

T.C
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜBSTİTÜE HALKALI FOSFAZENLERİN SENTEZİ
VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

Diğdem ERDENER

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Ağustos, 2006
ÇANAKKALE

**SÜBSTİTÜE HALKALI FOSFAZENLERİN
SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK
YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ**

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Bölümü, Anorganik Kimya Anabilim Dalı

Diğdem ERDENER

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Ağustos, 2006

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Diğdem ERDENER tarafından **Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ** yönetiminde hazırlanan “**Süstitüe Halkalı Fosfazelerin Sentezi Ve Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yönetici

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ' a teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmaların yürütülmesi sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Yakup BARAN' a şükranlarımı sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen tüm TÜBİTAK-ATATürk Temel Bilimler Araştırma Grubu Görevlilerine ve bileşiklerin X-ışınları kristallografisi metodu ile yapılarının incelenmesine katkıda bulunan, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Sayın Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER' e, çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan arkadaşım Arş.Gör. Aşkın KİRAZ' a ve her türlü desteği veren aileme teşekkür ederim.

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No

Çizelge Adı

Sayfa No

Çizelge 2.1.1	Fosfazelerin İçerdiği Bağa Göre Sınıflandırılması.....	3
Çizelge 2.1.2	Fosfazelerin Fosfor Atomunun Değerliğine ve Koordinasyon Sayısına Göre Sınıflandırılması.....	3
Çizelge 2.3	Bazı Fosfazen Bileşiklerinin P-N Frekans Verileri.....	20
Çizelge 5.2.1	Bileşiklerin FT-IR Spektrum Verileri.....	29
Çizelge 5.2.2	Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrum Verileri.....	31
Çizelge 5.2.3	Bileşiklerin ¹³ C-NMR Spektrum Verileri.....	33
Çizelge 5.2.4	Bileşiklerin ³¹ P-NMR Spektrum Verileri.....	35
Çizelge 5.2.5	Bileşiklerin Element Analizi Verileri.....	36
Çizelge 5.2.6	Bileşik 2' nin Kristal ve Deneysel Verileri.....	40
Çizelge 5.2.7	Bileşik 2' nin bağ uzunlukları (Å), bağ ve torsiyon açıları (°) verileri.....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 5.1.	Bileşik 2' nin X-ışınları Yapısı.....	38
Şekil 5.2.	Bileşik 2' nin Metilen Protonları ile Komşu Molekül Arasındaki Moleküller Arası Hidrojen Bağı (C-H...N) Oluşturması [symmetry code: (i) x+1, y, z+1].....	39

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrumun Adı	Sayfa No
Bileşik (2)'nin FT-IR spektrumu.....	45
Bileşik (3)'ün FT-IR spektrumu.....	45
Bileşik (4)'ün FT-IR spektrumu.....	46
Bileşik (5)'in FT-IR spektrumu.....	46
Bileşik (2)'nin ¹ H-NMR Spektrumu	47
Bileşik (3)'ün ¹ H-NMR Spektrumu	47
Bileşik (4)'ün ¹ H-NMR Spektrumu	48
Bileşik (5)'in ¹ H-NMR Spektrumu	48

Bileşik (2)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.....	49
Bileşik (3)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu.....	49
Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu.....	50
Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR Spektrumu.....	50
Bileşik (2)'nin ^{31}P -NMR Spektrumu.....	51
Bileşik (3)'ün ^{31}P -NMR Spektrumu.....	51
Bileşik (4)'ün ^{31}P -NMR Spektrumu.....	52
Bileşik (5)'in ^{31}P -NMR Spektrumu.....	52
Bileşik (2)'nin Kütle Spektrumu.....	53
Bileşik (4)'ün Kütle Spektrumu.....	53
Bileşik (5)'in Kütle Spektrumu.....	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
THF	Tetrahidrofur
CDCl_3	Döterokloroform
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
MS	Kütle Spektrumu
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi

SÜBSTİTÜE HALKALI FOSFAZENLERİN SENTEZİ VE YAPILARININ SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLERLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada 2,2'-metilenbis(4-klorofenol)'un sodyum tuzu ile heksaklorosiklotrifosfazen THF ortamında etkileştirildi. Di süstitüe fenoksi fosfazen (**2, 3**) bileşikleri sentezlendi. Fenoksi fosfazen (**2, 3**) ile *ter*-butil aminin aşırısının THF ortamındaki reaksiyonundan geminal-di(*ter*-butilamino)fenoksi fosfazen (**4, 5**) bileşikleri elde edildi.

Sentezlenen fosfazen bileşiklerinin yapıları, element analizi, IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR ve MS spektroskopik verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Ayrıca bileşik **2**' nin yapısı X-ışınları kristallografisi metoduyla aydınlatıldı.

Anahtar sözcükler : Heksaklorosiklotrifosfazen, Fenoksi Fosfazen, Geminal fosfazen, Spektroskopi, X-ışınları kristallografisi

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi **BAP** tarafından **2005 / 29** no'lu projeden desteklenmiştir.

THE SYNTHESIS OF SUBSTITUE CYCLOPHOSPHAZENES AND THE SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THEIR STRUCTURES

ABSTRACT

In this work sodium salt of 2,2'-methylenebis(4-chlorophenol) was interacted with hexachlorocyclotriphosphazene in tetrahydrofurane. Disubstituted phenoxy (**2**, **3**) phosphazene compounds were synthesized. Geminal-bis(*ter*-butylamino) phenoxyphosphazene compounds (**4**, **5**) were synthesized from the reaction of excess *tert*-butylamine with disubstituted phenoxy phosphazene (**2**, **3**) in tetrahydrofurane.

The structure of the synthesized phosphazene compounds were identified using data obtained from IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR and MS spectroscopy. The structure of the compound **2** was also identified by using the X-ray crystallography method.

Keywords: Hexachlorocyclotriphosphazene, Phenoxy phosphazene, Geminal phosphazene, Spectroscopy, X-ray crystallography

The present M.Sc. thesis was supported by **BAP** under the project no of **2005 / 29**

İÇERİK	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ	I
TEŞEKKÜR	II
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ.....	V
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	VI
ÖZ.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
	1
BÖLÜM 1	3
GİRİŞ.....	4
.....	5
.....	8
.....	9
BÖLÜM 2 - KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	9
2.1. Fosfor- Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	10
2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	13
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması.....	14
2.4. Fosfazenlerin Yapısı, Reaktivitesi ve Bağlanma Türleri.....	17
2.5. Fosfazenlerin Sentezi.....	18
Fosfazenlerin Sentezi.....	18
2.5.1. Halkalı.....	18
2.5.2. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi.....	19
2.6. Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	19
2.6.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları.....	21
2.6.2. Fosfazenlerin Fenoliz Reaksiyonları.....	22
2.6.3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları.....	23
2.6.4. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları.....	23
2.7. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi.....	23
2.7.1. İnfrared Spektroskopisi.....	26
2.7.2. ³¹ P-NMR Spektroskopisi.....	26

2.7.3. ¹ H-NMR Spektroskopisi.....	26
	26
BÖLÜM 3 - MATERYAL VE YÖNTEM.....	26
3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	
3.2. Yöntem.....	26
BÖLÜM 4 - DENEYSEL BÖLÜM.....	27
4.1. Sodyum Bisfenol Bileşiğinin Sentezi.....	
4.1.1. Sodyum [2, 2'-metilenbis(4-klorofenolat)] (1).....	27
4.2. Fenoksi Fosfazenlerin Sentezi.....	
4.2.1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ ⁵ , 4λ ⁵ , 6λ ⁵ -trifosfazatrien (spiro)(2) ve 2,4-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (ansa)(3).....	27 28
4.3. Amino Süstitüe Fosfazenlerin Sentezi.....	28
4.3.1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4-bis(t-bütilamino)-6,6-diklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (geminal) (4).....	28 29
4.3.2. 2,4-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-6,6-bis(t-bütilamino)-2,4-diklorosiklo-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfazatrien (geminal) (5).....	32 34
BÖLÜM 5 - TARTIŞMA VE SONUÇ.....	36
5.1. Sentezlerin Yorumları.....	36
5.2. Spektral Yorumlar.....	37
5.2.1. FT-IR Spektrumları.....	42
5.2.2. ¹ H-NMR Spektrumları.....	43
5.2.3. ¹³ C-NMR Spektrumları.....	45
5.2.4. ³¹ P-NMR Spektrumları.....	55
5.2.5. Element Analizleri.....	
5.2.6. Kütle Spektrumları.....	
5.2.7. Bileşik 2' nin X-ışınları Yapısı.....	
BÖLÜM 6 - SONUÇ.....	
KAYNAKLAR.....	
EKLER.....	
YAŞAM ÖYKÜSÜ.....	

1. GİRİŞ

Genel olarak, $-N=PX_2-$ grubu içeren ve bu grubun tekrar edilmesi ile meydana gelen halkalı (siklik) veya düz zincirli (asiklik) bileşiklere fosfazenler adı verilir. Fosfazenler $-N=PX_2-$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük bileşiklerden polimerlere kadar birçok bileşiği içine alan, inorganik makromoleküllerin en büyük sınıfını oluştururlar. Fosfazenler açık zincirli (asiklik) veya halkalı (siklik) yapıya sahip bileşiklerdir. Çalışmalar daha çok halkalı ve açık zincirli polifosfazenler üzerinde yoğunlaşmıştır. Halkalı fosfazenlerde $[NPX_2]_n$ ($X= Cl, F; n=3-4$) fosfor atomu üzerindeki halojenlerin kolay süstitüsyonları ile elde edilen ürünlerin çeşitliliğinden dolayı fosfazenlerin kimyası oldukça ilgi çekicidir.

Fosfazen teriminin ilk ortaya çıkışı, 1834 yılında Rose tarafından yapılan çalışmada, fosfor pentaklorür (PCl_5) ile amonyağın (NH_3) reaksiyona sokulması ile oluşturulmuştur (Rose, 1834). En basit formülü 1850 yılında $NPCl_2$ olarak belirlenen bileşiğin siklik ($N_3P_3Cl_6$) yapısı ise 19. yüzyılın sonlarına doğru ilk defa H. N. Stokes tarafından önerilmiştir. Siklotrifosfazen homologlarının $[NPCl_2]_n$ ($n=3-7$) yapısının aydınlatılmasıyla bilimdeki yerini "Fosfazen Kimyası" olarak almıştır (Stokes, 1895). Fosfazenlerin yapısı X-ışınlarıyla Meyer, Lotmar ve Pankowe grubu tarafından aydınlatılmıştır. 1960'lı yıllara kadar yapılan çalışmalar fosfazen bileşiklerine yenilerini katmak ve yapılarını incelemek yönünde olmuştur. Bu çalışmalar ultraviyole spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans, elektron spin rezonans, termal analiz, kütle spektroskopisi ve diğer gelişmiş tekniklerle günümüzde de sürmektedir.

Fosfazenler ile ilgili çalışmalar, ileri teknoloji malzemelerinin temelini oluşturması nedeniyle hız kazanmıştır. Endüstriyel, askeri ve tıbbi alanlarda önemli bileşikler sentezlenmektedir. Fosfazen polimerlerinin, tutuşmayı önleyici ve geciktirici maddeler olarak boyalara katılması, lif ve iplik haline getirilebilmeleri, bazı fosfazen bileşiklerinin, kemoterapik maddeler, koordinasyon bileşikleri ve fosfazen polimerleri için çıkış maddeleri olarak kullanılmaları bunlardan bazılarıdır. Ayrıca fosforlara bağlanan yan grupların özelliklerine göre biyolojik aktiviteye sahip olan antibakteriyel ve antikarsinojenik maddeler sentezlemek mümkündür. Bununla birlikte, HIV virüsü aşısı ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda da fosfazen bileşiklerinin adının geçtiği göz önüne alınırsa, sentezlenecek olan yeni tür bileşiklerin önemi açıkça görülebilir.

Sonuç olarak, yukarıda belirtilen özelliklere sahip fosfazen bileşiklerine ek olarak elde edilebilecek yeni tür fosfazen bileşiklerinin daha ilginç özelliklere sahip olabilecekleri düşüncesinden çıkılarak bu çalışmada, bağlı iki grup içeren fenoksi ve amino halkalı fosfazen bileşikleri sentezlendi. Bu bileşiklerin yapısı IR, $^1H-$, $^{13}C-$, $^{31}P-NMR$, MS, spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Ayrıca spiro fosfazen bileşiğinin yapısı X-ışınları kristallografisi metoduyla belirlendi.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfor-azot bileşikleri, fosfor ile azot atomları arasındaki bağ sayısına göre sınıflandırılır. P–N grubu içeren bileşikler fosfazan, P=N grubu içerenler fosfazen ve P≡N grubu içerenler de fosfazin olarak adlandırılırlar (Çizelge 2.1.1).

Çizelge 2.1.1. Fosfazinlerin İçerdiği Bağa Göre Sınıflandırılması

Fosfazan	Fosfazen	Fosfazin
H_2N-PH_4 aminofosforan	$HN=PH_3$ iminofosforan	$N\equiv PH_2$ fosfazin
H_2N-PH_2 aminofosfin	$HN=PH$ iminofosfin	$N\equiv P$ fosfornitrit

Hidrojen atomunun yerinde halojen veya çeşitli organik grupların (R; Ar) bulunduğu yan grup bağlı fosfazan ve fosfazen bileşikleri ile ilgili son yıllarda yapılmış olan pek çok çalışma bulunmaktadır. Fosfazan ve fosfazanlar ayrıca fosfor atomunun değerliğine ve koordinasyon sayısına göre de sınıflandırılabilir (Çizelge 2.1.2).

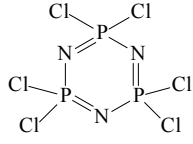
Çizelge 2.1.2. Fosfazenlerin Fosfor Atomunun Değerliğine ve Koordinasyon Sayısına Göre Sınıflandırılması

Bileşik	Değerlik	Koordinasyon sayısı	Örnek
Fosfazan	3	3	$R_2P-NR'_2$
	4	4	$R_3P^+-NR'_2$
	5	5	$R_4P-NR'_2$
	6	6	$R_5P^--NR'_2$
Fosfazen	2	3	$RP=NR'$
	3	4	$R_2P^+=NR'$
	3	5	$RP \begin{matrix} \leq NR' \\ \leq NR' \end{matrix}$
	4	5	$R_3P=NR'$
	5	6	$R_4P^-=NR'$

Günümüzde sadece koordinasyon sayısı 2 ve 3 olan fosfazenler bilinmektedir. Monofosfazen ve polifosfazen bileşikleri genellikle 4 koordinasyonlu beş değerli hali tercih etmektedir.

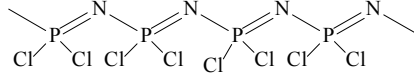
2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfonitrilik bileşikler olarak da bilinen fosfazenler, $-N=PX_2-$ grubu varlığı ile tanımlanırlar. Fosfazen bileşikleri halkalı (siklik) $[(NPX_2)_n]$ (X: F, Cl, Br; $n=3-12$) yapıda olabildikleri gibi açık zincirli (asiklik) $[(R)HN=PX_3, X_2P(Y)N=PX_3]$ (R:alkil; X:halojen, psödohalojen, alkil, aril, alkoksi, amino; Y= O, S) yapıda da olabilirler. Açık zincirli fosfazenler literatürde az bulunmasına rağmen, halkalı fosfazenler oldukça fazladır. Açık zincirli fosfazenlerde, en fazla zincirinde altı fosfor atomu içeren bileşikler elde edilmiştir. Buna karşılık halkalı fosfazenlerde, halkasında iki veya daha çok fosfor atomu içeren bileşikler bulunmaktadır. Ayrıca bitişik halkalı (bisiklik, trisiklik, vb.) fosfazenler de vardır. Açık zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler. Halkalı fosfazenler, ısı ile halka açılmasını izleyen bir zincir büyümesi sonucu düz zincirli yapıya dönüşürler. Polimerizasyon işlemi daha uzun zamanda gerçekleştirildiğinde ürün, moleküllerin çapraz bağlanması sonucu meydana gelir ve daha dayanıklı bir yapıya sahip olur. Fosfazen bileşikleri türevlerine aşağıdaki a, b ve c bileşikleri örnek olarak verilebilir;



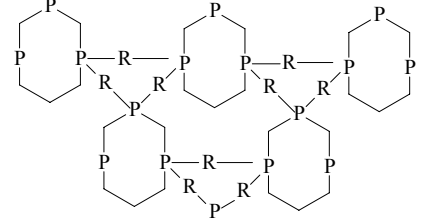
(a)

Halkalı



(b)

Düz zincirli polimerik

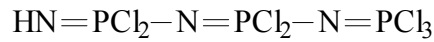


(c)

Halkalı polimerik

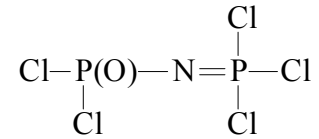
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması

Fosfazenler adlandırılırken önce bağlı grupların yerleri ve türleri belirtilir; sonra $-N=P-$ grubu sayısına bağlı olarak di, tri, tetra ön eki konup, fosfaza terimi eklenir. Çifte bağların yerleri ve sayısı Latince olarak belirtildikten sonra $-en$ son eki ilave edilir. Halkalı fosfazenlerde bağlı grupların adından sonra $-siklo$ ön eki kullanılır. Aşağıda fosfazen bileşiklerinin adlandırılmalarına bazı örnekler verilmiştir.



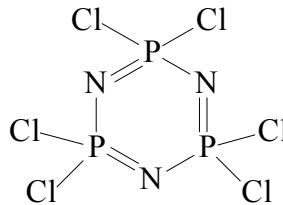
2,2,4,4,6,6,6-hepta klorotrifosfaza-
1,3,5-trien

(I)



1,1-diklorofosfinil-
2,2,2-triklorofosfazen

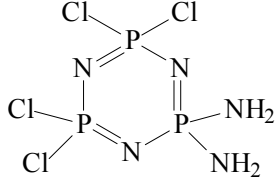
(II)



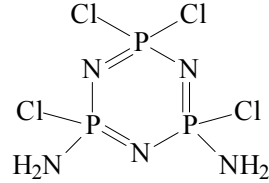
2, 2, 4, 4, 6, 6-hekzaklorosiklotrifosfaza-
1, 3, 5-trien

(III)

Bu sistemde adlandırma uzun olmaktadır. Bu nedenle kısa ancak sistematik olmayan başka bir adlandırma kullanılmaktadır. Bu adlandırmada, çifte bağlar konjuge durumda olduğu için yerleri belirtilmez, ayrıca azotlar bağlı grup taşımadığı için, uygun durumlarda bağlı grupların yerleri ve çifte bağ sayısı belirtilmez. Bu adlandırmaya örnek olarak aşağıdaki bileşikler verilmiştir.



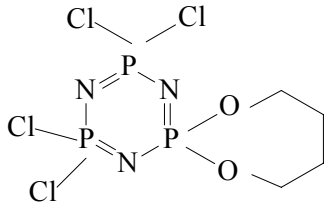
Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen
(Geminal)
(IV)



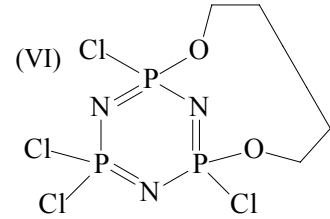
Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen
(Nongeminal)
(V)

Aynı tür bağlı grup 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, bağlı grubun iki ucu aynı fosfora bağlanırsa *spiro*, farklı fosforlara bağlanırsa *ansa* terimleri kullanılır.

Ayrıca, son zamanlarda fosfazen bileşiklerinde fosforların kaç bağ yaptığını belirtmek için bağlı grupların yerleri ve cinsleri belirtildikten sonra $n\lambda^m$ ifadesi yazılarak fosfaza terimi eklenir ve çifte bağın sayısı Latince belirtildikten sonra -en son eki ilave edilir. Bu ifadede $(n\lambda^m)$, n bileşikteki fosforun numarasını, λ^m ise fosforun yaptığı bağ sayısını belirtir. Örneğin, VI ve VII bileşikleri buna göre adlandırılmıştır.



spiro-(bütan-1,4-dioksi)-tetrakloro
1,4-dioksi)-tetrakloro
-siklotrifosfazen



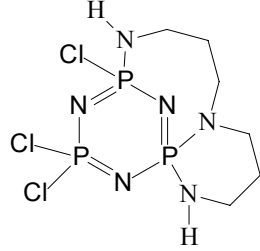
ansa-(bütan-
1,4-dioksi)-tetrakloro-
-siklotrifosfazen

2,2-(bütan-1,4-dioksi)-4,4,6,6-
trifosfazatrien

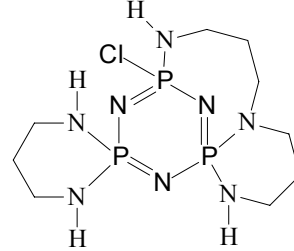
2,4-(bütan-1,4-dioksi)-2,4,6,6
tetraklorosiklo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -trifosfazatrien

tetraklorosiklo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -

İkiden fazla fonksiyonel içeren bağlı grupların fosfazen bileşiğine bağlanmasıyla meydana gelen bir durumdan da söz edilebilir. Bu tür bir bağlı grubun fonksiyonel grubunun iki ucunun aynı fosfora, diğerinin ise başka fosfora bağlanması sonucu oluşan bileşik *spiransa* olarak adlandırılır.

