürik asit, amonyum klorür oluşur.



2.4.5

Eğer su çok fazla olursa biraz daha farklı bir reaksiyon meydana gelir.

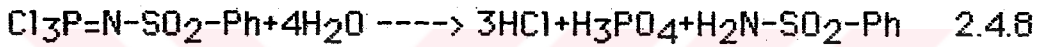


2.4.6

Bu tip moleküllerde P-N bağı S-N bağından daha az karardır. Bu nedenle VIII ve IX un hidrolitik özellikleri benzerdir.

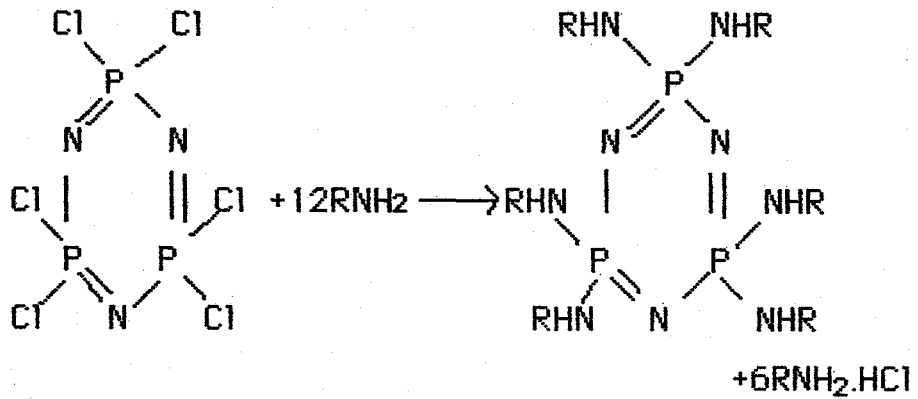


(VIII)



2.4.2. Fosfazenlerin Aminolizi

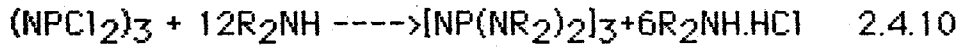
Halofosfazen veya halofosfazanlar, primer veya sekonder aminlerle hidrojen halojenür çıkışı ile reaksiyon verirler ve amino süstitüe fosfazen veya fosfazan meydana gelir. Böylece amonyak veya primer aminler, heksaklorasiklotrifosfazenler (trimer) ile aşağıdaki şekilde reaksiyona girerler.



2.4.9

Aminin fazlası oluşan HCl asidi tutmak için kullanılır.

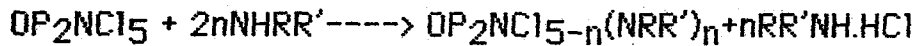
Dimetilamin ve piperidin benzer şekilde



reaksiyonu gereği uygun amino fosfazenleri oluşturmak üzere halojenlerle yer değiştirir. Bu reaksiyonlar uygun bir çözücünde oluşturulabilir. Çözünmeyen amin hidroklorürün oluşumu reaksiyonu kolaylaştırır. Bu reaksiyonda aminin fazlası oluşan HCl'i tutmak için kullanılır.

Aminoliz reaksiyonları son yıllarda önemli derecede üzerinde durulan bir konudur. Çok değişik aminlerin reaksiyonları üzerinde çalışmalar devam etmektedir (Irvine ve Keat, 1972, Kılıç, vd, 1991). Aminoliz reaksiyonları siklik trimer veya klorofosfazenlerle sınırlı değildir. Floro ve bromo fosfazenler de siklik tetramerik veya daha yüksek siklik özelliğe sahip bileşikler veya lineer yüksek polimerik halofosfazen bileşikleri verirler. Aminofosfazenler ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde bir ara madde olarak kullanabildiği gibi farmakolojik ve biyomedikal özellikleri nedeniyle birçok faydalı uygulama alanlarına sahiptirler.

Reaksiyon sıvı bir amin içerisinde, hatta su ile etkileşmeyen bir fosfazen ise iki fazlı sulu organik bir karışımda bile yapılabilir. Örneğin, Pridin ve trietil amin gibi bir tersiyer amin kullanıldığında aşağıdaki reaksiyonlar oluşur.



2.4.11

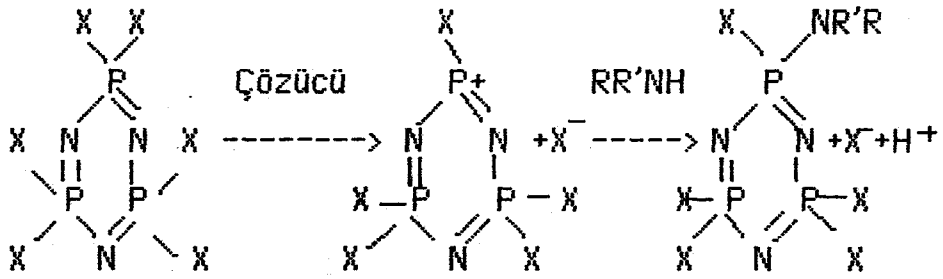


2.4.12

Trimer fosfazenlerin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları incelenmiş olup aşağıdaki şekilde nongeminal ve geminal ürünler oluşturduğu gözlenmiştir. Bu reaksiyonlar için $S_{N1}(P)$ ve $S_{N2}(P)$ (Reaksiyon 2.4.13 ve 2.4.14)

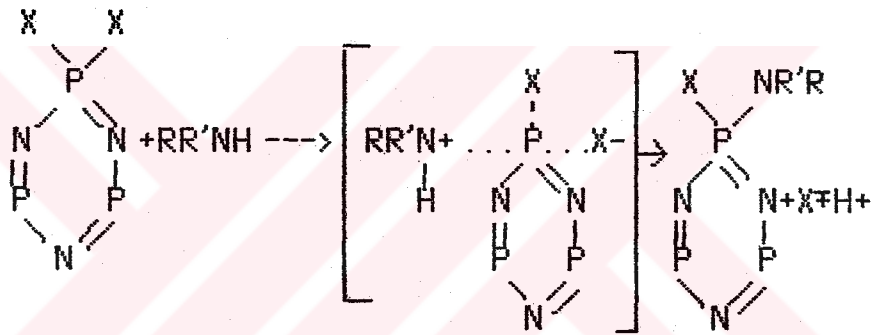
olmak üzere ikili mekanizma önerilmiştir (Halson 1965, Lensink vd. 1984)

S_N1 mekanizması :



2.4.13

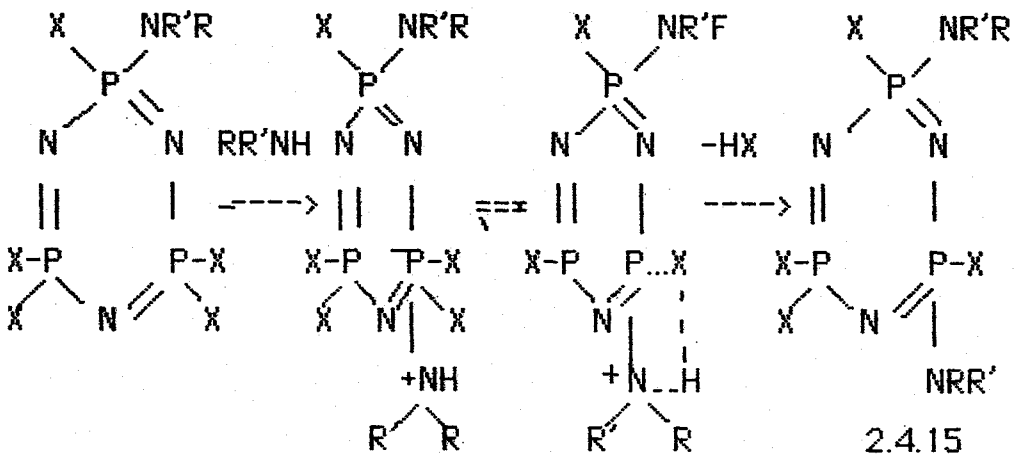
S_N2 Mekanizması:



2.4.14

R: Alkil, Aril veya H

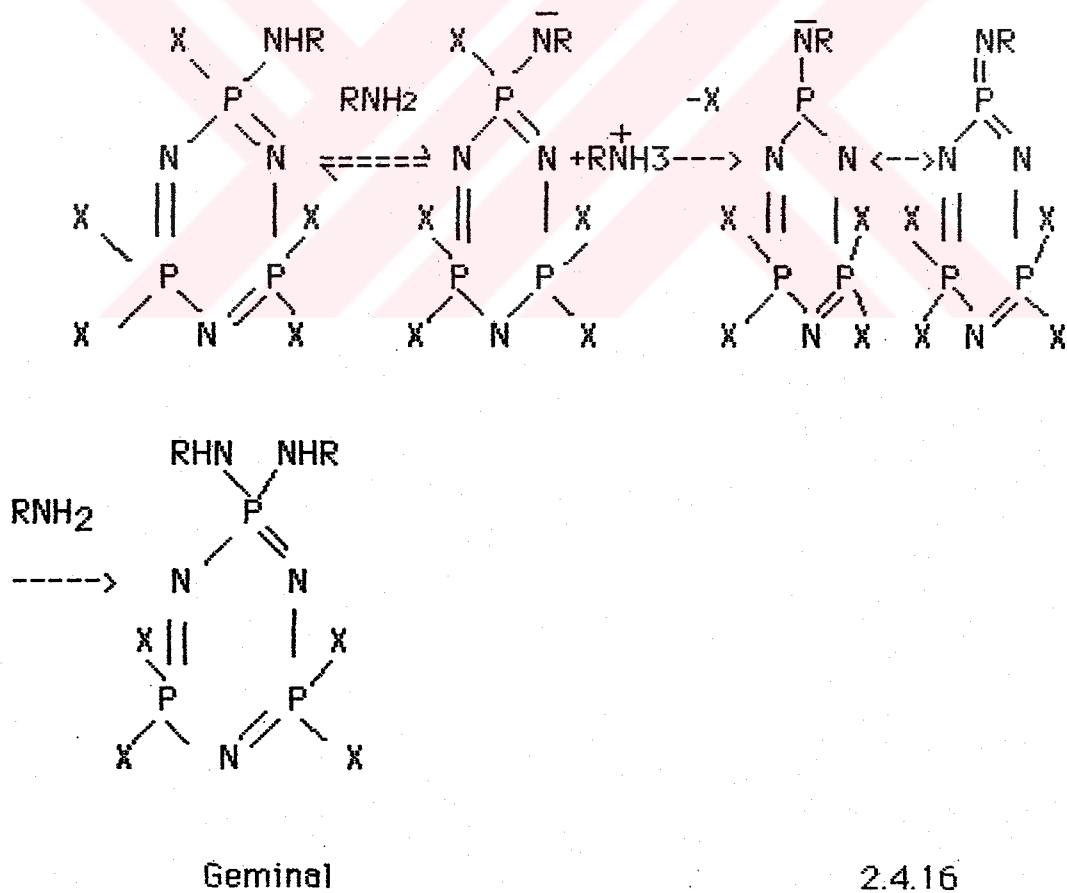
Bu mekanizmalar üzerinden yürüyen reaksiyonlarda nongeminal ürünler oluşur (Reaksiyon 2.4.15)



2.4.15

nongeminal

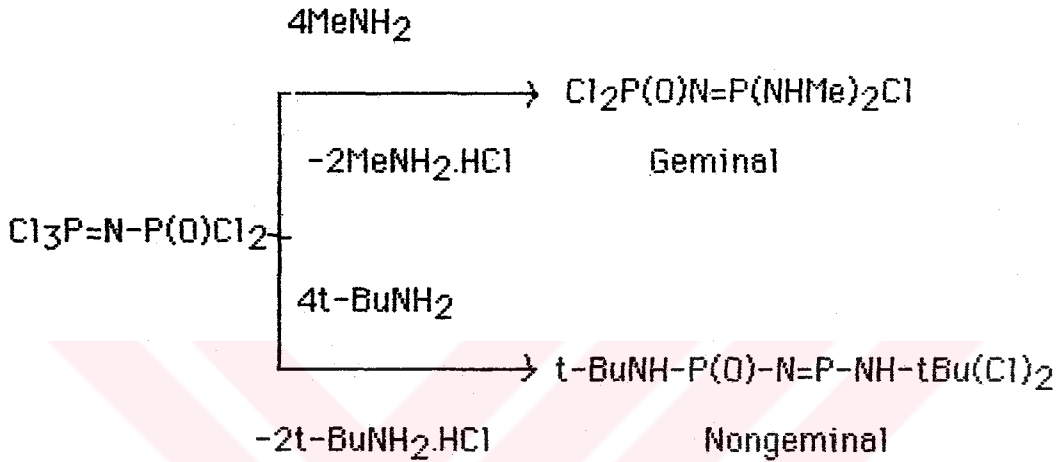
Reaksiyon her iki mekanizma üzerinden de meydana gelebilir. Birçok sekonder amin (dimetil amin, dietilamin, piroolidin, piperidin) ve metil amin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin, nongeminal ürünler, amonyak ve t-butil aminin geminal ürünler, etil amin, izopropil amin, benzilamin ve N-metilanilin hem geminal, hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir (Lensink 1984). Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan t-butilaminin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde "proton abstraction chloride elimination" mekanizması olarak ifade edilen aynı fosfor üzerindeki halojenin ve amindeki protonun ayrılması şeklinde bir mekanizma önerilmiştir (Shaw ve Smith 1965, Lensink 1984). (Reaksiyon 2.4.16).



$N_4P_4Cl_8$, $N_3P_3Cl_6$ gibi siklo fosfazenerin kararlı olması nedeni ile, çeşitli primer ve sekonder aminlerle

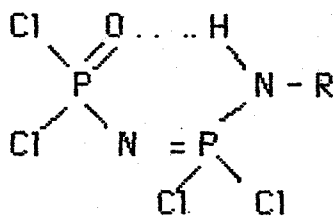
reaksiyonları üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır (Show, vd. 1973, Kılıç vd. 1990).

