

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

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
VE 2,2,4,4-TETRAKLORO-6,6-
DİFENİLSİKLOTRİFOSFAZATRİEN İLE
2,2-DİMETİL-1,3-PROPANDİOL REAKSİYONLARI

MEHMET GÖKÇE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr. Adem KILIÇ

GEBZE
2003

Mehmet GÖKÇE'nin tez çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye

(Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

Üye

: Yrd. Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU

Üye

: Yrd. Doç. Dr. Tülay HEKİMBAŞI

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

Tarih sayılı kararı.

ÖZET

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ve 2,2-dimetil-1,3-propandiolün pridin varlığında, argon atmosferinde THF’ de 3 gün oda sıcaklığında karıştırılması ile gerçekleştirilen reaksiyonundan, monospiro (III) bileşiği elde edildi. (III) Bileşiği daha ileri deneyler için çıkış maddesi olarak kullanıldı. Trimer, 2 mol 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile pridin varlığında, argon atmosferinde THF’de 2 gün geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ısıtıldığında (III) bileşiği yanında bispiro (IV) bileşiği elde edildi.

(III) Bileşiği ile ter-bütilamin, THF’de oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 17 gün karıştırılarak (V) bileşiği elde edildi. (III) Bileşiği, anilin ile argon atmosferinde THF’de 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak (VI) bileşiği elde edildi. 2,2, 4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien ve 2,2-dimetil-1,3-propandiol pridin varlığında argon atmosferinde diklormetanda 5 gün karıştırıldığında spiro (VII) ve bispiro (VIII) bileşikleri elde edildi.

Sentezleri gerçekleştirilen bu bileşiklerin yapıları; FT-IR, kütle spektrometresi, ³¹P, ¹H NMR spektrumlarından ve X-ışınları kırınımı ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.

SUMMARY

Hegzachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with 2,2-dimethyl-1,3-propandiol in the presence of pridyn in the mixture of THF at room temprature for 3 days under argon atmosphere and mono-spiro compound was obtained. Compound (III) was used as starting material for further experiments. Hegzachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) when reacted with 2 eqialent 2,2-dimethyl-1,3-propandiol for 2 days, in the presence of pridyn, under argon atmosphere, in the mixture of THF, under reflux, bispiro (IV) compound was obtained.

Compound (III), when reacted with ter-buthylamine for 17 days, at room temperature, under reflux, compound (V) was obtained. Compound (III) when reacted with aniline for 24 hours, under argon atmosphere, in the mixture of THF, under reflux, compound (VI) was obtained. $N_3P_3Cl_4(Ph)_2$ was reacted with 2,2-dimethyl-1,3-propandiol in the presence of pridyn, under argon atmosphere, in the mixture of DCM at room temperature for 5 days, mono-spiro (VII) and bispiro (VIII) compounds were obtained.

The structure of these compounds were elucidated by FT-IR, maas, ^1H , ^{31}P NMR spectra and x-ray diffraction measurement.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince benimle yakından ilgilenen, elde edilen olumlu neticelerde benimle aynı heyecanı yaşayan Yrd. Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU'na teşekkür etmeyi bir borç bilirim. Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü Öğretim üyelerine ve elemanlarına da teşekkür ederim.

Bu arada, yüksek lisans çalışmam süresince yardımlarını benden esirgemeyen öğretmen arkadaşlarım Aydın GÖKGÜN ve Gürçay ALKAN'a, oğlum Utku'ya ve eşime, gösterdikleri anlayış ve yaptıkları yardımlardan dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XI
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
1.1. KURAMSAL YAKLAŞIMLAR	3
1.1.1. Fosfazenin Tarihsel Geçmişi	3
1.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Yapısı	4
1.1.3. Reaksiyon Modelleri Ve İzomerleri	6
1.1.4. Halofosfazenin Aminolizi	7
1.1.5. Reaksiyon Mekanizması	9
1.1.6. Trimer İle Alkollerin Reaksiyonları	10
1.1.7. Halofosfazen İle Alkoksilerin Reaksiyonu	11
a) Deneyisel Teknikteki Çeşitlemeler	11
b) Reaksiyon Alanları	12
c) Alkoksi Fosfazenlerin Genel Özellikleri	13
d) Çözücünün Etkisi	13
e) Bazın Etkisi	15
f) Sıcaklığın Etkisi	15
g) Reaksiyon Mekanizması	16
1.1.8. Fosfazenin diollerle reaksiyonları	18
1.1.9. Friedel-Crafts Sübstitüsyonları	19
1.1.10. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları	22

2. KONUS İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR	26
2.1. Trimerin, 2,2-Dimetil-1,3-Propandiol İle Reaksiyonu	26
2.2. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-Difenilsiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil –1,3- Propandiol Reaksiyon	29
3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	30
4. DENEYSEL İŞLEMLER	31
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil- 1,3-Propandiolün Reaksiyonu	31
4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil- 1,3-Propandiolün Reaksiyonu	32
4.3. Mono-spiro Maddesinin (III), Ter-bütıl Aminle Reaksiyonu	33
4.4. Mono-spiro Maddesi (III) İle Anilinin reaksiyonu	34
4.5. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-Difenilsiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil –1,3-Propandiol Reaksiyonu	35
5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	36
5.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil-1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi	36
5.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil-1,3- Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi	38
5.3. Mono-spiro Maddesinin (III), Ter-bütıl Aminle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı analizi	42
5.4. Mono-spiro Maddesi (III) İle Anilinin reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (VI) Yapı Analizi	46
5.5. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-Difenilsiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil –1,3-Propandiol Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin (VII – VIII) Yapı Analizi	50
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER VE KISALTMALAR

FAB	Fast Atom Bombardment
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopy
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofur
TLC	Thin Layer Chromatography
Å	Angstrom

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Trimer Ve Tetramer	1
1.2. Trimerin Yapısı	4
1.3. Trimerin Genel Gösterilişi	5
1.4. Trimerin Rezonans Yapılarının Toplamı	5
1.5. Trimerin Geminal Ve Non-geminal Değişimi	6
1.6. Trimerik Fosfazen İzomerleri İçin Cis Ve Trans Yapıları	7
1.7. SN ₁ Tipi Mekanizması	9
1.8. SN ₂ Tipi Mekanizma	9
1.9. Halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler	10
1.10. Fosfor Üzerine Bir Yan Grubun Saldırısı	17
1.11. Trigonal Bipiramidal Oluşum İçin Geri Saldırı Mekanizması	18
1.12. Spiroansa Ve Monoansa Yapıları	18
1.13. Spiro Ve Açık Zincir Yapısı	19
1.14. Geminal-Difenil, Tetrafenil Ve Hekzafenilsiklotrifosfazen Bileşikleri	20
1.15. Azotun Çiftlenmemiş Elektronlarının Etkisi	22
2.1. Trimer İle 2,2-Dimetil-1,3-Propandiolün Reaksiyonundan Oluşan Ürünlerin Yapı Formülleri	27
2.2. Monoansa Ve Monospiro Bileşikleri Formül Yapıları	29
5.1. Trimerin 2,2-Dimetilpropan-1,3-Diolün Türevi (III)	36
5.2. Trimerin 2,2-Dimetilpropan-1,3-Diolün Türevi (IV)	39
5.3. I Nolu Bileşik İle Ter-bütül Aminin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün (V)	42
5.4. Monospiro Bileşik İle Anilinin Reaksiyon Ürünü	46
5.5. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-Difinilsiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil-1,3-Propandiol Reaksiyonundan Oluşan Ürünler	50

TABLOLAR DİZİNİ

TABLO	SAYFA
1.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	4
1.2. Trimerin Primer Ve Sekonder Aminlerle Verdiği Ürünler	8
2.1. Trimer İle 2,2-Dimetil-1,3-Propandiol Türevlerinin ³¹ P NMR Spektrum Verileri	27
2.2. Trimer İle 2,2-Dimetil-1,3-Propandiol Türevinin ¹ H NMR Spektrum Verileri	28
2.3. Trimerin 2,2- Dimetil -1,3 Propandiol İle Reaksiyonundan oluşan Ürünlerin Deneyisel verileri	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
3.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	30
5.1. III Bileşiğinin Kristal Verileri Ve Yapısal Özellikleri	37
5.2. III Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları Ve Açıları	38
5.3. IV Bileşiğinin Kristal Verileri Ve Yapısal Özellikleri	40
5.4. IV Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları Ve Açıları	41
5.5. V Bileşiğinin Ait Kristal Verileri Ve Yapı Özellikleri	44
5.6. V Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları Ve Açıları	44
5.7. VI Bileşiğinin Kristal Verileri Ve Yapısal Özellikleri	47
5.8. VI Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları Ve Açıları	48
5.9. VII Bileşiğinin Kristal Verileri Ve Yapısal Özellikleri	51
5.10. VII Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları Ve Açıları	52
5.11. VIII Bileşiğinin Kristal Verileri Ve Yapısal Özellikleri	54
5.12. VIII Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları Ve Açıları	55
5.13. Bu Çalışmada Yapısı Aydınlatılan Bileşikler	95

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

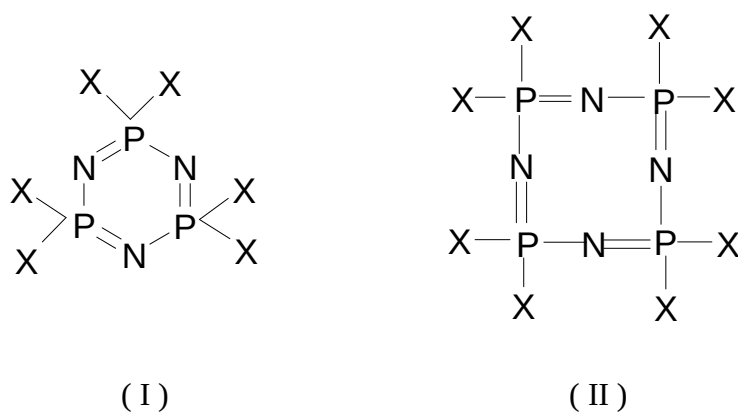
SPEKTRUMLAR	SAYFA
5.1. (III) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	57
5.2. (III) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	58
5.3. (III) Bileşiğinin Genişletilmiş Kütle Spektrumu	59
5.4. (III) Bileşiğinin X-Işını Tekniği İle Belirlenen Yapısı	60
5.5. (IV) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	61
5.6. (IV) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	62
5.7. (IV) Bileşiğinin Genişletilmiş Kütle Spektrumu	63
5.8. (IV) Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu	64
5.9. (IV) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu	65
5.10. (IV) Bileşiğinin X-Işını ile Belirlenmiş Yapısı	66
5.11. (V) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	67
5.12. (V) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	68
5.13. (V) Bileşiğinin Genişletilmiş Kütle Spektrumu	69
5.14. (V) Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu	70
5.15. (V) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu	71
5.16. (V) Bileşiğinin X-Işını Tekniği İle Belirlenen Yapısı	72
5.17. (VI) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	73
5.18. (VI) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	74
5.19. (VI) Bileşiğinin Genişletilmiş Kütle Spektrumu	75
5.20. (VI) Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu	76
5.21. (VI) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu	77
5.22. (VI) Bileşiğinin X-Işını Tekniği İle Belirlenen Yapısı	78
5.23. (VII) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	79
5.24. (VII) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	80
5.25. (VII) Bileşiğinin Genişletilmiş Kütle Spektrumu	81
5.26. (VII) Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu	82
5.27. (VII) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu	83
5.28. (VII) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu	84
5.29. (VII) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu	85
5.30. (VII) Bileşiğinin X-Işını Tekniği İle Belirlenen Yapısı	86
5.31. (VIII) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu	87

5.32. (VIII) Bileşiminin Kütle Spektrumu	88
5.33. (VIII) Bileşiminin Genişletilmiş Kütle Spektrumu	89
5.34. (VIII) Bileşiminin ^{31}P NMR Spektrumu	90
5.35. (VIII) Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu	91
5.36. (VIII) Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu	92
5.37. (VIII) Bileşiminin ^1H NMR Spektrumu	93
5.38. (VIII) Bileşiminin X-Işını Tekniği İle Belirlenen Yapısı	94

1. GİRİŞ

Bu çalışmamda fosfor ve azot atomu içeren siklofosfazenlerin yapısı incelendi.

Genel olarak, siklo- veya polifosfazenler, en iyi bilinen ve yoğun olarak çalışılan fosfor-azot türevleridir. Bunlar halkalı veya düz zincir yapısındadırlar. Bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır. Bunlar da azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Tipik iki örnek; siklik trimer (I), siklik tetramer (II) dir. (şekil 1.1)



Şekil 1.1. Trimer (I) ve tetramer (II) (X=Cl)

Siklik trimer, tetramer ve birçok fosfazen türevi beyaz kristallerden oluşmuştur. Organik çözücülerde çözünürler.

Bu çalışmamda trimer $(\text{NPCl}_2)_3$ ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda spiro şeklinde bir ürün oluştu. Elde edilen bu ürünle anilin, ter-bütilaminin reaksiyonu incelendi. Ayrıca trimerin, 2 mol 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile reaksiyonu gerçekleştirildi. Trimerin Friedel – Crafts yöntemi ile oluşturulan türevi olan $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ in, 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile reaksiyonu incelendi.

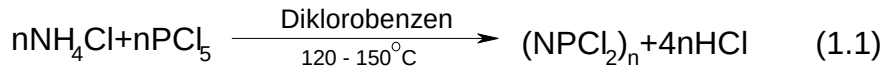
Elde edilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları; kütle spektrometresi ^{31}P , ^1H NMR, FT – IR spektrofotometresi, X-ışını kırınım teknikleri ile incelendiler. Elde edilen bilgilerle sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatıldı.

1.1. Kuramsal Yaklaşımlar

1.1.1. Fosfazenin Tarihsel Geçmişi

Trimer anorganik siklik bileşiklerin bir türüdür. Siklik fosfazenlerin genel formülü $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n=3,4,5,\dots$) dir. İlk siklik fosfor azot bileşiği NH_3 ve PCl_5 reaksiyonundan izole edilmiştir [Lieberg ve Wöhler, 1834]. Daha sonra Gladstone ve Holmes, arkasından Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak [Wichelhaus 1870], $(\text{NPCl}_2)_3$ molekül formülüne sahip bir bileşiğin varlığını göstermişlerdir. Özellikle Stokes tarafından 19. yüzyılın sonlarında yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu çalışmalar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluşturur.

1900'lerin başlarında ilk sentetik işlemlerin incelenmesi, Schenk ve Römer'in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır [Schenk ve Römer 1924]. Klorofosfazenlerin sentezleri için bir çok metot geliştirilmiştir. (1.1)



Trimer için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer ve Lotmar , 1936]. Trimerin yapısı $(\text{NPCl}_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Brockway ve Bright, 1943].

Fosfazendeki bağlanma ile ilgili ilk mantıklı teori 1958 ve 1961 yılları arasında ileri sürülmüştür. Fosfazen çatısında fosforun 3d orbitallerinin kuşatması sonucu oluşan π -bağlanmasının mevcut olduğu ileri sürülmüştür [Allock, 1972].

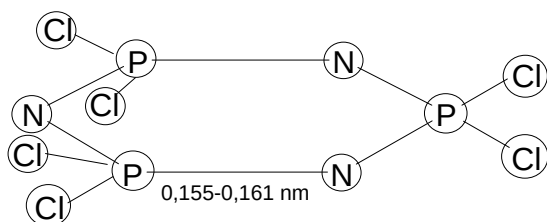
Audrieth, Staeinmann ve Toy'a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 1.1) [Audrieth, Steinmann, 1942; Audrieth, Steinmann ve Toy, 1943].

	Yoğunluk	M.p,°C	Kristal Yapısı
Trimer	1.98	114	Rhombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer		40.5-41	Rhombik
Hekzamer		90-91	Rhombik, zincir
Heptamer		-18	Rhombik, zincir

Tablo 1.1 Halkalı fosfazenlerin bazı fiziksel özellikleri

1.1.2 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)' in Yapısı

Trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelemelerinde elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Çalışmalar sonucu yapıda N-P atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur. (Şekil 1.2)

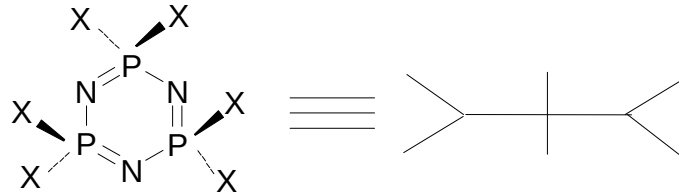


Şekil 1.2 Trimerin Yapısı

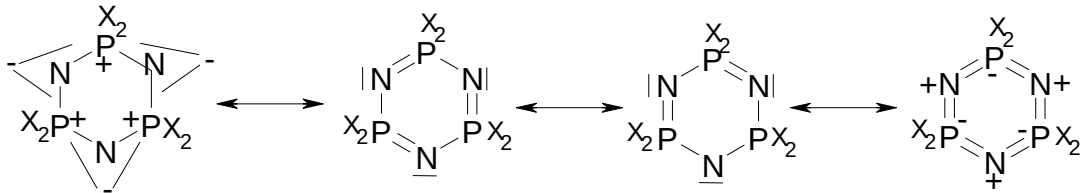
İskelet yapıda fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot atomu iki koordinatlı, üç değerliklidir. Fosforun beş tane dış kabuk elektronlarından dört tanesi azot ve klor atomları ile oluşan sigma bağları için kullanılmıştır. Azotun beş tane L- kabuğu elektronlarından iki tanesi fosfor ile sigma bağı oluşumunda kullanılmıştır. Her bir fosfor ve azot için değişmeden kalan bir elektron $d_{\pi} - p_{\pi}$ bağlarının oluşumu için fosforun 3d orbitali ile azotun 2p ve $2sp^3$ orbitalinin katışım yapması sonucu birbirini etkilemiştir. [Allcock, 1968]

Allcock yaptığı çalışmalardan sonra halkanın “sahte-aromatik” yapıda olduğuna karar vermiştir. Halka π bağlarının kurduğu iskelet yapısı sayesinde kararlıdır. π bağları her bir fosfor atomunda sonlanır.

Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının kesin detayları halen araştırma konusudur. Elektronik yapıyı tartışmak için en uygun başlama noktası, değerlik elektronları için rezonans yapılarının elde edilebilirliğinin önemidir. Rezonans yapılarının toplamı (Şekil 1.3), (Şekil 1.4) ve hesap verileri çoklu P-N bağının bazı derecelerini destekler [Allen, 1991]



Şekil 1.3 Trimerin Genel Gösterilişi



Şekil 1.4 Trimerin Rezonans Yapılarının Toplamı

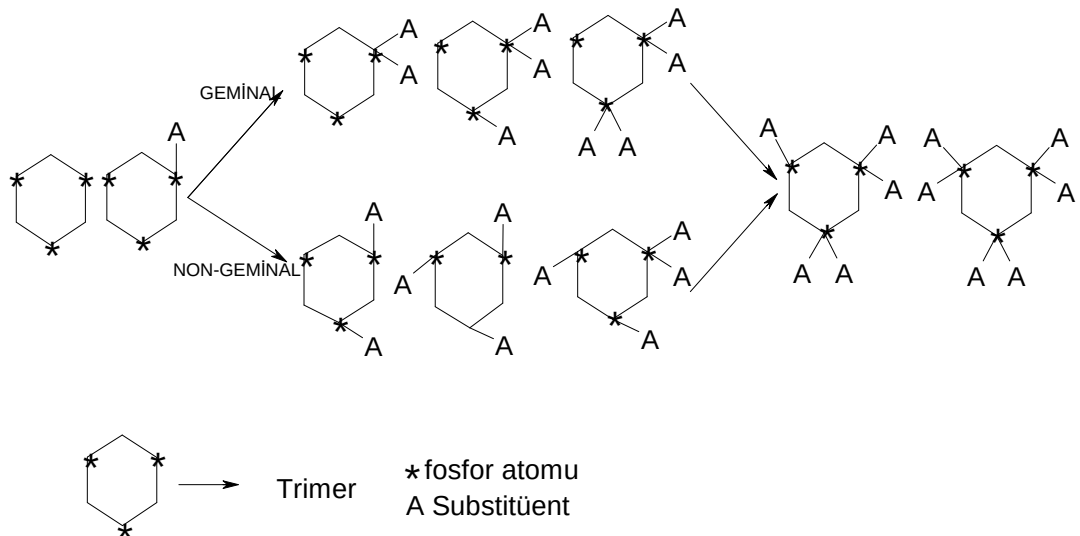
π bağları azot atomuna doğru kuvvetli polarizedir ve bunun sonucu olarak fosfor atomlarında π elektron yoğunluğu yoktur. Burada π elektronunun, azottaki çiftleşmemiş elektrondan fosforun akseptör merkezine doğru verildiği düşünülebilir [Allen, 1987]. Tamamen süstitüe trimerler, ($N_3P_3X_6$) genellikle düzlemsel halkalardır ve burada fosfor atomu tetrahedral geometriye sahiptir. Fosfor-azot bağlarının hepsi eşit ve yaklaşık 20 pm'dir. Genel yaklaşım artan süstitüent elektronegativitesi ile daha kısa halka içi bağ uzunluklarına doğrudur [Allen, 1986-1990]. Karışık süstitüentli trimer türevlerinde bağ uzunluklarının değiştiği, düzlemsel olmadığı gözlenir. 2,2- $N_3P_3X_4Y_2$ molekülünde Y'nin elektron verme eğilimi, X'ten daha büyüktür. Bu molekülde PY_2 merkezinin komşu fosfor-azot bağı uzayacak, diğer Y_2PNPX_2 parçasındaki bağ kısalacak ve X_2PNPX_2 parçasındaki değişmeden kalan fosfor-azot bağları $N_3P_3X_6$ 'da bulunan bağ uzunluklarına eşit olacaktır. Bu etkinin büyüklüğü şu örneklerle gösterilebilir, örneğin burada $X=F$ ve $Y=C_6H_5$ dir. Bu sistemde P-N uzunluğu için sırasıyla değerler 161,7 ; 153,9 ve 155,5'dir. Bu olaya bakışın basit bir yolu da; azotun çiftleşmemiş elektron yoğunluğu için yarışan $\equiv PY_2$ merkezinin, $\equiv PX_2$ merkezinden daha az etkili olduğunu önermektedir. Bu da Y_2PNPX_2 parçasında gözlenen bağ uzunluğu değişimine sebep olur [Paddock, 1986].

Bir başka elektronik yapı önermesi de şudur; sübstitüsyon reaksiyonlarında, halka dışı sübstitüentlerden fosfor atomuna π elektronu vermeyi içeren davranışlar gözlenir. Aminsiklofosfazenlerde halka dışı azot atomlarının π elektronu verme yeteneğinin halka içi fosfor merkezlerine doğru olduğu saptanmıştır. Azot atomunun geometrisi trigonal düzlem ve halka dışı fosfor-azot bağının uzunluğu yaklaşık 161 pm'dir. İki koordinatlı halka dışı oksijen atomlu türevlerde, oksijen atomunun yüksek elektronegativitesi, halka dışı çiftlenmemiş elektronların delokalizasyonuna engel olur. Son dönemdeki çalışmalar göstermiştir ki, fosfazenlerde vinil grubunun, oksijenin çiftlenmemiş elektron yoğunluğunu alma yeteneği, fosfazenin diğer sübstitüentlerinden kuvvetlice etkilenir. [Haddon, 1985]

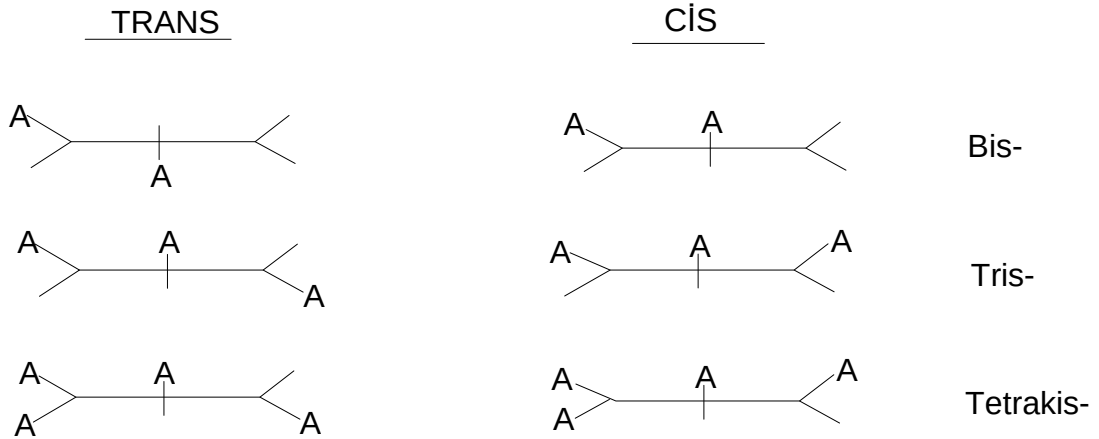
Yapılan çalışmalarda P-Cl bağınınuzunluğu $1.97 \pm 0.03 \text{ Å}$ ve P-N bağının uzunluğu $1.65 \pm 0.03 \text{ Å}$ olarak bulunmuştur. Cl-P-Cl bağ açısı $107-110^\circ$ ve $\angle \text{NPN} = \angle \text{PNP} = 120^\circ$ dir [Brockway, 1943].

1.1.3. Reaksiyon Modelleri Ve İzomerleri

Trimerin yapısındaki klorun yer değişimi iki farklı şekilde düşünülür. Birincisi klor atomları farklı fosfor atomlarında yer değiştirdiğinde meydana gelir. Buna klorun fosforda nongeminal değişimi denir. Klorun aynı fosfor atomunda başarılı şekilde yer değiştirmesi ile geminal bir değişim olduğu söylenir. Bu değişimler aşağıdaki şekilde gibidir. (Şekil 1.5)



Şekil 1.5 Trimerin Geminal ve Non-Geminal Değişimi

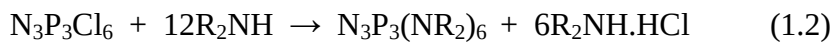


Şekil 1.6 Trimerik Fosfazen İzomerleri İçin Cis ve Trans Yapıları

1.1.4 Halofazenlerin Aminolizi

Halofosfazenler primer ve sekonder aminler ile hidrojen halejör ayrılması şeklinde reaksiyona girerler ve amino süstitüe fosfazenleri oluştururlar.

Aminin aşırısı çoğu kez hidrohalejör tutucusu olarak davranır. Benzer şekilde dimetil amin veya piperidin gibi sekonder aminler de halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile ye değiştirerek aminofosfazenleri oluştururlar (1.2).



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

Son yıllarda aminoliz reaksiyonları ilgi çekmektedir. Bazılarının mekanizma bilgileri mevcuttur. Bir çok amin ile fosfazenlerin reaksiyonları incelenmiştir.

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

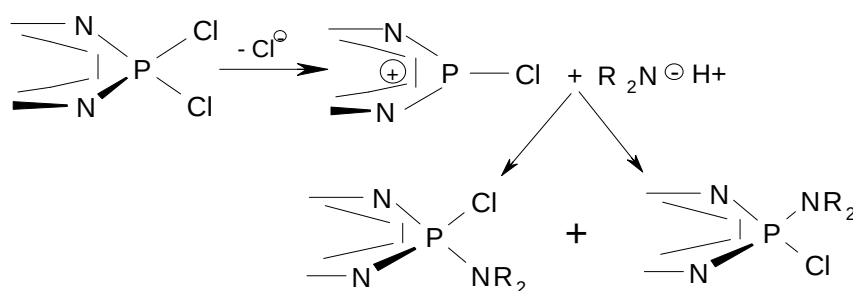
Trimerin, primer ve sekonder aminlerle aminoliz reaksiyonlarından oluşan çeşitli izomerik türevleri Tablo 1.2’de gösterilmiştir.

N ₃ P ₃ Cl ₆ 'nin Primer Aminlerle, bis-amino Türevleri			Bis			Tris			Tetra		
			Gem	Cis	Trans	Gem	Cis	Trans	Gem	Cis	Trans
RH	non-geminal	geminal									
NH ₃	—	—									
NH ₂ Me	+	+									
NH ₂ Et	+	—									
NH ₂ Pr ⁱ	+	+									
NH ₂ Bu ^t	—	+									
NH ₂ CH ₂ Ph	+	+									
NH ₂ Ph	—	+									
<u>Sekonder aminlerle</u>											
NHMe ₂			+	+	+	+	+	+	—	+	+
MHEt ₂			—	+	+	+	+	+	—	+	+
NHC ₄ H ₈			+	+	+	+	+	+	—	+	+
NHC ₅ H ₁₀			—	+	+	+	+	+	—	+	—
NHMePh			—	+	+	+	+	+	—	—	—
NH(CH ₂ Ph) _n			—	+	+	—	—	—	—	—	—

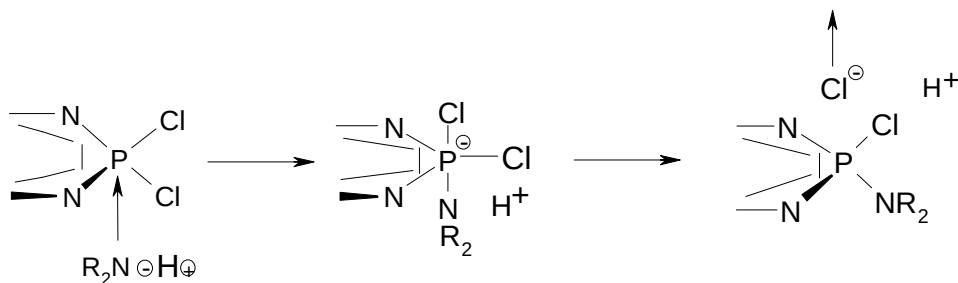
Tablo 1.2 Trimerin primer ve sekonder aminlerle verdiği ürünler.

1.1.5. Reaksiyon Mekanizması

Reaksiyon mekanizmasının iki basit yorumu, aminin saldırması için bir evvelki halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 1.7) S_N^2 bimoleküler reaksiyon tipi (Şekil 1.8) 'dir. Mekanizma eş zamanlı bimoleküler tipi, tetrakoordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma trigonal bipiramidal geçiş halinin oluşumu ile karakterize edilir.

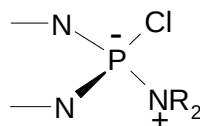


Şekil 1.7 S_N1 tipi mekanizması



Şeki 1.8 S_N2 tipi mekanizması

Bir halosiklofosfazenin aminolizi, basit bir S_N2 tipi mekanizmayı takip ederse fosfor üzerindeki bir halojen atomunun amino ile yer değiştirmesi aynı fosfor atomunda ikinci bir amino molekülünün saldırı eğilimini azaltmalıdır. Aminden fosfora doğru olan indüktif elektron verilmesi ve azotun çiftlenmemiş elektronunu fosforun d_{z^2} orbitallerine vermesini içeren π - etkilerinin her ikisi de fosfordaki elektron yoğunluğu ile artar, nükleofil saldırıyı geciktirir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler

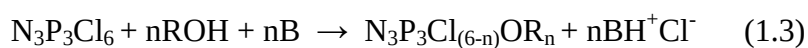
Hacimli aminogrupları tarafından oluşturulan sterik engellerin de bu fosfor atomuna nükleofilin yaklaşmasına engel olması beklenir. Bundan dolayı, geminal – olmayan süstitüsyon yolu, birçok aminde ve özellikle kuvvetli bir şekilde eltron veren ve yoğun amino birimleri için gözlenmelidir. Yalnızca en küçük boyutlardaki zayıf aminlerden, geminal olarak süstitüe olmuş ürün vermesi beklenebilir. Eğer, S_N1 tipi mekanizme meydana gelirse, fosfor üzerinden bir halojen atomunun iyonizasyonu, aynı fosfor üzerinde eltron verebilen bir süstitüentın bulunması ile kolaylaşabilir. Geminal süstitüsyon yolu baskın olabilir ve bu, amindeki yoğun sterik etkilere oranla daha da yoğun olabilir.

Aminoliz reaksiyonları için şu gerçekler özetlenebilir:

- Geminal süstitüsyon yolları, amonyak, t-bütülamın, anilin veya etilenimin $(N\text{PCl}_2)_3$ ile reaksiyonlarında elde edilen veriler ile belirlenir.
- Dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, *N*-metilanilin ve dietilaminin klorofosfazenler ile reaksiyonlarında geminal – olmayan mekanizmalar baskındır.
- Metilamin ve izopropilamin, hem geminal hem de geminal olmayan ürünler verirler.
- Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, geminal olmayan trans süstitüsyon cis'e göre çok daha fazla oluşur.

1.1.6 Trimer İle Alkollerin Reaksiyonları

Trimerin , alkol ile reaksiyonundan alkoksi türevleri oluşur. Alkoksi reaksiyonunda tam yer değiştirme gerçekleşebilir. Bu reaksiyonda HCl tutucusu olarak pridin ve trietilamin gibi bazların varlığı gerekir (1.3).



Alkolün trimerle reaksiyonu, amin ile trimer arasındaki reaksiyona göre daha yavaştır. Çünkü alkol daha zayıf nükleofildir.

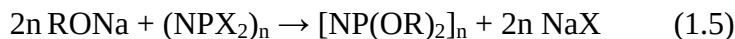
1.1.7 Halofosfazen İle Alkoksilerin Reaksiyonu

Halofosfazenlerin alkoksitler ile olan reaksiyonları aşağıdaki şekilde genelleştirilebilir (1.4).



a) Deneysel Teknikteki Çeşitlemeler

ROH nükleofili, kararlı bir alkol veya diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol yerine sodyum alkolat kullanılır. Böyle durumlarda sodyum klorür, reaksiyonda bir ürün olarak çöker (1.5)



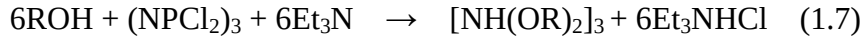
Serbest alkol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi bir baz hidrohalojenür asitini tutmak için kullanılır.

Nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organo fosfazenlerin sentezinde en kolay yöntemlerden biridir. Reaksiyon kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdır ve kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler.

Nükleofil olarak sözkonusu alkolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin bir alkol ile sodyumhidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu alışılmış bir tekniktir (1.6).



Sodyum hidroksit tanecikleri, bir alkolün bir halosiklofosfazen ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı hidrofobik bir çözücünde reaksiyon yapıldığı zaman kullanılır. Sonuçta, trietilamin veya pridin gibi tersiyer bir organik amin, hidroklorür akseptörü olarak kullanılır (1.7).

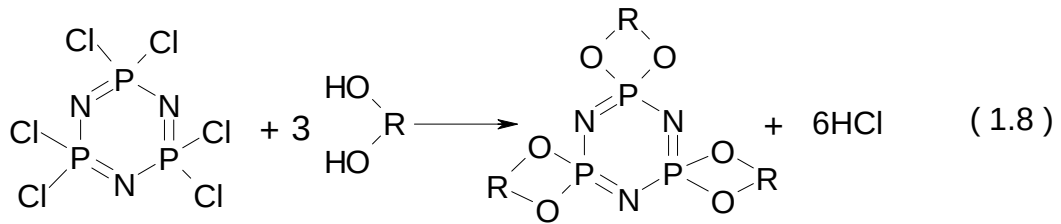


Reaktif olmayan hemen hemen her çözücü bu reaksiyonlar için kullanılabilir. Özellikle THF veya dietil eter gibi alifatik eterler kullanılır. Nemi tutmak için standart cam ekipman kullanılmasına rağmen çözücü olarak pridin kullanıldığı zaman yüksek vakuma dayanıklı cam düzenekler kullanılmalıdır.

b) Reaksiyon Alanları

Çok çeşitli alkoksi fosfazenler hazırlanabilir. Aşağıda belirtilen alkoksi grupları fosfazen halkasına atakta bulunurlar. CH_3O^- , $C_2H_5O^-$, $nC_3H_7O^-$, $i-C_3H_7O^-$, $CH=CHCH_2O^-$

Aşağıdaki eşitlikte (1.8) belirtildiği şekilde dioller kullanıldığı süstitüsyon reaksiyonlarında P atomu üzerinde halkalı yapının oluşması muhtemeldir.



