

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

MONO SÜBSTİTÜE AMİNOFOSFAZENLERİN
TİYOFENOL İLE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Sinan VARDI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2009

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

MONO SÜBSTİTÜE AMİNOFOSFAZENLERİN
TİYOFENOL İLE REAKSİYONLARININ
İNCELENMESİ

Sinan VARDI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Hanife İBİŞOĞLU

GEBZE
2009



**MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
JÜRİ ONAY FORMU**

JÜRİ

ÜYE (BAŞKAN) : Prof.Dr. Adem KILIÇ

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Hanife İBİŞOĞLU

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15/01/2009 tarih ve 2009/02 sayılı kararı ile yukarıdaki öğretim elemanlarından oluşmuş jüri tarafından düzenlenen 05/02/2009 tarihli Tez Savunma Tutanağı neticesinde Yüksek Lisans öğrencisi Sinan VARDI'nın çalışması GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Yönetim Kurulu/...../..... tarih ve/...../..... sayılı kararıyla Kimya.....Anabilim Dalında Yüksek Lisans / ~~Doktora~~ tezi olarak onaylanmıştır.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: Mono Sübstitüe Aminofosfazenlerin Tiyoferol ile Reaksiyonlarının İncelenmesi

YAZAR ADI : Sinan VARDI

Bu çalışmada heksaklorosiklotrifosfazatrien; izopropilamin, anilin, dibenzilamin ve tersiyerbütüilamin ile etkileştirilerek monosübstitüe amin türevi (2), (4), (6), (8) bileşikleri elde edildi.

Elde edilen bileşiklerin (2, 4, 6 ve 8), PhSH ile THF’de 1:1 mol oranında oda sıcaklığında NaH ve Et₃N bazları varlığında reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlar sonunda (3), (5), (7), (9) ve (10) bileşikleri elde edildi.

Reaksiyon karışımlarına uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri sonucu elde edilen bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, ³¹P-NMR spektrumlarından yararlanılarak aydınlatıldı. (2), (3), (7) bileşiklerinin yapılarının ¹H NMR spektrumlarından elde edilen verilerle de uyumlu olduğu görüldü.

SUMMARY

THESIS TITLE: The Investigation of The Reactions of Thiophenol with Mono-Substituted Amine Containing Cyclophosphazenes

AUTHOR'S NAME: Sinan VARDI

In this study; hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) was reacted with isopropylamine, aniline, dibenzylamine and tertiary butylamine. Mono-substituted amine containing compounds **(2)**, **(4)**, **(6)**, **(8)** were isolated.

Compounds **(2, 4, 6 and 8)** were reacted with one equivalent of PhSH in the presence of NaH and Et₃N, in dry THF at room temperature and compounds **(3)**, **(5)**, **(7)**, **(9)** and **(10)** were isolated.

A variety of separation and purification methods were used to obtain clean products from the reaction mixtures. The products were characterized by Mass and ³¹P-NMR Spectra. Structure of compounds **(2)**, **(3)**, **(7)** were supported with ¹H NMR spectra.

TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım, danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Hanife İBİŞOĞLU'na ve değerli hocam Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm GYTE Kimya Bölümü öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, arkadaşlarıma ve Arş. Grv. İlker ÜN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, çalışmalarım süresince maddi manevi her zaman desteğini gördüğüm sevgili eşime ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sinan VARDI

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	4
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı	4
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Yapısı ve Fiziksel Özellikleri	6
2.4. Siklofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları	7
2.5. Halofosfazenlerin Tiyooller ile Reaksiyonları	13
3. KONUS İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR	17
4. DENEYSEL BÖLÜM	32
4.1. Genel İşlemler	32
4.1.1. Kuru THF Hazırlanması	
4.1.2. TLC İncelemeleri için Ninhidrin Çözeltilsinin Hazırlanması	32
4.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Saflaştırılması	32
4.2. Kullanılan Maddeler	33
4.3. Kullanılan Aletler	34
4.4. Deneyler	34
4.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile İzopropilamin'in Reaksiyonu	35
4.4.2. 2-İzopropilamino-2,4,4,6,6,-pentaklorosiklotrifosfazatrien (2) ile PhSH' ün (1:1) Reaksiyonu	36
4.4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilin' in Reaksiyonu	37
4.4.4. 2-Anilino-2,4,4,6,6,-pentaklorosiklotrifosfazatrien (4) ile PhSH' ün (1:1) Reaksiyonu	38
4.4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Dibenilamin'in Reaksiyonu	39

4.4.6. 2-Dibenzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (6) ile PhSH' ün (1:1) Reaksiyonu	40
4.4.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyerbütilamin'in Reaksiyonu	41
4.4.8. 2-Tersiyerbütilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (8) ile PhSH' ün (1:1) Reaksiyonu	42
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	43
5.1. (2) Bileşiğinin Yapı Analizi	49
5.2. (3) Bileşiğinin Yapı Analizi	53
5.3. (4) Bileşiğinin Yapı Analizi	57
5.4. (5) Bileşiğinin Yapı Analizi	60
5.5. (6) Bileşiğinin Yapı Analizi	63
5.6. (7) Bileşiğinin Yapı Analizi	66
5.7. (8) Bileşiğinin Yapı Analizi	70
5.8. (9) Bileşiğinin Yapı Analizi	71
5.9. (10) Bileşiğinin Yapı Analizi	74
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	81

