

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

FOSFAZEN BİLEŞİKLERİ ÜZERİNDE
THORPE-INGOLD ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Mükremin ESEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2007

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

FOSFAZEN BİLEŞİKLERİ ÜZERİNDE
THORPE-INGOLD ETKİSİNİN
İNCELENMESİ

Mükremin ESEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Doç.Dr. Aylin USLU

GEBZE

2007



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **11/06/2007** tarih ve **2007/20** sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından **02/07/2007** tarihinde tez savunma sınavı yapılan **Mükremin ESEN** 'nin tez çalışması **Kimya** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Aylin USLU

ÜYE

: Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE

: Yrd.Doç.Dr. Tülay HEKİMBAŞI

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI : FOSFAZEN BİLEŞİKLERİ ÜZERİNDE THORPE-INGOLD ETKİSİNİN İNCELENMESİ

YAZAR ADI : MÜKREMİN ESEN

Araştırma için seçilen reaksiyonlar, heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ile 1,3-propandiol'ün çeşitli türevlerinin 1:1 mol oranında ve dört farklı reaksiyon şartında, üç gün oda sıcaklığında karıştırılmasıyla gerçekleştirildi.

Bu şartlar:

1. THF çözücüsü içerisinde NaH varlığında
2. THF çözücüsü içerisinde NaH varlığında 15-crown-5 ilavesiyle
3. Diklormetan çözücüsü içerisinde piridin varlığında
4. THF çözücüsü içerisinde piridin varlığında

Reaksiyon karışımlarına uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen bileşiklerin yapıları elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P ve ^1H NMR spektrumlarından yararlanılarak aydınlatıldı. Daha sonra reaksiyon karışımlarının proton ile eşleşmemiş ^{31}P ve ^1H NMR spektrumlarından oluşan ürünlerin oranları incelendi. Elde edilen bu oranlara göre gem-dialkil etkisi araştırıldı.

SUMMARY

**TITLE OF THESIS : THE INVESTIGATION OF THORPE-INGOLD
EFFECT ON PHOSPHAZENE COMPOUNDS**

AUTHOR : MÜKREMİN ESEN

Hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with one equivalent of propane-1,3-diol and its derivatives by stirring under argon for three days at room temperature. Four different reaction conditions were investigated:

1. Tetrahydrofuran (THF) as the solvent and in the presence of NaH.
2. THF as the solvent and in the presence of NaH and 15-crown-5.
3. Dichloromethane as the solvent and in the presence of pyridine.
4. THF as the solvent and in the presence of pyridine.

A variety of separation and purification methods were used to obtain clean products from the reaction mixtures. The products were characterized by Elemental Analysis, Mass, ^1H and ^{31}P NMR Spectra. In addition, the reaction mixtures were analyzed by ^1H and Proton Decoupled ^{31}P NMR Spectra to determine the extend of formation of products. Finally, the gem-dialkyl effect on yields of products was investigated.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli olan tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam sayın Doç.Dr. Aylin USLU'ya saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a, çalışmam için gerekli kimyasal maddeleri sağlayan Londra Üniversitesi Birkbeck College'den Prof. David B. DAVIES'e, tez çalışmalarım sırasında her an yanımda olan, yardımlarını esirgemeyen tüm GYTE kimya bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, arkadaşlarıma ve Arş.Gör. Şule ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım süresince her zaman desteklerini gördüğüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mükremin ESEN

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLOLAR DİZİNİ	XI
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XII
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	3
2.2. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları	3
2.3. Trimerin Fiziksel Özellikleri	5
2.4.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Sterokimyası	5
2.5. Gem-dialkil Etkisi	8
2.5.1 Thorpe-Ingold Etkisi	9
2.5.2. Aktif Konformer	12
3.KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR	16
3.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Diollerle Reaksiyonları	16
3.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin propan-1,3-diol ile Reaksiyonları	17
3.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile Reaksiyonları	19
3.1.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dietil bis(hidroksimetil) malonat ile Reaksiyonları	21
4. DENEYSEL BÖLÜM	22
4.1. Genel İşlemler	22
4.1.1. Kuru THF Hazırlanması	22
4.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması	22
4.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması	22
4.2. Kullanılan Maddeler	23
4.3. Kullanılan Aletler	24

4.4. Deneyler	25
4.4.1. Reaksiyon Şartları	25
4.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile propan-1,3-diol'ün reaksiyonu	27
4.4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2,2-dimetilpropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	27
4.4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2,2-dietylpropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	28
4.4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2,2- dibütilpropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	29
4.4.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-metilpropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	29
4.4.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-fenilpropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	30
4.4.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-propil-2-metilpropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	31
4.4.9. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-bütil-2-etilpropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	31
4.4.10. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol'ün reaksiyonu	32
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

GC-MS	Gaz Kromatografi-Kütle Spektrometresi
FAB	Fast Atom Bombardment
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
DCM	Diklorometan
CDCl ₃	Dötörokloroform
Å	Angström
k.n.	Kaynama Noktası
°C	Celcius Derece
CE	15-Crown-5

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Benzen Halkasındaki Elektronik Yapı	4
2.2. Fosfazen Halkasındaki Elektronik Yapı	4
2.3. Trimerin Yapısı	5
2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Sterokimyası	6
2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de Geminal Yer Değiştirme	7
2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de Geminal Olmayan Yer Değiştirme	7
2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Difonksiyonlu Reaktifler ile Meydana Getirdiği Ürünler	8
2.8. Gem-dialkil Gruplarının Halkalaşma Sonucuna Etkisi	9
2.9. Metilen Merkezine Bağlı Hidrojenler ile Çeşitli Grupların Yer Değiştirmesi Sonucu Elde Edilen Yapılar ve Açılar	11
2.10. Anti ve Gauche Konformasyonlarının Newman Projeksiyonu ile Gösterimi	12
2.11. İnamoleküler Diels-Alder Reaksiyonu	13
3.1. Trimerin Etandiol, Propan-1,3-diol ve Bütan-1,4-diol ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	16
3.2. Trimerin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	19
3.3. Trimerin dietilbis(hidroksimetil)malonat ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Bileşikler	21
5.1. Trimerin dioller ile reaksiyonları sonucu elde edilen ürünler	35
5.2. Spiro Yapısındaki (V, IX, XI, XIX) Bileşiklerinin Tek Kristal X-Işını Kırınımı Tekniği ile Çözülmüş Yapıları	42
5.3. Ansa Yapısındaki (IV, VI, VIII, X, XVII, XVIII) Bileşiklerinin Tek Kristal X-Işını Kırınımı Tekniği ile Çözülmüş Yapıları	43
5.4. a) Pridin-DCM Şartında Elde Edilen Spiro Ürünlerinin Yüzdeleri b) NaH-THF Şartında Elde Edilen Ansa Ürünlerinin Yüzdeleri	46

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Klorohidrinlerdeki Halka Kapanmasının Bağıl Hızları	11
2.2. İntramoleküler Diels-Alder Reaksiyonu için Substrat Değişimi ile Bağıl Hız, ΔH , ΔS , ΔG değişimi	14
3.1. Trimerin Diol Türevlerinin ^{31}P NMR Kayma Değerleri	18
3.2. Trimerin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile Reaksiyonu Sonucu Elde Edilen Türevlerinin ^{31}P NMR Verileri	20
4.1 Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler	23
4.2.Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	24
5.1. Hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri ve FAB (Fast Atom Bombardment), Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC- MS) teknikleri ile alınmış kütle spektrumu sonuçları	36
5.2. Sentezlenen bileşiklere ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR verileri	40
5.3. (V,IX,XI,XIX) ve (IV,VI,X) Bileşiklerinin Tek Kristal X-Işınlari Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Verileri	41
5.4. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen ürünlerin bağıl oranları	44
5.5. Spiro ve Ansa Ürünlerinin Geometrik Yapıları, Bağ Açıkları ve Buna Bağılı Olarak Oluşan Ürün Yüzdeleri	45
5.6. Bu Çalışma Kapsamında Sentezlenen Bileşikler	47

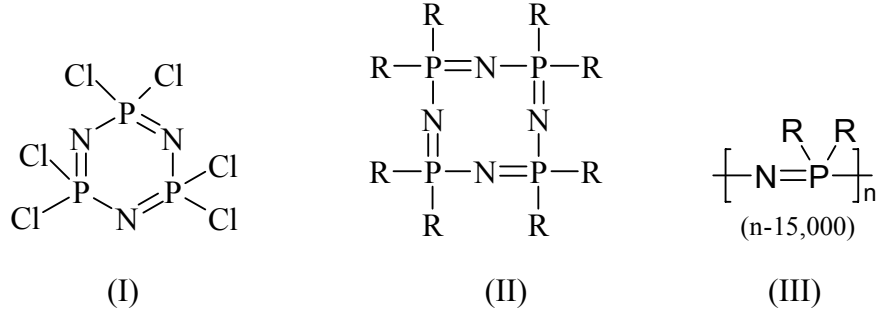
SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. (II) bileşiğinin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumu	36
5.2. (a) A_2X spin sistemine sahip (V) bileşiğinin Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) AMX spin sistemine sahip (IX) bileşiğinin genişletilmiş proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) ABX spin sistemine sahip (XVI) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	38
5.3. (a) Trimerin 2-propil-2-metilpropan-1,3-diol ile reaksiyonu sonucu elde edilen reaksiyon karışımının Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) (XVII) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) (XVIII) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	39

1. GİRİŞ

Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor – azot bağlı bileşikler oluşur. Fosfor-azot arasında çift bağ bulunduran bileşikler fosfazenler olarak adlandırılırlar ve fosfazenler organik bileşiklerde çözüldükleri için organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakter taşırlar.

Fosfazen bileşiklerine halkalı trimer (I), halkalı tetramer (II) ve yüksek polimer (III) örnek olarak verilebilir.



Siklik trimer, tetramer ve pek çok fosfazen bileşiği beyaz kristal yapıda olup, organik çözücülerde çözünürler. Polifosfazenler ise elastomerik veya termoplastik yapıdadır ve bu türevlerin hemen hemen hepsi oksijene ve neme karşı kararlıdır [Allcock, 1972].

Fosfazenlerin çok çeşitli gruplarla nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu vermeleri sonucunda değişik fosfazen bileşikleri oluşmaktadır. Bağlanan anorganik, organik ya da organometalik gruba göre, oluşan bileşikler farklı özellikler taşımaktadır. Örneğin polifluoroalkoksi ya da ariloksi fosfazen bileşikler, yüksek termal ve hidrolitik kararlılığa sahiptir. Yan gruplar değıştikçe fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri de değışmektedir. Böylece sentezlenen yeni fosfazen türevleri pek çok alanda kullanılabilir.

Halkalı yapıdaki fosfazen bileşikler ile ilgili daha çok (NPCl₂)₃ ve (NPCl₂)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 bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amaç; heksaklorosiklotrifosfazen bileşiği ile çeşitli diollerin reaksiyonlarını incelemek, farklı reaksiyon şartlarında elde edilen ürünlerin oranlarını belirleyip karşılaştırmak ve bu oranlarda organikte gem-dialkil etkisi olarak da bilinen “Thorpe-Ingold Etkisi” olup olmadığını araştırmak, ayrıca sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Trimerin (1:1) mol oranında 2-metilpropan-1,3-diol, 2-fenilpropan-1,3-diol, 2,2-dimetil-propan-1,3-diol, 2,2-dietil-propan-1,3-diol, 2,2-dibütil-propan-1,3-diol, 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol, 2-propil-2-metilpropan-1,3-diol, 2-bütil-2-etilpropan-1,3-diol ile reaksiyonları dört ayrı şartta gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımları, ^{31}P ve ^1H NMR spektroskopilerinin yardımıyla incelendi. Bu reaksiyonlar sonucu elde edilen mono-spiro ve mono-ansa bileşikleri uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^1H NMR spektrometresi ile incelendiler. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aydınlatıldı ve özellikleri belirlendi. Ayrıca oluşan ürünlerin yapılarının ve verimlerinin bağlanan diole, reaksiyon şartlarına bağlı olarak ne şekilde değiştiği incelendi.

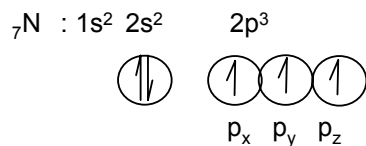
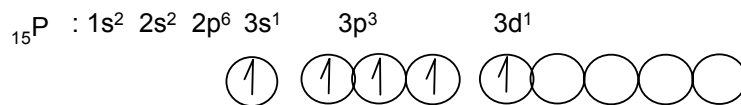
2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Fosfazenler ilk olarak 1834 yılında Wohler ve Rose tarafından, fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonu ile sentezlenmiş, beyaz, katı ve kararlı kristal yapıda bileşiklerdir. Daha sonra Gerhardt, Laurent, Gladstone ve Wichelhaus $(\text{NPCl}_2)_3$ izole etmiş ve yapısını aydınlatmışlardır. Stokes ise 1895-1898 yılları arasında $(\text{NPCl}_2)_n$ yapısındaki bileşiklerden $n=4,5,6,7$ olan bileşikleri izole etmiş ve bu bileşiklerin ısıtıldıklarında polimerleştiğini belirtmiştir. Schenck ve Römer, 1924 yılında $(\text{NPCl}_2)_3$ ve $(\text{NPCl}_2)_4$ 'ü yüksek verimle elde ederek bu bileşiklerin ticari üretim metodunun temelini oluşturmuşlardır. 1950'li yıllarda enstrümental tekniklerin gelişmesi ile yapı tayini çalışmaları hız kazanmıştır. 1960'tan beri bir yandan siklofosfazenlerin alkol, amin, organometalik v.b. bileşikler ile süstitüsyon reaksiyonları, bir yandan ise polimerlerinin sentezi ve bu bileşiklerin kullanım alanları konusunda çalışmalar hızla devam etmektedir.

2.2. Fosfazenlerin Elektronik Yapıları

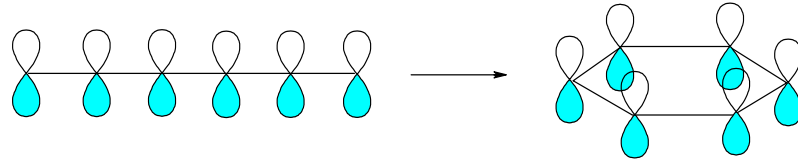
Siklofosfazenlerin elektronik yapıları ile ilgili araştırmalar halen devam etmektedir. Fosfazenler fosfor ile azot atomunun ardışık olarak bağlanmaları sonucu oluşan σ ve π bağlı iskelet yapısına sahiptir.



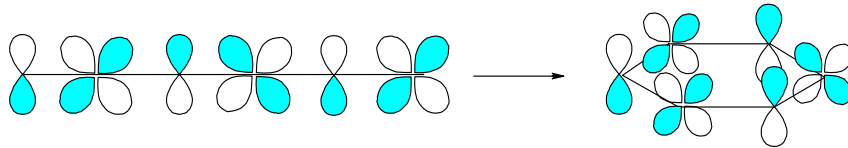
Her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron

ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları da sp^2 hibriti yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur. p_z orbitalinde bulunan elektronu ise fosforun 3d-orbitalinde bulunan elektron ile π -bağı yapmakta kullanır. Fosfazen halkasında π - bağlarının varlığı X-ışını kırınımı tekniği ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmalarda bağ uzunlukları 1,58 Å olarak ölçülmüş, tek bağ uzunluğundan (1,77 Å) daha kısa olduğu tespit edilmiş ve bu durum, bağın σ bağı karakterine ilaveten π - bağı karakteri de taşıdığı şeklinde açıklanmıştır [Corbridge 1974].