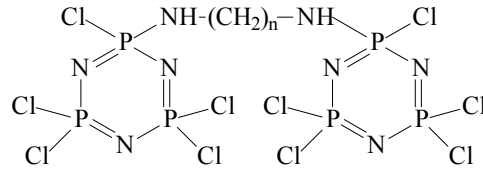


Spiransa bileşiği



Spiransa-spiro bileşiği

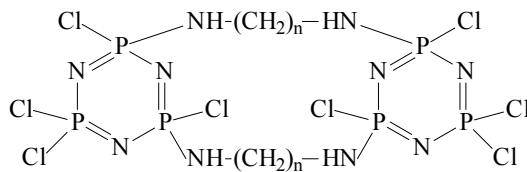
İki fosfazen molekülünün, bir köprü ile birbirine bağlanması sonucu oluşan bileşiklere *bino*, iki köprü ile birbirine bağlanması ile oluşan bileşiklere de *dibino* bileşikleri adı verilir.



(VIII)

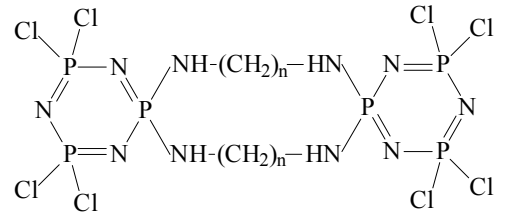
Bino bileşiği

Buna göre geminal-dibino veya nongeminal-dibino bileşiğinin oluşması söz konusu olabilir. Aynı fosfor üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış ise *geminal-dibino* bileşiği diye adlandırılır. Farklı fosforlar üzerinden iki köprü ile birbirine bağlanmış ise *nongeminal-dibino* bileşiği olarak adlandırılır.



(IX)

Nongeminal-dibino bileşiği



(X)

Geminal-dibino bileşiği

2.4. Fosfazenerin Yapısı, Etkinliği ve Bağlanma Türleri

Polifosfazenlerin yapısına ait ilk X-ışınları verileri 1936’ da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından elde edilmiştir. $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n)_n$ ’ in zincir tekrarlanma sayısına bağlı olarak yapılan çalışmada elde edilen maddenin yapısı X-ışınları ile aydınlatılmıştır. P-N bağı uzunluğu 1,7-1,8 Å ve Cl-P-Cl bağı açısı 102° olarak bulunmuştur (Meyer ve diğ.,1936). Günümüzde yapılan çalışmalarda poli(diklorofosfazenler)’deki P-N bağı uzunluğunun 1,67(8) ve 1,44(5) Å olduğu belirlenmiştir (Chatani ve diğ., 1987). Moleküllerin özelliklerine bağlı olarak bağı uzunlukları ve açılarının değiştiği görülmüştür.

Yapısı çözülmüş çok sayıda siklofosfazen bileşikleri bulunmaktadır. Homojen bağı grup siklotrifosfazenlerde halkanın düzlemsel ve bağların eş olduğu gözlenmiştir. Örneğin, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)_n$ ’ de fosfor atomundaki geometri tetrahedral hibritleşme sp^3 , azot atomundaki hibritleşme ise sp^2 şeklindedir (Bullen, 1961). Buradaki P-N bağı uzunluğu 1,58 Å dır ve normal P-N bağı uzunluğundan önemli ölçüde kısadır, $(\text{H}_3\text{N}^+-\text{PO}_3)^-$ için 1,77 Å dur (Cruickshank, 1964). Farklı yan grup içeren siklofosfazenlerde, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_2\text{NP}(\text{alkil})_2)_n$, $\text{P}(\text{alkil})_2\text{-N}$ bağı uzunluğu 1,58 Å’ dan büyüktür, $\text{PCl}_2\text{-N}$ bağı ise daha kısadır.

Siklofosfazenlerde gözlenen yapısal özellikleri açıklamak için birçok bağlanma teorisi kullanılmıştır. Bunlardan birisi de Craig, Paddock ve Dewar tarafından geliştirilen $d_\pi\text{-p}_\pi$ bağlanma modelidir (Allcock, 1972). Lucken ve Whitehead fosfor ve azot atomları arasındaki bağlanmayı σ -bağı ve buna ilave olarak fosforun 3d orbitalleri ile azotun p orbitallerinin örtüşmesi ile oluşan π -bağı olarak tanımlamışlardır (Craig ve Paddock, 1958) (Dewar ve diğ.,1960). Bir fosfor atomunun π -bağı oluşturma eğilimi ona bağlı olan ligandların elektronegatifliği ile orantılıdır. Bağı grubun elektronegativitesi fosforun π -bağı yapma derecesini artırır. Yani, heterojen süstitüe PNP yapısında elektronegatif grubun bağı olduğu P-N bağı kısılırken, diğerleri uzar. Aynı sebepten dolayı homojen süstitüe moleküllerde tüm P-N bağları eşit uzunluktadır. Siklofosfazenlerin X-ışınları çalışmaları ile bağı uzunlukları ve açılarındaki değişimler kanıtlanmıştır. Günümüzde yapılan diğer teorik moleküler orbital hesaplamaları da fosforun 3d orbitallerinin endosiklik π -bağı yaptığını desteklemektedir (Ferris ve diğ., 1989).

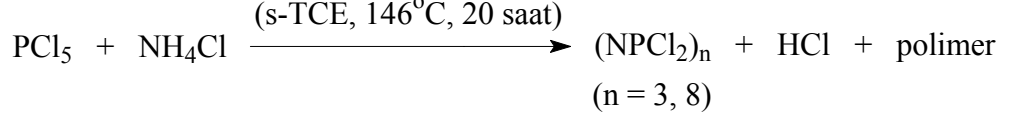
2.5. Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenlerin sentez yöntemleri, elde edilmek istenen bileşiğin düz zincirli veya halkalı olması durumuna göre değişmektedir.

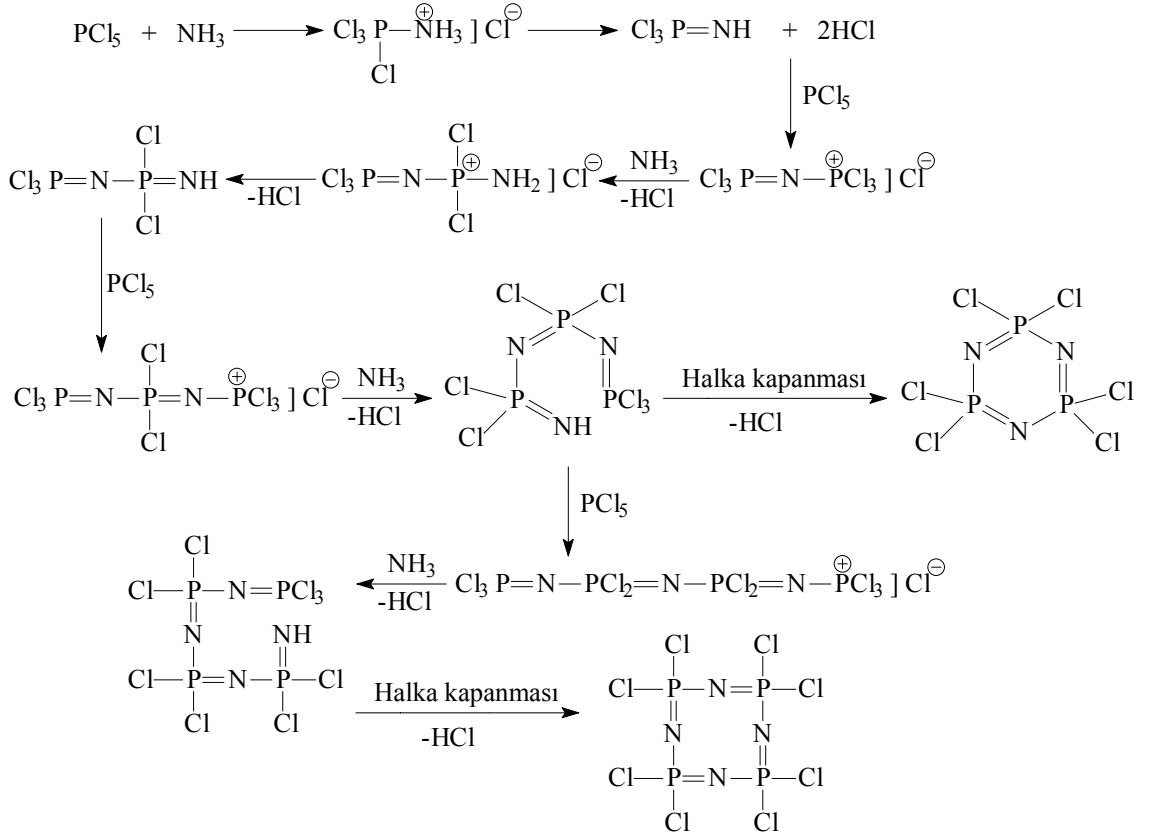
2.5.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi

Halkalı fosfazenler, ilk olarak Stokes’ın 1895 yılında kullandığı yöntemle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemde fosfazen bileşikler, fosfor pentaklorür ile amonyum klorür

tuzları karışımının, kaynama noktası yüksek çözücüler (simetrik-tetrakloroetan; s-TCE ve klorbenzen) içinde kaynatılmasından elde edilir.

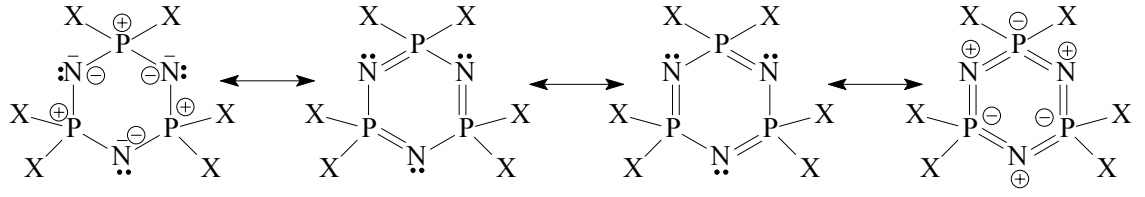


Yukarıdaki reaksiyona göre elde edilen halkalı bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıdaki gibidir. Reaksiyon ortamında NH_4Cl 'den NH_3 oluştuğu farz edilir.



Reaksiyonun ana ürünleri olan halkalı trimer $[(\text{PNCl}_2)_3]$, e.n.114°C] ve tetramer $[(\text{PNCl}_2)_4]$, e.n.123.5°C] bileşikleri ile birlikte yan ürün olarak az miktarda büyük halkalı ve düz zincirli türevleri de elde edilir. Trimer ve tetramer bileşikleri kararlıdır ve reaksiyon karışımından, indirgenmiş basınçta yapılan fraksiyonlu damıtma ile ayrılıp daha sonra apolar bir çözücüde kristallendirilerek saf olarak elde edilebilirler ya da kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılırlar.

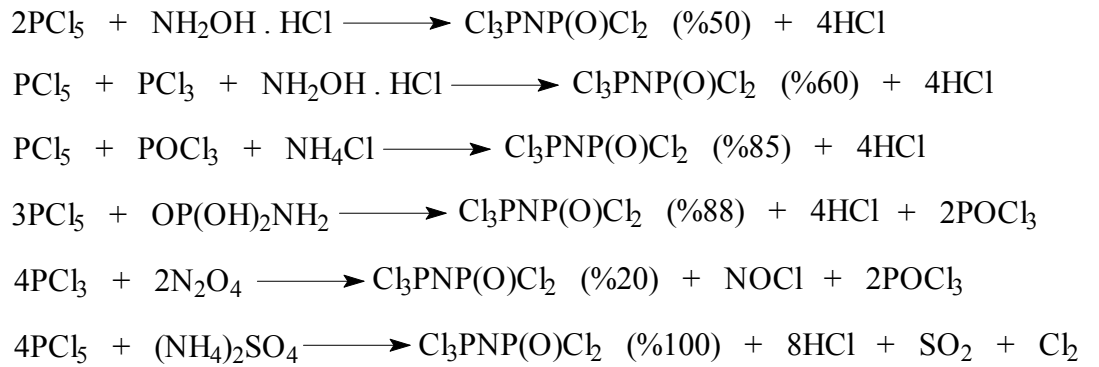
Halkalı fosfazenler, düz zincirli fosfazenlere oranla daha kararlıdır. Bunun nedeni, fosfazen bileşiklerinin siklik türevlerinde, benzende meydana gelen Kekule tipi rezonansa benzer elektron delokalizasyonunun oluşmasıdır. Aşağıdaki rezonans formüllerinde görüldüğü gibi, π - bağları azot atomları üzerine doğru polarizlenmiş ve fosfor atomları üzerindeki π -elektron yoğunluğu azalmıştır.



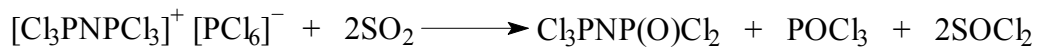
Halkalı trimer, (e.n.114°C; k.n. 256°C), suda çözünmez fakat benzen, petroleteri ve karbondioksit içerisinde kolaylıkla çözünebilir. Halkalı tetramer ise, (e.n. 123,5°C; k.n. 328,5°C), yukarıdaki çözücüler içerisinde daha az çözünür. Her iki bileşik de havada karardır ve çözelti ortamında olmadıkları sürece hidroliz olmazlar. Tetramer ve daha büyük halkalı bileşiklerin molekül ağırlığı arttıkça hidrolize karşı dayanıklılıkları azalır. Düşük molekül ağırlıklı halkalı fosfazenlerin buhar basıncı oda sıcaklığında oldukça yüksektir ve karakteristik kokuları sayesinde kolaylıkla fark edilebilirler. Bu bileşiklerin buharı, baş ağrısı, göz ve akciğer tahrişine yol açar. Bu yüzden küçük miktarda laboratuarda sentezlenmek istendiklerinde, yeterli havalandırmanın sağlanması ve koruyucu kıyafetlerin giyilmesi gerekmektedir.

2.5.2. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi

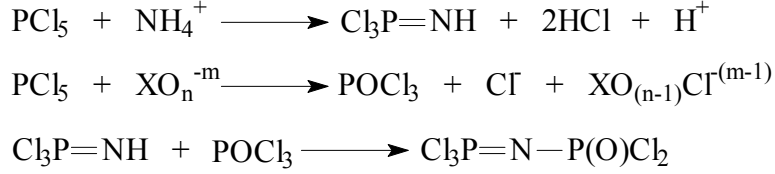
Düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi ile ilgili ilk yöntem 1960 yılında Kahler tarafından önerilmiştir. Yapılan çalışmalarda amonyum tuzlarının, fosforpentaklorür ile doğrusal fosfazen olan 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen ($\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$) verdiği gözlenmiştir.



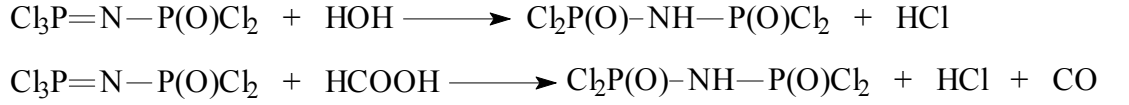
Ortamda $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$ ara ürününün oluştuğu ve bu ürünün SO_2 ile yükseltgenerek $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'ye dönüştüğü bulunmuştur.



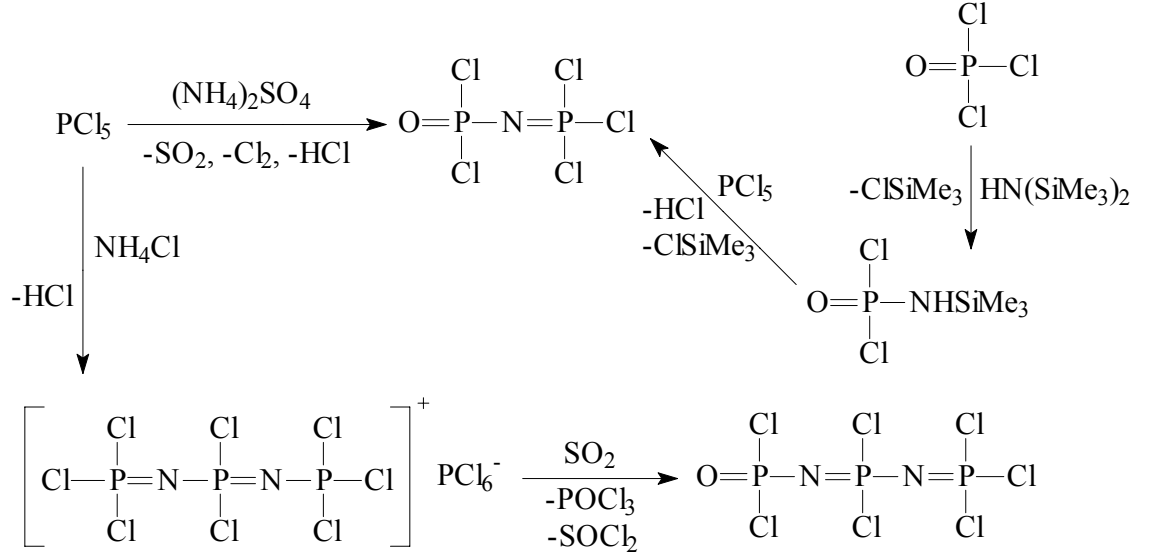
Yapılan çalışmalar, fosfor pentaklorür ile amonyum sülfat'dan, $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ bileşiğinin en yüksek verimle elde edildiğini göstermiştir. Bu yöntemde, Fosforpentaklorür ve amonyumsülfat geri soğutucu altında inert çözücünde (s-TCE) reaksiyona sokulur. Çıkan gazlar, toplama kabında toplanır. Ham ürün basınç altında (k.n. 110-115°C/0,1 mmHg) damıtılarak saflaştırılır (e.n. 32 °C, havada bozunur). Bu reaksiyon için aşağıda verilen mekanizma önerilmiştir.



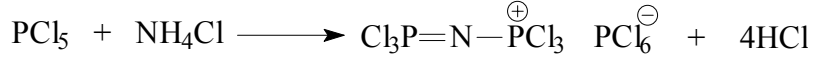
Reaksiyon mekanizmasında görüldüğü gibi, ara basamaklarda oluşan $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$ ile POCl_3 'ün etkileşmesi sonucu $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ bileşiği elde edilmektedir. Bu bileşik su veya formik asit ile etkileşirse bis(diklorofosfinoil)amin elde edilir.



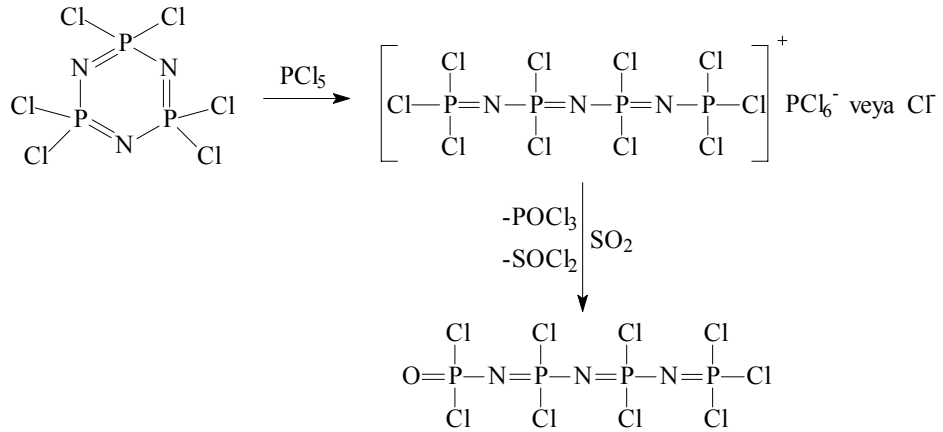
Aşağıda verilen reaksiyonlara göre de düz zincirli fosfazenler oluşur.



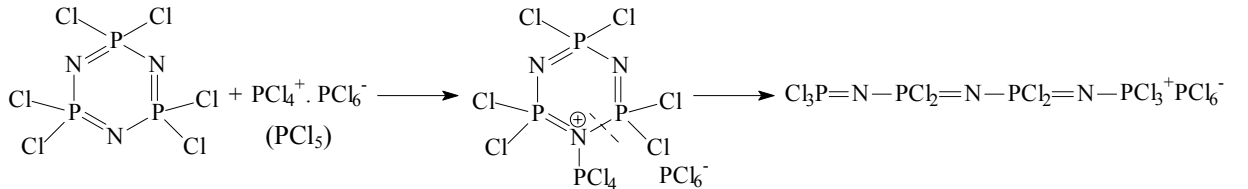
Kristal yapıdaki $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ bileşiği, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün 80-140 °C' de polaritesi yüksek olan bir çözücü içerisinde beş saat tepkimeye sokulması ile elde edilebilir.



