

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

2,2-DİFENİL-4-DİBENZİLAMİNO-4,6,6-
TRİKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN'İN
DİFONKSİYONLU BİLEŞİKLERLE
REAKSİYONLARI

Ahmet KUNDURACIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2004

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

2,2-DİFENİL-4-DİBENZİLAMİNO-4,6,6-
TRİKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN'İN
DİFONKSİYONLU BİLEŞİKLERLE
REAKSİYONLARI

Ahmet KUNDURACIOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. Serap BEŞLİ

GEBZE

2004

ÖZET

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (1), AlCl_3 varlığında benzen içerisinde 3 gün geri soğutucu altında ısıtılmasıyla 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği (2) sentezlendi. Elde edilen bileşiğin (2) THF içerisinde, dibenzilaminle geri soğutucu altında 3 gün kaynatılmasıyla, 2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (4) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğin (4), NaH varlığında, THF’da, 1,3-propandiol ve tetraetilenglikol ile reaksiyonları incelendi. 2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (4) ile 1,3 propandiol ve tetraetilenglikolün reaksiyonlarında birer ürün (6, 8) izole edildi.

Sentezleri gerçekleşen ürünler TLC ve kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak izole edildi. İzole edilebilen ürünlerin (6, 8) yapıları MS , ^{31}P NMR, ^1H NMR teknikleriyle aydınlatıldı.

SUMMARY

By refluxing of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer), in benzene in the presence of AlCl_3 for three days, 2,2-diphenyl-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatrien (2) was obtained. By refluxing this compound (2) for three days in THF solvent with NaH base, 2,2-diphenyl-4-dibenzylamino-4,6,6-trichlorocyclotriphosphazatrien (4) was obtained. The reactions of this compound with 1,3-propanediol and tetraethyl glycol, were studied. 2,2-diphenyl-4-dibenzylamino-4,6,6-trichloro-cyclotriphosphazatrien, was solved in THF. Two products (6, 8) was obtained in these reactions.

The products obtained in this study was isolated by using TLC and column chromatography. All these products was elucidated by MS, ^{31}P NMR, ^1H NMR methods.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmam sırasında tüm olanakları sağlayan, yardımları ile destekleyen değerli hocam Yrd. Doç.Dr. Serap BEŞLİ'ye saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a şükranlarımı sunarım.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya bölümünün değerli Öğretim Üyelerine ve araştırma görevlilerine çalışmalarım boyunca verdikleri destek ve gösterdikleri yakın ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Aynı ortamda çalışmalarımızı sürdürdüğümüz diğer öğrencilere de ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans eğitim ve çalışmalarım süresince gösterdikleri anlayış ve verdikleri manevi destek nedeniyle, eşim Meral'e , oğlum İsmail'e ve kızım Beyza'ya da teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLOLAR DİZİNİ	xii
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ :	1
2. KURAMSAL BİLGİ (FOSFAZENLER)	3
2.1. Genel Bilgi	3
2.2. Tarihsel Bilgi	3
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Elektronik Yapısı	6
2.4. Fosfazenlerin Elde Edilmeleri	7
2.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları	8
2.5.1. Siklotrifosfazenin Friedel-Crafts Reaksiyonu	9
2.5.2. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitlerle Reaksiyonları	12
2.5.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Aminlerle Reaksiyonları	17
2.5.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Disüstitüe Bileşiklerle Reaksiyonları	25
3. FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN YAPI AYDINLATMASINDA	
SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER	27
3.1. Kütle Spektrometrisi	27
3.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi	29
4. DENEYSEL KISIM	32
4.1. Kullanılan Maddeler.	32
4.2. 2,2,4,4,6,6 – Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’in Friedel –Crafts Reaksiyonu ile Fenillenmesi	33
4.3. 2,2 – Difenil – 4,4,6,6 - tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Dibenzilamin Reaksiyonu	34

4.4. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotri-fosfazatrien ile 1,3 - Propandiol Reaksiyonu	35
4.5. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotri- fosfazatrien ile Tetraetilenglikol'ün Reaksiyonu	36
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
5.1. 2.2-Difenil – 4,4,6,6 – tetrakloro - siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	38
5.2. 2.2-Difenil - 4 – dibenzilamino - 4,6,6 - triklorosiklo-trifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	40
5.3.2.2-Difenil-4-dibenzilamino-4-kloro-6,6-[oksitri(etilen)]-siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	45
5.4. 2.2 – Difenil – 4 – dibenzilamino – 4 – kloro – 6,6-[oksitetra(etilenoksi)] – siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini	48
KAYNAKLAR DİZİNİ	49
EKLER	
EK.1. (2) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler.	
EK.2. (4) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler.	
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	Angström
EI	Elektron Impact
FAB	Fast Atom Bombardment
IR	Infrared
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetra Hidro Furan
TLC	Thin Layer Chromotography

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Başlıca fosfazen bileşiklerinin genel yapı formülleri.	3
2.2. Trimerin X-ışını kristalografisi ile elde edilen görüntüsü	5
2.3. Benzen halkasında aromatikliği sağlayan p_{π} - p_{π} örtüşmesi	6
2.4. Trimer halkasında d_{π} - p_{π} örtüşmesi nedeniyle sınırlı delokalizasyon	7
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin elde edildiği halka kapanma tepkimesi	8
2.6. Trimerin bazı fenil türevleri	10
2.7. Aminofosfazen türevine fenil bağlanması	10
2.8. Çift iyonize olmuş fosfazenyum kompleks oluşumu.	11
2.9. Fosfazenyum tuzundan fenil bileşiğinin oluşumu.	11
2.10. Azot atomunun bağ yapmamış elektronlarının etkisi	12
2.11. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları.	14
2.12. Halka düzleminde nükleofil saldırısı.	16
2.13. Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu.	16
2.14. OR^{-} grubunun aksiyal bağlanması	17
2.15. OR^{-} grubunun ekvatoryal bağlanması	17
2.16. Nongeminal değişim	18
2.17. S_N^1 reaksiyon mekanizması	22
2.18. S_N^2 reaksiyon mekanizması	22
2.19. Geminal izomer oluşum mekanizması.	23
2.20. Trans izomer oluşum mekanizması	24
2.21. Siklotrifosfazatriende oluşabilecek geminal ve nongeminal izomerleri	25
2.22. Trimerin difonksiyonlu bileşiklerle olan reaksiyonlarında elde edilebilecek olası ürün yapıları.	26
5.1. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapısı	38
5.2. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin Yapısı	40

- 5.3. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-6,6-(1',3'-propandioksi)-4-klorosiklotrifosfaza-
trien Bileşığının Yapısı 45
- 5.4. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-6,6-[oksitetra(etilenoksi)]-4-klorosiklotrifosfaza-
trien Bileşığının Yapısı 48

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Bazı amino fosfazen türevlerinin izomer dağılımları	19
3.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri	28
3.2. Bazı bağlı grupların ^{31}P NMR kayma değerleri	30
3.3. Bazı birimlerin ^{31}P NMR kimyasal kayma aralıkları	30
4.1. Sentezlerde, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	32

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum	Sayfa
5.1. (2) Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu	38
5.2. (2) Bileşiğinin X-ışını Kırınım Yöntemiyle çözülmüş görüntüsü	39
5.3. (4) Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu	40
5.4. (4) Nolu Bileşiğin Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	41
5.5. (4) Nolu Bileşiğin Protonla Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	42
5.6. (4) Nolu Bileşiğin Fosforla Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	43
5.7. (4) Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımından Elde Edilen Görüntüsü	44
5.8. (6) Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu	45
5.9. (6) Nolu Bileşiğin Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu.	46
5.10. (6) Nolu Bileşiğin Fosforla Eşleşmemiş ^1H NMR spektrumu	47
5.11. (8) Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu	48
5.12. (8) Nolu Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	49
5.13. (8) Nolu Bileşiğin Fosfor ile Eşleşmemiş ^1H NMR Spektrumu	50

1. GİRİŞ :

Fosfor periyotlar cetvelinde 3. periyot 5A grubunda yer alan bir elementtir. Atom numarası 15 kütle numarası ise 31 olan fosfor elementi dünyada en çok bulunan elementlerden biridir. Bolluk bakımından onuncu sıradadır. Azottan daha fazla bulunur, ancak oksijene olan aşırı ilgisinden dolayı element halinde pek bulunmaz. Önemli fosfat mineralleri fosforit $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ ve apatit $(3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{Cl}, \text{F})_2)$ 'dir. Fosfor hem hayvansal hem de bitkisel proteinlerin yapısında bulunan önemli bir elementtir. Önemli miktarda fosfor kemik ve dişlerin yapısında da bulunur. Elementel fosfor ilk defa 17. yüzyılda Hennig Brand tarafından gümüşten altın elde etmeye çalışırken, saflaştırılmıştır. Fosforun allotropları beyaz fosfor, kırmızı fosfor ve siyah fosfordur. Fosfor bileşiklerinde -3, +3 ve +5 değerlikler alır. Bu nedenle kararlı bileşiklerinde 3 veya 5 bağ yapar.

Fosfazenler fosfor – azot arasında çift bağ bulunduran, düz zincirli veya halkalı bileşiklerdir. Bu tanıma uyan pek çok bileşik arasında tek veya çift halkalı olanlar ve düz zincir yapılı bileşiklerle beraber polimer sınıfına giren pek çok bileşik de vardır.

Fosfazenlere, nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları ile bir çok organik, organometalik ve anorganik gruplar bağlanabildiği için bu bileşikler organik bileşik ile anorganik bileşik arasında kabul edilir. Organik çözücülerde çözünmeleri nedeniyle organik, $\text{P}=\text{N}$ zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar. Fosfazen kimyasını zenginleştiren en önemli neden bu bileşiklerin organik ya da anorganik çok farklı gruplarla süstitüsyon reaksiyonları verebilmeleri ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin özelliklerinin değişmesidir. Polimerlerin malzeme bilimi bakımından kazandığı öneme bağlı olarak, polifosfazenler üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Fosfazen polimerlerinin yanmaya, radyasyona, ısıya, indirgenlere ve yükseltgenlere karşı dayanıklı olmaları ve elektrokimyasal işlemlerde kullanılabilmeleri bu maddeleri diğer organik polimerlere göre üstün kılmaktadır. Bu nedenle polifosfazenler malzeme bilimde önemli bir yer edinmiştir. Polifosfazenlerin kullanım alanları arasında; yüksek performanslı elastomerler, yanmaz fiberler, filmler, biyolojik uyumlu malzemeler (membranlar, medikal

hidrojeller, ilaç salımı için matriksler, enzim immobilizasyonu ve gen mühendisliği alanları), enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak kullanılan malzemeler, yarı iletkenler, sıvı kristal malzemeler, non lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camlar sayılabilir.

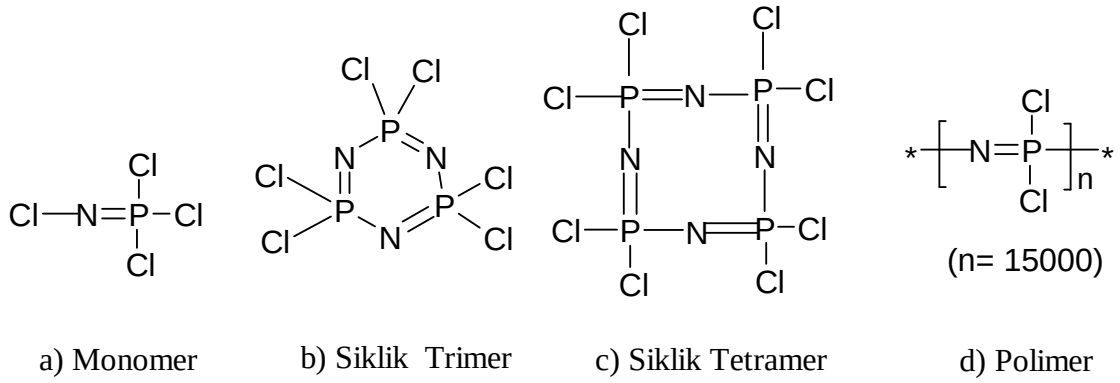
Halkalı yapıdaki fosfazen bileşikler ile ilgili daha çok $(N\text{PCl}_2)_3$ ve $(N\text{PCl}_2)_4$ bileşiklerinin süstitüsyon reaksiyonları ve sentezlenen bileşiklerin yapılarının aydınlatılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Bir kısım aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında anti-karsinojenik [Labarre et al. 1979], antibakteriyel [Konar et. al. 2000] ve HIV virüsüne karşı [Brandt et al. 2001] aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli üstünlükler sağladıkları belirtilmiştir [Beak et al. 2000].

Bu çalışmada, önce Friedel-Crafts tepkimesiyle heksaklorosiklotrifosfazatrienin difenil türevi elde edilmiş, daha sonra dibenzilaminle tepkimesinden 2,2-difenil 4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien bileşiği sentezlenerek bu bileşiğin 1,3-propandiol ve tetraetilenglikol bileşikleriyle reaksiyonları incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları ^{31}P -NMR, ^1H -NMR, MS, IR spektroskopilerinden elde edilen verilerle aydınlatılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİ (FOSFAZENLER)

2.1. Genel Bilgi

Yapısı $-(R_1R_2P=N)-$ formülünde olan fosfor – azot bileşiklerine fosfazen denir. Genellikle fosfazenler; monofosfazenler, polifosfazenler ve siklofosfazenler olarak gruplandırılabilir. Yukarıda verilen R_1 ve R_2 ile gösterilen bileşikler değiştikçe fosfazenin özellikleri ve olası reaksiyonları da değişir. R_1 ve R_2 aynı veya farklı olabilir. Organik, anorganik pek çok madde kullanılabilir. Anılan türlere ait genel yapı formülleri şöyle gösterilebilir.(şekil 2.1.)



Şekil 2.1. Başlıca fosfazen bileşiklerinin genel yapı formülleri.

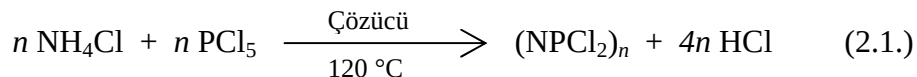
Siklik trimer, tetramer ve birçok fosfazen türevi, beyaz, kristal katılardır ve organik çözücülerde çözünürler. Bu türevlerin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı dayanıklıdır.

2.2. Tarihsel Bilgi

İlk Fosfazen bileşikleri fosfor penta klorürün amonyakla tepkimesinden elde edilen klorofosfazenlerdir $(NPCl_2)_n$. Bu tepkime ilk kez Liebig, Wöhler ve Rose tarafından 1834 yılında yapılmıştır. Başlıca tepkime ürünü fosfamdır $(NPNH)_n$, fakat Liebig ve Wöhler çok az miktarda da heksaklorosiklotrifosfazatrien elde etmiştir. Bu bileşik beyaz kristaller halindedir. Su buharı distilasyonu ile ve sıcak asit veya baz ile, dekompozisyon olmadan ısıtılabilir. Bundan on yıl sonra Gerhardt ve Laurent

analizler sonucu doğru empirik formülü bularak yapının NPCl_2 olduğunu bulmuşlar, sekiz yıl sonra ise Gladstone ve Holmes ve arkasından Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak molekül formülünün $(\text{NPCl}_2)_3$ olduğunu göstermişlerdir. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yıllarda yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu yayınlar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının de temelini oluştururlar. Siklik fosfazen yapısını ilk kez Stokes önermiştir. Klorofosfazenlerin termal polimerizasyonu ile oluşan “anorganik kauçuğun” yüksek sıcaklık ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu da tanımlamıştır. Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları ise Ficqekmont tarafından incelenmiştir.

Schenk ve Römer 1900’lerin başlarında yaptıkları önemli çalışmalarla klorofosfazenlerin sentezi için bir çok yeni yöntem geliştirmişlerdir ve bugün bile hâlâ bu maddelerin ticari üretimlerinde bu yöntemler temel oluşturmaktadır (Reak. 2. 1.).

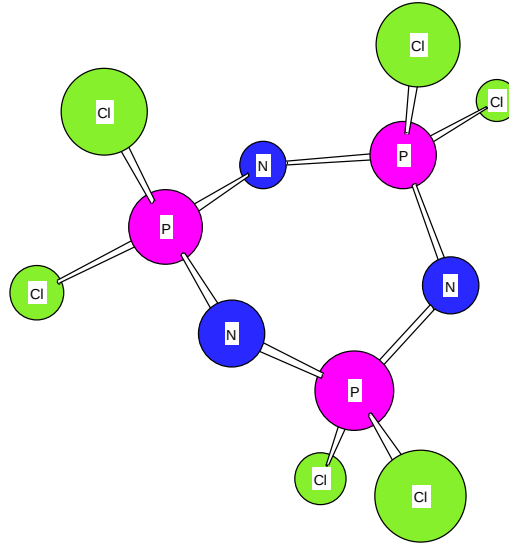


Bu tepkimenin ayrıntılı mekanizması 1960’lara kadar belirlenememiştir. Ancak 1950’lerin ortalarında beri halofosfazenlerin süstitüsyon reaksiyonları üzerine olan araştırmalar artmıştır. Özellikle aminoliz reaksiyonları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ayrıca alkoliz, fenoliz, metatetikal yer değiştirmeler, Friedel-Crafts reaksiyonları ve diğer birçok tepkime farklı araştırma grupları tarafından incelenmiştir.

Fosfazenlerin polimer kimyası yine Stokes’in çalışmalarıyla başlar. Anorganik polimerler olarak fosfazenlerin ilginçliği ve bu süre içinde yeni ve alışılmamış özellikler gösteren polimerler için, özellikle uzay sanayii ve diğer organizasyonlardan sürekli talep olması fosfazen polimerleri konusundaki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Polimerlerle ilgili çalışmalarda üç önemli konu geliştirilmiştir: 1° Lineer ve siklik türlerin polimerizasyon ve depolimerizasyon

reaksiyonlarının araştırılması, 2° Lineer ve yüksek molekül ağırlıklı organofosfazen polimerlerinin sentezlenmesi, 3° çapraz bağlı polimerlerin geliştirilmesi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin ilk X-ışını yapı incelemesi, 1936'da Meyer, Lotmar, ve Pankow tarafından yapılmıştır. 1943'te Brockway ve Bright elektron–difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanarak trimerin yapısını incelemişlerdir.