Halkalı yapıya sahip olmayan $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ üzerindeki çalışmalar ise sınırlıdır (Kılıç, vd. 1989, Yıldız 1991, Belaj, 1993). Bileşik üzerindeki ilk kısmi aminoliz çalışmaları (Bulloch ve Keat, 1979) tarafından yapılmıştır. (Reaksiyon 2.4.17).

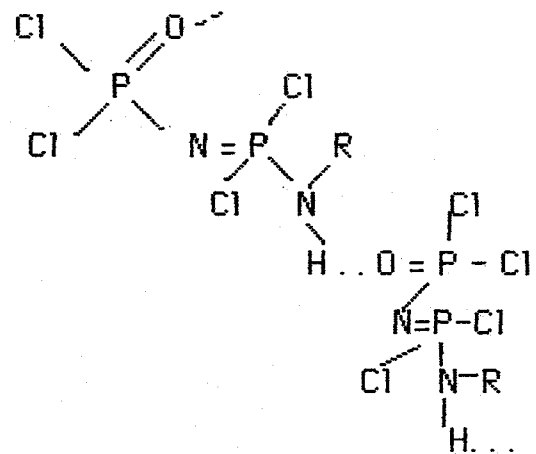


2.4.17

Bu çalışmada t-butilaminle nongeminal, metil aminle genimal ürünler elde edilmiştir. Oluşan ürünlerin aşağıdaki gibi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaptıkları söylenmiştir.



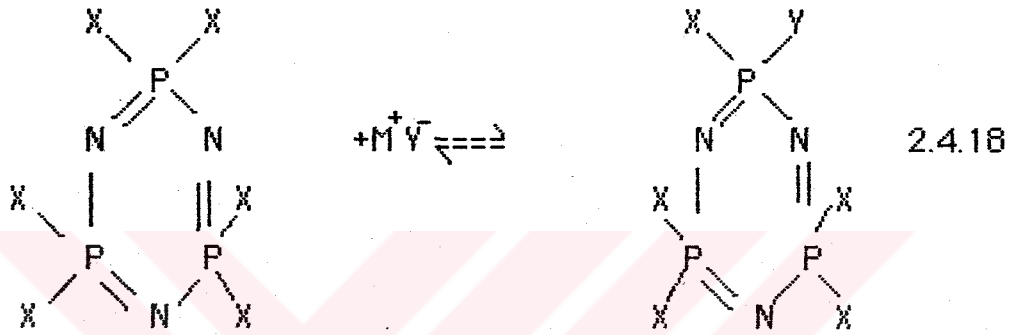
(Molekül içi hidrojen bağı)



(Moleküller arası hidrojen bağı)

2.4.3. Metatez reaksiyonları

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



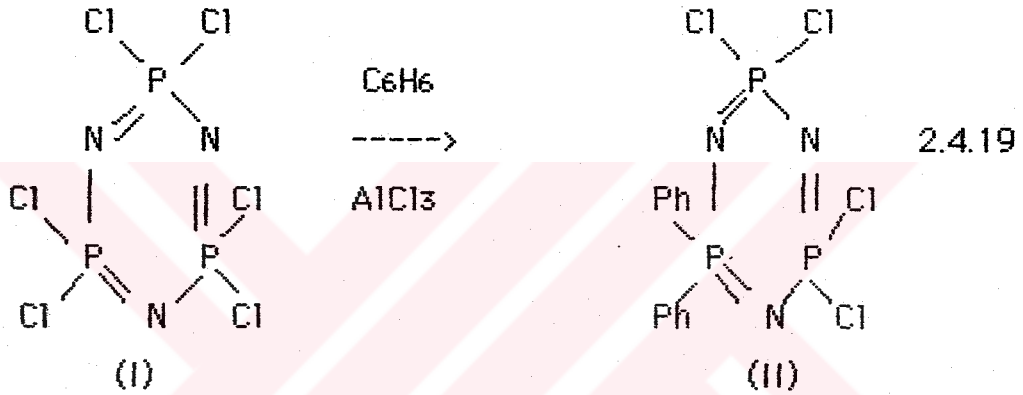
Burada X, organik veya inorganik bir birim olabilir.

Metatez reaksiyonlarında denge söz konusu olduğu için, pratikte çözücü ve katyon seçimi (M^+) olarak kullanımı kısıtlıdır. Ancak ürünün verimini araştırmak için oluşan M^+X^- 'in çözünmemesi gerekir.

Metatez reaksiyonları nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile büyük benzerlikler gösterir. Bununla beraber birçok metatez yer değiştirmesinde bir halojen atomu veya pseudohalojen birimi ile yer değiştirir. Yerdeğiştirmede S_{N}^2 ve S_{N}^1 mekanizması düşünülebilir. Fakat nükleofil olan Y^- nin bağlanması söz konusu ise de ligandlar arasındaki itme nedeniyle S_{N}^1 mekanizması daha çok dikkate alınmalıdır.

2.4.4. Friedel-Crafts yerdeğiştirme reaksiyonları

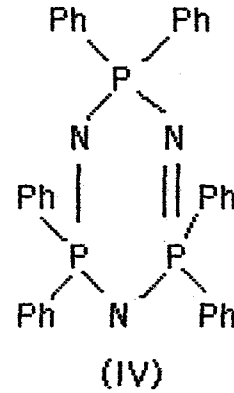
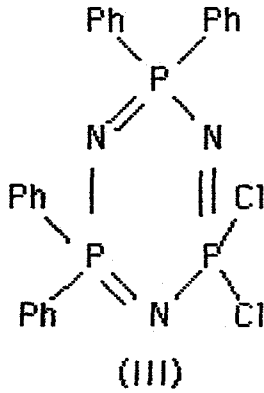
Fenilleme reaksiyonları: Benzen ile heksaklorosiklotri-fosfazen (I) arasındaki reaksiyon sonucu 1,1-difenil-3,3,5,5-tetra klorosiklotrifosfazen (II) 'in olduğu ilk olarak 1942 yılında Bode ve Bach tarafından açıklanmıştır. Reaksiyonda $AlCl_3$ katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen ürün (II) geminal yapıdadır. Bu bileşiğin hidrolizi ile difenil fosfinik asit ($Ph_2P(O)OH$) elde edilmiştir.



Shaw ve arkadaşları ikiden fazla fenil grubunun halkaya bağlamasının çok zor gerçekleştiğini göstermişlerdir. Örneğin I ve $AlCl_3$, 1:2 oranında benzenle birkaç gün kaynatılırsa %25-40 verimle difenil türevi (II) meydana gelmektedir. $AlCl_3$ 'ün miktarının artırılması ürünün (II) verimini artırmaktadır. Ancak toz halinde alüminyum veya trietilamin ilavesi arilleme hızını artırmaktadır. Geminal tetrafenil (III) bileşiğini oluşturmak için ise 6 haftalık bir süre gerekmekte ve %41 verimle elde edilmektedir. Bu arada %16 oranında da (II) bileşiği de oluşmaktadır.

Başlangıç maddesi olarak 6 haftalık süre ile friedel-crafts reaksiyonuna tabi tutulan (II) maddesi kullanılarak tetrafenil türevi (III) elde edilmeye çalışılırsa, ürünün verimi %46'ya yükselmektedir. %6 verimle heksafenilsiklotrifosfazen

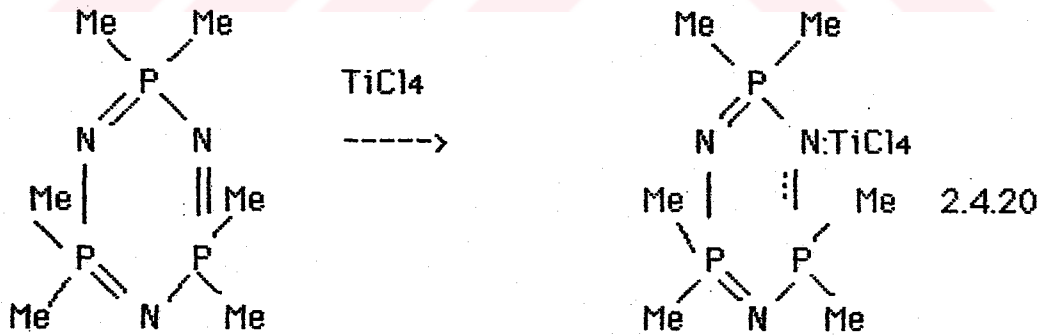
(IV) elde edilmektedir. IV'ün en yüksek verimi olan %20 oranında hazırlayabilmek için II'nin $AlCl_3$ ve benzen ile bir otoklavda $150^\circ C$ 'de 48 saat reaksiyona sokulması gerekmektedir.



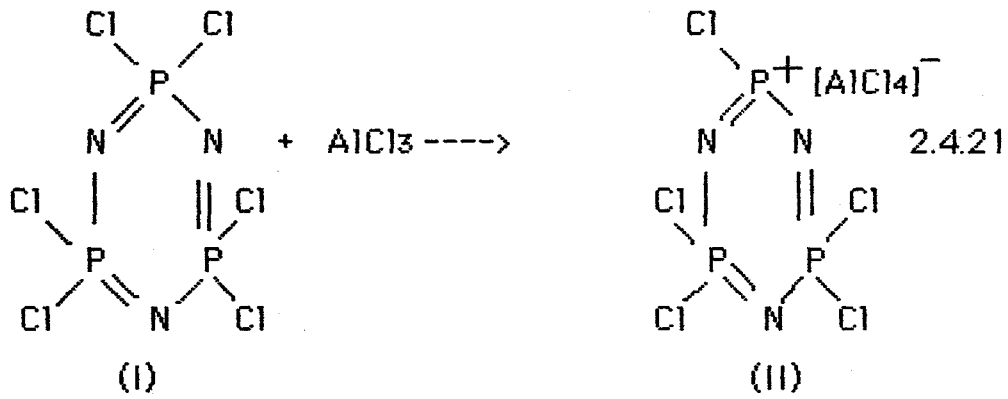
2.4.5. Halofosfazenlerin kompleksleşme reaksiyoları

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

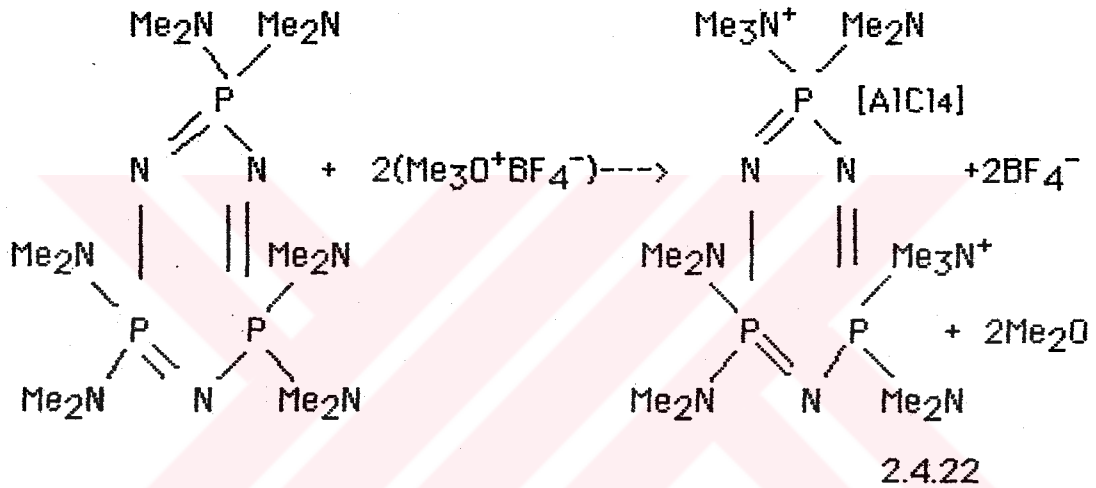
1. Yapıda bulunan azottaki ortaklaşmamış elektron çifti uygun bir molekül (Lewis asidi) tarafından alınırsa bir kompleks meydana gelir.



2. Bir halojenin halofosfazenden bir Lewis asidi yardımı ile alınması sonucu bir anyon-kasyon kompleksinin oluşturulması

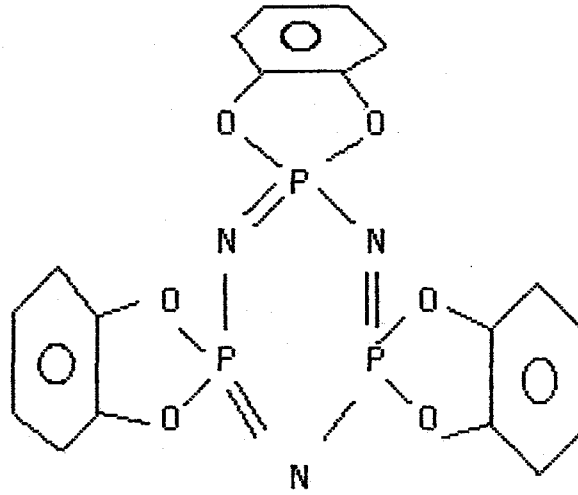


3. "Onium" tipi tuzların oluşturduğu kompleksler,



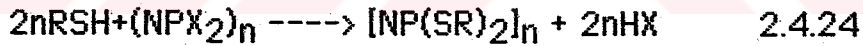
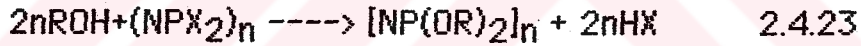
4. Fosfazenlerin π elektronlarının kullanıldığı metal kompleksleri,

5. Siklotrifosfazen halkasının kararlılığı moleküldeki kristalin kolayca düzenlenmesinden oluşan komplekslerdir. Örneğin tris(O-fenilen dioksi)siklotrifosfazen, beyaz bir kristal m.p. =244°-245°C dir. Kristal süblimleştiği zaman, organik sıvılar veya buharlar ihtiva eder.

