

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZENİN RMGX, RLI VE RZNX TÜRÜ  
ORGANOMETALİK BİLESİKLERLE REAKSIYONLARININ  
İNCELENMESİ**

**M. Sakir ECE**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**SANLIURFA  
2006**

**T.C.  
HARRAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZENİN RMGX, RLI VE RZNX TÜRÜ  
ORGANOMETALİK BİLESİKLERLE REAKSIYONLARININ  
İNCELENMESİ**

**M. Sakir ECE**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN danismanliginda M. Sakir ECE'nin hazirladigi "Hekzaklorosiklotrifosfazenin RMgX, RLi ve RZnX Türü Organometalik Bilesiklerle Reaksiyonlarinin Incelenmesi" konulu çalisma 24 / 02 /2006 tarihinde asagidaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalinda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmistir.

Danisman: Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN

Üye : Prof. Dr. Mustafa ARSLAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ali Ihsan ÖZTÜRK

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalinda Yapildigini ve Enstitümüzün Kurallarına Göre Düzenlendigini Onaylarim.

**Prof. Dr. Ibrahim BOLAT**

**Enstitü Müdürü**

**Bu çalisma HÜBAK tarafından desteklenmistir.  
Proje No: 638**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve baska kaynaktan yapilan bildirislerin, çizelge, sekil ve fotoğraflari kaynak gösterilmeden kullanimi, 5846 sayili Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	Ii
TESEKKÜR.....	Iii
ÇİZELGELER DIZINI.....	Iv
SEKİLLER DIZINI.....	V
SIMGELER DIZINI.....	Vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Halkali Fosfazenler.....	4
2.1.1. Halkali fosfazenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	5
2.2. Organometalik bileşikler.....	7
2.2.1. Grignard bileşikler.....	7
2.2.2. Organolityum bileşikler.....	8
2.2.3. Organoçinko bileşikler.....	8
2.3. Fosfazenlerin reaksiyonları.....	9
2.3.1. Fosfazenlerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonu.....	10
2.3.2. Fosfazenlerin organolityum bileşikleri ile reaksiyonu.....	11
2.3.3. Fosfazenlerin organoçinko bileşikleri ile reaksiyonu.....	13
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	14
3.1. Materyal.....	14
3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler.....	14
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	14
3.2. Yöntem.....	15
3.2.1. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-tiyenilmagnezyum bromürün reaksiyonu.....	15
3.2.2. $N_3P_3Cl_6$ ile n-butilmagnezyum bromürün reaksiyonu.....	15
3.2.3. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-tiyenillityum reaksiyonu.....	15
3.2.4. $N_3P_3Cl_6$ ile butillityum reaksiyonu.....	15
3.2.5. $N_3P_3Cl_6$ ile n-butilçinko bromürün reaksiyonu.....	16
3.2.6. $N_3P_3Cl_6$ ile 2-tiyenilçinko bromürün reaksiyonu.....	16
4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA.....	17
4.1. heksaklorosiklotrifosfazen(I).....	17
4.2. I ile tiyofen-2-il-magnezyum bromürün reaksiyonu.....	18
4.3. I ile n-butilmagnezyum bromürün reaksiyonu.....	22
4.4. I ile 2-tiyenillityumun reaksiyonu.....	23
4.5. I ile n-butillityumun reaksiyonu.....	26
4.6. I ile 2-tiyenilçinko bromür ve n-butilçinkobromürle reaksiyonu.....	27
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	29
KAYNAKLAR.....	31
ÖZGEÇMİŞ.....	32
ÖZET.....	33
SUMMARY.....	34

## ÖZ

### Yüksek Lisans Tezi

## HEKZAKLOROSIKLOTRİFOSFAZENİN RMgX, RLi VE RZnX TÜRÜ ORGANOMETALİK BİLESİKLERLE REAKSIYONLARININ İNCELENMESİ

M. Sakir ECE

Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN

Yıl: 2006, Sayfa: 34

Hekzaklorosiklotrifosfazen[(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](I) ile tiyo-2-il-magnezyum bromür (II), n-bütilmagnezyum bromür (IV), 2-tiyenillityum (VI), n-bütillityum (VIII), 2-tiyenilçinkobromür (X) ve n-bütülçinko bromürle (XII) reaksiyonları toluen ortamında oda sıcaklığında ve sıcakta argon atmosferinde gerçekleştirildi. (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ile 2-tiyenillityumun reaksiyonundan tam sübtüü hekza(2-tiyenil)siklotrifosfazen(VII) sentezlendi. Diğer bileşikler ile istenilen organosiklotrifosfazen bileşikleri izole edilemedi. Bileşiklerin yapıları IR, (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) NMR ve elementel analiz ile aydınlatıldı.

**ANAHTAR KELİMELER:** Fosfazenler, siklotrifosfazen, Grignard, organolityum, organoçinko

## ABSTRACT

MSc Thesis

### INVESTIGATION OF THE REACTIONS OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE WITH ORGANOMETALLICS AS RMgX, RLi and RZnX COMPOUNDS

M. Sakir ECE

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Fatih ASLAN

Year: 2006, Page: 34

The reactions of hexachlorocyclotriphosphazene[(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>](**I**) with thiophen-2-yl-magnesium bromide (**II**), n-butylmagnesium bromide (**IV**), 2-thienyllithium (**VI**), n-butyllithium (**VIII**), 2-thienylzinc bromide (**X**) and n-butylzinc bromide (**XII**) reagents were performed in THF solvent at hot and room temperature under argon atmosphere. Hexa(2-thienyl)cyclotriphosphazene(**VII**) was synthesized by the reaction of **I** with 2-thienyllithium. Desired organocyclotriphosphazene compounds were not isolated with other compounds. The structures of the compounds were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spectroscopy, infrared and elemental analysis.

**KEY WORDS:** Phosphazenes, cyclotriphosphazenes, Grignard, organolithium, organozinc

## TESEKKÜR

Tez çalısmamın gerçekleştirilmesinin her safhasında yardımlarını esirgemeyen sayın öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Fatih ASLAN'a teşekkür ederim. Bilgilerinden yaralandığım Kimya bölümü öğretim üyelerine de teşekkür ederim.

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Bazı halkali fosfazelerin erime ve kaynama sıcaklıkları.....	5



## SEKILLER DIZINI

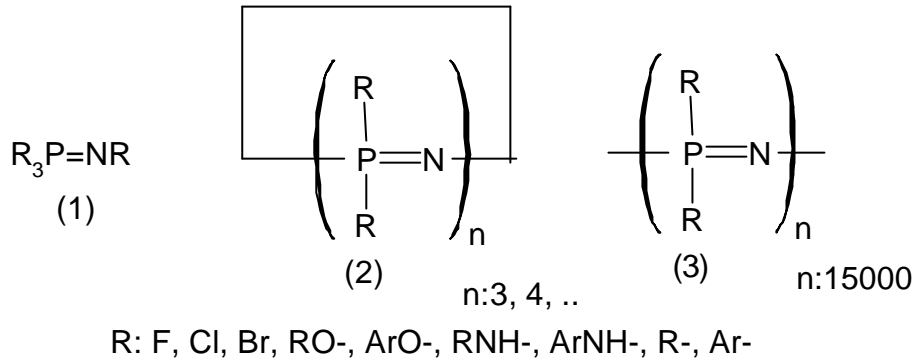
	Sayfa No
Sekil 1.1. Fosfazen bileşik gruplarının yapısı.....	1
Sekil 2.1. Bazı halkali fosfazen bileşikler.....	4
Sekil 2.2. Halkali fosfazen bileşikler.....	5
Sekil 2.3. Siklofosfazenlerin rezonans formülleri.....	6
Sekil 2.4. $\text{RMgX}$ bileşiklerinin çözücü ortamındaki denge reaksiyonu.....	8
Sekil 2.5. Organoçinko bileşiklerinde denge.....	9
Sekil 2.6. $\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_n\text{Cl}_{6-n}$ için yer değiştirme izomer bileşikler (X:giren grup).....	9
Sekil 2.7. Siklotrifosfazenle Grignard arasındaki reaksiyon mekanizması.....	11
Sekil 2.8. $(\text{NPF}_2)_3$ ile ArLi reaksiyon denklemi.....	12
Sekil 2.9. $(\text{NPF}_2)_3$ fenillityumla reaksiyonunda oluşan ürünler.....	12
Sekil 2.10. $(\text{NPF}_2)_4$ ile metillityumun reaksiyonlarında oluşan bileşikler.....	13
Sekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin <b>I</b> açık yapısı.....	17
Sekil 4.2. <b>I</b> bileşiminin IR spektrumu.....	17
Sekil 4.3. <b>I</b> bileşiminin $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu.....	18
Sekil 4.4. <b>I</b> ile <b>II</b> reaksiyon denklemi.....	18
Sekil 4.5. <b>III</b> bileşiminin IR spektrumu.....	19
Sekil 4.6. <b>III</b> bileşiminin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	19
Sekil 4.7. <b>III</b> bileşiminin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	20
Sekil 4.8. <b>III</b> bileşiminin $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu.....	21
Sekil 4.9. <b>I</b> ile <b>IV</b> reaksiyon denklemi.....	22
Sekil 4.10. <b>V</b> bileşiminin IR spektrumu.....	22
Sekil 4.11. <b>I</b> ile <b>VI</b> reaksiyon denklemi.....	23
Sekil 4.12. <b>VII</b> IR spektrumu.....	23
Sekil 4.13. <b>VII</b> bileşiminin $^1\text{H}$ NMR spektrumu.....	24
Sekil 4.14. <b>VII</b> bileşiminin $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu.....	25
Sekil 4.15. <b>VII</b> bileşiminin $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu.....	25
Sekil 4.16. <b>I</b> ile <b>VIII</b> reaksiyon denklemi.....	26
Sekil 4.17. <b>IX</b> IR spektrumu.....	27
Sekil 4.18. <b>I</b> ile <b>X</b> bileşiminin reaksiyon denklemi.....	28
Sekil 4.19. <b>I</b> ile <b>XII</b> bileşiminin reaksiyon denklemi.....	28

## SIMGELER DIZINI

g	gram
Hz.	Hertz
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
IR	Infrared
<i>J</i>	Etkilesme Sabiti
mL.	Mililitre

## 1. GIRIS

Anorganik ve organik kimya arasında yer alan fosfazener aynı grup (VA) azot ve fosfor atomlarının oluşturduğu  $(R)_3P=NR$  (R: halojen, alkoksi, amino, alkil ve aril) yapısındaki bileşiklere denir (Allcock, 1972). Fosfazenerin lineer(1), halkali(2) ve poli(3) olmak üzere üç farklı bileşik grubu vardır (Şekil 1). Lineer fosfazenerde üç fosfor atomuna üç yan grup bağlanırken halkali ve poli fosfazenerde her fosfor atomuna iki yan grup bağlanmaktadır. Bu yan gruplar halojenler, çok çeşitli organik veya organometalik bileşikler olabilmektedir (Allen, 1994).



Şekil 1.1. Fosfazener bileşik gruplarının yapısı

Üç tür fosfazende  $[-N=PR_2-]$ 'nin tekrarlanma sayısı farklıdır. Lineer olanlarda tekrarlayan birim sayısı bir ile altı arasında olduğu yapılar bilinmektedir. Halkali yapılarda ise bu sayı 40 kadar olan fosfazenerin oluşabileceği belirtilmiştir (Allen, 1994). Fakat üzerinde en fazla çalışma yapılan üç ve dört halkali trimer ve tetramer yapılardır. Tekrarlayan birimin 15000 olduğu bileşikler polifosfazenerdir. Lineer fosfazener açık ortamda hemen bozulan ve en az çalışma yapılan bileşik türüdür. Sentezi, izolasyonu ve çalışması genellikle zor olan bileşiklerdir. Fakat az da olsa çalışma yapılmıştır (Aslan ve ark., 2003; Ozturk ve ark., 2003). En çok bilinen ve ticari olarak mevcut halkali trimer  $[(NPCl_2)_3]$  ve tetramer  $[(NPCl_2)_4]$  fosfazener organik çözücülerde çözünebilen ve açık havada bozunmayan beyaz kristal katılardır. Polifosfazener atmosferik oksijen ve neme karşı kararlı, elastomerik ve termoplastik yapılardır (Allcock, 1972).