Bu türevler süstitüsyon mekanizmalarının açıklanmasına yardımcı olur. Floro veya bromofosfazenler ile alkoksitler arasında süstitüsyon reaksiyonlarının tamamlanması muhtemeldir.

Çok yüksek molekül ağırlıklı fosfazenler metoksit, etoksit, fenoksit veya benzer nükleofillerle muamele edildiği zaman halojenin tamamen yer değiştirdiği reaksiyonlar

gerçekleşir. Yalnızca dioller ile halkalaşma prosesleri için siklik trimerin veya daha yüksek homologların süstitüsyonları arasında mekanistik farklar vardır.

c) Alkoksifosfazenlerin Genel Özellikleri

Genel olarak $[NP(OR)_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı P-N türevleri arasındadır. Sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlı $-OR$ süstitüentinin yapısına bağlıdır.

Tamamen süstitüe olmuş alkoksifosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır. Organik çözücülerde çözünebilir beyaz kristal katılardır. Fakat $[NP(OEt)_2]_3$, $[NP(OBu^t)_2]_3$ veya 4 veya $[NP(OMe)_2]_5$ veya 7 gibi alkoksifosfazenler oda sıcaklığında renkli sıvıdırlar. Trimerin floalkoksi grupları bağlandığında erime noktaları düşer. Oluşan materyal yanmaya dayanıklı, düşük sıcaklık hidrolik akıcıları gibi yararlı özelliklere sahip olur. Alkoksifosfazenler yüksek polimerler elastik veya bükülebilir film şeklinde materyallerdir. Bazı durumlarda bu materyal $-80^\circ C$ 'ye kadar soğutulduğunda bile bükülebilirlik özelliğini kaybetmez.

Floalkoksifosfazenler hariç, alkoksifosfazenler ısıtıldığında, siklofosfazenlere dönüşür. Bunlar hidrolize karşı ariloksi bileşiklerden daha duyarlıdır.

Alkoksifosfazenlerin çoğu oda sıcaklığında açıkta bırakıldığı zaman oldukça kararlıdır. Floalkoksifosfazenler doğal hidrolize ve ısıya karşı müstesna şekilde kararlıdır. Beş üyeli halkalı grup fosfora atak yaptığı zaman çözücünde hidroliz gerçekleşir. Fakat fosfor atomu üzerinde spiro olarak düzenlenen altı ve yedi üyeli halka sistemi oluşturan türevler hidrolitik kararlılık gösterir. $[NP(OMe)_2]_3$ suda çözünür.

Alkoksifosfazenler suni ipekli kumaşlarda alev geciktirici olarak geliştirilmiştir.

d) Çözücünün Etkisi

Bu tip süstitüsyon reaksiyonları için susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietiler, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, ksilen, aseton, metiletil keton, piridin ve süstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir.

Çözücü seçilirken birkaç önemli husus hesaba katılmalıdır. Bu yüzden P-X bağlarının hidrolizinden kaçınmak için sübstitüsyon sırasında susuz şartlar sağlanmalıdır. THF, dioksan ve piridin gibi hidrofilik çözücüler kullanılmadan önce iyi bir şekilde kurutulmalıdır. Çözücü ve reaktif olarak kullanılan alkoller de kurutulmalıdır. Baz olarak katı KOH, NaOH kullanıldığı zaman reaksiyon ksilen, benzen, tolien gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Çünkü reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılmalıdır. Suyun reaksiyon ortamından bu şekilde uzaklaştırılması reaksiyonu etkileyebilir.

İkinci önemli çözücü etkisi; polaritesi ve ortamda Na tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin; sodyum alkoksit'in çözünebildiği fakat sodyum klorürün çözünemediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu tip çözücülerdir.

Reaksiyon hızı ve mekanizma üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Daha polar çözücülerin, alkoksit iyonlarını iyonizasyona uğratarak, sübstitüsyon hızını artıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Bu görüşü destekleyen deliller Shaw ve Coroll'un heksaklorosiklotrifosfazen alkitiyo bileşiklerinin reaksiyonlarının incelenmesinden elde ettiği sonuçlar ile sağlanmıştır. Çözücü olarak THF kullanıldığında dört klorun yer değiştirdiği görülmüştür. Genel olarak sübstitüsyonun kolaylığı sistemin şu şekilde değişmesi ile azalır. ($\approx 100^\circ\text{C}$) Dimetilformamid > kaynama noktasında diglym > kaynama noktasında tetrahidrofuran > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietileter. Bu sıra reaktifte Na^+ iyonunun solvatasyonunun beklenen azalmasıyla yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki; dimetilformamid hariç bu ortamların hepsinde reaksiyon heterojendir. Böylece reaktif çözünürlüğü etkisi farklılıklar için makul olabilir. Çözücü halojen atomlarının yer değiştirme sayısı üzerinde aşık bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir. Örneğin oda sıcaklığında dietileterde etan -, propan-, bütan- veya izobütantiol yalnızca iki halojen atomuyla yer değiştirir. Reaksiyon süresi ve reaktif konsantrasyon artırılabilir normal olarak başka reaksiyon olmaz. Eterin kaynama noktasında geri soğutucu altında 7 gün ısıtılarak yapılan reaksiyondan bir tetrakis-(etiltiyo) türevi izole edilebilmiştir. Tetrahidrofuran da geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonda ise; tamamen sübstitüe olmuş etan -, n-propan-,n-bütan- türevleri elde edilmiştir [Shaw, 1966] .

Alkolleme ve aminleme gibi diğer nükleofilik süstitüsyonlar farklı çözücülere karşı bu kadar hassasiyet göstermezler [Allcock, 1972].

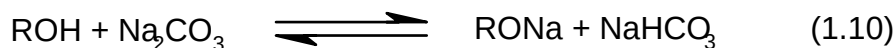
e) Bazın Etkisi

Klorofosfazen ile alkol reaksiyona sokulmadan önce ortama bir baz konulmalıdır. Çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin yüksek sıcaklıkta sertleşmesi için baz konulmayabilir. Yine de HCl tutucusunun varlığı prosesi önemli derecede kolaylaştırır. Baz yokluğunda alkantiyoller ve fenil tiyoller kloro veya alkoksi siklofosfazenler ile ısıtıldığı zaman süstitüsyon olmaz.

Alkoksi Na tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlar genellikle çok temiz, hızlı ve kolaydır. Yan ürün olan sodyum klorürün uzaklaştırılması da kolaydır. Alkollerin Na tuzları, THF veya eterde çözülmüş reaktif üzerine metalik sodyumun ilavesi ile hazırlanır. Kuvvetli asidik alkol kullanıldığı zaman reaktifin tuzunu hazırlamak için NaH ve KH kullanılır. Alkol Na veya diğer yakıcı alkalilerle yan reaksiyon verdiği zaman bu metod uygun değildir. Bu şartlar altında HCl tutucusu olarak Na₂CO₃ , piridin veya Et₃N kullanılarak ılımlı reaksiyon ortamı oluşturulur (1.9). Bu yöntem özellikle spirociklik fosfazenlerin eldesinde kullanılır .

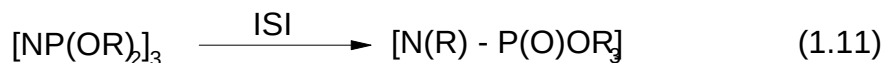


Bu reaksiyonlarda hidrohalojenür tutucu olarak bir bazın bulunması tam anlamıyla gerekmez, çünkü bu tip bazı reaksiyonlar bir baz olmaksızın da gerçekleşir. Na₂CO₃ , tiolleme prosesinde hidrohalit tutucu olarak kısmen kullanılır(1.10).



f) Sıcaklığın Etkisi

Klorofosfazenler ile bazı flor içermeyen alkol veya alkoksitlerin reaksiyonları alkoksi siklofosfazenin bir oksofosfazene dönüşmesinden kaçınmak için uygulanabilir en düşük sıcaklıkta tamamlanmalıdır (1.11).



-OR metoksi veya etoksi olduğu zaman bu çeşit dönüşümler yavaş olarak oda sıcaklığında bile gerçekleşebilir. Bu yüzden heksaklorosiklotrifosfazatrien ile CH_3ONa reaksiyonu benzen – metanol çözücü sisteminde 0°C de tamamlanır. Etanol, piridin ve trimer etkileşmesi $0^\circ - 5^\circ\text{C}$ de oluşur. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ yerine n-bütanol kullanıldığında reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir. Yan reaksiyon oluşumundan kaçınmak için bazı spirosiklofosfazenlerin oluşumu için ılımlı reaksiyon şartları tercih edilir. Örneğin; piridinde katekol ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonu -8°C ile 30°C de meydana gelir.

Daha ağır sıcaklık şartları ($30- 120^\circ\text{C}$), nükleofil olarak izopropoksi, benziloksi, fenoksi veya fluoroalkoksi kullanıldığında uygulanabilir. Ariloksi- ve fluoroalkoksi fosfazenlere dönüşmezler. Fakat, 250°C de fluoroalkoksi gruplarının bir molekülden diğer bir moleküle geçebildikleri de unutulmamalıdır.

g) Reaksiyon Mekanizması

Alkolleme sırasında reaksiyon mekanizmasının yapısı hidroliz, aminleme ve halofosfazenlerin iskelet değişimi reaksiyonların mekanizmaları ile bağlantılıdır. Alkolleme reaksiyonlarının mekanizmaları hakkında uygun deliller tamamlanmamıştır. Fakat birkaç uygun durum şu şekildedir.

1- Reaksiyon ortamına baz konmaz ise alkol ile halofosfazen arasındaki direkt reaksiyon, süstitüe fosfazenlerden ziyade bozunma türlerinin olduğu yavaş bir reaksiyondur. RONa kullanıldığında alkol ile güçlü bir baz ortama konulduğunda reaksiyon hızlıdır. Alkoksit iyonları süstitüsyon sırasında aktif iyonlardır. Sorokin ve Latov nükleofilin EtONa değil EtO^- iyonu olduğunu göstermiştir. CH_3ONa iyonlarına ayrışması yüksek dielektrik sabitinin fazlalığı bu süstitüsyon hızının artmasına neden olmuştur.

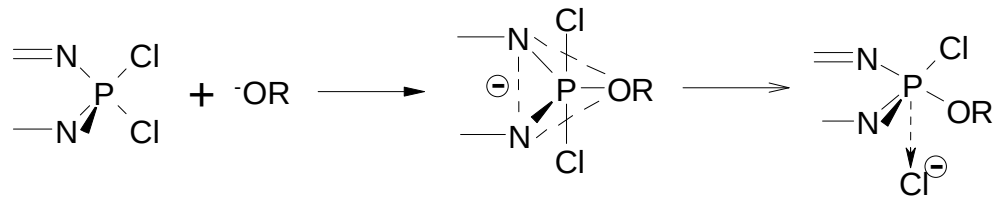
2- Süstitüsyon derecesi ve halojen yer değiştirme biçimi nükleofilin sterik karakterine bağlıdır. Dallanmış alkoksitler sterik etkiden dolayı oldukça zor reaksiyon verir.

3- Bazı alkoksitler non-geminal olarak bağlanır. Bunun nedeni, alkoksit grupları fosforu elektron verir. Dolayısıyla $-\text{OR}$ grubunun bağlı olduğu Cl-P-OR reaktifliği Cl-P-Cl

grubununkinden düşüktür. Alkoksifosfazenlerle yapılan polarografik incelemelerin sonuçlarına göre, fenil gruplarının içerdiği rezonans etkileri, elektron sağlanmasından sorumludur. Oksijen üzerindeki eşleşmemiş elektron çiftinin P doğru akması muhtemeldir.

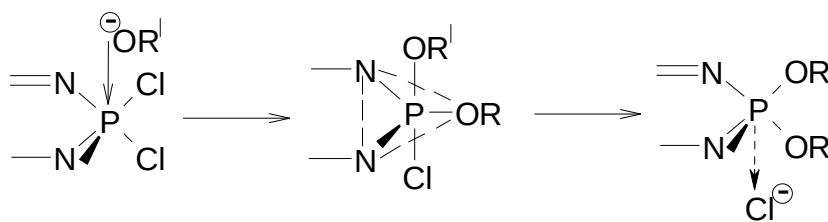
4- Trimerdeki klor atomları bütoksit iyonları ile yer değiştirdiği zaman reaksiyon hızı $(\text{NPCl})_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBu}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2$ sırasıyla azalır. Bunun sebebi aktivasyon enerjisinin sırasıyla artmasından kaynaklanır. Hızın azalması Bütoksi gruplarından halkaya elektron akması sebebiyle SN_1 tipindeki mekanizma imkansız hale gelir. Çünkü P-Cl bağındaki P^+Cl^- ye doğru iyonizasyon artar. Böylece hız artar. Kinetik bilgiler gerçekte SN_2 tipinde reaksiyon olduğunu göstermiştir.

5- Mekanizma SN_2 tipli proses tarafından üretilmiş ise geçiş durumunda fosfora nükleofil yaklaştırmak için iki ihtimal vardır. Birincisi aşağıdaki (Şekil 1.10) mekanizmada gösterildiği gibi halka düzlemindeki fosfor üzerine bir yan saldırıyı içerir.



Şekil 1.10 Fosfor Üzerine Bir Yan Grubun Saldırısı

Ayrılan grubun karakterine bağlı olarak konfigürasyon değişir veya aynı kalır. Trimer üzerine atak yapan bütoksit iyonları için aktivasyon enerjisinin düşük entropi değerine sahip olması bu reaksiyon için delildir. İkincisi ve daha mantıklısı Trigonal bipiramit yapısından geçiş durumu yaklaşma konfigürasyonu dönüşümü ile arka taraftan atakla olur (Şekil 1.11).



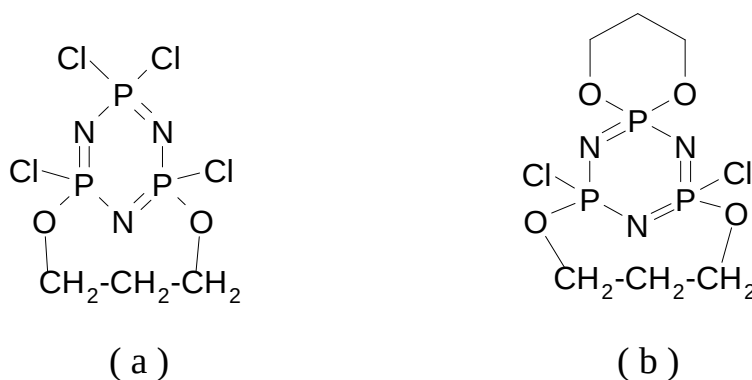
Şekil 1.11 Trigonal Bipiramidal Oluşum İçin Geri Saldırı Mekanizması

Bu daha mantıklı görünür. Çünkü atak yapan nükleofil dolmamış d_z^2 orbitalinin Z eksenı boyunca fosfora yaklaşabilir. Bu tip bir mekanizma için ilave deliller OH^- , MeO^- gibi nükleofiller ve spirosiklik fosfazenler arasındaki reaksiyonların sonuçlarından sağlanır.

1.1.8 Fosfazenin Diollerle Reaksiyonları

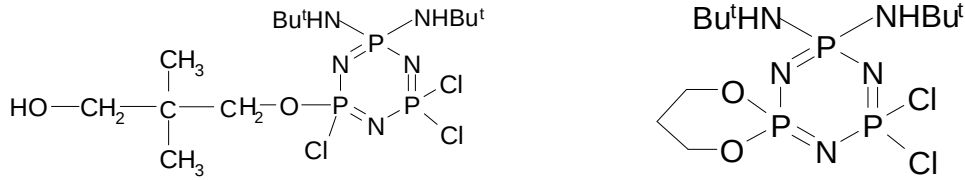
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın simetrik diollerle reaksiyonları incelenmiş ürünlerin farklı tür formasyonları izole edilmiştir.

$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ nın 1,3 propandiol ile reaksiyonundan monoansa (Şekil 1.12.a), spiroansa (Şekil 1.12.b) yapıları elde edilmiştir.



Şekil 1.12 Spiroansa ve Monoansa Yapıları

$N_3P_3Ph_2Cl_4$ ve $N_3P_3(NHBut^t)_2Cl_4$ geminal yapılarının 1,3-propandiol ile reaksiyonları üzerinde çalışılmıştır. Spiro ve açık zincir ürünleri izole edilmiştir (Şekil 1.13). Bis t-bütilamin türevinin kristal yapısı X ışınları ile analiz edilmiştir.

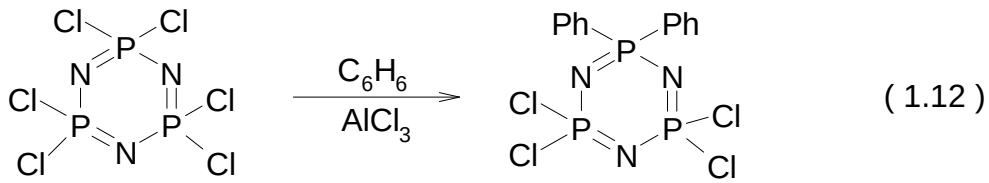


Şekil 1.13 Spiro ve Açık Zincir Yapısı

1.1.9 Friedel-Crafts Sübstitüsyonları

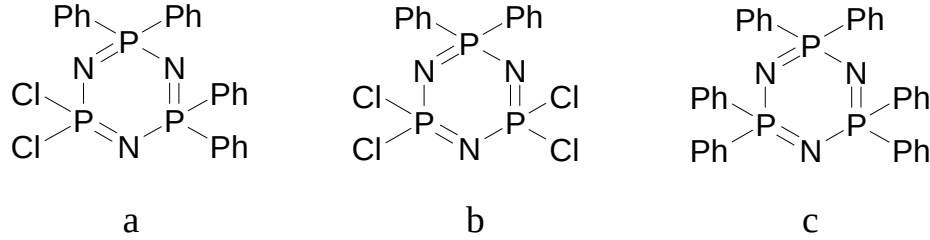
a- Reaksiyon Karakteristikleri ve Faaliyet Alanı

1. *Fenilleme İçin Şartlar:* 1,1 – difenil- 3,3,5,5 – tetraklorasiklotrifosfazatrien molekülünün sentezi, ilk defa 1942 yılında Bode ve Bach tarafından trimer ile benzenin, alüminyum klorür varlığında etkileştirilmesi ile yapılmıştır [Bode 1942] (1.12)



Shaw ve çalışma arkadaşları, iki fenil grubundan daha fazlasının Bağlanması için farklı reaksiyon koşullarının gerektiğini göstermişlerdir [Shaw 1964]. Örneğin; difenil türevi, 1:2 mol oranında trimer ve alüminyum klörür karışımının birkaç gün geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılmasıyla %25-40 verim ile elde edilir. Alüminyum klörürün daha fazla oranda kullanılması reaksiyon verimini arttırmaz, fakat toz alüminyum veya trietilaminin eklenmesinin, arilasyon hızını artırdığına dair kanıtlar mevcuttur. Geminal – tetra fenil bileşiğinin (Şekil 1.15/I) %41 verim ile beraberinde %16 verimle (Şekil 1.15/II) bileşiğinin elde edilmesi için altı hafta haftalık bir reaksiyon gereklidir. Tetra fenil türevi elde etmek için, altı haftalık Friedel-Craft reaksiyonunda

başlangıç maddesi olarak difenil türevi kullanıldığında verim yükseltilebilir (%46) ve hekza fenil siklotrifosfazen (Şekil 1.14.c) bileşiği de %6'lık verim elde edilir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14 Geminal – difenil, tetrafenil ve hekza fenilsiklotrifosfazen bileşikleri.

Şekil 1.14.c bileşiğini daha yüksek verimle hazırlamak için, b bileşiği ile benzenin ve alüminyum klorürün reaksiyonu 150°C'de 48 saat paslanmaz çelikten bir otoklavda gerçekleştirilir. a ve c bileşiklerinin yapıları, difenil fosfinikasitin ve fosforikasitin (a için) ve yalnızca difenilfosfinik aside (c) hidrolizi ile ispatlanmıştır.

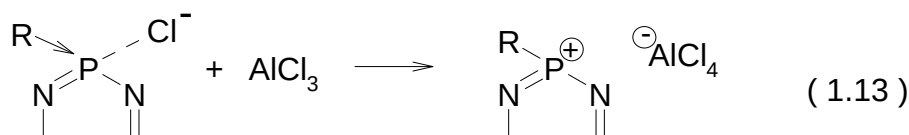
2.Diğer Ligandların Bağlanması: Tolilsiklofosfazenler; $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ veya $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ ve toluen arasındaki AlCl_3 varlığındaki reaksiyon ile hazırlanabilir, ağır reaksiyon şartları gerektirir. Örneğin; $\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cl}_4$ bileşiğinin bis-tolil türevleri, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ bileşiğinin toliendeki 80 saatlik reaksiyonundan hazırlanmıştır.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin, klor benzende 48 saat kaynatılmasıyla bir mono-süstitüe türev $\text{N}_3\text{P}_3(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})\text{Cl}_5$ ve iki izomerik bis-aril türevi $\text{N}_3\text{P}_3(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_2\text{Cl}_4$ oluşur. 11 günlük reaksiyon sonucu bir tetrakis- ve bir hekzakis ($p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) türevi oluşur. Klor benzenin bu reaksiyondaki reaktifliği, bağıl olarak yüksek reaksiyon sıcaklığına göre değişir [Allcock, 1972].

b- Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizmaları

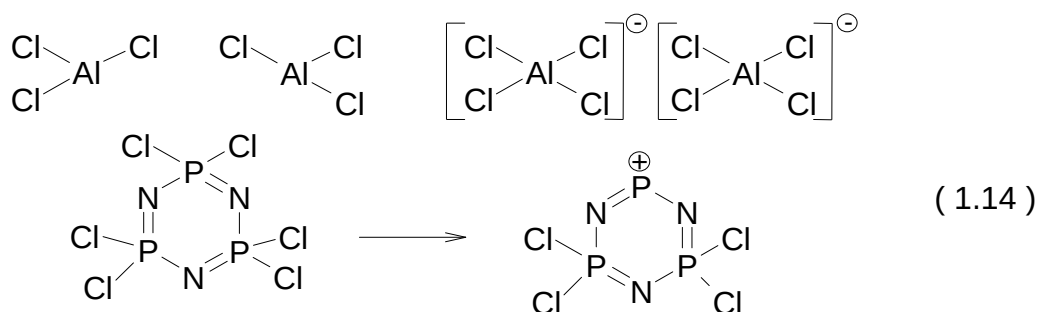
Bu proses için önemli bir mekanizma, şu şekilde açıklanabilir: 1- $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ 'in arilasyonu sırasında mono-, tris, pentakis-aril türevlerinin oluşmaması, 2- Süstitüsyonun geminal yolu, 3- Geminal-difenil veya tetra fenil gruplarının ardışık arilasyon üzerindeki hız geciktirme etkisi, 4- Dimetilamino grupları, aril gruplarını aynı fosfor atomuna doğru yönlendirir, uzak bir PCl_2 birimine yönlendirmez. Ph-P-Cl birimindeki fenil grubunun,

Cl-P-Cl grubundaki klor atomundan daha etkili olduğu görülür. Bu durumda, elektronun bir ligandtan karşılanması, PCl bağının elektronları ile klorun ayrılmasını desteklediği görülür (1.13). Bu etkenin daha fazla onaylanması, elektron veren bir dimetil amino grubunun bir fenil grubunu, PCl₂ parçasını uzaklaştırmasından ziyade geminal pozisyonu yönlendirmesi durumundan sağlanır.



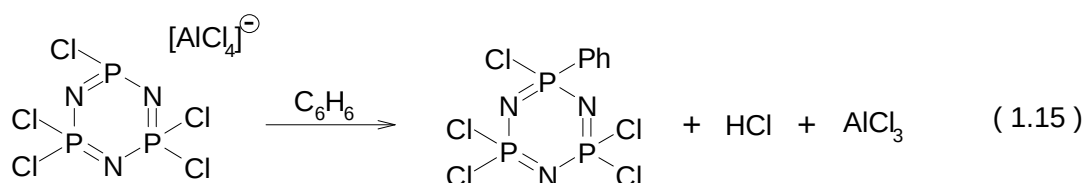
Benzer şekilde tolil gruplarında geminal olarak bağlanır. Diğer bir yandan, bir *p*-kloro fenil birimindeki elektron-çekme etkisi, bir mono(*p*-klorofenil)-pentaklorosiklotrifosfazenin neden izole edilebildiğini açıklayabilir.

AlCl₃ katalizörü, bu reaksiyon için çok gereklidir, yüksek sıcaklık reaksiyonları için bile katalizör olmaz ise, (NPCl₂)₃, nicel olarak benzen çözeltisinden geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, diğer Friedel-Crafts reaksiyonlarındaki gibi, P üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için iyonun fosfordan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktır (1.14). Bu adımda farklı araştırmacılar tarafından iki alternatif yorum önerilmiştir. Birincisinde, yapısı N₃P₃Cl₆.2AlCl₆ olan kompleksin izolasyonunun ve reaksiyonun stokiometrisinin kanıt olarak verilmesidir. Burada iyonize olmuş fosfazenyum yapısı reaktif bir ara üründür.



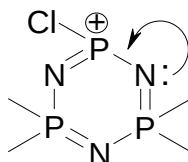
Diğer öneri de, basit fosfazenin tipindeki türlerin bir klor iyonunu uzaklaştırarak fosfazenyum yapısının oluşmasıdır. Daha sonra oluşan bu türler bir aromatik molekül üzerine elektrofilik saldırı yaparlar. HCl, AlCl₃ serbest kalır (1.15). Fosfazenyum

tipindeki ara ürünlerin varlığı, klorofosfazen polimerizasyon reaksiyonlarında ara ürün olan benzer türler için kanıt olması görüşü de mantıklıdır.



Fosfanezyum tipi ara ürünler, fenil ve tersiyer-amino fosfazenlerin AlCl_3 varlığındaki *cis-trans* izomerizasyonunun sebebini izah eder.

Reaksiyon yavaşlığı için sebepler, oluşan katyonun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteristikleri ile ilgilidir. Bundan dolayı, fosfazenyum gibi türlerin benzen üzerine saldırısı, yapıya ağır fenil gruplarının eklenmesinden dolayı geciktirilebilir. Biraz daha fazla yorum, fosfazenyum elektrofiliğinin, pozitif yükün dağılması ile azaltılması şeklinde yapılabilir. Bunun nedeni, (Şekil 1.16)’de gösterildiği gibi azotun çiftlenmemiş elektronun etkisidir [Allock, 1972].



Şekil 1.15 Azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisi

1.1.10. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

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

Fosfazen türevlerinin araştırılmış olan uygulama alanlarından bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz:

a- Sıvı Kristal: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien kendisi sıvı kristal özelliği göstermez. Çeşitli ligandların süstitüsüyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özelliği gösterdiği tespit edilmiştir. Son yıllrda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır [Moriya ve Kajiwara, 1985; Allock, 1995].

Sıvı kristal maddeler hesap makineleri, telefonlar, saatler, ofis ekipmanları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde ve benzeri birçok yerde kullanılmaktadır.

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

b- Gaz Geçirgenliği: İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O₂, N₂, CO₂, He, CH₄, CO, SO₂, H₂S gibi gazlarla denemeler yapılmıştır [Allcock, 1993; Peterson, 1993].

c- Gaz Sensörü: Fosfazen türevlerinin gaz sensörü olarak uygulamaları üzerindeki çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O₂ [Manners, 1996] gazı ve nem [Zerbi, 1996] için sensör özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

d- Tıbbi Uygulama Alanları: Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve değişik sonuçlar elde edilmiştir. Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

1. Kanser tedavisinde anti kanser ajanı olarak: Fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde yapılan deneylerinde tümör oluşumunu önleyici etki gösterici bulunmuştur [Lahan, 1980; François, 1981].

2. İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazen türevleri çeşitli hastalıklara neden olan bakterilere karşı etkili oldukları bulunmuştur [Wunsch ve Kiener, 1975; Kiener, 1973; Killgore, 1972].

3. *Kontakt lens olarak kullanımları:* Sentezleme fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek reaktif indekse sahip olmaları nedeni ile kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [Kitayama ve Mori, 1989; Kusuda ve Hakozaiki, 1994].

4. *Organ naklinde uygulamaları:* 1995'te yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyo uyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü tespit edilmiştir [Palma, 1995].

5. *Diş dolgu maddesi olarak kullanımları:* Fosfazen türevlerinin diş dolgusu olarak kullanılabildikleri bulunmuştur [Ohashi ve Anzai, 1986].

6. *Enzim inhibitörü olarak kullanımları:* Yapılan araştırmalar bazı fosfazen türevlerinin üre az enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [Sullivan ve Medina, 1984].

e- *Yüksek Sıcaklıkta Kullanma Alanları:* Akışkan fluoroalkoksi fosfazenler, sodyum fluoro alkoksitlerin siklik trimer veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan hazırlanır. Yağlı ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir. Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmelidir [Ratz, 1962; Kober, ve Lederle, 1966].

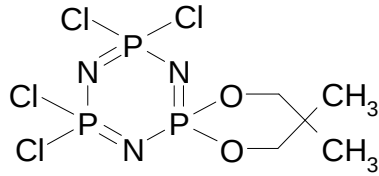
Yüksek ısıya dayanıklı contalar, fren balataları, bileyciler ve izolatörlerin kullanımına uygundur. Klorofosfazenler ile kaplanan fiberglasların, bükülmeye ve aşınmaya karşı direnci artar. Asbest ve diğer fiberli malzemeler ısıya, yanmaya ve neme dayanıklı izolatörlerin yapımında kullanılır. Klorofosfazenlerden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

f- Fosfazen Türevlerinin Toksik Özellikleri: Siklofosfazenin, tavşanlar üzerinde yapılan deneme çalışmalarında deri yoluyla alınması sonucunda toksik etkisine rastlanmıştır. Fareler üzerinde yapılan çalışmalarda solunum yoluyla alınması akciğer ve böbreklerde hafif değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir.

2 KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR

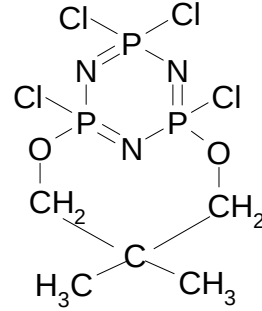
2.1 Trimerin 2, 2-Dimetil-1, 3-Propandiol İle Reaksiyonu

Trimer ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonu Al-Madfa ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Bu reaksiyonda polimerik ürünlerin yanı sıra monospiro -, $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2CMe_2]$ (1), dispiro-, $N_3P_3Cl_2[(OCH_2)_2CMe_2]_2$ (3), trispiro-, $N_3P_3[(OCH_2)_2CMe_2]$ (5) türevleri elde edilmiştir. Bunlara ek olarak ansa-, $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2CMe_2]$ (2), monospiro-monoansa-, $N_3P_3Cl_2[(OCH_2)_2CMe_2]_2$ (4), ve birde çift-köprülü -, $(N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2CMe_2])_2$ (6), metil grubu içeren diollü fosfazenler izole etmişlerdir. [H.A.Al-Madfa, 1990]. (Şekil 2.1)



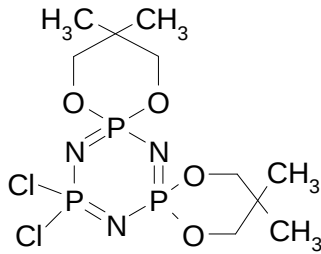
(1)

Monospiro yapısı



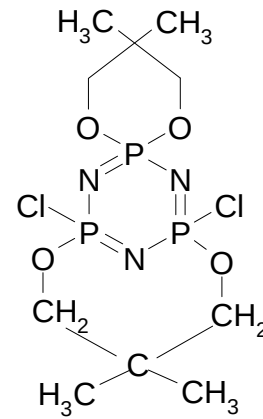
(2)

Monoansa yapısı



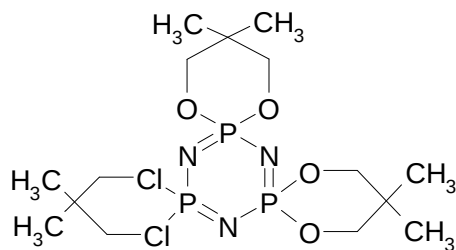
(3)

Bispairo yapısı



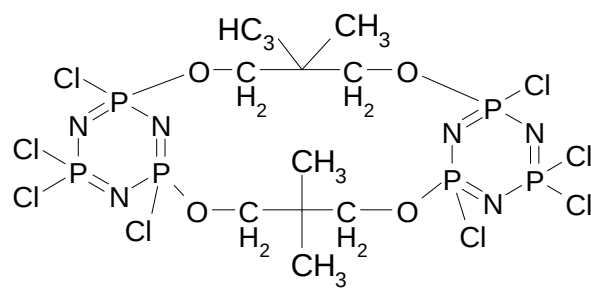
(4)

Monospiro-monoansa yapısı



(5)

Trispiro yapısı



(6)

Çift-köprülü yapı

Şekil 2.1 Trimer ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonundan oluşan ürünlerin yapı formülleri.

İzole edilen ürünlerin (1-2) verimleri, propan-1,3-diol türevleri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucu, metil içeren diollü reaksiyonların verimleri metilsiz analoglarına göre önemli ölçüde yüksek bulunmuştur.

Al-Madfa ve arkadaşları izole ettikleri bileşiklerin (1-6) monospiro, ansa, dispiro, trispiro ve spiro-ansa yapılarını kütle spektrometresi ile belirlemişlerdir. Bu yapılara (1-6) ait ^{31}P NMR incelemelerinde spin sistemlerinin sırası ile A_2X , A_2B , A_2X , A_2B , A_2X olduğu belirlenerek Tablo 2.1’de bu türevlere (1-6) ^{31}P NMR verileri sunulmuştur.

Bileşik	$\delta \text{P}_{\text{spiro}}^{\text{h}}$	$\delta \text{P}_{\text{Cl}_2}^{\text{h}}$	$\delta \text{P}(\text{OR})\text{Cl}^{\text{h}}$
(1) ^c	2.2	23.3	
(3) ^d	8.7	26.1	
(5)	13.9		
(2) ^e		23.5	25.0
(4) ^f	9.8		31.8
(6) ^g		26.4	27.4

Tablo 2.1 Trimer ile 2,2-dimetil-1,3-propandiol türevlerinin ^{31}P NMR spektrum verileri.

^a CDCl_3 çözücüsünde oda sıcaklığında, 80.95 ve 162.0 MHz.’ de karşılaştırılması.

^bIn p.p.m.

^{c2}j(P spiro-PCl₂) 69.3 Hz.

^{d2}j(P spiro-PCl₂) 70.4 Hz.

^{e2}j[P(OR)Cl-PCl₂] 64.2 Hz.

^{f2}j[P spiro-P(OR)Cl]70.9 Hz.

^{g2}j[P(OR)Cl-PCl₂] 57.6 Hz.

Elde edilen bileşiklerin yapıları (1-6), ¹H NMR'ı ile desteklenmiştir. ¹H NMR spektrumu verileri tablo 2.2'de gösterilmiştir.

Bileşik	δ OCH ₂ ^h	δ CCH ₂ ^h	³ J (PH) ^c	³ J (H _A -H _B)
(1)	4.14	1.10	13.2	
(3)	42.0	1.15	5.05	11.9
	3.88	0.99	17.3	
(5)	4.00	1.06	13.1	
(2)	4.22	1.10	7.9	
	3.86	0.98	8.2	11.4
(4) spiro	4.13	1.05	13.1	
	4.07		13.1	
Ansa	4.20	1.09	7.9	11.8
	3.80	0.95	8.2	
(6)	4.28	1.07	7.71	
	3.88	0.98	8.8	

Tablo 2.2 Trimer ile 2,2-dimetil-1,3-propandiol türevlerinin ¹H NMR spektrum verileri.

^aCDCl₃ çözücüsünde oda sıcaklığında, 399.95 MHz.' de karşılaştırılması.

