

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

**TERSİYERBÜTİLAMİN SÜBSTİTÜE**  
**FOSFAZEN TÜREVLERİNİN**  
**PENTAERİTRİTOL İLE REAKSİYONLARI**

**İlknur BOLU**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**  
**2005**

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

TERSİYERBÜTİLAMİN SÜBSTİTÜE  
FOSFAZEN TÜREVLERİNİN  
PENTAERİTRİTOL İLE REAKSİYONLARI

İlknur BOLU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI  
Yrd.Doç.Dr.Aylin USLU

GEBZE  
2005

## ÖZET

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tersiyerbütülin ile benzende 18 saat geri soğutucu altında kaynama noktasında ısıtılarak gerçekleştirilen reaksiyonundan  $N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$  (I) ve  $N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$  (II) bileşiği elde edildi.

$N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$  (I) bileşiği pentaeritritol ile tetrahidrofuran çözücüsü içinde NaH varlığında 35 gün oda sıcaklığında karıştırılarak yapılan reaksiyondan  $N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_2[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_2$  (III) bileşiği elde edildi.

$N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$  (II) bileşiği ile pentaeritritolün tetrahidrofuran da NaH varlığında oda sıcaklığında 32 gün karıştırılarak yapılan reaksiyon sonucu hiçbir ürün gözlenmedi ve bu karışım geri soğutucu altında kaynama noktasında 5 gün ısıtıldığı halde yine hiçbir ürün elde edilemedi. (II) bileşiği ayrıca pentaeritritol ile piridin varlığında diklor metanda 14 gün geri soğutucu altında kaynama noktasında ısıtıldı ve hiçbir ürün elde edilemedi.

(II) bileşiği ile pentaeritritolün reaksiyonları sonucu hiçbir ürün izole edilemediği ve bu yöntemin şartlarının zor olması sebebiyle öncelikle trimer ile pentaeritritolün reaksiyonu yapıp, buradan elde edilen spiro köprülü bileşik ile  $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$  (IV) tersiyerbütülin reaksiyonları incelendi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile pentaeritrol piridin varlığında diklor metanda 24 saat geri soğutucu altında kaynama noktasında ısıtılarak doğrudan etkileştirildi. Uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonunda iki trimer halkasına spiro köprülü pentaeritrolün bağlandığı  $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$  (IV) bileşiği elde edildi.

(IV) bileşiği ile ter-bütülin benzende ter-bütülin varlığında 9 gün geri soğutucu altında ısıtılarak gerçekleştirilen reaksiyonundan  $N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_2[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_2$  (III) bileşiği elde edildi.

(IV) bileşiği ile ter-bütülinin aşırısı alınarak benzen çözücüsü içinde 18 gün geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyondan ürün elde edilemedi.

(IV) bileşiği ile ter-bütülin alınarak kloroform çözücüsü içinde 12 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı,  $N_3P_3Cl_3(NHBu^t)_3[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_3(NHBu^t)_3$  (V) bileşiği elde edildi.

## SUMMARY

The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatrien (trimer) with ter-buthylamine in benzene was made under reflux during 18 hours. Products were  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$  (I) and  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHBu}^t)_4$  (II).

The reaction of (I) with pentaerythritol was made presence of NaH in tetrahydrofurane by mixing reactants at room temperature during 35 days.  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHBu}^t)_2[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHBu}^t)_2$  (III) compound was isolated.

The reaction of (II) with pentaerythritol was made presence of NaH in tetrahydrofurane by mixing reactants at room temperature during 32 days. Any product was not observed. This mixture was boiled under reflux during 5 days. But any product was not obtained. Compound (II) with pentaerythritol was made presence of pyridine in dichloromethane. The reaction was boiled under reflux for 14 days. But it was not obtained any product.

Firstly the reaction of trimer with pentaerythritol was made. Product of this reaction was spirane compound. Then the reactions of spirane compound with ter-buthylamine were investigated.

The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatrien (trimer) with pentaerythritol was made presence of pyridine in dichloromethane. The reaction was boiled under reflux for 24 hours. Reactions was purified and one spirane compound  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$  (IV) was isolated.

From the reaction of  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$  (IV) with ter-buthylamine made in benzene under reflux during 9 days and  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHBu}^t)_2[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHBu}^t)_2$  (III) compound was isolated.

The reaction of  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$  (IV) with excess of ter-buthylamine made in benzene under reflux during 18 days and it was not any compound obtained.

The reaction of  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4$  (IV) with ter-buthylamine was made in chloroform at room temperature by mixing with magnetic stirrer during 12 days and one compound  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NHBu}^t)[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_2]\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{NHBu}^t)$  (V) isolated.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen kıymetli hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Aylin USLU 'ya saygı ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm Prof.Dr. Adem KILIÇ'a, Prof.Dr. Vefa AHSEN'e, Arş.Görv. Şule ŞAHİN'e, GYTE Kimya Bölümünde görevli tüm öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine ve Prof.Dr. R.A.SHAW'a tezime katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman destek ve anlayış gördüğüm eşime, oğluma ve aileme desteklerinden dolayı saygı ve şükranlarımı sunarım.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

|                                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|
| ÖZET                                                             | IV                  |
| SUMMARY                                                          | V                   |
| TEŞEKKÜR                                                         | VI                  |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ                                               | VII                 |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ                                   | IX                  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ                                                  | X                   |
| TABLOLAR DİZİNİ                                                  | XII                 |
| SPEKTRUMLAR DİZİNİ                                               | XIII                |
| 1.GİRİŞ                                                          | 1                   |
| 2.KURAMSAL TEMELLER                                              | 4                   |
| 2.1.Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi                               | 4                   |
| 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien                              | 5                   |
| 2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları         | 7                   |
| 2.3.1.IR İncelemeleri                                            | 7                   |
| 2.3.2.Kütle Spektrometresi                                       | 8                   |
| 2.3.3.Nükleer Manyetik Rezonans                                  | 9                   |
| 2.3.4.X-Işını Kırınımı                                           | 10                  |
| 2.4.Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları | 11                  |
| 2.5.Halofosfazenlerin Aminolizi                                  | 23                  |
| 2.5.1.Sübstitüsyona Aminin Etkisi                                | 24                  |
| 2.5.2.Aminoliz Reaksiyonuna Diğer SübstütientlerinEtkisi         | 30                  |
| 2.5.3.Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi                     | 30                  |
| 2.5.4.Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi                            | 31                  |
| 2.5.5.Reaksiyon Mekanizması                                      | 31                  |
| 3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR                                     | 37                  |
| 3.1.Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları                    | 37                  |
| 3.2.Trimerin Tersiyer Bütilamin ile Reaksiyonları                | 38                  |
| 4.LABARATUVAR ÇALIŞMALARI                                        | 41                  |
| 4.1.Deneylerde Kullanılan Maddeler                               | 41                  |
| 4.2. Deneylerde Kullanılan Aletler                               | 41                  |
| 4.3.Labaratuvarda yapılan Genel İşlemler                         | 42                  |

|                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4.Deneyler                                                                                                  | 43 |
| 4.4.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyer<br>Bütilamin'in Reaksiyonu                                  | 43 |
| 4.4.2.(I) Nolu Ürün ile Pentaeritritol'ün Reaksiyonu                                                          | 44 |
| 4.4.3.(II) Nolu Ürün ile Pentaeritritol'ün Reaksiyonu                                                         | 45 |
| 4.4.4. (II) Nolu Ürün ile Pentaeritritol'ün Reaksiyonu                                                        | 45 |
| 4.4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Pentaeritritol'ün<br>Reaksiyonu                                     | 46 |
| 4.4.6.(IV) Nolu Ürün ile Tersiyer Bütilamin'in (1:4) mol<br>Oranında Reaksiyonu                               | 47 |
| 4.4.7.(IV) Nolu Ürünün Aşırı Tersiyer Bütilamin ile<br>Reaksiyonu                                             | 47 |
| 5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA                                                                                        | 49 |
| 5.1. ( I ) Ürünün Yapı Analizi                                                                                | 49 |
| 5.2. ( II ) Ürünün Yapı Analizi                                                                               | 51 |
| 5.3. ( III ) Ürünün Yapı Analizi                                                                              | 59 |
| 5.4. Hekzaklorotrifosfazen (Trimer) ile Pentaeritritolün Reaksiyonu<br>Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi | 62 |
| 5.5. ( IV) Ürünün Yapı Analizi                                                                                | 67 |
| KAYNAKLAR                                                                                                     | 71 |
| ÖZGEÇMİŞ                                                                                                      | 72 |
| EKLER                                                                                                         |    |
| EK.1.(II) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler                                         |    |
| EK.2.(III) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler                                        |    |
| EK.3.(IV) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler                                         |    |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|       |                                         |
|-------|-----------------------------------------|
| A°    | Angström                                |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared Spektroskopi |
| EI    | Elektron Impact                         |
| FAB   | Fast Atom Bombardment                   |
| NMR   | Nükleer Manyetik Rezonans               |
| TMS   | Tetra Metil Silan                       |
| APCI  | Atmospheric Pressure Chemicalionization |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u>                                                                                                                                                | <u>Sayfa</u> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1.1. Tamamen süstitüsyona uğramış siklik trimer (I) ve siklik tetramer (II)                                                                                 | 1            |
| 1.2. Tamamen süstitüsyona uğramış lineer fosfazenpolimeri                                                                                                   | 1            |
| 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X- ışını kırınımı ile belirlenen yapısı.                                                                              | 7            |
| 2.2. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler                                                                                        | 14           |
| 2.3. Geminal olmayan <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - izomerleri                                                                                              | 15           |
| 2.4. Geminal-olmayan, siklize olmamış türler                                                                                                                | 20           |
| 2.5. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırması                                                                                             | 21           |
| 2.6. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması                                                                                 | 21           |
| 2.7. Fosfor üzerine bir RO <sup>-</sup> nükleofilinin saldırması ile ara hal oluşumunun gösterilmesi                                                        | 22           |
| 2.8. Fosforda beş-üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları | 22           |
| 2.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile dimetilamin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler                                                                     | 27           |
| 2.10. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler                                                                      | 28           |
| 2.11. Hekzakisaziridinsiklotrifosfazatrien                                                                                                                  | 29           |
| 2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik                                                             | 29           |
| 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S <sub>N</sub> <sup>1</sup> tipi reaksiyon mekanizması                                                   | 31           |
| 2.14. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S <sub>N</sub> <sup>2</sup> tipi reaksiyon mekanizması                                                   | 32           |
| 2.15. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler                                                                                                  | 32           |
| 2.16. Amonyanın trimer ile olan reaksiyonu                                                                                                                  | 34           |
| 2.17. ter-bütilamin ile süstitüsyon                                                                                                                         | 34           |
| 2.18. Amindeki elektronların cis-halojenine transferi                                                                                                       | 35           |
| 3.1. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-spiro yapılı ürün                                                                           | 37           |
| 3.2. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-ansa yapılı ürün                                                                            | 38           |
| 3.3. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan mono-spiro yapısı                                                                                 | 38           |
| 5.1 Trimerin tersiyerbütilamin türevi (I)                                                                                                                   | 49           |
| 5.2 Trimerin tersiyerbütilamin türevi (II)                                                                                                                  | 51           |
| 5.3 (III) bileşiğinin yapısı                                                                                                                                | 57           |

5.4. Trimerin penteeritritol türevi (IV)

62

5.5.(V) bileşğinin yapısı

69

## TABLOLAR DİZİNİ

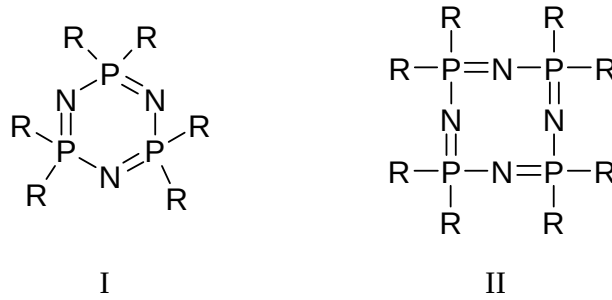
| <b><u>Tablo</u></b>                                                              | <b><u>Sayfa</u></b> |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri                             | 6                   |
| 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri(g/100g)              | 6                   |
| 2.3. Siklo- ve Polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri       | 8                   |
| 2.4. Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları( $\text{cm}^{-1}$ ) | 8                   |
| 2.5. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri                         | 9                   |
| 2.6. Bazı Fosfazenler için $^{31}\text{P}$ NMR Kimyasal Kayma Verileri           | 10                  |
| 2.7. Fosfazenlerin Yapısal Özellikleri                                           | 11                  |
| 2.8. Bazı Hekzasübstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları                       | 24                  |
| 2.9. Bazı Hekzasübstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları                       | 25                  |
| 2.10. İzopropilamin Türevi Fosfazenler ve Erime Noktaları                        | 26                  |
| 3.1 Siklotrifosfazatrien sübstütientleri ve erime noktaları                      | 39                  |
| 3.2.Tersiyerbütilaminosiklotrifosfazenlerin hazırlanışı                          | 40                  |
| 3.3.Bazı Tersiyerbütilamin Türevlerinin $^{31}\text{P}$ Verileri                 | 40                  |
| 4.1. Deneylerde Kullanılan Maddeler                                              | 41                  |
| 4.2. Deneylerde Kullanılan Aletler                                               | 41                  |
| 5.1. (I) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları                        | 49                  |
| 5.2. (II) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları                       | 53                  |
| 5.3. (III) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları                      | 58                  |
| 5.4. (IV) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları                       | 63                  |
| 5.5. (V) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları                        | 68                  |

## SPEKTURUMLAR DİZİNİ

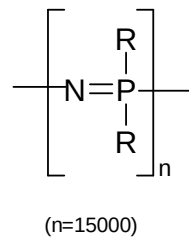
| <b><u>Spektrum</u></b>                                                        | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 5.1. (I) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu                                       | 49                  |
| 5.2.(I) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu    | 50                  |
| 5.3.(II) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu                                       | 52                  |
| 5.4.(II) bileşiğine ait kütle spektrumu                                       | 53                  |
| 5.5.(II) bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu                            | 54                  |
| 5.6.(II) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu   | 55                  |
| 5.7.(II) Bileşiğinin X-Işını Kırınımı Tekniği ile Çözülmüş Yapısı             | 56                  |
| 5.8.(III) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu                                      | 57                  |
| 5.9.(III) bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu                           | 59                  |
| 5.10.(III) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu | 60                  |
| 5.11.(III) bileşiğine ait proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu   | 60                  |
| 5.12.(III) Bileşiğinin X-Işını Kırınımı ile Çözülmüş Yapısı                   | 61                  |
| 5.13. (IV) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu                                     | 62                  |
| 5.14.(IV) bileşiğine ait kütle spektrumu                                      | 63                  |
| 5.15.(IV) bileşiğine ait $^1\text{H}$ NMR Spektrumu                           | 64                  |
| 5.16.(IV) bileşiğine ait proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu    | 65                  |
| 5.17.(IV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu  | 65                  |
| 5.18.(IV) Bileşiğinin X-Işını Kırınımı ile Çözülmüş Yapısı                    | 66                  |
| 5.19.(V) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu                                       | 67                  |
| 5.20.(V) bileşiğine ait kütle spektrumu                                       | 69                  |
| 5.21.(V) bileşiğine ait proton ile eşleşmiş $^{31}\text{P}$ NMR spektrumu     | 70                  |

## 1.GİRİŞ

Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarından ibaretir. Fosfor – azot bağı bulunduran bileşikler fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından oluşur. Bu bileşiklerin bir kısmı halkalı, bir kısmı düz zincir yapıdadır. Bu bileşiklerde azot üç bağ yaptığından üzerinde süstituent bulunmaz, fosfor atomunda ise bu tür bileşiklerde beş bağ yaptığından iki süstituent bağlanmıştır. Bu tür bileşiklere örnek; Halkalı trimer, halkalı tetramer (Şekil 1.1), yüksek polimer (Şekil 1.2)'dir. Fosfora bağlı R grubu; halojen, amino, azido, pseudohalojen, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil, aril gibi organik grupların geniş bir çeşidi olabilir.



**Şekil 1.1** Tamamen süstitüsyona uğramış halkalı trimer (I) ve halkalı tetramer (II)



**Şekil 1.2** Tamamen süstitüsyona uğramış düz zincir yapıdaki fosfazen polimeri

Halkalı trimer(I), halkalı tetramer(II) ve birçok fosfazen türevi beyaz, kristal yapıdadır ve organik çözücülerde çözünürler. Düz zincir yapıdaki yüksek polimerler, elastomerik veya termoplastiktiktirler. Bu türevlerin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır. Fosfazen türevleri, anorganik bir haloksijenin elementleri tarafından ucu kapalı kısa-zincir parçaları olarak bilinirler [Allcock, 1972].

Fosfazen bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikarsinogen 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, nonlinear optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amaç; tersiyerbütüilamin türevi trimerin pentaeritritol ile reaksiyonlarını inceleyerek, bu reaksiyonların hangi şartlar altında gerçekleştirilebileceğini araştırmak ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır. Bu yöntem ile elde edilemeyen bileşikler, önce trimerin pentaeritritol ile reaksiyonunu gerçekleştirmek, daha sonrada bu bileşik ile tersiyerbütüilaminin reaksiyonunu yaparak elde edilmeye çalışıldı.

Bu tezde, Trimerin tersiyerbütüilamin ile reaksiyonu sonucu elde edilen iki tersiyerbütüilamin ve dört tersiyerbütüilamin bağlı türevlerin pentaeritritol ile reaksiyonları incelendi. Dört tersiyerbütüilamin bağlı trimer türevinin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu hiçbir ürün izole edilmemesi nedeniyle önce heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) (I),  $N_3P_3Cl_6$  ile pentaeritritolün reaksiyonu literatürde verilen şartlara göre gerçekleştirildi [Shaw, 1991]. Bu reaksiyon sonucunda, iki trimer halkasına bağlı spiro şeklinde bağlı bir pentaeritritol biriminden oluşan ürün elde edildi. Daha sonra bu elde edilen ürün ile tersiyerbütüilaminin reaksiyonları incelendi. Sentezlenen ve izole edilebilen

ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR spektrofotometresi teknikleri ile incelendiler. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aydınlatıldı ve özellikleri verildi.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi

Fosforpentaklorürün amonyak ile etkileşimi sonucunda hazırlanmış olan klorofosfazenler  $(\text{NPCl}_2)_n$  1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından geliştirilmiştir. [Liebig,1834] , [Rose,1834]. Başlıca reaksiyon ürünü fosfam  $(\text{NPNH})_n$  olmasına rağmen Liebig ve Wöhler çok az miktarda da olsa heksaklorosiklotrifosfazen  $(\text{NPCl}_2)_3$  izole edebilmişlerdir. Beyaz kristal katı olan bu bileşiğin, Gerhardt ve Laurent tarafından on yıl sonra yapılan analizler neticesinde ampirik formülünün  $\text{NPCl}_2$  olduğu görülmüştür. Gladstone, Holmes ve daha sonra da Wichelhaus yapmış oldukları çalışmalarda buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak, molekül formülünün  $(\text{NPCl}_2)_3$  olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Fosfazen kimyasıyla ilgili gelişmelerin Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve bilhassa Stokes tarafından yapılan bilimsel yayınlarla 19.yüzyılın sonlarında arttığı görülmüştür. Fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluşturan bu yayınlardır. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için 6 üyeli siklik yapı ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Stokes, bundan başka klorofosfazenlerin ‘anorganik kauçuğa’ termal polimerizasyonunu ve bunun yüksek sıcaklık ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu da tanımlamış ve daha yüksek siklik homologların bir serisini de  $(\text{NPCl}_2)_{4-7}$  tanımlamıştır. Stokes klorofosfazenlerin, ‘metafosfamik asitlere’ hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışarak bizim siklofosfazanlar diye adlandırdığımız türevlerin tuzlarını da izole edebilmiştir [Stokes 1899]. Ficquelmont de klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları üzerinde incelemelerde bulunmuştur.

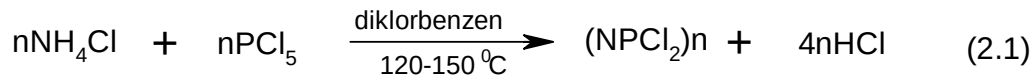
Fosfazenlerin polimer kimyasıyla ilgili ilk çalışmalar Stokes ile başlamıştır.Yapılan bu araştırmalarla lineer ve siklik türlerin depolimerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının araştırılması, lineer yüksek molekül ağırlıklı organofosfazen polimerlerinin sentezleri, karşıt bağlı siklomatrikspolimerlerinin geliştirilmesi sağlanmıştır.

## 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien

İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazenler,  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$  1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır. Fosfazenin ilk X- ışınıyapı incelemesi 1936 yılında Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar 1936]. Trimerin yapısını inceleyen Brockway ve Bright 1943 yılında bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır[Brockway and Bright].

Infrared ve raman spektroskopisi 1954'ten beri yaygın olarak kullanılan fiziksel özelliklerdir. UV, NMR, NQR, elektron spin rezonans, termokimya, kütle spektroskopisi gibi birçok teknik fosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadırlar.

1900'lü yılların başlarında geliştirilen metodlar bugün bu maddelerin ticari üretiminin temelini teşkil etmektedir. Klorofosfazenlerin sentezi metodundaki çalışmalar 1924 yılında Schenk ve Römer tarafından yapılmıştır. (2.1)



Reaksiyon sonucunda genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı elde edilir. Halkalı bileşikler;  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$  (%40),  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_4$  (%20),  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_5$  (%20),  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_6$  (%15) ve  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_6$  (%5)dir. Eter gibi organik çözücülerde çözünmeyen lineer polimerik madde halkalı türden kolaylıkla ayrılabilirler.

Audrieth, Steinmann ve Toy'a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri ve çözünürlük değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

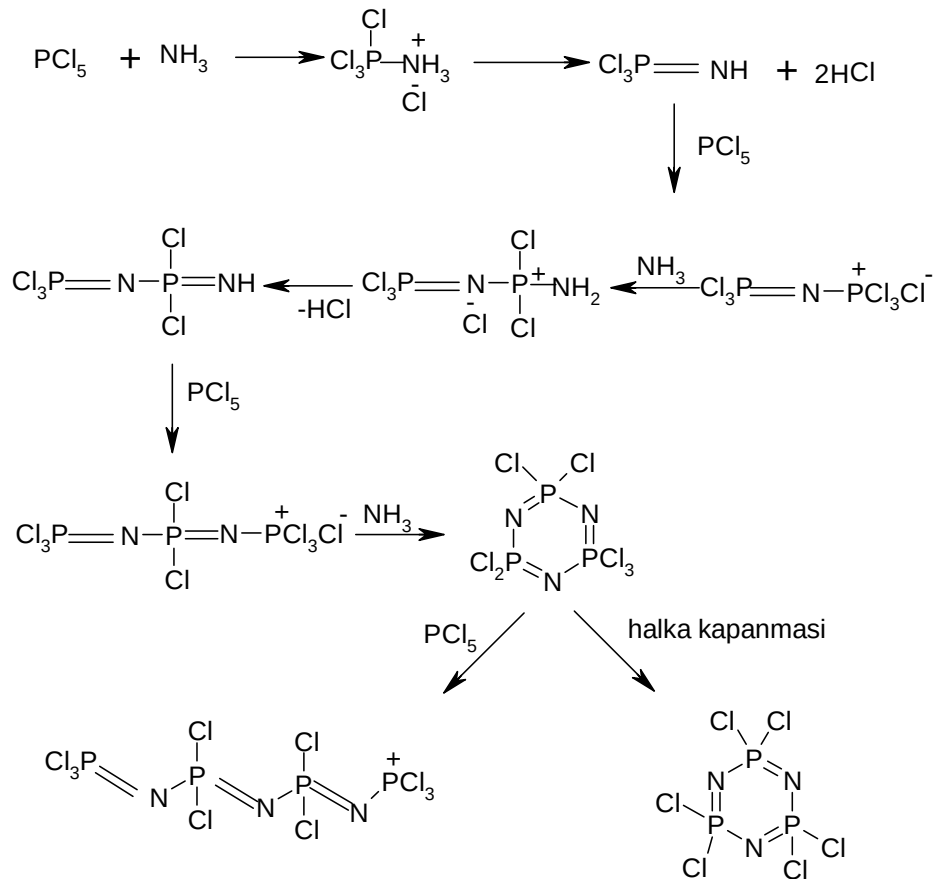
**Tablo 2.1.** Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

|          | Yoğunluk | M.p, <sup>o</sup> C | KristalYapısı |
|----------|----------|---------------------|---------------|
| Trimer   | 1.98     | 114                 | Rombik        |
| Tetramer | 2.18     | 123.5               | Tetragonal    |
| Pentamer |          | 40.5-41             | Rombik        |
| Hekzamer |          | 90-91               | Rombik,zincir |
| Heptamer |          | -18                 | Rombik,zincir |

**Tablo2.2.** Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri(g/100g)

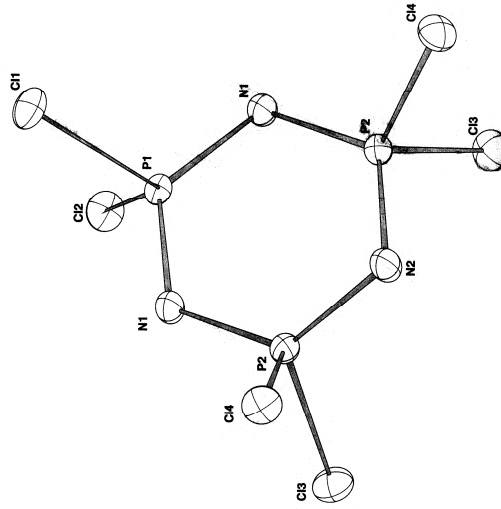
|          | Eter  | Diokzan | Benzen | Toluen | Ksilen | Alkanlar | CCl <sub>4</sub> | CS <sub>2</sub> |
|----------|-------|---------|--------|--------|--------|----------|------------------|-----------------|
| Trimer   | 46.37 | 29.55   | 55.01  | 47.3   | 38.85  | 27.9     | 38.88            | 52.05           |
| Tetramer | 12.4  | 8.23    | 21.42  | 17.8   | 13.85  | 8.39     | 16.55            | 22              |

(PCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere izole edilme işlemi daha basittir. Reaksiyonun mekanizması tam olarak aydınlatılamamış olmasına rağmen reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir(2.2) [Walker 1972].



(2.2)

X- ışını kırınımının incelenmesi neticesinde trimerin yapısı hakkında bilgiler elde edilmiştir. Böylelikle azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı 6 üyeli halka düzleminde, her fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X- ışını kırınımı sonucunda ortaya çıkan yapısı.

Yukarıdaki yapıda fosfor atomu beş değerlikli, dört koordinatlı olup azot atomu üç değerlikli, iki koordinatlıdır.