Fosfazen kimyasına giriş, Liebnig ve Wöhler  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile  $\text{PCl}_5$  arasındaki reaksiyonda yapısını aydınlatamadıkları ve az miktarda ürün elde ettikleri yıl olan 1834'te başlamaktadır. 1864'te Gladstone ve Holmes bileşiminin formülünün  $(\text{NPCl}_2)_2$  olduğunu, 1895 yılında da Stokes halkalı yapı olduğunu bulmuştur. Bu yıllardan günümüze kadar fosfazen kimyası üzerinde detaylı olarak araştırmalar yapılmıştır. Tarihsel olarak, fosfazen kimyasındaki gelişmeler üç döneme ayrılır (Allcock ve ark., 1987). 1800 den 1940 kadar olan ilk dönemde, halofosfazenlerin sentezi ve hidroliz reaksiyonları geliştirilmiştir. 1950 de başlayan ve 1970 li yılların öncesine kadar devam eden ikinci dönemde, halkalı fosfazenlerin organik gruplarla reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların çoğu  $(\text{NPCl}_2)_3$  ve  $(\text{NPCl}_2)_4$  gibi klorosiklofosfazenlerin basit alkoksitler, ariloksitler, primer veya sekonder aminler gibi organik bileşiklerle nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları etrafında olmuştur. Üçüncü dönem olan 1970 ten bugüne kadar ki zamanda, NMR spektroskopisi ve X-isini difraksiyonuyla fosfazenlerin yapısı detaylı olarak incelemesi, yüksek molekül ağırlıklı polimer kimyasının gelişimi ve fosfazenlerin organometalik kimyasının incelemesi yapıldığı dönemdir. Özellikle son yıllarda kullanım alanına uygun polifosfazen sentezi üzerinde çalışmalar yoğunlaşmıştır. Tipta, yanmayı geciktiren veya önleyen malzeme yapımında ve mikrolitografi gibi geniş uygulama alanları olan polifosfazenler üzerine çalışmaların odaklanmasına neden olmaktadır. Çünkü polifosfazenler; kati halde modern teknolojiye yaygın kullanılan fiberler, filmler, camlar ve elastomerler oluşturur, makromoleküler biyomedikal maddeler, kemoterapetik ajanlar, enzimler veya geçiş metal katalizörlerin immobilizasyon taşıyıcıları olarak, kati elektrotlar ve elektronik kondüktör olarak işlev yapabilmektedir (Allcock ve ark., 1987).

Yan grupta halojenlerin (F, Cl, Br) olduğu halofosfazenlerin fosfor halojen için aktif olduğundan organik gruplarla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarıyla ( $\text{S}_{\text{N}}1$  veya  $\text{S}_{\text{N}}2$ ) organofosfazenler sentezlenmektedir. Alkoller, fenoller, aminler (primer veya sekonder), tiyoller, organometalikler, karboksilik asitler ve amidler gibi organik gruplarla fosfazenlerin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlardan en fazla çalışma yapılan organik gruplar alkoller, fenoller ve aminlerdir. Karboksilik asitlerle ve amidlerle reaksiyonlarda istenilen süstitüe fosfazen bileşikler elde

edilememistir. Bu reaksiyonlarda sentezlenen organofosfazenler poliorganofosfazen sentezi için birer monomerdirlere.

Fosfazenlerin amidler ve karboksilik asit ve tuzlariyla reaksiyonlari üzerine az sayida çalışma yapılmıştır. Bu reaksiyonlarda nitril, anhidrit, amit ve fosfor içeren trimetafosfat bileşiklerinin oluştuğu tespit edilmiştir (Allcock, 1972). 1960 ile 1976 yıllari arasındaki yapılan çalışmalarda bu reaksiyonun fosfazen yapisini bozan reaksiyonlar olarak görüldüğünden bu yıllardan sonra da çalışma yapılmamıştır.

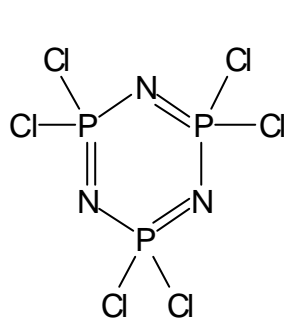
Bu çalışmanın amacı  $RMgX$ ,  $RLi$  ve  $RZnX$  türü organometalik bileşiklerle heksaklorosiklotrifosfazenin reaksiyonunda alkil veya aril sübtitüe siklofosfazen sentezlemektir. Aynı zamanda bu reaksiyonlarda organometalik bileşiklerin türü ile ilgili sonuçlar da görüleceği düşünölmüştür. Organometalik bileşik 2-tiyenilmagnezyum bromür, n-butilmagnezyum bromür, 2-tiyenillityum, n-butillityum, 2-tiyenilçinko bromür ve n-butölinko bromür olarak kullanılmıştır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

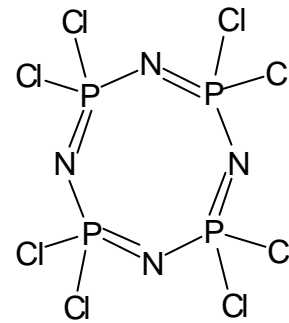
### 2.1. Halkali Fosfazener

Anorganik halkali sistemlerden biri olan halkali fosfazener  $(NPX_2)_n$  genel kapalı formülü ile gösterilir ve  $(X)_3P=N$ - yapısındaki fosfor azot bileşiklerine verilen addir. Formüldeki X halojenler, alkoksi, amino, alkil, aril ve tiyol gibi gruplar olabilir. n ise halkada tekrar eden P=N sayısını göstermektedir. Bu sayı 2 ile 40 arasında olabilmektedir.

Bu bileşikler için fosfazen, fosfonitrilik ve azafosfirin adlandırma sistemleri kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan fosfazen sistemi olmasına rağmen IUPAC adlandırma sisteminde azafosforin adlandırması kullanılmaktadır. Adlandırmalarda halkadaki fosfazen sayısı tri-, tetra-, penta-, ön ekleriyle belirtilir. Fosfora bağlı grupların yerlerinin belirlenmesinde kullanılan halka numaralandırması azot atomundan başlar. Geometrik izomerler ise adlandırmanın başında yer alır. Halkali fosfazenerlere ait örnek bileşikler ve adları aşağıda verilmiştir (Allcock, 1972).

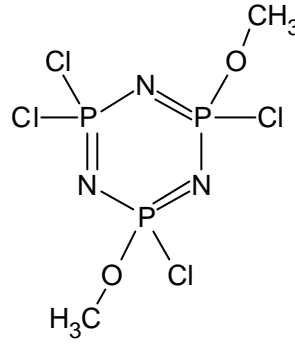


2,2,4,4,6,6,-heksaklorosiklotrifosfazen



2,2,4,4,6,6,8,8-oktaklorosiklotetrafosfazen

Sekil 2.1. Bazı halkali fosfazen bileşikleri



cis-(trans)-2,4-dimetoksi-2,4,6,6,-tetraklorosiklo  
trifosfazen

Sekil 2.2. Halkali fosfazen bileşikler

### 2.1.1. Halkali fosfazenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Halkali halofosfazenler genel olarak açık havada beyaz kati ve kararlı bileşiklerdir (Emsley ve Hall, 1976). Alkoksi, amino ve alkil gibi organik grup bağlı bileşiklerine organofosfazen genel adı verilir. Fosfazenler organik çözücülerde çözünmektedir. Aşağıdaki çizelgede bazı halkali fosfazenlerin erime ve kaynama noktaları verilmiştir.

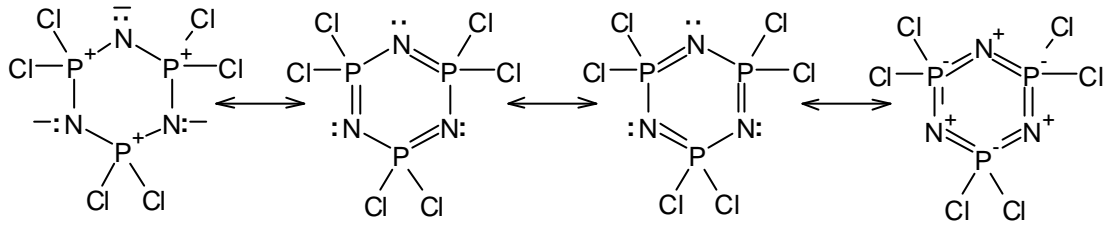
Çizelge 2.1. Bazı halkali fosfazenlerin erime ve kaynama sıcaklıkları (°C)

Halkali fosfazen	Erime noktası(°C)	Kaynama noktası (°C)
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	113	256
(NPCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	123.5	328
(NPF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	28	50
(NPF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	30.4	89.7
(NP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	235	-
(NP(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	319.5	-
(NP(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	-	170

Halkali fosfazenlerin farklı halka büyüklüğü ve konformasyona sahip bileşikleri bulunmaktadır. En yaygın türü ticari olarak bulunan trimer(n=3) ve tetramerdir (n=4). Pentamer de kolay elde edilir. (NPF<sub>2</sub>)<sub>n</sub> serileri n=17 ye kadar

kromotogarik olarak ayrılmış ve daha yüksek halkalar ( $n=40$ ) olustuguna da inanılmaktadır. Trimer yapıda fosfor-azot mesafesinin 157 pm aralığında olduğu düzlemsel yapıdadır. Elektronegatif substitüentlerin artmasıyla bağ uzunluğu da az miktarda azaldığı görülmüştür. Örneğin  $(\text{NPF}_2)_3$ 'te P-N bağ uzunluğu 157 pm,  $(\text{NP}(\text{CH}_3)_2)_3$  de ise aynı bağ 160 pm dir (Allen, 1994).

Hemen hemen bütün fosfazenlerdeki fosfor atomu kendine bağlı olan gruplarla yaklaşık tetrahedral geometrik yapı oluşturmaktadır. Fosfor bes bağ yaparak valans elektronlarının tamamını, azot ise üç bağ ve bir çift bağ yapmaması elektronu vardır. Fosfor ile azot atomları arasında bir  $\sigma$  bağı ve bir  $\pi$  bulunmaktadır.  $\pi$  bağı oluşumunda azotun  $p_z$  orbitali ile fosforun d orbitali kullanılır.  $\pi$  bağı için en uygun d orbitalleri  $d_{xz}$  ve  $d_{x^2-y^2}$  dir. P ile N arasındaki  $\pi$  bağında  $d_{x^2-y^2}$  halka dışı  $\pi$  bağında  $d_{xz}$  orbitali kullanılır. Fosfazen halkası benzene benzemekte ve elektron hareketiyle meydana gelen rezonans formülleri aşağıdaki gibidir (Allen, 1994).



Sekil 2.3. Siklofosfazenlerin rezonans formülleri

$(\text{NPF}_2)_3$ ,  $(\text{NPCl}_2)_3$ ,  $(\text{NPBr}_2)_3$  bileşikleri bilinen halofosfazenlerden bazılaridir. Bu bileşiklerde fosfor-halojen arasındaki bağı kuvvetine bağlı olarak yer değiştirme reaksiyon hızları  $(\text{NPF}_2)_3 < (\text{NPCl}_2)_3 < (\text{NPBr}_2)_3$  sırasına göre artmaktadır (Allcock, 1972). Fosfazenler azot üzerindeki bağ yapmayan bir çift elektron bulduklarından zayıf bazik özellik göstermektedirler. Bazlığın gücü yan gruplara bağlı olarak değişiklik gösterir. Elektron çekici grupların bağlı olduğu fosfazenler, elektron salıcı grupların bağlı olduğu fosfazenlere göre daha az baziktir (Allcock, 1972).



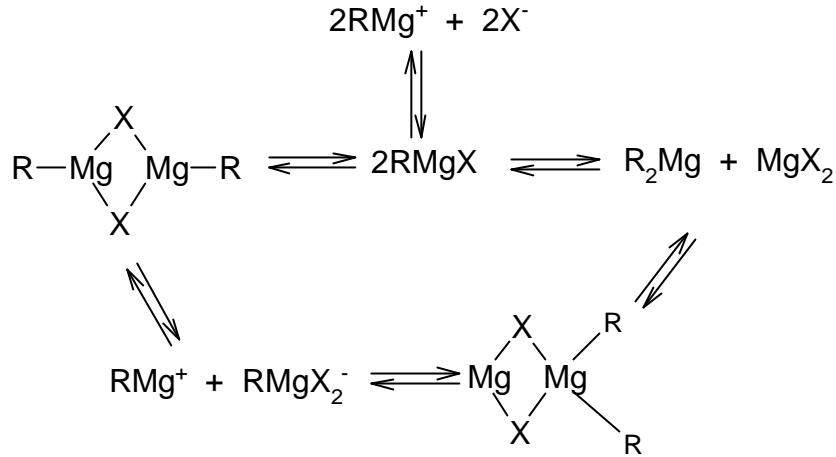
## 2.2. Organometalik bileşikler

Metall-karbon bağı içeren bileşikler organometalik olarak adlandırılır. Bu tür bileşikler RM genel formülü ile gösterilir. Elektropozitif metal ve elektronegatif karbonun oluşturduğu bağ polardır. Bu bileşiklerle yeni organik bileşiklerin sentezinde çokça kullanılmaktadır. Bu tür bileşiklerden en fazla kullanılanları Grignard olarak bilinen RMgX, organolityum olarak bilinen RLi ve organoçinko olarak bilinen RZnX bileşiklerdir (Jenkins, 1992).

### 2.2.1. Grignard bileşikler

Kimyada en çok kullanılan bir magnezyum bileşiği olan alkilmagnezyum veya Grignard bileşikleri alkil halojenürlerin metalik magnezyumla reaksiyonu neticesinde elde edilirler. Bu reaksiyonlar havasız ve nemsiz ortamda eter türü çözücülerde gerçekleştirilir. Bu bileşikler Victor Grignard tarafından 1900 yıllarda sentezlendiğinden daha çok Grignard adı kullanılmakta ve RMgX genel formülü ile gösterilmektedir. Grignard reaktifleri nükleofil veya baz gibi davranır. Organolityum bileşiklerinden daha az baz özelliği gösterir (Jenkins, 1992).

