

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİFENİL TÜREVİ FOSFAZEN İLE 1,3-
PROPANDİOLÜN REAKSİYONU**

**Mehmet PİŞKİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr.Adem KILIÇ**

**GEBZE
2002**

.....'un tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı) :.....

Üye :.....

Üye :.....

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun.....tarih ve.....sayılı kararı

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİFENİL TÜREVİ FOSFAZEN İLE 1,3-
PROPANDİOLÜN REAKSİYONU**

**Mehmet PİŞKİN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2002**

ÖZET

Bu çalışmada heksaklorosiktrifosfazatrien (trimer) ile 2,2'-dihidroksibifenil K_2CO_3 varlığında asetonda oda sıcaklığında 30 dakika etkileştirildi. Uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucu monospiro $N_3P_3Cl_4(OC_6H_4C_6H_4O)$ (I) bileşiği ve bispiro $N_3P_3Cl_2(OC_6H_4C_6H_4O)_2$ (II) bileşikleri elde edildi.

Elde edilen $N_3P_3Cl_2(OC_6H_4C_6H_4O)_2$ (II) ile 1,3-propandiol tetrahidrofuranda baz olarak NaH kullanılarak argon atmosferinde oda sıcaklığında 4 saat etkileştirildi. Uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucunda (III) Nolu bileşik $N_3P_3(OC_6H_4C_6H_4O)_2(OCH_2CH_2CH_2O)$ izole edildi.

Hazırlanan bileşiklerin yapıları FT-IR, ^{31}P NMR, ^1H NMR, element analizi, X-ışınları kırınımı ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile yapılan ölçümlerden elde edilen veriler yardımıyla aydınlatıldı.

ABSTRACT

In this study firstly the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) with 2,2'-dihydroxybiphenyl was made in the presence of K_2CO_3 in acetone for 30 minutes at room temperature and the reaction mixture was purified. Monospiro compound $N_3P_3Cl_4(OC_6H_4C_6H_4O)$ (I) and bispiro compound $N_3P_3Cl_2(OC_6H_4C_6H_4O)_2$ (II) were isolated.

After the reaction compound $N_3P_3Cl_2(OC_6H_4C_6H_4O)_2$ (II) with 1,3-dihydroxypropane was carried out base of NaH in tetrahydrofuran for 4 hours at room temperature, the reaction mixture was purified and compound $N_3P_3(OC_6H_4C_6H_4O)_2OCH_2CH_2CH_2O$ (III) was isolated.

The structure of these compounds were explained by the methods of FT-IR, ^1H NMR, ^{31}P NMR, X-Ray Diffractometer, elemental analysis and mass spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada tez konusunu öneren ve tez çalışmasının sonuçlandırılmasında bana her türlü desteği sağlayan, çalışmalarım sırasında bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren danışmanım, Kimya Bölüm Başkanı; değerli hocam sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımını gördüğüm, GYTE Kimya Bölümü'nde görevli tüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince, gösterdikleri anlayış, destek ve verdikleri güven için, anneme, babama ve ablama teşekkür ederim.

Mehmet PİŞKİN

Temmuz 2002

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
KISALTMALAR	IX
ŞEKİLLER	X
TABLolar	XI
SPEKTRUMLAR	XII
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Tarihçesi, Sentezi ve Hidrolizi	2
2.2. P-N Bileşiklerinin ve Fosfazenlerin Sınıflandırılması	5
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatriendeki P-N Bağlarının Bazikliği	7
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Sterokimyası ve Reaksiyon Mekanizması	8
2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksi ve Ariloksi Türevleri	11
2.5.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri	11
2.5.2. Sübstitüsyona Nükleofilliğin Etkisi	12
2.5.3. Çözücünün Etkisi	14
2.5.4. Kullanılan Bazın Etkisi	15
2.5.5. Sıcaklığın Etkisi	17
2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	18
2.6.1. Sıvı Kristal	18
2.6.2. Gaz Geçirgenliği	18
2.6.3. Gaz Sensör	19
2.6.4. Tıbbi Uygulama Alanları	19
2.6.5. Isıya Karşı Dayanıklılığı	20

2.6.6. Toksik Etkileri	20
2.7. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	21
2.7.1. IR İncelemeleri	21
2.7.2. Kütle Spektrometresi	23
2.7.3. Nükleer Manyetik Rezonans	25
2.7.3.1. ³¹ P NMR Kaymaları	26
2.7.3.2. Proton Kimyasal Kaymaları	29
3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	30
3.1. Kullanılan maddeler	30
3.2. Kullanılan aletler	30
4. DENEYSEL BÖLÜM	31
4.1. Genel İşlemler	31
4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2'-Dihidroksibifenilin Reaksiyonu	32
4.3. Bisspiro Bileşiğinin (II) 1,3-Propandiolle Reaksiyonu	33
5. SONUÇLAR VE YORUMLAR	34
5.1. 2,2'-Dihidroksibifenil İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Reaksiyonunda Oluşan (I) Nolu Ürünün Yapı Analizi	34
5.2. 2,2'-Dihidroksibifenil İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Reaksiyonunda Oluşan (II) Nolu Ürünün Yapı Analizi	35
5.3. Bisspiro (II) Bileşiği İle 1,3- Propandiolün Reaksiyonunda Oluşan (III) Nolu Ürünün Yapı Analizi	36
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	53

KISALTMALAR

Kisaltmalar	Açıklama
en	Erime Noktası
pKa	Asitlik Sabiti
UV-Vis	Mor ötesi-Görünür Bölge
IR	Kırmızı ötesi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
J	Eşleşme Sabiti
δ	Kimyasal Kayma
Ltd	Limited
THF	Tetrahidrofuran
DCM	Diklormetan
FAB	Fast Atomic Bombardman
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
TLC	Thin Layer Chromotography

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien uzaysal dağılımı	3
2.2. $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$ bileşiğinin yapısı	6
2.3. Trimer ile monofonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonlarında gözlenen yerdeğiştirme kalıpları	9
2.4. 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazenin yapısı	9
2.5. Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal yerdeğiştirme kalıpları	10
2.6. Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal olmayan yerdeğiştirme kalıpları	10
2.7. Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin verdiği yapılar	11
2.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende Non-geminal Sübstitüsyonla <i>cis</i> -ve <i>trans</i> İzomerlerinin Oluşumu	13
2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Fenilleme Reaksiyonu Sırasında Açığa Çıkan Yan Ürünler	13
5.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2'-Dihidroksibifenil İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan (I) Nolu Ürün	34
5.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2'-Dihidroksibifenil İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan (II) Nolu Ürün	36
5.3. (II) Nolu Ürünle 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan (III) Nolu Ürün	37
5.4. (III) Nolu Bileşiğin X-Işınımı Kırınım Yöntemi İle Bulunan Yapısı	38

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Bazı P-N bileşiklerinin sınıflandırılması	5
2.2. Nitrobenzende bazı siklofosfazenlerin bazikliği	8
2.3. Siklo ve Polifosfazenler İçin P-N Gerilme Titreşimleri	22
2.4. Siklofosfazenlerin Birinci İyonlaşma Potansiyelleri	24
2.5. Bazı Fosfazenler İçin ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri	26
2.6. ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Bölgeleri	28
3.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	30
3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Aletler	30
5.1. (I) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	34
5.2. (II) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	36
5.3. (III) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	37
5.4. (III) Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri	39
5.5. (III) Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Uzunlukları	39
5.6. (III) Numaralı Bileşiğe Ait Bağ Açıları	40

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrumlar	Sayfa
5.1. (I) Numaralı Bileşiğin IR Spektrumu	41
5.2. (I) Numaralı Bileşiğin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	42
5.3. (I) Numaralı Bileşiğin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	43
5.4. (II) Numaralı Bileşiğin IR Spektrumu	44
5.5. (II) Numaralı Bileşiğin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	45
5.6. (II) Numaralı Bileşiğin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	46
5.7. (III) Numaralı Bileşiğin IR Spektrumu	47
5.8. (III) Numaralı Bileşiğin Kütle Spektrumu	48
5.9. (III) Numaralı Bileşiğin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	49
5.10. (III) Numaralı Bileşiğin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	50

1.GİRİŞ

Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarında ibarettir. Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin bir kısmı halkalı yapıdadır. Son yıllarda fosfor-azot bağı bulunduran bileşiklerden fosfazenler ile değişik nükleofillerin reaksiyonlarını inceleme çalışmalarında önemli gelişmeler olmuştur. Bu çalışmalarla hazırlanan bileşiklerin çoğunluğu ileri teknoloji malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Bu yüzden fosfazen türevleri önem kazanmaya başlamıştır.

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bağı bulunduran bileşiklerin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, nonlineer optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Literatür bilgilerine göre yukarıda önemleri belirtilen fosfazen türevlerinden hazırlamak amacıyla; heksaklorosiklotrifosfazatrien ($N_3P_3Cl_6$) ile 2,2'-dihidroksibifenilin reaksiyonunundan elde edilen bispirosiklik fosfazen türevinin 1,3-propandiolle reaksiyonu incelendi. Bu reaksiyon sonucu tamamen süstitüe olmuş ürün izole edildi. Bu ürünlerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, element analizi, X-ışınları kırınımı ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılması hedeflendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

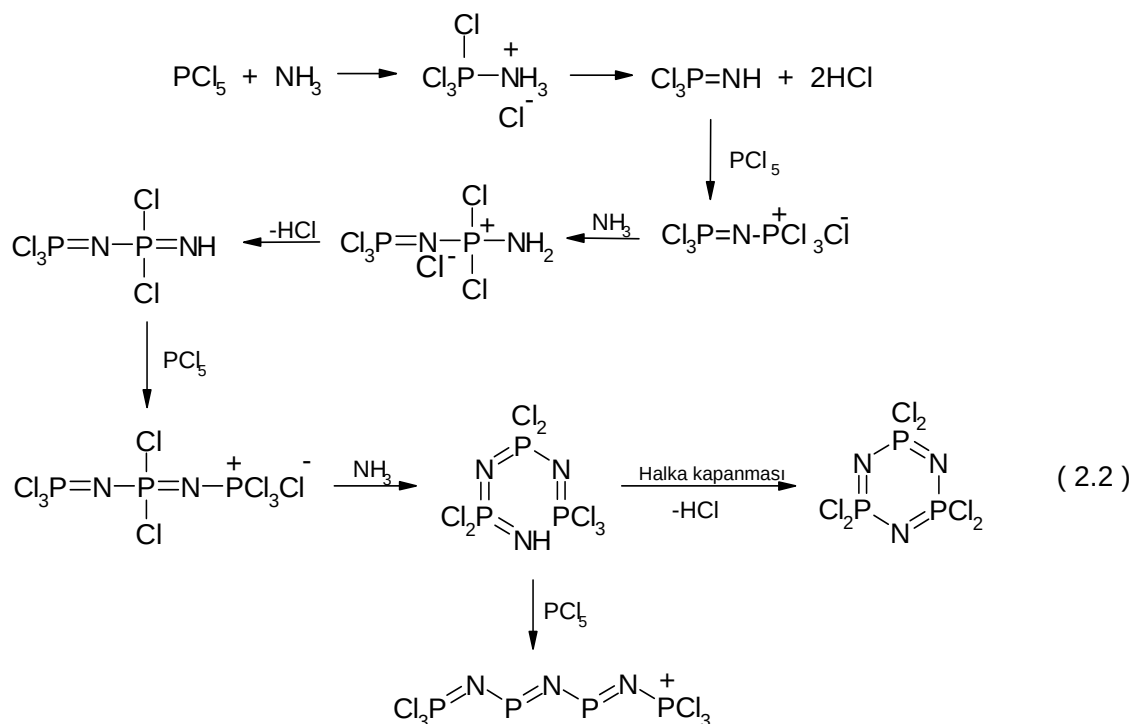
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Tarihçesi, Sentezi ve Hidrolizi

İlk fosfazen bileşikleri, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileşimi sonucu hazırlanmış klorofosfazenlerdir $(\text{NPCl}_2)_n$. Bu reaksiyon ilk defa Liebig ve Wöhler ve Rose tarafından 1834 yılında yapılmıştır. Bundan on yıl sonra Gerhardt ve Laurent analizler sonucu doğru empirik formülü bularak, yapının NPCl_2 olduğunu göstermişler, bundan sekiz yıl sonra da Gladstone ve Holmes ve arkasından Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak molekül formülünün gerçekte $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu göstermişlerdir.