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
ESI	Electronic Spray Ionisation (Elektron Sprey İyonlaşma)
THF	Tetrahidrofuran
TLC	Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)
DCM	Diklorometan
Et ₃ N	Trietilamin
Et ₂ O	Dietileter
PhSH	Tiyofenol
NH ₂ Pr ⁱ	İzopropilamin
NH ₂ Bu ^t	Tersiyerbütilamin
NH ₂ Ph	Anilin
NH(CH ₂) ₂ (Ph) ₂	Dibenzilamin
e.n.	Erime noktası
Å	Angström
CDCl ₃	Dötörokloroform

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Halkalı trimer	1
1.2. Halkalı tetramer	1
1.3. Lineer fosfazen polimeri	1
2.1. Benzen halkasındaki elektronik yapı	5
2.2. Fosfazen halkasındaki elektronik yapı	5
2.3. Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı	6
2.4. Trimer ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması	11
2.5. Trimer ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması	
2.6. ter-bütilamin ile süstitüsyon	12
2.7. Klorofosfazenlerin tiyoliz reaksiyonları sonucu oluşan bazı bileşikler	13
3.1. Tersiyerbütilamino süstitüe fosfazenlerde baziklik değerleri ile	14
P-Cl bağ uzunluğu ve ^{35}Cl NQR frekans değerleri arasındaki ilişki	18
3.2. Aril grupları taşıyan fosfor atomları ve süstitüe olmamış fosfor atomunun kimyasal kaymaları ile toplam süstitüent bazlığı arasındaki ilişki	31
5.1. Akiral ve tek kiral merkezli siklofosfazen bileşikler	43
5.2. Monosüstitüe trimer	46
5.3. Proton tutulması / klor ayrılması mekanizması	47
5.4. (2) Bileşiğinin Yapısı	49
5.5. (3) Bileşiğinin Yapısı	53
5.6. (4) Bileşiğinin Yapısı	57
5.7. (5) Bileşiğinin Yapısı	60
5.8. (6) Bileşiğinin Yapısı	63
5.9. (7) Bileşiğinin Yapısı	66
5.10. (8) Bileşiğinin Yapısı	70
5.11. (9) Bileşiğinin Yapısı	71
5.12. (10) Bileşiğinin Yapısı	74

TABLolar DİZİNİ

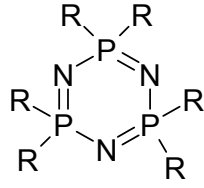
<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı hekzasübstitüe amin türevlerinin erime noktaları	8
2.2. İzopropilamin türevi fosfazenler ve erime noktaları	9
2.3. Bazı sodyum alkil tiyolatlar ile $N_3P_3Cl_6$ 'nın reaksiyonları	16
3.1. Siklotrifozfazatrien sübstitüentleri ve erime noktaları	17
3.2. Anilinosiklotrifosfazenlerin hazırlanması	22
3.3. Sodyumbenzentiyolatın $N_3P_3Cl_6$ ile reaksiyonları	23
3.4. Feniltiyofosfazenler erime noktaları	24
4.1. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	33
4.2. Yapı aydınlatma çalışmalarında kullanılan cihazlar	34
5.1. Siklofosfazen bileşiklerinin protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR'larına göre verimleri	44
5.2. Monosübstitüe aminofosfazende P-Cl bağ uzunlukları	46
5.3. Bu çalışmada sentezlenerek yapısı aydınlatılan bileşikler	77

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

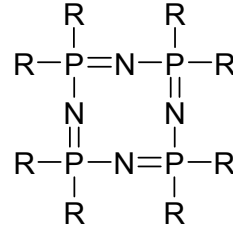
<u>Spektrumlar</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. (8) Bileşiğinin Tiyofenol ile NaH Varlığında Yapılan Reaksiyon Karışımının Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	44
5.2. (8) Bileşiğinin Tiyofenol ile Et_3N Varlığında Yapılan Reaksiyon Karışımının Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	45
5.3. (2) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	49
5.4. (2) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	50
5.5. (2) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	51
5.6. (2) Bileşiğinin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	52
5.7. (3) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	53
5.8. (3) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	54
5.9. (3) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	55
5.10. (3) Bileşiğinin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	56
5.11. (4) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	57
5.12. (4) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	58
5.13. (4) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	59
5.14. (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	60
5.15. (5) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	61
5.16. (5) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	62
5.17. (6) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	63
5.18. (6) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	64
5.19. (6) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	65
5.20. (7) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	66
5.21. (7) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	67
5.22. (7) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	68
5.23. (7) Bileşiğinin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu	69
5.24. (8) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	70
5.25. (9) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	71
5.26. (9) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	72
5.27. (9) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	73
5.28. (10) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	75
5.29. (10) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu	76

