

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

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
İLE
BAZI MONO FONKSİYONLU AMİNLERİN
REAKSİYONLARI**

**Serkan YEŞİLOT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr.Adem KILIÇ**

GEBZE

.....'un 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) :.....

Üye :.....

Üye :.....

ONAY

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

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

**HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
İLE
BAZI MONO FONKSİYONLU AMİNLERİN
REAKSİYONLARI**

**Serkan YEŞİLOT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2000**

ÖZET

Bu çalışmada heksaklorosiktrifosfazatrien (trimer) ile 5-aminotetralin, 4-(2-aminoetil)morfolin ve 2-aminotiazolün reaksiyonları yapıldı ve oluşan ürünlerin yapıları incelendi.

Kuru THF içinde, argon atmosferinde trimer ile 5-aminotetralin, 4-(2-aminoetil)morfolin ve 2-aminotiazol etkileştirildi. Bu reaksiyonlar sonucu tamamen süstitüe olmuş trimer türevleri hazırlandı.

Hazırlanan bu bileşiklerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile yapılan ölçümlerden elde edilen veriler yardımıyla aydınlatıldı.

ABSTRACT

In this study, the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatrien (trimer) with 5-aminotetralin, 4-(2-aminoethyl)morpholine and 2-aminothiazole was investigated and obtained products were elucidated structrely.

Hexachlorocyclotriphosphazatrien (trimer) was reacted with 5-aminotetralin, 4-(2-aminoethyl)morpholine and 2-aminothiazole in THF and in argon atmosphere.

The structure of these compounds were explained by the methods of FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elemental analysis and mass spectroscopy.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada tez konusunu öneren ve tez çalışmasının sonuçlandırılmasında bana her türlü desteği sağlayan, çalışmalarım sırasında bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren danışmanım, Kimya Bölüm Başkanı; değerli hocam sayın Prof.Dr.Adem KILIÇ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Anorganik Kimya Anabilim Dalı Başkanı; Sayın Prof.Dr.Vefa AHSEN'e, tez çalışmalarımın her safhasında yakın ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi; sayın Serap BEŞLİ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarım süresince hiçbir yardım ve desteği benden esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümündeki tüm çalışma arkadaşlarıma, gösterdikleri yakın ilgi ve destekten dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
KISALTMALAR	IX
ŞEKİLLER	X
ÇİZELGELER	XI
SPEKTRUMLAR	XII
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	2
2.1.Fosfazenler	2
2.1.1.Fosfazen bileşiklerinin tarihsel gelişimi	2
2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin sentezi	3
2.1.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin yapısı	5
2.1.4.P-N Bileşiklerinin ve fosfazenlerin sınıflandırılması	6
2.1.5.Hekzaklorosiklotrifosfazatriendeki P-N bağlarının bazikliği	8
2.1.6.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin sterokimyası ve reaksiyon mekanizması	10
2.1.7.Fosfazen türevlerinin spektroskopik incelenmesi	13
2.1.8.Fosfazen türevlerinin uygulama alanları	14
2.2.Halofosfazenlerin aminler ile reaksiyonları	17
2.2.1. Aminofosfazenlerin genel özellikleri ve kullanımları	18
2.2.2. Sübstitüsyon sırasındaki cis-trans izomerleşmesi	19
2.2.3.Aminoliz reaksiyonu üzerinde çözücü ve sıcaklığın etkisi	20
2.2.4.Hidrohalojenür tutucusunun etkisi	21
2.2.5.Reaksiyon Mekanizması	21
3.KULLANILAN MADDE VE ALETLER	27
3.1.Kullanılan maddeler	27
3.2.Kullanılan aletler	27

4.DENEYSEL BÖLÜM	28
4.1.Genel işlemler	28
4.2.Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin Sentezi	28
4.3.Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin Sentezi	30
4.4.Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin Sentezi	31
5.SONUÇLAR VE YORUMLAR	34
5.1. Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin yapı analizi	34
5.2. Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin yapı analizi	41
5.3. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin yapı analizi	48
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	55
EKLER	

KISALTMALAR

Kısaltmalar

Açıklama

en	Erime Noktası
Å	Angström
pm	Pikometre
pKa	Asitlik Sabiti
UV-Vis	Mor ötesi-Görünür Bölge
IR	Kırmızı ötesi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
J	Eşleşme Sabiti
δ	Kimyasal Kayma
CA	Chemical Abstract
Ltd	Limited
THF	Tetrahidrofuran

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	3
2.2.Trimerin yapısı	5
2.3.Trimer, tetramer ve polimerik fosfazenlerin yapısı	5
2.4.Trimerin rezonans yapısı	6
2.5.PF ₂ (NMe ₂) bileşiğinin yapısı	8
2.6.Trimer ile monofonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonlarında gözlenen yerdeğiştirme kalıpları	10
2.7.2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazenin yapısı	11
2.8.Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal yerdeğiştirme kalıpları	11
2.9.Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal olmayan yerdeğiştirme kalıpları	11
2.10.Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin verdiği yapılar	12
2.11.Trimerde bir P atomundan Cl atomunun uzaklaştırılması	20
2.12.Amin sübstitüsyonunda S _N ² mekanizması	21
2.13. Amin sübstitüsyonunda S _N ¹ mekanizması	22
2.14. S _N ² mekanizmasında P atomu üzerindeki halojen atomunun amin ile yerdeğiştirmesi	22
2.15.Trimer ile amonyağın geminal sübstitüsyon mekanizması	23
2.16. Trimer ile ter-butilaminin geminal sübstitüsyon mekanizması	24
2.17. Saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut olan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon bileşiği	24
2.18.Cis-geminal yapılarda yük dağılımı	25
4.1. Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin Sentezi	29
4.2. Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin Sentezi	31
4.3. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin Sentezi	32
5.1. Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrien	34
5.2. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrien	35
5.3. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrien	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

2.1.P-N bileşiklerinin sınıflandırılması

7

2.2.Nitrobenzende bazı siklofosfazenlerin bazikliği

9

2.3.P-N gerilme frekansı için bazı değerler

13

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrumlar	Sayfa
5.1. Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin IR Spektrumu	37
5.2. Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin ^1H NMR Spektrumu	38
5.3. Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin ^{13}C NMR Spekturumu	39
5.4. Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin Kütle Spektrumu	40
5.5. Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin IR Spektrumu	43
5.6. Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin ^1H NMR Spektrumu	44
5.7. Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin ^{13}C NMR Spekturumu	45
5.8. Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin Kütle Spektrumu	46
5.9. Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin ^{31}P NMR Spekturumu	47
5.10. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin IR Spektrumu	50
5.11. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin ^1H NMR Spektrumu	51
5.12. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin Kütle Spektrumu	52

1.GİRİŞ

Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarında ibarettir. Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin bir kısmı halkalı yapıdadır. Son yıllarda fosfor-azot bağı bulunduran bileşiklerden fosfazenler ile değişik nükleofillerin reaksiyonlarını inceleme çalışmalarında önemli gelişmeler olmuştur. Bu çalışmalarla hazırlanan bileşiklerin çoğunluğu ileri teknoloji malzemelerin yapımında kullanılmaktadır. Bu yüzden fosfazen türevleri önem kazanmaya başlamıştır.

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bağı bulunduran bileşiklerin endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında , yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen 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.

Literatür bilgilerine göre yukarıda önemleri belirtilen fosfazen türevlerinden hazırlamak amacıyla; heksaklorosiklotrifosfazatrien ($N_3P_3Cl_6$) ile 5-aminotetralin, 4-(2-aminoetil)morfolin ve 2-aminotiazol'ün reaksiyonları yapıldı. Bu reaksiyonlar sonucu tamamen süstitüe olmuş ürünler izole edildi. Bu ürünlerin yapıları FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılması ve özelliklerine uygun kullanım alanlarının belirlenmesi hedeflendi.

2.GENEL BİLGİLER

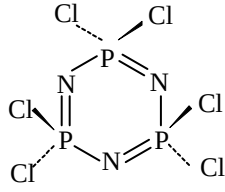
2.1. Fosfazenler

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 ve Wöhler ve Rose tarafından 1834 yılında yapılmıştır[Allcock,1972]. Başlıca reaksiyon ürünü fosfamdır $(\text{NPNH})_n$, fakat Liebig ve Wöhler çok az miktarda heksaklorosiklotrifosfazatrien $(\text{NPCl}_2)_3$ izole etmiştir. 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 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[Allcock,1972]. 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 “anorganik kauçuğa” termal polimerizasyonunu ve bunun yüksek sıcaklıktaki ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu da tanımlamıştır. Stokes ayrıca, klorofosfazenlerin, “metafosfimik asitlere” hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışmıştır ve bizim siklofosfazanlar diye adlandırdığımız türevlerin tuzlarını da izole edebilmiştir[Allcock,1972].

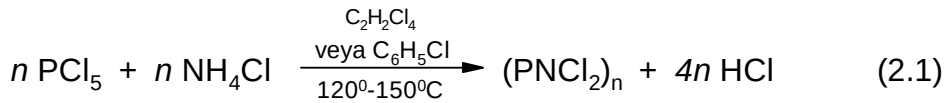
Trimerin yapısı $(\text{NPCl}_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943’de yapılan bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır[Allcock,1972].

2.1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Sentezi



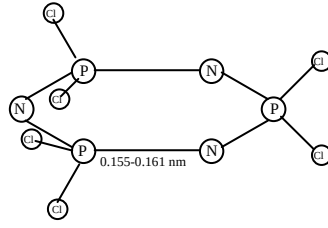
Şekil 2.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien.

Genel formülü $(\text{PNCl}_2)_n$ şeklinde olan fosfonitrilik klorürler, ilk olarak 1834 yılında J.Von Liebig tarafından, amonyak ile fosforpentaklorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. 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 organik kauçuk olan polidiklorofosfazeni de hazırlamıştır [Toy, 1960].