Hekzaklorosiklotrifosfazen bileşiği altı üyeli, halkalı yapıda olup altı tane π -elektronu vardır. Aromatik olması beklenir, fakat benzendeki gibi bir aromatiklik söz konusu değildir. Benzende p_π - p_π etkileşimi vardır ve atomik orbitaller uygun simetride örtüştüğünden elektron delokalizasyonu vardır (Şekil 2.1). Fakat fosfazen halkasında d_π - p_π etkileşimi vardır ve trimer halkasında d ve p atomik orbitalleri uygun simetride örtüşmediği için tam bir elektron delokalizasyonu yoktur (Şekil 2.2.).



Şekil 2.1. Benzen halkasındaki elektronik yapı

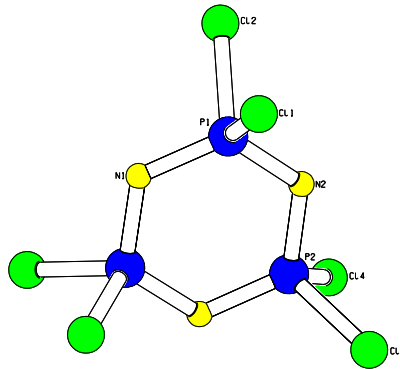


Şekil 2.2. Fosfazen halkasındaki elektronik yapı

2.3. Trimerin Fiziksel Özellikleri

Altı üyeli fosfazen halkası (trimer) genellikle fosforun tetrahedral geometride olduğu düzlemsel yapıdadır. Erime noktası $114,6^{\circ}\text{C}$, yoğunluğu $1,98\text{ g/cm}^3$ olup kristal yapısı rombiktir. Petrol eteri veya hekzanda iyi kristallenir.

Trimerde fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. N-P-N bağ açısı $118,4^{\circ}$; P-N-P bağ açısı $121,4^{\circ}$; Cl-P-Cl bağ açısı $101,4^{\circ}$ ' dir.



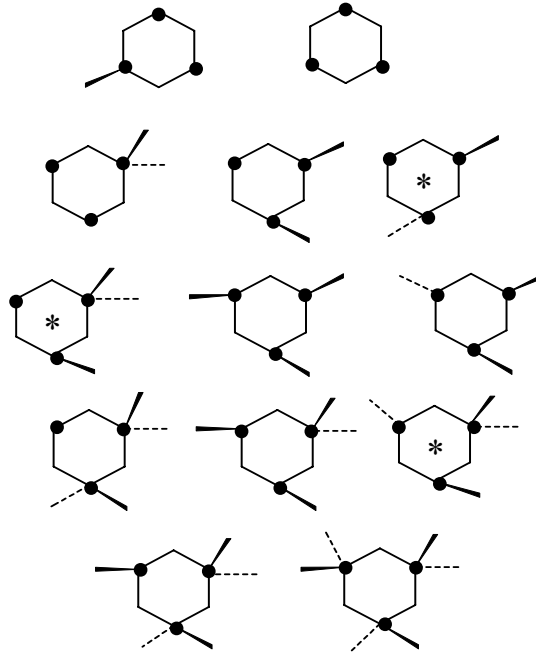
Şekil 2.3. Trimerin yapısı

X-ışını kırınımı incelemeleri sonucunda, trimerin, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli düzlemsel halka şeklinde olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.3).

2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Stereokimyası

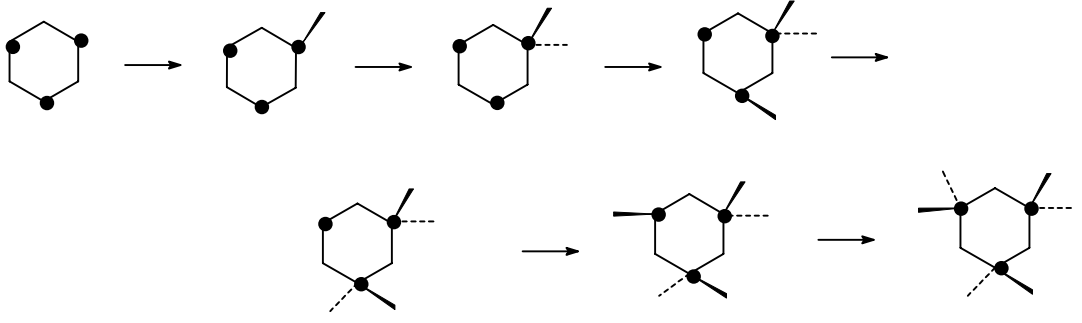
Klor atomlarının ikinci bir sübstitüent ile yer değiştirdiğinde trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri Şekil 2.4'de görülmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hekzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci sübstitüentin pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti

simetri elementlerinin olmadığını ve optik izomerliğin mümkün olabildiğini gösterir. Cis-trans izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilir[Toy, 1960].

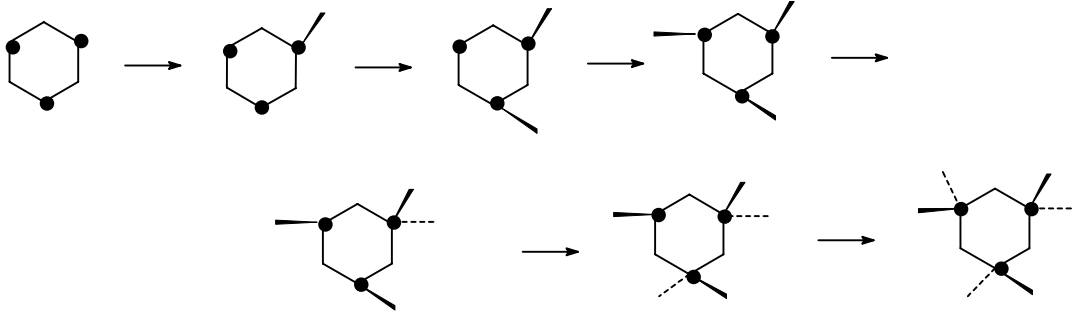


Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Stereokimyası

Trimerde klor atomlarının yerdeğişimini gösteren iki farklı reaksiyon mekanizması vardır. Bu farklılık, birinci süstitüsyondan sonra bir klor atomu içeren fosforda meydana gelmesi (geminal değişme) (Şekil 2.5) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan değişme) meydana gelmesine bağlıdır (Şekil 2.6) [Shaw et al., 1962].



Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de Geminal Yer Değiştirme

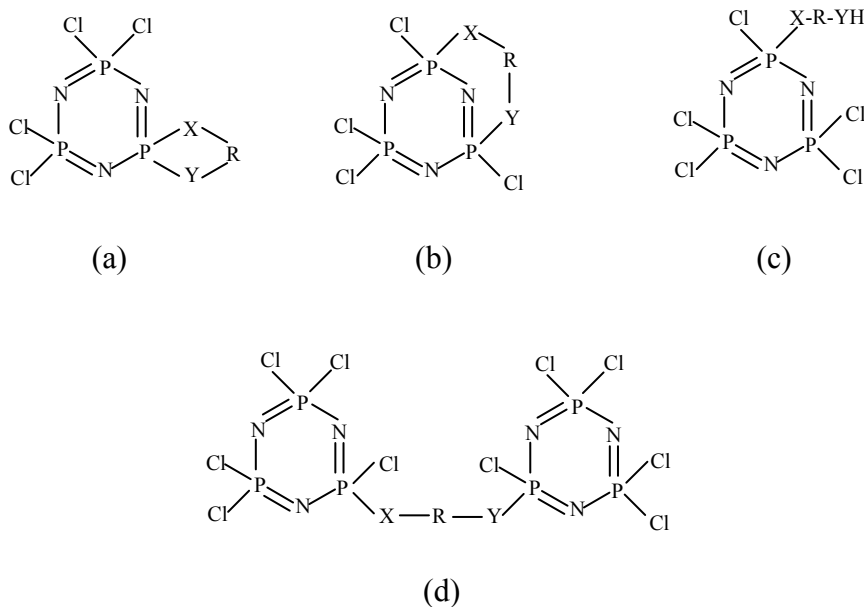


Şekil 2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien’de Geminal Olmayan Yer Değiştirme

Trimerin reaksiyon mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yer değiştirme mekanizması da mümkündür, fakat birinci yer değiştirme yolu (Şekil 2.5) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplar yer değiştirdiğinde, yer değiştirme pozisyonu bağlı büyüklüğe bağlıdır. Eğer yer değiştiren grup klordan daha küçük ise; geminal yer değiştirme meydana gelir. Fakat, yer değiştiren grup klordan daha büyük ise, yer değiştirme farklı fosfor atomunda (geminal olmayan) meydana gelir. Yer değiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda, bağlandığı fosfor atomuna yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomuna nükleofilik saldırı olamadığı için, geminal olmayan yer değiştirme tercih edilir. Eğer, fosfordaki elektron yoğunluğu, yer değiştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yer değiştirme meydana gelir.

Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün (Şekil 2.7) verirler [Allcock, 1963].

- a) Spiro:** İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır (a).
- b) Ansa:** İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (b).
- c) Açık zincir yapısı:** Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır(c).
- d) Köprülü:** İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (d).

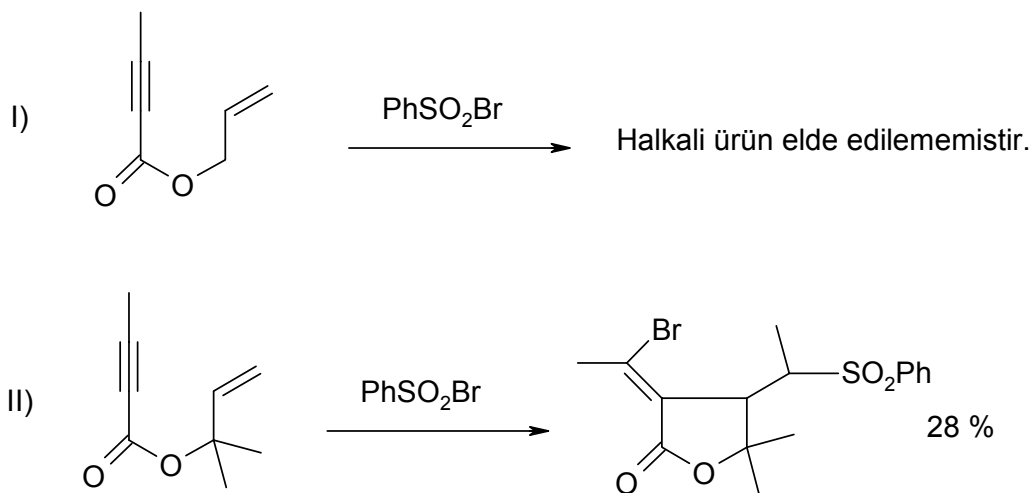


Şekil 2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Difonksiyonlu Reaktifler ile Meydana Getirdiği Ürünler

2.5.Gem-dialkil Etkisi

1865 yılında benzenin halkalı yapısı bulunduğundan sonra aromatik bileşikler üzerinde yoğun çalışmalar başlamıştır. Daha hızlı ve daha yüksek oranda halkalı bileşik elde edilmeye çalışılmıştır. Ancak halkalı bileşiklerin elde edilmesinde bir çok problemle karşılaşmıştır. Örneğin yedi, sekiz ve dokuz üyeli halkaları

şekillendirmek oldukça zordur. Çünkü istenen molekülün yapısı çoğunlukla termodinamiksel şekillendirmeler gerektirir. Ayrıca bazı çevresel etkilerde söz konusudur. Bu tür problemleri yenmek için yapılan çalışmalardan biri de düz zincirli bileşiğe gem-dialkil grupları eklemek olmuştur (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Gem-dialkil gruplarının halkalaşma sonucuna etkisi

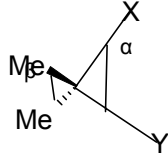
Gem di-alkil etkisi ilk olarak 1916 yılında bulunmuştur. Bu etki nedeniyle yavaş reaksiyonlar oldukça hızlandırılmıştır. Hatta o zaman kadar olması imkansız gibi görünen bazı halkalaşma reaksiyonları moleküle gem-dialkil grupları eklenerek başarıyla sonuçlandırılmış ve dörtlü karbon merkezine sahip bir çok önemli bileşik üretilmiştir.

Gem-dialkil etkisinin nedenini açıklamak için birçok çalışma yapılmıştır.

2.5.1. Thorpe-Ingold Etkisi

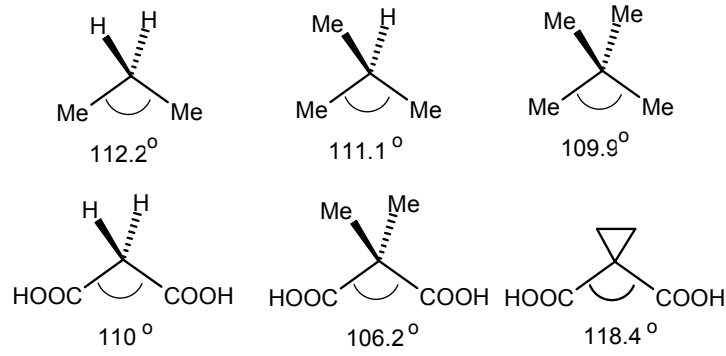
Bu etki ilk olarak 1900'lu yılların başlarında Beesley, Ingold ve Thorpe tarafından araştırılmıştır. Daha sonra Ingold tarafından geliştirilmiştir. Yapılan ilk çalışmalarda etki üç, dört ve beş üyeli halka sistemleri oluşturmak için kullanılmıştır. C merkezine bağlı hidrojenler metil grupları ile yer değiştirildiğinde, metil gruplarının karşılıklı itmesi nedeniyle β açısı artarken α açısının azalacağını varsayılmıştır. Bu

nedenle X ve Y grupları birbirine yaklaşarak halka oluşumunu kolaylaştıracağı düşünülmüştür [Beesley, Ingold and Thorpe 1915].



Bu konuda yapılan sonraki araştırmalarda bu etkinin hiçbir şekilde küçük halkalarla veya gem-dimetil grupları ile sınırlandırılmayacağını göstermiştir. Düz zincirli bir bileşikten küçük halkalı bir bileşik elde edilirken(örneğin propan) C-C-C bağ açılarındaki önemli ölçüde azalmalar olmalıdır. Baeyer'in gerilme teorisine göre orijinal tetrahedralde bağ açıları $109,5^\circ$ 'dir. Ancak propanda bağ açıları $109,5^\circ$ yerine $112,5^\circ$ 'dir ve gerginlik Baeyer tarafından hesaplanandan daha büyüktür. Gerginliğin giderilmesi için bölgesel düzlemsellikler bozulur ve burulma konbinasyonları sonucu bağ açılarından bazıları veya tümü azalır.

Bu sorunun giderilebilmesi için halkalı olan kısmın $-\text{CH}_3\text{CR}_2\text{CH}_3-$ bölümündeki hidrojenlerin yerine ($\text{R}=\text{H}$) geminal metil veya daha büyük alkil ($\text{R}=\text{CH}_3$) grupları eklenebilir. Burada geminal substitüe olmuş karbon, neopentandaki merkez karbona benzer ve neopentandaki bağ açısı simetriden dolayı tetrahedral açıya ($109,9^\circ$) yakındır(Şekil 2.9). Bu halka gerginliğini ve deformasyonunu azaltır. Bağ açısının azalmasının nedeni bağlanan metil gruplarının sterik etkisidir. Bu etki nedeniyle sistemin ucundaki gruplar birbirlerine oldukça yaklaşırlar. Yani geminal gruplar halka oluşumunu kolaylaştırır ve hızlandırır.



Şekil 2.9. Metilen merkezine bağlı hidrojenler ile çeşitli grupların yer değiştirmesi sonucu elde edilen yapılar ve açıları

Bu etki küçük görünmesine rağmen gerçekte oldukça önemlidir [Nilsson and Smith, 1933]. Tablo 2.1’de verilen halohidrin halkalaşması bu durumu açıkça göstermektedir. Zincire bağlanan metil grupları hızı önemli oranlarda arttırmıştır. Eklenen grupların etkisi zincirde bağlandığı yere ve reaksiyonun tipine bağlı olarak değişir.