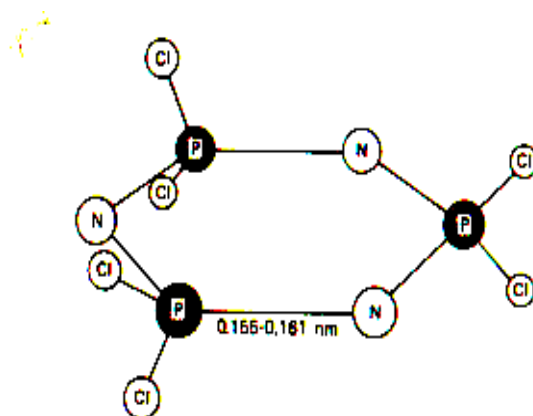
Bu görüş itibariyle, 1900'lerin başlarında ilk sentetik prosedürlerin iyileştirilmesi, Schenk ve Römer'in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır. Bunlar, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmişlerdir ve hatta bu metodlar bugün bile bu maddelerin ticari üretiminin temeli olarak kalmıştır (2.1).



Bu reaksiyon için önerilen reaksiyon mekanizması ise aşağıda belirtildiği gibidir (2.2);

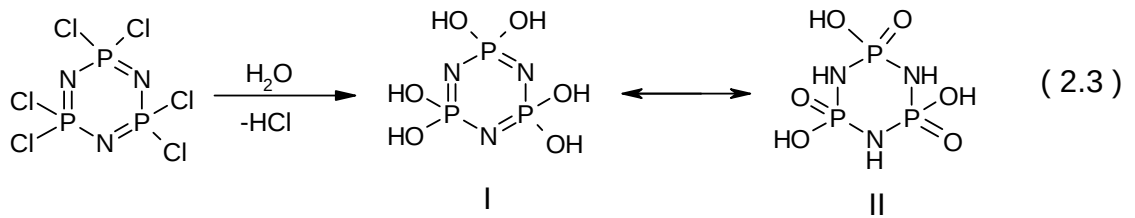


Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk x-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır. Trimerin yapısı (NPCl₂)₃ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de yapılan elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır.

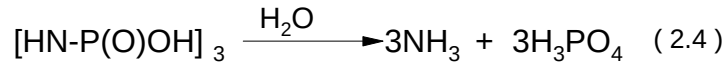


Şekil 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı.

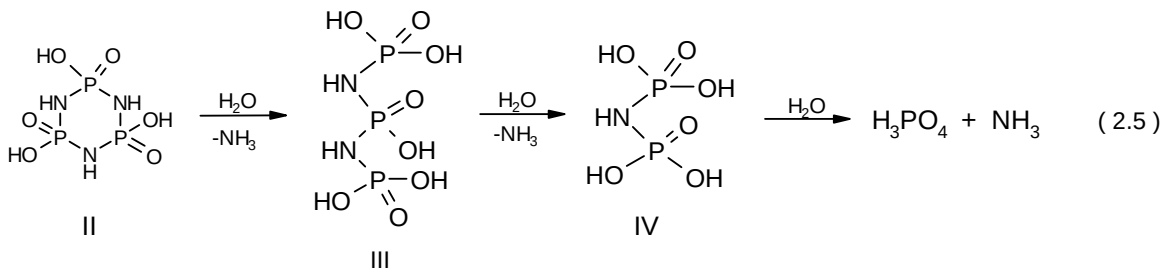
(NPCl₂)₃ bileşiğinin hidroliz reaksiyonları ise ilk olarak 1890'da Stokes tarafından incelenmiş ve daha sonra çalışmalar genişletilmiştir. Hidroliz, asidik, bazik ve nötral sulu çözeltilerde gerçekleşir. Başlangıç basamağı bir hidroksisiklofosfazen oluşturan fosfor-klor bağlarının hidrolizini içerir (2.3).



Daha sonra protonun göç etmesi ile de fosforik asit ve amonyak oluşur (2.4). (NPCl₂)₃ 'ün eterik çözeltisi su ile çalkalandığında hidroklorik asit ve heksadihidroksi türevi, [NP(OH)₂]₃, su fazında bulunurken dihidroksi bileşiği eterde kalır. Hekzahidroksifosfazen(I) sulu asidik ortamda oldukça kararsızdır (2.5). Proton göçü ile II nolu bileşiğin oluşumunu, halkanın parçalanması ve molekül iskeletinin bozulması izler.



Hidroliz araürünlerinin her ikisi de tuzları şeklinde izole edilebilir. Örneğin, (NPCl₂)₃ 'ün eterdeki çözeltisi, sodyum asetatın sulu çözeltisi ile çalkalandığı zaman trisodyum tuzu izole edilebilir. II'nin trimetalik tuzlarının izolasyonu, hidroksioksofosfazen yapısının varlığını doğrular. [Allcock, 1972].



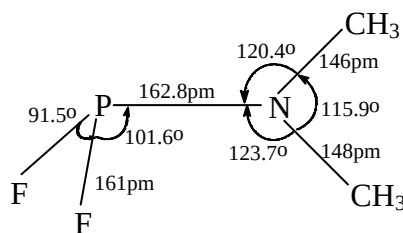
2.2. P-N Bileşiklerinin ve Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazen bileşiklerinde P-N bağlarının bazı detayları yoğun bir araştırma gerektirmektedir. P-N bağı bulunduran sayısız bileşik vardır ve bu bağlar genellikle kararlıdır. P-N bağının gücü; atomlar arası bağın kısısalığı, kısmi bağ karakteri ile açıklanmaktadır.

Tablo 2.1 Bazı P-N Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Koordinasyon Sayısı	P^{III}	P^V
2	$\text{— N}=\underset{\text{sp}^2}{\text{P}} \text{—}$	—
3	$\begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{—} \underset{\text{sp}^3}{\text{P}} \diagdown \end{array}$	$\text{— N}=\underset{\text{sp}^2}{\text{P}}=\text{X}$
4	$\text{N} \text{—} \underset{\text{sp}^3}{\overset{+}{\text{P}}} \text{—}$	$\text{— N}=\underset{\text{sp}^3}{\text{P}} \text{—}$ veya $\begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{—} \underset{\text{sp}^3}{\text{P}}=\text{X} \end{array}$
5	—	$\begin{array}{c} \diagup \text{N} \text{—} \underset{\text{sp}^3\text{d}}{\text{P}} \diagdown \end{array}$

Fosfor ve azot bileşikleri, Fosfor ile azot arasındaki bağın tekli, ikili, üçlü oluşuna göre; Fosfazan $\text{H}_2\text{N-PH}_4$, Fosfazen HN=PH_3 ve Fosfazin $\text{N}\equiv\text{PH}_2$ olarak sınıflandırılırlar [Shaw, 1962]. P-N Bağına örnek olması bakımından $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$ bileşiği ilgi çekicidir. Atomlar arası P-N mesafesi kısadır ve normal P-N bağ uzunluğu 177 pm iken bu bileşikte 162.8 pm'dir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$ bileşiğinin yapısı

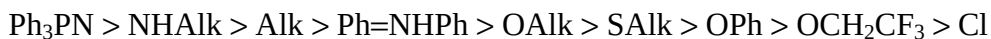
Merkezi azot atomunun, kimyasal karakterleri birbirinden çok az farklı olan iki fosfor ünitesine bağlı olduğu, siklik olmayan fosfor-azot bileşikleri ele alındığında, üzerinde durulması gereken bazı hususlar göze çarpar. Fosfinoksit ile fosfinsülfür veya beş değerli fosfor ile üç değerli fosfor karşılaştırıldığında; fosfor-azot bağ uzunluklarında önemli değişiklikler meydana geldiği görülür. Beş koordinasyonlu fosfor, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftine karşı, üç koordinasyonlu fosfordan ve fosfin oksit grubu da fosfin-sülfid grubundan daha etkindir [Ghause, 1972]. Bu sonuçlara göre; elektron çekme güçleri, $\equiv\text{P}:\text{<} \equiv\text{P}=\text{S}< \equiv\text{P}=\text{O}$ şeklinde sıralanabilir. Bunun nedeni oksijenin kükürttten daha elektronegatif olması ve sigma bağı oluşumuyla elektron yoğunluğunu daha çok çekmesidir [Serafini, 1975]. Fakat, oksijen bu durumda kükürt atomundan daha az geri π -bağlanma etkisine sahip olur. Ayrıca, fenillenmiş türevler, klorlanmış türevlerden daha uzun P-S bağına sahiptir. Burada, klorlanmış türevlerdeki substitüentler daha elektronegatifler. Bileşiklerdeki P-Cl bağı incelenerek olursa, fosfin sülfid grubuna bağlı fosfor klorür (P-Cl) bağları, fosforil grubuna bağlı olanlardan önemli ölçüde daha uzundur.

2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'deki P-N Bağlarının Bazikliği

Genel olarak bir fosfor atomuna bir azot atomu bağlı ise; bu zayıf bir bazdır. Bir alkilaminden çok bir asitamidi andırır. Bu durum genellikle fosfor atomuna bağlı üç koordinasyonlu azot atomunun trigonal düzlemsel yapıda olmasından ileri gelir. Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, fosfor atomuna doğru kayar ve bazı durumlarda buradan molekülün diğer kısımlarına geçer. Siklofosfazenlerin bazikliği hakkında yapılan sistematik çalışmalar yıllarca sürmüş ve çok sayıda

bileşiğı kapsamış olup, çok ilginç özellikler ortaya çıkmıştır. Bu özelliklerden bazılarını şöyle sıralayabiliriz;

1. Homojen olarak substitüe olan siklofosfazenlerde, örneğın $N_3P_3X_6$ 'nın bazlığı X grubuna bağılı olarak aşağıdaki şekilde artar:



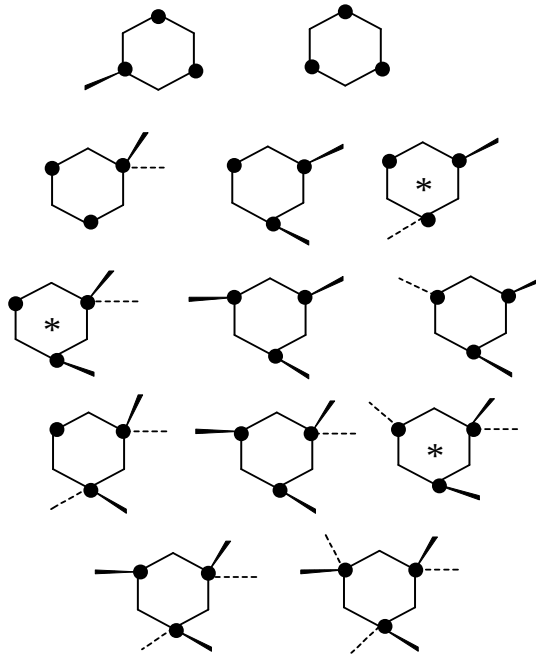
2. İkinci ilginç özellik; homojen olmayan süstitüe türevler kullanıldığında (baz özellikli kloroamino türevleri gibi) baziklikte şaşırtıcı boyutta büyük farklılıklar gözlenmesidir. Bu şekilde farklı bazık özellik gösteren bileşiklerin yapısı çok benzerdir. Örneğın bazı alkilaminodikloro türevleri, $[N_3P_3Cl_2(NRR')_4]$, iki ayrı sınıfa girer. Bu iki sınıf arasındaki fark, pKa değerlerinin sırasıyla 4 ve 5 olmasıdır. Şimdiye kadar yapılan araştırmalarda amino gruplarının siklofosfazenlere geminal olmayan bir yolla girdiğı anlatılmıştır. Siklofosfazenler kuvvetli bazlarla geminal, zayıf bazlarla ise geminal olmayan yolla ürün vermektedir.
3. Üçüncü önemli özellik ise; $N_3P_3Cl_6$ bileşiğine her bir fonksiyonel grubun ilavesi bileşiğın bazikliğini değıştirmekte ve bu değerler deneysel yöntemlerle gözlenebilmektedir. Bunun ötesine süstitüent sabitlerinden elde edilen verilerin kullanılmasıyla , $N_3P_3Cl_6$ bileşiğının bazikliğı yaklaşık olarak -6.0 olarak hesaplanmıştır. Nitrobenzendeki bazı siklofosfazenlerin bazlığının incelenmesinden elde edilen bilgiler (Tablo 2.2) de verilmiştir [Allcock, 1963].

