

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI HALKALI FOSFAZENLERİN SENTEZİ,  
POLİMERİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SEVİNÇ YILMAZ**

**ÇANAKKALE-2004**

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI HALKALI FOSFAZENLERİN SENTEZİ,  
POLİMERİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Hazırlayan: Sevinç YILMAZ**

**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ**

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**BAZI HALKALI FOSFAZENLERİN SENTEZİ,  
POLİMERİZASYONU VE KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SEVİNÇ YILMAZ**

**ÇANAKKALE-2004**

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,**

Bu araştırma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

**Başkan:** Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

**Üye:** Doç. Dr. Selahattin YILMAZ

**Üye:** Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

**Kod No:**

**Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.**

**Enstitü Müdürü:**

## ÖZ

Bu çalışmada bazı aromatik aminler ve sodyum bisfenolatlar ile heksaklorosiklotrifosfazen (Trimer,  $N_3P_3Cl_6$ ) asetonitril ortamında etkileştirildi. Bir basamaklı reaksiyon sonunda mono, di ve ful süstitüe amino ve fenoksi fosfazen bileşikleri sentezlendi. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşğinin termal polimerizasyon reaksiyonundan poli(dikloro)fosfazen polimeri elde edildi. Poli(dikloro)fosfazen polimeri THF ortamında bazı aminler ile poli(diamino)fosfazen bileşiklerine dönüştürüldü.

Sentezlenen fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin yapıları, IR,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{31}P$ -NMR, MS, TGA, DTA ve HPLC spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Yeni amino fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin antimikrobiyal özellikleri incelendi.

**Anahtar Kelimeler:** Polifosfazen, Aminofosfazen, Spektroskopik Veri, Antimikrobiyal Aktivite.

## ABSTRACT

In this work some monoamines and sodium salts of bisphenols were interacted with hexachlorocyclotriphosphazene (Trimer,  $N_3P_3Cl_6$ ) in acetonitrile. Mono, di and fullysubstituted phosphazene compounds were obtained as a result of one-step reaction. Poly(dichloro)phosphazene was synthesised from the thermal polymerization reaction of hexachlorocyclotriphosphazene. Polybis(amino) phosphazenes were obtained from the substitution reaction of the poly(dichloro)phosphazene with some monoamines, in THF.

The structure of the synthesised phosphazene compounds and polymers were enlightened using data obtained from IR,  $^1H$ -,  $^{13}C$ -,  $^{31}P$ -NMR, MS, TGA, DTA and HPLC spectrums. The antimicrobial properties of the new phosphazenes and polybis(amino)phosphazenes were investigated.

**Keywords:** Polyphosphazene, Aminophosphazene, Spectroscopic Data, Antimicrobial Activity.

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Acıklama</u>
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TG	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	Jel Permantasyon Kromatografisi
MS	Kütle Spektrumu
HPLC	Yüksek Ayırımı Sıvı Kromatografisi
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
SEC	Büyükükçe Ayırma Kromatografisi
$M_n$	Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_v$	Vizkozite Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_z$	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı
$T_m$	Erime Sıcaklığı
$T_g$	Yumuşama Sıcaklığı

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 5.2.1	Bileşiklerin FT-IR Spektrum Verileri.....	38
Çizelge 5.2.2	Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrum Verileri.....	38
Çizelge 5.2.4	Bileşiklerin <sup>31</sup> P-NMR Spektrum Verileri.....	40
Çizelge 5.2.5	Bileşiklerin Element Analizi Verileri.....	40
Çizelge 5.2.7	Bileşiklerin SEC Analizi Sonuçları.....	42
Çizelge 5.2.9	Bileşiklerin Antimikrobiyal Aktiviteleri.....	43



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.7	Fosfazen polimerleri için uygun görülen çeşitli zincir yapıları.....	24
Şekil 4.1.1	Reaksiyon düzeneğinin (a) soğukta; (b) kaynama sıcaklığındaki görünümü. (c) Ham ürünün silica gel dolgulu kolondan saflaştırılması.....	30
Şekil 4.2.2	Reaksiyon düzeneğinin (a) argon atmosferi ve soğukta; (b) kaynama sıcaklığındaki görünümü. (c) Ham ürünün silica gel dolgulu kolondan saflaştırılması.....	32
Şekil 4.3.1.1	Polimerizasyon reaksiyon düzeneğinin (a) hava atmosferi;(b) argon gazı atmosferi kullanıldığı durumlardaki görünümü.....	33
Şekil 4.4.1	Reaksiyon düzeneğinin (a) argon gazı atmosferi ve soğukta; (b) kaynama sıcaklığındaki görünümü. (c) Ham ürünün sulu çözeltiden $\text{CHCl}_3$ ekstraksiyonu ile ayrılması.....	35
Şekil 5.2.7	Bileşik (a) 9, (b) 10 ve (c) 11'in SEC Analizleri.....	41

## SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrumun Adı	Sayfa No
Bileşik (1)'in FT-IR spektrumu.....	51
Bileşik (2)'nin FT-IR spektrumu.....	51
Bileşik (5)'in FT-IR spektrumu.....	52
Bileşik (6)'nın FT-IR spektrumu.....	52
Bileşik (7)'nin FT-IR spektrumu.....	53
Bileşik (9)'un FT-IR spektrumu.....	53
Bileşik (10)'un FT-IR spektrumu.....	54
Bileşik (11)'in FT-IR spektrumu.....	54
Bileşik (1)'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	55
Bileşik (2)'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	56
Bileşik (10)'un <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	57
Bileşik (11)'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	58
Bileşik (1)'in <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	59
Bileşik (2)'nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	60
Bileşik (1)'in <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu.....	61
Bileşik (5)'in <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu.....	62
Bileşik (6)'nın <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu.....	63
Bileşik (7)'nin <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu.....	64
Bileşik (10)'un <sup>31</sup> P-NMR Spektrumu.....	65
Bileşik (1)'in Kütle Spektrumu.....	66
Bileşik (2)'nin Kütle Spektrumu.....	67
Bileşik (6)'nın Kütle Spektrumu.....	68
Bileşik (7)'nin Kütle Spektrumu.....	69
Bileşik (10)'un DTA-TG Spektrumu.....	70
Bileşik (11)'in DTA-TG Spektrumu.....	70

<b>İÇİNDEKİLER</b>	<b>Sayfa No</b>
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
SPEKTRUMLAR DİZİNİ.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....</b>	<b>2</b>
2.1. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	3
2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	3
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması .....	4
2.4. Fosfazenlerin Sentezi.....	7
2.4.1. Halkalı Fosfazenlerin Sentezi .....	7
2.4.2. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi .....	8
2.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları .....	11
2.5.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları.....	11
2.5.2. Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları .....	14
2.6. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	16
2.6.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	16
2.6.2. Polimerleşme Reaksiyonları.....	17
2.6.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	19
2.6.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	20
2.7. Fosfazenlerin Polimerizasyonu .....	22
2.8. Fosfazenlerin Uygulama Alanları .....	25
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>26</b>
3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	26
3.2. Yöntem.....	26

<b>4. DENEYSEL BÖLÜM.....</b>	<b>30</b>
4.1. Mono ve Ful Süstitüe Amino Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi.....	30
4.1.1. 2 - [ 4 – kloranilino ] - 2, 4, 4, 6, 6 – pentaklorosiklo - $2\lambda^5$ , $4\lambda^5$ , $6\lambda^5$ - trifosfazatrien (1).....	30
4.1.2. 2, 2, 4, 4, 6, 6 – hekza - [ 4 – kloranilino ] - siklo- $2\lambda^5$ , $4\lambda^5$ , $6\lambda^5$ - trifosfazatrien (2).....	31
4.2. Süstitüe Fenoksi Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi.....	31
4.2.1. Sodyum[2, 2’-metilenbis(4-klorofenolat)] (3) ve Sodyum[2,2’- metilenbis(4-nitrofenolat)] (4).....	31
4.2.2. 2, 2 - [2, 2’ - metilenbis(4-klorofenoksi)]-4,4,6,6-tetraklorosiklo- $2\lambda^5$ , $4\lambda^5$ , $6\lambda^5$ - trifosfazatrien [ <i>spiro</i> ] (5).....	31
4.2.3. 2,2-[2,2’-metilenbis ( 4-nitrofenoksi )]-4, 4, 6, 6-tetraklorosiklo - $2\lambda^5$ , $4\lambda^5$ , $6\lambda^5$ - trifosfazatrien [ <i>spiro</i> ] (6) ve 2, 4 - [2, 2’ - Metilenbis (4- nitrofenoksi)]-2, 4, 6, 6-tetraklorosiklo- $2\lambda^5$ , $4\lambda^5$ , $6\lambda^5$ - trifosfazatrien [ <i>ansa</i> ] (7).....	32
4.3. Polifosfazen Sentezi.....	33
4.3.1. 2, 2, 4, 4, 6, 6 – Hekzaklorosiklo - $2\lambda^5$ , $4\lambda^5$ , $6\lambda^5$ - trifosfazatrien’in Termal Polimerizasyonu.....	33
4.3.1.1. Poli(dikloro)fosfazen (8).....	33
4.3.1.2. Poli(dikloro)fosfazen (9).....	34
4.4. Polibis(amino)fosfazen Sentezi.....	34
4.4.1. Polibis[(3,5-bis(triflorometil)anilino)]fosfazen (10).....	34
4.4.2. Oligobis[4-nitroanilino]fosfazen (11).....	35
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>36</b>
5.1. Sentezlerin Yorumları.....	36
5.2. Spektral Yorumlar.....	37
5.2.1. FT-IR Spektrumları.....	37
5.2.2. $^1\text{H}$ -NMR Spektrumları.....	38
5.2.3. $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları.....	39
5.2.4. $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumları.....	39
5.2.5. Element Analizleri.....	40

5.2.6. Kütle Spektrumları.....	40
5.2.7. SEC Spektrumları.....	41
5.2.8. DTA-TG Spektrumları.....	42
5.2.9. Antimikrobiyal Özelliklerin İncelenmesi.....	43
<b>6. SONUÇ.....</b>	<b>44</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>45</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>46</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>47</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>50</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>51</b>

## 1. GİRİŞ

Fosfor ile azot atomu arasında bulunan çift bağ ile karakterize edilen fosfazen bileşikleri sahip oldukları üstün özelliklerden dolayı yıllardır bilimsel çalışmalara konu olmuşlardır. Fosfazen teriminin ilk ortaya çıkışı, 1834 yılında Rose tarafından yapılan çalışmada, fosfor pentaklorür ( $PCl_5$ ) ile amonyağın ( $NH_3$ ) reaksiyona sokulmasına dayanır (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 önerilmiş olup siklotrifosfazen homologlarının ( $(NPCl_2)_n$   $n = 3-7$ ) yapısının aydınlatılmasıyla bilimdeki yerini “Fosfazen Kimyası” olarak almıştır (Stokes, 1895). 1960’lı yıllara kadar yapılan çalışmalar fosfazen bileşiklerine yenilerini katmak ve yapılarını incelemek yönünde olmuştur. Daha sonraki yıllarda ise sentezlenen bu bileşiklerin çeşitli özellikleri incelenmiş ve bu sayede fosfazen bileşikleri pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır.

Fosfazen bileşikleri, 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)] ve halkalı (siklik)  $[(NPX_2)_n$  (X: F, Cl, Br;  $n=3-12$ )] yapıya sahiptir. Yapılarındaki  $-N=PX_2-$  grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak küçük bileşiklerden, polimerlere kadar uzanan bir çok bileşiği içine alan, inorganik makromoleküllerin en büyük sınıfını oluşturur. Açık zincirli ve halkalı fosfazenler ısıtıldıklarında polimerleşirler. Halkalı fosfazenler, ısı ile halka açılmasını takip eden bir zincir büyümesi sonucu düz zincirli yapıya dönüşürler (Shaw, 1962). Bu polimerler inorganik oldukları için tutuşma tehlikesi yoktur ve sıcaklığa karşı dayanıklıdırlar.  $500^\circ C$ ’nin üzerinde bile dayanıklı olup mükemmel plastik özelliklere sahiptirler (Walker, 1972). Bazı florofosfazen türevleri ve polimerleri tutuşmayı önleyici ve geciktirici maddeler olarak boyalara katılmaktadır. Bu bileşiklerin kemoterapik maddeler olarak kullanılabilir olması (Finocchiaro, 1984; Labarre,1984), koordinasyon bileşiklerinin elde edilebilmesi (Witt ve Roesky, 1989; Roesky,1990) ve fosfazen polimerlerinin hazırlanmasında çıkış maddeleri olarak kullanılabilmesi, fosfazenler üzerindeki çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Bazı fosfazen polimerleri lif ve iplik haline getirilebilen elastomerik maddelerdir (Walker, 1972). Bir kısım aminofosfazenlerin ise anti-karsinojenik aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Van Der Huizen, 1984; Labarre, 1984; Sournes ve Labarre, 1986). Bununla birlikte, son zamanlarda HIV virüsü aşısı ile ilgili olarak yapılan

çalışmalarda da fosfazen bileşiklerinden söz edildiği dikkate alınırđa, sentezlenecek olan yeni tür bileşiklerin nedenli önemli olduğu açıkça görülebilir.

Sonuç olarak, yukarıda belirtilen özelliklere sahip fosfazen bileşiklerine ek olarak elde edilebilecek yeni tür fosfazen bileşiklerinin daha ilginç özelliklere sahip olabilecekleri düşünceinden hareketle bu çalışmada, mono-, ful- sübtitüe amino ve di-sübtitüe fenoksi halkalı fosfazen bileşikleri sentezlendi. Ayrıca heksaklorosiklotrifosfazen bileşiği katalizörlü ve katalizörsüz ortamda termal olarak polimerleştirildi. Fosfazen polimerinin sübtitüe monoamino bileşikleri ile reaksiyonundan polibis(amino)fosfazen bileşikleri elde edildi. Bu bileşiklerin yapısı IR,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR, MS, TGA, DTA ve HPLC spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Yeni aminofosfazen bileşikleri ve polimerlerin antimikrobiyal özellikleri incelendi.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Fosfor-Azot Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfor-azot bileşiklerinin en temel sınıflandırılması, fosfor ile azot atomları arasındaki bağ türü göz önüne alınarak yapılır. P–N grubu içeren bileşikler fosfazan, P=N grubu içerenler fosfazen ve P≡N grubu içerenler de fosfazin olarak adlandırılırlar. Bu grupların temel bileşikleri aşağıdaki gibidir;

Fosfazan	Fosfazen	Fozfazin	Değerlik
$H_2N-PH_4$ aminofosforan	$HN=PH_3$ iminofosforan	$N\equiv PH_2$	5
$H_2N-PH_2$ aminofosfin	$HN=PH$ iminofosfin	$N\equiv P$ fosfornitrit	3

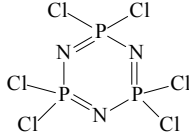
Hidrojen atomunun yerinde halojen veya çeşitli organik grupların (R) bulunduğu süstitüe fosfazan ve fosfazen bileşikleri ile ilgili son yıllarda yapılmış olan pek çok çalışma bulunmaktadır.

### 2.2. Fosfazen Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Fosfonitrilik bileşikler olarak da bilinen fosfazenler,  $-N=PX_2-$  grubu varlığı ile karakterize edilirler. Fosfazen bileşikleri halkalı (siklik)  $[(NPX_2)_n]$  (X: F, Cl, Br; n=3-12) yapıda (a) 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) (b) 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 takip eden bir zincir büyümesi sonucu düz zincirli yapıya dönüşürler. Polimerizasyon işlemi daha

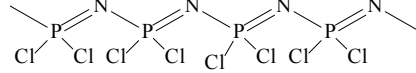


uzun periyotta gerçekleştirildiğinde ürün (c), moleküllerin çapraz bağlanması sonucu meydana gelir ve daha dayanıklı bir yapıya sahip olur. Fosfazen bileşikleri türevlerine örnek olarak aşağıdaki bileşikler verilebilir;



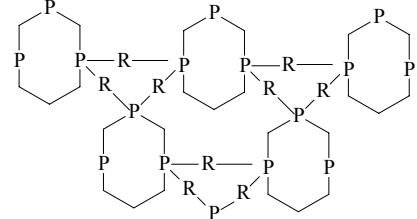
(a)

Halkalı



(b)

Düz zincirli polimerik

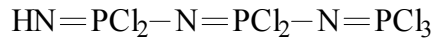


(c)

Halkalı polimerik

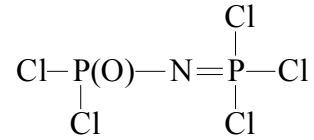
### 2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Adlandırılması

Fosfazenler adlandırılırken önce sübstitüentlerin yerleri ve cinsleri 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 fosfazenler söz konusu ise sübstitüentlerin adından sonra  $-siklo$  ön eki kullanılır. Örnek olarak I, II, ve III bileşikleri verilmiştir.



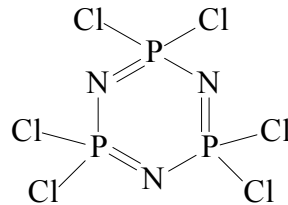
2,2,4,4,6,6,6-hepta klorotrifosfaza-  
1,3,5-trien

(I)



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

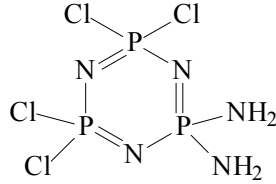
(II)



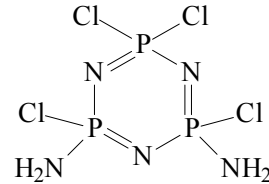
2, 2, 4, 4, 6, 6-hekzaklorosiklotrifosfaza-  
1, 3, 5-trien

(III)

Bu adlandırma sisteminde adlar uzun olduğundan dolayı daha kısa fakat sistematik olmayan adlandırma sistemi kullanılır. Bu sistemde, çifte bağlar konjuge durumda olduğu için yerleri belirtilmez, ayrıca azotlar süstitüent taşımadığı için, uygun durumlarda süstitüentlerin yerleri ve çifte bağ sayısı belirtilmez. Aşağıda bu sisteme göre IV ve V bileşikleri adlandırılmıştır.



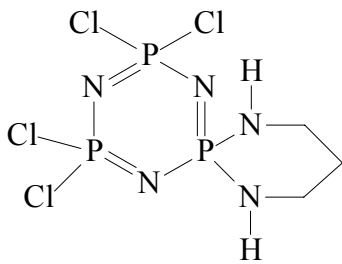
Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen  
(Geminal)  
(IV)



Diamino-tetrakloro-siklotrifosfazen  
(Nongeminal)  
(V)

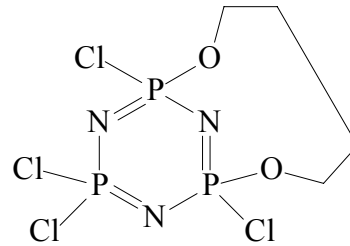
Aynı tür süstitüent aynı fosfor üzerinde ise *geminal*, farklı fosfor üzerinde ise *nongeminal* bileşiktir. Birden fazla fonksiyonlu grup (daimin, diol, ditiyol) taşıyan nükleofillerle  $(\text{NPCl}_2)_{3,4}$ 'ün reaksiyonundan oluşmuş fosfazenlerde, süstitüentin iki ucu aynı fosfora bağlanırsa *spiro*, farklı fosforlara bağlanırsa *ansa* terimleri kullanılır.

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



(VI)  
spiro-(propan-1,3-diamino)-tetrakloro-  
siklotrifosfazen

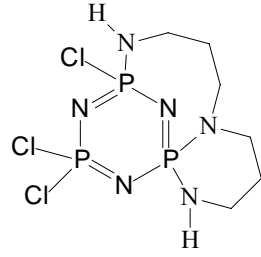
2,2-(propan-1,3-diamino)-4,4,6,6-  
tetraklorosiklo- $2\lambda^5$ ,  $4\lambda^5$ ,  $6\lambda^5$ -trifosfazatrien



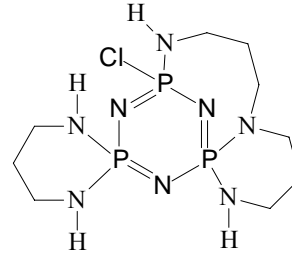
(VII)  
ansa-(bütan-1,4-dioksi)-tetrakloro-  
siklotrifosfazen

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

İkiden fazla fonksiyonel grup ihtiva eden sübstitüentlerin fosfazen bileşiğine bağlanmasıyla meydana gelen bir durumdan da söz edilebilir. Bu tür bir sübstitüent fonksiyonel grubunun iki ucunun aynı fosfora, diğerinin ise başka fosfora bağlanması sonucu oluşan bileşik *spiransa* olarak adlandırılır.

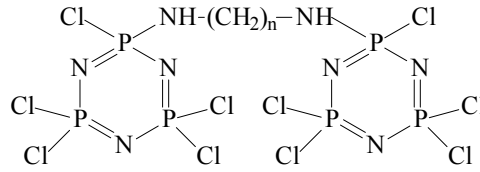


Spiransa bileşiği



Spiransa-spiro bileşiği

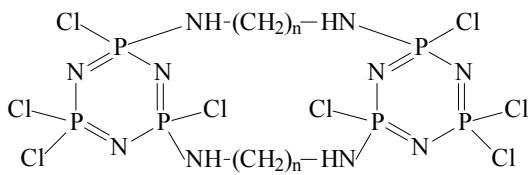
İki fosfazen molekülünün, bir köprü ile birbirine bağlanması sonucu oluşan bileşiklere *bino*, iki köprü ile birbirine bağlanması ile oluşan bileşiklere de *dibino* bileşikleri adı verilir.



(VIII)

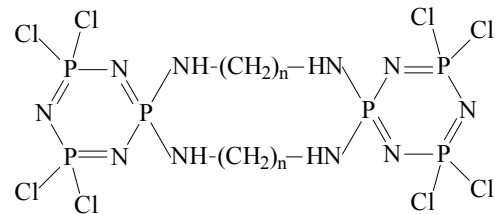
Bino bileşiği

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



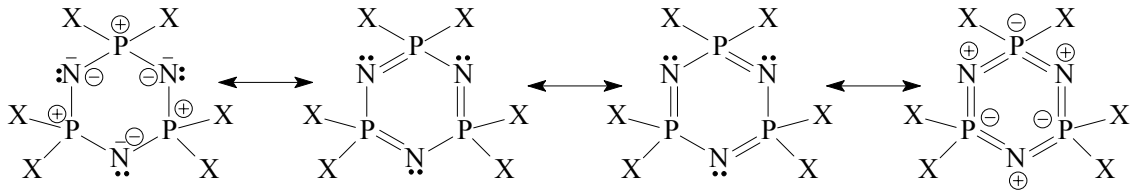
(X)

Geminal-dibino bileşiği



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 kararludur ve reaksiyon karışımından, indirgenmiş basınçta yapılan fraksiyonlu destilasyonla ayrılıp daha sonra polar olmayan bir çözücüde kristallendirilerek saf olarak elde edilebilirler yada kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılırlar.

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

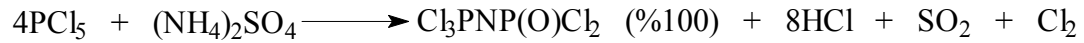
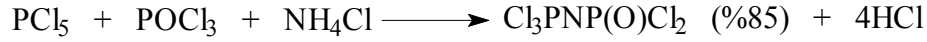
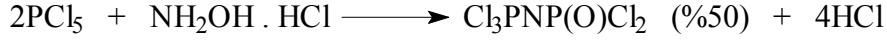


Halkalı trimer, (e.n.114°C; k.n. 256°C), suda çözünmez fakat benzen, eter ve karbontetraklorür içerisinde kolaylıkla çözünebilir. Halkalı tetramer ise, (e.n. 123.5°C; k.n. 328.5°C), yukarıdaki çözücüler içerisinde daha az çözünür. Her iki bileşik de havada kararludur ve çözelti ortamında olmadıkları 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.

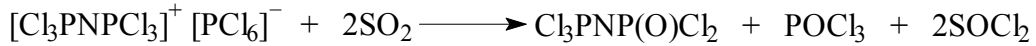
#### 2.4.2. Düz Zincirli Fosfazenlerin Sentezi

Düz zincirli fosfazen bileşiklerinin sentezi ile ilgili ilk metot 1960 yılında Kahler tarafından önerilmiştir. Yapılan çalışmalarda amonyum tuzlarının,

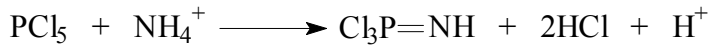
fosforpentaklorür ile lineer fosfazen olan 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazen ( $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ) verdiği gözlenmiştir.



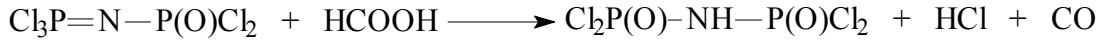
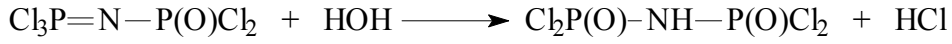
Ortamda  $[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$  ara ürününün oluştuğu ve bu ürünün  $\text{SO}_2$  ile yükseltgenerek  $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ 'ye dönüştüğü bulunmuştur.