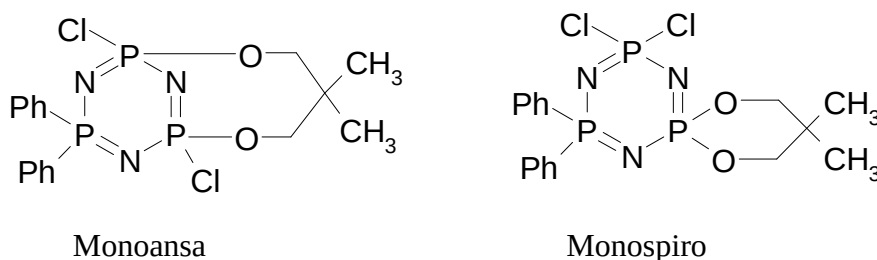
^bIn p.p.m.

^cHz.

2.2. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-Difenilsiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil-1,3-Propandiol Reaksiyonu

Geminal $N_3P_3Ph_2Cl_4$ bileşiği ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün reaksiyonu Al-Madfa ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu reaksiyon sonucunda iki madde izole edilmiştir. Elde edilen maddeler monospiro ve monoansa yapılarıdır. Her iki bileşikte de molekülde iyonlar görülmüştür. ^{31}P NMR spektrumunda, monospiro türevi ABX spin sisteminde, monoansa ise AB_2 spin sistemindedir.

Monospiro türevinin %15 verimle elde etmiş ve erime noktasının $192^\circ C$ olarak tespit etmişlerdir. Monoansa türevi %6 verimle elde edilmiş, erime noktası $170^\circ C$ olarak tayin edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin formül yapıları (Şekil 2.2)'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Monoansa ve Monospiro bileşiklerinin formül yapıları.

Elde edilen bazı bileşiklerin erime noktaları, elde edilen miktarları, verim yüzdeleri ve molekül kütleleri tablo 2.4'de gösterilmiştir.

Bileşik	Erime noktası	Gr.	Verim yüzdesi	Molekül kütle Bulunan	Beklenen
$N_3P_3[(OCH_2)CMe_2]Cl_4$	157	2.6	29	379	379
$N_3P_3[(OCH_2)_2Me_2]_2Cl_2$	194-196	2.2	25	409	409
$N_3P_3[(OCH_2)_2Me_2]_2Cl_2$	114-116	0.7	8	409	409
$N_3P_3[(OCH_2)_2CMe_2]_3$	277-279	1.8	20	441	441
$N_3P_3Cl_4[(OCH_2)CMe_2(CH_2O)]_2$	176-178	0.9	10	719	754
$N_3P_3Ph_2[(OCH_2)_2CMe_2]Cl_2$	192	0.6	15	461	461
$N_3P_3Ph_2[(OCH_2)_2CMe_2]Cl_2$	170	0.3	6	461	461

Tablo 2.3 $N_3P_3Cl_6$ 'nın 2,2-dimetil-1,3-propandiol ile reaksiyonundan oluşan ürünlerin deneysel verileridir.

3. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 3.1 Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

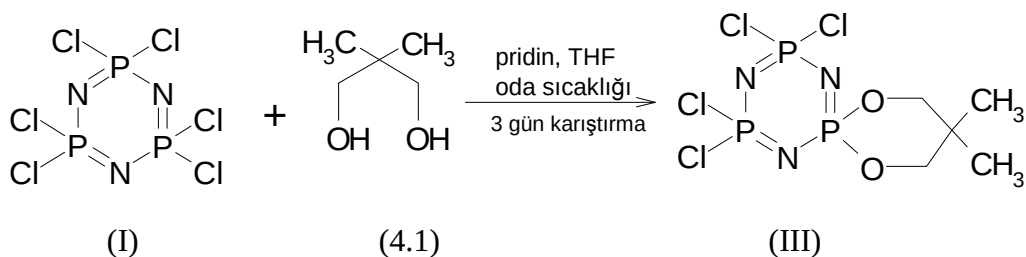
Adı	Üretici Firma	Katalog No.	Özelliği
Alüminyum Klorür	Merck Ltd	8.01082	Susuz, sentez için
Anilin	Merck Ltd.	8.22256	Ekstra saf, >99.0%
Benzen	Merck Ltd	1.01782	Ekstra saf, $\geq 99.5\%$
Diklormetan	Merck Ltd.	1.06049	Ekstra saf, $\geq 99.0\%$
Fosfonitrilik Klorür (Trimer)	Fluka Ltd.	79562	$\geq 98.0\%$
n-Hekzan	Merck Ltd	1.04368	Ekstra saf, $\geq 95\%$
Hidroklörik Asit	Merck Ltd.	1.00319	Sentez için, 32%
Metanol	Merck Ltd	1.06008	Ekstra saf, $\geq 99.5\%$
Petrol Eteri	Fluka Ltd.	77380	(40°C - 70°C)
Silikajel	Merck Ltd	1.07734	0.063 – 0.200 mm.
Sodyum Sülfat	Merck Ltd.	1.06649	Susuz, min.99.0%
Magnezyum Sülfat	Merck Ltd		
Tetrahidrofan	Merck Ltd.	8.22306	Sentez için, >99.0%
Ter-Bütülamın	Merck Ltd	8.01546	Sentez için, >99.0%
Aseton	Merck Ltd.	1.00013	Ekstra saf, 100%
2,2-dimetil-1,3-propandiol	Merck Ltd.	803507	Sentez için, >98%

Tablo 3.2 Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz.	Londra Üniversitesi Birckbeck College
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffraktometresi	Enraf Nonius Kapa CCD	Southampton Üniversitesi

4. DENEYSEL İŞLEMLER

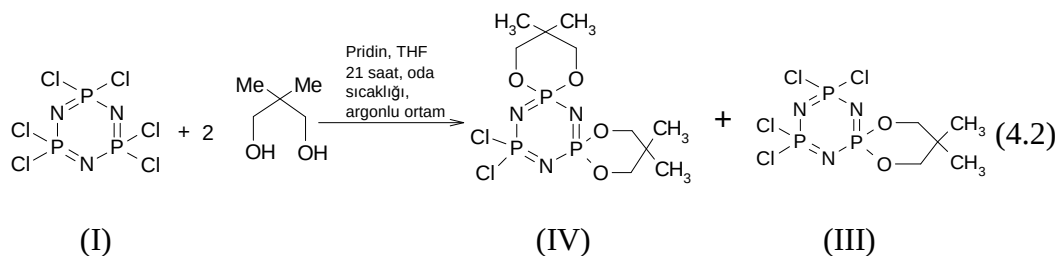
4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil-1,3-Propandiolün reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli balonda argon atmosferinde hekzaklorosiklotrifosfazatrien (9 g , 25.86 mmol) 25 ml THF’ de çözüldü. 4,2 ml pridin (4.1 g , 51.88 mmol) 5ml kuru THF’ de çözüldü. Reaksiyon ortamına ilave edildi. 2,2-dimetil -1,3- propandiol (2,7 g , 25.92 mmol) 30 ml kuru THF’ de çözüldü. Elde edilen çözelti damlatma hunisi ile damlatılarak reaksiyon balonuna eklendi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karışım oda sıcaklığında (25°C ±2) magnetik karıştırıcı yardımı ile 3 gün karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, reaksiyon karışımı G4 filtrede süzülerek oluşan tuzlar ve çözünmeyen diğer bileşikler ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Geriye beyaz renkli bir katı kaldı.

Reaksiyonda oluşan ürünleri ayırmak için kolon kromatografisi tekniği uygulandı. Yürütücü olarak hekzan-THF karışımı (6:1), adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) (100 g) kullanılarak kolon (3,5 cm , 90 cm) kromatografisi ile ürünler ayrıldı. Hekzan-THF (6:1) çözücü sisteminde kristallendirilen (III) (e.n.: 157-158°C) (3,04 g) (verim %31,14) bileşiği elde edildi. (III) bileşiğinin yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

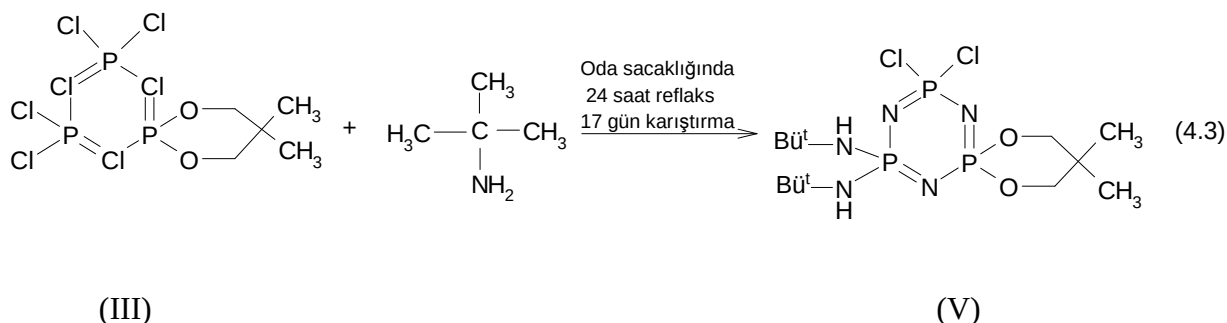
4.2 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle 2,2-Dimetil- 1,3-Propandiolün Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli balonda, argon atmosferinde hekzaklorosiklotrifosfazatrien (9 g , 25.86 mmol), 25 ml kuru THF’ de çözüldü. 8,2 g pridin (8,4 ml) , (103.66 mmol) kullanıldı. 2,2-dimetil-1,3-propandiol (5,4 g , 51.84 mmol) 35 ml THF’ de çözüldü. Elde edilen çözelti reaksiyon balonuna eklendi. Oluşan reaksiyon karışımı 30 dk. oda sıcaklığında (25°C ± 2) magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sonra reaksiyon karışımı 2 saat süre ile geri soğutucu altında ısıtıldı. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, karıştırma işlemine oda sıcaklığında 21 saat devam edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, reaksiyon karışımı G4 filtrede süzülerek oluşan tuzlar ve çözünmeyen bileşikler ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı.

Reaksiyonda oluşan ürünleri ayırmak için kolon kromatografisi tekniği uygulandı. Yürütücü olarak Hekzan-THF karışımı (6:1), adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) , (100 g) kullanılarak kolon (3,5 cm. , 90 cm.) kromatografisi ile ürünler ayrıldı. Buradan bis-spiro bileşiği (IV) alındı (e.n: 208-209°C). Hekzan-THF çözücü sisteminde kristallenen (6:1) çubuklu görünüme sahip, Hekzan-THF-diklormetanda kristallenen (6:1:5) kare görünümlü yapıya sahiptir. IV nolu bileşik 0,17 g (%1,6) verimle elde edildi. Polimorf yapıda olan madde, beyaz kristaller halindedir. (IV) bileşiğinin yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi, ³¹P, ¹H NMR ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

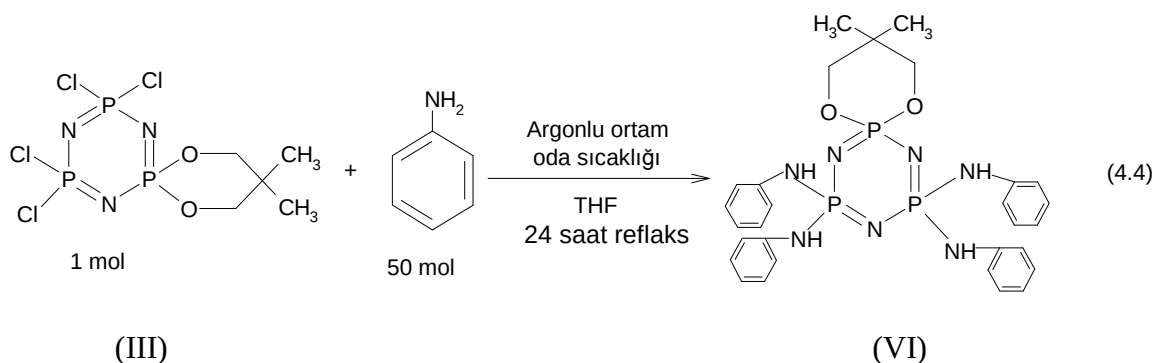
4.3. 2,2-dimetil-1,3-propandiol Türevi Fosfazen (III) İle ter-Bütilamin Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli balonda, argon atmosferinde mono-spiro maddeden (1 g 2.6 mmol) alınarak 6 ml kuru THF'de çözüldü. Bunun üzerine 20 ml ter-bütilamin eklendi (13,8 g ~ 190 mmol). Oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırma işlemine başlandı. Çeşitli çözücü sistemlerinde TLC' lere bakılarak reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edildi. Karıştırmanın 13. gününde başlangıç maddesinin karışımda halen olduğu tespit edildi. Ortama 10 ml ter-bütil amin ve 10 ml diklormetan ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Oda sıcaklığında karıştırma işlemine 3 gün daha devam edildi. Reaksiyon 17. gününde sonlandırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, reaksiyon karışımı G4 filtrede süzülerek oluşan tuzlar ve çözünmeyen diğer bileşikler ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı.

Reaksiyonda oluşan ürünleri ayırmak için kolon kromatografisi tekniği uygulandı. Yürütücü olarak hekzan-THF karışımı (5:1), adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) , (100 g) kullanılarak, kolon (3,5 cm , 90 cm) kromatografisi ile ürün ayrıştırıldı. İlk gelen maddenin kristallenmeden önce (e.n: = 161°C) olarak tespit edildi. Nitrometan – diklormetan (1:1) çözücü sisteminde kristallenmeye bırakılan maddenin (e.n: $163-164^{\circ}\text{C}$) olarak tespit edildi. V nolu bileşik 0,112 g, (%9,4) verimle elde edildi. Beyaz kristal yapıdadır. (V) bileşiğinin yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^1H NMR ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı.

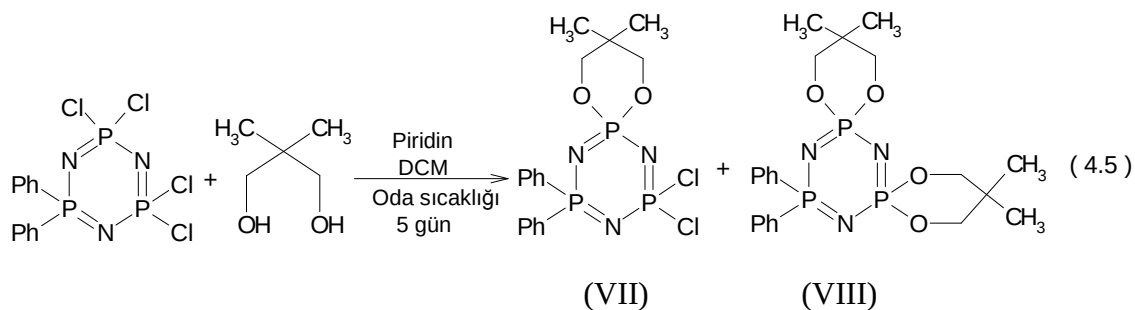
4.4. 2,2-dimetil-1,3-propandiol Türevi Fosfazen (I) İle Anilin Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli balonda argon atmosferinde monospiro maddesinden (III) (1 g , 2.64 mmol) tartılarak konuldu. 5 ml THF’de çözüldü. Karışım üzerine 6,4 ml anilin (12,886 g , 138.36 mmol) ilave edildi. Karışım 24 saat geri soğutucu altında yağ banyosunda ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra ayırma hunisine alındı. Diklormetan ve su kullanılarak ekstrakte edildi. Ayırma hunisinde süzülerek ayrıştırıldı. Ayrıştırılan madde üzerine bir miktar $MgSO_4$ katılarak karıştırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra, reaksiyon karışımı G4 filtrede süzülerek oluşan tuzlar ayrıştırıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırıldı. 300 ml n-Hekzan bir behere alındı. n-Hekzanda çöktürüldü. Vakum uygulanarak G4 filtrede süzme işlemi yapıldı.

Metanol – diklormetan (20:1) çözücü sisteminde kristallendirilen (VI) (e.n: 244-245°C) (0,2236 g) (%13,97 verim) bileşiği elde edildi. (VI) bileşiğinin yapısı; FT-IR kütle spektrometresi, ³¹P, ¹H NMR ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

4.5. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-Difenilsiklotrifosfazatrien İle 2,2- dimetil- 1,3 – Propandiol Reaksiyonu



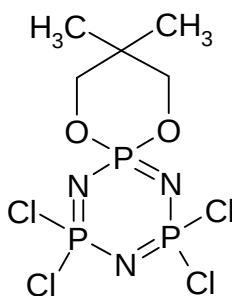
Üç boyunlu yuvarlak dipli balona argon atmosferinde, 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (4 g , 9.32 mmol) tartılarak konuldu. 2,2-dimetil-1,3-propandiol (0,97 g , 9.32 mmol) tartılarak balona ilave edildi. Bu karışım 20 ml diklormetan'da çözüldü. Pridin (1,48 g , 18.73 mmol) oluşturulan karışıma ilave edildi. Magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmaya oda sıcaklığında ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) devam edildi. TLC ile reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilerek, reaksiyon 5. gününde sonlandırıldı. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra reaksiyon karışımı G4 filtrede süzülerek oluşan tuzlar ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı.

Reaksiyonda oluşan ürünleri ayırmak için kolon kromatografisi tekniği uygulandı. Yürütücü olarak Hekzan-THF karışımı (6:1) , adsorban olarak silikajel (70-230 mesh) , (140 g) kullanılarak kolon (3,5 cm , 90 cm) kromatografisi ile ürünler ayrıldı. İki ayrı madde izole edildi. İlk gelen madde (VII) THF-hekzan (1:6) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli katı ürün (VII) (e.n.: $194-195^{\circ}\text{C}$) (0,1552 g) (%14,05 verim) izole edildi. İkinci elde edilen (VIII) madde diklormetan-hekzan (1:1)' da kristallenmeye bırakıldı. Beyaz renkli katı ürün (VIII) (0,0751 g) (%6.58 verim) izole edildi. (VII) ve (VIII) bileşiklerinin yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi, ^1H , ^{31}P NMR ve X-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün tetrahidrofuran, pridin varlığında etkileştirilmesi sonucu, bir trimer halkasına bir 2,2-dimetilpropan-1,3-diol bağlandığı mono spiro yapısındaki ürün (III) elde edildi (Şekil 5.1). Bu bileşiğin (III) yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi ve x-ışını kırınım ölçümleri ile aydınlatıldı. Çalışmamızda (III) bileşiği ileri reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanıldı.



Şekil 5.1. Trimerin 2,2-dimetil-1,3-propandiolün türevi (III)
Beyaz, katı kristal olan bileşiğin (III) erime noktası 157-158°C

(III) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (KBr) ($U_{\max/cm^{-1}}$) (Spektrum 5.1.):

2984 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2967 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2891 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
1476 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (CH_2 için)
1375 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (CH_3 için)
1240 cm^{-1}	P=N gerilmesi

1193 cm ⁻¹	P=N gerilmesi
1153 cm ⁻¹	CH ₂ -O gerilmesi
1056 cm ⁻¹	P-O gerilmesi
1009 cm ⁻¹	P-O gerilmesi
612 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi
589 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi
522 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi

(III) Bileşiğinin **FAB (Fast Atom Bombardment)** tekniği ile alınmış **kütle spektrumunda**, bileşiğe (III) ait moleküler iyon piki 378 m/z; moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 344 m/z; iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 310 m/z; iki klor atomu ve CH₃ grubunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 294 m/z; bir klor atomu ve [(OCH₂)₂C(CH₃)₂] grubunun ayrılması ile 240 m/z 'de pik gözlenmektedir (Spektrum 5.2.).

(III) Bileşiğinin genişletilmiş kütle spektrumuna bakıldığında 382 ve 380 m/z' deki pikler molekülde 4 klor izotopunun varlığını gösterir (Spektrum 5.3.).

Tablo 5.1 (III) Bileşiğinin kristal verileri ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	C ₅ H ₁₀ Cl ₄ N ₃ O ₂ P ₃
Molekül Ağırlığı	378.87
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal şekli	Triklinik
Uzay Grubu	P-1
Temel Hücre Boyutları	$a=7.9063(10)$ Å $\alpha=70.771(10)^\circ$ $b=9.6546(2)$ Å $\beta=71.47(10)^\circ$ $c=10.7025(2)$ Å $\gamma=73.531$
Hacim	716.62(2) Å ³
Z	2
Yoğunluk (hesaplanan)	1.756 Mg/m ³
Absorbsiyon Katsayısı	1.153 mm ⁻¹
F (000)	380
Kristal	Blok, Renkli
Kristal Boyutu	0.40 x 0.20 x 0.12 mm ³
Toplanan Yansımalar	12367
Bağımsız Yansımalar	3244 [$R_{int}=0.0511$]
Max. Ve Min. Geçirgenlik	0.8741 ve 0.6557
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.0256$, $wR2=0.0673$
R İndisleri	$R1=0.0272$, $wR2=0.0687$

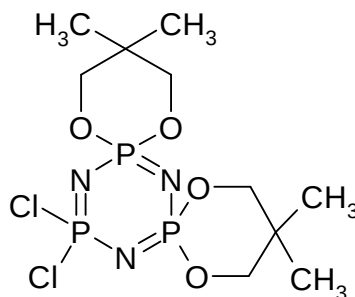
Tablo 5.2 (III) Bileşiğine ait bağ uzunlukları [Å] ve açılar [°], (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir.)

C1-O1	1.4625(18)	O2-C3-C2	109.5
C1-C2	1.53(2)	O2-C3-H3A	109.5
C1-H1A	0.99	C2-C3-H3A	109.5
C1-H1B	0.99	O2-C3-H3B	109.5
C2-C3	1.527(2)	C2-C3-H3B	109.5
C2-C4	1.528(2)	H3A-C3-H3B	108.1
C2-C5	1.531(2)	C2-C4-H4A	109.5
C3-O2	1.4632(17)	C2-C4-H4B	109.5
C3-H3A	0.99	H4A-C4-H4B	109.5
C3-H3B	0.99	C2-C4-H4C	109.5
C4-H4A	0.98	H4A-C4-H4C	109.5
C4-H4B	0.98	H4B-C4-H4C	109.5
C4-H4C	0.98	C2-C5-H5A	109.5
C5-H5A	0.98	C2-C5-H5B	109.5
N1-P1	1.6008(13)	H5B-C5-H5C	109.5
N2-P2	1.5844(13)	P2-N1-P1	122.53(8)
N2-P3	1.5850(13)	P2-N2-P3	119.88(8)
N3-P3	1.5724(13)	P3-N3-P1	121.48(8)
N3-P1	1.5860(13)	C1-O1-P1	117.97(9)
O1-P1	1.5685(11)	C3-O2-P1	116.45(9)
O2-P1	1.5727(11)	O1-P1-O2	104.75(6)
P2-C11	2.0001(5)	O1-P1-N3	107.11(7)
P2-C12	2.0032(5)	O2-P1-N3	108.7(7)
P3-C13	1.9953(6)	O1-P1-N1	110.02(7)
P3-C14	1.9981(6)	O2-P1-N1-N3	108.97(7)
O1-Cl-C2	111.91(12)	N3-P1-N1	116.62(7)
O1-C1-H1A	109.2	N1-P2-N2	119.05(7)
C2-C1-H1A	109.2	N1-P2-Cl1	109.71(5)
O1-Cl-H1B	109.2	N2-P2-Cl1	108.43(5)
C2-Cl-H1B	109.2	N1-P2-Cl2	110.06(6)
H1A-Cl-H1B	107.9	N2-P2-Cl2	107.81(5)
C3-C2-C4	110.73(13)	Cl1-P2-Cl2	100.11(2)
C3-C2-Cl	108.79(11)	N3-P3-N2	119.52(7)
C4-C2-Cl	110.38(13)	N3-P3-Cl3	108.38(6)
C3-C2-C5	108.14(13)	N2-P3-Cl3	108.11(6)
C4-C2-C5	110.78(12)	N3-P3-Cl4	108.79(6)
C4-C2-C5	107.94(13)	N2-P3-Cl4	109.14(5)
C1-C2-C5	110.84(12)	Cl3-P3-Cl4	101.37(3)

5.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (IV) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ile 2,2-dimetil-1,3-propandiolün tetrahidrofuran, pridin varlığında etkileştirilmesi sonucu, bir trimer halkasına 2,2-dimetilpropan-1,3-diol bağlandığı bis-spiro yapısındaki ürün (IV) oluştu (Şekil 5.2). Bu

bileşiğin (IV) yapısı FT-IR, kütle spektrometresi, ^1H , ^{31}P NMR ve x-ışını kırınım ölçümleri ile aydınlatıldı. Bileşik polimorf özellik göstermektedir.



Şekil 5.2. Trimerin 2,2-dimetil-1,3-propandiolün türevi (IV)

Beyaz, katı kristal olan bileşiğin (IV) erime noktası 208-209°C

Bu bileşiğin (IV) ^1H NMR ölçümleri CDCl_3 çözücüsünde ve TMS'nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır. ^{31}P NMR'nın ölçümünde ise çözücü olarak CDCl_3 ve dış standart olarak %85' lik H_3PO_4 kullanılmıştır.

(IV) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (KBr) ($U_{\text{max/cm}^{-1}}$) (Spektrum 5.5.):

2973 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2937 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2890 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
1476 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (CH_2 için)
1372 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (CH_3 için)
1253 cm^{-1}	P=N gerilmesi
1212 cm^{-1}	P=N gerilmesi
1170 cm^{-1}	$\text{CH}_2\text{-O}$ gerilmesi
1071 cm^{-1}	P-O gerilmesi
1049 cm^{-1}	P-O gerilmesi
1003 cm^{-1}	P-O gerilmesi
769 cm^{-1}	P-Cl gerilmesi
597 cm^{-1}	P-Cl gerilmesi
563 cm^{-1}	P-Cl gerilmesi

(IV) Bileşiğinin **FAB (Fast Atom Bombardment)** tekniği ile alınmış **kütle spektrumunda**, bileşiğe (IV) ait moleküler iyon piki 410 m/z; moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait pik 376 m/z; iki klor atomunun ayrılması ile

oluşan iyonu ait pik 341 m/z; iki klor atomu ve CH₃ grubunun ayrılması ile oluşan iyonu ait pik 325 m/z; bir klor atomu ve [(OCH₂)₂C(CH₃)₂] grubunun ayrılması ile oluşan iyonu ait pik 273 m/z; bir klor atomu, [(OCH₂)₂C(CH₃)₂] grubu ve CH₃ grubunun ayrılması ile oluşan iyonu ait 259 m/z 'de pik bulunmaktadır (Spektrum 5.6.).

(IV) Bileşiğinin genişletilmiş kütle spektrumuna bakıldığında 412 m/z'deki iyon piki yapıda iki klor izotopunun olduğunu gösterir (Spektrum 5.7.).

(IV) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda** (298°K) AX₂ spin sistemi gözlenmektedir. δ = 8,2 ppm'de Pspiro gruplarında bulunan fosfor atomlarına ait ikili pik gözlenmektedir. Bu fosfor atomların kimyasal çevreleri aynı olduğu için bir birbirlerini yarmazlar,sadece PCl₂ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarırlılar .δ = 25.7 ppm'de gözlenen üçlü pik PCl₂ grubundaki fosfor atomuna aittir, bu pik Pspiro grubundaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmaktadır (Spektrum 5.8).

(IV) Bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumunda**, δ=1.0-1,2 ppm'de-CH₃ protonlarına ait olup komşu karbonlarda bulunmayan protonlardan dolayı yarılmamıştır. δ=4.0 ppm'deki pik –CH₂ protonlarına aittir. δ=4.2 ppm'deki pik –CH₂ protonlarına aittir. δ=7.25 ppm'de bulunan pik ise CDCl₃ çözücüsünde bulunan protonlara aittir (Spektrum 5.9).

Tablo 5.3 -a (IV) Bileşiğinin kristal verileri ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	C ₁₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₃ O ₄ P ₃
Molekül Ağırlığı	410.10
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
Temel Hücre Boyutları	$a=18.0604(4)$ Å $b=8.321(10)$ Å $c=11.8528(3)$ Å $\alpha=90^\circ$ $\beta=99.955(10)^\circ$ $\gamma=90$
Hacim	1754.43(6) Å ³
Z	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1.553 Mg/m ³
Absorbsiyon Katsayısı	0.662 mm ⁻¹
F (000)	848
Kristal	Blok, Renkli
Kristal Boyutu	0.40 x 0.26 x 0.08 mm ³
Toplanan Yansımalar	12671
Bağımsız Yansımalar	2002 [$R_{int}=0.0807$]
Max. Ve Min. Geçirgenlik	0.949 ve 0.7777
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.0265$, $wR2=0.0664$
R İndisleri	$R1=0.0289$, $wR2=0.0678$

Tablo 5.3 -b (IV) Bileşiğinin kristal verileri ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{10}H_{20}Cl_2N_3O_4P_3$
Molekül Ağırlığı	410.10
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal şekli	Ortorombik
Uzay Grubu	<i>Pnma</i>
Temel Hücre Boyutları	$a=11.7673(2)$ Å $b=9.2325(10)$ Å $c=16.3007(3)$ Å $\alpha=90^\circ$ $\beta=90^\circ$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	$1770.93(5)$ Å ³
Z	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1.538 Mg/m ³
Absorbsiyon Katsayısı	0.656 mm ⁻¹
F (000)	848
Kristal	Blok, Renkli
Kristal Boyutu	$0.40 \times 0.12 \times 0.12$ mm ³
Toplanan Yansımalar	20492
Bağımsız Yansımalar	2143 [$R_{int}=0.0570$]
Max. Ve Min. Geçirgenlik	0.9255 ve 0.7795
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.0287$, $wR2=0.0739$
R İndisleri	$R1=0.0321$, $wR2=0.0759$

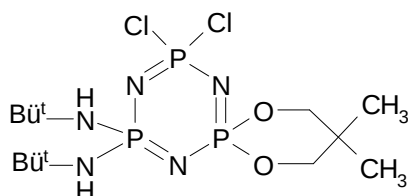
Tablo 5.4 (IV) Bileşiğine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C1-O1	1.4568(16)	H3B-C3-H3C	109.5
C1-C2	1.5154(18)	C2-C4-H4A	109.5
C1-H1A	0.99	C2-C4-H4B	109.5
C1-H1B	0.99	H4A-C4-H4B	109.4
C2-C1 ¹	1.5154(18)	C2-C4-H4C	109.5
C2-C4	1.52(3)	H4A-C4-H4C	109.4
C2-C3	1.526(3)	H4B-C4-H4C	109.4
C3-H3A	0.98	O2-C5-C6	111.46(12)
C3-H3B	0.98	O2-C5-H5A	109.3
C3-H3C	0.98	C6-C5-H5A	109.3
C4-H4A	0.9804	O2-C5-H5B	109.3
C4-H4B	0.9804	C6-C5-H5B	109.3
C4-H4C	0.9804	H5A-C5-H5B	108
C5-O2	1.4598(16)	C5-C6-C5 ¹	108.74(16)
C5-C6	1.5199(18)	C5-C6-C8	110.70(11)
C5-H5A	0.99	C5 ¹ -C6-C8	110.70(11)
C5-H5B	0.99	C5-C6-C7	108.02(11)
C6-C5 ¹	1.5199(18)	C5 ¹ -C6-C7	108.02(11)
C6-C8	1.522(3)	C8-C6-C7	110.57(18)
C6-C7	1.527(3)	C6-C7-H7A	109.5
C7-H7A	0.98	C6-C7-H7B	109.5
C7-H7B	0.98	H7A-C7-H7B	109.5
C7-H7C	0.98	C6-C7-H7C	109.5
C8-H8A	0.98	H7A-C7-H7C	109.5
C8-H8B	0.98	H7B-C7-H7C	109.5
C8-H8C	0.98	C6-C8-H8A	109.5
N1-P1	1.5626(17)	C6-C8-H8B	109.5

N2-P2	1.5867(17)	H8A-C8-H8B	109.5
N2-P3	1.5663(18)	C6-C8-H8B	109.5
N2-P2	1.5821(18)	H8A-C8-H8C	109.5
N3-P3	1.5678(18)	H8B-C8-H8C	109.5
N3-P1	1.596(18)	P1-N1-P2	123.32(11)
O1-P1	1.5745(11)	P2-N2-P3	120.95(11)
O2-P2	1.5732(10)	P3-N3-P1	120.97(11)
P1-O1 ¹	1.5745(11)	C1-O1-P1	118.10(9)
P2-O2 ¹	1.5732(10)	C5-O2-P2	116.65(9)
P3-Cl1 ¹	1.9985(5)	N1-P1-O1	108.47(6)
P3-Cl1	1.9985(5)	N1-P1-O1 ¹	108.47(6)
O1-C1-C2	11.461(3)	O1-P1-O1 ¹	103.43(8)
O1-C1-H1A	109.3	N1-P1-N3	117.25(10)
C2-C1-H1A	109.3	O1-P1-N3	109.17(6)
O1-C1-H1B	109.3	O1 ¹ -P1-N3	109.17(6)
C2-C1-H1B	109.3	O2 ¹ -P2-O2	103.87(8)
H1A-C1-H1B	108	O2 ¹ -P2-N2	107.51(6)
C1 ¹ -C2-C1	108.25(16)	O2-P2-N2	107.51(5)
Cl ¹ -C2-C4	110.99(12)	O2 ¹ -P2-N1	109.84(5)
C1-C2-C4	110.99(12)	O2-P2-N1	109.84(5)
C1 ¹ -C2-C3	108.29(11)	N2-P2-N1	117.4(9)
C1-C2-C3	108.29(11)	N2-P3-N3	120.1(10)
C4-C2-C3	109.96(18)	N2-P3-Cl1 ¹	108.19(4)
C2-C3-H3A	109.5	N3-P3-Cl1 ¹	109.3(4)
C2-C3-H3B	109.5	N3-P3-Cl1	108.19(4)
H3A-C3-H3B	109.5	N3-P3-Cl1	109.3(4)
C2-C3-H3C	109.5	Cl1 ¹ -P3-Cl1	99.85(3)
H3A-C3-H3C	109.5		

5.3. Monospiro Bileşik (III) İle Ter-bütilamin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (V) Yapı Analizi

Monospiro bileşik (III) ile ter-bütilamin etkileşmesi sonucu, yapıya 2 ter-bütil amin bağlanarak ürün (V) elde edildi (Şekil 5.3). Bu bileşiğin yapısı FT-IR, kütle spektrometresi, ¹H, ³¹P NMR'ı ve X-ışını kırınımı ölçümleri ile aydınlatıldı (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 (III) nolu bileşik ile Ter-bütilaminin reaksiyonu sonucu oluşan ürün (V).

Beyaz, katı, kristal olan bileşiğin erinme noktası 163-164°C' dir.

Bu bileşiğin (V) ^1H , NMR ölçümleri CDCl_3 çözücüsünde ve TMS' nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır. ^{31}P ölçümünde çözücü olarak CDCl_3 ve dış standart olarak %85' lik H_3PO_4 kullanılmıştır.

(V) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (KBr) ($\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$) (Spektrum 5.11.):

3347 cm^{-1}	N-H gerilmesi
2969 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2883 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
1475 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem iç eğilme (CH_2 için)
1388 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem iç eğilmesi (CH_3 için)
1259 cm^{-1}	P=N gerilmesi
1182 cm^{-1}	$\text{CH}_2\text{-O}$ gerilmesi
1055 cm^{-1}	C-N gerilmesi
1008 cm^{-1}	P-O gerilmesi
981, 949, 916, 885, 854, 831 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem dış eğilmesi.
756 cm^{-1}	N-H düzlem iç eğilmesi
623 cm^{-1}	P-Cl gerilmesi

(V) Bileşiğinin **FAB (Fast Atom Bombardment)** tekniği ile alınmış **kütle spektrumunda**, bileşiğe (V) ait moleküler iyon piki 452 m/z; moleküler iyondan iki Cl atomunun ayrılması ile oluşan iyonla ait pik 379 m/z; iki Cl atomu ve ter-bütülinin kopması ile oluşan pik 322 m/z; iki ter-bütülinin ve iki Cl atomunun kopması ile oluşan pik 254 m/z 'dir (Spektrum 5.12.) .