Fosforpentaklorür ile amonyum klorürün reaksiyonunda (2.1) $(\text{NPCl}_2)_n$ 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 (Şekil 2.1) (e.n: 114°C) elde edilir .

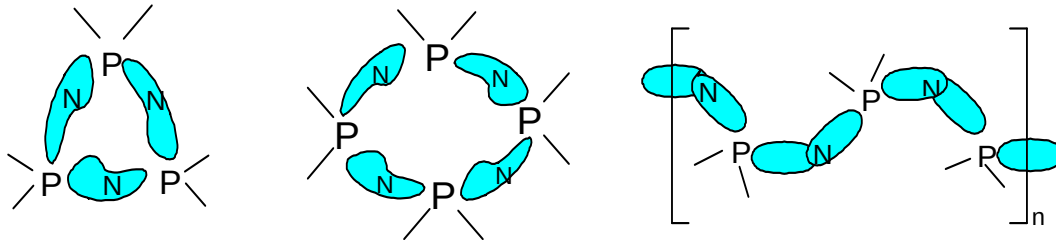
Siklofosfazenler, ayrıca fosfor halojenürlerin aminolizi ile de kolaylıkla elde edilebilirler. Bu türdeki reaksiyonların bir çoğunda reaksiyon mekanizmasını kesin olarak belirlemek güçtür. Fosforpentaklorür ve amonyağın reaksiyonundan iki farklı bileşik tipi meydana gelir. Bunlar; siklik fosfazenler 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 $\text{N}_7\text{P}_7\text{Cl}_{14}$ ve $\text{N}_8\text{P}_8\text{Cl}_{16}$ 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. PCl_5 ve NH_3 arasındaki



Şekil 2.2 Trimerin yapısı.

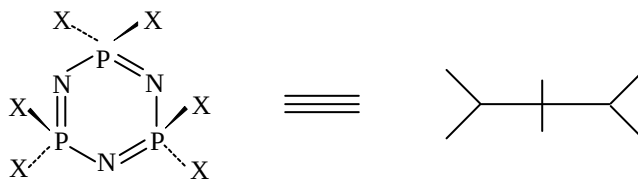
Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot atomu ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. Fosforun beş tane dış kabuk elektronlarından dört tanesi azot ve klor atomları ile oluşan sigma bağları için kullanılmıştır. Azotun beş tane L-kabuğu elektronlarından iki tanesi fosfor ile sigma bağ oluşumunda kullanılmıştır [Allcock, 1968].

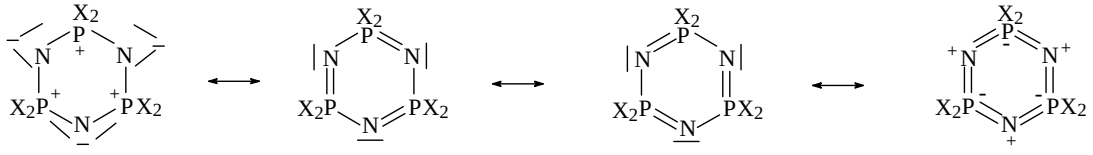
Trimer halka sisteminin yapısı üzerine teorik ve deneysel çalışmalardan sonra Allcock halkanın " sahte-aromatik" yapı olduğuna karar vermiştir. Bu halkalar π -bağlarının kurduğu iskelet yapısı sayesinde kararlıdır. Bu π -bağları her bir fosfor atomunda sonlanır .



Şekil 2.3 Trimer, tetramer ve polimerik fosfazenlerin yapısı.

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 Şekil 2.4’de verilmiştir.





Şekil 2.4 Trimerin rezonans yapısı.

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° olarak bulunmuştur [Brockway ve Bright, 1943].

2.1.4. P–N Bileşiklerinin ve Fosfazenlerin Sınıflandırılması

Kimyada 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.

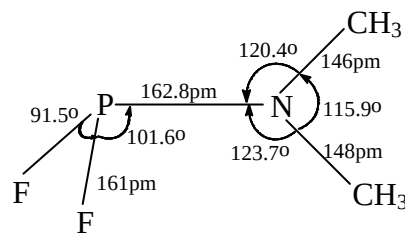
Çizelge 2.1 Bazı P-N Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Koordinasyon Sayısı	P^{III}	P^V
2	$\text{— N}=\text{P} \text{—}$ sp ²	—
3	$\diagup \text{N} \text{—} \text{P} \diagdown$ sp ³	$\text{— N}=\text{P}=\text{X}$ sp ²
4	$\text{N} \text{—} \text{P}^+ \text{—}$ sp ³	$\text{— N}=\text{P} \text{—}$ veya $\diagup \text{N} \text{—} \text{P}=\text{X}$ sp ³
5	—	$\diagup \text{N} \text{—} \text{P} \diagdown$ sp ^{3d}

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

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

olarak sınıflandırılırlar[Shaw, 1962]. P–N bağına örnek olması bakımından $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$ bileşiği ilgi çekicidir. Atomlar arası P–N mesafesi kısadır ve normal P–N bağ uzunluğu 177pm iken bu bileşikte 162.8pm’ dir(Şekil 2.5).



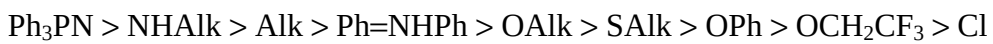
Şekil 2.5 $\text{PF}_2(\text{NMe}_2)$ bileşiğinin yapısı.

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 fosfinsülfit 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 π -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 substitüe olan siklofosfazenlerde, örneğin $\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_6$ '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 bazikliği değiştirilmekte 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 bazlığının incelenmesinden elde edilen bilgiler (Çizelge 2.2) de verilmiştir [Allcock, 1963].

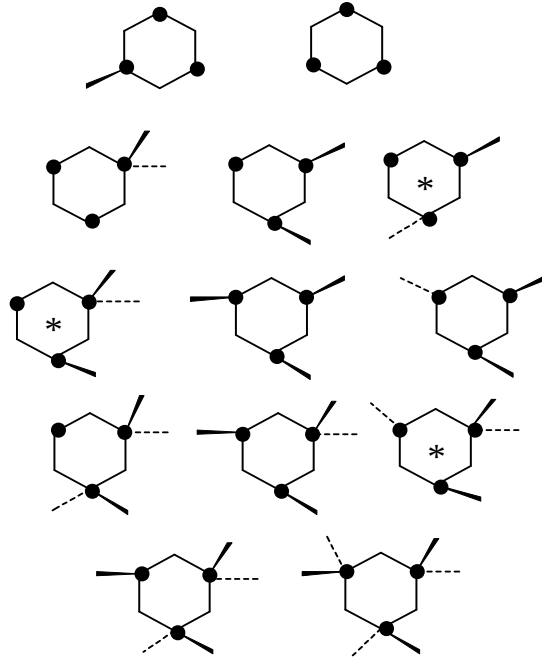
Çizelge 2.2 Nitrobenzende Bazı Siklofosfazenlerin Bazikliği

$N_3P_3R_3$	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

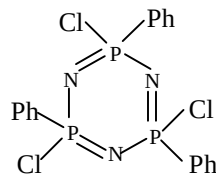
Mekanizması

Klor atomlarının ikinci bir süstitüent ile yerdeğiştirdiği trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri (Şekil 2.6 de) görülmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hekzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci süstitüentin 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].



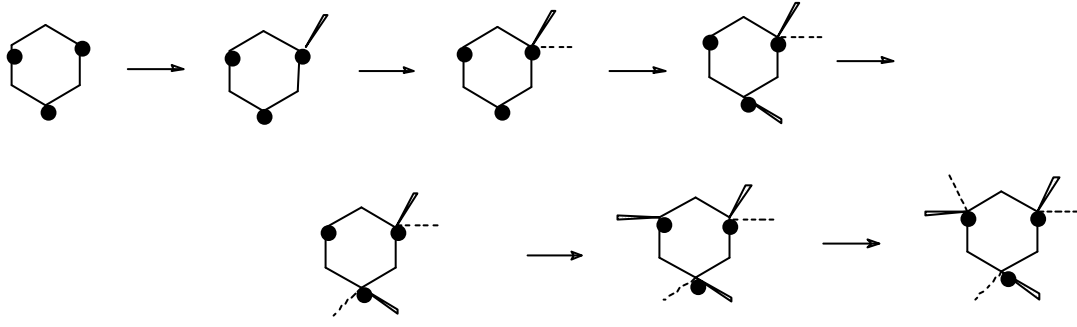
Şekil 2.6 Trimer ile monofonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonlarında gözlenen yerdeğiştirme kalıpları.

Örneğin; iki farklı 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazen (Şekil 2.7) tanımlanmıştır. Burada her bir fosfor atomuna bir klor atomu ve bir fenil grubu bağlanır. Şekil 2.7’ de görüldüğü gibi $N_3P_3Ph_3Cl_3$ bileşiği için iki cis-trans izomeri vardır.

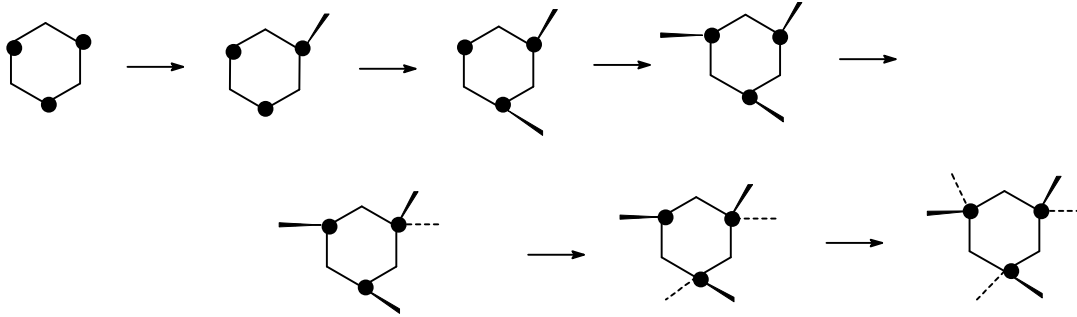


Şekil 2.7 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazenin yapısı.