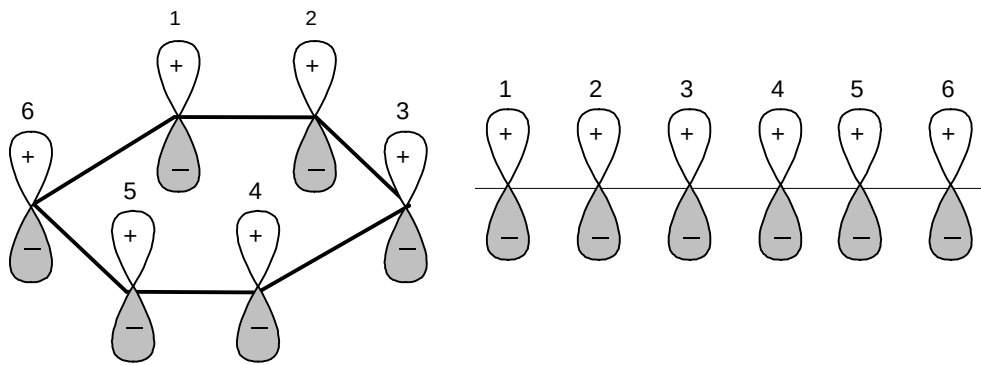


Şekil 2.2. Trimerin X-ışını kristalografisi ile elde edilen görüntüsü

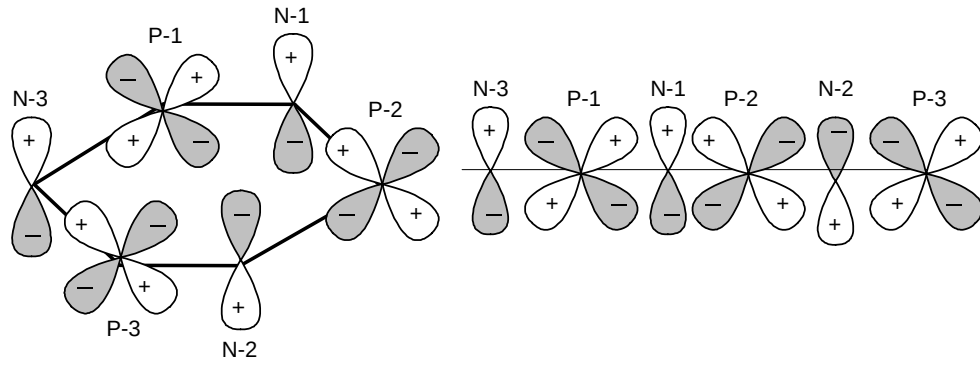
IR ve Raman spektroskopisi fosfazen bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasında 1954'ten beri yaygın olarak kullanılmaktadır. UV, NMR, NQR, ESR, termokimya, kütle spektroskopisi ve diğer birçok teknik, fosfazen bileşiklerinin yapı aydınlatılma çalışmalarında halen kullanılmaktadır. Beklenildiği gibi bağlanma teorisindeki gelişme, yapı araştırmalarındaki gelişmelerle paralel gitmiştir. Fosfazendeki bağlanma için ilk mantıklı teoriler, 1958 ile 1961 yılları arasında ileri sürülmüştür. Bu teorilerden her biri, fosfazen çatısında, fosforun 3d orbitallerinin kuşatması sonucu oluşan π -bağlanmasının mevcut olduğunu varsayar.

2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Elektronik Yapısı

Düz zincirli veya halkalı yapıda bütün fosfazenler, fosfor ile azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan σ ve π bağı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu, sp^3 hibrit orbitali yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronunu diğer atomlar ile σ bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitallerinde bulunur. Azot atomları sp^2 hibritleşmesi yapar, bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ bağı yapmakta kullanır, diğer sp^2 hibrit orbitali üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur ve diğer bağı yapmamış tek elektronunu da pz atomik orbitali üzerinde bulundurur. Fosforun d orbitallerindeki bir elektron ile azot atomlarının pz atomik orbitalleri üzerindeki elektronlar π bağlarını oluşturur. π bağlarının varlığı X-ışınları çalışmalarında fosfor-azot bağı uzunluklarının (1,58 Å), tek bağdan (1,77 Å) daha kısa bulunması ile de desteklenmiştir. P-N bağı siloksanlardaki $(R_2Si-O)_n$ Si-O bağı ile izoelektroniktir ve çift bağı karakteri taşıdığı için kinetik olarak Si-O bağına göre daha dayanıklıdır [M.İşıklan]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien altı üyeli halkalı yapıdadır ve altı tane π elektronu vardır. Hückel kuralına uygun olarak, aromatik olması beklenir. Halbuki benzendeki gibi bir aromatiklik yoktur. Benzende mevcut olan $p_\pi-p_\pi$ etkileşiminin yerine trimerde $d\pi-p\pi$ etkileşimi vardır. Bu nedenle benzende tam bir elektron delokalizasyonu varken trimerde delokalizasyon sınırlı kalır. Bu karşılaştırma şekil 2.3. ve 2.4.'de şematik olarak açıklanmıştır.



Şekil 2.3. Benzen halkasında aromatikliği sağlayan $p_\pi-p_\pi$ örtüşmesi

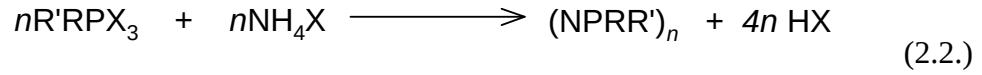


Şekil 2.4. Trimer halkasında $d_{\pi}-p_{\pi}$ örtüşmesi nedeniyle sınırlı delokalizasyon

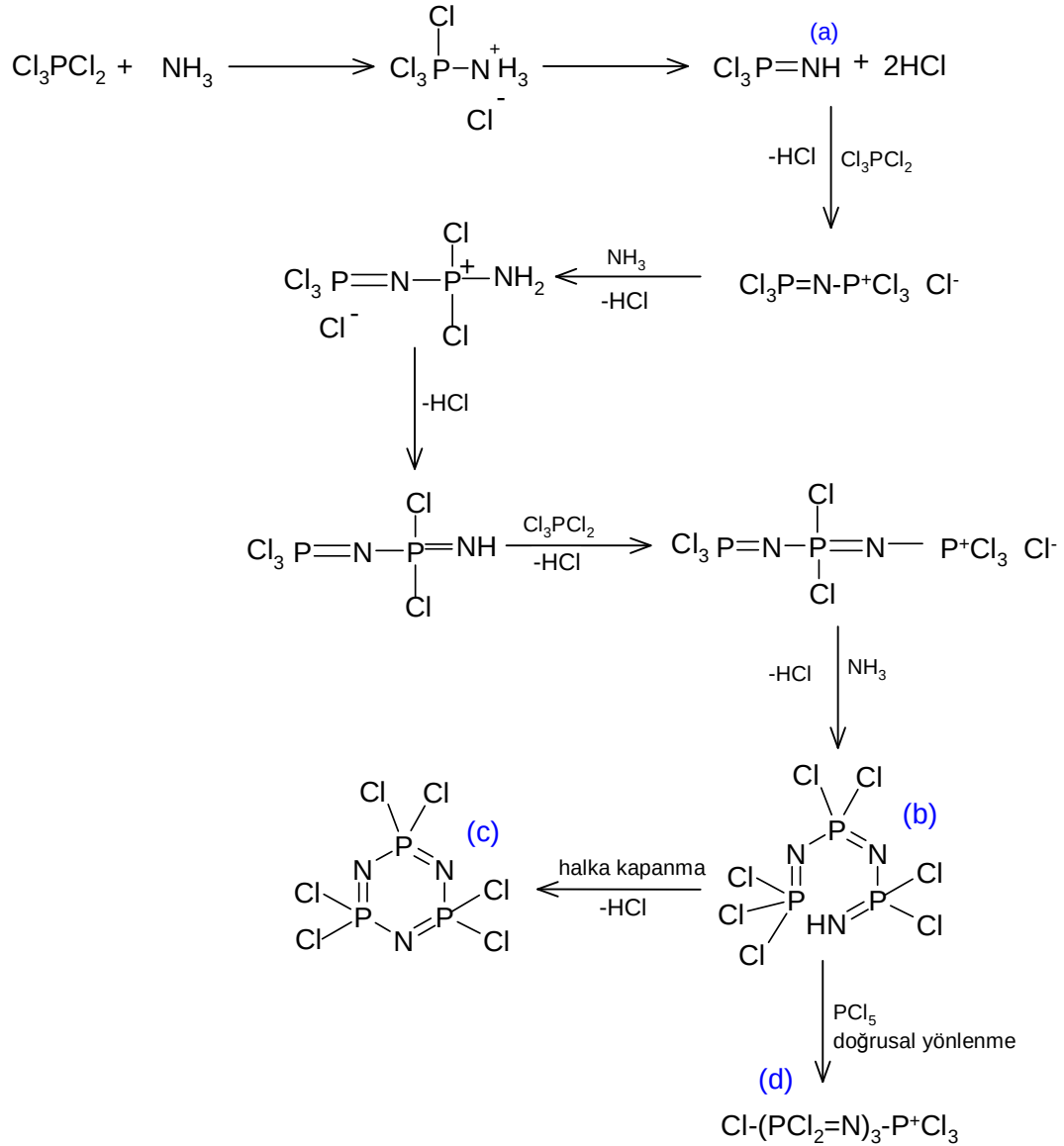
Bununla birlikte sekiz üyeli halka yapısında olan ve aromatik orbitallerin uygun simetride örtüştüğü oktaklorosiklotetrafosfazatetraen halkasında da benzendeki gibi aromatiklik söz konusu değildir [Allcock, 1972].

2.4. Fosfazenlerin Elde Edilmeleri

Fosfazen bileşiklerinin elde edilmesinde temel çıkış maddesi PCl_5 tir. Aminlerle, beş değerli fosfor halojenürler arasındaki tepkimelerde çok sayıda ürün elde edilir. Bu tepkimeler ve ürünleri binlerce yayına ve makaleye konu olmuşlardır. Fosforpentaklorür ve amonyak moleküllerinin tepkimesinden zincir uzunluğu artarak ilerleyen fosfin imid oluşur. Zincir oluşumunun her bir basamağında halkalaşma ihtimali artar. Halkadaki atom sayısı büyür. Bu güne kadar elde edilen en küçük halka 6 atomludur. Bütün olası ürünler, çözücü ve tepkime koşulları değiştirilerek, asıl ürün olarak elde edilebilir. Bu tepkimelerde sıcaklık yaklaşık 130°C 'de sabit tutulur. Genellikle amonyak kaynağı olarak amonyum klorür kullanılır. Tepkime ortamına, bazı metallerin susuz tuzlarının katılması fosfazen oluşum oranını artırır. Metal tuzu olarak CoCl_2 , SnCl_4 , AlCl_3 gibi tuzlar kullanılabilir. Reaksiyon koşulları değiştirilerek yirmi fosfor atomlu düz zincirler ve onyediy fosfor atomu içeren halkalı bileşikler hazırlanmıştır. Fosfazen bileşiklerin elde edilmesine ilişkin tepkime mekanizmaları şekil 2.5.'de ve reaksiyon 2.2.'de gösterilmiştir.



R ve R' = Cl, Br, veya organik bir grup X = Cl, Br



Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin elde edildiği halka kapanma tepkimesi

2.5. Fosfazenlerin Reaksiyonları

Fosfazen türevi bileşiklerin reaksiyonları ve bunlara ait mekanizmalar, kimyanın çok geniş bir konusunu oluşturmaktadır. Bu tezin kapsamı içinde yer alan tepkime çeşitleri olarak, Friedel Crafts reaksiyonları, alkollerle reaksiyonları ve

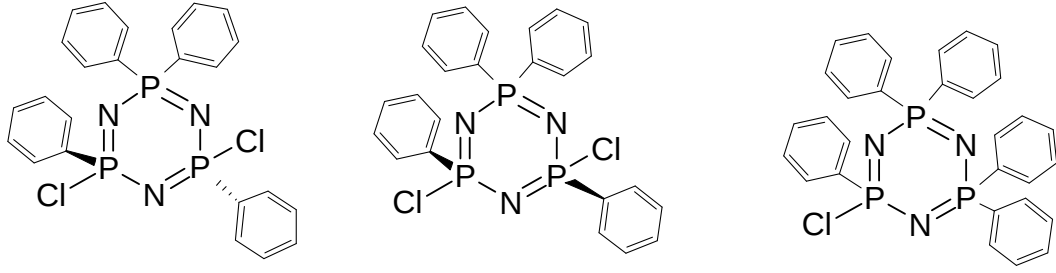
aminlerle reaksiyonları incelenecektir. Bu üç tepkime çeşidi de halojen yer değiştirme tepkimesi olarak genellenebilir. Halojenli fosfazenler nükleofilik ve elektrofilik reaksiyonlarla halojenlerin yerine değişik gruplarla bağlanabilirler. Bu reaksiyonlarda her zaman olmasa da çoğu durumda fosfazen halkası olduğu gibi kalır. Özellikle, trimerin aminoliz reaksiyonu, siklofosfazen kimyasında çok çalışılmış bir alandır. Siklofosfazenlerin halojen yer değiştirme reaksiyonları normalde, farklı süstitüe olmuş türevler karışımı verir. Bu türevlerin saptanması, ayırılması ve saflaştırılması ise kolon, ince tabaka ve gaz ve sıvı kromatografilerinin geniş bir uygulama alanıdır [Krishnamurty and Sau.].

2.5.1. Siklotrifosfazenin Friedel-Crafts Reaksiyonu

Halosiklofosfazenler alüminyum klorür varlığında arillenebilirler [Acock, 1964]. İlk fenil bileşiği (2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien) alüminyum klorür ile heksakloro-siklotrifosfazatrienin benzende kaynatılması sonucu elde edilmiştir. Tetrafenil bileşiği 6 hafta gibi uzun bir süre sonunda % 46 verimle, hekzafeñil bileşiği ise aynı sürede % 6 verimle elde edilmiştir. Reaksiyon 150 °C sıcaklıkta ve otoklavda gerçekleştirildiğinde ise hekzafeñil bileşiğinin verimi % 20 olmuştur. Benzer yöntemle bis, tetrakis, ve p-klorofenil bileşikleri elde edilmiştir [Acock 1964]. Fakat bu reaksiyonlar için daha etkin şartlar gerekmektedir. Reaksiyon ortamına trietilamin ilave edilmesinin, reaksiyon verimini arttırdığı ve süresini kısalttığı belirtilmiştir [McBee et al. 1961].

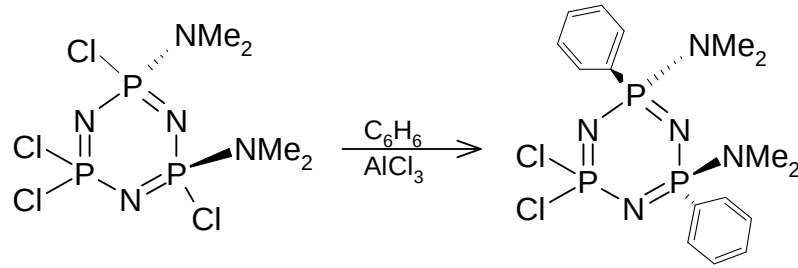
Friedel – Crafts reaksiyonlarına diğer süstitüentlerin etkisi de incelenmiştir. Bu çalışmalarda;

(i) 2,4,6-trifenil-2,4,6-triklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin, alüminyum klorürün 30-35 mol fazlası ile 3-6 saat kaynatılması sonucu yüksek verimle cis ve trans tetrafenil bileşiği, 2-5 gün sürede ise pentafenil bileşiği (Şekil 2.6.) elde edilmiştir [Trotter et al. 1970].



Şekil 2.6. Trimerin bazı fenil türevleri

(ii) Amin gruplarının etkisini incelemek amacı ile 2,4-dimetilamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin Friedel-Crafts reaksiyonu yapılmış, reaksiyon sonucu fenil gruplarının nongeminal cis sübstütisyon verdiği belirtilmiştir. (Şekil 2.7.) [Allcock, 1972].

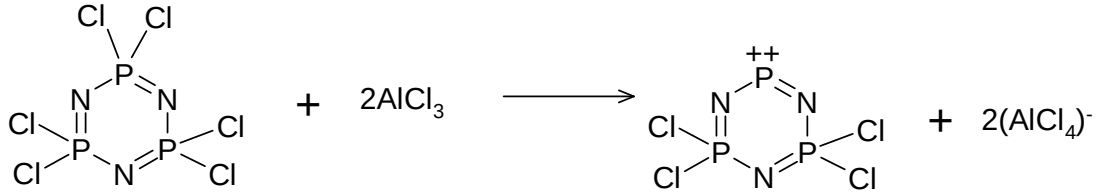


Şekil 2.7. Aminofosfazen türevine fenil bağlanması

(iii) Fenilpentaflorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin arilleme çalışmaları yapılmış ve klorofosfazenlerde olduğu gibi geminal difenil ve tetrafenil türevlerinin oluştuğu belirtilmiştir.

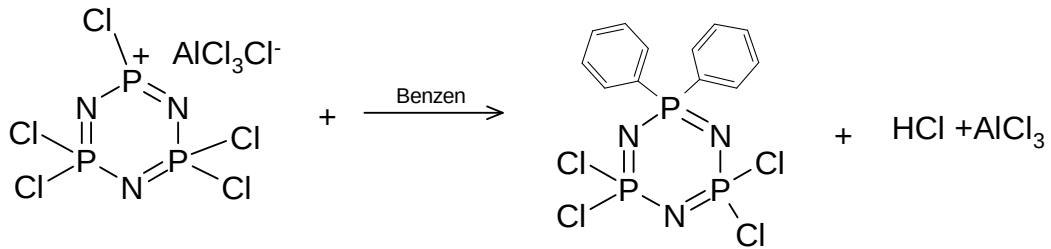
2.5.1.1. Friedel-Crafts reaksiyonlarının mekanizması: Friedel-Crafts reaksiyonlarının, $[N_3P_3Cl_5]^+[AlCl_4]^-$ kompleks oluşumunu izleyen, fosfazenyum katyonu tarafından, aromatik moleküle elektrofilik bağlanma sonucu olduğu sanılmaktadır. $(NPCl_2)_3$ 'ün arilasyonu sırasında mono- ve pentakis türevlerinin oluşmaması, sübstütisyonun geminal yoldan yürümesi, geminal difenil ve tetrafenil türevlerinin arilasyonunda hızın ve verimin azalması, dimetilamin gruplarının aril gruplarını aynı fosfora yönlendirmesi ile açıklanabilir. $PClPh$ grubundaki fenil, heterolitik $P-Cl$ bağından klorun ayrılmasını kolaylaştırır. Ayrıca elektron çekici etkisi olan p-klorofenil ile yapılan reaksiyonlarda mono(p-klorofenil) pentaklorosiklofosfazen bileşiğinin oluşması da bu etkiyi açıklar. Alüminyum klorür

bu reaksiyonların temel bileşenidir. Katalizör, fosfazenden klor iyonunun ayrılmasını kolaylaştırarak, elektrofilik birim oluşmasını sağlar. Alüminyum klorürün etki mekanizmasını açıklamak üzere farklı iki açıklama getirilmiştir. Birincisine göre, çift iyonize olmuş fosfazenyum yapısı reaktif ara üründür.



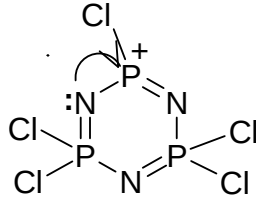
Şekil 2.8. Çift iyonize olmuş fosfazenyum kompleks oluşumu.

Buna $N_3P_3Cl_4 \cdot 2AlCl_4$ kompleks yapısının izole edilmesi kanıt olarak gösterilmektedir. Diğer görüşe göre ise, yalnızca bir klor iyonu ayrılarak (+1) yüklü fosfazenyum iyonu oluşur ve aromatik moleküle etki eder. Bu şekilde HCl ve $AlCl_3$ oluşur.



Şekil 2.9. Fosfazenyum tuzundan fenil bileşiğinin oluşumu.

(+1) yüklü ara ürünlerin varlığı, klorofosfazenlerin polimerizasyonu sırasında ara ürün olan benzer türlerin varlığı için de önemli bir kanıt oluşturur. Reaksiyonların yavaş olması, fosfazenyum katyonunun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteri ile ilgilidir. Bunun yanında fosfazenyum katyonunun elektrofilliği, fosfazen halkasındaki azot atomlarının bağ yapmamış elektronlarının etkisi ile (+) yükün dağılması da etkilidir.