Düz zincirli fosfazenler ayrıca, halka açılması reaksiyonuyla da elde edilebilirler. Yağimsı düz zincirli polimerler, $(\text{PNCl}_2)_3$ 'ün PCl_5 ile 5:1 oranında ısıtılmasıyla elde edilebilirler. $\text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11}$ ve $\text{P}_5\text{N}_4\text{Cl}_{13}$ bileşikleri de bu reaktiflerin 1:1 ve 1:1,9 mol oranında alınıp, $250\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıtılmasıyla hazırlanabilirler.



Bu reaksiyon, katı PCl_5 ($[\text{PCl}_6]^- [\text{PCl}_4]^+$ şeklinde bulunur) içerisindeki PCl_4^+ kationunun azota elektrofilik saldırısıyla yürür.



Trimer halkasının açılması, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fenil lityum kullanılarak sağlanabilir.



Düz zincirli fosfazenler, halkalı halojen gruplu fosfazenlerden daha tepkimeye yatkındırlar ve üç farklı formda bulunabilirler.

- Kovalent form; $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_4$ ($n = 0-4$)
- İyonik form; $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_3^+ \text{Cl}^-$ ($n = 0-4$)
- İyonik form; $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_3^+ \text{PCl}_6^-$ ($n = 0-4$)

2.6. Fosfazenlerin Reaksiyonları

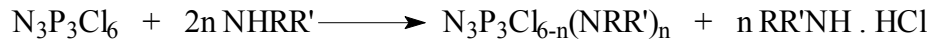
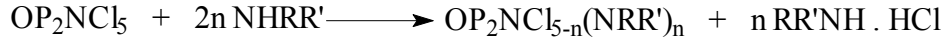
Fosfazen $[\text{NPX}_2]_{3,4}$; ($\text{X}_2\text{PONPCl}_3$; X:F, Cl) reaksiyonlarının büyük bir kısmı, fosfor üzerindeki halojenlerin nükleofillerle (OH, OR, RNH_2 veya R, vb.) yer değiştirmesi temeline dayanır.

2.6.1. Fosfazenerin Aminoliz Reaksiyonları

İlk aminoliz deneyleri, Hoffman ve Couldridge tarafından gerçekleştirilmiştir (Shaw, 1961). Daha sonra bu konudaki çalışmalar genişleyerek sürmüş ve büyük süstitüent içeren aminlerin daha zor aminoliz reaksiyonu verdikleri sonucuna varılmıştır.

Halojenosiklofosfazenlerdeki halojen atomlarının aminlerle yer değiştirmesine dayanan reaksiyonlar siklofosfazenler üzerine en çok çalışılan “Nükleofilik Süstitüsyon” reaksiyonlarıdır. Halkalı ve düz zincirli fosfazenler S_N^1 ve S_N^2 reaksiyon mekanizmaları sonucunda aminofosfazen türevleri oluştururlar.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) ve 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidi tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir.

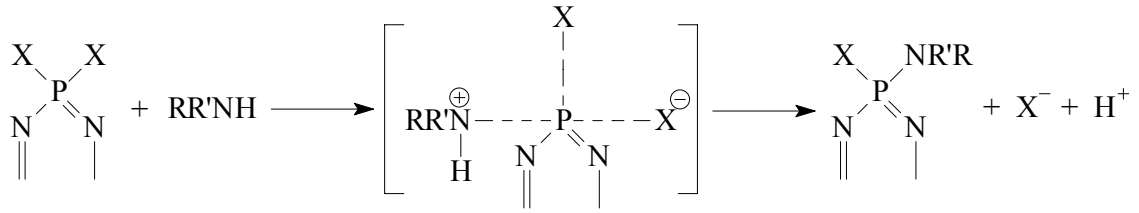
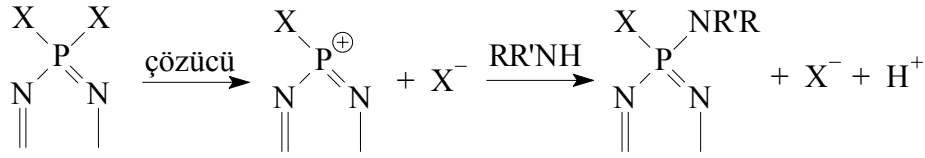


Sıvı amonyağın, basınç altında halkalı trimer ve tetramer bileşikleri ile etkileştirilmesi sonucu, klorların amin grupları ile tamamen yer değiştirdiği ve $[\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH}_3)_6]$ ve $[\text{P}_4\text{N}_4(\text{NH}_3)_8]$ bileşiklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu beyaz higroskopik bileşikler ısıtıldıklarında, amonyak çıkışı sonucu parçalanırlar. Soğuk suda çok az çözünmeleri ve yavaş hidroliz olmaları, onların gübre olarak kullanılmalara olanak verir. Isıtıldıklarında veya bazik ortamda hidrolizleri hızlanır.

Fosfazenerin aminoliz reaksiyonları, amin-çözücü ve süstitüsyon durumuna bağlı olarak iki şekilde gerçekleşebilir:

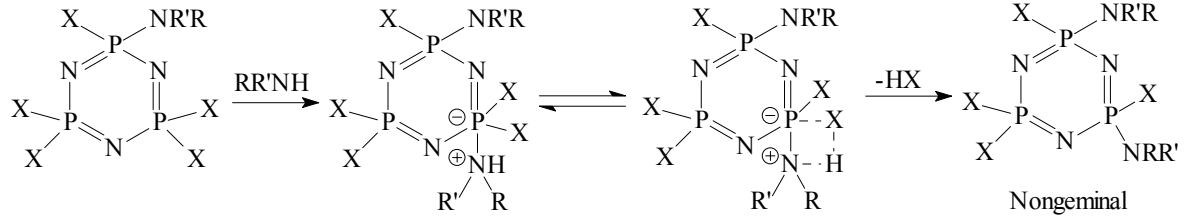
- i) Aynı fosfor atomu üzerinden gerçekleşen süstitüsyon – Geminal
- ii) Farklı fosfor atomları üzerinden gerçekleşen süstitüsyon Non-geminal cis ve trans bileşikler oluşmaktadır.

Genellikle klor atomlarının primer aminlerle yer değiştirmesi sonucu geminal, sekonder aminlerle yer değiştirmesi sonucunda non-geminal cis ve trans bileşikler oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar için $S_N^1(P)$ ve $S_N^2(P)$ olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir.

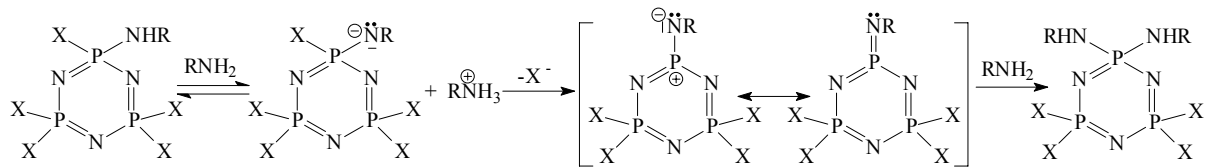


R: Alkil, Aril veya H

Bu mekanizmalar üzerinden yürüyen reaksiyonlarda nongeminal ürünler oluşur.



Her iki mekanizma da reaksiyonun yürümesinde rol oynayabilir. Bir çok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, pirolidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal aktifliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-bütilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanelinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir. Hacimce büyük ve kuvvetli elektron salıcı olan t-bütilaminin geminal ürünler vermesi durumunun açıklanması için literatürde “proton abstraction chloride elimination” mekanizması önerilmiştir.



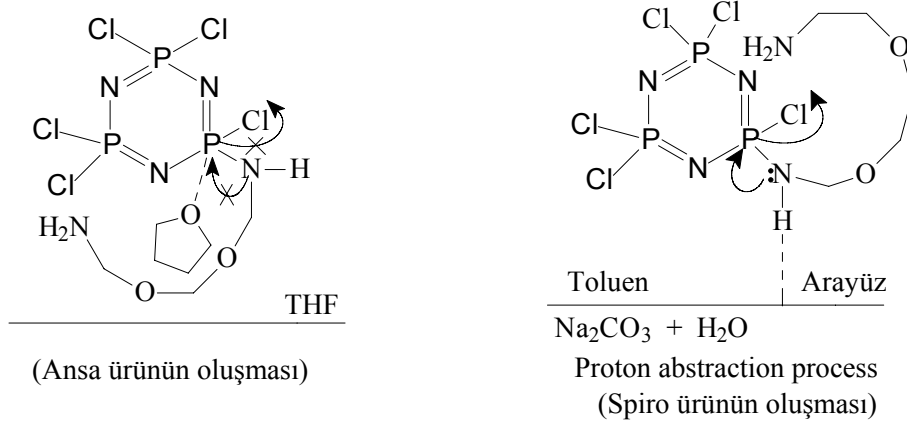
Fosfazenlerin aminlerle reaksiyonundan birden fazla ürün oluşabilmektedir. Fakat stereo spesifik (bir tür izomerle etkileşme, bir tek yapının oluşması) reaksiyonların yapılması mümkündür. Örneğin, fosfazenlerle dioksidiaminlerin çeşitli çözücü ortamlarında stereo spesifik reaksiyonlar verdikleri gözlenmiştir. Dioksidiamin bileşiği ile trimer; THF ve Toluen-sodyum karbonat çözücü

ortamında ayrı ayrı etkileştirilmiş ve her iki ortamda da beklenen nongeminal-dibino bileşiğinin oluşmadığı ve yalnız bir tür izomerinin (spiro veya ansa) tercih edildiği gözlenmiştir. Buna neden olarak dioksidiaminlerin aşağıdaki gibi molekül içi hidrojen bağı yapması gösterilmiştir.



Dioksidiaminlerin molekül içi hidrojen bağı yapması, beşli ve altılı halkalı bir yapı meydana getirdiğinden, fonksiyonel grubun diğer fosfazen molekülü ile etkileşmesini engellemektedir.

THF (tetrahidrofuran) ortamında dioksidiaminler ile trimer, *ansa* bileşiği oluşturmaktadır. Bunun nedeni; aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, THF ile fosfor arasında $d\pi--p\pi$ etkileşimi meydana gelmesi sonucu azot ile fosfor arasında çift bağ oluşmasıdır. Bu durumda klorun ayrılması güç olduğu için bifonksiyonel grubun diğer ucunun başka fosfora bağlanır.



Toluen-sodyum karbonat çözeltisi ortamında ise dioksidiaminler ile trimer, *spiro* bileşiği oluşturmaktadır. Buna neden olarak ise; toluen-sodyum karbonat çözeltisi ortamında, fosfora bağlanmış olan amin protonunun, sulu çözelti ile hidrojen bağı yaparak bifonksiyonel grubun kendisine daha yakın olan aynı fosfora bağlanmak zorunda olması gösterilmiştir. Proton abstraction mekanizması spiro bileşiğinin nasıl oluştuğunu açıklamaktadır. Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi; bu prosese göre, amine bağlı hidrojen, bazik çözelti tarafından çekildiğinden azot ile fosfor arasında çift bağ meydana gelir ve sonuçta klor ayrılır. Böylece fosfor atomu diğerlerinden daha aktif olduğu için bifonksiyonel grubun amino ucu aktif olan fosfora bağlanır ve *spiro* bileşiği oluşur.

2.6.2. Fosfazenerin Fenoliz Reaksiyonları

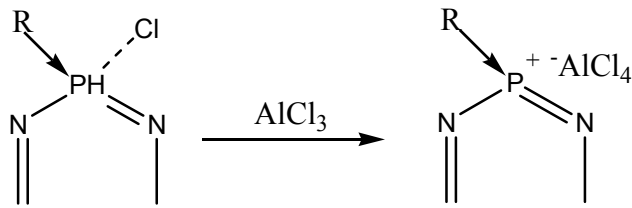
Fosfazenlerin alkol ve fenoller gibi reaktiflerle yer değiştirme reaksiyonları kolaylıkla gerçekleşir. Alkoller ve fenollerle olan sübstitüsyon reaksiyonları nongeminal, tiyolatlarla olan sübstitüsyon reaksiyonları ise geminal olarak gerçekleşir. Bu reaksiyonlar genel olarak ‘‘Fenoliz Reaksiyonları’’ olarak adlandırılırlar.

Fenoliz reaksiyonlarında genellikle serbest alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları hazırlanır ve reaksiyon ortamında sodyum klorür oluşur. Serbest alkol veya fenol kullanıldığı durumlarda ortamdaki hidrojen halojenürleri uzaklaştırıp reaksiyonun aktifliğini arttırmak için trietilamin veya potasyum karbonat kullanılır.

2.6.3. Fosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonları

Fosfazenler ile Friedel-Crafts reaksiyonları da gerçekleştirilebilir. Friedel-Crafts reaksiyonlarının ilginç yanı mono-, tris- veya pentakis- aril türevlerinin meydana gelmemesidir. Trimerin $AlCl_3$ ile benzen içinde gerçekleştirilen reaksiyonundan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklo- $2\lambda^5$, $4\lambda^5$, $6\lambda^5$ -trifosfazatrien elde edilmiştir. Geminal difenil veya tetrafenil gruplarının arillemeye reaksiyonunun hızını azaltıcı yönde etkilediği grlmştir.

Ph-P-Cl grubundaki bir fenil grubunun Cl-P-Cl grubundaki bir klora göre ardışık fenilleme reaksiyonunun hızında arttırıcı etkisi daha büyüktür. Bu da elektron sağlayan fenil grubuna bağlı geminal P-Cl grubundaki klor atomunun ayrılıp, bağlanmanın bu fosfor atomu üzerinden gerçekleşmesini sağlar.



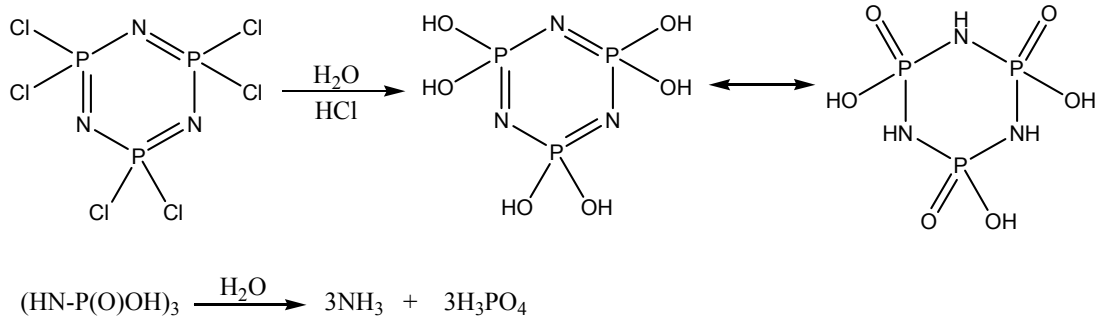
Alüminyum triklorür katalizörü, bu reaksiyon için gereklidir. Eğer katalizör olmazsa $(NPCl_2)_3$ nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaşmasını kolaylaştırmaktır.

2.6.4. Fosfazenlerin Hidroliz Reaksiyonları

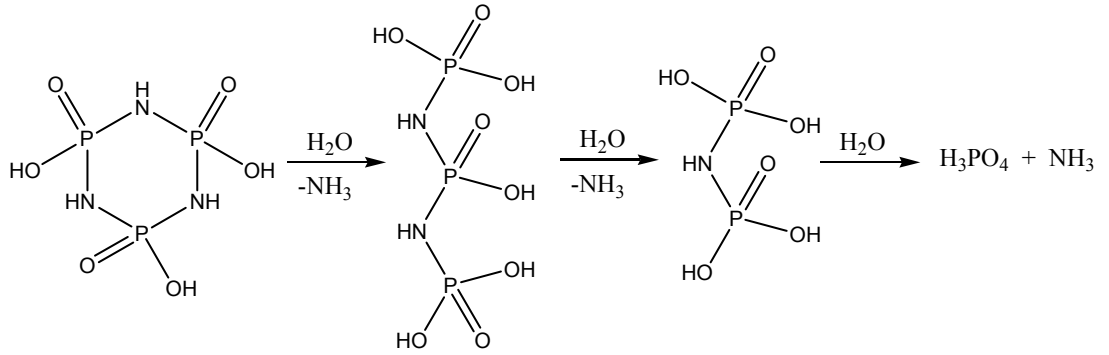
İlk olarak 1890 yılında Stokes tarafından yapılan hidroliz reaksiyonları polimerlerin yapımında ve biyoaktif maddelerin sentezlenmesinde önemlidir. Halkalı ve polifosfazenlerde azot-fosfor bağları hidrolize karşı dayanıklıdır. Yapıdaki klor atomlarının organik gruplarla yer değiştirmesi ile elde edilen organofosfazenlerin, $[(N=PR_2)_n]$, $(N=P(OR)_2)_n$ veya $(N=P(NHR)_2)_n$ hidrolize karşı çok kararlı

olduğu görülür. Yani fosfazenlerde hidrolize dayanıklılık, moleküle bağlı yan grupların hidrolize gösterdikleri dayanıklılıkla artar. Ancak, siklofosfazen bileşiği uzun süre hidroliz edildiğinde bozulmaktadır.

Fosfor-klor bağlarının hidrolizi ile ilk önce hidroklorofosfazen, daha sonra proton göçü ile hidroksofosfazen elde edilmektedir. Hidroliz reaksiyonuna bir süre daha devam edilirse yapı amonyak ve fosforik asite parçalanır.



Trimerin, (N₃P₃Cl₆), su ile çalkalanmasından dayanıksız N₃P₃Cl₄(OH)₂ hidroliz ürünü elde edilmektedir. Dihidroksi bileşiği eter ile karıştırılırsa hidroklorik asit ve heksahidroksi türevi elde edilir. Heksahidroksifosfazen asidik ortamda oldukça dayanıksızdır, proton göçü ile parçalanır ve molekülün yapısı bozulur. Bu bileşikler tuzları halinde izole edilebilmiştir.



2.7. Fosfazenlerin Yapılarının Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi

2.7.1. İnfrared Spektroskopisi

Halkalı ve polifosfazenlerin FT-IR spektrumlarında, karakteristik P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelen kuvvetli bantlar çıkar. Bu titreşimler sırasıyla 1200-1400 cm⁻¹ ve 700-950 cm⁻¹ bölgesinde gözlenir. Bu nedenle yapı yorumu yapılırken 1200-1400 cm⁻¹ bölgesi önemlidir. P-N-P simetrik gerilmesinin gözleendiği bölge trimer için 885 cm⁻¹, tetramer için 895 cm⁻¹ ve yüksek polimerler için 750 cm⁻¹ aralığındadır. Aşağıda karakteristik asimetrik P-N titreşim frekansları verilmiştir (Çizelge 2.7.1.1).

Çizelge 2.7.1.1. Bazı Fosfazen Bileşiklerinin P-N Frekans Verileri

Bileşik	N				
	3	4	5	6	≈ 15000
(NPCl ₂) _n	1218	1315	1298	1325	1230,1275
(NPMe ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPet) _n	1225	1320	-	-	-
(NPPH ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1180	-	-	-	1290
(NP(OMe) ₂) _n	1275	1337	1340	1335	1250
(NP(OEt) ₂) _n	1225	1320	-	-	1240
(NP(OBu) ₂) _n	1225	1323	-	-	-
(NP(NHMe) ₂) _n	1180	-	-	-	-
(NP(NHMe)(Ph)) _n	-	-	-	-	1180,1220

Bağlanan ligandın elektronegatifliği gerilme ve eğilme titreşimlerinin yerlerini etkiler. Elektronegatifliği büyük olan ligantlar, karakteristik P-N titreşim frekansını arttırmırlar. Çizelgeden de anlaşılacağı gibi bağlanan ligant OR olduğunda titreşim frekansı 1200 cm⁻¹'in üzerinde; NH₂, NHR, Ph ve Me olduğunda 1200 cm⁻¹'in altında çıkmaktadır.

Ligant olarak flor kullanıldığında titreşim bandının (-P=N-P-) 1300 cm⁻¹'e kadar çıktığı görülür. Bunun nedeni florun fosforların elektronlarını kuvvetle çekerek -P=N- bağımlı güçlendirmesidir. Böylece azotun üzerindeki çiftleşmemiş elektronlar fosfora doğru çekilir ve fosforun d_{xz}, d_{yz} orbitallerinde büzülmeler meydana gelir. Yani halka düzleminin üzerinde ve altında d_π-p_π orbital bindirmesi kuvvetlenmiş olur. Me, Ph veya Br gibi daha elektropozitif atomlar P=N-bağımlı zayıflatırlar.

Alkilamino grupları P=N gerilmesinde sterik etki göstermektedirler. Amino ve metil amino sübstütientleri, beklenildiği gibi düşük frekanslarında P=N- piki vermektedir. Uzun zincirli primer amino yan gruplarında da titreşim frekanslarında küçük de olsa bir artışa neden olduğu görülmüştür.