Grignard bileşiklerinin çözücü ortamında yapıları ve fonksiyonları oldukça karmaşıktır. Çözücülerle de kompleks bileşikler oluşturmaktadır. Diethyl eterle dört koordinasyonlu magnezyum kompleksi, tetrahidrofuran çözücüsü ile daha karmaşık bir kompleks küme oluşturduğu kristal yapılarında tespit edilmiştir (Özkar, 2001). RMgX çözeltisinde aşağıdaki reaksiyon denkleminde de görüldüğü gibi çok sayıda bileşik oluşmaktadır. Bu yüzden RMgX formunun konsantrasyonu sentezlendiği ölçüde olmadığı anlaşılmaktadır. Bu dengenin bağıl durumları ile çeşitli türlerin ortamdaki derisimleri R grubunun doğasına, çözücüye, halojenler ve sıcaklığa bağlıdır (Karacan, ve ark., 2002). Grignard reaktiflerinin çok sayıda kullanım alanı vardır; alkoller, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler, tiyoller, aminler ve alkil sübstitüe fosfazen gibi pek çok organik bileşimin sentezlenmesinde kullanılmaktadır.



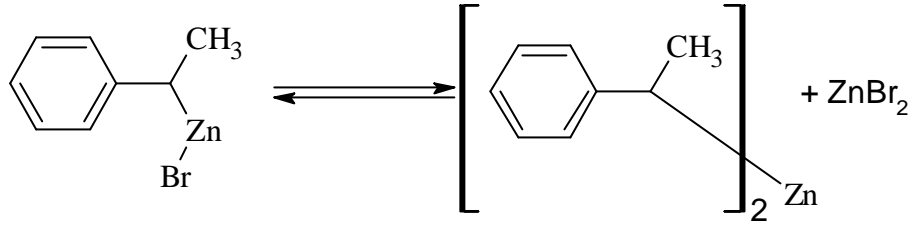
Sekil 2.4. RMgX bileşiklerinin çözücü ortamındaki denge reaksiyonu

### 2.2.2. Organolityum bileşikleri

Organolityum bileşiklerinin hazırlanmasında en önemli metot bir alkil halojenürle lityum metalinin reaksiyonudur. RLi genel formülü ile gösterilen bu reaktifler eter, THF, hekzan gibi çözücülerde hazırlanmaktadır. Eter türü çözücülerde kompleks yapılar oluşmaktadır. Ticari olarak mevcut olan RLi bileşikleri heksanda hazırlanmaktadır (Jenkins, 1992). RLi bileşikleri güçlü baz olduğundan bir çok organik gruplarla reaksiyon vererek yeni organik bileşikler sentezlenmektedir.

### 2.2.3. Organoçinko bileşikleri

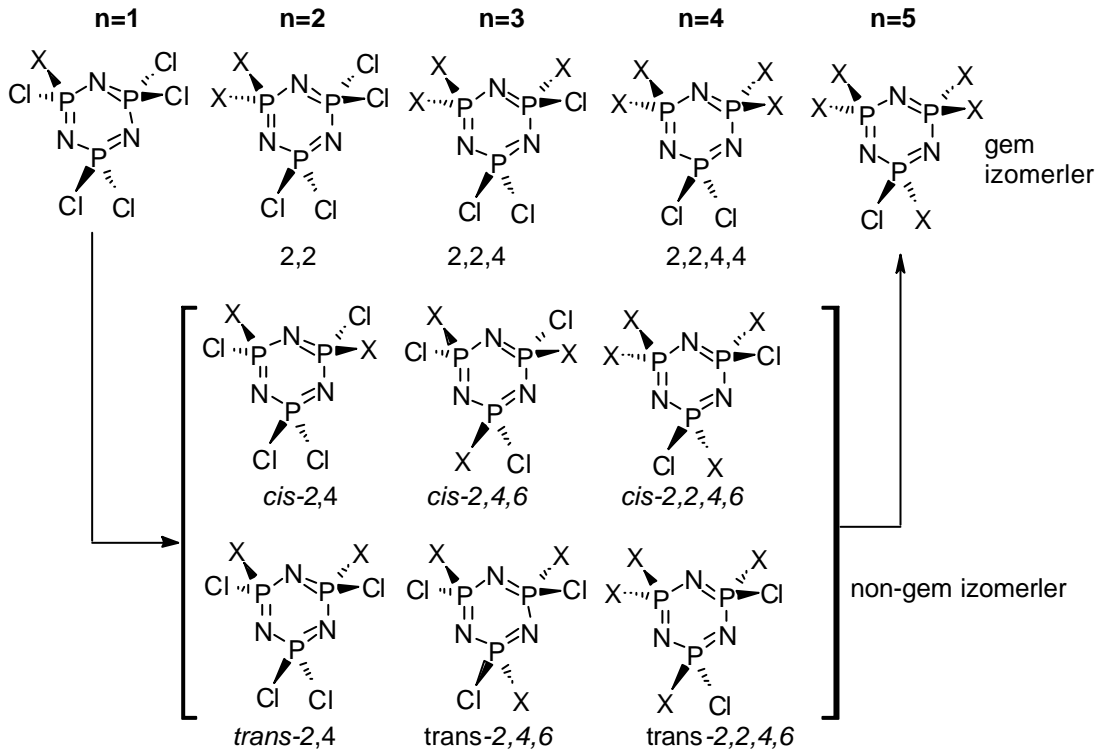
1848'de Frankland tarafından ilk organoçinko bileşiminin hazırlanması reaksiyonunda ve diğer organometalik bileşiklerin sentezinde kullanılması 19. yüzyılın ikinci yarısında gerçekleşmiştir. 1900 sonlarında kolay hazırlanması ve reaktivliği yüzünden Grignard bileşikleri organoçinkodan daha çok kullanılmıştır. Organoçinko bileşiklerinden RZnX, R<sub>2</sub>Zn gibi birçok türleri olmakla beraber monosüstitüe türü olan RZnX daha iyi bilinmektedir. Eter türü çözücülerle R<sub>2</sub>Zn ile kompleks oluştururlar. Grignard bileşiklerinde olduğu gibi organoçinko bileşiklerinde de Schlenk tipi denge olduğu bilinmektedir. Denge sol tarafa doğru olduğu halde THF gibi çözücülerde sağa kayar.



Sekil 2.5. Organoçinko bileşiklerinde denge

### 2.3. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen kolay hazırlandığı için yer değiştirme reaksiyonları diğer halofosfazenlere göre daha fazla çalışılmıştır. Klor atomlarının tamamı veya bir kısmı organik gruplarla yer değiştirir. Kısmen yer değiştirmeler sonunda *geminal*(*gem*) ve *non-geminal*(*non-gem*) izomer ürünler oluşur. Geminal izomer süstitüentler aynı fosfora bağlı olduğunda, non-geminal izomer ise süstitüentler farklı fosfora bağlı olması durumunda meydana gelir.  $N_3P_3X_nCl_{6-n}$  genel formundaki bileşik için süstitüentlerin bağlanma konumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Allen, 1994).

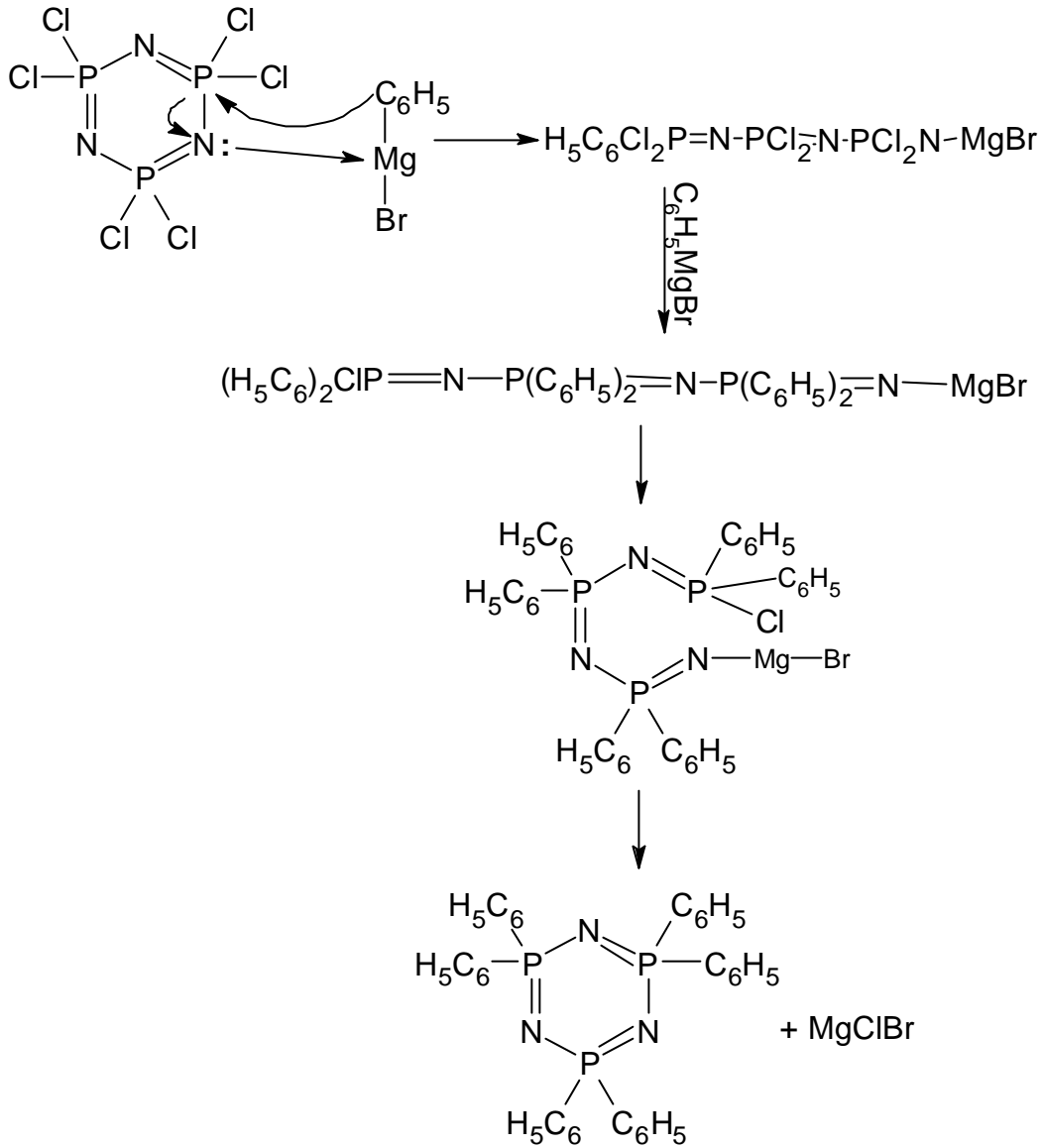
Sekil 2.6.  $N_3P_3X_nCl_{6-n}$  için yer değiştirmede izomer bileşikler (X: giren grup)

Halojen atomu alkol, fenol, primer veya sekonder amin ve organometalik bileşikler gibi bir çok organik nükleofillerle yer değiştirir. Dolayısıyla çok sayıda organofosfazen sentezlenir. Bütün bu reaksiyonlar sübstitüentlere bağlı olarak  $S_N1$  ve  $S_N2$  reaksiyon mekanizmaları üzerinden gerçekleşir. Tez konusuyla ilgili olan Grignard, organolityum ve organoçinko bileşiklerinin reaksiyonları ayrı ayrı incelenecektir.

### 2.3.1. Fosfazenlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonu

Halkali klorofosfazenler, organometalik reaksiyonlar içerisinde en çok incelenen konudur. Bu reaksiyonlar, yer değiştirme reaksiyonları, halka açılması, metal-halojen yer değişimi, eter ayrılması ve halkasma şeklinde özetlenebilir. Bir reaksiyonun diğerine tercih edilebilirliği, organometalik bileşiğin tipine, fosfazen halkasının büyüklüğüne ve kullanılan çözücüye bağlıdır. Bütün bu değişkenlerle beraber, farklı reaksiyon mekanizması ve ürünün oluştuğu durumlar da olabilir (Allcock, ve ark., 1987).

Bu alanda ilk çalışanlar,  $(NPCl_2)_3$  ile  $PhMgBr$  'ün reaksiyonundan hekzafenil türevini elde etmişlerdir. Bu reaksiyon Biddlestone ve Shaw tarafından yeniden çalışılmıştır. Çözücü olarak eter kullanıldığında %1-5 verimle  $(NPh_2)_3$  elde edilmiştir. Bu bileşiğin doğrudan oluşmadığını gösterir. Bu araştırmacılar bunun, başlangıçta halkanın açıldığını lineer yapıda klorların yer değiştirdiğini ve sonra halkanın kapanmasıyla oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Eter yerine dioksan kullanıldığında, lineer fosfazenler ve bi(siklofosfazen) oluşmuştur.  $(NPh_2)_3$  ise eser halde oluşmaktadır. Bu ürünlerin fosfazenilmagnezyum ara maddelerinden geçerek oluştuğu şeklinde düşünülmektedir. Bu reaksiyonlarla ilgili olarak reaksiyon mekanizması Şekil 2.7'de olduğu gibi düşünülmektedir (Allcock, 1972).