Şekil 2.10. Azot atomunun bağ yapmamış elektronlarının etkisi

2.5.2. Fosfazenlerin Alkoksit ve Fenoksitlerle Reaksiyonları

Siklohalofosfazenlerin alkol, fenol, diol vb. nükleofiller ile verdikleri reaksiyonlar, fosfazen kimyasında en çok çalışılan reaksiyonlar arasında yer alırlar. Reaksiyon sırasında çok az yan ürün oluşur ve bu bileşikler genellikle kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilen kararlı katılardır. Bunun yanında ariloksi ve floroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu özellikleri yüksek sıcaklık materyalleri ve polimer alanında çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. Alkoksit ve ariloksi fosfazen türevleri siklohalofosfazenlerin organik bir çözücünde, (i) alkol veya fenollerin piridin veya trietilamin gibi bir baz varlığında etkileştirilmesinden, (ii) alkol ve fenollerin sodyum tuzlarının etkileştirilmesinden sentezlenir. Sodyum tuzları farklı yöntemlerle hazırlanabilir. Bu konuda başlıca yöntemler alkol veya fenolün sodyumhidrür ile reaksiyonu veya reaksiyon ortamına susuz sodyumkarbonat ilavesidir. Reaksiyonlar genel olarak aşağıdaki gibi (Reak. 2.3. ve 2.4.) formüle edilebilir . [Işıklan, 2002].



2.5.2.1. Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler:

a) *Nükleofilin türü:* Dallanmamış alkoksit grupları, fenoksit ve dallanmış alkoksit gruplarına göre çok daha kolay reaksiyon verir. Örneğin, trimer, tetramer veya poli(dikloro)fosfazen ile metoksit, etoksit ve n-propoksit çok kolay reaksiyon verirken, fenoksit oldukça etkin şartlarda reaksiyon verir.

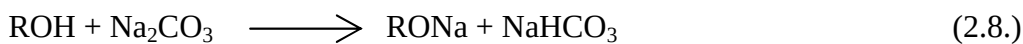
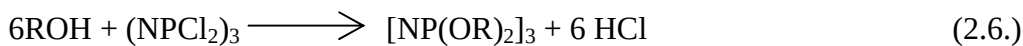
b) *Diğer sübstütientlerin etkisi:* Reaksiyonun hızı sübstütie olmuş diğer grupların türüne göre farklanır. Örneğin, geminal $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve geminal- $N_3P_3Cl_2Ph_4$ bileşiklerinin metoksit, etoksit ve n-propoksit ile reaksiyonlarından sübstütisyon derecesinin $N_3P_3Cl_6 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ şeklinde olduğu ve fenil gruplarının komşu fosfor atomlarının reaksiyon verme gücünü azalttığı tespit edilmiştir .

c) *Fosfazen halkasının ya da zincir büyüklüğünün etkisi:* Trimer, tetramer, diğer oligomerler ve polimerlerin sübstütisyon reaksiyonlarının içerisinde en kolay olan trimerin reaksiyonlarıdır. Örneğin trimerin bazik ortamda katekol ile reaksiyonundan spirotrifosfazen bileşiği kolayca elde edilirken, tetramer ile olan reaksiyondan oldukça kritik şartlarda izole edilebilmiştir, polimer ile reaksiyonu sonucu ise parçalanma olduğu gözlenmiştir. Bununla beraber trimerde sübstütisyon birçok alkoksit ve fenoksitle 25°C sıcaklık ve oniki saatten az bir sürede tamamlanırken, poli(dikloro)fosfazende 70–80 °C sıcaklık ve en az onaltı saatte tamamlanmaktadır. Hacimli gruplar olduğunda bu şartların daha da ağırlaştırılması gerekmektedir.

d) *Çözücü etkisi:* Bu tür sübstütisyon reaksiyonlarında birçok susuz çözücü kullanılabilir. Bunlar, dietileter, dioksan, benzen, toluen, ksilen, tetrahidrofuran, pridin vb.. veya sübstütisyon için kullanılan alkolün fazlası da olabilir. Fosfor-halojen bağlarının hidroliz olmaması için kuru bir ortam gerekir. Bu açıdan özellikle THF, dioksan gibi hidrofilik çözücülerin kullanılması durumunda çözücüler, iyice kurutulmalıdır. Çözücülerin seçimindeki diğer önemli noktalar çözücünün polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Genellikle çözücünün alkoksit veya ariloksiti çözmesi, oluşan tuzları ise çözmemesi istenir. Eterler bu amaç için uygun çözücülerdir. Ayrıca çözücünün polaritesi de reaksiyon hızı ve mekanizması üzerinde etkilidir. Bu etki reaksiyona göre değişir, ama polar çözücüler alkoksit veya ariloksit iyonlarının iyonizasyonunu kolaylaştırdığı için reaksiyon hızını artırır. Genel olarak sübstütisyon derecesi dimetilformamit > diglim > tetrahidrofuran > benzen > dietileter şeklindedir. Bu eğilim Na^+ iyonunun beklenen solvasyon azalması ile paralellik gösterir.

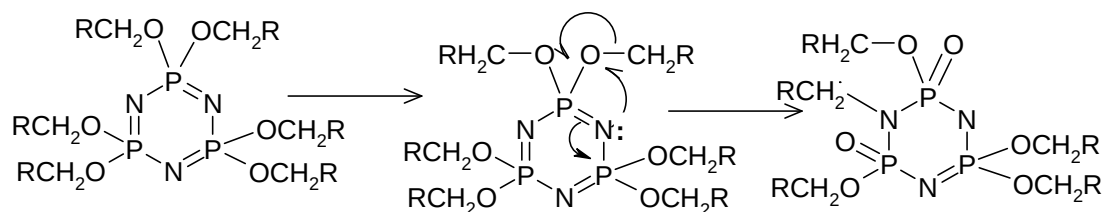
e) *Bazın Etkisi:* Yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlı polifosfazen sentezi hariç birçok reaksiyonda HCl tutucu bir baz reaksiyon başlatılmadan ortama ilave edilmelidir. Reaksiyon sırasında oluşan NaCl ortamdan kolayca uzaklaştırılabilir.

Alkol, fenol veya tiyollerin sodyum tuzları, eter veya THF çözeltilerine metalik sodyum ilave edilerek hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanılıyorsa tuz oluşumunu kolaylaştırmak için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu yöntem yan reaksiyonların olduğu durumlarda pek uygun değildir. Bu durumda, en yumuşak şartlar, tuz tutucu olarak sodyumkarbonat, piridin ve trietilamin kullanılarak sağlanabilmektedir. Kullanılan bazlar, bazı durumlarda alkollerin veya fenollerin iyonlaşmasını katalizleyebilir (Reak 2.5.). Sodyum karbonat çok yavaş yürüyen bazı fenoliz reaksiyonlarında HCl tutucu olarak kullanışlı olabilmektedir (Reak. 2.6.–2.8.).



Piridin kullanılan reaksiyonlar neme duyarlıdır. Ayrıca piridin, fosfazenlerle izole edilebilir kristal kompleksler de verebilmektedir.

f) *Sıcaklığın etkisi:* Florlanmamış alkoksi türevleri yalnız başlarına ya da halojenür varlığında ısıtıldıklarında molekül içi göçme reaksiyonları sonucu okzo-siklofosfazenlere dönüşürler. Bu reaksiyonların, halka azotunun alkoksi grubunun α karbonuna molekül içi ve moleküller arası etkisi ile oluştuğuna inanılmaktadır. (Şekil 2.11.)



Şekil 2.11. Alkoksi ve ariloksi fosfazenlerin tautomerleşme reaksiyonları.

OR grubunun metoksi ve etoksi olduğu durumlarda bu reaksiyonlar oda sıcaklığında bile gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu tür reaksiyonların düşük sıcaklıkta yapılması gerekir. [Işıklan, 2002]

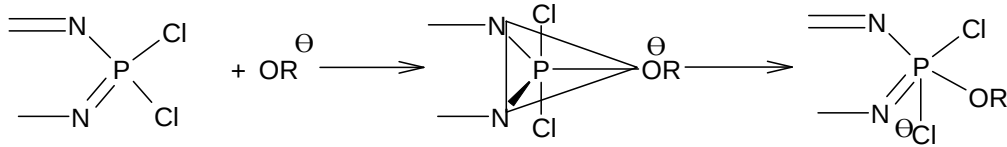
2.5.2.2. Reaksiyon mekanizması :

Alkoliz ve fenoliz reaksiyonlarının mekanizmaları, hidroliz, aminoliz ve bozunma reaksiyonlarının mekanizmalarıyla benzerlik gösterir. Bu mekanizmalar ile ilgili bazı deneysel bulgular şöyledir.

- 1) Halofosfazen ile alkol veya fenolün reaksiyonunda ortamda bir baz yok ise, reaksiyon yavaştır ve süstitüe fosfazenden çok, yan ürünler veya bozunma ürünleri oluşur. Alkoksit veya fenoksit ile birlikte kuvvetli bir bazın (Ör. NaH) bulunduğu reaksiyonlar ise hızlıdır. Bu durum, reaksiyon sırasında reaktif türlerin alkoksit veya ariloksitler olduğunu gösterir. Reaktif ürün EtONa değil, EtO^- olduğu, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2$ 'in sodyum etoksit ile reaksiyonlarının kinetik incelenmesi sırasında tesbit edilmiştir. Etoksit iyonuna iyonlaşma polar çözücülerde daha hızlı olmakta ve bu da süstitüsyon hızını arttırmaktadır.
- 2) Süstitüsyon derecesi ve mekanizması nükleofilin sterik karakterine bağlıdır ve dallanmış türlerin süstitüsyonu zor gerçekleşir. Bu yüzden fenoksitlerin süstitüsyonu yavaş ve nongeminal yoldan gerçekleşir.
- 3) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde fosfora elektron verilmesi ile Cl-P-OR biriminin aktifliğinin Cl-P-Cl biriminin aktifliğinin altına düşmesi sonucu nongeminal değişim mekanizmasının gözlenmesi de mümkündür. Polarografik deneylerin sonuçları bu etkinin fenil gruplarının rezonans etkisinden kaynaklandığını düşündürmektedir. Bununla beraber, oksijen üzerindeki çiftleşmemiş elektronların fosfora doğru verilmesi de mümkündür.
- 4) Spirosiklofosfazenlerin oluşumunda geminal halkalaşma, fosforda beş, altı veya yedi üyeli halkalar olduğu zaman kolayca olur.
- 5) Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'de klorlar, bütoksit iyonu ile yer değiştirdiğinde, reaksiyon hızı $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OBu}) > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OBu})_3$ sırasında azalırken, aktivasyon enerjileri de sırasıyla 10.0, 11.3, 14.5, ve 17.2 kcal/mol olarak artar. Hızdaki bu azalma, bütoksi

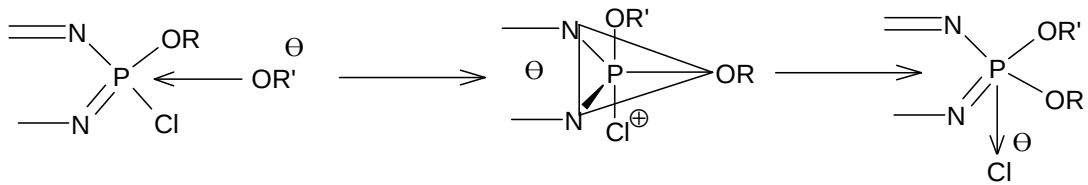
gruplarının halkaya elektron vermelerinin bir sonucu ise S_N^1 tipi mekanizmayı olanaksızlaştırır. Çünkü elektron verilmesi sonucu P–Cl bağının iyonlaşması kolaylaşır ve bunun sonucunda da hız artar.

- 6) Eğer reaksiyon S_N^2 tipi mekanizmadan yürür ise geçiş haline ulaşmak için iki yol vardır. Birinci yolda (Şekil 2.12.) nükleofil, halka düzleminde fosfazen halkasına saldırır.



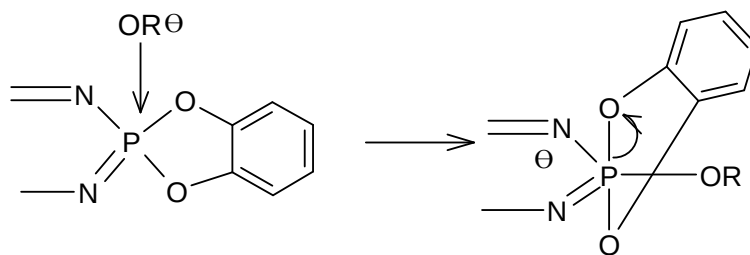
Şekil 2.12. Halka düzleminde nükleofil saldırısı.

Konfigürasyonun inversiyonu ayrılan grubun karakterine bağlıdır. Bütoksit iyonu için aktivasyon entropisinin düşük olması mekanizmanın bu tip olduğuna kanıt olarak gösterilebilir. İkinci ve daha mantıklı diğer bir yol ise, trigonal bipiramidal geçiş haline arkadan bir saldırı ile inversiyon oluşmasıdır (Şekil 2.13.). Bu tip bir mekanizmanın geçerli olduğuna delil olarak OH^- ya da MeO^- gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksi fosfazenlerin reaksiyonları verilebilir.



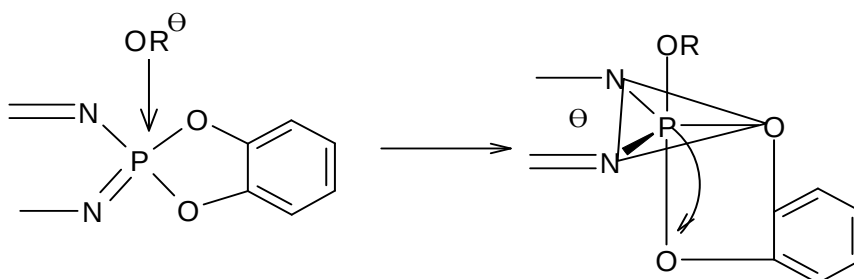
Şekil 2.13. Nükleofilik saldırı sonucu inversiyon oluşumu.

RO^- tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P–O–Ph birimini aksiyel pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelmeyebilir (şekil 2.14.). Böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



Şekil 2.14. OR^- grubunun aksiyal bağlanması

OH^- ve RO^- tarafından fosforda beş üyeli halkalı spiroarilofosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız süstitüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum beş üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları bulunmasının kolaylığını gösterir (Şekil 2.15). Böylece O–P–O bağı yaklaşık olarak $90-95^\circ$ olur. Bundan dolayı geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş üyeli halkanın varlığı ile düşer ve reaksiyon hızı artar. RO^- tarafından yapılan saldırının, OH^- tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür. Yani bir S_N^2 mekanizmasıdır. OH^- ve RO^- arasındaki farklar R grubunun polarizlenebilme özelliği yüksek olduğu zaman ortaya çıkar.

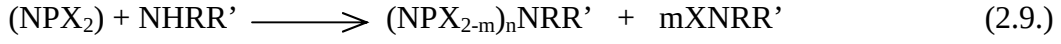


Şekil 2.15. OR^- grubunun ekvatoryal bağlanması.

2.5.3. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Aminlerle Reaksiyonları

Fosfazen kimyasında aminoliz reaksiyonları çok çalışılmıştır ve çok iyi bilinir. Primer ve sekonder aminlerin halofosfazenler ile reaksiyonlarından HX çıkması sonucu, aminofosfazenler oluşur (Reak 2.9.). Çıkan HX genellikle aminin bir mol fazlası veya trietilamin ve piridin gibi tersiyer bir amin kullanarak tutulur.

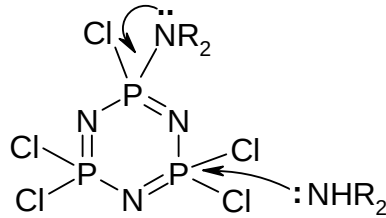
Bazı durumlarda reaksiyon sırasında oluşan aminofosfazen türevinin bazlığı, aminden fazla olur ve amin tuzu yerine fosfazen tuzu oluşur.



(X = F, Cl, Br ; R = alkil, aril.)

Birçok aminosiklofosfazen türevi, kararlı, beyaz katı kristal haldedir. Genellikle organik çözücülerde çözünürler. Bazı özellik gösterirler. Sulu ortamlarda, alkoksi fosfazenlere göre daha dayanıklıdır. Ancak yüksek sıcaklıklarda bozulma eğilimindedirler. Bu nedenle termal dayanıklılıkları sınırlıdır.

Klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonları, dietileter, benzen, toluen, asetonitril, kloroform ve tetrahidrofuran gibi organik çözücülerde yapılabilir. Literatürde bazı aminlerin sulu çözeltileri ile de reaksiyon yapıldığı belirtilmiştir. [Işıklan, 2002]. Sulu ortamda çıkış maddesinin veya ürünlerin hidroliz olma olasılığı yüksek olduğu için genellikle su ve nem ortamındaki reaksiyonlardan kaçınılmıştır. Klor atomlarının tamamının yer değiştirmesi için, aminin türüne göre, etkin şartlar gerekebilmektedir.



Şekil 2.16. Nongeminal değişim.

Aminler ile halojenlerin yer değişimi geminal veya nongeminal yoldan olabilir. Değişimin hangi yolu izleyeceği, aminlerin elektron verme gücüne, sterik engelliliğe ve çözücüye bağlıdır. Eğer geminal ve nongeminal izomer dağılımı var ise, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü yüksek ise, (PClR) grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğu artar ve fosfor

üzerinde kısmen negatif yük oluşur. Bu durumda ikinci aminin buraya bağlanması güçleşir (Şekil 2.16.). Böylece nongeminal ürün baskın olur ya da tamamen oluşur.

Hacimli aminlerde sterik engellilik nedeniyle aynı fosforla bağlanma güçleştiği için, nongeminal süstitüsyon olur. Bu özellikler genel bir eğilim olmasına rağmen bazı istisnai durumlar da söz konusudur. Örneğin tersiyerbütüilamin gibi hacimli bir aminin, nongeminal süstitüsyon vermesi beklenirken geminal süstitüsyon verir. Ayrıca fosfazene bağlı amino grubu ile, ikinci aminin hidrojen bağı oluşturması da geminal süstitüsyonu daha etkin yapar.

2.5.3.1 Trimerin aminoliz reaksiyonları :

Trimer, amonyak ve diğer aminlerle olan reaksiyonlarında farklı davranışlar gösterir. Amonyakta geminal yoldan değişim olurken, metilamin, etilamin gibi primer aminlerde S_N^2 mekanizması üzerinden nongeminal değişim olur. Sterik etkilerin yanında (β -haloetil) aminlerin reaksiyonlarında elektronik etkilerden dolayı geminal izomerlerin de oluştuğu bulunmuştur [Işıklan, 2002]. Bazı aminlerin izomer dağılımları Tablo 2.1. de verilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı amino fosfazen türevlerinin izomer dağılımları

Amin	$N_3P_3Cl_{6-n}(NRR')_n$		
	N = 2	n = 3	n = 4
NH_3	Geminal	--	
NH_2CH_3	nongeminal trans>cis	--	
$NH_2C_2H_5$	nongeminal trans>cis	Az miktarda	Geminal
$NH(CH_3)_2$	nongeminal trans>cis	geminal trans>cis	nongeminal ^(a)

$\text{NHC}_5\text{H}_{10}$	Nongeminal trans>cis	nongeminal ^(a) geminal	nongeminal cis
NHC_4H_8	Nongeminal trans>cis	nongeminal ^(a) geminal	nongeminal. cis>trans
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Nongeminal ^(a)	--	--

(a) Literatürde cis-trans oranı belirtilmemiştir. [Allen, 1991].

Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlere göre daha uyum içindedir. Birçok sekonder amin nongeminal süstitüsyon verir. Bu reaksiyonlar stereo ve regio selektiftir. Dimetilamin, dietilamin ve piperidin reaksiyonlarında genellikle trans-bis izomer baskın olarak oluşur. Reaksiyon ortamı değiştirilerek, geminal–nongeminal oranı ayarlanabilir. Bu bulguları açıklamak için “cis etki” önerilmiştir [Keat et al. 1966]. Buna alternatif olarak kinetik verilere dayalı “süstitüent çözücü etkisi” önerilmiştir [Goldschmidt and Licht, 1972]. N-Metilaminde cis ve trans izomerler karşılaştırılabilir oranda oluşur [Krishnamurty et al. 1976]. Dietilamin, dimetilaminden daha hacimli olmasına rağmen, cis-bis izomer, dietilaminde trans’a göre daha fazladır. Buradan açıkça görülebileceği gibi, ikinci klorun değişiminde, nükleofilin sterik etkisinin rolü çok azdır. N-Metilamin ve dibenzilamin gibi zayıf nükleofillerde cis etki oldukça azdır ve bu nedenle trans izomer az oluşur [Hasan et al., 1975].

Üçüncü klor değişiminde, trans nongeminal izomer ana bileşendir. Bunun yanında aromatik çözücülerde geminal izomer de oluşabilmektedir [Işıklan, 2002]. Sekonder aminlerin reaksiyonlarında çözücü olarak asetonitrilin kullanılması durumunda nongeminal – trans izomer oluşur. Bunun yanında aynı çözücü ortamında N-metilaminin reaksiyonunda geminal tris izomer ana bileşendir.

Dördüncü klor değişiminde, dimetilamin ve dietilaminde cis ve trans izomer en fazla oranlarda oluşur ve biraz da stereo izomerler oluşur. Aziridinde ise geminal bileşikler oluşur. Burada aziridin halkasının küçük olması, nükleofilliğinin düşük olması ve bazik karakteri etkilidir. Amonyak ve tersiyerbütüilaminin geminal bileşik oluşturması ”proton alınıp, hidrojen salınması (proton abstraction / chlorine elimination mechanisms)” ile açıklanmıştır.

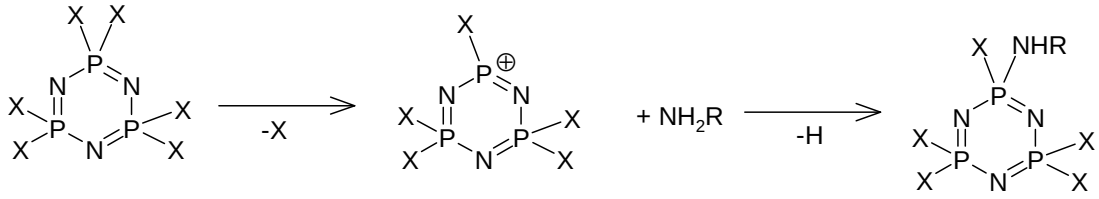
Pentakisaminoklorosiklotrifosfazatrien [$N_3P_3(NRR')_5Cl$] türevleri, çok nadir olarak bulunur. Hatta bu türde, primer amino grubu bulunduran bileşikler izole edilememiştir. Amin grubundan elektron salınması sonucu klor iyonlaşarak, S_N^1 mekanizması üzerinden, kolayca değişim gerçekleşir ve hekzaamino türevine dönüşür [Işıklan, 2002].

Aminoliz reaksiyonlarına etki eden faktörler

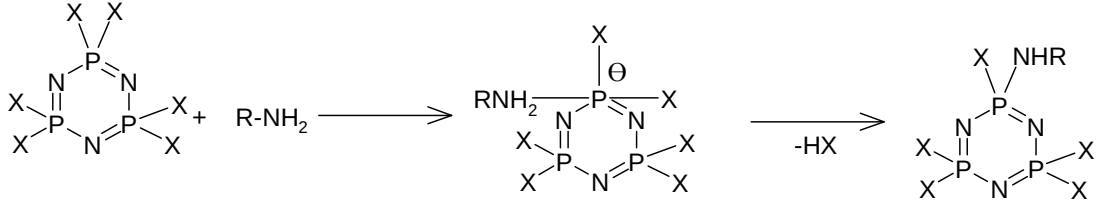
Çözücü etkisi : Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarına çözücünün etkisi kesin olarak anlaşılamamıştır. Bununla beraber çözücü değiştirilerek istenilen izomer miktarı artırılabilir. Örneğin tetramerin t-bütülin ile reaksiyonunda (mol oranı 1:4) 2,4-izomer seçimli olarak oluşur. Asetonitrilde ise 2,6-izomer ana üründür [Sau et al. 1977]. Bu tür reaksiyonlar için reaksiyon sonucu oluşan aminofosfazen türevini çözen, fakat reaksiyon sırasında oluşan amin tuzunu çözmeyen çözücüler idealdir. Ayrıca çözücünün reaksiyon mekanizması üzerine etkisi de göz önünde bulundurulmalıdır.

Sıcaklık etkisi : Yüksek sıcaklıklarda klorofosfazenlerin yer değiştirme reaksiyonları hızlanır ve değişen klor sayısı artar. Reaksiyonun kontrollü bir şekilde yürütmesi için düşük sıcaklıklarda reaksiyon başlatılarak yavaş yavaş sıcaklık yükseltilir. Mono ve bis amino türevlerinin oluşumu için oda sıcaklığı yeterlidir. Daha fazla yer değiştirme gerektiren türevlerin sentezi için yüksek sıcaklıklara çıkılmalıdır. Bu tür reaksiyonlar için uygun kaynama noktalı çözücülerin seçimine dikkat edilmelidir.

Fosfazenlerin aminoliz reaksiyon mekanizmaları: Fosfazenlerin aminoliz reaksiyonları genel olarak ünimoleküler (S_N^1) ve bimoleküler (S_N^2) mekanizmalar üzerinden yürür (Şekil 2.17. ve 2.18.). Bu mekanizmalardan hangisinin etkili olacağı çözücüye, nükleofilin elektronik ve sterik etkilerine bağlıdır. Bir reaksiyonda mekanizmalardan birisi veya ikisi birden etkin olabilir.

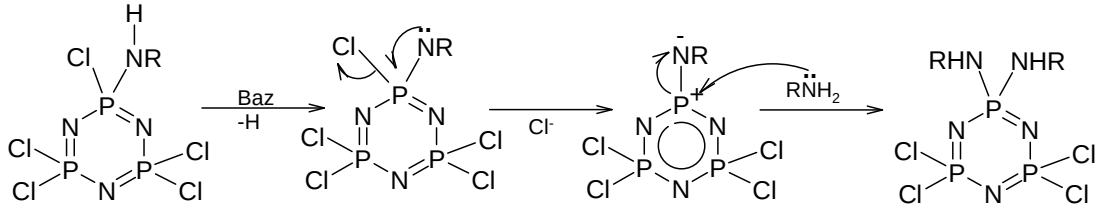


Şekil 2.17. S_N^1 reaksiyon mekanizması



Şekil 2.18. S_N^2 reaksiyon mekanizması.

Genel olarak nükleofilin bazlığı arttıkça aktivasyon enerjisinin de artması sonucu disosiyatif mekanizma, çözücünün polarlığının artması ile de asosiyatif mekanizmaya kayma gözlenir. Reaksiyon şartları fosfazenden X^- ayrılması için uygunsa X^- ayrılması sonucu fosfor atomunun sp^2 hibriti yaptığı düzlem üçgen geometriye sahip geçiş hali kompleksi oluşur. Bunun ardından katyona nükleofilin hızlı saldırısı gerçekleşir. Reaksiyon şartlarının X^- ayrılmasına uygun olmadığı durumlarda ise, süstitüsyon fosfor atomunun beşli koordinasyona sahip olduğu trigonal bipiramidal geometrideki geçiş halinin oluştuğu bimoleküler mekanizma üzerinden gerçekleşir. Primer aminlerle olan süstitüsyon reaksiyonlarında birinci aminin değişimi yukarıda belirtildiği gibi, şartlara bağlı olarak S_N^1 veya S_N^2 olabilir. İkinci aminin bağlanmasında ise, geminal izomer oluşumu disosiyatif mekanizma üzerinden, nongeminal izomer oluşumu da asosiyatif mekanizma üzerinden yürür. Geminal izomer oluşumunda baz, aminofosfazenden bir proton yakalar ve bunu klor iyonunun çıkışı izler. Oluşan fosfinimin bileşiğine aminin etkisi ile geminal bileşik oluşur (Şekil 2.19.).



Şekil 2.19. Geminal izomer oluşum mekanizması.

Bu mekanizma “proton abstraction / chloride elimination (proton alıp klorür verme)” mekanizması olarak adlandırılır. Reaksiyonda hız belirleyici basamak, fosforimin ara bileşiğinin oluştuğu basamaktır. Tetrahidrofuran ortamında yapılan deneysel çalışmalarda hız ifadeleri bulunmuştur [Gabay and Goldschmidt 1981]. Hız ifadesi, geminal izomer oluşumu için eşitlik (2.1.)’de ve nongeminal izomer oluşumu için ise (2.2.)’de verilmiştir. Bu iki eşitliğin taraf tarafa bölümünden ise (2.3.) eşitliği elde edilir.

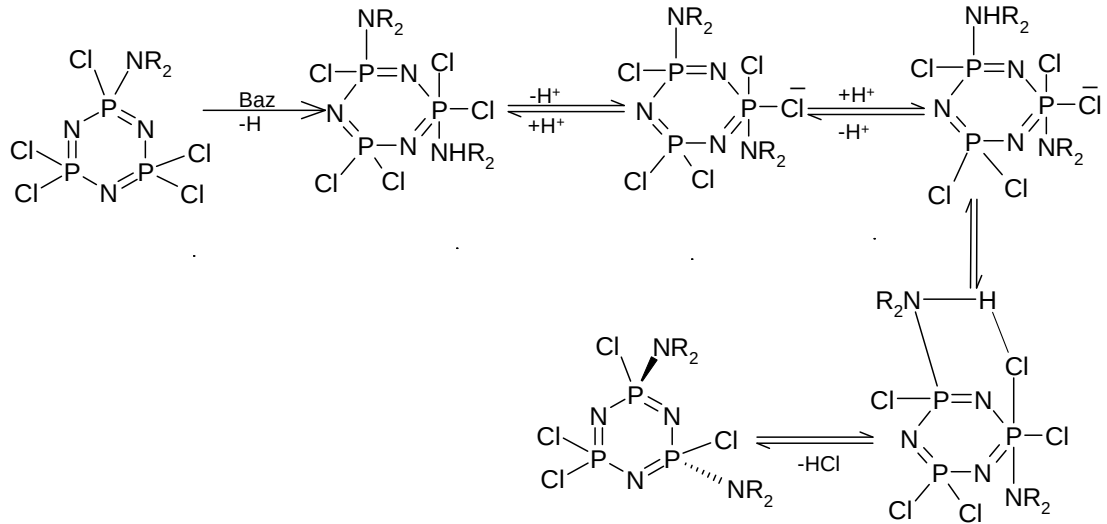
$$\frac{dgem}{dt} = k_1[substrat][baz] \quad (2.1.)$$

$$\frac{dnongem}{dt} = k_2[substrat][baz] \quad (2.2.)$$

$$\frac{dgem}{dnongem} = k_3[substrat][baz] \quad (2.3.)$$

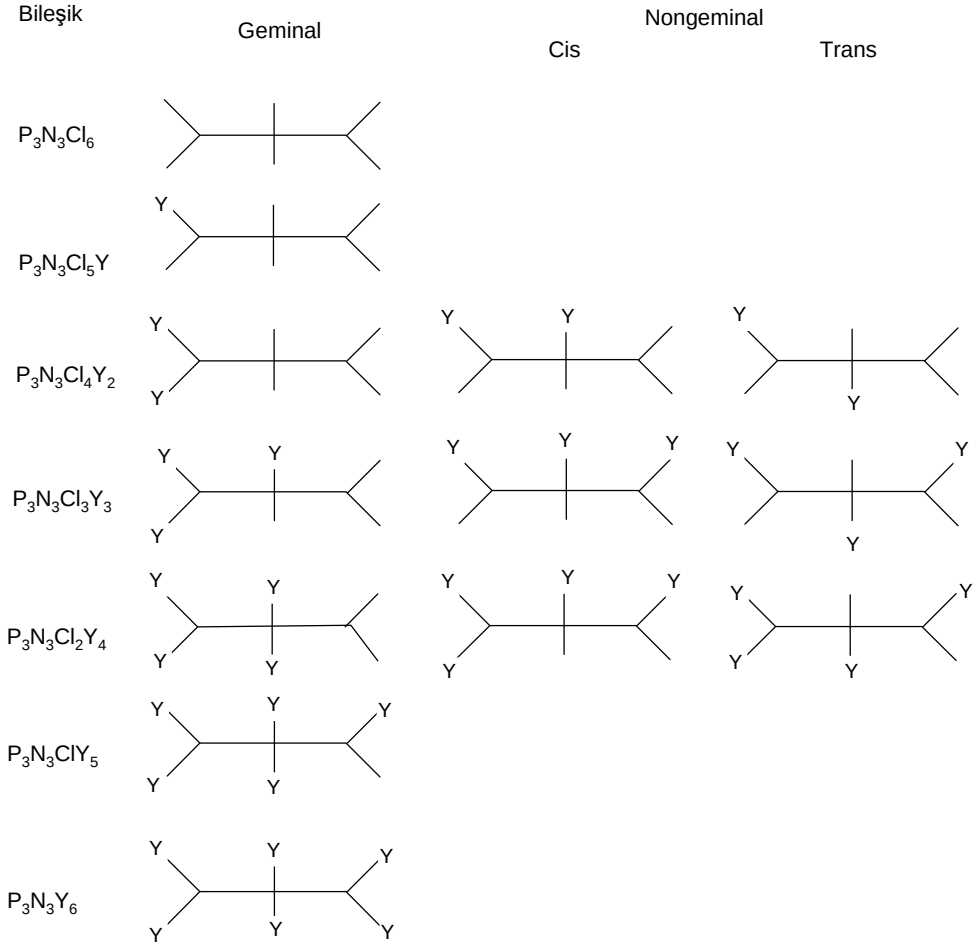
$$k_3 = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.4.)$$

Buna göre, geminal izomer oluşumuna aminin derişimi, aminin cinsi ve çözücü etkilerinin yanında, tuz tutucu olarak kullanılan bazın derişimi de doğrudan etkilidir. İzomer oranı kullanılan bazın derişimi ile orantılıdır. Bunun yanında amin de baz olduğu için aminin bazlığı ve çözücünün bazlığı da etkili olurlar. Sekonder aminlerin reaksiyonları primer aminlerdeki nongeminal izomer oluşumu ile aynı mekanizma üzerinden yürür. Goldschmidt ve Goldstein bunu deneysel olarak kanıtlamışlardır (1981). Nongeminal değişimde trans izomerin tercihli olması cis ve trans izomer arasındaki $\Delta S^\ddagger$ ’e bağlıdır. Trans tercihi “çözücü etkisi” ile açıklanmıştır. Reaksiyon mekanizması şekil 2.20.’de verilmiştir.



Şekil 2.20. Trans izomer oluşum mekanizması.

Aminoliz reaksiyonlarında oluşan izomer türleri : İkinci halojen atomunun süstitüsyonundan itibaren geminal ve nongeminal izomerlik, nongeminal süstitüsyonda ise cis – trans izomerliği ortaya çıkmaya başlar. Aminoliz reaksiyonlarının termodinamik verilerinden, cis izomerliğin termodinamik olarak tercih edildiği ve herhangi bir reaksiyon sonucunda bir izomer dağılımı söz konusu ise reaksiyonun termodinamik kontrollüden çok, kinetik kontrollü olduğu belirtilmiştir [Işıklan, 2002]. Süstitüsyon reaksiyonlarında toplam olarak trimerin 12 ve tetramerin ise 33 çeşit izomer oluşturma olasılığı vardır. Bu tezin kapsamı içinde bunlardan yalnızca trimerin izomerleri gösterilmiştir. (Şekil 2.21.)



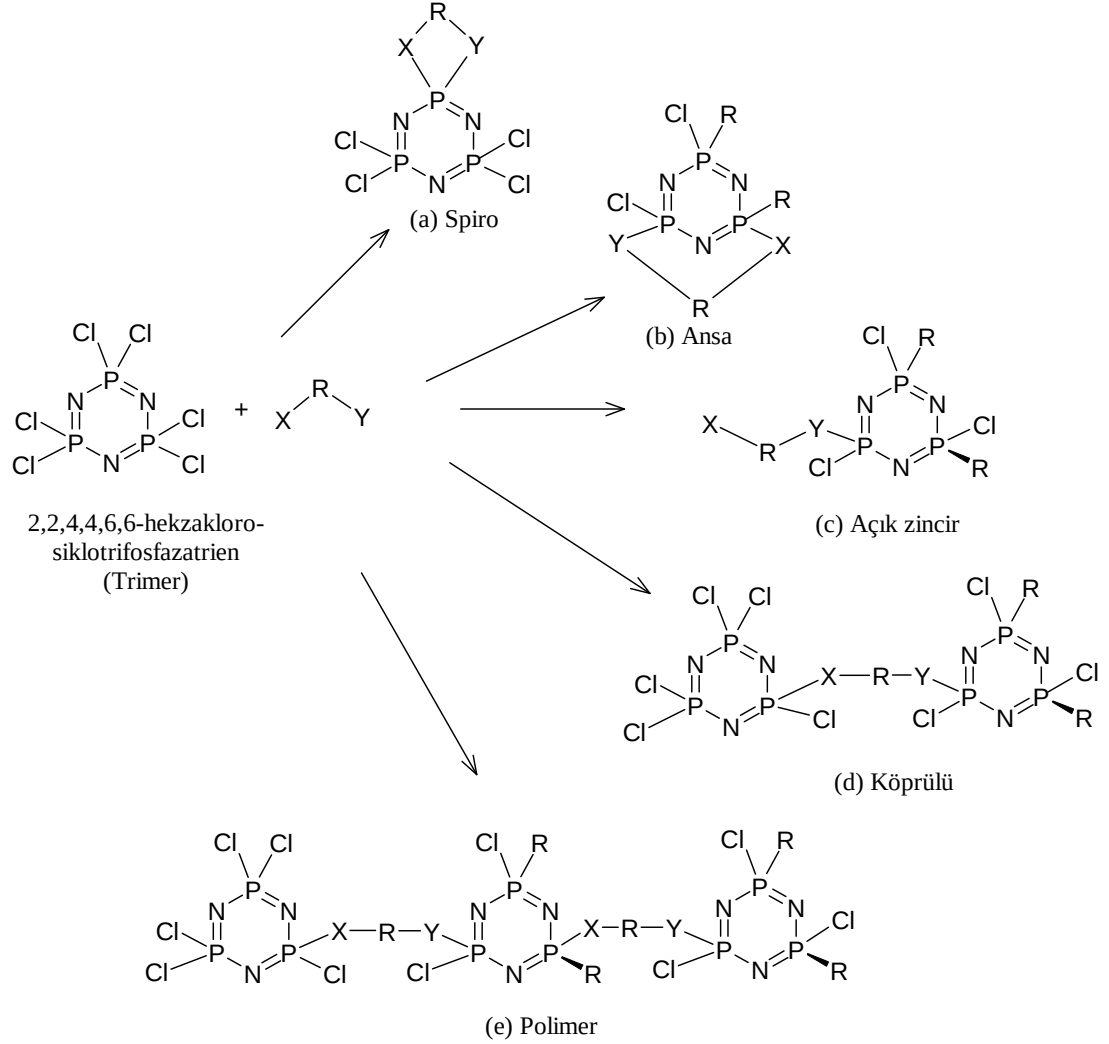
Şekil 2.21. Siklotrifosfazatriende oluşabilecek geminal ve nongeminal izomerleri

2.5.4. Hekzaklorosiklotrifosfazenin Disüstitüe Bileşiklerle Reaksiyonları

Trimerin difonksiyonlu bileşiklerle reaksiyonları da incelenmiş ve olası ürünler sınıflandırılmıştır. Bunlar ;

- Spiro: Reaktifin her iki ucunun da aynı trimer halkasının, aynı P atomuna bağlı olduğu durumdur. (Şekil 2.22.a)
- Ansa: Reaktifin uçlarının aynı trimer halkasının farklı P atomlarına bağlı olduğu durumdur. (Şekil 2.22.b)
- Açık uçlu: Reaktifin bir ucu halkadaki P atomuna bağlı iken diğer ucunun serbest kaldığı durumdur. (Şekil 2.22.c)
- Köprülü: Reaktifin uçlarının farklı iki trimer halkasındaki birer P atomuna bağlı olduğu durumdur. (Şekil 2.22.d)

➤ Polimer: Çok sayıda trimer halkasının reaktifler üzerinden birbirine eklenmiş, uzun zincirli durumdur. (Şekil 2.22.e) şeklinde sayılabilir. Bu durumlar Şekil 2.22.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.22. Trimerin difonksiyonlu bileşiklerle olan reaksiyonlarında elde edilebilecek olası ürün yapıları.

3. FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN YAPI AYDINLATMASINDA SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopi, son yıllarda yapı aydınlatmanın vazgeçilmez yöntemlerini oluşturmaktadır. Modern teknolojinin en geniş biçimde kullanıldığı spektroskopi yöntemleri, özellikle yeni sentezlenen bileşiklerin yapısını aydınlatmada önemli yararlar sağlamaktadır. Aslında spektroskopi günümüzde pek çok yöntemin genel bir adıdır. Bunların başlıcaları Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (N.M.R), Kütle spektroskopisi (M.S.), Kızılötesi spektroskopisi (I.R), Morötesi ve görünür bölge spektroskopisi (U.V.), elektron rezonans spektroskopisi (E.S.R.), X-Işını kırınım spektroskopisi gibi yöntemler yapı aydınlatmada pek çok uygulama alanı bulmuş ve özellikle sentez kimyasında önemli kolaylıklar sağlamışlardır. Bu tezin kapsamı ve elde edilen bileşiklerin yapı aydınlatmasında kullanılan yöntemler üzerinde özellikle durulacaktır. Bu yöntemler ^1H NMR, ^{31}P NMR, ve M.S. teknikleridir.

3.1. Kütle Spektrometrisi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkında çeşitli bilgiler, pozitif iyon kütle spektrometrisinden elde edilebilir.

Pozitif iyonların kararlılığı : Kloro fosfazenler ile yapılan kütle spektrometrisi çalışmalarında, siklik klorofosfazen katyonlarının, özellikle zincirlere göre daha kararlı oldukları görülmüştür. Bundan dolayı, siklik türler $(\text{N}(\text{PCl}_2)_{3-5})$ parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat $(\text{N}(\text{PCl}_2)_6)$ bileşiği siklik trimere, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_7)$ bileşiği ise siklik trimer ve siklik tetramere parçalanırlar. $(\text{N}(\text{PCl}_2)_8)$ bileşiği de trimer ve tetramerle birlikte pentamer vererek parçalanır. Yüksek yapılı olan 6 ve 8 li siklik türler de yoğun siklik katyonları verirler. Trimer ve tetramer için çift – elektron iyonunun bağıl bolluğu, tek – elektron iyonununkinden daha büyüktür. Çift – elektron iyonu, birden fazla veya daha az klor atomuna sahip tek – elektron iyonlarına göre daha fazla bolluğa sahiptir.

Bunun nedeni σ -bağ sistemindeki sp^2 fosfor orbitallerinin daha etkin biçimde örtüşmeleridir.

İyonizasyon potansiyelleri : İyonizasyon potansiyelleri, elektron çarpma (EI) ve fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 3.1. de bu değerlerden bazıları verilmiştir. Bir elektronun ligandlardan değil iskelet π – sisteminden koptuğu birinci iyonizasyon potansiyellerinden açıkça görülebilir.

Tablo 3.1. Bazı fosfazen bileşiklerinin iyonizasyon potansiyelleri

Bileşik	1. İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Bileşik	1. İyonizasyon Potansiyeli (eV)
(NPF ₂) ₃	11.4	N ₃ P ₃ Cl ₂ Br ₄	9.60
(NPF ₂) ₄	10.7	N ₃ P ₃ ClBr ₅	9.47
(NPF ₂) ₅	11.4	(NPBr ₂) ₃	9.56
(NPF ₂) ₆	10.9	(NPBr ₂) ₄	9.21
(NPF ₂) ₇	11.3	[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₃	10.43
(NPF ₂) ₈	10.9	[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₄	10.01
(NPCL ₂) ₃	10.26	[NP(OMe ₂)] ₃	9.29
(NPCL ₂) ₄	9.80	[NP(Ome ₂)] ₄	8.83
(NPCL ₂) ₅	9.83	[NP(Oph ₂)] ₃	8.83
(NPCL ₂) ₆	9.81	[NP(Oph ₂)] ₄	8.70
(NPCL ₂) ₇	9.80	[NP(Nme ₂)] ₃	7.85
N ₃ P ₃ Cl ₅ Br	9.38	[NP(Nme ₂)] ₄	7.45
N ₃ P ₃ Cl ₄ Br ₂	9.80	(NPMe ₂) ₃	8.35
N ₃ P ₃ Cl ₃ Br ₃	9.72	(NPMe ₂) ₄	8.35

Paddock, Mitchell ve çalışma arkadaşları, çift $d\pi$ - $p\pi$ sistemine dayanarak iyonizasyon potansiyel verilerini açıklamışlardır. Buna göre;

- a) $(NPX_2)_3$ veya 4 için birinci iyonizasyon potansiyelleri, $X = NMe_2 < Me < OPh < OMe < Br < Cl < OCH_2CF_3 < F$ düzeninde artar. Bu sıra ligandların elektronegativitesine paraleldir.
- b) Siklik tetramerler, trimerlere göre daha düşük iyonizasyon potansiyellerine sahiptir. Bu nedenle katyon oluşumu sırasında elektronun uzaklaştırılması, bağ yapmamış elektron çiftinden çok, bağ yapmış bir orbitalden gerçekleştirilir.
- c) Florofosfazenlerin homolog serilerinde $(NPF_2)_3$ iyonizasyon potansiyelleri değişimlidir. Tek sayıda monomer birimine sahip türler, çift sayıda monomer birimine sahip türlere göre daha yüksek değerlere sahiptir.
- d) Klorofosfazen serilerinde, iyonizasyon potansiyellerinde böyle bir değişim meydana gelmez. Tetramer, pentamer, hekzamer ve heptamer benzer iyonizasyon potansiyellerine sahiptirler. Bunların hepsi, trimerden daha düşük değer gösterir. $(NPCl_2)_3$ bileşiğine bir Br katılması, iyonizasyon potansiyelinde ciddi bir azalmaya neden olur. Halbuki katılan brom atomu çok az bir etkiye sahiptir.

3.2. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Nükleer Manyetik rezonans spektroskopisi hızla gelişen ve son derece kullanışlı sonuçlar vererek yapı aydınlatmaya hizmet eden bir spektroskopi dalıdır. Organik kimyada yaygın kullanılan ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri yanında fosfazen kimyasında ^{31}P NMR tekniği de kullanılır. P atomunun ($I = \frac{1}{2}$) spinine sahip olması buna olanak sağlar. Genellikle NMR tekniği iki tip yapı bilgisi sağlar. Birincisi, pozisyonel ve cis – trans izomerliklerini aydınlatmak, ikincisi de dikkatli bir yorumla moleküldeki elektronik düzenlemeleri ve iskelet esnekliği hakkında bilgi sağlamaktır.

NMR çalışmaları, fosfazenlerin yapı aydınlatma çalışmalarında yoğun şekilde kullanılmış ve özellikle dimetilamino türevleri ayrıntılı olarak ^1H ve ^{31}P NMR yöntemleri ile çözümlenmiştir. Fenil, metoksi, etoksi, trifloroetoksi, izopropoksi, fenoksi, merkapt, amino ve floro türevleri de yapısal olarak NMR teknikleri ile tanımlanmıştır.

Fosfazen bileşiklerinde ^{31}P NMR kaymaları : Bazı bileşikler için ^{31}P NMR kayma verilerini içeren bir tablo, aşağıda verilmiştir (Tablo 3.2.). Tablodaki değerler %85'lik fosforik asit veya trietilfosfata göre göreceli kimyasal kaymalardır. [Phosphorus-Nitrogen compounds. H.R. Allcock 1972].

Tablo 3.2. Bazı bağlı grupların ^{31}P NMR kayma değerleri.

Grup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	-20
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{F}$	-23.0
PClPh	$(\text{NPClPh})_3$ – cis	-29.4
PClPh	$(\text{NPClPh})_3$ – trans	-30.3 , -32.7
$\text{PCl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})$	$[\text{NPCl}(\text{NC}_5\text{H}_{10})]_4$	-1.7
PPh_2	$(\text{NPPh}_2)_3$	-14.3
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_4\text{Ph}_2$ – gem	-30.4
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_2\text{Ph}_4$ – gem	-27.3
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ – gem	-20.6

Bazı bileşik türlerine göre bağlı grupların alabileceği kayma değeri aralıkları da Tablo 3.3.'de gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Bazı birimlerin ^{31}P NMR kimyasal kayma aralıkları

Birim	^{31}P kayma alanı (ppm)	Birim	^{31}P kayma alanı (ppm)
PCl_2 (trimerler)	-14 den -23'e	PCl_2Ph	-32
PClPh_2	-40	PPh_2 (lineer)	-2.4 den -55'e
$\text{P}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ (polimer)	+8		

Fosfora bağlı ligandlar doğal olarak, fosforun kimyasal kayma değerini etkiler. Bu etki, ligandın niteliği hakkında da bilgi sağlaması bakımından önemlidir. Heatley ve Todd, R grubuna bağlı fosfor için kimyasal kayma değerinin $\text{R} = \text{OPry} > \text{OEt} > \text{F} > \text{OCH}_2\text{CF}_3 > \text{OMe} > \text{Cl} > \text{NMe}_2$ sırasına göre değiştiğini göstermişlerdir.

Bu sıraya göre daha elektronegatif ligandlar fosfordan elektron çeker ve iskelet azot atomlarının çiftlenmemiş elektronlarının fosfora doğru delokalizasyonunu artırır. Böylece kimyasal kayma yüksek alana (pozitif yöne) kayar.

Diğer fosfor atomlarına bağlı ligandlar da fosfor atomunun kimyasal kayması üzerine etkilidir. Komşu fosfor atomlarındaki süstitüentin F ve fenil olmasına göre hekzaflorosiklotrifosfazendeki, PF₂ grubunun ³¹P kimyasal kayması, 8.6'dan 13.9'a kadar değişebilmektedir. Güçlü bir elektron çekici grubun, özellikle fosfor atomu üzerindeki daha az elektron çekici bir grupla yer değiştirmesi, meta pozisyonundaki fosforun perdelenmesini artırır.

Siklik tetramer ve daha büyük halkalar veya yüksek polimerler pozitif kayma gösterirken, birçok siklotrifosfazen negatif kayma gösterir. Bunun sebebi tetramer ve polimerlerin sahip oldukları esneklik olabilir. İskelet bağının bükülebilmesi, fosfor etrafında π – bağ simetrisini geliştirir ve perdeleme de bu nedenle artar. Bunu destekleyen bir bulgu da bazı yüksek polimerlerin -80 °C ile +80 °C arasında ısıtılmasıyla kimyasal kaymalarının daha artması olmuştur. Çünkü yüksek sıcaklıkta bağların bükülebilirliği de artmaktadır.[Krishnamurty and Sau]

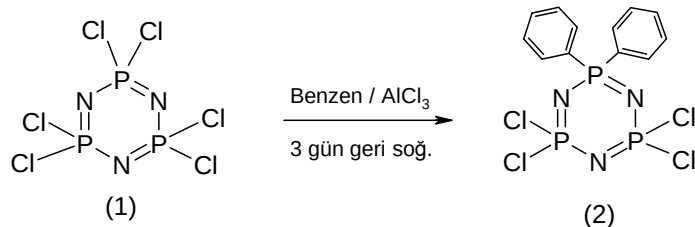
4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Maddeler.

Tablo 4.1. Sentezlerde, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

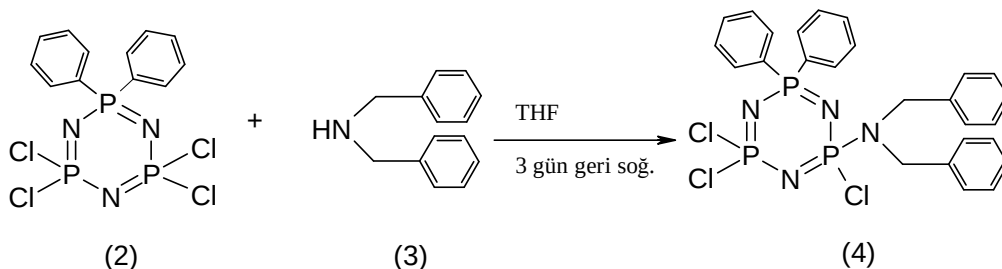
Adı	Üretici firma	Katalog No	Özelliği
Alüminyum klorür	Merck Ltd.	801082	Susuz, Sentez için
Benzen	Merck Ltd.	822256	Ekstra saf, >99.0%
Dibenzilamin	Fluka Ltd.	101782	Sentez için, $\geq 95\%$
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, $\geq 99.0\%$
Fosfonitrilik klorür (trimer)	Fluka Ltd.	79562	$\geq 98.0\%$
n-Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf, $\geq 95.0\%$
Hidroklorik asit	Merck Ltd.	100319	Sentez için , 32%
Petrol eteri	Fluka ltd.	77380	(40-70°)
1,3-Propandiol	Merck Ltd.	807481	Sentez için, $\geq 98.0\%$
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0.200 mm
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	106649	Susuz, min 99.0%
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60%
Tetraetilenglikol	Merck Ltd.	808619	Sentez için, >97%
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, >99.0%

4.2. 2,2,4,4,6,6–Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’in Friedel – Crafts Reaksiyonu ile Fenillenmesi



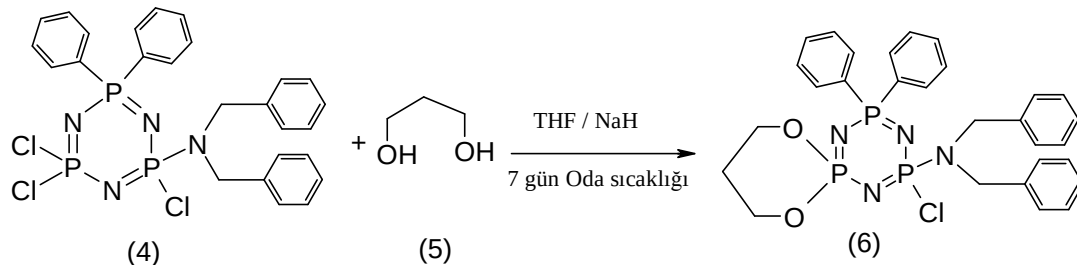
Literatürde belirtildiği şekilde [Acock,1963] 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien hazırlandı. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (15 g; 43,2 mmol) 130 ml kuru benzende çözüldü ve çözelti sıvı buz – tuz banyosunda soğutuldu. Susuz, toz alüminyum klorür (11,6 g; 86,9 mmol) hızlı bir şekilde ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra 3 gün geri soğutucu altında ısıtıldı. (Yağ banyosu sıcaklığı yaklaşık 95 °C – 100 °C) Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Buzlu, 2 N 400 ml HCl çözeltisine döküldü. Sulu faz benzen ile 5-6 kez ekstrakte edildi. Benzen fazları birleştirildi ve Na₂SO₄ ile kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda, kısmen vakum uygulanarak, benzen uzaklaştırıldı. Ham ürünün ayrılması için uygun bir kolon (3,5 cm, 90 cm) silikajelle (200 g. 70-230 mesh) dolduruldu. Yürütücü olarak önce petrol eteri kullanılarak reaksiyondan etkilenmeden kalan trimer geri alındı. Kolondan, trimer gelişi bittikten sonra petrol eteri – benzen (4:1) karışımı çözücü olarak kullanıldı ve kolondan, 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (8,62 g; % 46) alındı. Ürünün erime noktası 93°C (literatürde 95–100 °C) ve R_f değeri 0,8 (DCM:Hekzan 1:1)’dir.

4.3. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Dibenzilaminin Reaksiyonu



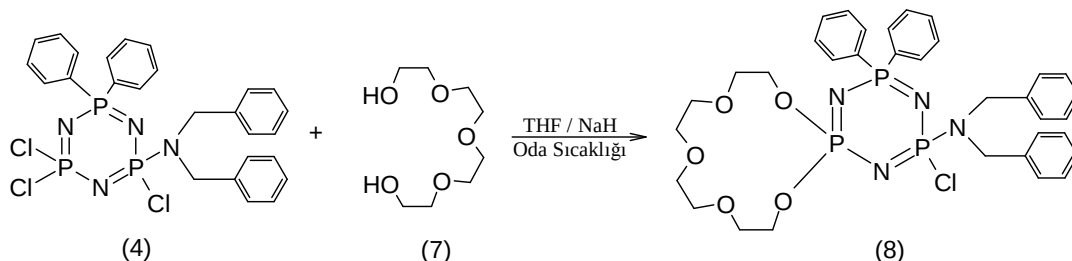
2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien literatürde [Beşli et al., 2002] belirtildiği şekilde hazırlandı. 250 ml'lik üç boyunlu balonda, 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (4,85 g; 11,25 mmol) 80 ml kuru tetrahidrofuran (THF) içinde çözüldü. Üzerine dibenzilamin (6,2 g; 31,63 mmol) ilave edildi. 3 gün geri soğutucu altında THF kaynama sıcaklığında ısıtıldı. TLC ile kontrol edilerek başlangıç maddesinin kalmadığı görüldü. Reaksiyon karışımı dibenzilaminkorürlerin uzaklaştırılması için sinterli filtreden (G4) süzüldü. Çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün üzerine 200 ml saf su konuldu ve iki defa diklorometanla ekstrakte edildi. Diklorometan fazları birleştirilip Na_2SO_4 ile kurutuldu ve çözelti konsantre edildi. Diklorometan-hekzan (1:1) çözücü sistemiyle TLC'de R_f değerleri farklı iki nokta görüldü (R_f değerleri 0,7 (4) ve 0,8 (3)). 70 gram silikajelle (70-230 mesh) doldurulmuş kolondan (3,5 cm; 90 cm) diklorometan-hekzan (1:10) çözücü sistemiyle ilk olarak 2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (4) (3,01 g; % 45,3), ikinci olarak reaksiyona girmeden kalan dibenzilamin alındı. Ürünün (4) erime noktası 139 °C'dir ve beyaz kristal yapıdadır.