Trimerde klor atomlarının yerdeğişimini gösteren iki farklı reaksiyon mekanizması vardır. Bu farklılık, yerdeğiştirmenin bir klor atomu içeren (geminal değişme) (Şekil 2.8) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan) (Şekil 2.9) meydana gelmesine bağlıdır[Shaw, Fitzsimmons ve Smith, 1962].



Şekil 2.8 Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal yerdeğiştirme kalıpları.

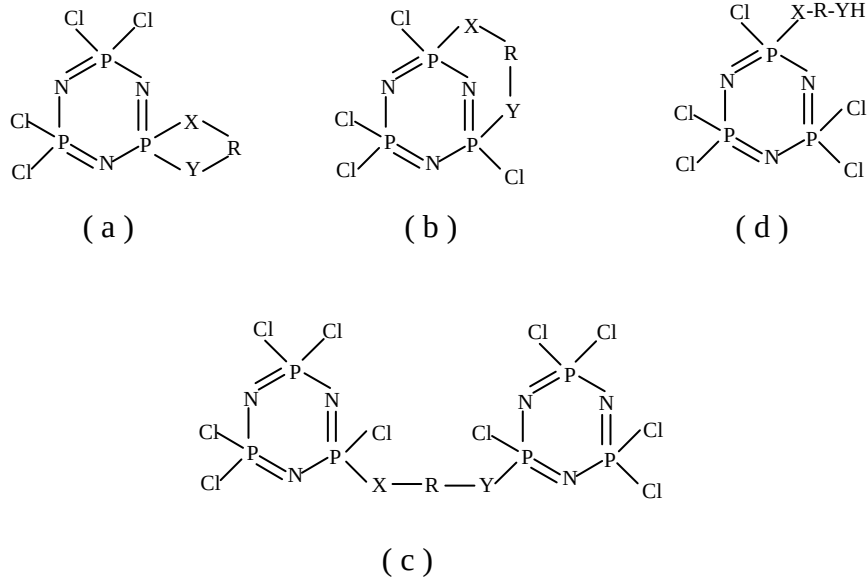


Şekil 2.9 Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal olmayan yerdeğiştirme kalıpları.

Trimerin reaksiyon mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yerdeğiştirme mekanizması da takip edilir, fakat birinci yerdeğiştirme şekli (Şekil 2.9) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplarla yerdeğiştirdiğinde, yerdeğiştirme pozisyonu bağlı büyüklüğe bağlıdır. Eğer yerdeğiştiren grup klordan daha küçük ise geminal yerdeğiştirme meydana gelir. Fakat, yerdeğiştiren grup klordan daha büyük ise yerdeğiştirme farklı fosfor atomu üzerine gerçekleşir. Yerdeğiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda bağlandığı fosfor atomunda yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomunda nükleofilik atak olamadığı için geminal olmayan yerdeğiştirme tercih edilir. Eğer, fosfordaki elektron yoğunluğu , yerdeğiştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yerdeğiştirme meydana gelir.

Temel olarak, difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün verirler:

1. **Spiro:** Difonksiyonlu reaktifin iki ucu da aynı fosfor atomuna bağlanır (Şekil 2.10.a).
2. **Ansa:** Difonksiyonlu reaktifin iki ucu da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (Şekil 2.10.b).
3. **Köprülü:** Difonksiyonlu reaktifin iki ucu da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomuna bağlanırlar (Şekil 2.10.c).
4. **Açık zincir yapısı:** Difonksiyonlu reaktifin sadece bir ucu fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır (Şekil 2.10.d).



Şekil 2.10 Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin verdiği yapılar.

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 grafiğe geçirildiğinde lineer bir değişme gözlenmiştir. P-N gerilme frekansı için bazı değerler (Çizelge 2.3)'de gösterilmiştir [Daasch, 1954; Holden ve Rice, 1958]

Çizelge 2.3 P-N Gerilme Frekansı İçin Bazı Değerler

X	$N_3P_3X_6$ cm^{-1}
F	1297-1305
Cl	1218-1220
Br	1170-1184
Me	1180
CF ₃	1205
Et	1157
Ph	1190
OMe	1239
OEt	1225
NH ₂	1170-1177

c) Nükleer Magnetik Rezonans, (NMR), Spektroskopisi: Üzerinde çalışılmış bileşiklerin ³¹P NMR'ında kimyasal kaymalar ve fosfor-fosfor eşleşme sabitleri, süstitüentlerin niteliğine göre değişir. Fosfor-proton ve fosfor-fluor eşleşme sabitlerinin, bunlara benzer diğer fosfor bileşiklerindeki gibi olduğu da gözlenmiştir. δ_{AB} ve J_{AB} değerlerinin büyüklükleri, fosfora bağlı süstitüentün elektronu geri çekme gücünün klora göre artmasıyla artar. Yalnız fosfora direkt bağlı Y atomu düşünüldüğünde δ_{AB} ve J_{AB} 'deki değişim, $F > O > Cl > N$ elektronegativite sırasını takip eder. Elektronun fosfora bağlı Y atomu tarafından geri çekilmesi π -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 -OCH₂CF₃ türevlerini ele alırsak, ikinci türevin daha yüksek elektron çekme gücüne sahip olduğu düşünülmesine rağmen, birinci türevin kimyasal kayma değeri daha büyüktür.

Kimyasal kayma değeri üzerine diğer faktörlerin de etkisi mümkündür. Bu faktörler lokal magnetik anizotroplar 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, antikanserojen 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 olmaktadır. [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 siklik 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. O₂, N₂, CO₂, He, CH₄, CO, SO₂, H₂S 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 O₂ [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, 1973; Kiener, 1973; 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 Hakozaiki,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 kullanılabilirlikleri bulunmuştur [Ohashi ve Anzai, 1986; Jutta 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].

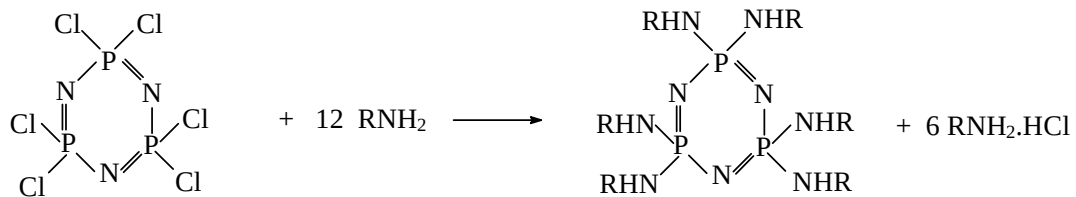
Akışkan fluoroalkoksifosfazenler, sodyumfluoroalkoksidlerin halkalı trimerik veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağ kıvamındaki ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona 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 izolatorlerin 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 izolatorlerin 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.

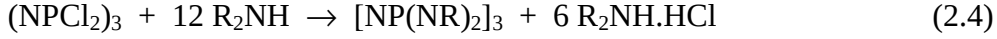
2.2.Halofosfazenlerin Aminler ile Reaksiyonları

Halofosfazenler, primer veya sekonder aminler ile hidrohalojenür açığa çıkartarak reaksiyon verirler ve bir amino-süstitüe olmuş fosfazen oluşur. Amonyak veya primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazen ile (2.3)'de gösterildiği gibi etkileşime girerler.



(2.3)

Aminin fazlası hidrohalojenür tutucu olarak fonksiyon gösterir. Benzer şekilde, dimetilamin veya piperidin gibi sekonder aminler, halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile aminofosfazenleri vermek üzere yerdeğİstirirler ve bu reaksiyon (2.4)'deki gibidir.



Böyle reaksiyonlar uygun bir çözücü ortamında aminhidroklorürün çözünlmesiyle kolaylaşır veya bu tip reaksiyonlar sıvı amin içinde de yapılabilir ve hatta bir heterofaz sulu organik ortamda da yapılabilir.

Farklı aminlerin geniş bir sınıfı ile reaksiyonlar denenmiştir ve aminofosfazenler, fosfor-azot bileşiklerinin çok geniş iki sınıfından (diğeri, alkoksi- ve ariloksifosfazenler) birini kapsar. Aminofosfazenler, ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde ara ürün olarak araştırılmasına rağmen, bunların farmokolojik ve biyomedikal özellikleri de uygulamalar için gösterilmiştir[Allcock,1972].

2.2.1.Aminofosfazenlerin Genel Özellikleri ve Kullanımları

Birçok aminosiklofosfazen kararlı, beyaz, kristal katılardır. $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3-4}$ bileşiminin organik ortama göre suda çözünlmesine rağmen, aminosiklofosfazenler genelde organik çözücülerde çözümler ve tekrar kristallendirilebilirler. Amino süstitüe yüksek polimerler ya camı malzemeler veya saydam, bükülebilir, film yapısında plastiklerdir ve poli(etilentereftalat) (Mylar) veya poli(vinilklorür-vinilidenklorür) (Saran) yapılarına benzerlik gösterirler. Beklenildiği gibi, aminofosfazenler baziktirler ve hidrohalojenür tuzlarına dönüşebilirler. Yüksek sıcaklıklarda da aminofosfazenler dekompoze olmaya ve bir amin çıkışıyla kondanse olmaya eğilim gösterirler ve böyle bir proses birçok türevin termal kararlılığını sınırlar.