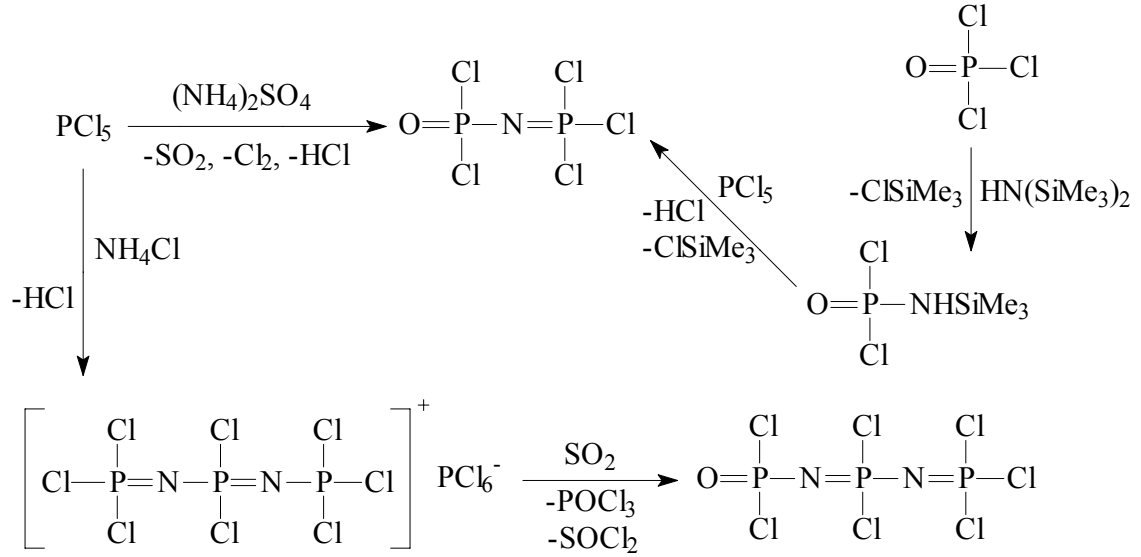
Yapılan çalışmalar, fosfor pentaklorür ile amonyum sülfattan,  $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$  bileşiğinin en yüksek verimle elde edildiğini göstermiştir. Bu yöntemde, Fosforpentaklorür ve amonyumsülfat geri soğutucu altında inert çözücüde (s-TCE) reaksiyona sokulur. Çıkan gazlar, gaz toplama kabında toplanır. Ham ürün basınç altında (k.n.  $110\text{-}115^\circ\text{C}/0.1 \text{ mmHg}$ ) destillenerek saflaştırılır (e.n.  $32^\circ\text{C}$ , havada bozunur). Bu reaksiyon için aşağıda verilen mekanizma önerilmiştir.



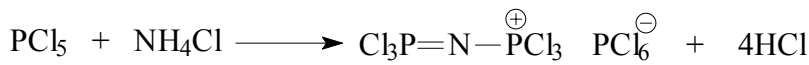
Reaksiyon mekanizmasında görüldüğü gibi, ara basamaklarda oluşan  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NH}$  ile  $\text{POCl}_3$ 'ün etkileşmesi sonucu  $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$  bileşiği elde edilmektedir. Bu bileşik su veya formik asit ile etkileşirse bis(diklorofosfinoil)amin elde edilir.



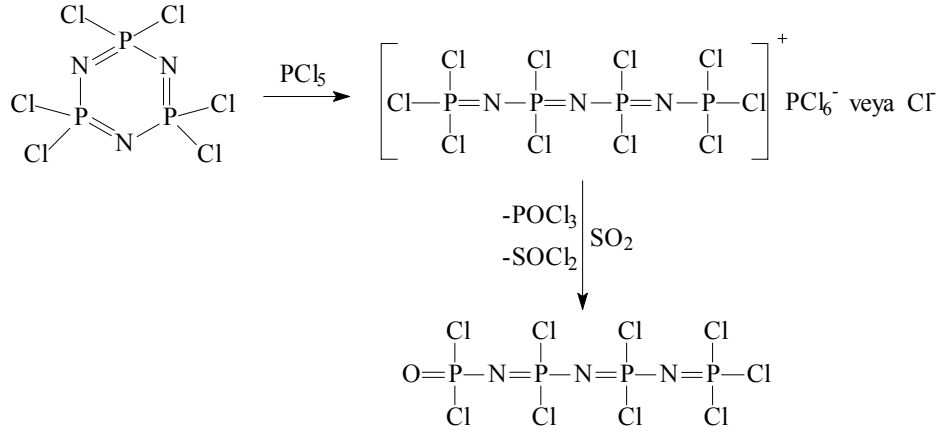
Aşağıda verilen reaksiyonlara göre de düz zincirli fosfazenler oluşur.



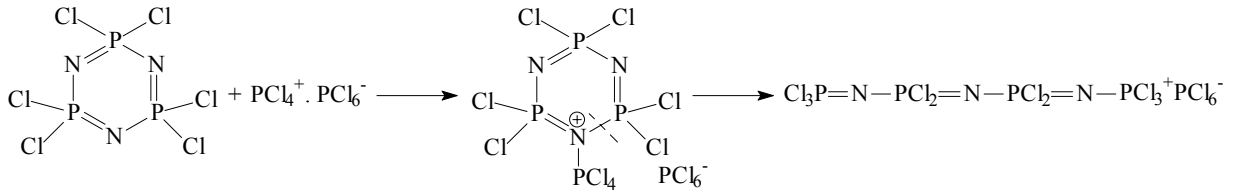
Kristalin  $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$  bileşiği, fosfor pentaklorür ile amonyum klorürün 80-140°C’de dielektrik sabiti yüksek olan bir çözücü içerisinde beş saat etkileştirilmesiyle elde edilebilir.



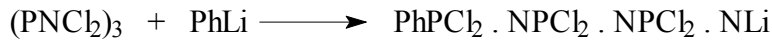
Düz zincirli fosfazenler ayrıca, halka açılması reaksiyonuyla elde edilebilirler. Yağimsı düz zincirli polimerler,  $(\text{PNCl}_2)_3$ ’ün  $\text{PCl}_5$  ile 5:1 oranında ısıtılmasıyla oluşturulabilirler.  $\text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11}$  ve  $\text{P}_5\text{N}_4\text{Cl}_{13}$  bileşikleri de bu reaktiflerin 1:1 ve 1:1.9 mol oranında alınıp, 250°C’de ısıtılmasıyla hazırlanabilirler.



Bu reaksiyon, katı  $\text{PCl}_5$  içerisindeki  $\text{PCl}_4^+$  katyonunun azota elektrofilik bağlanmasıyla yürür.



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



Düz zincirli halojen süstitüe fosfazenler, halkalı halojen süstitüe fosfazenlerden daha reaktiftirler 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;  $\text{Cl}(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{PCl}_3^+ \text{PCl}_6^-$  ( $n = 0-4$ )

## 2.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları

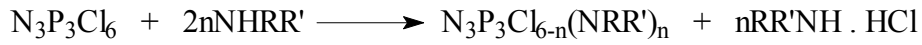
Fosfazen reaksiyonlarının büyük bir kısmı, fosfor üzerindeki süstitüentlerin nükleofillerle (OH, OR,  $\text{RNH}_2$  veya R, vb.) yer değiştirmesini esas alır.



### 2.5.1. Fosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

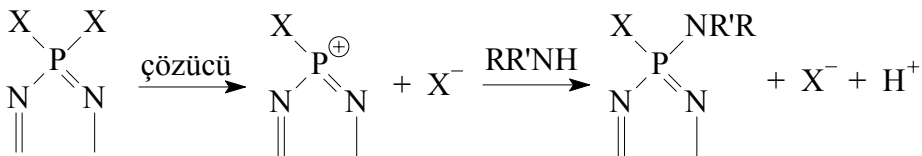
İlk aminoliz deneyleri, Hoffman ve Couldridge tarafından gerçekleştirilmiştir (Shaw, 1961). Daha sonra bu konudaki çalışmalar genişleyerek sürmüştü ve büyük süstitüent içeren aminlerin daha zor aminoliz reaksiyonu verdikleri sonucuna varılmıştır.

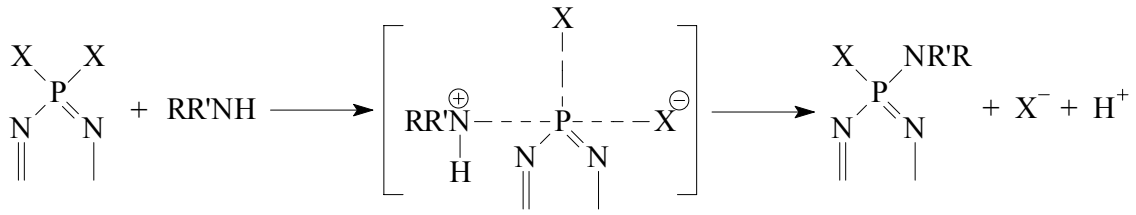
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) ve 1-diklorofosfinil-2,2,2-triklorofosfazenin aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidi tutmak için kullanılır. Aynı 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  $\{\text{PN}(\text{NH}_2)_2\}_3$  ve  $\{\text{PN}(\text{NH}_2)_2\}_4$  bileşiklerinin oluştuğu görölmüştür. Bu beyaz higroskopik bileşikler ısıtıldıklarında, amonyak çıkışı sonucu parçalanırlar. Soğuk suda çok az çözünmeleri ve yavaş hidroliz olmaları, onların gübre olarak kullanılmalarına olanak verir. Isıtıldıklarında veya bazik ortamda hidrolizleri hızlanır.

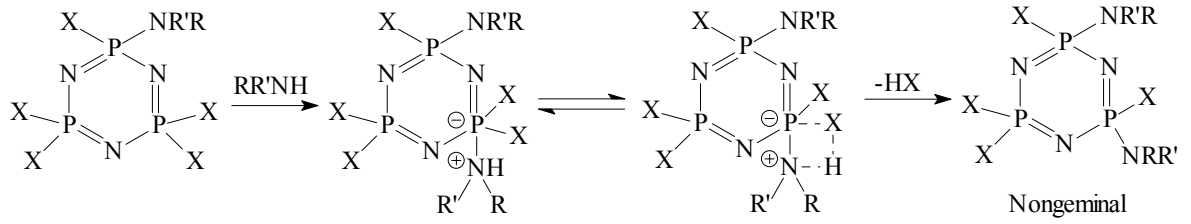
Siklik halojenofosfazenler, amin süstitüe türevler vermek üzere primer ve sekonder aminlerle etkileşirler. Trimerin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları incelenmiş, geminal ve nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir. Bu reaksiyonlar için  $\text{S}_\text{N}^1$  (P) ve  $\text{S}_\text{N}^2$  (P) olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir.



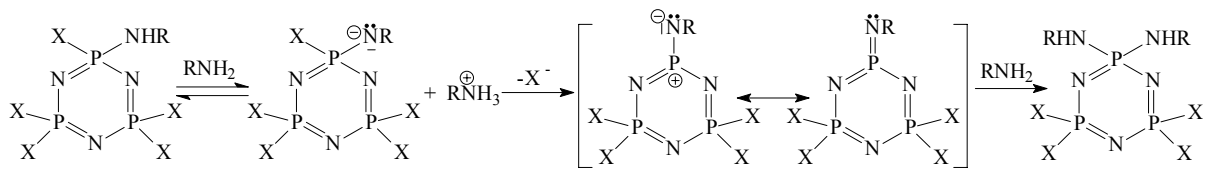


R: Alkil, Aril veya H

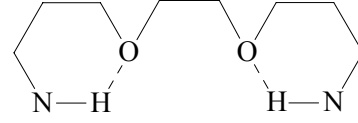
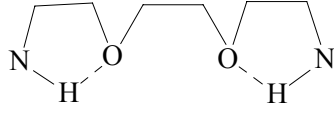
Bu mekanizmalar üzerinden yürüyen reaksiyonlarda nongeminal ürünler oluşur.



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

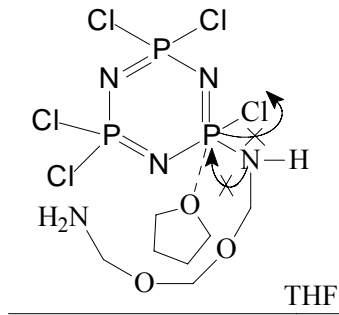


Fosfazenlerin aminlerle reaksiyonundan birden fazla ürün oluşabilmektedir. Fakat stereo spesifik (bir tür izomerle etkileşme, bir tek yapının oluşması) reaksiyonların yapılması mümkündür. Örneğin, fosfazenlerle dioksidiaminlerin çeşitli çözücü ortamlarında stereo spesifik reaksiyonlar verdikleri gözlenmiştir. 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 sebep olarak dioksidiaminlerin aşağıdaki gibi molekül içi hidrojen bağı yapması gösterilmiştir.

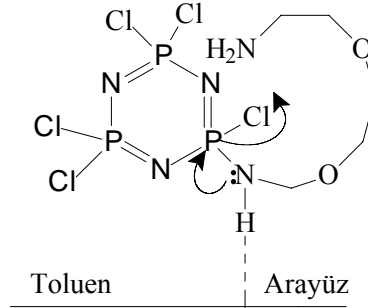


Dioksidiaminlerin molekül içi hidrojen bağı yapması, beşli ve altılı halkalı bir yapı meydana getirdiğinden, fonksiyonel grubun diğer fosfazen molekülü ile etkileşmesini engellemektedir.

THF (tetrahydrofuran) ortamında dioksidiaminler ile trimer, *ansa* bileşiği oluşturmaktadır. Bunun sebebi; aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, THF ile fosfor arasında  $d\pi\text{---}p\pi$  bindirmesi meydana gelmesi sonucu azot ile fosfor arasında çift bağ oluşması ve bu durumda klorun ayrılması güç olduğu için bifonksiyonel grubun diğer ucunun başka fosfora bağlanmasıdır.



(Ansa ürünün oluşması)



$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Proton abstraction process  
(Spiro ürünün oluşması)

Toluen-sodyum karbonat çözeltisi ortamında ise dioksidiaminler ile trimer, *spiro* bileşiği oluşturmaktadır. Buna sebep 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 prosesi 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.

## 2.5.2. Fosfazenlerin Diğer Reaksiyonları

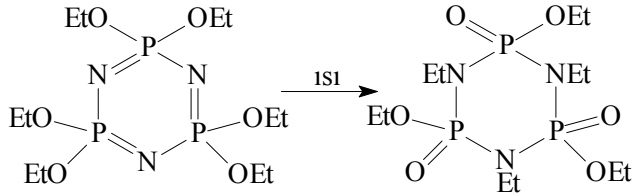
Fosfazenlerdeki halojen atomları, çeşitli reaksiyonlar sonucunda farklı atom veya atom grupları ile yer değiştirmektedirler. Örneğin küçük siklik halojenürler, Friedel-Crafts reaksiyonu vererek, yapıdaki halojenlerin fenil grupları ile yer değiştirdiği bir bileşik meydana getirirler. Tam bir dönüşüm zordur ve düşük verimle sonuçlanır.



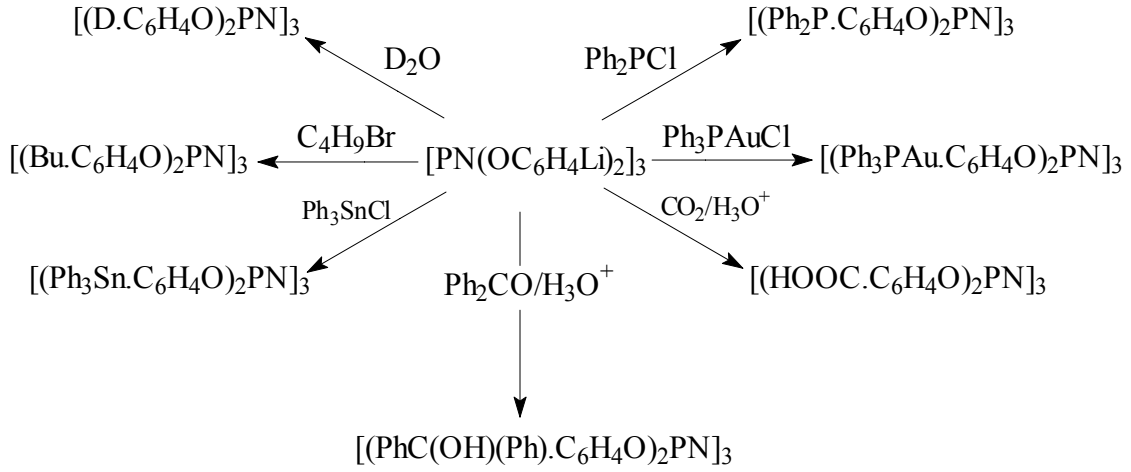
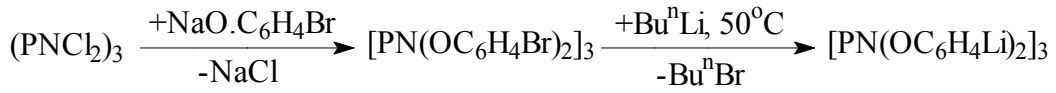
Halojenofosfazenler, Grignard reaktifleri ile de etkileşirler fakat, genelde bu tür reaksiyonlar karmaşıktır. Bu tür bir reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün verimi en çok %5'tir.



Fosfazenlerin alkoksi ve ariloksi türevleri de alkol veya fenol bileşikleriyle etkileştirilerek elde edilir. Hekzafenoksisiklotrifosfazen, trimer-sodyumfenoksit karışımının THF içerisinde kaynatılmasıyla hazırlanır. Bu bileşik oldukça kararlıdır (e.n. 112°C), benzende çözünebilir ve hidrolitik degradasyona dayanıklıdır. Diğer taraftan halkalı alkoksi türevleri ısıtıldıklarında siklofosfazanlara dönüşürler.



Bir çok fosfazen türevinin sentezi için başlangıç bileşiği olan, heksakis[p-lityofenoksi]siklotrifosfazen aşağıdaki yolla hazırlanabilir.



## 2.6. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler, çok yüksek molekül ağırlığına sahip maddelerdir. Birbiri ile kovalent bağlarla bağlı çeşitli yapı birimlerinden oluşurlar. Polimerde tekrar eden bu birimlere "mer", "segment" gibi isimler verilir.

Polimerler, monomer denen maddelerin uygun reaksiyon şartlarında birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Bu reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir. Aynı cins monomerlerin birbiri ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerlere homopolimer, iki değişik monomerin birbiri ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimere kopolimer, üç değişik monomerin birbiriyle reaksiyonu ile elde edilen polimere de terpolimer denir.

### 2.6.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler sahip oldukları özelliklere göre farklı şekillerde sınıflandırılabilirler. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir.

<b>POLİMERLER</b>			
<b>Sentez Yöntemine Göre</b>	Kondensasyon polimerleri	Katılma polimerleri	
<b>Yapılarına Göre</b>	Organik polimerler	İnorganik polimerler	
<b>Zincirin Şekline Göre</b>	Düz zincirli (Lineer) polimerler —A—A—A—A—A—	Ağ yapı polimerler —A—A—A—A—A— —A—A—A—A—A—	Dallanmış polimerler —A—A—A—A—A— A A
<b>Monomer Çeşitlerine Göre</b>	Homopolimerler —A—A—A—A—A— A A	Kopolimerler —B—B—B—A—A—A— <i>Blok kopolimer birimi</i> —B—B—A—B—A—A— <i>Rastgele kopolimer birimi</i> —A—B—A—B—A— <i>Ard arda kopolimer birimi</i>	
<b>Kaynağına Göre</b>	Doğal polimerler	Sentetik polimerler	
<b>Isısal Davranışlarına Göre</b>	Termoplastik polimerler	Termosetting polimerler	
<b>Uzaydaki Yapılarına göre</b>	İzotaktik polimerler	Sindiyotaktik polimerler	Ataktik polimerler

### 2.6.2. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerizasyon reaksiyonları başlıca iki kategori altında incelenebilir:

1. Kondensasyon polimerizasyonu
2. Katılma polimerizasyonu
  - a) Serbest radikal katılma polimerizasyonu

## b) İyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon

### **Kondensasyon Polimerizasyonu**

Kondensasyon polimerizasyonuna genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonu denir. Bu reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grup bulunduran moleküller kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında su gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Burada en önemli şart monomerin polifonksiyonel oluşudur. “-OH” ,“-COOH”,“NH<sub>2</sub>” vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme vb. reaksiyonlarla genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vb. gibi küçük moleküller çıkararak kondensasyon polimerlerini oluştururlar.

Bu tür polimerizasyonlarda;

a) Reaksiyon süresince polimerlerin molekül ağırlıkları sürekli olarak artar.

b) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için reaksiyon süresi uzun tutulmalıdır.

### **Katılma Polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda; monomerler zincir reaksiyonları ile birbirine katılarak doğrudan doğruya makromolekül zincirlerini oluştururlar. Bu türde genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinilklorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabileceği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve “serbest radikal” denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız olan maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, örneğin vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektron bulunduran bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülü oluşur. Bu tür polimerizasyonda monomer konsantrasyonu, reaksiyon süresince giderek azalır. Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı

önemli bir değişim göstermez. Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin  $10^{-8}$ 'i kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

### 2.6.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük moleküllü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol dır.

Fakat stiren polimerleştğinde polistiren (PS) içindeki PS moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

#### Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ )

Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur.

$N_x$ : Ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısı,

$M_x$ : Her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

#### Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_w$ );

Işık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı da

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

şeklinde ifade edilir.

#### Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_v$ )



Viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. a sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı

$$|\Upsilon| = M_v^\alpha \cdot K$$

şeklinde ifade edilir. Burada “ $|\Upsilon|$ ” mutlak viskoziteyi gösterirken, “ $\alpha$  ve K” sabit olup “Polymer Handbook” tan bulunması gerekir.

### **Z- Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_z$ )**

Çok yaygın kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki matematiksel ifade ile tanımlanabilir.

$$\bar{M}_z = \frac{(\sum N_x \cdot M_x^3)}{(\sum N_x \cdot M_x^2)}$$

Z-Ortalama molekül ağırlığını tayin etmek için ultrasantrifüj yöntemi kullanılmaktadır.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, molekül dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (HI) olarak tanımlanan  $M_w/M_n$  oranı kullanılır. HI değeri monodispers bir polimer için 1 olup, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çoğu kez ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi yeterli değildir. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir.

### **2.6.4. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi**

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları  $T_g$  ve kristal erime sıcaklıkları  $T_m$  bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ 'in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_m$ 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı  $T_m$ 'de polimer

katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı Tg'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek Tg gerekse Tm'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

### **Termogravimetrik Metot (TG)**

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

### **Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

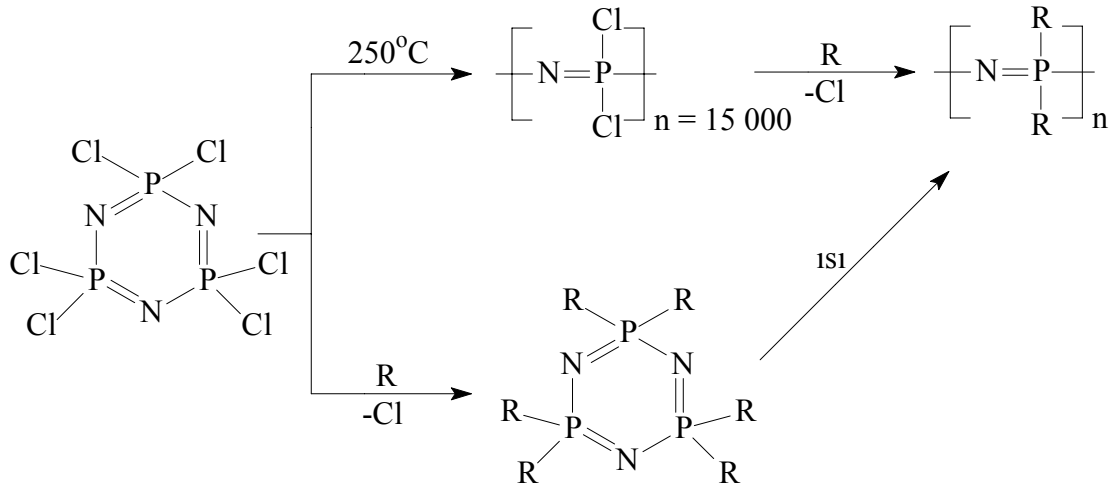
Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

## 2.7. Fosfazenlerin Polimerizasyonu

Polifosfazenlerin fiziksel ve mekanik özelliklerinin, günlük yaşamda yararlı olabilecek pek çok alana uygulanabileceğinin anlaşılmasından itibaren, bu tür bileşikler ile ilgili pek çok çalışma yapılmaya başlanmıştır.

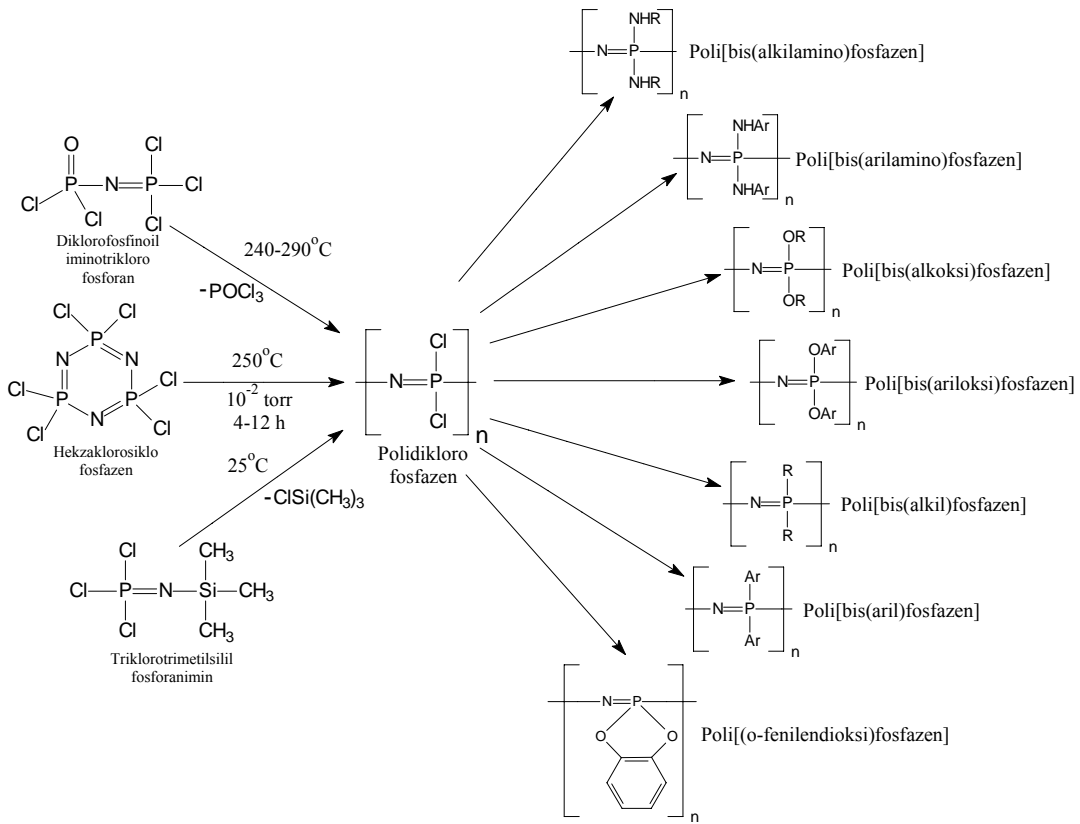
Fosfazenler, katılma ve kondensasyon polimerizasyonu yöntemleri ile polimerleştirilebilmektedirler. Fosfazenlerin polimerizasyonu genellikle iki şekilde gerçekleştirilir. Bunlar;

- Isı, ışık veya perasitler katalizörlüğünde, halka açılması reaksiyonu;
- Polimerleşebilen organik gruplar taşıyan fosfazenlerin, organik polimerizasyon yöntemleridir.