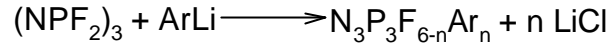
Sekil 2.7. Siklotrifosfazenle Grignard bileşikleri arasındaki reaksiyon mekanizması

Fosfazenlerle Grignard bileşiklerinin reaksiyonları ile ilgili çalışmalar özellikle 1970 ile 1985 arasında yapılmıştır. Bu tarihlerden sonra 2000 yıllarında monofosfazen olan N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen bileşiminin reaksiyonları incelenmiştir. Bu çalışmada fenil, p-tolil, 2-mezitil süstitüe fosfazenler sentezlenmiştir (Aslan ve ark, 2003; Arslan, ve ark., 2003).

### 2.3.2. Fosfazenlerin organolityum bileşikleriyle reaksiyonu

Halofosfazenler ve organometalik bileşikler arasındaki en basit reaksiyonlar küçük molekülü halkalı florofosfazenler ve arililyum bileşikleriyle arasındaki

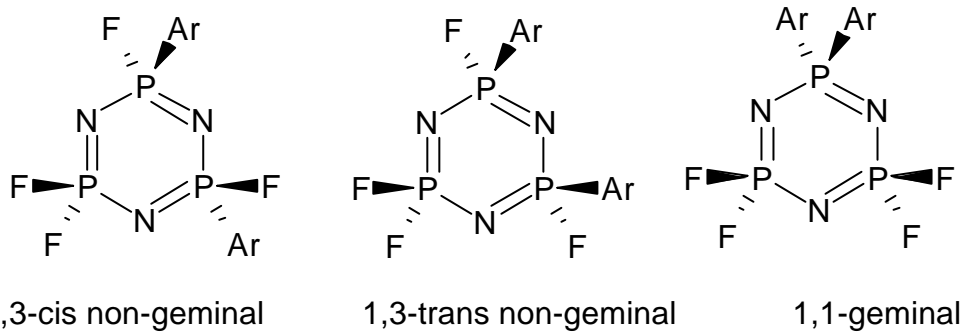
reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar ilk olarak 1962'de Moeller, Allen ve Tsang tarafından incelenmiştir (Allen, 1968). Allen, Paddock ve Chivers bu reaksiyonları tekrar araştırmışlardır (Allcock, 1987). Reaksiyonun genel gösterimi aşağıdaki gibidir.  $C_6H_5^-$ ,  $C_6H_3D_2^-$ ,  $C_6D_5^-$ ,  $C_6F_5^-$ ,  $p-C_6H_4F^-$ ,  $p-C_6H_4Cl^-$ ,  $p-C_6H_4OCH_3^-$ ,  $o-C_6H_4CH_3^-$ ,  $p-C_6H_4CH_3^-$  ve  $p-C_6H_4N(CH_3)_2$  gibi aril süstitüe fosfazen türevleri sentezlenmiştir.



Sekil 2.7.  $(NPF_2)_3$  ile ArLi arasındaki reaksiyon denklemi

Ana ürünler mono ve disüstitüe olan türevlerdir. Fakat geride kalan dört flor atomunun yer değiştirmesini bu metotla gerçekleştirmek zordur. Dört flor atomunun tamamı, arillityum ve Friedel-Crafts reaksiyonlarının arka arkaya uygulanması ile yer değiştirilebilir. Fakat florların yer değiştirme aktivitesi bağlanmış olan aril gruplarından dolayı azalır (Allcock, 1987).

Bütün bu reaksiyonlar detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Disüstitüsyon durumunda üç geometrik izomer mümkündür. Arillityum bileşikler 1,3- şeklinde yer değiştirerek reaksiyon verir. Örneğin,  $(NPF_2)_3$  ile 2 eşdeğer fenillityumun reaksiyonu neticesinde 3:1:0.25 oranlarında üç ürün elde edilmiştir (Sekil. 2.).



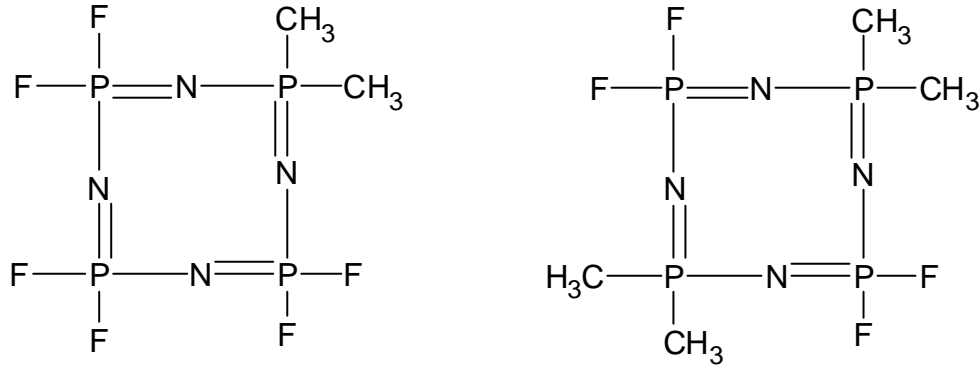
Sekil 2.8.  $(NPF_2)_3$  in fenillityumla reaksiyonunda oluşan ürünler

Arillityum bileşiği ile  $(NPF_2)_3$ 'ün reaksiyonu tartışılan sistemlerle karşılaştırıldığında onların basitliği dikkat çekmektedir. Örneğin, aril Grignard bileşikler ile  $(NPF_2)_3$ 'ün reaksiyonları bi(siklofosfazen) gibi ürünler oluşturduğundan

dolayı çok kompleks yolla gerçekleşir. Bu reaksiyonlar normal olarak bir metal halojen değişimi yöntemiyle yapılabilir.

Halkali trimer  $(NPF_2)_3$  ile *n*-bütil-, *t*-bütil- veya sikloheksillityum bileşiklerinin reaksiyonundan ana ürün olarak  $N_3P_3F_5R$  formülü ile gösterilen monosüstitüe türevi izole edilmistir. Metil- veya *n*-bütilityum bileşikleri reaksiyonda kullanıldığında az miktarda geminal disüstitüe bileşik de elde edilmistir ( $N_3P_3F_4R_2$ ). *t*-Bütilityumla nongeminal türevler elde edilmistir. Tahmin edileceği gibi geminal süstitüsyon siterik engelleme etkisinden dolayı zordur. Metil- ve *n*-bütilityum bileşikleri yalnız florun süstitüsyonuna katılmaz aynı zamanda daha önce halkaya bağlı olan alkil gruplarının alfa pozisyonundaki protonunu da koparabilir. Bu reaksiyon bozulmaya yol açar.

Paddock ve arkadaşları oktaklorosiklotetrafosfazenle  $(NPF_2)_4$  metillityumun reaksiyonunu detaylı olarak çalışmışlardır. Reaksiyon 1,1- ve 1,1,5,5-florürülerin yer değiştirmesi ile iki bileşik oluşmuştur.



Sekil 2.9.  $(NPF_2)_4$  ile metillityumun reaksiyonlarında oluşan bileşikler

### 2.3.3. Fosfazenlerin organoçinko bileşikleriyle reaksiyonu

Fosfazenlerin Grignard ve organolityumdan başka organometalik bileşiklerle reaksiyonları bulunmamaktadır. Bu yüzden literatürde bu konuda bilgi bulunmamaktadır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan çözücüler ve kimyasal maddeler

Sentezlenen bileşiklerin saflastırılmasında kullanılan aseton, n-hekzan ve diklorometan çözücüleri adi destilasyon işlemi ile saflastırılmıştır. Reaksiyon ortamında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) (Merck) argon atmosferinde sodyum-benzofenon karışımında destillenmiştir.

Reaksiyonlarda kullanılan reaktiflere heksaklorosiklotrifosfazen $[(NPCl_2)_3]$ , 2-tiyofen-2-il-magnezyum bromür ( $C_4H_3SMgBr$ , 1 M THF), n-butilmagnezyum bromür ( $n-C_4H_9MgBr$ , 2 M Eter), 2-tienillityum ( $C_4H_3SLi$ , 1 M THF), n-bütillityum ( $n-C_4H_9Li$ , 2.5 M Hekzan), 2-tienilçinko bromür ( $C_4H_3SZnBr$ , 0.5 M THF) ve n-bütılçinkobromür ( $n-C_4H_9ZnBr$ , 0.5 M THF) hazır olarak alınmıştır (Aldrich). Ürünlerin saflastırılma aşamasında ince tabaka olarak Silica gel  $F_{254}$  (Merck) ve kolon kromatografisi dolgu maddesi olarak Silica gel 60 (0.063-0.200 mm) kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Kullanılan cihazlar

Bileşiklerin yapılarının aydınlatılabilmesi için IR, NMR ile elementel analiz tekniğinden yararlanılmıştır.  $^1H$ ,  $^{13}C$  ve  $^{31}P$  spektrumları BRUKER DPX-400, 400 MHz High Performance Digital FT-NMR cihazıyla (TÜBİTAK Ankara EAL da), IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR spektrometresiyle (Harran Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde), ve elementel analizleri LECO-932 Microelementel analiz cihazıyla (Inönü Üniversitesi Merkezi Arastırma laboratuvarı) yapılmıştır. Maddelerin erime noktalarının bulunması için Gallenkamp erime noktası cihazı kullanıldı.

Bileşiklerin IR spektrumları KBr tekniği uygulanarak alınmıştır.  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR spektrumları  $CDCl_3$  çözücüsünde ve tetrametilsilan iç standart maddesi



kullanılarak alınmıştır.  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumlarının aliminda % 85'lik  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dis standart maddesi kullanılmıstır.

### 3.2.Yöntem

#### 3.2.1. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile 2-tiyenilmagnezyum bromürün reaksiyonu

Havasi ve nemi uzaklastirilmis argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL toluendeki  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (0.24 g, 0.69 mmol) çözeltisi konuldu. Üzerine 2-tiyenilmagnezyum bromürün 1 M THF deki çözeltisinden 50 mL ilave edildi. Reaksiyon 15 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda karisim süzöldü ve süzöntünün çözöcüsü uzaklastirildi. Oluan ürün n-hekzan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:2) çözöcü karisiminda kolon kromotografisi ile saflastirildi kati bir madde elde edildi (0.733 g).

#### 3.2.2. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile n-butilmagnezyum bromürün reaksiyonu

Havasi ve nemi uzaklastirilmis argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL toluendeki  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (0.24 g, 0.69 mmol) çözeltisi konuldu. Üzerine n-butilmagnezyum bromürün 2 M eterdeki çözeltisinden 25 mL ilave edildi. Reaksiyon 15 gün devam ettirildi. Bu süre sonunda karisim süzöldü ve süzöntünün çözöcüsü uzaklastirildi. Oluan ürün n-hekzan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:2) çözöcü karisiminda kolon kromotografisinden geçirildi. Fakat süstitüe fosfazen bileligi elde edilemedi.

#### 3.2.3. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile 2-tiyenillityumun reaksiyonu

Havasi ve nemi uzaklastirilmis argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL toluendeki  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (0.24 g, 0.69 mmol) çözeltisine konuldu. Üzerine 2-tiyenillityumun 1 M THF deki çözeltisinden 4.2 mL ilave edildi. Reaksiyon 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karisim süzöldü ve süzöntünün çözöcüsü uzaklastirildi. Oluan ürün n-hekzan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:2) çözöcü karisiminda kolon kromotografisinden geçirildi. Kolondan süstitüe fosfazen bileligi elde edilemedi.

#### 3.2.4. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile butillityumun reaksiyonu

Havasi ve nemi uzaklastirilmis argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL toluendeki  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  (0.5 g, 1.44 mmol) çözeltisine konuldu. Üzerine n-butillityumun

2.5 M heksandaki çözeltisinden 3.5 mL ilave edildi. Reaksiyon 48 saat devam ettirildi. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Olusan ürün n-heksan:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) çözücü karışımında kolon kromatografisinden geçirildi. Kolondan süstitüe fosfazen bileşigi elde edilemedi.

### 3.2.5. N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> ile n-butilçinko bromürün reaksiyonu

Havasi ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL toluendeki N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (0.5 g, 1.44 mmol) çözeltisine konuldu. Üzerine n-butilçinko bromürün 0.5 M THF deki çözeltisinden 17.3 mL ilave edildi. Reaksiyon çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 7 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Olusan ürün n-heksan:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) çözücü karışımında kolon kromatografisinden geçirildi. Kolondan süstitüe fosfazen bileşigi elde edilemedi.

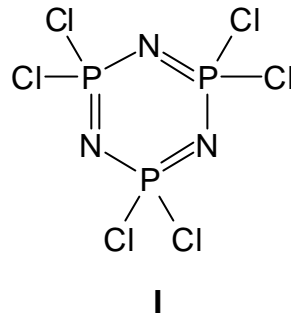
### 3.2.6. N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> ile 2-tiyenilçinko bromürün reaksiyonu

Havasi ve nemi uzaklaştırılmış argonla dolu reaksiyon balonuna, 100 mL toluendeki N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> (0.5 g, 1.44 mmol) çözeltisine konuldu. Üzerine 2-tiyenilçinko bromürün 0.5 M THF deki çözeltisinden 17.3 mL ilave edildi. Reaksiyon çözücünün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 7 gün karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım süzüldü ve süzütünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Olusan ürün n-heksan:CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) çözücü karışımında kolon kromatografisinden geçirildi. Kolondan süstitüe fosfazen bileşigi elde edilemedi.