2.7.2. ³¹P-NMR Spektroskopisi

Düz zincirli, halkalı ve polifosfazenlerin ³¹P-NMR spektrumları yapı değerlendirmesinde en çok başvurulan yöntemdir. Böylece yapıya bağlanan ligantların bağlanma durumları hakkında bir sonuca varılır. Trimer ve tetramer türü fosfazen bileşiklerinde fosforların tümü eşdeğer durumda olmalarından dolayı ³¹P-NMR spektrumlarında tek sinyal piki gözlenir. Bu tür spektrumlara A_n türü

spektrumları denir. Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonucunda fosforlar eşdeğer olmaktan çıkar ve ^{31}P -NMR spektrumları değişir. Bu durumda yeni oluşan bileşiğin spektrumu AB, AB₂, ABC veya AMX, ABCD, A₂B₂ türü spektrumlarından biri haline dönüşebilir. Böylece nükleofillerin hangi fosfora bağlandıkları bulunabilir. Hidrojenle eşleşmiş ^{31}P -NMR spektrumları ile fosforların değişen kimyasal kayma değerleri incelenip yapı analizleri yapılabilir.

Birçok siklofosfazen bileşiğinde fosfor atomu üzerine iki grup bağlanmıştır. Bu tür yapılar AB₂ veya AX₂ türü ^{31}P -NMR spektrumu verirler. Bunun yanında bağlanan grupların sayısı arttıkça ABC, ABX veya AMX şeklinde daha kompleks ^{31}P -NMR spektrumları oluşmaktadır. Kimyasal kayma ve spin-spin eşleşme değerlerine bakılarak geminal, non-geminal, cis- ve trans- halleri belirlenebilir. Örneğin; geminal N₃P₃Cl₄(R)₂' nin protonla eşleşmemiş ^{31}P -NMR spektrumu alındığında, AB₂ türü bir spektrum elde edilir. İki PCl₂ grubundaki fosfordan dolayı bir üçlü (triplet) ve PR₂ grubundaki fosfordan dolayı bir ikili (doublet) pik görülür.

Yapıdaki fosfor-azot arasındaki delokalizasyonda, fosfordan R grubuna elektron akımı olmakta ve kimyasal kayma değerleri yüksek alana (pozitif alana) kaymaktadır. Aynı şekilde düşünüldüğünde NH₂ grupları bir Cl grubuyla eşit şekilde kayma etkisi gösterir. Fenil grupları ($\delta_{\text{PClPh}} = -30$ ppm) dimetilamin gruplarıyla karşılaştırıldığında daha güçlü elektron çekicidir. Diğer taraftan brom ($\delta_{\text{PClBr}} = +7,8$ ppm) bütün gruplara göre pozitif değerlerde kimyasal kaymalar verir. Geminal N₃P₃Cl₄R₂ yapısı düşünüldüğünde R grubunun değişmesi ile negatif değerlere kayma sırasının Br > NH₂ > NHMe > Cl=Ph olduğu görülür. Buradan bromun yüksek derecede perdeleme özelliği olduğunu, fenil grubunun ise perdeleme etkisi olmayan ligant gibi davrandığı sonucu çıkarılabilir. ^{31}P -NMR kayma değerlerini sadece ligandın elektronegatifliği ile açıklamak doğru değildir. Fosfor atomunda π orbitallerinin asimetrik konumu da önemli rol oynar.

Birçok fosfazen bileşiğinin ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri negatif bölgede çıkar. Trimerin kimyasal kayma değerleri, diğer fosfazen bileşiklerinin aksine pozitif bölgede çıkmaktadır. Bunun nedeni tetramer ve yüksek homolog yapıların molekül bükülebilirliğinin trimere göre daha fazla olmasıdır. Halkadaki bağ açısı P=N bağlarının simetrisini önemli derecede etkiler. Bu da perdelemeyi artırır.

Sıcaklıkla, ^{31}P -NMR kimyasal kayma değerleri değişir. Yüksek polimerlerde sıcaklığın -80 °C' den +80 °C' ye artmasıyla daha pozitif kaymalar gözlenir (δ kayma değerleri +4,7 ppm, +8,2 ppm).

2.7.3. ^1H -NMR Spektroskopisi

Fosfazen bileşiklerinde fosfazene bağlı yan grupların proton ¹H-NMR spektrumu yapısal ve geometrik durumları hakkında bilgi verir. Trimere ligant olarak NMe₂ grubu bağlandığında, metilenin protonları δ=7,27 ile 7,29 ppm arasında karakteristik kimyasal kaymalar verir. Bağlanan diğer sübstitüentlerin NMe₂ gruplarının ¹H-NMR kimyasal kayma değerlerine etkisi oldukça azdır. Oluşan küçük kimyasal kayma farkları cis- ve trans- izomerlerin ayırt edilmesini sağlar. Örneğin; tri(dimetilamino) triklorosiklofosfazen N₃P₃Cl₃(NMe₂)₃' ün geminal, non-geminal trans ve non-geminal cis tipinde üç ayrı izomeri söz konusudur. Genel olarak NMe₂'nin protonlarının perdelenmesi klorlarla yer değiştirdiği zaman artar. Böylece trans non-geminal bileşiğinin NMe₂ protonlarının perdelenmesi cis izomerlerine kıyasla daha yüksek alanda gözlenir.

Amin protonlarının kimyasal kaymaları geminal ve non-geminal ürünlerin ayırt edilmesinde önemli ipuçları verebilmektedir. Non-geminal yapıda N-H protonlarının yaklaşık kimyasal kayma değerleri δ= 3,6-3,9 ppm iken geminal ürünlerde δ= 2,2-2,9 ppm civarında olmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

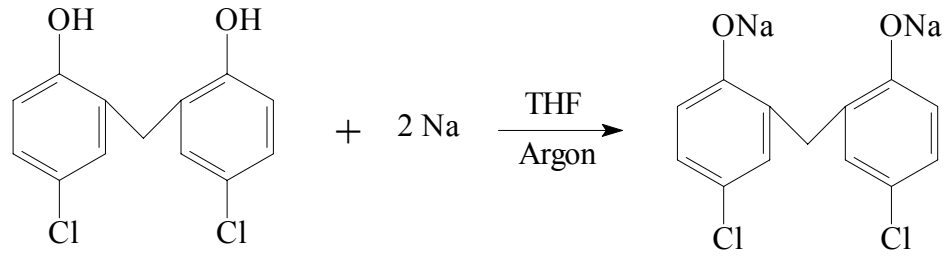
3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Kullanılan Kimyasal Maddeler : 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) (Merck %99), heksaklorosiklotrifosfazen (Fluka), silika TLC (Merck), silika gel (Merck), tetrahidrofur (Merck, %99), kloroform (Merck, %99), petrol eteri (Merck), Argon gazı (%99,999 saflıkta). Bu bileşiklerden bir kısmı olduğu gibi, bir kısmı ise bilinen yöntemler ile saflaştırılıp kurutulmuştur. THF içine sodyum teli çekilerek kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

Kullanılan Cihazlar : Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler tüpler kullanılarak Elektrothermal IA 9100 erime noktası cihazı ile belirlendi. FT-IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometre yardımıyla 4000 cm⁻¹-400 cm⁻¹ aralıkta 0,5 cm⁻¹ çözünürlükte 16 tarama sayısı ile, ¹H-NMR (400 MHz CDCl₃, SiMe₄ iç standart) ve ¹³C-NMR (100.6 MHz CDCl₃, SiMe₄ iç standart), ³¹P-NMR (161,96 MHz CDCl₃, %85 H₃PO₄ dış standart) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile kaydedildi. Kütle spektrumu, Electron Impact (LC/MS) tekniğiyle, AGILENT 1100 MSD cihazında 240°C'de kaydedildi.

3.2. Yöntem

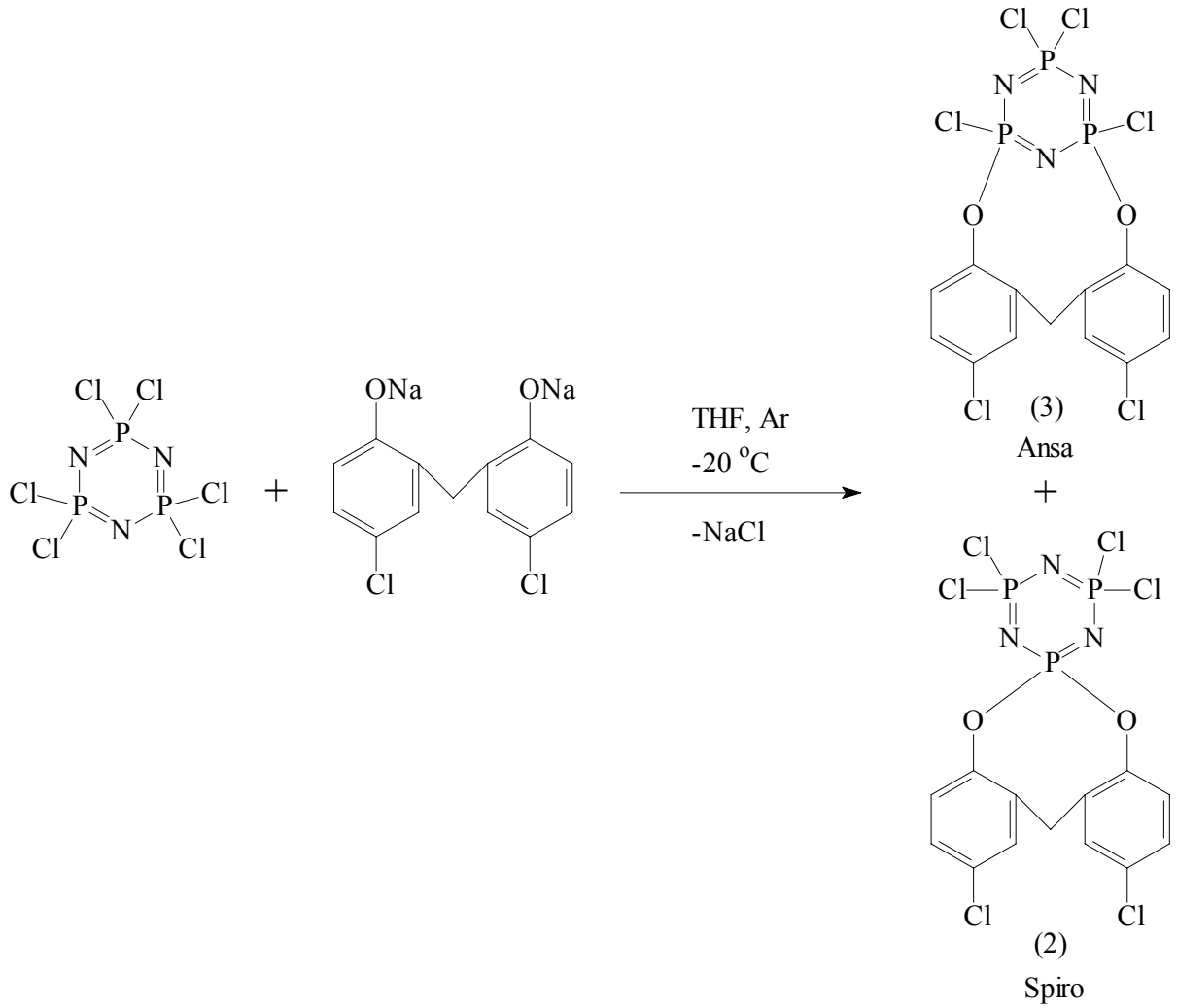
2,2'-metilenbis(4-klorofenol) bileşiği ile sodyum metalinin susuz THF ortamındaki reaksiyonundan sodyum [2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)] (1) bileşiği elde edildi (Reaksiyon 3.2.1).



Reaksiyon 3.2.1

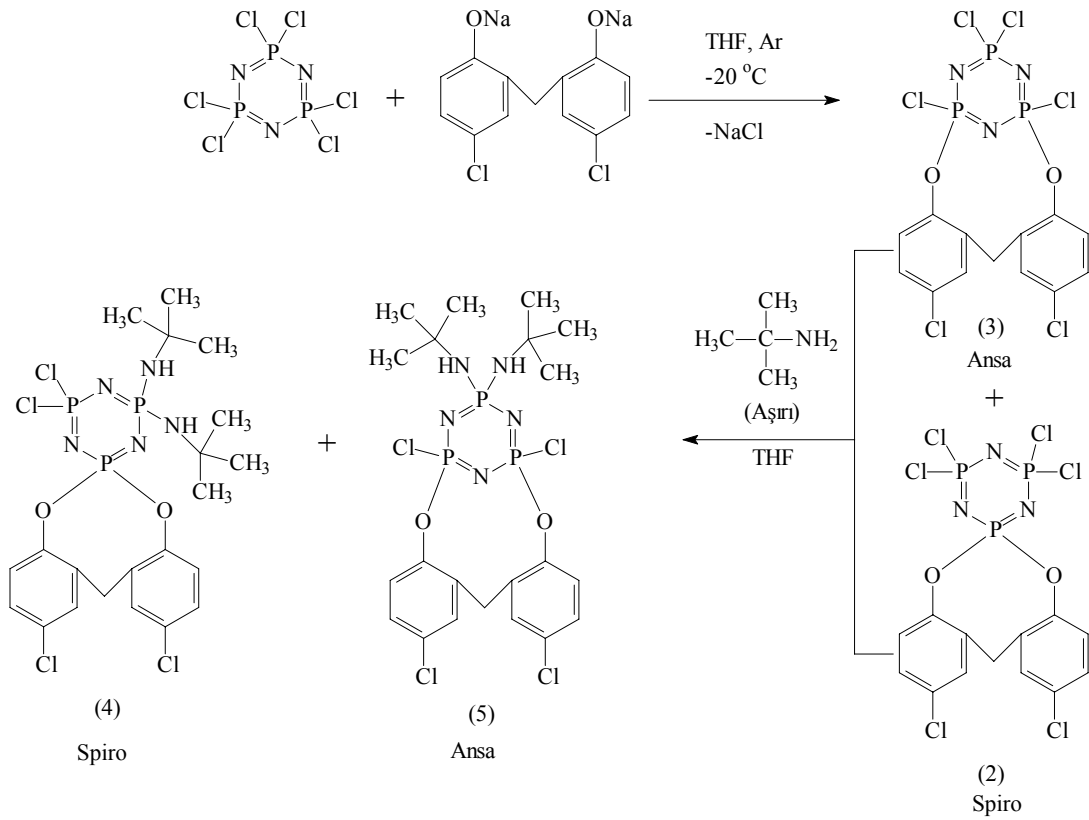
(1)

Bileşik (1)' in $N_3P_3Cl_6$ ile susuz THF ortamında etkileştirilmesinden spiro (2) ve ansa (3) ürünler elde edildi (Reaksiyon 3.2.2).



Reaksiyon 3.2.2

Bileşik (2) ve (3)' ün t-bütilamin ile THF ortamında reaksiyonundan di-süstitüe geminal ürünler (4 ve 5) elde edildi (Reaksiyon 3.2.3).



Reaksiyon 3.2.3

Sentezlenen bileşikler ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlenip, kolon kromatografisi ile ayrılarak saflaştırıldı.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Sodyum Bisfenol Bileşiğinin Sentezi

4.1.1. Sodyum [2, 2'-metilenbis (4-klorofenolat)] (1)

İki ağızlı balona 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) (3,732 g; 0,0137 mol) ve kuru THF (100 mL) koyuldu. Daha sonra Na metali (0,63; 0,0274 mol) argon atmosferinde 25 dakikada ilave edilerek 24 saat karıştırıldı. Karışım kalsiyum klorür başlıklı geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Karışım süzüldü. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçurularak bileşik (1) ayrıldı. Daha sonra desikatörde P₂O₅ yanında kurutuldu.

4.2. Fenoksi Fosfazenerin Sentezi

4.2.1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo- 2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵-trifosfazatrien (spiro) (2) ve 2,4-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (ansa) (3)

Üç ağızlı balona, N₃P₃Cl₆ (4,35g; 0,0125 mol) ve kuru THF (150 mL) ilave edilerek -20 °C' ye kadar soğutuldu. Bu karışıma sodyum [2,2'-metilenbis(4-klorofenolat)]' ın (3,92; 0,0125 mol) THF (50 mL)'deki çözeltisi damla damla ilave edilerek argon atmosferinde 1 saat karıştırıldı. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra geri soğutucu altında 12 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçuruldu. Reaksiyonda, TLC [CHCl₃ :n-hekzan (3:1)] ile iki madde (Rf= 0,71) (Rf= 0,55) oluştuğu gözlemlendi. Ürün silika jel (100 g) dolgulu kolondan CHCl₃ : n-hekzan (3:1) ile elue edildiğinde birinci ürün 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (2) (spiro) ayrıldı. Bileşik 2 CHCl₃-n-hekzan (3:1) karışımından kristallendirilir, beyaz kristaller e.n. 155°C, Rf= 0,71, verim 0,82g (%12). İkinci eluent'den 2,4-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo-2λ⁵, 4λ⁵, 6λ⁵ -trifosfazatrien (3) (ansa) ayrıldı. Bileşik 3 CHCl₃-n-hekzan (3:1) karışımından kristallendirilir, beyaz amorf katı, e.n. 190°C, Rf= 0,55, verim 0,95g (% 14)

4.3. Amino Sübstitüe Fosfazenerin Sentezi

4.3.1. 2,2-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4-bis(t-bütilamino-6,6-dikloro-siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (geminal) (4)

İki ağızlı balona bileşik (2) (0,5g; $9,2 \times 10^{-4}$ mol) ve kuru THF (150 mL) koyuldu. -20 °C' ye kadar soğutulan karışıma 1 saat boyunca damla damla t-bütilamin (0,670 g ; $9,2 \times 10^{-3}$)'in THF' deki çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçuruldu. Ham ürün silika jel (60g) dolgulu kolondan CHCl₃ ile tuzundan ayrıldı. Beyaz katı e.n. 238 °C, verim 0,182g (%36)

4.3.2. 2,4-[2,2'-metilenbis(4-klorofenoksi)]-6,6-bis(t-bütilamino)-2,4-dikloro siklo-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfazatrien (geminal) (5)

İki ağızlı balona bileşik (3) (0,45g; $8,3 \times 10^{-4}$ mol) ve kuru THF (150 mL) koyuldu. -20 °C' ye kadar soğutulan karışıma 1 saat boyunca damla damla t-bütilamin (0,606g ; $8,3 \times 10^{-3}$ mol)'in THF' deki çözeltisi ilave edildi. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonucu oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Döner buharlaştırıcıda çözücü uçuruldu. Ham ürün silika jel (60g) dolgulu kolondan CHCl₃ ile tuzundan ayrıldı. Beyaz katı e.n. 261°C, verim 0,153g (%30)

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. Sentezlerin Yorumları

Çalışmada trimerin fenoliz reaksiyonundan *spiro* ve *ansa* ürünler, bu ürünlerin aminolizi ile geminal iki yan gruplu fosfazenler sentezlenerek oluşan ürünlerin yapıları kristallografik ve spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında sodyum[2,2'-metilenbis(4-klorofenolat)] ile trimerin THF ortamındaki reaksiyonundan disüstitue fenoksi fosfazen bileşikleri

sentezlendi. Sodyum bisfenolat ile fosfazenin reaksiyonundan iki ürün meydana gelmektedir. Bu ürünler *spiro* ve *ansa* fosfazen bileşikleri olup aralarında verim yönünden fazla bir fark oluşmamaktadır. Bu aşamadaki reaksiyonlarda iki fosfazen halkasının fenoksit köprüsü ile birbirine bağlanmasıyla oluşan *bino* bileşiği gözlenmemiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında aminoliz reaksiyonu yapıldı. Bunun için *ter*-butil amin kullanıldı. Birinci aşamada sentezlenen bileşiklerdeki tüm klorların yer değiştirmesi için *ter*-butil aminin aşırısı alındı. Analizler sonunda yapıdaki dört klordan sadece ikisinin aminle yer değiştirdiği gözlemlendi. Oluşan ürünün geminal olduğu yani aminlerin her ikisinin de aynı fosfora bağlandığı bulundu. Özellikle *spiro* bileşiğinde hacimce oldukça büyük olan *ter*-butil aminin farklı fosforlara bağlanmayıp aynı fosfora bağlanması aminoliz reaksiyonunun *proton abstraction chloride elimination* mekanizması üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

5.2. Spektral Yorumlar

5.2.1. FT-IR Spektrumları

IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometrede 4000-400 cm^{-1} aralıkta 0.5 cm^{-1} çözünürlükte 16 tarama sayısı ile kaydedildi. Bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 5.2.1'de, spektrumlar sayfa 45 ve 46 ' da verildi.