Yukarıda görüldüğü gibi, önce klorofosfazenler polimerleştirilip daha sonra klorların (R) grupları ile yer değiştirmesi sağlanabileceği gibi; klorlar ile (R) gruplarının yer değiştirmesi sağlandıktan sonra polimerizasyon gerçekleştirilebilir. R grupları; biyolojik aktif gruplar (prokain, dopamin sülfodazin, vb.), suda çözünebilir gruplar (MeNH, glikoz, MeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, vb.), suya, kimyasal maddelere ve ısıya dayanıklı, film

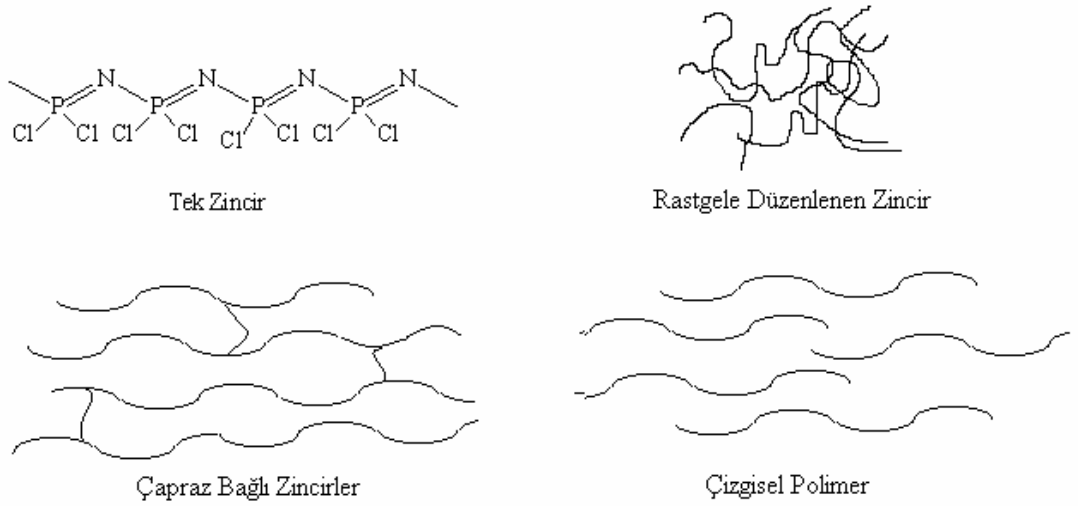
haline getirilebilen gruplar ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , vb.) olabilir. Polimerin özellikleri genellikle, zincir uzunluğu ve zincirler arası kuvvetler gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bununla birlikte, yan grupların türü polimerin kullanım alanını büyük ölçüde etkiler. Bütün bunlar göz önüne alındığında, polimerizasyon prosesi için seçilen substratların tipi ve özelliklerine bağlı olarak her biri oldukça farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren 7 farklı sınıf fosfazen makromolekülünün sentezlenebildiği söylenebilir. Poli(organofosfazen)'lerin sentezi ile ilgili genel reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



Polihalofosfazenler fiziksel ve mekanik özelliklerinden dolayı potansiyel kullanım alanlarına sahip olsalar da kimyasal aktiflikleri ve hidrolitik kararsızlıkları pratikte kullanılmalarını olanaksız kılar. Bu problemler, yan grupların değiştirilmesi ile çözümlenebilmiştir. Örneğin organopolifosfazenlerin, suya ve çözücü karışımlarına karşı sahip oldukları direnç, UV ve görünür bölge radyasyonuna karşı kararlılıkları, yüksek termal dayanıklılıkları, düşük ısıda bile esnek olmaları ve tutuşmayı geciktirmeleri; bu bileşiklerin pratikte kullanılabilmelerine olanak veren yararlı özellikleridir.

1897 yılında Stokes, siklik klorofosfazenlerin ısıtılarak yüksek molekül ağırlıklı, çözünmeyen, renksiz ve saydam elastomere dönüştürülebileceğini göstermiştir. Bu materyal, benzen veya toluende viskoz bir çözelti oluşturacak şekilde çözünür. Molekül ağırlığı ölçümleri, bu tip materyalin yapısında 200 veya daha fazla  $\text{PNCl}_2$  ünitesi bulunduğunu ortaya koymuştur.

Bu çalışmadan sonra; fosfonitrilik kauçuk üzerinde yapılan incelemeler, kauçuğun zincir uzunluğuna bağlı olarak çeşitli formlarda bulunabileceğini ortaya koymuştur. X-ışınları analizleri polimerin, aşağıdaki zincir yapılarından birine sahip olabileceğini göstermiştir.

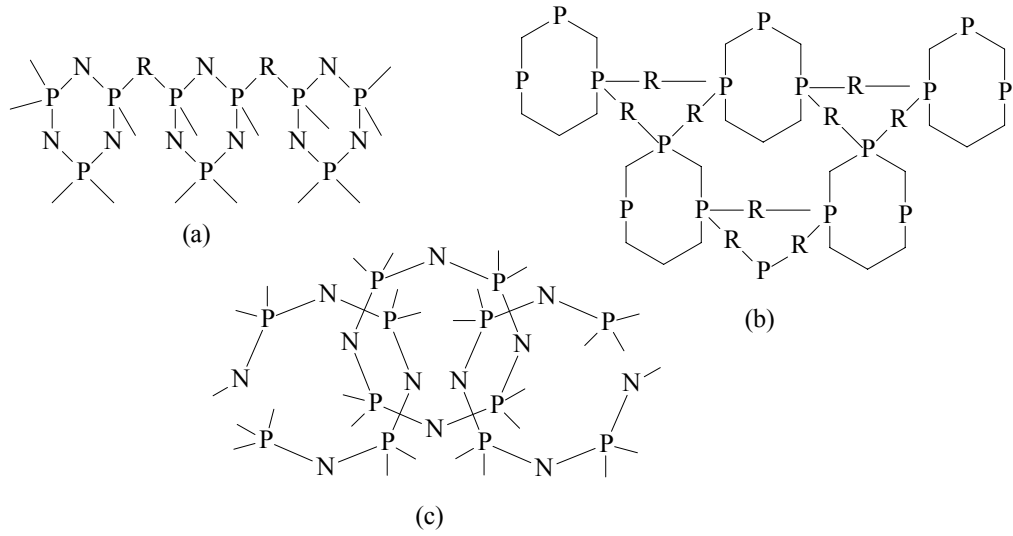


**Şekil 2.7** Fosfazen polimerleri için uygun görülen çeşitli zincir yapıları.

Bu temel sınıflara ek olarak , zincirlerin farklı düzenlenmesi sonucu meydana gelen daha kompleks yapılar da mevcuttur.

- Siklolineer olarak da bilinen ve monomeri, halojen süstitüe fosfazen halkası olan polimerler (a);
- Siklomatriks polimerler (b);
- Halkaların, aralarında hiçbir kimyasal reaksiyon meydana gelmeden iç içe girmeleri sonucu oluşan polimerler (c);

bu yapılardan birkaçıdır.



Siklolineer polimerler, fosfazen halkalarını bir arada tutan zincirin (R) elastik özelliği ile fosfazen halkasının termal kararlılığının birleştirilmesi ile geliştirilmeye çalışılmıştır. Siklomatriks polimerler ise kendilerine sert, çözünmez, yüksek erime noktasına sahip termoset reçine özeliğini veren, tamamı çapraz bağlı halkalardan meydana gelir.

## 2.8. Fosfazenlerin Uygulama Alanları

1834 yılından günümüze kadar klorofosfazenler, poli(organo)fosfazenler ve türevleri ile ilgili yapılan çalışmaların sayısından bu materyallerin bilimsel ve teknolojik önemi kolaylıkla anlaşılabilir.

Fosfazen bileşikleri; cam, seramik ve metal yapıştırıcısı, yağlayıcı katkı maddesi, biyosit, plastikleştirici, çeşitli tipte polimer, kopolimer ve reçine katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Buna ek olarak, cam fiber kaplamalarında direnci arttırıcı katkı maddesi, ısı, aleve ve neme dayanıklı yalıtkan malzemelerin üretiminde kullanılabilecekleri de rapor edilmiştir.

Son yıllarda, farmaseptiklerin, pestisitlerin, herbisitlerin, bitkiler için büyüme regülatörlerinin ve gübrelerin üretiminde ve enzimler gibi biyolojik aktif maddelerin immobilizasyonu için, biyolojik aktif maddelerin sahip olduğu aktiviteyi azaltmayan ve istenmeyen maddeleri absorplayabilecek fonksiyonel gruplar içermeyen yeni poli(organo)fosfazen polimerlerini sentezlemek için çeşitli çalışmaların sürdüğü belirtilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

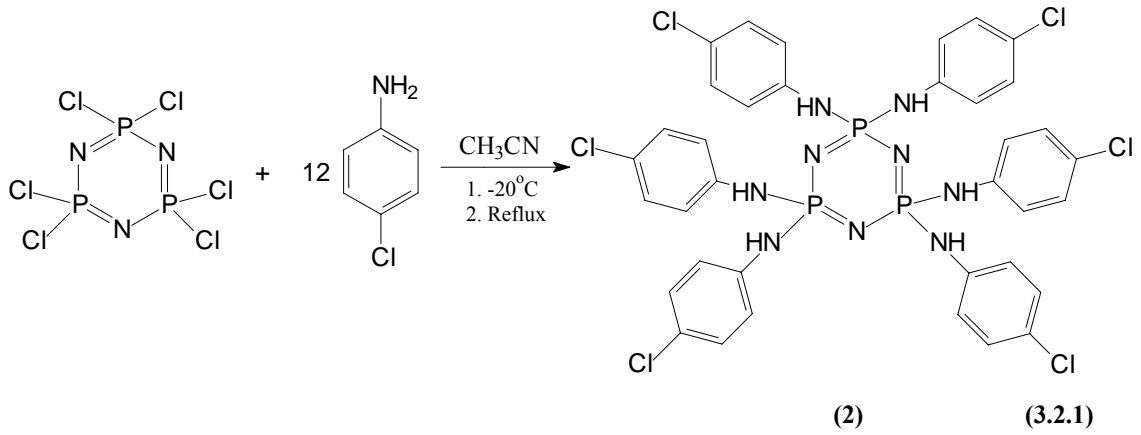
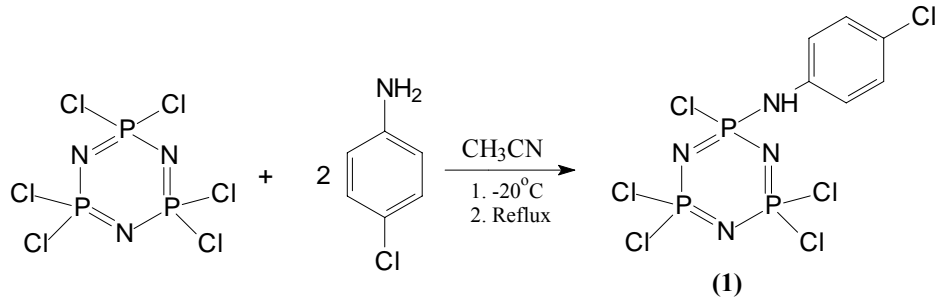
#### 3.1. Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

**Kullanılan Kimyasal Maddeler :** 4-kloranilin (Merck %99), 4-nitroanilin (Merck %99), 3,5(triflormetil)anilin (Merck %99), 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) (Merck %99), 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) (Merck %99), heksaklorosiklotrifosfazen, sodyumhidrür (Merck %99), magnezyumsülfat (Merck %99), AlCl<sub>3</sub> (Merck), silika TLC (Merck), silika gel (Merck), asetonitril (Merck %99), tetrahidrofuran (Merck, %99), kloroform (Merck, %99), diklorometan (Merck), 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 tayin edildi. FT-IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometre yardımıyla 4000 cm<sup>-1</sup>-350 cm<sup>-1</sup> aralıkta 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükte 30 tarama sayısı ile, <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz CDCl<sub>3</sub>, SiMe<sub>4</sub> iç standart) ve <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz CDCl<sub>3</sub>, SiMe<sub>4</sub> iç standart), <sup>31</sup>P-NMR (161,96 MHz CDCl<sub>3</sub>, %85 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dış standart) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile kaydedildi. Kütle spektrumu, Electron Impact (70 eV, Ca, 1,12 x 10<sup>-17</sup> J) yöntemi ile VG-ZAPSPEC Spektrometresinde 240°C'de kaydedildi. Termal Gravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) eğrileri azot atmosferi altında dakikada 10°C artışla, Netzsch STA 409 C model cihaz ile kaydedildi.

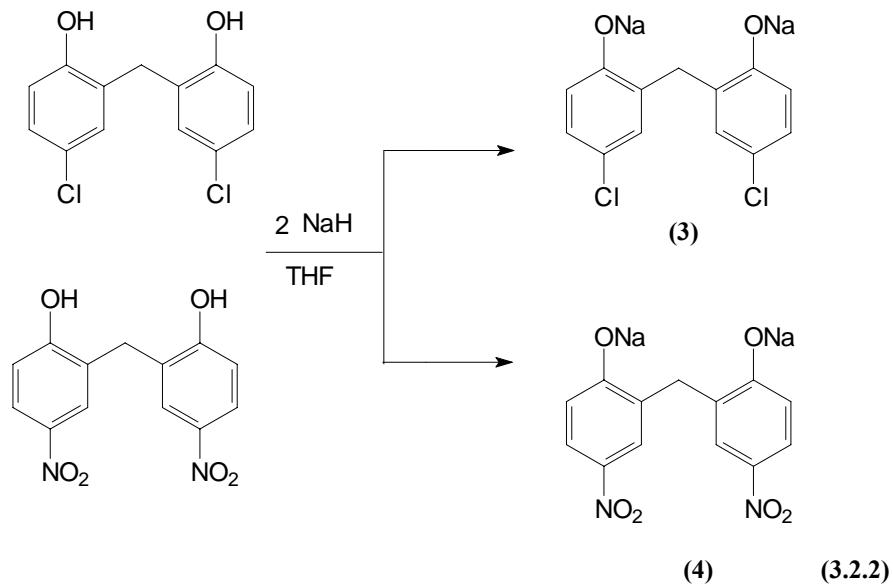
#### 3.2. Yöntem

4-Kloranilin trimer ile asetonitril ortamında etkileştirildi (Reaksiyon 3.2.1). Reaksiyon sonucunda mono (**1**) ve ful (**2**) süstitüe ürünler elde edildi.



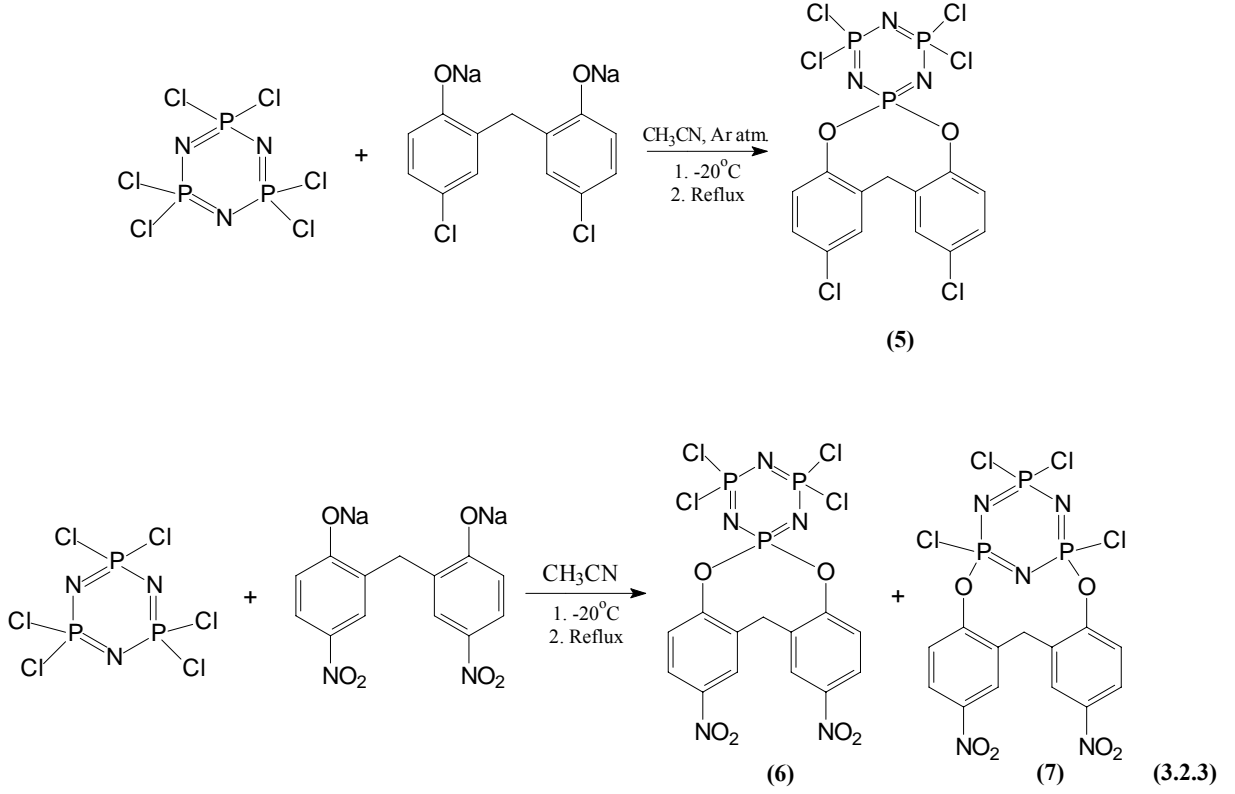
Yukarıdaki reaksiyonlarda (1) nolu bileşiğin eldesinde 2 mol aminin 1 mol'ü, (2) nolu bileşiğin eldesinde ise 12 mol aminin 6 mol'ü tuz tutucu olarak kullanılmıştır.

2,2'-Metilenbis(4-klorofenol) ve 2,2'-Metilenbis(4-nitrofenol) bileşiğinin NaH ile susuz THF içinde reaksiyonundan sodyum[2,2'-metilenbis(4-klorofenolat)] (3) ve sodyum[2,2'-metilenbis(4nitrofenolat)] (4) bileşiği elde edildi (Reaksiyon 3.2.2).



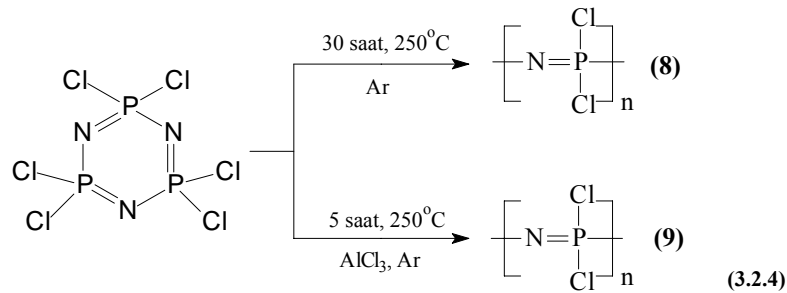


Bu bileşiklerin (**3** ve **4**)  $N_3P_3Cl_6$  ile asetonitril ortamında reaksiyonundan (**5**), (**6**), ve (**7**) bileşikleri sentezlendi (Reaksiyon 3.2.3).

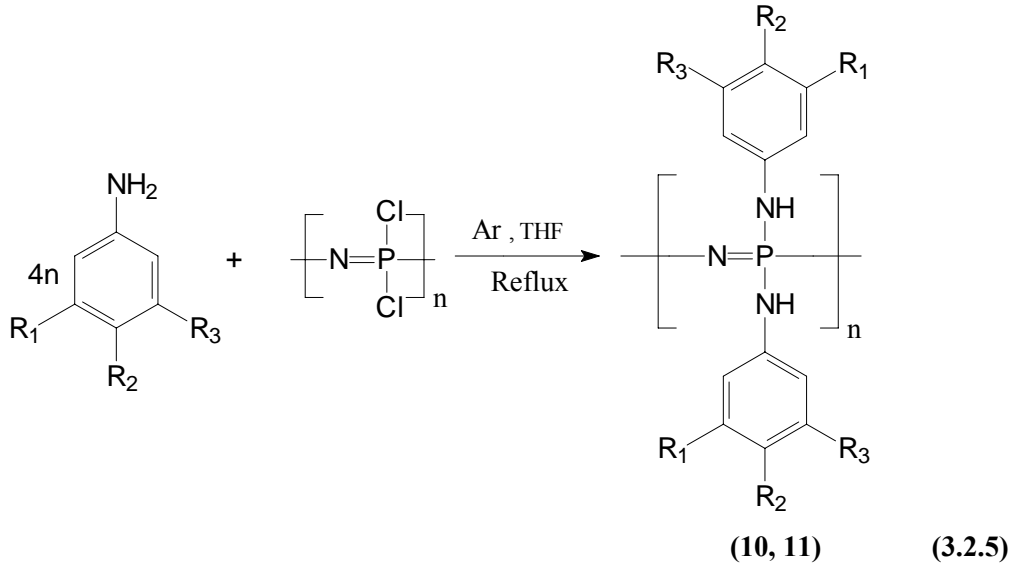


Sentezlenen bileşikler ince tabaka kromatografisi (TLC) ile izlenip, kolon kromatografisi ile ayrılarak saflaştırıldı.

Trimer termal olarak (katalizörsüz ve  $AlCl_3$  katalizörlüğünde,  $250^\circ C$ 'de argon atmosferinde) polimerleştirildi (**8** ve **9**) (Reaksiyon 3.2.4).



Reaksiyonlar sonunda oluşan polimerlerin çözünen kısmı susuz THF ile ortamdan alındı. Bu polimerin bazı aminlerle THF ortamı ve argon atmosferinde etkileştirilmesi sonucu **(10)** ve **(11)** bileşikleri elde edildi (Reaksiyon 3.2.5).



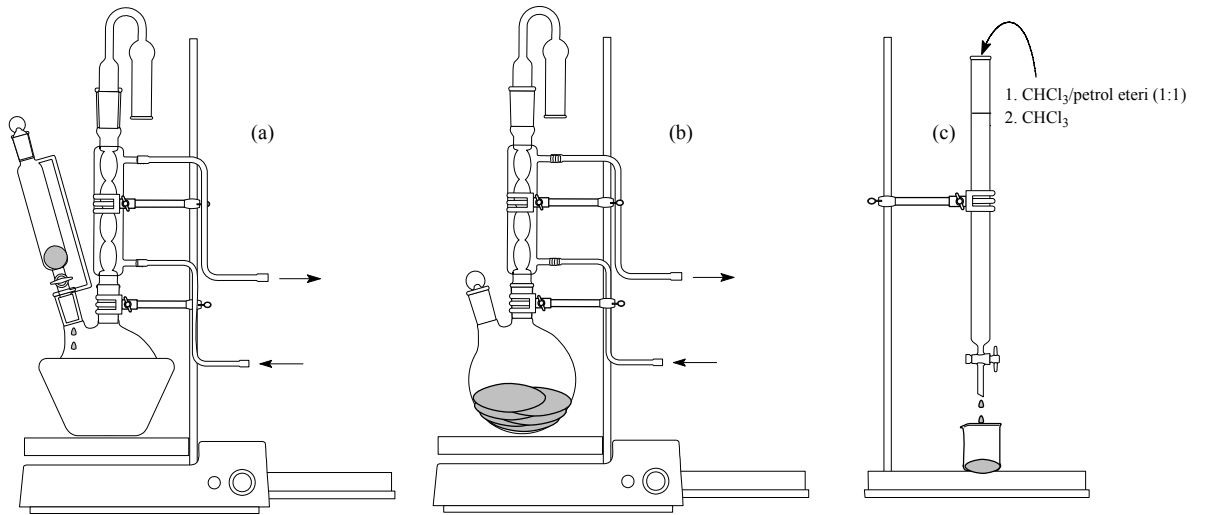
<b>Bileşik No</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>	<b>R<sub>3</sub></b>
<b>10</b>	CF <sub>3</sub>	H	CF <sub>3</sub>
<b>11</b>	H	NO <sub>2</sub>	H

## 4. DENEYSSEL BÖLÜM

### 4.1. Mono ve Ful Sübtitüe Amino Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi

#### 4.1.1. 2 - [ 4 - kloranilino ] - 2, 4, 4, 6, 6 - pentaklorosiklo - 2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup> - trifosfazatrien (1)

İki ağızlı balona, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (1,00 g; 2,87.10<sup>-3</sup> mol) ve asetonitril (100 mL) ilave edildi. -20°C'ye kadar soğutulan karışıma, 4-kloranilin'in (0,73 g; 5,74.10<sup>-3</sup> mol) asetonitrildeki çözeltisi, damlatma hunisi yardımı ile yarım saat içinde damlatıldı. Oda sıcaklığına ulaşıldıktan sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapor edildi. Reaksiyonda TLC CHCl<sub>3</sub> ile tek madde R<sub>f</sub> = 0,80 oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silica gel (60 g) dolgulı kolondan CHCl<sub>3</sub>/petroleteri (40-60) (1:1) karışımı ile elue edilerek ayrıldı. Beyaz kristal e.n. 75°C, R<sub>f</sub> = 0,80, verim 0,687 g (%54) (Şekil 4.1.1).