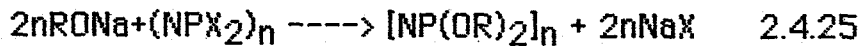


2.4.6. Halofosfazenlerin alkolizi

Fosfazenlerin alkolizi ile organik grup süstitüe edilmiş fosfazenler elde edilir. R-OH nükleofil olarak oldukça kararlı bir gruptur. Alkoliz reaksiyonunda R-OH yerine sodyum alkolat (RONa) kullanılması daha uygundur. Bu şekilde alkolat kullanıldığı zaman reaksiyonda sodyum klorür çöktürülerek ayrılır. Reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Pratikte, R-OH veya R-SH nükleofili kararlı fenol, merkaptan, diol veya ditiolden birini ihtiva etmek üzere değiştirilebilir. Birçok reaksiyon alkol veya fenollerin yerine sodyumtiolat, fenolatları kullanılır. Bu gibi reaksiyonlarda oluşan sodyum klorür çöktürülür.

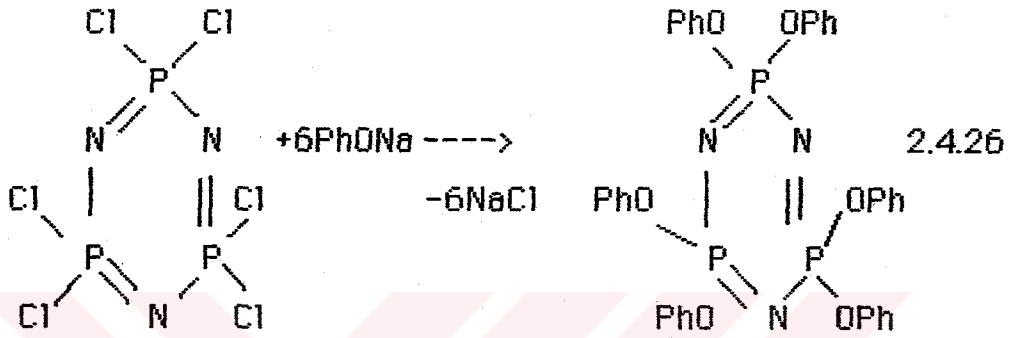


Serbest alkol kullanıldığı zaman ise trietil amin veya sodyum karbonat gibi bir baz, oluşan halojenür tuzlarını uzaklaştırmak için kullanılır. X şeklinde gösterilen halojen atomu Cl, F, veya Br olabilir. Bu tür nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu organo fosfazenlerin eldesinde kullanılan en kolay yoldur.

Reaksiyonlarda yan ürünler oluşmakla beraber temel ürün kolayca saflaştırılabilen ve karakterize edilebilen kararlı katılardır.

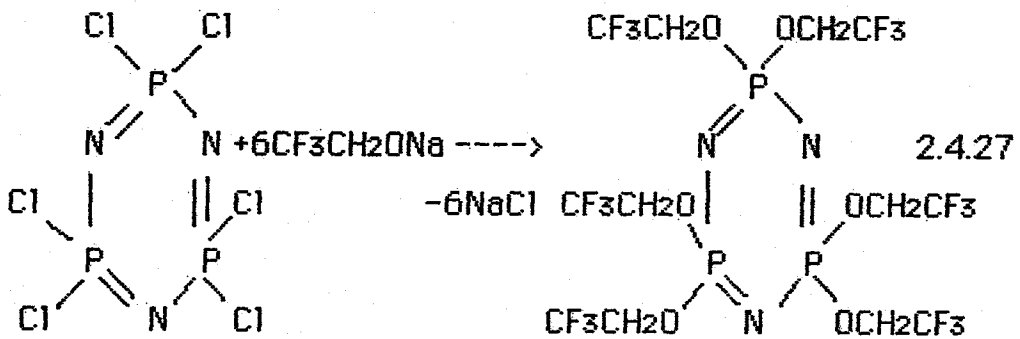
Alkoksi ve ariloksi siklofosfazenlerin hazırlamak için kullanılan üç örnek aşağıda verilmiştir.

1. Hekzafonoksisiklotrifosfazenlerin sentezi: Reaksiyon şeması aşağıda görüldüğü gibidir.



Kuru Argon ortamında fenolden (86.6 g, 0.91 mol), Na 'dan ise (20.7 g, 0.9 mol) alınarak 500 ml THF içinde sodyum fenoksit çözeltisi hazırlanır. Karıştırılan bu çözeltiliye heksaklorosiklotrifosfazen (52.2 g, 0.15 mol)'in 500 ml THF 'daki çözeltisi ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatılır ve sonra 25 °C 'de 56 saat bekletilir. Saflaştırma işleminden sonra erime noktası 112°-112.5°C olan hekzafenoksisiklotrifosfazen elde edilir.

2. Hekzakis (Trifloroetoksi) siklotrifosfazenin sentezi



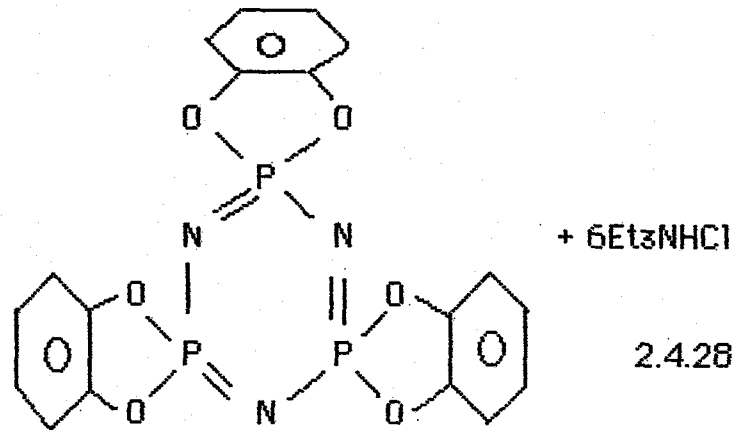
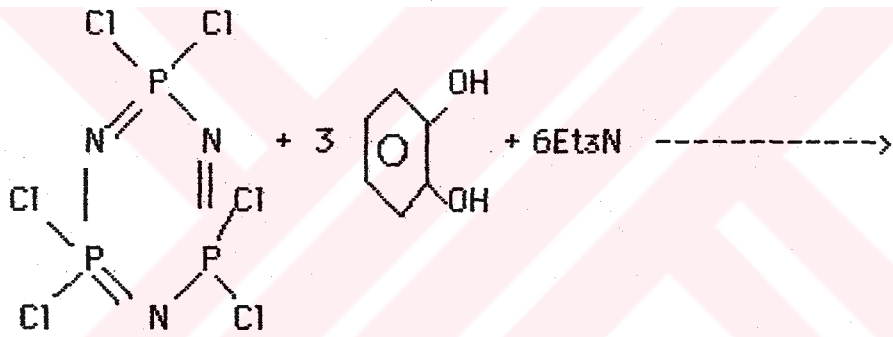
Reaksiyon şeması yukarıda görüldüğü gibidir.

Alkolat oluşturmak üzer 400 ml susuz eterdeki trifloro etanolün (103.3 g, 1.033 mol) soğuk çözeltisine, (23.8 g, 0.15 mol)

sodyum ilave edilir. Alkolat oluşumundan sonra soğutulan bu çözeltiliye heksaklorasiklotrifosfazenin (59.6 g, 0.172 mol) 400 ml susuz eterdeki çözeltisi damla damla ilave edilir. Karışım 25°C 'de 8 saat karıştırıldıktan sonra oluşan sodyum klorür çökeleği süzülerek uzaklaştırılır. Çözelti sodyumtrifloroetoksitin fazlasının uzaklaştırılması için su ile muamele edilir. Eter fazı trifloroetanol ve çözücünün uzaklaştırılması için destillenir. Viskoz bir sıvı olan artık, kristallendirmek için soğutulur. Oluşan ürünün erime noktası 49°C olan heksakis(trifloroetoksi)-siklotrifosfazendir.

3. Tris(O-fenilendioksi)siklotrifosfazenin sentezi

Reaksiyon şeması aşağıda görüldüğü gibidir.



Katehol (95 g, 0.864 mol) ve trietil aminin (175 g, 1.728 mol) 500 ml THF'deki çözeltisine damla damla ve karıştırılarak 30°C 'de heksaklorasiklotrifosfazenin 1000 ml THF'deki çözeltisi ilave edilir. Karışım geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldıktan

sonra 30°C 'de 48 saat karıştırılır. Oluşan trietilaminhidroklorür, su ile yıkanarak uzaklaştırılır. Gerekli diğer saflaştırma işleminden sonra 224-225°C 'de eriyen tris(0-fenilendioksi) siklotrifosfazen elde edilir.

2.4.7. Fosfazenlerin kullanıldığı yerler

Fosfazenler ile ilgili çalışmalarda kullanıma yönelik olarak en fazla fosfazenlerin polimerizasyonu üzerinde durulmaktadır (Papkov vd, 1989, Allcock, 1972, Allcock, 1993). Bunun yanında son zamanlarda tıpta geniş uygulama alanlarının bulunması, bu konudaki çalışmaları artırmıştır. Özellikle biyolojik olarak degradasyona uğrayabilen polimerler ilaç yapımında ve bazı vücut içerisine yerleştirilebilen tedavi cihazlarının yapımında kullanılmaktadır (Crommen, 1992). Bazı amino fosfazenlerin de antikarsinojenik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Huizen, 1984). Suda çözünebilen bazı fosfazen polimerlerinin antibakteriyel aktiviteye sahip oldukları da yapılan bir çalışma ile ortaya konmuştur (Allcock, 1992). Herbisit ve insektisit olarak kullanımına ait çalışmalar da mevcuttur (Khodok, 1979).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Maddeler ve Malzemeler

3.1.1. Kullanılan Maddeler

Benzen (Merck %99), 2-izopropiloksi etanol, alilil alkol (Merck %98), benzil alkol (Merck %98), tetrahidrofurfuril alkol (Merck %98), eter, aseton, etil alkol, n-hekzan, kloroform. Silicagel (Merck 70-230 mesh), TLC alüminyum Sheets Silicagel 60 F254 Pre-coated.

3.1.2. Kullanılan malzemeler

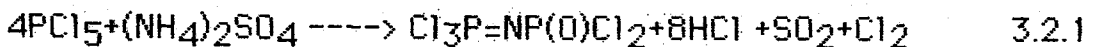
Üç boyunlu reasyon balonu, termometre, damıtma hunisi, mekanik karıştırıcı, dönerli buharlaştırıcı, vakum destilasyonu

3.2. Kullanılan maddelerin saflaştırılması

Deneysel çalışmalarda kullanılan çözücü ve sıvılar vakum altında metalik sodyum üzerinden destillenerek saflaştırılmış ve nemden korumak için de tekrar metalik Na ilave edilerek saklanmıştır (Erdik vd, 1987).

3.2.1. $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$ 'in sentezlenmesi

Tek ağızlı bir balona fosfor pentaklorür (93.5 g , 0.45 mol), amonyum sülfat (13.2 g, 0.1 mol) ve klorbenzen (200 ml) ilave edilip, 130-135°C 'a kadar geri soğutucu altında iki saat ısıtılmıştır. Çıkan gazlar (HCl, Cl₂, SO₂) bazik çözelti (KOH %20) içinde tutulmuştur. Dönerli buharlaştırıcıda destillenerek klorbenzen ayrılmıştır, katı ham ürün vakumda destillenerek saf olarak elde edilmiştir. E.n.=32°C (lit.e.n.32°C: 0.1 mm-Hg) k.n. 110-115°C, Emsly vd.1971) verim 16.79 g. (%51.5) dir.



3.2.2. Etilen 2-izopropiloksi etanolün (I) ile reaksiyonu

Üç ağızlı bir balona, önce 50 ml alkol (2) konulup üzerine 1.2 g metalik sodyum (Na) parça parça ilave edilmiş ve oluşan alkolat 10°C 'ye kadar soğutulmuştur. Daha sonra bu çözelti üzerine 2.7 g fosfazenin (I) 10 ml kuru benzendeki çözeltisi damla damla ve mekanik karıştırıcı ile karıştırarak ilave edilmiştir. Reaksiyon ekzotermik olduğu için sıcaklığın 20°C yi geçmemesine dikkat edilmiştir. Damlatma süresi bir saat olarak alınırken reaksiyonun tamamlanabilmesi için geri soğutucu altında üç saat muamele edilmiştir (Kriev, 1970; Khodok, 1979).

Bu süre sonunda 50 ml lik soğuk su ile çalkalanarak tuzun çözünmesi sağlanmış, ekstrakte edilir. 50 ml lik benzen ile üç defa çalkalanarak oluşan ürünler ekstrakte edilmiştir. Sulu faz ayrılarak atılır ve benzen fazına bir miktar $MgSO_4$ ilave edilerek 12 saat bekletildikten sonra süzölmüştür. Sudan kurtarılan karışımdaki çözücüler döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılmış, geride kalan reaksiyon ürünlerini ayırmak için de çeşitli çözücü grupları denenmiştir. İnce tabakada en iyi ayrılmayı sağlayan, benzen, etanol, aseton ve kloroform 10:1:3:2 karışımı kolon kromatografisi çözücüsü olarak seçilmiştir. Reaksiyonda R_f değeri 0.64 olan tek madde elde edilmiştir. Bununla beraber ham ürün silikajel dolgululu kolondan geçilerek saflaştırılmıştır. Çözücüsü uçurulan ürün sıvı olarak elde edilmiş ve kırma indisi $n_D^{20} = 1.44260$, yoğunluğu $d_{20}^{20} = 1.06455 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuştur. Yapısının aydınlatılması amacıyla, IR, 1H ve ^{13}C -NMR için saklanmıştır (Balcı, 1986, Erdik, 1993, Gündüz, 1990, Skoog ve Douglas, 1980).

