

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

**PENTAERİTRİTOL TÜREVİ SİLOKZAN İLE  
HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİENİN  
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**Ferda HACİVELİOĞLU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE  
2002**

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

**PENTAERİTRİTOL TÜREVİ SİLOKZAN İLE  
HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİENİN  
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**Ferda HACİVELİOĞLU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI  
Prof.Dr.Adem KILIÇ**

**GEBZE  
2002**

Bu tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .....tarih ve .....sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından .....Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

ÜYE  
(Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Adem KILIÇ

ÜYE :

ÜYE :

### **ONAY**

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve .....sayılı kararı.

## ÖZET

Pentaeritritol ile heksametildisilazanın, trimetilklorosilan varlığında kuru tetrahidrofuran içinde 48 saat geri soğutucu altında ısıtılmasıyla yapılan reaksiyondan 1,3-bis(trimetilsiloksi)-2,2-bis(trimetilsiloksimetil)propan,  $C_{17}H_{44}O_4Si_4$ , (I); heksametildisilazanın trimetilklorosilan varlığında 1,4 diokzan içinde 48 saat geri soğutucu altında ısıtılmasıyla yapılan reaksiyonundan ise 2,2-bis(trimetilsiloksimetil)-1,3 propandiol,  $C_{11}H_{28}O_4Si_2$ , (II) bileşiği elde edildi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ve pentaeritritol türevi olan 1,3-bis(trimetilsiloksi)-2,2-bis(trimetilsiloksimetil)propan 'ın  $AlCl_3$  varlığında hekszanda 17 gün geri soğutucu altında ısıtılmasıyla gerçekleştirilen reaksiyondan bir trimer halkasına bir pentaeritritol molekülünün bağlı olduğu spiro-açık zincir yapısında,  $N_3P_3Cl_4C_5H_{10}O_4$ , (III) ; pentaeritritol türevi olan 1,3-bis(trimetilsiloksi)-2,2-bis(trimetilsiloksimetil)propan 'ın  $KF$  varlığında kuru tetrahidrofuranda 72 saat geri soğutucu altında yapılan reaksiyondan ise iki trimer halkasına bir pentaeritritol molekülünün bağlı olduğu spiro-spiro köprülü yapıda,  $N_6P_6Cl_8C_5H_8O_4$ , (IV) bileşiği elde edildi.

Çalışmada sentezleri gerçekleştirilen bu bileşiklerin yapıları FT-IR, kütle spektrometresi,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR spektrumlarından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Ayrıca (I),(III) bileşiklerinin yapıları X-ışınları kırınım tekniği ile yapılan ölçümlerden elde edilen verilerle de doğrulandı.

## SUMMARY

Pentaerythritol is known as an insoluble aliphatic polyhidroksy compound. In this study we synthesized more soluble pentaerythritol-siloxan derivatives and investigated their reactions with hexachlorocyclotriphosphazatriene.

Pentaerythritol is reacted with hexamethyldisilazane in the presence of trimethylchlorosilane in THF refluxing for 48 hours. The siloxane derivative of pentaerythritol, 1,3-bis-(trimethylsiloxy)-2,2-bis-(trimethylsiloxymethyl)propane, ( $C_{17}H_{44}O_4Si_4$ ) (I) is obtained. Pentaerythritol and hexamethyldisilazane are reacted under reflux for 48 hours in 1,4-Dioxane presence of trimethylchlorosilane. The siloxane derivative of pentaerythritol, 2,2-bis-(trimethylsiloxymethyl)-1,3 propandiol, ( $C_{11}H_{28}O_4Si_2$ ) (II) was obtained.

Hexachlorocyclotriphosphazatrien was reacted with siloxane(I) in the presence of  $AlCl_3$  in hexane under argon atmosphere refluxing for 17 days, hence the mono spirodangler derivative of hexachlorocyclotriphosphazatrien;  $N_3P_3Cl_4C_5H_{10}O_4$ , (III) is obtained. Hexachlorocyclotriphosphazatrien was reacted with siloxane(I) in the presence of KF in THF under argon atmosphere refluxing for 72 hours and then the spiro-spiro biriged derivative of hexachlorocyclotriphosphazatrien;  $N_6P_6Cl_8C_5H_8O_4$ , (IV) is obtained.

The structures of these compounds were elucidated by FT-IR, Mass spectrometer,  $^1H$ ,  $^{13}C$  NMR and also structures of compounds (I) and (III) are explored by X-ray diffraction measurements.

## TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, derin bilgi ve tecrübesiyle her zaman beni destekleyen değerli hocam Sayın Prof.Dr. Adem KILIÇ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın hocam Prof. Dr. Vefa AHSEN', Yrd.Doç.Dr. Aylin USLU ve Yrd.Doç.Dr. Serap BEŞLİ'ye , Arş.Grv. Serkan YEŞİLOT'a, GYTE Kimya Bölümünde görevli tüm çalışma arkadaşlarıma ve öğretim üyelerine, çalışmalarım süresince değerli katkılarından dolayı Sayın Prof.Dr.R.A. Shaw'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince her zaman benden desteğini esirgemeyen , anlayışlı ve fedakar eşime en içten teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER DİZİNİ

## SAYFA

### ÖZET

IV

### SUMMARY

V

### TEŞEKKÜR

VI

### İÇİNDEKİLER DİZİNİ

VII

### SİMGELER KISALTMALAR DİZİNİ

IX

### ŞEKİLLER DİZİNİ

X

### TABLolar DİZİNİ

XII

## 1. GİRİŞ

1

## 2. Genel Bilgiler

3

### 2.1.Fosfazenler

3

#### 2.1.1.Fosfazenlerin Tarihsel Gelişimi

3

#### 2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Sentezi

4

#### 2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Yapısı

5

#### 2.1.4. P–N Bileşiklerinin ve Fosfazenlerin Sınıflandırılması

7

#### 2.1.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'deki P-N Bağlarının Bazikliği

9

|                                                                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Sterokimyası ve Reaksiyon Mekanizması                                           | 10 |
| 2.1.7. Fosfazen Türevlerinin Spektroskopik İncelenmesi                                                                   | 13 |
| 2.1.8 Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları                                                                            | 15 |
| 2.1.9. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler İle Reaksiyonları                                                      | 18 |
| <b>3.KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR</b>                                                                             | 24 |
| 3.1.Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları                                                                            | 24 |
| 3.2. Alkollerin Silillenme Reaksiyonları                                                                                 | 25 |
| 3.3. Halofosfazenlerin Silokzanlar İle reaksiyonları                                                                     | 27 |
| <b>4.DENEYSEL KISIM</b>                                                                                                  | 29 |
| 4.1 Deneyisel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler                                                                           | 29 |
| 4.2. Araştırma Sırasında Kullanılan Aletler                                                                              | 29 |
| 4.3 Deneyisel İşlemler                                                                                                   | 30 |
| 4.3.1 Genel İşlemler                                                                                                     | 30 |
| 4.3.2.Pentaeritritol ile Trimetilklorosilanın Reaksiyonu                                                                 | 30 |
| 4.3.3. Pentaeritritol ile Hekzametildisilazanın Reaksiyonları                                                            | 31 |
| 4.3.4 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3bis(trimetilsiloksi)-2,2bis(trimetilsoloksimetil)-propan'ın(I) reaksiyonları | 32 |
| <b>5.SONUÇLAR VE YORUMLAR</b>                                                                                            | 34 |
| 5.1. Pentaeritritol ile Hekzametildisilazanın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün(I) Yapı Analizi                            | 34 |
| 5.2. Pentaeritritol ile Hekzametildisilazanın Diokzan içindeki Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün(II) Yapı Analizi          | 37 |
| 5.3. Trimer ile Pentaeritritol Türevi Silokzan'ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün(III) Yapı Analizi                      | 39 |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.4. Trimer ile Pentaeritritol Türevi Silokzan'ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün(IV) Yapı Analizi | 41 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                  |    |
|------------------|----|
| <b>KAYNAKLAR</b> | 57 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>  | 58 |

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

|                |                            |
|----------------|----------------------------|
| FAB            | Fast Atom Bombardment      |
| FT-IR          | Fourier Transform Infrared |
| Spektroskopisi |                            |
| NMR            | Nükleer Magnetik Resonans  |
| THF            | Tetrahidrofuran            |
| TMSCl          | Trimetilklorosilan         |
| HMDS           | Hekzametildisilazan        |
| Å              | Angström                   |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### ŞEKİL

### SAYFA

|                                                                                                                                     |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı                                                                              | 6  |
| 2.2. $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$ bileşiğindeki bağ uzunlukları                                                                      | 8  |
| 2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatriendeki klor atomlarının herhangi bir<br>süstitüentle yerdeğiştirmesi sonucu oluşabilecek izomerler | 11 |
| 2.4. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{pip})_3$ bileşiğinin cis-trans izomerleri                                               | 11 |
| 2.5. Trimer halkasında geminal yer değışme                                                                                          | 12 |
| 2.6. Trimer halkasında geminal olmayan yer değışme                                                                                  | 12 |
| 2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile vermesi<br>muhtemel ürünler                                      | 13 |
| 2.8. Halka düzleminde fosfor üzerine yan grubun saldırması                                                                          | 22 |
| 2.9. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması                                                         | 22 |
| 2.10. Fosfor üzerine bir $\text{RO}^-$ nükelofilinin saldırması ile ara hal<br>oluşumunun gösterilmesi                              | 23 |

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.11. Fosforda beş-üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları | 23 |
| 3.1. Trimer ile pentaeritritolün reaksiyonu sonucu oluşan ürünler                                                                                            | 24 |
| 3.2. Hekzaflüorosiklotrifosfazatrienin 1,3 hekzametildisiloksi propan ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler                                                   | 28 |
| 3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile trifluoroetoksisilokzan ile reaksiyonu sonucu oluşan tamamen süstitüe fosfazen türevi                                | 28 |
| 5.1. Pentaeritritolün dörtlü silokzan türevi (I)                                                                                                             | 34 |
| 5.2. Pentaeritritolün ikili silokzan türevi (II)                                                                                                             | 37 |
| 5.3. Trimerin spiro-açık zincir pentaeritritol türevi (III)                                                                                                  | 39 |
| 5.4. Trimerin spiro-spiro köprülü pentaeritritol türevi (IV)                                                                                                 | 41 |
| 5.5. (I)Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu                                                                                                                | 43 |
| 5.6. (I)Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu                                                                                                                | 44 |
| 5.7. (I)Numaralı bileşiğe ait $^{13}\text{C}$ spektrumu                                                                                                      | 45 |
| 5.8. (I)Numaralı bileşiğe ait $^1\text{H}$ spektrumu                                                                                                         | 46 |
| 5.9. (I)Numaralı bileşiğe ait X-ışınları spektrumu                                                                                                           | 47 |
| 5.10. (II) Numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu                                                                                                             | 48 |
| 5.11. (II) Numaralı bileşiğe ait Kütle Spektrumu                                                                                                             | 49 |
| 5.12. (II) Numaralı bileşiğe ait $^1\text{H}$ Spektrumu                                                                                                      | 50 |
| 5.13. (II) Numaralı bileşiğe ait $^{13}\text{C}$ Spektrumu                                                                                                   | 51 |
| 5.14. (III) Numaralı bileşiğe ait FT-IR Spektrumu                                                                                                            | 52 |
| 5.15. (III) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu                                                                                                            | 53 |
| 5.16. (III) numaralı bileşiğe ait X-ışınları spektrumu                                                                                                       | 54 |
| 5.17. (IV) Numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu                                                                                                             | 55 |
| 5.18. (IV) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu                                                                                                             | 56 |

## TABLolar DİZİNİ

### TABLO

S

### AYFA

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. Bazı P-N Bileşiklerinin Sınıflandırılması                               | 7  |
| 2.2. Nitrobenzende Bazı Siklofosfazenlerin Bazikliği                         | 10 |
| 2.3. Siklik veya polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri | 14 |
| 2.4 Bazı Fosfazenler için $^{31}\text{P}$ NMR Kayma Verileri                 | 15 |
| 3.1 Ortalama Si-X bağ enerjileri                                             | 26 |
| 4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler                               | 29 |
| 4.2. Araştırma Sırasında Kullanılan Aletler                                  | 29 |
| 5.1. (I) Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri          | 35 |
| 5.2. (I) Bileşiğine ait bağ uzunlukları (Å) ve açılar(°)                     | 36 |
| 5.3. (III ) Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri       | 40 |
| 5.4. (III) Bileşiğine ait bağ uzunlukları (Å) ve açılar(°)                   | 40 |



# 1.GİRİŞ

Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarından ibarettir. Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin bir kısmı lineer ,bir kısmı ise siklik yapıdadır.

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bağı bulunduran bileşiklerin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında , yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikarsinogen maddelerin hazırlanmasında kullanılmaktadır. Fosfazen türevlerinin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştikçe türev, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, nonlinear optik karakter ve biyomedikal madde olarak kullanabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinde dolayı ileri teknoloji malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada trimer ile pentaeritritolün reaksiyonları literatür de verilen yöntemlerden farklı bir yöntem uygulanarak yapılmaya çalışıldı . Fosfazen kimyasında alkollerin halofosfazenlere süstitüsüyonu için daha önce denenmiş bir çok yol mevcuttur. Bilindiği gibi pentaeritritol, tetra fonksiyonlu bir alifatik hidroksi bileşiktir ve organik çözücülerdeki çözünürlüğü oldukça azdır. Pentaeritritolün heksaklorosiklotrifosfazatrien ile reaksiyonu da oldukça yavaş yürür ve düşük verimlidir. Başlangıç olarak pentaeritritol molekülünün reaksiyon ortamında daha çok çözünen bir türevinin hazırlanması ve bu türevler hazırlanırken pentaeritritol molekülünün reaktifliğini kaybetmemesi düşünüldü. Bu nedenle de pentaeritritole trimetilsilil grupları bağlanarak çözünürlüğü artırıldı . Elde edilen ve reaksiyon ortamında daha çok çözünen pentaeritritol türevlerinin heksaklorosiklotrifosfazatrien ile reaksiyonları incelendi.

Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları; kütle spektroskopisi ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  NMR , FT-IR spektrofotometresi, X-ışını kırınım teknikleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatıldı.