## 2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

### 2.3.1. IR İncelemeleri

Siklofosfazenler için gözlenen IR bandları, N-P-N biriminin titreşimi ve halka bükülmesi etkilerinden meydana gelir. Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetrik titreşimine karşılık gelen  $1200-1400\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki kuvvetli banddır. İkincisi ise,  $700-950\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde

katılar için gözlenen banddır ve bu P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelir. Bu değer sıklık trimerler için  $885\text{ cm}^{-1}$  civarındadır. Siklik tetramerler için  $895\text{ cm}^{-1}$  ve yüksek polimerler için  $750\text{ cm}^{-1}$  bölgesindedir. Çünkü bu yasaklanmış bir titreşimdir. Yapı yorumlarının çoğunda  $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler. Tablo 2.3’de karakteristik P-N titreşim frekansları görülmektedir.

**Tablo 2.3.** Siklo- ve Polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

|                                         | n =       |      |           |      |           |
|-----------------------------------------|-----------|------|-----------|------|-----------|
| <b>Bileşik</b>                          | 3         | 4    | 5         | 6    | ~15000    |
| $(\text{NPCl}_2)_n$                     | 1218      | 1315 | 1298,1354 | 1325 | 1230,1275 |
| $(\text{NPM}_2)_n$                      | 1180      | 1180 | -         | -    | 1160      |
| $(\text{NPPh}_2)_n$                     | 1190      | 1213 | -         | -    | 1200      |
| $(\text{NPClPh})_n$                     | 1180      | -    | -         | -    | 1290      |
| $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$           | 1235,1275 | 1337 | 1340      | 1335 | 1250      |
| $[\text{NP}(\text{OBu}^n)_2]_n$         | 1225-1240 | 1323 | -         | -    | -         |
| $[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$          | 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 | -         | -    | -         |

Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını arttırırlar (Tablo 2.3.). Alkilamino süstitüentleri bulunduğunda; ligand, P-N gerilmesi üzerinde küçük bir sterik etki gösterir. Bazı alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N titreşim frekansları Tablo 2.4’de verilmiştir.

**Tablo 2.4.** Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları( $\text{cm}^{-1}$ )

| <b>R</b>           | <b>NH<sub>2</sub></b> | <b>MeNH</b> | <b>EtNH</b> | <b>Pr<sup>n</sup>NH</b> | <b>Bu<sup>n</sup>NH</b> | <b>n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NH</b> | <b>n-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NH</b> |
|--------------------|-----------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| $(\text{NPR}_2)_3$ | 1170                  | 1175        | -           | 1183                    | 1195                    | 1190                                   | 1192                                   |
| $(\text{NPR}_2)_4$ | 1240                  | 1215        | 1262        | 1266                    | 1260                    | 1265                                   | 1265                                   |

### 2.3.2. Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilabilir ve

iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler  $(N_3P_3Cl_2)_{3-5}$  parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat  $(NPCl_2)_6$  bileşiği siklik trimere parçalanır,  $(NPCl_2)_7$  bileşiği ise trimer ve tetrameri verir.

İyonizasyon potansiyelleri, bilinen elektron çarpma kütle spektrometresi ve fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 2.5’de ölçülmüş değerler liste halinde verilmiştir. Bir elektronun ligandlardan değil de iskelet  $\pi$ -sisteminden koptuğu, birinci iyonizasyon potansiyellerinin incelenmesi ile anlaşılabilir.

**Tablo 2.5.** Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri

| Bileşik           | 1.İyonizasyon Potansiyeli (eV) | Bileşik           | 1.İyonizasyon Potansiyeli (eV) |
|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| $(NPCl_2)_3$      | 10.26                          | $(NPCl_2)_4$      | 9.80                           |
| $[NP(OMe)_2]_3$   | 9.29                           | $[NP(OMe)_2]_4$   | 8.83                           |
| $[NP(NMe_2)_2]_3$ | 7.85                           | $[NP(NMe_2)_2]_4$ | 7.45                           |

### 2.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin tekniğidir.  $^{31}P$  çekirdeği 1/2 spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan gruplarda hidrojen veya flor ( $I=1/2$ ) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlarında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar. NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, durum 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 düzenlemeler ve iskelet esnekliği hakkında da bilgi sağlayabilir.

#### $^{31}P$ NMR’ı

$^{31}P$  NMR kayma verilerinin önemli bir kısmı, siklo-ve polifosfazenler ve düşük molekül ağırlıklı lineer fosfazenler için elde edilmiştir. Bazı bileşikler için seçilmiş  $\delta(PCl_2)$ ,  $\delta(P_{spiro})$ ,  $\delta(P_{ansa})$  ve  $\delta(PR)_2$  değerleri Tablo 2.6’de verilmiştir.

**Tablo 2.6.** Bazı Fosfazenler için  $^{31}\text{P}$  NMR Kimyasal Kayma Verileri

| Grup                               | Bileşik                                                 | $^{31}\text{P}$ kayması (ppm) |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|
| $\text{PCl}_2$                     | $(\text{NPCl}_2)_3$                                     | -20                           |
| $\text{PCl}_2$                     | $(\text{NPCl}_2)_4$                                     | +7.4                          |
| $\text{PCl}_2$                     | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$           | -22.5                         |
| $\text{PCl}_2$                     | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$            | -20.4                         |
| $\text{PCl}_2$                     | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$        | -18.3                         |
| $\text{PCl}_2$                     | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$         | -20.5                         |
| $\text{PPh}_2$                     | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2\text{-gem}$ | -20.6                         |
| $\text{PPh}_2$                     | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4\text{-gem}$ | -19.1                         |
| $\text{PCl}(\text{OMe})$           | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$           | -16.7                         |
| $\text{PCl}(\text{NH}_2)$          | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)$          | -19.0                         |
| $\text{P}(\text{NHPh})_2$          | $[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_n$                          | +14.0                         |
| $\text{PCl}(\text{NHMe})$          | $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHMe})$          | -22.2                         |
| $\text{P}(\text{NH}_2)_2$          | $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_3$                          | -18.8                         |
| $\text{P}(\text{NH}_2)(\text{Ph})$ | $[\text{NP}(\text{NH}_2)(\text{Ph})]_3$                 | -23.0                         |
| $\text{P}(\text{OMe})_2$           | $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_3$                           | -21.7                         |

### $^1\text{H}$ NMR'

Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun içinde bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir  $\text{NMe}_2$  ligandında bulunan protonlar,  $\pi = 7.27'$ den  $7.79'a$  kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer süstitüentler,  $\text{NMe}_2$  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  $\pi$  değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, parmakizi teşhislerinde kullanılabilir [Allcock,1972].

### 2.3.4. X-ışını Kırınımı

X-ışını kırınım çalışmaları;  $(\text{NPR}_2)_{3-6}$  veya  $(\text{NPR}'_2)_3$  formülüne sahip bileşiklerin halkalı,  $(\text{NPR}_2)_n$  formülüne sahip kauçuk veya termoplastik türevlerin düz zincir tipli

yüksek polimerler olduğunu göstermiştir. X- ışını kırınım ölçümlerinden bağ uzunluğu, bağ açısı ve moleküler düzenlemeler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir [Allcock,1972].

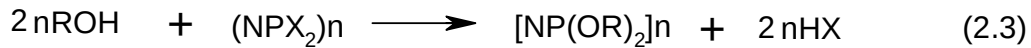
**Tablo 2.7.** Fosfazenlerin Yapısal Özellikleri

| Bileşik                                                          | P-N bağ uzunluğu (Å) | N-P-N bağ açısı (Å°) | P-N-P bağ açısı (Å°) | R-P-R bağ açısı (Å°) | İskelet Yapısı                        | Kaynak                         |
|------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| (NPF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                 | 1.57                 | 119.4                | 120.3                | <99.9                | Düzlemsel halka                       | [Dougill,1963]                 |
| (NPCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                | 1.58                 | 118.4                | 121.4                | 101.4                | Düzlemsel                             | [Wilson,1960], [Bullen,1971]   |
| (NPCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                                | 1.57                 | 121.2                | 131.3                | 102.8                | Bükülmüş halka (K formu)              | [Hazekamp, 1962]               |
| (NPBr <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                | 1.58                 | 117                  | 126.8                | 102.5                | Bükülmüş halka                        | [Giglio, 1962], [Giglio, 1967] |
| (NPPH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                | 1.60                 | 117.8                | 122.1                | 103.8                | Hafif sandalye şeklinde bükülmüş yapı | [Ahmed, 1969]                  |
| 1,1-N <sub>4</sub> P <sub>4</sub> Me <sub>2</sub> F <sub>6</sub> | 1.47                 | 116.9                | 143.3                | 93.2                 | Bükülmüş halka                        | [Marsh, 1970]                  |

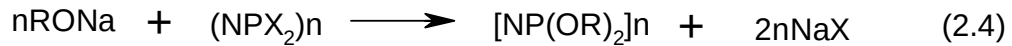
Tablo 2.7’da gösterildiği gibi, siklo ve polifosfazenlerdeki fosfor-azot bağ uzunluğu 1.47-1.62 Å° arasındadır. Tetramerin fosfor-azot bağ uzunluğu, trimer ile karşılaştırıldığında 0.03 Å° daha kısadır. Düzlemsel ve bükülmüş siklofosfazenlerin her ikisi de bulunmaktadır.

## 2.4. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir (2.3).



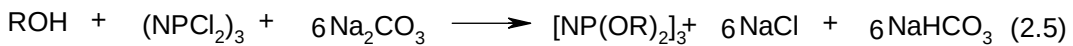
(1)Deneysel Teknik Çeşitleri: Pratikte, ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol, veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolotlar, fenolatlar kullanılır. Böyle durumlarda (2.4) de gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda bir ürün olarak çöker.



Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohalojenürleri uzaklaştırabilen bir baz kullanılır. Halojen atomu X; fluor, klor veya brom olabilir.

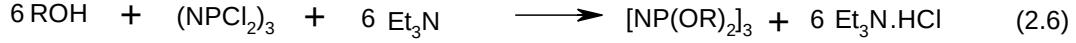
Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan birini sağlar. Reaksiyonlar kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdırlar ve kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler. Ariloksi ve fluoroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Bu nedenle bu türevler, yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi açısından detaylı olarak incelenirler.

Nükleofil olarak sözkonusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halo fosfazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu alışılmış bir tekniktir (2.5).



Sodyum hidroksit tanecikleri, bir fenolün bir halo siklofosfazen ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı hidrofobik bir çözücüde reaksiyonu yapıldığı zaman

kullanılabilir. Sonuçta, trietilamin veya pridin gibi tersiyer bir organik amin, (2.6)' da gösterildiği gibi hidrojenklorür akseptörü olarak kullanılır.



Reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü bu etkileşimler için kullanılabilir, fakat dietileter veya tetrahidrofuran gibi alifatik eterler özellikle kullanışlıdır. Kurutma tuzakları ile nemi tutan standart cam malzemelerin bu tipteki süstitüsyon reaksiyonlarında kullanılmasının olağan olmasına rağmen, çözücü olarak pridin kullanıldığında pridini uzaklaştırmakta cam yüksek vakum sisteminin kullanılması gereklidir.

(2) Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri: Genelde,  $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$  yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadırlar. Fakat, ısıya ve hidrolize karşı kararlılık, OR süstitüentinin tabiatına bağlıdır.

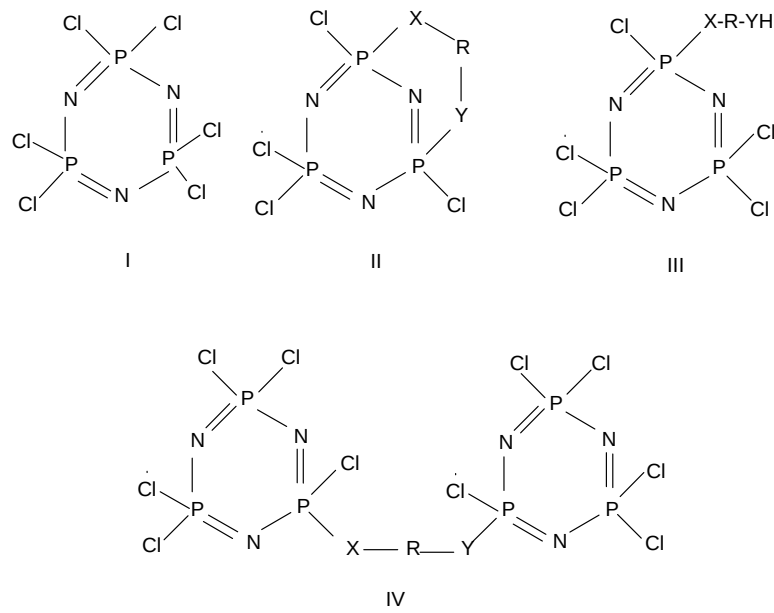
Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenler kararlıdır ve beyaz kristal katı olan bu bileşikler, organik ortamlarda kolayca çözünürler. Fakat,  $[\text{NP}(\text{OEt}_2)]_3$ ,  $[\text{NP}(\text{OBu}^n)_2]_3$  veya  $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_5$  gibi bazı alkoksi türevleri oda sıcaklığında renkli sıvılardır. Fosfazen halkası etrafındaki karışık süstitüsyonların etkilerinin etrafıca bir çalışması sonucu, trimerik veya tetramik halkanın fluoroalkoksi ve ariloksi gruplarının her ikisi tarafından da yapılan süstitüsyonun erime noktasını düşürdüğünü göstermiştir. Böyle maddeler, ateşe dayanıklı, düşük sıcaklık hidrolik akıcıları veya kaydırıcıları olarak kullanışlı özelliklere sahip olurlar. Alkoksi- veya ariloksi-süstitüe yüksek polimerler elastomerdirler veya bükülebilir film oluşturma malzemesidirler. Bazı durumlarda, maddeler  $-80^\circ\text{C}$ 'nin altına kadar soğutulsa bile esneklik özelliklerini kaybetmezler.

Hekzafenoksisiklotrifosfazen  $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$  ısıya veya hidrolize karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış, birçok ariloksifosfazenin karakteristiğidir. Alkoksifosfazenler (fluoroalkoksi türevleri hariç) ısıtıldığında siklofosfazan verecek şekilde yeniden

düzenlenirler ve bunlar ariloksi bileşiklerine göre hidrolize karşı daha duyarlıdır. Birçok alkoksi türevi oda sıcaklığında ve atmosfer neminde saklandığında da oldukça kararlıdır ve fluoroalkoksifosfazenler ısıtmaya ve nötral hidrolizlere karşı özellikle kararlıdır. Fosfora beş üyeli siklik gurup şeklinde bağlanma var ise, hidroliz çözeltide kolayca kendiliğinden meydana gelir, fakat belirgin hidrolitik kararlılık, spiro bir düzenleme ile fosfora altı-veya yedi-üyeli halka sistemleri oluşturacak şekilde bağlı türler tarafından gösterilir. Trimer ve  $[NP(OMe)_2]_3$ , suda da çözünür.

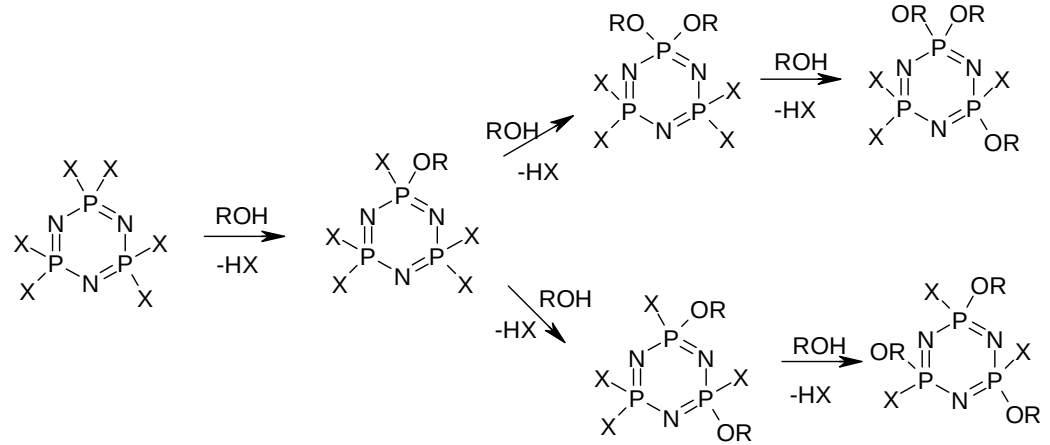
Temel olarak trimer, difonksiyonlu reaktifler ile dört tip ürün verir; (Şekil 2.2), [Allcock, 1963].

- a)Spiro: İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır (I).
- b)Ansa: İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (II).
- c)Köprülülü: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (IV).
- d)Açık Zincir Yapısı: Sadece bir gurup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır (III).



**Şekil 2.2.** Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler.

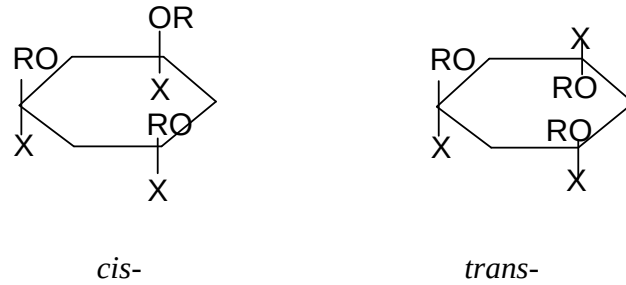
(3)*Halojen Yerdeğişiminin Yolu*: Siklo- veya polifosfazenlerdeki fosfor üzerindeki süstitüsyon, ya geminal veya geminal olmayan bir yol ile meydana gelebilir (2.7).



geminal olmayan

(2.7)

Ayrıca, geminal olmayan süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin de oluşumu ile sonuçlanabilir (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3.** Geminal olmayan *cis*- ve *trans*- izomerleri.

Alkoksit veya ariloksit süstitüsyonlarının stereokimyası ve yolu üzerine olan çalışmalar, bu reaksiyonların mekanizmalarını açıklamaya yardım etmiştir.

Alkoksit nükleofilleri olduğu zaman durum daha az belirgindir. Örneğin, sodyum trifluoroetoksit, heksaklorosiklotrifosfazen ile  $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)_3$  ürününü vermek üzere reaksiyona girer. Bu bileşik, aminoliz edilebilir ve  $N_3P_3(NH_2)_3(OCH_2CF_3)_3$

bileşiğinin üç izomeri de izole edilir. Bu türlerden ikisi muhtemelen geminal olmayan *cis*- ve *trans*- izomerleridir ve üçüncüsü ise geminal yapıdadır. Sodyum butilat, heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyona girer ve bir dibutoksi türevi  $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$  meydana getirir. Bu bileşik de muhtemelen geminal değildir.

Alkol çözücülerde alkoksit iyonu kullanılarak bazı geminal türevlerin  $N_3P_3Ph_2Cl_4$  ve  $N_3P_3Ph_4Cl_2$  alkoliz reaksiyonları yapılmıştır. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlara göre, süstitüsyon derecesinin kolaylığının  $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Ph_2Cl_4 > N_3P_3Ph_4Cl_2$  düzeninde olduğu önerilmiştir.

(4) Çözücünün Etkisi: Bu tip süstitüsyon reaksiyonları için susuz çözücülerin pek çoğu kullanılabilir. Bunlar; dietileter, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamid, florokarbon-t-butilamin, pridin ve süstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin fazlası olabilir.

Reaksiyon çözücüsü seçiminde, dikkate alınması gereken birkaç husus bulunmaktadır. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için süstitüsyon sırasında susuz şartlar sağlanmalıdır. Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran, dioksan, dimetilformamid ve pridin gibi hidrofilik çözücüler kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Bunun aynısı diğer çözücüler, reaktif olarak kullanılan tiyoller içinde geçerlidir. 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.

Diğer bir çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyum merkaptidlerin çözülebildiği fakat sodyum klorürün çözülmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu tip çözücülere girerler.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin, alkoksit, ariloksit veya merkaptid iyonlarını iyonizasyona uğratarak, sübstitüsyon hızını arttıracaklarını dikkate almak mantıklıdır. Bu görüşü destekleyen deliller Shaw ve Carroll'ın hekzaklorosiklotrifosfazen ile ariltiyo ve alkiltiyo bileşiklerinin reaksiyonlarının incelenmesinden elde ettiği sonuçlar ile sağlanmaktadır. Çözücü dimetilformamid olduğu zaman, tamamen sübstitüe olmuş izopropiltiyo ürünü elde edilirken, benzen çözücü olarak kullanıldığı zaman yalnızca iki, tetrahidrofuran kullanıldığı zaman ise dört klorürün yerdeğiştirdiği görülmüştür.

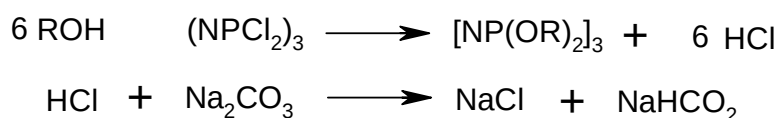
(5) Bazın Etkisi: Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Yalnızca yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin olduğu reaksiyonlarda bir baz bulunmaz ve hatta bir hidrojen klorür akseptörünün bulunuşu prosesi zorlaştırır. Benzil alkol,  $(\text{NPCl}_2)_3$  ile dioksanda bir bazın yokluğunda reaksiyona girdiğinde hidroksifosfazan ve benzilchlorürü verir.

Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde zahmetsiz ve hızlıdır, reaksiyonda sodyum klorür oluşur. Bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar, alkol veya fenolün sodyum veya kostik alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür akseptörü olarak sodyum karbonat, pridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum, özellikle spirosiklikfosfazenlerin oluşumu için seçilir.

Bazıları, alkol veya fenolün alkoksit veya arilokside iyonizasyonunu kolaylaştıran bir katalizör olarak görmek de oldukça mantıklıdır (2.8).

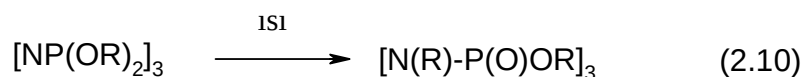


Çok yavaş yürüyen direkt fenoliz prosesleri esnasında açığa çıkan hidrohalojeni uzaklaştırmak için kısmen bir hidrohalojen akseptörü olarak davranış gösteren sodyum karbonat, kullanışlıdır (2.9).



Bazı olarak pridin kullanıldığı reaksiyonlar neme karşı duyarlıdır. Ayrıca pridin, heksaklorosiklotrifosfazen ile izole edilebilir kristal kompleksler de verir.

(6) Sıcaklığın Etkisi: Bazı fluorlanmamış alkol veya alkoksitlerin klorofosfazenler ile etkileşimi, alkoksisiklofosfazenlerin bir oksofosfazana dönüşümünü engellemek için düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır (2.10).



Bazı spirosiklik bileşiklerin oluşumunda yan reaksiyonlardan sakınmak için ılımlı şartlar önerilir. Örneğin,  $(\text{NPCl}_2)_3$  veya  $4$  ile katekolün piridin çözeltisindeki reaksiyonu  $-8^\circ$   $-30^\circ\text{C}$  arasında yapılabilir.

Daha ağır sıcaklık şartları ( $30^\circ$ – $120^\circ\text{C}$ ), nükleofil olarak izopropoksi, benziloksi, fenoksi veya fluoroalkoksi kullanıldığında uygulanabilir. Ariloksi ve fluoroalkoksifosfazenler termal olarak oksofosfazenlere dönüşmezler. Fakat,  $250^\circ\text{C}$ 'de fluoroalkoksi gruplarının bir molekülden diğer bir moleküle geçebildikleride unutulmamalıdır.

(7) Reaksiyon Mekanizması: Alkoliz veya fenoliz sırasındaki reaksiyon mekanizmasının doğası, hidroliz, aminoliz, metatetik değişim ve halofosfazenlerin iskelet bozunma mekanizmaları ile bağlantılıdır. Alkoliz veya fenoliz mekanizmaları hakkındaki bazı gerçekler, tamamen sonuçlandırılmamış olmakla beraber aşağıda toparlanmaya çalışılmıştır:

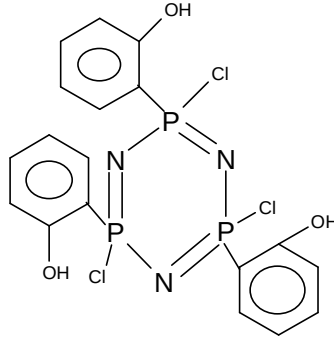
(a) Bir halofosfazen ile bir alkol veya fenol arasında bir bazın bulunmadığı direkt reaksiyon, yavaş bir reaksiyondur ve reaksiyon yan ürünler verir ve süstitüe fosfazenlere nazaran bozunmuş türler meydana gelir. Fakat sodyum alkoksitler, ariloksitler kullanıldığında, alkol veya fenol ile birlikte kuvvetli bir baz kullanıldığında reaksiyon hızlıdır. Bu durum, alkoksit veya ariloksit iyonlarının normal süstitüsyon sırasında reaktif türler olduğunu gösterir. Sodyum etoksit,  $(\text{N}(\text{P}(\text{Cl})_2)_3$  ile veya  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{O}(\text{Bu}))_2$  ile reaksiyona girdiği zaman, nükleofil  $\text{EtO}^-$ 'dir,  $\text{EtONa}$  değildir. Etoksit iyonuna iyonizasyon, yüksek dielektrik sabitli çözücülerde artar ve bu da, böyle bir ortamdaki süstitüsyon hızını artırır.

(b) Hem süstitüsyon derecesi ve hem de halojen yerdeğişimi yolu, nükleofilin sterik karakterine duyarlıdır. Bundan dolayı, dallanmış alkoksitler veya fenoksitlerin tamamlanmış süstitüsyonları zor gerçekleşir.

(c) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde geminal-olmayan yerdeğişim yolunun gözlemlenmesi de mümkündür. Bunun nedeni, alkoksitten veya ariloksitten fosfora doğru olan elektron verilmesidir ve bir  $\text{Cl-P-OR}$  biriminin, bir  $\text{Cl-P-OR}$  biriminin, bir  $\text{Cl-P-Cl}$  biriminden daha düşük reaktivite göstermesidir. Alkoksit- ve ariloksifosfazenler ile yapılan polarografik deneylerden alınan sonuçlara göre, fenil gruplarının içerdiği rezonans etkileri, elektron sağlanmasından sorumludur. Fakat, oksijenin çiftlenmemiş elektronlarını fosfora doğru vermesi de mümkündür.

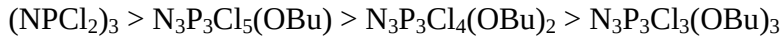
(d) Spirosiklofosfazenlerin oluşumu için geminal siklizasyon, fosforda beş-, altı- veya yedi- üyeli halkalar olduğu zaman kolayca meydana gelir. Bu durum, geminal süstitüsyonun sterik etkilerden dolayı geciktirilmediği zaman, geminal prosese mani

olan ciddi elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir. Bu görüşün ispatı,  $(\text{NPCl}_2)_3$  ile katekol 2,3-dihidroksinaftalen, 2,2-dihidroksibifenil, 1,8-dihidroksinaftalen veya toluen-3,4-ditiyol reaksiyona girdiği zaman, (Şekil 2.4)deki gibi geminal olmayan, siklize olmamış türlerin izole edilmesiyle sağlanır.