3.2.3. Allil alkolün ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$), I ile reaksiyonu

Üç boyunlu balona 60 ml allil alkol konulmuş ve üzerine alkolatını oluşturmak için 1.5 gr Na metali küçük parçalar halinde ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra 10°C 'ye soğutulan çözeltiye 2.7 g fosfazenin (I) 10 ml kuru benzendeki çözeltisi damla damla bir saat süreyle ilave edilmiştir. Reaksiyona geri soğutucu altında karıştırılarak üç saat daha devam edilmiştir. Bu süre sonunda 50 ml lik soğuk su ile çalkalanarak oluşan tuz ekstrakte edilmiş, 50 ml lik benzen ile de üç defa çalkalanarak oluşan ürünler ekstrakte edilmiştir. Sulu faz ayrılarak atılmış ve benzen fazına bir miktar MgSO_4 ilave edilerek 12 saat bekletildikten sonra süzümüştür. Sudan kurtarılan karışımdaki çözücüler döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılmış, geride kalan reaksiyon ürünlerini ayırmak için çeşitli çözücü grupları denenmiştir. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün karışımında ince tabakada benzen/etil alkol/aseton 10:0,1:7 çözücü grubuyla iki maddenin ($R_{f1}=0.44$, $R_{f2}=0.59$ olduğu gözlenmiştir. Ham ürün silikajel (30 gr) dolgulu kolonda benzen/etil alkol/aseton (10:0,1:7) ile elue edilmiş ve çözücüsü uçurulan ürün sıvı olarak elde edilmiştir ve kırma indisi $n_D^{20} = 1.47373$ olarak bulunurken, yoğunluğu çok vizkoz olduğundan hesaplanamamıştır. Yapısının aydınlatılması amacıyla IR, ^1H , ^{13}C - NMR analizleri için saklanmıştır.

3.2.4. Benzil alkolün ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$), (I) ile reaksiyonu

Üç boyunlu balona 60 ml benzil alkol konulmuş ve üzerine alkolatını oluşturmak için 1.5 gr Na metali küçük parçalar halinde ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra 10°C ye soğutulan çözeltiye 2.7 g fosfazenin (I) 10 ml kuru benzendeki çözeltisi damla damla 1 saat süreyle ilave edilmiştir. Reaksiyona geri soğutucu altında karıştırılarak 3 saat daha devam edilmiştir. Bu

süre sonunda 50 ml lik soğuk su ile çalkalanarak oluşan tuz ekstrakte edilmiştir. 50 ml lik benzen ile üç defa çalkalanarak oluşan ürünler ekstrakte edildikten sonra sulu faz ayrılarak atılmıştır. Benzen fazına bir miktar $MgSO_4$ ilave edilerek 12 saat bekletildikten sonra süzölmüş ve sudan kurtarılan karışımdaki çözücüler döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Geride kalan reaksiyon ürünlerini ayırmak için çeşitli çözücü grupları denenmiştir.

İnce tabakada en iyi ayrılmayı sağlayan benzen, aseton ve n-hekzan 10:8:10 karışımı kolon kromatografisi çözücüsü olarak seçilmiştir. Reaksiyona R_f değeri, $R_{f1}=0.3846$, $R_{f2}=0.5$ ve $R_{f3}=0.8846$ olan üç madde elde edilmiştir. Ham ürün silikajem dolgulu kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır. Çözücüsü uçurulan ürün sıvı olarak elde edilmiş ve kırma indisi

$n_{D}^{20}=1.5530$, $n_{D}^{20}=1.5755$, $n_{D}^{20}=1.5730$ olarak bulunmuştur.

Ancak çok viskoz olduğundan yoğunluğu ölçülememiştir. Yapının aydınlatılması amacıyla IR, 1H ve ^{13}C -NMR analizleri için saklanmıştır.

3.2.5. Tetrahidrofurfuril alkolün ($C_5H_{10}O_2$), (I) ile reaksiyonu

Üç boyunlu balona 60 ml tetrahidrofurfuril alkol konulmuş ve üzerine alkolatını oluşturmak için 1.5 gr Na metali küçük parçalar halinde ilave edilmiştir. Alkolat oluşumundan sonra $10^{\circ}C$ ye soğutulan çözeltiliye 2.7 g fozfazenin (I) 10 ml kuru benzendeki çözeltisi damla damla 1 saat süreyle ilave edilmiştir. Reaksiyona geri soğutucu altında karıştırılarak 3 saat daha devam edilmiştir. Bu süre sonunda 50 ml lik soğuk su ile çalkalatarak oluşan tuz ekstrakte edilmiştir. 50 ml lik benzen ile de üç defa çalkalanmış ve oluşan ürünler ekstrakte edilmiştir. Sulu faz ayrılarak

atılmıştır. Benzen fazına bir miktar $MgSO_4$ ilave edilerek 12 saat bekletildikten sonra süzölmüş ve sudan kurtarılan karışımdaki çözücüler döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Geride kalan reaksiyon ürünlerini ayırmak için çeşitli çözücü grupları denenmiştir. İnce tabakada en iyi ayrılmayı sağlayan benzen, etanol, aseton ve n-hekzan, 10:7:5:5 karışımı kolon kromatografisi çözücüsü olarak seçilmiştir. Reaksiyonda R_f değeri 0.65 olan tek madde elde edilmiştir. Bununla beraber ham ürün silikajel dolgululu kolondan geçirilerek saflaştırılmıştır. Çözücüsü uçurulan ürün sıvı olarak elde edilmiş ve kırma indisi $n_D^{20} = 1.48272$ olarak bulunurken, çok viskoz olduğundan yoğunluğu ölçülememiştir. Yapısının aydınlatılması amacıyla elementel analiz, IR, 1H ve C^{13} -NMR analizleri için saklanmıştır.

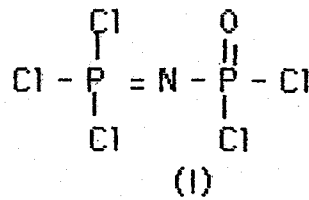
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

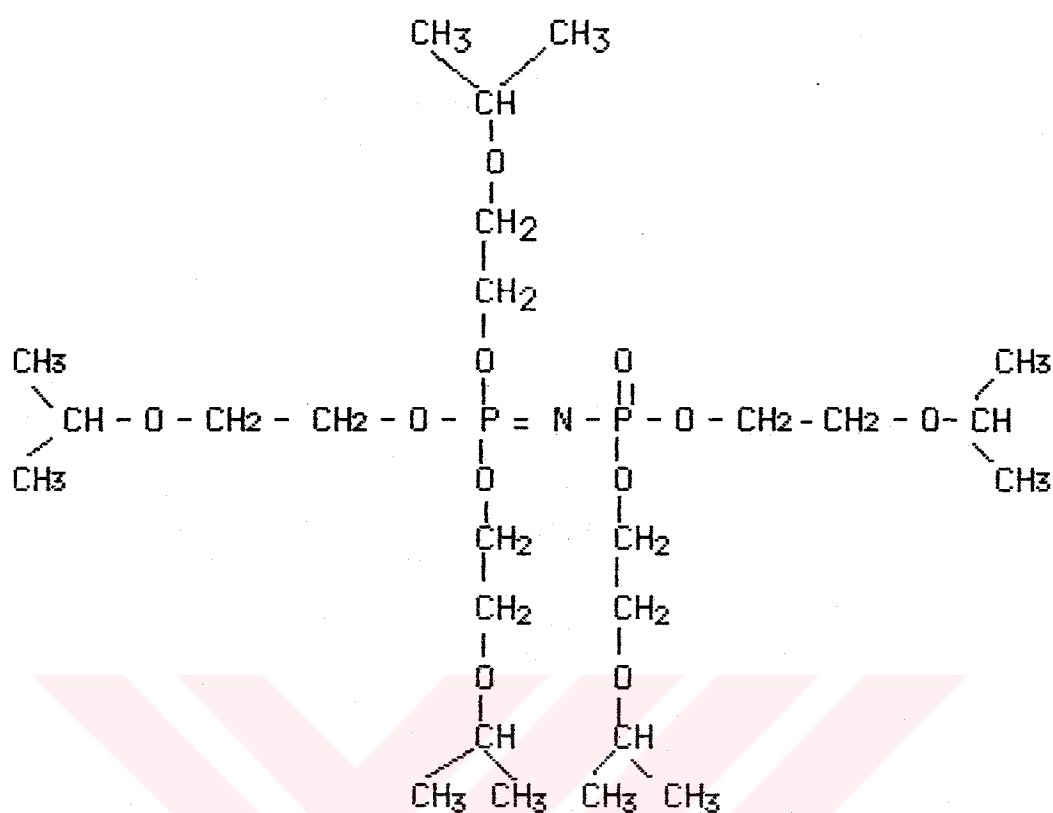
Çıkış maddesi, kullanılan alkoller ve elde edilen ürünlerin metin içerisinde kullanımını kolaylaştırmak için Tablo 4.1'deki gibi numaralandırılmış ve açık formülleri de Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Deneylerde Kullanılan ve Elde Edilen Bileşiklerin Adları

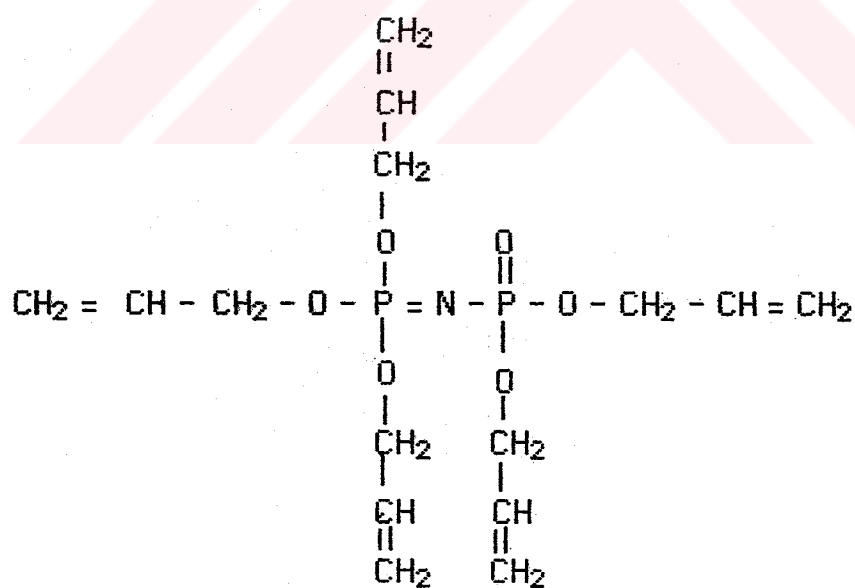
Bileşik No	Bileşiğin Adı
I	1,1-diklorofosfinil -2,2,2-triklorofosfazen
II	2-izopropiloksi etanol.
III	Allil alkol
IV	Benzil alkol
V	Tetrahidrofurfuril alkol
VI	1,1-bis(2-izopropiloksietoksi)fosfinil- 2,2,2-tris(2-izopropiloksietoksi)fosfazen
VII	1,1-bis(Alliloksi) fosfinil -2,2,2 -tris (alliloksi) fosfazen
VIII	1,1-bis(benziloksi)fosfinil-2,2,2-tris (benziloksi) fosfazen
IX	1,1-bis (tetrahidrofurfuriloksi)fosfinil - 2,2,2-tris(tetrahidrofurfuriloksi) fosfazen

Tablo 4.2: Elde Edilen Bileşiklerin Açık Formülleri

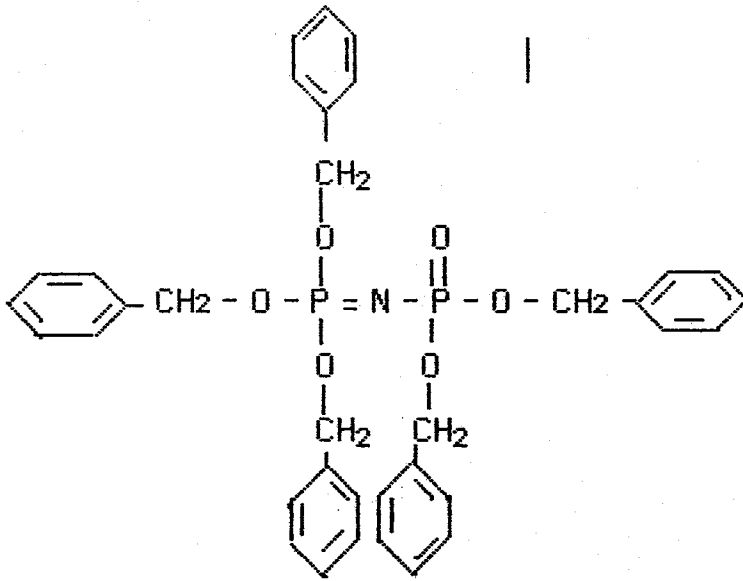




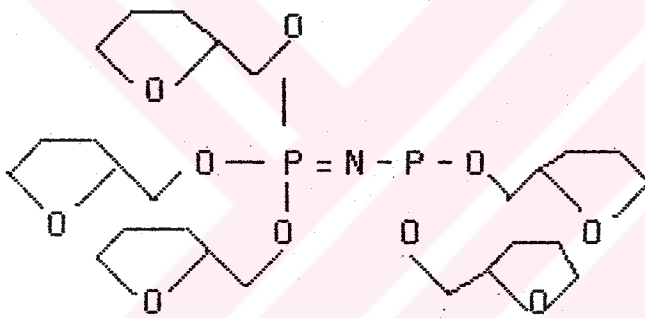
(VI)



(VII)

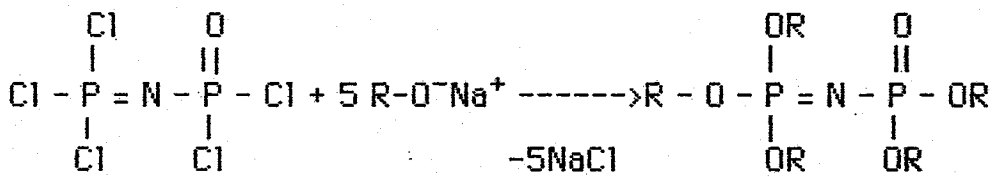


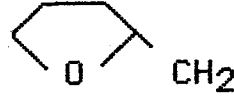
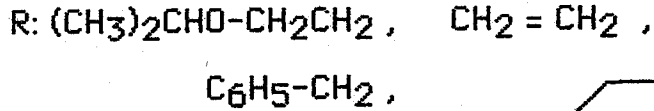
(VIII)



(IX)