(V) Bileşiğinin genişletilmiş kütle spektrumuna bakıldığında, dört Cl izotopunun (454 ve 456 m/z) olduğu anlaşılır (Spektrum 5.13.).

(V) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda** (298°K) ABX spin pik sistemi gözlenmektedir. Üç farklı P atom çevresi vardır. $\delta = 22,9$ ppm' de Cl atomunun bağlı olduğu P atomuna ait pik görülür. $\delta = 6-7,2$ ppm' deki pikler Büt-NH-grubunun bağlı olduğu P' ye ait piklerdir. (Spektrum 5.14.)

(V) Bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda**, $\delta = 3,9-4,2$ 'ye kadar pikler CH_2 ' deki protonlara ait piklerdir. $\delta = 1,9$ ' daki pikler CH_3 ' deki protonlara aittir.

$\delta=2,4'$ deki pikler N' e bağı protonlara ait piktir. $\delta=7,25'$ deki pikler $CDCl_3$ çözütüsünde bulunan protonlara aittir (Spektrum 5.15.)

Tablo 5.5 (V) Bileşinin X-ışınları kırınım ölçüm verileri ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{13}H_{30}Cl_2N_5O_2P_3$
Molekül Ağırlığı	452.23
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal şekli	Monoklinik
Uzay Grubu	$P2_1/n$
Temel Hücre Boyutları	$a=7.2741(2)$ Å $\alpha=90^\circ$ $b=18.2626(5)$ Å $\beta=91.785(10)^\circ$ $c=16.2177(5)$ Å $\gamma=90^\circ$
Hacim	2153.38(11) Å ³
Z	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1.395 Mg/m ³
Absorbsiyon Katsayısı	0.542 mm ⁻¹
F (000)	952
Kristal	İğneli, renkli
Kristal Boyutu	0.4 x 0.01 x 0.01 mm ³
Toplanan Yansımalar	31536
Bağımsız Yansımalar	4923 [$R_{int}=0.0708$]
Max. Ve Min. Geçirgenlik	0.9973 ve 0.8124
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.0497$, $wR2=0.1003$
R İndisleri	$R1=0.0660$, $wR2=0.1059$

P1-P2=2.841, P2-P3=2.815, P1-P3=2.731Å

Tablo 5.6 (V) Bileşine ait bağ uzunlukları ve açıları (standart sapmalar görölmektedir)

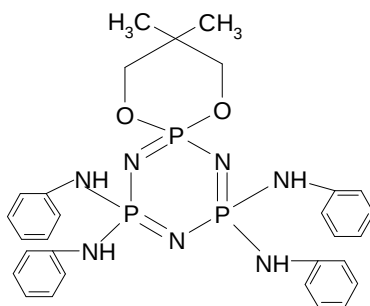
C1-O1	1.460(3)	C2-C5-H5A	109.4
C1-C2	1.529(4)	O2-C5-H5B	109.4
C1-H1A	0.9900	C2-C5-H5B	109.4
C1-H1B	0.9900	H5A-C5-H5B	108
C2-C5	1.521(4)	N4-C7-C8	111.4(2)
C2-C3	1.527(4)	N4-C7-C10	106.1(2)
C2-C4	1.53(4)	C8-C7-C10	109.3(2)
C3-H3A	0.98	N4-C7-C9	110.5(2)
C3-H3B	0.98	C8-C7-C9	109.1(2)
C3-H3C	0.98	C10-C7-C9	109.5
C4-H4A	0.98	C7-C8-H8A	109.5
C4-H4B	0.98	H8A-C8-H8B	109.5
C4-H4C	0.98	C7-C8-H8C	109.5
C5-O2	1.458(3)	H8A-C8-H8C	109.5
C5-H5A	0.99	H8B-C8-H8C	109.5
C5-H5B	0.99	C7-C9-H9A	109.5
C7-N4	1.48(3)	C7-C9-H9B	109.5
C7-C8	1.515(4)	H9A-C9-H9B	109.5
C7-C10	1.529(4)	C7-C9-H9C	109.5
C7-C9	1.532(4)	H9A-C9-H9C	109.5
C8-H8A	0.98	H9B-C9-H9C	109.5
C8-H8B	0.98	C7-C10-H10A	109.5
C8-H8C	0.98	C7-C10-H10B	109.5
C9-H9A	0.98	H10A-C10-H10B	109.5
C9-H9B	0.98	C7-C10-H10C	109.5

C9-H9C	0.98	H10A-C10-H10C	109.5
C10-H10A	0.98	H10B-C10-H10C	109.5
C10-H10B	0.98	O2-C5-H5A	109.4
C10-H10C	0.98	N5-C11-C13	110.8(2)
C11-N5	1.485(3)	N5-C11-C12	106.0(2)
C11-Cl3	1.522(4)	C13-C11-C12	109.9(2)
C11-Cl2	1.527(4)	N5-C11-C14	110.6(2)
C11-Cl4	1.531(4)	C13-C11-C14	110.0(2)
C12-H12A	0.98	C12-C11-C14	109.6(2)
C12-H12B	0.98	C11-C12-H12A	109.5
C12-H12C	0.98	C11-C12-H12B	109.5
C13-H13A	0.98	H12A-C12-H12B	109.5
C13-H13B	0.98	C11-C12-H12C	109.5
C13-H13C	0.98	H12A-C12-H12C	109.5
C14-H14A	0.98	H12B-C12-H12C	109.5
C14-H14B	0.98	C11-C13-H13A	109.5
C14-H14C	0.98	C11-C13-H13B	109.5
N1-P1	1.567(2)	H13A-C13-H13B	109.5
N1-P2	1.599(2)	C11-C13-H13C	109.5
N2-P3	1.550(2)	H13A-C13-H13C	109.5
N2-P2	1.633(2)	H13B-C13-H13C	109.5
N3-P3	1.588(2)	C11-C14-H14A	109.5
N3-P1	1.595(2)	C11-C14-H14B	109.5
N4-P2	1.634(2)	H14A-C14-H14B	109.5
N4-H4N	0.79(3)	C11-C14-H14C	109.5
N5-P2	1.631(2)	H14A-C14-H14C	109.5
N5-H5N	0.76(4)	H14B-C14-H14C	109.5
O1-P1	1.5811(19)	P1-N1-P2	127.61(14)
O2-P1	1.5892(18)	P3-N2-P2	124.32(13)
P3-Cl1	2.0207(9)	P3-N3-P1	118.19(13)
P3-Cl2	2.0235(10)	C7-N4-P2	128.23(18)
O1-C1-C2	111.3(2)	C7-N4-H4N	116(2)
O1-C1-H1A	109.4	P2-N4-H4N	116(2)
C2-C1-H1A	109.4	C11-N5-P2	128.96(18)
O1-C1-H1B	109.4	C11-N5-H5N	117(3)
C2-C1-H1B	109.4	P2-N5-H5N	113(3)
H1A-C1-H1B	108	C1-O1-P1	116.92(16)
C5-C2-C3	110.6(2)	C5-O2-P1	115.5(16)
C5-C2-C4	108.5(2)	N1-P1-O1	112.04(11)
C3-C2-C4	110.3(2)	N1-P1-O2	110.38(11)
C5-C2-C1	108.6(2)	O1-P1-O2	103.37(10)
C3-C2-C1	110.4(2)	N1-P1-N3	117.95(11)
C4-C2-C1	108.3(2)	O1-P1-N3	105.81(12)
C2-C3-H3A	109.5	O2-P1-N3	116.14(11)
C2-C3-H3B	109.5	N1-P2-N5	113.56(12)
H3A-C3-H3B	109.5	N1-P2-N2	110.67(11)
C2-C3-H3C	109.5	N5-P2-N2	108.73(11)
H3A-C3-H3C	109.5	N1-P2-N4	110.84(12)
H3B-C3-H3C	109.5	N5-P2-N4	101.03(11)
C2-C4-H4A	109.5	N2-P2-N4	111.68(12)
C2-C4-H4B	109.5	N2-P3-N3	121.08(11)
H4A-C4-H4B	109.5	N2-P3-C11	108.83(9)
C2-C4-H4C	109.5	N3-P3-C11	107.92(9)
H4A-C4-H4C	109.5	N2-P3-C12	110.47(9)
H4B-C4-H4C	109.5	N3-P3-C12	107.16(10)
O2-C5-C2	111.3(2)	C11-P3-C12	99.14(4)

5.4. Monospiro Bileşik (III) İle Anilinin Reaksiyonu

Sonucu Oluşan Ürünün (VI) Yapı Analizi

Monospiro bileşik (III) ile anilinin THF’de etkileşmesi sonucu (VI) ürünü elde edilmiştir (Şekil 5.1). Bu bileşiğin yapısı FT-IR kütle spektrometresi, ^1H , ^{31}P NMR’ı ve X-ışınımı kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.



(VI)

Şekil 5.4 Monospiro bileşik ile Anilinin reaksiyon ürünü.

Katı kristal halde erime noktası 244-245°

Bu bileşiğin (VI) ^1H NMR ölçümleri CDCl_3 çözücüsünde ve TMS’nin iç standart olarak kullanılması ile yapılmıştır. ^{31}P NMR’nın ölçümünde ise çözücü olarak CDCl_3 ve dış standart olarak %85’ lik H_3PO_4 kullanılmıştır.

(VI) Numaralı bileşiğin FT-IR spektrumunda (KBr) ($\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$) (Spektrum 5.17.):

3379 cm^{-1}	N-H gerilmesi
3040 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilmesi
2961 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
1603 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilmesi
1499 cm^{-1}	Aromatik C=C gerilmesi
1479 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem iç eğilmesi (CH_2 için)
1393 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem iç eğilmesi
1243 cm^{-1}	P=N gerilmesi
1219 cm^{-1}	P=N gerilmesi
1176 cm^{-1}	$\text{CH}_2\text{-O}$ gerilmesi
1060, 1014, 1002 cm^{-1}	P-O gerilmesi
969 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem iç eğilmesi
754 cm^{-1}	N-H düzlem iç eğilmesi

(VI) Bileşiğinin **FAB (Fast Atom Bombardment)** tekniği ile alınmış **kütle spektrumunda**, bileşiğe (VI) ait moleküler iyon piki 606 m/z; moleküler iyondan bir $-NH-C_6H_5$ kopması ile oluşan pik 513 m/z; iki tane $-NH-C_6H_5$ grubunun kopması ile oluşan pik 422 m/z; bir $-NH-C_6H_5$ grubu ve $[(OCH_2)_2C(CH_3)_2]$ grubunun ayrılması ile oluşan pik 415 m/z; üç tane $-NH-C_6H_5$ grubunun ayrılması ile oluşan pik 333 m/z; dört tane $-NH-C_6H_5$ grubu ve $[(OCH_2)_2C(CH_3)_2]$ grubunun ayrılması ile oluşan pik 142 m/z' de pik bulunmaktadır (Spektrum 5.18.).

(VI) Bileşiğinin genişletilmiş kütle spektrumuna bakıldığında klor izotoplarının olmadığı görülür (Spektrum 5.19.).

(VI) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda**, AX_2 spin pik sistemi görülür. İki farklı P atom çevresinin varlığı gözükür. $\delta=12.6$ ppm'de Pspiro grubunun bulunduğu P atomuna ait pik görülür. Ph-NH- gruplarının bağlı olduğu 2 tane P atom çevresi vardır. Aynı çevreye sahip olduklarından pikleri aynı bölgededir. $\delta=5.1 - 5.4$ ppm'de Ph-NH grubunun bağlı olduğu P atomunun pikleri görülür (Spektrum 5.20.).

(VI) Bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda**, $\delta=7.4$ ppm'deki pik $CDCl_3$ soloventinde bulunan protonlara aittir. $\delta=6.9 - 7.2$ ppm' deki pik yoğunluğu aromatik halkadaki protonlara aittir. $\delta=5.1$ ppm'deki pik azota bağlı protonlara ait, $\delta=4.1$ ppm.'deki pik oksijene bağlı CH_2 'ye ait H pikleri, $\delta=1.6 - 0.9$ ppm'deki pikler CH_3 'deki protonlara aittir(Spektrum 5.21.).

Tablo 5.7 (VI) Bileşiğinin kristal verileri ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	$C_{29}H_{34}N_7O_2P_3$
Molekül Ağırlığı	605.54
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073 Å
Kristal şekli	Triklinik
Uzay Grubu	<i>P</i> -1
Temel Hücre Boyutları	$a=9.6605(3)$ Å $\alpha=84.519(2)^\circ$ $b=10.9629(4)$ Å $\beta=79.284(2)^\circ$ $c=14.2935(5)$ Å $\gamma=80.745(2)^\circ$
Hacim	1464.66(9) Å ³
Z	2
Yoğunluk (hesaplanan)	1.373 Mg/m ³
Absorbsiyon Katsayısı	0.244 mm ⁻¹
F (000)	636
Kristal	Blok, renkli

Kristal Boyutu	0.5 x 0.25 x 0.04 mm ³
Toplanan Yansımalar	21794
Bağımsız Yansımalar	6646 [$R_{int}=0.0944$]
Max. Ve Min. Geçirgenlik	0.9903 ve 0.8877
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.1059$, $wR2=0.3136$
R İndisleri	$R1=0.1159$, $wR2=0.3202$

Tablo 5.8 (VI) Bileşiğinin bağ uzunlukları[Å] ve açıları[°] (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C1-O1	1.463(8)	C19-H19	0.95
C1-C2	1.526(9)	C20-C21	1.380(11)
C1-H1A	0.99	C20-H20	0.95
C1-H1B	0.99	C21-C22	1.387(11)
C2-C3	1.525(10)	C21-H21	0.95
C2-C4	1.525(10)	C22-C23	1.398(10)
C2-C5	1.539(10)	C22-H22	0.95
C3-O2	1.46(8)	C23-H23	0.95
C3-H3A	0.99	C24-C25	1.379(10)
C3-H3B	0.99	C24-C29	1.402(9)
C4-H4A	0.98	C24-N7	1.410(8)
C4-H4B	0.98	C25-C26	1.390(9)
C4-H4C	0.98	C25-H25	0.95
C5-H5A	0.98	C26-C27	1.397(10)
C5-H5B	0.98	C26-H26	0.95
C5-H5C	0.98	C27-C28	1.379(10)
C6-C11	1.394(9)	C27-H27	0.95
C6-C7	1.403(9)	C28-C29	1.390(10)
C6-N4	1.413(8)	C28-H28	0.95
C7-C8	1.388(10)	C29-H29	0.95
C7-H8	0.95	N1-P1	1.592(6)
C7-H7	1.389(11)	N1-P2	1.596(6)
C8-C9	0.95	N2-P3	1.593(5)
C8-H8	0.95	N2-P2	1.614(5)
C9-C10	1.38(11)	N3-P1	1.570(6)
C9-H9	0.95	N3-P3	1.594(6)
C10-C11	1.392(10)	N4-P2	1.646(5)
C10-H10	0.95	N4-H4N	0.8(9)
C11-H11	0.95	N5-P2	1.663(6)
C12-C17	1.391(9)	N5-H5	0.88
C12-C13	1.399(9)	N6-P3	1.667(6)
C12-N5	1.41(8)	N6-H6	0.88
C13-C14	1.372(10)	N7-P3	1.657(6)
C13-H13	0.95	N7-H7A	0.88
C14-C15	1.405(11)	O1-P1	1.587(5)
C14-H14	0.95	O2-P1	1.583(5)
C15-C16	1.394(11)	O1-C1-C2	112.1(5)
C15-H15	0.95	O1-C1-H1A	109.2
C16-C17	1.379(10)	C2-C1-H1A	109.2
C16-H16	0.95	O1-C1-H1B	109.2
C17-H17	0.95	C2-C1-H1B	109.2
C18-N6	1.386(9)	H1A-C1-H1B	107.9
C18-C23	1.395(10)	C3-C2-C4	110.4(6)
C18-C19	1.414(9)	C3-C2-C1	109.5(5)
C19-C20	1.385(10)	C4-C2-C1	110.9(6)
C3-C2-C5	107.7(6)	C16-C15-C14	117.6(6)

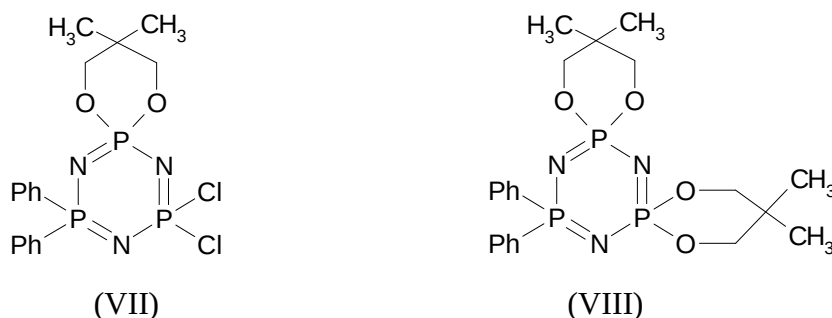
C4-C2-C5	111.1(6)	C16-C15-H15	121.2
C1-C2-C5	107(6)	C14-C15-H15	121.2
O2-C3-C2	111.5(5)	C17-C16-C15	121.8(7)
O2-C3-H3A	109.3	C17-C16-H16	119.1
C2-C3-H3A	109.3	C15-C16-H16	119.1
O2-C3-H3B	109.3	C16-C17-C12	119.8(6)
C2-C3-H3B	109.3	C16-C17-H17	120.1
H3A-C3-H3B	108	C12-C17-H17	120.1
C2-C4-H4A	109.5	N6-C18-C23	118.9(6)
C2-C4-H4B	109.5	N6-C18-C19	123.3(7)
H4A-C4-H4B	109.5	C23-C18-C19	117.7(7)
C2-C4-H4C	109.5	C20-C19-C18	120.1(7)
H4A-C4-H4C	109.5	C20-C19-H19	119.9
H4B-C4-H4C	109.5	C18-C19-H19	119.9
C2-C5-H5A	109.5	C21-C20-C19	121.9(7)
C2-C5-H5B	109.5	C21-C20-H20	119.1
H5A-C5-H5B	109.5	C19-C20-H20	119.1
C2-C5-H5C	109.5	C22-C21-C20	118.6(7)
H5A-C5-H5C	109.5	C22-C21-H21	120.7
H5B-C5-H5C	109.5	C20-C21-H21	120.7
C11-C6-C7	119.1(6)	C21-C22-C23	120.6(7)
C11-C6-N4	117.3(6)	C21-C22-H22	119.7
C7-C6-N4	123.6(6)	C23-C22-H22	119.7
C8-C7-C6	120(6)	C18-C23-C22	121.1(7)
C8-C7-H7	120	C18-C23-H23	119.5
C6-C7-H7	120	C22-C23-H23	119.4
C7-C8-C9	120.4(7)	C25-C24-C29	119.6(6)
C7-C8-H8	119.8	C25-C24-N7	122.7(6)
C9-C8-H8	119.8	C29-C28-N7	117.7(6)
C10-C9-C8	120(7)	C24-C25-C26	121.3(7)
C10-C9-H9	120	C24-C25-H25	119.3
C8-C9-H9	120	C26-C25-H25	119.3
C9-C10-C11	120.2(7)	C25-C26-C27	118.7(7)
C9-C10-H10	119.9	C25-C26-H26	120.6
C11-C10-H10	119.9	C27-C26-H26	120.6
C10-C11-C6	120.4(7)	C28-C27-C26	120.4(7)
C10-C11-H11	119.8	C28-C27-H27	119.8
C6-C11-H11	119.8	C26-C27-H27	119.8
C17-C12-C13	119.4(6)	C27-C28-C29	120.7(7)
C17-C12-N5	118.3(6)	C27-C28-H28	119.6
C13-C12-N5	122.3(6)	C29-C28-H28	119.6
C14-C13-C12	120.2(7)	C28-C29-C24	119.2(6)
C14-C13-H13	119.9	C28-C29-H29	120.4
C12-C13-H13	119.9	C24-C29-H29	120.4
C13-C14-C15	121.2(7)	P1-N1-P2	122.5(3)
C13-C14-H14	119.4	P3-N2-P2	122.7(3)
C15-C14-H14	119.4	P1-N3-P3	123.04(4)
C6-N4-P2	128.3(5)	O2-P1-O1	103.0(3)
C6-N4-H4N	117(6)	N3-P1-N1	118.0(3)
P2-N4-H4N	111(6)	O2-P1-N1	110.8(3)
C12-N5-P2	131.4(5)	O1-P1-N1	108.7(3)
C12-N5-H5	114.3	N1-P2-N2	115.4(3)
P2-N5-H5	114.3	N1-P2-N4	108.4(3)
C18-N6-P3	128.8(5)	N2-P2-N4	113.3(3)
C18-N6-H6	115.6	N1-P2-N5	115.5(3)
P3-N6-H6	115.6	N2-P2-N5	102.7(3)
C24-N7-P3	127.3(5)	N4-P2-N5	100.7(3)
C24-N7-H7A	116.4	N2-P3-N3	116(3)
P3-N7-H7A	116.4	N2-P3-N7	105.6(3)
C1-O1-P1	115.3(4)	N3-P3-N7	112.6(3)

C3-O2-P2	118.7(4)	N2-P3-N6	112.4(3)
N3-P1-O2	107.8(3)	N3-P3-N6	108.2(3)
N3-P1-O1	107.4(3)	N7-P3-N6	101(3)

5.5. 2,2,4,4-Tetrakloro-6,6-Difenilsiklotrifosfazatrien İle 2,2-dimetil- 1,3 – Propandiol Reaksiyonunda Oluşan (VII) ve (VIII) Bileşiklerinin Yapı Analizi

2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difinilsiklotrifosfazatrien ile 2,2- dimetil1,3-propandiol reaksiyonundan (VII) ve (VIII) nolu ürünler elde edilmiştir. (Şekil 5.5)

Bu iki bileşiğin (VII ve VIII) yapısı FT-IR, kütle spektrometresi, ^1H , ^{31}P NMR, X-ışını kırınım yöntemleri ile aydınlatıldı.



Şekil 5.5 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difinilsiklotrifosfazatrien ile 2,2- dimetil1,3-propandiol reaksiyonunda oluşan (VII) ve (VIII) nolu ürünler.

Bu bileşiklerin (VII ve VIII) ^1H NMR ölçümleri CDCl_3 çözücüsünde ve TMS' nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır. ^{31}P NMR' nın ölçümünde ise çözücü olarak CDCl_3 ve dış standart olarak %85' lik H_3PO_4 kullanılmıştır.

(VII) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (KBr) ($\nu_{\text{max/cm}^{-1}}$) (spektrum 5.23.).

- 3051 cm^{-1} Aromatik C-H gerilmesi
- 2976 cm^{-1} Alifatik C-H gereilmesi
- 2933 cm^{-1} Alifatik C-H gerilmesi
- 2886 cm^{-1} Alifatik C-H gerilmesi

1591 cm ⁻¹	C=C gerilmesi
1468 cm ⁻¹	Alifatik C-H düzlem iç eğilmesi (CH ₂ için)
1373 cm ⁻¹	Alifatik C-H düzlem iç eğilmesi (CH ₃ için)
1244 cm ⁻¹	P=N gerilmesi
1123 cm ⁻¹	CH ₂ -O gerilmesi
1057, 1008 cm ⁻¹	P-O gerilmesi
944 cm ⁻¹	C-H düzlem iç eğilmesi
750, 694, 637 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi

(VII) Bileşiğinin **FAB (Fast Atom Bombardment)** tekniği ile alınmış **kütle spektrumunda**, bileşiğe (VII) ait moleküler iyon piki 462.5 m/z, bir Cl atomunun ayrılması ile oluşan pik 427 m/z. bir Cl, iki CH₃ ayrılması ile oluşan pik 397 m/z. , bir Cl, bir C₆H₅ ayrılması ile oluşan pik 350 m/z., bir Cl, bir [(OCH₂)₂C(CH₃)₂] grubunun ayrılması ile oluşan pik 325 m/z. , bir Cl, iki C₆H₅ ayrılması ile oluşan pik 325 m/z.'dir.(Spektrum 5.24.).

(VII) Bileşiğinin genişletilmiş kütle spektrumuna bakıldığında 464 m/z' deki iyon piki iki klor izotopunun varlığını gösterir (Spektrum 5.25.).

(VII) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş** ³¹P NMR spektrumunda (298 °K) ABX spin sistemi gözlenmektedir. Üç değişik P çevresi vardır. Ancak Cl'lerin ve fenillerin bağlı olduğu fosforlar aynı bölgede pikler verir. Bunun nedeni fenil ve klor atomunun elektronegatif değerlerinin yakın olması olabilir. δ=22-22.5 ppm'de PCl₂ ve PPh₂ 'ye ait fosfor pikleri vardır. δ=5.2 ppm'de spiro' ya ait P atomunun pikleri vardır (Spektrum 5.26.).

(VII) Bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş** ¹H NMR spektrumunda, δ=0.95 - 1.24 ppm.'de CH₃'e ait H'ların pikleri, oksijene bağlı CH₂ protonlarının pikleri δ=3.94 - 4.27ppm.'de. Aromatik halkaya ait H pikleri δ=7.4 – 7.5ppm.'dedir (Spektrum5.27-28-29.).

Tablo 5.9 (VII) Bileşiğinin kristal verileri ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ N ₃ O ₂ P ₃
Molekül Ağırlığı	462.17
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073Å
Kristal şekli	Monoklinik

Uzay Grubu	C2/c
Temel Hücre Boyutları	$a=16.2085(2) \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$ $b=13.0234(2) \text{ \AA}$ $\beta=102.415(10)^\circ$ $c=20.3232(3) \text{ \AA}$ $\gamma=90^\circ$
Hacim	$41.897(10) \text{ \AA}^3$
Z	8
Yoğunluk (hesaplanan)	1.465 mg/m^3
Absorbsiyon Katsayısı	0.557 mm^{-1}
F (000)	1904
Kristal	Prizma, renkli
Kristal Boyutu	$0.40 \times 0.32 \times 0.26 \text{ mm}^3$
Toplanan Yansımalar	24334
Bağımsız Yansımalar	4774 [$R_{int}=0.0493$]
Max. Ve Min. Geçirgenlik	0.8687 ve 0.8079
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.0302$, $wR2=0.0761$
R İndisleri	$R1=0.0362w$, $wR2=0.0797$

P1-P2=2.789, P2-P3=2.775, P1-P3=2.752

Tablo 5.10 (VII) Bileşiğine ait bağ uzunlukları [$\text{\AA}$] ve açıları [$^\circ$] (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir).

C1-O1	1.457(2)	N3-P1	1.6111(14)
C1-C2	1.526(2)	O1-P1	1.585(12)
C1-H1A	0.99	O2-P1	1.5779(11)
C1-H1B	0.99	P3-C12	2.008(6)
C2-C5	1.529(2)	P3-C11	2.0352(6)
C2-C3	1.529(2)	O1-C1-C2	111.55(13)
C2-C4	1.530(2)	O1-C1-H1A	109.3
C3-H3A	0.98	C2-C1-H1A	109.3
C3-H3B	0.98	O1-C1-H1B	109.3
C3-H3C	0.98	C2-C1-H1B	109.3
C4-H4A	0.98	H1A-C1-H1B	108
C4-H4B	0.98	C1-C2-C5	108.6(13)
C4-H4C	0.98	C1-C2-C3	111.25(15)
C5-O2	1.462(19)	C5-C2-C3	110.10(14)
C5-H5A	0.99	C1-C2-C4	108.24(14)
C5-H5B	0.99	C5-C2-C4	107.49(15)
C6-C7	1.393(2)	C3-C2-C4	111.05(15)
C6-C11	1.397(2)	C2-C3-H2A	109.5
C6-P2	1.8044(17)	C2-C3-H3B	109.5
C7-C8	1.388(3)	H3A-C3-H3B	109.5
C7-H7	0.95	C2-C3-H3C	109.5
C8-C9	1.386(3)	H3A-C3-H3B	109.5
C8-H8	0.95	H3B-C3-H3C	109.5
C9-C10	1.391(3)	C2-C4-H4A	109.5
C9-H9	0.95	C2-C4-H4B	109.5
C10-C11	1.391(3)	H4A-C4-H4B	109.5
C10-H10	0.95	C2-C4-H4C	109.5
C11-H11	1.391(2)	H4A-C4-H4C	109.5
C12-C17	0.95	H4B-C4-H4C	109.5
C12-C13	0.95	O2-C5-C2	111.52(13)
C12-P2	1.384(2)	O2-C5-H5A	109.3
C13-C14	1.398(2)	C2-C5-H5A	109.3
C13-H13	1.7956(16)	O2-C5-H5B	109.3
C14-C15	1.39(2)	C2-C5-H5B	109.3
C14-H14	0.95	H5A-C5-H5B	108
C15-C16	1.388(3)	C7-C6-C11	119.76(16)

C15-H15	0.95	C7-C6-P2	120.04(13)
C16-C17	1.383(3)	C11-C6-P2	120.13(12)
C16-H16	0.95	C8-C7-C6	120.08(17)
C17-H17	0.95	C8-C7-H7	120
N1-P1	1.5684(14)	C6-C7-H7	120
N1-P2	1.6047(14)	C9-C8-C7	120.1(17)
N2-P3	1.5635(14)	C9-C8-H8	120
N2-P2	1.6217(14)	C7-C8-H8	120
N3-P3	1.5701(14)	C8-C9-C10	120.27(17)
C8-C9-H9	119.9	C16-C17-H17	120.2
C10-C9-H9	119.9	P1-N1-P2	123.04(9)
C9-C10-C11	119.83(17)	P3-N2-P2	121.18(9)
C9-C10-H10	120.1	P3-N3-P1	119.79(9)
C11-C10-H10	120.1	C1-O1-P1	115.79(10)
C10-C11-C6	119.96(15)	C5-O2-P1	116.2(10)
C10-C11-H11	120	N1-P1-O2	108.71(7)
C6-C11-H11	120	N1-P1-O1	109.56(7)
C17-C12-C13	120.24(16)	O2-P1-O1	103.55(6)
C17-C12-P2	121.03(13)	N1-P1-N3	117.71(7)
C13-C12-P2	118.71(13)	O2-P1-N3	107.89(7)
C14-C13-C12	119.86(17)	O1-P1-N3	108.50(7)
C14-C13-H13	120.1	N1-P2-N2	116.03(7)
C12-C13-H13	120.1	N1-P2-C12	108.72(8)
C15-C14-C13	119.89(18)	N2-P2-C12	108.65(8)
C15-C14-H14	120.1	N1-P2-C6	109.97(7)
C13-C14-H14	120.1	N2-P2-C6	107.08(8)
C16-C15-C14	120.28(17)	C12-P2-C6	1105.91(7)
C16-C15-H15	119.9	N2-P3-N3	120.79(7)
C14-C15-H15	119.9	N2-P3-C12	109.38(6)
C15-C16-C17	120.23(19)	N3-P3-C12	108.44(6)
C15-C16-H16	119.9	N2-P3-C11	108.32(6)
C17-C16-H16	119.9	N3-P3-C11	108.18(6)
C12-C17-C16	119.5(18)	C12-P3-C11	99.67(3)
C12-C17-H17	120.2		

(VIII) Bileşiğinin FT-IR spektrumunda (KBr) ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$) (Spektrum 5.31.).

3056 cm^{-1} Aromatik C-H gerilmesi

2970 cm^{-1} Alifatik C-H gerilmesi

2884 cm^{-1} Alifatik C-H gerilmesi

1475 cm^{-1} Alifatik C-H düzlem iç eğilmesi (CH_2 için)

1370 cm^{-1} Alifatik C-H düzlem iç eğilmesi (CH_3 için)

1222 cm^{-1} P=N gerilmesi

1120 cm^{-1} CH₂-O gerilmesi

1066, 1005 cm^{-1} P-O gerilmesi

944 cm^{-1} C-H aromatik düzlem iç eğilmesi

909 cm^{-1} C-H aromatik düzlem iç eğilmesi

827 cm^{-1} Alifatik C-H dış eğilmesi

(VIII) Bileşiğinin **FAB (Fast Atom Bombardment)** tekniği ile alınmış **kütle spektrumunda**, bileşiğe ait moleküler iyon piki 495m/z., moleküler iyonlardan bir metil grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 480m/z., iki metil grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 465m/z., bir C₆H₅ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 418m/z., bir metil grubu, bir C₆H₅'in ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 402m/z., iki tane C₆H₅ grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 340m/z., iki tane [(OCH₂)₂C(CH₃)₂] grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 291m/z., bir fenil, iki tane [(OCH₂)₂C(CH₃)₂] grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait pik 264m/z.'dir. (Spektrum 5.32.).

(VIII) Bileşiğinin genişletilmiş kütle spektrumuna bakıldığında klor atomunun izotoplarının olmadığı görülür (Spektrum 5.33.).

(VIII) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumunda** (298 °K) A₂X spin sistemi gözlenmektedir. İki değişik P çevresi gözlenir. PPh₂ 'ye ait P atomları aynı çevrede pik verir. δ=22.5ppm'de PPh₂'ye ait fosforların pikidir. δ=11.9 ppm'deki pik P(OR)₂ fosforuna ait piklerdir (Spektrum 5.34.).

(VIII) Bileşiğinin **fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumunda**, δ=1.05 - 1.1 ppm.'de CH₃'e ait H'ların pikleri, oksijene bağlı CH₂ protonlarının pikleri δ=4.07 ppm.'de dir. Aromatik halkaya ait pikler δ=7.4 ppm.'dedir (Spektrum 5.35-36-37.).