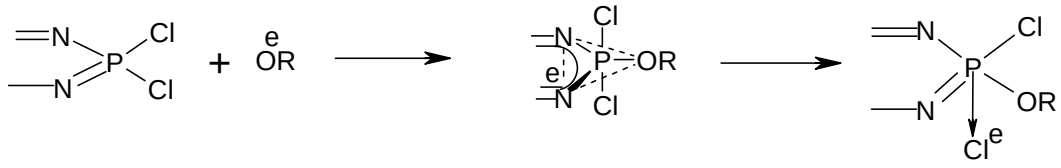
**Şekil 2.4.** Geminal-olmayan, siklize olmamış türler.

(e) Hekzaklorosiklotrifosfazende butoksid iyonunun klor ile yerdeğiştirdiği zaman aktivasyon enerjisinin sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol düzeninde artması ile reaksiyon hızı şu düzende azalır;



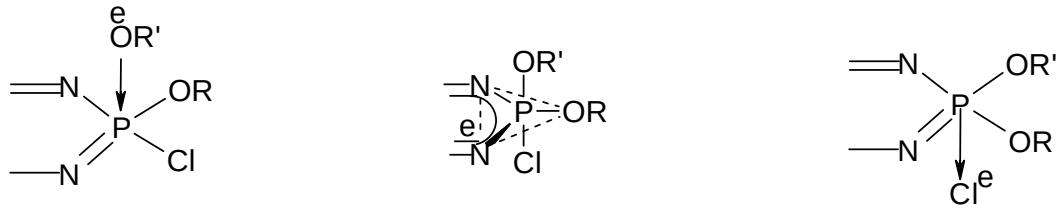
Eğer bu hız azalışı, butoksi guruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, elektron verilmesi ile  $\text{P-Cl}$ 'in  $\text{P}^+\text{Cl}^-$  'ye iyonizasyonunu zenginleştirilmesi sebebiyle  $\text{S}_\text{N}^1$  tipi mekanizma engellenir. Sonuçta,  $\text{S}_\text{N}^2$  tipi bir mekanizma önerilir.

(f) Eğer mekanizma  $\text{S}_\text{N}^2$  tipindeki proses ile ilerlerse, geçiş halini elde etmek için iki olasılık vardır. Birinci mekanizma (Şekil 2.5)'de görüldüğü gibi halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırmasını içerir. Konfigürasyonun ya inversiyonu veya alıkonması, ayrılan gurubun karakterine bağlı olarak oluşur. Hekzaklorosiklotrifosfazene saldıran butoksid iyonu için aktivasyon değerinin düşük entropisi prosesin bu tipi için kanıt olarak gösterilir.



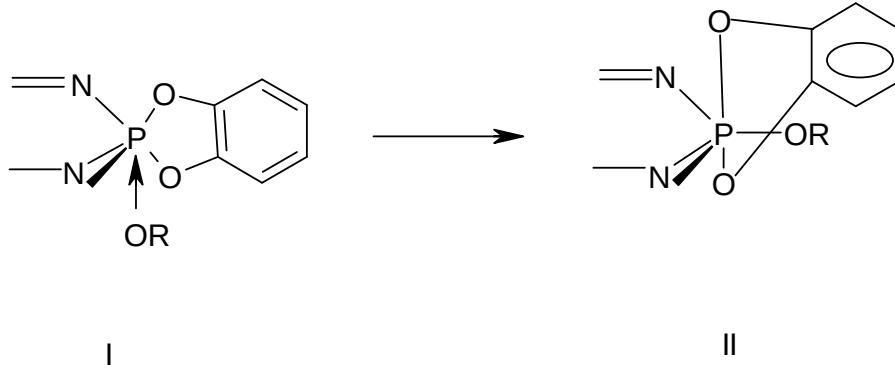
**Şekil 2.5.** Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırması.

Trigonal bipiramidal hal için ikinci ve mantığa daha uygun bir yaklaşım da, (Şekil 2.6)'da görüldüğü gibi konfigürasyonun inversiyonuna yol açan bir geri saldırı yolu ile olanıdır.



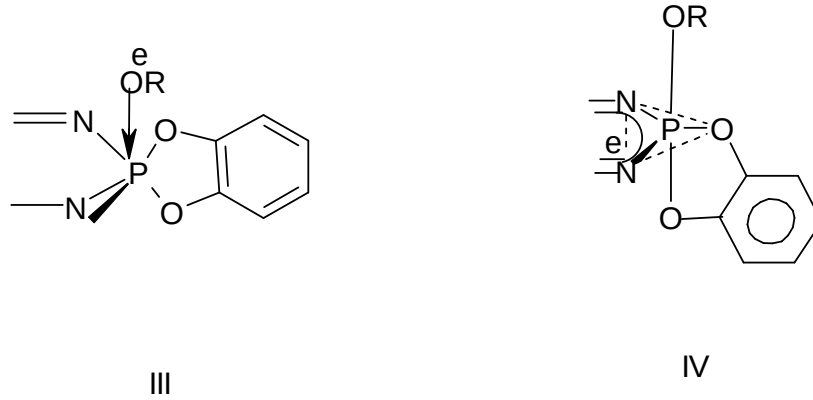
**Şekil 2.6.** Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.

Saldıran nükleofilin boş bir  $dz^2$  orbitalinin z eksenini boyunca fosfora yaklaşmasından dolayı, mekanizmanın bu tipi için kanıt,  $HO^-$  veya  $MeO^-$  gibi nükleofiller ile spiro siklik ariloksifosfazenler arasındaki reaksiyon sonuçlarından sağlanır. (Şekil 2.11)'deki I yapısı gibi bir birim üzerinde  $RO^-$  tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-P-Ph birimini aksiyal pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelmeyebilir (Şekil 2.7,11 yapısı) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



**Şekil 2.7.** Fosfor üzerine bir  $\text{RO}^-$  nükleofilinin saldırması ile ara hal oluşumunun gösterilmesi.

(Şekil 2.8)'de III yapısı gibi  $\text{HO}^-$  (ve  $\text{RO}^-$ ) tarafından fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi-üyelı halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstitüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum, beş-üyelı halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları bulundurmasının kolaylığını gösterir(Şekil 2.8, IV yapısı), böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak  $90-95^\circ$  olur.



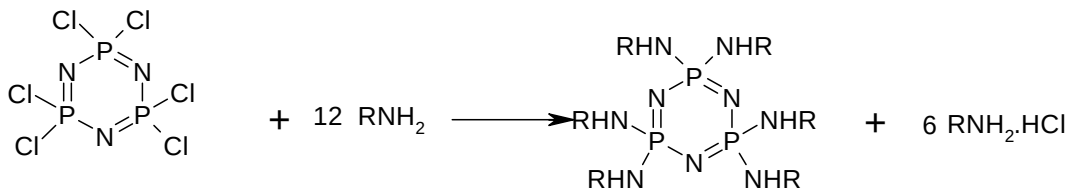
**Şekil 2.8.** Fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyelı halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları.

Bundan dolayı, geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş-üyelı halkanın varlığı ile düşer ve hız da artar.  $\text{RO}^-$  tarafından yapılan saldırının,  $\text{HO}^-$  tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür, yani bir  $\text{S}_\text{N}^2$  mekanizmasıdır.  $\text{HO}^-$  ve  $\text{RO}^-$

arasındaki başlıca farklılıklar, R gurubunun yoğun ve yüksek polarizlenebilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.

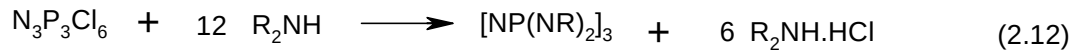
## 2.5. Halofosfazenlerin Aminolizi

Halofosfazenler, primer ve sekonder aminler ile hidrojen halojenür ayrılması şeklinde reaksiyona girerler ve amino süstitüe fosfazenleri oluştururlar. Nitekim, amonyak yada primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazen ile aşağıda gösterildiği (2.11) gibi etkileşime girerler.



(2.11)

Aminin aşırısı çoğu kez hidrohlojenür tutucusu olarak davranır. Benzer şekilde dimetil amin veya piperidin gibi sekonder aminler de halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile yer değiştirerek aminofosfazenleri oluştururlar (2.12).



Reaksiyonların çoğu içinde aminhidroklorürün çözünmeyeceği bir çözücüde yapılabilir. Ayrıca reaksiyonlar sıvı amin hatta heterofaz (su-organik) çözücü ortamında da yapılabilir.

Son yıllarda aminoliz reaksiyonları epeyce ilgi çekmektedir ve bazılarının mekanizma bilgileri mevcuttur. Birçok amin ile fosfazenlerin reaksiyonları incelenmiştir.

Aminoliz reaksiyonları,  $(\text{NPCl}_2)_3$  ile olduğu kadar diğer siklik ve lineer fosfazenlerle ve floro ve bromo fosfazenlerle de yapılabilir. Aminofosfazenlerin, ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde ara ürün olarak kullanımının araştırılmasına rağmen bunların şimdiye kadar ancak biyomedikal özellik gösterdiği bulunmuştur.

### 2.5.1. Sübstitüsyona Aminin Etkisi

#### 2.5.1.1. Primer Aminler İle Sübstitüsyon

##### a) Dallanmamış Alkil Aminler:

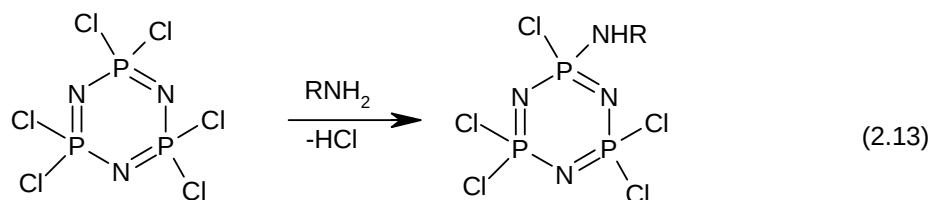
Genellikle dallanmamış primer alkil aminler,  $(\text{NPCl}_2)_3$ 'deki bütün halojen atomları ile yer değiştirmeye isteklidirler. Örneğin oda sıcaklığının altında metil aminin aşırısı ile  $(\text{NPCl}_2)_3$  reaksiyonu hızlıdır ve heksakis metil amino türevi  $(\text{NP}(\text{NHMe})_2)_3$  oluşur. Benzen veya eterde  $(\text{NPCl}_2)_3$  ile n-propilamin, n-bütülin, n-pentilamin ve n-heksilamin reaksiyonları benzer sonucu vermektedir (Tablo 2.8) [Shaw, 1976].

**Tablo 2.8.** Bazı Hekzasübstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları

| Hidroklorür                                        | E.n ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Serbest Baz                             | E.n ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|----------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------|----------------------------|
| $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NHEt})_6.\text{HCl}$   | 197                        | $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHEt})_6$   | 118                        |
| $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n)_6.\text{HCl}$ | 184                        | $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n)_6$ | 59                         |
| $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^n).\text{HCl}$   | 132                        | $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^n)_6$ | 48                         |

Bununla birlikte, reaksiyon şartları yeteri kadar ılıman ise; özellikle halojenli fosfazenlerin aşırısında kısmi sübstitüe aminohalofosfazenler izole edilebilir. Örneğin dietileter-su ortamında n-pentilamin, n-bütülin, n-propilamin, etilamin, metilamin ile

(NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 1:2 mol oranında reaksiyona sokulursa, mono amino penta kloro türevleri hazırlanabilir (2.13).



Metilamin ile (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub>'in reaksiyonları non-geminal ve geminal mekanizmaların her ikisinde izlemektedir ve N<sub>3</sub>P<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(NHMe)<sub>2</sub>'nin üç izomeri elde edilmektedir. Lehr, bunların geminal izomer trans (E.n:103°C) ve non-geminal cis- izomer (E.n:149°C) olduğunu göstermiştir [Lehr 1967].

#### b) Dallanmış Primer Alkil Aminler:

İzopropilamin, izobütilamin, sekonder-bütilamin ve sikloheksilamin ile heksaklorosiklotrifosfazatrien geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılarak reaksiyona sokulursa bütün klorlar yerdeğistirir (Tablo 2.9) [Shaw, 1976]

**Tablo 2.9.** Bazı Hekzasüstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları

| Hidroklorür                                                          | E.n (°C) | Serbest Baz                                                     | E.n (°C) |
|----------------------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------------|----------|
| N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NHPr <sup>I</sup> ) <sub>6</sub> .HCl | 203      | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NHPr <sup>I</sup> ) <sub>6</sub> | 81       |
| N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NHBu <sup>I</sup> ) <sub>6</sub> .HCl | 211      | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> (NHBu <sup>I</sup> ) <sub>6</sub> | 59       |

Yaklaşık oda sıcaklığında ılıman şartlarda tetrasüstitüe ürünler oluşmaktadır. İlıman şartlar halojenin kısmi yer değıştirmesine sebep olur. Örneğın izopropilamin, (NPCl<sub>2</sub>)<sub>3</sub> ile reaksiyona girince; mono-, di-, tetra- ve hekza süstitüe ürünler meydana

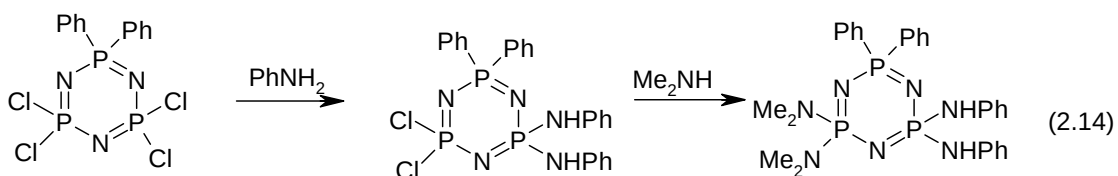
gelir. İzopropilamin ile  $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in reaksiyonu sonucu non-geminal ve geminal ürünlerin her ikisinde oluşur(Tablo 2.10) [Shaw, 1978]

**Tablo 2.10.** İzopropilamin Türevi Fosfazenler ve Erime Noktaları

| Bileşik                                                   | E.n( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------|
| $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHPr}^i)$          | 55-56                     |
| Gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$   | 114                       |
| trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$ | 76-78                     |
| cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^i)_2$   | 98-99                     |

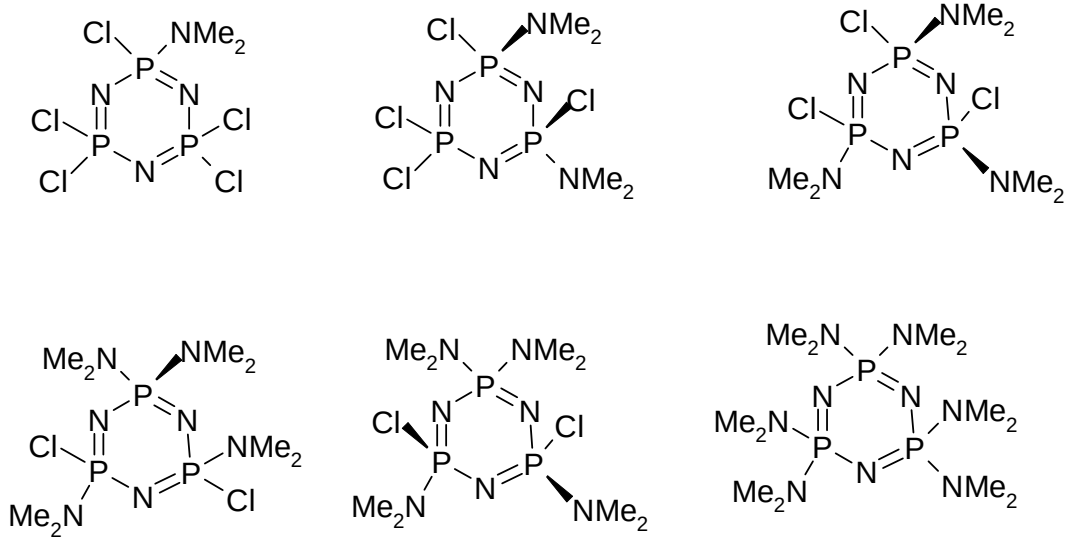
### c)Aromatik Primer Aminler:

p-Toluidin, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve m-triflorometilanilin ile  $(\text{NPCl}_2)_3$  reaksiyona sokulduğunda bütün klor atomları yer değiştirir. 1,1-difenil-3,3,5,tetraklorosiklotrifosfazenin ilk önce anilin daha sonra dimetilamin ile reaksiyonu sonucu geminal ürün oluşur (2.14).



#### 2.5.1.2. Sekonder Aminler İle Süstitüsyon

Dimetilamin ile trimer reaksiyon şartlarına bağlı olarak mono-,di-,tri-,tetra- ve heksametil türevi ürünleri oluştururlar (Şekil 2.9).



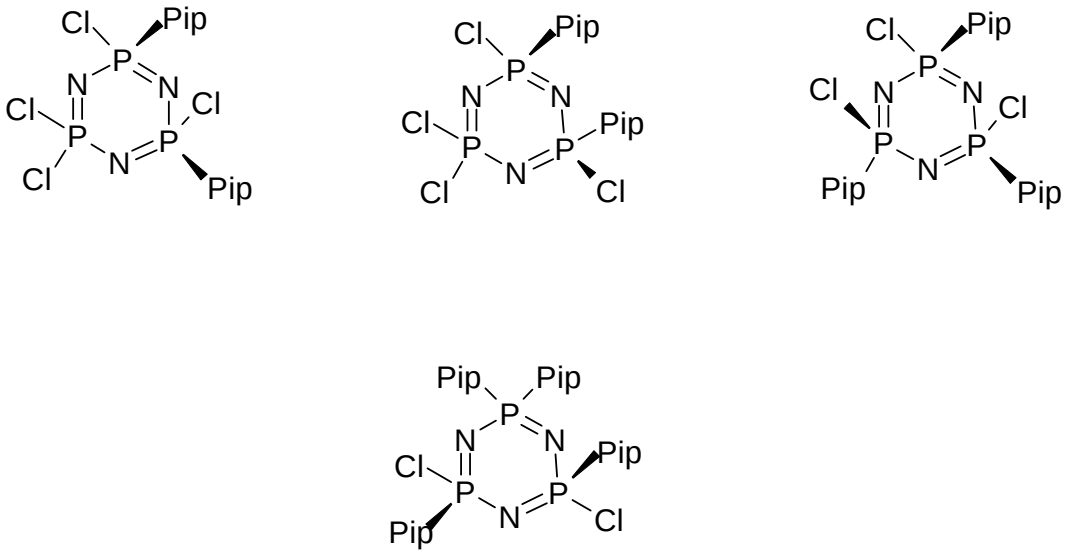
**Şekil 2.9.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile dimetilamin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

Pentakis bileşiği henüz izole edilememiştir, fakat dimetilaminin aşırısı ile  $(\text{NPCl}_2)_3$  ksilenin kaynama sıcaklığında reaksiyona sokulduğunda hekzakis(dimetilamino) siklotrifosfazen hazırlanabilmektedir.

Tris süstitüsyon sırasında geminal ürünler oluşmasına rağmen,  $(\text{NPCl}_2)_3$  ile dimetilamin reaksiyonunda non-geminal mekanizma görülmektedir. Bunun sebebi, indüktif etkiden dolayı dimetilamin gurubunun fosfor atomuna elektron aktarması ve aynı iskelet atomuna nükleofilik saldırıyı geciktirmesi şeklinde açıklanabilir.

### c) Siklik Sekonder Aminler:

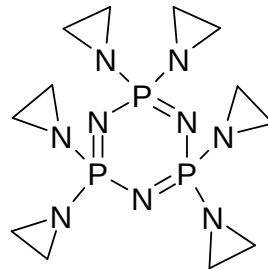
Piperidin ile trimer reaksiyon şartlarına bağlı olarak non-geminal-cis-bis, non-geminal-trans-bis, non-geminal-trans-tris, non-geminal-cis-tetrakis ve hekzametil türevi ürünleri oluştururlar (Şekil 2.10).



**Şekil 2.10.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

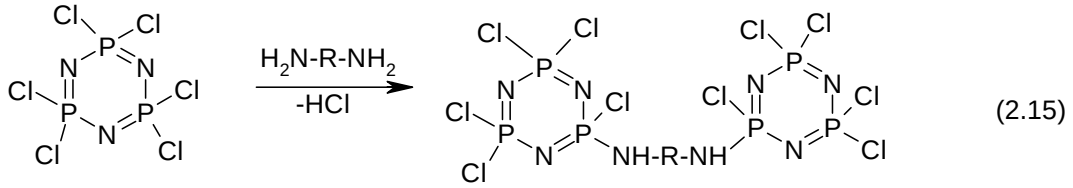
Kropacheva ve çalışma arkadaşları  $(\text{NPCl}_2)_3$  ile pirolidin ve morfolinin reaksiyonlarını incelemişlerdir. Benzen veya eterde morfolin ile, sıcaklığın artırılması ve morfolinin konsantrasyonunun büyütülmesi ile bir mono, iki bis, iki tris, iki tetrakis, bir pentakis ve bir hekzakis morfolin türevi hazırlanması mümkündür [Kropacheva 1962, Kropacheva 1966].

$(\text{NPCl}_2)_3$  ile etilenimin (aziridin) reaksiyonları detaylı olarak çalışılmıştır. Böcek chemosterilant'ı olarak hekzakis(aziridin)siklotrifosfazatrien (Şekil 2.11) büyük miktarlarda hazırlanmaktadır.



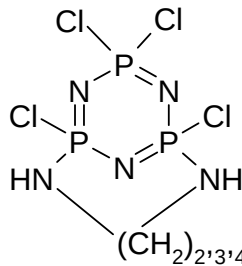
**Şekil 2.11.** Hekzakisaziridinsiklotrifosfazatrien.

Alifatik diaminler ile trimerin reaksiyonundan köprülü ürünler elde edilir(2.15).



Bu reaksiyonun sonu siklomatriks polimerin oluşumuna yöneliktir. 4,4'-diaminodisikloheksilmetan, heksametilendiamin, pentametilendiamin, m- ve p-fenilendiamin ile köprülü bileşikler oluşur.

Nitekim, etilendiamin, 1,3-propilendiamin ve 1,4-bütillendiamin ile  $(\text{NPCl}_2)_3$  reaksiyonunda aynı halkada iki fosfor atomu arasında meydana gelen siklizasyon ile 'ansa' tipi bileşikler oluşmaktadır (Şekil 2.12).



**Şekil 2.12.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik.

### 2.5.2. Aminoliz Reaksiyonuna Diğer Sübstitüentlerin Etkisi

Fosfazen halkasındaki halojen atomlarının reaktifliğine geminal fenil sübstitüentlerin etkisi araştırılmıştır. Verilen amin ile fosfazenin reaktifliğinde  $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$  sırasında keskin bir azalma olduğu bulunmuştur. Bu, fenil gruplarının kuvvetli sterik etki göstermesi ve elektron çekme özelliklerine dayandırılarak açıklanmıştır.

### 2.5.3. Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi

Siklofosfazenlerin aminolizinde oldukça detaylı çalışma olmasına rağmen, süstitüsyon mekanizmasına yada halojenin yerdeğıştirmesine, reaksiyon hızına, reaksiyon çöztisinin etkisi hakkında oldukça az bilgi vardır. Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen veya benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter yada THF gibi eterler, yada benzen-su karışımı gibi heterofaz sistemleridir. İdeal olarak, reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünmekten kaldığı, ancak aminofosfazenin çözüldüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Çoğu kez çözücü donma noktası veya kaynama noktası temel alınarak seçilmektedir. Farklı çözücülerde klorürün yerdeğıştirmesi ile ilgili çalışılmış örnekler vardır. Bunlar da farklı sonuçlar vermişlerdir, fakat bu farklılıkların değışik reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklandığı düşünölmektedir.

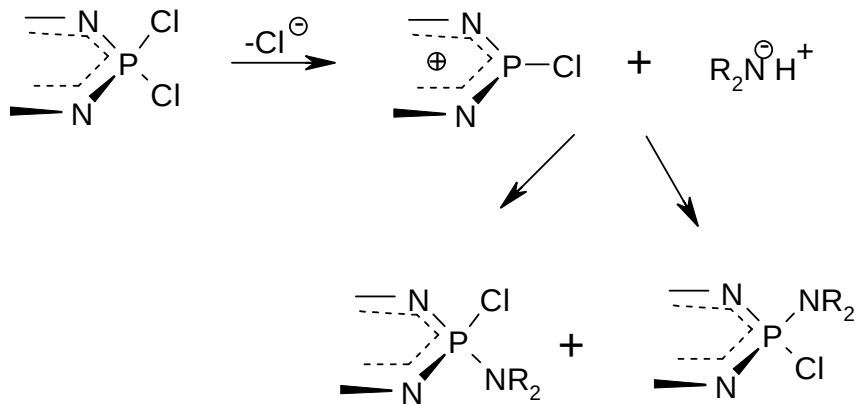
Yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyon hızına etki eder ve amin gurupları ile yerdeğıştiren halojen atomu sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük reaksiyon sıcaklıkları mono ve bis amino türevlerinin oluşması için en iyi şartları sağlıyor iken özellikle büyük hacimli süstitüentler için bütün halojen atomlarının yerdeğıştirmesi yüksek sıcaklıklarda olur.

### 2.5.4. Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi

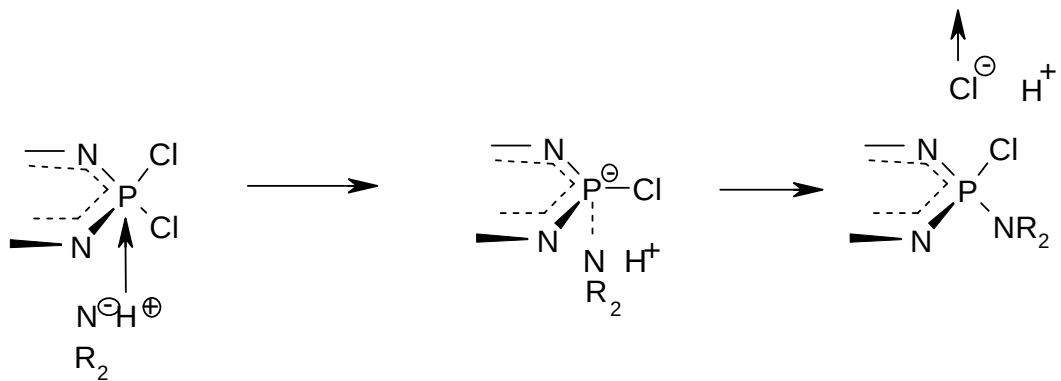
Hidrohalojenür tutucusu olarak çoğu reaksiyonlarda aminin aşırısı kullanılır. Fakat çok az durumda ve özellikle nükleofilin zayıf baz olması durumunda HCl uzaklaştırıcısı olarak trietilamin kullanılır. Su-organik heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir.

### 2.5.5. Reaksiyon Mekanizması

Süstitüsyon reaksiyonu iki farklı mekanizmayla da gerçekleşebilir. Bunlar; reaksiyonun bimoleküler tipi  $S_N^2$  yada aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren  $S_N^1$  tipidir (Şekil 2.13). Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi dört koordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma trigonal bipiramidal geçiş durumunun oluşması ile karakterize edilir ki, bu durum klor iyonunun fosfordan dissosyasyonu (ayrılması) ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir (Şekil 2.14).