Spektrumlarda özellikle karakteristik P=N ve P-Cl titreşimleri ile süstitüe grupların titreşimleri gözlemlendi. Bu titreşimlerdeki kaymalar, serbest trimer bileşiğine göre değerlendirildi. Serbest trimer bileşiğinde P=N ve P-Cl titreşimleri 1213 ve 600-522 cm^{-1} ' de gözlemlendi. Bileşik 2 ve 3 için sırasıyla $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1207, 1204 ve $\nu(\text{P}-\text{Cl})$ 600-522, 600-519 cm^{-1} de bulundu. Ayrıca bileşik 3' ün element analizi verilerinde de doğrulanan 1 mol suya ait $\nu(\text{H}_2\text{O})$ titreşimleri 3447 cm^{-1} de orta şiddette gözlemlendi. Bileşik 2 ve 3 deki süstitüe grupların titreşimleri $\nu(\text{Ar}-\text{H})$ 3081, 3054, $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{alifatik})$ 2918-2849, 2918-2837, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1480, 1481, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1399, 1399, $\nu(\text{P}-\text{O})$ 1252, 1268, $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ 1112, 1111 cm^{-1} de bulundu. Bileşik 4 ve 5 için karakteristik $\nu(\text{P}=\text{N})$ 1222, 1205 ve $\nu(\text{P}-\text{Cl})$ 581-525, 562-530 cm^{-1} de gözlemlendi. Diğer süstitüe grupların titreşimleri $\nu(\text{N}-\text{H})$ 3382, 3446, $\nu(\text{Ar}-\text{H})$ 3081, 3086, $\nu(\text{C}-\text{H}, \text{alifatik})$ 2969, 2927, $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1481, 1481, $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1383, 1393, $\nu(\text{P}-\text{O})$ 1276, 1261, $\nu(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ 1178-1156-1110, 1159-1110 cm^{-1} ' de bileşik 4 ve 5 için bulundu.

Çizelge 5.2.1. Bileşiklerin FT-IR Spektrum Verileri (KBr disk, $\nu \text{ cm}^{-1}$)

Bileşik No	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	ν_{NH}	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Aromatik)	$\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Alifatik)	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	$\nu_{\text{P}-\text{O}}$	$\nu_{\text{P}=\text{N}}$	$\nu_{\text{P}-\text{O}-\text{C}}$	$\nu_{\text{P}-\text{Cl}}$
------------	----------------------------	-------------------	---	---	---------------------------	---------------------------	---------------------------	---------------------------	------------------------------------	----------------------------

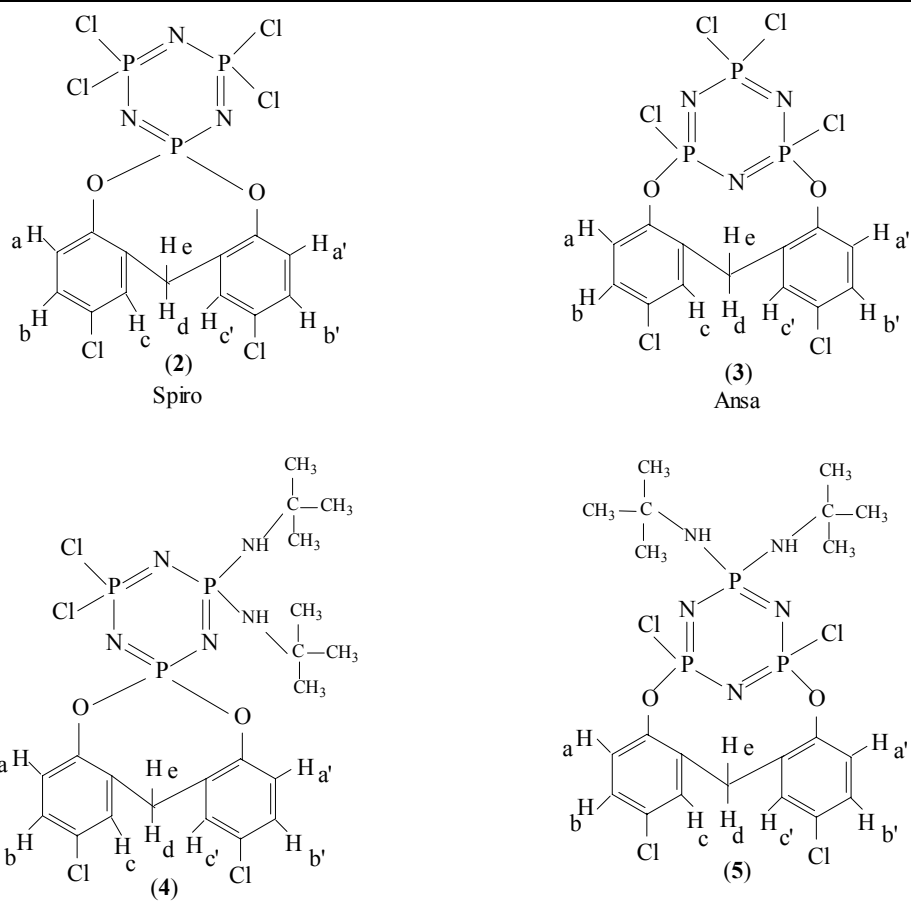
2	-	-	3081 (z)	2918 (k) 2849 (k)	1480 (k)	1399 (0)	1252 (k)	1207(k)	1112 (k)	600 (k) 522 (k)
3	3447 (o)	-	3054 (z)	2918 (o) 2837 (z)	1481 (k)	1399 (k)	1268 (k)	1204 (k)	1111 (k)	600 (k) 519 (k)
4	-	3382 (o)	3081 (z)	2969 (k)	1481 (k)	1383 (o)	1276 (k)	1222 (k)	1178 (k) 1156 (k) 1110 (k)	581 (k) 525 (k)
5	-	3446 (o)	3086 (z)	2927 (z)	1481 (k)	1393 (z)	1261 (k)	1205 (k)	1159 (k) 1110 (k)	562 (k) 530 (k)

(o): orta, (k): kuvvetli, (z): zayıf

5.2.2. ¹H-NMR Spektrumları

¹H-NMR spektrumları (400 MHz, CDCl₃, SiMe₄ iç standart) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile kaydedildi. Bileşik **2**, **3**, **4** ve **5**'de halkadaki metilen (Ar-CH₂-Ar) protonlarının eşdeğer olmadığı gözlemlendi. Bu protonlar yarılmaya uğrayarak oldukça ilginç spektrum vermiştir. Özellikle *ansa* bileşiklerinde metilen protonlarından biri fosfazen halkasındaki azotla etkileşime girip molekül içi hidrojen bağı yaparak diğer protondan farklıdır. Asıl ilginç olanı ise *spiro* bileşikleridir. Çünkü *spiro* bileşiminde metilen protonunun halka içi hidrojen bağı vereceği yakın azot atomu yoktur. Fakat bileşik **2**'nin X-ışınları yapısına bakıldığında metilen protonunun diğer fosfazen halkasındaki azotla moleküller arası hidrojen bağı vererek farklı olduğu bulunmuştur (Yıldız ve diğ., 2005). Metilen protonları bileşik **2**, **3**, **4** ve **5** için δ= 3.90, 4.02, 4.01 ve 4.00 ppm de dörtlü pik şeklinde gözlemlendi. İki bağ öteden hidrojen-hidrojen etkileşmesi (²J_{HCH}= 2.05, 2.55, 2.91 ve 2.01 Hz) ortalama 2.38 Hz bulundu. Fosfor-hidrojen etkileşmesi ise (⁵J_{POCH}= 13.35, 16.18, 13.52 ve 13.73 Hz) yaklaşık olarak beş bağ öteden 14.20 Hz gözlemlendi. Bileşik **4** ve **5**'de N-H protonları sırasıyla δ=2.40 ppm'de geniş tekli ve 3.70 ppm'de ikili (²J_{PNH}= 5.92 Hz) pik olarak bulundu. Fenil (**Ha** ve **Hb**) protonları bileşikler (**2**, **3**, **4** ve **5**) için sırasıyla δ=6.92, 6.89, 6.94, 7.04 ppm ve 7.15, 7.12, 7.17, 7.22 ppm de ikili-ikili şeklinde gözlemlendi. Bileşikler için proton-proton eşleşmesi üç bağ öteden **Ha** için ³J_{HCH}= 2.23, 2.13, 2.23, 2.05 Hz ve dört bağ öteden fosfor-hidrojen etkileşmesi ⁴J_{POCH}= 6.63, 9.61, 6.69, 8.62 Hz, ve **Hb** için üç bağ öteden proton-proton eşleşmesi ³J_{HCH}= 2.23, 2.13, 2.23, 2.05 Hz ve beş bağ öteden fosfor-hidrojen etkileşmesi ise ⁵J_{POCH}= 5.18, 8.47, 5.17, 8.61 Hz sırasında bulundu. Bileşiklerdeki **Hc** protonu ise δ=7.24, 7.30, 7.29, 7.32 ppm de ikili pik ve beş bağ öteden fosfor-hidrojen eşleşmesi ⁵J_{POCH}= 5.46, 8.45, 2.53, 2.52 Hz. şeklinde gözlemlendi. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2.2' de, spektrumlar sayfa 47 ve 48'de verildi.

Çizelge 5.2.2. Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Verileri(CDCl_3 , SiMe_4 iç standart, δppm)



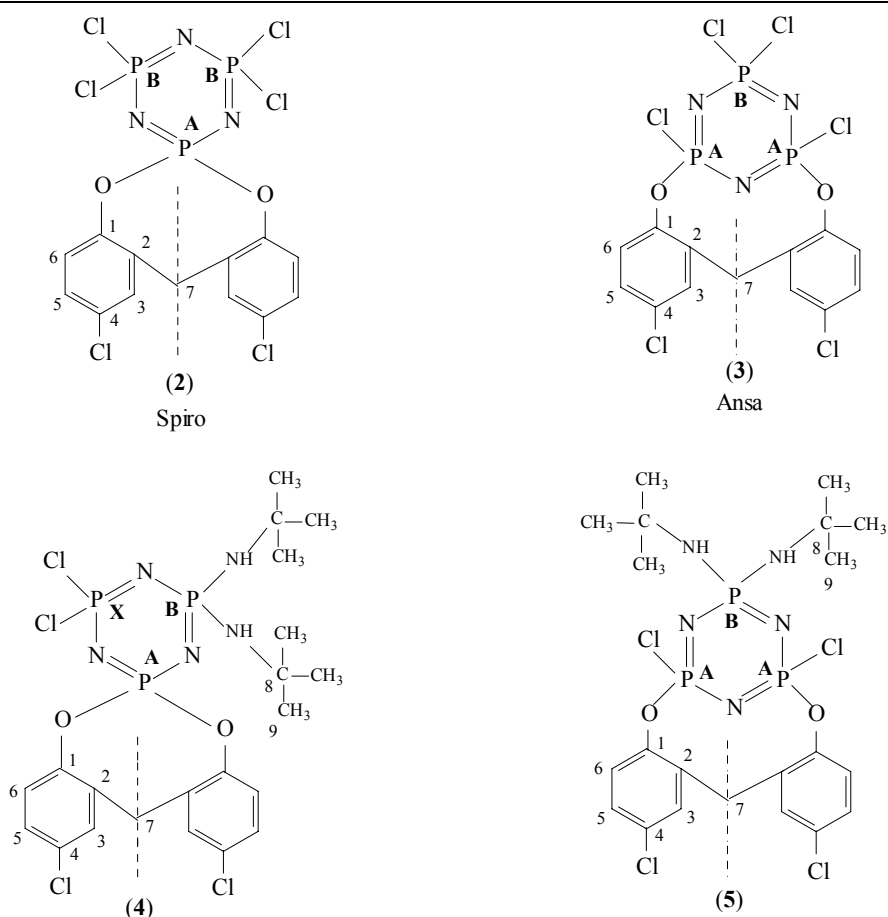
Bileşik	Haa'	Hbb'	Hcc'	Hd,He	N-H	CH ₃
2	6.92 8 (ikili-ikili, 2H) ($^3J_{\text{HH}} = 2.23$ Hz ; $^4J_{\text{POArH}} = 6.63$ Hz)	7.15 (ikili-ikili, 2H) ($^3J_{\text{HH}} = 2.23$ Hz ; $^5J_{\text{POArH}} = 5.18$ Hz)	7.24 (ikili, 2H) ($^3J_{\text{POArH}} = 5.46$ Hz)	3.90 (dörtlü, 2H) ($^2J_{\text{HH}} = 2.05$ Hz ; $^5J_{\text{POCH}} = 13.35$ Hz)	-	-
3	6.89 (ikili-ikili, 2H) ($^3J_{\text{HH}} = 2.13$ Hz ; $^4J_{\text{POArH}} = 9.61$ Hz)	7.12 (ikili-ikili, 2H) ($^3J_{\text{HH}} = 2.13$ Hz ; $^5J_{\text{POArH}} = 8.47$ Hz)	7.30 (ikili, 2H) ($^3J_{\text{POArH}} = 8.45$ Hz)	4.02 (dörtlü, 2H) ($^2J_{\text{HH}} = 2.55$ Hz ; $^5J_{\text{POCH}} = 16.18$ Hz)	-	-

4	6.94 (ikili-ikili, 2H) (³ J _{HH} = 2.23 Hz ; ⁴ J _{POArH} = 6.69 Hz)	7.17 (ikili-ikili, 2H) (³ J _{HH} = 2.23 Hz ; ⁵ J _{POArH} = 5.17 Hz)	7.29 (ikili, 2H) (³ J _{POArH} = 2.53 Hz)	4.01 (dörtlü, 2H) (² J _{HH} = 2.91 Hz ; ⁵ J _{POCH} = 13.52 Hz)	2.4 (yayvan, 2H)	1.40 (ikili, 18H) (⁴ J _{POCH} = 1.00Hz)
5	7.04 (ikili-ikili, 2H) (³ J _{HH} = 2.05 Hz ; ⁴ J _{POArH} = 8.62 Hz)	7.22 (ikili-ikili, 2H) (³ J _{HH} = 2.05 Hz ; ⁵ J _{POArH} = 8.61 Hz)	7.32 (ikili, 2H) (³ J _{POArH} = 2.52 Hz)	4.00 (dörtlü, 2H) (² J _{HH} = 2.91 Hz ; ⁵ J _{POCH} = 13.73 Hz)	3,7 (ikili, 2H) (² J _{PNH} = 5.92 Hz)	1.28 (tekli, 9H) 1.59

5.2.3. ¹³C-NMR Spektrumları

Bileşik 2 ve 3' ün ¹³C-NMR spektrumundan 7 sinyal (pik), 4 ve 5' in spektrumundan 9 sinyal elde edilmiştir. Buda bileşiklerin çözeltilerde simetrik yapıda olduğunu gösterir. Bileşik 3 ve 4' deki metilen karbonu (C7) daha yüksek frekansta sinyal vermiştir. Bileşik 3 deki metilen karbonu (C7) ve Bileşik 4' de ter-butil karbonu (C9) fosfor tarafından yarılmaya uğrarken, bileşik 2, 4 ve 5' deki metilen karbonları ile bileşik 5'deki ter-butil karbonunda bu yarımla gözlenmedi. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2.3' de, spektrumlar sayfa 49 ve 50'de verildi.

Çizelge 5.2.3. Bileşiklerin ^{13}C -NMR Spektrum Verileri(CDCl_3 , SiMe_4 iç standart, δppm)



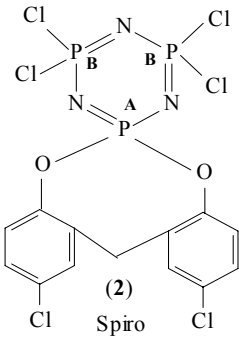
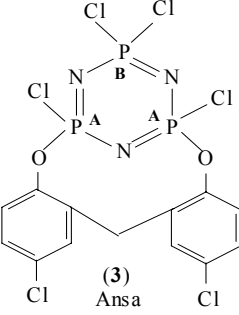
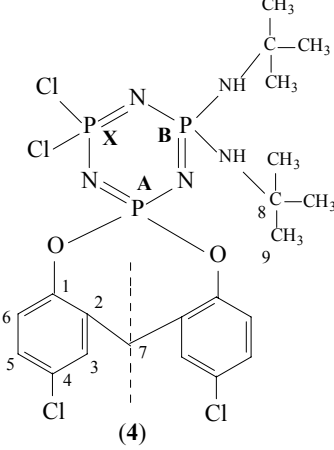
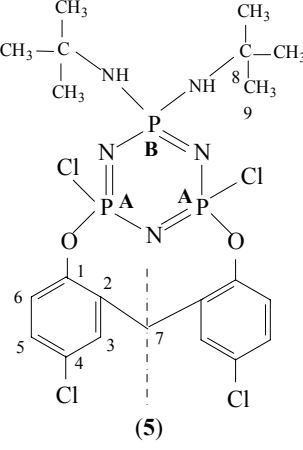
Bileşik	2	3	4	5
C1	146.20 (ikili, 2C, C1ipso-O-, $^2J_{\text{POC}}$: 9.2 Hz)	151.02 (ikili, 2C, C1ipso-O-, 45.3 Hz)	147.21 (ikili, 2C, C1ipso-O-, 8.92 Hz)	146.6 (ikili, 2C, C1ipso-O-, $^2J_{\text{POC}}$: 7.73 Hz)
C2	132.02 (ikili, 2C, C2ipso- CH_2 -, $^3J_{\text{POC}}$: 2.7 Hz)	136.44 (ikili, 2C, C2ipso- CH_2 -, 34.3 Hz)	131.02 (ikili, 2C, C2ipso- CH_2 -, 2.7 Hz)	131.69 (tekli, 2C, C2ipso- CH_2 -)
C3	130.18 (ikili, 2C, C3, $^4J_{\text{POC}}$: 1.6 Hz)	134.95 (tekli, 2C, C3)	129.94 (tekli, 2C, C3)	130.13 (tekli, 2C, C3)
C4	133.25 (ikili, 2C, C4ipso-Cl, $^5J_{\text{POC}}$: 3.7 Hz)	138.15 (tekli, 2C, C4ipso-Cl)	133.57 (ikili, 2C, C4ipso-Cl, $^5J_{\text{POC}}$: 3.7 Hz)	133.37 (tekli, 2C, C2ipso-Cl)
C5	128.97 (tekli, 2C, C5)	133.52 (ikili, 2C, $^4J_{\text{POC}}$: 17.7 Hz)	128.54 (tekli, 2C, C5)	128.79 (tekli, 2C)
C6	123.92 (ikili, 2C, C6, $^3J_{\text{POC}}$: 5.1 Hz)	129.00 (ikili, 2C, $^3J_{\text{POC}}$: 64.6 Hz)	124.04 (ikili, 2C, C6, $^3J_{\text{POC}}$: 5.0 Hz)	123.95 (ikili, 2C, $^3J_{\text{POC}}$: 4.52 Hz)
C7	33.11 (tekli, 1C, C7, Ar-C-Ar)	44.72 (ikili, 1C, C7, Ar-C-Ar, $^4J_{\text{POC}}$: 14.0 Hz)	51.76 (tekli, 1C, C7, Ar-C-Ar)	33.24 (tekli, 1C, C7, Ar-C-Ar)

C8	-	-	33.35 (tekli, 2C, C8, -C-(CH ₃) ₃)	29.71 (tekli, 2C, C8, -C-(CH ₃) ₃)
C9	-	-	31.45 (ikili, 6C, C8, -CH ₃ , ³ J _{PNC} : 5.0 Hz)	26.25 (tekli, 6C, C9, -CH ₃)

5.2.4. ³¹P-NMR Spektrumları

Element analizi verilerinden *spiro* ve *ansa* bileşikleri farklıdır. Her iki bileşiğe de 1 mol bifonksiyonel grup bağlıdır. Bu bileşiklerden hangisinin *spiro*, hangisinin *ansa* olduğu ³¹P-NMR spektrumlarından anlaşılabilir. *Ansa* bileşiklerinde PCl₂ en solda üçlü, *spiro* bileşiklerinde ise P(OAr-Cl)₂ en sağda üçlü pik olarak gözlenmektedir. Bileşik **2** ve **3**'ün proton eşleşmiş ³¹P-NMR spektrumu AB₂ ve A₂B spin sistemindedir. Spektrum sonuçlarına göre bileşik **2** *spiro*, bileşik **3** ise *ansa* yapısındadır (Yıldız ve diğ., 2005). *Spiro* bileşiği **2**'nin spektrumunda δ= 23.11 ppm' de gözlenen (²J_{PNP}: 72.50 Hz) ikili pik, PCl₂ ler' in *spiro* bileşiğindeki bifonksiyonel ucun bağlı olduğu komşu fosfor P(OAr-Cl)₂ tarafından yarılmış olarak δ= -3.53 ppm'de (²J_{PNP}: 72.50 Hz) gözlemlendi. Bileşik **3**' de PCl₂ δ= 29.90 ppm (üçlü) ve PCl(OAr-Cl) δ= 6.21 (ikili) (²J_{PNP}: 71.90 Hz) bulundu. Bileşik **4** ve **5**' in protonla eşleşmiş ³¹P-NMR spektrumuna göre **4**'ün ABX, **5**'in ise A₂B spin sisteminde olduğu gözlemlendi. Bileşik **4**' ün ABX türü spektrum vermesi, ter-butyl amin gruplarının geminal konumunda bulunduğunu gösterir. Aksi takdirde AB₂ veya AX₂ türü spektrumlar gözlenmeliydi. Bileşik **4**' de PCl₂ δ= 21.65 ppm (dörtlü), P(HN-Bu-ter)₂ δ=5.58 ppm (dörtlü) ve P(OAr-Cl)₂ δ= 0.76 ppm (üçlü) (²J_{PANPB}: 70.49, ²J_{PANPX}: 71.96, ²J_{PBNPX}: 71.15 Hz) sırasında bulundu. Bileşik **5**' in spektrumunda δ=25.53 ppm'de gözlenen (²J_{PNP}=73.22 Hz) üçlü pik, P(HN-Bu-ter)₂ nin *ansa* bileşiğindeki bifonksiyonel ucun bağlı olduğu komşu fosforlar (PClOAr-Cl) tarafından yarılmış olarak δ=1.65 ppm'de (²J_{PNP}=73.22 Hz) gözlemlendi. Bileşiklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2.4 ve ³¹P-NMR spektrumları sayfa 51 ve 52' de verildi.