1. GİRİŞ

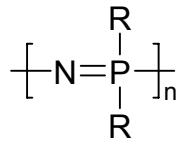
Fosfor kimyası önemli ölçüde fosfor bileşikleri ile nükleofilik reaktiflerin reaksiyonlarından meydana gelmektedir. Fosfor bileşiklerinin azotlu nükleofiller ile reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Fosfazenler ise fosfor-azot arasında çift bağ bulunduran bileşiklerdir. Bu bileşiklerin bir kısmı lineer, bir kısmı ise halkalı yapıdadır. Bu bileşiklerde her bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır, fakat azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Fosfazen bileşikleri organik çözücülerde çözündükleri için organik, P=N zincirinden dolayı da anorganik karakterdedirler. Tipik üç örnek; halkalı trimer (Şekil 1.1), halkalı tetramer (Şekil 1.2) ve lineer polimer (Şekil 1.3)'dir. Burada fosfora bağlı R grubu; halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil, aril gibi gruplar olabilir.



Şekil 1.1 Halkalı trimer



Şekil 1.2 Halkalı tetramer



(n= 15000)

Şekil 1.3 Lineer fosfazen polimeri

Halkalı trimer, halkalı tetramer ve pek çok fosfazen bileşiği beyaz kristaldir. Lineer polifosfazenler ise daha çok termoplastik yapıda olup hemen hepsi oksijene ve neme karşı dayanıklıdır [Allcock, 1972].

Fosfazenlerle ilgili çalışmalar 1890'lı yıllarda başlamış ve 1960'lı yıllarda poli(diklorofosfazen) bileşiğinin sentezlenmesi ile hız kazanmıştır. Son yıllarda ise fosfazenlerin değişik nükleofillerle etkileşimleri incelenmiş ve bu konuda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Bu şekilde elde edilen bileşiklerin çoğu ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu sebeple fosfazenler gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin, polifosfazenlerde yan grup değiştikçe bileşik, sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü, non-lineer optik karakteri olan madde veya biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Hazırlanan bu polimerler; yanmaya, radyasyona, indirgen ve yükseltgenlere karşı dayanıklı malzemelerin üretiminde ve özellikle poliamin yan grupları içeren klorofosfazenlerden anti-karsinojenik maddelerin hazırlanmasında, enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak, yüksek kırılma indisine sahip camların yapımında, organ mühendisliği ve kontakt lens yapımında kullanılmaktadırlar. Bu özellikler yeni polimerlerin hazırlanmasında etkili olmuştur. Bir kısım aminofosfazenlerin biyolojik aktivite çalışmalarında antibakteriyel [Konar et al. 2000] ve AIDS'e bağlı limphoma'ya karşı [Brandt et al. 2001] aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Yapılan son çalışmalarda bu bileşiklerin düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda önemli avantajlar sağladığı belirtilmiştir [Beak et al. 2000]. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin ve polimerlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amaç, mono süstitüe aminofosfazenleri sentezleyip, bunların tiyofenol ile NaH ve trietilamin bazları varlığında oda sıcaklığında THF içerisindeki reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon mekanizmalarını ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Çalışmada, önce çıkış maddesi olarak kullanılan monosüstitüe amino fosfazenler sentezlenip daha sonra da bu bileşiklerin NaH, Et₃N bazları varlığında THF içerisinde PhSH ile (1:1) mol oranında reaksiyonları oda sıcaklığında 24 saat süreyle gerçekleştirildi.

Bu reaksiyonlar sonucu sentezlenen ve izole edilebilen ürünler **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)**, **(6)**, **(7)**, **(8)**, **(9)**, **(10)** uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra; yapıları kütle spektrometrisi, ^{31}P -NMR spektrometrisi teknikleri ile elde edilen verilerle aydınlatıldı. **(2)**, **(3)**, **(7)** bileşiklerinin yapısının ^1H -NMR'ından elde edilen verilerle de uyumlu olduğu görüldü.

2. KURAMSAL BİLGİLER

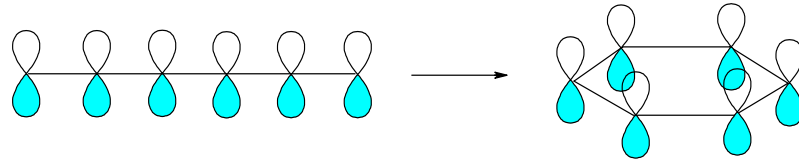
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

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

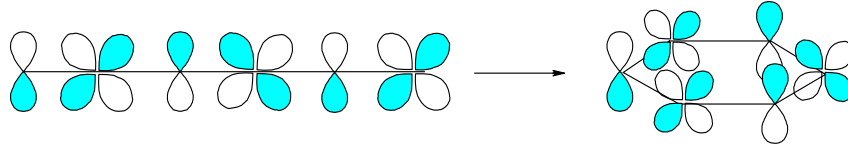
2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı

Trimer, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan halkalı σ ve π bağlı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu sp^3 hibritleşmesi yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki dört elektronu diğer atomlar ile σ -bağı yapmakta kullanır. Geride kalan bir elektron ise 3d atom orbitalinde bulunur. Azot atomları da sp^2 hibriti yapar. Bu hibrit orbitalleri üzerindeki elektronlardan ikisini fosfor atomları ile σ -bağı yapmakta kullanır. Diğer sp^2 hibrit orbitali, üzerinde ortaklanmamış elektron çiftini bulundurur. p_z orbitalinde bulunan elektronu ise fosforun 3d-orbitalinde bulunan elektron ile π -bağı yapmakta kullanır. Fosfazen halkasında π -bağlarının varlığı X-ışını kırınımı tekniği ile desteklenmektedir. Yapılan çalışmalarda bağ uzunlukları $1,58 \text{ \AA}$ olarak ölçülmüş, tek bağ uzunluğundan ($1,77 \text{ \AA}$) daha kısa olduğu tespit edilmiş ve bu durum, bağın σ bağı karakterine ilaveten π -bağı karakteri de taşıdığı şeklinde açıklanmıştır (Şekil 2.3) [Corbridge, 1974].

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



Şekil 2.1. Benzen halkasındaki elektronik yapı



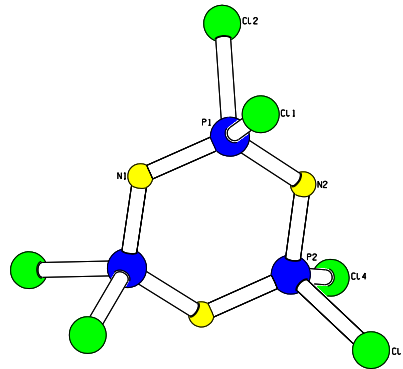
Şekil 2.2. Fosfazen halkasındaki elektronik yapı

2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in Yapısı ve Fiziksel Özellikleri

Altı üyeli fosfazen halkası (trimer) genellikle fosforun tetrahedral geometride olduğu düzlemsel yapıdadır. Erime noktası 114,6 °C, yoğunluğu 1,98 g/cm³ olup kristal yapısı rombiktir [Audrieth and Steinmann, 1942]. Petrol eteri veya *n*-hekzanda iyi kristallenir.

Trimerde fosfor dört koordinatlı ve beş değerlikli, azot ise iki koordinatlı ve üç değerliklidir. N-P-N bağ açısı 118,4°; P-N-P bağ açısı 121,4°; Cl-P-Cl bağ açısı 101,4°' dir [Allcock, 1972].

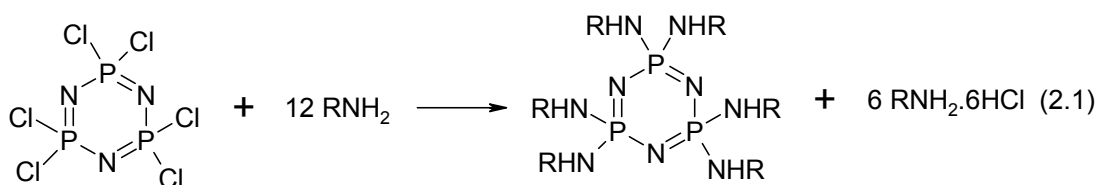
X-ışını kırınımı incelemeleri sonucunda, trimerin, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli düzlemsel halka şeklinde olduğu anlaşılmıştır (Şekil 2.3). Trimer D_{3h} nokta grubundadır ve genellikle fosfazen halkasının düzlemi σ_h ayna düzlemi olarak alınır [Breza, 2000].



Şekil 2.3. Trimerin tek krisal X-ışını yöntemi ile aydınlatılmış yapısı

2.4. Siklofosfazenlerin Aminoliz Reaksiyonları

Halofosfazenler , primer ve sekonder aminler ile hidrojen halojenür ayrılması şeklinde reaksiyona girerler ve amino süstitüe fosfazenleri oluştururlar. Primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazen ile aşağıda gösterildiği (2.1) gibi etkileşime girerler.



Aminin aşırısı çoğu kez hidrohalojenür tutucusu olarak davranır. Benzer şekilde dimetil amin veya piperidin gibi sekonder aminler de halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile yer değiştirerek aminofosfazenleri oluştururlar (2.2).



Reaksiyonların çoğu içinde aminhidroklorürün çözünmeyeceği bir çözücünde yapılabilir. Ayrıca reaksiyonlar sıvı amin hatta heterofaz (su-organik) çözücü ortamında da yapılabilir.