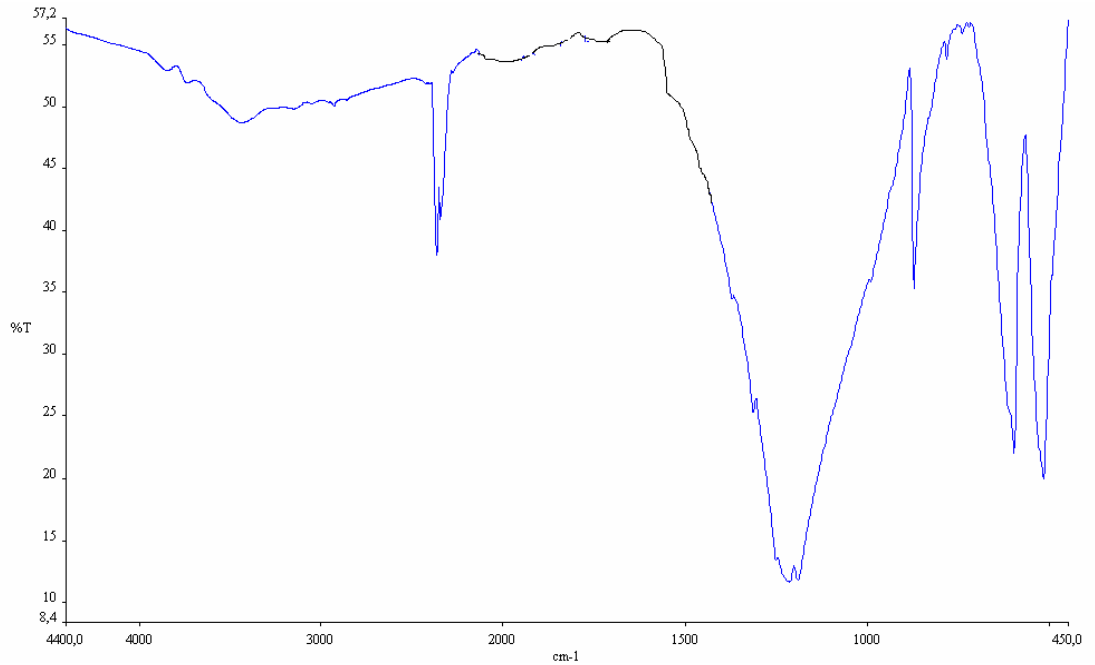
## 4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

### 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen(I)

Reaksiyonu incelenen  $(NPCl_2)_3$  (**I**) 113 °C’de eriyen, beyaz, kati bir bilestir. Hazir olarak alinan **I**’in IR ve  $^{31}P$ -NMR spektrumlari Sekil 4.1 ve 4.2’de verilmistir.

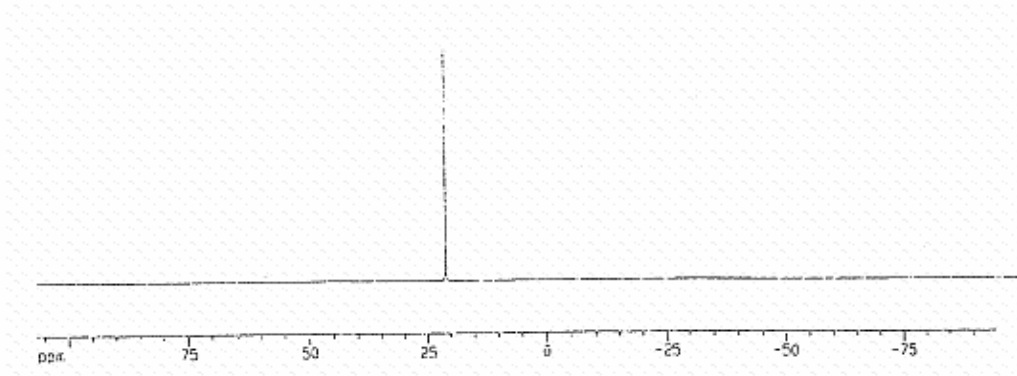


Sekil 4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazenin (**I**) açık yapisi



Sekil 4.2. **I** bilesinin IR spektrumu

**I** bileşiminin IR spektrumunda,  $1215\text{ cm}^{-1}$  de P=N,  $873\text{ cm}^{-1}$  de P-N-P,  $600\text{ cm}^{-1}$  de P-Cl bağlarına ait karakteristik pikler görünmektedir.

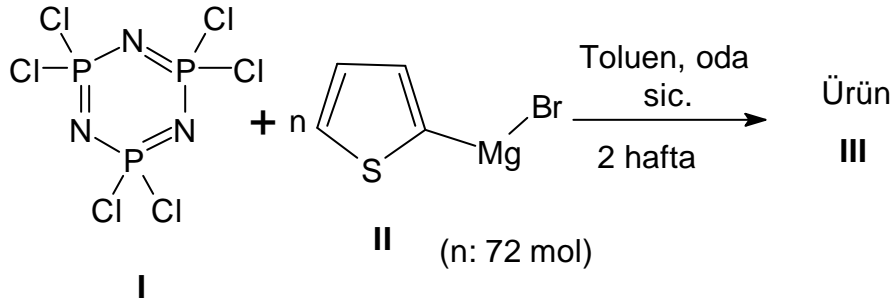


Sekil 4.3. **I** bileşiminin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

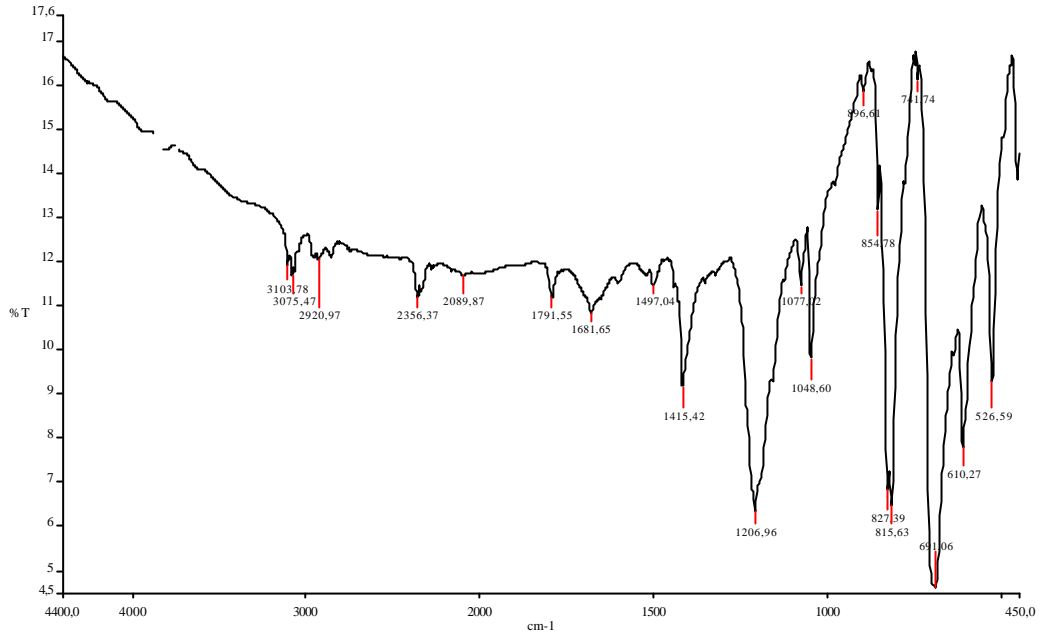
**I**'deki fosforlar kimyasal çevre bakımından aynı olduğundan  $A_3$  yapısına uygun  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda  $21.2\text{ ppm}$  de tek pik vardır. Bu pikte yarıma yoktur. Bu spektroskopik verilerden bileşimin yukarıdaki yapıya uygun olduğu anlaşılmaktadır.

#### 4.2. **I** ile tiyofen-2-il-magnezyum bromürün reaksiyonu

$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$  ile tiyofen-2-il-magnezyum bromürün reaksiyonunda, reaktiflerin oranı 1:72 mol olarak alındı. Reaksiyon oda sıcaklığında 2 hafta devam ettirildi. Bu süre sonunda gerekli işlemler yapıldıktan sonra kolon kromatografisi yöntemiyle saflastırma işlemi uygulandı. Saf olarak elde edilen ürünün yapısı IR, NMR ve elementel analiz yöntemleri karakterize edilmeye çalışıldı. Bu aşağıda verilen sonuçlardan görüleceği üzere sübtitüe fosfazen bileşiği olmadığı anlaşıldı.



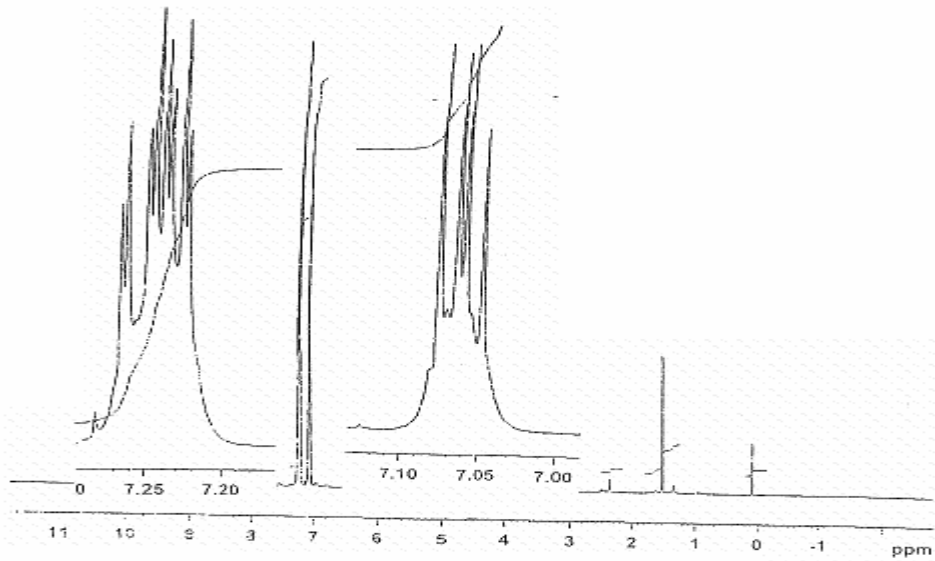
Sekil 4.4. **I** ile **II** nin reaksiyon denklemi



Sekil 4.5. **III** bileşinin IR spektrumu

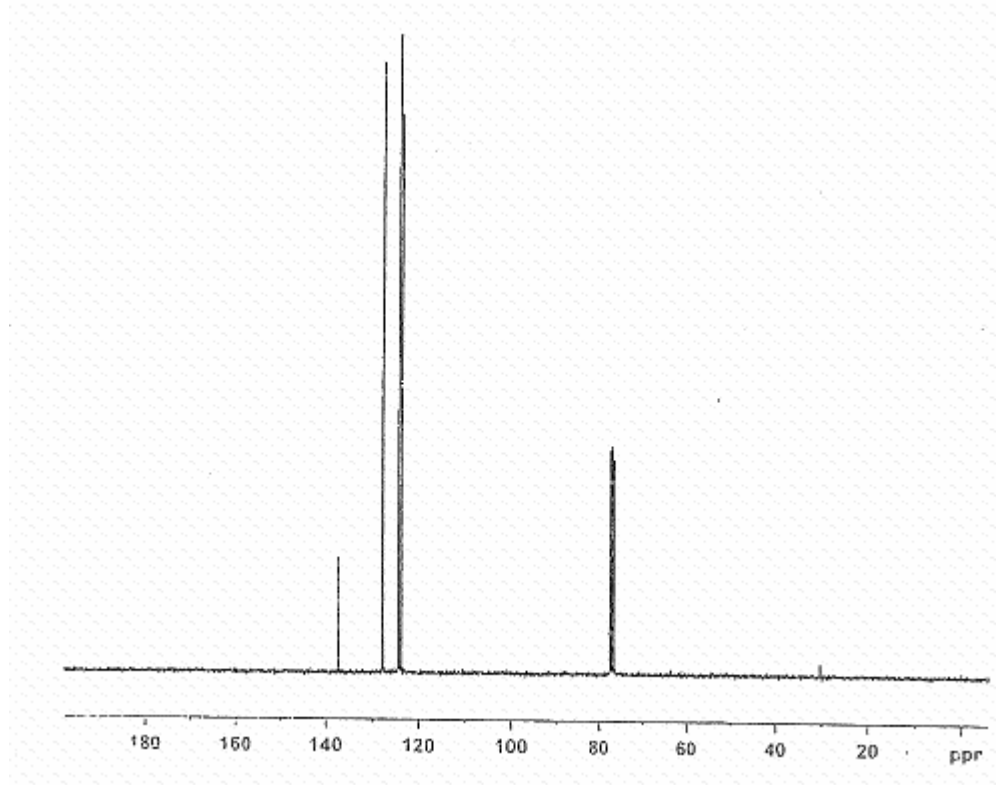
**III** bileşinin IR spektrumunda; tiyofen yapısında bulunan C-H, C-S bağlarına ait pikler mevcuttur.  $1206\text{ cm}^{-1}$  deki siddetli pik fosfazen P=N çifte bağa ait olabilir. Fakat tek bu pik fosfazen yapısını açıklamaya yetmemektedir.