Çizelge 5.2.4. Bileşiklerin ³¹P-NMR Spektrum Verileri (CDCl₃, %85 H₃PO₄ dış standart, δ ppm)

Bileşiklerin formülü	Bileşik No	Spin sistemi	δP_A	δP_B	δP_X	${}^2J_{P_{AN}PB}$ (Hz)	${}^2J_{P_{AN}PX}$ (Hz)	${}^2J_{P_{BN}PX}$ (Hz)
 <p>(2) Spiro</p>	2	AB ₂	-3.53	23.11	-	72.50	-	-
 <p>(3) Ansa</p>	3	A ₂ B	6.21	29.90	-	71.90	-	-
 <p>(4)</p>	4	ABX	0.76	5.58	21.65	70.49	71.96	71.15
 <p>(5)</p>	5	A ₂ B	1.65	25.53	-	73.22	-	-

5.2.5. Element Analizleri

Bileşiklerin element analizi verileri Çizelge 5.2.5’de verildi. Element analizi verileri sentezlenen bileşiklerin yapılarını doğrulamaktadır.

Çizelge 5.2.5 Bileşiklerin Element Analizi Verileri

Bileşik No	Kapalı Formülü	M g/mol	E.n. (°C)	Element Analizi Hesaplanan(Bulunan) %		
				C	H	N
2	$C_{13}H_8Cl_6O_2N_3P_3$	544	155	28.67 (28.17)	1.47 (1.45)	7.72 (7.67)
3 ^a	$C_{13}H_8Cl_6O_2N_3P_3$	544	190	27.75 (27.07)	1.77 (1.75)	7.47 (7.36)
4	$C_{21}H_{28}Cl_4O_2N_3P_3$	617	238	40.84 (40.99)	4.53 (4.63)	11.34 (11.31)
5	$C_{21}H_{28}Cl_4O_2N_3P_3$	617	261	40.84 (40.89)	4.53 (4.55)	11.34 (11.33)

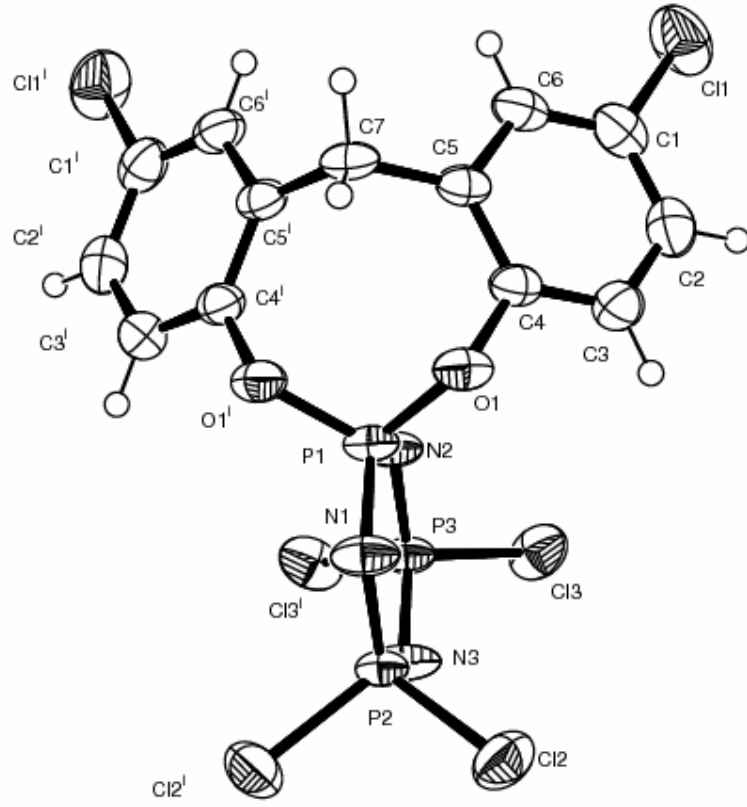
a Bileşik 4 mol H₂O ihtiva

5.2.6. Kütle Spektrumları

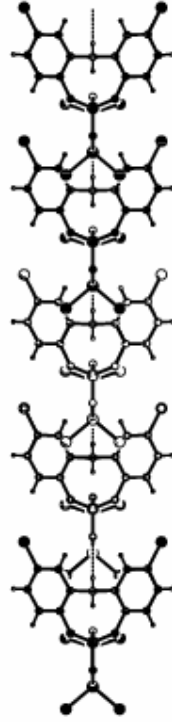
Bileşiklerin kütle spektrumu (LC/MS) tekniğiyle, AGILENT 1100 MSD cihazında kaydedildi. Spektrumlar sayfa 53 ve 54’ de verildi. Bileşik 2 için M⁺ piki 544 (78%)’ de bulundu. Spektrumda 242 (65%) ve 134 (85%) de gözlenen pikler yapıdan CH₂(OArCl)₂Cl ve CH₂(OArCl)₂Cl₄ gruplarının ayrıldığını göstermektedir. Spektrumlarda bileşik 4 için temel pik 618’de (%100) gözlendi. Molekül kütlesi 617 olan bileşik için M⁺, M+1 ve M+2 (617, 618 ve 619) pikleri gözlendi. Bileşik 5 için temel pik 592’de (%100) bulundu. Bu bileşik için de moleküler iyon piki M⁺, M+1 ve M+2 (617, 618 ve 619) pikleri gözlendi. Spektrumda 543 (10%) ve 279 (13%) de gözlenen piklerin yapıdan ter-BuNH ve CH₂(OArCl)₂Cl₂ gruplarının ayrıldığını gösterir. Bu iki bileşik (4 ve 5) için yapıdan tüm grupların ayrılması ile oluşacak 134 kütle no’lu piklerin gözlenmeyişi parçalanma sırasında N₃P₃ halkasının da bozunduğunu göstermektedir.

5.2.7. Bileşik 2' nin X-ışınları Yapısı

Bileşik 2' nin X-ışınları kristallografisi yöntemi ile katı hal yapısı incelendi (Şekil 5.1). Bileşik *monoclinic* kristal siteminde ve *Cm* uzay grubundadır. Bileşikteki spirociklik halka ([2,2'-metilenbis(4-klorofenolat)]) kanepi (sofa) konformasyonunda iken buna göre fosfazen halkası tamamen düzlemdir. Bileşik N₃P₁C₇ den geçen eksene (ayna düzlemine) göre simetriktr. Fenil halkası ile fosfazen halkası arasındaki dihedral açı 58.98(7)° dir. Halka içi (endocyclic) P₂-N₁-P₁, P₃-N₂-P₁ ve P₃-N₃-P₂ açıları 121.0(2)°, 121.0(2)° ve 121.1(2)° ile N₁-P₂-N₃; N₁-P₁-N₂ ve N₂-P₃-N₃ açıları 118.9(2)°, 118.8(2)° ve 119.2(2)° bulunmuştur. Bu açılar trimer (N₃P₃Cl₆) bileşiğindeki açılardan [121.4(3) ve 118.3(2)] daha geniştir (Bullen, 1971). Fosfazen kimyasında trimerik fosfazen (N₃P₃Cl₆), standart bileşik olarak kabul edilmektedir. N₃P₃Cl₆ bileşiğinde endosiklik bağ açısı [P-N-P=118.3(2)°], ekzosiklik bağ açısı [Cl-P-Cl=101.2(1)°] bulunmuştur (Bullen 1971). Bileşik 2' de ise süstitüentin bağlı olduğu [P(OAr-Cl)₂] fosforda N₁-P₁-N₂ açıları diğer açılardan daha küçüktür. Bileşikte ekzosiklik O₁-P₁-O₁' açısı diğer ekzosiklik açılardan daha geniştir. Fosfazen bileşiklerinde P-N bağının uzunluğu fosfora bağlı grupların elektronegativitesine bağlıdır (Bullen ve diğ., 1972). Bileşik 2' de fosforlara bağlı olan grub zayıf elektron çekici olduğu için P-N ve P-O bağlarının uzunluğu fazla değişmemiştir. N₃P₃R₆ bileşiği göz önüne alındığında bileşikteki P-N bağlarının hepsi eşittir. Bunun nedeni ise R gruplarının hepsinin aynı olmasıdır. Difonksiyonal büyük grupların bağlı olması durumunda P-N bağları çeşitli uzunluklarda olmaktadır (Fincham ve diğ., 1986; Contractor ve diğ., 1985). Bileşik 2' de P-N bağları 1.558(3) ve 1.588(3) Å gibi değişik değer almıştır. Bileşikteki P-O bağları 1.577(2) Å olarak gözlenmiş olup, bu değer tek bağ karakterinden (1.61 Å) daha düşüktür (Wagner, 1968). Bağın küçük bulunmasının nedeni olarak, *spiro* halkasındaki ekzosiklik elektron dolaşımı söylenebilir. Bileşikte moleküller arası zayıf hidrojen bağının [C7...Nⁱ [C7...Nⁱ 3.457(5) Å, C7-H7B 0.97Å, H7B...Nⁱ 2.49Å, C7-H7B...Nⁱ 175°; symmetry code: (i) x+1, y, z+1] bulunduğu ve böylece molekülün daha kararlı yapıya sahip olduğu bulunmuştur (Şekil 5.2). Bileşiğin X-ışınları değerleri Çizelge 5.2.6 ve 5.2.7' de verilmiştir.



Şekil 5.1. Bileşik 2' nin X-ışınları Yapısı



Şekil 5.2. Bileşik 2' nin Metilen Protonları ile Komşu Molekül Arasındaki Moleküller Arası Hidrojen Bağı (C-H...N) Oluşturması [symmetry code: (i) x+1, y, z+1] [symmetry code: (i) x+1, y, z+1]

Çizelge 5.2.6. Bileşik 2' nin Kristal ve Deneysel Verileri

Kapalı Formülü

$C_{13}H_8Cl_6N_3O_2 P_3$

Molekül Kütlesi	543.83
Kristal Sistemi	Monoclinic
Uzay Grubu	Cm
Kristal Boyutları	0.30 x 0.38 x 0.45 mm ³
Çalışma Sıcaklığı	293 K
Birim Hücre Parametreleri	$a = 8.231(1) \text{ \AA}$ $b = 16.242(2) \text{ \AA}$ $\beta = 103.31(1)^\circ$ $c = 7.731(1) \text{ \AA}$
Birim Hücresinin Hacmi (V)	1005.8(2) \AA^3
Birim Hücredeki Tanecik Sayısı (Z)	2
Yoğunluk, D_c (g cm ⁻³)	1.796 g cm ⁻³
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	1.109 mm ⁻¹
$F(000)$	540
$2 \theta_{\text{max}}$	51.98 °
h, k, l range	$-10 \leq h \leq 10$ $-20 \leq k \leq 20$ $-9 \leq l \leq 9$
Toplam Yansıma Sayısı	6240
Bağımsız Yansıma Sayısı	1031
Kullanılan Yansıma Sayısı	1015
Data / restraints / parameters	1015/0/130
Goodness-of-fit on F^2	1.084
Ölçüm Yapan Cihaz	STOE IPDS 2
Kullanılan Program	STOE X-AREA
Kristal Yapının Çözümü için Kullanılan Metot	SHELXS-97 Full-matrix least-squares on F^2
$R, R_w(I > 2\sigma(I))$	0.0214, 0.0531
$(\Delta\rho)_{\text{max}}, (\Delta\rho)_{\text{min}}$	0.219, -0.357 e. \AA^{-3}

Çizelge 5.2.7. Bileşik 2' nin Bağ Uzunlukları (Å), Bağ ve Torsiyon Açılıarı (°)

Verileri

C1 C6	1.366(5)	N1 P1	1.572(3)
C1 C2	1.390(4)	N2 P3	1.558(3)
C1 C11	1.731(3)	N2 P1	1.588(3)
C2 C3	1.390(3)	N3 P3	1.569(3)
C4 C5	1.390(4)	N3 P2	1.579(4)
C4 O1	1.404(3)	P1 O1	1.577(2)
C5 C6	1.396(4)	P2 Cl2	1.981(1)
C5 C7	1.506(4)	P3 Cl3	1.994(1)
C7 C5	1.506(4)	N1 P2	1.569(3)
O1 P1	1.577(2)		
C6 C1 C11	119.7(3)	N1 P1 N2	118.8(2)
C2 C1 C11	118.4(3)	O1 P1 N2	109.5(1)
C3 C4 O1	117.5(2)	N1 P2 N3	118.9(2)
C5 C4 O1	119.4(3)	N1 P2 Cl2	110.1(1)
C4 C5 C7	122.4(3)	N3 P2 Cl2	108.1(1)
C6 C5 C7	121.0(3)	N3 P2 Cl2	108.1(1)
C4 O1 P1	122.7(2)	Cl2 P2 Cl2	99.9(1)
P2 N1 P1	121.0(2)	N2 P3 N3	119.2(2)
P3 N2 P1	121.0(2)	N2 P3 Cl3	109.6(1)
P3 N3 P2	121.1(2)	N3 P3 Cl3	108.0(1)
N1 P1 O1	106.4(1)	N2 P3 Cl3	109.6(1)
O1 P1 O1	105.4(2)	Cl3 P3 Cl3	100.9(1)
C6 C1 C2 C3	-0.2(4)	P2 N1 P1 N2	0.0
C11 C1 C2 C3	-177.8(1)	C4 O1 P1 N1	158.0(2)
C1 C2 C3 C4	0.8(2)	C4 O1 P1 O1	-89.2(2)
C2 C3 C4 C5	-1.5(3)	C4 O1 P1 N2	28.5(2)
C2 C3 C4 O1	-177.9(2)	P3 N2 P1 N1	0.0
C3 C4 C5 C6	1.5(4)	P3 N2 P1 O1	122.5(1)
O1 C4 C5 C6	177.9(2)	P3 N2 P1 O1'	-122.5(1)
C3 C4 C5 C7	-177.6(3)	P1 N1 P2 N3	0.0
O1 C4 C5 C7	-1.2(4)	P1 N1 P2 Cl2	-125.4(1)
C2 C1 C6 C5	0.2(5)	P1 N1 P2 Cl2'	125.4(1)
C11 C1 C6 C5	177.8(2)	P3 N3 P2 N1	0.0
C4 C5 C6 C1	-0.8(4)	P3 N3 P2 Cl2	126.4(1)
C7 C5 C6 C	178.3(3)	P3 N3 P2 Cl2'	-126.4(1)
C4 C5 C7 C5	-85.7(4)	P1 N2 P3 N3	0.0
C6 C5 C7 C5	95.2(4)	P1 N2 P3 Cl3	125.1(1)
C3 C4 O1 P1	-103.8(3)	P1 N2 P3 Cl3'	-125.1(1)
C5 C4 O1 P1	79.6(3)	P2 N3 P3 N2	0.0
P2 N1 P1 O1	-123.0(1)	P2 N3 P3 Cl3	-125.9(1)
P2 N1 P1 O1'	123.0(1)	P2 N3 P3 Cl3'	125.9(1)

6. SONUÇ

Sonuç olarak; elde edilen tüm verilerden sentezlediğimiz fosfazen bileşiklerinin oluştuğu, yapıların verilen formüllere uygun olduğu belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, daha önce de

ifade edildiği gibi element analizi, spektroskopik (FT-IR, ^{13}C -, ^1H - ve ^{31}P -NMR) ve kristallografik yöntemlerle aydınlatıldı. Bu sonuçların spektroskopi ve kristallografiye katkıları kaçınılmazdır. Ayrıca bileşiklerin antimikrobiyal özellikleri ve kullanım alanları ileride araştıracağımız konular arasındadır.

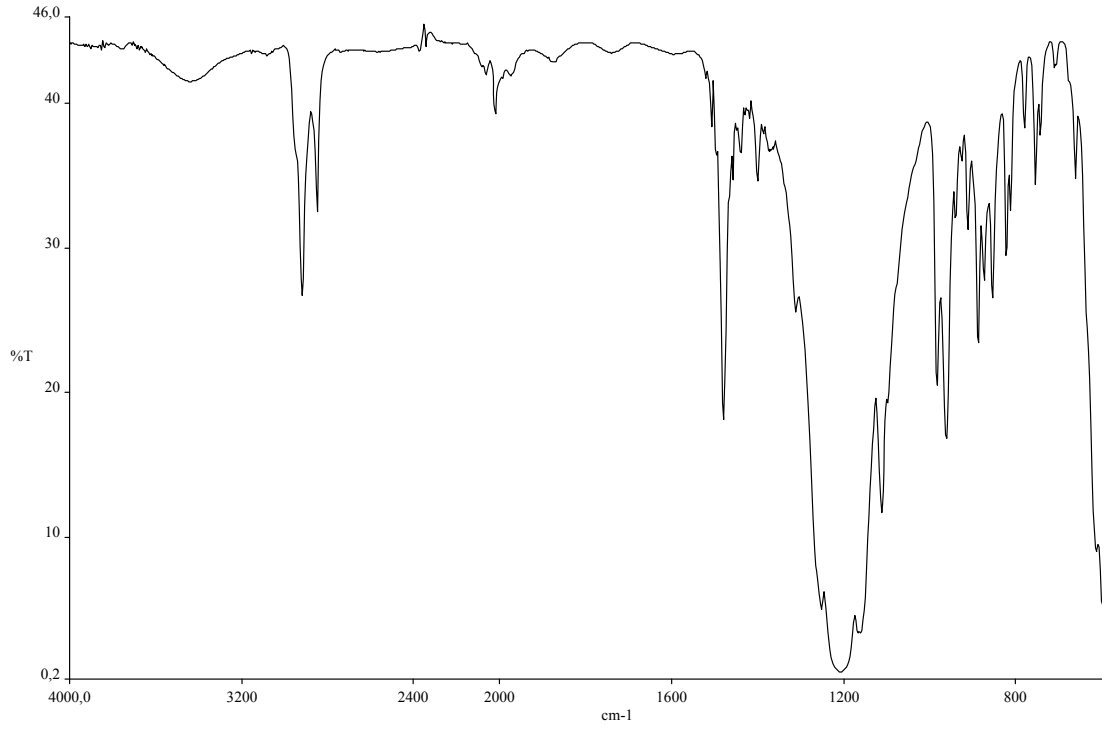
Bütün bu özelliklerinden dolayı seçilen ve tez kapsamında çalışılan konunun inorganik kimya, biyokimya ve organik kimyaya katkılarının olabileceği söylenebilir.