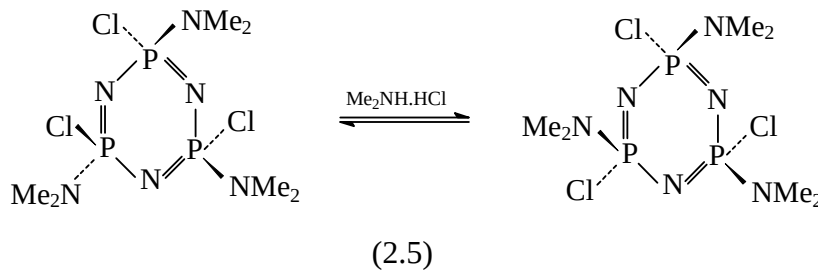
Kararlı aminofosfazenler ilginç farmokolojik özellikler gösterirler ve insektisit olarak da kullanılabilirler (Afolat ismi altında). Örneğin, etileniminosiklofosfazenler antitümör

aktivitesi gösterirler. Birçok aminofosfazen, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım için test edilmişlerdir. Yüksek polimerler özellikle yarıgeçirgen membranlar ve vücut implantasyon plastikleri olarak kullanım için mümkün olabilirliği bakımından denenmişlerdir. Hekzakis(amino)siklotrifosfazenin gübre olarak kullanımının mümkün olabilirliği de incelenmiştir[Allcock,1972].

2.2.2.Süstitüsyon Sırasındaki Cis-Trans İzomerleşmesi

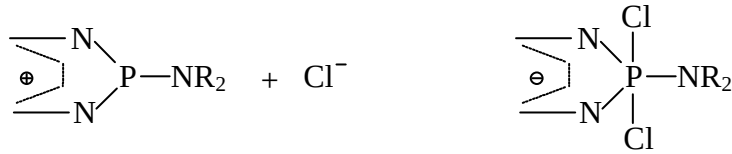
Aminlerin, aminoklorofosfazenler ile olan reaksiyonları, aynı anda oluşan cis-trans izomerleşme proseslerini içerebilir. Bir süstitüentin bir fosfor atomundan bir başkasına büyük pozisyonel değişiklikleri meydana gelmez. *Cis-* veya *trans*-geminal-olmayan aminofosfazenler, bir aminhidroklorür ile muamele edilerek her iki formu da içeren karışımlara dönüşebilirler.

Örneğin, *trans*-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen, dimetilamin hidroklorür ile kloroform çözeltisinde ısıtılarak kolayca *cis* ve *trans* izomerleri karışımına dönüştürülebilir (2.5). Eğer, başlangıç maddesi olarak saf *cis*- izomer kullanılırsa, aynı sonuçlar sağlanır.



İzomerleşmenin aynı türü, piperidinoklorosiklofosfazenler ile de meydana gelir. İzomerleşmenin benzen veya eterde meydana gelmemesinden dolayı, bu proses için çözücü etkisi oldukça spesifikdir, fakat kloroformda , asetonitrilde veya pridinde meydana gelir. Katkıda bulunan bir diğer faktör de, bazı aminhidroklorürlerin benzen veya eterde

çözünürlüğünün zayıf olmasıdır. Fakat sadece bu faktör değil, aminhidroklorürün yapısı da önemlidir. Bundan dolayı, dimetilamonyum klorür ve piperidinyum klorüre ek olarak da metil- ve tetrametilamonyum klorürler, pridinyum klorür, tetra-n-amonyum klorür ve hatta lityum klorür de inversiyonları sağlayabilir. Yabancı amino gurupları, orijinal ligandları değiştirmezler ve orijinal aminin uzaklaşmasını içeren bir mekanizma da olası değildir. Fakat, amin hidroklorür ve fosfora bağlı klor arasında halojen değişimi meydana gelebilir. Bundan dolayı, bir iyonizasyon prosesinde veya pentakovalent bir ara ürün oluşumunda, fosfor atomundan klorun uzaklaşması, amino ligandlarının *cis-trans* yarışına önderlik eder (Şekil 11). Bir aminofosfazenin *cis* veya *trans* yapısı ardışık süstitüsyon adımları ile tayin edildiğinde, bu gerçekler gözönünde bulundurulmalıdır[Allcock,1972].



Şekil 2.11 Trimerde bir P atomundan Cl⁻ atomunun uzaklaştırılması.

2.2.3.Aminoliz Reaksiyonu Üzerinde Çözücü ve Sıcaklığın Etkisi

Aminoliz reaksiyonları için kullanılmış çözücüler, sıvı amin, kloroform, benzen, toluen veya ksilen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter veya tetrahidrofuran gibi eterler veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Çözücü ideal olarak öyle seçilmelidir ki, reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorür ortamda çözünmemeli, fakat aminofosfazen çözünmelidir. Çözücü kaynama noktasına veya donma noktasına göre seçilir. Klorun yerdeğiştirme yolu, farklı çözücüler ile çeşitlenir, fakat bu farklılıklar farklı reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklanır. Çözücü etkileri, *cis-trans* izomerizasyon reaksiyonları üzerinde kuvvetli bir etki gösterir.

Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyonun hızlanmasına etki eder ve amino gurupları ile yerdeğişen halojen atomlarının sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklar, mono- veya bis- amino türevlerin oluşumu için en iyi şartları sağlar, fakat yüksek sıcaklık şartları veya hatta kapalı tüplerde yapılan reaksiyonlar, özellikle en yoğun süstitüentler için tamamen halojen yerdeğişimini desteklerler. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları bazı

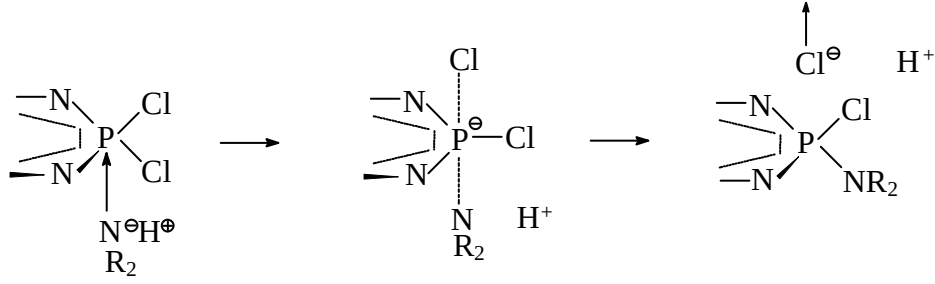
örneklerde geminal veya geminal-olmayan sübstitüsyon yollarının seçimini azaltır[Allcock,1972].

2.2.4.Hidrohalojenür Tutucusunun Etkisi

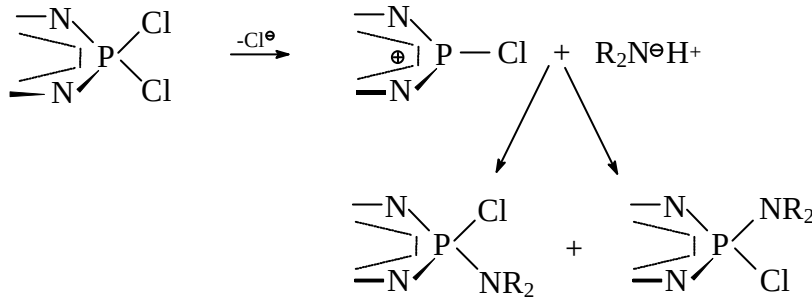
Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda reaksiyona giren aminin aşırısı, bir hidrohalojenür tutucusu olarak fonksiyon gösterir. Fakat, çok az durumda, özellikle nükleofil zayıf bir baz ise, hidrojen klorürü uzaklaştırmak için trietilamin kullanılır. Organik-su heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir. Prensipde katı, susuz sodyum karbonatın bir organik çözücünde oluşan hidrojen klorürü uzaklaştırmak için kullanılmamasında bir neden yoktur. Bu teknik fenoliz reaksiyonlarında başarıyla kullanılmıştır. Preparatif tekniklerin daha fazla bir uygulaması da, aminin alkali metal tuzunun kullanımıdır. Örneğin, potasyum pirol, potasyum ve pirolden hazırlanabilir. Potasyum tuzu, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)$ veya $(\text{N}(\text{PCl}_2)_4)$ ile benzende reaksiyona girer ve bütün halojen atomları, potasyum klorürün çökmesiyle aynı anda yer değiştirir[Allcock,1972].

2.2.5.Reaksiyon Mekanizması

Reaksiyon mekanizmasının iki basit yorumu, bir S_N^2 bimoleküler reaksiyon tipi (Şekil 2.12) veya aminin saldırması için bir evvelki halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 2.13). Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi, tetrakoordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma, trigonal bipiramidal geçiş halinin oluşumu ile karakterize edilir. (Şekil 2.13)'de gösterilen S_N^1 tipindeki proses, klor iyonunun fosfordan dissosiyasyonu ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir.

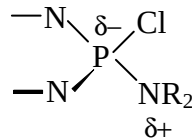


Şekil 2.12 Amin süstitüsyonunda S_N^2 mekanizması.



Şekil 2.13 Amin süstitüsyonunda S_N^1 mekanizması.

Bir halosiklofosfazenin aminolizi, basit bir S_N^2 tipi mekanizmayı takip ederse, fosfor üzerindeki bir halojen atomunun amino ile yerdeğıştirmesi, aynı fosfor atomunda ikinci bir amino molekülünün saldırı eğiliminin azaltılmalıdır. Aminden fosfora doğru olan indüktif elektron verilmesi ve azotun çiftlenmemiş elektronunu fosforun dz^2 orbitallerine vermesini içeren π -etkilerinin her ikisi de fosfordaki elektron yoğunluğu ile artar ve nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14 S_N^2 mekanizmasında P atomu üzerindeki halojen atomunun

amin ile yerdeğıştirmesi .

Hacimli amino gurupları tarafından yapılan sterik engellerin de bu fosfor atomuna nükleofilin yaklaşmasına engel olması beklenir. Bundan dolayı, geminal-olmayan sübstitüsyon yolu, birçok aminde ve özellikle kuvvetli bir şekilde elektron veren ve yoğun amino birimleri için gözlenmelidir. Yalnızca en küçük boyutlardaki zayıf aminlerden, geminal olarak sübstitüe olmuş ürün vermesi beklenebilir. Eğer, bir S_N^1 tipi mekanizma meydana gelirse, fosfor üzerinden bir halojen atomunun iyonizasyonu, aynı fosfor üzerinde elektron verebilen bir sübstitüentin bulunmasıyla kolaylaşabilir. Geminal sübstitüsyon yolu baskın olabilir ve bu, amindeki yoğun sterik etkilere oranla da daha yoğun olabilir.