## 2.GENEL BİLGİLER

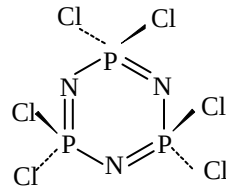
### 2.1. Fosfazenler

#### 2.1.1.Fosfazen Bileşiklerinin Tarihsel Gelişimi

İlk fosfazen bileşiği, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileşimi sonucu hazırlanmış klorofosfazenlerdir  $(\text{NPCl}_2)_n$ . Bu reaksiyon ilk defa Liebig, Wöhler ve Rose tarafından 1834 yılında yapılmıştır. Başlıca reaksiyon ürünü fosfamdır  $(\text{NPNH})_n$ , fakat Liebig ve Wöhler çok az miktarda heksaklorosiklotrifosfazatrien  $(\text{NPCl}_2)_3$  izole etmiştir[Liebig,1834]. Bu bileşik beyaz, kristal katıdır. Su buharı destilasyonu ile distillenebilir ve sıcak asit ile veya baz ile bozunma olmaksızın ısıtılabilir. Bundan on yıl sonra Gerhardt ve Laurent analizler sonucu doğru ampirik formülü bularak, yapının  $\text{NPCl}_2$  olduğunu göstermişler, bundan sekiz yıl sonra da Gladstone ve Holmes ve arkasından Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak molekül formülünün gerçekte  $(\text{NPCl}_2)_3$  olduğunu göstermişlerdir. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir ve Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yıllarda yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu yayınlar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar. Stokes, ilk olarak siklik yapı olan  $(\text{NPCl}_2)_3$  yapısını önermiştir. Stokes, daha yüksek siklik homologların bir serisini de  $(\text{NPCl}_2)_{4-7}$  tanımlamıştır ve klorofosfazenlerin “inorganik kauçuğa” termal polimerizasyonunu ve bunun yüksek sıcaklıktaki ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu da tanımlamıştır. Stokes ayrıca, klorofosfazenlerin, “metafosfinik asitlere” hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışmıştır ve bizim siklofosfazenlerin tuzlarını da izole etmiştir.

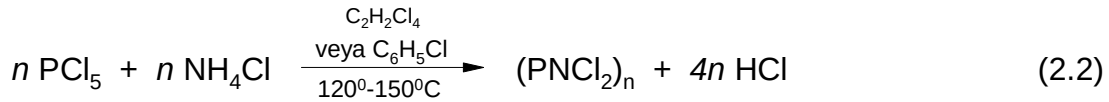
Trimerin yapısı  $(\text{NPCl}_2)_3$  Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943’de bir elektron-kırınım çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır[Brockway and Bright, 1943].

### 2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Sentezi



2.1

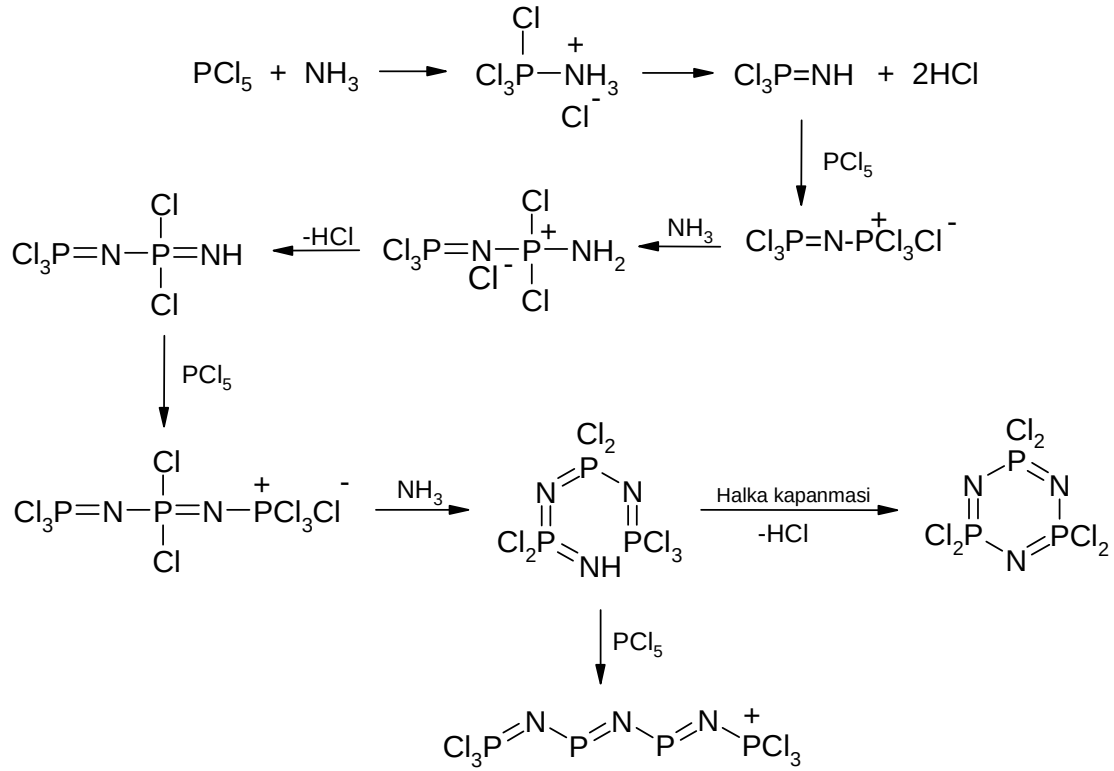
Genel formülü (PNC<sub>l</sub>)<sub>2</sub> şeklinde olan fosfonitrilik klorürler, ilk olarak 1834 yılında J.Von Liebig tarafından, amonyak ile fosforpentaklorürün reaksiyonundan elde edilmiştir [Liebig,1834]. J.Von Liebig'den sonra fosfazenler üzerinde çalışan Stokes, amonyumklorür ile fosforpentaklorürün reaksiyonundan trimerden heptamere kadar siklik ve polimerik fosfonitrilik klorür türevleri hazırlamış ve izole etmiştir. Ayrıca Stokes, hekzaklorosiklotrifosfazatrien( Trimer )'i 250°C'de ve kapalı bir tüpte polimerizasyona uğratarak ilk inorganik kauçuk olan polidiklorofosfazeni de hazırlamıştır [Toy, 1960].



Fosforpentaklorür ile amonyumklorürün reaksiyonunda ( 2.2 ) (NPCL<sub>2</sub>)<sub>n</sub> türevlerinin bir karışımı ele geçer. Bu karışım içerisinde bulunan trimer ve tetramer, petrol eteri veya benzen ile ekstrakte edilerek ayrılır ve kristalizasyon ile saflaştırılır. Şartlar iyi ayarlanırsa ağırlıklı olarak beyaz kristaller halinde bulunan trimer (2.1) (E.N: 114°C) elde edilir .

Siklofosfazenler, ayrıca fosfor halojenürlerin aminolizi ile de kolaylıkla elde edilebilirler. Bu türdeki reaksiyonların bir çoğunda reaksiyon mekanizmasını kesin olarak belirlemek güçtür. Fosforpentaklorür ve amonyağın reaksiyonundan iki farklı bileşik tipi meydana gelir.Bunlar; siklik fosfazenler ve lineer fosfazenlerdir. Halkalı yapı veya lineer yapı, isteğe göre reaksiyon şartları değiştirilerek zenginleştirilebilir. Yapılan çalışmalarda lineer yapının, 20 fosfor atomu bulunduran bileşiğe kadar sentezi yapılmıştır. Halkalı yapıda ise N<sub>7</sub>P<sub>7</sub>Cl<sub>14</sub> ve N<sub>8</sub>P<sub>8</sub>Cl<sub>16</sub> yapıları izole edilmiş ve saflaştırılmıştır. Daha yüksek üyeli (n: 9-17) yapılar içinde dolaylı kanıtlar vardır. Siklik fosfazenler; çözücü ekstraksiyonu ,

fraksiyonlu distilasyon, kromatografi gibi metodlarla ayrılabilir.  $\text{PCl}_5$  ve  $\text{NH}_3$  arasındaki reaksiyon üzerinde birçok çalışma yapıldığı halde mekanizması ayrıntılı olarak açıklanamamıştır [ Walker, 1972]. Mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını 2.3'de görüldüğü gibi yazmak mümkündür.



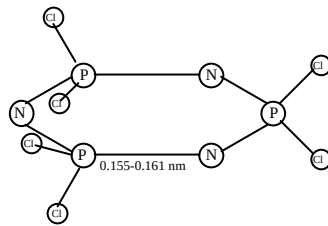
2.3

### 2.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Yapısı

X-ray difraksiyonu çalışmaları ile tanımlanan trimerik fosfonitrilik klorürün yapısı her bir fosfor atomuna iki klor atomu bağlı bir düzlemde birbirlerine alternatif olarak fosfor ve azot atomları içeren altı üyeli bir halkadır (Şekil 2.1). Tetramer yapıda halka büyüklüğü ve şekli hariç trimerin yapısına benzer.

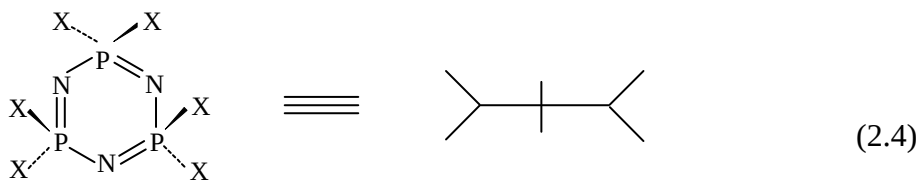
Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot atomu ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. Fosforun beş tane dış kabuk elektronlarından dört tanesi azot ve klor atomları ile oluşan sigma bağları için kullanılmıştır. Azot üzerindeki elektronun  $2p_z$

orbitaline yerleştiği bilinmektedir ve fosforun 3d orbitalinden gelen bir elektronla bağ oluştururlar.  $\Pi$  bağları üç atom üzerine delokalize edilmesine rağmen fosfor orbitallerinin uygunsuzluğu nedeniyle halkaya serbestçe delokalize edilemez. Çünkü bir fosfor atomu en çok beş tane 3d orbitalini kullanabilir ve P-N bağının bükülmesi azotun  $p$  orbitalleri ile bir  $d$  orbitalini neredeyse hiç bükülme açısı olmayacak şekilde üst üste çakıştırır. Böylece doğal bükülme bariyeri organik molekül tiplerinde  $p\pi-p\pi$  çift bağından çok daha küçük olmaktadır. Böylece bu tür  $\pi$  bağı yapısıyla çoğu fosfazenlerin neden renksiz olduğu ve neden elektriksel olarak iletken olmadığı açıklanabilir.[ Allcock, 1968].

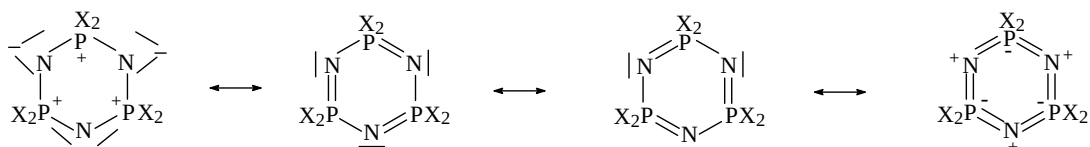


Şekil 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı

Trimer halka sisteminin yapısı üzerine teorik ve deneysel çalışmalardan sonra Allcock halkanın "sahte-aromatik" yapı olduğuna karar vermiştir. Bu halkalar  $\pi$ -bağlarının kurduğu iskelet yapısı sayesinde kararlıdır. Bu  $\pi$ -bağları her bir fosfor atomunda sonlanır .



Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının kesin detayları hala araştırma konusudur. Trimerin elektronik yapısını tartışmak için en uygun başlama noktası, değerlik elektronları için rezonans yapılarının elde edilebilirliğinin önemidir. Bu rezonans yapılarının toplamı 2.5'de verilmiştir.



(2.5)

Yapılan çalışmalarda P-Cl bağının uzunluğu  $1.97 \pm 0.03 \text{ \AA}$  ve P-N bağının uzunluğu  $1.65 \pm 0.03 \text{ \AA}$  olarak bulunmuştur. Ayrıca Cl-P-Cl bağ açısı  $107-110^\circ$ , PNP bağ açısı NPN bağ açısına eşit olup  $120^\circ$  olarak bulunmuştur [ Brockway ve Bright, 1943].

#### 2.1.4. P–N Bileşiklerinin ve Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Fosfazen kimyasında P–N bağının bazı detayları ince bir araştırma ve açıklamayı gerektirmektedir. P–N bağı bulunduran sayısız bileşik vardır ve bu bağlar genellikle kararlıdır. P–N bağının gücü; atomlar arası bağın kısıllığı, kısmi bağ karakterleri ile açıklanmaktadır.

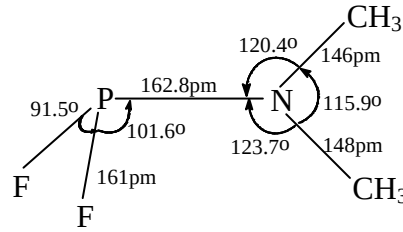
**Tablo 2.1 Bazı P-N Bileşiklerinin Sınıflandırılması**

| Koordinasyon sayısı | $P^{III}$                                                                 | $P^V$                                                                                                                                              |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2                   | $\text{—N=P—}$ $sp^2$                                                     | —                                                                                                                                                  |
| 3                   | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N—P} \\ \diagdown \\ sp^3 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—N=P=X} \\ \diagdown \\ sp^2 \end{array}$                                                                       |
| 4                   | $\begin{array}{c}   \\ \text{—N—P}^+ \\   \\ sp^3 \end{array}$            | $\begin{array}{c}   \\ \text{—N=P—} \end{array} \quad \text{veya} \quad \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N—P=X} \\ \diagdown \\ sp^3 \end{array}$ |
| 5                   | —                                                                         | $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N—P} \\ \diagdown \\   \\ sp^3d \end{array}$                                                                    |

Fosfor-azot bileşikleri, fosfor ve azot arasındaki bağın tekli, ikili, üçlü oluşuna göre;

|          |                                  |
|----------|----------------------------------|
| Fosfazan | $\text{H}_2\text{N}-\text{PH}_4$ |
| Fosfazen | $\text{HN}=\text{PH}_3$          |
| Fosfazin | $\text{N}=\text{PH}_2$           |

olarak sınıflandırılırlar[ Shaw, 1962]. P–N bağına örnek olması bakımından  $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$  bileşiği ilgi çekicidir. Atomlar arası P–N mesafesi benzer bileşiklerde 177pm iken bu bileşikte 162.8pm’ dir (Şekil 2.2).



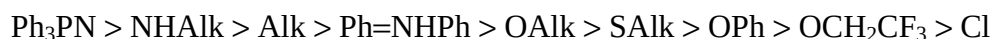
**Şekil 2.2.**  $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$  bileşiğindeki bağ uzunlukları

Fosfinoksit ile fosfinsülfür veya beş değerlikli fosfor ile üç değerlikli fosfor karşılaştırıldığında; fosfor-azot bağ uzunluklarında önemli değişiklikler meydana geldiği görülür. Beş koordinasyonlu fosfor, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftine karşı, üç koordinasyonlu fosfordan ve fosfinoksit grubu da fosfinsülfid grubundan daha etkindir [ Ghause, 1972]. Bu sonuçlara göre; elektron çekme güçleri,  $\equiv\text{P}:$  <  $\equiv\text{P}=\text{S}$  <  $\equiv\text{P}=\text{O}$  şeklinde sıralanabilir. Bunun nedeni oksijenin kükürtten daha elektronegatif olması ve sigma bağı oluşumuyla elektron yoğunluğunu daha çok çekmesidir [ Serafini, 1975]. Fakat oksijen bu durumda kükürt atomundan daha az geri  $\pi$ -bağlanma etkisine sahip olur. Ayrıca, fenillenmiş türevler, klorlanmış türevlerden daha uzun P-S bağına sahiptir. Burada, klorlanmış türevlerdeki süstitüentler daha elektronegatiftirler. Bileşiklerdeki P-Cl bağı incelenecek olursa, fosfin sülfid grubuna bağlı fosforklorür(P-Cl) bağları, fosforil grubuna bağlı olanlardan önemli ölçüde daha uzundur.