Tablo 2.1. Klorohidrinlerdeki halka kapanmasının bağlı hızları

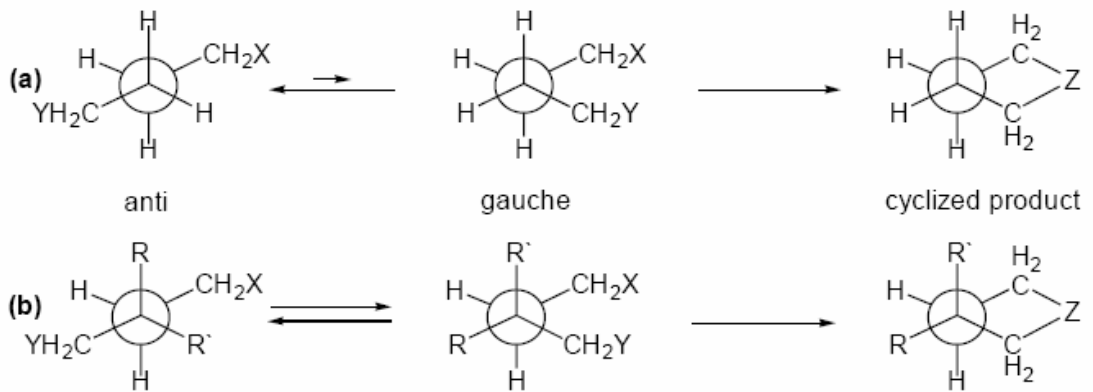
Bileşik	Bağlı Hız	Bileşik	Bağlı Hız
	1		1360
	5.5		2040
	21		11600
	248		
	252		

Thorpe-Ingold etkisi altı üyeli halkaların oluşumunda da görülür. Beş üyeli halkalarda geminal grupların tutulması daha sonra problem oluştursa da bazen beş üyeli halkalarda etkisi görülür. Örneğin lakton oluşumundaki hızları incelendiğinde; $\text{Br}-(\text{CH}_2)_{n-3}-\text{CR}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$ yapısındaki $\text{R}=\text{H}$ yerine $\text{R}=\text{CH}_3$ konulduğunda bağlı hızlarının oranı ($k_{\text{gem}}/k_{\text{H}}$) $n=6$ için 38,5 , $n=9$ için 6,62 , $n=10$ için 1.19 , $n=11$ için 0,61'dir. Halka büyüdükçe etki azalmaktadır [Illuminati and Mandolini 1981].

2.5.2. Aktif Konformer

Altı üyeli halkaların oluşumunda etki, önemli oranda hızı artırır. Ancak gözlenen bir diğer durum da bağ açılarındaki bir değişim olmamasıdır. Bu nedenle etkiye alternatif açıklama getirilmiştir. Farklı bir gem-dialkil açıklaması 1960 yılında Bruce ve Pandit tarafından yapılmıştır. Daha sonra Allinger ve Zalkow bu konu üzerinde çalışmışlardır.

Aktif konformer etkisine göre bir molekülün anti ve gauche konformasyonları karşılaştırıldığında gauche konformasyonunun daha yüksek hızda reaksiyon verdiği ortaya çıkarılmıştır. Ancak anti durumunun daha düşük enerjili olmasından dolayı molekül anti durumunda olmayı tercih eder. Bu da halkalaşma oranını ve hızını azaltır (Şekil 2.10 a).

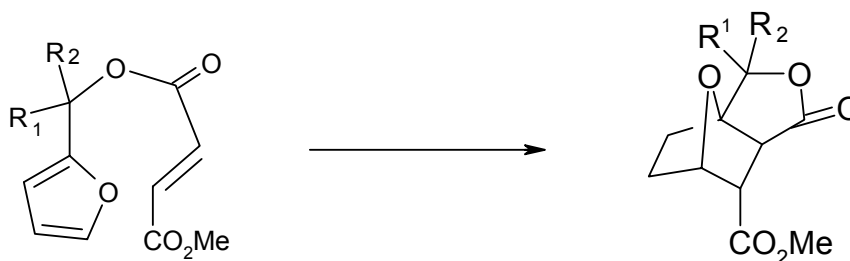


Şekil 2.10. Anti ve gauche konformasyonlarının Newman projeksiyonu ile gösterimi

Buradaki X ve Y grupları elektrofil ve nükleofil veya dien ve dienofil olabilir. Dolayısıyla bu bileşikte X ve Y arasında bir reaksiyon olabilir. Ancak bunun için önce onların birbirine yaklaşması gerekir. Alkil grubunun olmadığı bu durumda iki konformasyon arasındaki yaklaşık 3 kcal/mol'lük enerji farkı vardır. Dolayısıyla ortamda daha çok anti konformasyonu vardır. Anti konformasyonu hem reaksiyon merkezine sahiptir hem de X ve Y uzaysal olarak birbirinden ayrılmıştır. Bu engel halkalaşmayı yavaşlatır ve engeller.

C merkezine bir veya iki alkil grubu bağlandığında enerji resmi tamamen değişir. Anti ve gauche konformasyonları eşit enerjili hale gelir hatta bazı durumlarda alkil gruplarının büyüklüğüne bağlı olarak gauche konformasyonu daha avantajlı olur. (Şekil 2.10.b) Reaksiyondaki X ve Y gruplarının yakın yerlere yerleşmesi daha kolay halkalaşmaya izin verir ve halkalaşma hızını artırır [Jung and Gervay 1991].

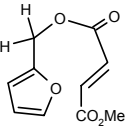
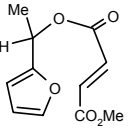
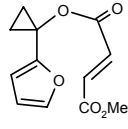
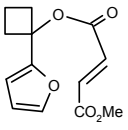
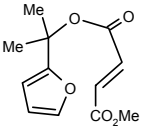
Alkil gruplarının bazı sistemlerde hızı arttırmalarının tek sebebinin gerekli konformer miktarını arttırmaları olmadığı görülmüştür. Bu etkide bahsedilen fiziksel nedenlerin yanında bazı enerji sorularının da cevaplanması gerekir. Allinger ve Zalkow'a göre reaksiyonun ΔH 'sının azalması sonucu halkalaşma hızı artar. Bazı gauche etkileşimlerinin intraannular olması nedeniyle halkalar oluşurken geminal disubstitüsyon olumsuz entalpi etkisini azaltır. Reaksiyonların hızı birinci derecede reaksiyonun ΔH 'sıyla uyumludur. Aynı zamanda gem-dialkil etkisiyle oluşan dallanma hareketliliği azaltır ve bundan dolayı zincirlerin entropisi azalır. Ancak hareketliliği kısıtlı olan yapılarda entropi daha az etkiye sahiptir.



Şekil 2.11. İntramoleküler Diels-Alder reaksiyonu

Şekil 2.11’de gösterilen Diels-Alder reaksiyonu sırasında bağlanan gruplara göre entalpi, entropi ve serbest enerjinin değişimi Tablo 2.2’de verilmiştir. Bu reaksiyon için tabloda da görüleceği gibi deney sırasında ΔG oldukça azalmıştır. Entalpi ve entropinin serbest enerjinin azalmasında katkısı vardır. Hız ΔH ’ ın azalması ile artmaktadır. Bir metil grubu hızı 8 kez arttırırken iki metil grubu hızı 2100 kez arttırmaktadır. Bu reaksiyon sırasında bulunan diğer bir ilginç ayrıntı da bağlanan siklopropil ve siklobütil grupları, bağ açılarını azaltmazken hızı arttırmalarıdır [Jung and Gervay 1991].

Tablo 2.2. İntramoleküler Diels-Alder reaksiyonu için substrat değişimi ile bağlı hız, ΔH , ΔS , ΔG değişimi

Substrat	k_{rel}	ΔH^{++}	ΔS^{++}	ΔG^{++}
			(kcal/mol)	
	1	19.8	-22.7	26.6
	8.35	18.4	-23.2	25.3
	10.5	17.3	-26.6	25.2
	208	16.3	-23.9	23.4
	2123	14.9	-24.0	22.1

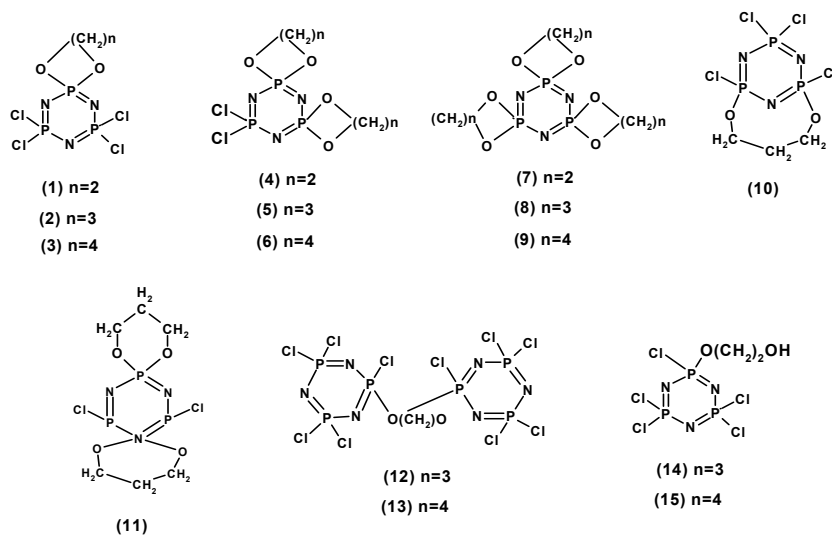
Sonuç olarak gem-dialkil etkisi on ve daha büyük halkalar için çok önemli değildir. Geniş halkalardaki konformasyonel durum açık zincirdekilere benzer. Orta büyüklükteki halkalarda daha önemli sonuçlar verir. Bu etki şimdiye kadar birçok bileşik üzerinde gözlemlendi. Halkalaşma verimliliğini önemli oranda arttırdığı tespit edildi. Değişik bileşikler üzerindeki etkisi araştırılmaya devam edilmektedir.

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Diollerle Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin monofonksiyonlu reaktiflerle olan reaksiyonları oldukça ilgi çekmiş ve ayrıntılı olarak incelenmiştir; buna karşılık difonksiyonlu reaktiflerle olan reaksiyonlar daha az çalışılmıştır.

Shaw ve arkadaşları, heksaklorosiklotrifosfazatrienin ile etandiol, propan-1,3-diol ve bütan-1,4- diollerin reaksiyonlarını incelenmişlerdir. Bu reaksiyonlar sonucu toplam 15 bileşik izole edilmiştir: 3 mono-spiro (1,2,3), 3 di-spiro (4,5,6), 3 tri-spiro (7,8,9), 1 mono-ansa (10), 1 spiro-ansa (11), 2 köprülü (12,13) ve iki açık zincir (14,15). Elde edilen bu ürünlerin yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir. Ayrıca gözlemlenen fakat izole edilemeyen bir köprülü yapı $N_3P_3Cl_5[O(CH_2)_2O] N_3P_3Cl_5$ ve bir açık zincir yapı $N_3P_3[O(CH_2)_2O]Cl_5$ mevcuttur. Özellikle etilen ve propilen dioller için spiro türevler ana ürünlerdir. Köprülü türevler 1,4-bütandiol ile daha olasıdır. Spiro-ansa bileşiği (11) dispiro (5) izomerinden daha az miktarda mevcuttur. Ansa bileşiği (10) sadece az miktarda izole edilebilmiştir. Köprülü bileşikler açık zincirlerden daha iyi verimle elde edilmişlerdir.



Şekil 3.1. Trimer etandiol, propan-1,3-diol ve bütan-1,4- diol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

3.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin propan-1,3-diol ile Reaksiyonları

Shaw ve arkadaşları hekzaklorosiklotrifosfazatrien propan-1,3-diol ile reaksiyonlarını farklı reaksiyon şartları için incelemişlerdir. Bu reaksiyonlarda hekzaklorosiklotrifosfazatrien miktarı sabit tutulup propan-1,3-diol miktarı değiştirilmiştir.

Trimerin piridin varlığında dietileterde ve oda sıcaklığında 12 saat süreyle 1 eşdeğer 1,3-propandiol ile gerçekleştirilen reaksiyonu sonucu %41 oranında mono-spiro(2) türevi en yüksek verimle elde edilirken, mono-ansa(10) yapısı da %4 verimle izole edilmiştir. Ayrıca %12 verimle açık zincirli bileşik(14) , %18 verimle köprülü(12) bileşik elde edilmiştir.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2 eşdeğer propan-1,3-diol ile reaksiyonu sonucu yukarıdaki ürünlere ek olarak di-spiro(5) bileşiği %58 verimle elde edilmiştir. 3 eşdeğer propan-1,3-diol kullanıldığında ise spiro-ansa(11) ve tri-spiro(8) türevleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünlerin yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir [Shaw, 1989].

Şekil 3.1’de yapıları verilen 15 alkandioksi türevinin ^{31}P NMR verileri Tablo 3.1’de verilmiştir. ^{31}P NMR verileri 161.98 MHz’de ve CDCl_3 ’te alınmıştır ve dış referans olarak %85’lik H_3PO_4 kullanılmıştır.

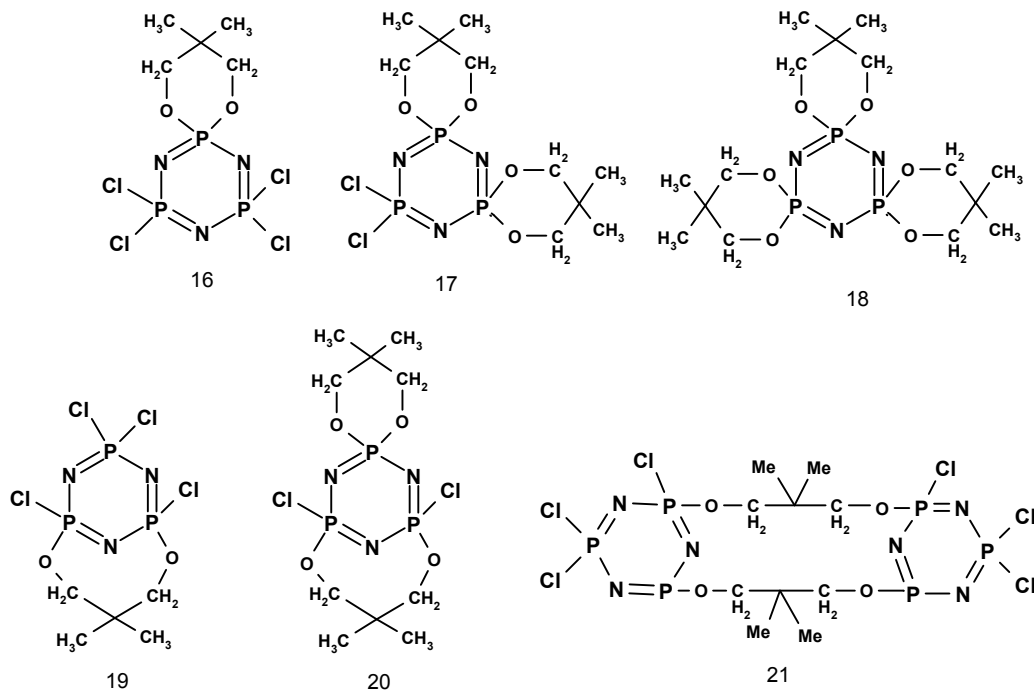
Tablo 3.1. Trimerin diol türevlerinin ^{31}P NMR verileri

Ürün	δPCl_2 (ppm)	$\delta\text{P}_{\text{spiro}}$ (ppm)	$\delta\text{P(OR)Cl}$ (ppm)	$^2\text{J}(\text{P}_{\text{spiro}}\text{-PCl}_2)$ (Hz)	$^2\text{J(P(OR)Cl-PCl}_2)$ (Hz)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	19.9				
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]$	26.5	24.5		68.0	
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_2$	31.3	30.95	76.8		
$\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$		37.4			
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]$	24.1	3.4		69.2	
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_2$	26.5	9.1		70.8	
$\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_3$		14.1			
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]$	24.21	10.3		70.5	
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_2$	27.8	16.0		76.9	
$\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_3$		21.7			
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_{\text{an}}$	29.5		30.05		56.9
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_{\text{sp-an}}$		10.1	31.2		73.0
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{ON}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	23.4		16.0		63.0
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	23.5		16.1		61.7
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{ON}_3\text{P}_3\text{Cl}_5$	23.5		15.9		61.9
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	23.5		15.9		62.1

Pspiro çekirdeklerinin kimyasal kaymaları oldukça geniş bir aralıkta (34 ppm) görülür. P(OR)Cl çekirdeklerinin kimyasal kaymaları ise halkalı olmayan OR grupları için $\delta=16$ ppm'den çok az farklıdır. Ancak ansa bağlı bileşiklerin kimyasal kaymaları 30 ppm üzerinde gerçekleşir. P(OR)Cl çekirdeklerinin kimyasal kaymalarının bu kadar farklı olması trans-annular bağlanmadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır[Idem ,1986].