Aminoliz reaksiyonları için şu gerçekler özetlenebilir:

- (a) Geminal sübstitüsyon yolları, amonyak, *t*-butilamin, anilin veya etileniminin $(NPCl_2)_3$ ile reaksiyonlarında elde edilen veriler ile belirlenir.
- (b) Dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, *N*-metilanilin ve dietilaminin klorofosfazenler ile reaksiyonlarında geminal-olmayan mekanizmalar baskındır.
- (c) Metilamin ve izopropilamin, hem geminal hem de geminal-olmayan ürünler verirler.
- (d) Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, geminal-olmayan *trans* sübstitüsyon, *cis*'e göre çok daha fazla oluşur.

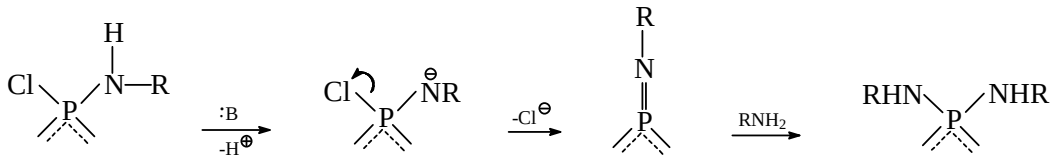
Yukarıda verilen basit mekanistik sonuçlar, deneysel sonuçları hesaplayabilmek için yeterli değildir. Bundan dolayı, geminal-olmayan bir reaksiyon yolunun dimetilamin, piperidin gibi relatif olarak hacimli, kuvvetli elektron verici aminler ile gözlenebilmesine ve etileniminin küçük boyutu ve zayıf bazikliği nedeniyle geminal olarak sübstitüe olmasına rağmen, çok hacimli ve çok kuvvetli elektron verici aminlerden biri olan *t*-butilamin, geminal bir yol ile sübstitüe olur. Gerçekte primer aminler, nükleofiliklerine ve boyutlarına bakmaksızın geminal sübstitüsyon için özel bir tercih gösteriyormuş gibi görünürler.

Bu konu ile ilgili olarak ve özellikle amonyağın ve *t*-butilaminin geminal sübstitüsyonu için iki açıklama önerilmiştir. Moeller, amonyağın $(NPCl_2)_3$ ile reaksiyonunda, (Şekil 2.15)'de gösterildiği gibi başlangıçta monoamino türevin (bu türev izole edilememiştir), bir protonu amonyağa verdiğini ve imino ara ürününün hızlı bir şekilde amonyak ile geminal diamino ürünleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini önermiştir.



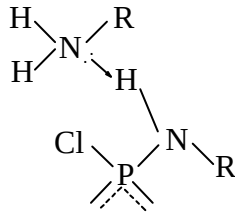
Şekil 2.15 Trimer ile amonyağın geminal süstitüsyon mekanizması.

Shaw, *t*-butilaminin geminal süstitüsyonu için benzer bir mekanizma önermiştir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Trimer ile *ter*-butilaminin geminal süstitüsyon mekanizması.

Böyle bir proses S_N^1 karakteristiklerinin oluşumuna yol açar. Alternatif bir olasılık da, (Şekil 2.17)’da gösterildiği gibi, saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyondur.



Şekil 2.17 Saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut olan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon bileşiği.

($\text{NP}(\text{Cl}_2)_3$)’deki iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yerdeğişimi geminal-olmayan yol ile meydana gelir ve başlıca *trans* ürünler oluşur. Bu durum için makul bir açıklama, Shaw tarafından önerilmiştir ve bir “cis etki”den sözedilmiştir. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, *trans*-süstitüsyon yolunun sterik etkiler ile

hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino gurubundan tercihli olarak bir *cis*-geminal-olmayan klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece, *cis* halojen gurubuna kısmi negatif yük verilmiş olur (Şekil 2.18). Bir elektron sağlayanın (amino gurubu) ve bir elektron alanın (halojen), bunun çok güçlü bir proses olmasına katkıda bulunduğu zaman bu etkinin en fazla olacağı varsayılır. Eğer aminoliz S_N^2 tipi bir proses ise saldıran nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı *trans*-diamino ve -triamino ürünleri oluşur. Kısmen sübstitüe olmuş piperidino ve dimetilamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.



Şekil 2.18 *Cis*-geminal yapılarda yük dağılımı.

Yukarıda sözü edilen kanıtlardan anlaşıldığı gibi, verilen bir dizi şartlar altında halojen yerdeğişiminin kolaylığı ve klor atomlarının sayısı, aminin yapısına bağlı olarak değişir. Örneğin, daha hacimli aminler (özellikle *t*-butilamin), dallanmamış aminlere göre tamamen halojen yerdeğişimini sağlamak için daha ağır şartlar gerektirir. Difenilamin, yüksek polimerlerdeki $(NPCl_2)_n$ halojen atomunu yerinden çıkaramaz, halbuki dietilamin polimerdeki yalnızca bir tane klor atomu ile yerdeğiştirebilir. Mekanizma ile ilgili bir başka görüş de, pentakisaminomonoklorosiklotrifosfazenlerin hazırlanmasında karşılaşılan zorluklardır. Tetrakisamino ve heksakisamino türevlerinin hazırlanması genelde daha kolaydır. Bu gözlemler için iki açıklama belirtilmiştir; birincisi, amino sübstitüentlerinden halkaya kuvvetli bir şekilde elektron verilmesi temeline dayanır, ikincisi ise, sterik etkiler temeline dayanır.

Baziklik ölçümleri, alkilamino sübstitüentlerin (özellikle dimetilamino gurupları), iskeletteki azot atomlarına kuvvetli bir şekilde elektron verdiğini ve daha fazla halojen atomunun amin gurupları ile yerdeğiştirdiğini göstermiştir. Iskelet atomlarındaki daha büyük elektron yoğunluğunun, nükleofilin yaklaşmasını geciktirmesinden dolayı, reaktivitenin azalması ile amin sübstitüsyonun derecesinin de artması beklenebilir. Fenil bağlı fosfazenler,

amin bağlı tevlere göre daha zayıf bazdırlar, fakat $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)_3$ 'den daha kuvvetli bazdırlar. Buna göre, aminolizin kolaylığındaki azalma, řu düzende değişir; $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$. S_N^1 tipi bir prosesde, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)_3$ 'deki klorlar ile yerdeğiştiren amino birimlerinin halkaya elektron vermesindeki artış, kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu da kolaylaştırır. Bu durum, monokloropentakisamino trimerlerin izole edilmesinin neden zor olduğunu açıklar. S_N^1 tipi bir prosesde muhtemelen kalan klor atomu, özellikle hızlı bir şekilde yerdeğiştirir[Allcock,1972].

3.KULLANILAN MADDE VE ALETLER

3.1. Kullanılan Maddeler

<u>Adı</u>	<u>Üretici Firma</u>	<u>Katalog No</u>
Fosfonitrilik Klorür(Trimer)	Fluka Ltd	79562
5-Aminotetralin	Merck Ltd	8.18611
4-(2-Aminoetil)morfolin	Merck Ltd	8.14548
2-Aminotiazol	Merck Ltd	801272
Diklorometan	Merck Ltd	1.06049
n-Heptan	Merck Ltd	1.04365
Kloroform	Merck Ltd	1.0243
Nitrik Asit(%65)	Merck Ltd	1.00443
n-Pentan	Merck Ltd	7176
Sodyum Sülfat	Merck Ltd	1.06649
Tetrahidrofuran	Merck Ltd	8.22306
n-Hekzan	Merck Ltd	1.04368
Sodyum	Fluka	71170
Ninhidrin	Merck Ltd	6762
Silikajel60F ₂₅₄	Merck Ltd	1.05744

3.2. Kullanılan Aletler

<u>Adı</u>	<u>Modeli</u>	<u>Bulunduğu Yer</u>
Erime Nok. Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	GYTE
NMR Spektrometresi	Bruker 200 MHz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK- MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM

4.DENEYSEL BÖLÜM

4.1.Genel İşlemler

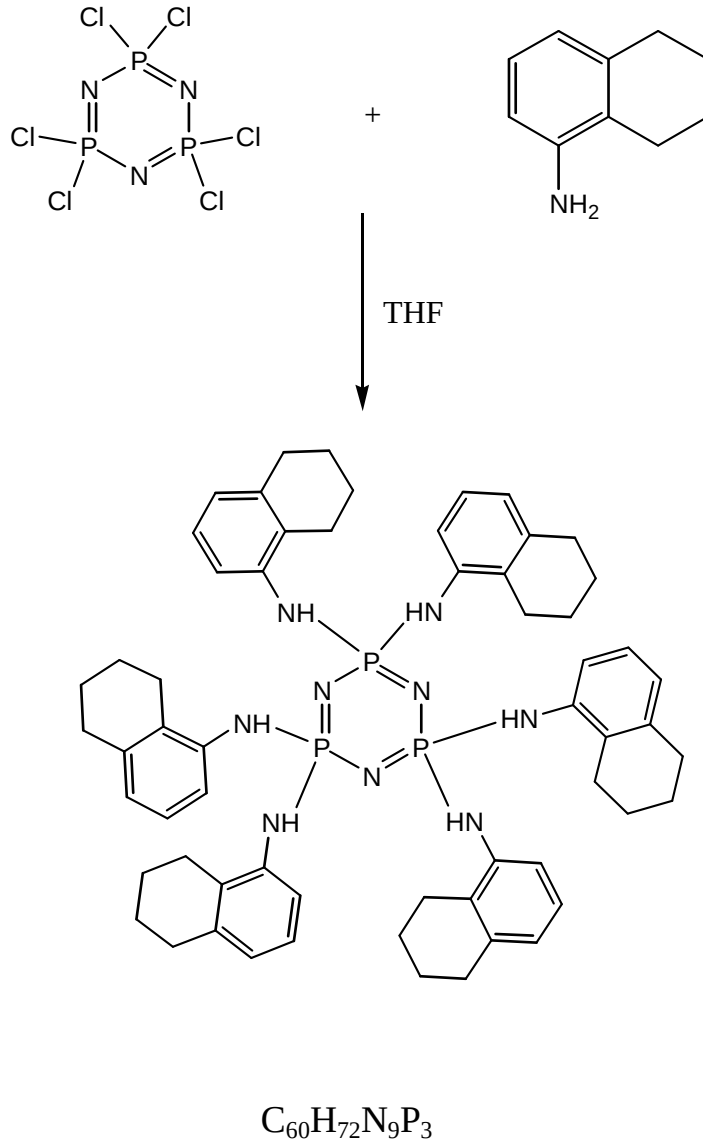
Bütün deneyler, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon(inert ortam) atmosferinde yapıldı. Cam malzemeler, içlerinde bulunan havada olabilecek eser miktardaki su buharını uzaklaştırmak için bek alevinde kızdırılıp içinden argon gazı geçirildi, argon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