### 2.1.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'deki P-N Bağlarının Bazikliği

Genel olarak bir fosfor atomuna bir azot atomu bağlı ise; bu zayıf bir bazdır. Bir alkilaminden çok bir asitamidi andırır. Bu durum genellikle fosfor atomuna bağlı üç koordinasyonlu azot atomunun trigonal düzlemsel yapıda olmasından ileri gelir. Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, fosfor atomuna doğru kayar ve bazı durumlarda buradan molekülün diğer kısımlarına geçer. Siklofosfazenlerin bazikliği hakkında yapılan sistematik çalışmalar yıllarca sürmüş ve çok sayıda bileşiği kapsamış olup, çok ilginç özellikler ortaya çıkmıştır. Bu özelliklerden bazılarını şöyle sıralayabiliriz;

1. Homojen olarak süstitüe olan siklofosfazenlerde, örneğin  $N_3P_3X_6$ ' nın bazlığı X grubuna bağlı olarak aşağıdaki şekilde artar:



2. İkinci ilginç özellik; homojen olmayan süstitüe türevler kullanıldığında (baz özellikli kloroamino türevleri gibi ) baziklikte şaşırtıcı boyutta büyük farklılıklar gözlenmesidir. Bu şekilde farklı bazik özellik gösteren bileşiklerin yapısı çok benzerdir. Örneğin bazı alkilaminodikloro türevleri,  $[N_3P_3Cl_2(NRR')_4]$ , iki ayrı sınıfa girer. Bu iki sınıf arasındaki fark, pKa değerlerinin sırasıyla 4 ve 5 olmasıdır. Şimdiye kadar yapılan araştırmalarda amino gruplarının siklofosfazenlere geminal olmayan bir yolla girdiği anlatılmıştır. Siklofosfazenler kuvvetli bazlarla geminal, zayıf bazlarla ise geminal olmayan yolla ürün vermektedir.

3. Üçüncü önemli özellik ise;  $N_3P_3Cl_6$  bileşiğine her bir fonksiyonel grubun ilavesi bileşiğin bazikliğini değiştirmekte ve bu değerler deneysel yöntemlerle gözlenebilmektedir. Bunun

ötesine süstitüent sabitlerinden elde edilen verilerin kullanılmasıyla ,  $N_3P_3Cl_6$  bileşiğinin bazikliği yaklaşık olarak -20.4 olarak hesaplanmıştır. Nitrobenzendeki bazı siklofosfazenlerin bazlığın incelenmesinden elde edilen bilgiler (Tablo 2.2 ) de verilmiştir [Allcock, 1963].

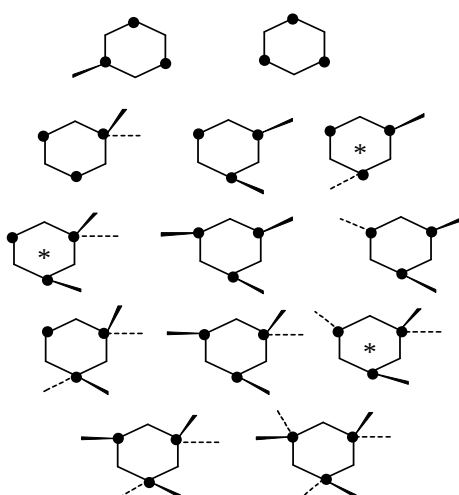
**Tablo2.2 Nitrobenzende Bazı Siklofosfazenlerin Bazıklığı**

| $N_3P_3R_3$       | pKa   |
|-------------------|-------|
| $N_3P_3(NMe_2)_6$ | 7.6   |
| $N_3P_3Et_6$      | 6.4   |
| $N_3P_3Ph_6$      | 1.5   |
| $N_3P_3(OEt)_6$   | -0.2  |
| $N_3P_3(OMe)_6$   | -1.85 |
| $N_3P_3(OPh)_6$   | -5.8  |

### 2.1.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Sterokimyası ve Reaksiyon

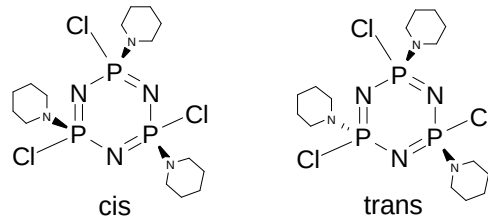
#### Mekanizması

Klor atomlarının farklı bir süstitüent ile yer değıştirdiğı trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri görölmektedir (Şekil 2.3). Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiğı trimer, hegzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci süstitüentün pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti simetri elementinin olmadığını ve optik izomerizasyonun mümkün olabildiğini göstermektedir. Fakat, optik izomerlerin örnekleri henüz belirlenememiştir. Cis-trans izomerleri ve izomerizasyon pozisyonları birbirlerinden ayırt edilebilir [Shaw ve Smith, 1962].



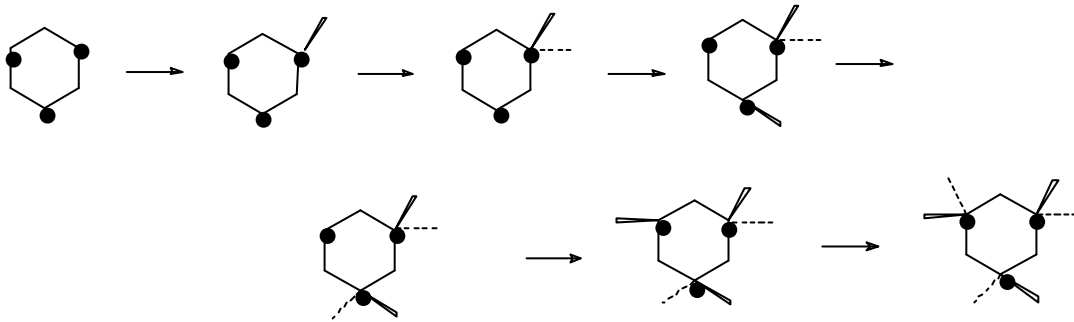
**Şekil 2.3** Hekzaklorosiklotrifosfazatriendeki klor atomlarının herhangi bir süstitüentle yer değıştirmesi sonucu oluşabilecek izomerler

Örneğın; iki farklı  $N_3P_3Cl_3(pip)_3$  tanımlanmıştır (Şekil 2.4) . Burada her bir fosfor atomuna bir klor atomu ve bir piperidin grubu bağlıdır. Şekil 2.4’ de görüldüğü gibi  $N_3P_3Cl_3(pip)_3$  bileşığı için iki cis-trans izomeri vardır.[ R.A. Shaw, 1966 ]

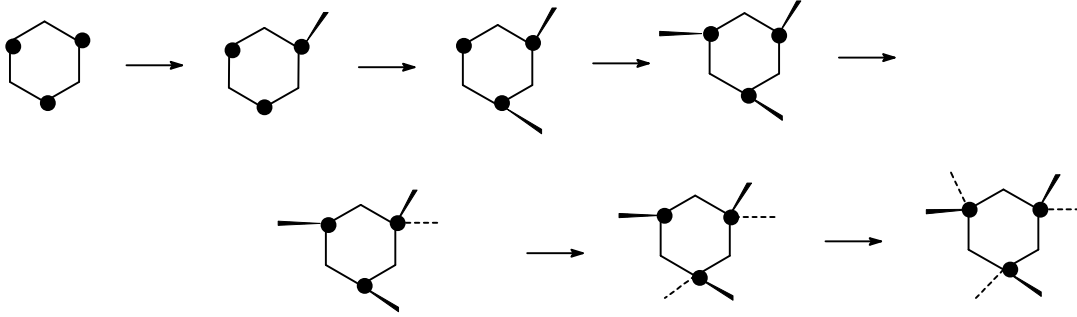


**Şekil 2. 4**  $N_3P_3Cl_3(pip)_3$  bileşığının cis-trans izomerleri

Trimerde klor atomlarının yer değışimini gösteren iki farklı reaksiyon mekanizması vardır. Bu farklılık, yer değıştirmenin iki klor atomu içeren (geminal değışme) (Şekil 2.5) veya bir klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan) (Şekil 2.6) meydana gelmesine bağlıdır[Shaw, Fitzsimmons ve Smith, 1962].



Şekil 2. 5 Trimer halkasında geminal yer değişme

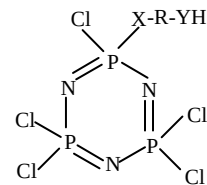
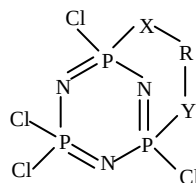
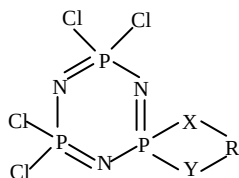


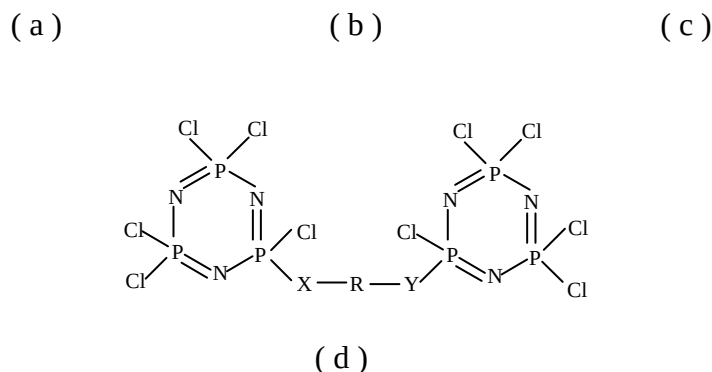
Şekil 2. 6 Trimer halkasında geminal olmayan yer değişme

Trimerin reaksiyon mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yer değiştirme mekanizması da takip edilir, fakat birinci yer değiştirme şekli daha baskındır (Şekil 2.5). Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplarla yer değiştirdiğinde, yer değiştirme pozisyonu relatif 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 atomu üzerine gerçekleşir. Yer değiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda bağlandığı fosfor atomunda yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomunda nükleofilik atak 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 verirler:

1. **Spiro:** Difonksiyonlu reaktifin iki ucu da aynı fosfor atomuna bağlanır (Şekil 2.7.a).
2. **Ansa:** Difonksiyonlu reaktifin iki ucu da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (Şekil 2.7.b).
3. **Köprülü:** Difonksiyonlu reaktifin iki ucu da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomuna bağlanırlar (Şekil 2.7.d).
4. **Açık zincir yapısı:** Difonksiyonlu reaktifin sadece bir ucu fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır (Şekil 2.7.c).





**Şekil 2.7** Hekzaklorosilotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile vermesi muhtemel ürünler

### 2.1.7.Fosfazen Türevlerinin Spektroskopik İncelenmesi

**a)Ultraviyole - Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi:** Fosfazenler, spektrumun görünür bölgesinde absorpsiyon yapmazlar. Farklı klorosiklofosfazenlerin UV spektrumları benzerdir ve hemen hemen halka büyüklüğüne bağlı olmadıkları görülür.

**b)Infrared (IR) Spektroskopisi:** Trimerin IR spektroskopisi detaylı olarak araştırılmıştır. Trimerin IR spektrumunda  $1150-1450\text{ cm}^{-1}$  aralığındaki kuvvetli P-N gerilme bandı önemlidir. Bu bandlar halka büyüklüğünün bulunmasında kullanılır. Bu bandların pozisyonu, bağlanan gurubun niteliğine bağlı olarak değişir.Trimer için P-N gerilme frekansı, elektronegativiteye karşı çizilirse lineer bir değişme gözlenmiştir. Bazı siklik veya polifosfazenler için P-N gerilme frekansı değerleri (Tablo2.3)'de gösterilmiştir.[ Daasch, 1954; Holden ve Rice, 1958 ]

**Tablo 2.3** Siklik veya polifosfazenler için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

| Bileşik((N <sub>3</sub> PCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> ) | n=3        | n=4  | n=5       | n=6  | n≈15,000  |
|-----------------------------------------------------------|------------|------|-----------|------|-----------|
| (NPCl <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>                         | 1218       | 1315 | 1298,1354 | 1325 | 1230,1275 |
| (NPM <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>                          | 1180       | 1180 | -         | -    | 1160      |
| (NP <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>           | (1157)1225 | 1320 | -         | -    | -         |
| (NPP <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>                          | 1190       | 1213 | -         | -    | 1200      |
| (NPClPh) <sub>n</sub>                                     | 1180       | -    | -         | -    | 1290      |

|                                                                    |                         |           |      |      |           |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------|-----------|------|------|-----------|
| [NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                               | 1235,1275               | 1337      | 1340 | 1335 | 1250      |
| [NP(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                               | 1225-1240               | 1320      | -    | -    | 1240      |
| [NP(OPr <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                 | 1225-1240               | 1323      | -    | -    | -         |
| [NP(OBu <sup>n</sup> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                 | 1225-1240               | 1323      | -    | -    | -         |
| [NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> | 1240,1280               | 1272      | -    | -    | 1270      |
| [NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                               | 1160-1200,<br>1250-1250 | 1330-1350 | -    | -    | 1240      |
| [NP(NHMe) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                              | 1180                    | -         | -    | -    | 1255,1200 |
| [NP(NMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                 | 1195                    | 1265      | -    | -    | 1240-1280 |
| [NP(NHPh) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>                              | -                       | -         | -    | -    | 1180-1220 |
| [NP(NHMe)(Ph)] <sub>n</sub>                                        | 1122                    | 1240      | -    | -    | -         |

**c) Nükleer Magnetik Rezonans, (NMR), Spektroskopisi:** Üzerinde çalışılmış bileşiklerin <sup>31</sup>P NMR'ında kimyasal kaymalar ve fosfor-fosfor eşleşme sabitleri, süstituentlerin niteliğine göre değişir. Fosfor-proton ve fosfor-fluor eşleşme sabitlerinin, bunlara benzer diğer fosfor bileşiklerindeki gibi olduğu da gözlenmiştir.  $\delta_{AB}$  ve  $J_{AB}$  değerlerinin büyüklükleri, fosfora bağlı süstituentin elektronu geri çekme gücünün kloro göre artmasıyla artar. Yalnız fosfora direkt bağlı Y atomu düşünüldüğünde  $\delta_{AB}$  ve  $J_{AB}$ 'deki değişim,  $F > O > Cl > N$  elektronegativite sırasını takip eder. Elektronun fosfora bağlı Y atomu tarafından geri çekilmesi  $\pi$ -bağlı sistemin kuvvetini artırır. Bunun nedeni, halkadaki azot atomuna ait çiftlenmemiş elektron çiftinin delokalizasyonunun artmasıdır. Elektron yoğunluğunun fosfor üzerinde artması, kimyasal kayma değerlerinin daha yüksek alana kaymasına sebep olur. Alkoksü türevlerinde durum daha farklıdır. Örneğin; -OEt ve -OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> türevlerini ele alırsak, ikinci türevin daha yüksek elektron çekme gücüne sahip olduğu düşünülmesine rağmen, birinci türevin kimyasal kayma değeri daha büyüktür.