Tablo 2.2 Nitrobenzende Bazı Siklofosfazenlerin Bazikliğı

$N_3P_3R_3$	pKa
$N_3P_3(NMe_2)_6$	7.6
$N_3P_3Et_6$	6.4
$N_3P_3Ph_6$	1.5
$N_3P_3(OEt)_6$	-0.2
$N_3P_3(OMe)_6$	-1.85
$N_3P_3(OPh)_6$	-5.8

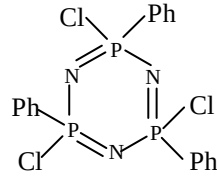
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Stereokimyası ve Reaksiyon Mekanizması

Klor atomlarının ikinci bir sübstitüent ile yerdeğiştirdiği trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri (Şekil 2.3)'de görülmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hegzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci sübstitüentin pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti simetri elemanlarının olmadığını ve optik izomerizasyonun mümkün olabildiğini gösterir. Fakat, optik izomerlerin örnekleri henüz belirlenememiştir. Cis-trans izomerleri ve izomerizasyon pozisyonları birbirinden ayırteedilebilir.



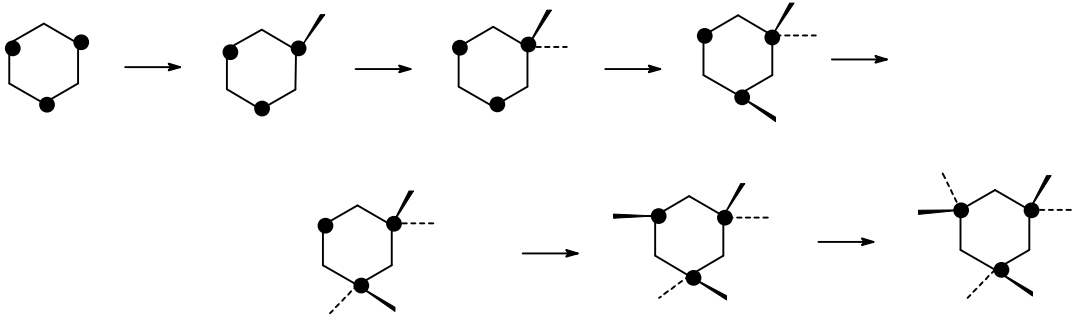
Şekil 2.3. Trimer ile monofonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonlarında gözlenen yer değiştirme kalıpları

Örneğin; iki farklı 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazen (Şekil 2.4) tanımlanmıştır. Burada her bir fosfor atomuna bir klor atomu ve bir fenil grubu bağlanır. (Şekil 2.3)' den de görüldüğü gibi $N_3P_3Ph_3Cl_3$ bileşiği için iki cis-trans izomeri vardır.

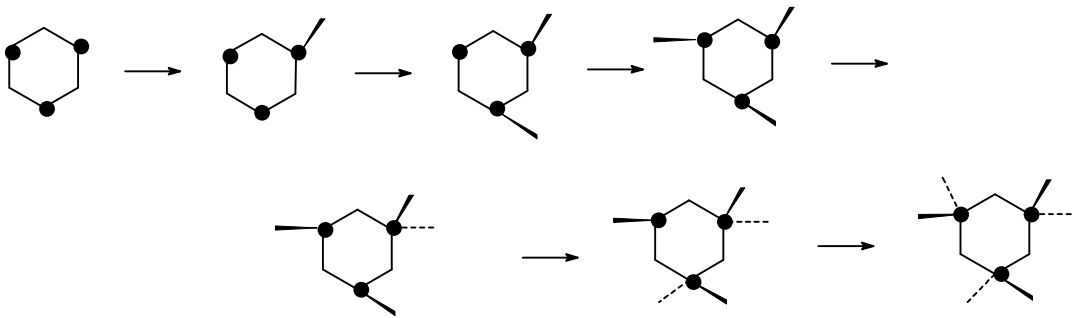


Şekil 2.4. 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazatrienin yapısı

Trimerde klor atomlarının yer değişimini gösteren iki farklı reaksiyon mekanizması vardır. Bu farklılık, yer değiştirmenin bir klor atomu içeren fosforda (geminal değişme) (Şekil 2.5) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan değişme) (Şekil 2.6) meydana gelmesine bağlıdır.



Şekil 2.5. Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal yer değiştirme kalıpları



Şekil 2.6. Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal olmayan yer değiştirme kalıpları

Trimerin reaksiyon mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yer değiştirme mekanizması da takip edilir, fakat

birinci yer değiştirme şekli (şekil 2.5) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplar yer değiştirdiğinde, yer değiştirme pozisyonu relatif büyüklüğe bağlıdır. Eğer yer değiştiren grup klordan daha küçük ise geminal yer değiştirme meydana gelir. Fakat, yer değiştiren grup klordan daha büyük ise yer değiştirme farklı fosfor atomunda meydana gelir. Yer değiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda bağlandığı fosfor atomunda yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomunda nükleofilik atak olamadığı için geminal olmayan yer değiştirme tercih edilir. Eğer, fosfordaki elektron yoğunluğu, yer değiştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yer değiştirme meydana gelir.

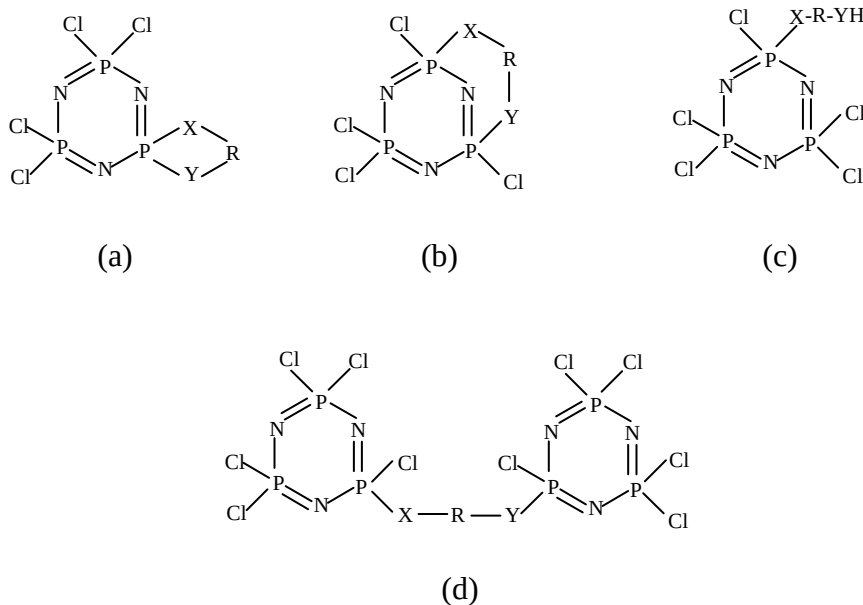
Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün verirler ;

a) Spiro: İki u  da aynı fosfor atomuna bağlanır (şekil 2.7.a).

b) Ansa: İki u  da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (şekil 2.7.b).

c) Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer u  serbest kalır (şekil 2.7.c).

d) Köprülü: İki u  da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (şekil 2.7.d).



şekil 2.7. Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin verdiği yapılar

2.5. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksi ve Ariloksi Türevleri

2.5.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri

Genel olarak $[NP(OR)_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Bununla birlikte sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlılık -OR süstituentinin yapısına bağlıdır.

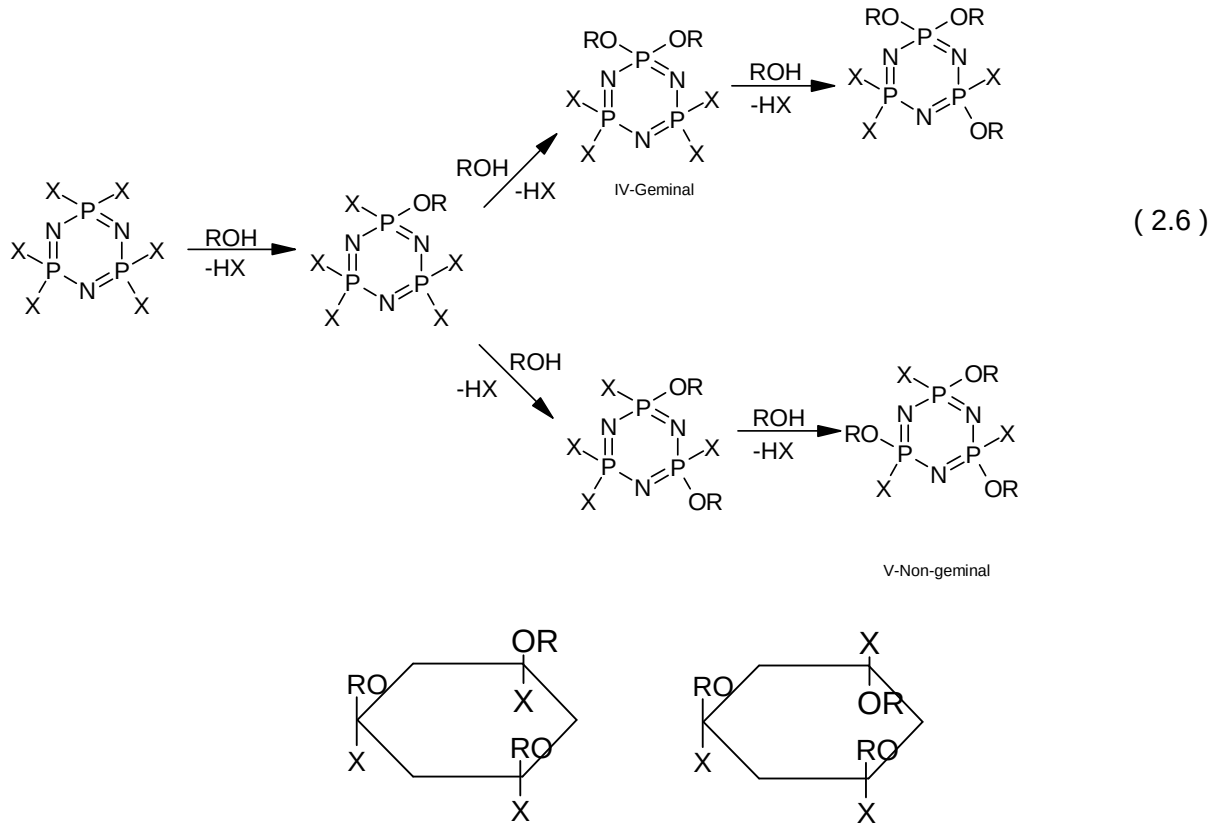
Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilen beyaz kristal katılardır. $[NP(OEt)_2]_3$, $[NP(OBu^n)_2]_3$ veya 4, $[NP(OMe)_2]_5$ veya 7 gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır.

Daha önce açıklandığı gibi, hekzafenoksisiklotrifosfazatrien, $[NP(OPh)_2]_3$ hidrolize ve sıcaklığa karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış çoğu ariloksifosfazenin karakteristik özelliğidir. Floroalkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldığında, siklofosfazanlara dönüşürler ve bunlar hidrolize karşı ariloksi bileşiklerinden daha duyarlıdır. Alkoksi türevlerinin çoğu oda sıcaklığında açıkta bırakıldığı zaman oldukça kararlıdır ve floroalkoksifosfazenler doğal hidrolize ve ısıya karşı müstesna şekilde kararlıdır. Beş üyeli halkalı grup fosfora atak yaptığı zaman çözücünde hidroliz gerçekleşir, fakat fosfor atomu üzerinde spiro olarak düzenlenerek altı ve yedi üyeli halka sistemi oluşturan türevler hidrolitik kararlılık gösterir. Hekzametoksisiklotrifosfazatrien, $[NP(OMe)_2]_3$ suda çözünür [Allcock, 1972].

2.5.2. Süstitüsyona Nükleofilliğin Etkisi

Klorosiklotrifosfazatrienlerde klorların yer değiştirmesi dallanmamış alkoksi gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarından daha hızlı meydana gelir. Bununla birlikte eğer stokiyometri doğru seçilirse ve reaksiyon şartları ılımlı olursa kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir. Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir.