Tablo 5.11 (VIII) Bileşiğinin kristal verileri ve yapısal özellikleri

Kapalı Formülü	C ₂₂ H ₃₀ N ₃ O ₄ P ₃
Molekül Ağırlığı	493.4
Sıcaklık	120(2)K
Dalga Boyu	0.71073Å
Kristal şekli	Ortorombik
Uzay Grubu	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Temel Hücre Boyutları	a=11.1916(3) Å α=90° b=11.3818(4) Å β=90° c=18.8827(4) Å γ=90°
Hacim	2405.29(12) Å ³
Z	4
Yoğunluk (hesaplanan)	1.363mg/m ³
Absorbsiyon Katsayısı	0.281mm ⁻¹
F (000)	1040
Kristal	Blok, renkli
Kristal Boyutu	034 x 030 x 018mm ³
Toplanan Yansımalar	15759
Bağımsız Yansımalar	5438 [<i>R</i> _{int} =0.0544.9]
Max. Ve Min. Geçirgenlik	0.6511 ve 0.9105

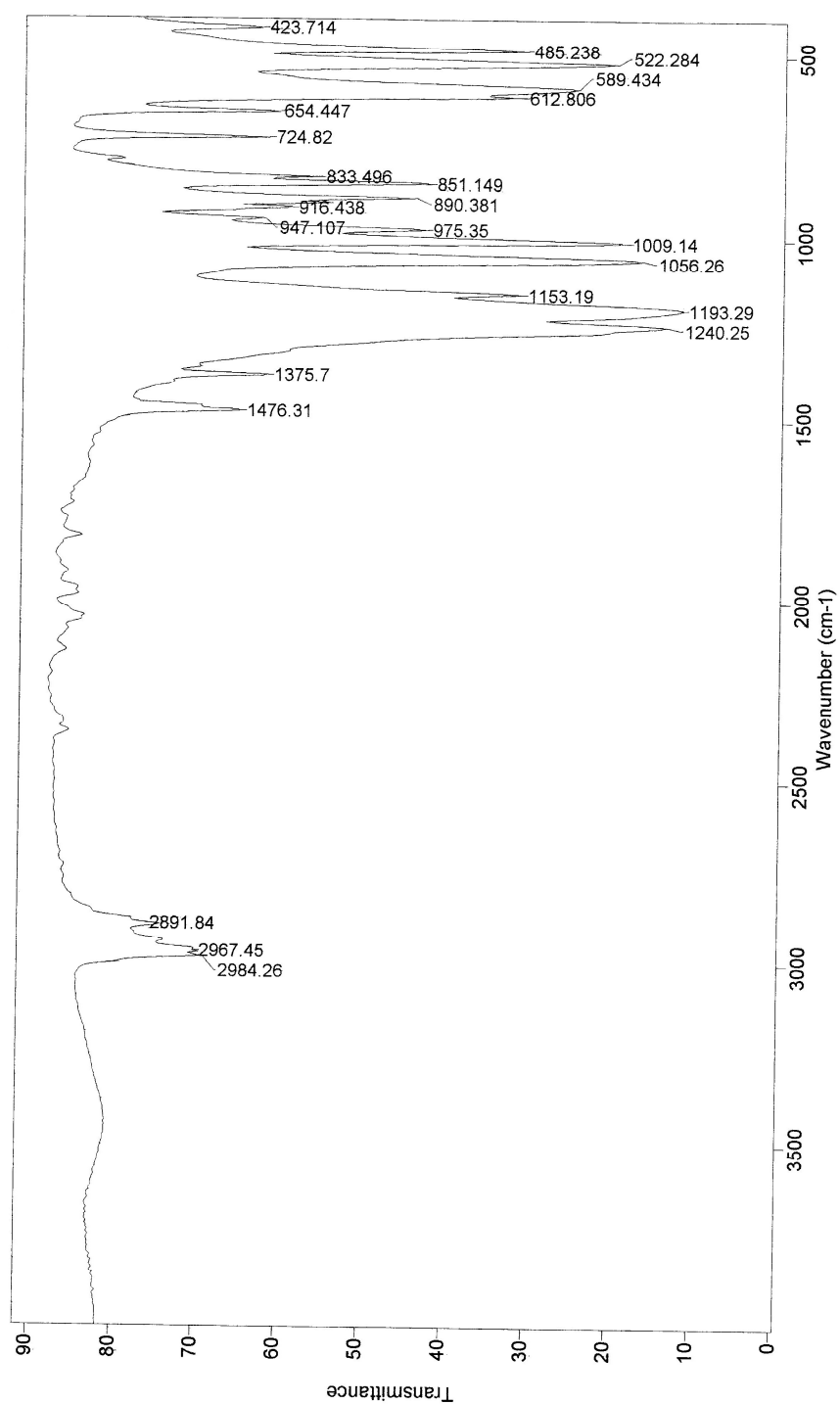
Son R İndisleri [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1=0.0336$, $wR2=0.0796$
R İndisleri	$R1=0.0414$, $wR2=0.0839$

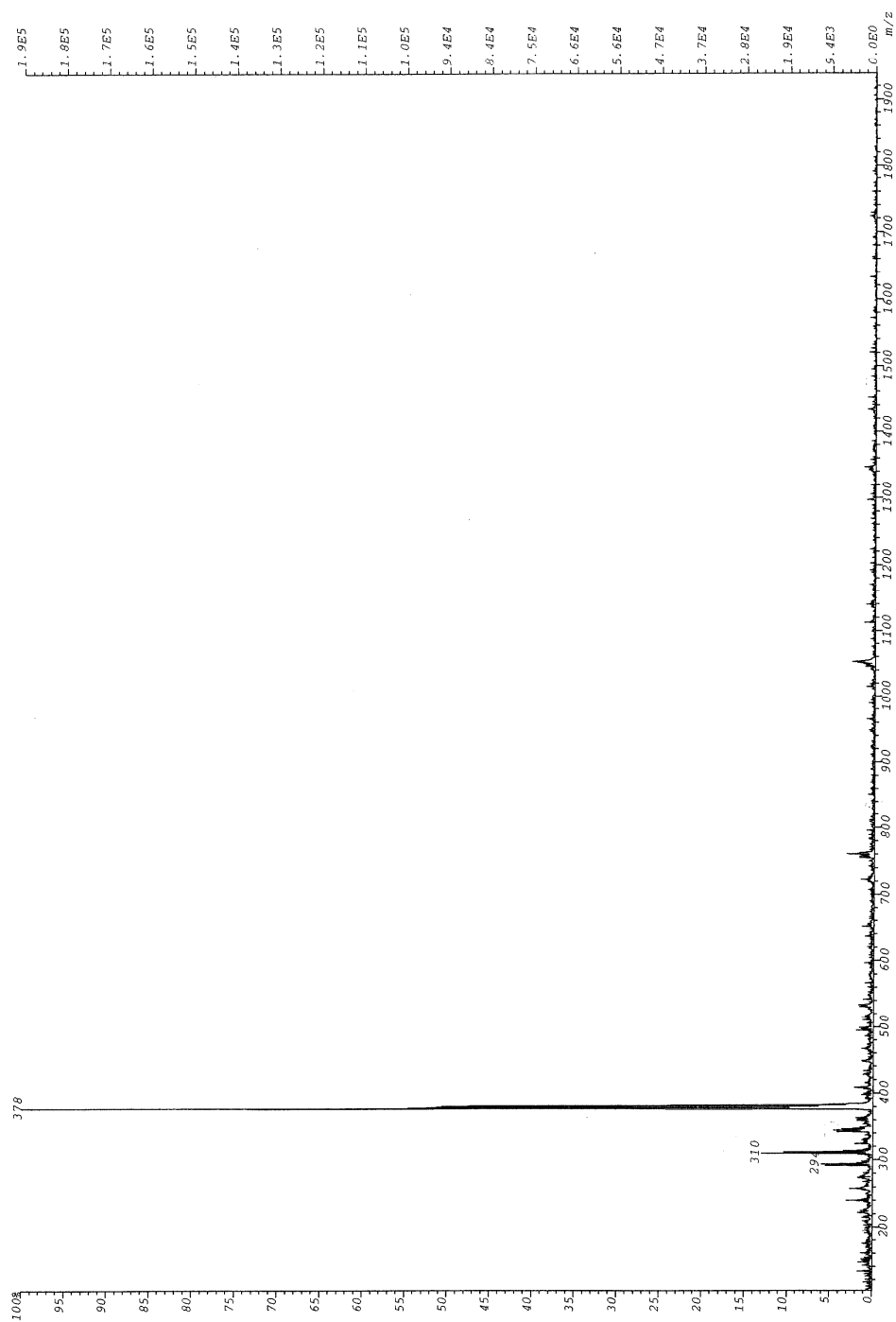
P1-P2=2.775, P2-P3=2.751, P1-P3=2.759

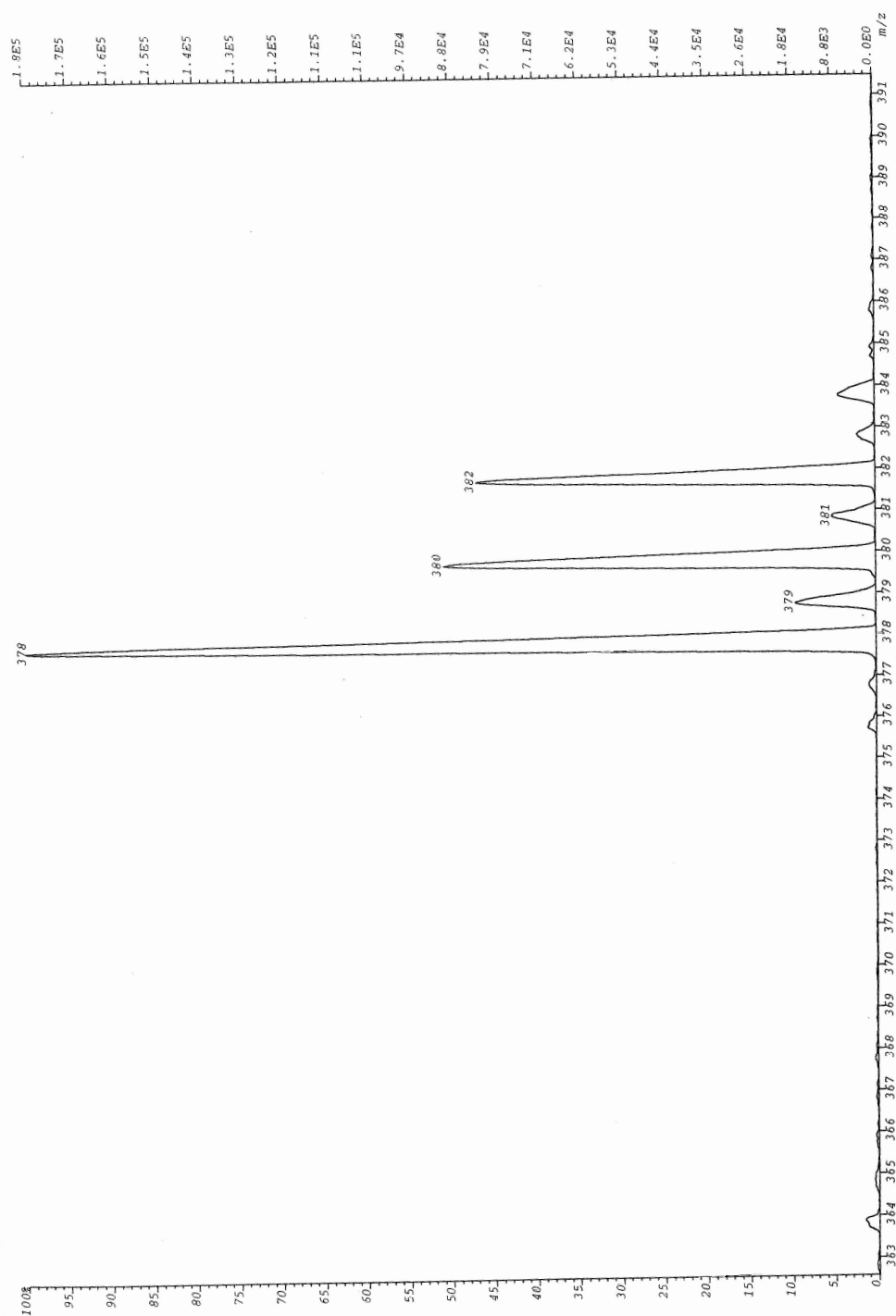
Tablo 5.12 (VIII) Bileşiğine ait bağ uzunlukları ve açıları, (parantez içinde standart sapmalar görülmektedir.

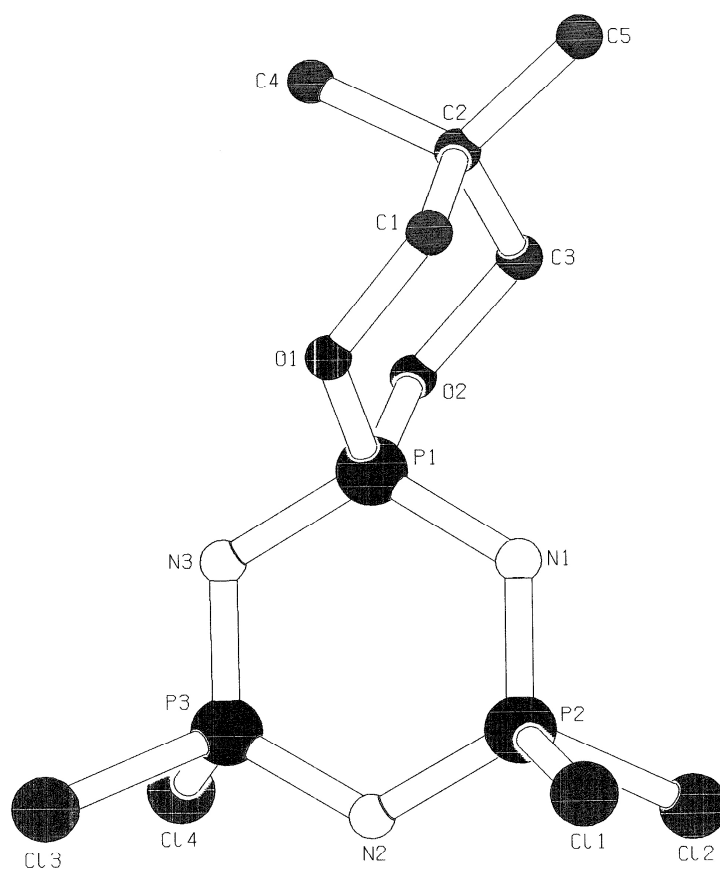
C1-O1	1.464(2)	C17-P3	1.797(2)
C1-C2	1.524(3)	C18-C19	1.385(3)
C1-H1A	0.99	C18-H18	0.95
C1-H1B	0.99	C19-C20	1.38(4)
C2-C5	1.523(3)	C19-H19	0.95
C2-C3	1.527(3)	C20-C21	1.36(4)
C2-C4	1.531(3)	C20-H20	0.95
C3-H3A	0.98	C21-C22	1.387(3)
C3-H3B	0.98	C21-H21	0.95
C3-H3C	0.98	C22-H22	0.95
C4-H4A	0.98	N1-P2	1.582(16)
C4-H4B	0.98	N1-P1	1.5824(17)
C4-H4C	0.98	N2-P2	1.5691(16)
C5-O2	1.465(2)	N2-P3	1.5992(17)
C5-H5A	0.99	N3-P1	1.5715(16)
C5-H5B	0.99	N3-P3	1.6115(16)
C6-O3	1.448(2)	O1-P1	1.5851(14)
C6-C7	1.526(3)	O2-P1	1.5889(13)
C6-H6A	0.99	O3-P2	1.5828(14)
C6-H6B	0.99	O4-P2	1.5827(15)
C7-C10	1.520(3)	O1-C1-C2	110.78(15)
C7-C9	1.526(3)	O1-C1-H1A	109.5
C7-C8	1.527(3)	C2-C1-H1A	109.5
C8-H8A	0.98	O1-C1-H1B	109.5
C8-H8B	0.98	C2-C1-H1B	109.5
C8-H8C	0.98	H1A-C1-H1B	108.1
C9-H9A	0.98	C5-C2-C1	107.62(16)
C9-H9B	0.98	C5-C2-C3	108.89(16)
C9-H9C	0.98	C1-C2-C3	108.74(17)
C10-O4	1.45(2)	C5-C2-C4	110.63(17)
C10-H10A	0.99	C1-C2-C4	110.71(16)
C10-H10B	0.99	C3-C2-C4	110.18(17)
C11-C16	1.383(3)	C2-C3-H3A	109.5
C11-C12	1.396(3)	C2-C3-H3B	109.5
C11-P3	1.809(2)	H3A-C3-H3B	109.5
C12-C13	1.388(3)	C2-C3-H3C	109.5
C12-H12	0.95	H3A-C3-H3C	109.5
C13-C14	1.376(4)	H3B-C3-H3C	109.5
C13-H13	0.95	C2-C4-H4A	109.5
C14-C15	1.382(4)	C2-C4-H4B	109.5
C14-H14	0.95	H4A-C4-H4B	109.5
C15-C16	1.386(3)	C2-C4-H4C	109.5
C15-H15	0.95	H4A-C4-H4C	109.5
C16-H16	0.95	H4B-C4-H4C	109.5
C17-C18	1.386(3)	O2-C5-C2	111.46(15)
C17-C22	1.386(3)	O2-C5-H5A	109.3
C2-C5-H5A	109.3	C16-C15-H15	119.8
O2-C5-H5B	109.3	C11-C16-C15	120.7(2)
C2-C5-H5B	109.3	C11-C16-H16	119.7
H5A-C5-H5B	108	C15-C16-H16	119.7
O3-C6-C7	111.39(15)	C18-C17-C22	118.2(2)

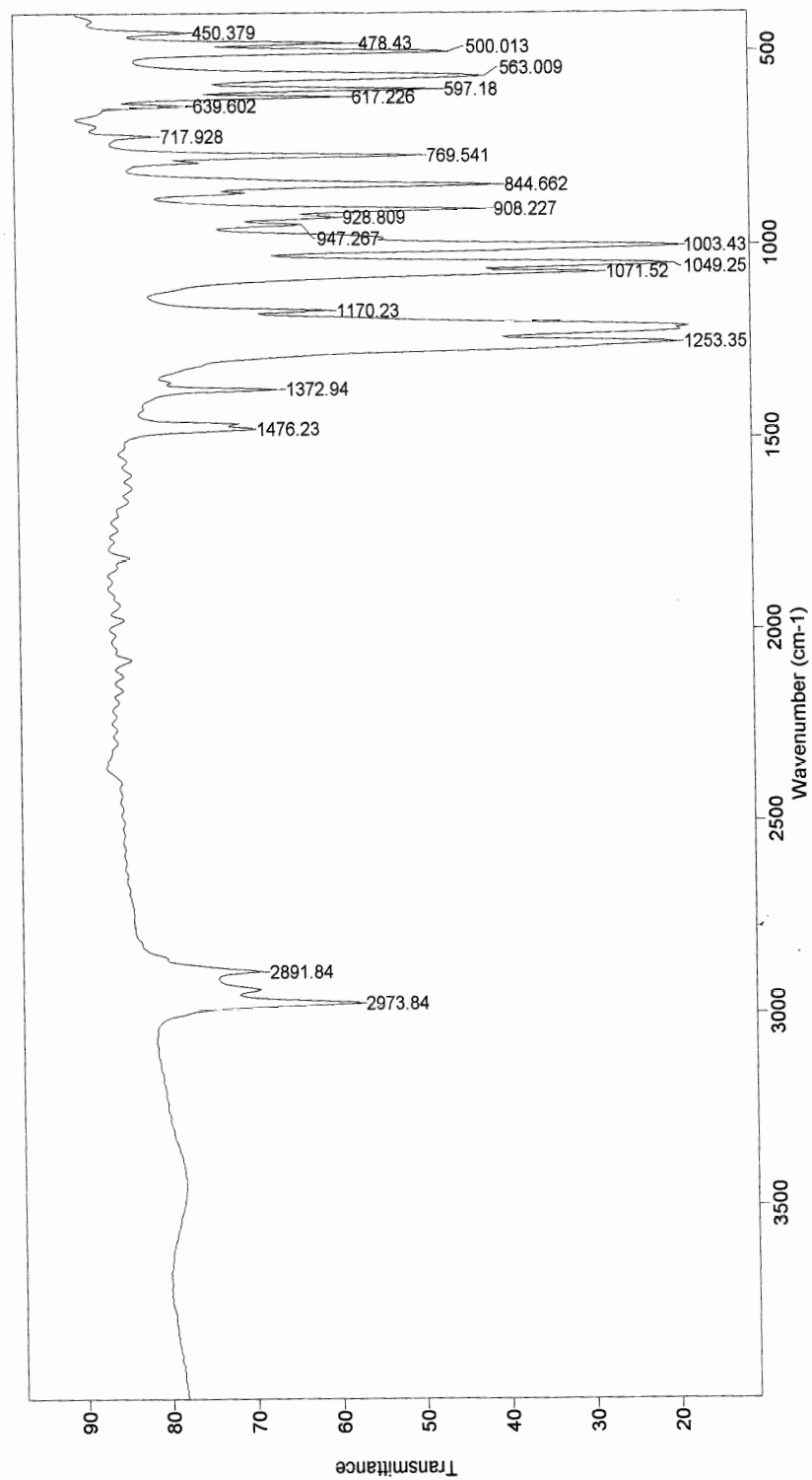
O3-C6-H6A	109.3	C18-C17-P3	120.17(16)
C7-C6-H6A	109.4	C22-C17-P3	121.45(16)
O3-C6-H6B	109.4	C19-C18-C17	120.9(2)
C7-C6-H6B	109.4	C19-C18-H18	119.5
H6A-C5-H6B	108	C17-C18-H18	119.5
C10-C7-C9	111.41(18)	C20-C19-C18	119.9(2)
C10,C7-C6	108.36(16)	C20-C19-H19	120.1
C9-C7-C6	110.10(18)	C18-C19-H19	120.1
C10-C7-C8	108.33(18)	C21-C20-C19	119.8(2)
C9-C7-C8	109.49(18)	C21-C20-H20	120.1
C6-C7-C8	109.09(17)	C19-C20-H20	120.1
C7-C8-H8A	109.5	C20-C21-C22	120.6(2)
C7-C8-H8B	109.5	C20-C21-H21	119.7
H8A-C8-H8B	109.5	C22-C21-H21	119.7
C7-C8-H8C	109.5	C21-C22-C17	120.6(2)
H8A-C8-H8C	109.5	C21-C22-H22	119.7
H8B-C8-H8C	109.5	C17-C22-H22	119.7
C7-C9-H9A	109.5	P2-N1-P1	122.55(10)
C7-C9-H9B	109.5	P2-N2-P3	120.53(11)
H9A-C9-H9B	109.5	P1-N3P3	120.20(10)
C7-C9-H9C	109.5	C1-O1-P1	115.64(12)
H9A-C9-H9C	109.5	C5-O2-P1	115.34(12)
H9B-C9-H9C	109.5	C6-O3-P2	116.29(12)
O4-C10-C7	110.8(17)	C10-O4-P2	115.77(12)
O4-C10-H10A	109.5	N3-P1-N1	118.45(8)
C7-C10-H10A	109.5	N3-P1-O1	108.52(8)
O4-C10-H10B	109.5	N1-P1-O1	109.53(9)
C7-C10-H10B	109.5	N3-P1-O2	108.25(8)
H10A-C10-H10B	108.1	N1-P1-O2	108.91(8)
C16-C11-C12	118.9(2)	O1-P1-O2	101.92(7)
C16-C11-P3	121.35(16)	N2-P2-N1	117.71(9)
C12-C11-P3	119.71(17)	N2-P2-O3	107.18(9)
C13-C12-C11	119.9(2)	N1-P2-O3	109.78(8)
C13-C12-H12	120	N2-P2-O4	108.24(9)
C11-C12-H13	120	N1-P2-O4	110.15(9)
C14-C13-C12	120.8(2)	O3-P2-O4	102.7(8)
C14-C13-H13	119.6	N2-P3-N3	117.75(8)
C12-C13-H13	119.6	N2-P3-C17	106.95(10)
C13-C14-C15	119.3(2)	N3-P3-C17	110.10(9)
C13-C14-H14	120.3	N2-P3-C11	108.50(10)
C15-C14-H14	120.3	N3-P3-C11	109(9)
C14-C15-C16	120.3(2)	C17-P3-C11	103.6(9)
C14-C15-H15	119.8		

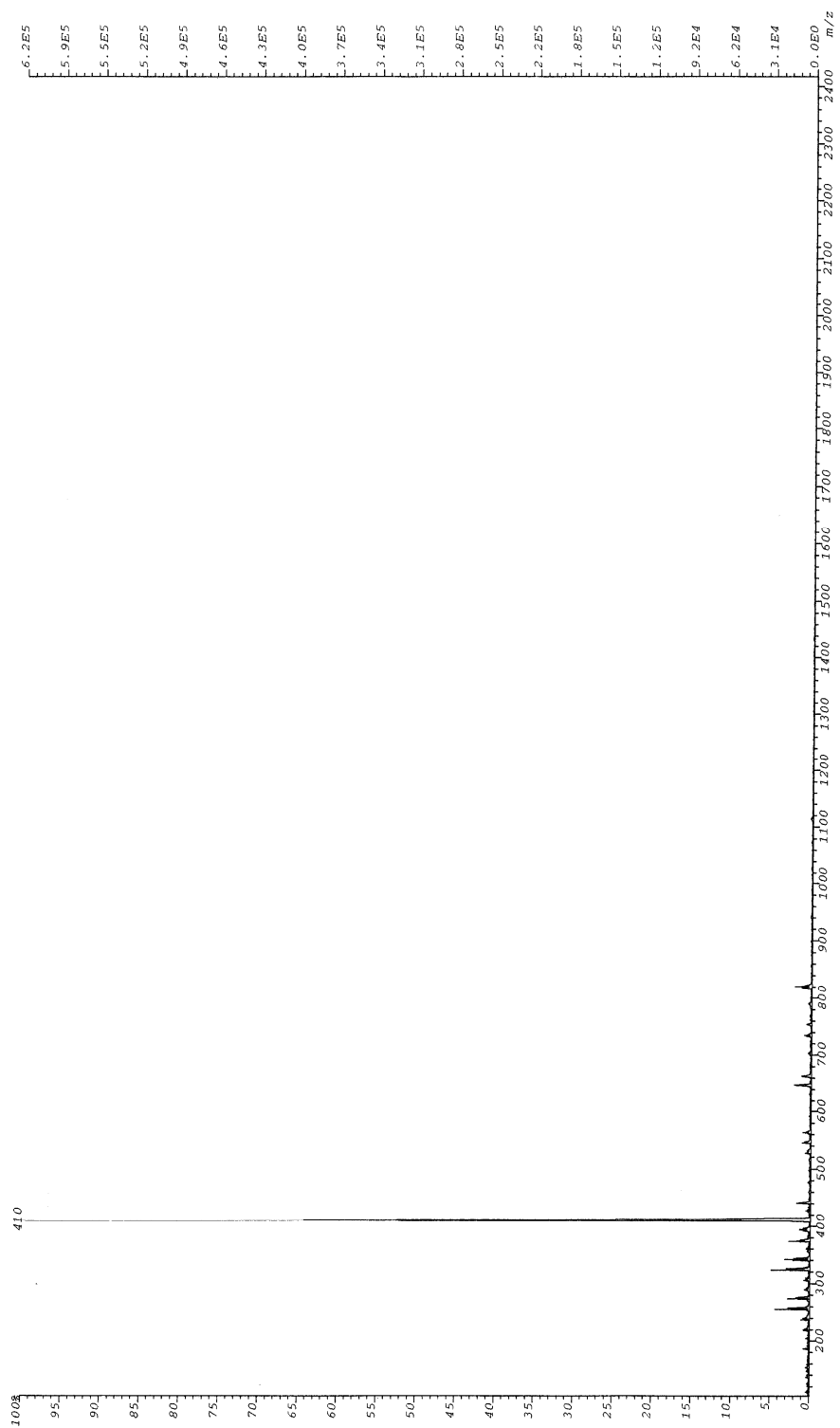


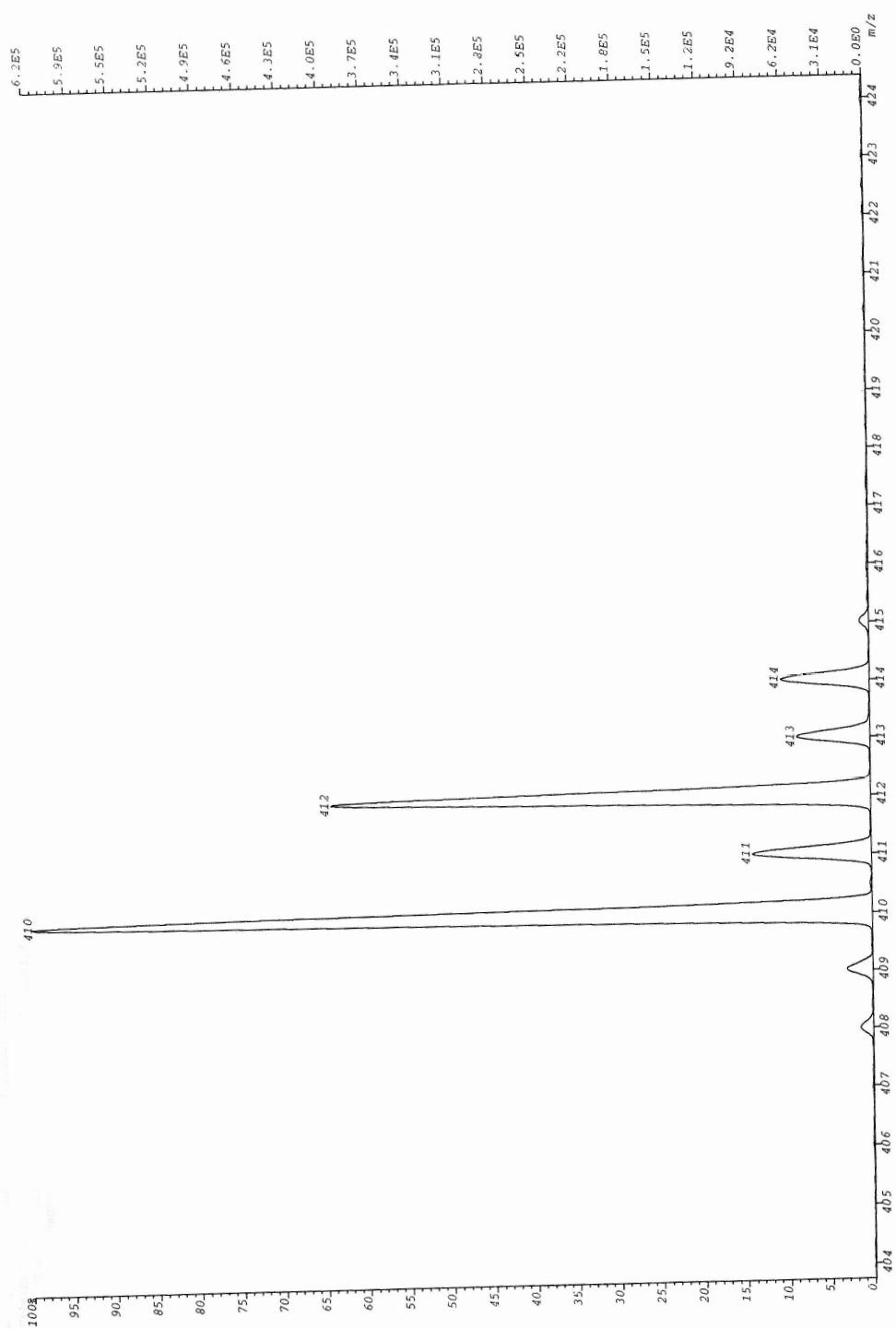


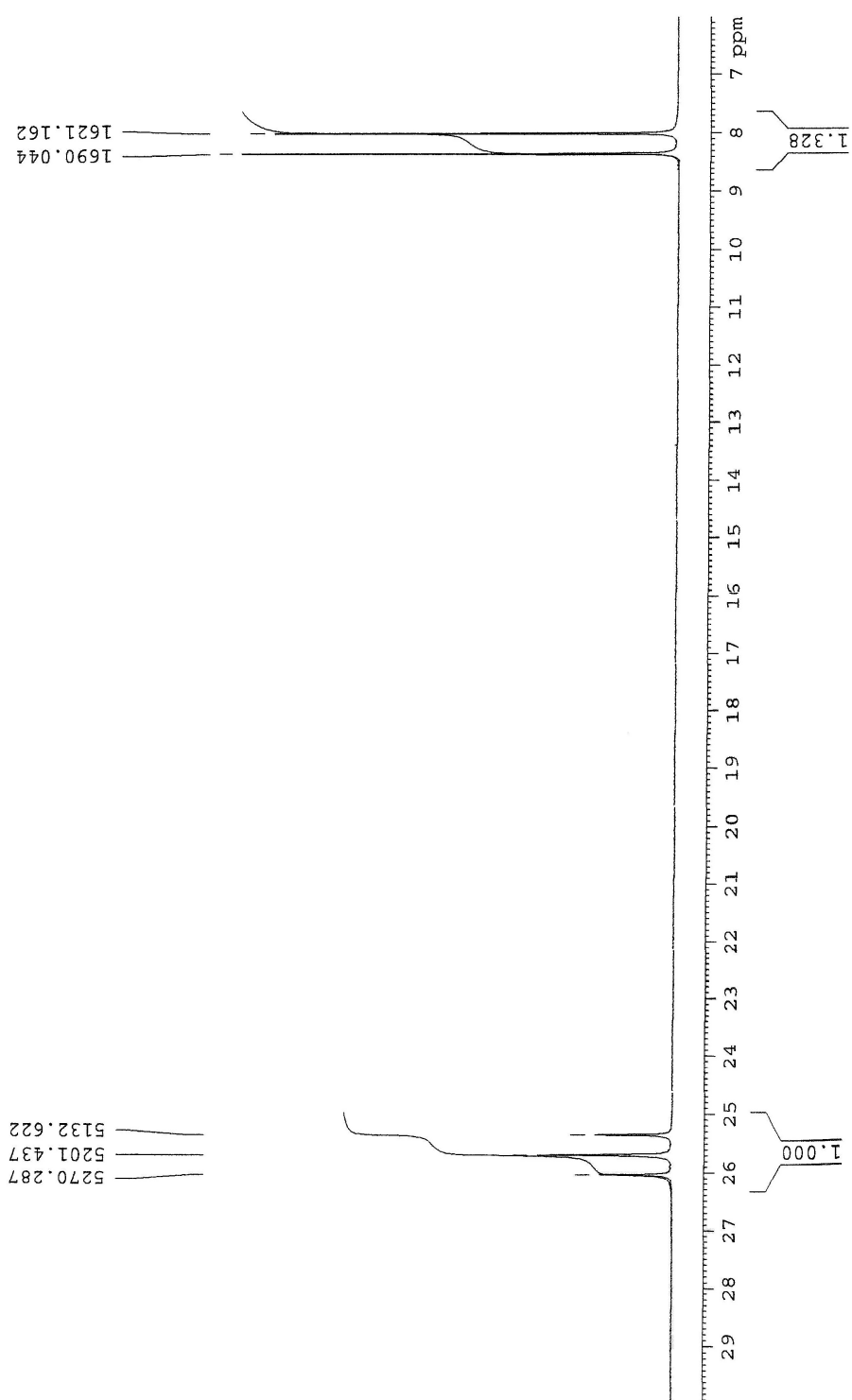




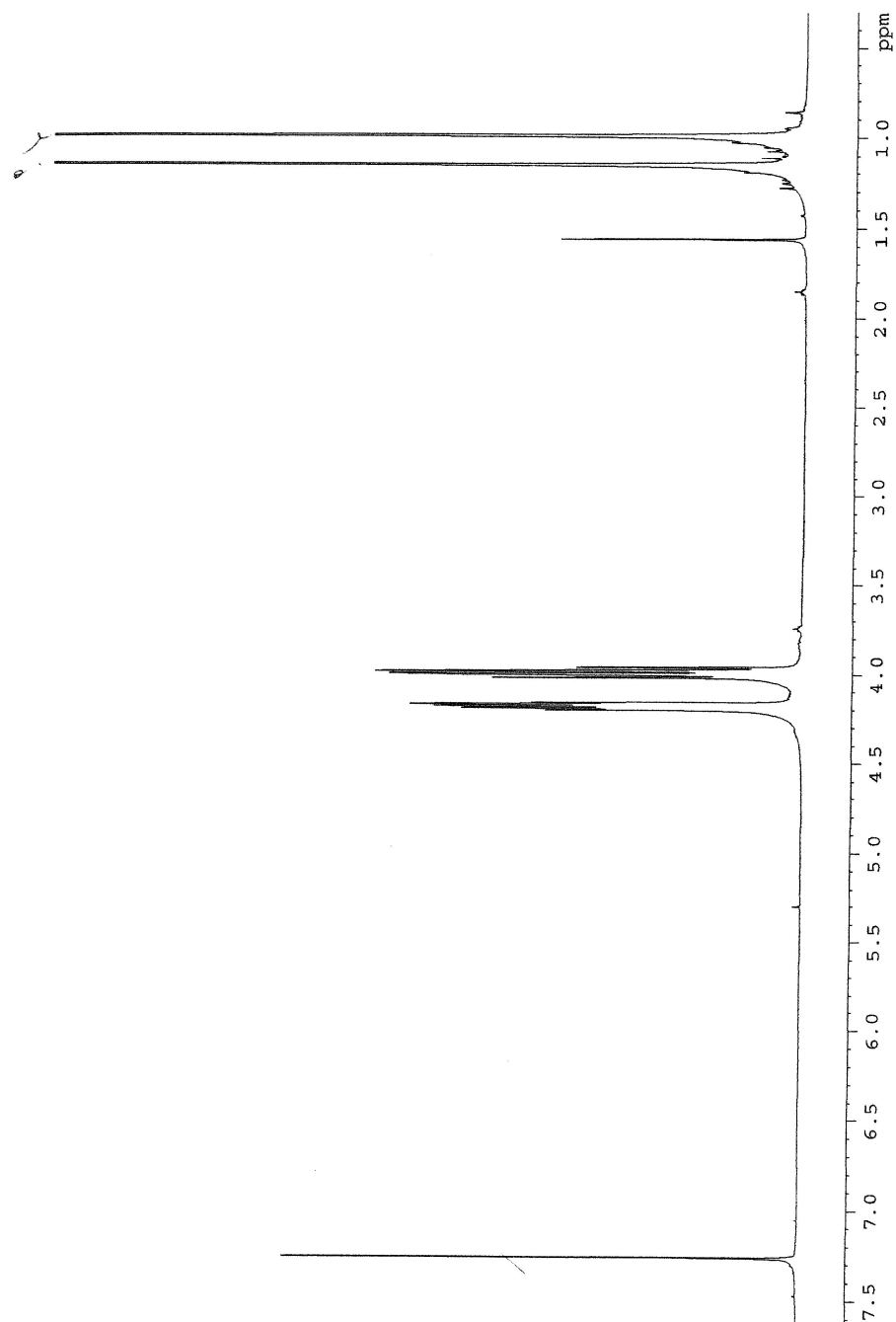


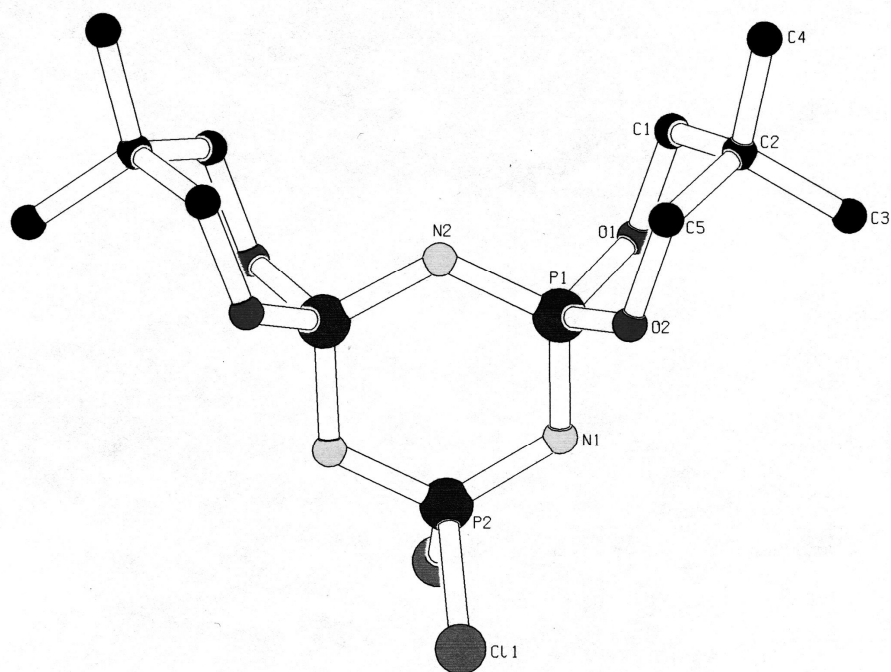
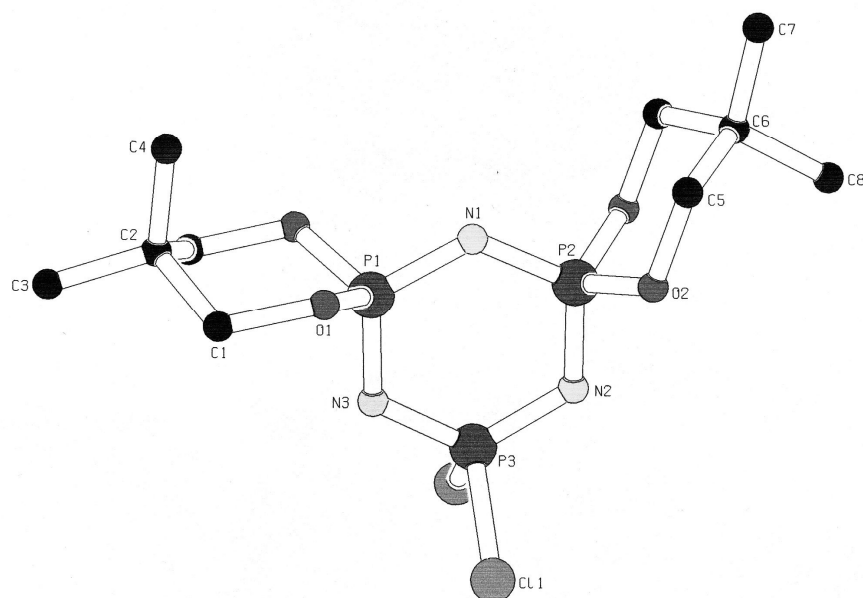