3.1.2 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile Reaksiyonları

Shaw ve arkadaşları heksaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyonlarını incelemiş ve 6 ürün elde etmişlerdir [Shaw et al., 1990]. Bu ürünler; mono-spiro $N_3P_3Cl_4[OCH_2CMe_2CH_2O]$ (16) , dispiro $N_3P_3Cl_2[OCH_2CMe_2CH_2O]_2$ (17) , trispiro $N_3P_3[OCH_2CMe_2CH_2O]_3$ (18) ,ansa $N_3P_3Cl_4[OCH_2CMe_2CH_2O]$ (19) , spiro-ansa $N_3P_3Cl_2[OCH_2CMe_2CH_2O]_2$ (20) ve çift köprülü $(N_3P_3Cl_4)[OCH_2CMe_2CH_2O]_2$ (21) türevleridir.(Şekil 3.2)



Şekil 3.2. Trimerin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler

Bunların 5 tanesi propan-1,3-diol'den elde edilen ürünlerle benzerdir. Bunlardan (16), (17) ve (18) mono-, bis- ve tris-spiro türevleridir, (19) ansa ve (20) spiro-ansa yapıdadır.. Bileşik (21) ise yeni bir tiptir, bir çift köprülü diol türevidir. Ayrıca propan-1,3-diol ile yapılan çalışmalarda baskın olarak spiro (mono, bis ve tris) türevleri elde edilirken bu çalışmada ise daha büyük oranda spiro-ansa / dispiro izomeri elde edilmiştir. Önceki çalışmalardan farklı olarak, açık zincir veya tek

köprülü bileşikler gözlemlenememiştir. Diğer taraftan, merkezi 16-üyeli halka ile çift köprülü diol türevlerinin ilk örneği izole edilmiştir.

Metil gruplarının indüktif etkisine bağlı olarak 2,2-dimetilpropan-1,3-diol, propan-1,3-diol'e göre daha güçlü nükleofildir. Spiro halkasındaki metil grubunun varlığı halkanın aktifliğini azaltır, bu da S_N2 tipi reaksiyon oluşmasına neden olur.

³¹P NMR spektrumları incelendiğinde; heksaklorosiklotrifosfazatrienin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyonu sonucu elde edilen mono-ansa(19) türevinin mono-spiro(16) izomerine göre daha fazla miktarda olduğu gözlenmiştir. Spiro yapısı A₂X tipi spektrum verirken ansa yapısı A₂B tipi spektrum vermektedir. Elde edilen ürünlerin ³¹P NMR verileri tablo 3.2'de verilmiştir.

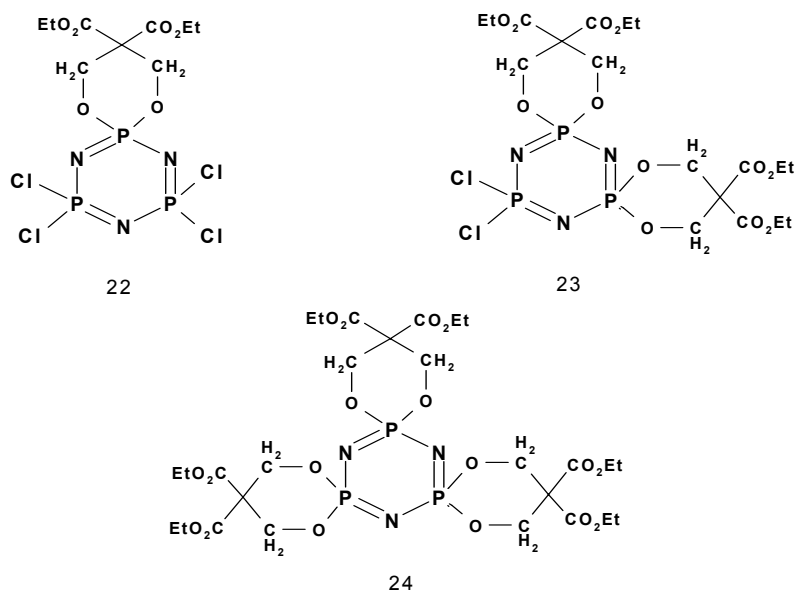
Tablo 3.2. Trimerin 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyonu sonucu elde edilen türevlerinin ³¹P NMR verileri

Bileşik	δPCl_2 (ppm)	$\delta\text{P}_{\text{spiro}}$ (ppm)	$\delta\text{P(OR)Cl}$ (ppm)	$^2\text{J}(\text{P}_{\text{spiro}}-\text{PCl}_2)$ (Hz)	$^2\text{J}(\text{P(OR)Cl}-\text{PCl}_2)$ (Hz)
(16)	23.3	2.2	-	69.3	-
(17)	26.1	8.7	-	70.4	-
(18)	-	13.9	-	-	-
(19)	23.5	-	25.0	-	64.2
(20)	-	9.8	31.8	-	70.9
(21)	26.4	-	27.4	-	57.6

3.1.3 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dietil bis(hidroksimetil) malonat ile Reaksiyonları

Bu konu ile ilgili bir diğer çalışma da hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dietil bis(hidroksimetil)malonate, $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$ ile reaksiyonlarıdır[Shaw et al., 1990]. Diolün kendisi hidrolize karşı dayanıksızdır ve buna bağlı olarak saflaştırılması ve saklanması zordur. Aynı durum onun fosfazen türevleri içinde geçerlidir. Bu çalışma da izole edilen ürünler mono-, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]$ (22), bis-, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]_2$ (23), ve tris-türevleri, $\text{N}_3\text{P}_3[(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2]_3$ (24) dir. Elde edilen üç bileşikte spiro yapısındadır ve Şekil 3.3'te verilmiştir.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dietil bis(hidroksimetil)malonat ile reaksiyonu sonucu ansa yapısına sahip bileşik elde edilememiştir. Dolayısıyla kullanılan diolün ürünün tipi ve miktarı üzerinde etkisi büyüktür. Propan-1,3-diol'ün reaksiyonları da oluşan ansa miktarı oldukça azdır. Ancak 2,2-dimetilpropan-1,3-diol'de bağlı metil grubunun elektron verici olması nedeniyle ansa miktarı oldukça fazla iken dietil bis(hidroksimetil)malonat sisteminde bağlı grubun elektron çekici olması nedeniyle ansa ürünü oluşmamıştır.



Şekil 3.3. Trimerin dietil bis(hidroksimetil)malonat ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon çalışmalarında kullanılan cam malzemelerin temizliğine ve kuru olmasına özen gösterildi. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak izole edildiler ve uygun saflaştırma yöntemleri ile saflaştırıldılar.

4.1.1. Kuru THF Hazırlanması:

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için balonun içinde sıvı üzerindeki gaz fazı argon ile değiştirilerek ağzı sıkıca kapatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

4.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması:

Ninhidrin (0.3 g), 2-propanol (100mL) ve asetik asitten (5 mL) oluşan çözücü karışımında, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılması sonucunda çözülerek hazırlandı.

4.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in saflaştırılması:

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer), hekzanda çözüldü ve yeniden kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

4.2. Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1. Bu çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
2-metilpropan-1,3-diol	Sigma-Aldrich Ltd.	37572-1	>99.0%
2-fenilpropan-1,3-diol	Sigma-Aldrich Ltd.	559296	>98.0%
2,2-dietilpropan-1,3-diol	Sigma-Aldrich Ltd.	D100005	>99.0%
2,2-dibütilpropan-1,3-diol	Sigma-Aldrich Ltd.	514454	>97.0%
2-brom-2-nitropropan-1,3-diol	Sigma-Aldrich Ltd.	13470-8	>98.0%
2-propil-2-metilpropan-1,3-diol	Sigma-Aldrich Ltd.	M75209	>98.0%
2-bütil-2-etilpropan-1,3-diol	Sigma-Aldrich Ltd.	14247-6	>99.0%
Fosfonitrilik klorür(trimer)	Fluka Ltd.	79562	Sentez için, ≥98.0 %
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, ≥99.0 %
Etil asetat	Fluka Ltd.	45780	Ekstra saf, >99.0%
n-Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf, ≥95.0 %
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, >99.0 %
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60 %
piridin	Merck Ltd.	107462	Ekstra saf, >99.0%
Ninhidrin	Merck Ltd.	106762	Analiz için
Asetik asit	Merck Ltd.	100056	Ekstra saf, 100%
2-propanol	Merck Ltd	818766	Analiz için
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0200 mm
15-crown-5	Merck Ltd.	813715	Ekstra saf, >98.0%

4.3. Kullanılan Aletler

Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
Polarize Mikroskop	Leica Wild MPS52	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian INOVA 500 MHz	GYTE
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	HP G1800A GC-MS	GYTE
	Bruker MicrOTOF LC-MS	GYTE
X-Ray Diffractometer	Enraf Noniu Kapa CCD	SOUTHAMPTON ÜNİVERSİTESİ

4.4. Deneyler

4.4.1.Reaksiyon Şartları

Bu çalışmada deneyler 4 farklı reaksiyon şartında gerçekleştirilmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazenin 9 farklı diol ile reaksiyonu incelenmiş ve bütün dioller için aynı işlemler uygulanmıştır. Bir örnek olması bakımından, 1,3-propandiol'ün trimer ile reaksiyonu verilmiştir.

I. Şart: Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (0.5 g, 1.44 mmol), 5 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon kabına 5 mL kuru tetrahidrofuranda çözünmüş olan 1,3-propandiol (0.4 g, 1.29 mmol) ilave edildi. Daha sonra 5 mL kuru tetrahidrofuran içerisinde NaH (0.105 g, 0.265 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışım, TLC ile kontrol edilerek oda sıcaklığında üç gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Karışım mavi bantlı filtre kağıdından süzüldü. Süzüntünün çözücüsü(tetrahidrofuran), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı.

II. Şart: Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (0.5 g, 1.44 mmol), 5 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon kabına 0.01 g 15-crown-5 ve 5 mL kuru tetrahidrofuran içerisinde olan 1,3-propandiol (0.4 g, 1.29 mmol) ilave edildi. Daha sonra 5 mL kuru tetrahidrofuranda çözünmüş NaH (0.105 g, 0.265 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek oda sıcaklığında üç gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Karışım mavi bantlı filtre kağıdından süzüldü. Süzüntünün çözücüsü(tetrahidrofuran), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı.

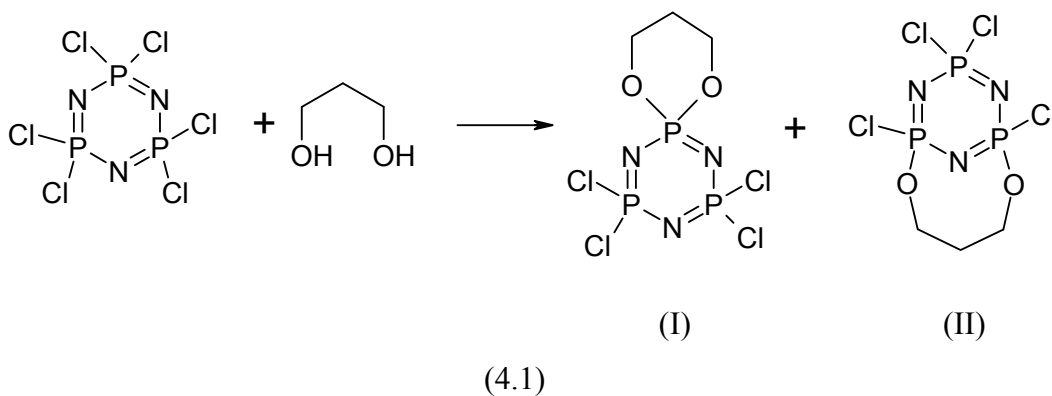
III. Şart: Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (0.5 g, 1.44 mmol), 5 mL diklormetanda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon kabına 5 mL diklormetanda çözünmüş olan 1,3-propandiol (0.4 g, 1.29 mmol) ilave edildi. Daha sonra ortama baz olarak 5 mL diklormetan içerisinde piridin (0.204 g, 2.58 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek oda sıcaklığında üç gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Karışım mavi bantlı filtre kağıdından süzüldü. Süzüntünün çözücüsü (diklormetanda), döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı.

IV. Şart: Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) (0.5 g, 1.44 mmol), 5 mL kuru tetrahidrofuranda argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Reaksiyon kabına 5 mL kuru tetrahidrofuranda çözünmüş olan 1,3-propandiol (0.4 g, 1.29 mmol) ilave edildi. Daha sonra ortama baz olarak 5 mL diklormetan içerisinde piridin (0.204 g, 2.58 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek oda sıcaklığında üç gün manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Karışım mavi bantlı filtre kağıdından süzüldü. Süzüntünün çözücüsü(tetrahidrofuran), döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı.

Reaksiyon karışımlarının ^{31}P ve ^1H NMR spektrumlarından reaksiyon verimi ve oluşan ürünlerin oranları hesaplandı. Her diol için reaksiyon karışımları karıştırılarak kolon kromatografisi yapıldı.

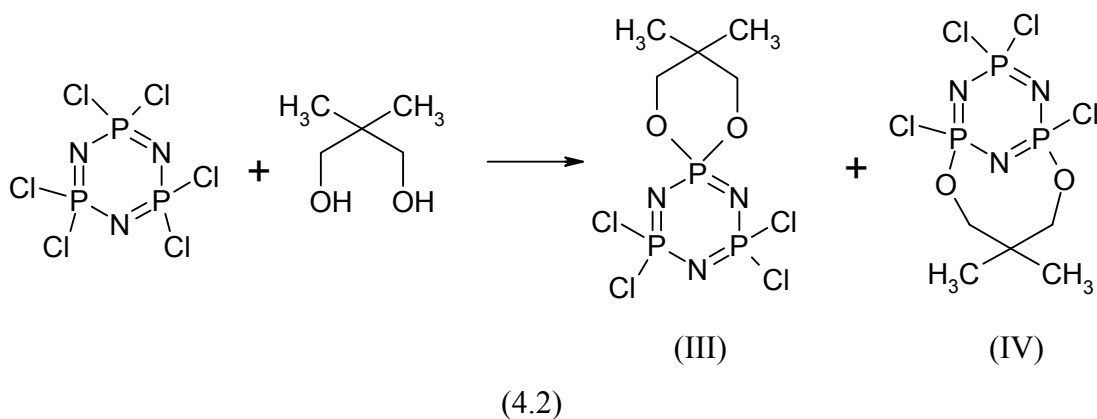
4.4.2. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile propan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (I) ($R_f=0.29$), ürün (II) ($R_f=0.26$) izole edildi. İzole edilen ürünler (I,II) diklormetan: n-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün, *spiro* 2,2-(1',3'-propandioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (I) (e.n:160 °C), yine beyaz renkli kristal olan ürün *ansa* 2,4-(1',3'-propandioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (II) (e.n: 124 °C)'dir.