Halkalı veya polifosfazenlerde fosfor üzerinde süstitüsyon ya geminal yada non-geminal yolla gerçekleşebilir (2.6). Bundan başka non-geminal süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin oluşumuyla sonuçlanabilir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende non-geminal süstitüsyonla *cis*- ve *trans* izomerlerin oluşumu.

Alkoksi ve ariloksi süstitüsyon stereokimyası ve deney koşullarının incelenmesi bu reaksiyonlarının açıklanmasına yardım eder. Klorların yer değıştirme mekanizmaları hakkında ilave bilgi, halka üzerinde halihazırda bulunan süstitüentlerin gösterdikleri etkilerden elde edilebilir.



Şekil 2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien bileşığının fenillenme feaksiyonu sırasında açığa çıkan yan ürünler.

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw çözücü olarak alkol kullanıldığında alkoksit iyonlarını kullanarak geminal türevlerin ($N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$) alkolleme reaksiyonlarını incelemiştir. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlar; $(NPCI_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ sırasıyla süstitüsyon kolaylığının azaldığını göstermiştir. Yani fenil grupları bitişikteki fosfor atomlarında süstitüsyon reaksiyonunu geciktirir. Bununla birlikte bu reaksiyonlarda Şekil 2.8’de gösterilen bileşiklerin de yan ürünler olarak oluştuğu bildirilmiştir.

Görünüşte, non-geminal diamino grupları bitişikteki klor atomlarının flor alkoksit birimleri ile yer değiştirmesinde ciddi olarak etkide bulunmaz. Örneğin trifloroetanol, 2,2,4,4-tetrafloro-n-propanol, 2,2,4,4,4-pentafloropropanol, 2,2,4,4,5,5,5-heptaflorobutanol, 2,2,4,4,5,5-hekzaflorobutanolün sodyum tuzları ile 1,3-diamino-1,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonunda bütün halojen atomlarının yer değiştirdiği gözlenmiştir.

Bir halosiklofosfazen üzerine aynı anda iki nükleofilin etkide bulunduğu bir çok örnek reaksiyondan bahsedilmektedir. Örneğin trifloroetanol ve m-florofenolün eşit miktardaki sodyum tuzları ile hekzaklorosiklotrifosfazatrienin aynı anda reaksiyonuna izin verilmiştir. Detaylı olarak moleküler düzenlemenin tayin edilememesine rağmen , son ürünün trifloraetoksi grubunun üç dört katı kadar ariloksi içerdiği bulunmuştur.

Butanolde hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile sodyumfenoksitin etkileşmesinde sodyumbutoksit ve sodyumfenoksit arasında substrat için bir rekabet reaksiyonu oluşur. Her birinin bağıl miktarları bildirilmemesine rağmen final üründe fenoksi ve butoksi süstitüentlerin her ikisinin de bulunduğu tespit edilmiştir [Allcock, 1972].

2.5.3.Çözücünün Etkisi

Bu tip süstitüsyon reaksiyonları için yaygın olarak susuz çözücüler kullanılır.

Bunlar; dietileter, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamid, florokarbon-t-butilamin , piridin ve sübstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir.

Reaksiyon için çözücü seçilirken birkaç önemli husus hesaba katılmalıdır. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için sübstitüsyon reaksiyonunda susuz şartlar sağlanmalıdır. Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran, diokzan, dimetilformamid ve piridin gibi hidrofilik çözücüler ve reaktif olarak kullanılan alkoller kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Baz olarak katı potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanıldığı zaman reaksiyon ksilen, benzen, toluen gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Çünkü reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılır. Suyun reaksiyon ortamından bu şekilde uzaklaştırılması reaksiyonu beklenmedik şekilde etkileyebilir. Bu yüzden benzen içerisinde $N_3P_3Cl_4Ph_2$, fenoksillendiği zaman cis-nongeminal $N_3P_3Cl_2Ph_2(OPh)_2$ izomeri oluşur. Ancak reaksiyon tetrahidrofuranda yapıldığı zaman su tetrahidrofuranla azetrop oluşturur ve uzaklaşmaz. Böylece cis ve trans izomerlerin her ikisi de meydana gelir.

İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyumalkoksit, ariloksit çözülebildiği fakat sodyum klorürün çözülmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu özelliklere sahiptirler.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin, alkoksit ve ariloksit iyonlarını iyonizasyona uğratarak, sübstitüsyon hızını arttıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Genel olarak sübstitüsyonun kolaylığı sistemin şu şekilde değişmesiyle azalır. Reaktifte $Na^{\oplus}$ iyonunun solvatasyonunun beklenen azalması sırasıyla Dimetilformamid > kaynama noktasında diglym > kaynama noktasında tetrahidrofuran > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietil eter yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki dimetil formamid hariç bu ortamların hepsinde

reaksiyon karışımı heterojendir. Çözücü halojen atomlarının yerdeğiştirme sayısı üzerinde aşık bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir.

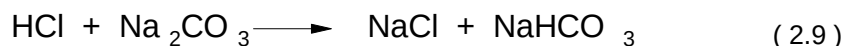
Zhivukhin, Tolstoguzov, and Lukashevski potansiyometrik yöntem kullanarak bir kaç farklı çözücüde sodyummetoksit ve heksaklorosiklotrifosfazatrien arasındaki reaksiyonun başlangıç hızını incelemiş ve dimetilformamiddeki başlangıç hızının aseton , diokzan, butanal, dioksan-aseton veya dioksan-metil etil keton karışımlarında olandan çok daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Diğer çözücü sistemlerinde bütün halojen atomlarının yerdeğiştirmesi daha yavaştır [Allcock, 1972].

2.5.4. Kullanılan Bazın Etkisi

Bir klorofosfazen ile alkol veya fenol etkileştirilmeden önce ortama bir baz veya sodyum tuzu konulmalıdır. Ariloksi ve alkoksi sodyum tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlar genellikle çok temiz, hızlı ve kolaydırlar. Aynı zamanda yan ürün olan NaCl 'ün uzaklaştırılması da kolaydır. Alkol ve fenolün sodyum tuzları, tetrahidrofuran veya eterde çözülmüş reaktif üzerine metalik sodyumun ilavesiyle hazırlanır. Kuvvetli asidik alkol veya fenoller kullanıldığı zaman reaktifin tuzunu hazırlamak için sodyum veya potasyum hidrür kullanılabilir. Alkol veya fenoller sodyum veya diğer yakıcı alkalilerle yan reaksiyon verdiği zaman bu metodlar uygun değildir. Bu şartlar altında HCl tutucu olarak sodyum karbonat, piridin veya trietil amin kullanılarak ılımlı reaksiyon ortamı oluşturulur (2.7). Bu yöntem özellikle spirociklik fosfazenlerin eldesinde kullanılır.



Bu reaksiyonlarda hidrohalojenür tutucu olarak bir bazın bulunması tam anlamıyla gerekmez , çünkü bu tip bazı reaksiyonlar bir baz olmaksızın da gerçekleşir. Alkol veya fenolün alkoksit veya ariloksit iyonuna dönüşümünün kolaylığı için katalizör olarak bir baz kullanılması görünüş olarak daha mantıklıdır. Sodyum karbonat çok yavaş direk fenolleme prosesinde hidrohalojenür tutucu olarak kısmen kullanılır.



Bununla birlikte muhtemelen sodyum karbonat ile bir fenolün etkileşmesi küçük miktarda sodyum fenolatın oluşumuyla sonuçlanır (2.10).



Baz olarak piridin kullanıldığı reaksiyonlar eser miktarda neme karşı bile oldukça hassastır. Ayrıca piridin, heksaklorofosfazen ile izole edilebilir ve kristal yapıya sahip bir bileşik oluşturur [Allcock, 1972].

2.5.5. Sıcaklığın Etkisi

Klorofosfazenler ile bazı flor içermeyen alkol veya alkoksitlerin reaksiyonları, alkoksisiklofosfazenin bir oksofosfazene dönüşmesinden kaçınmak için uygulanabilir en düşük sıcaklıkta tamamlanmalıdır (2.11).



-OR metoksi veya etoksi olduğu zaman bu çeşit dönüşümler yavaş olarak oda sıcaklığında bile meydana gelebilir. Bu yüzden heksaklorosiklotrifosfazatrien ile sodyum metoksitin reaksiyonu benzen-metanol çözücü sisteminde 0°C de tamamlanır. Etanol, piridin ve heksaklorosiklofosfazetriyen etkileşmesi 0°-5°C de olur. Etanol yerine n-butanol kullanıldığında reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir.

Bununla birlikte izopropoksi, benziloksi, fenoksi veya fluoroalkoksi nükleofil olarak kullanıldığından, daha ağır sıcaklık şartları (30°C-120°C) kullanılabilir.

Ariloksi ve floralkoksi fosfazenler sıcaklıkla okso fosfazenlere dönüşmezler. Ancak 250⁰C’ de fluoroalkoksi grupları bir molekülden diğer bir moleküle değişebilir [Allcock, 1972].

2.6. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin, süstitüe olan grupların özelliklerine bağlı olarak sıvı kristal, seçici gaz geçirgen madde, gaz sensör, faz transfer katalizörü, yanmaya dayanıklı malzeme, antikanserojen madde gibi uygulama alanları araştırılmıştır.

Fosfazen türevlerinin araştırılmış olan uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

2.6.1. Sıvı Kristal

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien kendisi sıvı kristal özellik göstermez fakat çeşitli ligandlarla süstitüsyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar olmaktadır [Moriya ve Kajiwara, 1995; Allcock, 1995].

Sıvı kristal maddeler hesap makinaları, telefonlar, saatler, ofis ekipmanları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde kullanılmaktadır.

Fosfazen polimerlerinin sıvı kristal özellikleri siklik yapıdaki fosfazenlere göre daha yaygın olarak incelenmiştir [Atkins ve Singler, 1995; Kim ve Allcock, 1987].

2.6.2. Gaz Geçirgenliği

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın

olarak araştırılmıştır. O₂, N₂, CO₂, He, CH₄, CO, SO₂, H₂S gazları ile denemeler yapılmıştır [Allcock, 1993; Peterson,1993].

2.6.3.Gaz Sensör

Fosfazen türevlerinin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda ivme kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O₂ [Manners, 1996] gaz ve nem [Zerbi,1996] için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur.

2.6.4. Tıbbi Uygulama Alanları

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak: Yapılan çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde yapılan deneylerinde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur [Chernov ve Safonova, 1979; Kashnikova ve Kropacheva,1965; Lahana,1980; Francois, 1981; Spreafico, 1983].
2. İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazenin türevlerinin çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [Wunsch ve Kiener, 1973; Kiener, 1973; Kilgore, 1972].
3. Kontakt Lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [Kitayama ve Mori, 1989; Kusuda ve Hakozaiki,1994].

4. Organ naklinde uygulamaları: 1995’de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyouyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [Palma, 1995].
5. Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabildikleri bulunmuştur [Ohashi ve Anzai, 1986; Juta ve Anzai, 1996].
6. Enzim inhibitörü olarak kullanımları: Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [Sullivan ve Medina, 1985; Peters ve James, 1988].

2.6.5. Isıya Karşı Dayanıklılığı

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksitlerin halkalı trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağ kıvamındaki ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir . Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir [Ratz, 1962 ; Kober ve Lederle, 1966].

Yüksek ısıya dayanıklı contalar, fren balataları, bileyiciler ve izolatörlerin kullanımına uygundur. Klorofosfazenler ile kaplanan fiberglasların, bükülmeye ve aşınmaya karşı direnci artar. Benzer şekilde muamele edilmiş asbest ve diğer fiberli malzemeler ısıya, yanmaya ve neme dayanıklı izolatörlerin yapımında kullanılır. Klorofosfazenlerden sağlanan reçineler, ısıya dayanıklı kaplamaların, laminatların, yapıştırıcıların ve yanmaz malzemelerin yapımında kullanılır. Ayrıca fosfazenler, yağlayıcıların yüke dayanma kapasitesini artırmak için katkı maddesi olarak da kullanılır. Uzun alkil zincirli alkoksifosfazenler, nitroselülozun film oluşturma özelliğini geliştirir [Redjarn, 1958 ; Peters ve Teja 1957].

2.6.6. Toksik Etkileri

Siklotrifosfazenin, tavşanlar üzerinde yapılan deneme çalışmalarında deri yoluyla alınması sonucunda toksik bir etkisine rastlanmamıştır. Fakat fareler üzerinde yapılan çalışmalar solunum yoluyla alınması sonucunda akciğer ve böbreklerde hafif değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir.