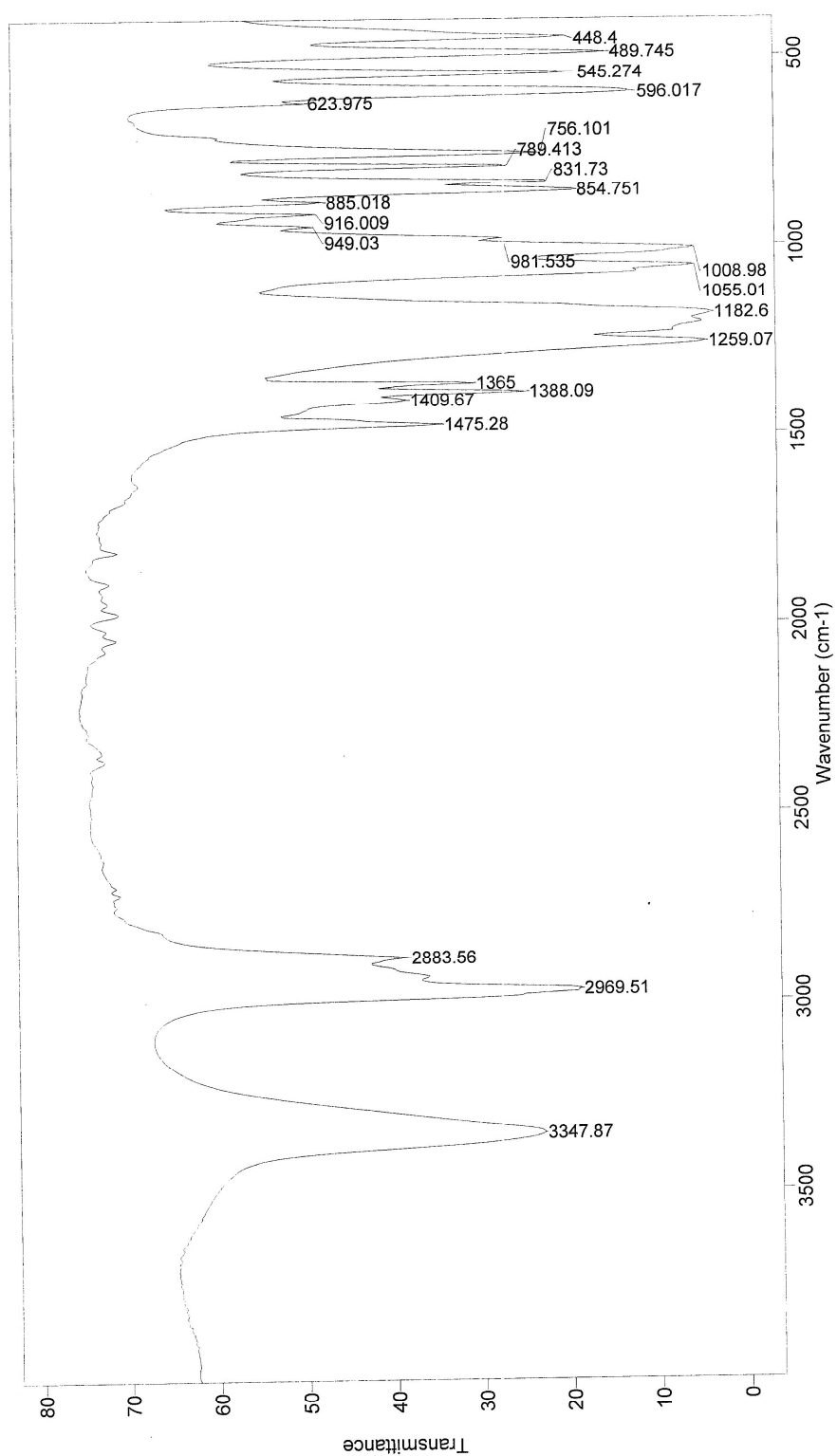


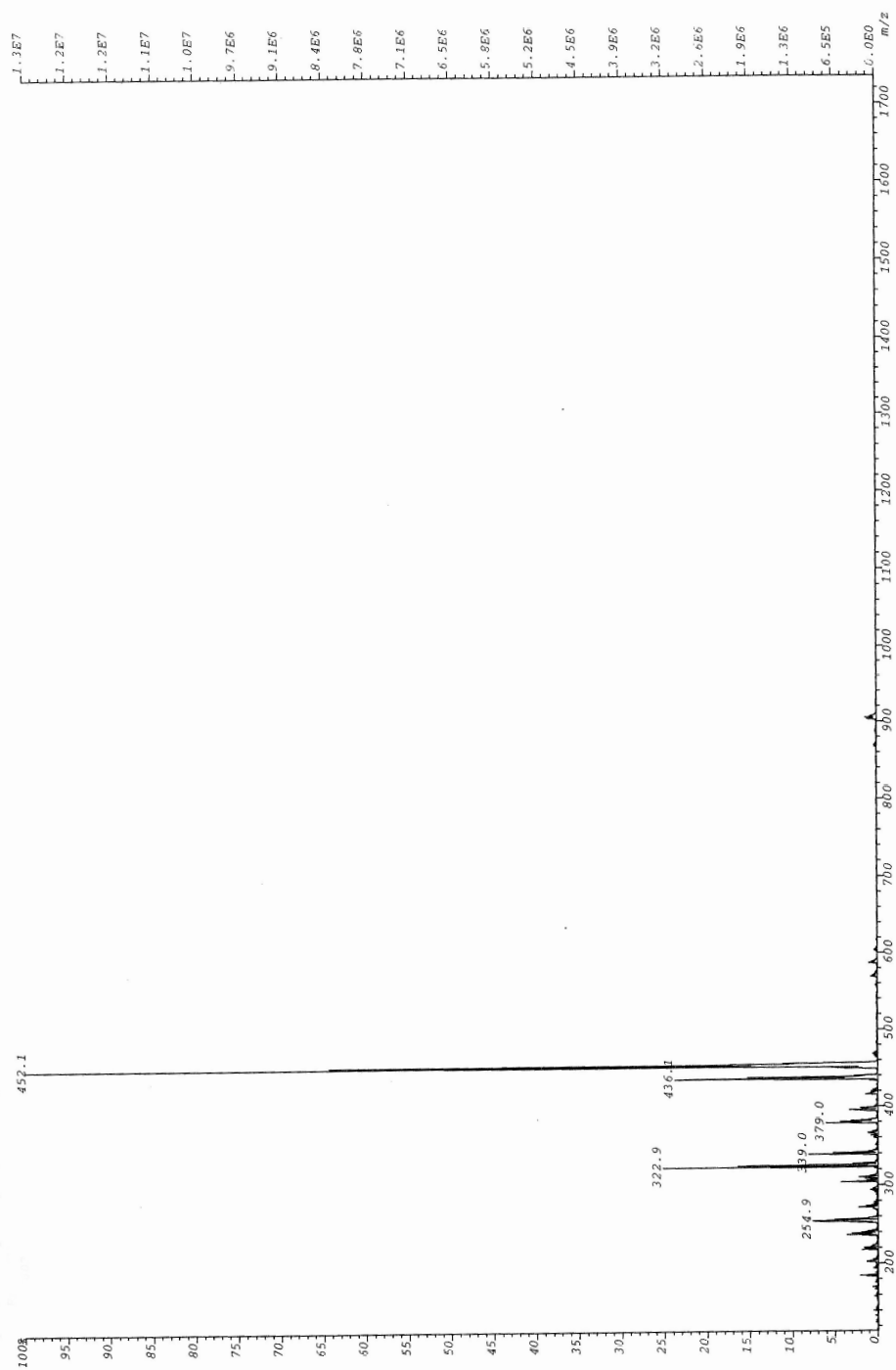


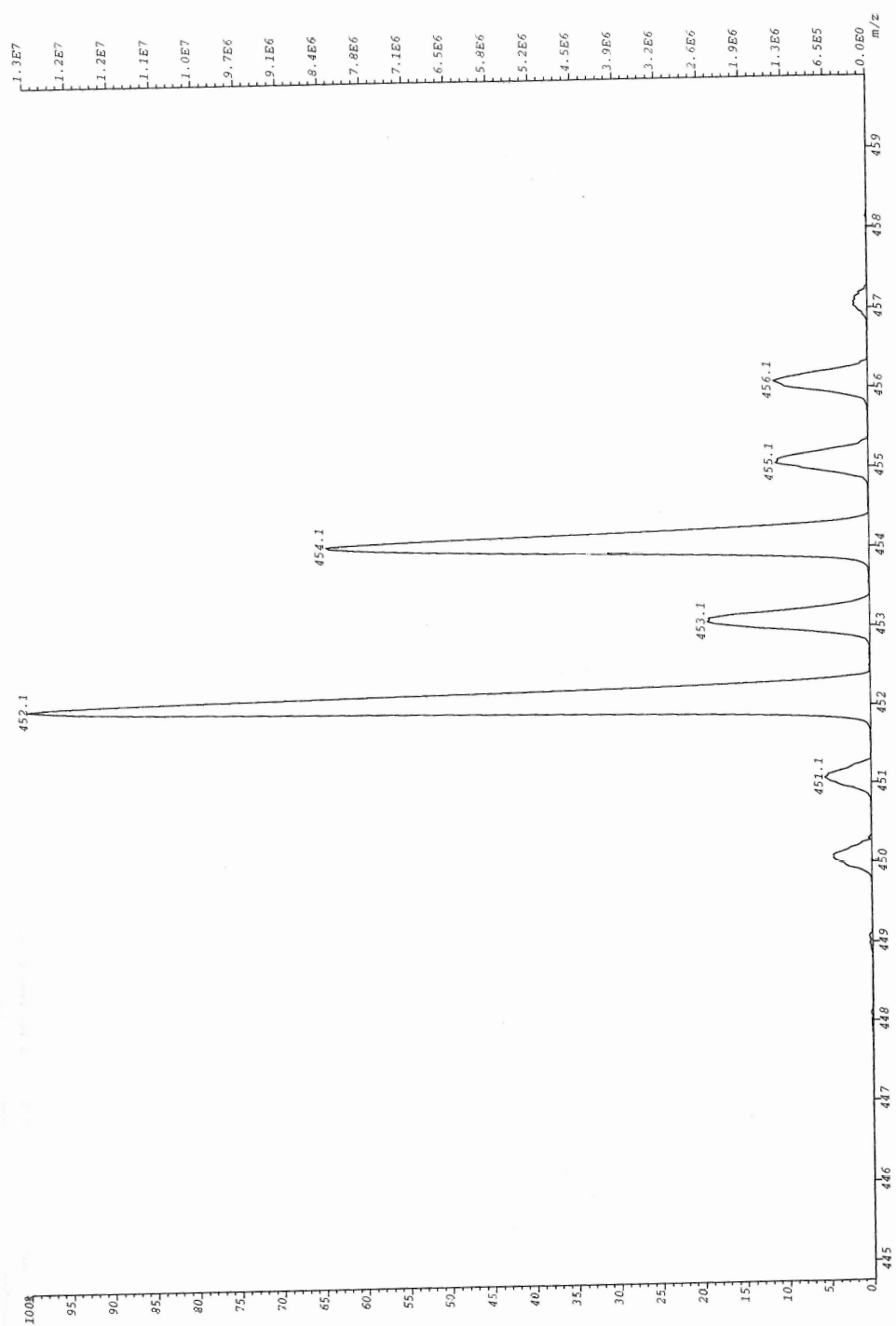
+

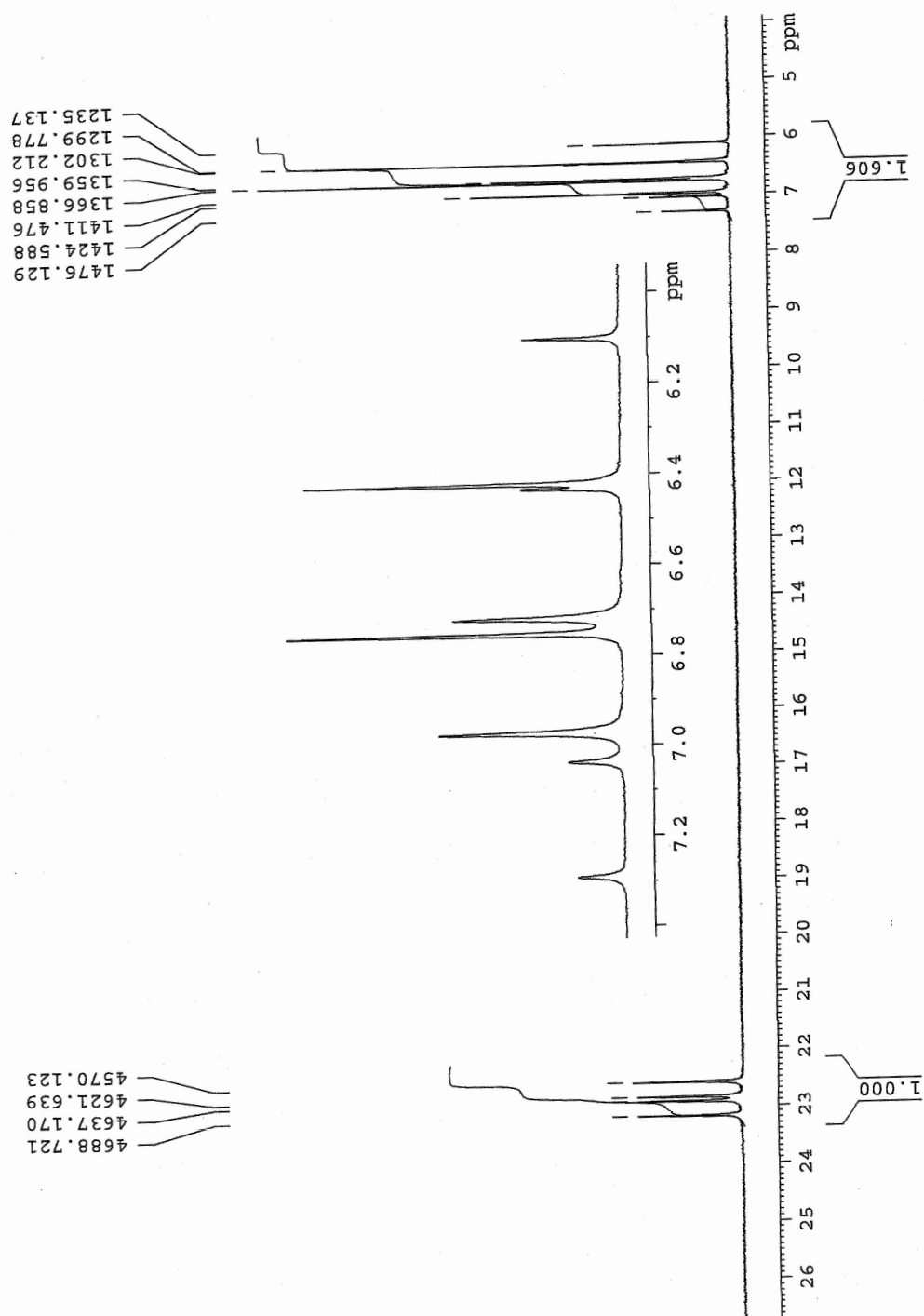


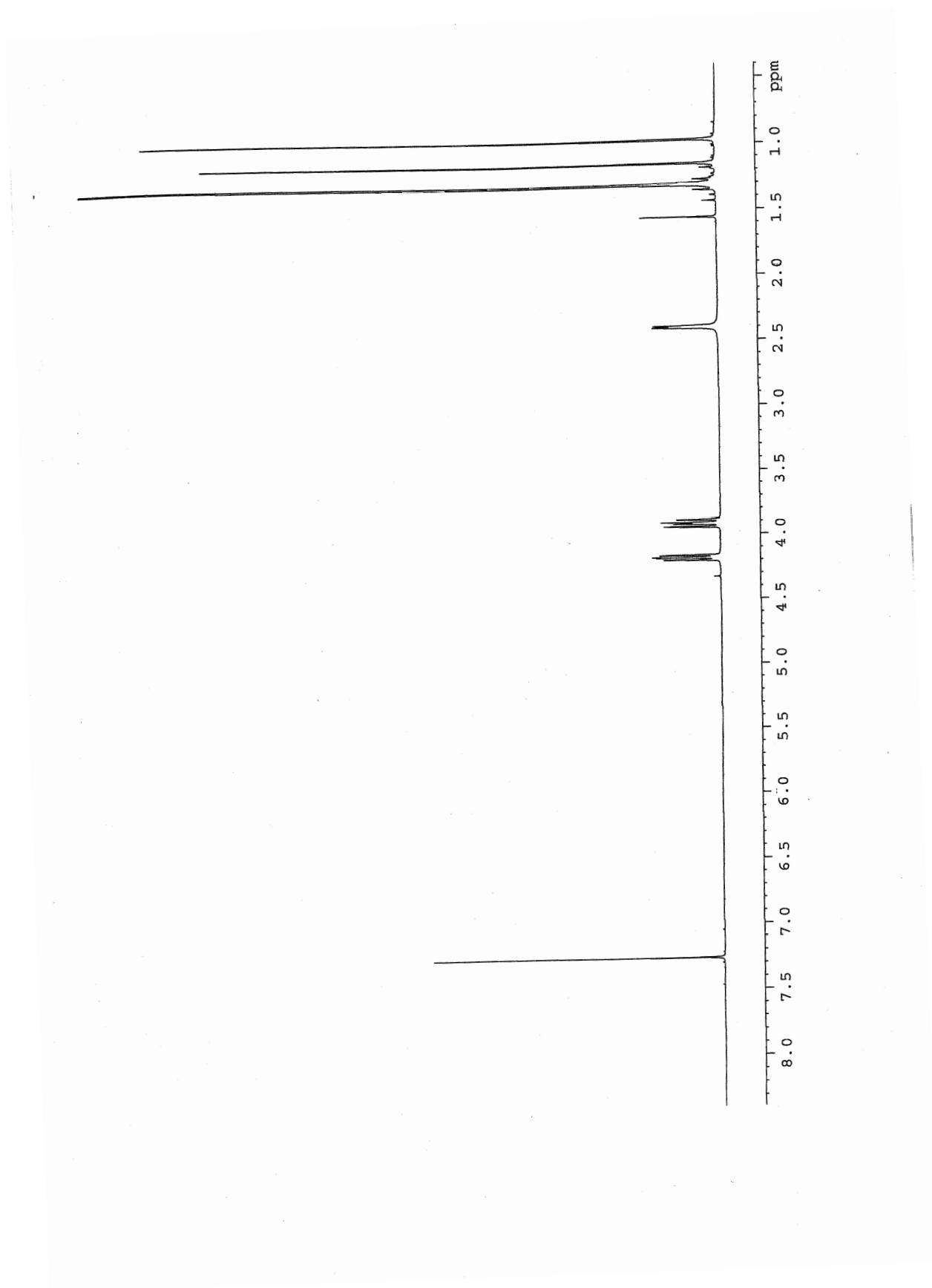


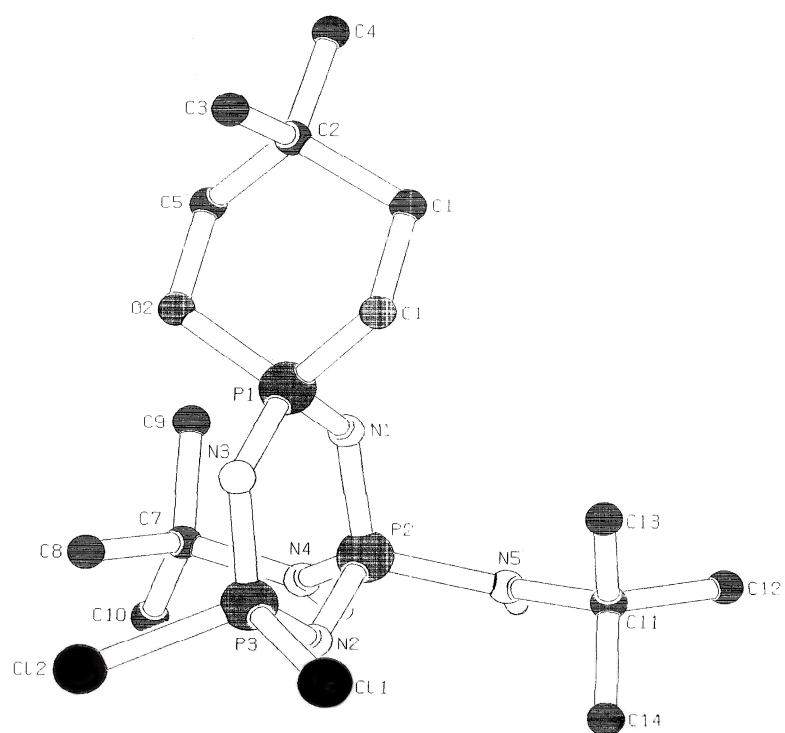


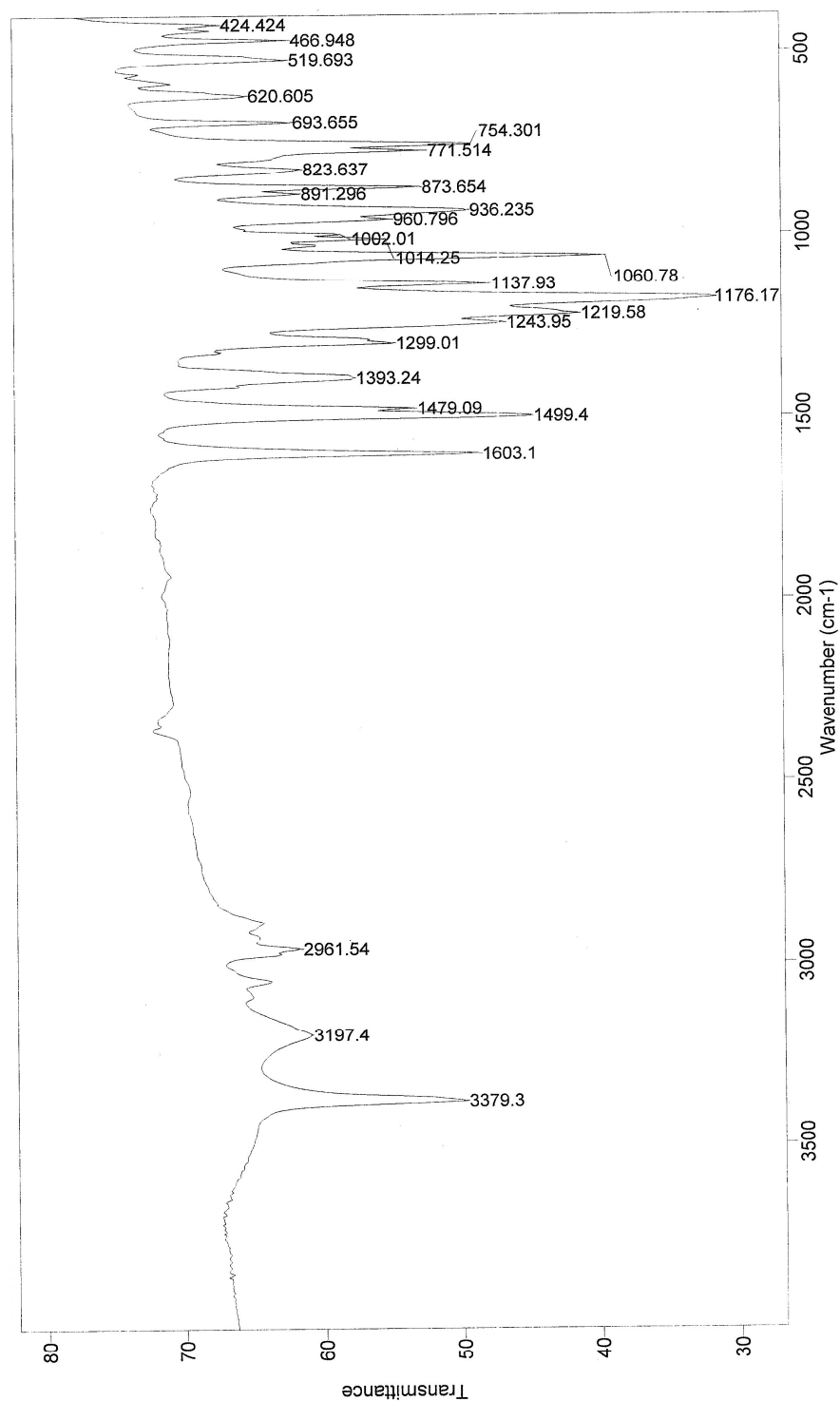


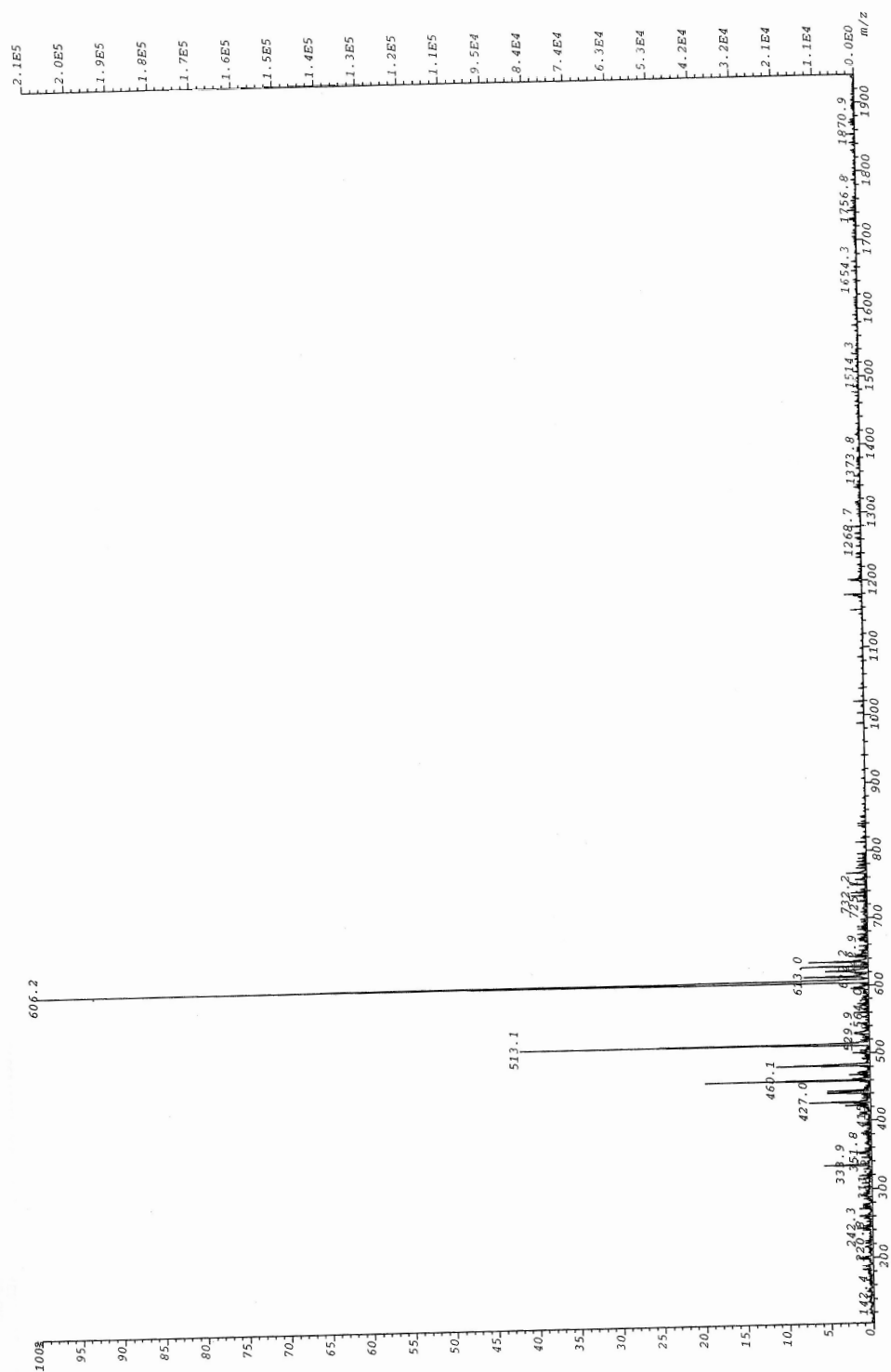


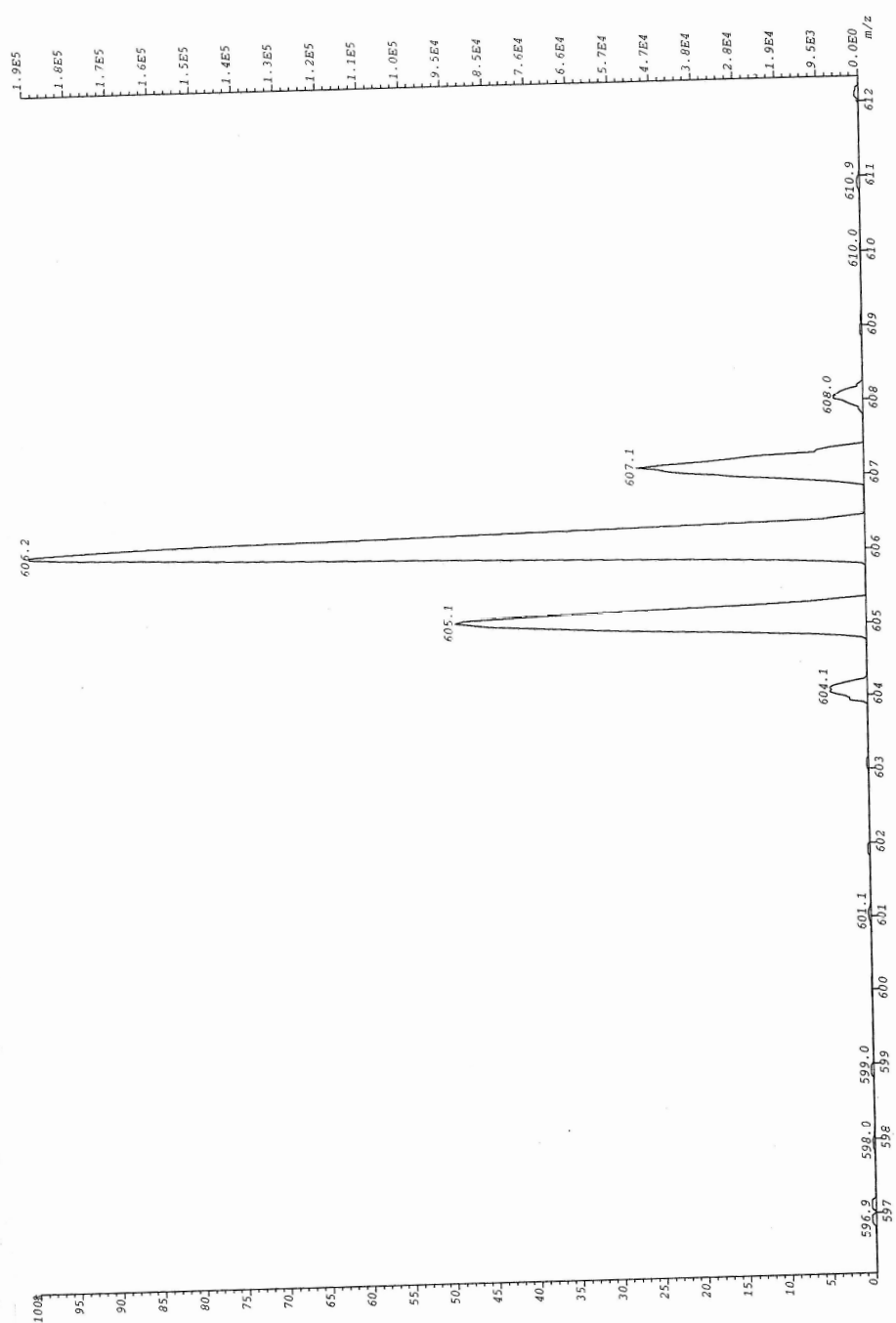


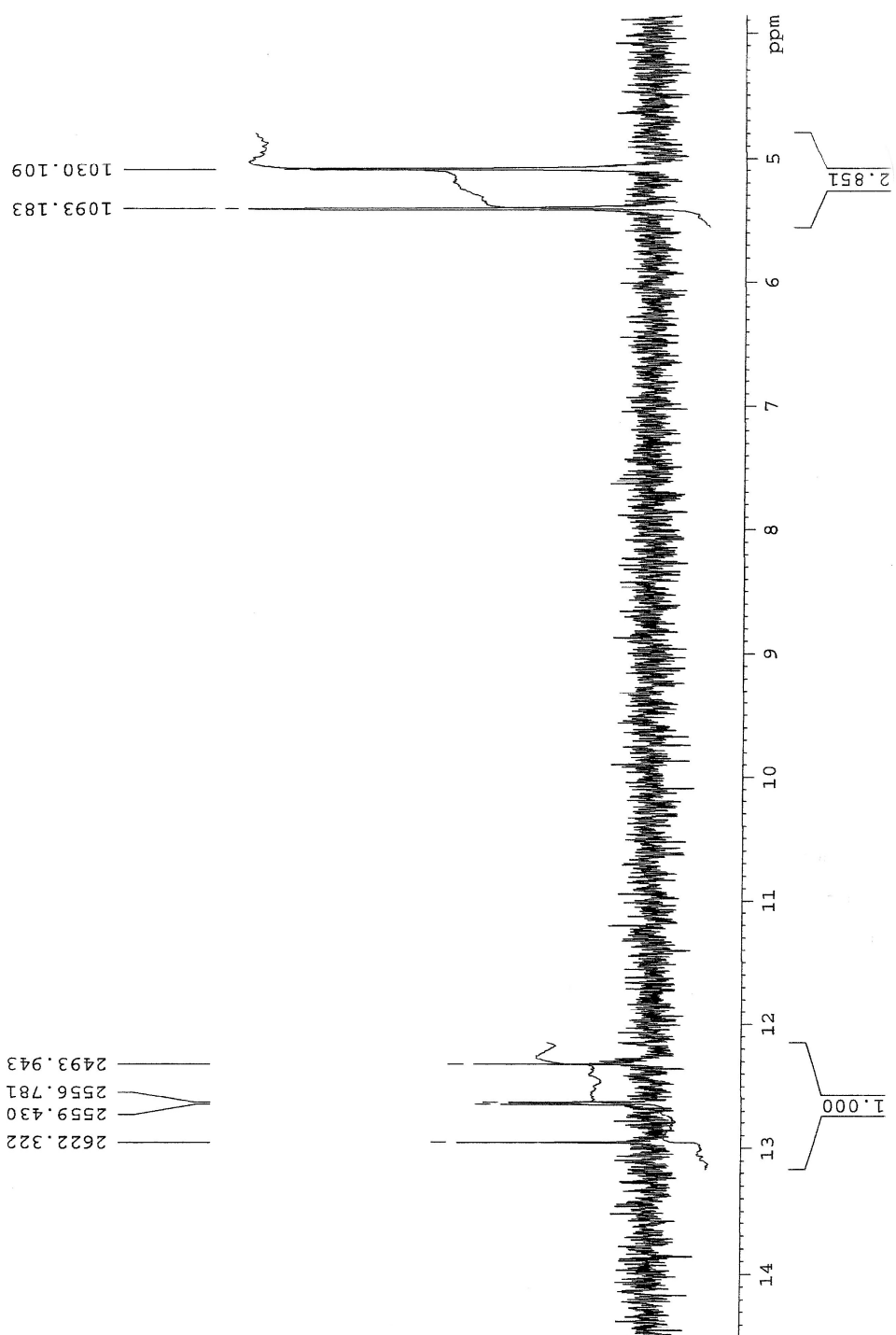


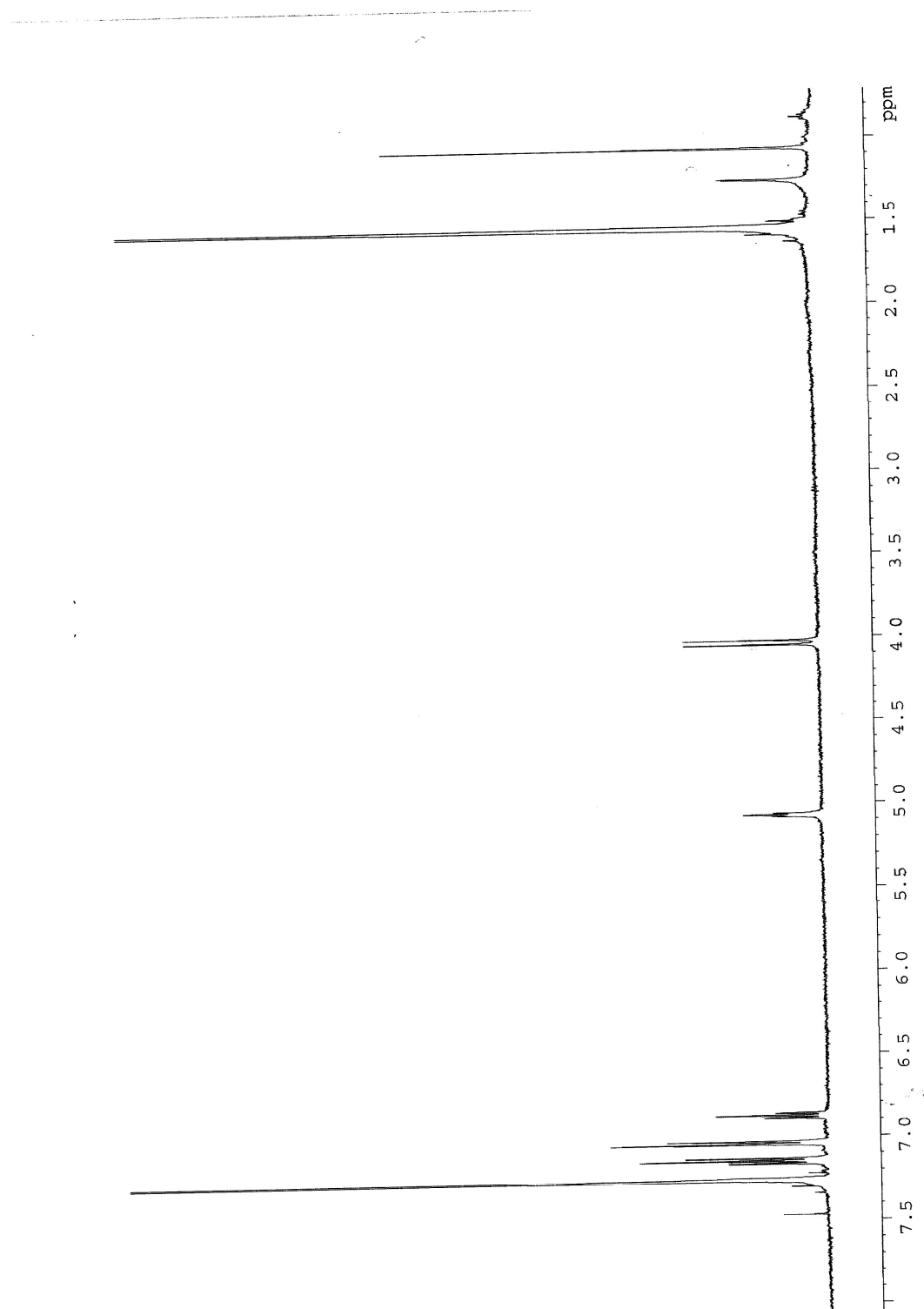


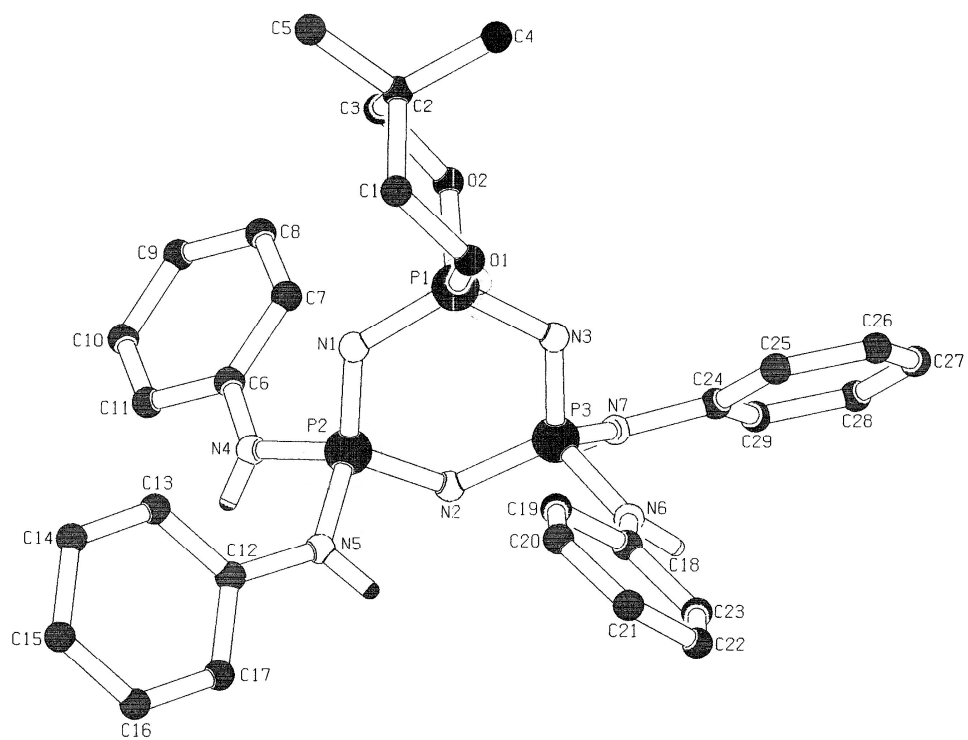


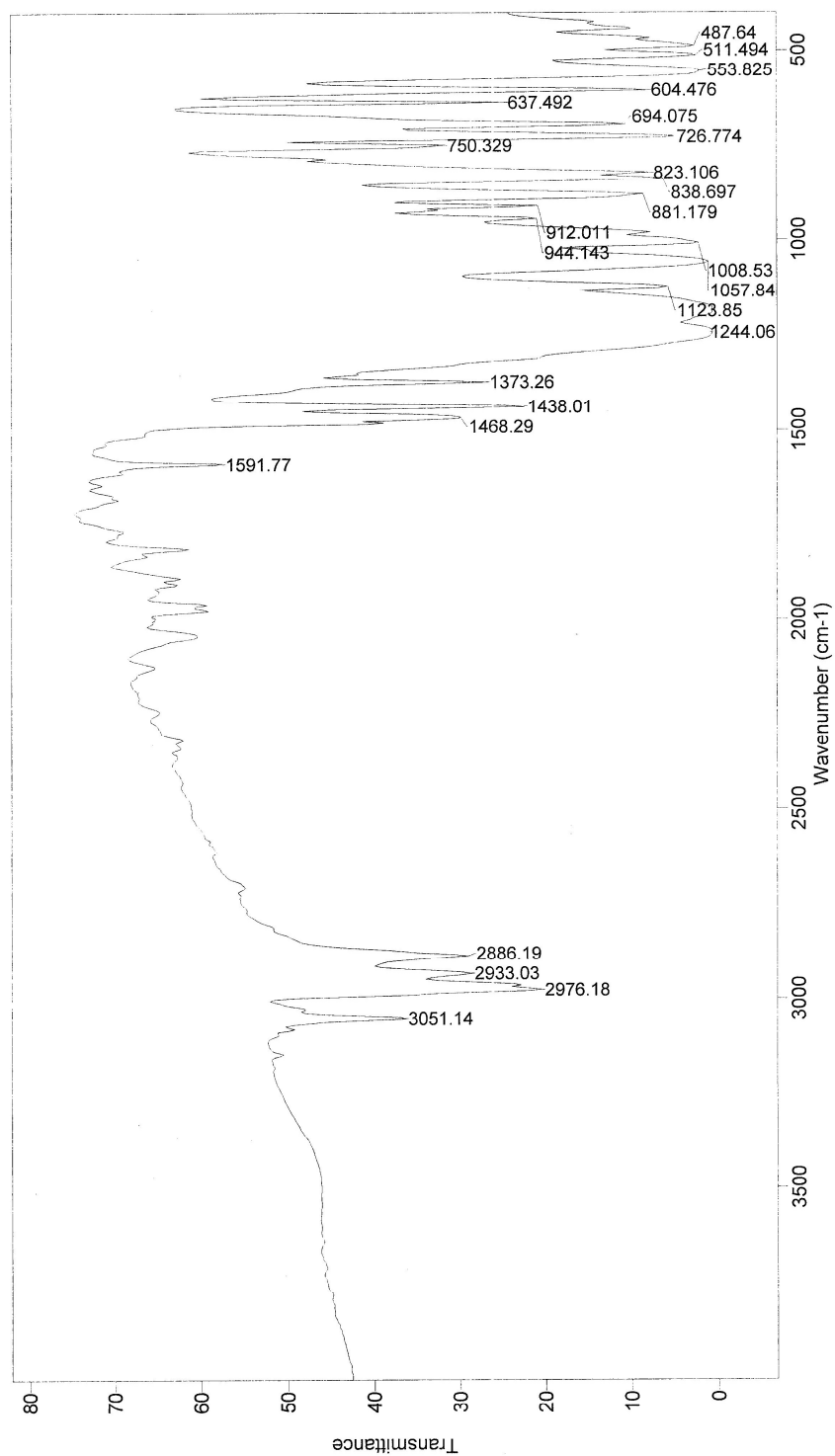


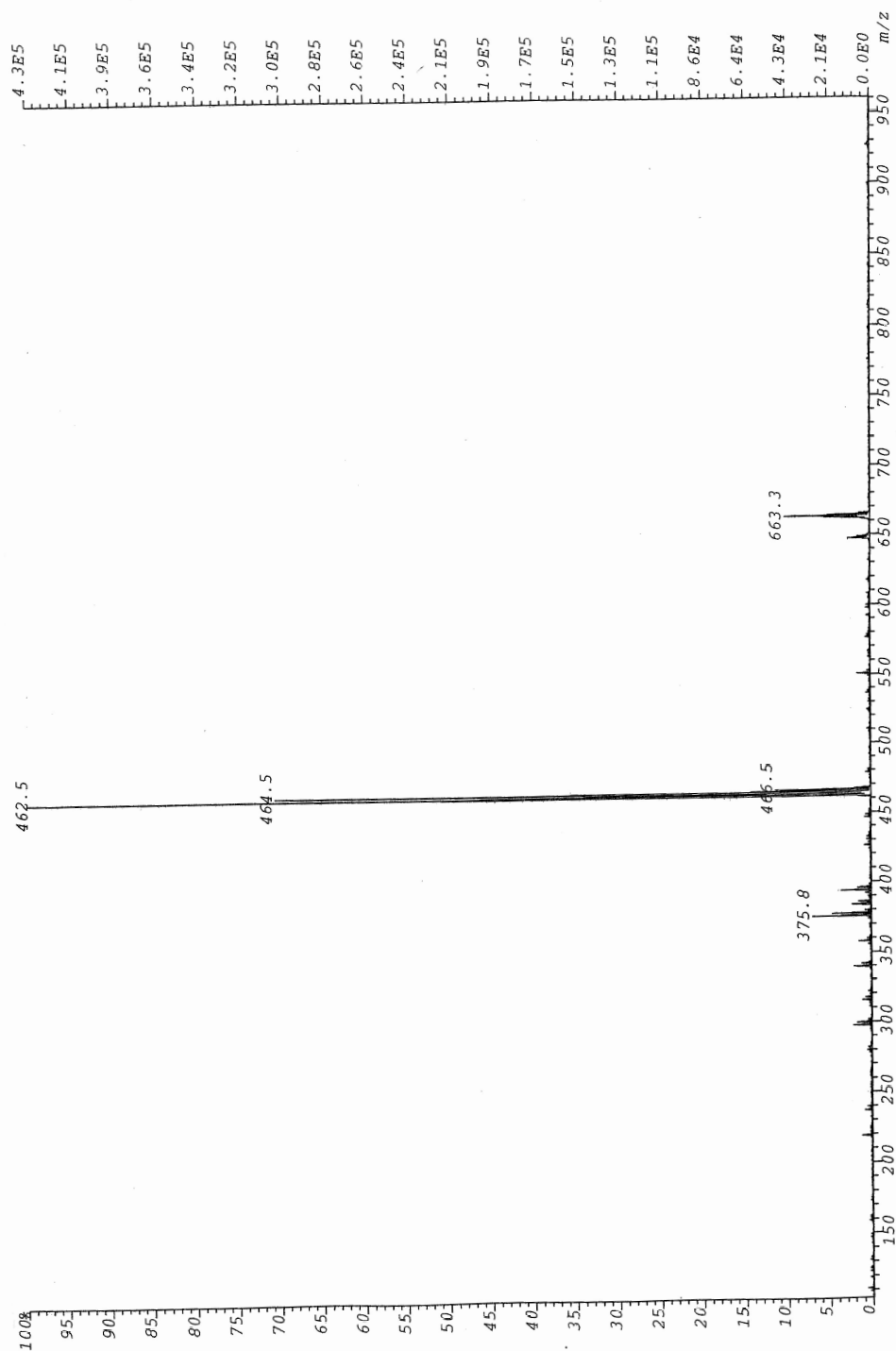


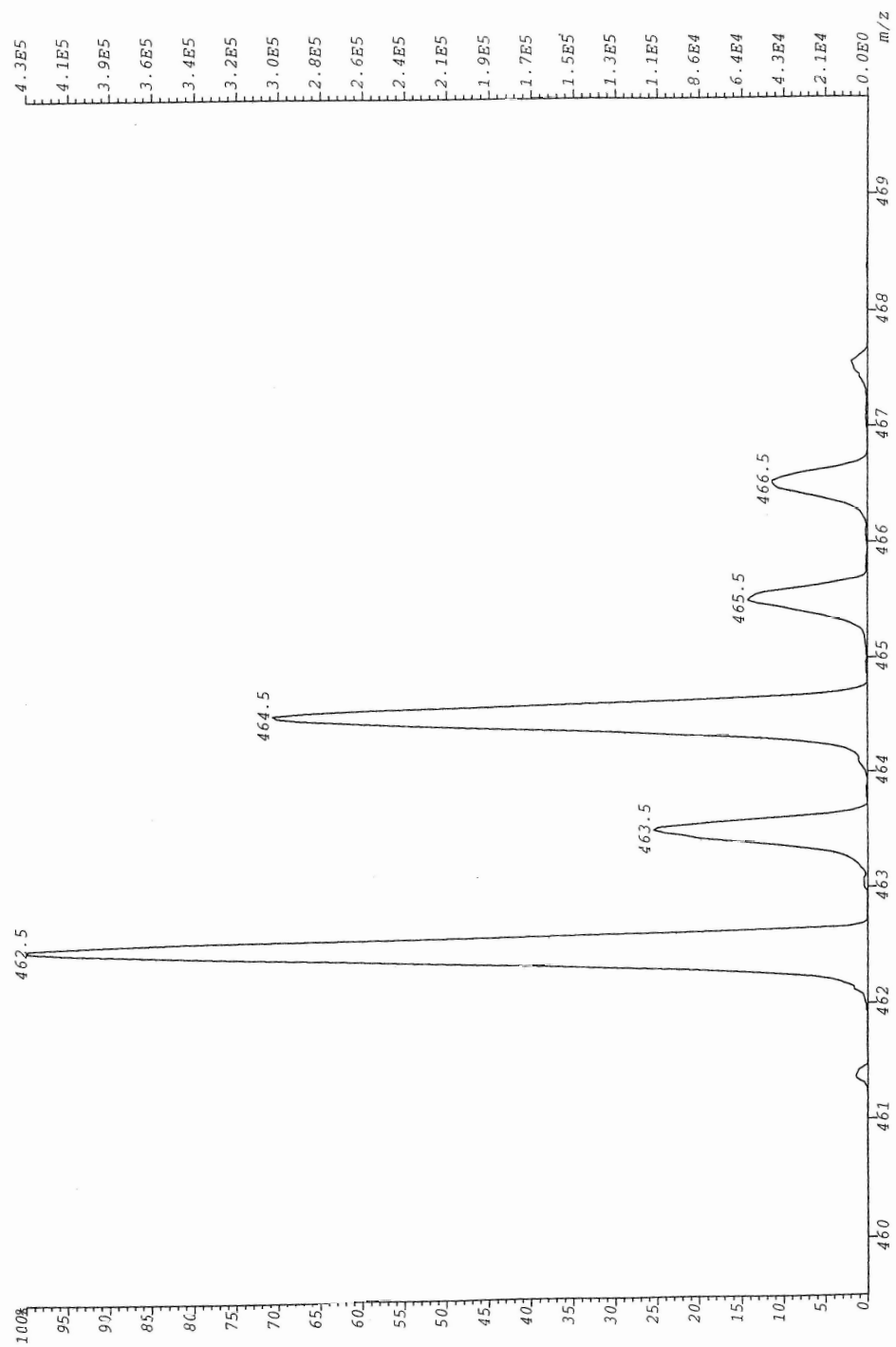


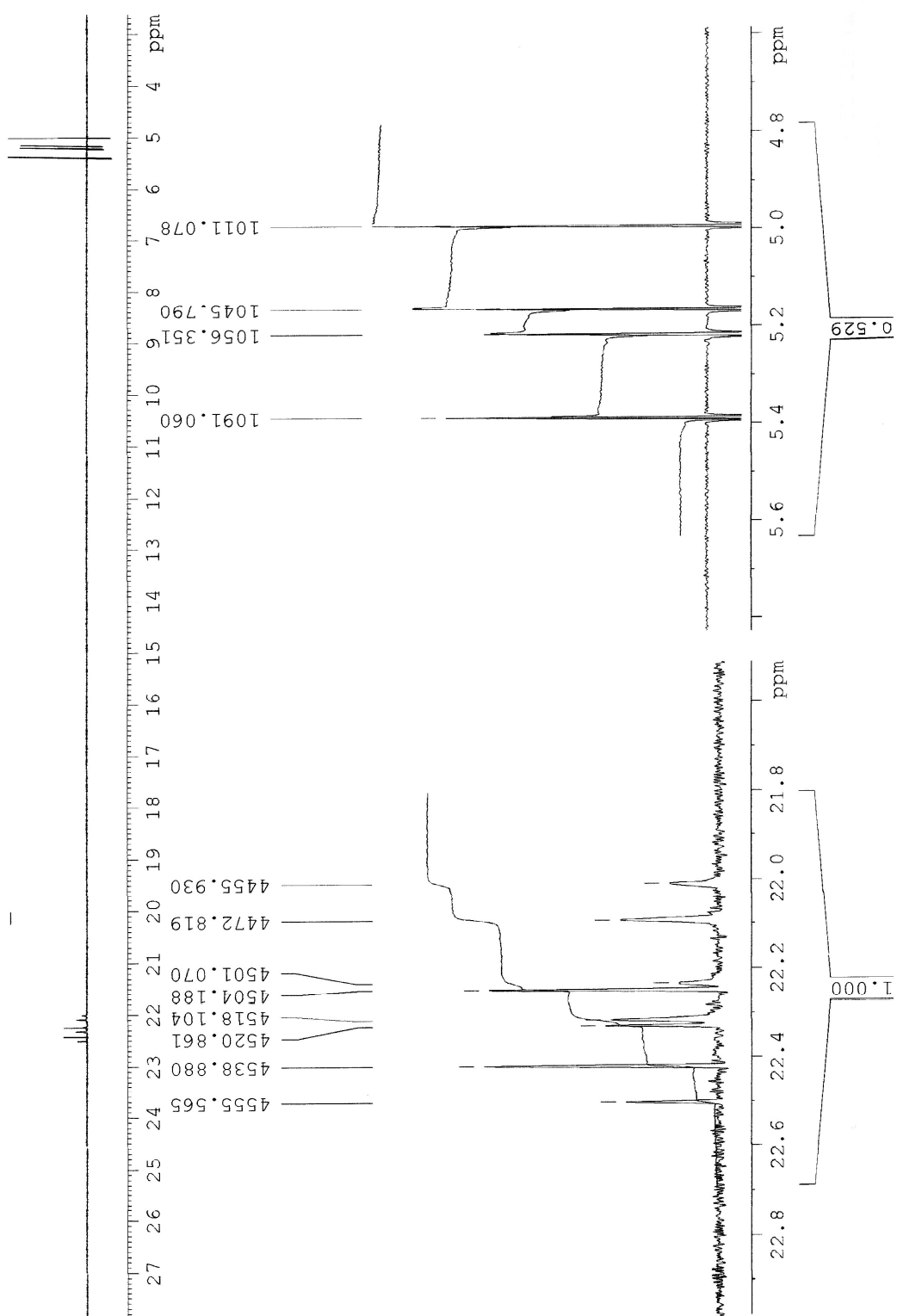


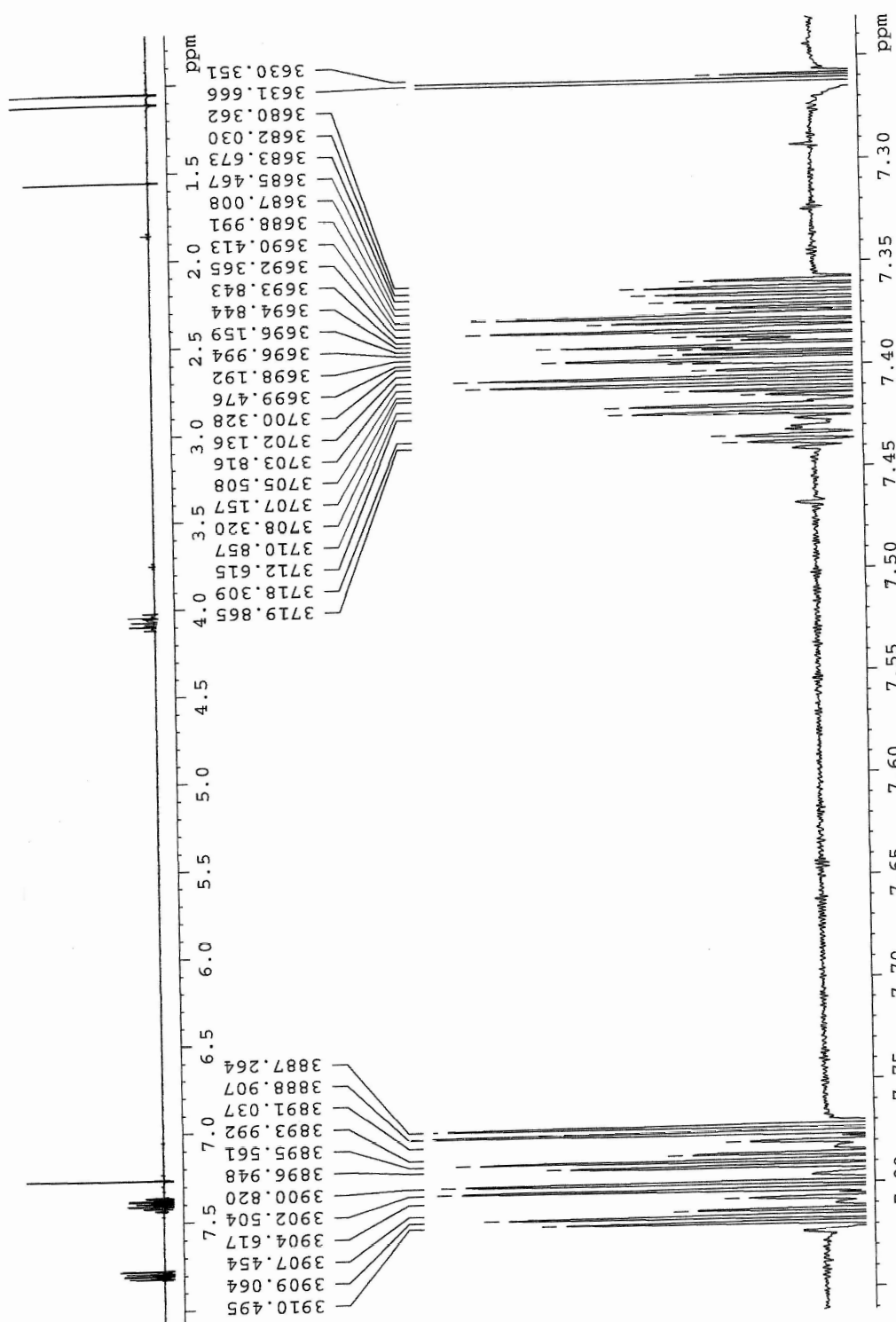


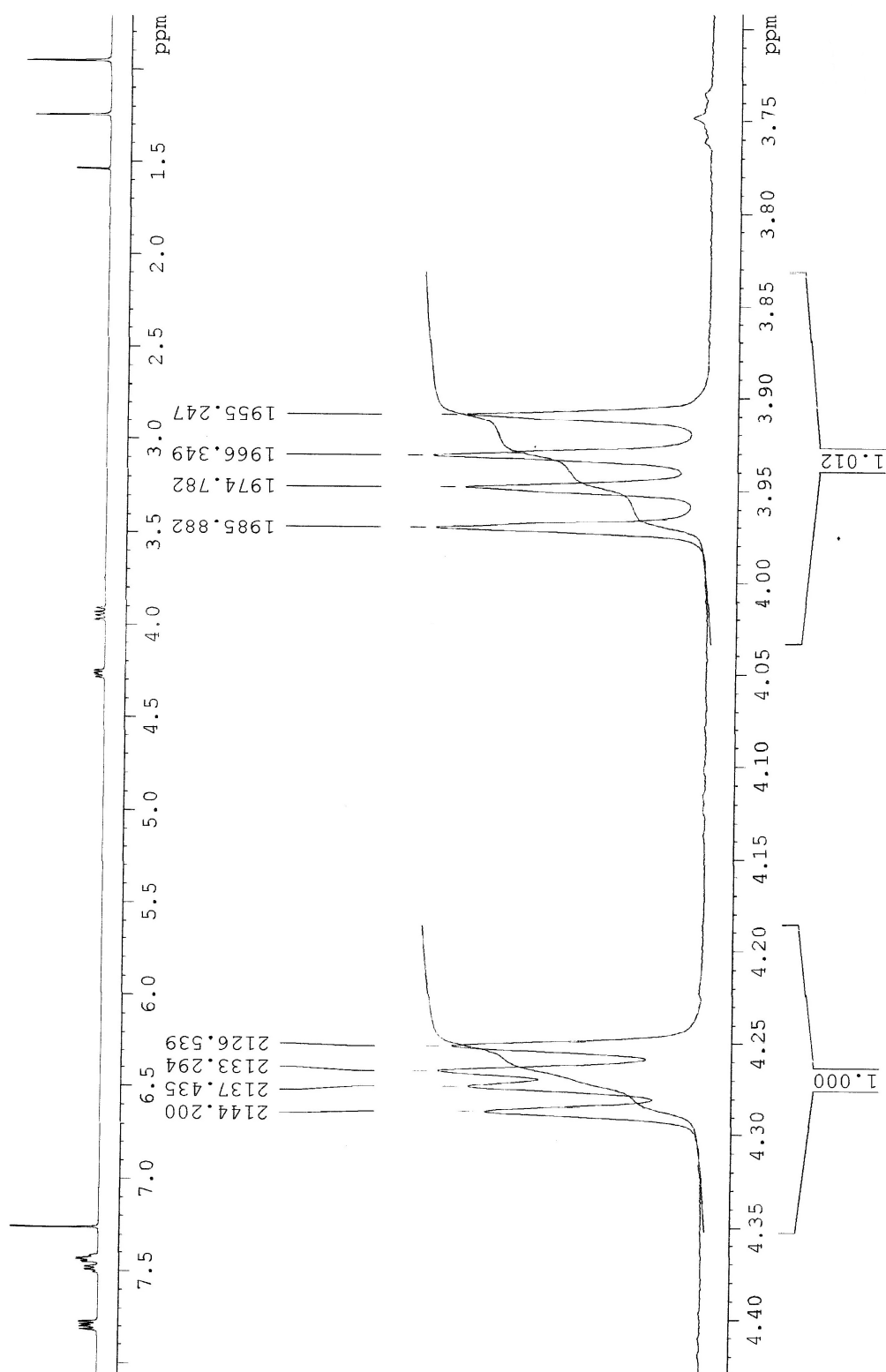


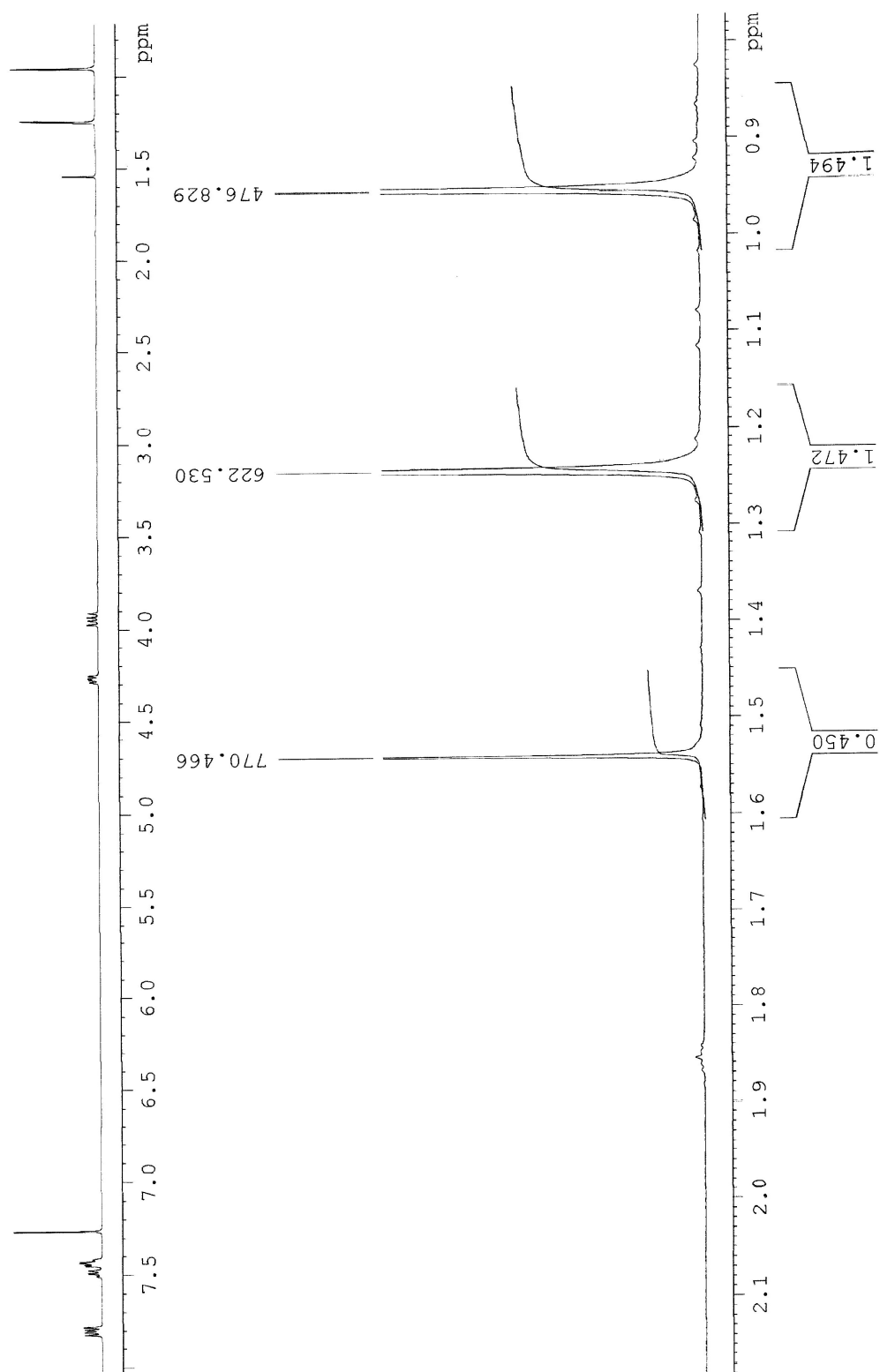


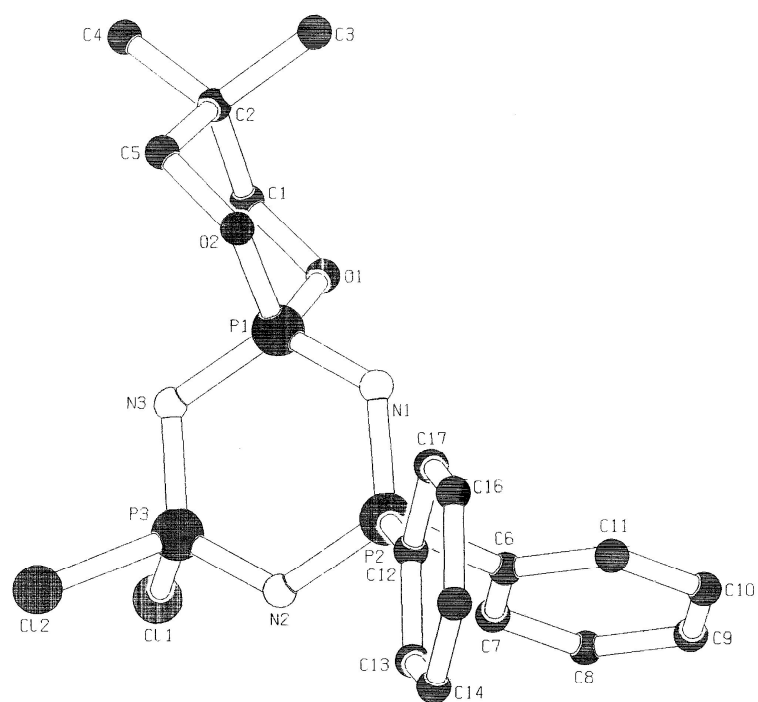


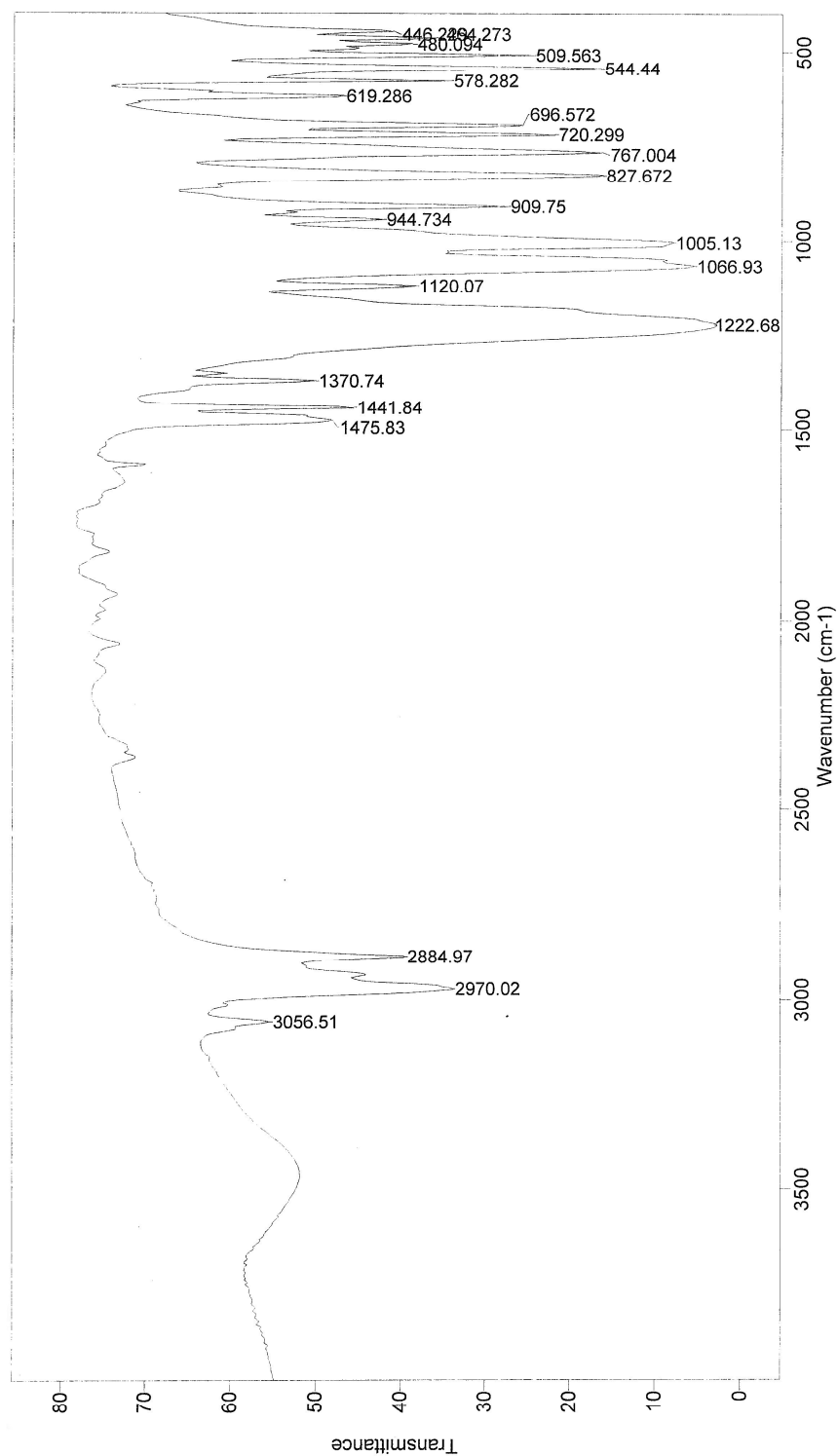


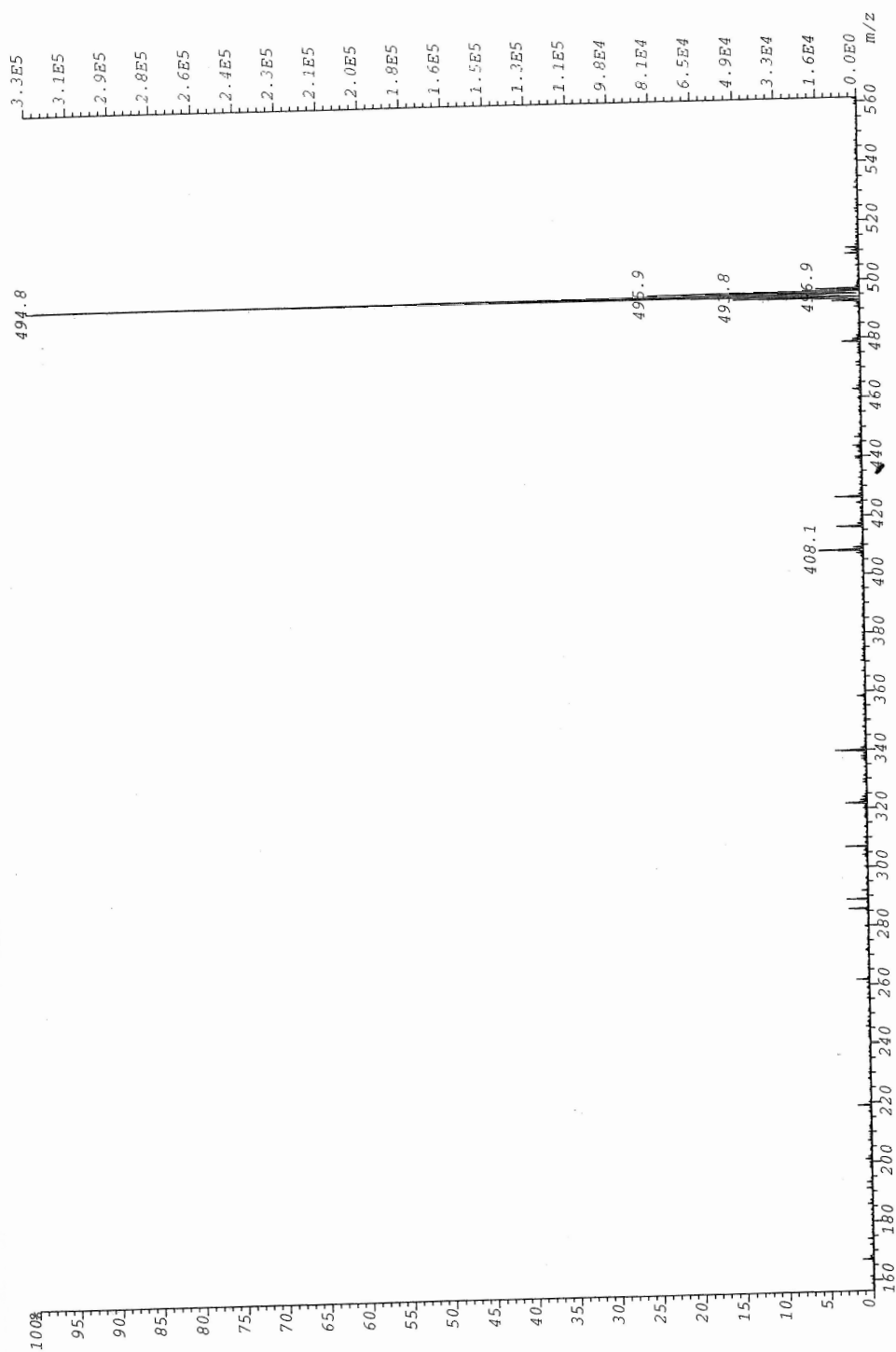


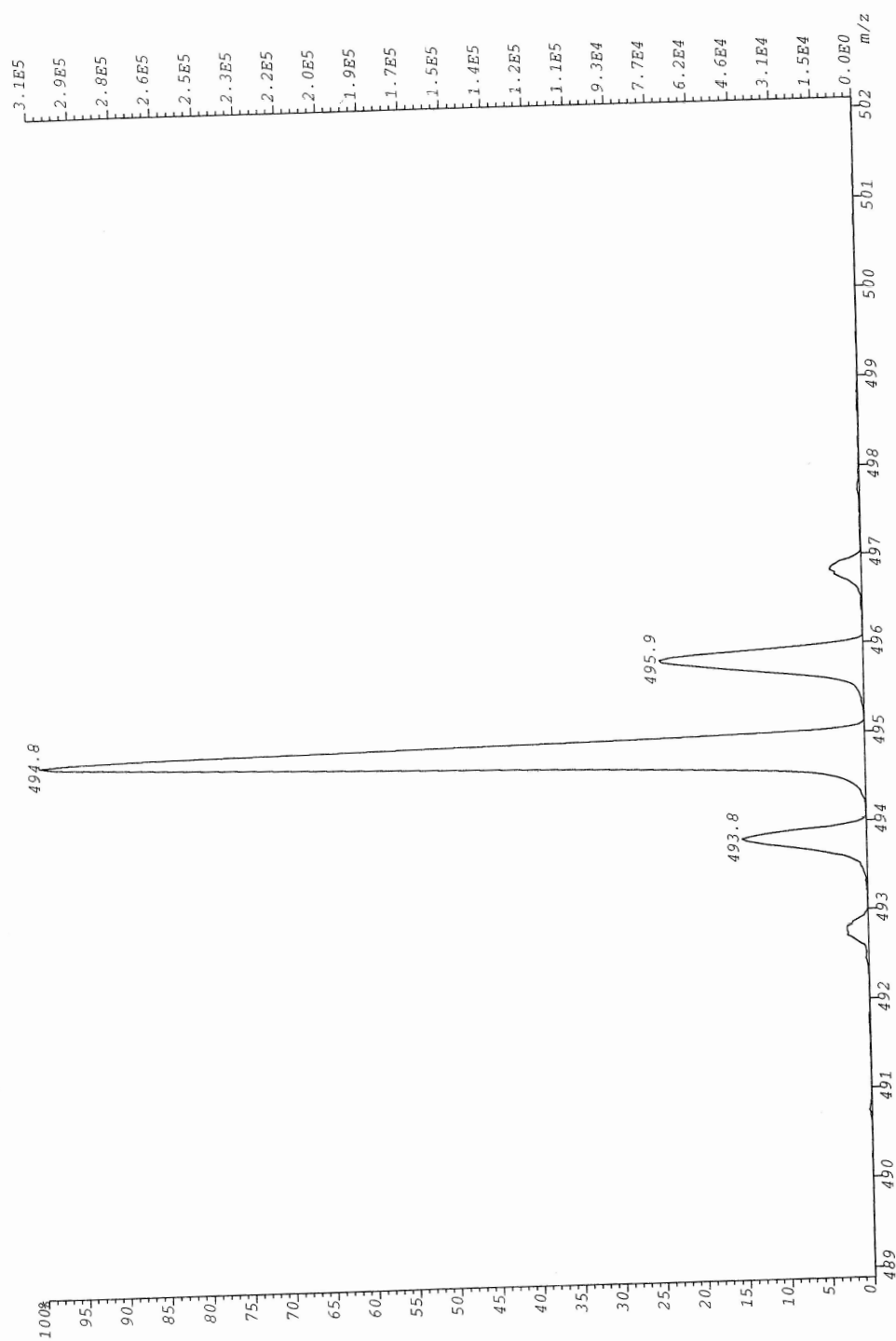


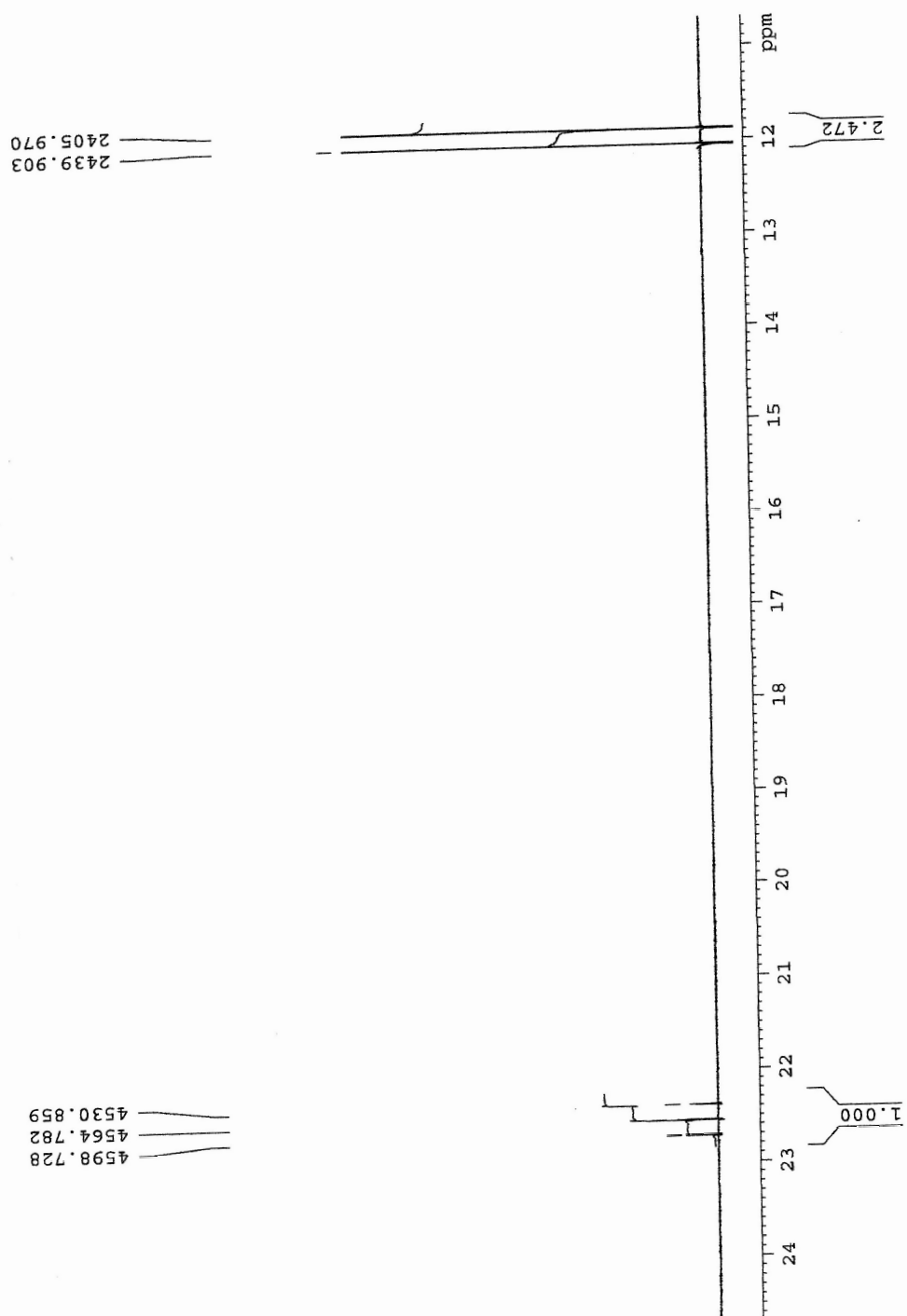


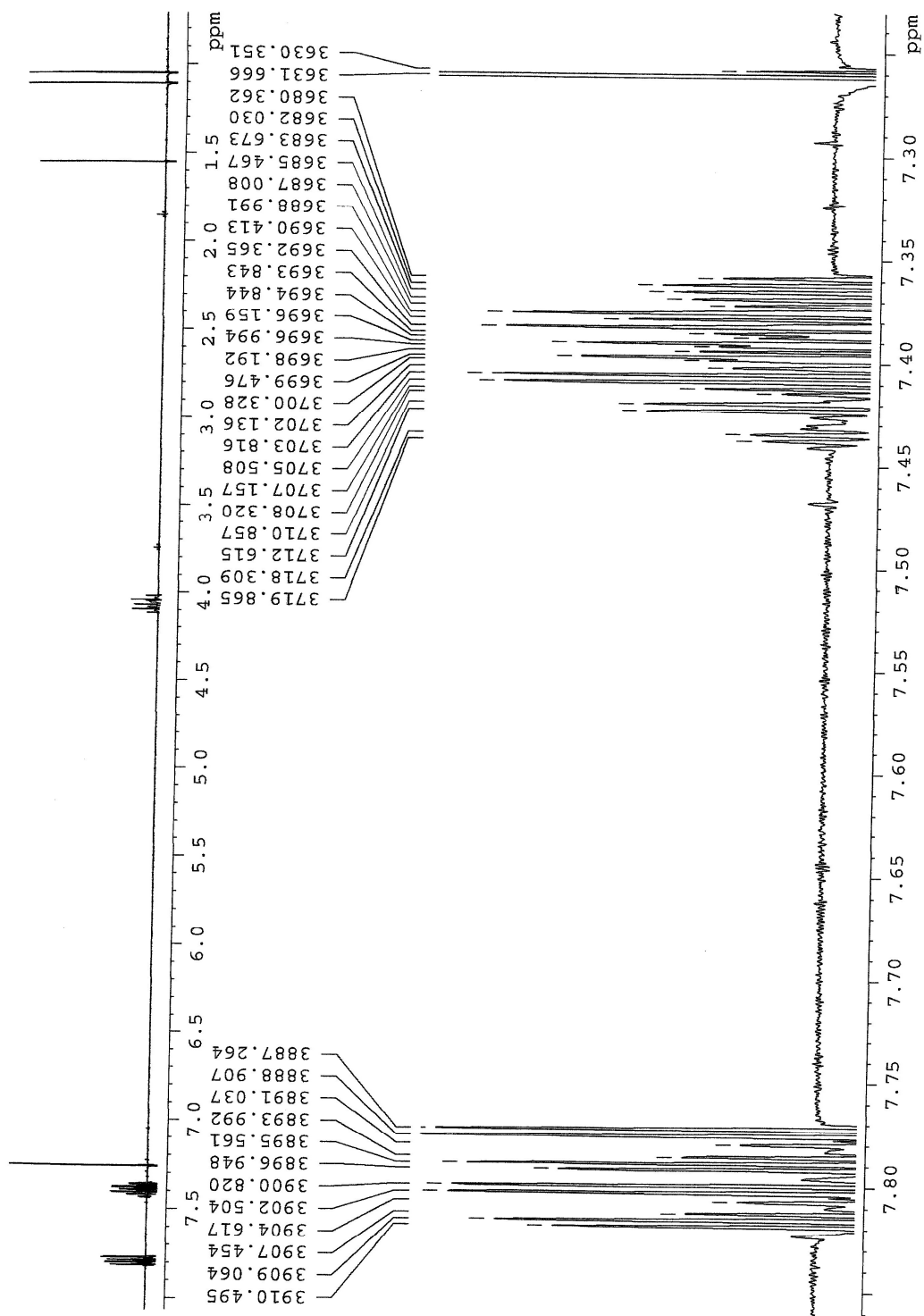


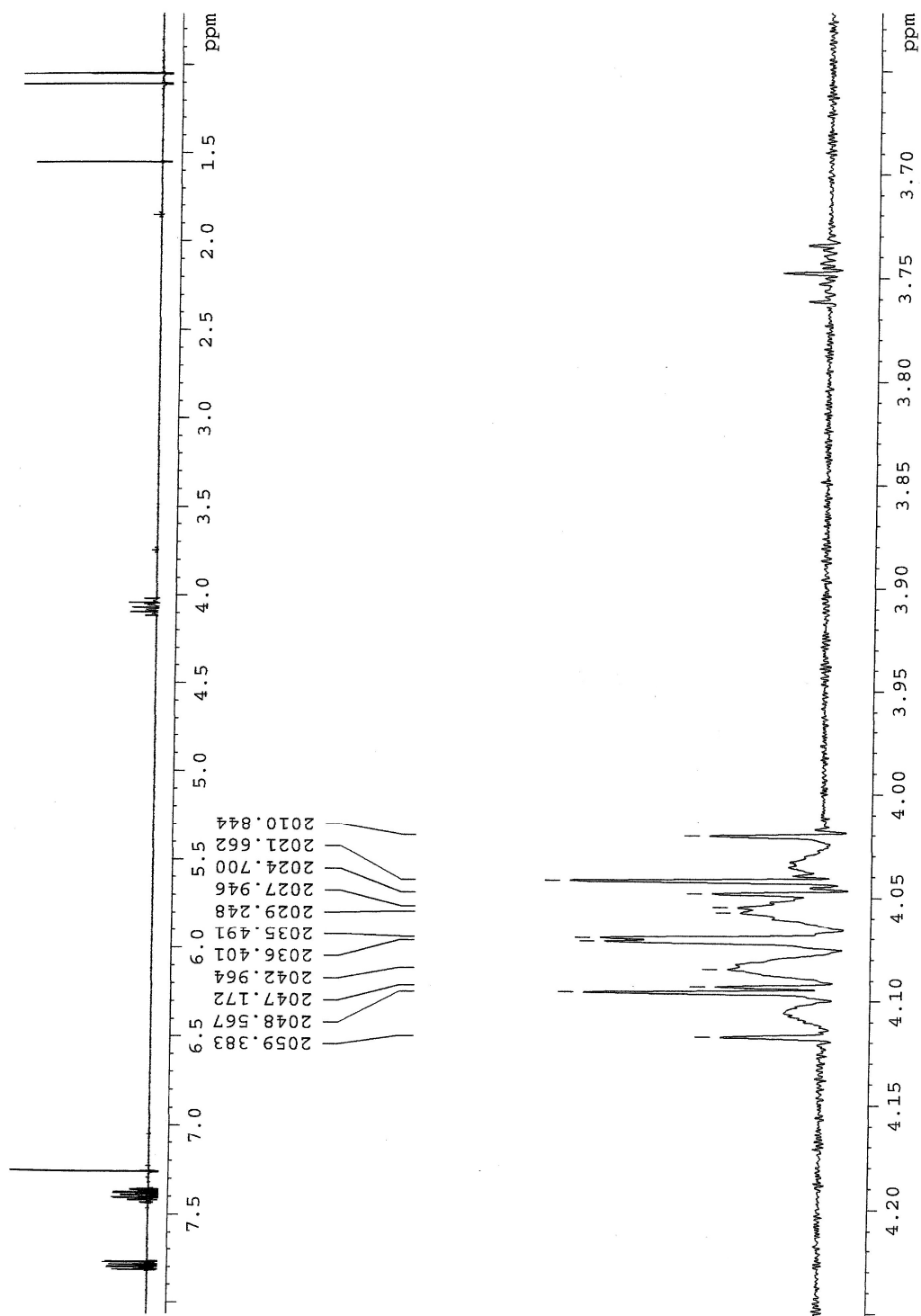


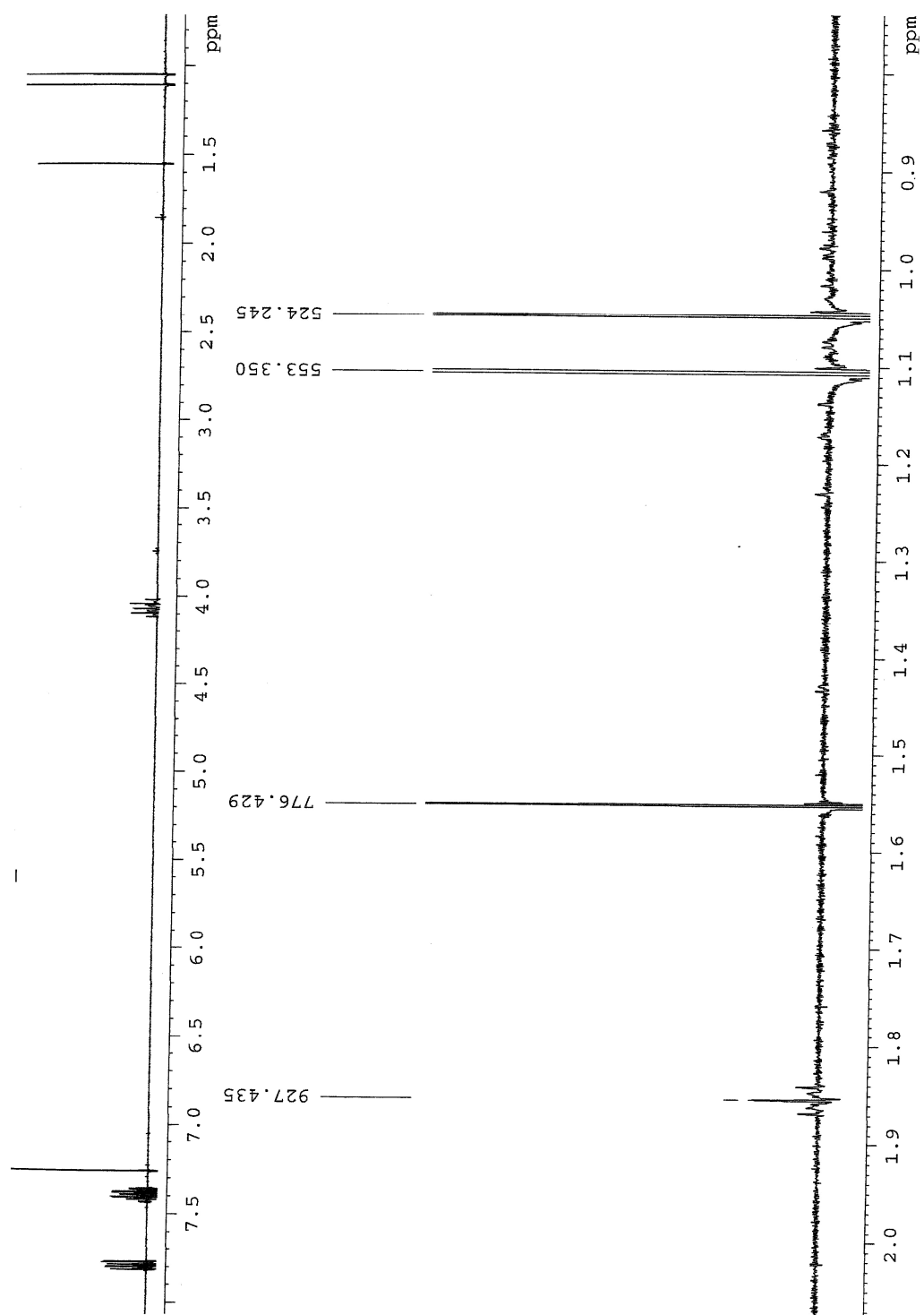


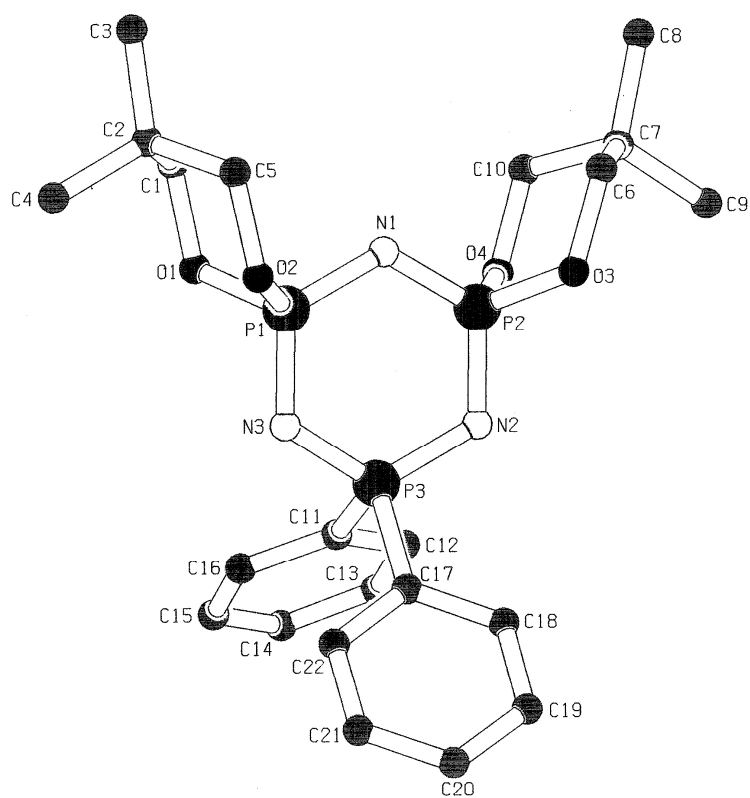




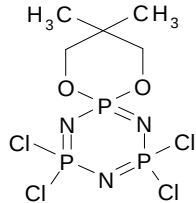
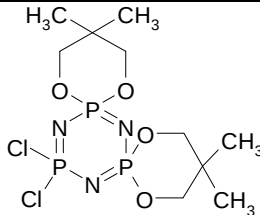
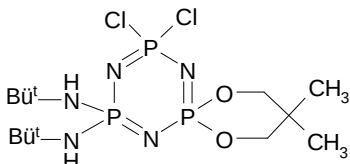
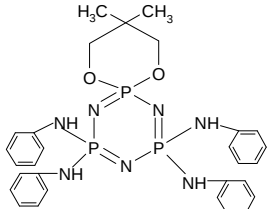
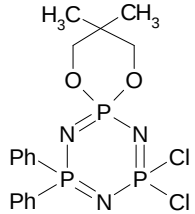
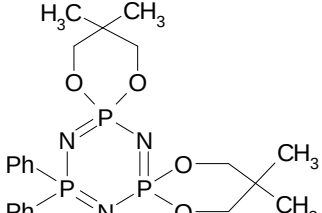








Tablo 5.13 Bu Çalışmada Sentezlenerek Yapısı Aydınlatılan Bileşikler