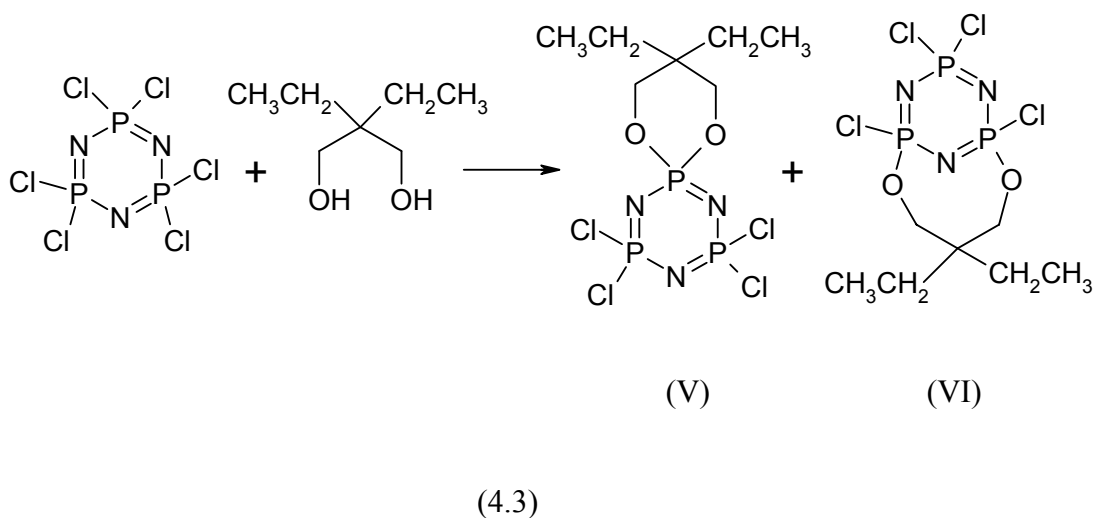
4.4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2,2-dimetil-propan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (2:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (III) ($R_f=0.56$), ürün (IV) ($R_f=0.51$) izole edildi. İzole edilen ürünler, (III,IV) diklormetan: n-hekzan (2:3) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün, *spiro* 2,2-(2',2'-dimetil-propan-1',3'-dioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (III) (e.n:163 °C), yine beyaz renkli kristal olan ürün *ansa* 2,4-(2',2'-dimetil-propan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (IV) (e.n: 189 °C)'dir.



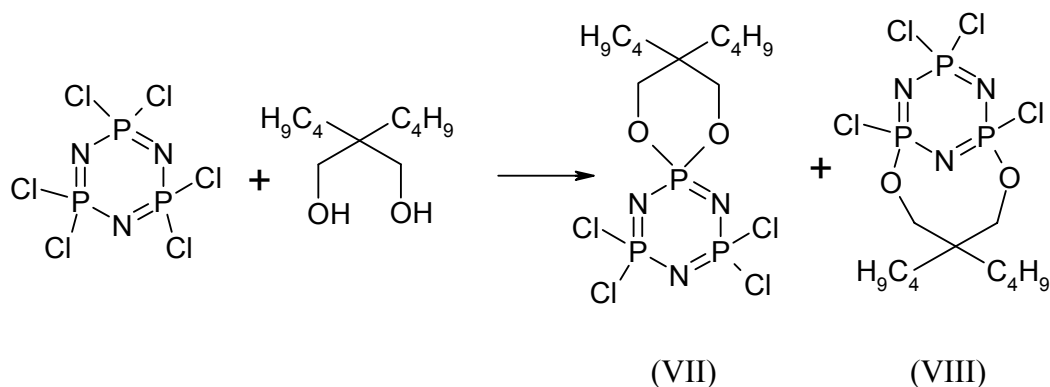
4.4.4. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2,2-dietil-propan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (2:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (V) ($R_f=0.64$), ürün (VI) ($R_f=0.61$) izole edildi. İzole edilen ürünler, (V, VI) diklormetan: n-hekzan (2:3) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün, *spiro* 2,2-(2',2'-dietil-propan-1',3'-dioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (V) (e.n: 109-110 °C) , yine beyaz renkli kristal olan ürün *ansa* 2,4-(2',2'-dietil-propan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (VI), (e.n: 122 °C)'dir.



4.4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2,2-dibütil-propan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

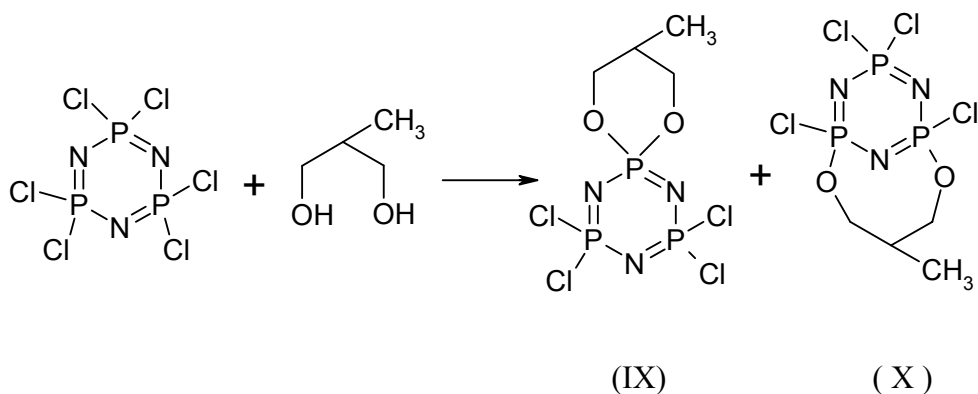
Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (2:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (VII) ($R_f = 0.64$), ürün (VIII) ($R_f = 0.56$) izole edildi. İzole edilen ürünlerden, (VIII) diklormetan: n-hekzan (2:3) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bu ürünler, yağsı madde olarak, *spiro* 2,2-(2',2'-dibütil-propan-1',3'-dioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (VII), ve beyaz renkli kristal olarak *ansa* 2,4-(2',2'-dibütil-propan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (VIII) (e.n: 97 °C)'dir.



(4.4)

4.4.6. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2-metilpropan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

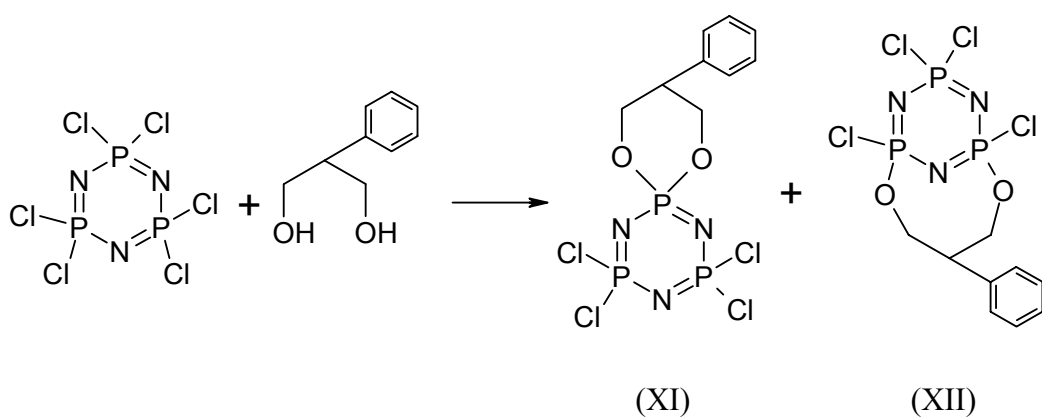
Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (IX) ($R_f = 0.52$) ve ürün (X) ($R_f = 0.49$) izole edildi. İzole edilen ürünler, (IX, X) diklormetan: n-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün, *spiro* 2,2-(2'-metilpropan-1',3'-dioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (IX), (e.n: 134-135 °C), yine beyaz renkli kristal olan diğer ürün *ansa* 2,4-(2'-metilpropan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (X) (e.n: 120-121 °C)'dir.



(4.5)

4.4.7. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2-fenilpropan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

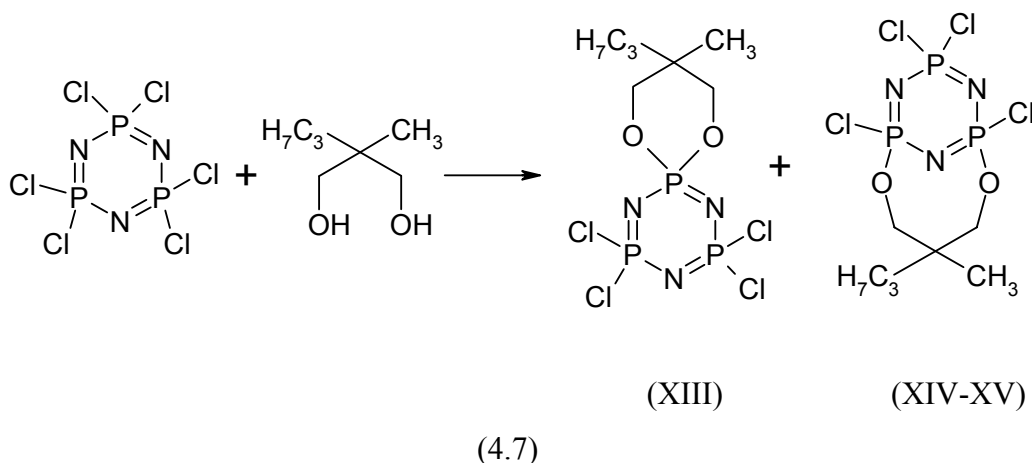
Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (XI) ($R_f = 0.54$), ürün (XII) ($R_f = 0.50$) izole edildi. İzole edilen ürünlerden (XI) diklormetan: n-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün, *spiro* 2,2-(2'-fenilpropan-1',3'-dioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XI), (e.n: 158-159 °C)'dir. Yağsı madde olan ürün *ansa* 2,4-(2'-fenilpropan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XII) dir.



(4.6)

4.4.8. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2-propil-2metilpropan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

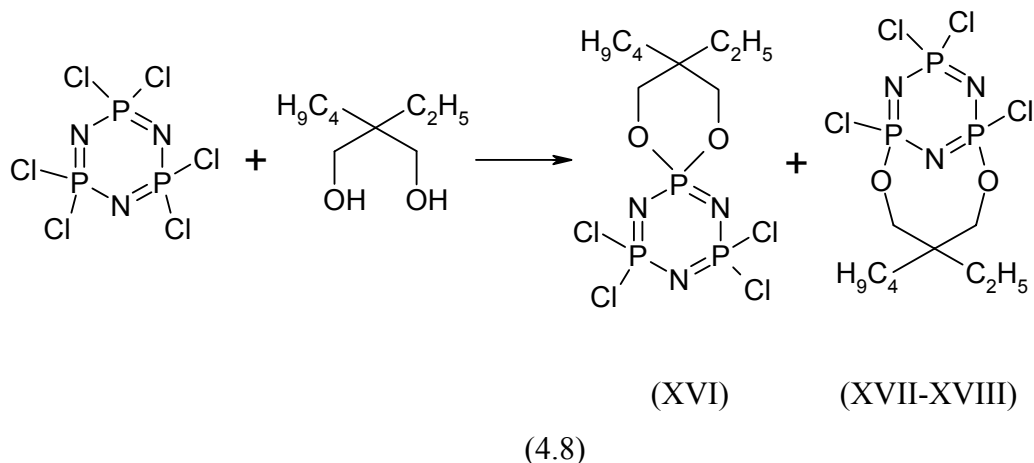
Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (XIII) ($R_f=0.58$), ürün (XIV) ($R_f=0.45$), ürün (XV) ($R_f=0.44$) izole edildi. İzole edilen ürünlerden (XIII) diklormetan: n-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Bu ürün, beyaz renkli kristal olup, *spiro* 2,2-(2'-propil-2'-metilpropan-1',3'-dioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XIII) (e.n: 128 °C)'dir. Diğer ürünler ise yağsı madde olarak *exo ansa* 2,4-(2'-propil-2'-metil-propan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XIV) ve yine yağsı madde olarak *endo ansa* 2,4-(2'-propil-2'-metil-propan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XV)'dir.



4.4.9. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2-bütil-2-etilpropan-1,3-diol'ün Reaksiyonu

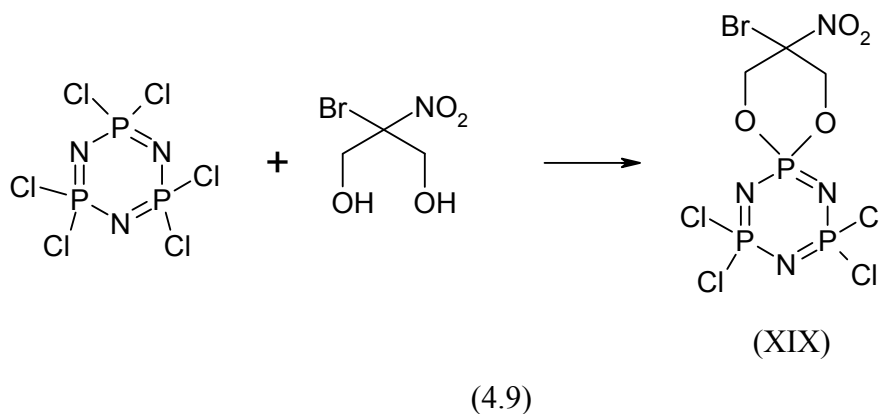
Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (2:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70- 230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (XVI) ($R_f=0.65$), ürün (XVII) ($R_f=0.59$), ürün (XVIII) ($R_f=0.56$) izole edildi. İzole edilen ürünlerden (XVII, XVIII) diklormetan: n-hekzan (2:3) çözücü sisteminde kristallendirildi. İzole edilen diğer ürün, yağsı madde olarak, *spiro* 2,2-(2'-bütil-2'-etilpropan-1',3'-dioksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XVI) beyaz renkli kristal olarak *exo ansa* 2,4-(2'-bütil-2'-etil-propan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-

tetraklorosiklotrifosfazatrien(XVII) (e.n: 133 °C) ve beyaz renkli kristal olarak endo *ansa* 2,4-(2'-bütil-2'-etil-propan-1',3'-dioksi)-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XVIII) (e.n: 96-99 °C)'dir.



4.4.10. Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile 2-brom-2-nitropropan -1,3-diol'ün Reaksiyonu

Reaksiyon karışımından, diklormetan-n-hekzan (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanılmasıyla, silikajel (70-230 mesh, 160 g.) dolgulu kolonda (3.5, 90 cm) ürün (XIX) ($R_f = 0.58$) izole edildi. İzole edilen ürün (XIX) diklormetan: n-hekzan (1:1) çözücü sisteminde kristallendirildi. Beyaz renkli kristal olan ürün, *spiro* 2,2-(2'-brom-2'-nitropropan-1',3'-dioksi)- 4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (XIX) (e.n: 170-171 °C) dir.



5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien difonksiyonlu reaktiflerle temelde dört tip ürün verir: spiro, ansa, açık zincir yapısı ve köprülü yapı [Shaw, 1980]. Örneğin siklotrifosfazenin ($N_3P_3Cl_6$) 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu spiro, $N_3P_3[O(CH_2)_3O]_xCl_{6-x}$ ($x=1,2,3$); ansa, $N_3P_3[O(CH_2)_3O]Cl_4$; spiro-ansa, $N_3P_3[O(CH_2)_3O]_2Cl_2$; köprülü, $N_3P_3Cl_5[O(CH_2)_3O]N_3P_3Cl_5$ ve açık zincir yapısı, $N_3P_3[O(CH_2)_3OH]Cl_5$ bileşikleri elde edilir. Bu ürünlerden spiro yapısı ana üründür [Shaw et al., 1989].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin etandiol, propan-1,3-diol ve bütan-1,4- diol ile piridin bazı kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarından trimerin spiro türevi ansa türevine göre oldukça fazla oranda elde edilmiştir [Shaw et al., 1989]. Bu konuda yapılan son çalışmalardan biri de tri-spiran pentaeritritoksi-siklofosfazen ve 1,3-propandiol'ün NaH bazı varlığında THF çözücüsünde yapılan reaksiyonudur. Bu reaksiyonda ansa miktarı artmasına karşın spiro miktarı ansadan yaklaşık 4.5 kat daha fazladır [Uslu, 2005].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktiflerle oluşturacağı ürünün yapısı çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerden birisi de fosfazen halkasının elektrofilik karakteri ve diolün nükleofilik karakteridir. Önceki çalışmalar göstermiştir ki halkanın elektrofilik karakteri değiştirilmeden nükleofilin reaktifliği azaltılırsa spiro yapısı ansa yapısına tercih edilir. Diğer taraftan nükleofil değiştirilmeden fosfazenin elektrofilik karakteri azaltılırsa aynı etki gözlenir. Örneğin $N_3P_3Cl_6$ halkasındaki klor atomları elektron verici fenil veya tersiyer-bütilamino grupları ile değiştirildiğinde bu durum açıkça gözlenebilir [Beşli, 2006].