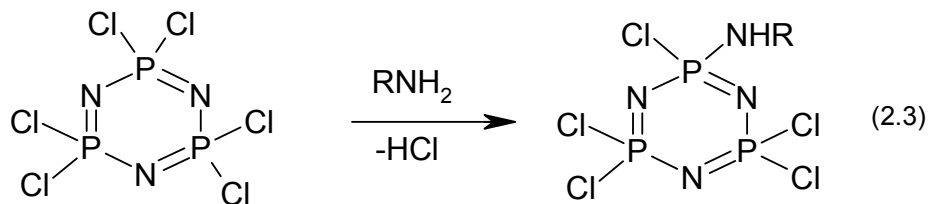
2.4.1. Sübstitüsyona Aminin Etkisi

Genellikle dallanmamış primer alkil aminler, $(\text{NPCl}_2)_3$ 'deki bütün halojen atomları ile yer değiştirmeye isteklidirler. Örneğin oda sıcaklığının altında metil aminin aşırısı ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonu hızlıdır ve heksakis metil amino türevi $[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_3$ oluşur. Benzen veya eterde $(\text{NPCl}_2)_3$ ile *n*-propilamin, *n*-bütilamin, *n*-pentilamin ve *n*-heksilamin reaksiyonları benzer sonucu vermektedir. İzopropilamin, izobütilamin, sekonder-bütilamin ve sikloheksilamin ile heksaklorosiklotrifosfazatrien geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılarak reaksiyona sokulursa bütün klorlar yer değiştirir (Tablo 2.1) [Shaw, 1976].

Tablo 2.1. Bazı Hekzasübstitüe Amin Türevlerinin Erime Noktaları

Hidroklorür	e.n. (°C)	Serbest Baz	e.n. (°C)
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{NHet})_6.\text{HCl}$	197	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHet})_6$	118
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n)_6.\text{HCl}$	184	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^n)_6$	59
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^n)_6.\text{HCl}$	132	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^n)_6$	48
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^1)_6.\text{HCl}$	203	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPr}^1)_6$	81
$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^1)_6.\text{HCl}$	211	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHBu}^1)_6$	59

Bununla birlikte, reaksiyon şartları yeteri kadar ılıman ise; özellikle halojenli fosfazenlerin aşırısında kısmi sübstitüe aminohalofosfazenler izole edilebilir. Örneğin dietileter-su ortamında *n*-pentilamin, *n*-bütilamin, *n*-propilamin, etilamin, metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 1:2 mol oranında reaksiyona sokulursa, mono amino penta kloro türevleri hazırlanabilir (2.3).



Metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in reaksiyonundan; geminal trans (e.n.= 103 °C) ve non-geminal cis izomer (e.n.= 149 °C) ürünü oluşmaktadır [Lehr, 1967].

Yaklaşık oda sıcaklığında ılıman şartlarda tetrasüstitüe ürünler oluşmaktadır. İlıman şartlar halojenin kısmi yer değiştirmesine sebep olur. Örneğin izopropilamin, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyona girince; mono-, di-, tetra- ve hekza süstitüe ürünler meydana gelir. İzopropilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in reaksiyonu sonucu non-geminal ve geminal ürünlerin her ikisi de oluşur (Tablo 2.2) [Shaw, 1978].

Tablo 2.2. İzopropilamin Türevi Fosfazenler ve Erime Noktaları

Bileşik	e.n. (°C)
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHPr}^1)$	55–56
gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^1)_2$	114
trans- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^1)_2$	76–78
cis- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHPr}^1)_2$	98–99

Aminler ile halojenlerin değişimi geminal veya nongeminal yoldan olabilir. Geminal bağlanma ligandların aynı fosfor atomuna, non-geminal bağlanma ise ligandların farklı fosfor atomlarına bağlanmasıdır. Değişimin hangi yolu izleyeceği, aminlerin elektron salma gücüne, sterikliğine ve çözücüye bağlıdır. Eğer geminal ve nongeminal izomer dağılımı var ise, bunlardan birisi baskındır. İlk bağlanan aminin nükleofilik gücü fazla ise, $(\text{PCl}_2)_3$ grubundaki fosfor atomunun üzerindeki elektron yoğunluğunun artması sonucu fosfor üzerinde kısmen negatif yük oluşur ve ikinci aminin aynı fosfora bağlanması güçleşir. Bu durumda nongeminal ürün baskın ya da tamamen oluşur.

Hacimli aminlerde sterik engellilik aynı fosfora bağlanmayı güçleştirir ve nongeminal süstitüsyon olur. Bu özellikler genel bir eğilim olmasına rağmen istisnai durumlar söz konusudur. Örneğin tersiyerbütilamin gibi hacimli bir aminin nongeminal süstitüsyon vermesi beklenirken geminal süstitüsyon verir. Ayrıca fosfazene bağlanmış amino grubu ile, ikinci aminin hidrojen bağı oluşturmaları da geminal süstitüsyonu daha etkin yapar [Bartlett et al. 2006].

Birçok sekonder amin nongeminal süstitüsyon verir. Hem geminal hem de nongeminal bağlanmaya yatkın bileşiklerde, reaksiyon ortamı değiştirilerek geminal-nongeminal oranı değişebilmektedir.

Dimetilamin, piperidin ve muhtemelen metilamin ile olan reaksiyonlarda genellikle non-geminal bağlanma hakim olmaktadır. Bu reaksiyonların kuvvetli bazlar (alkilaminler) ile non-geminal bağlanma, zayıf bazlar (arilaminler) ile geminal bağlanma takip ettikleri düşünülmektedir [Shaw, 1965].