KAYNAKLAR

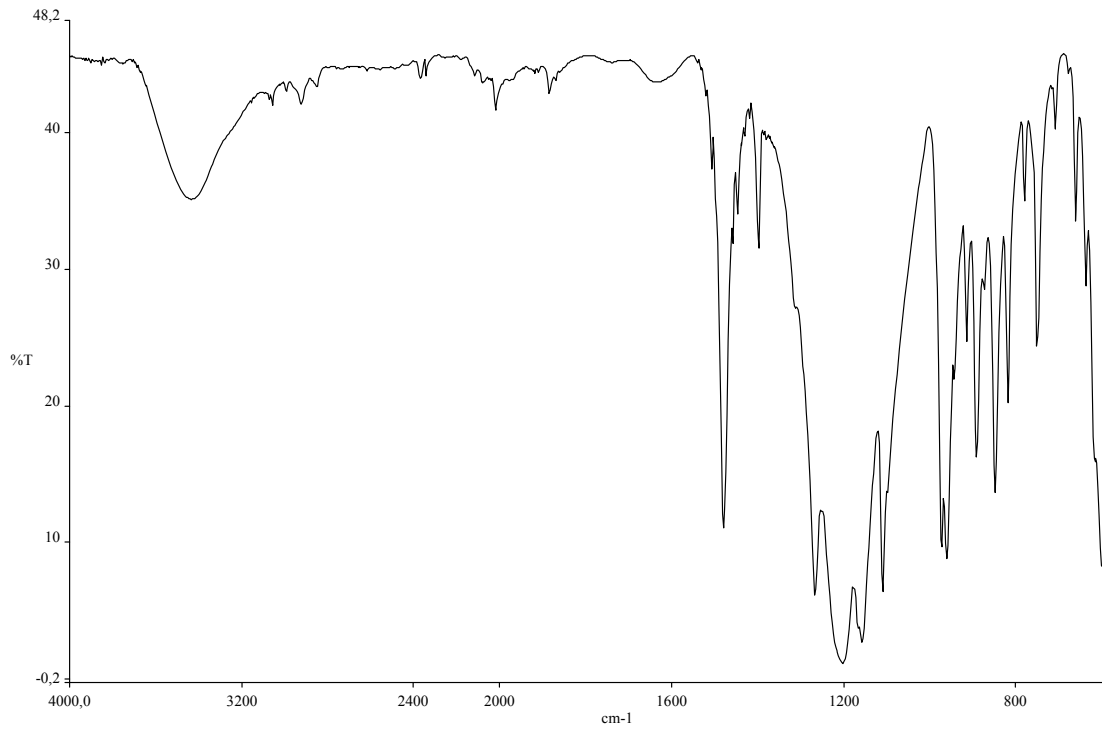
- Allcock, H. R., Austin, P. E., Kwon, S., 1986, US Patent No: 4,880,622
- Allcock, H. R., 1977, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16,147
- Allcock, H. R., 1972, *Chem. Rev.*, 4, 315
- Allen, C. W., 1991, *Chem. Rev.*, 119-135
- Allcock, H.R., In *Phosphorus- Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, (1972)
- (And References Therein).
- Bullen, G.J., 1961, *Chem.Soc.(A)*, 1450
- Chatani. Y. Yatsuyanagi, K., 1987, *Macromolecules*, 20,1042
- Contractor S.R., Hursthouse M.B., Shaw L.S., Shaw R.A., Yılmaz H., *Acta Cryst. B*41 (1985) 122.
- Couldridge, W., 1888, *J. Chem. Soc.*, 53, 398
- Craig, D.P. ve Paddock, N.L., 1958, *Nature*, 181, 1052
- Cruikshank, D.W.J., 1964, *Acta crystallogr.*, 17,671
- Dewar, M.J.S., Lucken, E.A.C ve Whitehead, M.A., 1960, *J. Chem. Soc.*, 2423
- Gladstone, J. H., Holmes, J. D., 1864, *J. Chem. Soc.*, 17, 225
- Ferris, K.F., Friedman, P.ve Friedrich, D.M., 1988, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 22, 207
- Ferris, K.F. ve Duke, C.B., 1989, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.*, 23, 397
- Fincham J.K., Hursthouse M.B., Parkers H.G., Shaw L.S., Shaw R.A., *Acta Cryst. B*42 (1986) 462.
- Hökelek, T., Akdyran, N., Yıldız, M., Dal, H., Kılıç, Z., 2000, *Acta Cryst.*, C56, 90-92
- Hökelek, T., Kılıç, A., Begeç, S., Kılıç, Z., Yıldız, M., 1996, *Acta Cryst.*, C52, 3243-3246
- Kılıç, A., Begeç, S., Çetinkaya, B., Hökelek, T., Kılıç, Z., Gündüz, N., Yıldız, M., 1996, *Heteroatom Chem.*, 7, 4, 249-256
- Labarre, J. F., Guerch, G., Sournies, F., Spreafico, F., Filippeschi, S., 1984, *J. Mol. Struct.*, 117, (1-2), 59-72
- Laurent, W., Von Krueger, G., 1932, *Ber.*, 65,1253.
- Meyer,K.H.,Lotmar.W.ve Pankow, G.W., 1936, *Hel.Chim.Acta.*19.930.
- Rose, H., 1834, *Ann.*, 11, 131.
- Shaw, R. A., Fitzsimmons, B. W., Smith b. c., 1961, *The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)*, *Chem. Rev.*, 62, 242-281.
- Shaw, R. A., Das, R. N., Smith B. C.,Woods, M., 1973, *Phosphorus-Nitrogen Compounds Part XXXIV*, *J. C. S. Dalton Trans*, p: 709-715.
- Sourness, F., Labarre, J. F., 1986, *J. Mol. Struct.*, 196, 201-207.
- Stokes, H. N., 1895, *Am. Chem. J.*,17, 275.
- Yıldız, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., 1999, *J. Mol. Stuct.*, 510, 227-235
- Yıldız, M., Erdener, D., Ünver, H., İskeleli, N. O., 2005, *J. Mol. Struct.*,

753, 165-172.

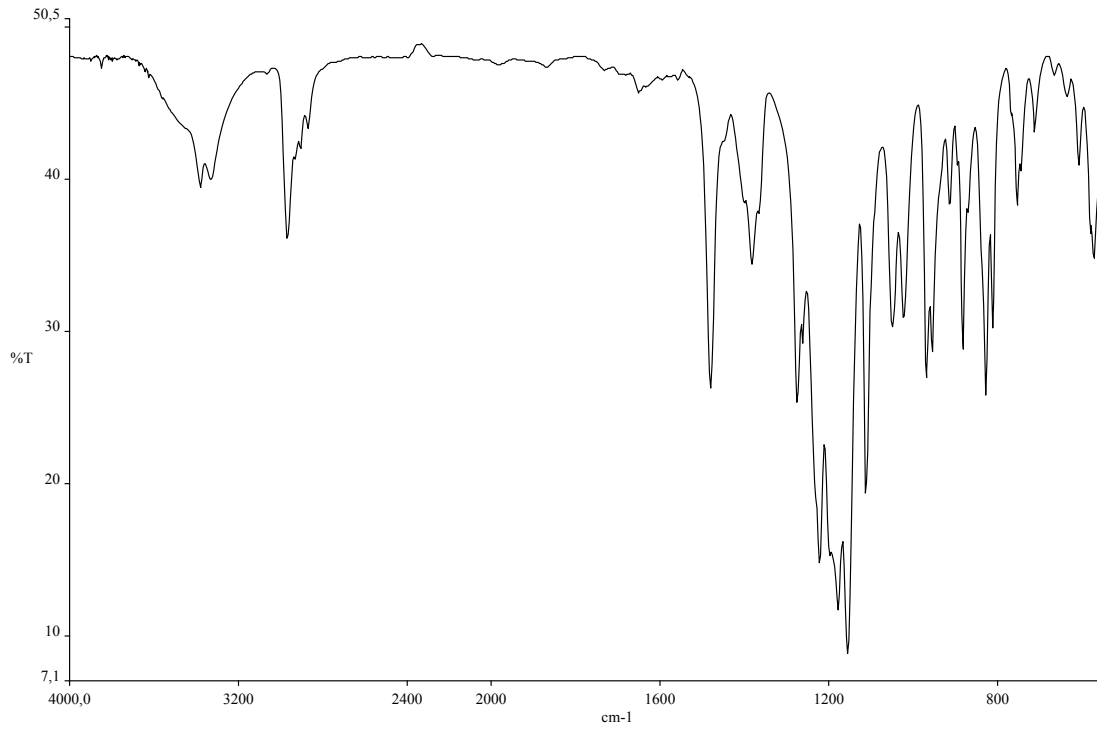
EKLER



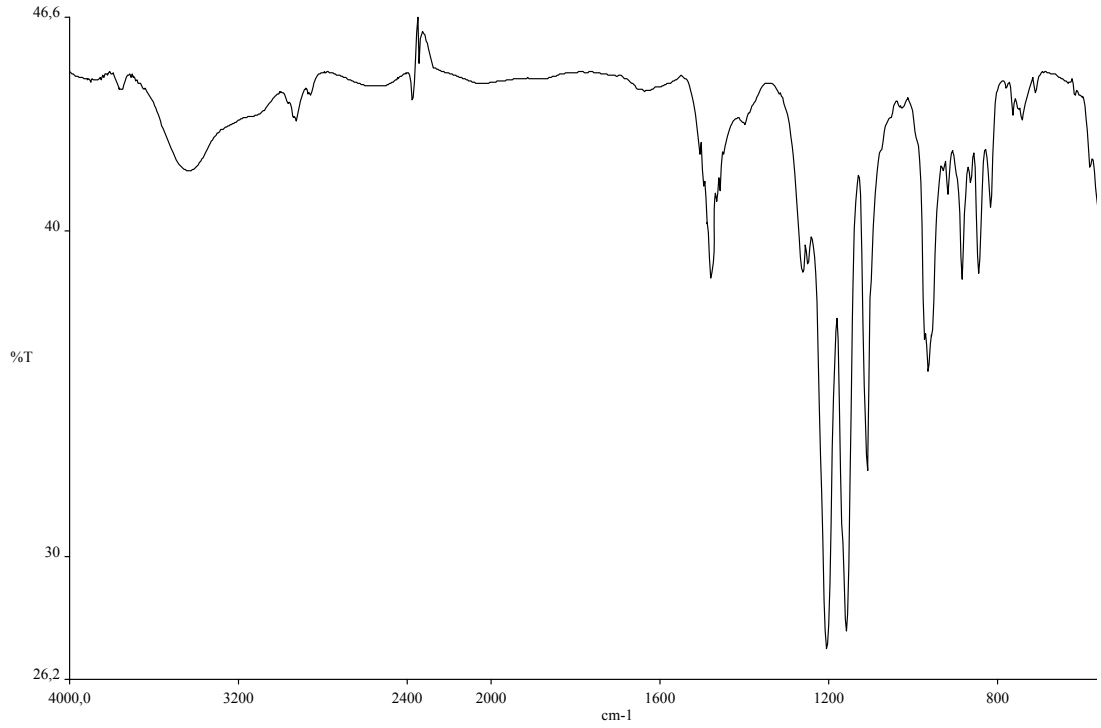
Bileşik 2'nin FT-IR spektrumu



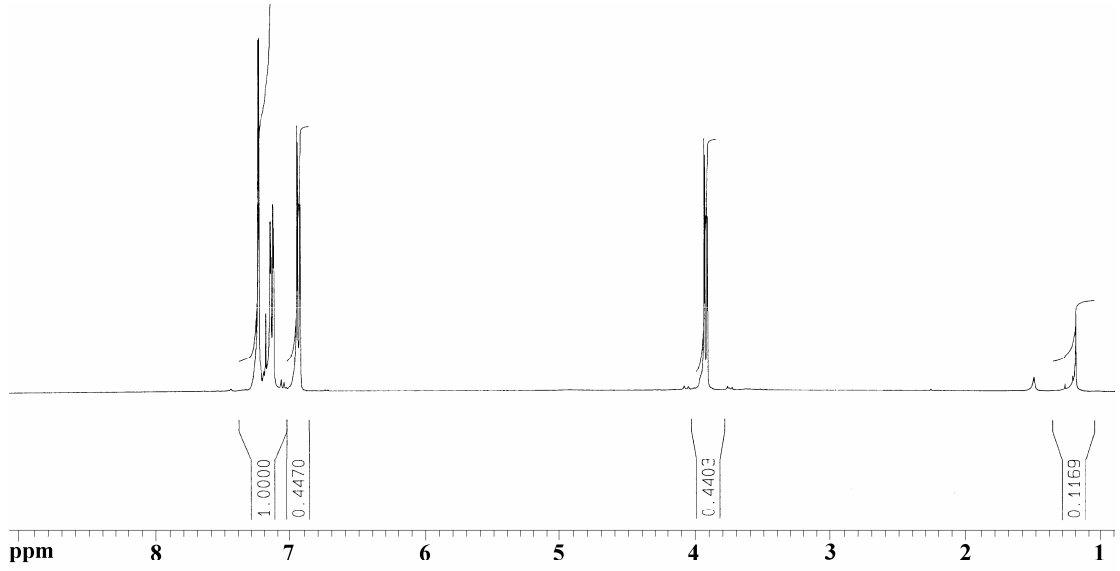
Bileşik 3'ün FT-IR spektrumu



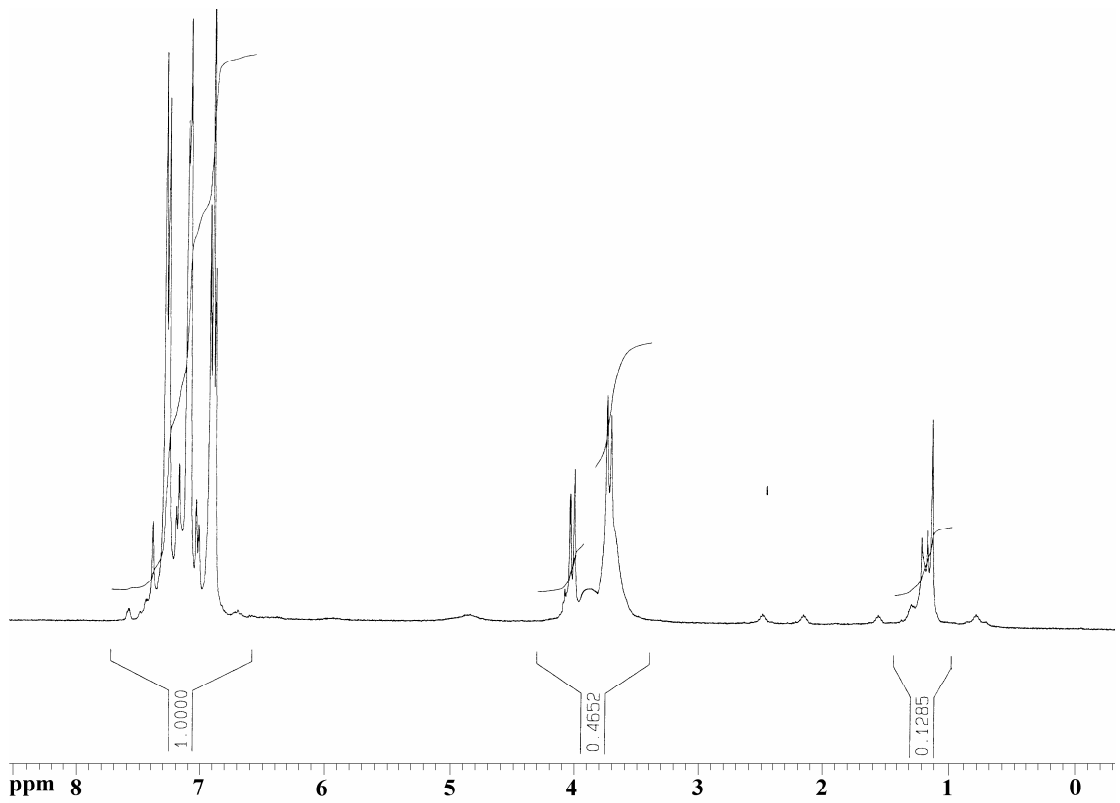
Bileşik 4'ün FT-IR spektrumu



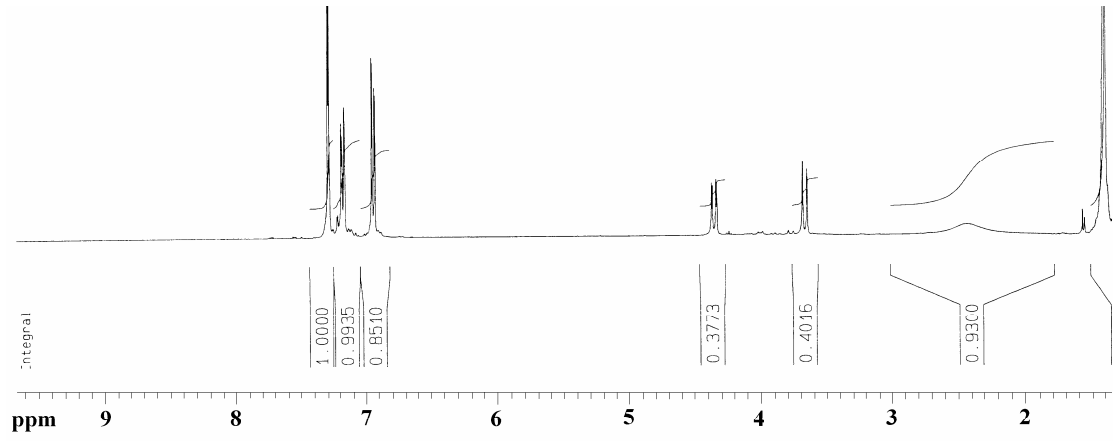
Bileşik 5'ün FT-IR spektrumu



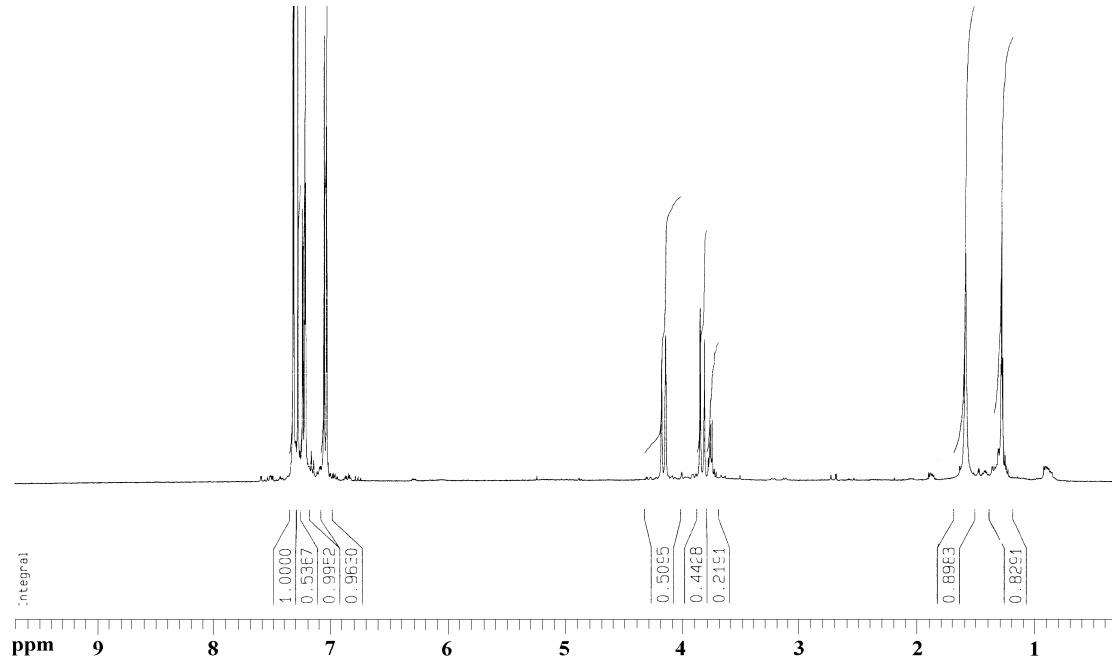
Bileşik (2)'nin ¹H-NMR Spektrumu



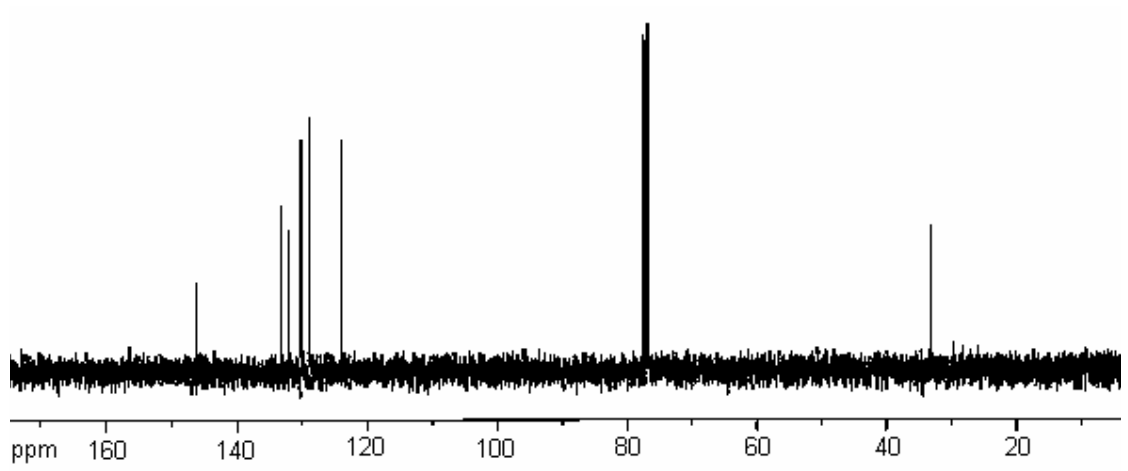
Bileşik (3)'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



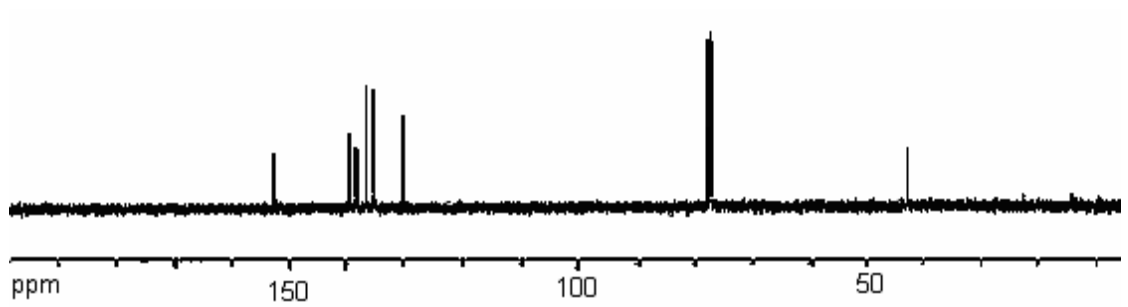
Bileşik (4)'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