**Tablo 2.4** Bazı Fosfazenler için <sup>31</sup>P NMR Kayma Verileri

| Gurup            | Bileşik                                                                           | <sup>31</sup> P Kayması(ppm) |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| PCl <sub>2</sub> | (NPCl <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                                 | +20                          |
| PCl <sub>2</sub> | (NPCl <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>                                                 | -7.4                         |
| PCl <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OMe)                               | +22.5                        |
| PCl <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OPr <sup>i</sup> )                 | +21.7                        |
| PCl <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) | +22.7                        |
| PCl <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (NH <sub>2</sub> )                  | +20.4                        |
| PCl <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>     | +18.3                        |
| PCl <sub>2</sub> | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (NMe <sub>2</sub> )                 | +20.5                        |
| PClPh            | (NPClPh) <sub>3</sub> -cis                                                        | +29.4                        |
| PClPh            | (NPClPh) <sub>3</sub> -trans                                                      | +30.3,+32.7                  |
| PCl(OMe)         | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OMe)                               | +16.7                        |

|                                                      |                                                                                   |              |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| PCl(OPr <sup>i</sup> )                               | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OPr <sup>i</sup> )                 | +12.6        |
| PCl(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> )               | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) | +16.5        |
| PCl(NH <sub>2</sub> )                                | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>                     | +19.0        |
| PCl(NHMe)                                            | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (NHMe)                              | (+22.2)      |
| PPh <sub>2</sub>                                     | (NPPH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>                                                 | +14.3        |
| PPh <sub>2</sub>                                     | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> Ph <sub>2</sub> -gem                | +20.6        |
| PPh <sub>2</sub>                                     | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> -gem                | +19.1(+17.2) |
| P(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>                     | [NP(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>                                 | +18.8        |
| P(NH <sub>2</sub> )(Ph)                              | [NP(NH <sub>2</sub> )(Ph)] <sub>3</sub>                                           | +23.0        |
| P(OMe) <sub>2</sub>                                  | [NP(OMe) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>                                              | +21.7        |
| P(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>    | [NP(OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>                | +17.7        |
| P(OPh) <sub>2</sub>                                  | [NP(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>                                              | +9           |
| PO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o     | [NP(O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -o)] <sub>3</sub>                | +11.8        |
| PO <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> -2,2' | [NP(O <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> -2,2')] <sub>3</sub>            | +9.5         |
| PH(OPh)                                              | N <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Ph <sub>4</sub> (OPh)H-gem                          | +5.8         |

Kimyasal kayma değeri üzerine diğer faktörlerin de etkisi mümkündür. Bu faktörler lokal magnetik anizotropolar ve elektronik uyarma enerjisi olabilir. Ayrıca, sterik etkileşimler ve fosfor atomunun hibridleşmesindeki değişimler de kimyasal kayma değerinde büyük değişmelere sebep olabilir [ Heatley ve Todd, 1966 ].

### 2.1.8 Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

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

Fosfazen türevlerinin araştırılmış olan uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

#### *Sıvı Kristal*

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien kendisi sıvı kristal özellik göstermez fakat çeşitli ligandlarla süstitüsyonu ile elde edilen bazı fosfazen türevlerinin sıvı kristal özellik gösterdiği bulunmuştur. Son yıllarda sıvı kristal özellik gösteren fosfazen türevleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. [ Moriya ve Kajiwara, 1995; Allcock, 1995 ]

Sıvı kristal maddeler hesap makinaları, telefonlar, saatler, ofis ekipmanları, bilgisayarlar, minyatür televizyonlar ve otomobil ön tablosu panelinde kullanılmaktadır.

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

### ***Gaz Geçirgenliği***

İçerisinde çeşitli gazların bulunduğu bir sistemden istenilen bir gazın seçimli olarak ayrılmasında fosfazen türevlerinden yapılmış membranların kullanımı yaygın olarak araştırılmıştır. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He, CH<sub>4</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S gazları ile denemeler yapılmıştır [ Allcock, 1993; Peterson,1993].

### ***Gaz Sensör***

Fosfazen türevlerinin gaz sensör olarak uygulamaları üzerine yapılan çalışmalar son zamanlarda ivme kazanmıştır. Yapılan çalışmalarda fosfazen polimer filmlerinin O<sub>2</sub> [ Manners, 1996 ] gazı ve nem [ Zerbi,1996 ] için sensör özellik gösterdiği bulunmuştur.

### ***Tıbbi Uygulama Alanları***

Fosfazen türevlerinin pek çok tıbbi uygulama alanı incelenmiş ve çok değişik sonuçlar elde edilmiştir. Fosfazen türevlerinin tıbbi uygulama alanlarını kısaca şu şekilde sıralamak mümkündür:

1. ***Kanser tedavisinde antikanser ajanı olarak:*** Yapılan çalışmalarda fosfazen türevlerinin hayvanlar üzerinde yapılan deneylerinde tümör oluşumunu önleyici etki gösterdiği bulunmuştur [Chernov ve Safonova, 1979; Kashnikova ve Kropacheva,1965; Lahana,1980; Francois, 1981; Spreafico, 1983].
2. ***İlaç olarak uygulama alanları:*** Fosfazenin türevleri çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olarak kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [ Wunsch ve Kiener, 1975; Kilgore, 1972 ].
3. ***Kontakt Lens olarak kullanımları:*** Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indekse sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [Kitayama ve Mori, 1989; Kusuda ve Hakozaki,1994 ].

4. **Organ naklinde uygulamaları:** 1995' de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)(imidazolil)] fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyouyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır [ Palma, 1995 ].
5. **Diş dolgu maddesi olarak kullanımları:** Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabildikleri bulunmuştur [Ohashi ve Anzai, 1986; Juta ve Anzai, 1996 ].
6. **Enzim inhibitörü olarak kullanımları:** Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [ Sullivan ve Medina, 1985; Peters ve James, 1988 ].

Fosfazenlerin tıbbi uygulamalarda bu kadar çok kullanılabilmesinin nedeni , mükemmel doku uyumu göstermesidir. Hayvanlar üzerinde yapılan doku testi incelemelerinde polifosfazenlerin yabancı madde-vücut etkileşimini minimize eden özel bir hidrofobik yüzey karakter özelliği göstermesidir.

Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksitlerin siklik trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir . Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir [Ratz, 1962 ; Kober ve Lederle, 1966].

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

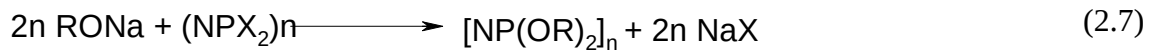
Siklotrifosfazenin, tavşanlar üzerinde yapılan deneme çalışmalarında deri yoluyla alınması sonucunda toksik bir etkisine rastlanmamıştır. Fakat fareler üzerinde yapılan çalışmalar solunum yoluyla alınması sonucunda akciğer ve böbreklerde hafif değişikliklere neden olduğu gözlenmiştir.

### 2.1.9. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler İle Reaksiyonları

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir(2.6)



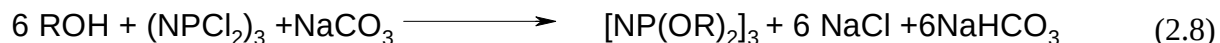
Pratikte ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Böyle durumlarda (2.7)'de gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda bir ürün olarak çöker.



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

Bu nükleofilik sübsitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan birini sağlar. Reaksiyonlar kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdır ve kolaylıkla saflaştırılıp karakterize edilebilirler.

Nükleofil olarak söz konusu alkol veya fenolün alkali metal tuzları kullanılabilir, fakat bu proseste değişiklikler yapmak mümkündür. Örneğin, bir alkol veya fenolün sodyum hidrürle reaksiyonu sonucu sodyum alkoksit hazırlamak mümkündür. Bir alkol veya fenolün halofosfazen ile susuz sodyumkarbonat süspansiyonu varlığındaki direkt reaksiyonu alışılmış bir tekniktir(2.8)

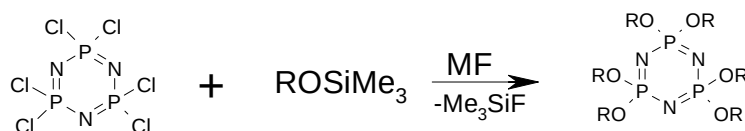


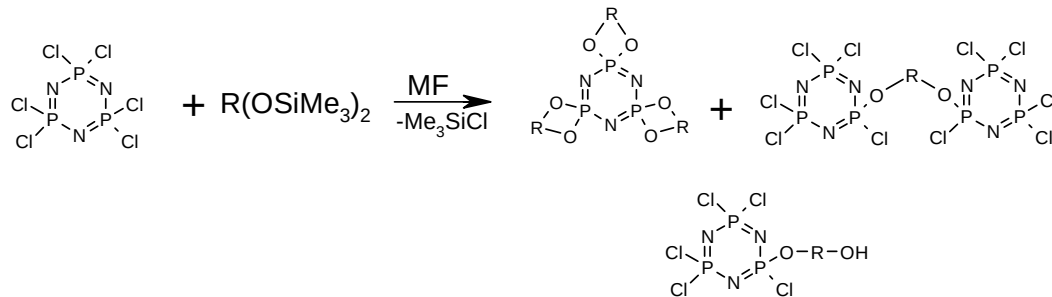
Sodyum hidroksit tanecikleri, bir fenolün bir halosiklofosfazen ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı, hidrofobik bir çözücü kullanılması durumunda kullanılabilir. Nükleofilik reaksiyon için trietilamin veya pridin gibi tersiyer bir organik amin, (2.9)'da gösterildiği gibi hidrojen klorür akseptörü olarak kullanılır.



Alkol veya fenolün alkali metal tuzlarının hazırlanmasında veya halofosfazenle reaksiyonu gerçekleştirilirken, genellikle bir süspansiyon oluşur. Bu süspansiyonu çözeltiye dönüştürmek ve reaksiyon verimini artırmak için genellikle taç eterler faz transfer katalizörü olarak kullanılır. Taç eter alkali metal katyonunu kavitesine alarak ortamda anyonların serbest kalmasını sağlar, böylece daha güçlü nükleofil olan anyon halofosfazenle daha kolay reaksiyona girer .

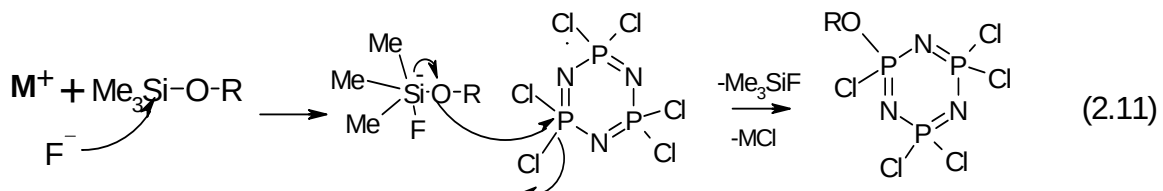
Halofosfazenlerin alkol veya fenollerle reaksiyonlarında fenol veya alkole trimetilsilil grupları süstitüe edilmesi ile silokzan hazırlanması daha sonra da fluorür varlığında halofosfazen ile reaksiyonunun gerçekleştirilmesi de kullanılan bir yöntemdir (2.10). Si-O bağının kırılması için aşırı reaksiyon şartları gerektirir. Bunu için ortamda fluorür iyonu bulunması gerekir Si-F bağ enerjisi daha büyüktür ve böylece oluşan  $\text{Me}_3\text{Si-F}$  kararlı bir yan ürün olduğundan  $\text{SN}^2$  mekanizması üzerinden yürüyen süstitüsyon reaksiyonu kolayca gerçekleşir.





( 2.10 )

Alkol veya fenol ile halofosfazen arasında bir bazın bulunmadığı direkt reaksiyon yavaş ilerleyen bir reaksiyondur ve bir takım yan ürünlerin oluşması veya sübstitüe halofosfazen yerine kısmen bozunmuş fosfazen türevlerinin oluşması çok muhtemeldir. Fakat, alkol veya fenolün silokzan türevlerinin halofosfazenler ile reaksiyonları hızlıdır.( 2.11 ) (Shreeve Inorg Chem. 1996 Vol35.)

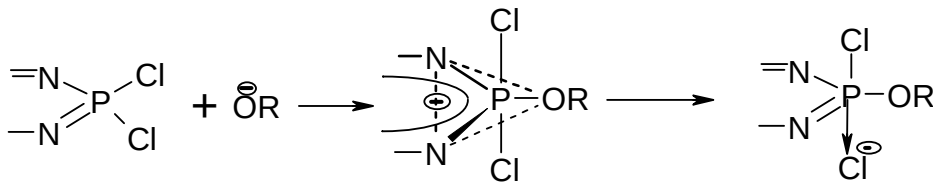


Bu reaksiyon prosesinin özelliklerinden biri de oluşan ürünlerin ayrılmasının kolay olması ve verimlerin bir bazın bulunduğu reaksiyon proseslerine göre daha yüksek olmasıdır.

**Alkoksi ve Ariloksfosfazenlerin Genel Özellikleri:** Genelde,  $[NP(OR)_2]_n$  yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Fakat ısıya ve hidrolize karşı kararlılık, OR sübsitüentinin tabiatına bağlıdır. Tamamen sübsitüe olmuş alkoksi veya ariloksi fosfazenler kararlıdır ve beyaz kristal katılardır ve organik ortamda kolayca çözünürler. Fakat,  $[NP(OEt)_2]_3$ ,  $[NP(Obu^n)_2]_3$  veya<sup>4</sup> gibi bazı alkoksi fosfazenler oda sıcaklığında renkli sıvıdırlar. Alkoksi ve ariloksi fosfazenler üzerinde yapılan detaylı araştırmalar sonucu, trimerik veya tetramerik halkanın fluoroalkoksi ve ariloksi

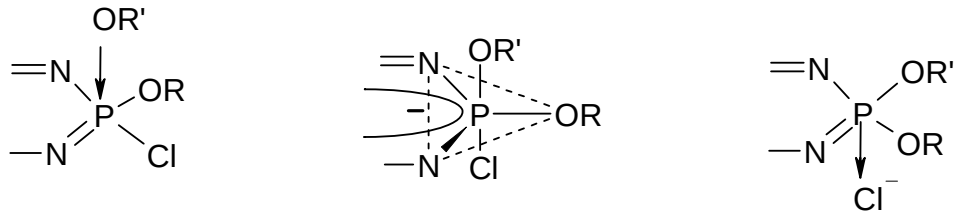
gruplarıyla karışık süstitüsyonu sonucu erime noktasının düştüğü gözlenmiştir. Bu tür maddeler yanmaya dayanıklı malzemelerin yapımı, düşük sıcaklık hidrolik akıcıları veya yağlayıcıları olarak kullanılmaktadır. Yine alkoksi veya ariloksi süstitü yüksek fosfazen polimerleri elastomerdirler veya esnek film malzemesidirler.