2.4.2. Aminolize Sıcaklık Ve Çözücünün Etkisi

Siklofosfazenlerin aminolizinde oldukça detaylı çalışma olmasına rağmen, süstitüsyon mekanizmasına ya da halojenin yerdeğıştirmesine, reaksiyon hızına, reaksiyon çözeltisinin etkisi hakkında oldukça az bilgi vardır. Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen veya benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter yada THF gibi eterler, yada benzen-su karışımı gibi heterofaz sistemleridir. İdeal olarak, reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünenmeden kaldığı, ancak aminofosfazenin çözüldüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Çoğu kez çözücü donma noktası veya kaynama noktası temel alınarak seçilmektedir.

Yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyon hızına etki eder ve amin gurupları ile yerdeğıştiren halojen atomu sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük reaksiyon sıcaklıkları mono ve bis amino türevlerinin oluşması için en iyi şartları sağlıyor iken özellikle büyük hacimli süstitüentler için bütün halojen atomlarının yerdeğıştirmesi yüksek sıcaklıklarda olur.

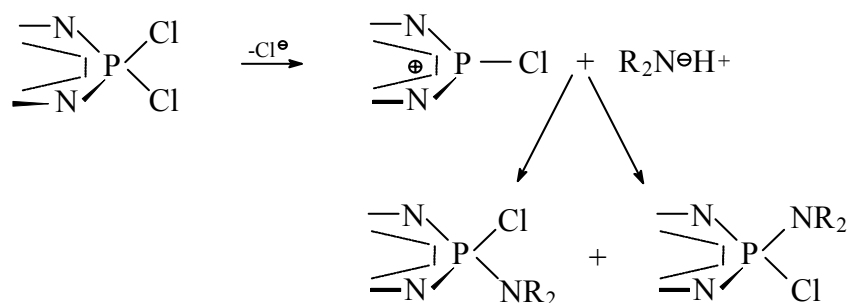
2.4.3. Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi

Hidrohalojenür tutucusu olarak çoğu reaksiyonlarda aminin aşırısı kullanılır. Fakat çok az durumda ve özellikle nükleofilin zayıf baz olması durumunda HCl uzaklaştırıcısı olarak trietilamin kullanılır. Su-organik heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir.

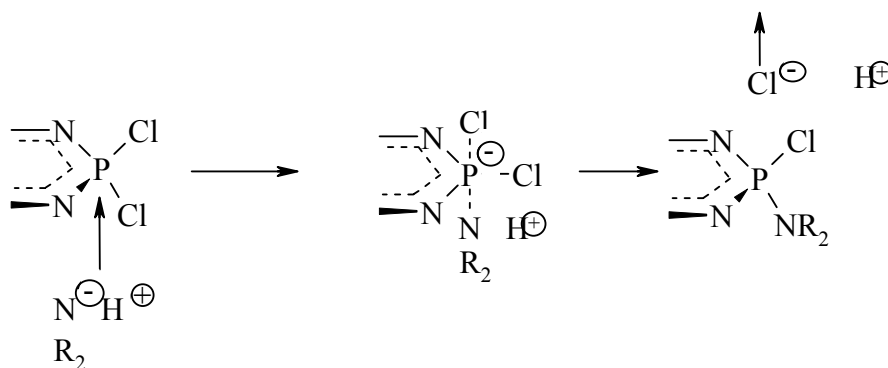
2.4.4. Reaksiyon Mekanizması

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonu sonucu geminal ve non-geminal ürünler izole elde edilebilmiştir. Sübstitüsyon reaksiyonu için iki farklı mekanizma önerilmiştir [Lensink, 1984]. Bunlardan biri; aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 2.4). Diğeri ise reaksiyonun bimoleküler tipi S_N^2 'dir. Bu mekanizmada nükleofil saldırısı ve çıkan grubun ayrılışı aynı anda gerçekleşir.

Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi dört koordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma trigonal bipramidal geçiş durumunun oluşması ile karakterize edilir ki, bu durum klor iyonunun fosfordan ayrılması ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir (Şekil 2.5)



Şekil 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması



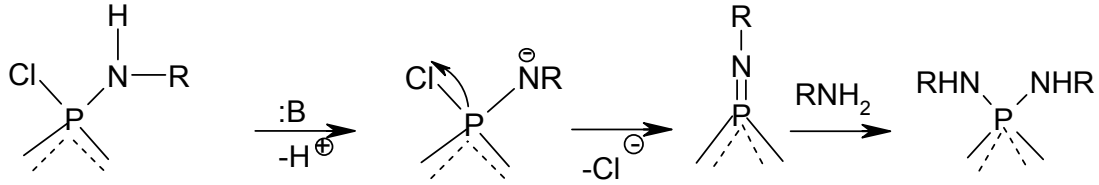
Şekil 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

Eğer halofofazenin aminolizi S_N^2 tipi mekanizma izliyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltmaktadır. Fosfora aminin indüktif elektron vermesi ve fosforun dz^2 orbitallerine azotun ortaklanmamış elektronlarının göçünü içeren π etkilerinin her ikisi, fosfordaki elektron yoğunluğunu artırır ve buda nükleofilik saldırıyı geciktirir.