4.4. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotri-fosfazatrien ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu



2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (3,01 g; 5,07 mmol) 100 ml'lik 3 boyunlu balonda, 50 ml kuru THF'de çözüldü. Argon atmosferinde, reaksiyon karışımına önce 1,3-propandiol (0,386 g; 5,08 mmol) sonra NaH (0,5 gram %60'lık) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 7 gün devam etti. Bu süre içerisinde reaksiyon yürüyüşü DCM çözücü sistemiyle TLC'de izlendi. Reaksiyon karışımı oluşan NaCl'leri uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü ve çözücü kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Ham ürün DCM çözücü sistemiyle TLC'de incelendiğinde Rf değerleri farklı (Rf = 0,6 ve Rf = 0,45) iki leke görüldü. Rf değerlerinin başlangıç maddesinin Rf değeriyle karşılaştırılmasından önde yürüyen maddenin reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesi (4) olduğu anlaşıldı. 70 gram Silikajel (70-230 mesh) ile doldurulmuş kolondan (3,5 cm, 90 cm) hekzan - DCM (3:1) sistemi ile, ilk olarak başlangıç maddesi, ikinci olarak 2,2-difenil-4-dibenzilamino-6,6-(1',3'-propandioxi)-4-klorosiklotrifosfazatrien (6) (0,179 g; % 5,7) alındı. Ürünün (6) erime noktası 173 °C'dir ve kristal yapıdadır.

4.5. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotri-fosfazatrien ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu



2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (1,48g; 2,5 mmol) argon atmosferinde, 250 ml'lik 3 boyunlu balonda, kuru THF içinde çözüldü. Reaksiyon ortamına önce TEG (0,582 g; 3 mmol) daha sonra NaH (0,24 g; % 60'lık) ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 15 gün devam etti. Bu süre içinde reaksiyon yürüyüşü THF:Hekzan (1:1) çözücü sisteminde TLC ile izlendi. Reaksiyon karışımı oluşan NaCl'leri uzaklaştırmak için sinterli filtreden (G4) süzüldü ve çözücüsü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün THF:Hekzan (1:1) çözücü sisteminde TLC ile incelendiğinde Rf değerleri farklı 3 ürün görüldü. Reaksiyon karışımı, silikajel (70-230 mesh, 150 g.) ile doldurulmuş kolona (3 cm, 120 cm) yüklendi. Kolondan saf olarak yalnızca 2,2-difenil-4-dibenzilamino-6,6-[oksitetra(etilenoksi)]-4-klorosiklotrifosfazatrien bileşiği (8) alındı (0,05 g; % 2,7). Diğer ürünler kolondan saf olarak izole edilemedi. (8) numaralı ürün yağimsı durumdadır.

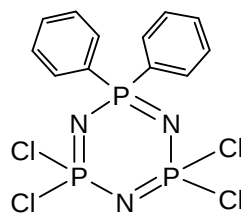
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, 2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-trikloro-siklotrifosfazatrien bileşiğinin, difonksiyonlu bileşiklerle reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve elde edilen bileşiklerin yapısını aydınlatarak fosfazen kimyasına yeni bileşikler sunmaktır.

Bu amaç doğrultusunda önce heksaklorosiklotrifosfazatrien bileşiği $AlCl_3$ varlığında, benzen ile etkileştirildi ve 2,2-difenil-4,4,6,6-tetrakloro-siklotrifosfazatrien bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşiğin dibenzilamin ile reaksiyonundan 2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien elde edildi. Bu bileşiğin 1,3-propandiol ve tetraetilenglikol ile reaksiyonları incelendi.

Elde edilen ürünlerin yapıları ^{31}P NMR, ^1H NMR, MS spektrometrik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışıldı. Elde edilen spektrumlar için aşağıda verilen yorumlar yapıldı.

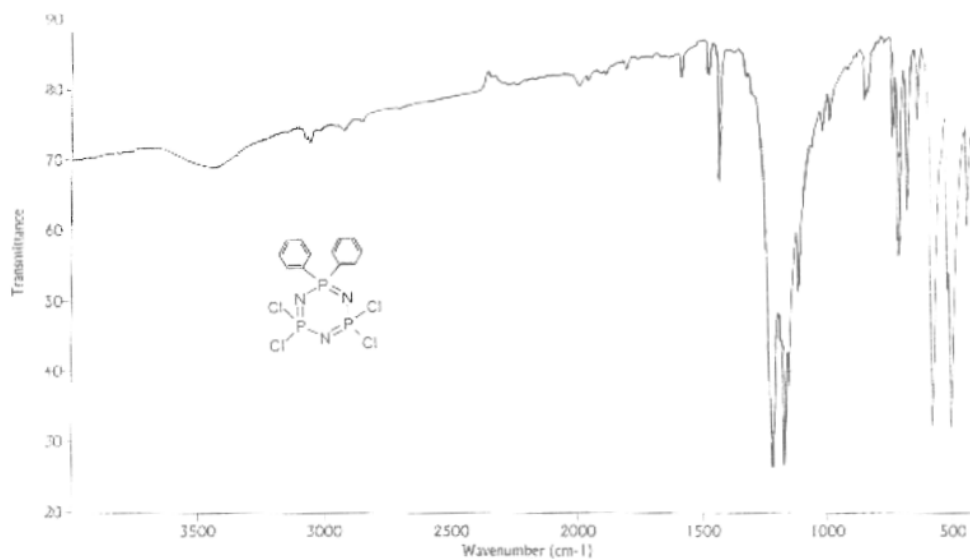
5.1. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



(2)

Şekil 5.1. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapısı

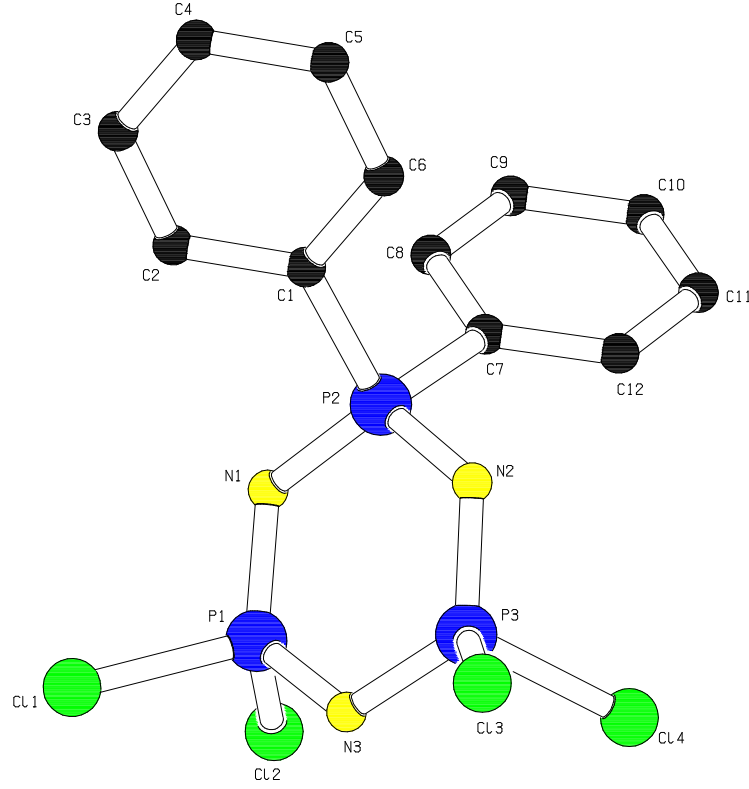
Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin AlCl_3 varlığında Friedel-Craft reaksiyonu ile fenillenmesi sonucu geminal difeniltetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği (2) elde edildi. Bu bileşiğin erime noktası 93°C (literatürde e.n. $93\text{-}95^\circ\text{C}$)dir. Bu bileşiğin yapı incelemeleri şu şekildedir.



Spektrum 5.1. (2) Nolu Bileşiğin FT-IR Spektrumu

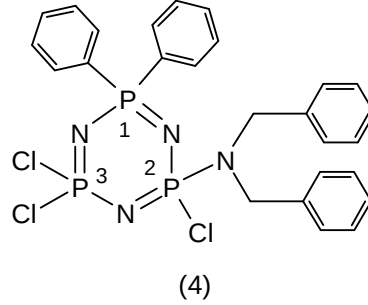
FT-IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ (KBr) : 3050 (aromatik C–H gerilmesi); 1591, 1484, 1440 (Aromatik C=C gerilmeleri); 1221,1174 (P=N gerilmeleri); 583, 527 (P–Cl gerilmesi) (Spektrum 5.1.).

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de incelendi.(Spektrum 5.2.)
Bileşiğe ait veriler Ek-1’de tablo halinde verilmiştir.



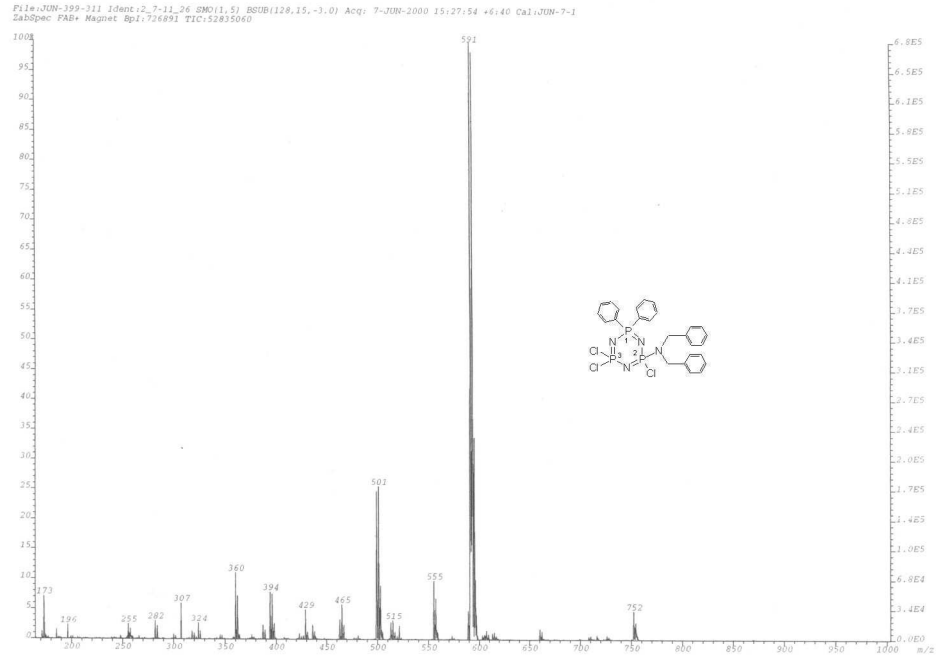
Spektrum 5.2. (2) Nolu Bileşiğin X- ışını Kırınım Yöntemiyle Çözülmüş Görüntüsü.

5.2. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotri-fosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



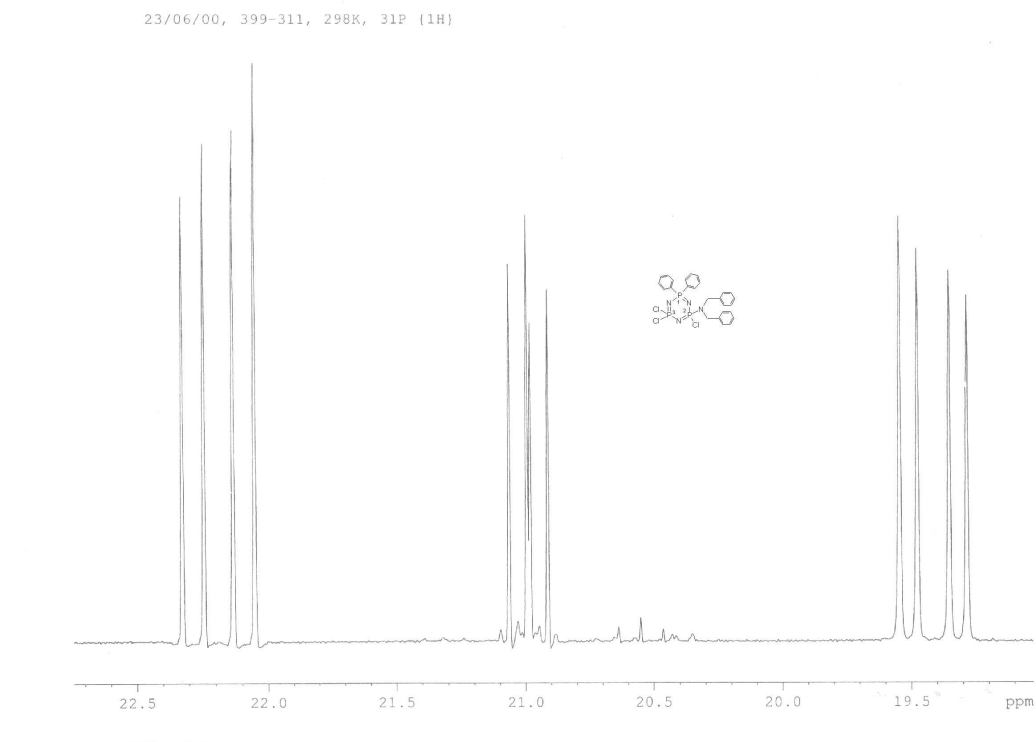
Şekil 5.2. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin Yapısı

2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (2) bileşiği ile dibenzilaminin reaksiyonu sonucu 2,2-difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien (4) bileşiği elde edildi. Bu bileşiğe ait yapı değerlendirmeleri şu şekildedir:



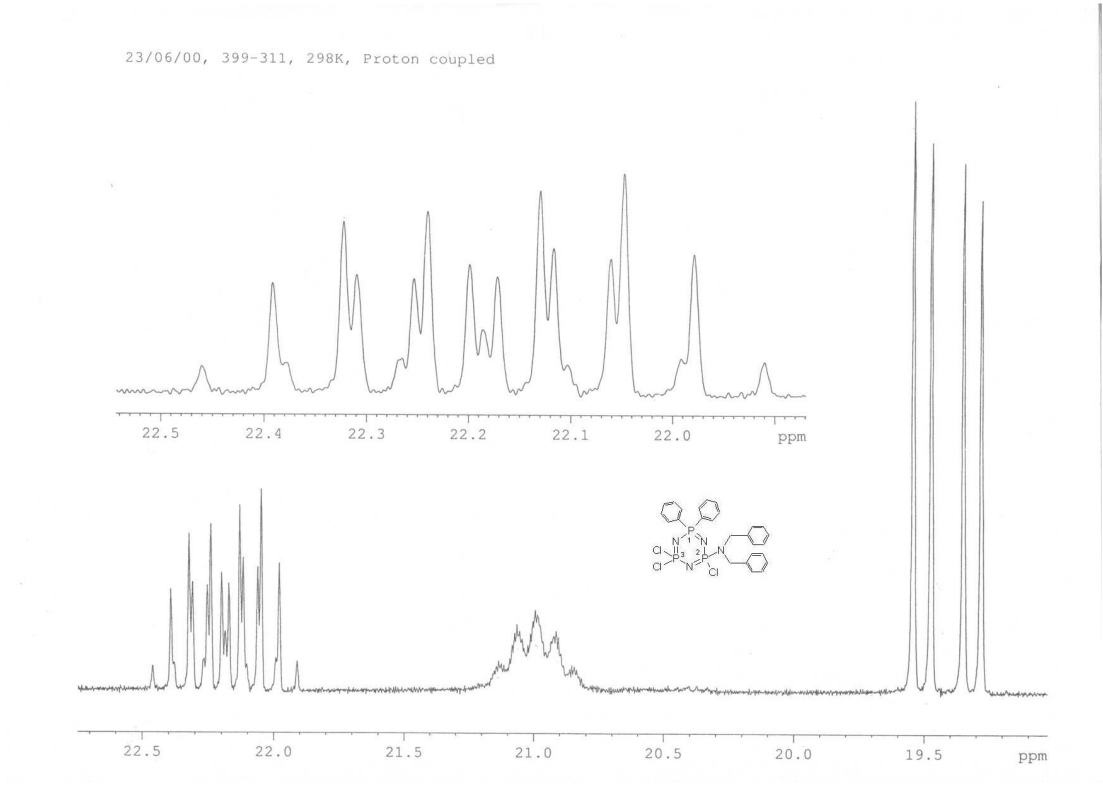
Spektrum 5.3. (4) Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu

MS (Fast Atom Bombardment) (FAB) m/z (%) : 591 (100) $[M]^+$, 555 (12) $[M-Cl]^+$, 515 (4) $[M-C_6H_5]^+$, 501 (25) $[M-C_7H_7]^+$, 465 (7), 429 (6), 394 (8), 360 (12), 307 (7) (Spektrum 5.3.)



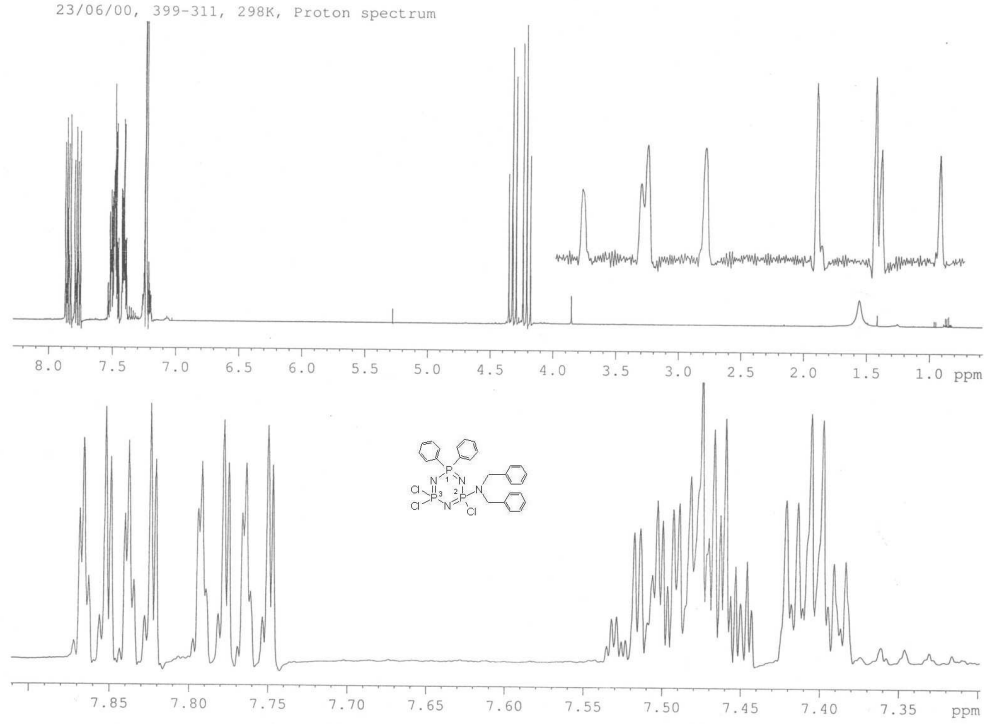
Spektrum 5.4. (4) Nolu Bileşiğın Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu : $[N_3P_3Cl_4(OCH_2CH_2)_4O]$ bileşiğinin dış referans olarak kullanıldığı $CDCl_3$ içinde alınan **protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR** spektrumunda, beklendiği gibi 3 farklı P atomu görülmektedir. Her bir fosfor atomu diğer iki P atomundan dolayı dörde yarılmıştır. $\delta = 19.2-19.6$ ppm arasındaki dörtlü pik PCl_2 grubunun fosfor atomuna, $\delta = 20.9-21.1$ ppm arasındaki dörtlü pik PPh_2 grubunun fosfor atomuna ve $\delta = 22-22.4$ ppm arasındaki dörtlü pik ise $[PCl(C_7H_7)_2N]$ grubunun fosfor atomuna aittir (Spektrum 5.4.).