4.1. Ürünlerin Karakterizasyonu

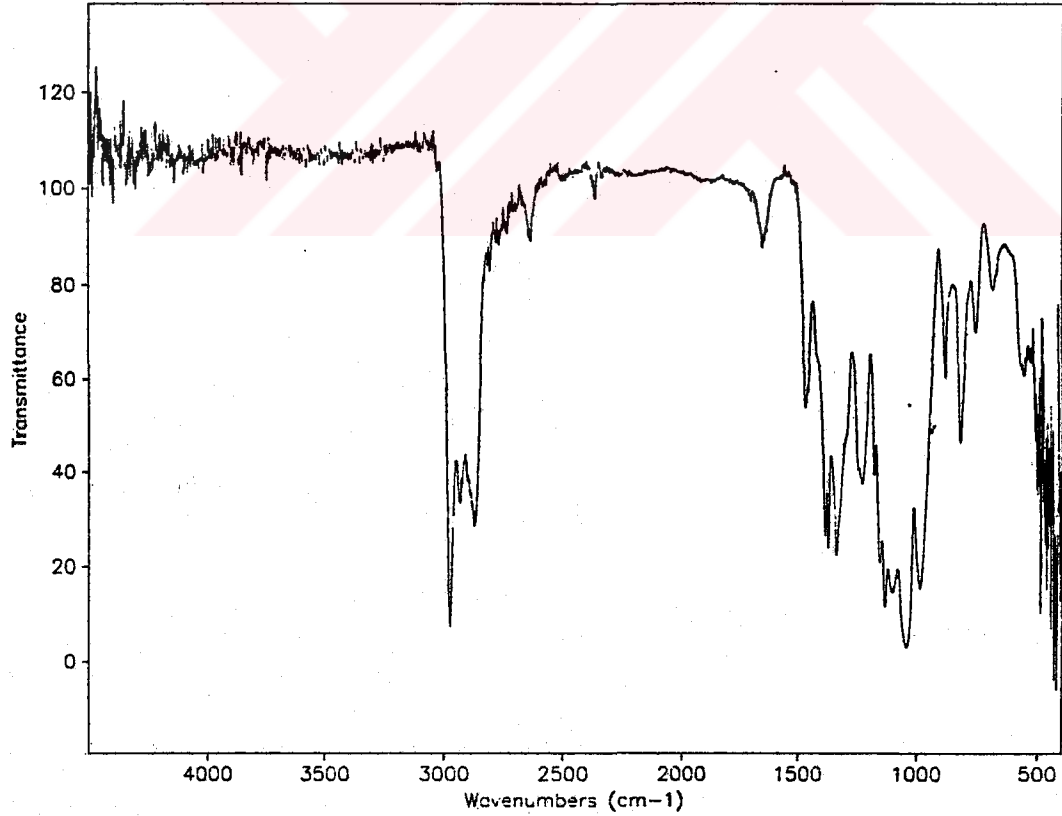




Yukarıdaki reaksiyon gereği elde edilen ürünler IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanarak yapıları aydınlatılmıştır.

4.1.1. 1,1-Bis (2-izopropiloksietoksi)fosfinil-2,2,2- tris (2-izopropiloksietoksi) fosfazen.

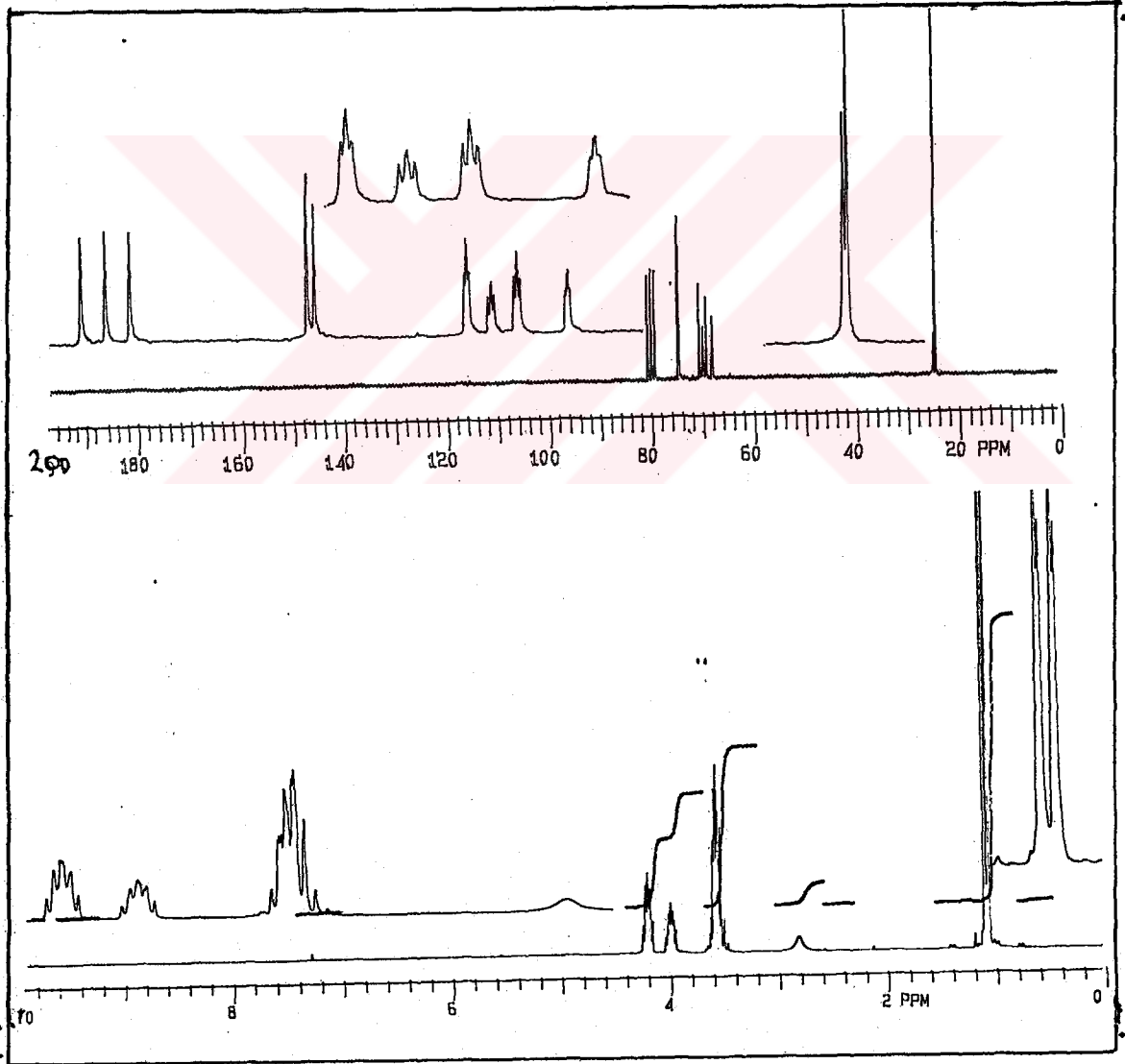
Elde edilen bileşiğe ait IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.1 ve 4.2 'de verilmiştir.



Şekil 4.1: VI. Bileşiğin IR Spektrumu.

IR spektrumunda aşağıdaki önemli titreşimler görülmektedir.

985	cm^{-1} 'de	P-O gerilme titreşimi
1040-1102	cm^{-1} 'de	C-O-C simetrik gerilme titreşimi
1130-1152	cm^{-1} 'de	C-O-C asimetrik gerilme titreşimi
1071-1208	cm^{-1} 'de	O-P-O gerilmesi
1225	cm^{-1} 'de	P=N gerilme titreşimi
2870	cm^{-1} 'de	O-CH ₃ C-H simetrik gerilmesi
		(asimetrik bant C-H bandıyla çakışır)
2931-2937	cm^{-1} 'de	O-CH ₂ gerilme titreşimi



Şekil 4.2: VI. Bileşiğinin ¹H ve ¹³C-NMR Spektrumları

¹H-NMR

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Fonksiyonel Grup</u>	<u>Pik</u>
1-1.2 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad / \\ - \text{C} \\ \backslash \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	ikili
3.3-3.6 ppm	-O-CH ₂ -CH ₂ -O-	üçlü
3.8-4.3 ppm	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ - \text{C} - \text{O} \end{array}$	çoklu

¹³C-NMR

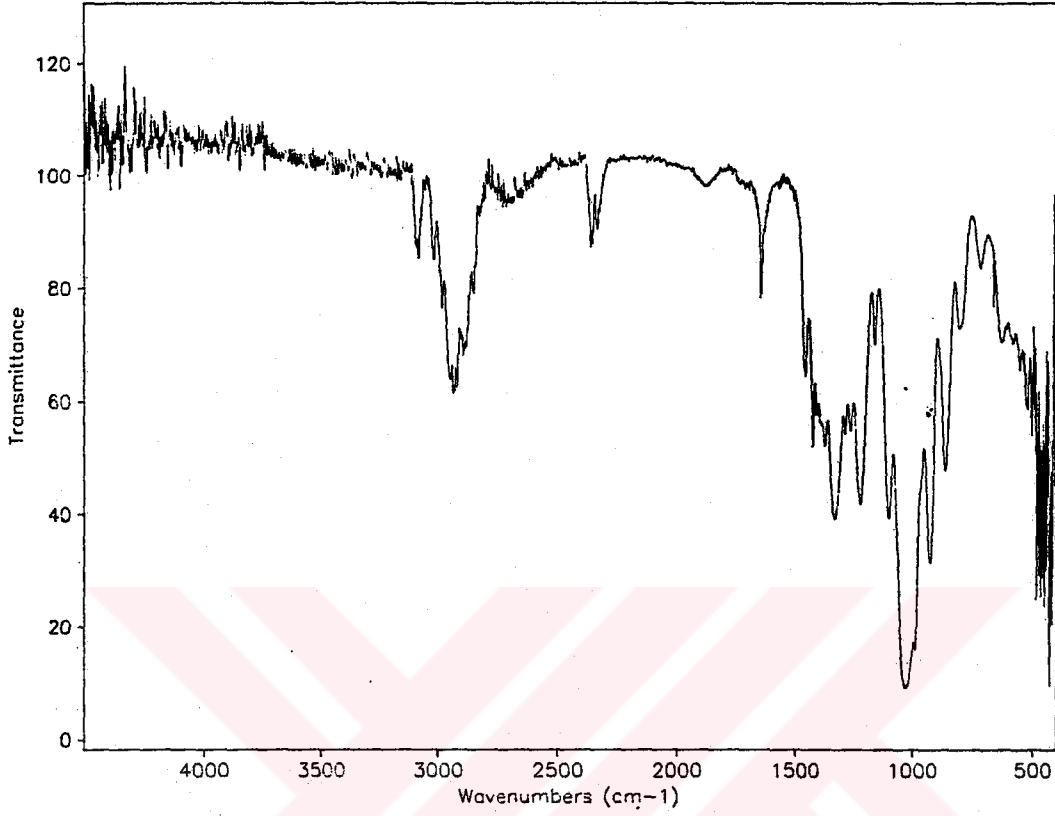
<u>Kimyasal Kayma(ppm)</u>	<u>Fonksiyonel Grup</u>
25.4 ppm	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{C} - \\ \quad \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$
69 ppm	OH ₂ C-CH ₂ O
75 ppm	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{H} - \text{C} - \text{O} \\ \quad \quad / \\ \text{CH}_3 \end{array}$

4.1.2. 1,1-Bis(öalliloksi)fosfinil-2,2,2-tris(öalliloksi) fosfazen

Elde edilen bileşiğe ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.3 ve 4.4 'de verilmiştir.

IR spektrumunda aşağıdaki önemli titreşimler görölmektedir.

929 cm⁻¹ 'de P-O gerilmesi

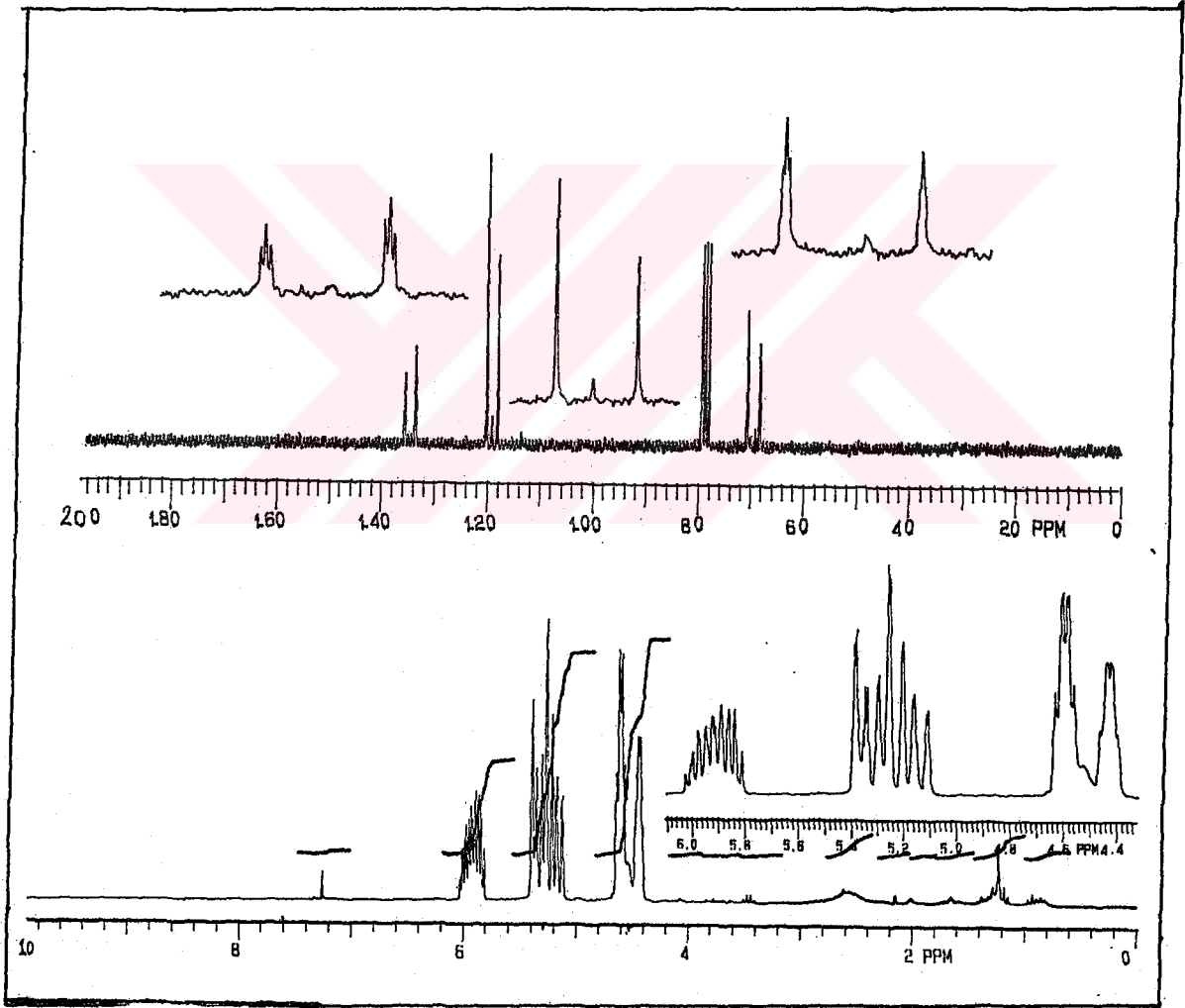


Şekil 4.3: VII. Bileşiğin IR Spektrumu.