Hacimli amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yanaşmasını yavaşlatır. Nitekim, non-geminal sübstitüsyon yolu, çoğu aminler ve özellikle kuvvetli elektron veren yada hacimli amin üniteleri için gözlenmektedir. Sadece en küçük boyuttaki zayıf aminlerin geminal sübstitüe ürünler oluşturması beklenir. Eğer, S_N^1 tipi mekanizma meydana gelirse, fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici sübstitüentın varlığı durumunda daha kolaylaşır. Çoğu durumda daha çok geminal sübstitüsyon ürünleri oluşmaktadır ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız olabilmektedirler.

Aşağıda gösterilen iki mekanizma, özellikle ter-bütilamin ve amonyak ile geminal sübstitüsyon için önerilmiştir. Moller amonyak ile $(NPCl_2)_3$ reaksiyona girdiğinde başlangıçta monoamin türevin, (asla izole edilememiştir) bir protonunu amonyağa verdiğini ve imin ara ürün bileşği oluştuğunu, daha sonra da amonyak ile hızlı reaksiyon vererek geminal diamino ürünler oluştuğunu önermiştir (Şekil 2.6) [Moeller, 1967].

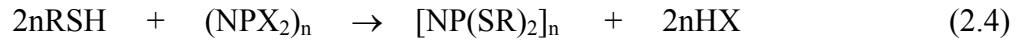
Shaw, ter-bütilamin ile geminal süstitüsyon için benzer bir mekanizma önermiştir (Şekil 2.6) [Shaw, 1965].



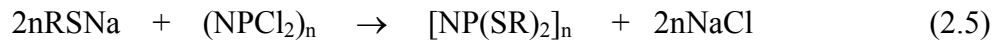
Şekil 2.6. ter-bütilamin ile süstitüsyon

2.5. Halofosfazenlerin Tiyoller ile Reaksiyonları

Halofosfazenlerin tiyoller ile reaksiyonları (2.4)'deki gibi genelleştirilebilir [Shaw and Carroll, 1966].



Pratikte RSH nükleofilleri, hemen hemen her türlü kararlı merkaptan ve ditiyoller olabilir. Reaksiyonların çoğunda serbest tiyollerin yerine sodyum tiyolatlar kullanılır. Aşağıda gözlendiği gibi (2.5) bazı durumlarda sodyum klorür reaksiyon ortamında tuz olarak çöker.

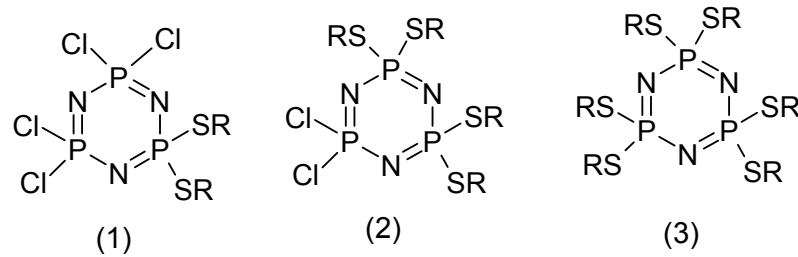


Genel olarak $[\text{NP}(\text{SR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler, bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Bununla birlikte sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlılık $-\text{SR}$ süstitüentinin yapısına bağlıdır.

Tamamen süstitüe olmuş alkiltiyo- ve ariltiyo-fosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilen beyaz kristal katılardır.

2.5.1. Halojenin Yerdeğiştirme Yolları

Trimer'in C_2H_5SH ve $PhSH$ ile reaksiyonlarından geminal bis-, tertrakis-, hekzakis- ürünler oluşmaktadır (Şekil 2.7) [Shaw and Carroll, 1966].



R= Ph veya Et

Şekil 2.7. Klorofosfazenlerin tiyoliz reaksiyonları sonucu oluşan bazı bileşikler

2.5.2. Çözücünün Etkisi

Bu tip yer değiştirme reaksiyonları için, susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietileter, tetrahidrofuran, 1,4-dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil keton, dimetilformamid yer değiştirme için reaktif olarak kullanılan tiyollerin aşırısı olabilir. Bu çözücüler kullanılmadan önce iyice kurutulmalıdırlar.

Baz olarak katı potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanıldığı zaman reaksiyon; ksilen, benzen, toluen gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Çünkü; reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılır.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak, daha polar çözücülerin, alkoksit, ariloksit veya merkaptit iyonlarını iyonizasyona uğratarak, süstitüsyon hızını arttıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Bu görüşü destekleyen deliller Shaw ve Carroll'in hekzaklorosiklotrifosfazen ile ariltiyo ve alkiltiyo bileşiklerin reaksiyonlarının incelenmesinden elde ettiği sonuçlar ile sağlanmaktadır [Shaw and Carroll, 1967]. Çözücü dimetilformamid olduğu zaman, tamamen süstitüe olmuş izopropiltiyo ürünü elde edilir.