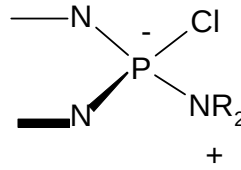


Şekil 2.13. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin  $S_N^1$  tipi reaksiyon mekanizması.



Şekil 2.14. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin  $S_N^2$  tipi reaksiyon mekanizması.

Eğer halofozfazenin aminolizi  $S_N^2$  tipi mekanizma izliyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltmaktadır  $\delta$ . Fosfora aminin indüktif elektron vermesi ve fosforun  $dz^2$  orbitallerine azotun ortaklanmamış elektronlarının göçünü içeren  $\pi$  etkilerinin her ikisi, fosfordaki elektron yoğunluğunu artırır ve bu da nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2.15).



**Şekil 2.15.** Bir halofozfazenin aminolizinde indüktif yükler.

Hacimli amin gurupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yaklaşmasını yavaşlatır. Nitekim, non-geminal sübstitüsyon yolu, çoğu aminler ve özellikle kuvvetli elektron veren ya da hacimli aminler için gözlenmektedir. Sadece en küçük boyuttaki zayıf aminlerin geminal sübstitüe ürünler oluşturması beklenir. Eğer,  $S_N^1$  tipi mekanizma meydana gelirse, fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici sübstitüentin varlığı durumunda daha kolaylaşır. Çoğu durumda daha çok geminal sübstitüsyon ürünleri oluşmaktadır ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız olabilmektedirler.

Aminoliz reaksiyonları için řu gerçekler özetlenebilir:

a) Geminal sübstitüsyon mekanizması,  $(NPCl_2)_3$  ile aziridin, anilin, tert-bütülin ve amonyak reaksiyonlarından elde edilen veriler ile belirlenir.

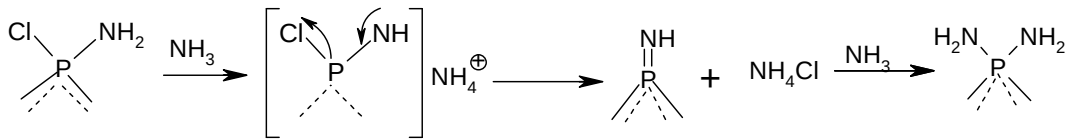
b) Non-geminal mekanizmalar dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, N-metil anilin ile klorofosfazen reaksiyonlarında baskındır ve dietilamin ile klorofosfazenlerin reaksiyonlarında da görülebilmektedir.

c)Metilamin ve izopropilamin geminal ve non-geminal ürünlerin her ikisini de vermektedir.

d)Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, non-geminal trans süstitüsüyonu, cis- 'e göre çok daha fazla oluşur.

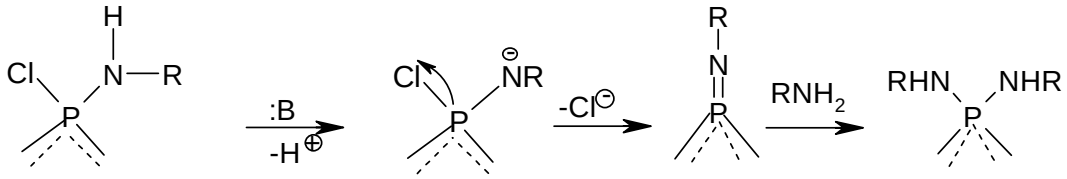
Deneysel faktörler dikkate alındığında yukarıda şematize edilen basit mekanistik seçeneklerin yetersiz kaldığı açıktır. Nitekim non-geminal reaksiyon yolu piperidin yada dimetilamin gibi hacimli, kuvvetli elektron verici ile gözleniyor olmasına rağmen, bu tartışılabilir. Aziridin küçük boyutta ve zayıf bazlık göstermesinden dolayı geminal bağlanır. Büyük hacimli ve çoğu kuvvetli elektron veren aminlerden biri olan ter-bütillamin geminal süstitüsyon yapar. Gerçekte, primer aminler, onların nükleofilliğine yada büyüklüğüne bakmaksızın geminal süstitüsyonu tercih ederler.

Aşağıda gösterilen iki mekanizma, özellikle ter-bütillamin ve amonyak ile geminal süstitüsyon için önerilmiştir. Moller; amonyak ile  $(\text{NPCl}_2)_3$  reaksiyona girdiğinde başlangıçta monoamin türevin, (asla izole edilememiştir) bir protonunu amonyağa verdiğini ve imin ara ürün bileşiği oluştuğunu, daha sonra da amonyak ile hızlı reaksiyon vererek geminal diamino ürünler oluştuğunu önermiştir (Şekil 2.16) [Moller, 1967].



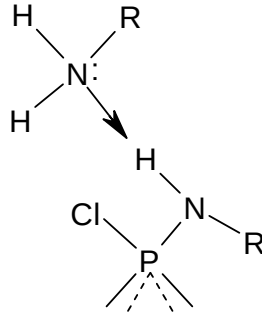
**Şekil 2.16.** Amonyakın trimer ile olan reaksiyonu.

Shaw, ter-bütillamin ile geminal süstitüsyon için benzer bir mekanizma önermiştir (Şekil 2.17) [Shaw, 1965].

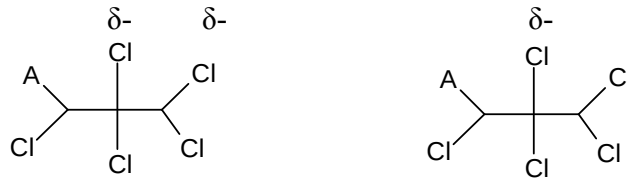


**Şekil 2.17.** ter-bütülin ile sübstütüsyon.

Böyle bir proses  $S_N^1$  tipi mekanizmanın özelliklerini gösterir. Diğer bir seçenek şu şekilde gerçekleşebilir; saldıran bir nükleofil ve aşağıda yapısı gösterilen yeni hazırlanan bir gurup arasında koordinasyon olur, ki böylece nükleofilin geminal saldırısı meydana gelir.



Dimetilamin veya piperidin ile  $(NPCl_2)_3$ 'deki üç klor ya da iki klor atomunun yerdeğiştirmesi non-geminal mekanizma ile olur ki, oluşan ürünler trans'dır. Shaw, bunun nedeni hakkında bir açıklamayı "cis" etkiyi göz önüne alarak yapmıştır [Shaw, 1965; Shaw, 1966]. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, trans-sübstütüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino gurubundan tercihli olarak bir cis-non geminal klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece Şekil 2.18'de gösterildiği gibi cis<sup>-</sup> halojende kısmi negatiflik oluşur.



**Şekil 2.18.** Amindeki elektronların cis-halojenine transferi.

Bir elektron verici (amino grup) ve bir elektron alıcının (halojen) planlanan prosese katkıda bulunduğu durumda bu etkinin çok büyük olduğu farzedilir. Nitekim, aminoliz  $S_N^2$  mekanizmasıyla oluyorsa, saldıran grup nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı trans-diamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.

Halojenin yerdeğiştirme kolaylığı ve klor atomlarının çoğunun yerdeğiştirmesi aminin yapısı dikkate alınarak hazırlanan reaksiyon şartlarına bağlıdır. Örneğin, dallanmamış reaktiflere göre büyük hacimli aminlerin(özellikle ter-bütülamın) bütün klor atomları ile yerdeğiştirmesi için oldukça zor şartlar gerekmektedir. Baziklik ölçümleri, alkil amino süstitüentlerin (özellikle dimetlamino grupları) iskeletteki azot atomuna kuvvetli bir şekilde elektron verdiğini ve amin ile daha fazla halojen atomunun yerdeğiştirdiğini göstermiştir. Bu oldukça büyük etkidir. İskelet atomlarındaki büyük elektron yoğunluğunun, nükleofilin yaklaşmasını geciktirdiğinden, reaktifliğin azalması ile aminin süstitüsyon derecesinin de artması beklenebilir. Fenil süstitüe fosfazenler amino süstitüe fosfazenlerden daha zayıf bazdırlar, fakat bunlar  $(N\text{PCl}_2)_3$ 'den daha kuvvetli bazdırlar. Bundan dolayı aminoliz reaksiyonları  $(N\text{PCl}_2)_3 > N_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2 > N_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$  şeklinde azalır. Buna rağmen  $(N\text{PCl}_2)_3$ 'deki halojen atomları ile amin gruplarının yerdeğiştirmesi sonucu halkadaki elektron yoğunluğu artar, ki bu da  $S_N^1$  tipi reaksiyonda geriye kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu sağlar. Buradan da monokloropentakis amino trimerlerin izolasyonunun oldukça zor olduğu anlaşılmaktadır.

### 3.KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

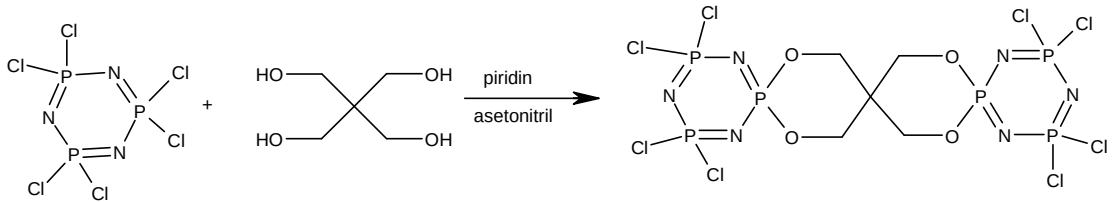
#### 3.1.Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları

Shaw tarafından, bir tetra fonksiyonlu alifatik hidroksi bileşiği olan pentaeritritol ile heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) reaksiyonları incelenmeden önce iki ve üç fonksiyonlu alifatik alkollerin reaksiyonları incelenmiştir. Diollerin özellikle 1,3-propandiol bileşiğinin spiro, ansa, açık zincir ve köprülü yapıları araştırılmıştır. Litaratürden edinilen bilgiye göre altı üyeli halkalı fosfazen (trimer) ile tetrafonksiyonlu reaktifin bir reaksiyonu gözlenmiştir. Sekiz üyeli halkalı fosfazende (tetramer) benzer bir durum yoktur. Trimer ile tetrafonksiyonlu amin, spermin, spiro-köprülü yapı verir [Robert A.Shaw, 1991].

Hekzaklorosiklotrifosfazenden ile pentaeritritolün reaksiyonu sonucu oluşan ürünün verimi çok düşüktür. Çünkü tetraollerin siklik organik çözücülerdeki çözünürlüğü çok azdır.

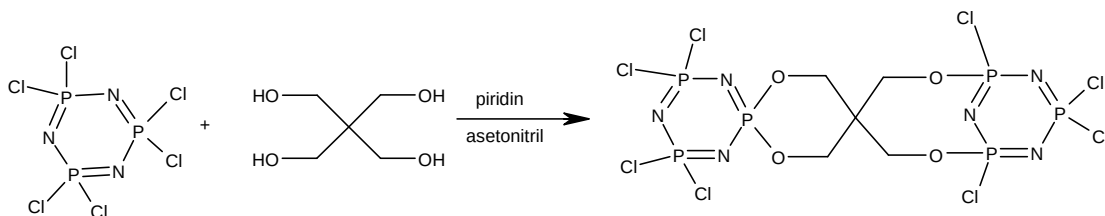
Başlangıç reaksiyonundan sonra bir fosfazen halkası spiro veya ansa yapısını verebilmek için iki fonksiyonel grup serbest kalır, bundan dolayı trimer ile pentaeritritolün reaksiyonundan teorik olarak birçok ürün oluşabilir. Serbest kalan grup da diğer bir trimer halkasıyla reaksiyon verir.

Trimerin pentaeritritol ile piridin varlığında, diklormetan çözücüsü içinde oluşan reaksiyonun yapısında spiro oluşumu baskındır. Ayrılan bileşik iki spiro ünitesi ile bağlanmış iki fosfazen halkasının verdiği spiro-spiro yapıdaki üründür (Şekil 3.1).



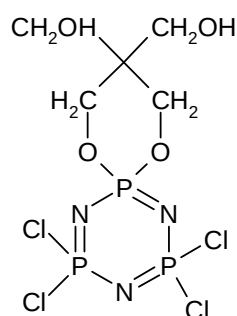
**Şekil 3.1.** Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-spiro yapılı ürün

Trimerin pentaeritritol ile baz olarak piridin, çözücü olarak asetonitril kullanıldığı reaksiyon sonucu %85 bağıl verimle spiro-spiro yapısı gözlenmiştir ancak bu reaksiyonda %15 'lik verimle spiro-ansa yapısı da izole edilmiştir (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2.** Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-ansa yapılı ürün

Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonunda baz olarak dimetilaminopiridin ( $\text{Me}_2\text{NC}_5\text{H}_5\text{N}$ ), çözücü olarak da asetonitril kullanıldığında başlıca ürün mono-spiro yapıdadır. Bu yapıda bir tane trimer halkası vardır, tetra fonksiyonlu yapının iki ucu açık diğer iki ucu trimere bağlıdır. Bu yapıya spiro-açık zincirli yapı adı verilir (Şekil 3.3).

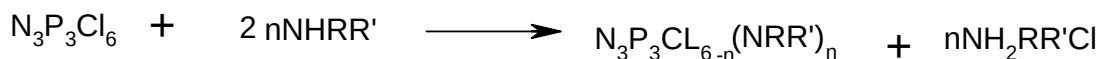


**Şekil 3.3.** Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan mono-spiro yapısı

Bu bileşiklerin yapı tayinleri  $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarıyla yapılmıştır.

### 3.2 Trimerin Tersiyerbütülamın İle Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile primer ve sekonder aminler reaksiyona girdiğinde aminosiklotrifosfazatrien ve amin hidrokloridleri verir.



Tersiyer bütülin ile heksaklorosiklotrifofazatrienin reaksiyonu sonucu mono-, 2,2-bis, 2,2,4,4 tetrakis ve heksakis-terciyerbütülin türevleri oluşur,  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{NHBu}^t)_n$  ( $n=1,2,4$  ve 6).

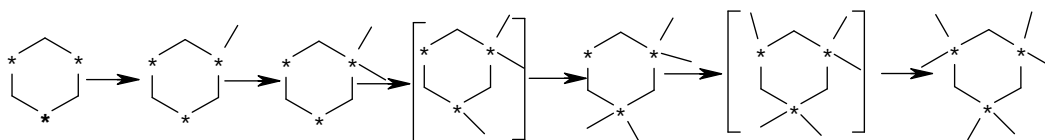
Trimer ile aşırı terciyer bütülin reaksiyona girdiğinde dört klor atomu ve uyum reaksiyon şartları altında altı klor atomu terciyer bütülin ile yer değiştirir. Trimer ile terciyer bütülin ve dimetilaminin reaksiyonları incelenmiş ve listelenmiştir (Tablo 3.1) [Shaw 1965].

**Tablo 3.1** Siklotrifosfazatrien sübstütientleri ve erime noktaları

| Bileşik No | Sübstütientler    |                   |                   |                   |                   |                   | Erime Noktası( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------------|
|            | <b>2</b>          | <b>2</b>          | <b>4</b>          | <b>4</b>          | <b>6</b>          | <b>6</b>          |                                     |
| (I)        | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | 114                                 |
| (II)       | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | NHBu <sup>t</sup> | -10 , -11                           |
| (III)      | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | 120-122                             |
| (IV)       | Cl                | Cl                | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | 156                                 |
| (V)        | Hidroklorid       |                   |                   |                   |                   |                   | 295(decomp.)                        |
| (VI)       | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | 280-282                             |
| (VII)      | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | 67                                  |
| (VIII)     | Hidroklorid       |                   |                   |                   |                   |                   | 259                                 |
| (IX)       | NMe <sub>2</sub>  | NHBu <sup>t</sup> | NMe <sub>2</sub>  | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | 106                                 |
| (X)        | Hidroklorid       |                   |                   |                   |                   |                   | 243                                 |
| (XI)       | Hidroklorid       |                   |                   |                   |                   |                   | 240                                 |
| (XII)      | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | NHBu <sup>t</sup> | NHBu <sup>t</sup> | 72                                  |
| (XIII)     | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | NHBu <sup>t</sup> | NMe <sub>2</sub>  | NHBu <sup>t</sup> | b.p.110/0.001                       |
| (XIV)      | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | 86                                  |
| (XV)       | Cl                | Cl                | Cl                | Cl                | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | 103                                 |
| (XVI)      | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | NMe <sub>2</sub>  | Cl                | NMe <sub>2</sub>  | Cl                | 104                                 |

Bis-tertiyerbütülamın türevi (III) için spektroskopik deliller geminal konfigürasyonu gösterir. Bis-tertiyerbütülamın türevi ile aşırı dimetilamin benzende reaksiyona girdiğinde  $N_3P_3(NMe_2)_4(NHBu^t)_2$  (XII) bileşiğini verir,  $^1H$  NMR spektrumunda, dimetilamin grupları için geminal yapı ile uygun yalnız bir çevre gözlemlenir. Cis-nongeminal tetrakisdimetilamin türevi  $N_3P_3Cl_2(NMe_2)_4$  e.n.  $104^\circ$  (XVI) ile terciyerbütülamının aşırı benzende reaksiyona girdiğinde izomer verir (XIII) dimetilamin- $^1H$  NMR spektrumunda cis-nongeminal yapı ile uyumlu üç bölge görülür.

Cl atomlarının, terciyerbütülamın ile geminal olarak yer değiştirmesi aşağıda gösterilmiştir (Şema3.1). Trimere ilk bağlanan terciyer bütülamından sonra ikinci bağlanan terciyerbütülamın geminal bağlanır.



**Şema 3.1.** Terciyerbütülamın için reaksiyon şeması

**Tablo3.2.** Terciyerbütülamınosiklotrifosfazenlerin hazırlanışı [Shaw, 1965]

| $N_3P_3Cl_6$ (mmol) | $NH_2Bu^t$ (mmol) | Çözücü | Ürün                   | Verim(%) |
|---------------------|-------------------|--------|------------------------|----------|
| 28                  | 57                | Benzen | $N_3P_3Cl_6$           | 57       |
|                     |                   |        | $N_3P_3Cl_5(NHBu^t)$   | 18       |
|                     |                   |        | $N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$ | 8        |
| 57                  | 230               | Benzen | $N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$ | 97       |
| 28                  | 173               | Benzen | $N_3P_3Cl_4(NHBu^t)_2$ | 46       |
|                     |                   |        | $N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$ | 20       |
| 28                  | 340               | Benzen | $N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$ | 96       |

**Tablo3.3.**Bazı Tersiyerbütülinin Türevlerinin <sup>31</sup>P Verileri [Shaw, 1976-1990]

| <b>Bileşik</b>                                                                  | <b>E.n.(°C)</b> | <b>Yapı</b> | <b>δ ≡PCl<sub>2</sub><br/>ppm</b> | <b>δ ≡PClNHBu<sup>t</sup><br/>ppm</b> | <b>δ ≡PCl(NHBu<sup>t</sup>)<sub>2</sub><br/>ppm</b> | <b>J<sub>P-N-P</sub></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------|-----------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------|
| N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (NHBu <sup>t</sup> )              | -10             | 2,2,4,4,6:6 | -5.3                              | 16.0                                  | -                                                   | 40.6                     |
| N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (NHBu <sup>t</sup> ) <sub>2</sub> | 120-122         | 2,2,4,4:6,6 |                                   | 17.5                                  | 1.0                                                 | 44.7                     |
| N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> (NHBu <sup>t</sup> ) <sub>4</sub> | 156             | 2,2:4,4,6,6 |                                   | 19.7                                  | 2.3                                                 | 48                       |

## 4. LABORATUAR ÇALIŞMALARI

### 4.1. Deneylerde Kullanılan Maddeler

**Tablo 4.1.** Deneylerde Kullanılan Maddeler

| Maddenin Adı       | Firma Adı | Katalog No | Özellik                        |
|--------------------|-----------|------------|--------------------------------|
| Trimer             | Fluka     | 79562      | saf, >98%                      |
| Pentaeritritol     | Merck     | 807331     | sentez için, >98%              |
| Piridin            | Merck     | 1.07462    | ekstra saf, >99%               |
| Diklormetan        | Merck     | 822277     | ekstra saf, >99%               |
| Tersiyer bütilamin | Merck     | 8.01546    | Sentez için, >99.0%            |
| Benzen             | Merck     | 1.01782    | ekstra saf, >99,5%             |
| Silikajel 60       | Merck     | 1.07734    | (0.063-0.200 mm)               |
| Hekzan             | Merck     | 1.04368    | ekstra saf, >96%               |
| Petrol Eteri       | Fluka     | 77380      | saf, k.n. 40-70 <sup>0</sup> C |
| Sodyum hidrür      | Merck     | 814552     | sentez için, >60%              |
| Tetrahidrofuran    | Merck     | 822306     | sentez için, >99%              |
| Hidroklorik Asit   | Merck     | 1.00319    | analiz için, 32%               |
| Ninhidrin          | Merck     | 1.06762    | analiz için                    |
| Aseton             | Merck     | 1.00013    | ekstra saf, 100%               |

### 4.2. Deneylerde Kullanılan Aletler

**Tablo 4.2.** Deneylerde Kullanılan Aletler

| Adı                         | Modeli                                   | Bulunduğu Yer                                            |
|-----------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Infrared Spektrofotometresi | Bio-Rad FTS 175C                         | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                         |
| Kütle Spektrometresi        | VG-ZAB-SPEC<br>AGILENT 1100 NSD<br>LC/MS | TÜBİTAK-MAM<br>TÜBİTAK                                   |
| Elementel Analiz            | Carlo-Erba 1106                          | TÜBİTAK-MAM                                              |
| Erime Noktası Tayin Cihazı  | Büchi 535                                | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü                         |
| NMR Spektrometresi          | Bruker 500 MHz<br>Bruker 400 MHz         | Londra Üniversitesi<br>Birkbeck College<br>Tübitak -Atal |
| X- Işını Difraktometresi    | Enraf Nonius Kappa<br>CCD                | Southampton Üniversitesi                                 |

### 4.3.Labratuvarda Yapılan Genel İşlemler

Reaksiyon için gerekli olan tüm cam malzemeler gerekli çözücülerle temizlenip sıcak kuru hava ile kurutulduktan sonra, içinden argon gazı geçirilerek soğutulduktan sonra kullanıldı. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldılar, uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

#### **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 sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek ağzı sıkıca kapatıldı.Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

#### **TLC incelemeleri için ninhidrin hazırlanması**

0,3 g ninhidrin 95 ml 2-propanol ve 5 ml asetikasitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

#### **Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması**

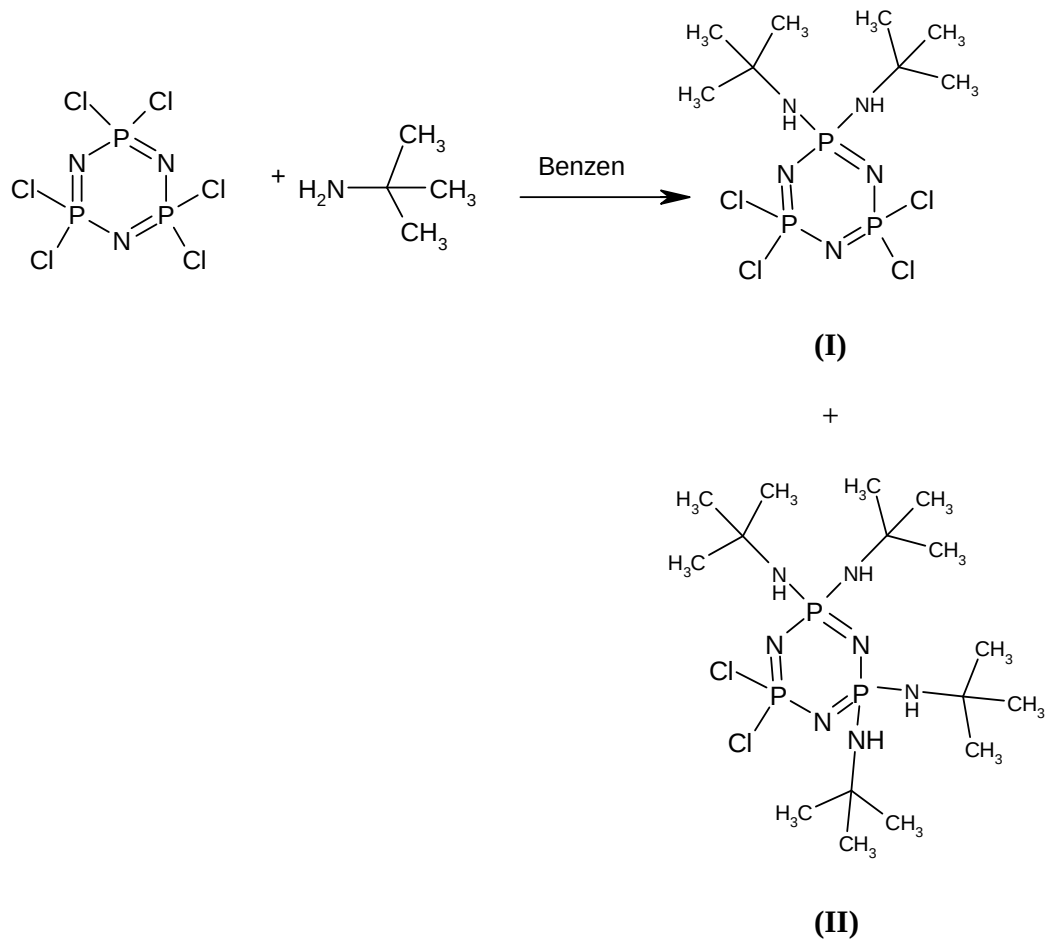
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) hekzanda fraksiyonlu kristallendirme yöntemiyle kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

#### **Kuru Benzenin Hazırlanması**

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan benzen argon atmosferinde moleküler elek üzerinde bir gece bekletildikten sonra kullanılmadan önce distillendi ve kullanıldı.