**III** bileşinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda tiyofen protonları 7.00 ile 7.25 ppm aralığında pikleri çıkmıştır. Sekil 4.6 da bileşiğe ait spektrum verilmiştir.



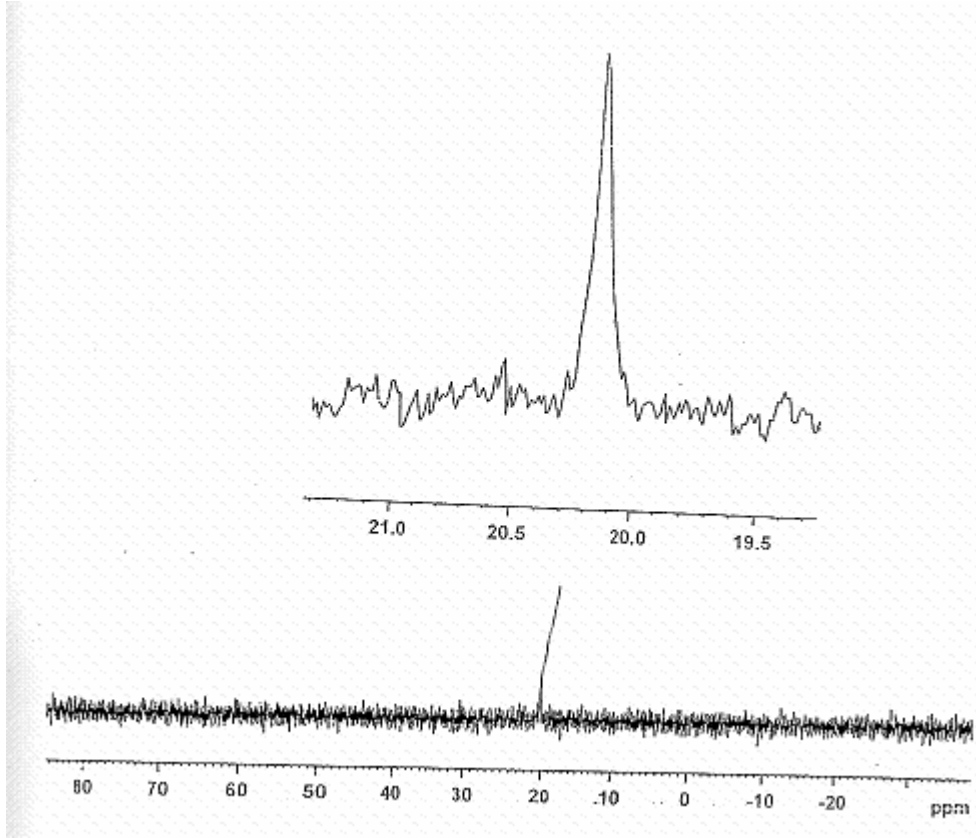
Sekil 4.6. **III** bileşinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

III bileşiminin Şekil 4.7. deki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda, tiyofene ait C pikleri 123 ile 134 ppm aralığında gözükmemektedir. P-C bağlı fosfazen bileşiklerine ait karakteristik C pikinin yarımlama enerjisi 150 Hz. civarında olması gerekir. Bu spektrumda böyle bir yarımlama enerjisine sahip pik bulunmamaktadır. Bu sonuç fosfazen halkasına tiyofen grubunun bağlı olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.7. III bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

**III** bileşiminin  $^{31}\text{P}$ -NMR spektrumunda 20.17 ppm de singlet pik vardır. Bu analize göre yapıda fosfor bulunduran bileşik olduğu görülmesine rağmen yukarıda belirtildiği gibi yapıya tiyofen bağlı değildir.



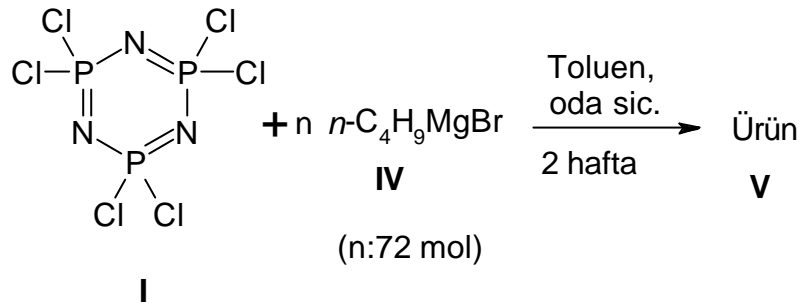
Sekil 4.8. **III** bileşiminin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

**III** bileşiminin elementel analiz sonuçlarında azot miktarı %0.5 oranında çıkmıştır. Gerçekten sübtitüe fosfazen yapısı olmuş olsa idi en az azot miktarı %6 civarında olması gerekirdi. Bu analiz sonucundan da bileşikte fosfazen yapısının olmadığı anlaşılmaktadır.

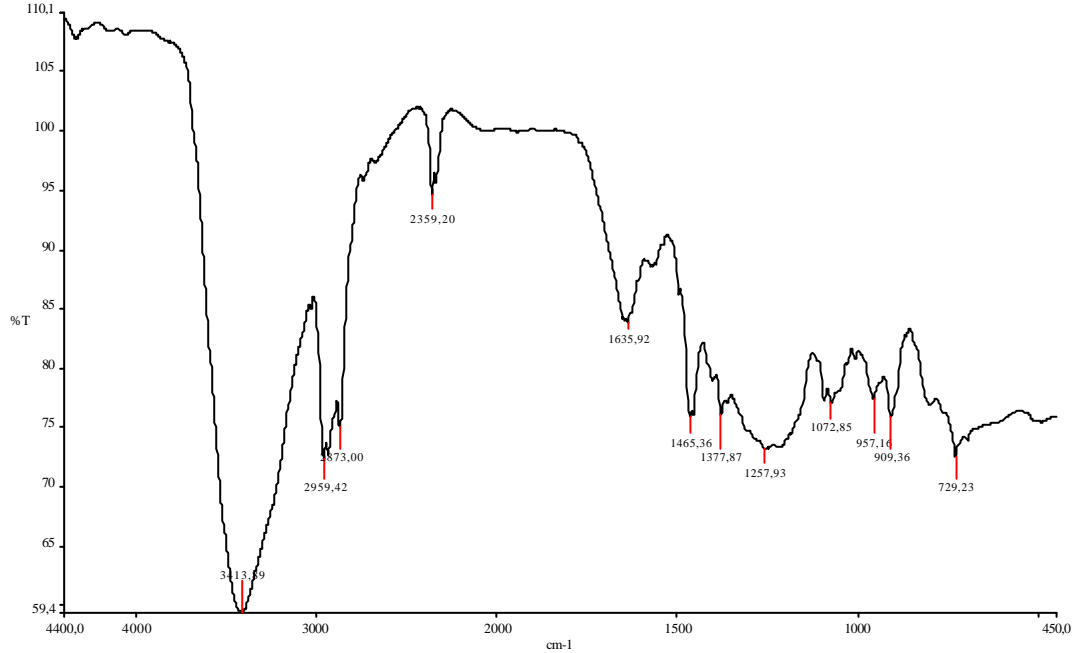
Bütün bu analiz sonuçlarından **I** ile **II** reaksiyonunda elde edilen **III** bileşiminin tiyofen sübtitüe siklotrifosfazen bileşiği olmadığı anlaşılmaktadır. Bu ürün iki tiyofen grubunun birbirine bağlanması sonucu oluşan ditiyenil veya ditiyenilmagnezyum olabilir. Çünkü daha önceki çalışmalarda Grignard bileşimindeki aril gruplarının birbirine bağlanmış ürünleri de izole edilmiştir (Arslan ve ark., 2001).

### 4.3. I ile n-butilmagnezyum bromürün reaksiyonu

I ile n-butilmagnezyum bromürün reaksiyonunda diger reaksiyondaki sartlarda gerçeleştirildi. Fosfazenlerin Grignard bileşikleri ile reaksiyonlarındaki simdiye kadarki gözlemlerimizde aromatikler, alkil Grignard bileşiklerine göre daha iyi sonuç alınmış ve birçok süstitüe fosfazen bileşigi sentezlenmiştir (Aslan, 2001; Arslan ve ark., 2002). Bu reaksiyonda istenilen n-bütilsüstitüe siklotrifosfazen bileşigi sentezlenememiştir.



Sekil 4.9. I ile IV 'ün reaksiyon denklemi



Sekil 4.10. V bileşiginin IR spektrumu

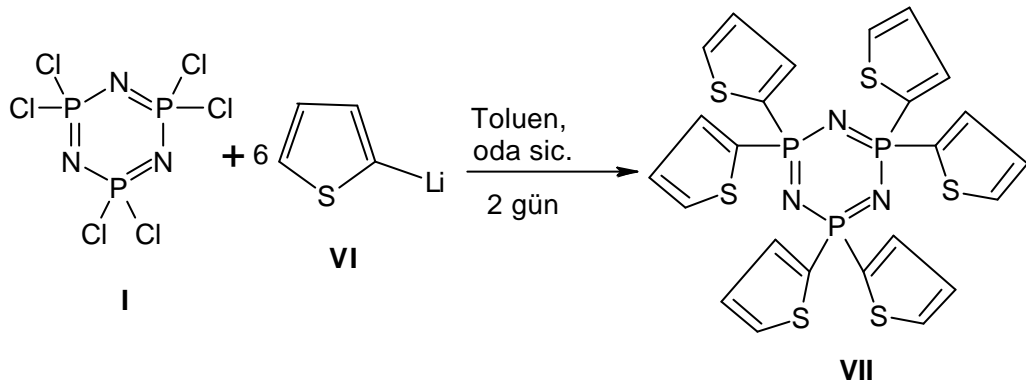
V bileşiginin IR spektrumunda  $3410 \text{ cm}^{-1}$  OH ait yayvan ve geniş pik,  $2950 \text{ cm}^{-1}$  de alkil C-H ve  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ppm de geniş pik bulunmaktadır. Özellikle  $3410 \text{ cm}^{-1}$



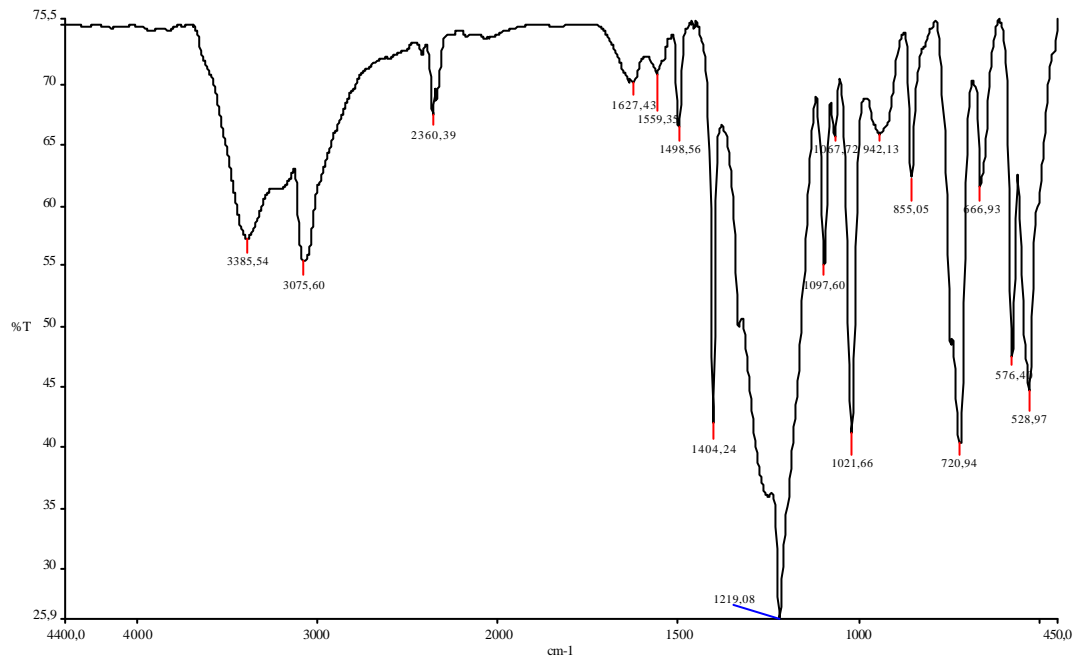
de pikin olması n-bütanolün oluştuğunu göstermektedir. Bu yüzden diğer yöntemlerle analizlerine gerek görülmedi.