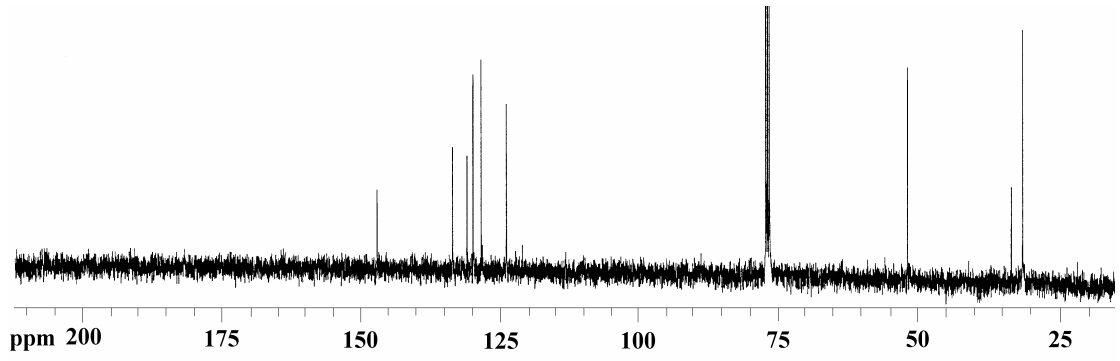
Bileşik (5)'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu



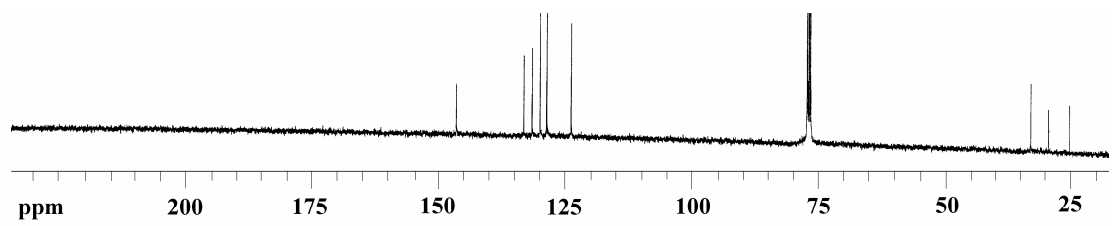
Bileşik (2)'nin ^{13}C -NMR Spektrumu



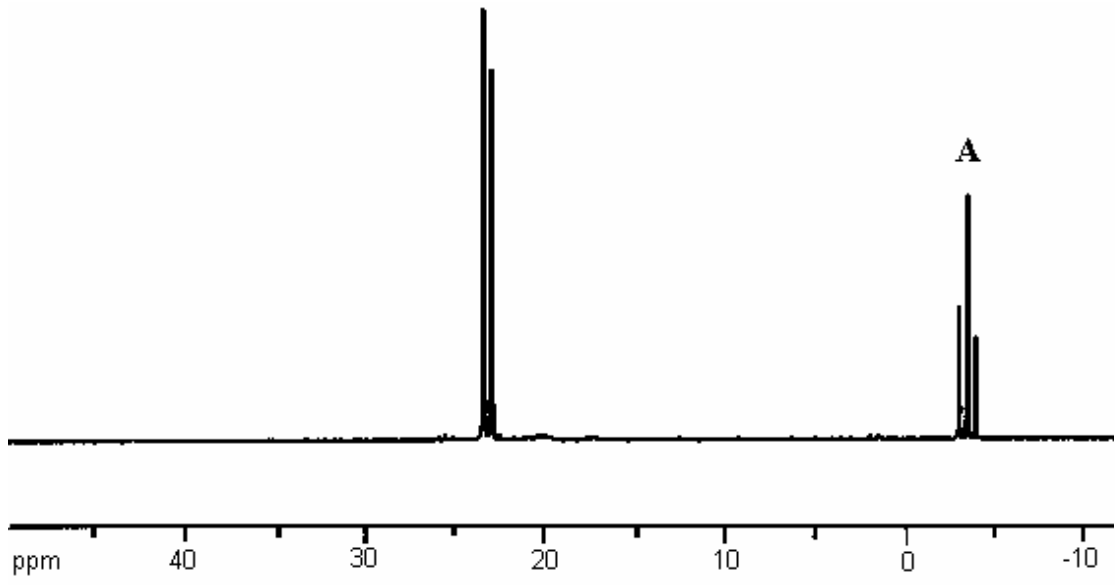
Bileşik (3)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



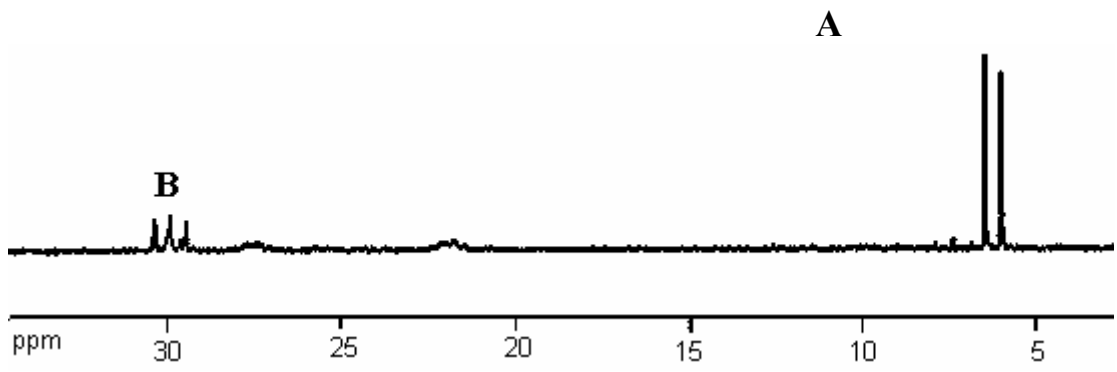
Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR Spektrumu



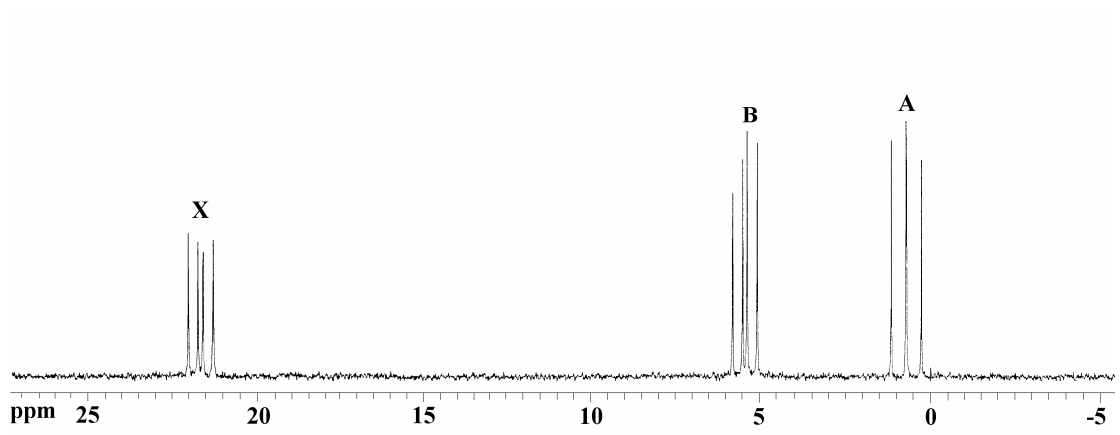
Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR Spektrumu



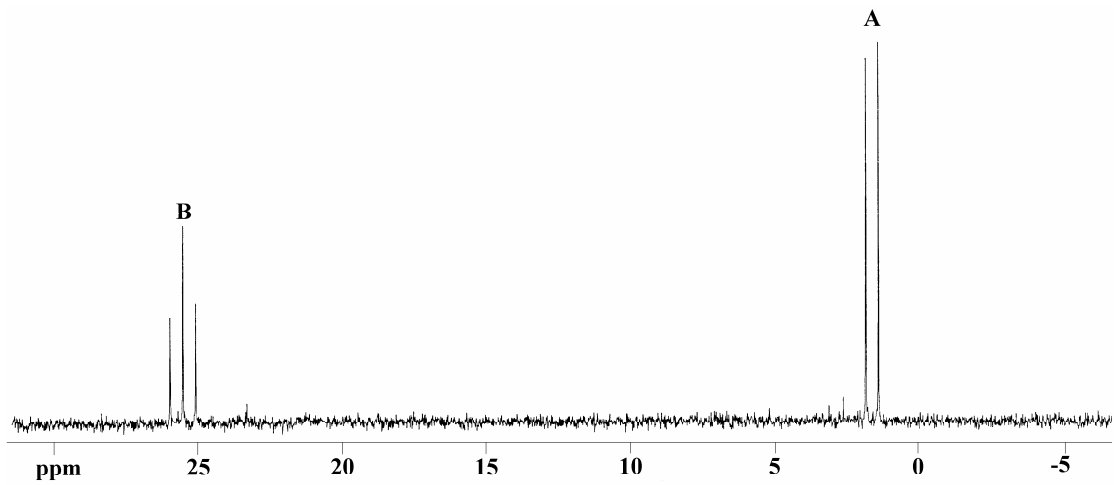
Bileşik (2)'nin ^{31}P -NMR Spektrumu



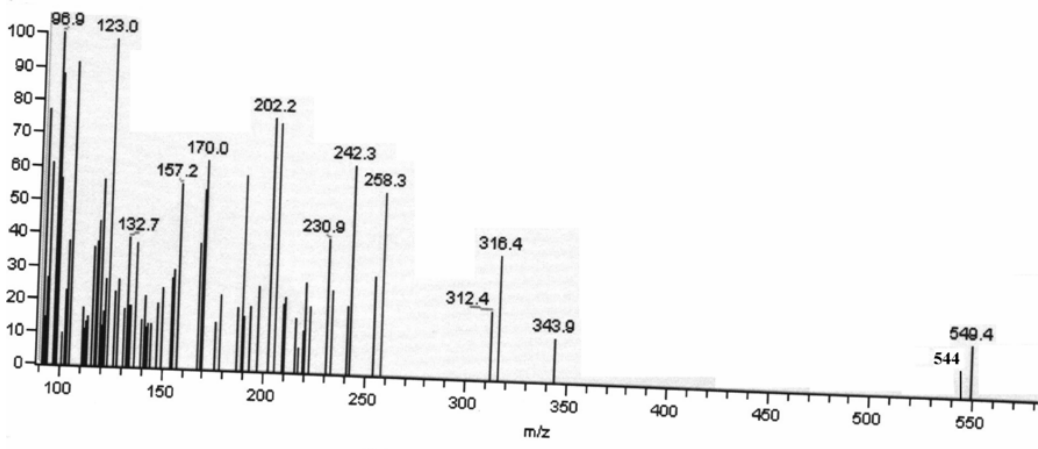
Bileşik (3)'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



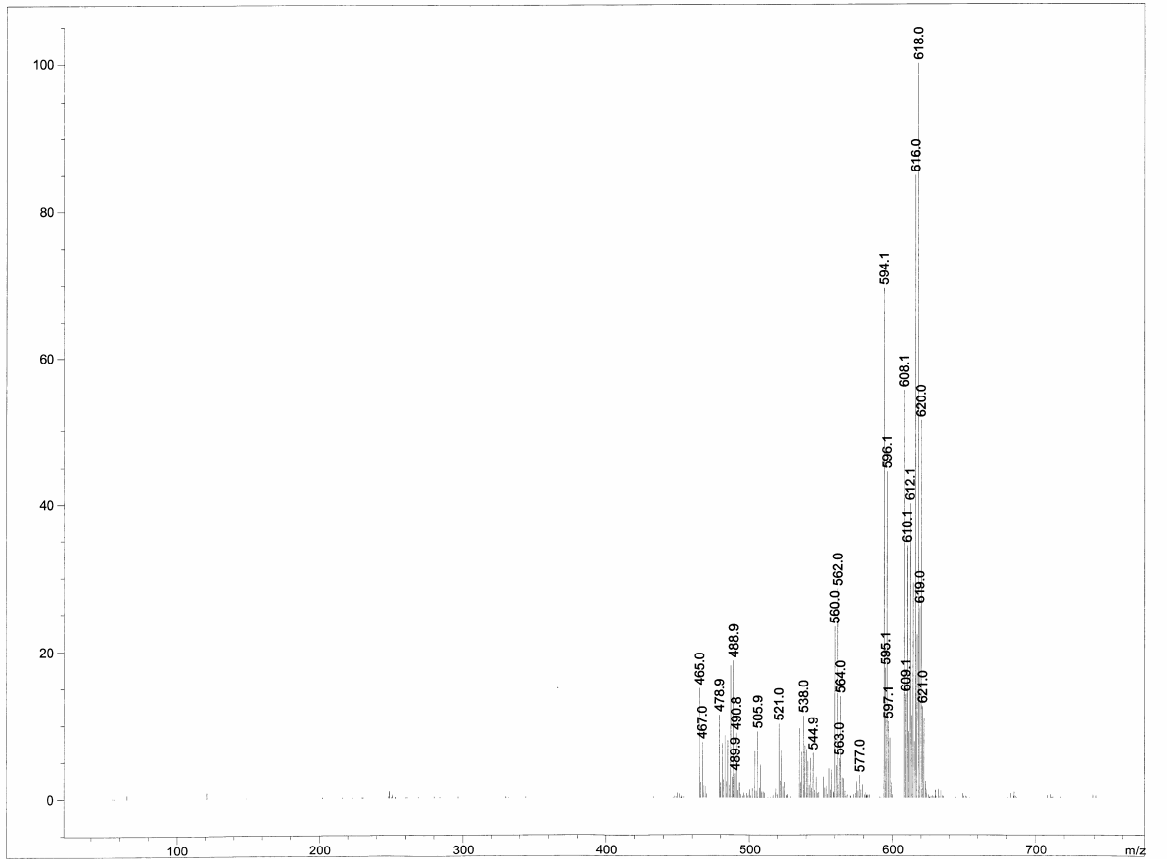
Bileşik (4)'ün ^{31}P -NMR Spektrumu



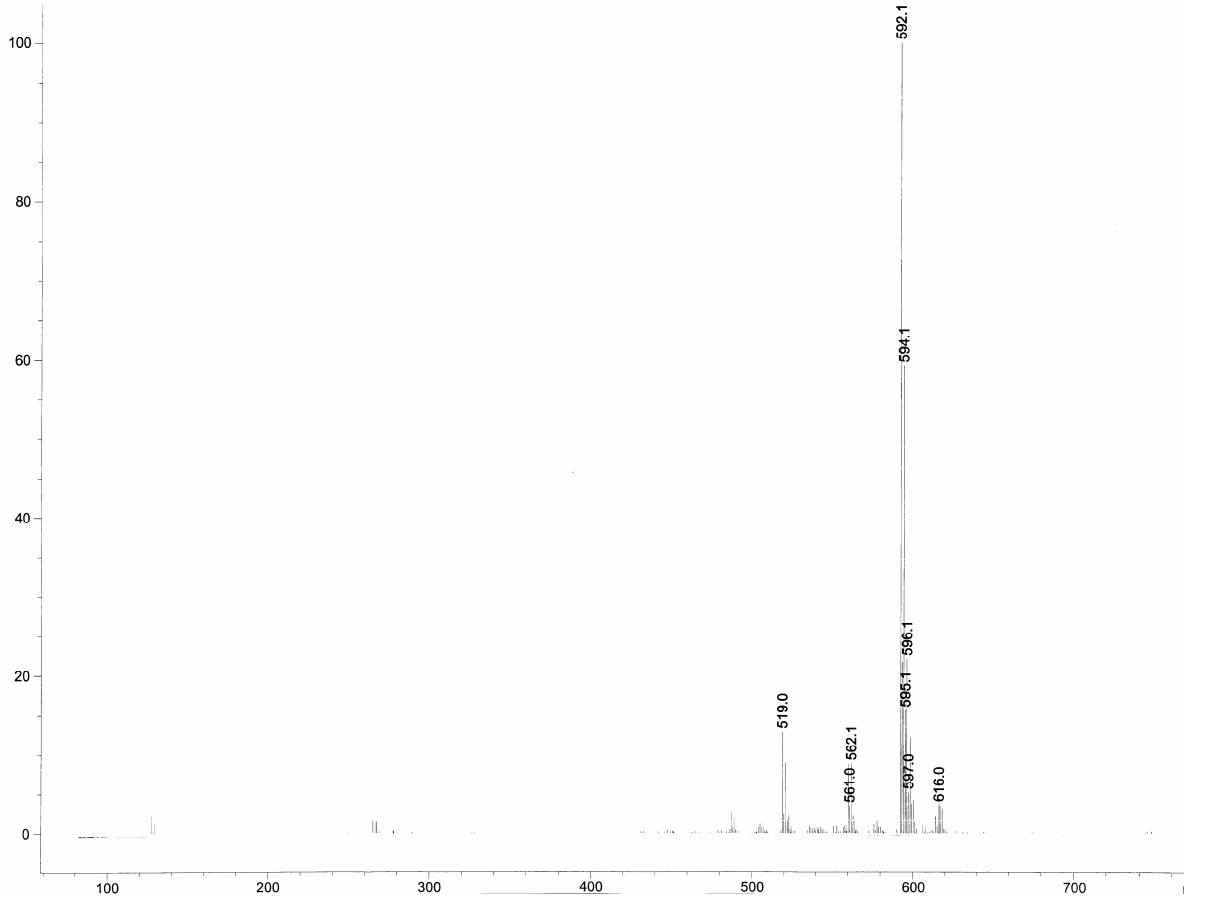
Bileşik (5)'in ^{31}P -NMR Spektrumu



Bileşik (2)' nin kütle spektrumu



Bileşik 4'ün kütle spektrumu



Bileşik 5' in kütle spektrumu

YAŞAM ÖYKÜSÜ

Kişisel Bilgiler:

Adı Soyadı: Diğdem ERDENER

Doğum Yeri ve Yılı: İstanbul / 1980

Adres: Esenler Mah. Çamlıküstü Sitesi C Blok D:17 Çanakkale

Eğitim Durumu:

1986-1991: Mehmet Akif Ersoy İlkokulu - İstanbul

1991-1994: Oruçgazi İlköğretim Okulu - İstanbul

1994-1998: Pertevniyal Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) - İstanbul

1999-2003: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü, Lisans - Çanakkale

2003- : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya
Anabilim Dalı, Yüksek Lisans - Çanakkale

Mesleki Deneyim:

2004- : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü; Araştırma Görevlisi

Bilimsel Faaliyetler:

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1- İ. Kaya, F. Moral, **D. Erdener**, Synthesis, characterization, and optimum reaction conditions of oligo-2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]phenol, J. Polymer Science: Part A: Polymer chemistry, 42, 2717-2724, **2004**

2- M. Yıldız, H. Ünver, B. Dülger, **D. Erdener**, N. Ocak, A. Erdönmez, T. N. Durlu, Spectroscopic study, antimicrobial activity and crystal structures, of *N*-(2-hydroxy-5-nitrobenzalidene)4-aminomorpholine and *N*-(2-hydroxy-1-naphthylidene)4-aminomorpholine, J. Mol. Struct., 738, 253-260, **2005**.

3- Mustafa Yıldız , **Diğdem Erdener**, Hüseyin Ünver, Nazan Ocak İskeleli, Synthesis and characterization of phenoxyphosphazenes. Structure of 2,2-[2,2'-methylenebis(4-chlorophenoxy)]-4,4,6,6-tetrachlorocyclo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ - triphosphazatriene (spiro), J. Mol. Struct., 753, 165-172, **2005**

4. Tautomeric properties and crystal structure of *N*-[2-hydroxy-1-naphthylidene]2,5-dichloroaniline” Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver ,

Diğdem Erdener, Nazan Ocak, Ahmet Erdönmez, and Tahsin Nuri Durlu, Cryst. Res. Technol., 41(6), 600-606, **2006**

Tebliğler:

1. Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Hüseyin Ünver, Nazan Ocak, Başaran Dülger, Spiro ve ansa fosfazen bileşiklerinin sentezi, yapılarının ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi. XIX. Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül-4 Ekim Kuşadası, ANP30, **2005**.

2. Sutan Yağmur, Selahattin Yılmaz, Meryem Çıtak, **Diğdem Erdener**, Mustafa Yıldız, Sulfametaksazol ve Schiff bazının elektrokimyasal davranışlarının voltammetrik tekniklerle incelenmesi, III. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 05-07 Temmuz, Çanakkale, 107, **2006**.

Projeler:

1. Diğdem Erdener, Mustafa Yıldız, Süstitüe halkalı fosfazenlerin sentezi ve yapılarının spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi BAP, 2005/29, **2005**.

2. Mustafa Yıldız, Başaran Dülger, **Diğdem Erdener**, Aşkın Kiraz, Nurcihan Hacıoğlu, Spiro ve Ansa fosfazen bileşiklerinin sentezi, yapılarının ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi, TÜBİTAK, 106T108, **2006**.