4.2.Hekzakis-(5-Aminotetralino)siklotrifosfazatrienin Sentezi

Üç boyunlu 100 ml'lik balonda heksaklorosiklotrifosfazatrien(1 g; 2.87mmol) 40 ml THF içerisinde argon atmosferinde çözülür. Reaksiyon balonu sıvı azot-aseton karışımıyla yaklaşık -80°C 'ye soğutulur. 5-aminotetralin(10.6 g; 72mmol) üstten damla damla 30 dakikada ilave edilir. Reaksiyon balonunun sıcaklığının oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Daha sonra 24 saat argon atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılır. Reaksiyon balonu oda sıcaklığına kadar soğutulur ve oluşan katılar G-4 filtreden süzülür. Süzülen katılar THF ile yıkanıp kurutma tabancasında kurutulduktan sonra erime noktasına bakılır. Erime noktası 272°C' dir. 1 ml 5-Aminotetralin bir numune tüpünde diklormetanda çözülür ve içerisinden HCl gazı geçilerek amin tuzu sentezlenir. Kurutulup erime noktasına bakılır(e.n. 272°C). Filtrede kalan katıların amin tuzu olduğu anlaşılır. Geriye kalan süzüntünün çözücüsü su trompu ile kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Diklormetanda çözülen ham ürün 100'er ml'lik saf su ile 3 defa ekstrakte edilir. Diklormetan fazı Na₂SO₄ ile kurutulur, süzülür ve süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda azaltılır. Kalan madde n-pentan üzerine damla damla ilave edilir. Madde katı halde çöker ve G-4 filtreden süzülür. Ürünün rengi mor olup toz şeklindedir. Erime noktası 226°C'dir ve verim %74'tür.

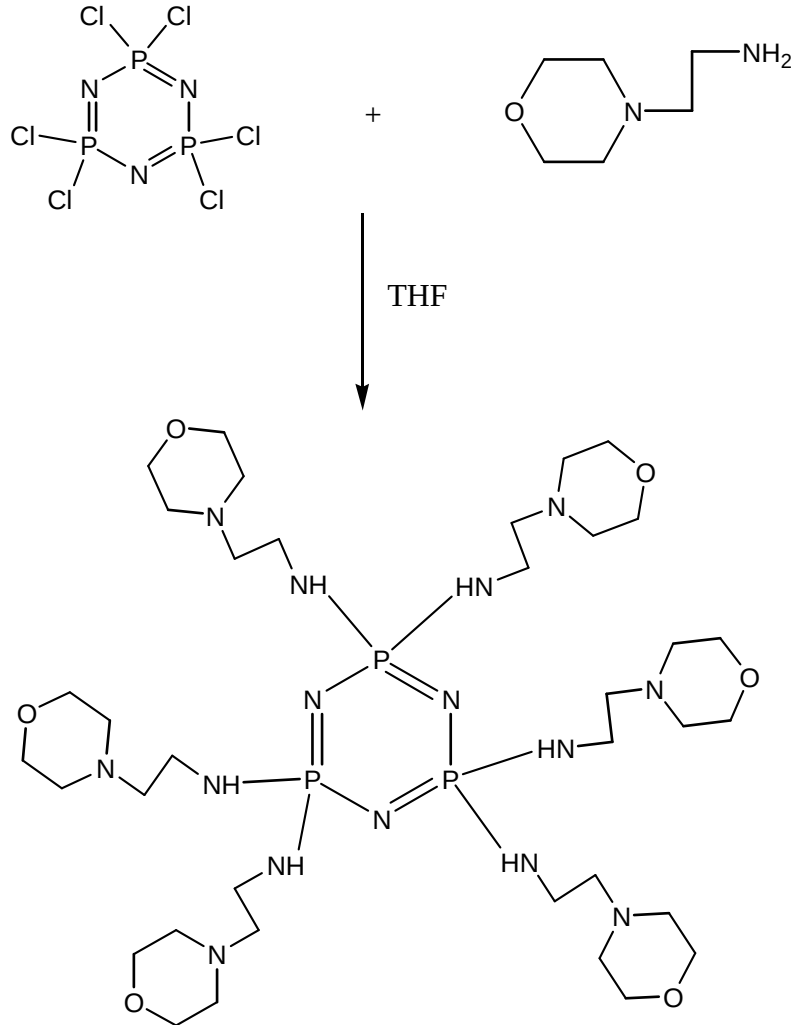


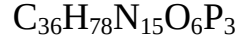
Şekil 4.1 Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin sentezi.

4.3.Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino] siklotrifosfazatrienin Sentezi

Üç boyunlu 100 ml'lik balonda heksaklorosiklotrifosfazatrien(1g ; 2.88mmol) 30 ml kuru THF içerisinde çözülür. Reaksiyon sıvı azot-aseton karışımıyla yaklaşık -80°C 'ye soğutulur. 30ml kuru THF içerisinde çözülen (15g ,115.2 mmol) 4-(2-aminoetil)morfolin 30 dakikada

üstten damla damla ilave edilir. Reaksiyon balonunun oda sıcaklığına gelmesi beklenir. Daha sonra reaksiyon karışımı 10 saat argon atmosferinde ve geri soğutucu altında ısıtılır. Bu arada reaksiyon devam ederken belirli zaman aralıkları ile reaksiyon ortamından madde alınarak reaksiyonun yürüyüşü TLC ile izlenir. Başlangıç maddesi (heksaklorosiklotrifosfazatrien) kalmayınca reaksiyona son verilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra G-4 filtreden süzülür. Filtrede kalan maddenin amin tuzu olduğu TLC incelemesinden tespit edilir. Geriye kalan süzüntünün çözücüsü su trompu ile kısmen vakum uygulanılarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Kalan ham ürün diklormetan ile çözülür ve TLC ile kontrol edildiğinde karışık olduğu görülür. Diklormetanda çözülen ham ürün n-heptana damla damla ilave edilir. Ancak ilave edilen maddenin bir kısmı n-heptanda yağlaşarak dibе çöker, üstte kalan kısım dekante edilerek yeniden çökmeye bırakılır. Çöken kısım G-4 filtreden süzülür. Ele geçen ürün beyaz katı olup erime noktası 90°C ve verim %25'dir.

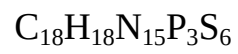
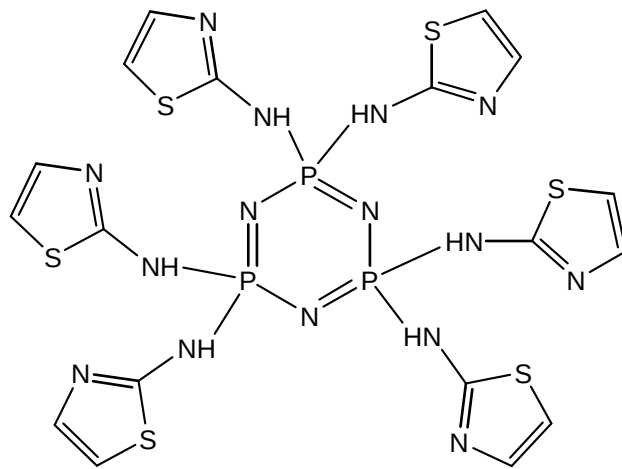
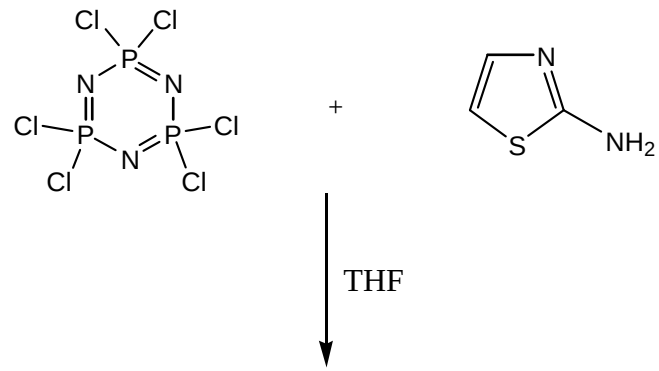




Şekil 4.2 . Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrienin sentezi.