Hekzafenoksisiklotrifosfazen  $[NP(OPh)_2]_3$  ısıya ve hidrolize karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış, birçok ariloksi fosfazenin karakteristiğidir. Alkoksifosfazenler (fluoroalkoksi türevler hariç) ısıtıldığında siklofosfazan verecek şekilde yeniden düzenlenirler ve bunlar ariloksi bileşiklerine göre hidroliz olamaya daha çok elverişlidirler. Buna rağmen çoğu alkoksifosfazenler oda sıcaklığında ve atmosfer neminde bile oldukça kararlıdır. Fosfora beş üyeli siklik grup şeklinde bağlanma var ise, hidroliz çözeltide kolayca kendiliğinden meydana gelir. Hidrolitik kararlılık belirgin olarak spiro düzenlenme ile fosfora altı- veya yedi -üyeli halka sistemleri oluşturulduğunda kendini gösterir. Bu durumu açıklamak için reaksiyon mekanizması üzerinde biraz durmak gerekecek. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile bir alkolün veya fenolün reaksiyonunda aktivasyon enerjisi  $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Cl_5(OR) > N_3P_3Cl_4(OR)_2 > N_3P_3Cl_3(OR)_3$  sırasında artar, reaksiyon hızı düşer. Eğer bu hız azalışı, OR gruplarından fosfazen halkasına elektron verilmesinin bir sonucu ise, elektron verilmesi ile  $P-Cl$ 'in  $P^+Cl^-$ 'ye iyonizasyonunu artırması nedeniyle  $S_N^1$  tipi bir mekanizma engellenmiş ve mekanizmanın  $S_N^2$  'ye kaymasına neden olur.  $S_N^2$  türündeki reaksiyon mekanizmasında ise geçiş hali için iki olasılık vardır. Olasılıklardan ilkinde halka fosforları üzerine nükleofilin saldırması söz konusudur(Şekil 2.8). Konfigürasyon ayrılan grubun karakterine bağlı olarak oluşur.



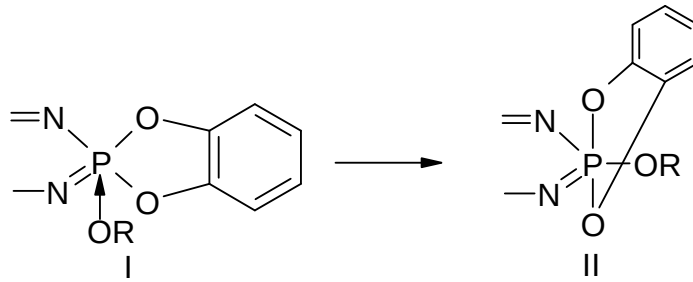
**Şekil 2. 8.** Halka düzleminde fosfor üzerine yan grubun saldırması.

Trimere saldıran  $RO^-$  iyonu için aktivasyon enerjisinin düşük entropisi bu tip proses için kanıt olarak gösterilir. Trigonal bipiramidal hal için ikinci olasılık, konfigürasyonun inversiyonuna yol açan ve mantığa daha uygun bir geri saldırı yolu ile olandır (Şekil 2.9).



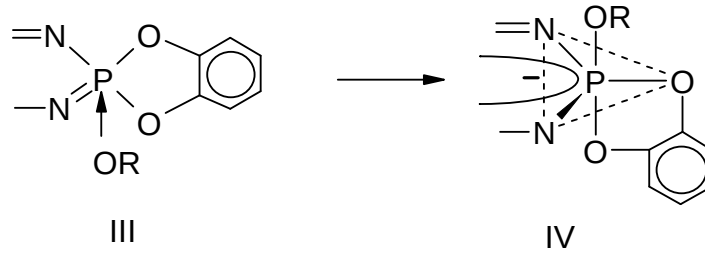
**Şekil 2.9.** Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.

Saldıran nükleofilin boş bir  $dz^2$  orbitalinin z eksenini boyunca fosfora yaklaşmasından dolayı, mekanizmanın bu türü için kanıt,  $HO^-$  veya  $MeO^-$  gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksifosfazenler arasındaki reaksiyon sonuçlarından sağlanır. (Şekil 2.10)'deki I yapısı gibi bir birim üzerine  $RO^-$  tarafından yapılan saldırı, geçişhalinde iki P-O-Ph birimini aksiyal pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelemez. (Şekil 2.10, II yapısı) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



**Şekil 2.10.** Fosfor üzerine bir  $RO^-$  nükleofilinin saldırması ile ara hal oluşumunun gösterilmesi.

(Şekil 2.11)'de III yapısı gibi  $HO^-$  (ve  $RO^-$ ) tarafından fosfora beş üyeli halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi-üyeli halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız sübstüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum, beş-üyeli halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları bulundurmasının kolaylığını gösterir (Şekil 2.11, IV yapısı), böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak  $90-95^\circ$  olur.

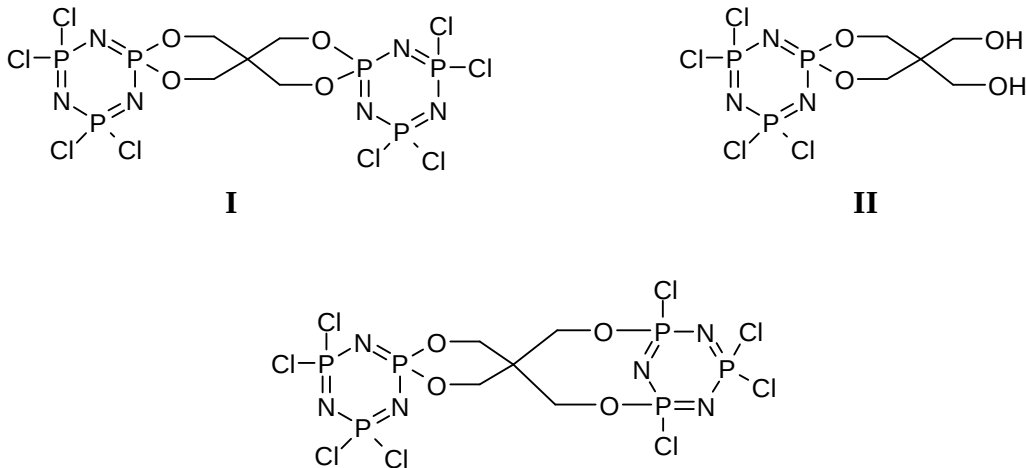


**Şekil 2. 11.** Fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyelı halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları.

Bundan dolayı, geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş üyelı halkanın varlığı ile düşer ve hız da artar.  $RO^-$  tarafından yapılan saldırının,  $HO^-$  tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediğı düşünülür, yani bir  $S_N^2$  mekanizmasıdır.

### 3.KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR

Hekzaklrosiklotrifosfazatrien (trimer) ile pentaeritritolün reaksiyonu daha önceden Shaw ve grubu tarafından incelenmiştir (Şekil 3.1) [Shaw,1991],[ Aylin USLU, Doktora tezi, GYTE 2000].



### III

**Şekil 3.1.** Trimer ile pentaeritritolün reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

### 3.1.Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları

Tetrafonksiyonlu bir alifatik hidroksi bileşiği olan pentaeritritolün trimer ve tetramer ile olan reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyonlar zor ilerleyen reaksiyonlardır. Çünkü tetraoller organik çözücülerde zor çözünürler. Bu nedenle de verim oldukça düşüktür. Başlangıç reaksiyonundan sonra bir fosfazen halkası ile bir spiro veya ansa yapısı vermek için, ikiden fazla fonksiyonel grubun serbest kalmasından dolayı, trimer ile pentaeritritol arasında muhtemel birçok ürünün oluşması mümkündür. Bu ürünler ikinci bir fosfazen halkası ile reaksiyon verme potansiyeline sahiptirler. Trimerin pentaeritritol ile pridin varlığında diklormetan çözücüsü içindeki reaksiyonunda spiro-köprülü yapı baskındır( Şekil3.1.I). Bu reaksiyonda çözücü olarak asetonitril kullanıldığında ürün (I) % 85 bağıl verimle ele geçerken yanı sıra %15 bağıl verimle spiro-ansa köprülü bileşik de oluşur ( Şekil 3.1.III) . Fakat trimer ile pentaeritritolün asetonitril çözücüsü içindeki bu reaksiyonda baz olarak pridin değil de 4-dimetilaminopridin kullanıldığında başlıca ürün, monospiro (spirodanling) yapısıdır(Şekil 3.1.II). Bu yapıda tek bir fosfazen halkası vardır ve tetrafonsiyonlu grubun yalnızca iki ucu bağlıdır, iki ucu ise serbest -OH grubu bulundurur [Shaw1991]. Bu bileşik yeni fosfazen bileşiklerinin sentezinde kullanılabilecek iyi bir çıkış maddesi olarak görünse de serbest -OH grupları bulunduğundan dolayı bir bazın bulunduğu reaksiyon ortamında kolayca kendi kendine reaksiyon (self reaction) verir ve oligomerik ürünlerin oluşması söz konusu olur.

### 3.2. Alkollerin Silillenme Reaksiyonları

Sililasyon, Analitik ve Sentetik Kimya için oldukça önemli bir araçtır. Genel olarak aktif hidrojen içeren bütün heteroatomlar ve enolize olabilen karbonil bileşiklerinin silillenmesi mümkündür. Organik kimyada trialkilsilil grupları genel olarak hidroksil gruplarının korunması için kullanılsa da çoğu fonksiyonel grubun korunması mümkündür. Trialkilsilil olarak en çok trimetilsilil(TMS) grubu kullanılır. Bu nedenle de trimetilsilil grubu analitik ve organik kimyada kullanılan bir çok fonksiyonel grubun korunmasında ve türevlerinin hazırlanmasında oldukça önemlidir. TMS kaynağı olarak genellikle  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}$  ve  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$  kullanılır.

Sentetik kimyada TMS grubu özellikle serbest -OH içeren bileşikler için koruyucu grup olarak kullanılır ve çoğu reaksiyon şartı altında kararlıdır. Fakat TMS grubunun dezavantajı kromatografik uygulamalarda silikajel kullanılan bir çok durumda kolayca hidroliz olmasıdır. Ayrıca TMS türevleri neme karşı da duyarlıdır. Bu durum TMS türevlerinin kontrol altında tutulması açısından hassasiyet gerektirmektedir. TMS grubu reaksiyon ortamının asidik, bazik veya çözücünün bir alkol olması durumunda (genellikle etanol veya metanol) kolayca hidroliz olabilir. TMS türevlerinin hidroliz hızı  $\text{R}_2\text{NHTMS} > \text{RCOOTMS} > \text{ROTMS}$  sırasında azalır. TMS türevlerinin koparılmasına florür iyonu seçici ve uygundur. Çünkü Si-F bağı Si-O bağından daha kuvvetlidir. Tablo 3.1’de bazı Si-X bağ enerjileri verilmiştir.

**Tablo 3.1** Ortalama Si-X bağ enerjileri(kcal/mol)

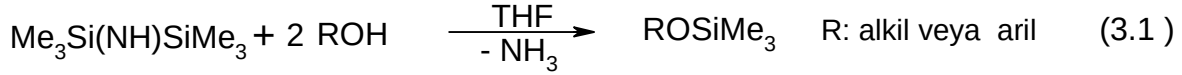
|       |       |
|-------|-------|
| Si-F  | 142   |
| Si-O  | 112   |
| Si-Cl | 93    |
| Si-N  | 75-80 |
| Si-Br | 76    |
| Si-H  | 70    |
| Si-C  | 69    |
| Si-Si | 68    |
| Si-I  | 59    |
| Si-S  | 54    |

Fluor kaynağı olarak genellikle tetrabütülamonyumfluorür , dimetilformamit içinde potasyumfluorür, pridin içinde trietilamin hidrofluorür ve metanol veya asetonitril içinde hidroflorik asit kullanılır.

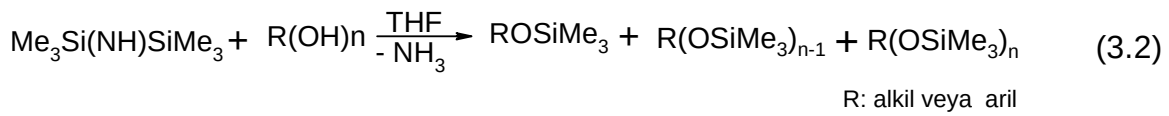
Trimetilklorosilan (TMCS) alkollerin silillenmesinde kullanılan en eski sililleme reaktifidir.[R.O.Sauer, 1944] TMCS tek başına oldukça zayıf bir reaktif olmasına rağmen tersiyer bir bazın bulunduğu reaksiyon ortamında çoğu fonksiyonel grubun silillenmesinde kullanılır. Fakat reaksiyon ortamında oluşan tuz ürünlerin kararlılığını etkilediğinden daha çok diğer sililleme reaktifleriyle beraber katalizör olarak kullanılır. Çünkü klorotrimetilsilan ile gerçekleştirilen reaksiyonda oluşan HCl her ne kadar tersiyer amin tarafından tutulsa da asidik ortama karşı dayanıksız olan Si-O bağının kırılmasına ve verimin düşmesine neden olmaktadır.Ayrıca oluşan ürünleri reaksiyon ortamından ayırmak için kromatografi kullanılması zorunludur. Çünkü tuzların filtre edilmesi bile ortamdan uzaklaştırılmalarına yetmez ve ürün karışımı az miktarda da olsa tuz içermektedir.Dolayısıyla ürünlerin hidrolizi çok kolaylıkla gerçekleşir ve verim oldukça düşer.

Alkollerin silillenmesinde kullanılan diğer bir reaktifi ise hekzametildisilazan (HMDS) dır [A.E. Pierce,1950]. HMDS güçlü bir sililleme reaktifi olmamasına rağmen diğer reaktiflere kıyasla birçok avantaja sahiptir. HMDS reaksiyon ortamında çözücü bulunmaksızın kullanılabilir ve diğer reaktiflere oranla daha ucuzdur.Reaksiyon yan ürünü yalnızca amonyak gazıdır ve aynı zamanda reaksiyonun itici gücü amonyağın gaz olarak reaksiyon ortamından ayrılmasıdır. Oluşan ürünler reaksiyon ortamından distillenerek kolayca ayrılabilir ve saflaştırılmaları çok kolaydır. Hekzametildisilazanın reaktifliğini arttırmak için genellikle asidik katalizörler veya trimetilklorosilan kullanılır [Sylilating Agent catalog(Fluka)] .