Şekil 4.1.1 Reaksiyon düzenekinin (a) soğukta; (b) kaynama sıcaklığındaki görünümü. (c) Ham ürünün silica gel dolgulı kolondan saflaştırılması.

#### 4.1.2. 2,2,4,4,6,6-hekza-[4-kloranilino]-siklo-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>,6λ<sup>5</sup>-trifosfazatrien (2)

İki ağızlı balona, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (1,00 g; 2,87.10<sup>-3</sup> mol) ve asetonitril (100 mL) ilave edildi. Karışım -20°C'ye kadar tuz-buz karışımında soğutuldu. Soğutulan karışıma damlatma hunisi yardımı ile 4-kloranilin'in (5,87 g; 3,45.10<sup>-2</sup> mol) asetonitrildeki çözeltisi, 1 saat içinde damlatıldı. Oda sıcaklığına ulaşan karışım, geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda TLC CHCl<sub>3</sub> ile tek madde R<sub>f</sub> = 0,59 olduğu gözlemlendi. Ham ürün silica gel (60 g) dolgulu kolondan CHCl<sub>3</sub>/petroleteri (40-60) (1:1) karışımı ile elue edilerek ayrıldı. Beyaz katı e.n. 249°C, R<sub>f</sub> = 0,59, verim 0,92 g (%34,15) (Şekil 4.1.1).

### 4.2. Di Süstitüe Fenoksi Fosfazen Bileşiklerinin Sentezi

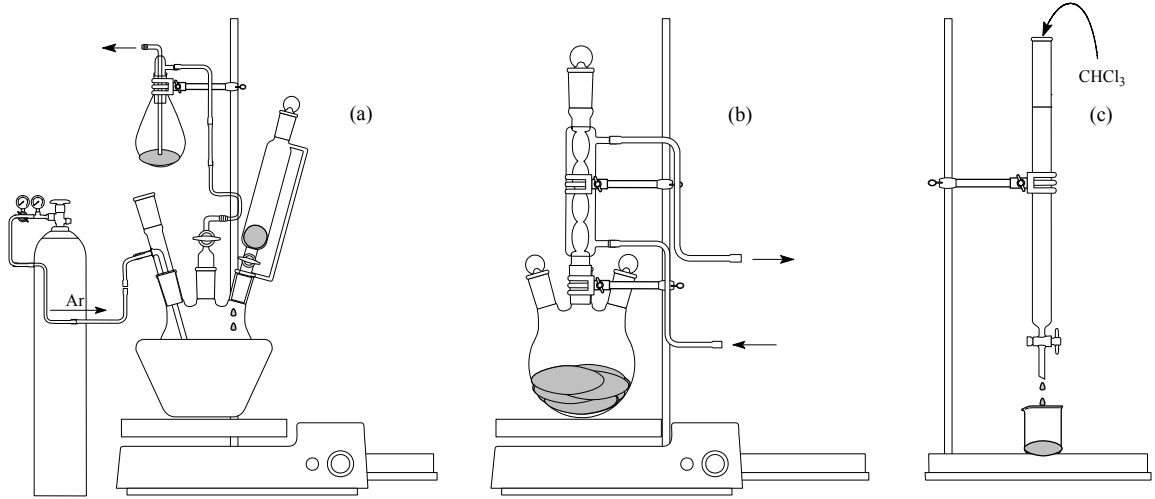
#### 4.2.1. Sodyum [2, 2' – metilenbis (4-klorofenolat) ] (3) ve Sodyum [2, 2' – metilenbis (4-nitrofenolat) ] (4)

İki ağızlı balona, 2,2'-metilenbis(4-klorofenol) (10,00 g; 3,72x10<sup>-2</sup> mol) ve THF (100 mL) koyuldu. Katı sodyum hidrür (1,784 g; 7,43.10<sup>-2</sup> mol) soğutulan ve içinden argon geçirilen çözeltiliye ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelene kadar karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Süzülen karışımdan THF evapore edilerek bileşik (3) ayrıldı. Bileşik (4) de aynı yöntemle 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) (10,00 g; 3,44x10<sup>-2</sup> mol), THF (100 mL) ve NaH, (1,784 g; 7,43.10<sup>-2</sup> mol) hazırlandı.

#### 4.2.2. 2, 2-[2, 2' - metilenbis (4-klorofenoksi) ] - 4, 4, 6, 6– tetraklorosiklo-2λ<sup>5</sup>, 4λ<sup>5</sup>, 6λ<sup>5</sup> - trifosfazatrien [*spiro*] (5)

Üç ağızlı balona, N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (4,813 g; 1,4.10<sup>-2</sup> mol) ve asetonitril (100 mL) ilave edildi. İçinden argon gazı geçirilen karışım -20°C'ye kadar soğutuldu. Sodyum[2,2'-metilenbis(4-klorofenolat)]'in (4,408 g; 1,4.10<sup>-2</sup> mol) asetonitrildeki çözeltisi, damlatma hunisi yardımı ile karışıma 1 saat içinde damlatıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 8 saat kaynatıldı. Reaksiyon sonunda oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı.

Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda TLC [ $\text{CHCl}_3$ /petroleteri (40-60)] (1:1) ile iki madde ( $R_f = 0,84$ ,  $R_f = 0,62$ ) oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silica gel (60 g) dolgulu kolondan  $\text{CHCl}_3$  ile elue edildiğinde, bileşik (5) ayrıldı. Beyaz katı e.n.  $158^\circ\text{C}$ ,  $R_f = 0,84$ , verim 0,0682 g (%1) (Şekil 4.2.2).



**Şekil 4.2.2** Reaksiyon düzeneğinin (a) argon atmosferi ve soğukta; (b) kaynama sıcaklığındaki görünümü. (c) Ham ürünün silica gel dolgulu kolondan saflaştırılması.

**4.2.3. 2, 2 - [2, 2'- metilenbis ( 4-nitrofenoksi )]-4, 4, 6, 6-tetraklorosiklo -  $2\lambda^5$ ,  $4\lambda^5$ ,  $6\lambda^5$  - trifosfazatrien [*spiro*] (6) ve 2, 4 - [2, 2' - Metilenbis (4-nitrofenoksi)]-2, 4, 6, 6-tetraklorosiklo- $2\lambda^5$ ,  $4\lambda^5$ ,  $6\lambda^5$  - trifosfazatrien [*ansa*] (7)**

İki ağızlı balona, sodyum[2,2'-metilenbis(4-nitrofenolat)] ( $1,00 \text{ g}$ ;  $2,99 \cdot 10^{-3}$  mol) ve asetonitril (100 mL) ilave edildi. Karışım  $-20^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutuldu.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın ( $1,92 \text{ g}$ ;  $5,52 \cdot 10^{-3}$  mol) asetonitrildeki çözeltisi, damlatma hunisi yardımı ile karışıma 1 saat içinde damlatılarak, oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Geri soğutucu altında 12 saat kaynatılan karışımdan oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı. Süzüntü kuruluğa kadar evapore edildi. Reaksiyonda TLC [ $\text{CHCl}_3$ /petroleteri (40-60)] (1:1) ile iki madde ( $R_f = 0,67$ ,  $R_f = 0,33$ ) oluştuğu gözlemlendi. Ham ürün silica gel (60 g) dolgulu kolondan  $\text{CHCl}_3$ /petroleteri (40-60) (1:1) ile elue edildiğinde, bileşik (6) ayrıldı. Bileşik  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /petrol eteri (3:2) karışımından kristallendirildi, e.n.  $106^\circ\text{C}$ ,  $R_f = 0,66$ , verim  $0,09 \text{ g}$  (%7.69). İkinci eluattan bileşik (7) ayrıldı. Bileşik  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /petrol eteri (3:2)

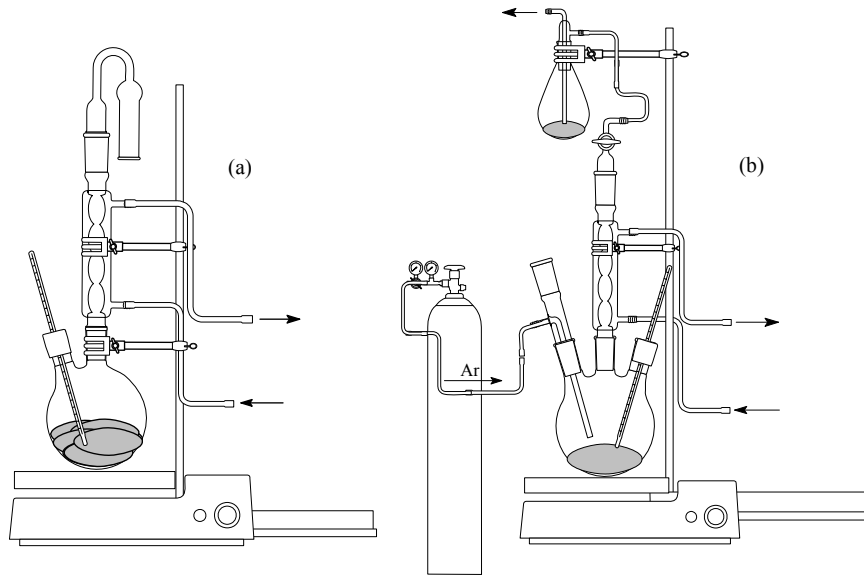
karışımından kristallendirildi, e.n. 235°C,  $R_f = 0,33$ , verim 0,084 g (%7,17) (Şekil 4.2.2).

### 4.3. Polifosfazen Sentezi

#### 4.3.1. 2, 2, 4, 4, 6, 6 – heksaklorosiklo - $2\lambda^5$ , $4\lambda^5$ , $6\lambda^5$ - trifosfazatrien'in Termal Polimerizasyonu

##### 4.3.1.1. Poli(dikloro)fosfazen (8)

Üç ağızlı balona  $N_3P_3Cl_6$  (5,00 g;  $1,43 \cdot 10^{-2}$  mol) ilave edildi. Karıştırılan fosfazen içinden argon gazı geçirildi ve sıcaklık 250°C'de sabit tutularak reaksiyona başlandı. Polimerleştirme reaksiyonları 5, 10, 15, 20, 25 ve 30 saat sürelerle yapıldı. Belirtilen saatlerde polimerleşme ve reaksiyon ortamındaki çözünen polimer miktarı tespit edildi. 30'uncu saatte polimerleşmenin tamamlandığı görülerek reaksiyon sonlandırıldı (Şekil 4.3.1.1). Molekül ağırlığı (SEC)  $M_n$  (sayıca ortalama),  $M_w$  (ağırlıkça), HI (heterojenlik indeksi); 423 176g/mol, 586 363 g/mol, 1,386.



Şekil 4.3.1.1 Polimerizasyon reaksiyon düzeneğinin (a) hava atmosferi; (b) Ar gazı atmosferi kullanıldığı durumlardaki görünümü.

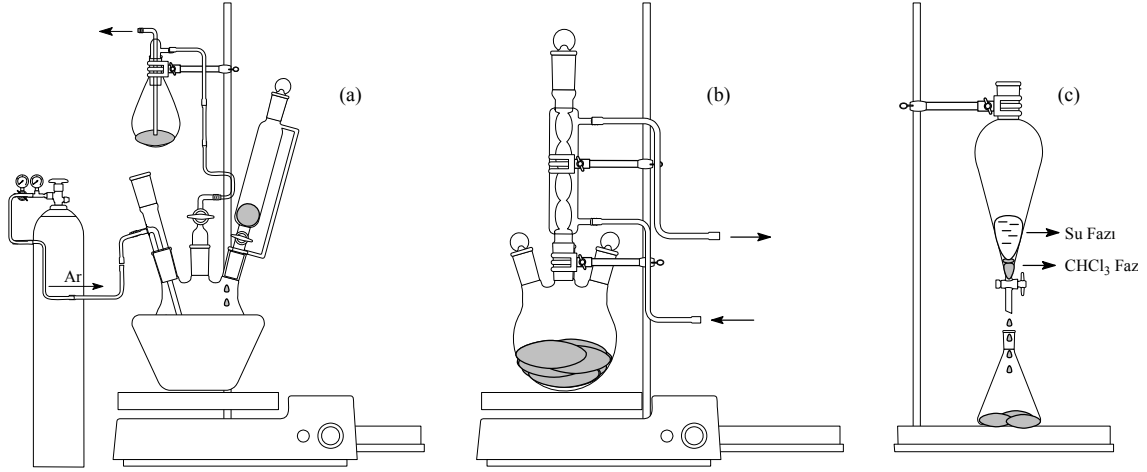
#### 4.3.1.2. Poli(dikloro)fosfazen (9)

Üç ağızlı balona  $N_3P_3Cl_6$  (5,00 g;  $1,43 \cdot 10^{-2}$  mol) ve  $AlCl_3$  (4,76 g;  $3,57 \cdot 10^{-2}$  mol) ilave edildi. Karıştırılan fosfazen içinden argon gazı geçirildi ve sıcaklık  $250^\circ C$ 'de sabit tutularak reaksiyona başlandı. Polimerleştirme reaksiyonları 1, 2, 3, 4 ve 5 saat sürelerle yapıldı. Belirtilen saatlerde polimerleşme ve reaksiyon ortamındaki çözünen polimer miktarı tespit edildi. 5'inci saatte polimerleşmenin tamamlandığı görülerek reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon düzeneği Şekil 4.3.1.1'de görüldüğü gibidir. Molekül ağırlığı (SEC)  $M_n$  (sayıca ortalama),  $M_w$  (ağırlıkça), HI (heterojenlik); 736 444 g/mol, 770 105 g/mol, 1,060.

#### 4.4. Polibis(amino)fosfazen Sentezi

##### 4.4.1. Polibis[(3,5-bis(triflorometil)anilino]fosfazen (10)

Üç ağızlı balona polidiklorofosfazen  $[N=P-Cl_2]_n$  (3,89 g;  $3,35 \cdot 10^{-2}$  mol) ve THF (susuz, 100 mL) ilave edildi. Çözelti  $-20^\circ C$ 'ye soğutularak içinden argon gazı geçirildi. 3,5-bis(trifloro)anilin'in (30,71 g; 0,134 mol) THF'deki (50mL) çözeltisi, damlatma hunisinden 1 saat içinde karışıma damlatıldı. Oda sıcaklığına gelen karışım geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar evapore edildi. Bileşik (10) sulu çözeltilerden  $CHCl_3$  ile ekstrakte edilerek, ayrıldı (Şekil 4.4.1). Ürün vakum desikatöründe  $P_2O_5$  yanında kurutuldu. Kahverenkli amorf katı, e.n. $>350^\circ C$ , Molekül ağırlığı (SEC)  $M_n$  (sayıca ortalama),  $M_w$ (ağırlıkça), HI (heterojenlik indisi); 491757 g/mol, 668298 g/mol, 1.359.



**Şekil 4.4.1** Reaksiyon düzeneğinin (a) argon atmosferi ve soğukta; (b) kaynama sıcaklığındaki görünümü. (c) Ham ürünün sulu çözeltiden  $\text{CHCl}_3$  ekstraksiyonu ile ayrılması.

#### 4.4.2. Oligobis[4-nitroanilino]fosfazen (11)

Üç ağızlı balona poli(dikloro)fosfazen  $[\text{N}=\text{P}-\text{Cl}_2]_n$  (2,897 g;  $2,49 \cdot 10^{-2}$  mol) ve THF (susuz, 100 mL) ilave edildi. Çözelti  $-20^\circ\text{C}$ 'ye soğutularak içinden argon gazı geçirildi. 4-nitroanilin'in (13,786 g; 9,98 mol) THF deki (50 mL) çözeltisi, damlatma hunisinden 1 saat içinde çözeltiye damlatılarak, oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırıldı. Geri soğutucu altında 24 saat kaynatılan karışımdan oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntü vakumda kuruluğa kadar evapore edildi. Bileşik (11) sulu çözeltiden  $\text{CHCl}_3$  ile ekstrakte edilerek ayrıldı. Ürün vakum desikatöründe  $\text{P}_2\text{O}_5$  yanında kurutuldu Sarı renkli amorf katı, e.n. $>350^\circ\text{C}$ , Molekül ağırlığı (SEC)  $M_n$ (sayıca ortalama),  $M_w$ (ağırlıkça), HI (heterojenlik); 6137 g/mol, 6138 g/mol, 1,00.



## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. Sentezlerin Yorumları

Çalışmada mono, di ve ful sübstitue fosfazenler ile polimerlerinin sentezi yapılarak oluşan ürünlerin yapıları spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında 4-kloranilin ile mono ve ful substitue, 2,2'-metilenbis[4-(Cl ve NO<sub>2</sub>) anilin] ile disüstitue fosfazen bileşikleri sentezlendi. Bis fenolatlar ile fosfazenlerin reaksiyonlarında iki ürün meydana gelmektedir. Bu ürünler spiro ve ansa fosfazen bileşikleri olup aralarında verim yönünden bir fark oluşmamaktadır.

Çalışmanın ikinci aşamasında fosfazen polimerlerinin sentezi yapıldı. Fosfazen polimerleri iki grupta ele alındı. Birinci grupta poli(dikloro)fosfazen sentezlendi. İkinci grupta poli(dikloro)fosfazen'in nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu ile poli(diorgano)fosfazen elde edildi.

Yapılan literatür taramalarında poli(diorgano)fosfazenlerin sentezi için fazla ayrıntılı olmamak şartıyla iki yöntemle rastlanmıştır. Ancak bu yöntemlerden hangisinin daha iyi ve avantajlı olduğu konusunda bir bilgi verilmemiştir. Bu amaçla önce trimer bileşiği argon gazı atmosferinde 250°C'de polimerleştirildi. Polimerleştirme AlCl<sub>3</sub> katalizörlüğünde ve katalizör kullanılmadan değişik sürelerde yapıldı. Böylece polimerleşme zamanı ve yüzdesi hesaplandı. Ayrıca polimerleşen kısım içindeki çözünebilir polimer miktarı tespit edildi. Katalizör kullanıldığı zaman polimerizasyonun 250°C'de gerçekleştiği ve prosesin 5 saatte tamamlandığı görüldü. Katalizör kullanılmadığı zaman ise polimerleşmenin 30 saat gibi bir sürede tamamlandığı, ortamda çapraz bağlı çözünmeyen ve düşük molekül ağırlıklı iki farklı polimer fraksiyonu oluştuğu bulundu. Poli(dikloro)fosfazenin çok aktif olduğu, klorların havanın neminden etkilendiği gözlemlendi. Poli(diorgano)fosfazen bileşikleri poli(dikloro)fosfazenin 3,5-bis(triflorometil)anilin ve 4-nitroanilin ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonundan sentezlendi. Bu reaksiyonlar sonunda 3,5-bis(triflorometil)anilin ile polimer, 4-nitro anilin ile oligomer ürünlerinin oluştuğu gözlemlendi.

## 5.2. Spektrel Yorumlar

### 5.2.1. FT-IR Spektrumları

IR (KBr disk) spektrumları Perkin Elmer BX II FT model spektrometrede 4000-350  $\text{cm}^{-1}$  aralıkta 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte 30 tarama sayısı ile kaydedildi. Bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri Çizelge 5.2.1'de verildi.

Spektrumlarda özellikle karakteristik P=N ve P-Cl titreşimleri ile süstitüe grupların titreşimleri gözlemlendi. Bu titreşimlerdeki kaymalar, serbest trimer bileşiğine göre değerlendirildi. Ful süstitüe üründe P-Cl titreşimleri gözlenmedi. Serbest trimer bileşiğinde P=N titreşimleri 1213  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Halkadaki veya düz zincirdeki P=N-gruplarının sayısı arttıkça titreşimler daha yüksek frekanslara kaymaktadır. Bu değer polimerlerde 1305  $\text{cm}^{-1}$ 'e kadar çıkmaktadır. Bizim sentezlediğimiz poli(dikloro)fosfazende P=N titreşimi 1278  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulundu. Serbest trimer bileşiğinin 1213  $\text{cm}^{-1}$  deki pikleri polimer bileşiğinde gözlenmedi. Bu sonuçtan trimerin tamamen polimerleştiği bulundu. Bileşik **(1)** ve **(2)** için sırasıyla  $\nu(\text{N-H})$  3161 (o) ve 3365 (o)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C})$  1598 (z) ve 1596 (k)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N})$  1380 (o) ve 1373 (o)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=N})$  1189 (k) ve 1257 (k)  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlemlendi. Poliaminofosfazen bileşikleri **(10)** ve **(11)** için  $\nu(\text{N-H})$  3368 (o) ve 3362 (o)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=C})$  1624 (k) ve 1632 (k)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N})$  1379 (o) ve 1471 (o)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=N})$  1280 (k) ve 1299 (k)  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulundu. Fenoksifosfazen bileşikleri **(5)**, **(6)** ve **(7)**'de karakteristik  $\nu(\text{P=N})$  1203 (k), 1206 (k), 1206 (k) ve  $\nu(\text{P-Cl})$  601-542 (k), 579 (k), 589 (k)  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Bileşik **(6)** ve **(7)** için aromatik-nitro gerilme titreşimleri, 1370 ve 1548  $\text{cm}^{-1}$  olarak bulundu. Diğer titreşimler Çizelge 5.2.1, spektrumlar sayfa 51, 52, 53 ve 54'de verildi.

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

Bileşik No	$\nu_{\text{NH}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ (Ar)	$\nu_{\text{C-H}}$ (R)	$\nu_{\text{C=C}}$	$\nu_{\text{P-O}}$	$\nu_{\text{P=N}}$	$\nu_{\text{P-Cl}}$
1	3161 (k)	3080 (o)	-	1600 (z)	-	1187(k)	599 (k)
2	3365 (k)	3172 (o)	-	1600 (o)	-	1170 (k)	-
5	-	3080 (z)	2927-2876 (z)	1481 (o)	1164 (k)	1203 (k)	601 (k)
6	-	3080 (z)	2927-2876 (z)	1600 (o)	1191 (k)	1206 (k)	579 (k)
7	-	3080 (z)	2927-2876 (z)	1600 (o)	1089 (k)	1206 (k)	589 (k)
9	-	-	-	-	-	1243 (o)	575 (k)
10	3368 (o)	3080 (o)	-	1650 (o)	-	1280 (k)	-
11	3363 (k)	3220 (o)	-	1633 (k)	-	1299 (k)	-

(o): orta, (k): kuvvetli, (z): zayıf

### 5.2.2. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

$^1\text{H-NMR}$  spektrumları (400 MHz, DMSO,  $\text{SiMe}_4$  iç standart) Bruker DPX FT NMR spektrometresi ile kaydedildi. Bileşik (1) ve (2) için yapıdan beklenen N-H pikleri spektrumda gözlemlendi. Bileşik (1) ve (2)'de N-H protonlarının fosfor tarafından 9.0 ve 7.8 Hz' lik yarılmaya uğradığı bulundu. Bileşik (1) için fenil halkasındaki beklenen para yarılmaları ikili-ikili gözlemlendi. Fakat bileşik (2)'de pikler çok karışık olduğundan beklenen para yarılmaları tespit edilemeyip pik çoğunluğu şeklinde gözlemlendi. Polimer bileşikleri (10) ve (11)'de N-H protonları sırasıyla 5.02 ppm'de geniş tekli ve 2.9 ppm'de tekli keskin pik olarak bulundu. Kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2.2, spektrumlar sayfa 55, 56, 57 ve 58'de verildi.

**Çizelge 5.2.2** Bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum Verileri(DMSO,  $\text{SiMe}_4$  iç standart,  $\delta$ ppm)

Bileşik No	$\delta_{\text{N-H}}$	$\delta_{\text{Ar-H}}$	$^2J_{\text{PNH}}$
1	5.59 (ikili, 1H)	7.18 (ikili-ikili, 2H); 7.38 (ikili-ikili, 2H)	9.0 Hz
2	7.01 (ikili, 6H)	7.48-7.12 (çoklu, 24H)	7.8 Hz
10	5.02(tekli, 2H)	7.43-7.00 (çoklu, 6H)	-
11	2.9(tekli, 2H)	7,86 (ikili, 4H); 7.30 (ikili, 4H)	-

### 5.2.3. <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Bileşik (1)' in <sup>13</sup>C-NMR spektrumundan elde edilen pikler bileşiğin yapısından beklenen karbon sayısına eşittir. Bileşikte 6 tane aromatik C vardır. Dolayısıyla spektrumda 4 tane sinyal gözlemlendi. Bu da bileşikteki karbonların eşdeğer olduğunu göstermektedir. Bileşik (2) için de 6 tane sinyal gözlemlendi. Bu verilere göre ful ürünündeki kloranilin bileşiğindeki karbonların eşdeğer olmadığı söylenebilir. Bileşik (1) için  $\delta$  ppm, 122.35 (ikili, 2C, <sup>3</sup>J<sub>PNC</sub>: 7.6 Hz), 130.05 (tekli, 2C), 130.26 (ikili, 1C, <sup>5</sup>J<sub>PNC</sub>: 2 Hz), 135.72 (tekli, 1C) ve bileşik (2) için 122.14 (tekli, 6C), 126.34 (tekli, 6C), 129.58 (tekli, 6C), 129.77 (ikili, 6C, <sup>5</sup>J<sub>PNC</sub>: 2 Hz), 130.10 (tekli, 6C), 137.00 (tekli, 6C). Spektrumlar sayfa 59 ve 60'de verildi.