Şimdiye kadar hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 1,3-propandiol ve 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyonları incelenmiştir. Birincisinde az miktarda ikincisinde önemli miktarda ansa türevi elde edilmiştir. Bunun nedeninin Thorpe-Ingold Etkisi olduğu belirtilmiştir [Shaw et al., 1990].

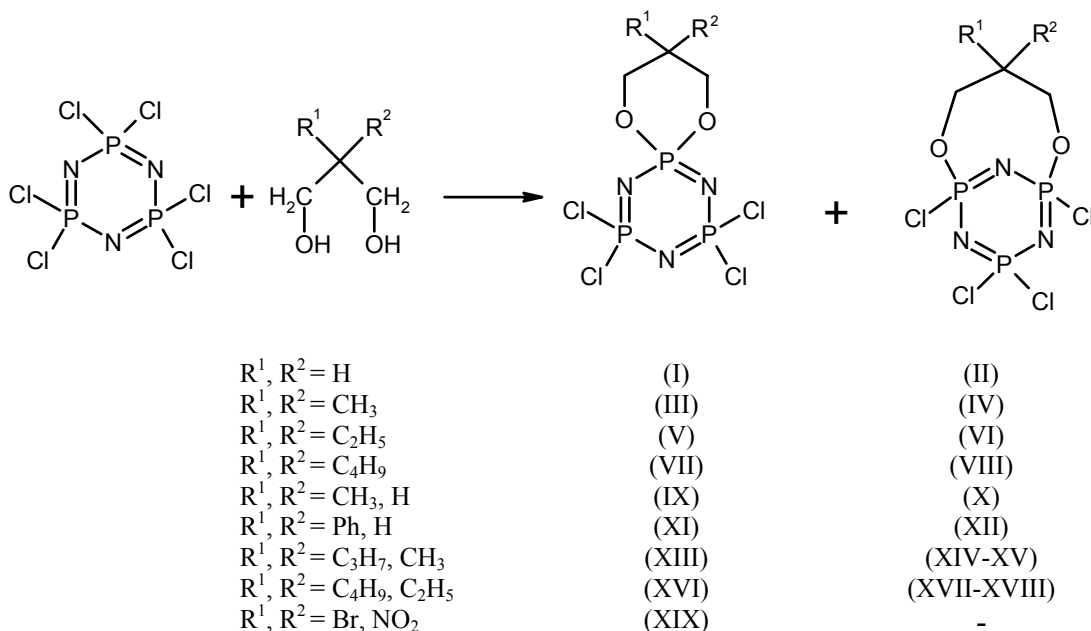
Düz zincirli bir bileşiğe bağlanan gem-dialkil gruplarının halkalaşma hızını ve hız sabitini arttırması Thorpe-Ingold Etkisi veya gem-dialkil etkisi olarak tanımlanır. Bu konuda yapılan ilk açıklamalarda zincire eklenen gem-dimetil gruplarının sterik etkisiyle, zincirin ucundaki bağ oluşturabilecek grupların birbirine yaklaşması sonucu halka oluşumunu kolaylaşması olarak belirtilmiştir[Beesley, Ingold and Thorpe 1915]. Ancak orijinal tetrahedralde bağ açısının azalmasının önemli bir etkisi yoktur. İkinci yapılan açıklamaya göre; eklenen süstitüentler gauche konformasyonundaki yapıyı arttırır. Bu yapıda bulunan bileşiklerin halka kapanması daha kolaylıkla gerçekleşmektedir. [Bruice and Pandit 1960]. Ayrıca gem-dialkil gruplarının açık zincirli bileşiklerdeki dönme entropisini azalttığı tespit edilmiştir[Smith and Newman, 1968]. Bu etki normal halkaların şekillendirilmesinde oldukça önemlidir. Eklenen grupların etkisi zincirde bağlandığı yere ve reaksiyonun tipine bağlı olarak değişir. [Kaneti 2004]

Metil gruplarının indüktif etkisi diolleri metilsiz durumuna göre daha güçlü nükleofil haline getirir. Spiro halkasındaki elektron verici gruplar halkanın aktifliğini azaltır bu da S_N2 tipi reaksiyon oluşmasına neden olur [Al-Madfa and Shaw 1990]. Trimerin dietilbis(hidroksimetil)malonat, propan-1,3-diol ve 2,2-dimetilpropan-1,3-diol ile reaksiyonların da propandiolün merkez karbonuna bağlı R grubunu değişimi ansa miktarını önemli oranda değiştirmiştir. R grubunun elektron çekici veya elektron verici grup olması ürünü değiştirebilir. Bu reaksiyonlarda $R=Me$, iken ansa ürünü oldukça fazla, $R=H$ iken oldukça az, $R=CO_2Et$ iken hiç ansa gözlenmemiştir[Kılıç and Shaw 1991].

Bu tez çalışmasında heksaklorosiklotrifosfazatrienin sistematik olarak kullanılan çeşitli diollerle verdiği nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları incelenmiştir. Amaç fosfazen bileşiklerinin diollerle meydana getirdiği spiro ve ansa yapılarının oluşumunda gem-dialkil etkisini araştırmaktır.

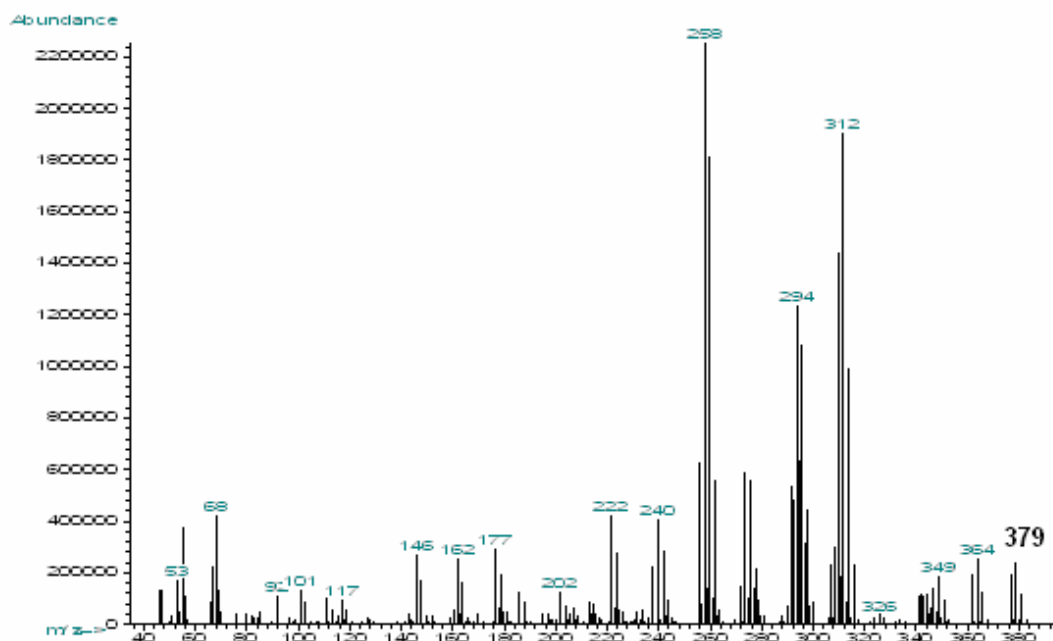
Deneysel bölümde de belirtildiği gibi reaksiyonlar dört farklı şartta gerçekleştirilmiştir. Uygulanan ayırma ve saflaştırma yöntemleri sonucu ondokuz farklı bileşik sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden dört tanesi yukarıda da belirtildiği gibi daha önce literatürlerde olan bileşiklerdir [Shaw et al., 1990].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin çeşitli diollerle $(\text{HO}(\text{CH}_2)\text{CR}^1\text{R}^2(\text{CH}_2)\text{OH})$ reaksiyonları sonucu elde edilen bileşikler Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Trimerin dioller ile reaksiyonları sonucu elde edilen ürünler

Her bileşiğin yapısı kütle spektrometresi, elementel analiz, ^1H ve ^{31}P NMR ölçümlerinden elde edilen veriler ile karakterize edildi. Bileşiklerinin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri ve FAB (Fast Atom Bombardment), Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) teknikleri ile alınmış kütle spektrumunda MH^+ piki ve hesaplanan değerler Tablo 5.1 de özetlenmiştir. Bir örnek olarak da (IV) bileşiğinin kütle spektrumu gösterilmiştir (Spektrum 5.1).



Spektrum 5.1. (IV) bileşiğinin GC-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumu

Tablo 5.1. Hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri ve FAB (Fast Atom Bombardment), Gaz Kromatografi Kütle Spektrometresi (GC-MS) teknikleri ile alınmış kütle spektrumu sonuçları

Bileşik	Hesaplanan ve Bulunan Elementel Analiz Değerleri						Kütle spektrumu Değerleri	
	Bulunan			Hesaplanan			MH ⁺ piki (m/z)	Hesaplanan (m/z)
	C (%)	H (%)	N (%)	C (%)	H (%)	N (%)		
I	10.25	1.69	11.96	10.27	1.72	11.98	349.9	349
II	10.26	1.70	11.95	10.27	1.72	11.98	349.9	349
III	15.83	2.64	11.0	15.85	2.66	11.09	378	377
IV	15.84	2.65	10.98	15.85	2.66	11.09	379	377
V	20.64	3.45	10.31	20.66	3.47	10.33	407	405
VI	20.65	3.44	10.32	20.66	3.47	10.33	407	405
VII	28.52	4.76	9.04	28.53	4.79	9.07	464	461

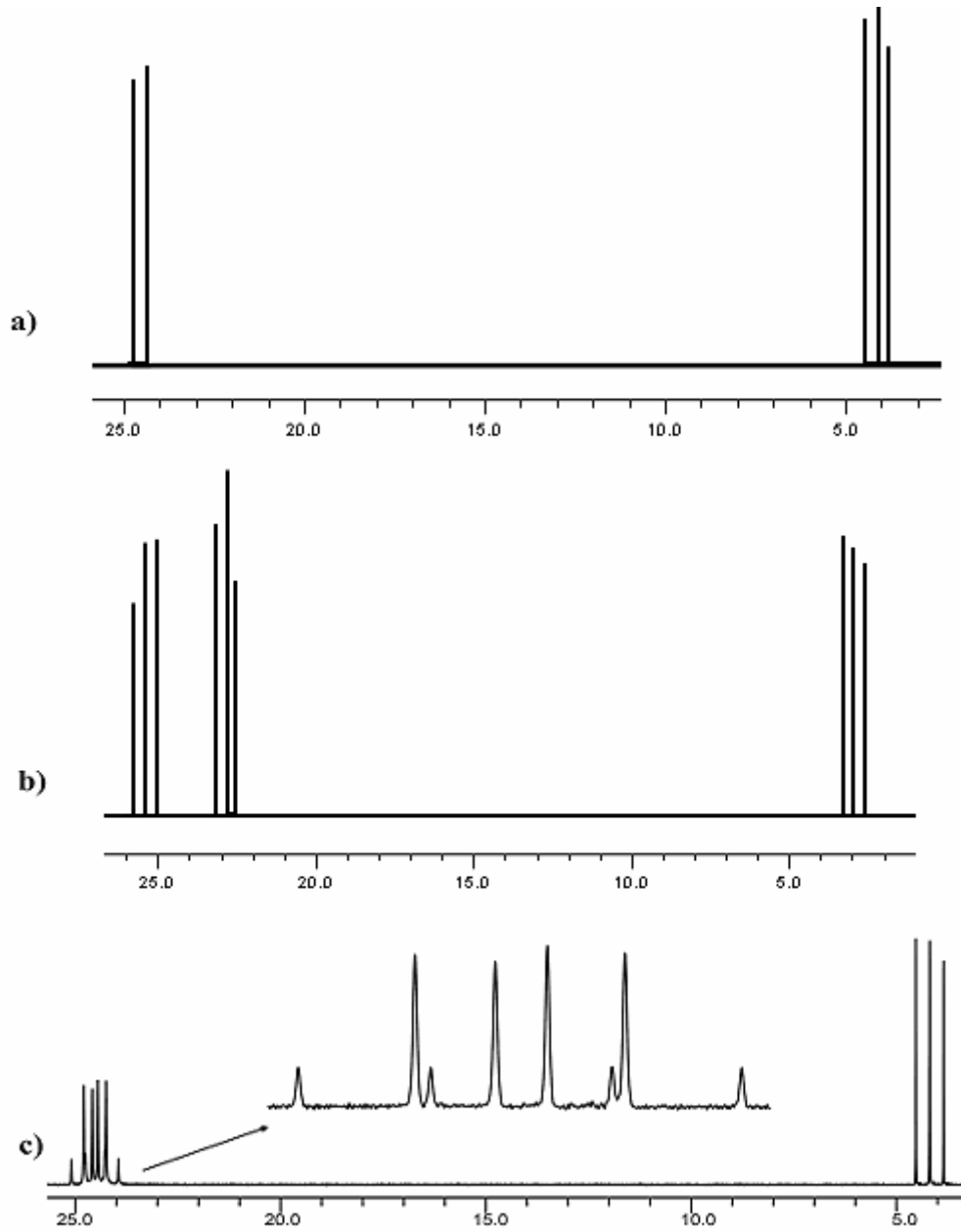
VIII	28.50	4.75	9.01	28.53	4.79	9.07	464	461
IX	13.16	2.19	11.50	13.17	2.21	11.52	363	363
X	13.15	2.18	11.48	13.17	2.21	11.52	363	363
XI	25.32	2.34	9.82	25.32	2.36	9.84	425	425
XII	25.31	2.33	9.81	25.32	2.36	9.84	425	425
XIII	20.65	3.45	10.32	20.66	3.47	10.33	407	405
XIV	20.66	3.45	10.33	20.66	3.47	10.33	407	405
XV	20.64	3.44	10.31	20.66	3.47	10.33	407	405
XVI	24.84	4.16	9.64	24.85	4.17	9.66	435	433
XVII	24.81	4.13	9.65	24.85	4.17	9.66	435	433
XVIII	24.83	4.15	9.63	24.85	4.17	9.66	435	433
XIX	7.57	0.82	11.75	7.59	0.85	11.80	474	473

Sentezlenen bileşiklerin ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde; (**I-III-V-VII-IX-XI-XIII-XVI-XIX**) spiro, (**II-IV-VI-VIII-X-XII-XIV-XVII**), (**XV**) ve (**XVIII**) ise ansa türevleridir. Buna uygun olarak bileşiklerinin kimyasal kaymaları ve $^2J(\text{PP})$ eşleşme sabitleri Tablo 5.2' de özetlenmiştir.

Spiro bağlı bileşiklerin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumlarına bakıldığında (**I-III-V-VII**) bileşiklerinin spin sisteminin A_2X olduğu görülmüştür. Aynı şekilde (**IX-XI-XIII-XVI-XIX**) nolu ürünlerin spin sistemlerinin A_2B veya A_2X olması beklenir. Ancak (**IX**), (**XI**) ve (**XIII**) bileşikleri AMX , (**XVI**) ve (**XIX**) bileşikleri ABX spin sistemlerine sahiptir(Spektrum 5.2). Bu beklenen bir durum değildir. PCl_2 grupları anizokronizm gösterirler.