2.7. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.7.1. IR İncelemeleri

Birçok fosfazen ve fosfazanın bağıl olarak karmaşık moleküller olmaları nedeniyle, bu bileşiklere karakteristik grup frekans kavramı uygulanmıştır ve simetri konuları sebebiyle veya normal koordinat analizleri ile yalnızca basit yapılar analiz edilmiştir.

Fosfazanlardaki P-N σ -bağı için ve fosfazenlerdeki σ - π -bağları için daha büyük olan kuvvet sabiti ve π karakteri kazanan bir σ -bağı gibi artan frekans ile farklı karakteristik IR frekansları tanınabilir. Bu, gerçekte aşırı basitleştirilmiştir. Özellikle siklofosfazenler ve siklofosfazanlar için gözlenen IR bandları, N-P-N biriminin titreşiminden ve halka bükülmesi biçimlerinden meydana gelir.

Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetric titreşime veya dönüşmüş bir halka gerilmesi biçimine karşılık gelen $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki kuvvetli banddır. İkincisi, $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunan, katılar ait banddır ve bu bir P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelir. Bu değer sıklık trimerler için 885 cm^{-1} 'e yakındır, sıklık tetramerler için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} bölgesindedir. Bu yasaklanmış bir titreşimdir. Yapı yorumlarının çoğunda $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bandları kullanılır; bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler.

Tablo 2.3'deki listede, karakteristik P-N titreşim frekansları, halka büyüklüklerinin ve süstitüent gurubun bir çeşitlemesi ile gösterilmiştir. Dört tip yapı bilgisi, gözlemlenmiş eğilimlerden türetilmiştir. Bunlar;

- (1) polimerizasyon derecesinin artmasıyla, iskelet kuvvet sabitlerindeki bağıl değişimleri hakkındaki bilgi,
- (2) ligand elektronegativitesinin, iskelet π karakteri ve bağ kuvveti üzerine olan etkileri hakkındaki veriler,
- (3) yan grubun sterik etkileri
- (4) kuvvet sabiti değerlerinin hesaplanması.

Tablo 2.3. Siklo- ve polifosfazenler için karakteristik P-N gerilme titreşimleri

Bileşik	3	4	5	6	$\approx 15,000$
$(\text{NPCl}_2)_n$	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
$(\text{NPClBr})_n$	1190	-	-	-	-
$[\text{NP}(\text{NCS})_2]_n$	1218	-	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{N}_2)]_n$	1200	-	-	-	-
$(\text{NPMe}_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$[\text{NP}(\text{CF}_3)_2]_n$	1205,1300	1216,1412	-	-	1335-1430
$(\text{NPEt}_2)_n$	(1157)1225	1320	-	-	-
$(\text{NPPh}_2)_n$	1190	1213	-	-	1200
$(\text{NPClPh})_n$	1180	-	-	-	1290
$[\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$	1235,1275	1337	1340	1335	1250
$[\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$	1225-1240	1320	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{OPr}^n)_2]_n$	1225-1240	1323	-	-	-
$[\text{NP}(\text{OBu}^n)_2]_n$	1225-1240	1323	-	-	-
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	1240,1280	1272	-	-	1270
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_n$	1200	1200	-	-	1250
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2]_n$	1227	1220	-	-	1220
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	1160-1200 1250-1280	1330-1350	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{SEt})_2]_n$	1150	-	-	-	-
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$	1170	1240	-	-	-
$[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$	1180	-	-	-	1255,1200
$[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_n$	1195	1265	-	-	1240,1280
$[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_n$	-	-	-	-	1180-1220
$[\text{NP}(\text{NHMe})(\text{Ph})]_n$	1122	1240	-	-	-

Siklik trimerden siklik tetramere kadar olan değişime, genelde karakteristik halka frekansındaki bir artış eşlik eder. Ligand F, Cl, OMe, OEt, OPr^n , OBu^n , OPh

veya amino gibi gruplar olduğu zaman, bu durum bariz bir şekilde fark edilir. Bu etkiyi tetramerdeki delokalizasyonun zenginleşmesi ile halka bağlarının güçlenmesine atfetmek için girişimler yapılmıştır. Bununla birlikte halka büyüklüğündeki artış, daha yüksek frekans titreşimlerine sebep olmaz. Frekans genelde yaklaşık $n=4$ ve $n=6$ arasında veya daha yüksek bir değerde sabit kalır veya azalabilir. Bu frekans kaymaları, karakteristik halka titreşiminin bozulmuş bir halka-gerilme biçimi olması ve monomere benzer bir birimin bir titreşimi olmamasının bir sonucu olarak görünür. Hatta, eğer P-N kuvvet sabiti halka büyüklüğüne bağlı ise, halka büyüklüğünün artması ile titreşim frekansı azalmalıdır. Daha anlamlı karşılaştırmalar, karakteristik titreşim bağları üzerindeki farklı ligandların etkilerinin incelenmesinden türetilir. Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırır (Tablo 2.3).

2.7.2. Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler $(\text{NPCl}_2)_{3-5}$, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(\text{NPCl}_2)_6$ bileşiği, siklik trimere parçalanır, $(\text{NPCl}_2)_7$ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir ve $(\text{NPCl}_2)_8$ bileşiği de trimer, tetramer ve pentameri vermek üzere parçalanır. $(\text{NPCl}_2)_{6-8}$ gibi daha yüksek siklik türler de, yoğun siklik katyonları verirler. $(\text{NPCl}_2)_{3\text{ve}4}$ için çift-elektron iyonunun bağlı bolluğu, tek-elektron iyonununkinden daha büyüktür. Çift-elektron iyonu, birden daha fazla veya daha az klor atomuna sahip tek-elektron iyonlarından daha fazla bolluğa sahiptir. Bunun açıklanması, σ -bağ sistemindeki sp^2 fosfor orbitallerinin daha etkin bir şekilde örtüşmelerine dayandırılarak yapılmaktadır.

İyonizasyon potansiyelleri, bilinen elektron çarpma kütle spektrometresi ve fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 2.4’de ölçülmüş değerler liste halinde verilmiştir. Bir elektronun ligandlardan değil de iskelet π -sisteminden koptuğu, birinci iyonizasyon potansiyellerinin incelenmesiyle anlaşılabilir.

Tablo 2.4. Siklofosfazenlerin Birinci İyonlaşma Potansiyelleri

Bileşik	I.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Kaynak	Bileşik	I.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Kaynak
(NPCl ₂) ₃	10.26	154	[NP(OMe) ₂] ₃	9.29	154
(NPCl ₂) ₄	9.80	154	NP(OMe) ₂] ₄	8.83	154
(NPCl ₂) ₅	9.83	154	NP(OPh) ₂] ₃	8.83	154
(NPCl ₂) ₆	9.81	154	NP(OPh) ₂] ₄	8.70	154
(NPCl ₂) ₇	9.80	154	NP(NMe ₂) ₂] ₃	7.85	154
N ₃ P ₃ Cl ₅ Br	9.38	152	NP(NMe ₂) ₂] ₄	7.45	154
N ₃ P ₃ Cl ₄ Br ₂	9.80	152	(NPM ₂) ₃	8.35	154
N ₃ P ₃ Cl ₃ Br ₃	9.72	152	(NPM ₂) ₄	8.35	154

Paddock, Mitchell ve çalışma arkadaşları, çift d π -p π sistemine dayanarak iyonizasyon potansiyel verilerini açıklamışlardır. Elde edilen deneysel gerçeklere aşağıda belirtildiği şekilde açıklama getirmeye çalışmışlardır.

(1) (NPX₂)_{3veya4} yapısı için birinci iyonizasyon potansiyelleri, X=NMe₂ < Me < OPh < OMe < Br < Cl < OCH₂CF₃ < F düzeninde artar. Bu düzen kabaca ligandların elektronegativitesinin artmasını takip eder.

(2) Siklik tetramerler, siklik trimerlere göre daha düşük iyonizasyon potansiyellerine sahiptirler. Bu nedenle, katyon oluşumu sırasındaki elektronun uzaklaştırılması, bağ yapmamış bir elektron çiftinden ziyade bağ yapmış bir orbitalden yapılmalıdır.

(3) Fluorofosfazenlerin homolog serilerinde (NPF₂)₃₋₈ iyonizasyon potansiyelleri değişimlidir. Tek sayıda monomer birimine sahip türler, çift sayıda monomer birimine sahip türlere göre daha yüksek değerlere sahiptirler.

(4) Klorofosfazen serilerinin iyonizasyon potansiyellerinde böyle bir değişim meydana gelmez. Tetramer, pentamer, hekzamer ve heptamer benzer iyonizasyon potansiyellerine sahiptirler ve bunların hepsi trimerden daha düşük değerler gösterirler.

(5) (NPCl₂)₃ bileşiğine bir brom atomunun katılmasıyla iyonizasyon potansiyelinde kayda değer bir azalma gözlenmesine rağmen buna ilaveten katılan diğer bir brom

atomunun etkisi oldukça azdır.

Klorofosfazen serilerindeki iyonizasyon potansiyellerinde herhangi bir değişimin olmaması, tetramer ve muhtemelen hekzamer ve de heptamerin büküldüğünü düşündürebilir. Halka bükülmesi, π^+ ve π etkileşimleri arasındaki farkın net bir şekilde görülmesini engeller ve bu, birinci iyonizasyon basamağında elektronun bir $d\pi-p\pi$ molekül orbitalinden ziyade, yalnızca azotun atomik orbitallerinden oluşmuş bir molekül orbitalinden kopmasını destekler. Benzer düşünceler, düzlemsel trimerler ve bükülmüş tetramerler arasındaki genel farklılıkları da açıklayabilir [Allcock,1972].

2.7.3. Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin metotudur. ^{31}P çekirdeği 1/2 spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan guruplarda hidrojen veya flor ($I=1/2$) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlarında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar. NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, pozisyonel ve cis-trans izomerlerini, kimyasal kaymalarından ve spin-spin eşleşme verilerinden teşhis etmek mümkündür. İkincisi ise, NMR verilerinin dikkatli bir şekilde yorumu yapılırsa, moleküldeki elektronik düzenlenmeler ve iskelet esnekliği hakkında da bilgi sağlayabilir.

NMR spektroskopisi, diğer siklofosfazenlerin yapılarını tayin etmek için de yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Özellikle dimetilamino türevleri detaylı olarak ^1H ve ^{31}P NMR metodları ile çalışılmıştır ve fenil, metoksi, etoksi, trifluoroetoksi, izopropoksi, fenoksi, merkapt, amino ve fluoro türevleri de yapısal olarak NMR teknikleri ile tanımlanmıştır [Allcock, 1972].

2.7.3.1. ^{31}P NMR Kaymalar

Fosfazen kimyası alanında, sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen

türevleri için yapılan ^{31}P NMR incelemelerinde elde edilen kimyasal kayma değerleri yayınlanmıştır. Yayınlanan bu değerlerden bazı bileşikler için seçilmiş değerler Tablo 2.5’de verilmiştir. Tabloda %85’lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağlı kimyasal kaymalar verilmiştir [Allcock 1972].