Sıra No.	Bileşik No.	Kapalı formülü Ve Molekül Ağırlığı	Görünüşü	Yapısı
1	III	$C_5H_{10}Cl_4N_3O_2P_3$ 378	Kristal	
2	IV	$C_{10}H_{20}Cl_2N_3O_4P_3$ 410.1	Kristal	
3	V	$C_{13}H_{30}Cl_2N_5O_2P_3$ 452.23	Kristal	
4	VI	$C_{29}H_{34}N_7O_2P_3$ 605.5	Kristal	
5	VII	$C_{17}H_{20}Cl_2N_3O_2P_3$ 462.17	Kristal	
6	VIII	$C_{22}H_{30}N_3O_4P_3$ 493.4	Kristal	

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. AHMED F.R.; Singh P.; Barnes W.H.; *Acta Crystallog.*, See B25, 316, 1969
2. AUDRIETH F.; Schirmer F.B.; Steinman R.; *J.Armer.Soc.*64,2377, 1942
3. ACOCK K.G.; Shaw R.A.; Wells F.B.G.; *J.Chem.Soc.*,121-130, 1964
4. ALLCOCK H.R.; *Academic Pres New York*, 1972
5. ALLCOCK H.R.; Nelson C.J.; Coqqo W.D.; Manners I.; Koros W.J.; Walker D.R.B.; Pessan L.A.; *Macromolacules*,26, 1493, 1993
6. ATKINS E.D.T.; Jaglowski J.A.; Singler R.A.; *Macromolecules*, 28,1968, 1995
7. BODE H.; Bach H.;*Chem.Ber.*,75,215, 1942
8. GIGLIO E.; de Santis P.; Ripamonti A.;*J.Inorg.Chem.*24,469, 1962
9. KIENER V.; Wunsch G.; Bewert W.; Adolphi H.; C.A(Vol 78, 10701w)
*Ger.Offen.*2,139.691, 1973
10. KOBER E.; Lederle H.; *J.Chem.Eng:Data*,11 221, 1966
11. KROPECHAVA A.A.; Mukhina L.E.; *J.Gen.Chem.USSR* 38, 314, 1966
12. LABARRE J.F.; Guerch G.; Sournies F.; Lahana R.; Enjalbert R.; Galy J.;
J.Molecular Struktüre, 116, 75-88, 1984
13. LEHR W.Ç; *Z.Anorg.Allg.Chem.* 350,18,1967
14. MORIYA K.; Mizusaki H.; Kato M.; Yano S.; Kajiwara M.; *Liquid Crystals*,
18,5,795, 1995
15. MOLLER T.; Feistel G.R.; *J.Inorg.Nucl.Chem.*20,2731, 1967