## 4.4. DENEYLER

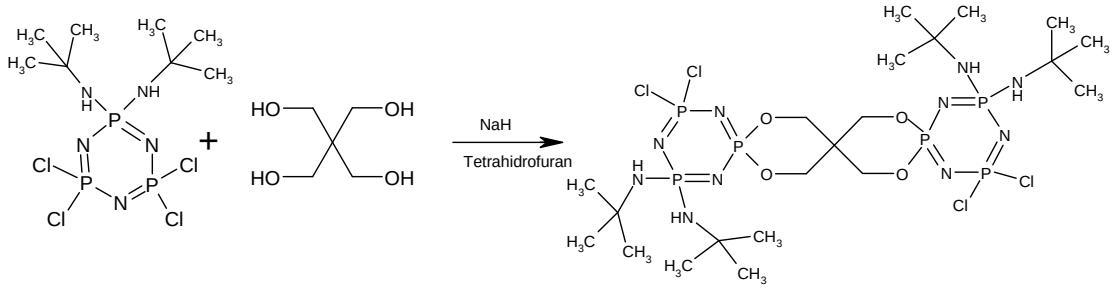
### 4.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Tersiyer Bütilamin'in Reaksiyonu



Literatüre göre yapılan deneyde (R.A.Shaw,1965) üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir reaksiyon balonuna argon atmosferinde hekzaklorosiklotrifosfazatrien (5 gr-14,40 mmol), 35 ml benzen ile çözüldü. Karışım üzerine 18 ml ( 12,42 g, 169,8 mmol) tersiyer bütilamin eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile benzenin kaynama sıcaklığında 18 saat ısıtıldı. Reaksiyonun tamamlanıp, tamamlanmadığı ince tabaka kromatografisiyle kontrol edildi. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün Hekzan:THF(6:1) çözücü sisteminde (70-320 mesh) (80 gr) silikajel kullanılarak kolon klorotomografisi uygulandı. Ürünler (I), (II)

hekzan:diklormetan (1:1) çözücü karışımında kristallendirildi. Trimere iki ve dört tane tersiyerbütilamin bağlı olduğu ürünler elde edildi. Elde edilen ürünlerden trimere iki tersiyerbütilamin bağlanması ile oluşan ürün  $N_3P_3Cl_4(NHBU^t)_2$  (I), E.n=121 °C (2,65 gr-6,3 mmol) (%53 verim) trimere dört tersiyerbütilamin bağlanması ile oluşan ürün  $N_3P_3Cl_2(NHBU^t)_4$  (II), E.n=156°C (2,27 gr-4,6 mmol) (%45,4verim) olarak elde edildi. Ürünlerin yapıları FT-IR, elementel analiz, kütlepektrometresi,  $^1H$ ,  $^{31}P$  NMR, X-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

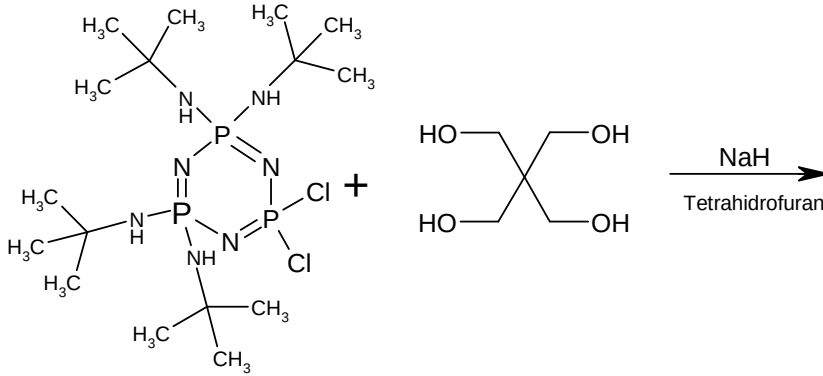
#### 4.4.2. (I) Nolu Ürün İle Pentaeritritolün Reaksiyonu



(III)

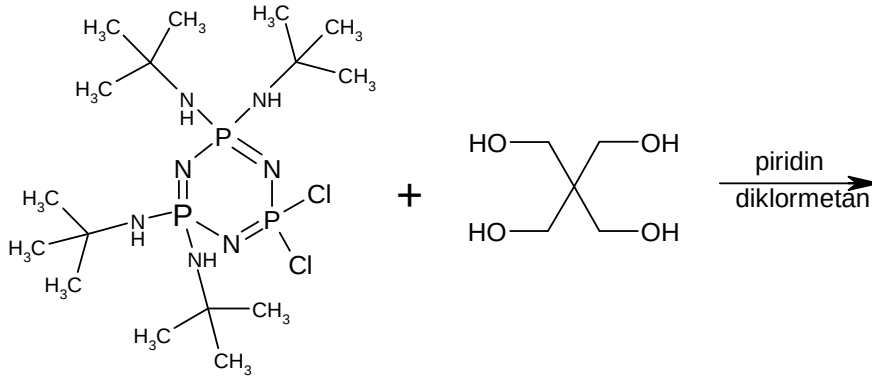
Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml 'lık reaksiyon balonun içine  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHBu}^t)_2$  (1 gr, 2,38 mmol) alındı, bunun üzerine 70 ml tetrahidrofuran, pentaeritritol (0,1622 gr- 1,19 mmol) ve NaH (0,3 g, 12,5 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında 35 gün karıştırıldı. Karışım mavi bantlı süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına yürütücü olarak Hekzan:Etilasetat (3:1) çözücü sisteminde ve adsorban olarak da silikajelin (70-230 mesh) (90 gr) kullanıldığı kolon kromatografisiyle (III) nolu ürün izole edildi. Diklormetan:hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirilen (e.n.=251°C) bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR'ı, X-ışını kırınımı yöntemlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

#### 4.4.3. (II) Nolu Ürün ile Pentaeritritolün Reaksiyonu



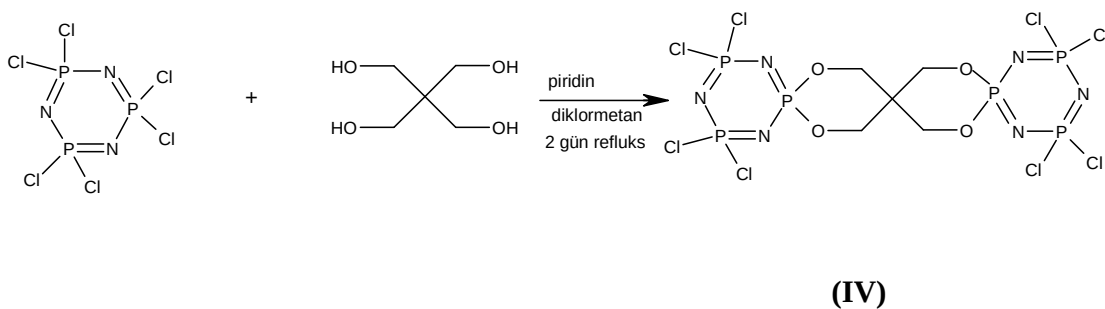
Üç boyunlu 250 ml reaksiyon balonu alındı, bunun içinde  $N_3P_3Cl_2(NHBu^t)_4$  bileşiği (1,2 g, 2,43 mmol) 80 ml tetrahidrofuran ile pentaeritritol (0,1650 g, 1,21 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi. Daha sonra karışıma NaH (0,3 g, 12,5 mmol) eklendi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 32 gün karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi ile yapılan kontrol sonucu hiçbir ürün oluşmadığı gözlemlendi. Aynı reaksiyon 5 gün süre ile geri soğutucu altında ısıtıldı. Hiçbir ürün oluşumu gözlenmedi.

#### 4.4.4. (II) Nolu Ürün İle Pentaeritritolün Reaksiyonu



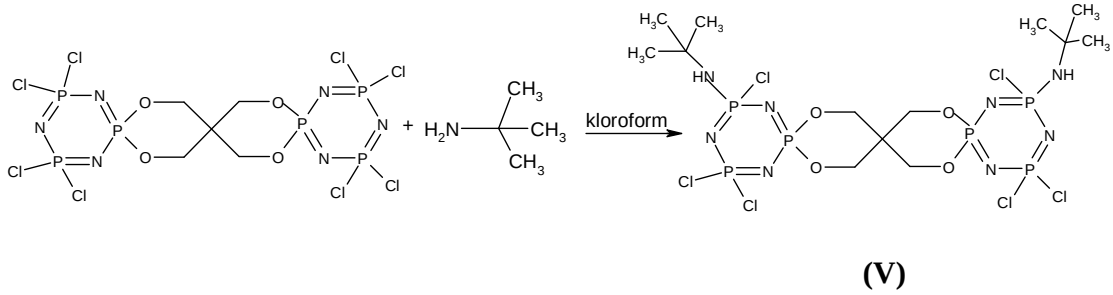
Üç boyunlu 250 ml reaksiyon balonu alındı, bunun içine  $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NHBU}^t)_4$  bileşiği (1,2 g, 2,43 mmol) üzerine pentaeritritol (0,1650 g, 1,21 mmol) ve 30 ml diklormetanda çözölmüş piridin (0,3824 g, 4,84 mmol) reaksiyon balonuna ilave edildi. 14 gün süre ile geri soğutucu altında ısıtıldı. Hiçbir ürün oluşumu gözlenmedi.

#### 4.4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Pentaeritritolün Reaksiyonu



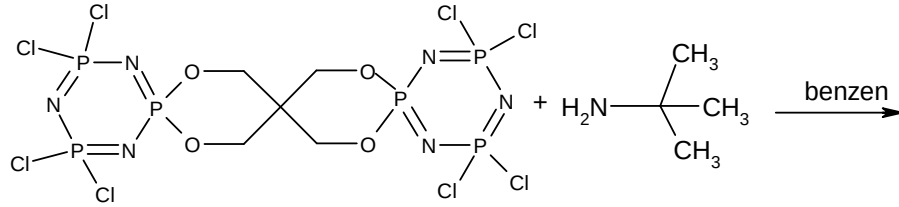
Literatüre göre yapılan deneyde (H.Madfa, S.Shaw, R.A.Shaw, 1991); üç boyunlu 500 ml'lik balon alındı ve trimer (12 g, 34,48 mmol) kondu, 150 ml diklormetan ile çözüldü. Karışım üzerine 100 ml diklormetanda çözülmüş piridin (5,4 g, 68,36 mmol) eklendi. Daha sonra reaksiyon ortamına pentaeritritol (2,4 g, 17,64 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile diklormetanın kaynama sıcaklığında 2 gün ısıtıldı. Reaksiyon karışımı adi süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün diklormetan:petroleteri (3:2) çözücü sisteminde (70-320 mesh) (90gr) silikajel kullanarak kolon kromatografisi uygulanarak ayrılan ürün (IV) diklormetanda kristallendirilerek saflaştırıldı, (e.n.= 253°C) ( 1,09 g) (Verim % 16,8) yapısı; kütle spektrometresi, elementel analiz, <sup>31</sup>P NMR, <sup>1</sup>H NMR ve X- ışını kırınımı yöntemiyle elde edilen verilerle aydınlatıldı.

#### 4.4.6.(IV) Nolu Ürün ile Tersiyer Bütilamin'in (1:4) Mol Oranında Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli 250ml'lik bir reaksiyon balonunda,  $[N_3P_3Cl_4]_2[C(CH_2O)_4]$  (IV) bileşiği (0,6g, 0,807 mmol) 30 ml kloroformda çözüldü. 0,3 ml tersiyerbütilamin (0,20g, 3,226 mmol) damlatma balonuna konup reaksiyona damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 12 gün süreyle karıştırıldı. Karışım mavi bant süzgeç kağıdı ile süzüldü. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı hekzan:etilasetat (4:1) çözücü sisteminde, adsorban olarak (70-320 mesh)(60 g) silikajel kullanılarak kolon kromatografisi tekniği uygulandı. Kolon kromatografisi ile katı bir ürün izole edildi. Elde edilen bu bileşiğin yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^1H$ ,  $^{31}P$  NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

#### 4.4.7. (IV) Nolu Ürünün Aşırı Tersiyer Bütilamin ile Reaksiyonu

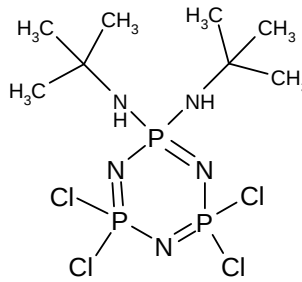


Üç boyunlu 250 ml balon alındı ve içine  $[N_3P_3Cl_4]_2[C(CH_2O)_4]$  (IV) (1,31 g, 2,07 mmol) kondu, 60 ml benzen ile çözüldü. Karışım üzerine 7,2 ml (4,169 g, 57,73 mmol) tersiyer bütilamin eklendi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında magnetik karıştırıcı ile benzenin kaynama sıcaklığında 18 gün ısıtıldı. Reaksiyon ince tabaka kromatografisiyle kontrol edildi, kontrolde çoklu spot gözlemlendi. Reaksiyon karışımı G4 filtreden vakumla süzüldü. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Hekzan:Etilasetat (2:1) çözücü sisteminde (70-320 mesh) (80 g) silikajel kullanılarak reaksiyon karışımı kolon kromatografisi ile ayrılmaya çalışıldı, fakat hiçbir ürün izole edilemedi.

## 5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

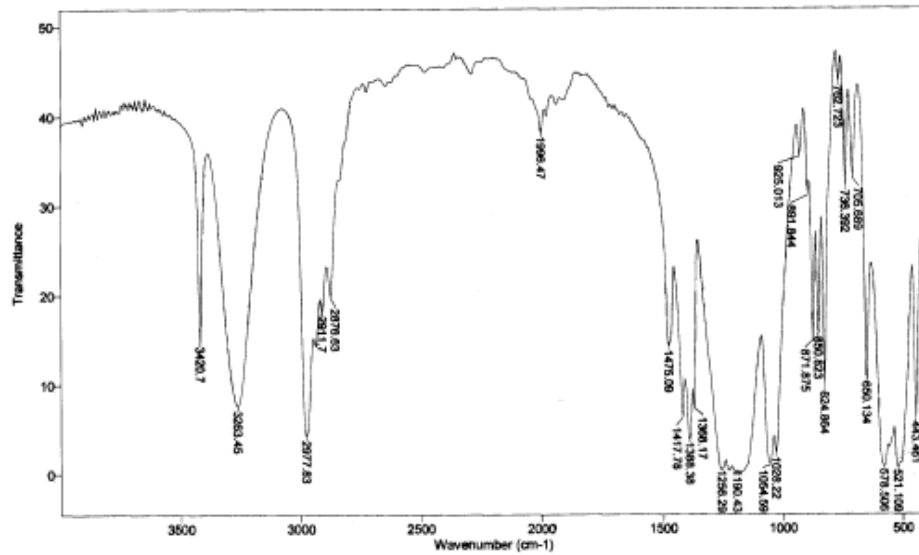
### 5.1.(I) Ürünün Yapı Analizi

Trimer ile tersiyerbütülinin benzende reaksiyona girmesi sonucu e.n.=121 °C olan trimere geminal iki tersiyerbütülinin bağlı ürün elde edildi (Şekil 5.1). Bu bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^{31}\text{P}$  NMR, ile elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



(I)

Şekil 5.1 Trimerin tersiyerbütülinin türevi (I)



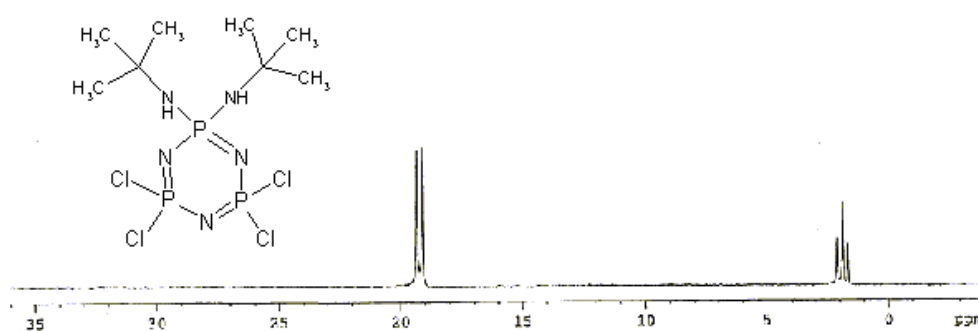
Spektrum 5.1. (I) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

|                       |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|
| 3420 cm <sup>-1</sup> | N-H gerilimi                     |
| 3263 cm <sup>-1</sup> | “                                |
| 2977 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H gerilmesi           |
| 2876 cm <sup>-1</sup> | “ “                              |
| 1388 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi |
| 1368 cm <sup>-1</sup> | “ “                              |
| 1256 cm <sup>-1</sup> | P-N gerilmesi                    |
| 1054 cm <sup>-1</sup> | C-N gerilmesi                    |
| 727 cm <sup>-1</sup>  | N-H düzlem içi eğilmesi          |
| 742 cm <sup>-1</sup>  | “ “                              |
| 578 cm <sup>-1</sup>  | P-Cl gerilmesi                   |
| 521 cm <sup>-1</sup>  | “ “                              |

Bu bileşiğe (I) ait elementel analiz sonuçları, hesaplanan sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 5.4).

**Tablo 5.1.** (I) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

| Element    | C %   | H %  | N %   |
|------------|-------|------|-------|
| Bulunan    | 22.17 | 4.01 | 16.15 |
| Hesaplanan | 22.82 | 4.79 | 16.63 |

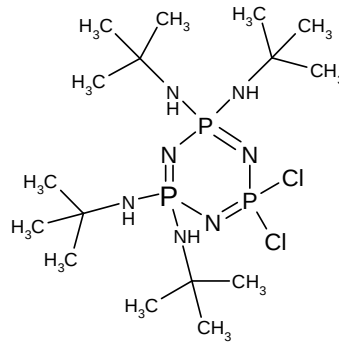


**Spektrum 5.2.**(I) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş <sup>31</sup>P NMR spektrumu

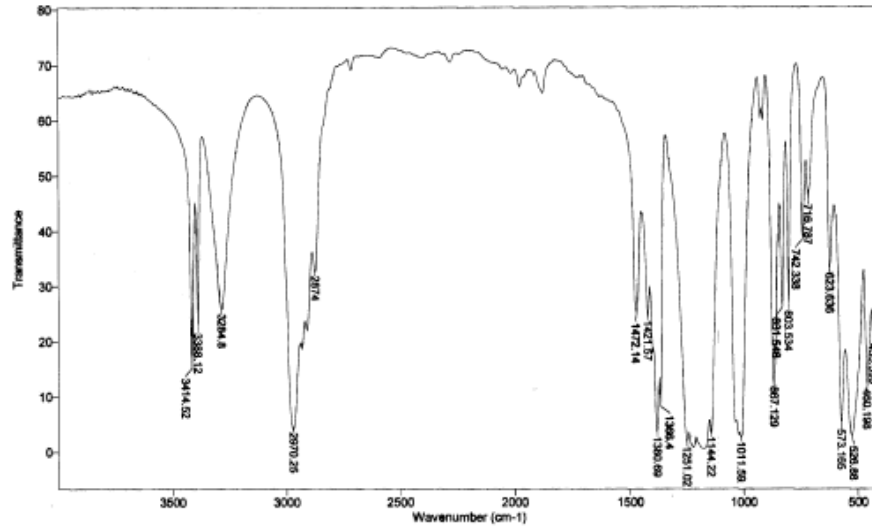
(I) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'de %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standardında 298 °K de alınan proton gruplarındaki ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $\delta = 1\text{-}3\text{ppm}$ 'de gözlenen üçlü pik tersiyerbütüilaminlerin geminal bağlı olduğu fosfor atomuna aittir. Bu pik,  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta = 18\text{-}20\text{ ppm}$ 'de  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikiye yarılmış bir pik bulunmaktadır. Bu pik tersiyerbütüilaminlerin geminal bağlı olduğu fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.

## 5.2.(II) Ürününün Yapı Analizi

Trimer ile tersiyerbütüilaminin benzen içinde reaksiyona girmesi sonucu e.n.=156 °C trimere geminal bağlı dörtlü tersiyerbütüilamin kristali elde edildi.(Şekil 5.2). Bu bileşiğin yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, X-ışını kırınım ile elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



**Şekil 5.2** Trimerin tersiyerbütüilamin türevi (II)



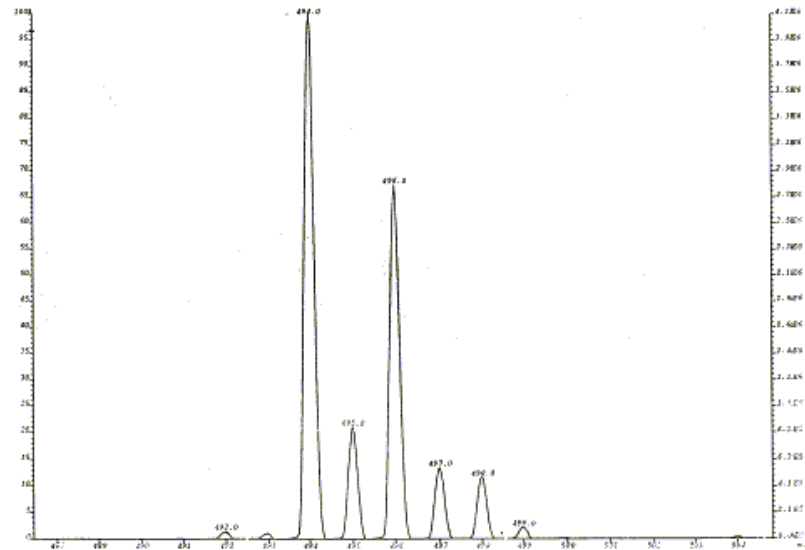
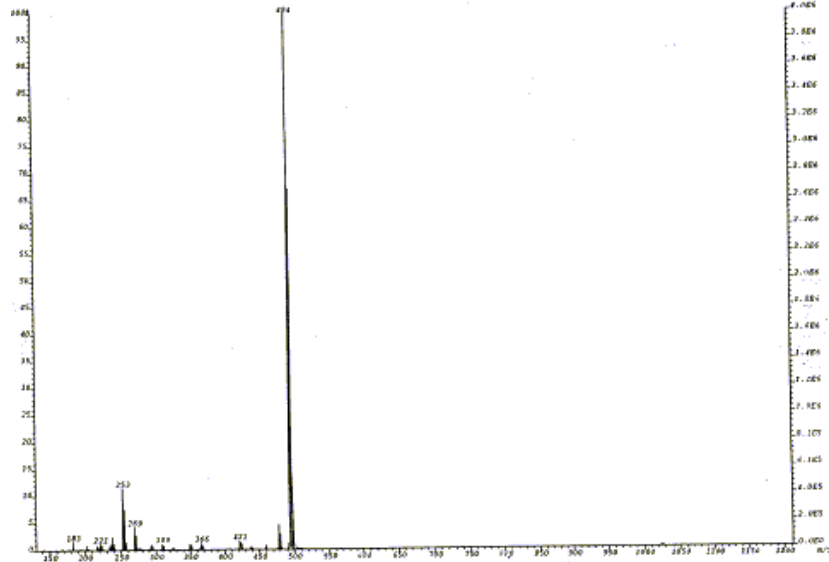
**Spektrum 5.3.** (II) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

|                       |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|
| 3414 cm <sup>-1</sup> | N-H gerilimi                     |
| 3284 cm <sup>-1</sup> | “                                |
| 2970 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H gerilmesi           |
| 2874 cm <sup>-1</sup> | “ “                              |
| 1380 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi |
| 1366 cm <sup>-1</sup> | “ “                              |
| 1251 cm <sup>-1</sup> | P-N gerilmesi                    |
| 1011 cm <sup>-1</sup> | C-N gerilmesi                    |
| 716 cm <sup>-1</sup>  | N-H düzlem içi eğilmesi          |
| 742 cm <sup>-1</sup>  | “ “                              |
| 573 cm <sup>-1</sup>  | P-Cl gerilmesi                   |
| 526 cm <sup>-1</sup>  | “ “                              |

Bu bileşiğe (II) ait elemental analiz sonuçları, hesaplanan sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 5.5).

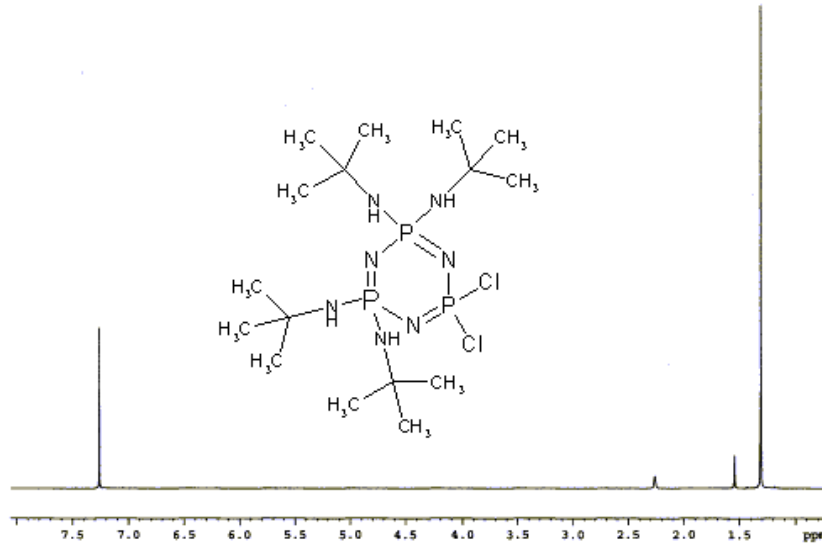
**Tablo 5.2.** (II) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

| Element    | C %   | H %  | N %   |
|------------|-------|------|-------|
| Bulunan    | 38.10 | 6.85 | 18.59 |
| Hesaplanan | 38.16 | 7.15 | 19.56 |

**Spektrum 5.4.(II) bileşiğine ait kütle spektrumu**

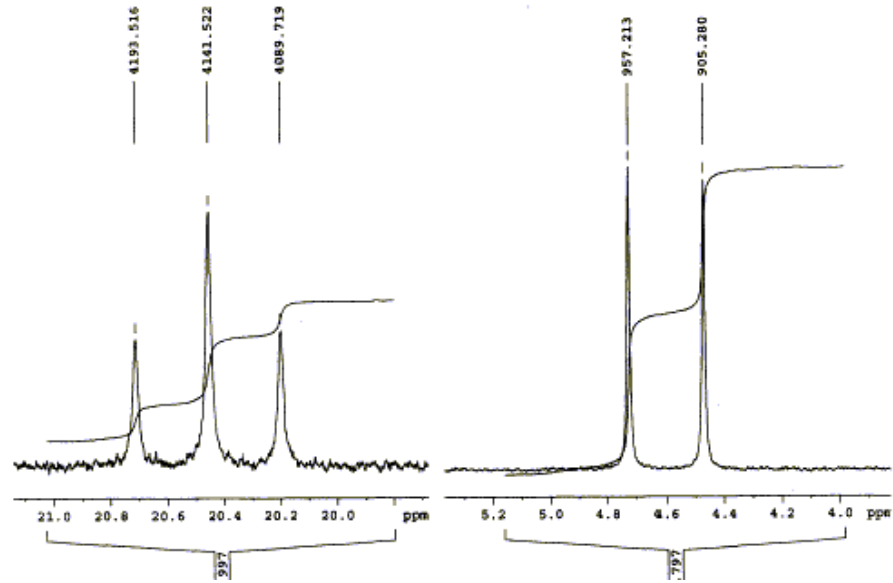
(II) Numaralı bileşiğe ait MS FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 494m/z, moleküler iyonndan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan

iyona ait 421 m/z, moleküler iyondan iki klor atomunun ve  $C(CH_3)_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 366 m/z, moleküler iyondan iki  $C(CH_3)_3$  grubunun ve iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 309 m/z, moleküler iyondan dört  $C(CH_3)_3$  grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 269 m/z, moleküler iyondan grubun üç  $C(CH_3)_3$  grubunun ve iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 253 m/z 'de pik bulunmaktadır.