Tablo 2.5. Bazı fosfazenler için ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri

Gurup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	+20
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_4$	-7.4
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_5$	-17.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_6$	-16.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_7$	-18.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_8$	-18.0
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_n$	-17.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{FCl}_5$	+23.0
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{BrCl}_5$	+17.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_4$	+16.1
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_3\text{Cl}_3$	+14.0
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_2\text{Cl}_2$	+13.9
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	+22.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	+21.3
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^i)$	+21.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	+22.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SPh})_2$	+18.6
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{SEt})_4$	+9.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$	+20.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	+18.3
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	+20.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2\text{-non-gem,cis}$	+21.6
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NMe}_2)_2\text{-non-gem,trans}$	+20.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NPCl}_3)_2\text{-gem}$	+17.5
PClBr	$\text{N}_3\text{P}_3\text{ClBr}_5$	-14.0
PClBr	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Br}$	-7.8
PClPh	$(\text{NPClPh})_3\text{-cis}$	+29.4
PClPh	$(\text{NPClPh})_3\text{-trans}$	+30.3,-32.7
PCl(OMe)	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	+16.7
PCl(OEt)	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	+13.6
$\text{PCl(OPr}^i\text{)}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^i)$	+12.6

PCl(OCH ₂ CF ₃)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	+16.5
PCl(NH ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NH ₂)	+19.0
PCl(NHMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NHMe)	(+22.2)
PCl(NMe ₂)	[NPCl(NMe ₂)] _{3-cis}	+27.6
PCl(NMe ₂)	[NPCl(NMe ₂)] _{3-trans}	+26.1
PCl(NMe ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NMe ₂)	+22.7
PCl(NMe ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NMe ₂) _{2-non-gem,cis}	+24.9
PCl(NMe ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NMe ₂) _{2-non-gem,trans}	+24.5
PCl(NMePh)	[NPCl(NMePh)] ₄	-1.1
PCl(NC ₅ H ₁₀)	[NPCl(NC ₅ H ₁₀)] ₄	+1.7
PCl(N=PCl ₃)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (N=PCl ₃)	-2.20
PCl ₃	N ₃ P ₃ Cl ₅ (N=PCl ₃)	-3.29
PCl ₃	Cl ₃ CC(O)N=PCl ₃	+25.1
PCl ₃	PhC(O)N=PCl ₃	+13.2
PCl ₃	MeOC(O)N=PCl ₃	+8.9
PCl ₂ Ph	Cl ₃ CC(O)N=PCl ₂ Ph	+31.6
PClPh ₂	Cl ₃ C(O)N=PClPh ₂	+40.0
P(NCS) ₂	[NP(NCS ₂)] ₃	+30
Pme ₂	S=PMe ₂ -N=PPh ₂ -SMe	+44.7
PPh ₂	(NPPH ₂) ₃	+14.3
PPh ₂	N ₃ P ₃ F ₄ Ph _{2-gem}	+30.4
PPh ₂	N ₃ P ₃ F ₂ Ph _{4-gem}	+27.3
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ Ph _{2-gem}	+20.6
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₂ Ph _{4-gem}	+19.1 (+17.2)
PPh ₂	N ₃ P ₃ ClPh ₅	+17.6
PPh ₂	HO-(PPh ₂ =N) ₃ -PPh ₂ =O	+15.4,-2.4
PPh ₂	S=PPh ₂ -N=PPh ₂ -OMe	+41.8
PPh ₂	O=PPh ₂ -N=PPh ₂ -SMe	+26.7
PPh ₂	S=PPh ₂ -NH-PPh ₂ =S	+55.1
PPh ₃	Cl ₃ CC(O)N=PPh ₃	+23.8
PPh ₃	PhC(O)N=PPh ₃	+14.9
P(NH ₂) ₂	[NP(NH ₂) ₂] ₃	+18.8
P(NH ₂) ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NH ₂) _{2-gem}	+9.0
PBr(NHMe) ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NHMe) _{2-gem}	+12.3
P(NH ₂)(N=PPh ₃)	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NH ₂)(N=PPh ₃)-gem	-1.2'den -4.1'e
P(NMe ₂) ₂	N ₃ P ₃ Cl ₂ (NMe ₂) _{4-non-gem}	+23.9
P(NMe ₂) ₂	[NP(NMe ₂) ₂] _n	+5.3,-0.7
P(NC ₅ H ₁₀) ₂	[NP(NC ₅ H ₁₀) ₂] _n	-7.7
P(NHPh) ₂	[NP(NHPh) ₂] _n	-14.0
P(NH ₂)(Ph)	[NP(NH ₂)(Ph)] ₃	+23.0
P(OMe) ₂	[NP(OMe) ₂] ₃	+21.7
P(OMe) ₂	[NP(OMe) ₂] _n	+3.5
P(OEt) ₂	[NP(OEt) ₂] ₃	+15.3
P(OEt) ₂	[NP(OEt) ₂] _n	-7.3

$P(OCH_2CF_3)_2$	$[NP(OCH_2CF_3)_2]_3$	+17.7
$P(OCH_2CF_3)_2$	$[NP(OCH_2CF_3)_2]_n$	-7.5
$P(OPh)_2$	$[NP(OPh)_2]_3$	+9
$P(OPh)_2$	$[NP(OPh)_2]_n$	-18.6
$PO_2C_6H_4-o$	$[NP(O_2C_6H_4-o)]_3$	+11.8
$PO_2C_{12}H_8-2,2^1$	$[NP(O_2C_{12}H_8-2,2^1)]_3$	+9.5
$P(OEt)_3$	$(EtO)_2P(O)-N=P(OEt)_3$	+3
$P(SET)_2$	$[NP(SET)_2]_3$	+45.7
$P(SET)_2$	$N_3P_3Cl_4(SET)_2-gem$	+51.7
$P(SET)_2$	$N_4P_4Cl_4(SET)_4-gem$	+28.6
$P(SPh)_2$	$N_3P_3Cl_4(SPh)_2-gem$	+46.8
$PH(OPh)$	$N_3P_3Ph_4(OPh)H-gem$	+5.8
$PHMe$	$N_3P_3Ph_4MeH-gem$	+6.9
$PHEt$	$N_3P_3Ph_4EtH-gem$	+12.5

Tablo 2.6. ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Bölgeleri

	^{31}P Kayma alanı (ppm)	Birim	^{31}P Kayma alanı (ppm)
PF_2	-6'dan -14'e	$P(NCS)_2$	-30
$PFCl$	-14	PMe_2	(-45)
$PFPh$	-27'den -38'e	PPh_2	-14'den -30'a
PCl_2 (trimerler)	-14'den -23'e	PPh_2 (linner)	-2.4'den -55'e
PCl_2 (tetramerler)	+7.4	$-PPh_3$	-15'den -24'e
PCl_2 (pentamerlerden polimerlere)	+16'dan +18'e	$P(NH_2)_2$	-9'dan -19'a
$PClBr$	+8'den +14'e	$P(NHMe)$	-12
$PClPh$	-29'dan -33'e	$P(NH_2)(N=PPh_3)$	+1'den +4'e
$PCl(OAlkil)$	-13'den -17'e	$P(NMe_2)_2$ trimer	-24
$PCl(NH_2)$	-19	$P(NMe_2)_2$ polimer	0'dan -5'e
$PCl(NMe_2)$	-23'den -28'e	$P(NC_5H_{10})_2$ polimer	+8
$PCl(N=PCl_3)$	+2	$P(NHPh)_2$ polimer	+14
$-PCl_3$	-9'dan +3'e	$P(OAlkil)$ trimer	-15'den -22'ye
$-PCl_2Ph$	-32	$P(OAlkil)$ polimer	+3'den +8'e
$-PClPh_2$	-40	$P(OArl)$ trimer	-9'dan -12'ye
$-PBr_2$	+37'den +45'e	$P(OArl)$ polimer	+19
$PBrPh$	-16'dan -20'e	$P(SET)_2$	-29'dan -46'ya
$PBr(NMe_2)$	-4'den -15'e	PHR	-6'dan -13'e

2.7.3.2. Proton Kimyasal Kaymaları

Bir fosfazenin yan grubundaki bir proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grup içindeki çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir NMe_2 ligandında bulunan protonlar, $\tau = 7.27$ 'den 7.79 'a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer sübstitüentler, NMe_2 protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, cis ve trans izomerleri arasındaki farkı gösterebilir. Fosfazen halka büyüklüğü, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ için 7.20 'den, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_7$ için 7.08 'e kadar değişen τ değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Tetrametilsilana göre, bazı sübstitüentlerin τ değerleri şöyledir; NC_5H_{10} , $\alpha\text{H}(6.8-7.0)$, NHMe , NH protonları ($7.3-7.6$), OCH_3 ($6.29-6.46$), OC_2H_5 , $\alpha\text{H}(5.73-6.08)$, OCH_2CF_3 (5.4), OPh ($2.8-3.2$) ve Ph ($2.2-2.7$). Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede iyi ayrılır ve veriler, “parmakizi” teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

3.KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
2,2'-Dihidroksibifenil	Merck Ltd.	818611	Susuz, sentez için
Diklormetan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, $\geq 99.0\%$
Fosfonitrilik Klorür (Trimer)	Fluka Ltd.	79562	$\geq 98.0\%$
n-hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf, $\geq 95.0\%$
Kloroform	Merck Ltd.	102341	Ekstra saf, $\geq 95.0\%$
Ninhidrin	Merck Ltd.	106762	Analiz için
1,3-Propandiol	Merck Ltd.	807481	Sentez için, $>98.0\%$
Potasyumdikarbonat	Merck Ltd.	801272	Susuz, sentez için
Sodyum Hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60%
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, $>99.0\%$
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0200 mm.

3.2. Kullanılan Aletler

Tablo 3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Aletler

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	GYTE
Polarize Mikroskop	Leica Wild MPS52	GYTE
NMR Spektrometresi	Bruker 200 MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffractometer	Enraf Nonius Kappa CCD	Southampton Üniversitesi

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Genel İşlemler

Bütün deneyler, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Cam malzemeler, içlerinde bulunan havada olabilecek eser miktardaki su buharını uzaklaştırmak için bek alevinde kızdırılıp içinden argon gazı geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar.

Kuru THF Hazırlanması

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF), %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için argon altında saklandı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

TLC İncelemeleri İçin Ninhidrin Hazırlanması

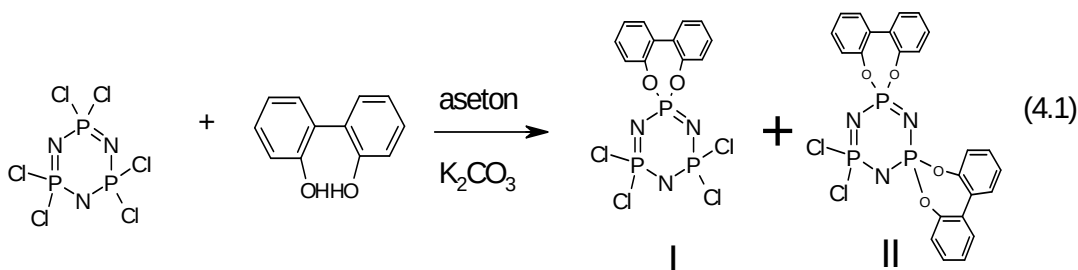
0.3 g. Ninhidrin 100 ml. N-bütanol ve 5 ml. asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in 2,2'-Dihidroksibifenil İle Reaksiyonu

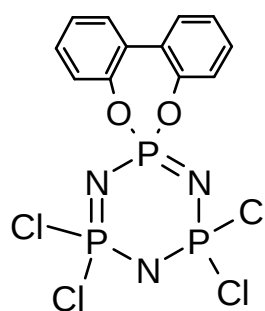
Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik balonda 2,2'-dihidroksibifenil (2.65 g., 14.4 mmol) 150 ml aseton'da çözüldü. Çözeltiye hekzaklorosiklotrifosfazatrien (2.5 g; 7.2 mmol) ve K_2CO_3 (5 g, 36.20 mmol) ilave edildi ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 25 dakika karıştırıldı. Bu arada reaksiyon devam ederken belirli zaman aralıkları ile reaksiyon ortamından örnek alınarak reaksiyon yürüyüşü TLC ile izlendi. Başlangıç maddesi (hekzaklorosiklotrifosfazatrien) kalmadığı kloroform-hekzan (1:1) TLC sisteminde tespit edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon karışımı 2 saat oda sıcaklığında oluşan tuzların çökmesi için bekletildi. Çöken tuz tipi bileşikler G-4 filitreden süzildükten sonra, süzüntüdeki aseton döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan katı kısım diklormetanda çözüldü. Ham ürün hekzan-kloroform (2:1) karışımının yürütücü olarak kullanılmasıyla TLC sisteminde kontrol edildi ve iki farklı ürünün varlığı gözlemlendi. Aynı çözücü sisteminde adsorban olarak silikajelin kullanılmasıyla yapılan kolon kromatografisi ile beyaz renkli iki katı ürün ayrıldı. Hekzan-diklormetan (2:1) çözücü sisteminde kristallendirilen monospiro (I) (e.n:183⁰C) (%16 verim) (Ref. Verim: %91) ve bispiro (II) (e.n: >270⁰C) (%65 verim) (Ref. Verim: %86) ürünlerin yapıları FT-IR, element analizi, ³¹P NMR, ¹H NMR yöntemlerinin uygulanmasından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı [Macromolecules,1996].