4.4. Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin Sentezi

Üç boyunlu 250 ml'lik balonda argon atmosferinde 2-aminotiazol (12.5 g ; 125mmol) 100 ml kuru THF içerisinde çözülür . Reaksiyon balonu sıvı azot-aseton karışımıyla yaklaşık - 80°C'ye soğutulur. 50 ml kuru THF içerisinde çözülen heksaklorosiklotrifosfazatrien (3g ; 8.6mmol) 30 dakikada damla damla ilave edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına geldikten sonra 3 gün argon atmosferinde geri soğutucu altında ısıtılır. Bu arada reaksiyon devam ederken belirli zaman aralıkları ile reaksiyon ortamından madde alınarak reaksiyonun yürüyüşü TLC ile izlenir. Başlangıç maddesi (heksaklorosiklotrifosfazatrien) kalmayınca reaksiyona son verilir. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve G-4 filtreden süzülür. Süzüntünün çözücüsü döner buharlaştırıcıda vakum uygulayarak uzaklaştırılır. Süzüntüsü uzaklaştırılan madde katılaşır. Katılaşan madde TLC ve erime noktasıyla(88°C) kontrol edildiğinde saf madde (2-aminotiazol) olduğu anlaşılır. Filtreden alınan çökelek içerisinde kalan 2-aminotiazol'ü uzaklaştırmak için önce kloroform ile daha sonra amin tuzlarından kurtulmak için su ile iyice yıkanır. Ele geçen katı ürün daha sonra kurutma tabancasında kurutulur. Ele geçen ürünün rengi açık kahverengi ve toz halindedir. Erime noktası 185°C (bozunarak) verim %66'dır.

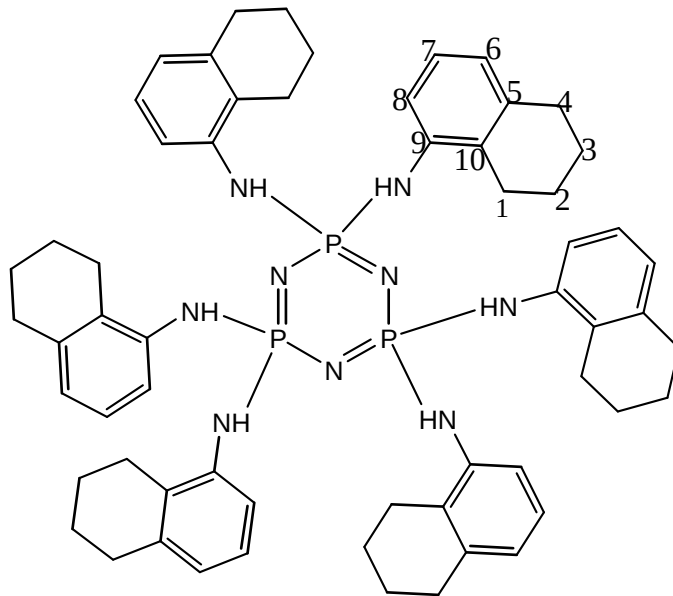


Şekil 4.3 Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin sentezi.

5.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan bu çalışmada 5-aminotetralin, 4-(2-aminoetil)morfolin ve 2-aminotiazol ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonları incelenmiştir. Bu reaksiyonlardan literatürde bulunmayan Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrien, Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]siklotrifosfazatrien ve Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrien ürünleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları ; IR, Elementel Analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Kütle Spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

5.1.Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrienin Yapı Analizi



Şekil 5.1 Hekzakis-(5-aminotetralino)siklotrifosfazatrien.

Sentezlenen bu yeni maddenin(Şekil 5.1) KBr tableti hazırlanılarak alınan FT-IR spektrumunda , 3410 cm^{-1} de sekonder amine ait NH gerilmeleri , 3070 cm^{-1} ve 3030 cm^{-1} de aromatik C-H gerilmeleri , 2927 cm^{-1} ve 2859 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmeleri , 1587 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1} de aromatik C=C gerilmeleri, 1186 cm^{-1} ve 1147 cm^{-1} de P-N gerilmeleri , 936 cm^{-1} ve 720 cm^{-1} arasında aromatik CH' ların düzlem içi eğilmeleri gözlenmiştir(Spektrum 5.1).

Bu bileşiğin CDCl_3 'de alınan ^1H NMR spektrumunda 7 farklı pik grubu gözlenmektedir. 6-8 ppm arasındaki pikler aromatik halkaya , 1-3 ppm arasındaki pikler

alifatik halka protonlarına aittir. 2 ve 3 numaralı C atomunun üzerindeki protonların aynı kimyasal eşdeğerliğe sahip olduğu görülmektedir ve 1.65 ppm de gözlenmektedir. 4 numaralı C atomu üzerindeki protonlar 2.2 ppm’de gözlenmektedir. 1 numaralı C atomu üzerindeki protonlar N atomuna daha yakın olduğundan dolayı 4 numaralı C atomunun üzerindeki protonlara göre daha düşük alanda 2.7 ppm’de gözlenmektedir. Aromatik halka üzerindeki 8 numaralı C atomunun üzerindeki proton 7 numaralı C atomunun üzerindeki protondan dolayı (orto eşleşmesi) ikiye yarılmış ve N atomuna yakınlığından dolayı daha düşük alanda 7.45 ppm’de gözlenmiştir. 6 numaralı C atomunun üzerindeki proton 7 numaralı C atomunun üzerindeki protondan dolayı (orto eşleşmesi) ikiye yarılmış ve 6.67 ppm’de gözlenmiştir. 7 numaralı C atomuna ait proton ise 8 ve 6 numaralı C atomlarına ait protonlardan dolayı 3’e yarılmış ve 6.95 ppm’de gözlenmiştir. NH grubuna ait proton 4.8 ppm’de gözlenmiştir. İntegral değerleri de sırasıyla 1:1:1:1:2:2:4 şeklinde olup 12 protona tekabül etmektedir(Spektrum 5.2).

Sentezlenen bu bileşiğin CDCl_3 ’de ^1H decoupled olarak alınan ^{13}C spektrumunda, 20-35 ppm arasında alifatik halkaya ait C atomlarına ait pikler, 115 ile 140 ppm arasında aromatik halkaya ait C atomlarının pikleri gözlenmektedir. 22 ppm’de gözlenen pik 3 numaralı CH_2 karbon atomuna , 22.5 ppm’deki pik 2 numaralı CH_2 karbon atomuna , 24 ppm’deki pik 1 numaralı CH_2 karbon atomuna , 31 ppm’deki pik 4 numaralı CH_2 karbon atomuna, 116 ppm’deki pik 8 numaralı CH karbon atomuna , 123 ppm’deki pik 7 numaralı CH karbon atomuna, 125 ppm’deki pik 6 numaralı CH karbon atomuna, 127 ppm’deki pik 10 numaralı kuaterner karbon atomuna, 138 ppm’deki pik 9 numaralı kuaterner karbon atomuna ,139 ppm’deki pik 5 numaralı kuaterner karbon atomuna aittir(Spektrum 5.3).

Bu bileşiğin FAB tekniği ile alınan kütle spektrumunda mol piki 1012.4 m/z de gözlenmiştir. Buda tamamen süstitüe ürün elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca molekülden trimerdeki P atomuyla amindeki N atomu arasındaki bağın kopmasıyla 865m/z ($\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$) de bir pik, daha sonra bir amin daha kopmasıyla 718 m/z ($\text{M}-\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2$) de bir pik sırasıyla diğer aminlerin tek tek kopmasıyla 573m/z, 426 m/z, 379 m/z ve 236 m/z pikleri gözlenmiştir(Spektrum 5.4).

Bileşiğin yapılan elementel analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

Bulunan

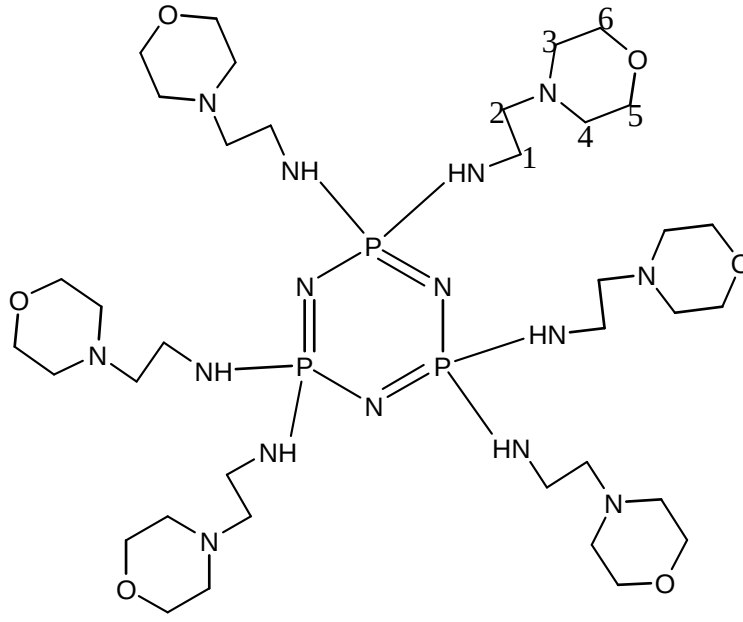
Hesaplanan

%C	70.47	71.20
%H	7.85	7.17
%N	12.45	11.64

5.2.Hekzakis-[4-(2-aminoetil)morfolino]

siklotrifosfazatrienin

Yapı Analizi



Şekil 5.2 . Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrien.

Sentezlenen bu yeni maddenin(Şekil 5.2) KBr tableti hazırlanılarak alınan FT-IR spektrumunda , 3378.7 cm^{-1} de sekonder amine ait NH gerilmesi , 2959.12 cm^{-1} ve 2815.08 cm^{-1} de alifatik CH gerilmeleri , 1653.6 cm^{-1} sekonder amine ait NH düzlem içi eğilmesi , 1456.28 cm^{-1} CH düzlem içi eğilmesi, 1186 cm^{-1} C-O gerilmesi ve 1116.56 cm^{-1} de P-N gerilmesi gözlenmiştir(Spektrum 5.5).