16. PALMA G.; Valenti F.; Parnigotto P.P.; Calicet P.; Veronesse F.M.; Lora S.;
Langone.; *Biomaterials*16(5) 347, 1995
17. PETERSON E.S.; Stone M.L.; McCaffrey R.R.; Cummings D.G.; *Seperation
Science and Technology*. 28(1-3),425, 1993
18. SHAW R.A.; Wells F.B.G.; *Chem.Ing.,(London)*,1189, 1959
19. SHAW R.A.; Keat R.; *J.Chem.Soc.*,A 908, 1966
20. SHAW R.A.; Caroll A.P.; *J.Chem.Soc.*,(A),914-921, 1966
21. SHAW R.A.; *Z.Naturoforsch.*; 31b, 641-667, 1976
22. SHAW R.A.; Woods M.; Krishnamurty.; *Phosphorus Sulfur*,4,379-382, 1978
23. SHAW R.A.; Nabi S.N.; Stratton C.; *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*,588-591, 1975
24. SHAW R.A.; Deutsch W.F.; *J.Chem.Soc Dalton Trans*, 1757-1763, 1988
25. SHAW R.A.; Deutsch W.F. Parkers H.G.; *Magnetic Resonance in Chemistry*,
Vol.26, 571-576, 1988

26. SHAW R.A.; Kılıç A., Kılıç Z.; ***Phosphorus, Sulfur, Silicon***, 57,111-117, 1991
27. SHAW R.A.; Desai V.B.; Smith B.C.; ***J.Chem.Soc.(A)***, 2023-2025, 1970
28. SHAW R.A.; Das S.K. Smith B.C.; Keat R.; ***J.Chem.Soc.***,5032-5036, 1965
29. SHAW R.A.; Deutsch W.F.; ***Phosphorus, Sulfur, Silicon***,47,119-140, 1990

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet GÖKÇE 1964 Balıkesir doğumludur. İlk, orta ve lise eğitimini Balıkesir’de tamamlamıştır. 1986 yılında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünden mezun olmuştur. 1987 yılından bu yana Gebze’de Kimya Öğretmeni olarak çalışmaktadır. Halen Gebze Anadolu Lisesi Kimya Öğretmenidir. Evli ve bir erkek çocuk babasıdır.