5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. 2,2'-Dihidroksibifenil İle Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Reaksiyonunda Oluşan (I) Nolu Ürünün Yapı Analizi

2,2'-dihidroksibifenil ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu e.n.=183⁰C olan kristal (I) ürün elde edildi (Şekil 5.1.) [Carriedo, 1996].



(I)

Şekil 5.1. 2,2'-Dihidroksibifenil İle Trimerin Reaksiyonu Sonucu Oluşan (I) Nolu Ürün

(I) Nolu bileşiğin **FT-IR** (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$), 3059 (Aromatik C-H gerilmesi); 2000-1600 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları); 1478.13 ve 1439.99 (Aromatik C=C gerilmesi); 1175.34 (P-N gerilmesi); 1093.63 (C-O gerilmesi); 754.471 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (disubstitue benzen için); 522.765 ve 595.954 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 5.1).

(I) Nolu bileşik için element analizi sonucu bulunan değerler, hesaplanan değerler ile uygunluk göstermektedir (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. (I) Nolu Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

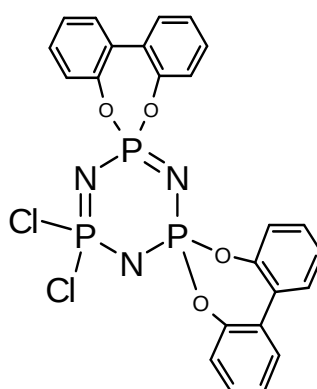
Element	%C	%H	%N
Bulunan	31.28	1.76	9.1
Hesaplanan	31.27	1.75	9.12

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298°K 'de CDCl_3 'de alınan (I) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR** spektrumu A_2X spin sistemindedir. $\delta=13\text{-}14$ ppm'deki üçlü pik 1 nolu fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomuna ait pik, 2 nolu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılr ($J_{\text{P}_1\text{NP}_2}=71.54$ Hz). $\delta=25\text{-}26$ ppm'deki ikili pik 2 nolu fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğu için birbirlerini yarmazlar, sadece 1 nolu fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar ($J_{\text{P}_2\text{NP}_1}=71.54$ Hz) (Spektrum 5.2).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298°K ve CDCl_3 'de alınan (I) Nolu bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş (fosfor coupled) ^1H NMR** spektrumu incelendiğinde $\delta=1.5$ ppm'deki pik dötörokloroform içerisindeki suyun protonuna aittir. $\delta=7.00\text{-}7.5$ ppm arasında aromatik karbonların protonlarına ait pikler görülmektedir (Spektrum 5.3).

5.2.2,2'-Dihidroksibifenille Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Reaksiyonunda Oluşan (II) Nolu Ürünün Yapı Analizi

2,2'-dihidroksibifenil ile hekzaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu $\text{en} \Rightarrow 270^\circ\text{C}$ olan kristal ürün (II) elde edildi (Şekil 5.2) [Carriedo,1996].



(II)

Şekil 5.2. 2,2'-Dihidroksibifenil ile trimerin reaksiyonu sonucu oluşan II Nolu Ürün

FT-IR (KBr) $\nu_{\max/\text{cm}^{-1}}$; 3066.15 (Aromatik C-H gerilmesi); 1476.66 (Aromatik C=C gerilmesi); 1438.58 (Aromatik C=C gerilmesi); 1229.05 (P-N gerilmesi); 1180.26 (P-N gerilmesi); 1093.9 (C-O gerilmesi); 757.438 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (disubstitue benzen için); 718.432 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (disubstitue benzen için); 592.892 (P-Cl gerilmesi); 568.2 (P-Cl gerilmesi) (Spektrum 5.4).

(II) Nolu bileşik için element analizi sonucu bulunan değerler, hesaplanan değerler ile uygunluk göstermektedir (Tablo 5.2).

Tablo 5.2. II Nolu Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

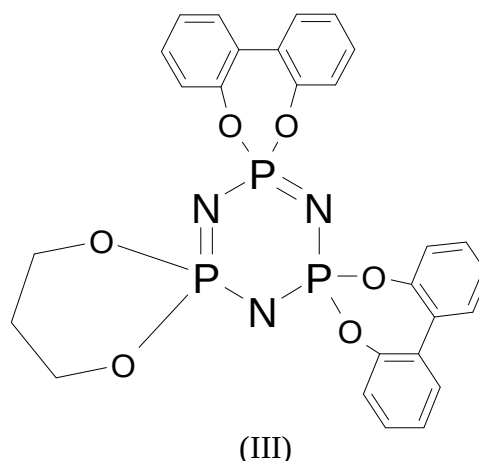
Element	% C	% H	% N
Bulunan	49.81	2.75	7.32
Hesaplanan	50.20	2.81	7.17

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 298^0K 'de CDCl_3 'de alınan (II) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş** ^{31}P NMR spektrumunda AX_2 spin sistemindedir. $\delta=20$ ppm'deki ikili pik, 1 nolu fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğundan birbirlerini yarmazlar, sadece 2 nolu fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar ($J_{\text{P1NP2}}=1.67$ Hz). $\delta=30$ ppm'deki üçlü pik, 2 nolu fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomuna ait pik, 1 nolu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılr ($J_{\text{P2NP1}}=77.69$ Hz) (Spektrum 5.5).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 298^0K 'de CDCl_3 'de alınan (II) bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş** ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta=1.5$ ppm'deki tekli pik dötörokloroform içerisindeki su pikidir. $\delta=7.2-8.00$ ppm arasında aromatik protonlar ait çoklu pik görülmektedir (Spektrum 5.6).

5.3. Bisspiro (II) Bileşiği İle 1,3-Propandiolün Reaksiyonunda Oluşan (III) Nolu Ürünün Yapı Analizi

II Nolu ürün ile 1,3-propandiolün reaksiyonu sonucu $e.n = > 270^{\circ}\text{C}$ olan kristal ürün (III) elde edildi.



Şekil 5.3. (II) Numaralı Bileşik ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan (III) Nolu Ürün

FT-IR (KBr) $\nu_{\max}^{-1}$; 3040 (Aromatik C-H gerilmesi); 2931.46 (Alifatik C-H gerilmesi); 1600 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları); 1478.36 ve 1437.45 (Alifatik C=C gerilmesi); 1181.63 (P-N gerilmesi); 1061.22 (C-O gerilmesi); 866.912 ve 885.232 (P-O gerilmesi); 753.372 ve 785.076 (Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi) (Spektrum 5.7).

MS FAB (Hızlı Atom Bombardımanı) m/z ; Moleküler iyon piki 577.8 (%100); moleküler iyondan $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 519.8; $-\text{O}-(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}-$ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 409.8'de görülmektedir (Spektrum 5.8).

(III) Nolu bileşik için element analizi sonucu bulunan değerler, hesaplanan değerler ile uygunluk göstermektedir (Tablo 5.3).

Tablo 5.3. (III) Nolu Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

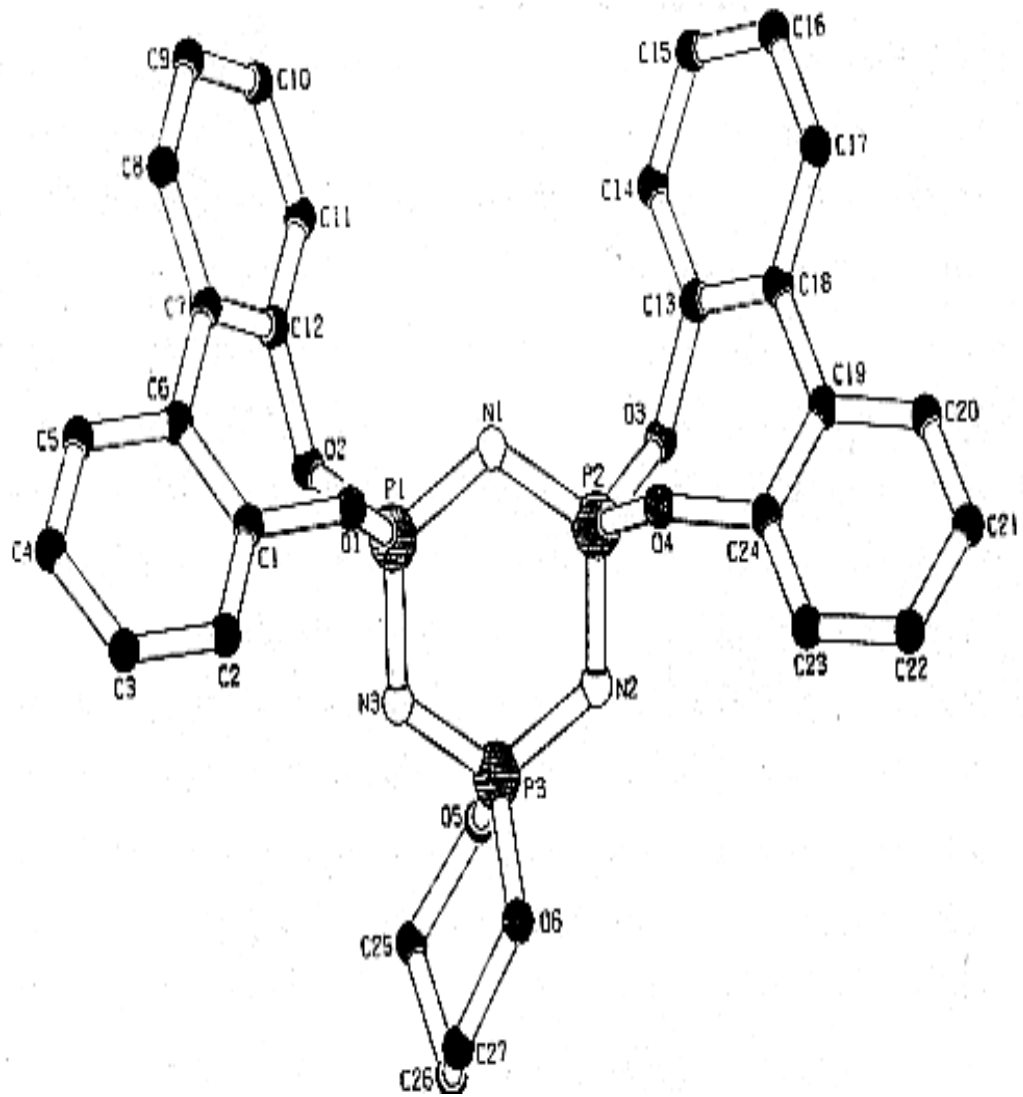
Element	% C	% H	% N
Bulunan	55.2	4.0	4.3
Hesaplanan	55.9	4.1	4.1

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı 300°K ve CDCl_3 'de alınan (III) bileşiğinin **protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P MNR** spektrumu A_2X spin sistemindedir. $\delta=15$ ppm'deki üçlü pik 1 nolu fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir.

Bu fosfor atomuna ait pik 2 nolu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($J_{\text{P}_1\text{NP}_2}=87.615$ Hz). $\delta=26$ ppm'deki ikili pik 2 numaralı fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomlarının kimyasal çevreleri aynı olduğu için birbirlerini yarmazlar, 1 nolu fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlar ($J_{\text{P}_2\text{NP}_1}=1.71$ Hz) (Spektrum 5.9).

İç referans olarak TMS'nin kullanıldığı 300°K ve CDCl_3 'de ölçülen (III) Nolu bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR** spektrumunda $\delta=1.5$ ppm'deki tekli pik dötorokloroform içerisindeki suyun protonuna aittir. $\delta=2.00$ ppm'deki çoklu pik 2 nolu karbon atomunun protonlara aittir. $\delta=4.5$ ppm'deki çoklu pik 1 nolu karbon atomlarının protonlarına aittir. $\delta=7.5$ ppm.'deki çoklu pik aromatik karbon atomlarının protonlarına aittir. (Spektrum 5.10).

X- ışını kırınımı yöntemiyle de yapısı incelenen (III) Nolu bileşiğe ait veriler Tablo 5.4, Tablo 5.5, Tablo 5.6.'da verilmiştir.