Alkollerin silillenmesi reaksiyonlarında genellikle inert çözücüler kullanılır. Bu amaç için en uygun çözücülerin bazıları şöyle sıralanabilir; tetrahidrofuran,1,4diokzan, asetonitril, dietileter. Çözücü seçimi kullanılan sililleme reaktifine ve alkole göre değişmektedir. Eğer alkol sıvı ise çözücü olarak alkolün kendisini kullanmak mantıklı bir yoldur (3.2).



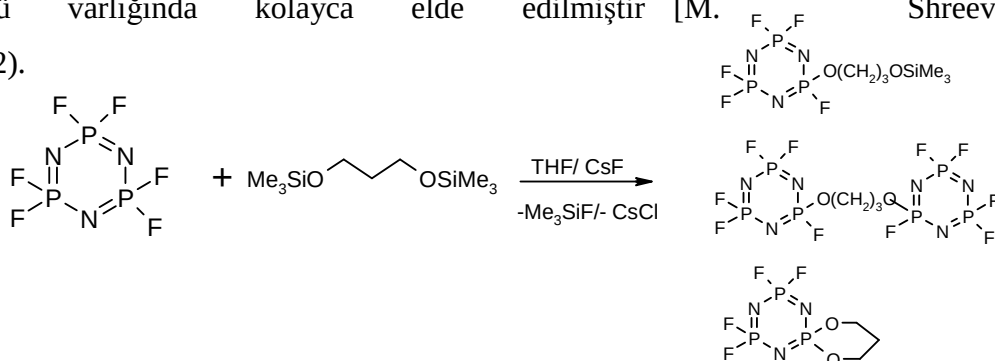
Ayrıca alkolün fonksiyonlu grup sayısı da reaksiyon şartlarının belirlenmesinde önemli rol oynar. Eğer alkolün fonksiyonlu grup sayısı birden fazla ise, bu durumda alkolün kendisinin çözücü olarak kullanılması sonucu muhtemel ürünler karışımı elde edilir( 3.3).



### 3.3. Halofosfazenlerin Silokzanlar İle Reaksiyonları

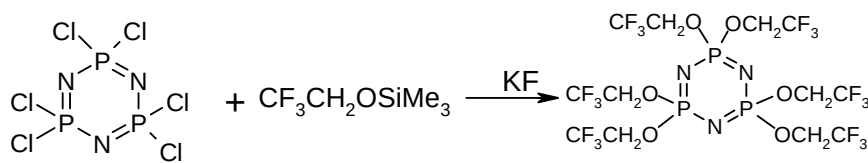
Fosfazenler ve fosfazen polimerleri daha önceden de bahsedildiği gibi ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılan son derece önemli maddelerdirler. Silokzan polimerleri ve alkil veya aril süstitüe silokzanlar da fosfazenlerin özelliklerine benzer özellikler göstermektedir. Bu özellikleri bakımından fosfazen ve silokzan kimyası araştırılmaya başlanmış ve bu iki elementin bileşiklerinin hazırlanması başarılmıştır [Allcock,Federov,Wisian-Neilson] . Polifluoro alkoksisilanların 5 koordinasyonlu fluorofosforanlarla reaksiyonları incelenmesine rağmen, alkoksisilanların polifosfazenlerin veya halofosfazenlerin süstitüsyonunda reaktif olarak kullanılması oldukça yenidir [M.Shreeve, 1994].

Alifatik bir diol olan 1,3-propandiolün silokzan türevlerinin, hekzafluorosiklotrifosfazatrien ve heksaklorosiklotrifosfazatrien ile reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda çözücü olarak genellikle tetrahidrofuran kullanılmış ve daha önceden rapor edilen köprülü açık zincir ve spiro yapıları sezyum fluorür katalizörü varlığında kolayca elde edilmiştir [M. Shreeve,1994] (Şekil 3.2).



**Şekil 3. 2.** Hekzafluorosiklotrifosfazatrienin 1,3 hekzametildisiloksi propan ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

Ayrıca heksaklorosiklotrifosfazatrienin aşırı potasyum fluorür varlığında trifluoroetoksisilokzanın aşırısında gerçekleştirilen reaksiyonunda tamamen süstitüe olmuş fosfazen türevi elde edilebilmiştir [M. Shreeve,1994] (Şekil3.3).



**Şekil 3. 3.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile trifluoroetoksisilokzan ile reaksiyonu sonucu oluşan tamamen süstitüe fosfazen türevi

## 4.DENEYSEL KISIM

### 4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Maddeler

**Tablo 4.1.** Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

| Maddenin Adı                      | Firma Adı | Katalog No | Özellik            |
|-----------------------------------|-----------|------------|--------------------|
| Benzen                            | Merck     | 101782     | Ekstra saf, >99,5% |
| Diklormetan                       | Merck     | 106049     | Ekstra saf, >99%   |
| Hekzan                            | Merck     | 104368     | Ekstra saf, >96%   |
| 1,1,1,3,3,3-hekzametil di-silazan | Merck     | 804324     | Sentez için,>98%   |
| Petrol Eteri                      | Fluka     | 77380      | Saf, k.n 40-70°C   |
| Pentaeritritol                    | Merck     | 807331     | Sentez için, >98%  |
| Piridin                           | Merck     | 107462     | Ekstra saf, >99%   |

|                    |       |         |                   |
|--------------------|-------|---------|-------------------|
| Potasyum Fluorür   | Merck | 105030  | Ekstra saf, >99%  |
| Silikajel 60       | Merck | 107734  | (0.063-0.200mm)   |
| 1,4-Diokzan        | Merck | 103115  | Ekstra saf        |
| Sodyum Sülfat      | Merck | 106649  | Susuz,99%         |
| Trimer             | Fluka | 79562   | Saf, >98%         |
| Tetrahidrofuran    | Merck | 822306  | Sentez için, >99% |
| Trimetilklorosilan | Merck | 8.18737 | Sentez için, >99% |

## 4.2.Araştırma Sırasında Kullanılan Aletler

**Tablo 4.2.** Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Aletler

| <b>Adı</b>                  | <b>Modeli</b>          | <b>Bulunduğu yer</b>                  |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| İnfrared Spektrofotometresi | Bio-Rad FTS 175C       | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü      |
| Kütle Spektrometresi        | VG-ZAB-SPEC            | TÜBİTAK-MAM                           |
| Elementel Analiz            | Carlo-Erba 1106        | TÜBİTAK-MAM                           |
| Erime Noktası Tayin Cihazı  | Büchi 535              | Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü      |
| NMR Spektrometresi          | Bruker 200MHZ          | Londra Üniversitesi Birkberck College |
| X-Işını diffraktometresi    | Enraf Nonius Kappa CCD | Southampton Üniversitesi              |

## 4.3 DeneySEL İşlemler

### 4.3.1 Genel İşlemler

Bütün reaksiyonlar , kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Cam malzemeler, içlerinde bulunan havada olabilecek eser miktardaki su buharını uzaklaştırmak için bek alevinde kızdırılıp içinden argon gazı geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar.

### 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 argon altında saklandı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

### Ninhidrin Çözeltisinin Hazırlanması

0.3 g. Ninhidrin 100 ml. N-bütanol ve 5 ml. asetik asitten oluşan çözücü karışımında oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

### Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Saflaştırılması

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

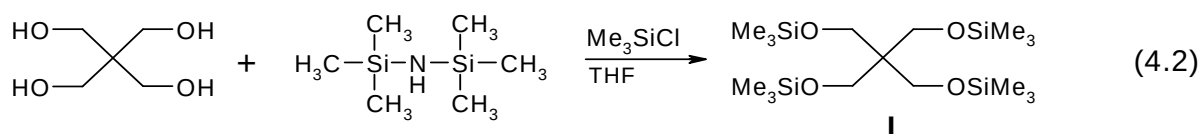
### 4.3.2.Pentaeritritol ile Trimetilklorosilanın Reaksiyonu

5g. ( 36.7mmol) pentaeritritol ve 100ml kuru tetrahidrofuran 250 ml'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balona konuldu. Çözelti üzerine 15 ml pridin ilave edildi. Karışım aseton-sıvı azot banyosunda yaklaşık olarak  $-78^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. Çözelti üzerine 16.5g (150.6 mmol) trimetilklorosilan ilave edildi ve banyo sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklendi. Reaksiyon karışımı bu noktadan sonra oda sıcaklığında 48 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü ve çözücü döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Ham ürün (I), hareketli faz olarak hekzanın kullanıldığı silikajel dolgulu(230-400mesh) kolon kromatografisi ile ayrıldı. Sıvı olarak ele geçen 3.9 g. (9.18mmol) ürün (I) %25 verimle elde edildi (4.1). Elde edilen ürünün (I) yapısı ; FT-IR, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR yöntemleri uygulanarak aydınlatıldı.



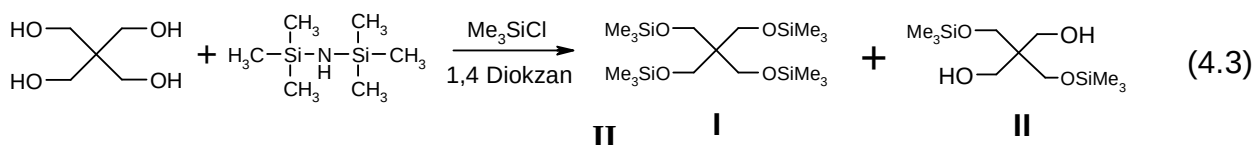
### 4.3.3. Pentaeritritol ile Hekzametildisilazanın Reaksiyonları

**1)** 10 g (73.47 mmol) pentaeritritol ve 300 ml kuru tetrahidrofuran 500ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balona konuldu. Çözelti üzerine 32 ml (155 mmol) 1,1',3,3'-hekzametildisilazan ilave edildi. Karışım tetrahidrofuranın kaynama noktasında geri soğutucu altında 10 dakika ısıtıldıktan sonra 1 ml (7.9 mmol) trimetilklorosilan katalizör olarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında tetrahidrofuranın kaynama noktasında ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon balonuna yatık soğutucu takılarak çözücüsü uzaklaştırıldı ve ürün reaksiyon karışımından vakum distilasyonu uygulanarak (4mmHg 120°C) ayrıldı. Ürün (I) reaksiyon ortamından ayrıldıktan sonra hemen kristallendi. Erime noktası 29-30°C olan 27g (63.55mmol) ürün (I), %86.5 verimle elde edildi (4.2). Elde edilen ürünün (I) yapısı ;FT-IR, kütle spektrometresi,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR ve x-ışını kırınım yöntemleri uygulanarak aydınlatıldı.



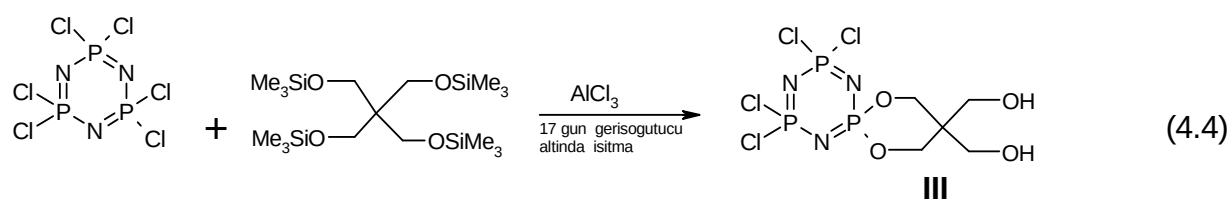
**2)** 10 g (73.47 mmol) pentaeritritol ve 300ml 1-4 diokzan 500ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balona konuldu. Bu çözelti üzerine 15.5 ml (75 mmol) hekzametildisilazan ilave edildi. Karışım diokzanın kaynama noktasında geri soğutucu altında 10 dakika ısıtıldıktan sonra 1ml (7.9mmol) trimetilklorosilan katalizör olarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat geri soğutucu altında diokzanın kaynama noktasında ısıtıldı. Reaksiyon TLC ile kontrol edildiğinde (I) no'lu pentaeritritol türevinin yanında başka ürünlerin de olduğu gözlemlendi. Reaksiyon balonuna yatık soğutucu takılarak çözücüsü uzaklaştırıldı. Ürünleri ayrı ayrı distillemek için reaksiyon balonuna bir fraksiyon başlığı takıldı. Fakat ürünler azeotrop oluşturarak 2mmHg 112°C de distillendi . Ürün karışımı hareketli faz olarak önce hekzanın kullanıldığı silikajel dolgulu (230-400 mesh) kolona konuldu. Hekzan ile pentaeritritolün trimetilsilil türevi (I) ayrıldı. Elde edilen ürünün vakum desikatöründe çözücüsü tamamen uzaklaştırıldıktan

sonra kristallendiği gözlemlendi. 10.2g (24.01mmol) ürün (I) %32.6 verimle elde edildi. Kolon sisteminin hareketli fazı tetrahidrofuran olarak değiştirildi ve daha önce elde edilen üründen (I) farklı olarak, pentaeritritol molekülüne iki trimetilsilil grubunun bağlı olduğu ürün (II) elde edildi (4.3). Elde edilen ürün (II) heksan-tetrahidrofuran sisteminde yeniden kristallendirildi. Erime noktası 129 °C olan 4.85g (17.32 mmol) ürün (II), % 23.5 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün (II) yapısı FT-IR, kütle spektrometresi, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



#### 4.3.4 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-bis-(trimetilsiloksi)-2,2-bis-(trimetilsoloksimetil)-propan'ın(I) Reaksiyonları

**1)** 3g (8.6mmol) hekzaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) , 150ml hekzan ile 250ml'lik yuvarlak dipli bir balona konuldu. Üzerine 22g (51.78mmol) pentaeritritol türevi silokzan (I) ilave edilerek geri soğutucu altında 1saat hekzanın kaynama noktasında ısıtıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımına 0.5g (3.5mmol) alüminyum klorür ilave edildi. Reaksiyon 17 gün geri soğutucu altında hekzanın kaynama noktasına ısıtıldı. Isıtma işlemine son verildikten sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzüldü ve döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı ve ham ürün, diklorometan:hekzan(1:1) çözücü sisteminde silikajel dolgulu(230-400mesh) kolon kromatografisi ile ayrıldı. Ürün (III) diklorometan-hekzan sisteminde kristallendirilerek saflaştırıldı.Erime noktası 143°C olan 0.08g (0.19mmol) ürün(III),%2.26 verimle elde edildi ( 4.4 ) Elde edilen ürünün yapısı kütle spektrometresi ve x-ışını kırınım ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı.