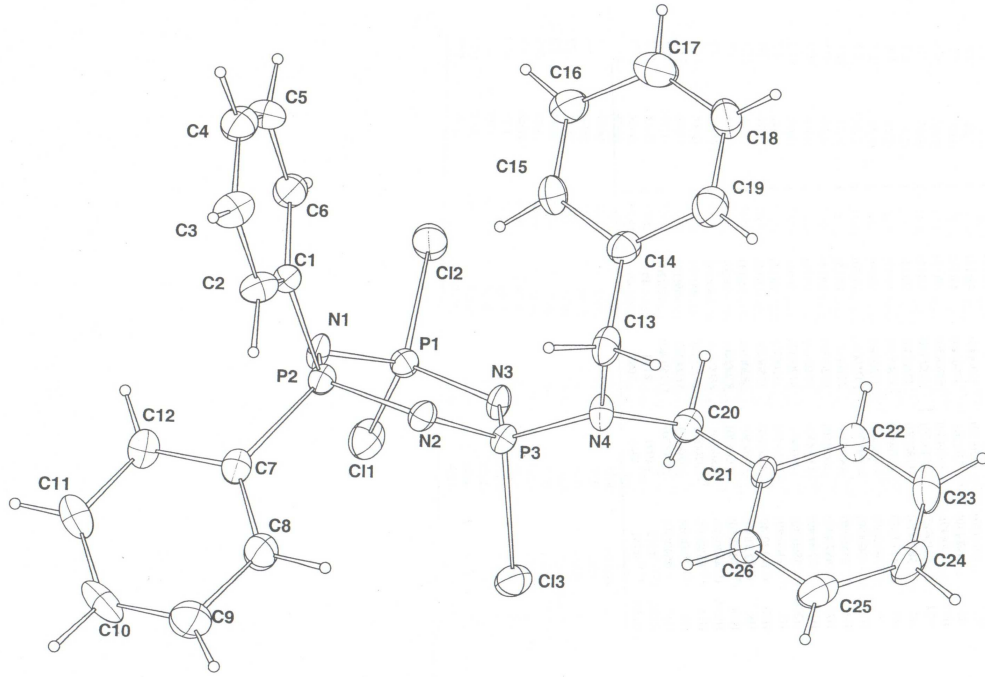
Spektrum 5.5. (4) Nolu Bileşiğın Protonla Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

Protonla Eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu : $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{O}]$ bileşiğinin dış referans olarak kullanıldığı, CDCl_3 içinde alınan **protonla eşleşmiş ^{31}P NMR** spektrumunda, (PCl_2) grubunun P atomuna ait pik komşu protonları olmadığı için olduğu gibi kalırken, $[\text{PCl}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N}]$ grubunun fosfor atomuna ait pik komşu CH_2 ve aromatik halkanın protonlarından çoklu olarak yarılmıştır. Yine (PPh_2) grubunun fosfor atomu da fenil grubunun protonlarından çoklu olarak yarılmıştır (Spektrum 5.5.).



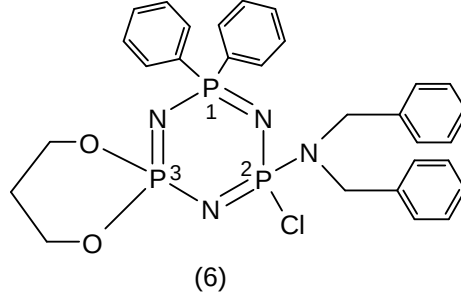
Spektrum 5.6. (4) Nolu Bileşiğın Fosforla Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu

Fosforla Eşleşmiş ¹H NMR Spektrumu : TMS'in iç referans olarak kullanıldığı, CDCl₃ içinde alınan **fosforla eşleşmiş ¹H NMR** spektrumunda $\delta = 4.1\text{--}4.4$ ppm arasında çıkan üçlü pikler CH₂ protonlarına aittir. Fosfor atomundan önce ikiye (³J_{HP}), sonra aromatik halkanın (4J_{HH}) protonlarından üçe yarılmışlardır. $\delta = 7.3\text{--}7.9$ ppm arasındaki pikler fenil ve benzil gruplarındaki aromatik protonlara aittir (Spektrum 5.6.).



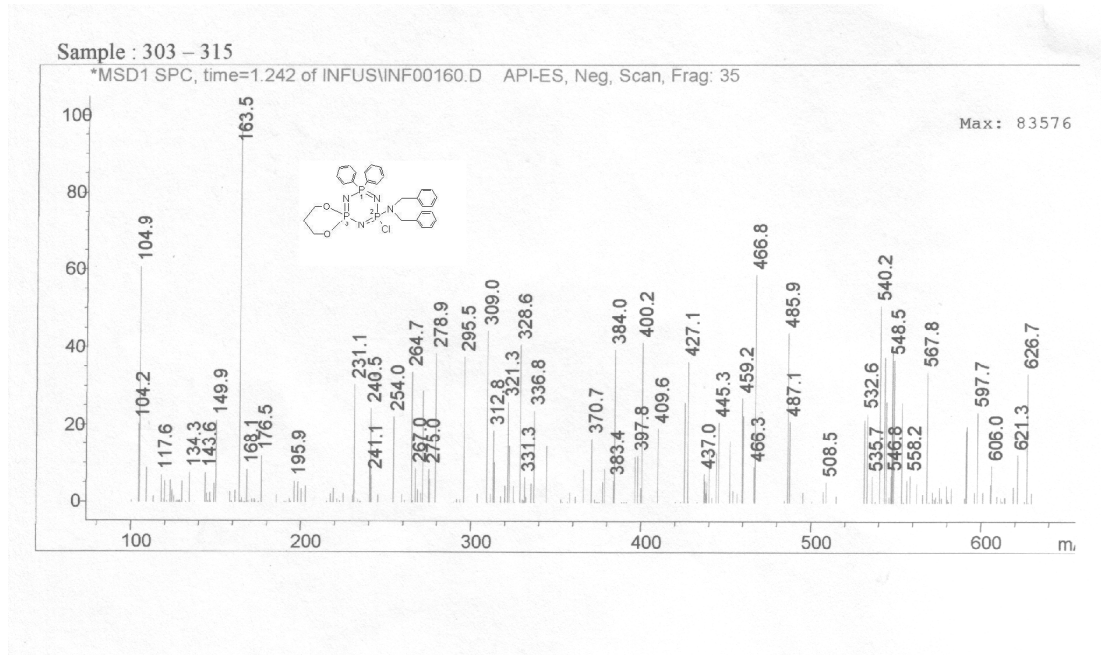
Spektrum 5.7. (4) Nolu Bileşiğin X-Işını Kırınımından Elde Edilen Görüntüsü

5.3. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-6,6-(1',3'-propandioksi)-4-klorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



Şekil 5.3. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-6,6-(1',3'-propandioksi)-4-klorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapısı

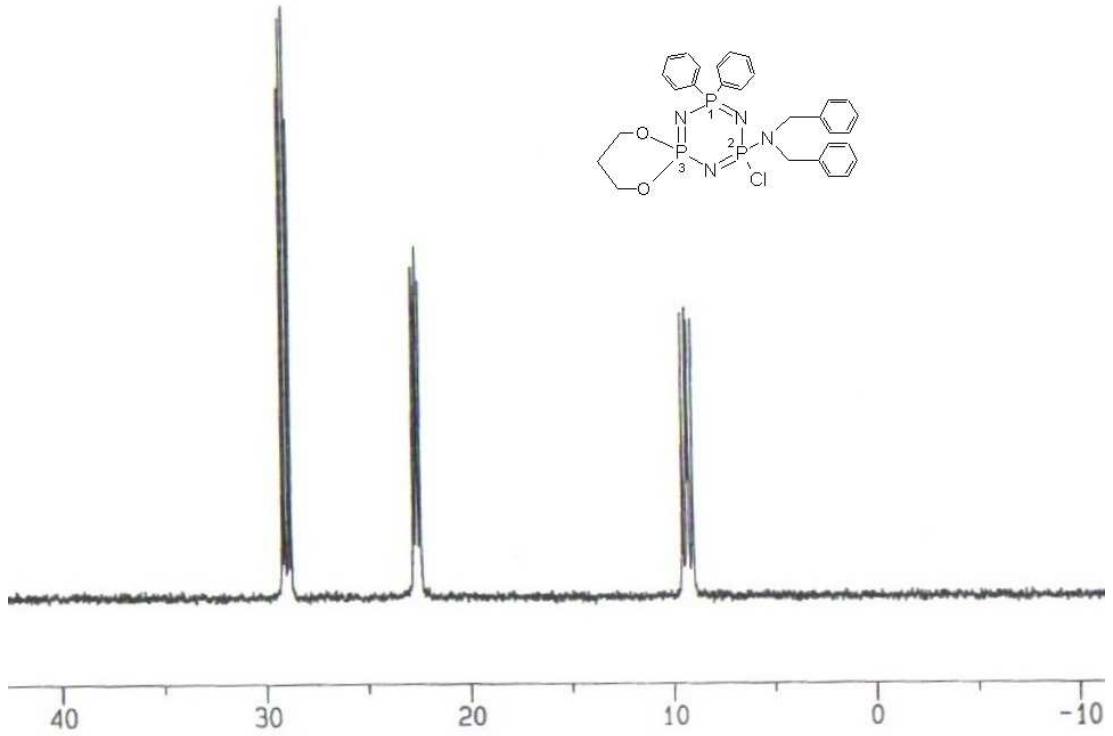
2,2-Difenil-4-dibenzilamin-4,6,6-tri-klorosiklotrifosfazatrien'in 1,3- propan- diol ile reaksiyonundan (6) nolu bileşik izole edilmiştir. Bu bileşiğe ait yapı değerlendirmeleri şu şekildedir.



Spektrum 5.8. (6) Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu

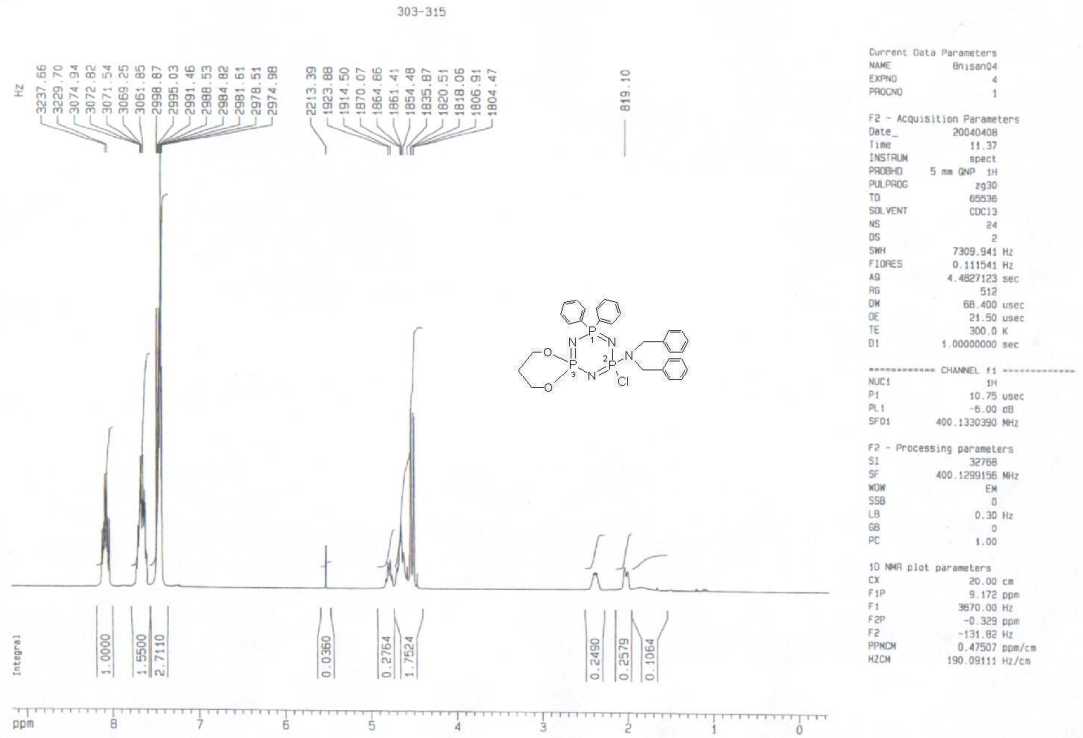
MS (Atmospheric Pressure Ionization-Electrospray) (API-ES) m/z (%) :
 597.7 (20) $[M]^+$, 546.8(5) $[N_3P_3^{35}ClPh_2N(C_7H_7)_2OCH_2]^+$, 548.5(30)
 $[N_3P_3^{37}ClPh_2N(C_7H_7)_2OCH_2]^+$, 558.2 (5) $[N_3P_3ClPh_2N(C_7H_7)_2OCH_2CH_2]^+$, 532.6

(20) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_2\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]^+$, 437 (5) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{ClN}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{O}_2(\text{CH}_2)_3]^+$, 397.8 (10) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{ClPh}_2\text{O}_2(\text{CH}_2)_3]^+$, 370.7(10) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{ClO}(\text{CH}_2)_3]^+$, 336.8 (15) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3]^+$, 321.3(15) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{O}(\text{CH}_2)_2]^+$, 331.3(6) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}]^+$, 241.1(20) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{O}_2(\text{CH}_2)_3]^+$, 331.3 (7) $[\text{N}_3\text{P}_3\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3]^+$, 168.1 (6) $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}]^+$, 195.9 (5) $[\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)_2]^+$, 134.3 (6) $[\text{P}_3\text{N}_3]^+$, 278.9 (40) $[\text{Ph}_2\text{N}_3\text{P}_3]^+$ (Spektrum 5.8.).



Spektrum 5.9. (6) Nolu Bileşiğin Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

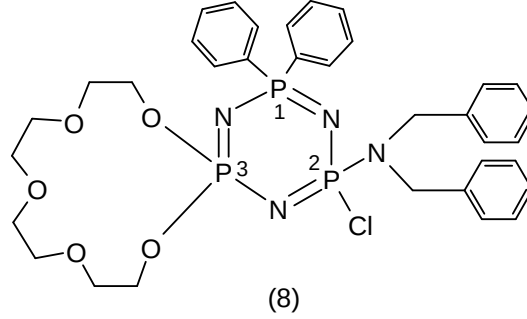
Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu : Dış referans olarak H_3PO_4 kullanılan, CDCl_3 içinde alınan, **protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR** spektrumunda, $\delta = 9$ ppm de yer alan dörtlü pik (3) nolu P atomuna ait olup (1) ve (2) nolu P atomları nedeniyle dörde yarılmıştır. $\delta = 22$ ppm'deki dörtlü pik (1) nolu P atomuna ait olup (2) ve (3) nolu P atomlarından dolayı dörde yarılmıştır. $\delta = 29$ ppm de görülen dörtlü pik ise (2) nolu P atomuna aittir ve (1) ve (3) nolu P atomlarından dolayı dörde yarılmıştır (Spektrum 5.9.).



Spektrum 5.10. (6) Nolu Bileşiğin Fosforla Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu.

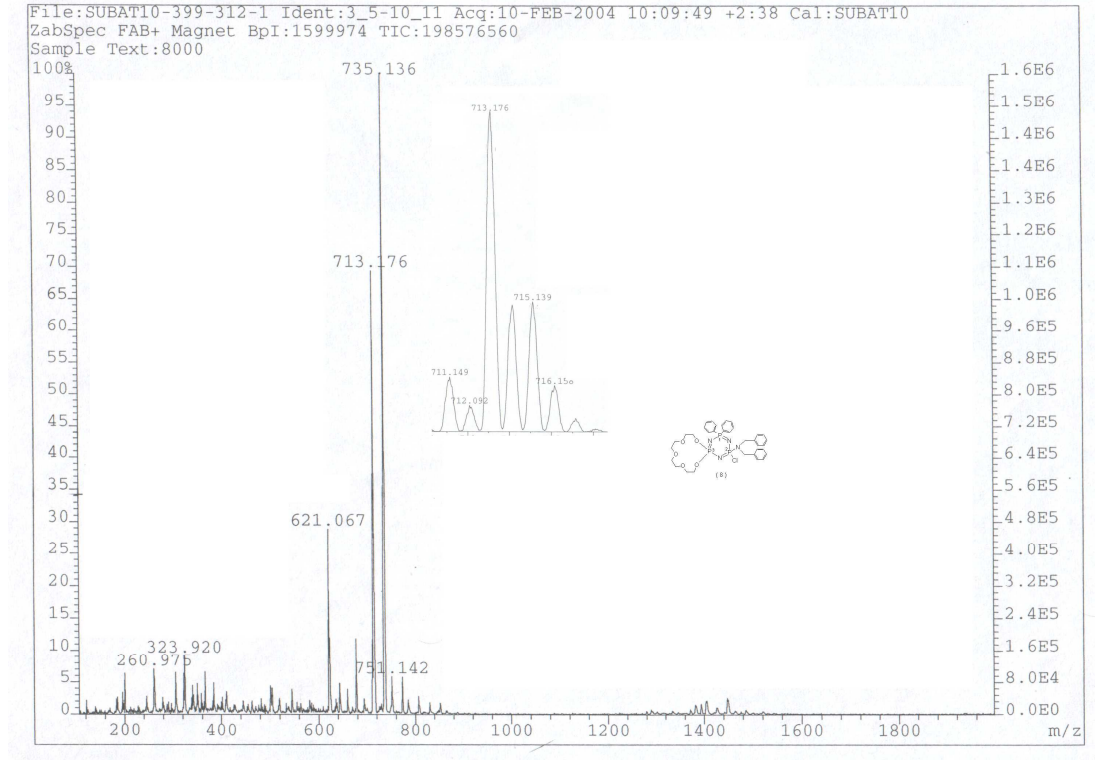
Fosforla Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu: Dış referans olarak TMS kullanılan, CDCl_3 içinde alınan **Fosforla eşleşmiş ^1H NMR** spektrumunda $\delta = 2,4$ ppm'de görülen pik çokluğu $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ karbon atomuna bağlı protonlara, $\delta = 4-5$ ppm arasında yer alan çoklu pikler, N'a ve O'e komşu C atomlarının protonlarına ve $\delta = 7-8,5$ ppm arasındaki pikler de, aromatik halkalarda bulunan protonlara aittir (Spektrum 5.10).