Bu bileşiğin CDCl_3 ' de alınan ^1H NMR spektrumunda 4 farklı pik grubu gözlenmektedir. 2,3 ve 4 numaralı C atomuna ait protonlar aynı kimyasal çevreye sahip olduğundan dolayı 2.45 ppm 'de çoklu pik olarak gözlenmiştir. 1 numaralı C atomunun üzerinde bulunan protonlar 3 ppm 'de gözlenmiştir. 5 ve 6 numaralı C atomuna ait protonlar aynı kimyasal çevreye sahip olduklarından dolayı aynı yerde ve komşu C atomlarının protonlarından dolayı üçe yarılarak 3.7 ppm 'de gözlenmiştir. NH grubuna ait proton ise 2.8 ppm 'de gözlenmiştir. İntegral değerleri 6:1:2:4 şeklinde olup toplam 13 protona tekabül etmektedir(Spektrum 5.6).

Sentezlenen bu bileşiğin CDCl_3 ' de ^1H decoupled olarak alınan ^{13}C NMR spektrumunda; 37 ppm'de 1 numaralı CH_2 karbon atomuna ait pik, 53 ppm'de 3 ve 4 numaralı CH_2 karbon atomlarına ait pik, 59 ppm'de 2 numaralı CH_2 karbon atomuna ait pik , 67 ppm'de 5 ve 6 numaralı CH_2 karbon atomlarına ait pik gözlenmiştir(Spektrum 5.7).

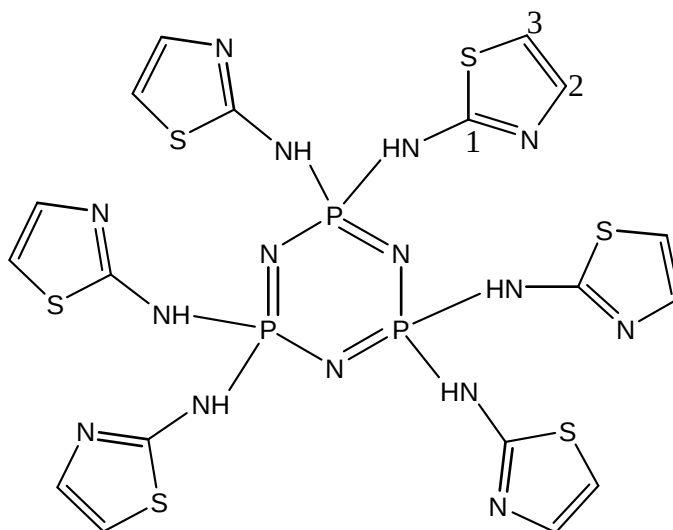
Bu bileşiğin EI yöntemi ile alınan kütle spektrumunda 797.3 Da/e ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$) de bir pik gözlenmiştir. Bu pik tamamen süstitüe ürün elde edildiğini göstermektedir. Mol pikinin görülmemesinin sebebi spektrumun mol piki en fazla 800 Da/e ye kadar olan maddeleri çekebilen EI yöntemiyle alınmasıdır. Ayrıca molekülden bir etilmorfolin kopmasıyla 684.4 Da/e($\text{M}^+ - \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$) de bir pik , yine bir etilmorfolin kopmasıyla 571.5 Da/e ($\text{M}^+ - \text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_3$) iki tane 4-(2-Aminoetil)morfolin kopmasıyla 316.5 Da/e ($\text{M}^+ - \text{C}_{30}\text{H}_{67}\text{N}_7\text{O}_5$) de bir pik, üç tane NH_2 ' nin kopmasıyla 265.4Da/e ($\text{M}^+ - \text{C}_{30}\text{H}_{76}\text{N}_{10}\text{O}_5$) pikleri gözlenmiştir(Spektrum 5.8).

Bileşiğin proton decoupled olarak alınan ^{31}P NMR spektrumunda, fosfor atomları aynı kimyasal çevreye sahip oldukları için tek pik gözlenmiştir(Spektrum 5.9).

Bileşiğin yapılan elementel analizi sonucu aşağıda verilmiştir.

	<u>Bulunan</u>	<u>Hesaplanan</u>
%C	47.44	47.51
%H	8.04	8.64
%N	22.20	23.09

5.3.Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrienin Yapı Analizi



Şekil 5.3 Hekzakis-(2-aminotiazolo)siklotrifosfazatrien.

Sentezlenen bu maddenin (Şekil 5.3) KBr tableti hazırlanarak alınan FT-IR spektrumunda , 3103 cm^{-1} de sekonder amine ait NH gerilmeleri , 2977 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmeleri, 1649 cm^{-1} de sekonder amin için N-H düzlem içi eğilmesi , 1584 cm^{-1} , 1519 cm^{-1} ve 1480 cm^{-1} de C=C gerilmeleri, 1152 cm^{-1} de P-N gerilmeleri , 630 cm^{-1} C-S gerilmeleri gözlenmiştir(Spektrum 5.10).

Bu bileşiğin CDCl_3 ’ de alınan ^1H NMR spektrumunda 7.0 ppm’de 3 numaralı C atomu üzerindeki proton atomuna ait pik, 6.8 ppm’de 2 numaralı C atomu üzerindeki proton atomuna ait pik, 9.14 ppm’de NH grubuna ait proton piki gözlenmektedir(Spektrum 5.11).

Bu bileşiğin FAB tekniği ile alınan kütle spektrumunda mol piki 729.9 m/z gözlenmiştir. Bu pik tamamen süstitüe ürün elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca 2-Aminotiazoldeki C-N bağının kopmasıyla 647.9 m/z ($\text{M}-\text{C}_3\text{H}_2\text{NS}$) piki gözlenmiştir(Spektrum 5.12).

Bileşiğin yapılan elementel analizi sonucu aşağıda verilmiştir.

	<u>Bulunan</u>	<u>Hesaplanan</u>
%C	27,00	29.63
%H	2.40	2.49
%N	26.12	28.79

KAYNAKLAR

- 1-) ALLCOCK,H.R. , *Phosphorus-Nitrogen Compounds*,(1972)
- 2-) TOY, A.D.F., *Phosphonitrilic Chlorides*, 459, (1960)
- 3-) WALKER, B.J. , *Organophosphorus Chemistry*, (1972)
- 4-) ALLCOCK,H.R , Chem. And Eng. News. , 22, 68, (1968)
- 5-) BROCKWAY, L.O; Bright, W.M, *J.Am. Chem.Soc.*, 65,155 (1943)
- 6-) GHause , K.M. , Keat , R. , Mills H.H , Robertson J.M. , Cameron T.S.
Howlett K.D. , and Prout C.K. , *Phosphorus* ,2, 47, (1972)
- 7-) SERAFINI, A. and Labarre J.F., *Chem.Phys.Letters*, 25, 109, (1975)
- 8-) ALLCOCK, H.R., *J. Am.Chem.Soc.* , 85, 4050 (1963)
- 9-) SHAW, R.A.Fitzsimmons, B.W; Smith, B.C.; *Chem.Rev.*; 62 , 247, (1962)

- 10-) DAASCH, L.W.; *J.Am.Chem.Soc.*; 76, 3403, (1954)
- 11-) HEATLEY, F.; Todd, S.M.; *J.Chem.Soc.(A)*, 1152 ,(1966)
- 12-) MORIYA, K. And Mizusaki H., Kato M., Yano S. and Kajiwara M., *Liquid Crystals*, 18, 5, 795, (1995)
- 13-) KIM, C., Allcock, Harry R., *Macromolecules*, 20, 1726, (1987)
- 14-) ALLCOCK, Harry R., Nelson, C.J., Coqqio W.D., Manners I., Koros W.J., Walker D.R.B. and Pessan L.A., *Macromolecules*, 26, 1493, (1993)
- 15-) PETERSON, E.S., Stone M.L., McCaffrey R.R., and Cummings D.G., *Seperation Science and Technology*, 28 (1-3), 425, (1993)
- 16-) MANNERS,I., Winnik, M.A., Coll, J.B., Masoumi, Z., Yekta, A., Gu, Z.P.; *Advanced Materials* 8 (9) 768, (1996)
- 17-) ZERBI, G., Sberveglieri, G., Gallazi, M.C., Faglai, G., and Anchisini, R.; *Int. Meeting on Chem. Sensors*, 8 th (1996)
- 18-) LAHANA, R., Labarre, J.F., Sournies, F., Cros, S., Francois Georgette, *J. Chim Phys. Phys.-Chim.Biol.*, 77 (1), 85, (1980)
- 19-) FRANCOIS, S., Labarre, J.F., Butour, J.L., Alix, J.P., Manfait, M., *J.Mol.Struct*, 71, 39, (1981)
- 20-) KITAYAMA, M.; Mori, S.; C.A.(Vol: 111, 78839k) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 01 14, 2 40[89.14.240],(1989)
- 21-) KUSUDA, T.; Hakozaiki, S.; Kajiwara N.; C.A.(Vol: 121, 302264k) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 06, 136, 272 [94, 136, 272] ,(1992)
- 22-) PALMA, G., Valenti, F., Parnigotto, P.P.; Calicet, P.; Veronese, F.M.; Lora, S.; Langone, F.; *Biomaterials*, 16(5) 347, (1995)
- 23-) OHASHI, M.; Anzai, M.; C.A.(Vol: 102, 191109z) *Shika Zairyo, Kikai* 3(3), 401,(1984)
- 24-) ANZAI, S.; Juta, S.; C.A.(Vol: 123, 65902y) *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* JP 07,101,819 [95, 101, 819] (1995)
- 25-) SULLIVAN, J.M.; Medina, R.; C.A.(Vol: 133,177559k) Def. Publ. *U.S. Pat. Off.* T. U.S. 105, 605 , (1984)
- 26-) RATZ, R.; *J.Am.Chem.Soc.*, 84, 551, (1962)
- 27-) REDFARN, C.A.; *British Patent*, 801, 929, (1958)

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Giresun’da doğdu. 1993 yılında Üsküdar Cumhuriyet Lisesinden, 1997 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 1997 Aralık ayından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