### 5.2.4. <sup>31</sup>P-NMR Spektrumları

Bileşik (1)'in <sup>31</sup>P-NMR spektrumu AB<sub>2</sub> türündedir. Bileşikte Cl-P-NHArCl 12.88 ppm (üçlü) ve PCl<sub>2</sub> 22.54 ppm'de (ikili) (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>: 49 Hz) gözlemlendi. Fosfazen (5), (6) ve (7) bileşiklerinde AB<sub>2</sub> ve A<sub>2</sub>B türü spektrum gözlemlendi. Bileşik (5) PCl<sub>2</sub> 2.70 ve Cl-P-OAr-Cl -16.50 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>: 61.0 Hz), bileşik (6) PCl<sub>2</sub> 26.92 ve Cl-P-OAr-NO<sub>2</sub> 18.01 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>=63 Hz), bileşik (7) PCl<sub>2</sub> 24.79 ve P(OAr-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 2.62 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>PP</sub>=74.0 Hz) bulundu. Element analizi verilerinden spiro ve ansa bileşikleri farklıdır. Her iki bileşiğe de 1 mol bifonksiyonel grup bağlıdır. Bu bileşiklerden hangisinin spiro, hangisinin ansa olduğu <sup>31</sup>P-NMR spektrumlarından anlaşılabilir. Ansa bileşiklerinde PCl<sub>2</sub> en solda üçlü, spiro bileşiklerinde ise P(OAr-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en sağda üçlü pik olarak gözlenmektedir. Bileşik (5)'in spektrumunda -16.50 ppm'deki üçlü pik P(OAr-Cl)<sub>2</sub>'ye, 2.70 ppm'deki ikili pik PCl<sub>2</sub>'lere karşılık gelmektedir. Ansa bileşiği (7)'nin spektrumunda 26.92 ppm'de gözlenen (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>=63.0 Hz) üçlü pik, PCl<sub>2</sub> nin ansa bileşiğindeki bifonksiyonel ucun bağlı olduğu komşu fosforlar (PClOAr-NO<sub>2</sub>) tarafından yarılmış olarak 18.01 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>=63.0 Hz) gözlemlendi. Spiro bileşiğinde, 2.62 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>=74.0 Hz) gözlenen üçlü pik ise P(OAr-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> grubuna ait olmalıdır. PCl<sub>2</sub> pikleri 24.79 ppm'de (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub>=74.0 Hz) ikili olarak gözlemlendi. Polimer (10) için tek bir pik -0.92 ppm'de gözlemlendi. Bu sonuçtan düz zincirdeki tüm fosforların eşit olduğu bulundu.

Bileşiklerin kimyasal kayma değerleri Çizelge 5.2.4 ve <sup>31</sup>P-NMR spektrumları sayfa 61, 62, 63, 64 ve 65’te verildi.

**Çizelge 5.2.4** Bileşiklerin <sup>31</sup>P-NMR Spektrum Verileri (DMSO, %85 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dış standart, δ ppm)

Bileşik No	δP-NHArCl	δPCL <sub>2</sub>	δPOArCl	δP(OAr) <sub>2</sub>	δP(NHAr) <sub>2</sub>	<sup>2</sup> J <sub>PNE</sub>
1	12.88	22.54	-	-	-	49.0 Hz
5	-	2.70	-	-16.50	-	61.0 Hz
6	-	26.92	18.01	-	-	63.0 Hz
7	-	24.79	-	2.62	-	74.0 Hz
10	-	-	-	-	-0.92	-

### 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
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> P <sub>3</sub>	438.77	75	16.40 (17.34)	1.14 (1.09)	12.77 (11.01)
2	C <sub>36</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>9</sub> P <sub>3</sub>	891	249	48.35 (48.98)	3.38 (3.23)	14.10 (13.98)
6	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	564.96	253	27.64 (28.14)	1.43 (1.45)	12.40 (11.96)
7	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>5</sub> O <sub>6</sub> P <sub>3</sub>	564.96	106	27.64 (28.07)	1.43 (1.47)	12.40 (12.36)

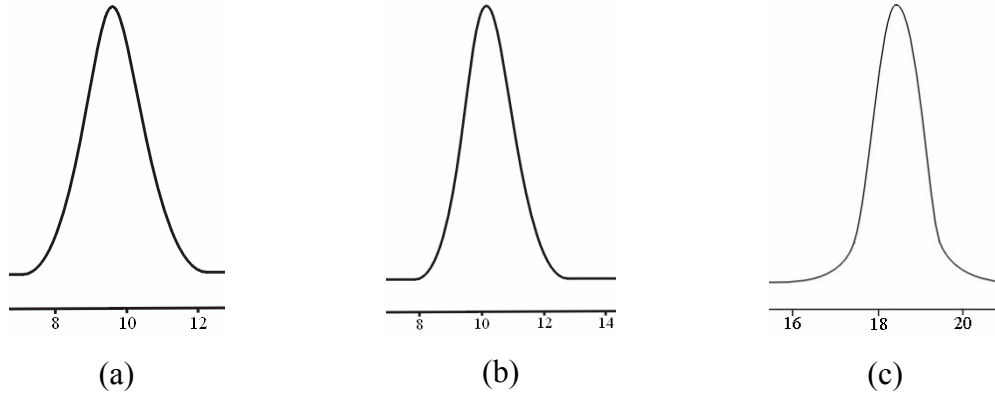
### 5.2.6. Kütle Spektrumları

Bileşiklerin kütle spektrumu EI (Electron Impact) tekniğiyle kaydedildi. Spektrumlar sayfa 66, 67, 68 ve 69’da verildi. Spektrumlarda bileşik (1) için temel pik 437’de (%100) gözlemlendi. Molekül kütlesi 439 olan bileşik için M<sup>+</sup> ve M+2 (439 ve 441) piki gözlemlendi. Bileşik (2) için temel pik 496’da (%100) bulundu. Bu bileşik için moleküler iyon piki M<sup>+</sup> gözlenmedi. Spektrumda 770’de gözlenen pik yapıdan 1 mol 4-kloranilin ayrıldığını [M-NHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl] göstermektedir. Bileşik (1) ve (2) için ayrılan

parçaların HCl ve  $\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-Cl}$  şeklinde olduğu bulundu. Bileşik (6) ve (7) için moleküler iyon pikleri  $\text{M}^+$  565 ve 565 olarak gözlemlendi. Bileşikler için temel pik 51'de (%100) bulundu. Her iki bileşiğin de benzer parçalanma gösterdiği gözlemlendi. Spektrumda 242'de gözlenen pik yapıdan fenoksi grubu ile bir mol klor grubunun  $[\text{M}-(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4+\text{Cl})]$  ayrıldığını göstermektedir. Yapıdan fenoksi grubu ve klorların tamamının ayrılması ile  $[\text{M}-(\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4+4\text{Cl})]$  meydana gelen  $\text{N}_3\text{P}_3\text{H}_3$  parçalanma ürününü 139'da gözlemlendi.

### 5.2.7. SEC Spektrumları

Polimerlerin SEC spektrumları yani molekül ağırlığı tayinleri jel permantasyon kromatografisi yöntemi ile yapıldı. Bileşiklerin SEC analizi sonuçları Şekil 5.2.7 ve Çizelge 5.2.7'de verildi. Bu sistemde polimer DMF de çözünerek kolona verilmekte, kolondan molekül ağırlığı daha düşük olanlar sonra, büyük olanlar ise önce gelerek pik vermektedir. Eğer ortamda birden fazla polimer varsa geliş sıralarına göre 2 veya daha fazla pikler gözlenmektedir.



Şekil 5.2.7 Bileşik (a) 9, (b) 10 ve (c) 11'in SEC Analizleri

Bileşik (9) için [poli(dikloro)fosfazen] tek pik gözlemlendi. Ortalama molekül ağırlığı sırasıyla (sayıca ve ağırlıkça) 736444 g/mol ve 770105 g/mol olarak gözlemlendi. Bileşik (9)'un nükleofilik süstitüsüyonu ile elde edilen bileşik (10) (polibis[3,5-bis(trifloro)anilino]fosfazen) için SEC analizinde bir pik gözlemlendi. Ortalama molekül ağırlığı sırasıyla (sayıca ve ağırlıkça) 491757 g/mol ve 668298 g/mol olarak bulundu. Bu sonuçlardan bu iki bileşik için polimerizasyonun gerçekleştiği ve elde edilen polimerin oldukça saf olduğu söylenebilir. Bileşik (11)'in SEC spektrumundan molekül

ağırlıkları (sayıca ve ağırlıkça) 6137 g/mol ve 6138 g/mol sırasında gözlemlendi. Bu verilerden bileşik (11) için polimerizasyonun tam olarak gerçekleşmediği ve reaksiyonun oligomer basamağında kaldığı bulundu.

**Çizelge 5.2.7** Bileşiklerin SEC Analizi Sonuçları

Bileşik	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	HI
9	736444	770105	1,045
10	491757	668298	1,359
11	6137	6138	1,000

### 5.2.8. DTA-TG Spektrumları

Polimerlerin DTA-TG spektrumları azot atmosferi altında dakikada 10°C artışla, Netzsch STA 409 C model cihaz ile 20-1200°C’de kaydedildi. Spektrumlar sayfa 70’te verildi. TG eğrisine bakıldığında polybis[3,5bis(triflorometilanilino)] fosfazen (10) bileşiğinde bozulmanın 96°C’de başladığı ve %5 bir ağırlık kaybı olduğu gözlemlendi. Buradaki ağırlık kaybının polimerde bulunan sudan kaynaklandığı söylenebilir. Bundan sonra 140°C’den 201°C’ye kadar parçalanmanın olduğu ve %18’lik bir ağırlık kaybının meydana geldiği bulundu. 201°C’den 444°C’ye kadar parçalanmanın devam ettiği ve %46’lık bir ağırlık kaybı olduğu gözlemlendi. Parçalanma ürünleri CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, PH<sub>3</sub> ve NH<sub>3</sub> şeklinde olduğu söylenebilir. 444°C’den 1200°C’ye kadar herhangi bir parçalanma ve ağırlık kaybı gözlenmedi. DTA eğrisinden 64°C ve 368°C’de ekzotermik ve 98°C’de ise endotermik faz dönüşümleri olmaktadır. Bileşik (11)’in TG eğrisinde parçalanmanın 218°C’de başladığı ve 326°C’ye kadar devam ederek % 88’lik bir ağırlık kaybının olduğu gözlemlendi. Bundan sonra 335°C’de bir bozunma tekrar başlayarak 418°C’ye kadar % 5’lik bir ağırlık kaybı ile devam etmektedir. 418°C’den sonra herhangi bir bozunmanın olmadığı bulundu. Burada da parçalanma ürünlerinin CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O , PH<sub>3</sub> ve NH<sub>3</sub> şeklinde olduğu söylenebilir. DTA eğrisinden 326°C, 436°C ve 694°C’de ekzotermik, 164°C ve 619°C’de ise endotermik faz dönüşümleri olmaktadır.

### 5.2.9. Antimikrobiyal Özelliklerin İncelenmesi

Fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin antimikrobiyal aktiviteleri bakteriler ile maya kültürlerine karşı incelendi. Disk diffüzyon yöntemi ile bakterilere karşı 35°C’de 24 saat, mayalara karşı 25°C’de 72 saat lik ölçümler yapıldı. Bu amaçla fosfazen bileşikleri ile polimerlerinin DMSO da 100 ppm’ lik çözeltileri hazırlanarak kullanıldı. Bileşiklerin antimikrobiyal aktivite değerleri Çizelge 5.2.9’da verildi. Polimer bileşiklerinin monomer bileşiklerine göre daha aktif oldukları bulundu. Çalışmada aşağıda verilen bakteri ve maya kültürleri kullanıldı.

*Escherichia coli* ATCC 11230, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 P, *Klebsiella pneumoniae* UC57, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Bacillus cereus* ATCC 7064, *Proteus vulgaris* ATCC 8427, *Mycobacterium smegmatis* CCM 2067, *Listeria monocytogenes* ATCC 15313, *Micrococcus luteus* LA2971, *Candida albicans* ATCC 10231, *Debaryomyces hansenii* DSM 70238, *Hanseniaspora guilliermondii* DSM 3432 , *Rhodotorula rubra* DSM 70403 ve *Kluyveromyces fragilis* ATCC 8608.

**Çizelge 5.2.9** Bileşiklerin Antimikrobiyal Aktiviteleri

Mikroorganizmalar/Bileşikler	İnhibisyon bölgesinin çapı (mm)				
	1	2	5	10	11
<i>Escherichia coli</i>	14	15	12	12	10
<i>Staphylococcus aureus</i>	16	12	14	15	13
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	-	12	12	14	10
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	11	10	10	12	12
<i>Proteus vulgaris</i>	14	12	14	15	15
<i>Bacillus cereus</i>	13	-	10	12	-
<i>Mycobacterium smegmatis</i>	-	12	-	-	-
<i>Listeria monocytogenes</i>	14	10	10	15	12
<i>Micrococcus luteus</i>	-	12	-	14	12
<i>Candida albicans</i>	14	12	10	12	10
<i>Kluyveromyces fragilis</i>	-	14	-	12	12
<i>Rhodotorula rubra</i>	-	10	19	14	-
<i>Hanseniaspora guilliermondii</i>	10	-	14	12	10
<i>Debaryomyces hansenii</i>	12	11	14	10	10

Aktif değil (-), Orta derecede aktif (8-13); Yüksek derecede aktif (>14)

Disk çapı (6 mm)



## 6. SONUÇ

Sonuç olarak; elde edilen tüm verilerden sentezlediğimiz fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin oluştuğu, yapıların verilen formüllere uygun olduğu tespit edildi. Bileşik ve polimerlerin biyolojik aktivite gösterdiği, bunların değişik amaçlarla kullanılabilceği söylenilebilir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, daha önce de ifade edildiği gibi element analizi, spektroskopik (FT-IR,  $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR, DTA-TG ve HPLC) yöntemlerle aydınlatıldı. Bu sonuçların spektroskopiye katkıları kaçınılmazdır. Ayrıca polimerlerin diğer 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.

## ÖZET

Bu çalışmada 4-kloranilin, 2,2'-metilenbis(4-nitrofenol) ve 2,2'-metilenbis(4-klorofenol)'un sodyum tuzu ile heksaklorosiklotrifosfazen asetonitril ortamında etkileştirildi. Mono, ful sübstitüe amino (**1**, **2**) ve di sübstitüe fenoksi (**5**, **6**, **7**) fosfazen bileşikleri sentezlendi. Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin termal polimerleşme reaksiyonundan poli(dikloro)fosfazen polimeri (**9**) elde edildi. Poli(dikloro)fosfazen ile 4-nitroanilin ve 3,5-bis(triflorometil)anilinin THF ortamındaki reaksiyonundan poli(diamino)fosfazen polimerleri (**10**, **11**) sentezlendi.

Sentezlenen fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin yapıları, IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR, MS, TGA, DTA ve HPLC spektrum verilerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Fosfazen bileşikleri ve polimerlerinin antimikrobiyal özellikleri incelendi. Polimerlerin monomer bileşiklerine göre daha aktif olduğu gözlemlendi.

## SUMMARY

### The Synthesis and Characterization of Some Cyclicphosphazenes and Their Polymers

In this work 4-chloroaniline and sodium salts of 2,2'-methylenebis(4-nitrophenol) and 2,2'-methylenebis(4-chlorophenol) were interacted with hexachlorocyclotriphosphazene in acetonitrile. Mono, fullysubstituted amino (**1**, **2**) and disubstituted phenoxy (**5**, **6**, **7**) phosphazene compounds were synthesised. Poly(dichloro)phosphazene (**9**) was prepared from the thermal polymerization reaction of hexachlorocyclotriphosphazene. Polybis(amino)phosphazenes (**10**, **11**) were synthesised from the reaction of 4-nitroaniline and 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline with poly(dichloro)phosphazene in THF.

The structure of the synthesised phosphazene compounds and polymers were enlightened using data obtained from IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P-NMR, MS, TGA, DTA and HPLC spectrums. The antimicrobial properties of the phosphazenes and polyphosphazenes were investigated. It appeared that the polymers were more efficient against microorganisms than the monomer.

## KAYNAKLAR

1. ALLCOCK, H. R., AUSTIN, P. E., KWON, S., 1986, US Patent No: 4,880,622
2. ALLCOCK, H. R., 1977, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16,147
3. ALLCOCK, H. R., 1972, *Chem. Rev.*, 4, 315
4. ALLEN, C. W., 1991, *Chem. Rev.*, 119-135
5. CHEN, J., FERRAR, W. T., GRASHOF, H. R., MARSHALL, A. S., 1990, US Patent No: 5,174,923
6. CORBRIDGE, D. E. C., 1997, *Phosphorus*, Elsevier Science, 287-355
7. COULDRIDGE, W., 1888, *J. Chem. Soc.*, 53, 398
8. ENJALBERT, R., GALY, J., 1989, *J. Mol. Struct.*, 196, 207-220
9. FINOCCHIARO, P., LIBERTINI, E., RECA, A., 1984, *J. Chem. Soc., Perkin Trans*, 11, 1735-1736
10. GERHARDT, C., 1846, *Comp. Rend.*, 22, 858
11. GLADSTONE, J. H., HOLMES, J. D., 1864, *J. Chem. Soc.*, 17, 225
12. GLEERIA, M., JAEGER, R. D., 2001, *J. Inorg. Organomet. Polym., Chem. Rev.*, 11, 1-45
13. GOINS, D. E., LI, H. M., 1990, US Patent No: 5,105,001
14. GUERCH, G., LABARRE, J. F., 1989, *J. Mol. Stuct.*, 11-19
15. HOFFMAN, A.W., 1884, *Ber.*, 17, 1909
16. HÖKELEK, T., AKDURAN, N., YILDIZ, M., DAL, H., KILIÇ, Z., *Acta Cryst.*, C56, 90-92
17. HÖKELEK, T., KILIÇ, A., BEGEÇ, S., KILIÇ, Z., YILDIZ, M., 1996, *Acta Cryst.*, C52, 3243-3246
18. KILIÇ, A., BEGEÇ, S., ÇETİNKAYA, B., HÖKELEK, T., KILIÇ, Z., GÜNDÜZ, N., YILDIZ, M., 1996, *Heteroatom Chem.*, 7, 4, 249-256
19. LABARRE, J. F., GUERCH, G., SOURNIES, F., SPREAFICO, F., FILIPPESCHI, S., 1984, *J. Mol. Struct.*, 117, (1-2), 59-72
20. LAURENT, W., VON KRUEGER, G., 1932, *Ber*, 65,1253
21. LIEBIG, J., 1834, *Ann.*, 11, 139
22. MATSUKI, T., SAIKI, N., EMI, S., 1990, US Patent No: 5,268,287
23. PİŞKİN, E., 1987, *Polimer Teknolojisine Giriş*, Hacettepe Üniv. Yayınları, Ankara
24. ROESKY, H. W., 1990, *Synlet.*, 651-659
25. ROSE, H., 1834, *Ann.*, 11, 131
26. SAÇAK, M., 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, ISBN:975-8640-27-5

27. SHAW, R. A., FITZSIMMONS, B. W., SMITH B. C., 1961, The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds), Chem. Rev., 62, 242-281
28. 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
29. SILVER, P. A., LUKACS, A., 1985, US Patent No: 4,607,077
30. SOURNESS, F., and LABARRE, J. F., 1986, J. Mol. Struct., 196, 201-207
31. STOKES, H. N., 1895, Am. Chem. J., 17, 275
32. VAN DER HUIZEN, A. A., 1984, Aziridinly Cyclophosphazenes, Synthesis, Structure and Cytostatic Activity, Doktora Tezi, p: 1-11
33. WALKER, B. J., 1972, Organophosphorus Chemistry, Penguin Books Ltd., p:120-124,
34. WITT, M., and ROESKY, H. W., 1990, Polyhedron, 8, 1736-1741
35. YILDIZ, M., KILIÇ, Z., HÖKELEK, T., 1999, J. Mol. Stuct., 510, 227-235

## TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam, Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı ve Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ' a teşekkürlerimi sunarım. Araştırmaların yürütülmesi sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e şükranlarımı sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin spektrumlarının kaydedilmesinde emeği geçen tüm TÜBİTAK-ATAL Temel Bilimler Araştırma Grubu görevlilerine, bileşiklerin Antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesine katkıda bulunan, Biyoloji Bölümü, Mikro Biyoloji Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Sayın Yrd. Doç. Dr. Başaran DÜLGER'e, sentezlenen maddelerin GPC ölçümlerini yapan Kimya Bölümü Araş. Gör. Dilek ŞENOL'a, DTA, TG analizlerini yapan Jeoloji Müh. Yasemin ERÇETİN'e, sürekli yanımda olan ve her türlü desteği veren aileme teşekkür ederim.

## **ÖZGEÇMİŞ**

### **Kişisel Bilgiler:**

Adı Soyadı: Sevinç YILMAZ

Doğum Yeri ve Yılı: Razgrat/Bulgaristan - 1979

Adres: Cevatpaşa Mah. Veli Yaşın Cad. Kırmızıgül Apt. 19/8 Çanakkale

### **Eğitim Durumu:**

1985-1990: Sakarya İlkokulu - Bursa

1990-1993: Ertuğrulgazi Lisesi - Bilecik

1993-1997: Ertuğrulgazi Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) - Bilecik

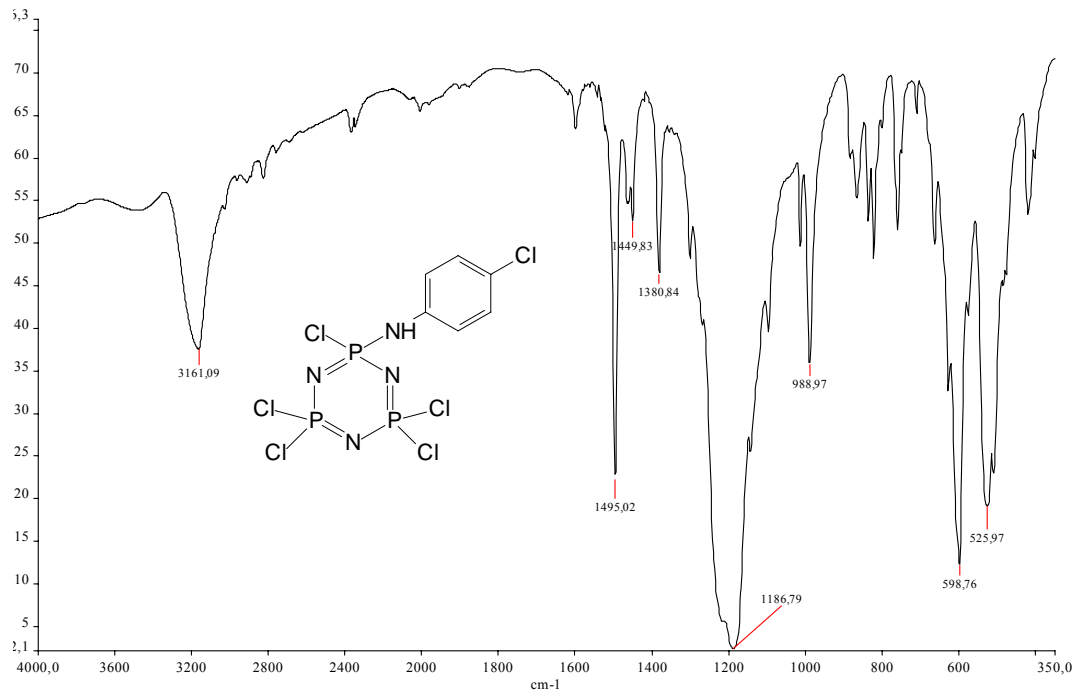
1997-2001: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü, Lisans - Çanakkale

2001- : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans - Çanakkale

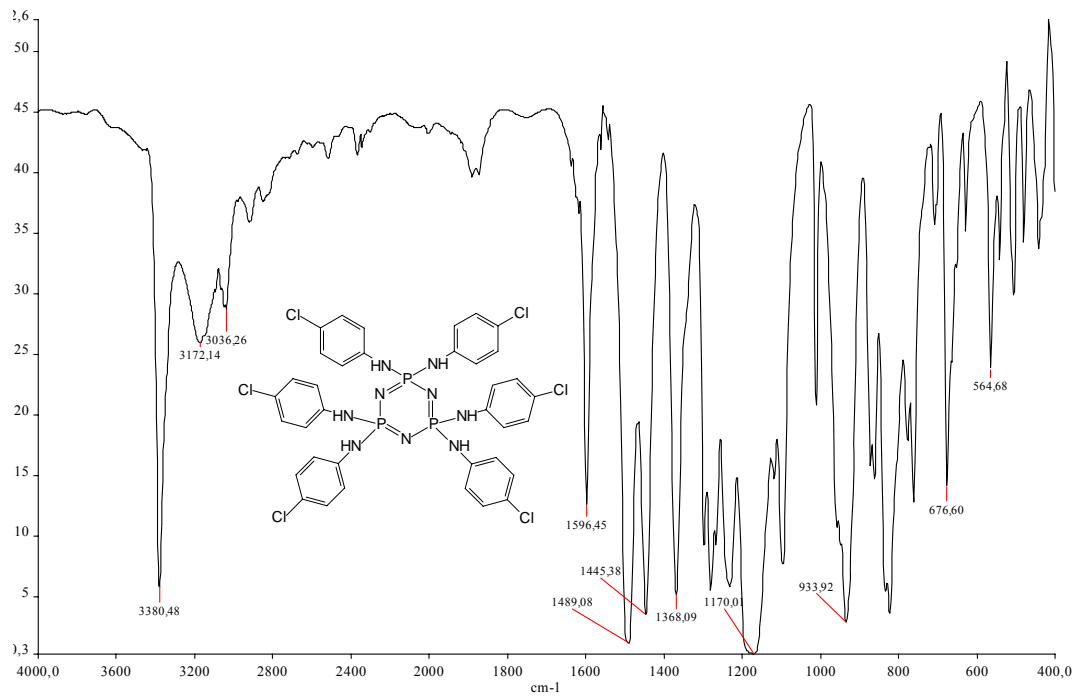
### **Mesleki Deneyim:**

2003- : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık  
Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü; Araştırma Görevlisi