5.4. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-6,6-[oksitetra(etilenoksi)]-4-klorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapı Tayini



Şekil 5.4. 2,2-Difenil-4-dibenzilamino-6,6-[oksitetra(etilenoksi)]-4-klorosiklotrifosfazatrien Bileşiğinin Yapısı

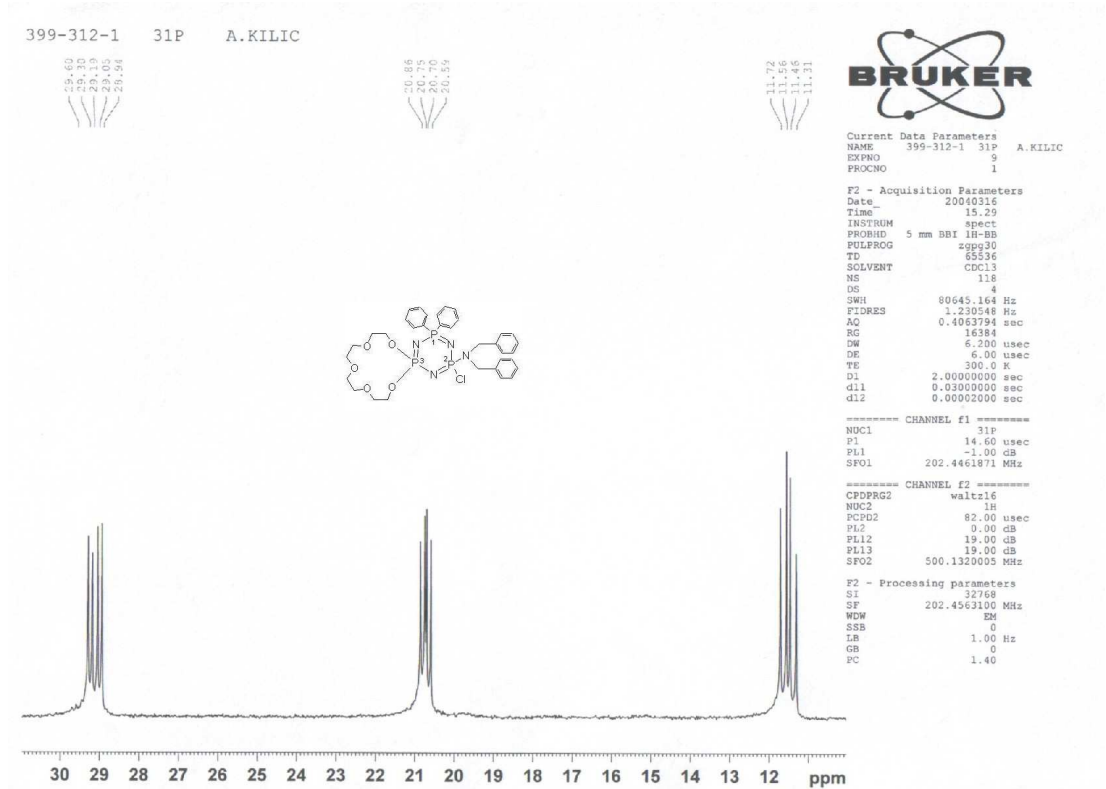
2,2-Difenil-4-dibenzilamino-4,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien'in tetraetilen-glikol ile reaksiyonundan (8) nolu bileşik izole edilmiştir. Bu bileşiğe ait yapı değerlendirmeleri şu şekildedir.



Spektrum 5.11. (8) Nolu Bileşiğin Kütle Spektrumu.

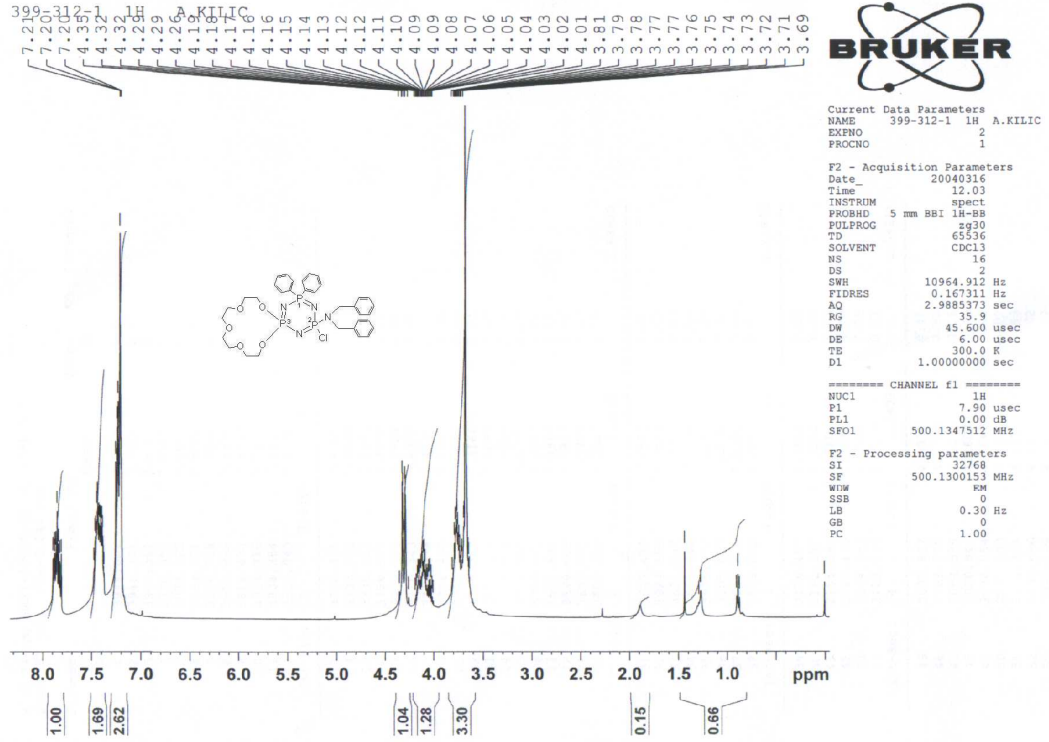
MS (Fast Atom Bombardment) (FAB) m/z (%) : (8) bileşiğinin MS spektrumunda görülen m/z değerleri, bunların bağıl çoklukları ve karşılık geldikleri yapılar şöyle değerlendirilmiştir (Spektrum 5.11.).

735.136 (100) $[\text{MNa}]^+$, 713.176 (70) $[\text{M}]^+$, 621.067 (30) $[\text{N}_4\text{P}_3\text{ClO}(\text{CH}_2)_2]^+$, 323.920 (10) $[\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_2\text{OCH}_2]^+$.



Spektrum 5.12. (8) Nolu Bileşiğin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu.

Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu : Dış referans olarak H_3PO_4 kullanılan, CDCl_3 içinde alınan **protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR** spektrumu AMX spin sistemindedir. $\delta = 12$ ppm'de görülen dörtlü pik (3) nolu P atomuna ait olup , (1) ve (2) nolu P atomlarından dolayı dörde yarılmıştır. $\delta = 21$ ppm'deki dörtlü pik (1) nolu P atomuna aittir ve (2) ve (3) nolu P atomlarından dolayı dörde yarılmıştır. $\delta = 29$ ppm'deki dörtlü pik ise (2) nolu P atomuna ait olup ve (1) ve (3) nolu P atomlarından dolayı dörde yarılmıştır (Spektrum 5.12.).



Spektrum 5.13. (8) Nolu Bileşiğın Fosfor ile Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu

Fosforla Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu: Dış referans olarak TMS kullanılan, CDCl_3 içinde alınan, **fosforla eşleşmiş ^1H NMR** spektrumunda $\delta = 3,5 - 4,5$ ppm arasında yer alan pikler tetraetilenglikoldeki ve dibenzilamindeki alifatik CH_2 gruplarının protonlarına aittir. $\delta = 7.0 - 8.0$ ppm arasındaki pikler ise dibenzilamin ve fenillerdeki aromatik C'lara bağlı protonlara aittir (Spektrum 5.13.).

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. IŞIKLAN M. Bisiklofosfazenlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi Ankara Üni. (2002).
2. KRISHNAMURTY, S.S., SAU, A.C., WOODS, M. Cyclophosphasenes, *Advances in Inorg.Chem. and Radiochemistry*. Vol.21. 41-112.
3. ACOCK, K.G. ; Shaw, R.A.; WELLS, F.B.G.; Phosphorus-Nitrogen Compounds, Part V, 121-130, (1964).
4. BEŞLİ, S.; COLES, S.J.; DAVIES, D.B.; HURSTHOUSE, M.B.; KILIÇ, A.; MAYER, T.A.; SHAW, R.A.; USLU A.; Phosphorus-Nitrogen Compounds (2002).
5. DESAI V.B.; SHAW,R.A.;SMITH,B.C. Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XXVIII (1969).
6. HASAN M.; SHAW, R.A.; WOODS, M.; Phosphorus-Nitrogen Compounds Part XLI.(1975).
7. ALLCOCK, H.R. Phosphorus–Nitrogen Compounds, *Academic Press New York* (1972).
8. WALKER, B.J. Organophosphorus Chemistry , Penguin Books (1972)
9. TUNALI, N.K.; ÖZKÂR S.; Anorganik Kimya 4.Baskı (1999)

EKLER

EK.1. (2) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler.

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	04src0368 (304 – RAS Ph2)	
Empirical formula	$C_{12}H_{10}Cl_4N_3P_3$	
Formula weight	430.94	
Temperature	120(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 10.5540(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.0714(13)$ Å	$\beta = 95.260(6)^\circ$
	$c = 12.5032(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1717.6(3)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.666 Mg / m ³	
Absorption coefficient	0.965 mm ⁻¹	
$F(000)$	864	
Crystal	Block; colourless	
Crystal size	$0.40 \times 0.40 \times 0.35$ mm ³	
θ range for data collection	$3.07 - 27.48^\circ$	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	19559	
Independent reflections	3912 [$R_{int} = 0.0229$]	
Completeness to $\theta = 27.48^\circ$	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7287 and 0.6988	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3912 / 0 / 240	
Goodness-of-fit on F^2	1.183	
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0257, wR2 = 0.0758$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0283, wR2 = 0.0777$	
Extinction coefficient	0.0207(11)	
Largest diff. peak and hole	0.573 and -0.580 e Å ⁻³	

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

Special details:

P1-P2 = 2.780, P2-P3 = 2.772, P1-P3 = 2.727, max. deviation from mean plane = -0.085 (P3)
Data at room temperature on CCDC, Refcode: PCLPAZ

Tablo 2. (2) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler.

Bağ	Uzunluk (Å) ve Açı	Bağ	Uzunluk (Å) ve Açı
C1-C2	1.389(2)	C6-C5-C4	119.79(15)
C1-C6	1.391(2)	C6-C5-H5	120.9(12)
C1-P2	1.7864(16)	C4-C5-H5	119.3(12)
C2-C3	1.387(2)	C5-C6-C1	119.82(15)
C2-H2	0.94(2)	C5-C6-H6	121.6(12)
C3-C4	1.383(2)	C1-C6-H6	118.5(12)
C3-H3	0.93(2)	C12-C7-C8	119.86(15)
C4-C5	1.389(2)	C12-C7-P2	120.92(12)
C4-H4	0.92(2)	C8-C7-P2	119.15(12)
C5-C6	1.387(2)	C9-C8-C7	119.81(17)
C5-H5	0.99(2)	C9-C8-H8	121.4(17)
C6-H6	0.94(2)	C7-C8-H8	118.8(17)
C7-C12	1.388(2)	C10-C9-C8	120.20(17)
C7-C8	1.393(2)	C10-C9-H9	119.8(16)
C7-P2	1.7917(16)	C8-C9-H9	120.0(16)
C8-C9	1.383(3)	C11-C10-C9	120.22(16)
C8-H8	0.91(3)	C11-C10-H10	119.1(14)
C9-C10	1.382(3)	C9-C10-H10	120.7(14)
C9-H9	0.92(3)	C10-C11-C12	120.11(17)
C10-C11	1.378(3)	C10-C11-H11	118.6(14)
C10-H10	0.94(2)	C12-C11-H11	121.3(14)
C11-C12	1.390(2)	C7-C12-C11	119.79(16)
C11-H11	0.93(2)	C7-C12-H12	120.9(12)
C12-H12	0.95(2)	C11-C12-H12	119.3(12)
N1-P1	1.5608(13)	P1-N1-P2	122.22(8)
N1-P2	1.6139(13)	P3-N2-P2	121.56(8)
N2-P3	1.5602(13)	P3-N3-P1	118.66(8)
N2-P2	1.6155(13)	N1-P1-N3	119.89(7)
N3-P3	1.5844(13)	N1-P1-Cl2	109.64(6)
N3-P1	1.5861(13)	N3-P1-Cl2	108.75(6)
P1-Cl2	1.9963(6)	N1-P1-Cl1	109.88(6)
P1-Cl1	2.0064(6)	N3-P1-Cl1	106.29(5)
P3-Cl3	1.9944(6)	Cl2-P1-Cl1	100.63(2)
P3-Cl4	2.0182(6)	N1-P2-N2	115.49(7)
		N1-P2-C1	108.05(7)
C2-C1-C6	120.12(15)	N2-P2-C1	110.82(7)
C2-C1-P2	120.63(12)	N1-P2-C7	109.94(7)
C6-C1-P2	119.03(12)	N2-P2-C7	107.62(7)
C3-C2-C1	119.89(15)	C1-P2-C7	104.35(7)
C3-C2-H2	121.0(13)	N2-P3-N3	119.83(7)
C1-C2-H2	119.1(13)	N2-P3-Cl3	108.87(5)
C4-C3-C2	119.90(15)	N3-P3-Cl3	108.10(5)
C4-C3-H3	119.7(15)	N2-P3-Cl4	110.88(5)
C2-C3-H3	120.3(15)	N3-P3-Cl4	106.87(6)
C3-C4-C5	120.47(15)	Cl3-P3-Cl4	100.55(2)
C3-C4-H4	120.2(14)		
C5-C4-H4	119.2(14)		

EK.2. (4) Numaralı bileşiğin X-ışını kırınımından elde edilen veriler.

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	00tam098/ 399-311		
Empirical formula	$C_{26}H_{24}Cl_3N_4P_3$		
Formula weight	591.75		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	Pn		
Unit cell dimensions	$a = 11.657(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 8.5838(17)$ Å	$\beta = 96.41(3)^\circ$	
	$c = 13.783(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
	$1370.5(5)$ Å ³		
Volume	$1370.5(5)$ Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.434 Mg / m ³		
Absorption coefficient	0.534 mm ⁻¹		
$F(000)$	608		
Crystal	Colourless block		
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.05 mm ³		
θ range for data collection	2.95 – 24.71°		
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -10 \leq k \leq 10, -16 \leq l \leq 16$		
Reflections collected	13855		
Independent reflections	4508 [$R_{int} = 0.1006$]		
Completeness to $\theta = 24.71^\circ$	99.8 %		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	4508 / 2 / 414		
Goodness-of-fit on F^2	0.978		
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R1 = 0.0461, wR2 = 0.0706$		
R indices (all data)	$R1 = 0.0878, wR2 = 0.0810$		
Absolute structure parameter	-0.04(7)		
Extinction coefficient	0.0037(6)		
Largest diff. peak and hole	0.232 and -0.280 e Å ⁻³		

Diffraction: *Enraf Nonius KappaCCD* area detector (ϕ scans and ω scans to fill Ewald sphere). **Data collection and cell refinement:** *Denzo* (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** *SORTAV* (R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* 51 (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 421–426). **Program used to solve structure:** *SHELXS97* (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* (1990) A46 467–473). **Program used to refine structure:** *SHELXL97* (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany).

Further information: <http://www.soton.ac.uk/~xservice/strat.htm>

Special details: All hydrogen atoms were located from the difference map and fully refined.

Tablo 4. Bağ Uzunluklar (Å) ve açıları

P1-N1	1.555(4)	C14-C19	1.385(8)
P1-N3	1.577(4)	C14-C15	1.394(8)
P1-C12	1.9978(18)	C14-C13	1.520(7)
P1-C11	2.0164(19)	C19-C18	1.364(9)
P3-N2	1.564(4)	C5-C6	1.361(7)
P3-N3	1.598(4)	C5-C4	1.365(8)
P3-N4	1.630(4)	C25-C24	1.374(9)
P3-C13	2.0491(17)	C25-C26	1.384(8)
P2-N1	1.610(4)	C9-C10	1.334(9)
P2-N2	1.618(4)	C9-C8	1.418(8)
P2-C7	1.789(5)	C15-C16	1.366(8)
P2-C1	1.799(5)	C7-C8	1.373(7)
C1-C2	1.375(7)	C7-C12	1.385(7)
C1-C6	1.391(6)	C11-C10	1.368(9)
N4-C13	1.472(6)	C11-C12	1.381(8)
N4-C20	1.476(6)	C3-C4	1.369(7)
C21-C26	1.369(7)	C18-C17	1.348(10)
C21-C22	1.393(7)	C24-C23	1.343(9)
C21-C20	1.514(7)	C22-C23	1.409(8)
C2-C3	1.390(7)	C16-C17	1.380(9)
N1-P1-N3	120.4(2)	C19-C14-C15	117.9(6)
N1-P1-C12	108.90(16)	C19-C14-C13	121.6(5)
N3-P1-C12	108.05(16)	C15-C14-C13	120.5(5)
N1-P1-C11	108.99(17)	P1-N3-P3	119.3(2)
N3-P1-C11	108.66(16)	N4-C20-C21	113.1(4)
C12-P1-C11	99.87(8)	C18-C19-C14	121.1(7)
N2-P3-N3	119.2(2)	C6-C5-C4	120.7(6)
N2-P3-N4	109.4(2)	P1-N1-P2	122.2(2)
N3-P3-N4	111.7(2)	C24-C25-C26	119.6(7)
N2-P3-C13	108.75(16)	C5-C6-C1	119.7(6)
N3-P3-C13	103.45(15)	C10-C9-C8	120.5(6)
N4-P3-C13	102.94(15)	N4-C13-C14	112.2(4)
N1-P2-N2	115.8(2)	C16-C15-C14	121.1(6)
N1-P2-C7	108.3(2)	C8-C7-C12	119.2(5)
N2-P2-C7	109.1(2)	C8-C7-P2	121.0(4)
N1-P2-C1	107.1(2)	C12-C7-P2	119.8(4)
N2-P2-C1	109.3(2)	C10-C11-C12	118.7(7)
C7-P2-C1	106.9(2)	C4-C3-C2	118.8(6)
C2-C1-C6	119.4(5)	C17-C18-C19	119.5(7)
C2-C1-P2	120.2(4)	C11-C12-C7	121.2(6)
C6-C1-P2	120.4(4)	C21-C26-C25	121.0(6)
P3-N2-P2	121.5(2)	C23-C24-C25	119.7(6)
C13-N4-C20	115.7(4)	C7-C8-C9	118.7(6)
C13-N4-P3	121.8(3)	C21-C22-C23	117.4(6)
C20-N4-P3	118.7(3)	C5-C4-C3	120.9(6)
C26-C21-C22	119.9(5)	C15-C16-C17	118.4(7)
C26-C21-C20	122.3(5)	C24-C23-C22	122.3(7)
C22-C21-C20	117.7(5)	C9-C10-C11	121.6(6)
C1-C2-C3	120.5(5)	C18-C17-C16	121.9(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

ÖZGEÇMİŞ

Ahmet KUNDURACIOĞLU 24.01.1968 tarihinde Havran (Balıkesir) doğmuştur. İlk ve orta okulları Havran'da, liseyi ise Edremit E.M.L.'inde bitirmiştir. 1991'de Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği bölümünden mezun olmuştur. Halen M.E.B.'da kimya öğretmeni olarak çalışmaktadır.