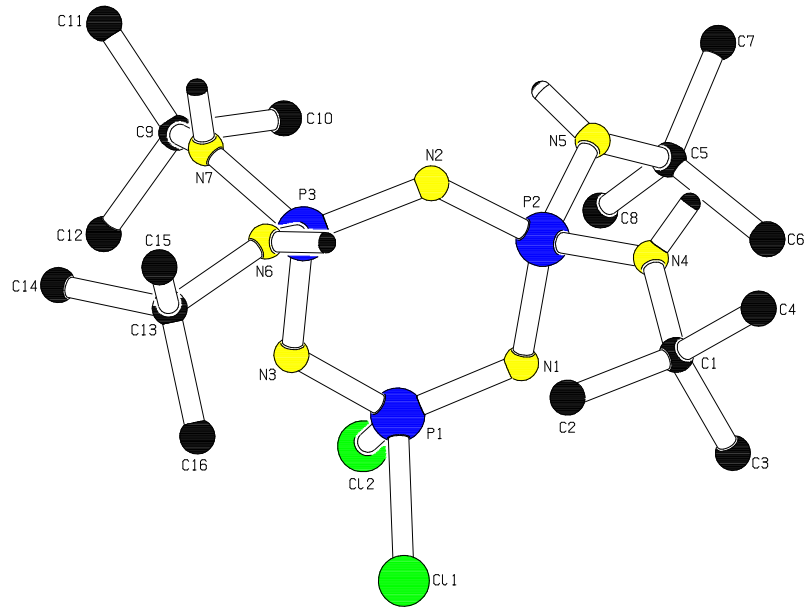
**Spektrum 5.5.(II) bileşiğine ait  $^1H$  NMR Spektrumu**

Bileşiğin (II),  $CDCl_3$ 'de TMS içstandardında 298 °K de alınan  $^1H$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 1.3$  ppm'de  $-CH_3$  protonlarına ait bir pik gözlenmektedir.  $\delta = 2.2-2.3$  ppm'de  $-NH$  protonlarına ait bir pik gözlenmektedir.



**Spektrum 5.6.**(II) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

(II) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'de %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standardında 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; simetrik yapısından dolayı basit bir spektrum verdiği görülmektedir.  $\delta = 4.4\text{-}4.8$  ppm'de gözlenen ikili pik tersiyerbütüilaminlerin geminal bağlı olduğu fosfor atomlarına aittir. Bu pik,  $\text{PCl}_2$  grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.  $\delta = 20.1\text{-}20.8$  ppm'de  $\text{PCl}_2$  grubundaki fosfor atomuna ait üçlü bir pik bulunmaktadır. Bu pik tersiyerbütüilaminlerin geminal bağlı olduğu fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır.

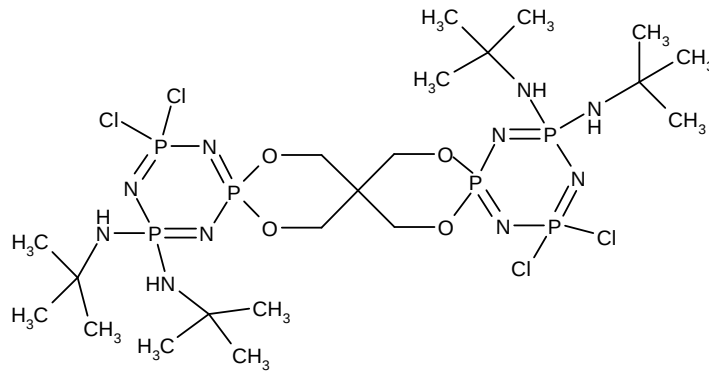


**Spektrum 5.7.(II) Bileşiğinin X-Işını Kırınımı Tekniği ile Çözülmüş Yapısı**

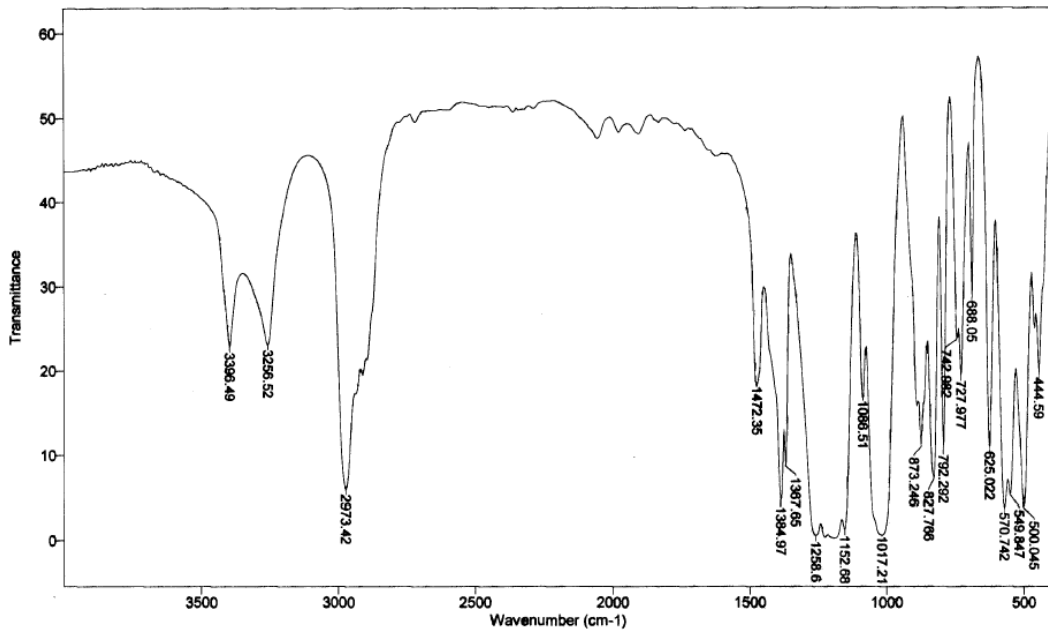
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle incelendi(Spektrum 5.7). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında verilmiştir (Ek.1)

### 5.3.(III) Ürününün Yapı Analizi

$N_3P_3Cl_4(NHBU^t)_2$  (I) ile pentaeritritolün reaksiyonu sonucu oluşan ürün e.n.= 251 °C olan kristal bir bileşiktir (Şekil 5.3). Bu bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^1H$ ,  $^{31}P$  NMR, X-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Şekil 5.3 (III) bileşiğinin yapısı



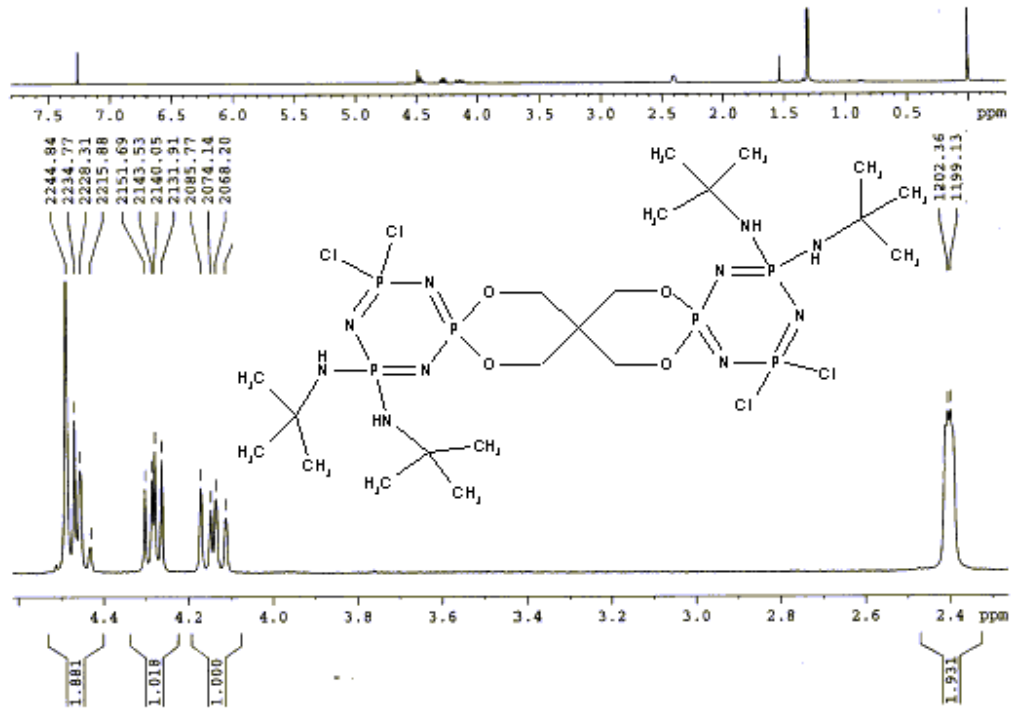
Spektrum 5.8. (III) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

|                       |                                               |
|-----------------------|-----------------------------------------------|
| 3396 cm <sup>-1</sup> | N-H gerilmesi                                 |
| 3250 cm <sup>-1</sup> | “ “                                           |
| 2973 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H gerilmesi                        |
| 2911cm <sup>-1</sup>  | Alifatik C-H gerilmesi                        |
| 1472 cm <sup>-1</sup> | Alifatik düzlem içi –CH <sub>2</sub> eğilmesi |
| 1384 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi              |
| 1368 cm <sup>-1</sup> | “ “                                           |
| 1258 cm <sup>-1</sup> | P-N gerilmesi                                 |
| 1152 cm <sup>-1</sup> | CH <sub>2</sub> -O gerilmesi                  |
| 1086 cm <sup>-1</sup> | C-N gerilmesi                                 |
| 1017 cm <sup>-1</sup> | P-O gerilmesi                                 |
| 727 cm <sup>-1</sup>  | N-Hdüzlemeiçieğilmesi                         |
| 742 cm <sup>-1</sup>  | “ “                                           |
| 594 cm <sup>-1</sup>  | P-Cl gerilmesi                                |
| 528 cm <sup>-1</sup>  | “ “                                           |

Bu bileşiğe (III) ait elementel analiz sonuçları, hesaplanan sonuçlara uygunluk göstermektedir.(Tablo 5.3)

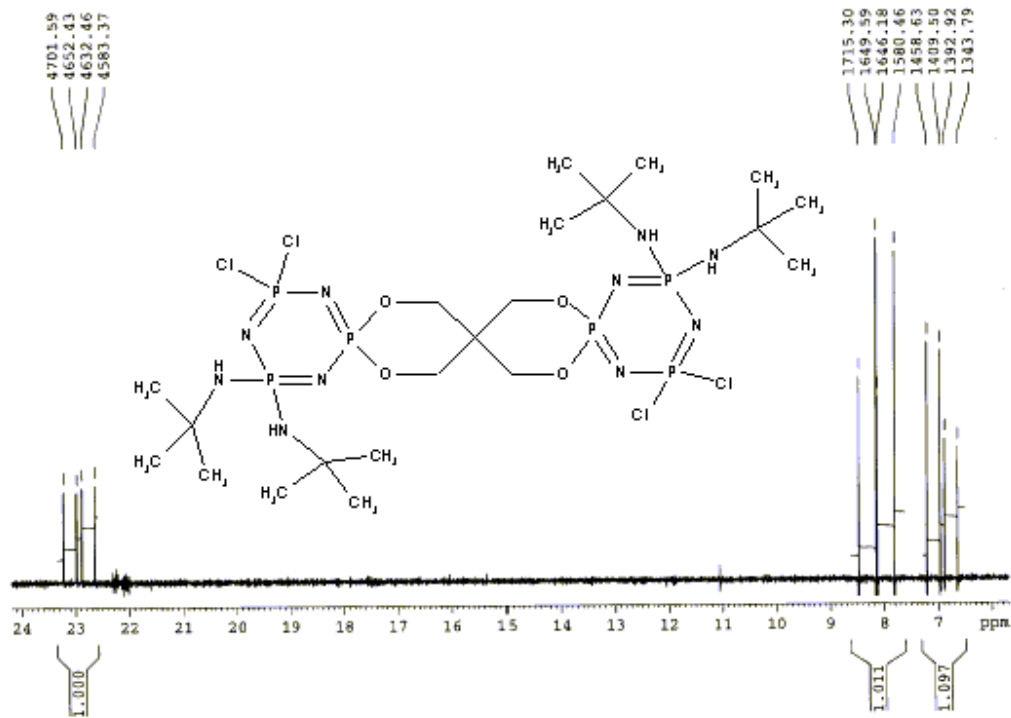
**Tablo 5.3.** (III) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

| Element           | C %   | H %  | N %   |
|-------------------|-------|------|-------|
| <b>Bulunan</b>    | 29.20 | 5.8  | 16.22 |
| <b>Hesaplanan</b> | 30.30 | 5.81 | 16.83 |

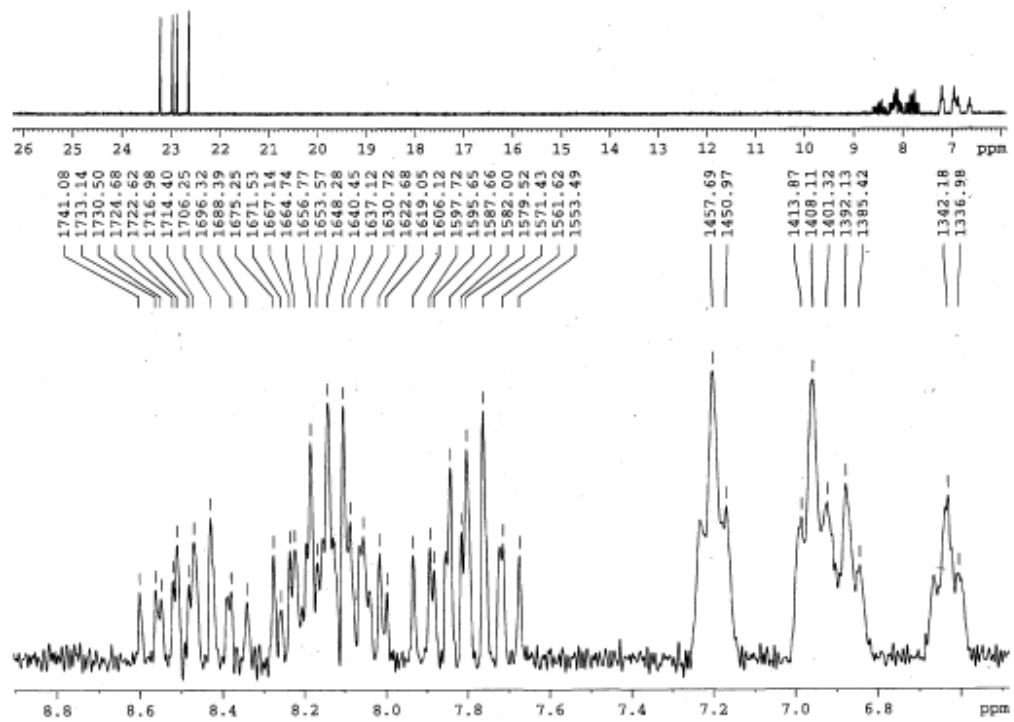


**Spektrum 5.9.**(III) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

Bileşiğin (III),  $\text{CDCl}_3$ 'de TMS iç standardında 298 °K de alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 1.3$  ppm'de  $-\text{CH}_3$  protonlarına ait bir pik gözlenmektedir.  $\delta = 2.3-2.5$  ppm'de  $-\text{NH}$  protonlarına ait bir ikili pik gözlenmektedir. Bu pik fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır.  $\delta = 4.1-4.5$  ppm'de  $-\text{CH}_2$  protonlarına ait dört pik grubu gözlenmektedir. İki  $-\text{CH}_2$  protonları eşdeğerdir, diğerleri molekülün uzaydaki duruşundan dolayı farklıdır. Bu protonlar birbirlerini ikilinin ikilisi olarak dörde bölmüştür. Piklerin çıktığı integral değerlerinden anlaşılmıştır.(1:1:2)

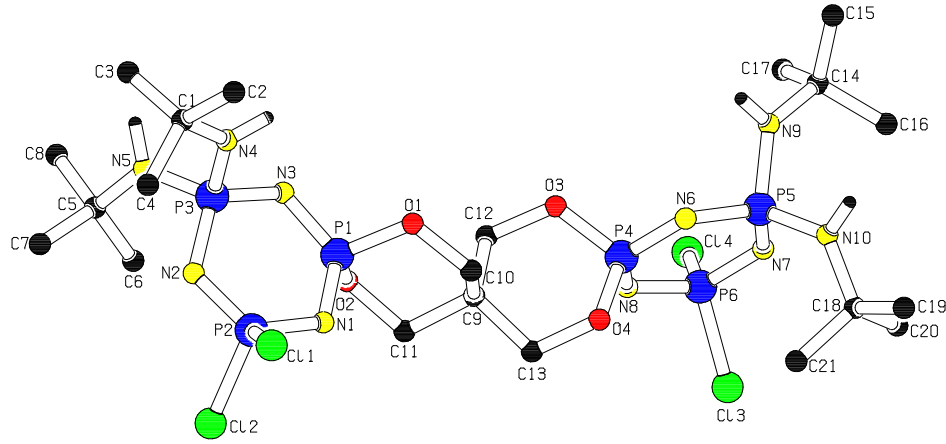


**Spektrum 5.10.(III)** bileşğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu



**Spektrum 5.11.(III)** bileşğine ait proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

(III) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'de %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standardında 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $\delta = 6.5\text{-}7.5$  ppm'de gözlenen dörtlü pik (-O-P-O-) grubunun bağlı olduğu fosfor atomlarına aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikilinin ikilisine yarılmıştır.  $\delta = 7.6\text{-}8.6$  ppm'de gözlenen dörtlü pik [-NHC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] fosfor atomlarına aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikilinin ikilisine yarılmıştır.  $\delta = 22.5\text{-}23.5$  ppm'de  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait dörde yarılmış pik bulunmaktadır. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikilinin ikilisi olarak dörde yarılmıştır.

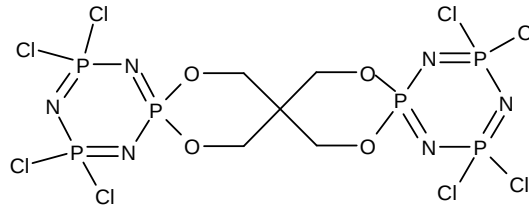


### Spektrum 5.12.(III) Bileşiğinin X-Işını Kırınımı ile Çözülmüş Yapısı

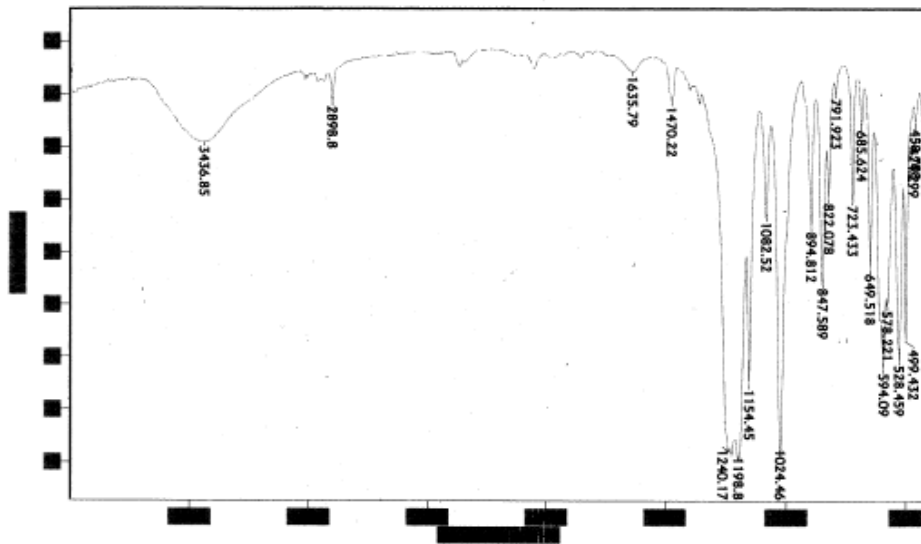
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle incelendi(Spektrum 5.12). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında verildi (Ek.2).

#### 5.4.Hekzaklorotrifosfazen (Trimer) ile Pentaeritritolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi

Trimer ile pentaeritritolün diklormetan içinde piridininde reaksiyona girmesi sonucu e.n.=253 °C olan spiro-spiro pentaeritritol köprülü ürün elde edildi.(Şekil 5.4). Bu bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  NMR, X-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Şekil 5.4. Trimerin pentaeritritol türevi (IV)



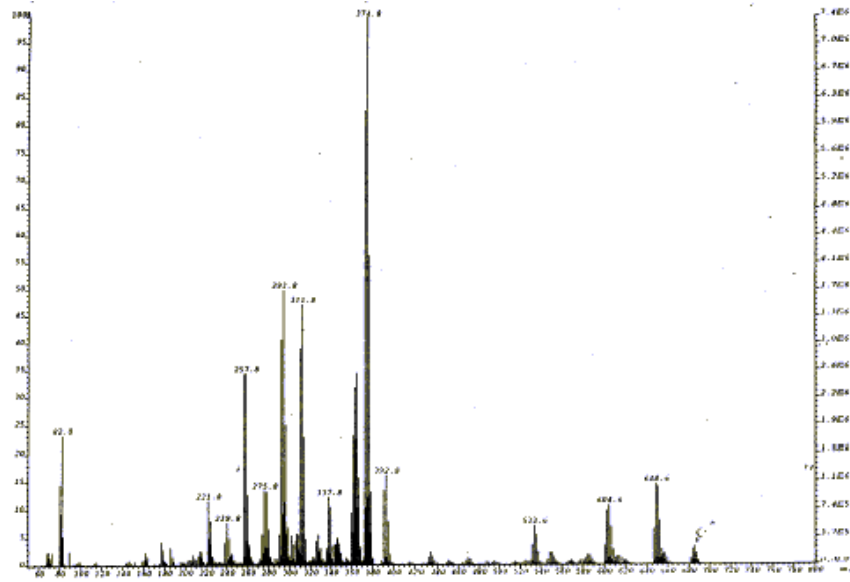
Spektrum 5.13. (IV) Bileşiğine Ait FT-IR Spektrumu

|                       |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|
| 2980 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H gerilmesi           |
| 2898 cm <sup>-1</sup> | “ “                              |
| 1470 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi |
| 1240 cm <sup>-1</sup> | P-N gerilmesi                    |
| 1154 cm <sup>-1</sup> | CH <sub>2</sub> -O gerilmesi     |
| 1024 cm <sup>-1</sup> | P-O gerilmesi                    |
| 594 cm <sup>-1</sup>  | P-Cl gerilmesi                   |
| 528 cm <sup>-1</sup>  | “ “                              |

Bu bileşiğe (IV) ait elementel analiz sonuçları, hesaplanan sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 5.4).

**Tablo 5.4.** (IV) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

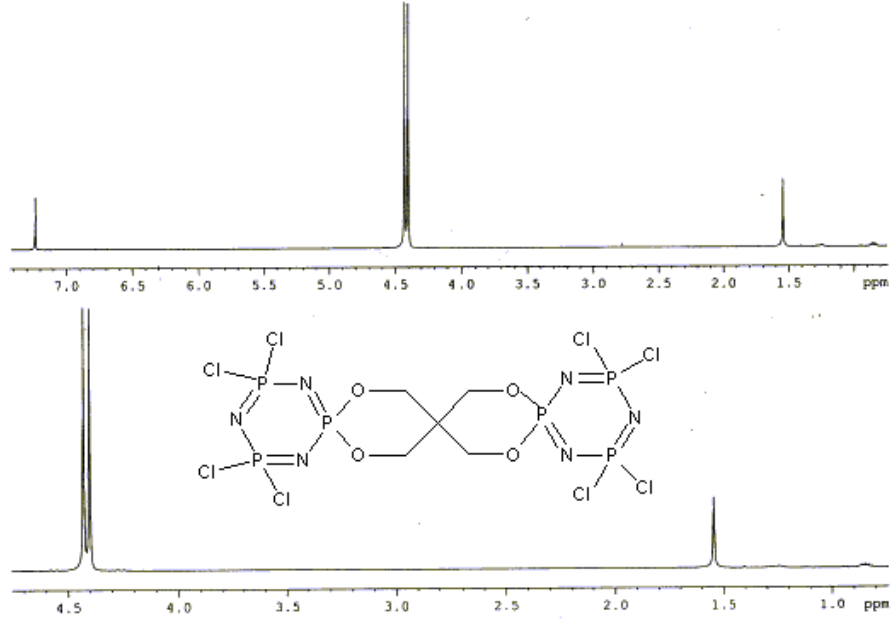
| Element    | C %  | H %  | N %   |
|------------|------|------|-------|
| Bulunan    | 8.65 | 1.15 | 11.53 |
| Hesaplanan | 8.76 | 1.18 | 12.26 |



**Spektrum 5.14.**(IV) bileşiğine ait kütle spektrumu

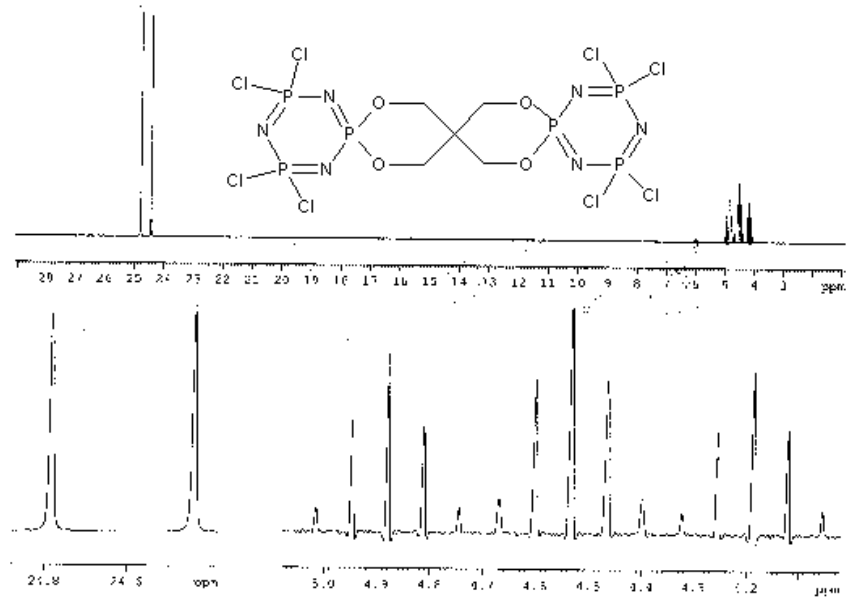
(IV) Numaralı bileşiğe ait elektron impact (EI) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 685.6 m/z, moleküler iyondan bir klor atomunun

ayrılması ile oluşan iyonu ait 648.6 m/z, moleküler iyonu iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonu ait 614.6 m/z, moleküler iyonu  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  grubunun ve bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonu ait 604.6 m/z, moleküler iyonu  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  grubunun ve üç klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonu ait 533.6 m/z , moleküler iyonu  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  grubunun ve beş klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonu ait 433.7 m/z, moleküler iyonu  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  grubunun ve yedi klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonu ait 374.8 m/z 'de pik bulunmaktadır.