## EKLER

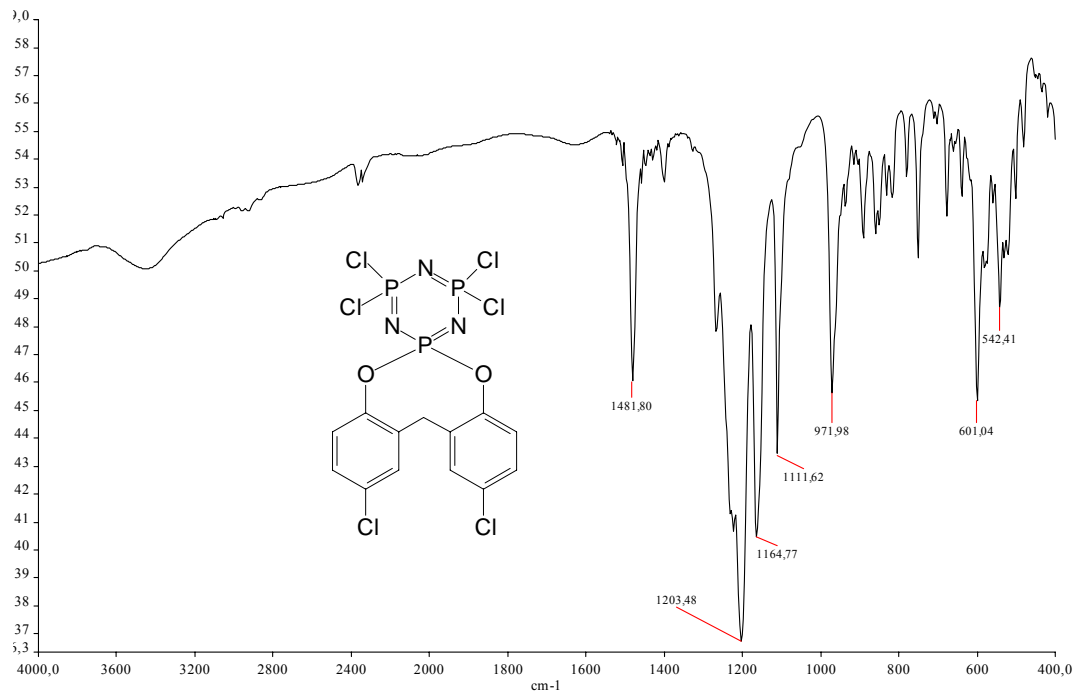


Bileşik (1)'in FT-IR spektrumu

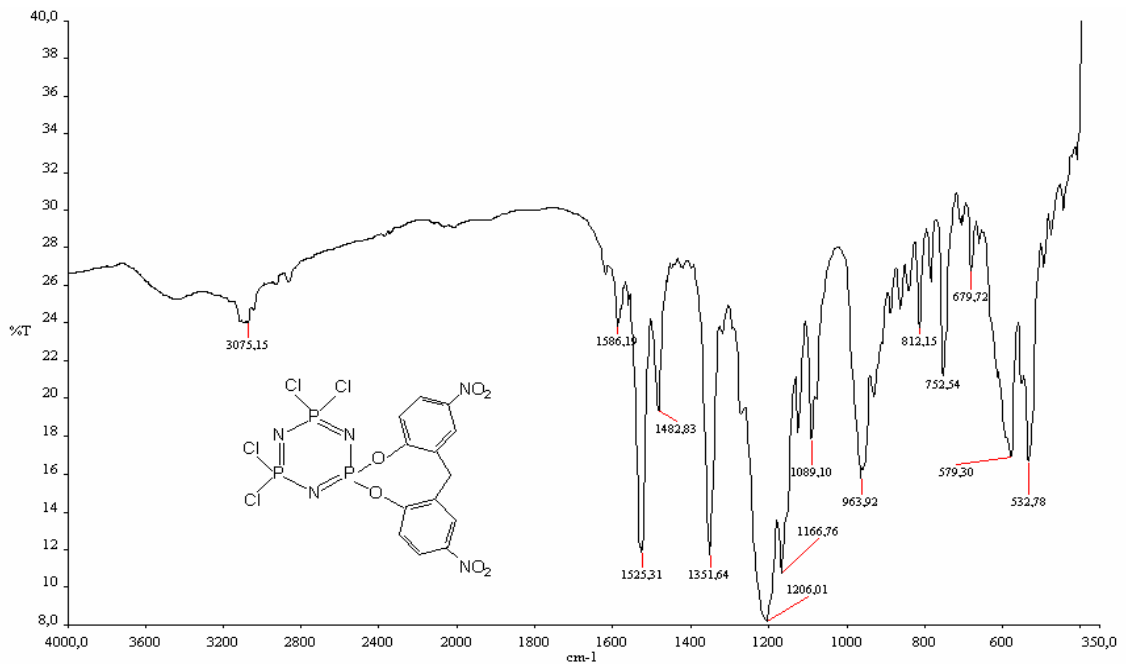


Bileşik (2)'nin FT-IR spektrumu

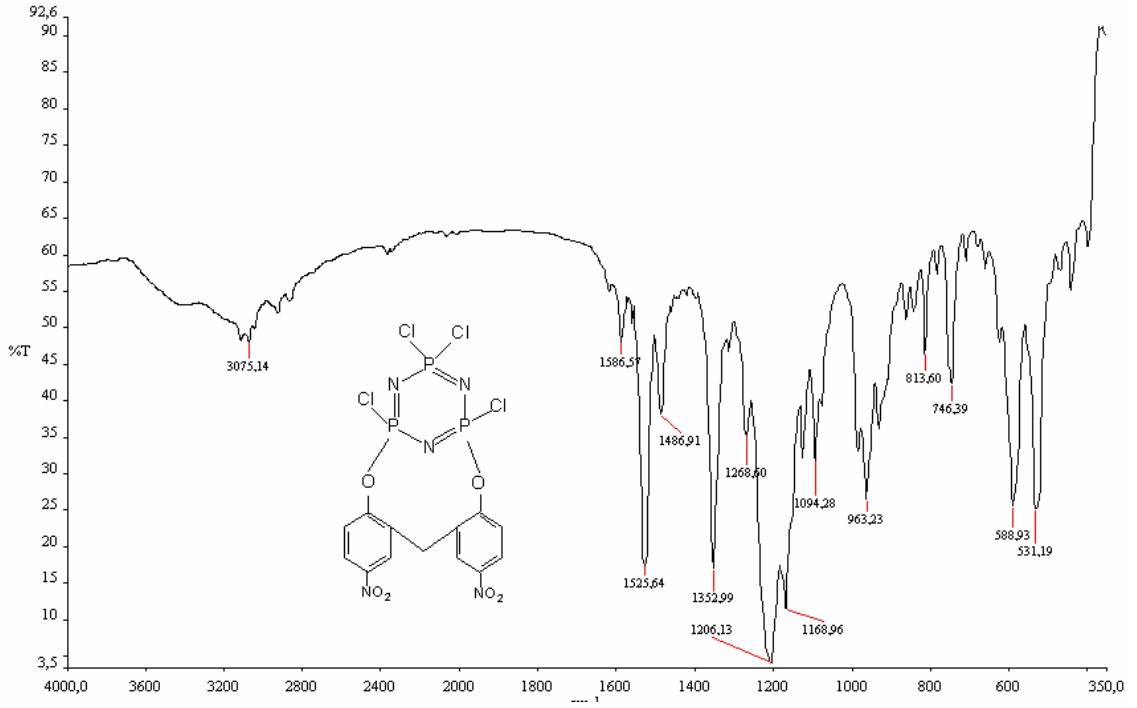




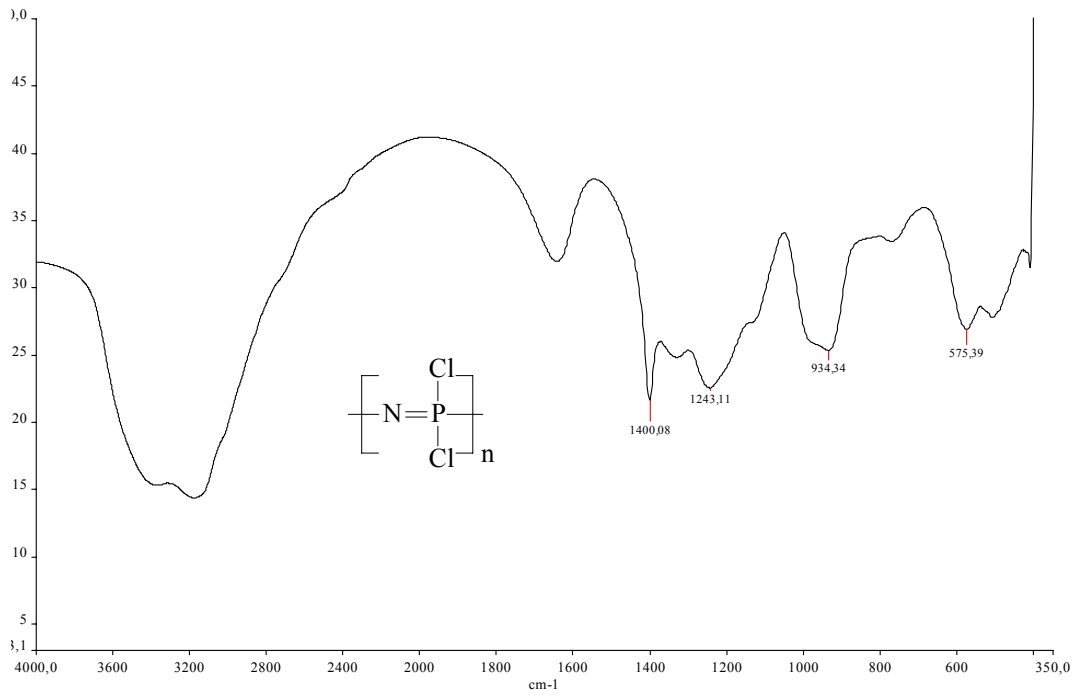
Bileşik (5)'in FT-IR spektrumu



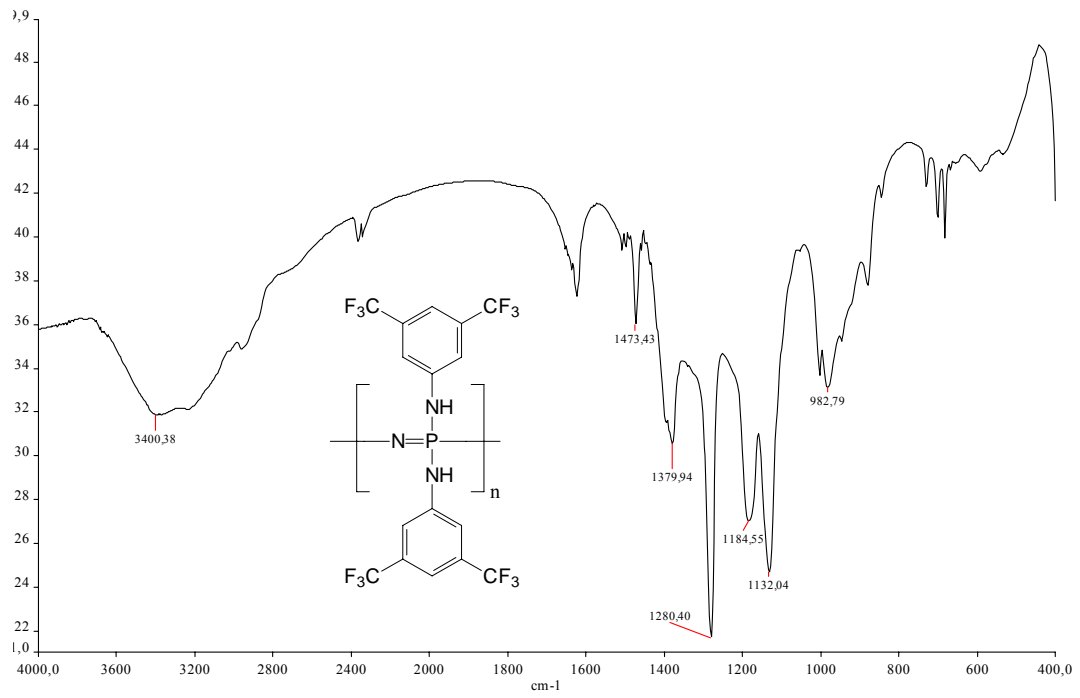
Bileşik (6)'nın FT-IR spektrumu



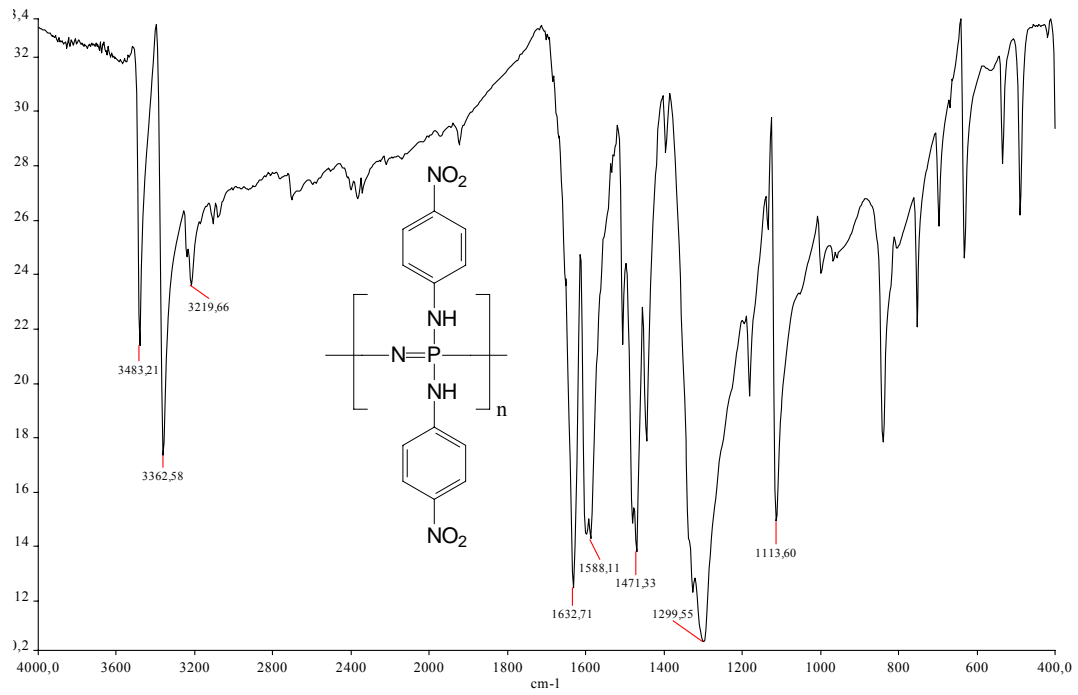
Bileşik (7)'nin FT-IR spektrumu



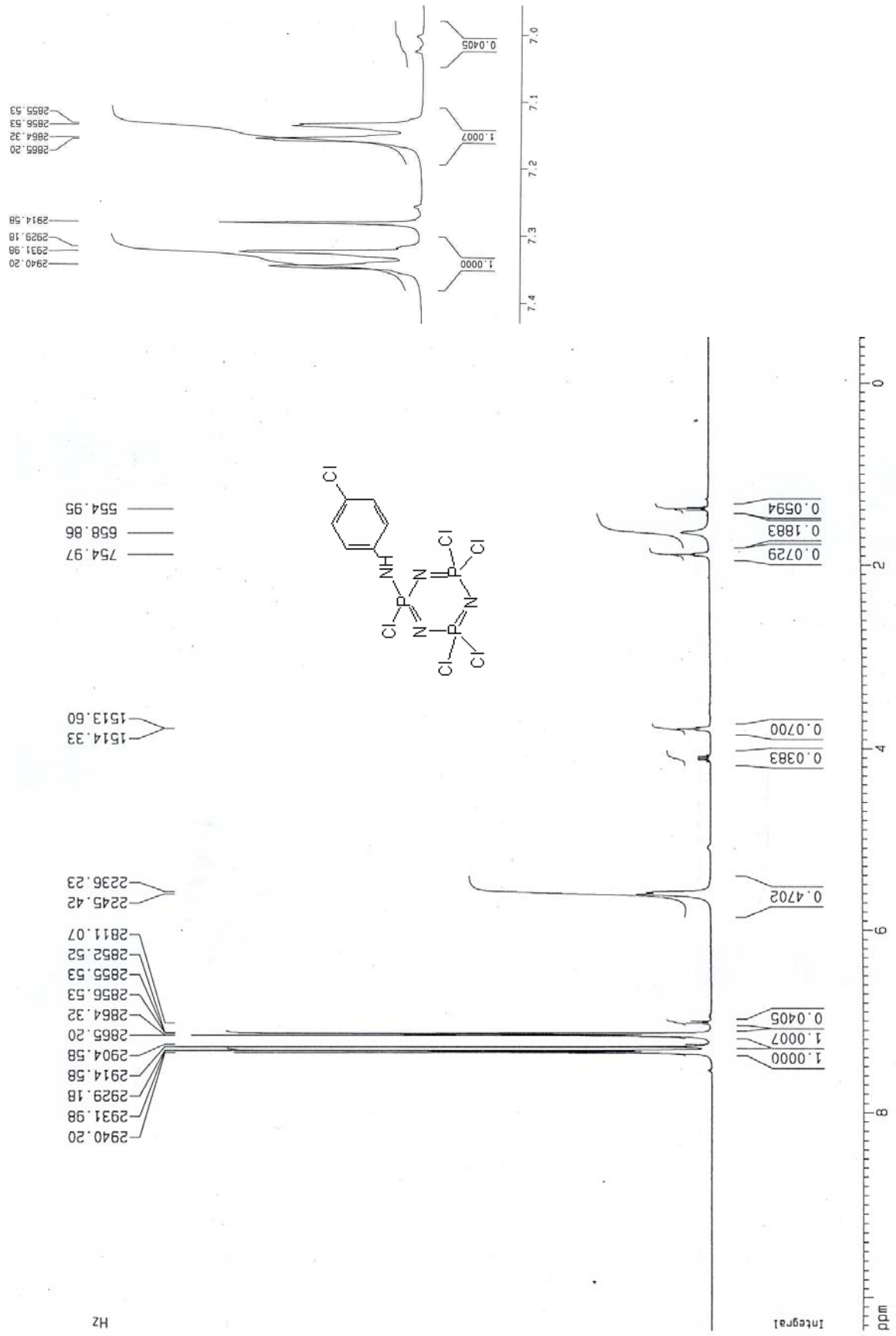
Bileşik (9)'un FT-IR spektrumu



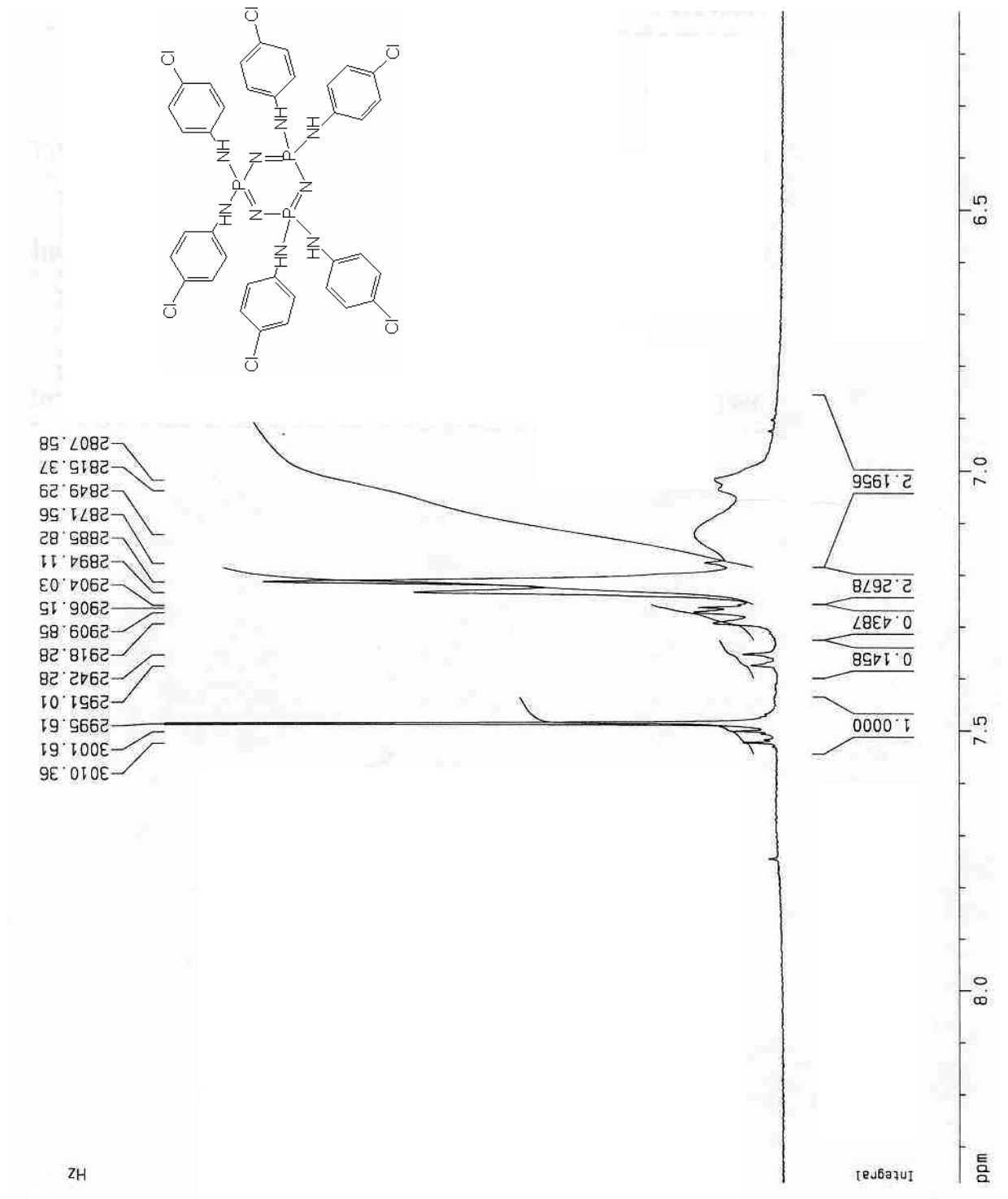
Bileşik (10)'un FT-IR spektrumu



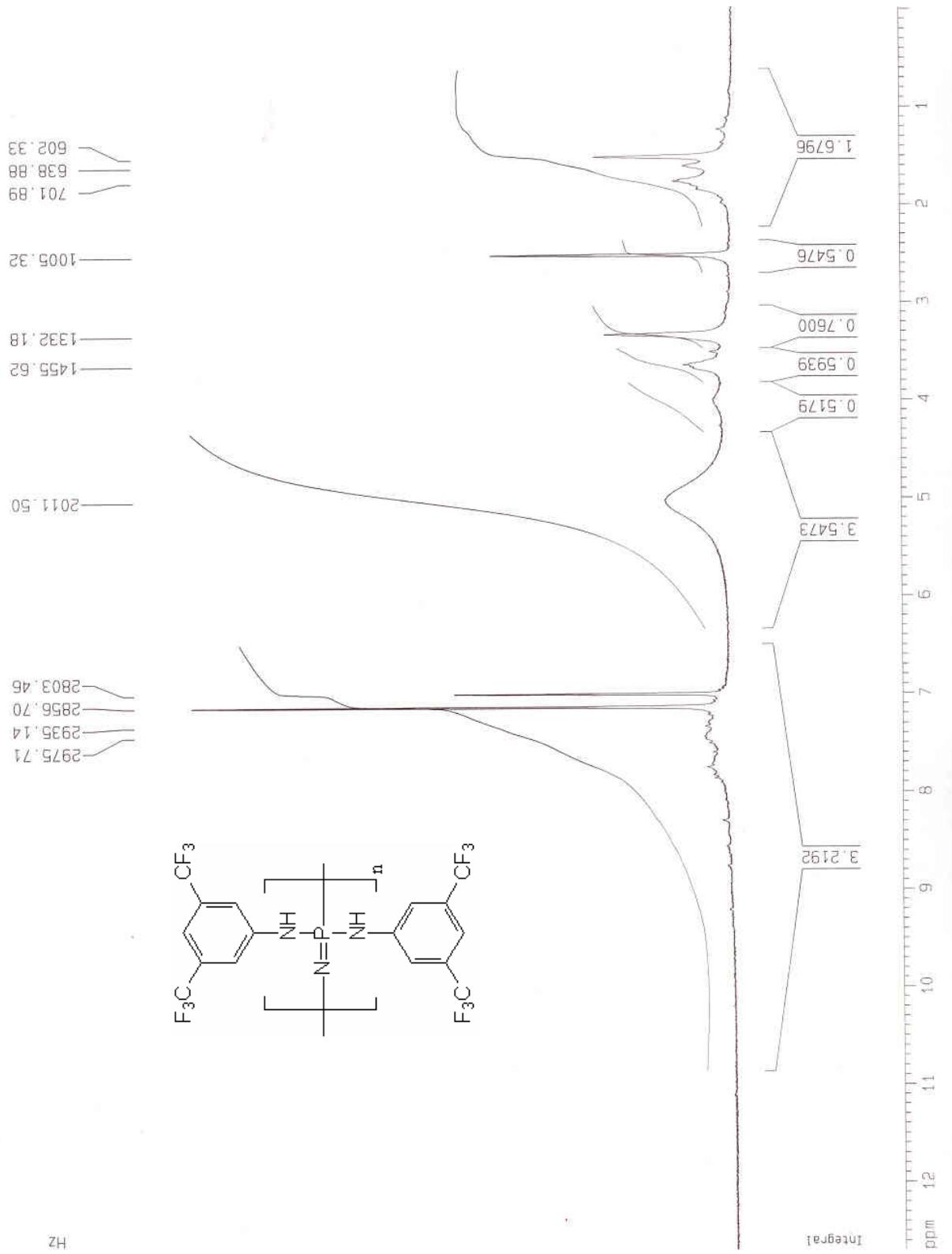
Bileşik (11)'in FT-IR spektrumu



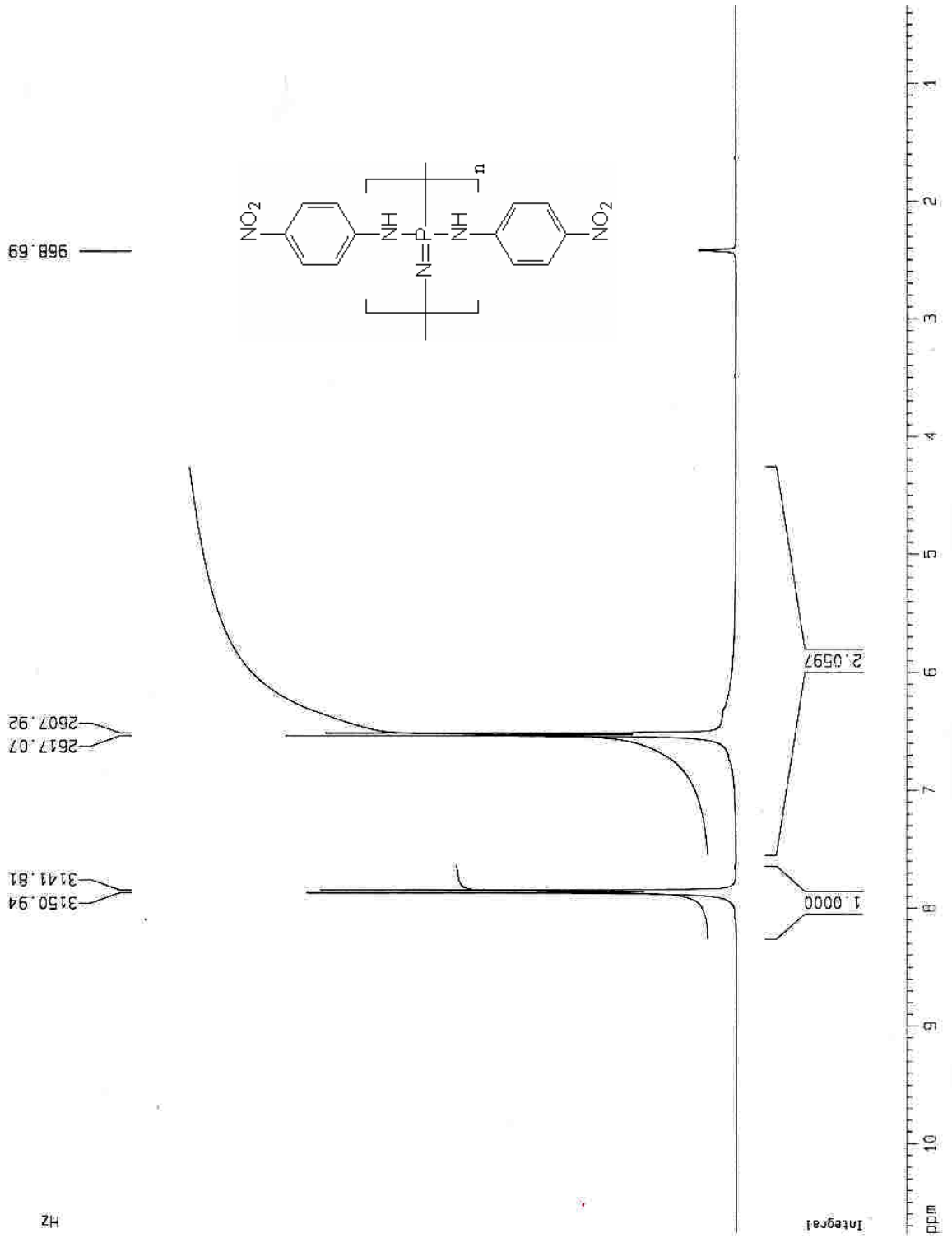