Şekil 5.4. (III) Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınım Yöntemi İle Bulunan Yapısı

Tablo 5.4. (III) Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{27}H_{22}N_3O_6P_3$
Molekül Ağırlığı	577.39
Sıcaklık	120(2) K
Dalga Boyu	0.71073 Å ⁰
Kristal Şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	P2 ₁ /n
Temel Hücre Boyutları	a=9.5622(3) Å ⁰ α=90 ⁰ b=26.9897(7) Å ⁰ β=114.1610(10) ⁰ c=10.8892(3) Å ⁰ γ=90 ⁰
Hacim	2564.11(13) Å ⁰³
Z	4
Yoğunluk (Hesaplanan)	1.496 Mg / m ³
Absorpsiyon Katsayısı	0.282 mm ⁻¹
F (000)	1192
Kristal	Blok; renksiz
Kristal Boyutu	0.22 x 0.08 x 0.04 mm ³
Toplanan Yansımalar	1716
Bağımsız Yansımalar	5614 [R _{int} = 0.0449]
Max. ve Min. Geçirgenlik	0.9888 ve 0.9405
Son R İndisleri[F ² >2σ(F ²)]	R1=0.0462, WR2=.1068
R İndisleri (all data)	R1=0.0737, WR2=0.1197

Tablo 5.5. (III) Numaralı Bileşiğin Bağ Uzunlukları

C1-C2	1.358(3)	C18-C19	1.482(3)
C1-C6	1.395(3)	C19-C24	1.388(3)
C1-O1	1.406(3)	C19-C20	1.402(3)
C2-C3	1.403(3)	C20-C21	1.375(4)
C2-H2	0.9500	C20-H20	0.9500
C3-C4	1.390(4)	C21-C22	1.379(4)
C3-H3	0.9500	C21-H21	0.9500
C4-C5	1.384(4)	C22-C23	1.392(4)
C4-H4	0.9500	C22-H22	0.9500
C5-C6	1.4003(3)	C23-C24	1.385(3)
C5-H5	0.9500	C23-H23	0.9500
C6-C7	1.476(3)	C24-O4	1.402(3)
C7-C12	1.392(3)	C25-O5	1.468(3)
C7-C8	1.399(3)	C25-C26	1.521(5)
C8-C9	1.374(4)	C25-H25A	0.9900
C8-H8	0.9500	C25-H25B	0.9900
C9-C10	1.382(4)	C26-C27	1.484(5)
C9-H9	0.9500	C26-H26A	0.9900
C10-C11	1.382(4)	C26-H26B	0.9900
C10-H10	0.9500	C27-O6	1.459(3)
C11-C12	1.388(3)	C27-H27A	0.9900
C11-H11	0.9500	C27-H27B	0.9900
C12-O2	1.411(3)	N1-P2	1.576(2)
C13-C14	1.378(3)	N1-P1	1.579(2)
C13-C18	1.400(3)	N2-P2	1.574(2)
C13-O3	1.405(3)	N2-P3	1.576(2)
C14-C15	1.373(4)	N3-P1	1.573(2)
C14-H14	0.9500	N3-P3	1.5945(19)
C15-C16	1.399(4)	O1-P1	1.5887(16)
C15-H15	0.9500	O2-P1	1.5931(16)
C16-C17	1.364(4)	O3-P2	1.5863(16)
C16-H16	0.9500	O4-P2	1.5910(16)
C17-C18	1.401(3)	O5-P3	1.5747(18)
C17-H17	0.9500	O6-P3	1.5741(17)

Tablo 5.6. (III) Numaralı Bileşiğin Bağ Açılı

C2-C1-C6	123.1(2)	C13-C14-H14	120.2
C2-C1-O1	117.4(2)	C15-C14-H14	120.2
C6-C1-O1	119.3(2)	C14-C15-C16	119.5(2)
C1-C2-C3	119.2(2)	C14-C15-H15	120.2
C1-C2-H2	120.4	C16-C15-H15	120.2
C3-C2-H2	120.4	C17-C16-C15	120.2(2)
C4-C3-C2	119.8(2)	C17-C16-H16	119.9
C4-C3-H3	120.1	C15-C16-H16	119.9
C2-C3-H3	120.1	C16-C17-C18	121.9(2)
C5-C4-C3	119.6(2)	C16-C17-H17	119.1
C5-C4-H4	120.2	C18-C17-H17	119.1
C3-C4-H4	120.2	C13-C18-C17	116.3(2)
C4-C5-C6	121.6(2)	C13-C18-C19	123.0(2)
C4-C5-H5	119.2	C17-C18-C19	120.7(2)
C6-C5-H5	119.2	C24-C19-C20	117.1(2)
C1-C6-C5	116.7(2)	C24-C19-C18	122.2(2)
C1-C6-C7	121.8(2)	C20-C19-C18	120.6(2)
C5-C6-C7	121.5(2)	C21-C20-C19	120.7(2)
C12-C7-C8	116.5(2)	C21-C20-H20	119.6
C12-C7-C6	122.1(2)	C19-C20-H20	119.6
C8-C7-C6	121.3(2)	C20-C21-C22	121.3(2)
C9-C8-C7	121.2(2)	C20-C21-H21	119.4
C9-C8-H8	119.4	C22-C21-H21	119.4
C7-C8-H8	119.4	C21-C22-C23	119.4(2)
C8-C9-C10	121.1(2)	C21-C22-H22	120.3
C8-C9-H9	119.4	C23-C22-H22	120.3
C10-C9-H9	119.4	C24-C23-C22	118.8(2)
C11-C10-C9	119.2(2)	C24-C23-H23	120.6
C11-C10-H10	120.4	C22-C23-H23	120.6
C9-C10-H10	120.4	C23-C24-C19	122.7
C10-C11-C12	119.2(2)	C23-C24-O4	117.2(2)
C10-C11-H11	120.4	C19-C24-O4	119.8(2)
C12-C11-H11	120.4	O5-C25-C26	108.8(2)
C11-C12-C7	122.7(2)	O5-C25-H25A	109.9
C11-C12-O2	117.5(2)	C26-C25-H25A	109.9
C7-C12-O2	119.5(2)	O5-C25-H25B	109.9
C14-C13-C18	122.4(2)	C26-C25-H25B	109.9
C14-C13-O3	118.6(2)	H25-C25-H25B	108.3
C13-C14-C15	119.7(2)	C27-C26-C25	111.5(2)
C27-C26-H26A	109.3	N3-P1-N1	118.19(10)
C25-C26-H26A	109.3	N3-P1-O1	112.67(10)
C27-C26-H26B	109.3	N1-P1-O1	105.03(10)
C25-C26-H26B	109.3	N3-P1-O2	106.81(10)
H26A-C26-H26B	108.0	N1-P1-O2	110.93(10)
O6-C27-C26	111.0(2)	O1-P1-O2	102.09(8)
O6-C27-H27A	109.4	N2-P2-N1	118.44(11)
C26-C27-H27A	109.4	N2-P2-O3	105.20(10)
O6-C27-H27B	109.4	N1-P2-O3	111.78(10)
C26-C27-H27B	109.4	N2-P2-O4	112.50(10)
H27A-C27-H27B	108.0	N1-P2-O4	104.90(10)
P2-N1-P1	121.00(12)	O3-P2-O4	103.08(8)
P2-N2-P3	121.75(12)	O6-P3-O5	104.57(10)
P1-N3-P3	121.64(12)	O6-P3-N2	106.84(10)
C1-O1-P1	122.74(14)	O5-P3-N2	108.06(10)
C12-O2-P1	119.15(14)	O6-P3-N3	109.90(10)
C13-O3-P2	120.46(13)	O5-P3-N3	109.47(10)
C24-O4-P2	123.14(14)	N2-P3-N3	117.24(11)
C25-O5-P3	116.70(17)		
C27-O6-P3	119.64(17)		

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. ALLCOCK, H.R. ; *J.Am.Chem.Soc.* 85, 4050, 1963.
2. ALLCOCK, H.R. ; *Academic Press New York*, 1972.
3. ALLCOCK, H.R. ; Nelson, C.J. ; Coqqio W.D. ; Manners I. , Koros W.J. ; Walker D.R.B. ; Pessan L.A. ; *Macromolecules*, 26, 1943, 1993.
4. ALLCOCK, H.R. ; Klingenberg E.H. , *Macromolecules*, 28,4351,1995.
5. ANZAI, S. ; Juta, S. ; C.A. (Vol: 123, 65902y) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, 07, 101, 819 [95, 101, 819] 1995.
6. ATKINS, E .D.T. ; Jaglowski, J.A. ; Singler, R.A. ; *Macromolecules*, 28,1668, 1995.
7. CARRIEDO, G.A. ; Catuxo,L.F.; Alanso, F.J.G.; Elipe, P.G.; Gonzalez, P.A.; *Macromolecules*,29,5320-5325,1996
8. FRANCOİS, S. ; Labarre; J.F. ; Butour, J.L. ; Alix, J.P. ; Manfait, M. ; *J.Mol. Struct.*, 71, 39, 1981.
9. GHause, K.M. , Keat, R. , Mills H.H, Robertson J.M. , Cameron T.S. Howlett K.D., ve Prout C.K. *Phosphorus*, 2, 47, 1972.
10. KIENER, V. ; Wunsch, G. ; Bewert, W. ; Adolpi, H. ; C. A. (Vol: 78,107015w) *Ger. Offen.* 2.139.691, 1973.
11. KILGORE, W.W. ; Gadallah, A, I. ; Painter, R. R. ; *Proc. Int. Congr.Etamol*; 13th California U.S.A. , 1972.
12. KIM, C.; Allcock, Harry R.; *Macromolecules*, 20, 1726, 1987.
13. KITAYAMA, M.; Mori, S.; C. A. (Vol:111, 78839k) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 01 14, 2 40 [89. 14 . 2403], 1989.
14. KOBER, E .; Lederle, H. ; *J. Chem. Eng. Data*, 11, 221, 1966.
15. KUSUDA, T. ; Hakozaiki, S. ; Kajiwarra N. ; C. A. (Vol: 121, 302264k) *Jpn Kokai Tokkyo Koho* JP 06, 136, 272 [94, 136, 272], 1992.
16. LAHANA, R. ; Labarre, J. F. , Sournies, F. , Cros, S. ; Francois Georgette, J. *Chim Phys.-Chim Biol*,77(1),85,1980.
17. MANNERS, I. ; Winnik, M. A. ; Coll, J. B. ; Masoumi, Z.; Yekta, A. ; Gu; Z. P. ; *Advanced Materials* 8 (9) 768, 1996.

18. MORIYA, K. ; Mizusaki H. ; Kato M. ; Yano S. ; Kajiwara M. ; **Liquid Crystals**, 18, 5, 795, 1995.
19. OHASHI, M. ; Anzai, M. ; C. A. (Vol: 102, 191109z) **Shika Zairyo; Kikai** 3 (3), 401, 1984.
20. PALMA, G. ; Valenti, F. ; Parnigotto, P. P. ; Calicet, P. ; Veronese, F. M. ; Lora, S. ; Langone, F. ; **Biomaterials**, 16 (5) 347, 1995.
21. PETERSON, E.S. ; Stone M.L. ; McCaffery R.R. ; Cummings D. G.; **Seperation Science and Technology**, 28 (1-3), 425,1993.
22. RATZ, R. ; **J. Am. Chem. Soc.** , 84, 551,1962.
23. REDFARN, C. A. ; **British Patent**, 801, 929, 1958.
24. SERAFINI, A. And Labarre J. F. , **Chem. Phys. Letters**, 25, 109, 1975.
25. SHAW, R.A. Fitzsimmons, B.W.; Smith, B.C. ; **Chem. Rev.**; 62, 247, 1962.
26. SULLIVAN, J.M. ; Medina, R. ; C. A. (Vol:133. 177559k) Def. Publ. **U.S. Pat. Off.** T. U. S. 105, 605, 1984.
27. TEJA, J.D. ; Peters, R. A. ; **U.S. Patent**. 2, 788, 286, 1957.
28. WUNSCH, G. ; Kiener, V. ; Adolpi H. ; C. A. (Vol: 82, 165912e) **Ger. Offen** 2. 334. 917, 1975.
29. ZERBÌ, G. ; Sherveglieri, G. ; Gallazi, M. C. ; Faglai, G. ; Anchisini, R. ; **Int. Meeting on Chem. Sensors 8 th**.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet PİŞKİN 1974 İstanbul doğumludur. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamlamıştır. 1997 yılında Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun olmuştur. 1997 yılının Ekim ayından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Kürsüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. 1999 yılından itibaren Milli Eğitim Bakanlığı'nda öğretmen olarak görev yapmaktadır.