990	cm ⁻¹ 'de	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{H} \end{array}$ (C-H eğilme bantları)
1102-1161	cm ⁻¹ 'de	P-O gerilmesi
1071-1208	cm ⁻¹ 'de	O-P-O gerilmesi
1224	cm ⁻¹ 'de	P-O-C asitmetrik gerilme
1265-1288	cm ⁻¹ 'de	C-O-P simetrik gerilme
1332-1374	cm ⁻¹ 'de	P=O gerilmesi
1425-1457	cm ⁻¹ 'de	(CH ₂ için) düzlem içi eğilme
1652	cm ⁻¹ 'de	C=C gerilme bandı

1160	cm^{-1} 'de	P=N gerilme titreşimi
2854-2985	cm^{-1} 'de	C-H gerilmesi çift band asimetrik gerilme molekülün büyüklüğüne bağlı değildir.
3022	cm^{-1} 'de	C=CH ₂ , C-H gerilmesi
3085	cm^{-1} 'de	C=CH ₂ , C-H gerilmesi

çift band asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi görülmektedir.



Şekil 4.4: VII. Bileşiğin ¹H ve ¹³C-NMR Spektrumları

¹H-NMR

<u>Kimyasal Kayma (ppm)</u>	<u>Fonksiyonel Grup</u>
4.5 ppm	CH ₂ O- protonları, multiplet şeklinde rezonans sinyalleri vermiştir.
5.3 ppm	(CH ₂ =) Allil radikalinin metilen protonları çoklu sinyal vermiştir.
5.8 ppm	(CH=) metin protonları, rezonans sinyalleri oluşturmuştur.

¹³C-NMR

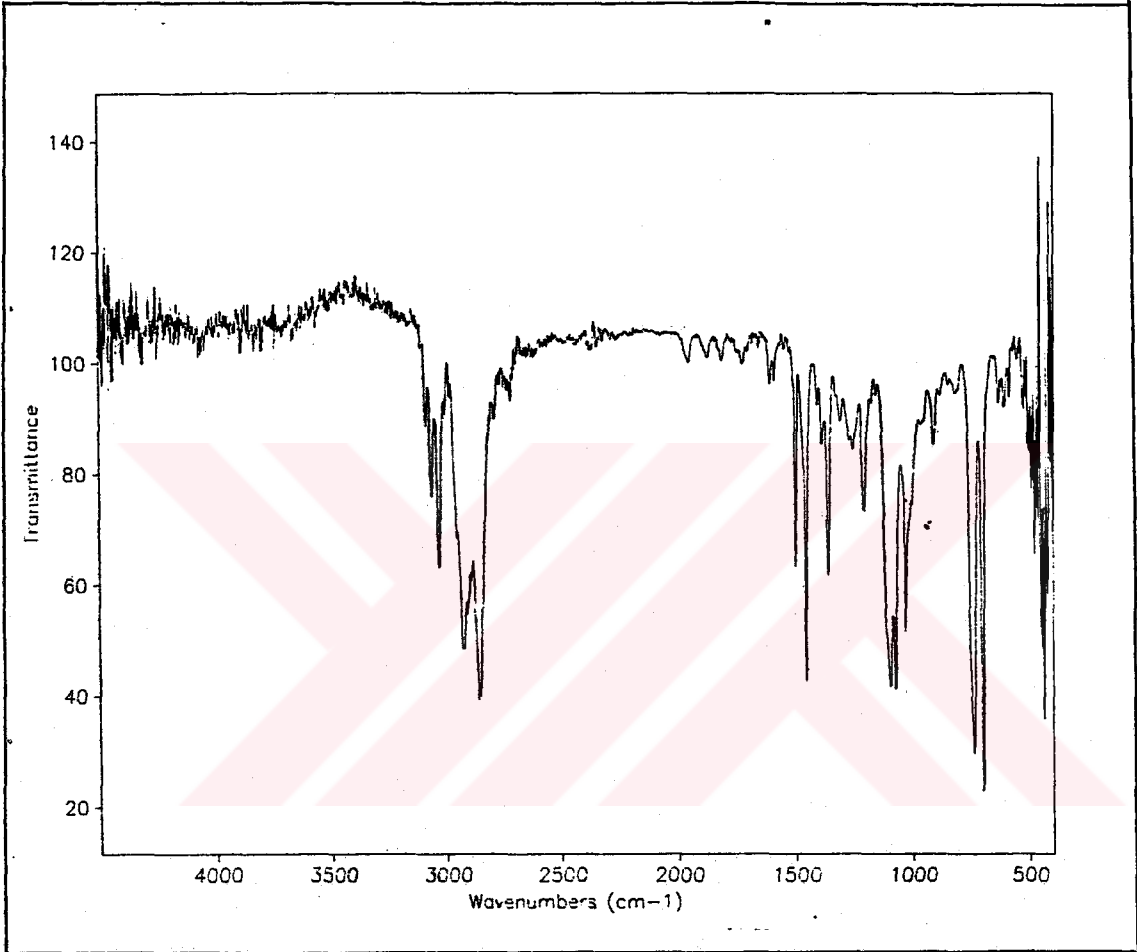
69 ppm	C-CH ₂ -O-
120 ppm	CH ₂ =CH-CH ₂ -
134 ppm	-CH=

4.1.3. 1,1-Bis(benziloksi)fosfinil-2,2,2-tris(benziloksi)fosfazen

Elde edilen bileşiğe ait IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 4.5 ve 4.6. 'da verilmiştir.

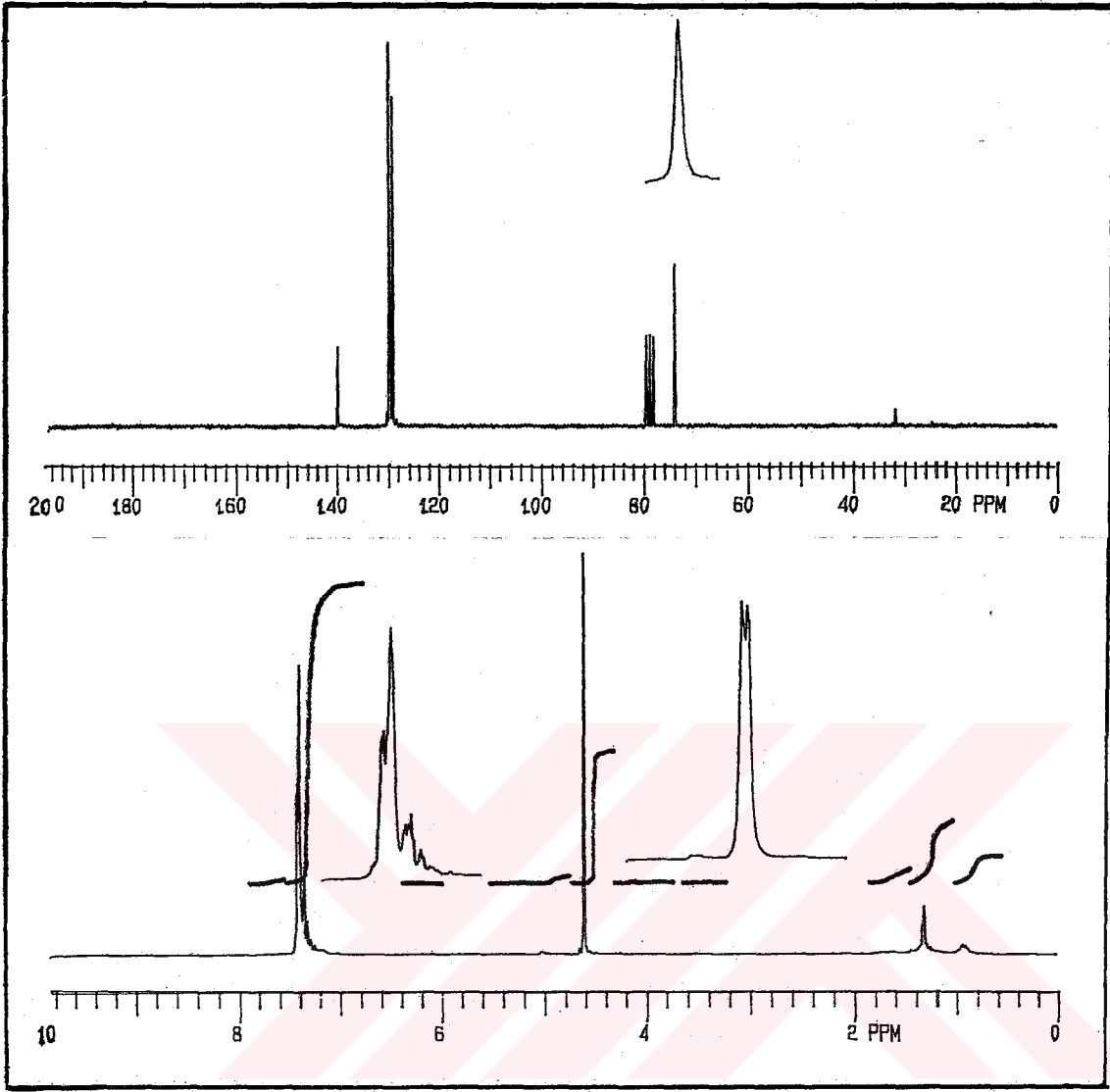
IR spektrumunda aşağıdaki önemli titreşimler görülmektedir.

736-906	cm ⁻¹ 'de	Aromatik düzlem dışı (C-H) eğilmesi
1027	cm ⁻¹ 'de	P-O (C-O) gerilmesi
1071-1208	cm ⁻¹ 'de	O-P-O gerilmesi



Şekil 4.5: VIII. Bileşiğin IR Spektrumu.

1253	cm ⁻¹ 'de	P=N gerilme titreşimi
1320	cm ⁻¹ 'de	P=O gerilme titreşimi
1361-1605	cm ⁻¹ 'de	Aromatik (C=C) gerilmesi
2786-2924	cm ⁻¹ 'de	Alifatik (C-H) gerilmesi
3029-3086	cm ⁻¹ 'de	Aromatik C-H gerilme titreşimi



Şekil 4.6: VIII. Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları

^1H -NMR

Kimyasal Kayma (ppm)

4.6 ppm

7.4 ppm

Fonksiyonel Grup

CH_2O -(tek pik) protonlarının
singallerini gösterir.

(C_6H_5-) Fenil protonları zayıf
alanda tek pik vermiştir.