Bileşik (1)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



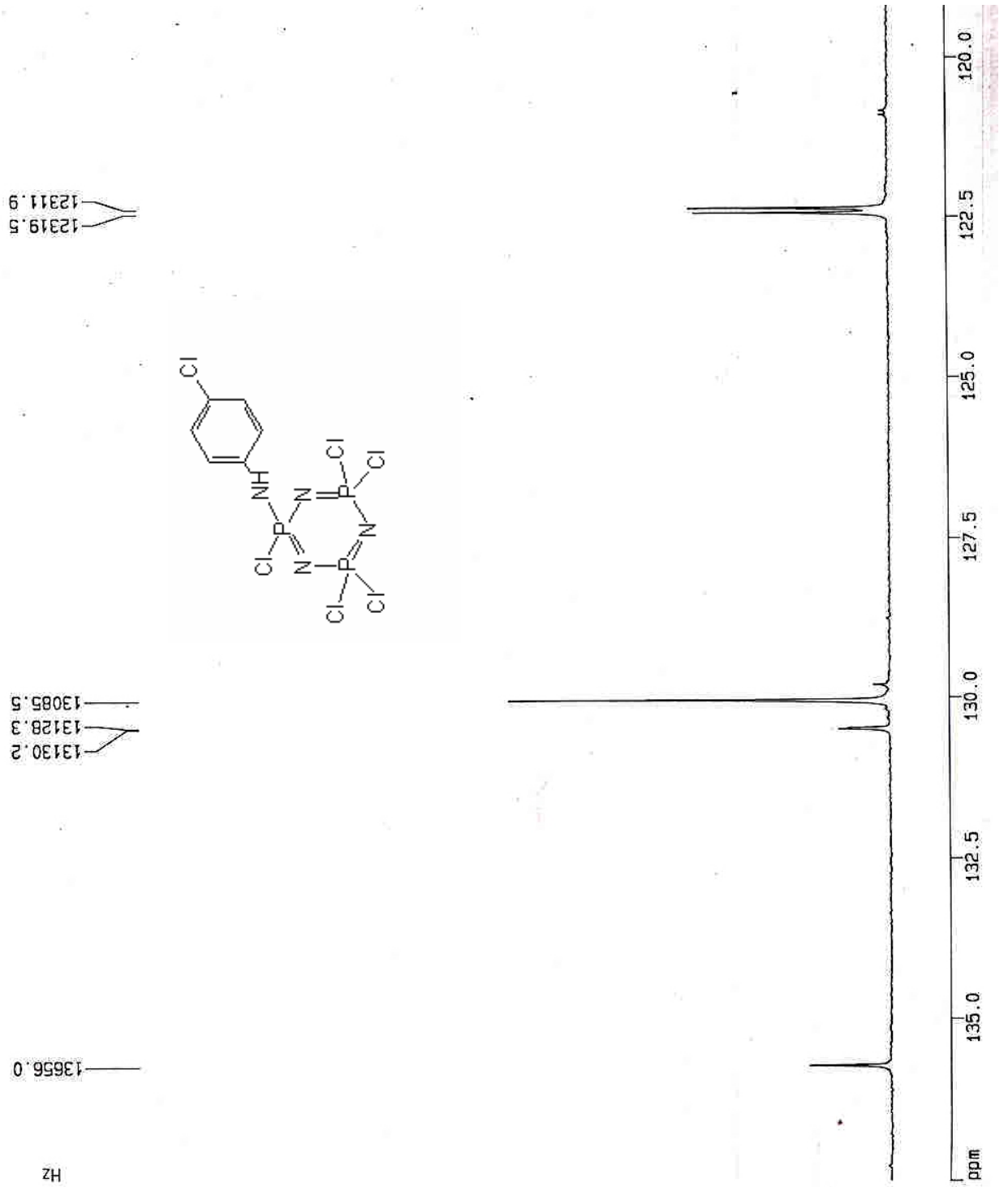
Bileşik (2)'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Bileşik (10)'un  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

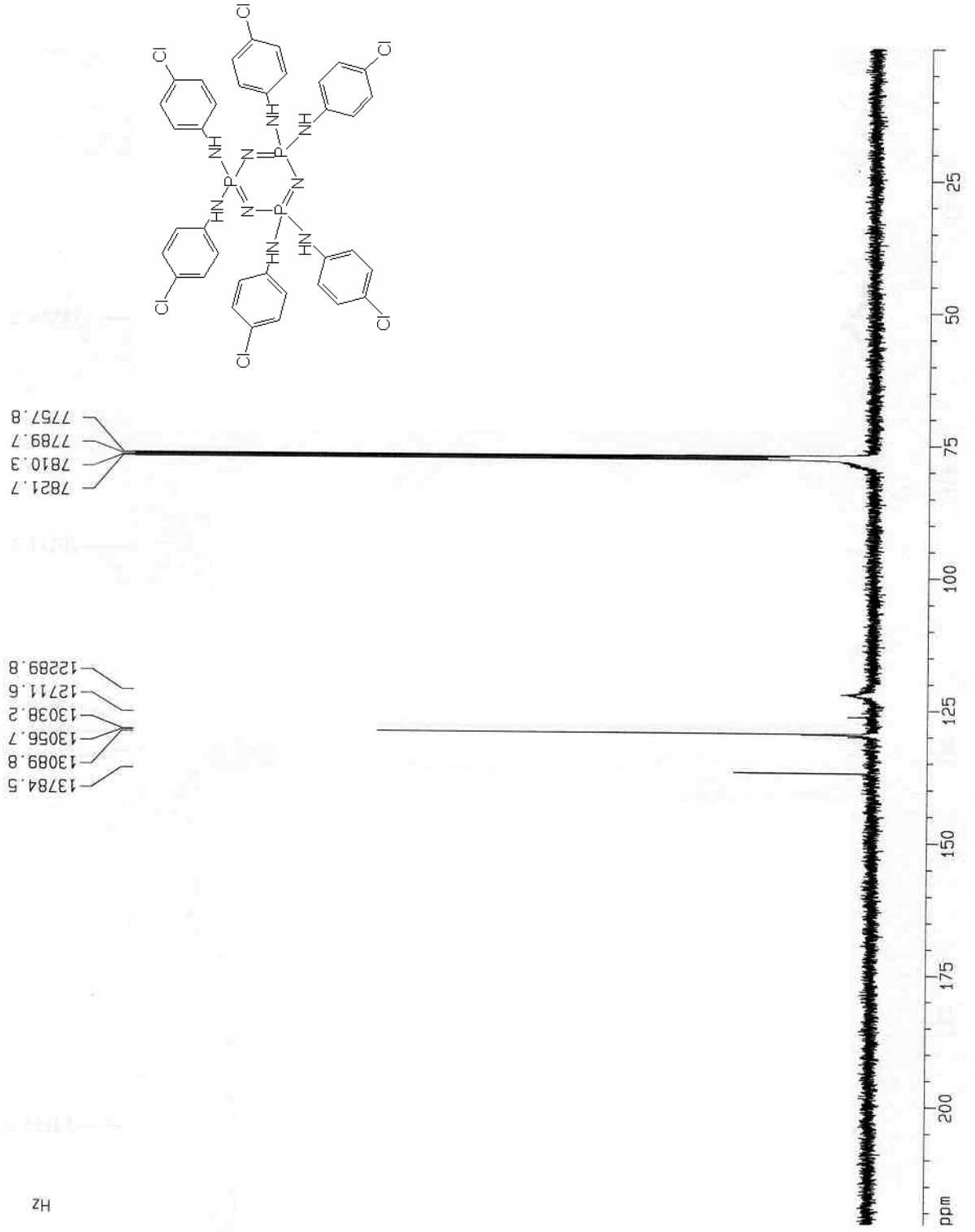


Bileşik (11)'in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

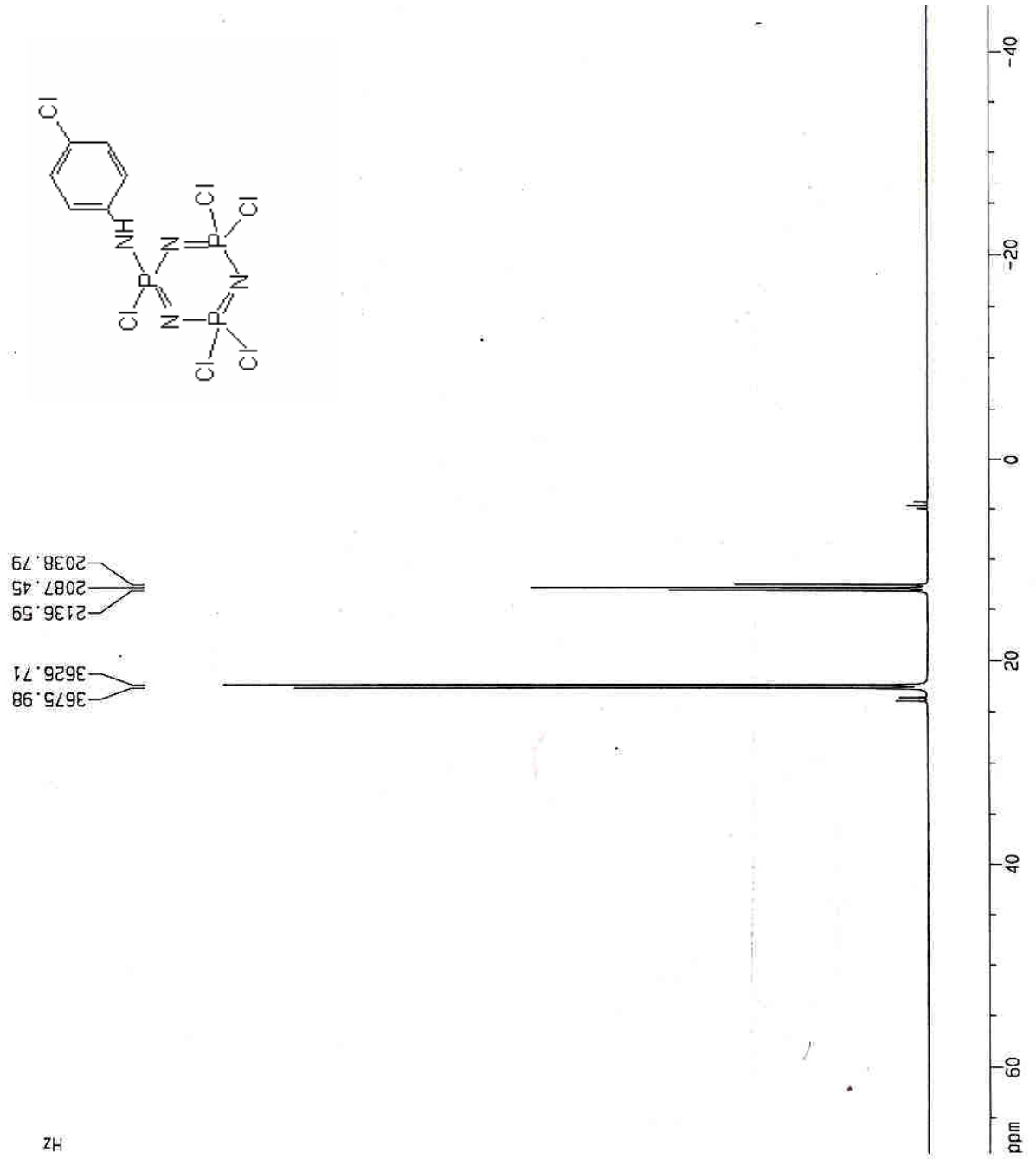


Bileşik (1)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

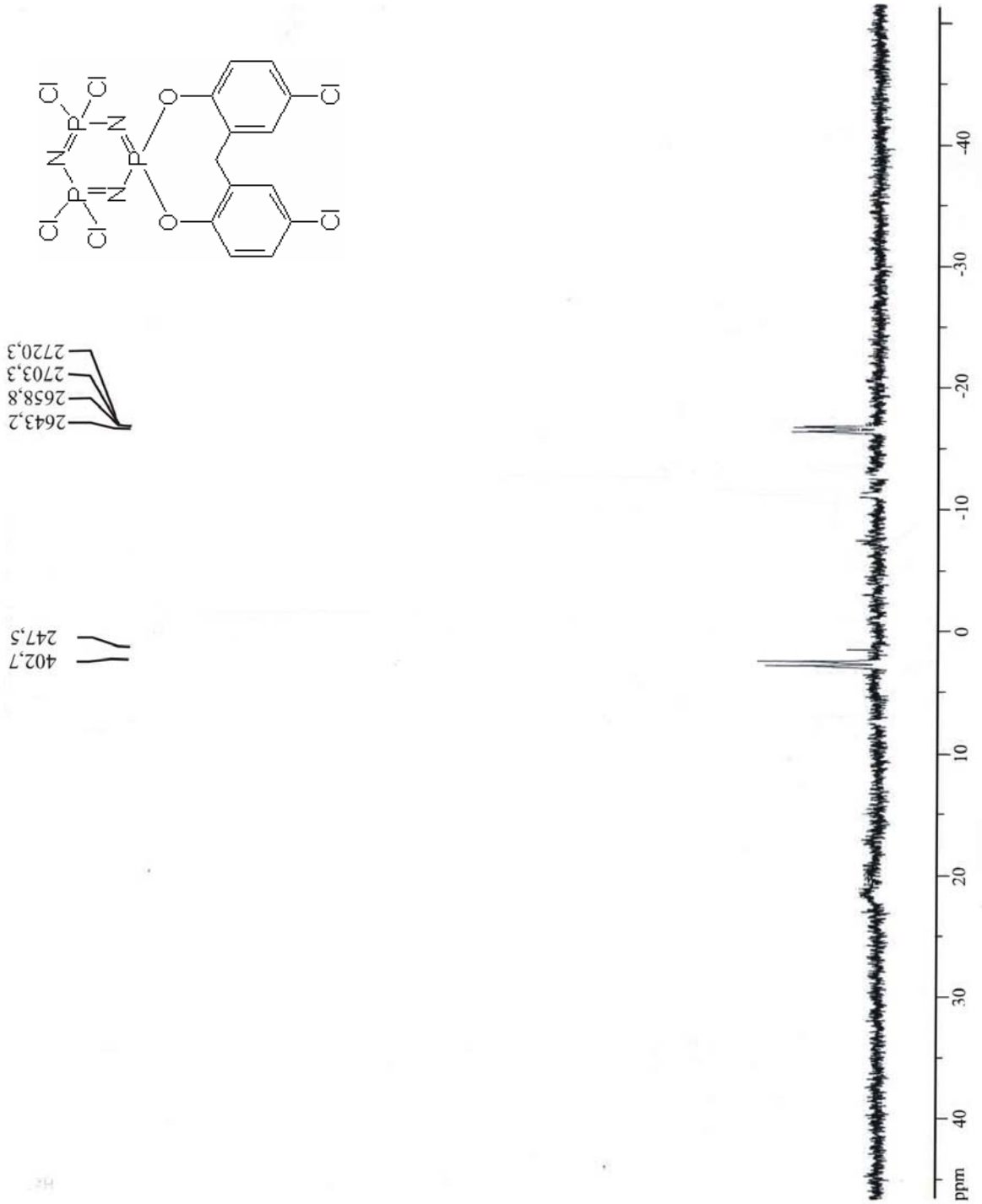




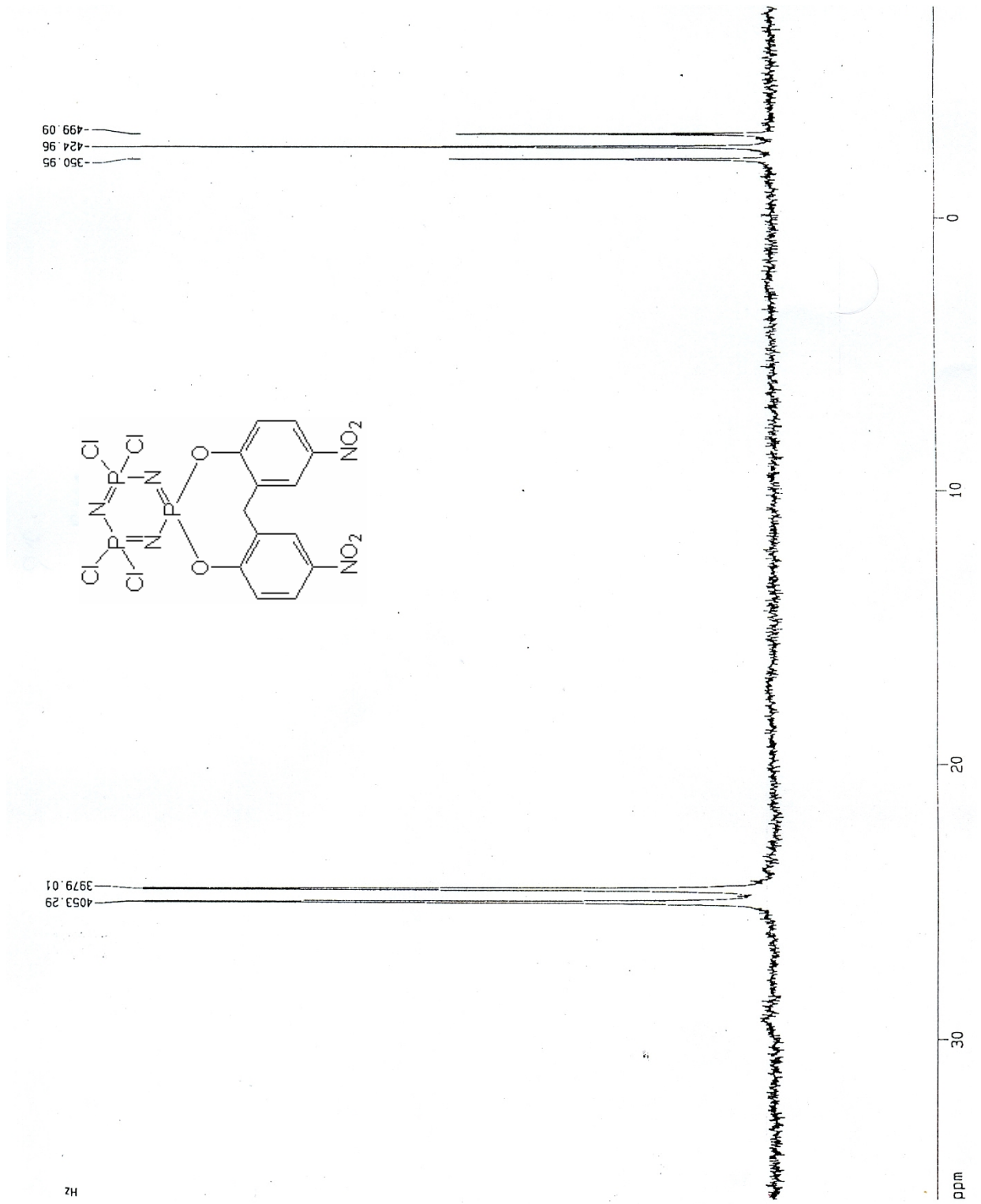
Bileşik (2)'nin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu



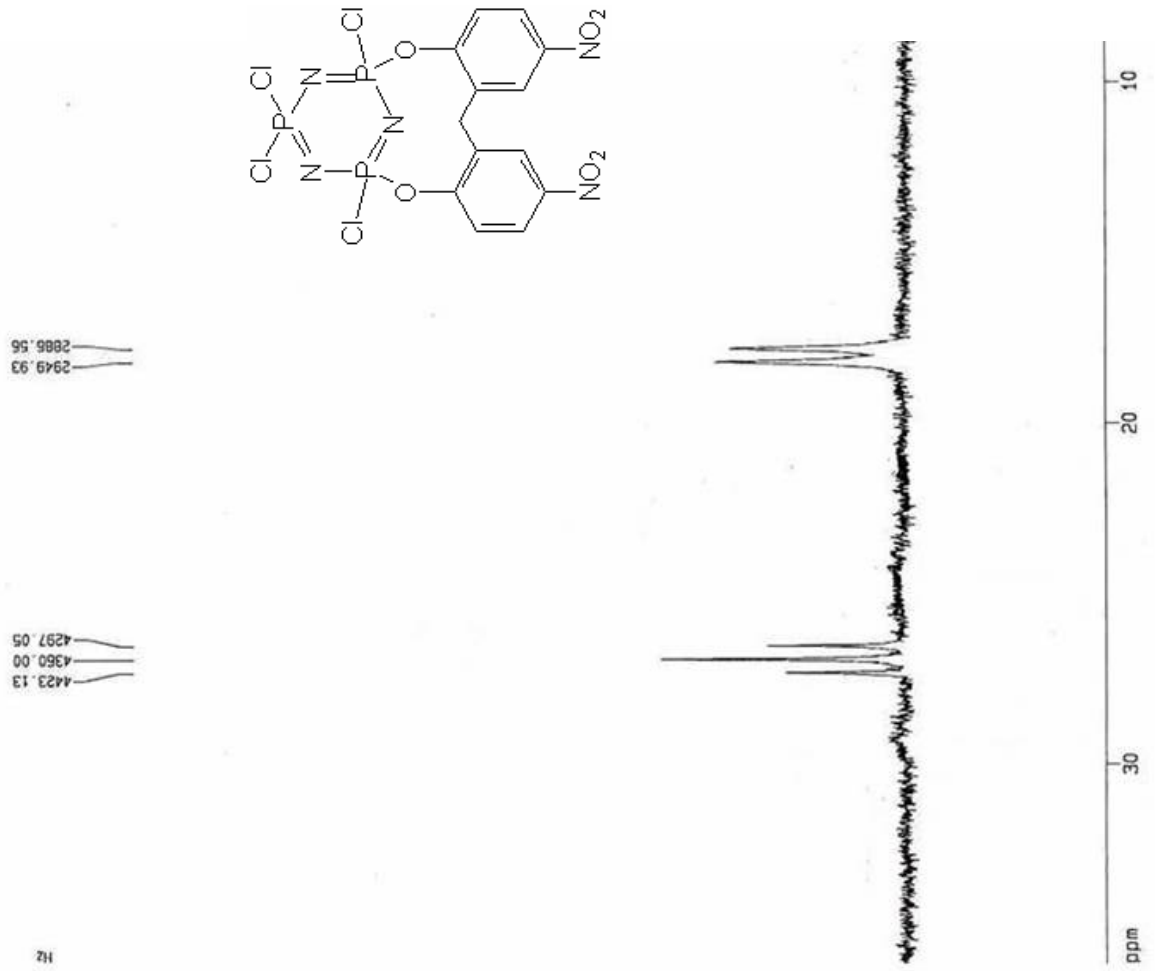
Bileşik (1)'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