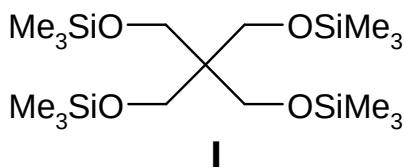
2) 10g (28.7mmol) heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer), 150ml kuru tetrahidrofuran ile 500ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda çözüldü. Bu çözelti üzerine 3g (52mmol) KF ilave edilerek argon atmosferinde geri soğutucu altında tetrahidrofuranın kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. 15 dakika sonra 4 g (9.5 mmol) pentaeritritol türevi siloksan (I) 50ml kuru THF içinde karışıma ilave edildi. Reaksiyon karışımı 72 saat geri soğutucu altında tetrahidrofuranda ısıtıldı. Isıtma işlemine son verdikten sonra reaksiyon karışımının sıcaklığı oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Daha sonra reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülde ve döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak süzüntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Ham ürün (IV), diklorometan:hekzan (3:2) sisteminde silikajel dolgulı ( 230-400 mesh) kolon kromatografisi ile ayrıldı. Ürün (IV) diklormetanda kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası 253°C olan 1.63g (2.26 mmol) ürün (IV), %25 verimle elde edildi (4.5) .Elde edilen ürünün (IV) yapısı; FT-IR, kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen bilgilerle incelendi. Bileşik (IV) 'ün yapısı daha önceki bir çalışmada (Aylin USLU, Doktora tezi, GYTE 2000 ) detaylı olarak incelendiğinden , aynı bileşik olduğı anlaşıldıktan sonra diğerk analizleri bu çalışmada tekrarlanmadı.



## 5.SONUÇLAR VE YORUMLAR

### 5.1. Pentaeritritol ile Hekzametildisilazanın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün(I) Yapı Analizi

Pentaeritritol ile hekzametildisilazanın, kuru tetrahidrofuran içinde etkileştirilmesi sonucu pentaeritritol molekülünün dört hidroksil grubuna dört trimetilsilil grubunun bağlandığı ürün (I) (e.n: 29 °C) elde edildi ( Şekil5.1).



**Şekil 5.1.** Pentaeritritolün dörtlü silokzan türevi (I)

Bu bileşiğin (I) FT-IR spektrumunun (Şekil 5.5) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

2958  $\text{cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilmesi

1252  $\text{cm}^{-1}$  Si-O gerilmesi

1072  $\text{cm}^{-1}$  C-O gerilmesi

869  $\text{cm}^{-1}$  Si-O eğilmesi

840  $\text{cm}^{-1}$  Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eğilmesi

(I) Numaralı bileşiğe ait EI tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil 5.6) moleküler iyon piki 424.8 m/z, moleküler iyondan bir CH<sub>3</sub> grubunun ayrılması ile oluşan iyon ait 408.8 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılması ile oluşan iyon ait 334.7 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiO grubu ve bir CH<sub>3</sub> grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 318.8 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> ve bir CH<sub>3</sub> grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 304.7 m/z, moleküler iyondan iki Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 244.1 m/z, moleküler iyondan iki Me<sub>3</sub>SiO ve bir CH<sub>3</sub> grubunun ayrılması ile oluşan iyon ait 230.8 m/z, moleküler iyondan iki Me<sub>3</sub>SiO ve iki CH<sub>3</sub> grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 217.0 m/z, moleküler iyondan üç Me<sub>3</sub>Si grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 207.0 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiO grubu ve iki Me<sub>3</sub>Si grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 191.1 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> ve iki Me<sub>3</sub>Si grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 177.0 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> grubu bir Me<sub>3</sub>SiO ve bir Me<sub>3</sub>Si grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 163.1m/z, moleküler iyondan üç Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 155.1m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> grubu ve iki Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 147.0 m/z, moleküler iyondan iki Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> grubu ve bir Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 133.0 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> grubu ve bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 103.0m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>OSiMe<sub>3</sub> grubu ve bir CH<sub>2</sub>O grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon ait 73 m/z'de pik bulunmaktadır.

İç referans olarak TMS nin kullanıldığı 298°K ve CDCl<sub>3</sub> de alınan (I) bileşiğinin <sup>13</sup>C spektrumunda ;  $\delta = -0.9\text{ppm}$ 'de gözlenen tekli pik metil karbonuna ,  $\delta = 47\text{ppm}$ 'de gözlenen tekli pik kuarterner karbon atomuna,  $\delta = 60\text{ ppm}$ 'de gözlenen tekli pik metilen karbonuna aittir (Şekil 5.7).

İç referans olarak TMS nin kullanıldığı 298°K ve CDCl<sub>3</sub> de alınan (I) bileşiğinin <sup>1</sup>H spektrumunda ;  $\delta = 0.09\text{ ppm}$ 'de gözlenen tekli pik metil protonlarına,  $\delta = 3.43\text{ ppm}$ 'de gözlenen tekli pik metilen protonlarına aittir (Şekil5.8).

(I) numaralı bileşiğin yapısı x-ışını kırınım yöntemi ile de incelendi ve elde edilen değerler aşağıda verildi [(Şekil 5.9), (Tablo 5.1), (Tablo 5.2)].

**Tablo 5.1.** (I) Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

|                                       |                                                                                                                     |
|---------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kapalı formülü                        | C <sub>17</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>                                                      |
| Molekül Ağırlığı                      | 424.88                                                                                                              |
| Sıcaklık                              | 120(2)K                                                                                                             |
| Dalgaboyu                             | 0.71073 Å                                                                                                           |
| Kristal Şekli                         | Ortorombik                                                                                                          |
| Uzay Grubu                            | Pbca                                                                                                                |
| Temel Hücre Boyutları                 | a = 11.3494(2) Å $\alpha = 90^\circ$<br>b = 25.8219(5) Å $\beta = 90^\circ$<br>c = 37.9702(9) Å $\gamma = 90^\circ$ |
| Hacim                                 | 11127.7(4) Å <sup>3</sup>                                                                                           |
| Z                                     | 16                                                                                                                  |
| Yoğunluk (Hesaplanan)                 | 1.014 mg/m <sup>3</sup>                                                                                             |
| Absorbsiyon Katsayısı                 | 0.229 mm <sup>-1</sup>                                                                                              |
| F (000)                               | 3744                                                                                                                |
| Kristal                               | Blok; renksiz                                                                                                       |
| Kristal Boyutu                        | 0.30x0.26x0.20 mm <sup>3</sup>                                                                                      |
| Toplam Yansımalar                     | 47590                                                                                                               |
| Bağımsız Yansımalar                   | 12465 [ $R_{int} = 0.08201$ ]                                                                                       |
| Son R İndisi [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] | R1 = 0.0554,      w R2 =0.1186                                                                                      |
| R İndisleri                           | R1 = 0.1562,      wR2 = 0.1582                                                                                      |

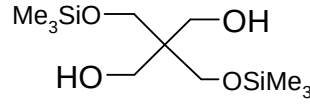
**Tablo 5.2.** (I) Bileşiğine ait bağ uzunlukları (Å) ve açılar(°), (parentez içinde standart sapmalar görülmektedir.)

|        |           |            |          |               |           |
|--------|-----------|------------|----------|---------------|-----------|
| C1-Si1 | 1.858(11) | O1-C4-C5   | 110.3(7) | C16-Si4-C15   | 110.8(11) |
| C2-Si1 | 1.849(11) | C13-C5-C6  | 108.7(7) | O4-Si4-C17    | 107.9(6)  |
| C3-Si1 | 1.854(10) | C13-C5-C4  | 110.5(7) | Cl7'-Si4-C17  | 293(17)   |
| C4-O1  | 1.429(10) | C6-C5-C4   | 109.7(7) | C16-Si4-C17   | 109.1(9)  |
| C4-C5  | 1.525(11) | Cl3-C5-C14 | 110.3(7) | C15-Si4-C17   | 107.1(11) |
| C5-C13 | 1.517(12) | C6-C5-C14  | 110.3(7) | O4-Si4-C15'   | 103.7(13) |
| C5-C6  | 1.525(12) | C4-C5-C14  | 107.3(7) | C17'-Si4-C15' | 115(3)    |
| C5-C14 | 1.531(11) | O2-C6-C5   | 109.4(7) | C16-Si4-C15'  | 81(3)     |

|          |           |              |           |               |           |
|----------|-----------|--------------|-----------|---------------|-----------|
| C6-Si2   | 1.426(10) | O3-C13-C5    | 110.3(7)  | C15-Si4-C15'  | 37(3)     |
| C7-Si2   | 1.854(11) | O4-C14-C5    | 110.1(7)  | C17-Si4-C15'  | 140(2)    |
| C8-Si2   | 1.847(11) | O5-C21-C22   | 109.1(7)  | O4-Si4-C16'   | 102.8(12) |
| C9-Si2   | 1.847(10) | C31-C22-C21  | 110.6(7)  | C17'-Si4-C16' | 109(2)    |
| C10-Si3  | 1.845(11) | C31-C22-C23  | 106.8(7)  | C16-Si4-C16'  | 31.8(17)  |
| C11-Si3  | 1.852(12) | C21-C22-C23  | 110.5(7)  | C15-Si4-C16'  | 138.2(17) |
| C12-Si3  | 1.849(12) | C31-C22-C30  | 109.9(7)  | C17-Si4-C16'  | 82.9(19)  |
| C13-Si3  | 1.433(10) | C21-C22-C30  | 108.4(7)  | C15'-Si4-C16' | 113(3)    |
| C14-O4   | 1.436(10) | C23-C22-C30  | 110.5(7)  | O5-Si5-C18    | 110.3(5)  |
| C15-Si4  | 1.88(2)   | O6-C23-C22   | 110.6(7)  | O5-Si5-C19    | 104.1(4)  |
| C16-Si4  | 1.803(17) | O7-C30-C22   | 110.3(7)  | C18-Si5-C19   | 109.8(6)  |
| C17-Si4  | 1.871(17) | O8-C31-C22   | 109.8(7)  | O5-Si5-C20    | 110.5(5)  |
| C15'-Si4 | 1.83(4)   | C4-O1-Si1    | 121.5(5)  | C18-Si5-C20   | 109.4(6)  |
| C16'-Si4 | 1.93(4)   | C6-O2-Si2    | 124.7(5)  | C19-Si5-C20   | 112.6(5)  |
| C17'-Si4 | 1.73(3)   | C13-O3-Si3   | 124.5(5)  | O6-Si6-C24    | 110.4(5)  |
| C18-Si5  | 1.842(11) | C14-O4-Si4   | 121.2(5)  | O6-Si6-C25    | 105.2(5)  |
| C19-Si5  | 1.851(11) | C21-O5-Si5   | 125.9(6)  | C24-Si6-C25   | 111.0(6)  |
| C20-Si5  | 1.854(11) | C23-O6-Si6   | 120.8(5)  | O6-Si6-C26    | 109.6(4)  |
| C21-O5   | 1.428(11) | C30-O7-Si7   | 124.9(6)  | C24-Si6-C26   | 109.7(6)  |
| C21-C22  | 1.518(12) | C31-O8-Si8   | 121.1(5)  | C25-Si6-C26   | 111.0(6)  |
| C22-C31  | 1.521(11) | O1-Si1-C2    | 110.1(4)  | O7-Si7-C29    | 110.0(4)  |
| C22-C23  | 1.525(12) | O1-Si1-C3    | 104.7(4)  | O7-Si7-C28    | 110.2(4)  |
| C22-C30  | 1.527(12) | C2-Si1-C3    | 110.6(5)  | C29-Si7-C28   | 110.2(5)  |
| C23-Si6  | 1.436(10) | O1-Si1-C1    | 109.6(4)  | O7-Si7-C27    | 104.0(4)  |
| C24-Si6  | 1.841(12) | C2-Si1-C1    | 110.3(6)  | C29-Si7-C27   | 110.9(5)  |
| C25-Si6  | 1.853(11) | C3-Si1-C1    | 111.4(5)  | C28-Si7-C27   | 111.5(5)  |
| C26-Si6  | 1.852(11) | O2-Si2-C8    | 104.0(4)  | O8-Si8-C34    | 109.2(5)  |
| C27-Si7  | 1.854(10) | O2-Si2-C9    | 109.6(4)  | O8-Si8-C33    | 105.0(5)  |
| C28-Si7  | 1.855(10) | C8-Si2-C9    | 111.0(5)  | C34-Si8-C33   | 110.6(6)  |
| C29-Si7  | 1.852(11) | O2-Si2-C7    | 109.9(4)  | O8-Si8-C32    | 109.7(5)  |
| C30-O7   | 1.432(10) | C8-Si2-C7    | 111.2(5)  | C34-Si8-C32   | 110.6(7)  |
| C31-Si8  | 1.434(10) | C9-Si2-C7    | 110.8(5)  | C33-Si8-C32   | 111.5(7)  |
| C32-Si8  | 1.864(15) | O3-Si3-C10   | 104.4(4)  |               |           |
| C33-Si8  | 1.852(12) | O3-Si3-C11   | 110.3(5)  |               |           |
| C34-Si8  | 1.847(12) | C10-Si3-C11  | 111.1(5)  |               |           |
| O1-Si1   | 1.651(6)  | O3-Si3-C12   | 110.5(4)  |               |           |
| O2-Si2   | 1.639(6)  | C10-Si3-C12  | 111.2(6)  |               |           |
| O3-Si3   | 1.640(7)  | C11-Si3-C12  | 109.3(6)  |               |           |
| O4-Si4   | 1.645(7)  | O4-Si4-C17'  | 112.4(12) |               |           |
| O5-Si5   | 1.634(7)  | O4-Si4-C16   | 110.0(7)  |               |           |
| O6-Si6   | 1.648(6)  | C17'-Si4-C16 | 128.3(14) |               |           |
| O1-Si7   | 1.638(7)  | O4-Si4-C15   | 111.7(6)  |               |           |
| O8-Si8   | 1.642(6)  | C17'-Si4-C15 | 79(2)     |               |           |

## 5.2. Pentaeritritol ile Hekzametildisilazanın Diokzan İçindeki Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (II) Yapı Analizi

Pentaeritritol ile hekzametildisilazanın 1,4-diokzan içinde etkileştirilmesi sonucu pentaeritritol molekülüne iki TMS grubu süstitüe edilmiş ürün(II) (e.n:129°C) elde edildi(Şekil 5.2).



**Şekil 5.2.** Pentaeritritolün ikili silokzan türevi (II)

Bu bileşiğin (II) FT-IR spektrumunun (Şekil 5.10) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

- 3269  $\text{cm}^{-1}$  O-H gerilmesi
- 2960  $\text{cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilmesi
- 2810  $\text{cm}^{-1}$  Alifatik C-H gerilmesi
- 1248  $\text{cm}^{-1}$  Si-O gerilmesi
- 1089  $\text{cm}^{-1}$  C-O gerilmesi
- 1035  $\text{cm}^{-1}$  Si-O eğilmesi
- 882  $\text{cm}^{-1}$  Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eğilmesi
- 839  $\text{cm}^{-1}$  Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> eğilmesi

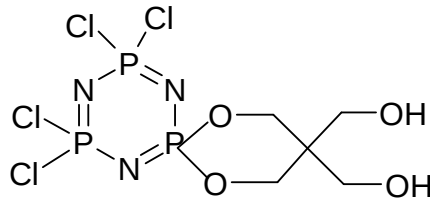
(II) numaralı bileşiğe ait EI tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil 5.11) moleküler iyon piki 281.3 m/z, moleküler iyondan bir OH grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait pik 265.3 m/z, moleküler iyondan iki CH<sub>2</sub>OH grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 221.3 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>Si grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 209.2 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 193.2 m/z, moleküler iyondan bir OH grubu ve bir Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 175.2 m/z, moleküler iyondan iki OH grubu ve bir Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 157 m/z, moleküler iyondan bir OH grubu bir CH<sub>2</sub>OH grubu ve bir Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 145.2 m/z, moleküler iyondan bir OH grubu bir CH<sub>2</sub>OH grubu ve bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 129.2 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiO ve bir Me<sub>3</sub>Si grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 119.1 m/z, moleküler iyondan iki Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 105.0 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> ve bir Me<sub>3</sub>SiO grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 91.1 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> bir Me<sub>3</sub>SiO ve bir OH grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 75.1 m/z, moleküler iyondan bir Me<sub>3</sub>SiOCH<sub>2</sub> bir Me<sub>3</sub>SiO ve iki OH grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 57.1 m/z’de pik bulunmaktadır.