^{13}C -NMR

74 ppm

130 ppm

$\text{C-CH}_2\text{O-}$

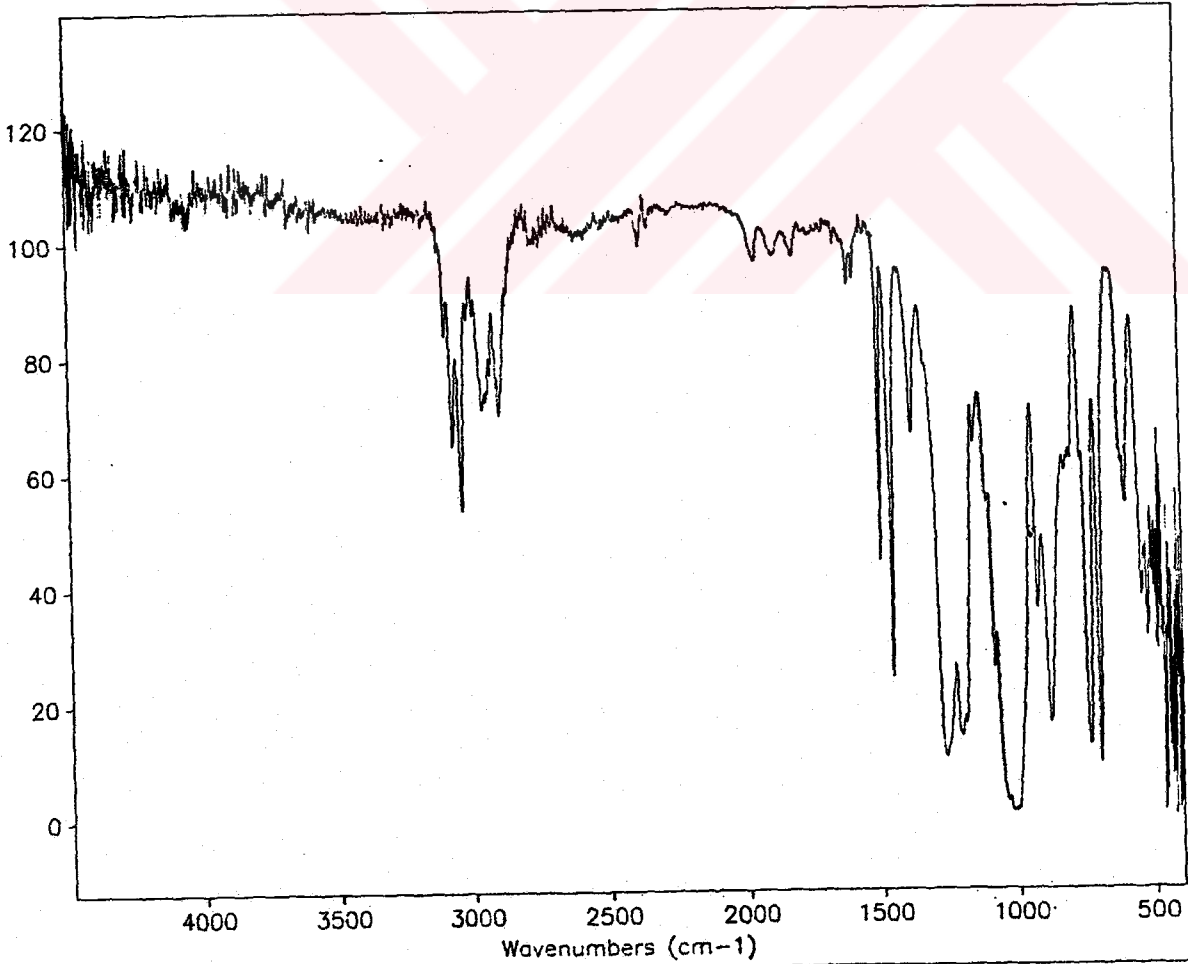


orto, meta, para
karbonları

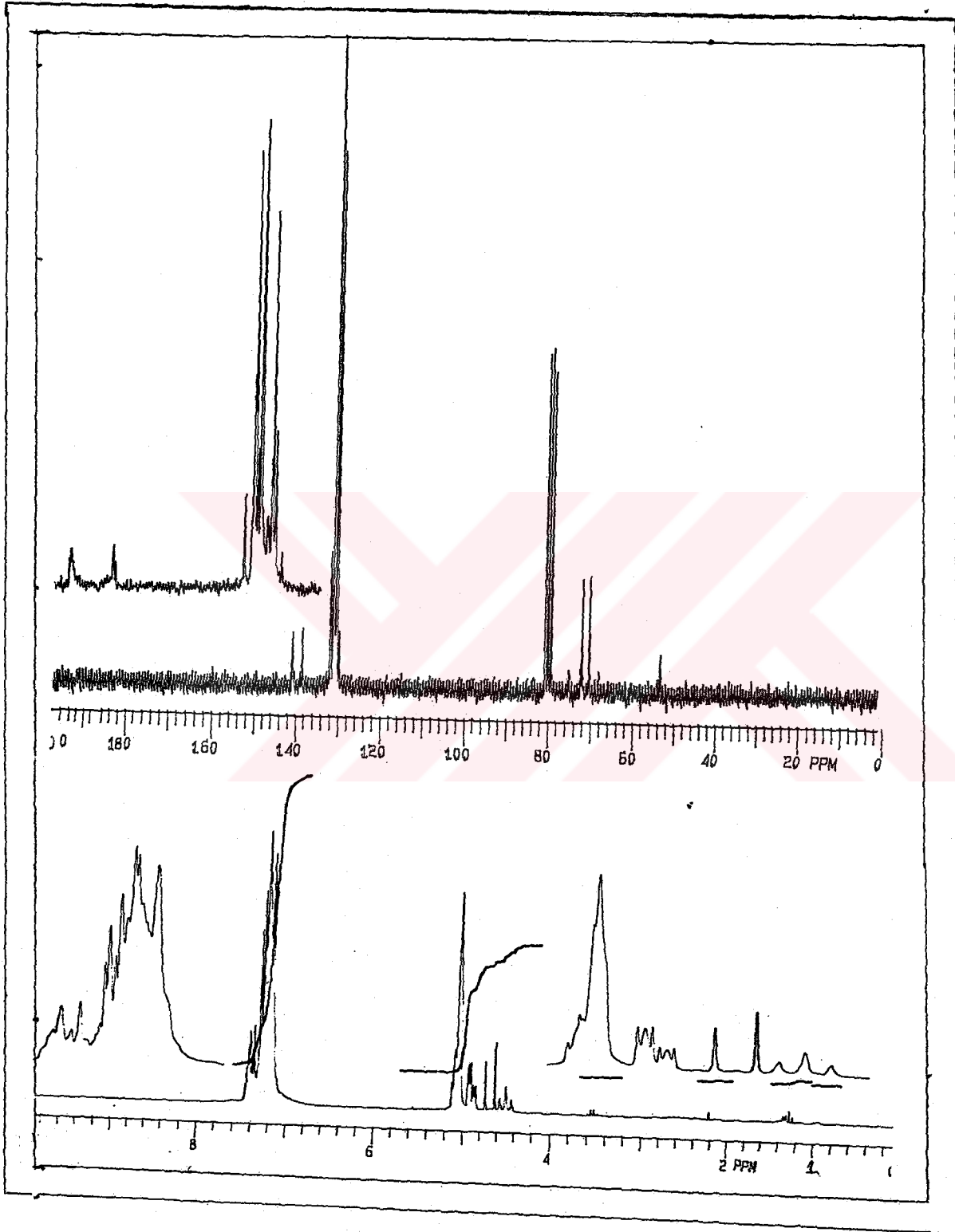
140 ppm



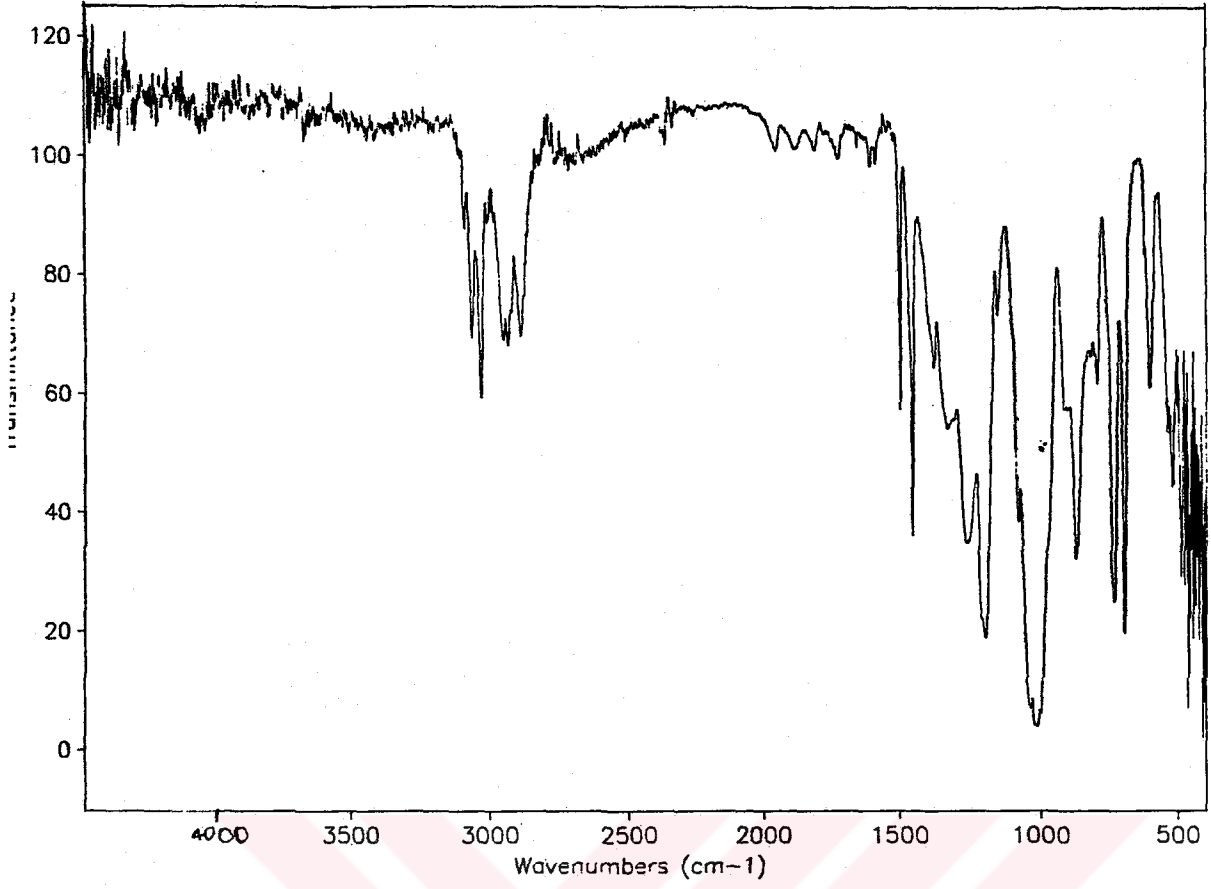
I'in benzil alkol ile reaksiyonundan elde edilen ham üründe ince tabaka kromatografisi ile yapılan inceleme sonunda üç ayrı ürün oluştuğu tespit edilmiştir. Kolon kromatografisi ile yapılan ayırma sonucu üç ürün elde edilmiştir. Rf ve kırma indisleri farklı olan ürünlerden ilkinin yapısı yukarıda anlatıldığı şekilde aydınlatılmıştır. II. ve III. maddenin yapısını ise mevcut şartlarda tam anlamıyla belirlemek mümkün olamamıştır. Bununla beraber sözkonusu bileşiklere ait IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.7-10 'da verilmiştir.



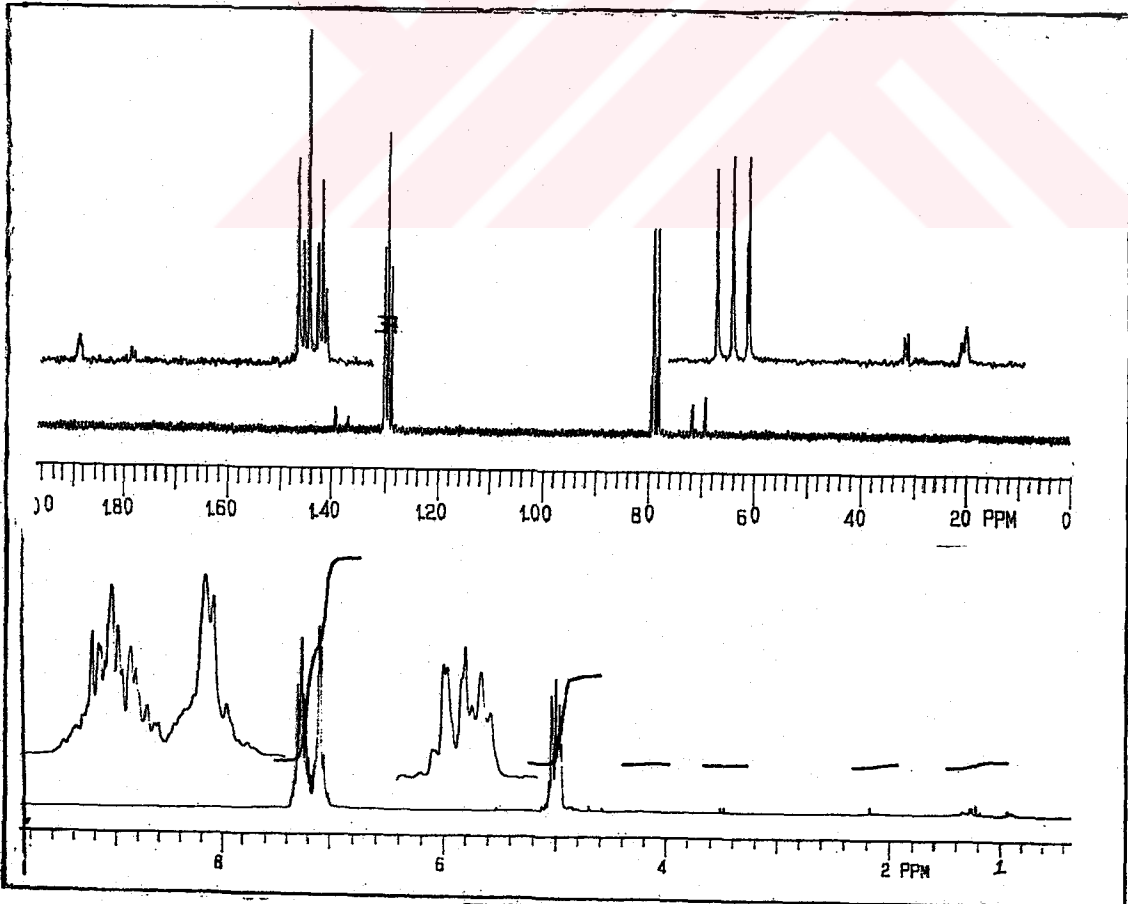
Şekil 4.7: II. Fraksiyona Ait IR Spektrumu .



Şekil 4.8: II. Fraksiyona Ait ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları.