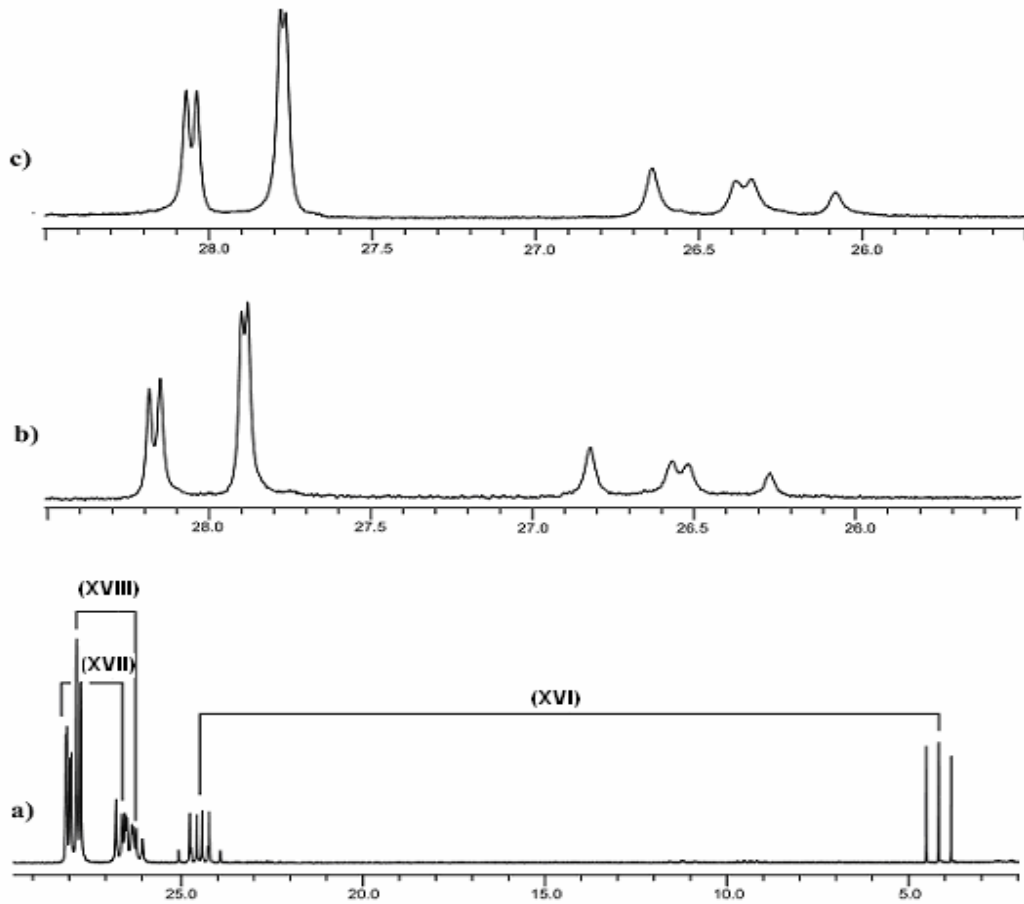
AMX ve ABX spin sistemi gösteren bileşikler de R grupları farklıdır. Sandalye konformasyonunda siklofosfazen halkasına bağlı olan 6 üyeli spiro yapısındaki bu farklı gruplar anizokronizm oluşmasına neden olurlar. Bileşikteki iki PCl_2 grubu farklı R gruplarını görmektedir. Bu nedenle farklı kimyasal çevreye

sahiptirler. İki PCl_2 grubu da bileşiğin farklı parçaları olarak görünür. Bu konuda önceden yapılan bir çalışmada da benzer durum görülmüştür [Z. Kılıç, 2006].



Spektrum 5.2. (a) A_2X spin sistemine sahip (V) bileşiğinin Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) AMX spin sistemine sahip (IX) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) ABX spin sistemine sahip (XVI) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

(II-IV-VI-VIII-X-XII-XIV-XVII), (XV) ve (XVIII) ansa bağlı bileşiklerini proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumlarına bakıldığında spin sistemlerinin A_2B olduğu görülmüştür. Kullanılan diol de R grupları farklı ise iki farklı ansa yapısı elde edilmiştir. Endo ve exo izomerler olarak adlandırılan bu bileşiklerin ilk örnekleri fluorofosfazenlerle yapılan çalışmalarda elde edilmiştir [Elias, 2000]. Ancak bu durum (X-XII) bileşiklerinde gözlenmemiştir. Bunun nedeni endo ve exo yapılarının birbirlerine dönüşüm enerjilerinin düşük olması olabilir. A_2B spin sistemine sahip (XVII-XVIII) bileşiklerinde (XVII)'nin A bölümü 28.02 ppm de ve B bölümü 26.57 ppm de gözlenirken, (XVIII) bileşiğinin A bölümü 27.90 ppm de ve B bölümü 26.39 ppm de gözlenmiştir (Spektrum 5.3). Ansa bağlı bileşiklerin kimyasal kaymaları ve $^2J(\text{PP})$ eşleşme sabitleri Tablo 5.2'de özetlenmiştir.



Spektrum 5.3. (a) Trimerin 2-propil-2-metilpropan-1,3-diol ile reaksiyonu sonucu elde edilen reaksiyon karışımının Proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (b) XVII bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (c) XVIII bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

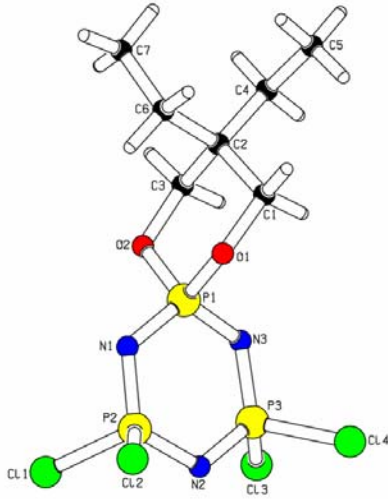
Tablo.5.2.Sentezlenen bileşiklere ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR verileri. δ değerleri ppm , J değerleri Hz olarak verilmiştir. 298 $^{\circ}\text{K}$ 'de CDCl_3 çözücüsü içerisinde 202,38 MHz ile ^{31}P NMR ölçümleri yapılmıştır.

Bileşik	Spin Sistemi	>P(köprü)	>PCl ₂	>PCl ₂	R ¹	R ²	² J(PP)/Hz		
		1	2	3			1, 2	1, 3	2, 3
<i>Spiro Bağlı Bileşikler</i>									
I	A ₂ X	3.07	23.90		H	H	69.1		
III	A ₂ X	2.82	24.14		CH ₃	CH ₃	68.7		
V	A ₂ X	4.14	24.53		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	68.7		
VII	A ₂ X	4.22	24.42		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	68.6		
IX	AMX	3.31	23.41	25.51	H	CH ₃	62.1	76	61.4
XI	AMX	3.43	23.10	26.17	H	Ph	60	79.6	61.2
XIII	ABX	3.74	24.39	24.65	C ₃ H ₇	CH ₃	67.73	69.38	61.04
XVI	ABX	4.19	24.31	24.72	C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	67.61	69.40	61.14
XIX	AMX	3.74	23.85	27.12	Br	NO ₂	57.6	85.6	58.8
<i>Ansa Bağlı Bileşikler</i>									
II	A ₂ B	25.80	26.63		H	H	59.2		
IV	A ₂ B	26.16	27.46		CH ₃	CH ₃	57.63		
VI	A ₂ B	26.61	28.05		C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	56.8		
VIII	A ₂ B	26.26	27.82		C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	57.47		
X	A ₂ B	27.87	27.98		H	CH ₃	57.3		
XII	A ₂ B	26.88	28.15		H	Ph	57.8		
XIV	A ₂ B	26.85	28.12		C ₃ H ₇	CH ₃	56.1		
XV	A ₂ B	26.18	27.66		C ₃ H ₇	CH ₃	58.27		
XVII	A ₂ B	26.57	28.02		C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	56.9		
XVIII	A ₂ B	26.39	27.90		C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	58.3		

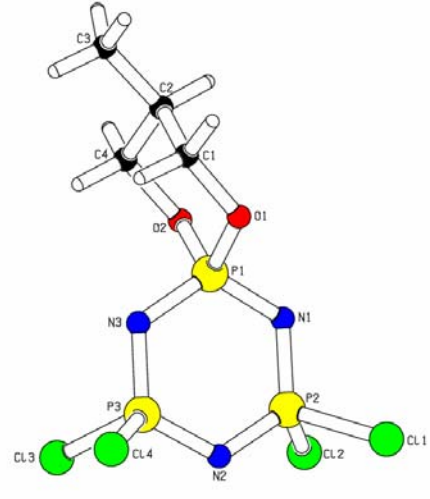
Sentezlenen bileşiklerden kristal halde elde edilenlerin yapıları X-ışını kırınımı yöntemi ile de incelendi (Şekil 5.2 ve Şekil 5.3). Tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü sonucu bulunan kristal verileri ve yapısal özellikleri Tablo 5.3'te verilmiştir.

Tablo 5.3. (V,IX,XI,XIX) ve (IV,VI,X) Bileşiklerinin Tek Kristal X-Işınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Verileri

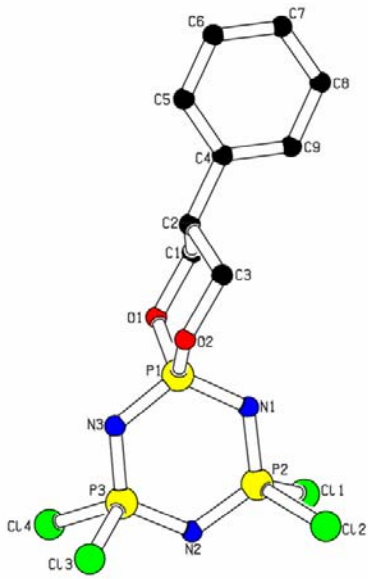
	(V)	(IX)	(XI)	(XIX)	(IV)	(VI)	(X)
Empirical formula	$C_7H_{14}Cl_4N_3O_2P_3$	$C_4H_8Cl_4N_3O_2P_3$	$C_9H_{10}Cl_4N_3O_2P_3$	$C_3H_4BrCl_4N_4O_4P_3$	$C_5H_{10}Cl_4N_3O_2P_3$	$C_7H_{14}Cl_4N_3O_2P_3$	$C_4H_8Cl_4N_3O_2P_3$
Formula weight	406.92	364.84	426.91	474.72	378.87	406.92	364.84
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	Cc	$Pna2_1$	$Pbca$	$Pnnm$	$P2_1/c$	$Pbca$
a (Å)	8.03340(10)	14.8296(9)	23.2125(7)	13.0288(4)	11.5390(9)	15.9483(5)	13.3334(2)
b (Å)	10.0791(2)	6.0926(3)	9.1684(2)	12.2797(4)	12.4271(8)	12.1905(3)	12.3344(4)
c (Å)	11.1829(3)	15.4113(12)	7.6006(2)	18.0331(5)	9.9748(5)	16.5233(4)	15.9953(4)
α (°)	97.4510(10)	90	90	90	90	90	90
β (°)	111.0060(10)	109.500(3)	90	90	90	99.189(2)	90
γ (°)	103.9920(10)	90	90	90	90	90	90
Volume (Å ³)	796.48(3)	1312.56(14)	1617.57(7)	2885.11(15)	1430.35(16)	3171.20(15)	2630.58(11)
Z	2	4	4	8	4	8	8
Density (calc) (Mg/m ³)	1.697	1.846	1.753	2.186	1.759	1.705	1.842
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.043	1.255	1.033	3.934	1.155	1.048	1.252
F(000)	412	728	856	1840	760	1648	1456
Crystal size (mm)	0.38 × 0.20 × 0.05	0.40 × 0.20 × 0.20	0.24 × 0.20 × 0.02	0.50 × 0.25 × 0.10	0.60 × 0.15 × 0.13	0.35 × 0.20 × 0.20	0.50 × 0.14 × 0.02
θ_{max} (°)	27.49	27.50	27.49	27.50	27.50	27.50	27.49
Reflections collected	16270	2043	15068	23902	13938	41102	19829
Independent reflections	3645	1519	3611	3290	1723	7260	3013
R(int)	0.0254	0.0445	0.0443	0.0570	0.0267	0.0477	0.0447
Final R indices $F^2 > 2\sigma F^2$	$R1 = 0.0262$ $wR2 = 0.0648$	$R1 = 0.0658$ $wR2 = 0.1561$	$R1 = 0.0309$ $wR2 = 0.0657$	$R1 = 0.0384$, $wR2 = 0.0902$	$R1 = 0.0232$ $wR2 = 0.0663$	$R1 = 0.0347$ $wR2 = 0.0766$	$R1 = 0.0316$ $wR2 = 0.0690$
$\Delta\rho$ max / min (eÅ ⁻³)	0.287 and – 0.490	0.792 and – 0.866	0.322 and – 0.295	2.351 and –0.851	0.273 and – 0.435	0.364 and – 0.503	0.366 and – 0.538



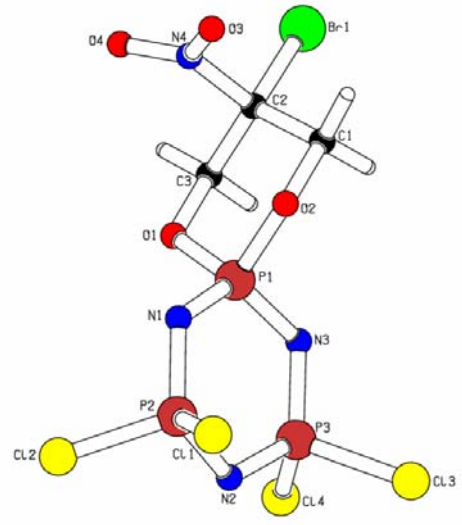
IX



V

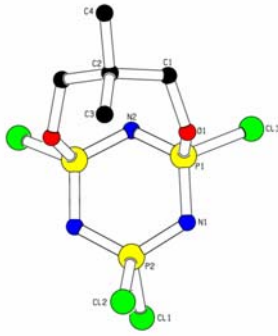


XI

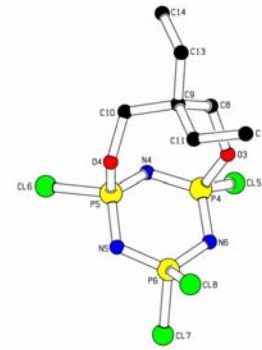


XIX

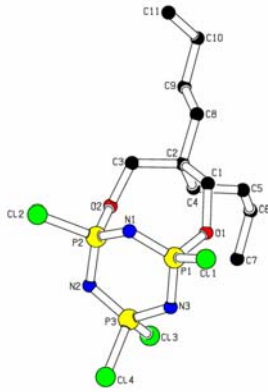
Şekil 5.2. Mono-spiro Yapısındaki (V, IX, XI, XIX) Bileşiklerinin Tek Kristal X-Işını Kırınımı Tekniği ile Çözülmüş Yapıları.



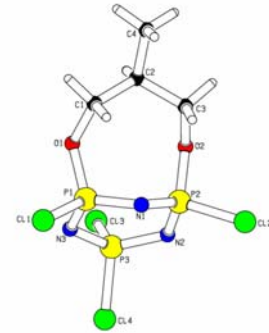
IV



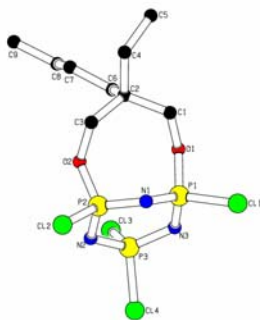
VI



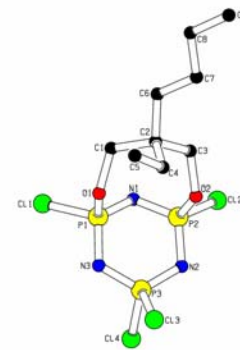
VIII



X



XVII



XVIII

Şekil 5.3. Mono-ansa Yapısındaki (IV, VI, VIII, X, XVII, XVIII) Bileşiklerinin Tek Kristal X-Işını Kırınımı Tekniği ile Çözülmüş Yapıları (IV bileşiği KUMAR , 2001.) .