#### 4.4. I ile 2-tiyenillityumun reaksiyonu

I ile 2-tiyenillityumun reaksiyonu oda sıcaklığında toluen çözücüsünde gerçekleştirildi. Reaksiyon esnasında reaksiyon kabının ısındığının gözlenmesi reaksiyonun gerçekleştiğine isarettir. Reaksiyon sonunda gerekli işlemlerden sonra kolon için ince tabaka denemelerinde bilinen çözücülerde ürünün hareket etmediği görüldü için saflastırma işlemi kolon kromografisi yöntemi uygulanmadı. Bu yüzden analiz sonuçlarında safsızlıklar görüldü.



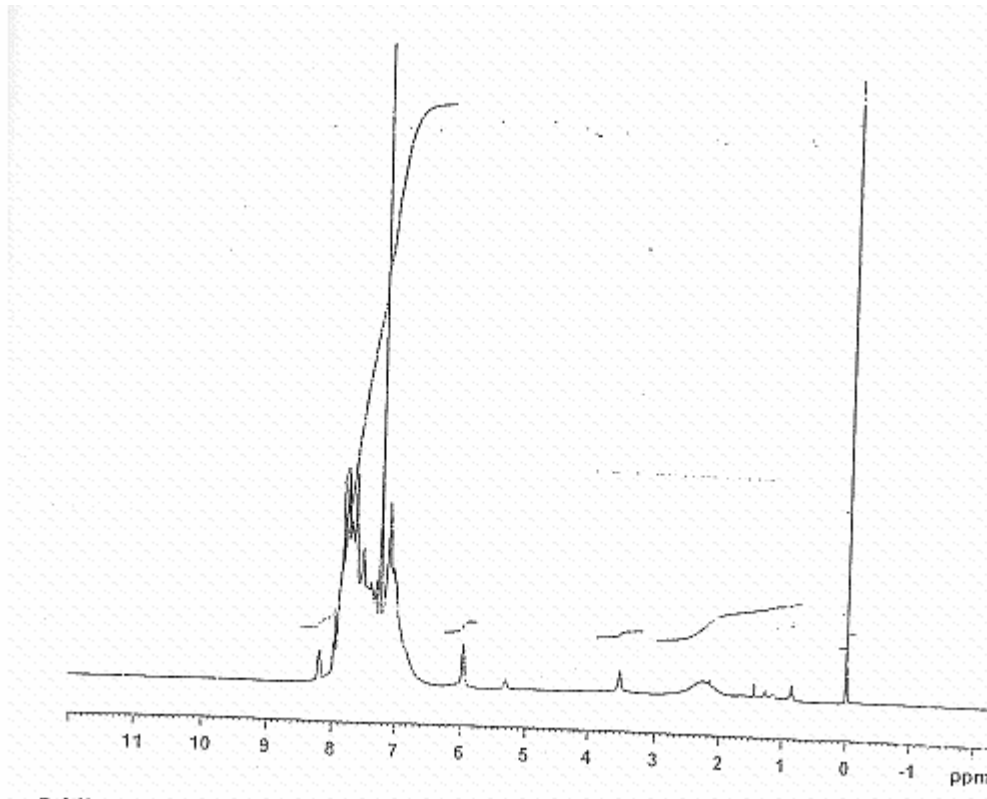
Sekil 4.11. I ile VI reaksiyon denklemi



Sekil 4.12. VII IR spektrumu

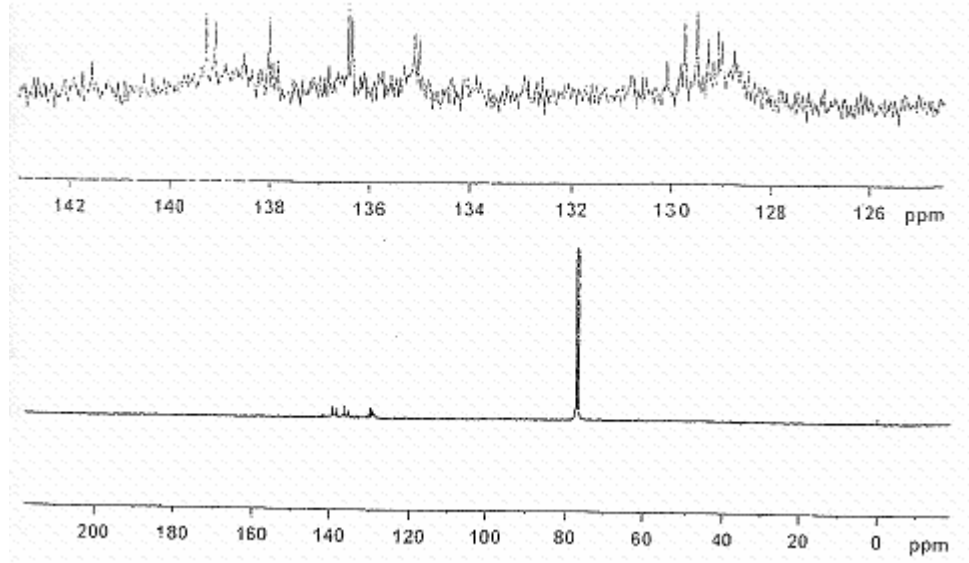
IR spektrumunda;  $3075\text{ cm}^{-1}$  de C-H ve fosfazen yapisini karakterize etmede en önemlisi olan P=N piki  $1219\text{ cm}^{-1}$  çıkmıştır. Yapıya ait diğer pikler de görülmektedir.

**VII**  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 7.0 ile 8.0 ppm aralığında tiyofen grubuna ait pikler mevcuttur. Fakat ürün tam olarak saf olmadığından piklerin hangi H ait olduğu belirlenemedi. Bilesigin  $^1\text{H}$  NMR Şekil 4.13 de verilmiştir.



Şekil 4.13. **VII** bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

**VII**  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 130 ile 140 ppm aralığında C pikleri bulunmaktadır. Bu pikler için P-C etkileşmesinden kaynaklanan pik yarıma enerjileri literatür de verilen değerlere uygundur. Yapının karakterizasyonunda en önemli olan P-C bağına ait pik ve bu pikin yarıma enerjisi spektrumda safsızlıklar olduğundan belirlenemedi. Bilesigin spektrumu Şekil 4.14 de verilmiştir.



Sekil 4.14. VII bileşinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

VII  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda üç farklı pik görülmektedir. Bu pikler 13.99 ppm de singlet, 6.46 ppm de dublet ve -5.35 ppm de dublettir. Eğer fosfazen yapısındaki klorların tamamı yer değiştirdi ise singlet olarak pik vermesi gerekir. Kolon kromatografisi ile saflastırma uygulanmadığından safsızlıklar bulunmaktadır. Yapılan çalışmalarda aril grubu bağlı fosfazenlerin fosfor piki 15 ppm civarında görülmüştür. Spektrumdaki piklerden 13.99 ppm deki fosfor piki tam sübstitüe olan hekza(2-tiyenil)siklotrifosfazen bileşimine aittir.

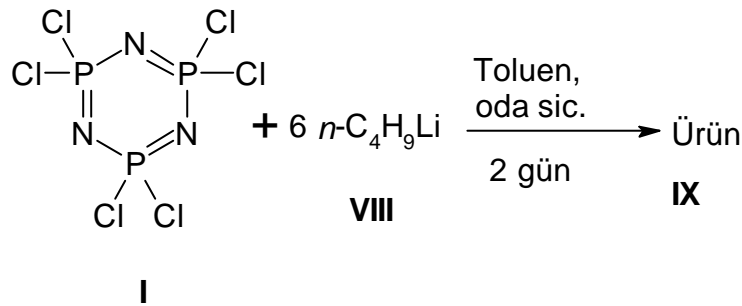
Sekil 4.15. VII bileşinin  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

Elementel analiz ölçümlerinde %40.38 (%45.49) C, %3.11 (%2.86) H, %5.99 (%6.6) N ve %27.90 (%30.35) S bulunmuştur. Parantez içinde verilen teorik değerlerle karşılaştırıldığında **VII** yapısının sentezlendiği düşünülmektedir.

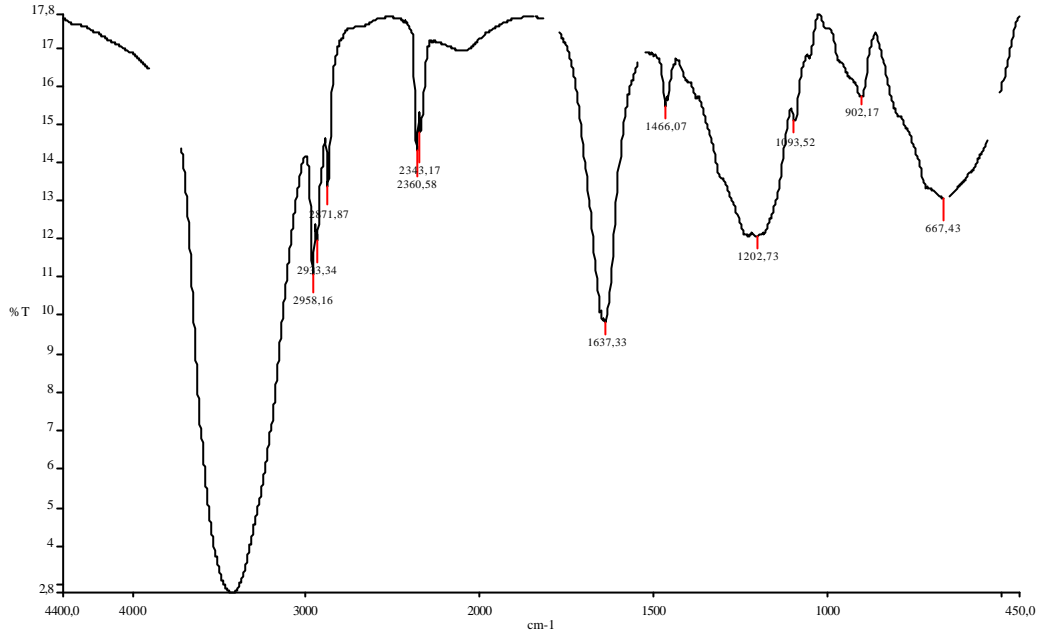
Bütün bu analiz sonuçlarından, sentezlenen bileşimin yukarıda yapısı gösterilen **VII** bileşiminin reaksiyonda sentezlendiği fakat içerisinde safsızlık olduğu anlaşılmaktadır. Kolonda gelmemesi reaksiyon esnasında LiCl'ün fosfazen azotuna bağlanarak tuz oluşturmamasından kaynaklanabilir.

#### 4.5. I ile n-bütillityumun reaksiyonu

**I** ile n-bütillityumun reaksiyonu oda sıcaklığında 2 günde gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda gerekli işlemler yapıldıktan sonra ince taba kromatografisinde ürünlerin hareket mesafeleri kontrol edildi. Bu çalışmada ince tabakada hareket eden herhangi bir madde görülmediğinden reaksiyon ürün karışımının saflastırılması için sadece n-hekzanla yıkama işlemi uygulandı. n-Hekzan fazına eser miktarda madde geçerken geriye katı bir madde kaldı ve bu ürünün IR spektrumu alınarak değerlendirildi.



Sekil 4.16. **I** ile **VIII** reaksiyon denklemi

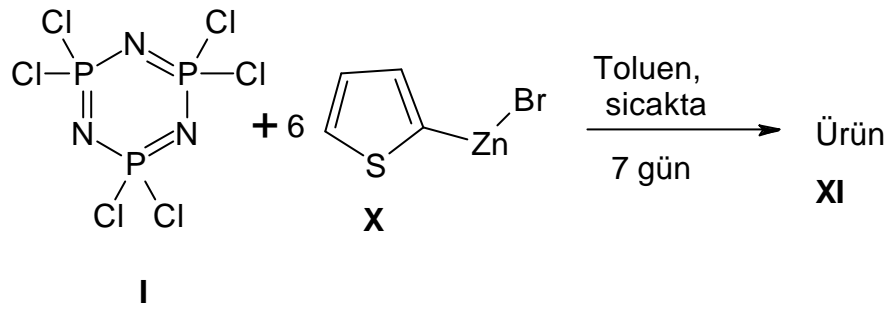


Sekil 4.17. IX IR spektrumu

Bu reaksiyonda elde edilen ürünün IR spektrumunda istedigimiz süstitüe fosfazene ait pikler mevcut olmadigindan ve ince tabaka kromografisinde hareket etmediginden diger analiz yöntemleri kullanilmedi.

#### 4.6. I ile 2-tiyenilçinko bromür ve n-bütılçinkobromürün reaksiyonu

I ile 2-tiyenilçinko bromür ve n-bütılçinko bromürün reaksiyonlari çözücünün kaynama sicakliginda gerçekleştirildi. Reaksiyonda ortamın rengi degisti ve tuz oluşumu görüldü. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra ince tabaka ile karışimdaki maddeler incelendi. Hareket eden madde görüldü. Karışım kolondan geçirildi fakat analizlerde düşündüğümüz süstitüe fosfazen bileşiminin olmadığı görüldü. Bu yüzden her iki reaksiyonda aynı sonuçlar elde edildiğinden aynı başlık altında verilmistir. Reaksiyonlara ait reaksiyon denklemi asagida verilmistir.