İç referans olarak TMS nin kullanıldığı 300°K ve toluen’de alınan (II) bileşiğinin  $^1\text{H}$  spektrumunda;  $\delta = -0.09\text{ppm}$ ’de ve  $\delta = 0.35\text{ppm}$ ’de  $\text{CH}_3$  protonlarına ait tekli iki pik bulunmaktadır.  $\delta = 3.45\text{ppm}$ ’de  $\text{CH}_2$  protonlarına ait bir ikili pik bulunmaktadır. Bu pik kimyasal çevreleri farklı  $\text{CH}_2$  protonlarının hızlı dönmeden dolayı birbirine çok yakın kimyasal kayma göstermesi sonucu ikili olarak gözlenmektedir.  $\delta = 6.04\text{ppm}$ ’de  $\text{OH}$  protonlarına ait tekli bir pik bulunmaktadır. (Şekil 5.12).

İç referans olarak TMS nin kullanıldığı 300°K ve toluen’de alınan (II) bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  spektrumunda ;  $\delta = 0.1\text{ppm}$ ’de  $\text{CH}_3$  karbonuna ait tekli bir pik bulunmaktadır.  $\delta = 64\text{ppm}$ ’de (1) kuaterner karbon atomuna ait tekli bir pik bulunmaktadır.  $\delta = 65\text{ppm}$ ’de (2) no’lu  $\text{CH}_2$  karbonlarına ait tekli bir pik bulunmaktadır.  $\delta = 77.5\text{ppm}$ ’de (3) no’lu  $\text{CH}_2$  karbonlarına ait tekli bir pik bulunmaktadır (Şekil 5.13).

### 5.3. Trimer ile Pentaeritritol Türevi Silokzan’ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (III) Yapı Analizi

Trimer ile pentaeritritol türevi [1,3-bis-(trimetilsiloksi)-2,2-bis-(trimetilsiloksimetil)propan] (I) hekzan içinde argon atmosferinde alüminyum klorür varlığında etkileştirildi. Reaksiyon sonucu bir trimer halkasına bir pentaeritritol molekülünün bağlı olduğu trimerin spiro-açık zincir pentaeritritol türevi (III) (e.n:143°C) elde edildi (Şekil 5.3 ).



**Şekil 5.3.** Trimerin spiro-açık zincir pentaeritritol türevi (III)

Bu bileşiğin (III) FT-IR spektrumun (Şekil5.14) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir ;

- 3355 cm<sup>-1</sup> O-H gerilmesi
- 2980 cm<sup>-1</sup> Alifatik C-H gerilmesi
- 2820 cm<sup>-1</sup> Alifatik C-H gerilmesi
- 1462 cm<sup>-1</sup> Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
- 1219 cm<sup>-1</sup> P-N gerilmesi
- 1129 cm<sup>-1</sup> P-N gerilmesi
- 1034 cm<sup>-1</sup> C-O gerilmesi
- 584 cm<sup>-1</sup> P-Cl gerilmesi
- 536 cm<sup>-1</sup> P-Cl gerilmesi

Bileşiğin (III) FAB<sup>+</sup> tekniğiyle alınmış kütle spektrumunda (Şekil 5.15) moleküler iyon piki 411.9 m/z, moleküler iyondan (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 310.9 m/z, iki klor atomu ve iki CH<sub>2</sub>OH grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 281 m/z, bir (CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub> grubu ve iki klor atomunu ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 207 m/z, dört klor atomu ve bir (CH<sub>2</sub>) C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> grubunun ayrılmasıyla oluşan iyon a ait 147 m/z’de pik bulunmaktadır.

X-ışını kırınımı yöntemiyle de yapısı incelenen bileşiği (III) için elde edilen veriler aşağıda verildi. [(Şekil 5.16), (Tablo 5.3), ( Tablo 5.4)

**Tablo 5.3.** (III ) Numaralı Bileşiğin Kristal Verileri ve Yapısal Özellikleri

|                       |                                                                                                                             |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kapalı formülü        | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> P <sub>3</sub>                                 |
| Molekül Ağırlığı      | 411.2                                                                                                                       |
| Sıcaklık              | 150(2)K                                                                                                                     |
| Dalgaboyu             | 0.71073 Å                                                                                                                   |
| Kristal Şekli         | Triklinik                                                                                                                   |
| Uzay Grubu            | P-1                                                                                                                         |
| Temel Hücre Boyutları | a = 5.9209(2) Å      α = 76.1820(10) °<br>b = 10.1549(3) Å      β = 87.2510(10) °<br>c = 12.2986(6) Å      γ = 84.768 (3) ° |
| Hacim                 | 714.81(5) Å <sup>3</sup>                                                                                                    |
| Z                     | 2                                                                                                                           |
| Yoğunluk (Hesaplanan) | 1.909 mg/m <sup>3</sup>                                                                                                     |
| Absorbsiyon Katsayısı | 1.174 mm <sup>-1</sup>                                                                                                      |
| F (000)               | 412                                                                                                                         |

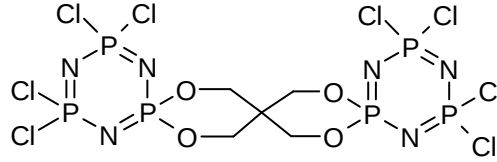
|                                        |                                |
|----------------------------------------|--------------------------------|
| Kristal                                | Çubuk; renksiz                 |
| Kristal Boyutu                         | 0.42x0.07x0.01 mm <sup>3</sup> |
| Toplam Yansımalar                      | 8576                           |
| Bağımsız Yansımalar                    | 2972 [ $R_{int} = 0.0575$ ]    |
| Son R İndisi [ $F^2 > 2\sigma (F^2)$ ] | $R1 = 0.0344$ , $wR2 = 0.0756$ |
| R İndisleri                            | $R1 = 0.0533$ , $wR2 = 0.0823$ |

**Tablo 5.4.** (III) Bileşiğine ait bağ uzunlukları (Å) ve açılar(°)

|        |            |          |             |            |            |
|--------|------------|----------|-------------|------------|------------|
| C1-C2  | 1.524(3)   | C1-C2-C4 | 109.9(2)    | N1-P1-N3   | 117.42(12) |
| C2-C4  | 1.528(3)   | C1-C2-C3 | 110.2(2)    | N1-P2-N3   | 119.39(12) |
| C2-C3  | 1.529(3)   | C4-C2-C3 | 110.9(2)    | N1-P2-Cl2  | 109.25(9)  |
| C2-C5  | 1.532(3)   | C1-C2-C5 | 108.3(2)    | N2-P2-Cl2  | 109.13(9)  |
| C1-O1  | 1.4464(3)  | C4-C2-C5 | 110.4(2)    | N1-P2-Cl1  | 108.77(9)  |
| C3-O2  | 1.452(3)   | C3-C2-C5 | 107.05(19)  | N2-P2-Cl1  | 108.43(10) |
| C4-O3  | 1.427(3)   | O1-C1-C2 | 111.9(2)    | Cl2-P2-Cl1 | 100.15(4)  |
| C5-O4  | 1.420(3)   | O2-C3-C2 | 110.81(19)  | N3-P3-N2   | 118.52(11) |
| N1-P2  | 1.570(2)   | O3-C4-C2 | 111.6(2)    | N3-P3-Cl3  | 109.21(9)  |
| N1-P1  | 1.579(2)   | O4-C5-C2 | 109.9(2)    | N2-P3-Cl3  | 108.87(9)  |
| N2-P2  | 1.575(2)   | P2-N1-P1 | 121.03(14)  | N3-P3-Cl4  | 110.28(9)  |
| N2-P3  | 1.580(2)   | P2-N2-P3 | 120.53(14)  | N2-P3-Cl4  | 107.91(10) |
| N3-P3  | 1.562(2)   | P3-N3-P1 | 121.35(14)  | Cl3-P3-Cl4 | 100.54(4)  |
| N3-P1  | 1.594(2)   | C1-O1-P1 | 116.90(15)  |            |            |
| O1-P1  | 1.5672(17) | C3-O2-P1 | 114.79(16)  |            |            |
| O2-P1  | 1.5731(18) | O1-P1-O2 | 103.63(9)   |            |            |
| P2-Cl2 | 1.9831(9)  | O1-P1-N1 | 107.60(11)  |            |            |
| P2-Cl1 | 2.0034(9)  | O2-P1-N1 | 108.43(11)  |            |            |
| P3-Cl3 | 1.9904(9)  | O1-P1-N3 | 109.90(11)  |            |            |
| P3-Cl4 | 2.0060(10) | O2-P1-N3 | 108.98(119) |            |            |

#### 5.4. Trimer ile Pentaeritritol Türevi Silokzan'ın Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün(IV) Yapı Analizi

Trimer ile pentaeritritol türevi [1,3-bis-(trimetilsiloksi)-2,2bis-(trimetilsiloksimetil)propan] (I) kuru tetrahidrofuran içinde argon atmosferinde potasyum flourür varlığında etkileştirilmesi sonucu iki trimer halkasına bir pentaeritritol molekülünün bağlandığı spiro-spiro yapısındaki ürün (IV) elde edildi(Şekil 5.4). Bu bileşiğin (IV) yapısı FT-IR, kütle spektrometresi yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



**Şekil 5.4.** Trimerin spiro-spiro köprülü pentaeritritol türevi (IV)

Bu bileşiğin (IV) FT-IR spektrumunun (Şekil5.17) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

|                       |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|
| 3015 $\text{cm}^{-1}$ | Alifatik C-H gerilmesi           |
| 2961 $\text{cm}^{-1}$ | Alifatik C-H gerilmesi           |
| 2898 $\text{cm}^{-1}$ | Alifatik C-H gerilmesi           |
| 1470 $\text{cm}^{-1}$ | Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi |
| 1240 $\text{cm}^{-1}$ | P-N gerilmesi                    |
| 1228 $\text{cm}^{-1}$ | P-N gerilmesi                    |
| 1198 $\text{cm}^{-1}$ | P-N gerilmesi                    |
| 1154 $\text{cm}^{-1}$ | $\text{CH}_2\text{-O}$ gerilmesi |
| 1024 $\text{cm}^{-1}$ | P-O gerilmesi                    |
| 594 $\text{cm}^{-1}$  | P-Cl gerilmesi                   |
| 528 $\text{cm}^{-1}$  | P-Cl gerilmesi                   |

Bu bileşiğe (IV) ait EI tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil5.18) moleküler iyon piki 685.6 m/z, moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 648.6 m/z, moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 614.6 m/z, moleküler iyondan  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  gurubunun ve bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 604.6 m/z, moleküler iyondan  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  gurubunun ve üç klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 533.6 m/z, moleküler iyondan  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  gurubunun ve beş klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 433. 7 m/z, moleküler iyondan  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$  gurubunun ve yedi klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 392.8 m/z, moleküler iyondan  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}$  gurubunun ve yedi klor atomunun ayrılması ile oluşan iyon a ait 374.8 m/z'de pik bulunmaktadır.

## KAYNAKLAR

1. Elias,A.J;Hope,H; Kirchmeier,R.L and Jean'ne M. Shreeve *Inorganic Chemistry* , 33,415,1994
2. Elias,A.J; Kirchmeier,R.L and Jean'ne M. Shreeve *Inorganic Chemistry*, 33,2727,1994
3. Vij, A.; Geib, S.J; Kirchmeier,R.L and Jean'ne M. Shreeve *Inorganic Chemistry* , 35,2915,1996
4. Aylin USLU, Doktora tezi, GYTE 2000
- 5.Al-Madfa, H.A.;Shaw L.S; and Shaw R.A; *Phosphorus Sulfur and Silicon* , 56,133,1991
- 6.ACOCK,K.G.;SHAW,R.A. and Wells,F.B.; *Phosphorus-Nitrogen Compounds*. Part V.,121,1964
- 7.ALLCOCK,H.R.; *Chem. And Eng. News*,68,1968
- 8.ALLCOCK,H.R.; *Phosphorus-Nitrogen Compounds.*, New York and London ,1972
- 9.ALLCOCK,H.R.; *J. Am. Chem.Soc.*,85,4050,1963
10. ALLEN,C.W.; *Chem.Rev.*,91,119-135,1991
- 11.ALLEN,C.W.; *In the Chemistry of Inorganic Homo-and Heterocycles*,London, Vol.2, pp.502,1987
- 12.ALLEN,C.W.; *Organophosphorus Chemistry*, 16,21, London,1990
- 13.BRANDT, K.; KUPKA,T.; J.Drozdz, *Inorg. Chim. Acta*,228,187,1995
- 14.BROCKWAY,L.O. and BRIGHT , W.M.; *J. Am. Chem.Soc.*,65,1551,1943
- 15.HADDON,R.C.;MAYO,S.L.; CHICHESTER,S.V.; *J. Am. Chem.Soc.*,107,7585,1985
- 16.LEIBIG, *J. Am. Chem.*,11,139,1834
- 17.SHAW,R.A.,YILMAZ,H.; *J. Am. Chem.Soc. Chem Comn.*, 675,1984
- 18.SHAW,R.A.; SHAW,L.S.; ALKUBAISI,A.H.; *Phosphorus and Sulfur*, 28,229,1986
- 19.SHAW,R.A.; PARMOLIK,I.; BRANDT, K.; *J. Organic Chemistry*, 60,7433,1995
- 20.STOKES, H..N.;*Z.Anorg. Chem.*, 19,36,1899
- 21.WALKER,B.J.; *Organophosphorus Chemistry*, 91,1972
- 22.WOLLINS,J.D.; *Inorganic Experiments*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 142,1994
23. WICHELHAUS, H.; *Chem. Ber.*,3,163,1870
- 24.WAKEFIELD, Z.T.; LUFF,B.B. and KOHLER, J.J.; *J. Chem. Eng. Data*, 15,314,1970
25. MEYER,K.H. ; LOTMAR, W. and PANKOW, G.W.; *Helv. Chim. Acta.*, 19,930,1936
- 26.PADDOCK,N.L.; *Int. Rev. Phys. Chem.*, 5,161,1986
27. ROSE, H.; *Ann. Chem.*, 11,131,1834

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Giresun’da doğdu. 1995-1999 yılları arasında 19 Mayıs Üniversitesi Amasya Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü tamamladı. 2000 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitime başladı.2000 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.