Reaksiyonlar sonucu hangi ürünlerin ne oranda oluştuğu ^{31}P NMR spektrumları incelenerek bulunmuştur. Dört farklı reaksiyon şartı denenmiş ve bu şartlarda elde edilen ürünlerin oranları Tablo 5.4’de verilmiştir.

Tablo 5.4. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen ürünlerin bağıl oranları

$\text{HO}(\text{CH}_2)\text{CR}^1\text{R}^2(\text{CH}_2)\text{OH}$	Elde Edilen Ürünlerin Yüzdeleri (%)							
	NaH, THF		NaH, THF, CE		Piridin, DCM		Piridin, THF	
	<i>sp</i>	<i>an</i>	<i>sp</i>	<i>an</i>	<i>sp</i>	<i>an</i>	<i>sp</i>	<i>an</i>
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$	29	15	42	58	68	-	42	-
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3$	23	71	16	81	90	-	100	-
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$	12	88	19	75	89	8	100	-
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9$	12	88	18	82	79	21	100	-
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{CH}_3, \text{H}$	49	42	51	42	76	9	90	4
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Ph}, \text{H}$	55	45	29	66	79	21	100	-
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7, \text{CH}_3$	12	85	14	85	90	10	99	-
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_2\text{H}_5$	30	63	28	72	94	-	100	-
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Br}, \text{NO}_2$	0	-	16	-	60	-	69	-

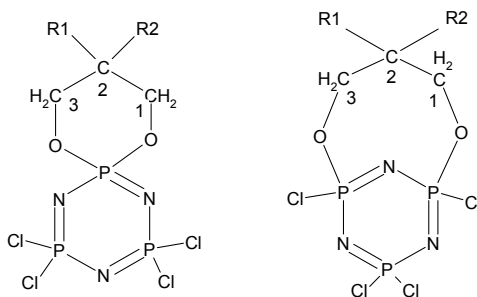
Bu çalışmada iki farklı baz (NaH ve Piridin) kullanılmıştır. NaH ile yapılan reaksiyonlar da ürün olarak genellikle ansa yapıdaki bileşikler spiro yapısındaki bileşiklerden daha fazla miktarda elde edilmiştir. Baz olarak piridin kullanıldığında spiro ürünü bütün reaksiyonlarda ansa ürününden daha fazladır.

Ancak 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol ile yapılan reaksiyon bu kurala uymamaktadır. Reaktiflerde bulunan süstitüentlerin elektron verme veya elektron çekme özellikleri ürünün yapısını değiştirdiği daha önce belirtilmişti. Çalışmamızda kullandığımız reaktifler 1,3-propandiol’ün ikinci karbonuna bağlı hidrojenlerin çeşitli gruplarla değiştirilmiş türevleridir. Bu gruplardan brom ve nitro elektron çekici özellik gösterirken diğer gruplar elektro verici olarak davranırlar. Elektron çekici gruplar içeren 2-brom-2-nitropropan-1,3-diol ile trimerin reaksiyonu sonucu mono-ansa yapıdaki ürün dört reaksiyon şartında da gözlenmezken spiro miktarı diğer diollere göre oldukça azalmıştır. Reaktif olarak kullanılan diğer diollerde bulunan süstitüentler (Me, Et, Pr, But, Ph) yapıya elektron veren gruplardır. Bu süstitüentleri içeren dioller propan-1,3-diol’e göre ansa miktarını reaksiyon hızını önemli oranda arttırmışlardır. Ayrıca farklı R gruplarının ürün tipini değiştirmedikleri ortaya

çıkıştır. Bu yüzden elektronik etkilerin oluşan ürünün tabiatını Thorpe-Ingold etkisine göre daha fazla değiştirdiği tespit edilmiştir.

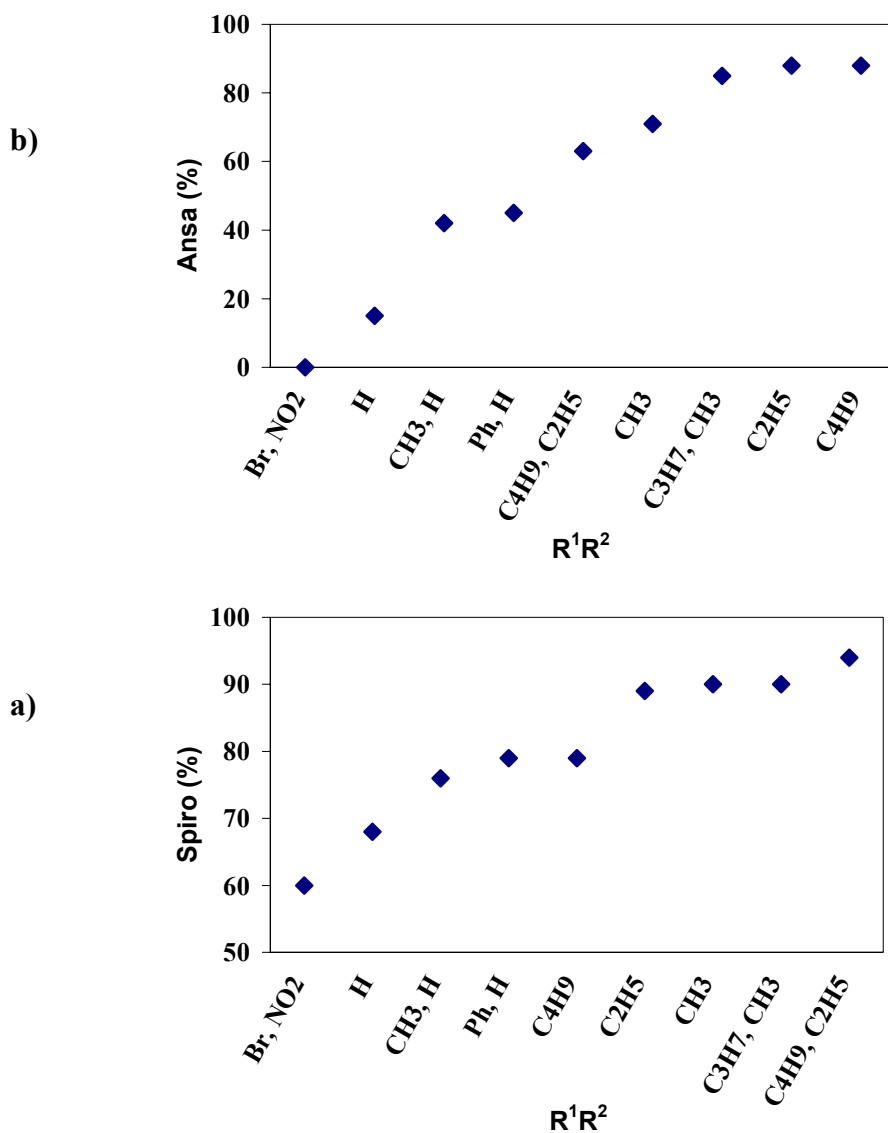
Piridin bazı kullanılarak DCM çözücüsünde gerçekleştirilen reaksiyonda elde edilen spiro ürününün yüzdesi ve NaH bazı kullanılarak THF çözücüsünde yapılan reaksiyondan elde edilen ansa ürününün yüzdesi grafik halinde Şekil 5.4'de verilmiştir. Grafiklerde verilen bileşiklerden tek kristal X-ışını kırınımı ölçümü ile yapısı aydınlatılan spiro ve ansa yapılarının bağ açıları ve elde edilen ürünlerin yüzdeleri Tablo 5.5'de verilmiştir. Spiro ve ansa oluşum yüzdeleri ile aynı bileşiklerin bağ açıları sonuçları karşılaştırıldığında, 1,3-propandiol'un ikinci karbonuna bağlı gruplar bağ açısını azalttıkça genellikle spiro veya ansa ürününün yüzdesinin arttığı gözlenmiştir. Buradan diğer etkiler ile birlikte Thorpe-Ingold etkisinin de spiro ve ansa halkalarının oluşumunda katkısı olduğu düşünülebilir.

Tablo 5.5. Spiro ve Ansa Ürünlerinin Geometrik Yapıları, Bağ Açıları ve Buna Bağlı Olarak Oluşan Ürün Yüzdeleri



HO(CH ₂)CR ¹ R ² (CH ₂)OH	Spiro		Ansa	
	Bağ Açısı (C1-C2-C3)	Ürün %’si	Bağ Açısı (C1-C2-C3)	Ürün %’si
R ¹ , R ² = H	111.3	68	119.3	15
^a R ¹ , R ² = CH ₃	108.4	90	115.6	71
R ¹ , R ² = C ₂ H ₅	108.25	89	113.1	88
R ¹ , R ² = C ₄ H ₉	-	-	112.8	88
R ¹ , R ² = CH ₃ , H	109.2	76	116.2	42
R ¹ , R ² = Ph, H	109.6	79	-	-
R ¹ , R ² = Br, NO ₂	112.2	60	-	-

^aAçı değerleri KUMAR, 2001.



Şekil 5.4. a) Pridin-DCM Şartında Elde Edilen Spiro Ürünlerinin Yüzdeleri

b) NaH-THF Şartında Elde Edilen Ansa Ürünlerinin Yüzdeleri

Sonuç olarak; bu çalışma baz, çözücü, diolün nükleofilik karakteri gibi etkilerin yanında “Thorpe-Ingold Etkisi”nin de, trimerin diollerle meydana getirdiği spiro ve ansa türevlerinin oluşmasında katkısının olduğunu göstermiştir.

14	XIV	$C_7H_{14}Cl_4N_3O_2P_3$ 406	Yağsı	
15	XV	$C_7H_{14}Cl_4N_3O_2P_3$ 406	Yağsı	
16	XVI	$C_9H_{18}Cl_4N_3O_2P_3$ 434	Yağsı	
17	XVII	$C_9H_{18}Cl_4N_3O_2P_3$ 434	Kristal 133	
18	XVIII	$C_9H_{18}Cl_4N_3O_2P_3$ 434	Kristal 96-97	
19	XIV	$C_3H_4BrCl_4N_4O_4P_3$ 475	Kristal 170-171	

KAYNAKLAR

1. ALLCOCK, H.R., *J. Am. Chem. Soc.* 85, 4050, **1963**.
2. ALLCOCK, H.R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, Newyork, 1972.
3. ALKUBAİSİ, A. H., Parkes, H. G.; Shaw, R. A.; *Heterocycles*,28,347-358 ,**1989**.
4. AL-MADFA, H.A., Shaw, R.A.,Ture, S., *Phosphorus Sulfur, and Silicon*, 53,333-338,**1990**.
5. ALLINGER, N.L., Zalkov, V., *J. Org. Chem.*, 25,701-704,**1960**.
6. ASMAFİLİZ, N.; İtler E.E., Işıklan, M., Çaylak, Kılıç, Z.,Tercan B.,Çaylak N. Hökelek, T., Büyükgüngör O., *J. Mol. Struture* 832,172-183,**2007**.
7. AUDRIETH, F., SCHİRMER, F.B., STEİNMAN, R., *J.Amer.Chem.Soc.*, 64,2377,**1942**
8. AUDRIETH, F. TOY, A.D.F., STEİNMAN, R., *Chem.Rev.* 32,109,**1943**
9. BEAK, H., Cho, Y., Lee, C., Shon, Y., *Anticancer Drugs*, 11, 715, **2000**.
- 10.BEESLEY, R.M., Ingold, C.K., Thorpe, J.F., *J. Chem Soc.*, 107,1080-1106,**1915**.
- 11.BEŞLİ, S., Coles, S.J., Davies, D.B.,Eaton, R.J., Kılıç, A., Shaw, R.A., *Polyhedron*, 25,963-974,**2006**.
12. BRANDT, K., Bartczak, T.J., Kruzynski, R., Parwolik, I., *Inorganic Chimica Acta*, 322, 138, **2001**.
13. BRUICE, T.C., Pandit, U.K., *J. Am. Chem. Soc.*, 82,5858,**1960**.
14. BROCKWAY, L. O.,Bright, W, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1551 **1943**.
15. CHANDRASECHAR, V., Krishnan, V., *In Advances in Inorganic Chemistry Including Bioinorganic Studies*, Ed. A.G. Sykes. Academic Press, Amsterdam 53,**2002**.
16. CORBRIDGE, D.E.C., *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds*, (Elsevier), 333-365, **1974**.
17. ELIEL, E.L., Wilen, S.H., Doyle, M.P., *Basic Organic Stereochemistry*,433
18. GERHARDT, C., *Ann. Chim. Phys.*, 18, 188, **1846**.
19. GLADSTONE, J.H., HOLMES, J.D., *J. Chem. Soc., London*, 17, 225, **1864**.
20. INGOLD, C.K., *J. Chem. Soc.*, 119,305,**1921**.
21. INGOLD, C.K., Sako, S., Thorpe, J.F., *J. Chem Soc.*,1117,**1922**.
22. JUNG, M.E., Gervay, J., *J.Am. Chem. Soc.* 113,224-232,**1991**.

23. **KANETI, J.**, Kirby, A.J., Koedjikov, A.H., Pojarlieff, I.G., *Org. Biomol.Chem.*, 2,1098-1103,**2004**.
24. **KILIÇ, A.**, Shaw, R.A., Ture, S., *Phosphorus Sulfur, and Silicon*, 57,95-102,**1991**.
25. **KIRBY, A.J.**, in: Gold V., Bethell D.(Eds), *Advances in Physical Organic Chemistry*, vol. 17, Academic Pres, London, New York, Toronto, 208,**1980**.
26. **KONAR, V.**, Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kırbağ, S., Arslan, M., *Bioorg. Chem.*, 28, 214, **2000**
27. **LABARRE, J.F.**, Sournies, F., Levy, G., *Journal of Molecular Structure*, 63, 127-130, **1980**.
28. **LABARRE, J. F.**; Francois, S., Butour, J. L., Alix, J. P., Manfait, M., *J. Mol. Struct.*, 71,39 ,**1981**.
29. **LABARRE, J. F.**, *Topics Curr. Chem.* 129,173-230,**1985**.
30. **LIEBIG, A.**, *Ann. Chem.*, 11, 139, **1834**.
31. **ROSE, H.**; *Ann.Chem.*, 11,131 **1834**.
32. **SCHENK, R., ROMER, G.**, Ber. 57B, 1343, **1924**.
33. **STOKES, H.N.**, *Z. Anorg. Chem.* 19, 36, **1899**.
34. **SHAW, R.A.**, Fitzsimmons, B.W., Smith, B.C., *Chem. Rev.*, 62, 247-281, **1962**.
35. **SHAW, R.A.**, *Pure and Applied Chem.*, 52,1063,**1980**.
36. **SMITH, S.W.**, Newman, M.S., *J.Am.Chem.Soc.*, 88,1253-1957,**1968**.
37. **TOY, A.D.F.**, *Phosphonitrilic Chlorides*, 459, **1960**.
38. **USLU, A.**, Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1042-1047,**2005**.
39. **WICHELHAUS, H.**, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 3, 163-166, **1870**.
40. **KUMAR N.S.** ,Swamy K.C.K. , *Acta Cryst. C*57, 1421-1422, **2001**.

ÖZGEÇMİŞ

Mükremin ESEN 1977 yılında Sarıkamış'ta doğdu. İlk öğrenimini İçerenköy Hasan Leyli İlköğretim Okulu'nda, orta öğrenimini 1994 yılında Kadıköy Prof. Faik Somer Lisesi'nde tamamladı. 1998 yılında 19 Mayıs Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden mezun oldu. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen MEB'de kimya öğretmeni olarak çalışmaktadır.