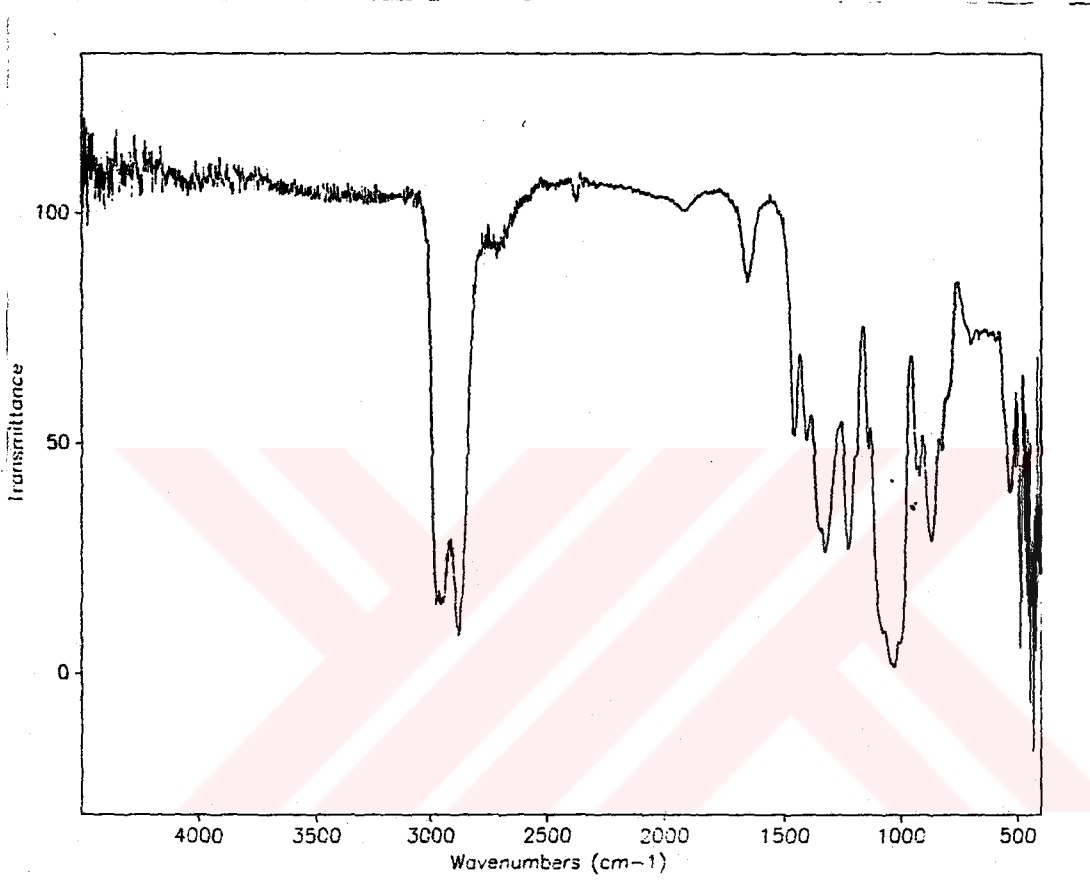
Şekil 4.9: III. Fraksiyona Ait IR Spektrumu.



Şekil 4.10: III. Fraksiyona Ait ¹H ve ¹³C-NMR Spektrumları

**4.1.4. 1,1-Bis(tetrahydrofurfuriloksi)fosfinil-
2,2,2-tris(tetrahydrofurfuriloksi) fosfazen**

Elde edilen bileşiğe ait IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.11 ve 4.12' de verilmiştir.



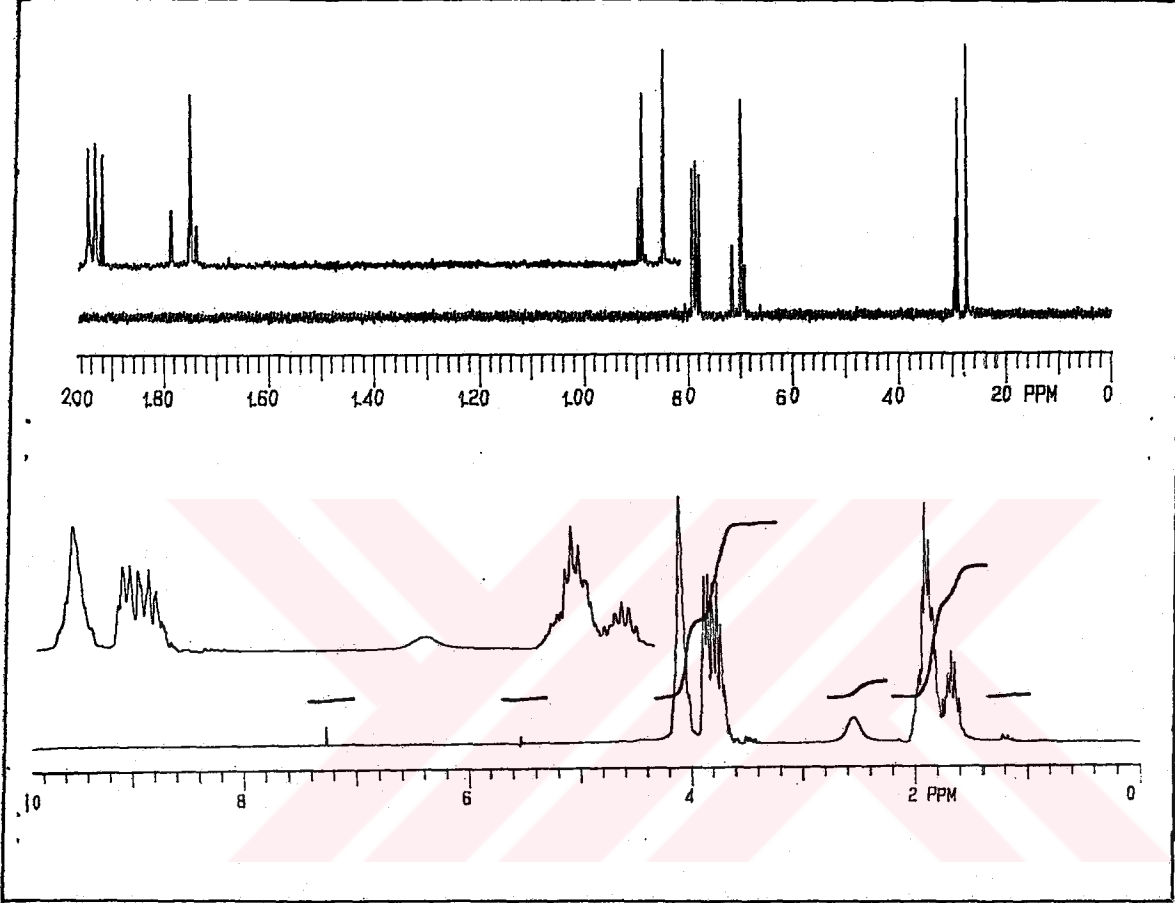
Şekil 4.11: IX. Bileşiğinin IR Spektrumu

827-871	cm^{-1} 'de	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi
1025	cm^{-1} 'de	P-O(C-O) gerilmesi
1071-1208	cm^{-1} 'de	O-P-O (O-C-O) gerilmesi
1253	cm^{-1} 'de	P=N gerilme titreşimi
1400-1650	cm^{-1} 'de	Alifatik (C-H) düzlem dışı eğilme titreşimi
1324	cm^{-1} 'de	P=O gerilme titreşimi

2871-2972 cm^{-1} 'de

Alifatik C-H gerilme

titreşimleri görülmektedir.

Şekil 4.12: IX. Bileşiğinin ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları ^1H -NMRKimyasal Kayma (ppm)

1.8-2.1 ppm

Fonksiyonel Gruplar

-CH₂-CH₂- metilen protonlarının
yüksek alanda çoklu sinyal
vermiştir.

3.8-3.9 ppm

-CH₂O- yan zincirde ve halkada
olan (metoksi) protonları
çoklu sinyal vermiştir.

4.1 ppm

-CHO- halkasının metinoksi protonları geniş tekli sinyal vermiştir.

¹³C-NMR

28 ppm

-CH₂-CH₂

69 ppm

-CH₂O-

72 ppm

-CHO-

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda diğer tekniklerin doğruluğuna yardımcı olmak amacıyla IX. bileşiğin C, H, N yüzdeleri tayin edilmiştir. Teorik olarak hesaplanan ve deneysel olarak bulunan element yüzdeleri Tablo 4.3 'de verilmiştir.

Tablo 4.3: IX. Bileşiğin Elementel Analiz Sonuçları

Element	Teorik (%)	Deneysel (%)
C	50.25	49.39
H	7.53	7.21
N	2.34	2.16

5.KAYNAKLAR

- ALLCOCK, R.H. et al. (1992) **Antibacterial Activity and Mutagenicity Studies of Water-Soluble Phosphazene high Polymers.** Biomaterials vol. 13, No:12.
- ALLCOCK, R.H. (1972). **Phosphorus-Nitrogen Compounds.** Academic Press. Inc. New York, London.
- ALLCOCK, R.H. et al. (1993). **Reactivity and Polymerization Behavior of a Pentachlorocyclocarbophosphazene, $N_3P_2Cl_5$.** Inor.Chem. 32, 5088-5094.
- ALLCOCK, R.H. et al. (1986). **Synthesis and Structure of Transition-Metal-Bound Phosphazenes Derived from Phosphazene Anions.** Organometalics, 5, 2244-2250.
- ALLEN, W.C. (1991). **Region-and Stereo-Chemical Control in Substitution Reactions of Cyclophosphazenes.** Chem.Rev. 119-135.
- BALCI, M. (1986). **Nükleer Manyetik Rezonans.** Tur Yayınları, İstanbul.
- BELAJ, F. (1993). **Structure of N-(Dichlorophosphinoyl) Phosphrimidic Trichloride, $Cl_3PNP(O)Cl_2$, at 100 K.** Biometricals Vol. 13, No:12, B 49, 254-258.
- BULLOCH, G. and KEAT, R. (1979). **Aminolysis Reactions of 1,1-dichlorophosphinyl-2,2,2-trichlorophosphazene, $Cl_2P(O)N=PCl_3$.** Inorganica Chimica Acta. 33, 245-248.
- CROMMEN, J.H.L. et al (1992). **Biodegradable polymers II. Degradation Characteristics of Hydrolysis-Sensitive Poly [(Organo) phosphazenes].** Biomaterials Vol.13, No:9.
- ELLERMANN, J.B. et al. (1993). **Formation and Complex Stabilization of a New Chainlike Phosphazene Anion by Co^{III} -Assisted Oxidative Scramlike of $[N(PPh_2)_2]^-$** Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 32, No:5.
- EMSLEY, W., et al. (1971). **A New and Simple Method of Preparing Dichlorophosphonylphosphorimidic Trichloride,** J.Chem.Soc.A., 2863.
- ERDİK, E. (1993). **Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemleri.** Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- ERDİK, E., DBALI, M., AKDEMİR, A., PEKEL, T. (1987). **Denel Organik Kimya.** Organik Kimya Araştırma Enstitüsü, Ankara.
- GOEHRING, M.B.V. AND LEHR, W. (1963). **Die Verbindungen mit der Zusammensetzung P_2NCl_7 ,** Z.Anorg.Allg.Chem.325, 287-301.

- GREENWOOD, N.N., and EARNSHAW, A. (1984). **Chemistry of the Elements.** Pergamon Press, New York.
- GÜNDÜZ, T. (1988). **IR Spektroskopisi ve NMR Spektroskopisi Instrumental Analiz.** A.Ü.Yayınları, No:147-6, Ankara.
- GÜNDÜZ, T. (1990). **Instrumental Analiz.** Bilge Yayıncılık, Ankara.
- IRVINE, I., and KEAT, R. (1972). **Dimethylaminoderivatives of bis-(dichlorophosphinyl) methylamine, $[Cl_2P(O)]_2NMe$** J.C.S. Dalton, 17-21.
- JEFFERSON, R., et al. (1972). **Formation of Cyclophosph (II) azanes and their Oxo- and Thioxo- derivatives.** J.C.S. Dalton, 1414-1419.
- JOHN, A., THOMAS, A.B., FUTZNER, A., and GROSSMANN, G. (1984). **NMR-Spektroskopische Untersuchungen an ^{15}N -markierten N-Phosphoryl phosphazenen und Imidodiphosphorsäure Derivaten.** Z.Anorg.Allg.Chem. 511, 7-18.
- KHODOK, A.A., GILYANOV, V.A., SHCERBINA, I., and KABACHNIC (1979). **Izvest Akad Nauk S.S.S.R. Ser.Kim.** 1884-1886.
- KILIÇ, A., et al. (1991). **Phosphorus-Nitrogen Compounds Part 67. The Reactions of Octachlorocyclo-tetraphosphazetetraene with Diethyl Bis (Hydroxymethyl) Malonate.** Phosphorus sulfur and silicon Vol 57, 95-102.
- KILIÇ, A., et al. (1991). **Phosphorus-Nitrogen Compounds Part 70¹ Aminolysis of P-Trichloro-N-Dichlorophosphorylmonophosphazene $Cl_3P=N(O)Cl_2$** Phosphorus sulfur and silicon Vol 56, 157-164.
- KIREW, V.V., KOLESNIKOV, G.S., and TITOV, S.S. (1970). **Zhur Obshch.Khim.** 40, 2015-2019.
- LENSINK, C., BARTELD, de R., and JOHAN, C. van de GRAMPPEL (1984). **Geminal Bis [(triphenylphosphoranylidene) amino] cyclotriphosphazenes; Synthesis, Substitution Resonance Spectra.** J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1521-1526.
- PANDEY, S.K. et al. (1993). **Functionalization of the Classical Oxoanion VO_4^{3-} By Bis-Silylated Phosphazene Ligand. Syntheses and X-Ray Structure,** Phosphorus sulfur and silicon Vol 84 pp. 231-237.
- PAPKOV, S.V. et al. (1989). **Thermal Degradation of Poly-bis-Trifluoroethoxy Phosphazene II.** Polimer Science U.S.S.R. Vol.31. No:11, 2509-2520.
- QUASSINI, A., De JEAGER, D., and HEUBEL, J. (1981). **1H -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR Charakterisierung der Produkte der Alkoholyse Von Trichlorophosphazenen-N-Phosphoryldichlorid durch Trifluoroethanol,** Z.Anorg.Allg.Chem.531, 188-198.

- RIESEL, V.L., STEINBACH, J., und HERMANN, E. (1983). **Synthese Von N- Di (alk-, ar-) oxyhphosphoryl-tri(alk-,ar) oxyhphosphazenen, (RO)2P(O)-N=P(OR)3, Durch P-N Bin dungsknüpfung.**, Z.Anorg.Allg.Chem, 502, 21-28.
- SHAW, R.A., FITZSIMMON, B.W., SMITH, B.C. (1962). **The Phosphazenes (phosphonitrilic Compounds)**. Chem.Rev. 62, 242-281.
- SKOOG, D.A. (1980). **Priciples of Instumental Analysis**. Holt- Sounders Tokyo.
- VOLODDIN, A.A., ZELENETSKII, S.N., KIREEV, V.V., KOIRSHAK, V.V. (1979). Dokl.Akad.Nauk, S.S.S.R. Ser.Kim., 1884.
- YILDIZ, M. (1991). **Bazı Asiklik Aminofosfazen Türevlerinin Sentezi Yapılarının ve Bazlık Sabitlerinin İncelenmesi**, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