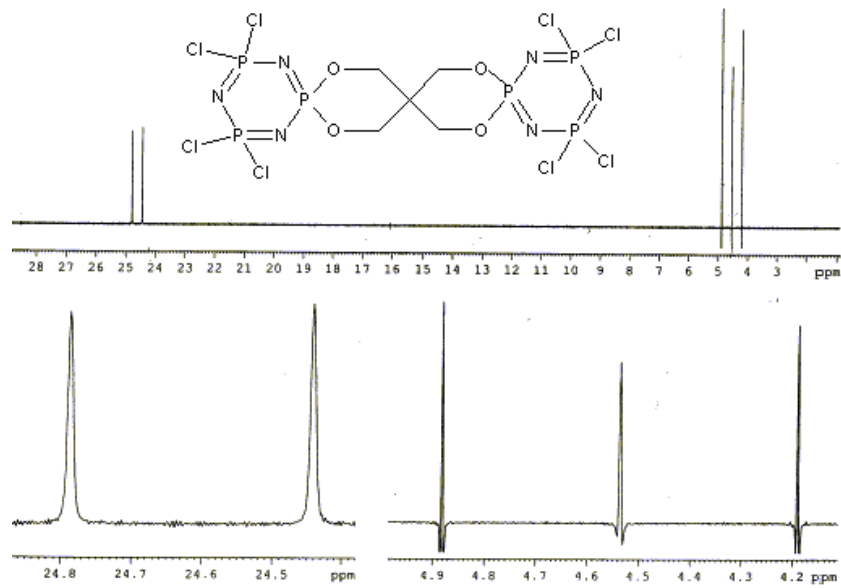


**Spektrum 5.15.(IV) bileşiğine ait  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu**

Bileşiğin (IV),  $\text{CDCl}_3$ 'de TMS içstandardında 298 °K de alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde;  $\delta = 4.4$  ppm'de  $-\text{CH}_2$  protonlarına ait ikili bir pik gözlenmektedir. Bu pik fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır.



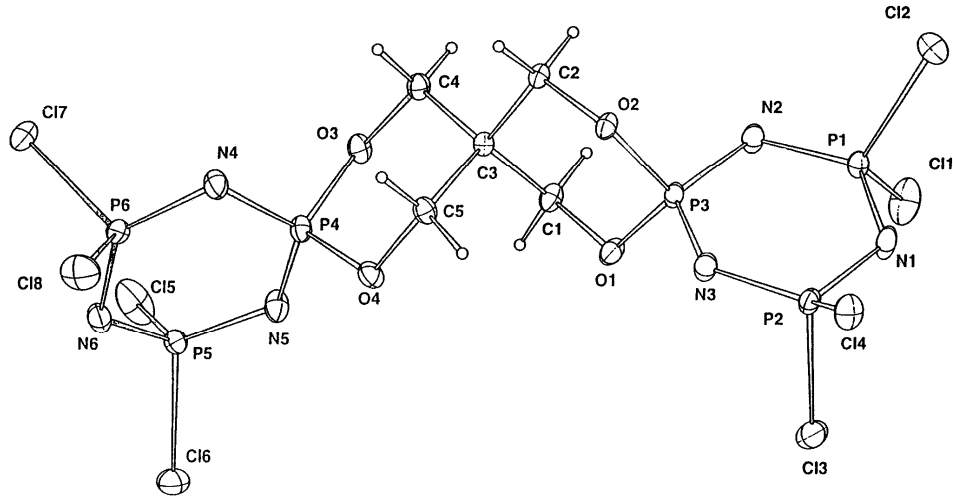
**Spektrum 5.16.**(IV) bileşiğine ait proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu



**Spektrum 5.17.**(IV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

(IV) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'de %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standardında 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde; simetrik yapısından dolayı basit bir spektrum verdiği görülmektedir.  $\delta = 4.2\text{-}4.9$  ppm'de gözlenen üçlü pik P-spiro

fosfor atomlarına aittir. Bu pik,  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta=24.7$  ppm'de  $\text{PCl}_2$  gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili bir pik bulunmaktadır. Bu pik P-spiro fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır.

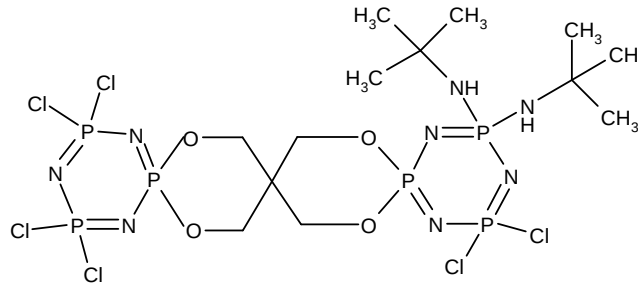


**Spektrum 5.18.(IV)** Bileşiğinin X-Işını Kırınımı ile Çözülmüş Yapısı

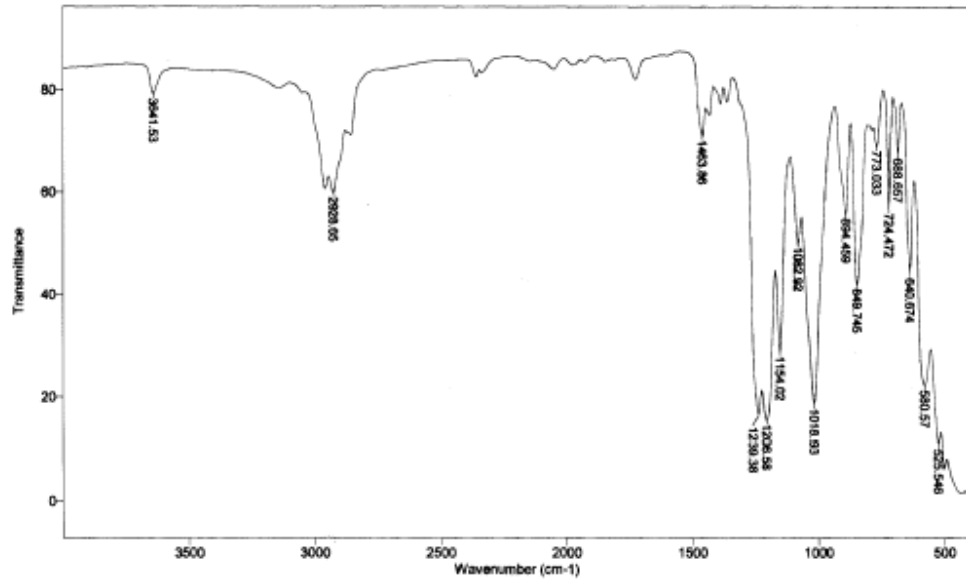
Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınımı yöntemiyle incelendi (Spektrum 5.12). X-ışını kırınımından elde edilen veriler ekler kısmında verildi (Ek.3)

### 5.5.(V) Ürününün Yapı Analizi

$[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4]_2[\text{C}(\text{CH}_2\text{O})_4]$ , (IV) ile tersiyerbütülinin reaksiyonu sonucu oluşan bileşiktir (Şekil 5.5). Bu bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi,  $^{31}\text{P}$  NMR yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Şekil 5.5.(V) bileşiğinin yapısı



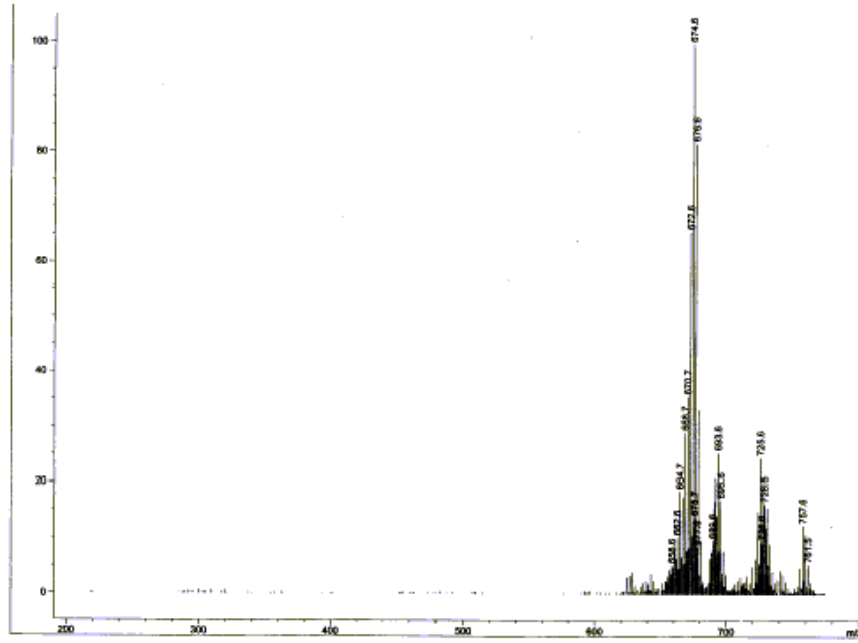
Spetrum5.19.(V) Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

|                       |                                               |
|-----------------------|-----------------------------------------------|
| 3641 cm <sup>-1</sup> | N-H gerilmesi                                 |
| 2928 cm <sup>-1</sup> | Alifatik C-H gerilmesi                        |
| 1463 cm <sup>-1</sup> | Alifatik düzlem içi –CH <sub>2</sub> eğilmesi |
| 1240 cm <sup>-1</sup> | P-N gerilmesi                                 |
| 1154 cm <sup>-1</sup> | CH <sub>2</sub> -O gerilmesi                  |
| 1082 cm <sup>-1</sup> | C-N gerilmesi                                 |
| 1018cm <sup>-1</sup>  | P-O gerilmesi                                 |
| 724 cm <sup>-1</sup>  | N-H düzlem içi eğilmesi                       |
| 594 cm <sup>-1</sup>  | P-Cl gerilmesi                                |
| 528 cm <sup>-1</sup>  | “ “                                           |

Bu bileşiğe (V) ait elementel analiz sonuçları, hesaplanan sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 5.5).

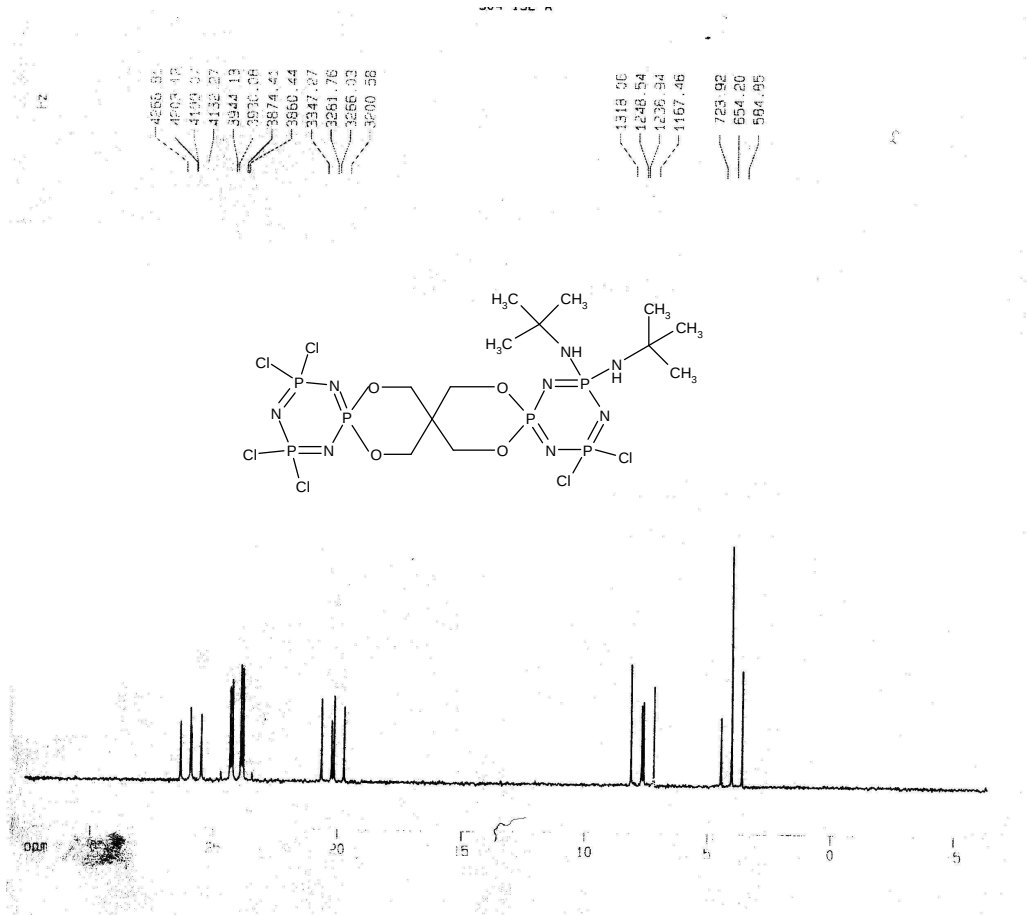
**Tablo 5.5.** (V) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

| Element           | C %   | H %  | N %   |
|-------------------|-------|------|-------|
| <b>Bulunan</b>    | 20.43 | 3.38 | 14.29 |
| <b>Hesaplanan</b> | 20.57 | 3.72 | 14.76 |



**Spektrum 5.20.(V) bileşiğine ait kütle spektrumu**

(V) Numaralı bileşiğe ait atmospheric pressure chemical ionization APCI tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 761.6 m/z, moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 726.6 m/z, moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 689.6 m/z, moleküler iyondan  $\text{CH}_3$  grubunun ve iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 676m/z, moleküler iyondan üç klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 658.6 m/z, pik bulunmaktadır.



**Spektrum 5.21.**(V) bileşiğine ait proton ile eşleşmiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu

(V) bileşiğinin  $\text{CDCl}_3$ 'de %85  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dış standardında 298 °K de alınan proton ile eşleşmemiş  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu verileri incelendiğinde;  $\delta = 3.5\text{-}4.5$  ppm de gözlenen üçlü pik ter-butilaminin bağlı olmadığı trimere bağlı O-P-O atomuna ait pik grubudur. Bu pik,  $\text{PCl}_2$  ve P-N fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır.  $\delta = 7.1\text{-}8.3$  ppm 'de görülen pik grubu ter-butilaminin bağlı olduğu trimere bağlı O-P-O atomuna aittir. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikilinin ikilisine yarılmıştır.  $\delta = 19.8\text{-}20.8$  ppm'deki pik grubu P-N atomunundur. Bu pik, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikilinin ikilisine yarılmıştır.  $\delta = 23.8\text{-}24.6$  ppm de gözlenen pikler ise ter-butilaminin bağlı olmadığı trimerdeki  $\text{PCl}_2$  atomuna aittir, diğer iki fosfor atomundan dolayı ikilinin ikilisine yarılmıştır.  $\delta = 25.4\text{-}26.4$  ppm deki pik grubu ter-butilaminin bağlı olduğu trimerdeki  $\text{PCl}_2$  atomlarına aittir. Diğer P atomlarından dolayı ikilinin ikilisi olarak yarılmıştır.

## KAYNAKLAR

- 1.ACOCK,K.G.; SHAW, R.A. and WELLS, F.B. **Phosphorus-Nitrogen Compounds**.Part V., 121,1964
- 2.ALLCOCK, H.R. **Chem. And Eng. News**, 68,1968
3. ALLCOCK, H.R. **Phosphorus-Nitrogen Compounds**,New York and London, 1972
4. ALLCOCK, H.R. **J.Am.Chem.Soc.**, 85, 4050, 1963
- 5.ALLEN, C.W. **Orhanophosphorus Chemistry**,16, 21, London 1990
6. ALLEN, C.W. **In the Chem. of Inorg. Homo-and Heterocycles**, London, Vol.2, pp.502, 1987
- 7.HADDON,R.C.; MAYO, S.L.; CHICHESTER, S.V.; MARSHALL, J.H. **J. Am. Chem. Soc.**, 107, 75850 1985
- 8.LIEBIG, **J.Ann. Chem.**, 11, 139,1834
- 9.MEYER, K.H.; LOTMAR W.; and PANKOW, G.W. **Helv. Chim. Acta.**, 19, 930, 1936
- 10.ROSE, H. **Ann.Chem.**, 11, 131, 1834
- 11.SHAW, R.A.; KEAT R.; **J Chem. Soc.**2215, 1965
- 12.SHAW, R.A.; KEAT R.; **J Chem. Soc.**,A 908 1966
- 13.SHAW, R.A.; NABÍ S.N.;STRATTON C.;**J. Chem. Soc.** 588-591, 1975
- 14.SHAW, R.A.; DEUSCH W.F.; **Phosphorus, sulfur, silicon**, 47, 119-140, 1990
- 15.STOKES, H.N. Z. **Anorg. Chem.**, 19, 36, 1899
- 16.WALKER, B.J.**Organophosphorus Chemistry**,91, 1972

## EKLER

### EK.1.(II) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

**Table 1.** Crystal data and structure refinement.

|                                            |                                                              |                             |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Identification code                        | <b>03src0838</b>                                             |                             |
| Empirical formula                          | $C_{18.50}H_{44}Cl_2N_7O_2P_3$                               |                             |
| Formula weight                             | 560.42                                                       |                             |
| Temperature                                | 120(2) K                                                     |                             |
| Wavelength                                 | 0.71073 Å                                                    |                             |
| Crystal system                             | Monoclinic                                                   |                             |
| Space group                                | P2(1)/n                                                      |                             |
| Unit cell dimensions                       | $a = 12.4071(2)$ Å                                           | $\alpha = 90^\circ$         |
|                                            | $b = 15.9258(2)$ Å                                           | $\beta = 95.5120(10)^\circ$ |
|                                            | $c = 13.03610(10)$ Å                                         | $\gamma = 90^\circ$         |
| Volume                                     | $2563.93(6)$ Å <sup>3</sup>                                  |                             |
| Z                                          | 4                                                            |                             |
| Density (calculated)                       | 1.452 Mg / m <sup>3</sup>                                    |                             |
| Absorption coefficient                     | 0.472 mm <sup>-1</sup>                                       |                             |
| $F(000)$                                   | 1196                                                         |                             |
| Crystal                                    | Colourless; Block                                            |                             |
| Crystal size                               | $0.38 \times 0.28 \times 0.20$ mm <sup>3</sup>               |                             |
| $\theta$ range for data collection         | $3.00 - 27.49^\circ$                                         |                             |
| Index ranges                               | $-16 \leq h \leq 16, -20 \leq k \leq 20, -16 \leq l \leq 16$ |                             |
| Reflections collected                      | 46928                                                        |                             |
| Independent reflections                    | 5865 [ $R_{int} = 0.0606$ ]                                  |                             |
| Completeness to $\theta = 27.49^\circ$     | 99.8 %                                                       |                             |
| Absorption correction                      | Semi-empirical from equivalents                              |                             |
| Max. and min. transmission                 | 0.9114 and 0.8409                                            |                             |
| Refinement method                          | Full-matrix least-squares on $F^2$                           |                             |
| Data / restraints / parameters             | 5865 / 0 / 282                                               |                             |
| Goodness-of-fit on $F^2$                   | 1.017                                                        |                             |
| Final $R$ indices [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] | $R1 = 0.0286, wR2 = 0.0701$                                  |                             |
| $R$ indices (all data)                     | $R1 = 0.0314, wR2 = 0.0720$                                  |                             |
| Extinction coefficient                     | 0.0089(7)                                                    |                             |
| Largest diff. peak and hole                | 0.322 and $-0.433$ e Å <sup>-3</sup>                         |                             |

**Diffractometer:** Nonius KappaCCD area detector ( $\phi$  scans and  $\omega$  scans to fill asymmetric unit sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SORTAV (R. H. Blessing, Acta Cryst. A51 (1995) 33-37; R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 421-426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

**Table 2.** Bond lengths [ $\text{\AA}$ ] and angles [ $^\circ$ ].

---



|               |            |
|---------------|------------|
| N7–C9–C11     | 105.99(10) |
| N7–C9–C10     | 111.66(10) |
| C11–C9–C10    | 109.37(11) |
| N7–C9–C12     | 110.22(10) |
| C11–C9–C12    | 108.61(11) |
| C10–C9–C12    | 110.83(11) |
| C9–C10–H10A   | 109.5      |
| C9–C10–H10B   | 109.5      |
| H10A–C10–H10B | 109.5      |
| C9–C10–H10C   | 109.5      |
| H10A–C10–H10C | 109.5      |
| H10B–C10–H10C | 109.5      |
| C9–C11–H11A   | 109.5      |
| C9–C11–H11B   | 109.5      |
| H11A–C11–H11B | 109.5      |
| C9–C11–H11C   | 109.5      |
| H11A–C11–H11C | 109.5      |
| H11B–C11–H11C | 109.5      |
| C9–C12–H12A   | 109.5      |
| C9–C12–H12B   | 109.5      |
| H12A–C12–H12B | 109.5      |
| C9–C12–H12C   | 109.5      |
| H12A–C12–H12C | 109.5      |
| H12B–C12–H12C | 109.5      |
| N6–C13–C14    | 110.55(10) |
| N6–C13–C15    | 106.27(10) |
| C14–C13–C15   | 110.04(12) |
| N6–C13–C16    | 110.48(11) |
| C14–C13–C16   | 110.68(12) |
| C15–C13–C16   | 108.70(11) |
| C13–C14–H14A  | 109.5      |
| C13–C14–H14B  | 109.5      |
| H14A–C14–H14B | 109.5      |
| C13–C14–H14C  | 109.5      |
| H14A–C14–H14C | 109.5      |
| H14B–C14–H14C | 109.5      |
| C13–C15–H15A  | 109.5      |
| C13–C15–H15B  | 109.5      |
| H15A–C15–H15B | 109.5      |
| C13–C15–H15C  | 109.5      |



## EK.2.(III) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

**Table 1.** Crystal data and structure refinement.

|                                            |                                                              |                            |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Identification code                        | <b>04src0981 (304-152-1)</b>                                 |                            |
| Empirical formula                          | $C_{21}H_{48}Cl_4N_{10}O_4P_6$                               |                            |
| Formula weight                             | 832.31                                                       |                            |
| Temperature                                | 120(2) K                                                     |                            |
| Wavelength                                 | 0.71073 Å                                                    |                            |
| Crystal system                             | Triclinic                                                    |                            |
| Space group                                | $P\bar{1}$                                                   |                            |
| Unit cell dimensions                       | $a = 10.659(9)$ Å                                            | $\alpha = 83.85(11)^\circ$ |
|                                            | $b = 11.329(13)$ Å                                           | $\beta = 74.77(12)^\circ$  |
|                                            | $c = 17.94(4)$ Å                                             | $\gamma = 67.20(13)^\circ$ |
| Volume                                     | $1926(5)$ Å <sup>3</sup>                                     |                            |
| Z                                          | 2                                                            |                            |
| Density (calculated)                       | $1.435$ Mg / m <sup>3</sup>                                  |                            |
| Absorption coefficient                     | $0.599$ mm <sup>-1</sup>                                     |                            |
| $F(000)$                                   | 868                                                          |                            |
| Crystal                                    | Blade; colourless                                            |                            |
| Crystal size                               | $0.10 \times 0.06 \times 0.01$ mm <sup>3</sup>               |                            |
| $\theta$ range for data collection         | $3.53 - 27.49^\circ$                                         |                            |
| Index ranges                               | $-13 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 23$ |                            |
| Reflections collected                      | 26273                                                        |                            |
| Independent reflections                    | 7656 [ $R_{int} = 0.1090$ ]                                  |                            |
| Completeness to $\theta = 27.49^\circ$     | 86.5 %                                                       |                            |
| Absorption correction                      | Semi-empirical from equivalents                              |                            |
| Max. and min. transmission                 | 0.9940 and 0.9425                                            |                            |
| Refinement method                          | Full-matrix least-squares on $F^2$                           |                            |
| Data / restraints / parameters             | 7656 / 0 / 419                                               |                            |
| Goodness-of-fit on $F^2$                   | 1.154                                                        |                            |
| Final $R$ indices [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] | $R1 = 0.1325, wR2 = 0.3043$                                  |                            |
| $R$ indices (all data)                     | $R1 = 0.1808, wR2 = 0.3299$                                  |                            |
| Extinction coefficient                     | 0.0039(18)                                                   |                            |
| Largest diff. peak and hole                | 1.076 and $-0.598$ e Å <sup>-3</sup>                         |                            |

**Diffraction:** Nonius KappaCCD area detector ( $\phi$  scans and  $\omega$  scans to fill asymmetric unit sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). J. Appl. Cryst. 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307-326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SORTAV (R. H. Blessing, Acta Cryst. A51 (1995) 33-37; R. H. Blessing, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 421-426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, Acta Cryst. (1990) A46 467-473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

### Special details:

P1-P2 = 2.727, P2-P3 = 2.768, P1-P3 = 2.777, max dev = 0.141, P4-P5 = 2.793, P5-P6 = 2.792, P4-P6 = 2.718, max dev = 0.06