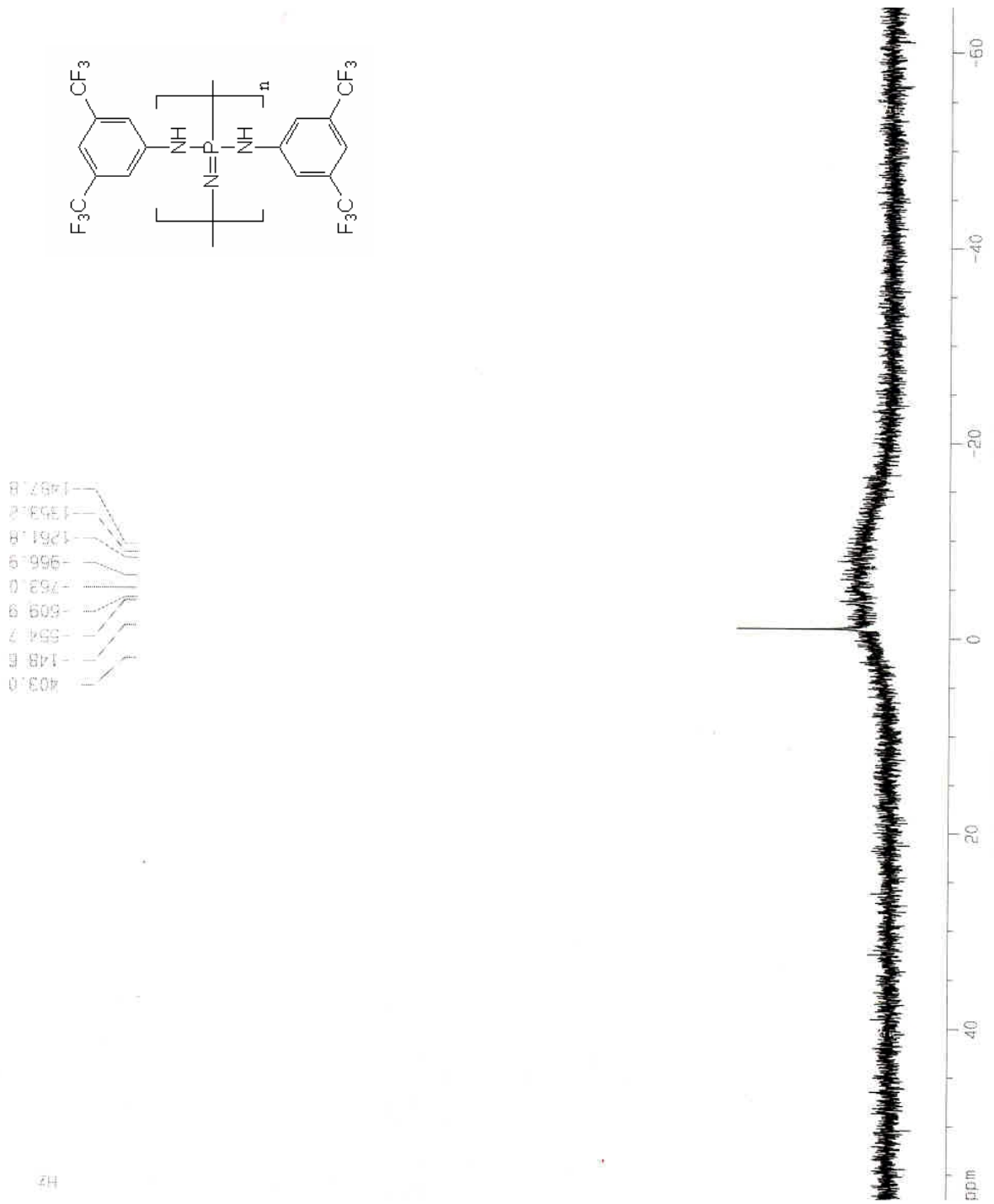
Bileşik (5)'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



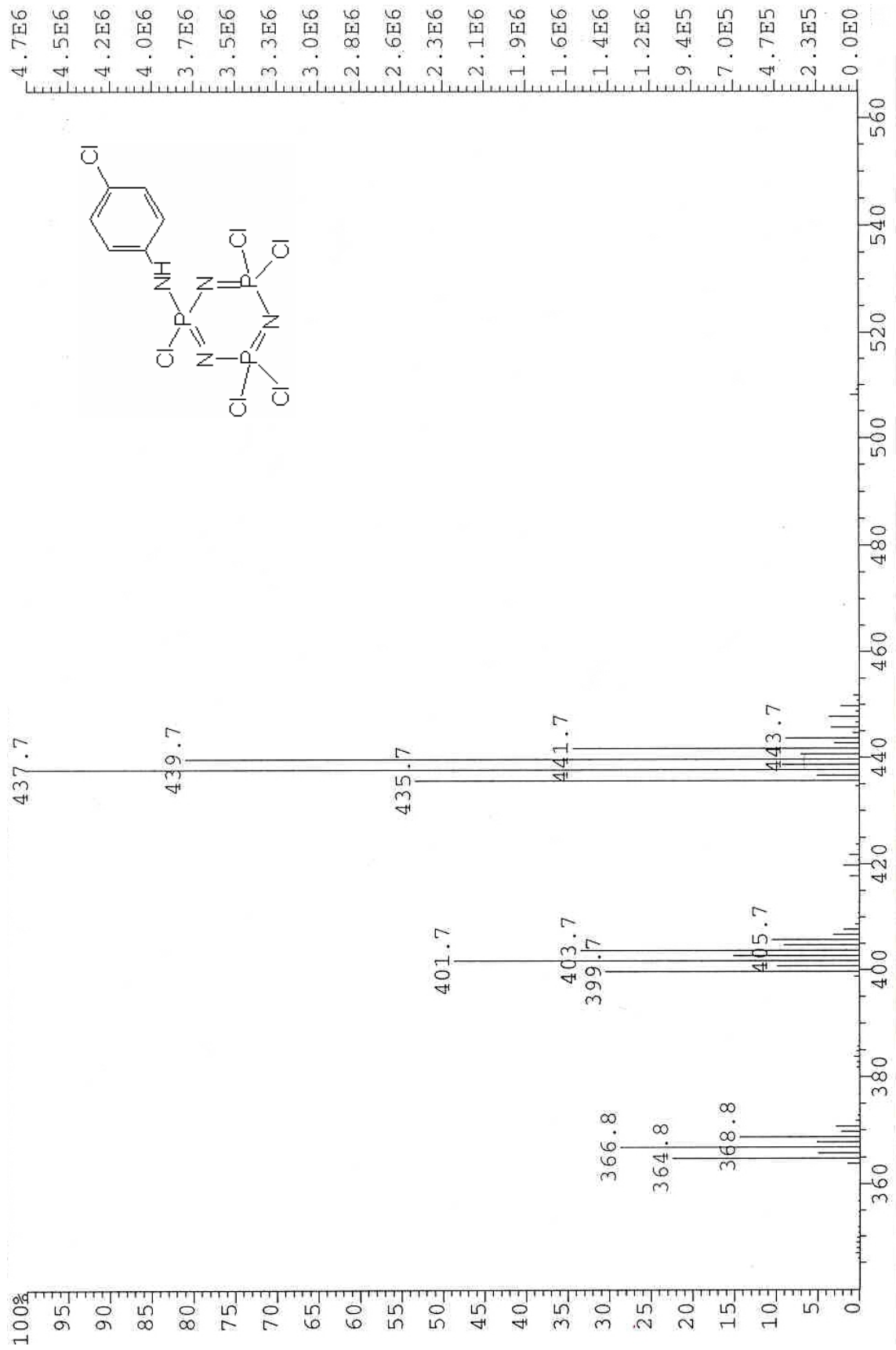
Bileşik (6)'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



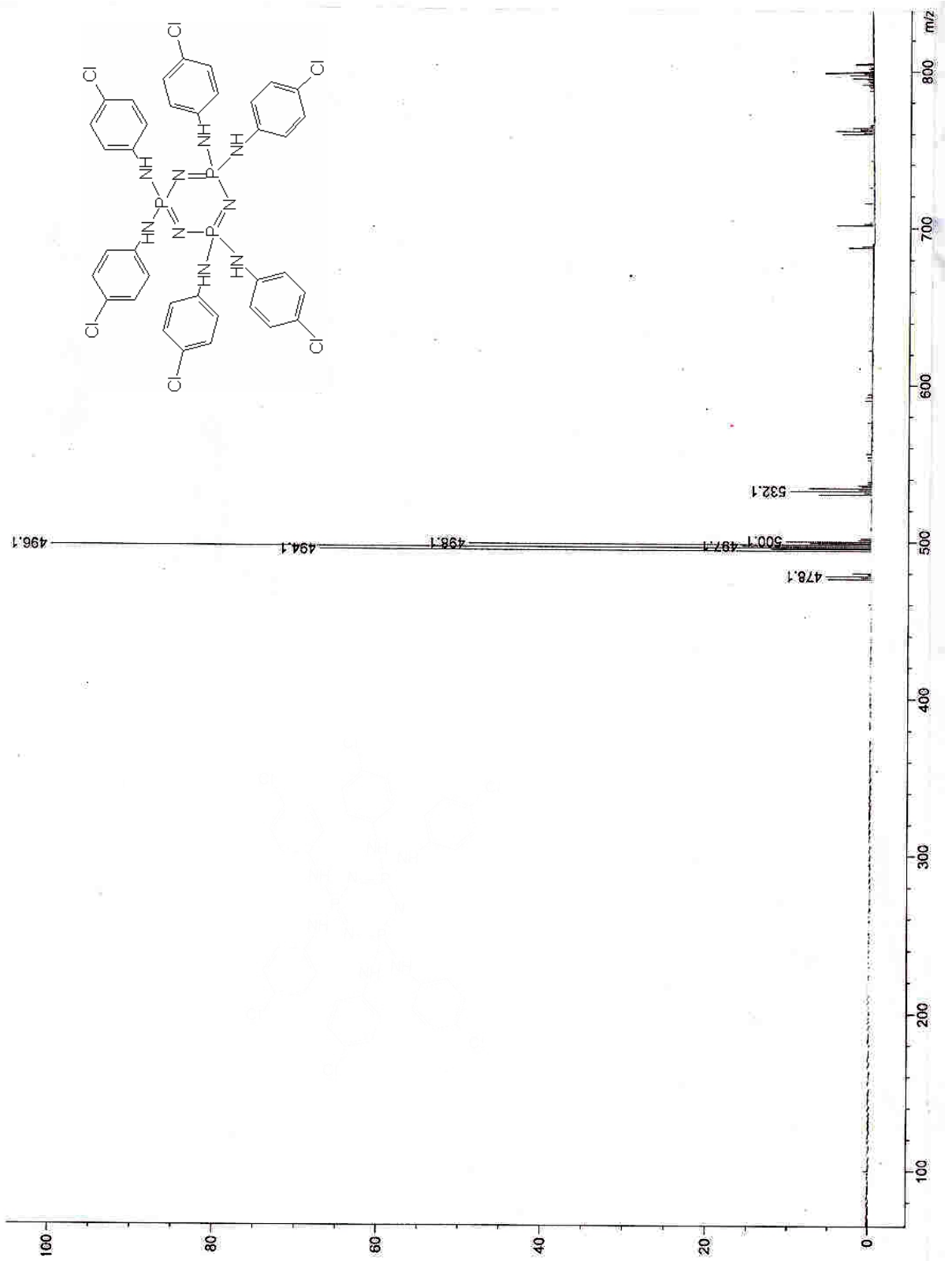
Bileşik (7)'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu



Bileşik **(10)**'in  $^{31}\text{P}$ -NMR Spektrumu

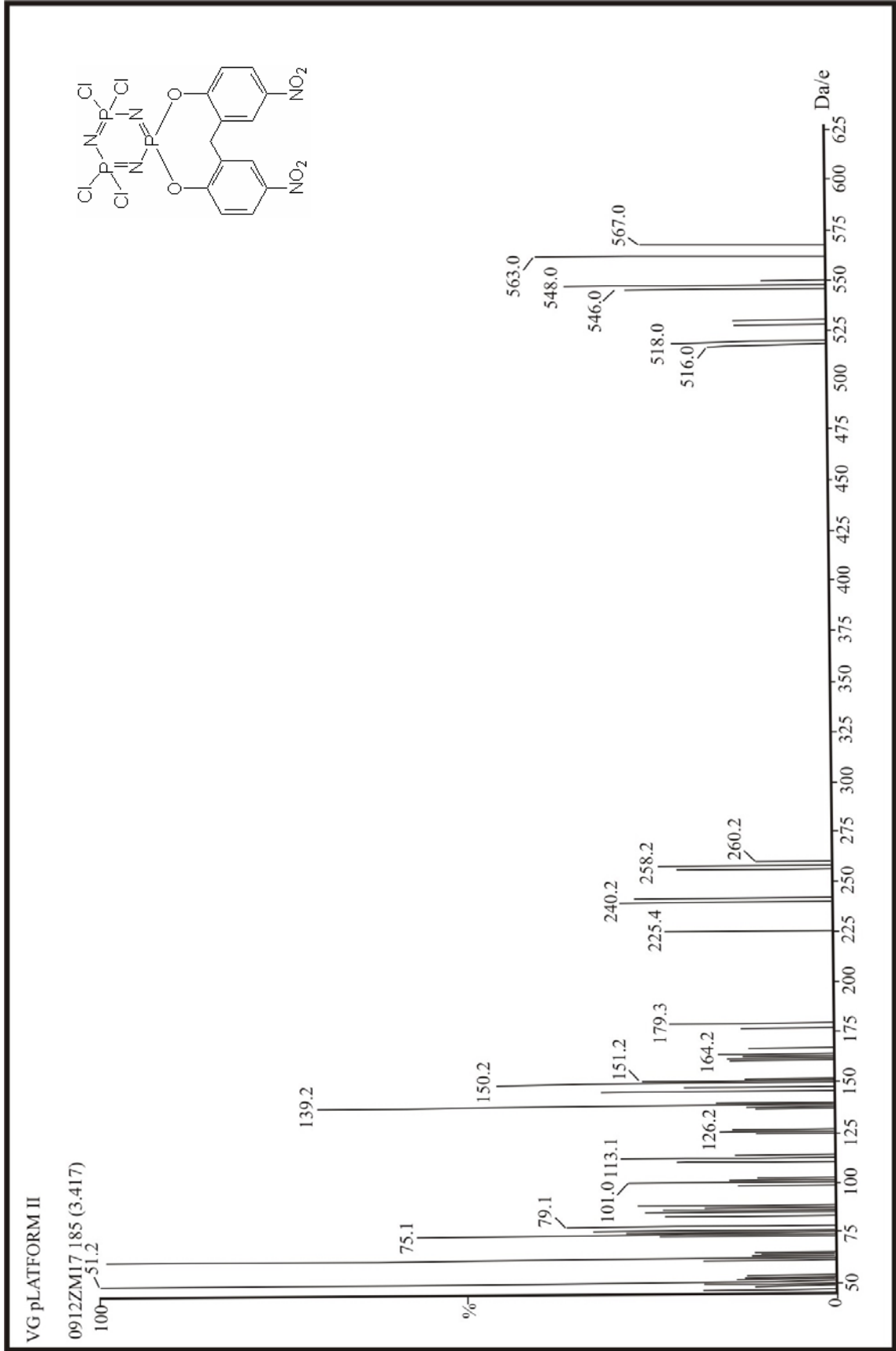


Bileşik (1)'in Kütle Spektrumu

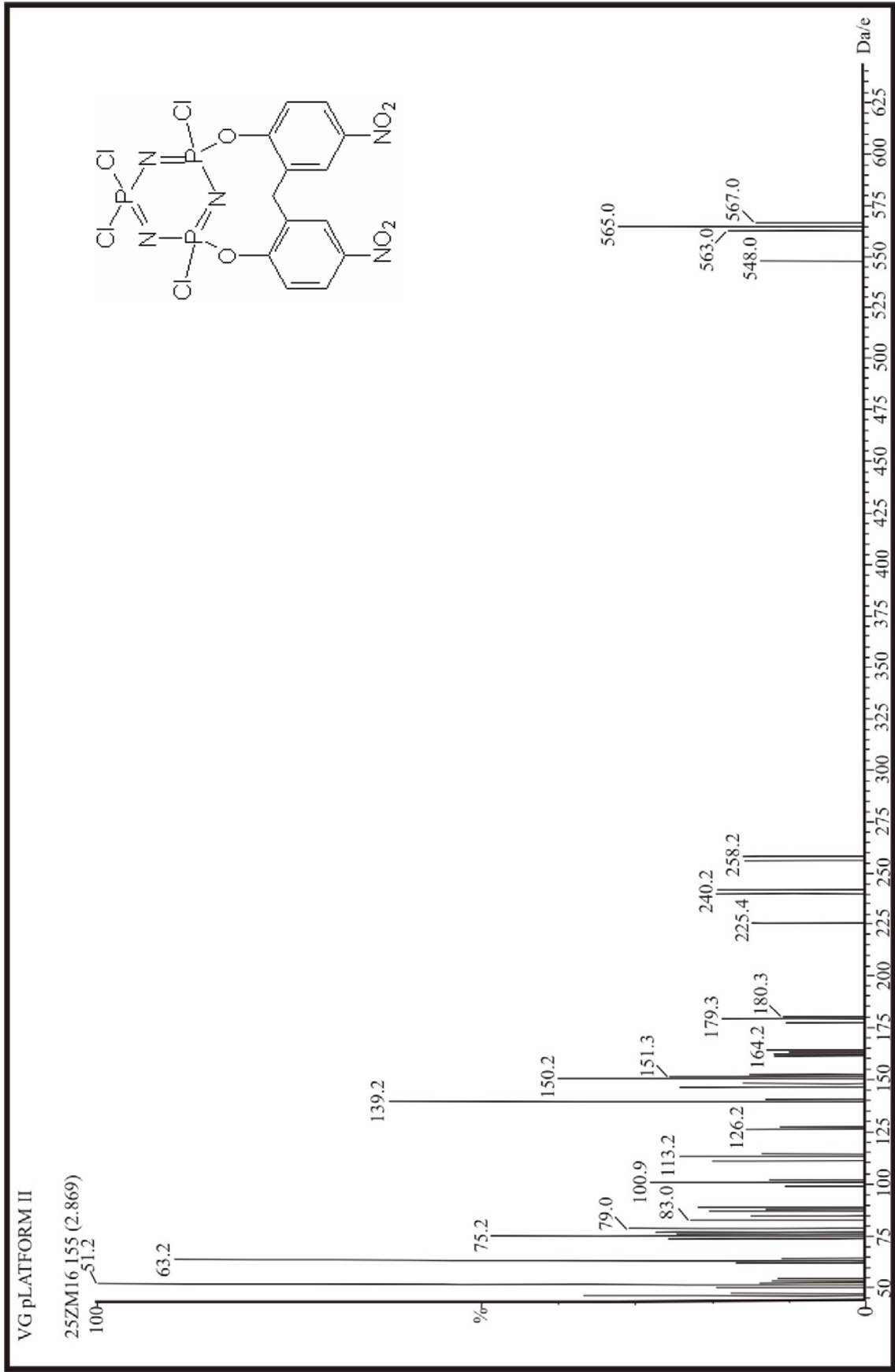


Bileşik (2)'nin Kütle Spektrumu

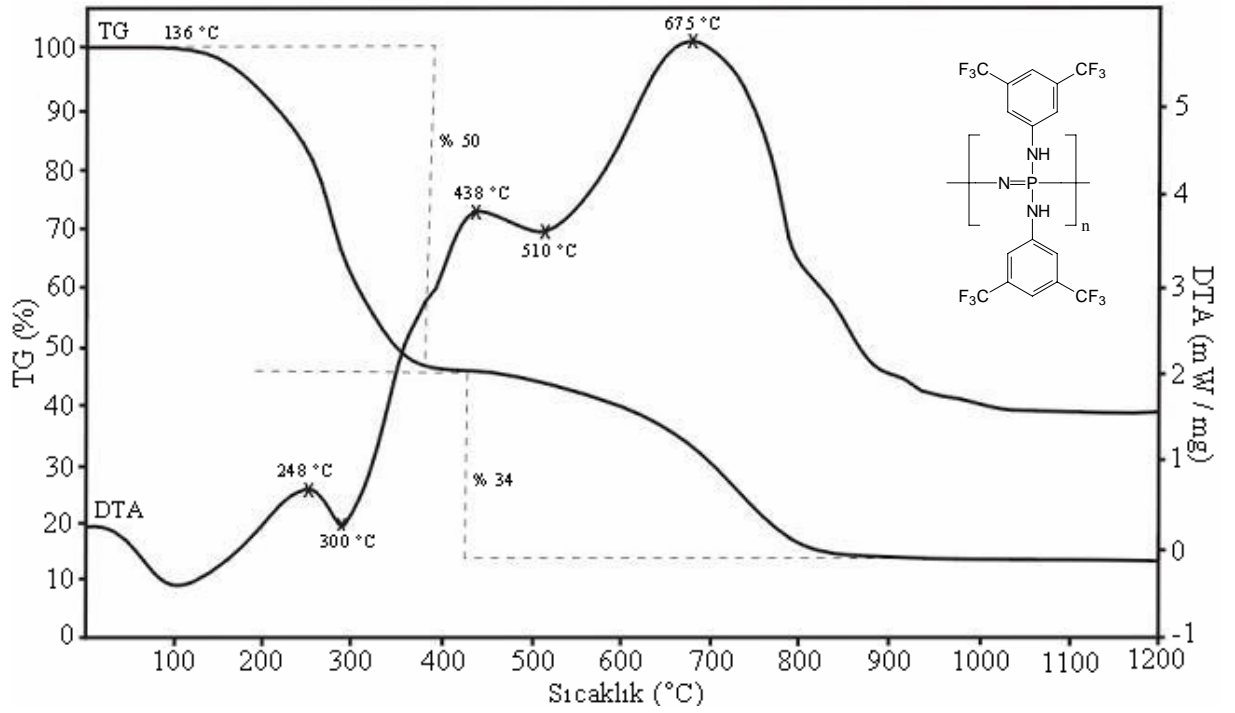




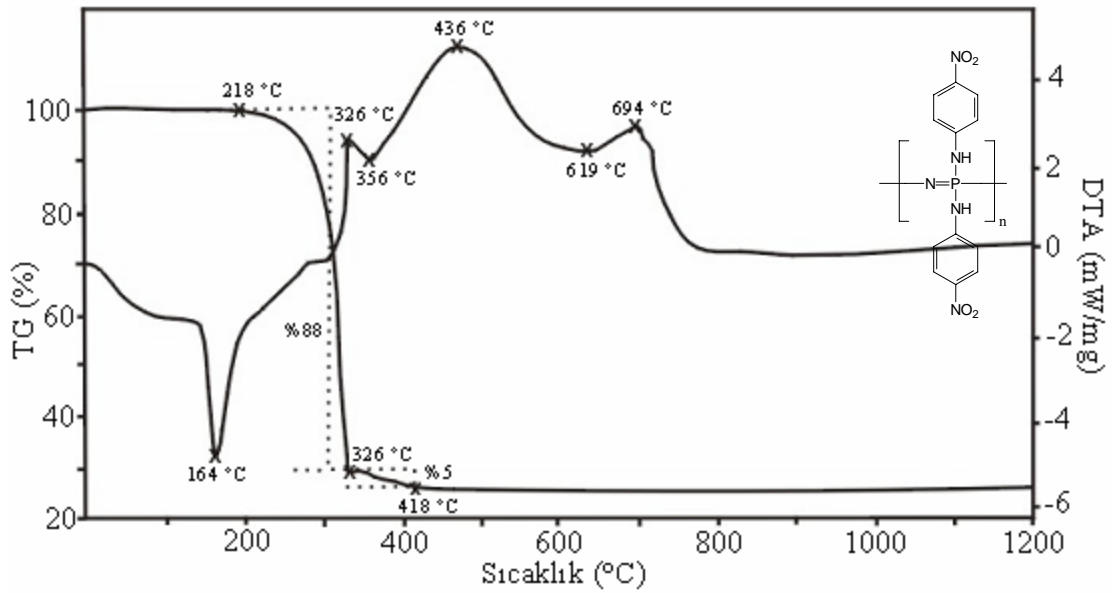
Bileşik (6)'nın Kütle Spektrumu



Bileşik (7)'nin Kütle Spektrumu



Bileşik (10)'un DTA-TG Spektrumu



Bileşik (11)'in DTA-TG Spektrumu