Sekil 4.18. I ile X bileşiminin reaksiyon denklemi



Sekil 4.19. I ile XII bileşiminin reaksiyon denklemi

Sübtitüe siklotrifosfazen bileşiklerinin yapılarının karakterizasyonunda en önemli olan  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumunda pik görülmedi. Bu da bileşikte fosfor olmadığını dolayısıyla bileşimin yapısının fosfazen yapısında olmadığını gösterir. Bu yüzden diğer analiz yöntemleri değerlendirmeye alınmadı.

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(I) ile tiyo-2-il-magnezyum bromür (II), n-bütilmagnezyum bromür (IV), 2-tiyenillityum (VI), n-bütillityum (VIII) 2-tiyenilçinkobromür (X) ve n-bütülçinko bromürle (XII) reaksiyonları toluen çözücüsünde organolityum olanlar hariç oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bütün bu reaksiyonlarda tiyofen ve n-bütül bağlı sübtitüe siklotrifosfazen bileşiği sentezlemektir. Fakat çalışmada arzu edilen sübtitüe fosfazenler tam olarak sentezlenemedi. Yalnız 2-tiyenillityumun reaksiyonunda tam saf olarak elde edilmese de analiz sonuçlarından 2-tiyenil sübtitüe siklotrifosfazen olan hekza(2-tiyenil)siklotrifosfazen bileşiğinin oluştuğu anlaşıldı.

I ile üç farklı organometalik bileşik grubunun reaksiyonu incelendi. Daha önce üzerinde çalışma yapılan fakat istenilen sübtitüe fosfazenler izole edilemeyen Grignard bileşikleri bu çalışmada da sentezlenemedi. I ile Grignard bileşiklerinin reaksiyonları fenilmagnezyum reaksiyonunda en fazla verimle elde edilen hekza(2-tiyenil)siklotrifosfazen reaksiyon şartlarında gerçekleştirildi. Bu reaksiyon şartları, reaktifler toluende karıştırılır ve 2 hafta oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyonun devam ettirilmesidir. Aynı reaksiyon şartlarında yapılmasına rağmen bu çalışma için seçilen II ve IV Grignard bileşiklerinin reaksiyonlarında sübtitüe siklotrifosfazenden başka ürün elde edildi. Sentezlenen III ve V bileşiklerinin <sup>31</sup>P NMR spektrumunda hiç pik görülmedi. Fosfazen bileşiklerinin yapısını karakterize etmede kullanılan en önemli analiz yönteminde yapıya uygun bir sonuç elde edilmemiştir. Bu şekilde sonuç alınmasının nedenini Grignard bileşiğinin yapısı ile ilgili olduğuna karar verdik. Çünkü aynı reaksiyon şartlarında fenil ve p-tolil sübtitüe siklotrifosfazenler sırasıyla %33 ve %5 civarında sentezlenebilmektedir. Bu tür reaksiyonlarda reaktifler [(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>:Grignard ] 1:72 mol oranında alındı. Çünkü Grignard çözeltisinde RMgX den başka birçok bileşik oluşmakta ve dengede bulunmaktadır. Bu dengede R grubuna, çözücüye ve sıcaklığa bağlı olarak değişim göstermektedir (Karacan, ve ark., 2002). Hekzaklorosiklotrifosfazenle Grignard

bilesiklerinin reaksiyonu çalışılacak ve sübtitüe fosfazen bilesigi sentezlemek istenirse yukarıdaki reaksiyon şartlarında Grignard bilesigindeki R grubunun fenil grubu olanlarının seçilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

**I** ile 2-tiyenillityum (**VI**) ve n-bütillityum (**VIII**) reaksiyonları toluende oda sıcaklığında 2 gün devam ettirildi. Organolityum bilesikleri fosfazen üzerine yavaş yavaş damlatıldı. Bu esnada reaksiyon ortamının ısındığı ve kati partiküllerin oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon ortamındaki bu değişimlerden yer değiştirme reaksiyonunun gerçekleştiği anlaşıldı. Reaksiyon sonunda gerekli işlemlerden sonra ayırma işlemlerinin uygulanmasında ince tabakada hareket eden madde olmadı. Bu yüzden sadece hekzanla yıkama işlemi yapılarak reaksiyona girmeyen **I**, ortamdaki uzaklaştırma düşünüldü. Hekzanda çöken kati fazın analizi yapıldı. Analiz sonucunda yalnız **VI** reaksiyonunda tam saf olmasa da hekza(2-tiyenil)siklotrifosfazen (**VII**) analiz değerlendirmesinden anlaşıldı.

**I** ile organolityum bilesiklerinin reaksiyonlarında literatürde belirtildiği gibi saf sübtitüe siklotrifosfazen bilesigi izole edilemedi. Fakat N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazen bilesigi ile 2-tiyenillityumun reaksiyonunda saf N-di(2-tiyenil)fosforil-P-tri(2-tiyenil)monofosfazen bilesigi sentezlenmiştir (Aslan ve ark., 2001). Aynı sonuçlar siklotrifosfazende alınmadı. Reaksiyonda oluşan LiCl ile fosfazenin etkileşimi ile tuz oluşmuş olabileceği diye düşünülmektedir.

**I** ile 2-tiyenilçinkobromür (**X**) ve n-bütülçinko bromür (**XII**) reaksiyonları ilk defa çalışıldığı için reaksiyon toluende hem oda sıcaklığında hem de çözücünün kaynama sıcaklığında 7 gün devam ettirildi. Oda sıcaklığında reaksiyon anında herhangi bir reaksiyonun gerçekleştiğini gösteren değişim olmadı. Çözücünün kaynama sıcaklığında reaksiyonda değişim gözlemlendi. Reaksiyon süresi sonunda ince tabakada hareket eden madde belirlendiğinden kolon kromatografisi uygulandı. Kolondan gelen maddenin yapısının aydınlatılması için uygulanan analiz yöntemleri kullanıldı. Bu analizlerden sübtitüe fosfazen bilesikleri için en önemli yöntem olan <sup>31</sup>P NMR spektrumunda pik gözlemlenmedi. Bu sonuç sübtitüe fosfazenin oluşmadığını göstermektedir. **I** ile organoçinko bilesiklerinin reaksiyonu ile ilk çalışmada istenilen fosfazen bilesigi sentezlenemedi.



## KAYNAKLAR

- ALLCOCK, H. R., 1972. Phosphorus-Nirtogen Compounds. Academic Press, London, 498p.
- ALLCOCK, H. R., DESORCIE, J. L., and RIDING, G. H., 1987. The organometallic Chemistry of Phosphazenes. Polyhedron, 2:119-157.
- ALLCOCK, H. R., DESORCIE, J. L., and HARRIS, P. J., 1983. Mechanism of the Reaction between Alkyl or Aryl Grignard Reagents and Hexachlorocyclotriphosphazene: An Explanation of Bi(cyclophosphazene) Formation. J. Am. Chem. Soc., 105:2814-2819.
- ALLEN, C. W., 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes, Coordination Chemistry Reviews, 130:137-173.
- ALLEN, C. W., and MOELLER, T., 1968. Aryl-Süstituted Phosphonitrilic Fluorides. II. The Reaction of Aryllithium Reagents with Trimeric Phosphonitrilic Fluoride. Inorganic Chemisry, 7: 2177-2188.
- ARSLAN, M., ASLAN, F., and OZTURK, A. I., 2003. Arylation Reactions of N-Dichlorophosphoryl-P-Trichlorophosphazene. Heteroatom Chemistry, 14(2):138-143.
- ARSLAN, M., ASLAN, F., ÖZTÜRK, A., ve GÖRGÜLÜ, A. O., 2001. N-diklorofosforil-P-trikloromonofosfazennin Degisik Yöntemlerle Alkillerinin Sentezi, TÜBİTAK TBAG-1611, ANKARA.
- ASLAN, F., 2001. Lineer Fosfazenlerin Alkil Süstitüe Bilesiklerinin Sentezi, Firat Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazig, 73s.
- ASLAN, F., OZTURK, A. I., and ARSLAN, M., 2003. The Reaction of N-Dichlorophosphoryl-P-Trichlorophosphazene with Alkyl Grignard Reagents. Heteroatom Chemistry, 14(5):413-416.
- EMSLEY, J., and HALL, D. 1976. The Chemistry of Phosphorus. Harper & Row Publishers, London, 412p.
- HARRIS, P.J. and FADELEY, C.L., 1983. Phosphazenes. 1. Reactions of Hexachlorocyclotriphosphazene with Methyllithium. Inorg. Chem., 22: 561-564.
- JENKINS, P. R.1992. Organometallic Reagents in Synthesis. Oxford University Press, New York, pp.1-20.
- KARACAN, N. ve GÜRKAN., 2002. Inorganik Kimya. Palme Yayıncılık, Ankara, 237-238.
- ÖZKAR, S. 2001. Anorganik Kimya. Bilim Yayıncılık, Ankara, 435s.

## **ÖZGEÇMİS**

28.05.1980 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Mardin-Kiziltepe'de tamamladı. Liseyi Diyarbakir-Ergani'de bitirdi. 1998 yılında Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya öğretmenliği bölümünü kazandı. 2003 yılında tezsiz yüksek lisansla mezun oldu ve aynı yıl Harran Üniversitesi'nde yüksek lisans kazandı.

## ÖZET

Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazenle (**I**) RMgX, RLi ve RZnX organometalik bileşiklerle reaksiyonlar gerçekleştirildi. RMgX bileşiği tiyo-2-il-magnezyum bromür ve n-bütilmagnezyum bromür kullanıldı. RLi bileşiği olarak 2-tiyenillityum ve n-bütillityum kullanıldı. RZnX bileşiği olarak 2-tiyenilçinko bromür ve n-bütülçinko bromür kullanıldı. Reaksiyonlar, farklı organometalik bileşikler kullanıldığından farklı şartlarda gerçekleştirildi. **I** ile RMgX reaksiyonu toluen çözücüsünde oda sıcaklığında 2 hafta devam ettirildi. **I** ile RLi reaksiyonu toluen çözücüsünde oda sıcaklığında 2 gün devam ettirildi. **I** ile RZnX reaksiyonu toluen çözücüsünde sıcakta 7 gün devam ettirildi.

**I** ile RMgX ve RZnX bileşiklerin reaksiyonundan sübtitüe siklotrifosfazen oluşmadığı <sup>31</sup>P NMR spektroskopisiyle belirlendi. **I** ile 2-tiyenillityumun reaksiyonundan ise hekza(2-tiyenil)siklotrifosfazenin (**VII**) sentezlendi. Bu çalışmada sentezlenen bileşikler infrared, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR spektroskopisi ve elementel analizle karakterize edildi. **VII** bileşiminde fosfazen halkasının olduğu infrared ve <sup>31</sup>P NMR spektroskopisiyle belirlendi. **VII** bileşiminin IR spektrumunda siklotrifosfazendeki halka P=N bağına ait karakteristik olan gerilme titreşiminden dolayı 1219 cm<sup>-1</sup>de şiddetli absorpsiyon görüldü. Bu spektrumlarda diğer pikler C-H, N-H, C=C, P-O-C ve P-N titreşimleri için tespit edilebildi. **VII** bileşiminin tam sübtitüe olduğu <sup>31</sup>P NMR spektroskopisiyle belirlendi. <sup>31</sup>P NMR spektrumunda 13.99 ppm de singlet olarak bir pik görüldü. **II** ve **III** bileşiklerinin <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrum analizi de yapıları doğrulamaktadır.

Bu çalışmada, RMgX ve RZnX bileşiklerinin reaksiyonlarında sübtitüe siklotrifosfazen bileşikleri sentezlenemedi. RLi reaksiyonunda hekza(2-tiyenil)siklotrifosfazenin (**VII**) bileşiği sentezlendi.

## SUMMARY

In this study, hexachlorocyclotriphosphazene (**I**) was treated with thiophen-2-yl-magnesium bromide (**II**), n-butyilmagnesium bromide (**IV**), 2-thienyllithium (**VI**), n-butyllithium (**VIII**), 2-thienylzinc bromide (**X**) and n-butylzinc bromide (**XII**) reagents in THF solvent at hot and room temperature under argon atmosphere. Organocyclotriphosphazene derivatives were not isolated in the reactions of RMgX and RZnX reagents. But, fully substituted hexa(2-thienyl)cyclotriphosphazene(**VII**) was synthesized by the reaction of **I** with 2-thienyllithium.

The synthesized compounds in this study were characterized by infrared,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and elemental analysis. The absent or presence of the phosphazene ring in the compounds was confirmed by infrared and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopies. The infrared and  $^{31}\text{P}$  NMR spectra of **III**, **V**, **IX**, **XI** and **XIII** compounds were not showed characteristic peaks of phosphorus and the P=N band in cyclotriphosphazenes. The infrared and  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum of **VII** compound were showed characteristic peaks of phosphorus and the P=N band in cyclotriphosphazenes. The elemental analysis values found and calculated are suitable structure of **VII**. The fully substitution of compound **VII** was confirmed by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy. The  $^{31}\text{P}$  NMR spectrum was showed a peak at 13.99 ppm as a singlet.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of **II** and **III** compounds also provided a complete proof of structures.

In this study, desired organophosphazenes derivatives could not be isolated. Hexa(2-thienyl)cyclotriphosphazene(**VII**) could be synthesized by the reaction of **I** with 2-thienyllithium.