**Table 2.** Bond lengths [Å] and angles [°].

---

|          |           |
|----------|-----------|
| C1–C3    | 1.443(18) |
| C1–N4    | 1.487(14) |
| C1–C4    | 1.54(2)   |
| C1–C2    | 1.545(19) |
| C2–H2A   | 0.9800    |
| C2–H2B   | 0.9800    |
| C2–H2C   | 0.9800    |
| C3–H3A   | 0.9800    |
| C3–H3B   | 0.9800    |
| C3–H3C   | 0.9800    |
| C4–H4A   | 0.9800    |
| C4–H4B   | 0.9800    |
| C4–H4C   | 0.9800    |
| C5–N5    | 1.472(15) |
| C5–C6    | 1.521(18) |
| C5–C8    | 1.529(18) |
| C5–C7    | 1.53(2)   |
| C6–H6A   | 0.9800    |
| C6–H6B   | 0.9800    |
| C6–H6C   | 0.9800    |
| C7–H7A   | 0.9800    |
| C7–H7B   | 0.9800    |
| C7–H7C   | 0.9800    |
| C8–H8A   | 0.9800    |
| C8–H8B   | 0.9800    |
| C8–H8C   | 0.9800    |
| C9–O1    | 1.446(11) |
| C9–C10   | 1.507(14) |
| C9–H9A   | 0.9900    |
| C9–H9B   | 0.9900    |
| C10–C12  | 1.529(13) |
| C10–C13  | 1.535(13) |
| C10–C11  | 1.536(12) |
| C11–O2   | 1.466(11) |
| C11–H11A | 0.9900    |
| C11–H11B | 0.9900    |
| C12–O3   | 1.449(10) |
| C12–H12A | 0.9900    |
| C12–H12B | 0.9900    |
| C13–O4   | 1.441(10) |
| C13–H13A | 0.9900    |
| C13–H13B | 0.9900    |
| C14–N9   | 1.486(12) |
| C14–C15  | 1.511(13) |
| C14–C17  | 1.515(14) |
| C14–C16  | 1.531(13) |
| C15–H15A | 0.9800    |
| C15–H15B | 0.9800    |
| C15–H15C | 0.9800    |
| C16–H16A | 0.9800    |
| C16–H16B | 0.9800    |
| C16–H16C | 0.9800    |
| C17–H17A | 0.9800    |
| C17–H17B | 0.9800    |
| C17–H17C | 0.9800    |

|            |           |
|------------|-----------|
| C18–N10    | 1.491(11) |
| C18–C20    | 1.512(14) |
| C18–C21    | 1.527(14) |
| C18–C19    | 1.538(13) |
| C19–H19A   | 0.9800    |
| C19–H19B   | 0.9800    |
| C19–H19C   | 0.9800    |
| C20–H20A   | 0.9800    |
| C20–H20B   | 0.9800    |
| C20–H20C   | 0.9800    |
| C21–H21A   | 0.9800    |
| C21–H21B   | 0.9800    |
| C21–H21C   | 0.9800    |
| N1–P2      | 1.555(10) |
| N1–P1      | 1.607(10) |
| N2–P2      | 1.559(9)  |
| N2–P3      | 1.609(10) |
| N3–P1      | 1.570(9)  |
| N3–P3      | 1.604(9)  |
| N4–P3      | 1.617(10) |
| N4–H4      | 0.8800    |
| N5–P3      | 1.624(10) |
| N5–H5      | 0.8800    |
| N6–P4      | 1.556(8)  |
| N6–P5      | 1.608(8)  |
| N7–P6      | 1.556(7)  |
| N7–P5      | 1.598(8)  |
| N8–P6      | 1.570(8)  |
| N8–P4      | 1.582(8)  |
| N9–P5      | 1.638(8)  |
| N9–H9      | 0.8800    |
| N10–P5     | 1.644(8)  |
| N10–H10    | 0.8800    |
| O1–P1      | 1.588(7)  |
| O2–P1      | 1.586(7)  |
| O3–P4      | 1.587(7)  |
| O4–P4      | 1.599(8)  |
| P2–Cl2     | 2.001(5)  |
| P2–Cl1     | 2.014(5)  |
| P6–Cl4     | 2.009(5)  |
| P6–Cl3     | 2.020(4)  |
| C3–C1–N4   | 110.1(11) |
| C3–C1–C4   | 108.9(14) |
| N4–C1–C4   | 111.3(11) |
| C3–C1–C2   | 115.7(15) |
| N4–C1–C2   | 105.7(11) |
| C4–C1–C2   | 105.0(13) |
| C1–C2–H2A  | 109.5     |
| C1–C2–H2B  | 109.5     |
| H2A–C2–H2B | 109.5     |
| C1–C2–H2C  | 109.5     |
| H2A–C2–H2C | 109.5     |
| H2B–C2–H2C | 109.5     |
| C1–C3–H3A  | 109.5     |
| C1–C3–H3B  | 109.5     |
| H3A–C3–H3B | 109.5     |
| C1–C3–H3C  | 109.5     |
| H3A–C3–H3C | 109.5     |
| H3B–C3–H3C | 109.5     |
| C1–C4–H4A  | 109.5     |
| C1–C4–H4B  | 109.5     |

|               |           |
|---------------|-----------|
| H4A-C4-H4B    | 109.5     |
| C1-C4-H4C     | 109.5     |
| H4A-C4-H4C    | 109.5     |
| H4B-C4-H4C    | 109.5     |
| N5-C5-C6      | 111.3(10) |
| N5-C5-C8      | 107.9(11) |
| C6-C5-C8      | 109.7(12) |
| N5-C5-C7      | 109.7(11) |
| C6-C5-C7      | 110.4(13) |
| C8-C5-C7      | 107.7(11) |
| C5-C6-H6A     | 109.5     |
| C5-C6-H6B     | 109.5     |
| H6A-C6-H6B    | 109.5     |
| C5-C6-H6C     | 109.5     |
| H6A-C6-H6C    | 109.5     |
| H6B-C6-H6C    | 109.5     |
| C5-C7-H7A     | 109.5     |
| C5-C7-H7B     | 109.5     |
| H7A-C7-H7B    | 109.5     |
| C5-C7-H7C     | 109.5     |
| H7A-C7-H7C    | 109.5     |
| H7B-C7-H7C    | 109.5     |
| C5-C8-H8A     | 109.5     |
| C5-C8-H8B     | 109.5     |
| H8A-C8-H8B    | 109.5     |
| C5-C8-H8C     | 109.5     |
| H8A-C8-H8C    | 109.5     |
| H8B-C8-H8C    | 109.5     |
| O1-C9-C10     | 111.4(7)  |
| O1-C9-H9A     | 109.3     |
| C10-C9-H9A    | 109.3     |
| O1-C9-H9B     | 109.3     |
| C10-C9-H9B    | 109.3     |
| H9A-C9-H9B    | 108.0     |
| C9-C10-C12    | 112.2(8)  |
| C9-C10-C13    | 109.6(8)  |
| C12-C10-C13   | 110.1(8)  |
| C9-C10-C11    | 109.9(8)  |
| C12-C10-C11   | 107.5(8)  |
| C13-C10-C11   | 107.4(7)  |
| O2-C11-C10    | 109.3(7)  |
| O2-C11-H11A   | 109.8     |
| C10-C11-H11A  | 109.8     |
| O2-C11-H11B   | 109.8     |
| C10-C11-H11B  | 109.8     |
| H11A-C11-H11B | 108.3     |
| O3-C12-C10    | 110.4(7)  |
| O3-C12-H12A   | 109.6     |
| C10-C12-H12A  | 109.6     |
| O3-C12-H12B   | 109.6     |
| C10-C12-H12B  | 109.6     |
| H12A-C12-H12B | 108.1     |
| O4-C13-C10    | 109.6(7)  |
| O4-C13-H13A   | 109.8     |
| C10-C13-H13A  | 109.8     |
| O4-C13-H13B   | 109.8     |
| C10-C13-H13B  | 109.8     |
| H13A-C13-H13B | 108.2     |
| N9-C14-C15    | 107.1(7)  |
| N9-C14-C17    | 109.2(8)  |
| C15-C14-C17   | 110.2(8)  |

|               |          |
|---------------|----------|
| N9-C14-C16    | 110.3(8) |
| C15-C14-C16   | 109.2(8) |
| C17-C14-C16   | 110.9(8) |
| C14-C15-H15A  | 109.5    |
| C14-C15-H15B  | 109.5    |
| H15A-C15-H15B | 109.5    |
| C14-C15-H15C  | 109.5    |
| H15A-C15-H15C | 109.5    |
| H15B-C15-H15C | 109.5    |
| C14-C16-H16A  | 109.5    |
| C14-C16-H16B  | 109.5    |
| H16A-C16-H16B | 109.5    |
| C14-C16-H16C  | 109.5    |
| H16A-C16-H16C | 109.5    |
| H16B-C16-H16C | 109.5    |
| C14-C17-H17A  | 109.5    |
| C14-C17-H17B  | 109.5    |
| H17A-C17-H17B | 109.5    |
| C14-C17-H17C  | 109.5    |
| H17A-C17-H17C | 109.5    |
| H17B-C17-H17C | 109.5    |
| N10-C18-C20   | 109.7(8) |
| N10-C18-C21   | 111.9(7) |
| C20-C18-C21   | 111.2(8) |
| N10-C18-C19   | 105.7(7) |
| C20-C18-C19   | 108.9(8) |
| C21-C18-C19   | 109.2(8) |
| C18-C19-H19A  | 109.5    |
| C18-C19-H19B  | 109.5    |
| H19A-C19-H19B | 109.5    |
| C18-C19-H19C  | 109.5    |
| H19A-C19-H19C | 109.5    |
| H19B-C19-H19C | 109.5    |
| C18-C20-H20A  | 109.5    |
| C18-C20-H20B  | 109.5    |
| H20A-C20-H20B | 109.5    |
| C18-C20-H20C  | 109.5    |
| H20A-C20-H20C | 109.5    |
| H20B-C20-H20C | 109.5    |
| C18-C21-H21A  | 109.5    |
| C18-C21-H21B  | 109.5    |
| H21A-C21-H21B | 109.5    |
| C18-C21-H21C  | 109.5    |
| H21A-C21-H21C | 109.5    |
| H21B-C21-H21C | 109.5    |
| P2-N1-P1      | 119.2(6) |
| P2-N2-P3      | 121.7(6) |
| P1-N3-P3      | 122.1(6) |
| C1-N4-P3      | 130.2(9) |
| C1-N4-H4      | 114.9    |
| P3-N4-H4      | 114.9    |
| C5-N5-P3      | 129.3(8) |
| C5-N5-H5      | 115.3    |
| P3-N5-H5      | 115.3    |
| P4-N6-P5      | 124.0(5) |
| P6-N7-P5      | 124.5(5) |
| P6-N8-P4      | 119.1(5) |
| C14-N9-P5     | 128.3(6) |
| C14-N9-H9     | 115.8    |
| P5-N9-H9      | 115.8    |
| C18-N10-P5    | 126.7(6) |

|             |          |
|-------------|----------|
| C18–N10–H10 | 116.7    |
| P5–N10–H10  | 116.7    |
| C9–O1–P1    | 116.0(6) |
| C11–O2–P1   | 114.6(6) |
| C12–O3–P4   | 118.3(6) |
| C13–O4–P4   | 116.7(6) |
| N3–P1–O2    | 109.3(4) |
| N3–P1–O1    | 108.0(4) |
| O2–P1–O1    | 101.9(4) |
| N3–P1–N1    | 119.1(5) |
| O2–P1–N1    | 107.8(5) |
| O1–P1–N1    | 109.3(4) |
| N1–P2–N2    | 119.7(5) |
| N1–P2–Cl2   | 108.8(4) |
| N2–P2–Cl2   | 108.3(4) |
| N1–P2–Cl1   | 107.1(4) |
| N2–P2–Cl1   | 111.2(4) |
| Cl2–P2–Cl1  | 100.0(3) |
| N3–P3–N2    | 114.1(5) |
| N3–P3–N4    | 102.6(5) |
| N2–P3–N4    | 113.0(6) |
| N3–P3–N5    | 113.2(5) |
| N2–P3–N5    | 107.4(5) |
| N4–P3–N5    | 106.5(5) |
| N6–P4–N8    | 119.4(4) |
| N6–P4–O3    | 108.5(4) |
| N8–P4–O3    | 108.5(4) |
| N6–P4–O4    | 108.5(4) |
| N8–P4–O4    | 108.0(4) |
| O3–P4–O4    | 102.6(4) |
| N7–P5–N6    | 112.9(4) |
| N7–P5–N9    | 114.0(4) |
| N6–P5–N9    | 103.7(4) |
| N7–P5–N10   | 107.5(4) |
| N6–P5–N10   | 113.9(4) |
| N9–P5–N10   | 104.6(4) |
| N7–P6–N8    | 119.4(4) |
| N7–P6–Cl4   | 109.9(3) |
| N8–P6–Cl4   | 109.0(4) |
| N7–P6–Cl3   | 108.7(3) |
| N8–P6–Cl3   | 108.1(4) |
| Cl4–P6–Cl3  | 100.1(2) |

**EK.3.(IV) Numaralı bileşğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler**

**Table 2.** Bond lengths [Å] and angles [°].

---



## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Kütahya’da doğdu.1992 yılında Kütahya Atatürk Lisesi’nden mezun oldu. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimine başladı.1996 yılında aynı üniversiteden mezun oldu. 1996 yılında Sapanca Şehit Albay Güner Ekici Lisesi’nde Kimya Öğretmenliğine başladı. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı. Halen Nuh Çimento Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi’nde Boya Teknolojisi Bölüm Şefi olarak görevine devam etmektedir.













|               |            |
|---------------|------------|
| H10A-C10-H10C | 109.5      |
| H10B-C10-H10C | 109.5      |
| C9-C11-H11A   | 109.5      |
| C9-C11-H11B   | 109.5      |
| H11A-C11-H11B | 109.5      |
| C9-C11-H11C   | 109.5      |
| H11A-C11-H11C | 109.5      |
| H11B-C11-H11C | 109.5      |
| C9-C12-H12A   | 109.5      |
| C9-C12-H12B   | 109.5      |
| H12A-C12-H12B | 109.5      |
| C9-C12-H12C   | 109.5      |
| H12A-C12-H12C | 109.5      |
| H12B-C12-H12C | 109.5      |
| N6-C13-C14    | 110.55(10) |
| N6-C13-C15    | 106.27(10) |
| C14-C13-C15   | 110.04(12) |
| N6-C13-C16    | 110.48(11) |
| C14-C13-C16   | 110.68(12) |
| C15-C13-C16   | 108.70(11) |
| C13-C14-H14A  | 109.5      |
| C13-C14-H14B  | 109.5      |
| H14A-C14-H14B | 109.5      |
| C13-C14-H14C  | 109.5      |
| H14A-C14-H14C | 109.5      |
| H14B-C14-H14C | 109.5      |
| C13-C15-H15A  | 109.5      |
| C13-C15-H15B  | 109.5      |
| H15A-C15-H15B | 109.5      |
| C13-C15-H15C  | 109.5      |
| H15A-C15-H15C | 109.5      |
| H15B-C15-H15C | 109.5      |
| C13-C16-H16A  | 109.5      |
| C13-C16-H16B  | 109.5      |
| H16A-C16-H16B | 109.5      |
| C13-C16-H16C  | 109.5      |
| H16A-C16-H16C | 109.5      |
| H16B-C16-H16C | 109.5      |
| P1-N1-P2      | 121.15(7)  |
| P2-N2-P3      | 126.67(7)  |
| P1-N3-P3      | 121.36(7)  |
| C1-N4-P2      | 129.82(9)  |
| C1-N4-H4N     | 116.7(15)  |
| P2-N4-H4N     | 113.0(15)  |
| C5-N5-P2      | 126.85(9)  |
| C5-N5-H5N     | 112.6(12)  |
| P2-N5-H5N     | 110.0(12)  |
| C13-N6-P3     | 128.13(9)  |
| C13-N6-H6N    | 112.0(12)  |
| P3-N6-H6N     | 109.7(12)  |
| C9-N7-P3      | 127.24(9)  |
| C9-N7-H7N     | 112.7(12)  |
| P3-N7-H7N     | 112.8(12)  |
| N3-P1-N1      | 121.93(6)  |
| N3-P1-Cl2     | 108.59(4)  |
| N1-P1-Cl2     | 108.73(4)  |
| N3-P1-Cl1     | 108.83(4)  |
| N1-P1-Cl1     | 108.12(4)  |

## **EK.2.(III) Numaralı bileşğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler**

**Table 2.** Bond lengths [Å] and angles [°].

---

### EK.3.(IV) Numaralı bileşğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler

**Table 2.** Bond lengths [Å] and angles [°].

---

|          |           |
|----------|-----------|
| C1–C3    | 1.443(18) |
| C1–N4    | 1.487(14) |
| C1–C4    | 1.54(2)   |
| C1–C2    | 1.545(19) |
| C2–H2A   | 0.9800    |
| C2–H2B   | 0.9800    |
| C2–H2C   | 0.9800    |
| C3–H3A   | 0.9800    |
| C3–H3B   | 0.9800    |
| C3–H3C   | 0.9800    |
| C4–H4A   | 0.9800    |
| C4–H4B   | 0.9800    |
| C4–H4C   | 0.9800    |
| C5–N5    | 1.472(15) |
| C5–C6    | 1.521(18) |
| C5–C8    | 1.529(18) |
| C5–C7    | 1.53(2)   |
| C6–H6A   | 0.9800    |
| C6–H6B   | 0.9800    |
| C6–H6C   | 0.9800    |
| C7–H7A   | 0.9800    |
| C7–H7B   | 0.9800    |
| C7–H7C   | 0.9800    |
| C8–H8A   | 0.9800    |
| C8–H8B   | 0.9800    |
| C8–H8C   | 0.9800    |
| C9–O1    | 1.446(11) |
| C9–C10   | 1.507(14) |
| C9–H9A   | 0.9900    |
| C9–H9B   | 0.9900    |
| C10–C12  | 1.529(13) |
| C10–C13  | 1.535(13) |
| C10–C11  | 1.536(12) |
| C11–O2   | 1.466(11) |
| C11–H11A | 0.9900    |
| C11–H11B | 0.9900    |
| C12–O3   | 1.449(10) |
| C12–H12A | 0.9900    |
| C12–H12B | 0.9900    |
| C13–O4   | 1.441(10) |
| C13–H13A | 0.9900    |
| C13–H13B | 0.9900    |
| C14–N9   | 1.486(12) |
| C14–C15  | 1.511(13) |
| C14–C17  | 1.515(14) |
| C14–C16  | 1.531(13) |
| C15–H15A | 0.9800    |
| C15–H15B | 0.9800    |
| C15–H15C | 0.9800    |
| C16–H16A | 0.9800    |
| C16–H16B | 0.9800    |
| C16–H16C | 0.9800    |
| C17–H17A | 0.9800    |
| C17–H17B | 0.9800    |
| C17–H17C | 0.9800    |
| C18–N10  | 1.491(11) |
| C18–C20  | 1.512(14) |
| C18–C21  | 1.527(14) |
| C18–C19  | 1.538(13) |
| C19–H19A | 0.9800    |
| C19–H19B | 0.9800    |

|          |           |
|----------|-----------|
| C19–H19C | 0.9800    |
| C20–H20A | 0.9800    |
| C20–H20B | 0.9800    |
| C20–H20C | 0.9800    |
| C21–H21A | 0.9800    |
| C21–H21B | 0.9800    |
| C21–H21C | 0.9800    |
| N1–P2    | 1.555(10) |
| N1–P1    | 1.607(10) |
| N2–P2    | 1.559(9)  |
| N2–P3    | 1.609(10) |
| N3–P1    | 1.570(9)  |
| N3–P3    | 1.604(9)  |
| N4–P3    | 1.617(10) |
| N4–H4    | 0.8800    |
| N5–P3    | 1.624(10) |
| N5–H5    | 0.8800    |
| N6–P4    | 1.556(8)  |
| N6–P5    | 1.608(8)  |
| N7–P6    | 1.556(7)  |
| N7–P5    | 1.598(8)  |
| N8–P6    | 1.570(8)  |
| N8–P4    | 1.582(8)  |
| N9–P5    | 1.638(8)  |
| N9–H9    | 0.8800    |
| N10–P5   | 1.644(8)  |
| N10–H10  | 0.8800    |
| O1–P1    | 1.588(7)  |
| O2–P1    | 1.586(7)  |
| O3–P4    | 1.587(7)  |
| O4–P4    | 1.599(8)  |
| P2–Cl2   | 2.001(5)  |
| P2–Cl1   | 2.014(5)  |
| P6–Cl4   | 2.009(5)  |
| P6–Cl3   | 2.020(4)  |



|             |           |
|-------------|-----------|
| C3–C1–N4    | 110.1(11) |
| C3–C1–C4    | 108.9(14) |
| N4–C1–C4    | 111.3(11) |
| C3–C1–C2    | 115.7(15) |
| N4–C1–C2    | 105.7(11) |
| C4–C1–C2    | 105.0(13) |
| C1–C2–H2A   | 109.5     |
| C1–C2–H2B   | 109.5     |
| H2A–C2–H2B  | 109.5     |
| C1–C2–H2C   | 109.5     |
| H2A–C2–H2C  | 109.5     |
| H2B–C2–H2C  | 109.5     |
| C1–C3–H3A   | 109.5     |
| C1–C3–H3B   | 109.5     |
| H3A–C3–H3B  | 109.5     |
| C1–C3–H3C   | 109.5     |
| H3A–C3–H3C  | 109.5     |
| H3B–C3–H3C  | 109.5     |
| C1–C4–H4A   | 109.5     |
| C1–C4–H4B   | 109.5     |
| H4A–C4–H4B  | 109.5     |
| C1–C4–H4C   | 109.5     |
| H4A–C4–H4C  | 109.5     |
| H4B–C4–H4C  | 109.5     |
| N5–C5–C6    | 111.3(10) |
| N5–C5–C8    | 107.9(11) |
| C6–C5–C8    | 109.7(12) |
| N5–C5–C7    | 109.7(11) |
| C6–C5–C7    | 110.4(13) |
| C8–C5–C7    | 107.7(11) |
| C5–C6–H6A   | 109.5     |
| C5–C6–H6B   | 109.5     |
| H6A–C6–H6B  | 109.5     |
| C5–C6–H6C   | 109.5     |
| H6A–C6–H6C  | 109.5     |
| H6B–C6–H6C  | 109.5     |
| C5–C7–H7A   | 109.5     |
| C5–C7–H7B   | 109.5     |
| H7A–C7–H7B  | 109.5     |
| C5–C7–H7C   | 109.5     |
| H7A–C7–H7C  | 109.5     |
| H7B–C7–H7C  | 109.5     |
| C5–C8–H8A   | 109.5     |
| C5–C8–H8B   | 109.5     |
| H8A–C8–H8B  | 109.5     |
| C5–C8–H8C   | 109.5     |
| H8A–C8–H8C  | 109.5     |
| H8B–C8–H8C  | 109.5     |
| O1–C9–C10   | 111.4(7)  |
| O1–C9–H9A   | 109.3     |
| C10–C9–H9A  | 109.3     |
| O1–C9–H9B   | 109.3     |
| C10–C9–H9B  | 109.3     |
| H9A–C9–H9B  | 108.0     |
| C9–C10–C12  | 112.2(8)  |
| C9–C10–C13  | 109.6(8)  |
| C12–C10–C13 | 110.1(8)  |
| C9–C10–C11  | 109.9(8)  |
| C12–C10–C11 | 107.5(8)  |
| C13–C10–C11 | 107.4(7)  |
| O2–C11–C10  | 109.3(7)  |

|               |          |
|---------------|----------|
| O2-C11-H11A   | 109.8    |
| C10-C11-H11A  | 109.8    |
| O2-C11-H11B   | 109.8    |
| C10-C11-H11B  | 109.8    |
| H11A-C11-H11B | 108.3    |
| O3-C12-C10    | 110.4(7) |
| O3-C12-H12A   | 109.6    |
| C10-C12-H12A  | 109.6    |
| O3-C12-H12B   | 109.6    |
| C10-C12-H12B  | 109.6    |
| H12A-C12-H12B | 108.1    |
| O4-C13-C10    | 109.6(7) |
| O4-C13-H13A   | 109.8    |
| C10-C13-H13A  | 109.8    |
| O4-C13-H13B   | 109.8    |
| C10-C13-H13B  | 109.8    |
| H13A-C13-H13B | 108.2    |
| N9-C14-C15    | 107.1(7) |
| N9-C14-C17    | 109.2(8) |
| C15-C14-C17   | 110.2(8) |
| N9-C14-C16    | 110.3(8) |
| C15-C14-C16   | 109.2(8) |
| C17-C14-C16   | 110.9(8) |
| C14-C15-H15A  | 109.5    |
| C14-C15-H15B  | 109.5    |
| H15A-C15-H15B | 109.5    |
| C14-C15-H15C  | 109.5    |
| H15A-C15-H15C | 109.5    |
| H15B-C15-H15C | 109.5    |
| C14-C16-H16A  | 109.5    |
| C14-C16-H16B  | 109.5    |
| H16A-C16-H16B | 109.5    |
| C14-C16-H16C  | 109.5    |
| H16A-C16-H16C | 109.5    |
| H16B-C16-H16C | 109.5    |
| C14-C17-H17A  | 109.5    |
| C14-C17-H17B  | 109.5    |
| H17A-C17-H17B | 109.5    |
| C14-C17-H17C  | 109.5    |
| H17A-C17-H17C | 109.5    |
| H17B-C17-H17C | 109.5    |
| N10-C18-C20   | 109.7(8) |
| N10-C18-C21   | 111.9(7) |
| C20-C18-C21   | 111.2(8) |
| N10-C18-C19   | 105.7(7) |
| C20-C18-C19   | 108.9(8) |
| C21-C18-C19   | 109.2(8) |
| C18-C19-H19A  | 109.5    |
| C18-C19-H19B  | 109.5    |
| H19A-C19-H19B | 109.5    |
| C18-C19-H19C  | 109.5    |
| H19A-C19-H19C | 109.5    |
| H19B-C19-H19C | 109.5    |
| C18-C20-H20A  | 109.5    |
| C18-C20-H20B  | 109.5    |
| H20A-C20-H20B | 109.5    |
| C18-C20-H20C  | 109.5    |
| H20A-C20-H20C | 109.5    |
| H20B-C20-H20C | 109.5    |
| C18-C21-H21A  | 109.5    |
| C18-C21-H21B  | 109.5    |

|               |          |
|---------------|----------|
| H21A-C21-H21B | 109.5    |
| C18-C21-H21C  | 109.5    |
| H21A-C21-H21C | 109.5    |
| H21B-C21-H21C | 109.5    |
| P2-N1-P1      | 119.2(6) |
| P2-N2-P3      | 121.7(6) |
| P1-N3-P3      | 122.1(6) |
| C1-N4-P3      | 130.2(9) |
| C1-N4-H4      | 114.9    |
| P3-N4-H4      | 114.9    |
| C5-N5-P3      | 129.3(8) |
| C5-N5-H5      | 115.3    |
| P3-N5-H5      | 115.3    |
| P4-N6-P5      | 124.0(5) |
| P6-N7-P5      | 124.5(5) |
| P6-N8-P4      | 119.1(5) |
| C14-N9-P5     | 128.3(6) |
| C14-N9-H9     | 115.8    |
| P5-N9-H9      | 115.8    |
| C18-N10-P5    | 126.7(6) |
| C18-N10-H10   | 116.7    |
| P5-N10-H10    | 116.7    |
| C9-O1-P1      | 116.0(6) |
| C11-O2-P1     | 114.6(6) |
| C12-O3-P4     | 118.3(6) |
| C13-O4-P4     | 116.7(6) |
| N3-P1-O2      | 109.3(4) |
| N3-P1-O1      | 108.0(4) |
| O2-P1-O1      | 101.9(4) |
| N3-P1-N1      | 119.1(5) |
| O2-P1-N1      | 107.8(5) |
| O1-P1-N1      | 109.3(4) |
| N1-P2-N2      | 119.7(5) |
| N1-P2-Cl2     | 108.8(4) |
| N2-P2-Cl2     | 108.3(4) |
| N1-P2-Cl1     | 107.1(4) |
| N2-P2-Cl1     | 111.2(4) |
| Cl2-P2-Cl1    | 100.0(3) |
| N3-P3-N2      | 114.1(5) |
| N3-P3-N4      | 102.6(5) |
| N2-P3-N4      | 113.0(6) |
| N3-P3-N5      | 113.2(5) |
| N2-P3-N5      | 107.4(5) |
| N4-P3-N5      | 106.5(5) |
| N6-P4-N8      | 119.4(4) |
| N6-P4-O3      | 108.5(4) |
| N8-P4-O3      | 108.5(4) |
| N6-P4-O4      | 108.5(4) |
| N8-P4-O4      | 108.0(4) |
| O3-P4-O4      | 102.6(4) |
| N7-P5-N6      | 112.9(4) |
| N7-P5-N9      | 114.0(4) |
| N6-P5-N9      | 103.7(4) |
| N7-P5-N10     | 107.5(4) |
| N6-P5-N10     | 113.9(4) |
| N9-P5-N10     | 104.6(4) |
| N7-P6-N8      | 119.4(4) |
| N7-P6-Cl4     | 109.9(3) |
| N8-P6-Cl4     | 109.0(4) |
| N7-P6-Cl3     | 108.7(3) |
| N8-P6-Cl3     | 108.1(4) |

Cl4-P6-Cl3

100.1(2)

## ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Kütahya’da doğdu.1992 yılında Kütahya Atatürk Lisesi’nden mezun oldu. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenimine başladı.1996 yılında aynı üniversiteden mezun oldu. 1996 yılında Sapanca Şehit Albay Güner Ekici Lisesi’nde Kimya Öğretmenliğine başladı. 2002 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı. Halen Nuh Çimento Teknik ve Endüstri Meslek Lisesi’nde Boya Teknolojisi Bölüm Şefi olarak görevine devam etmektedir.