Benzen çözücü olarak kullanıldığı zaman yalnızca iki, tetrahidrofuran kullanıldığı zaman ise dört klorürün yer değiştirdiği görülmüştür. Genel olarak, süstitüsyonun kolaylığı sistemin şu şekilde değişmesiyle azalır. ($\approx 100^{\circ}\text{C}$) Dimetilformamid > kaynama noktasında diglym (glikol dimetileter) > kaynama noktasında tetrahidrofuran > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietileter. Bu sıra reaktifte $\text{Na}^{\oplus}$ iyonunun solvatasyonunun beklenen azalmasıyla yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki; dimetilformamid hariç bu ortamların hepsinde reaksiyon heterojendir. Böylece, reaktif çözünürlüğü etkisi farklılıklar için makul olabilir.

Çözücü halojen atomlarının yer değiştirme sayısı üzerinde görülür bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir. Örneğin, oda sıcaklığında dietileterde etan-, propan-, butan- veya izobütantiyol yalnızca iki halojen atomuyla yer değiştirir. Reaksiyon süresi ve reaktif konsantrasyonu arttırılsa bile, normal olarak başka reaksiyon olmaz.

Bununla birlikte, eterin kaynama noktasında geri soğutucu altında 7 gün ısıtılarak yapılan reaksiyonundan bir tetrakis-(etiltiyo) türevi izole edilebilmiştir. Tetrahidrofuranda geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyonda ise; tamamen süstitüe olmuş etan-, *n*-propan-, *n*-butan- ve benzil tiyol türevleri elde edilmiştir. Fakat dallanmış alkantiyoller (izopropil veya sikloheksil) yalnızca tetrakis türevleri vermiştir (Tablo 2.3) [Shaw and Carroll, 1966].

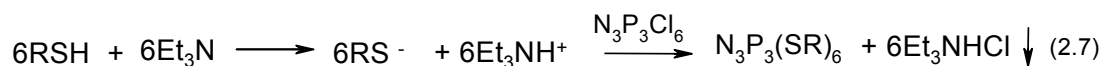
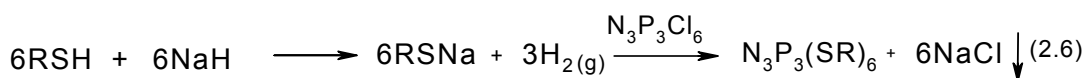
Tablo 2.3. Bazı Sodyum Alkil Tiyolatlar ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın Reaksiyonları

Çözücü	Reaktantlar		A/B mol oranı	Reaksiyon sıcaklığı ve süresi	Ürünler Verim (%)
A	B				
THF	EtSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.0	Kaynama noktasında, 25 saat	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SEt})_6$ (%76)
THF	Pr^nSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	6.6	Kaynama noktasında, 30 saat	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SPr}^n)_6$ (%88)
THF	Pr^iSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	6.6	Kaynama noktasında, 35 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SPr}^i)_4$ (%76)
THF	Bu^nSNa	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.2	Kaynama noktasında, 30 saat	$\text{N}_3\text{P}_3(\text{SBu}^n)_6$ (%44)
THF	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{SNa}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	7.7	Kaynama noktasında, 35 saat	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{SC}_6\text{H}_{11})_4$ (%67)

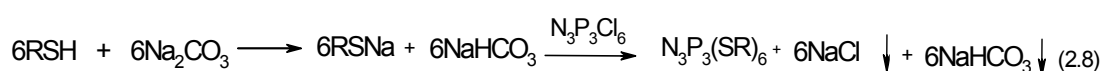
2.5.3. Kullanılan Bazın Etkisi

Bir klorofosfazen ile tiyol etkileştirilmeden önce, ortama bir baz veya sodyum tuzu konulmalıdır. Reaksiyon ortamına baz ilave edilmeden bir tiyol ile halofosfazen arasındaki direk reaksiyon, süstitüe halofosfazenlerden daha ziyade bozunma türlerinin veya yan ürünlerinin oluştuğu yavaş bir reaksiyondur.

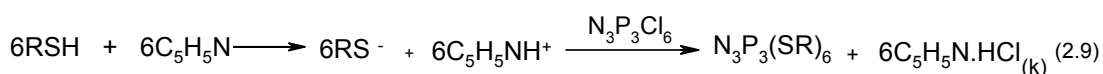
Tiyollerin sodyum tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlar genellikle çok temiz, hızlı ve kolaydır. Aynı zamanda, yan ürün olan NaCl'ün uzaklaştırılması da kolaydır. Tiyollerin sodyum tuzları, tetrahidrofuran veya eterde çözülmüş reaktif üzerine NaH ilavesiyle hazırlanır (2.6). Ayrıca, HCl tutucu olarak trietilamin kullanılarak ılımlı reaksiyon ortamı oluşturulur (2.7). Bu yöntem özellikle spirosiklik fosfazenlerin eldesinde kullanılır.



Sodyum karbonat, tiyolleme prosesinde hidrohalid tutucu olarak kısmen kullanılır (2.8).



Ayrıca tiyolleme reaksiyonlarında baz olarak piridin kullanılabilir (2.9) [Shaw and Carroll, 1966]. Ancak bu reaksiyonlar, eser miktarda neme karşı bile oldukça hassastır. Ayrıca, piridin heksaklorosiklotrifosfazatrien ile izole edilebilir ve kristal yapıya sahip bir bileşik oluşturur [Allcock, 1972].



3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

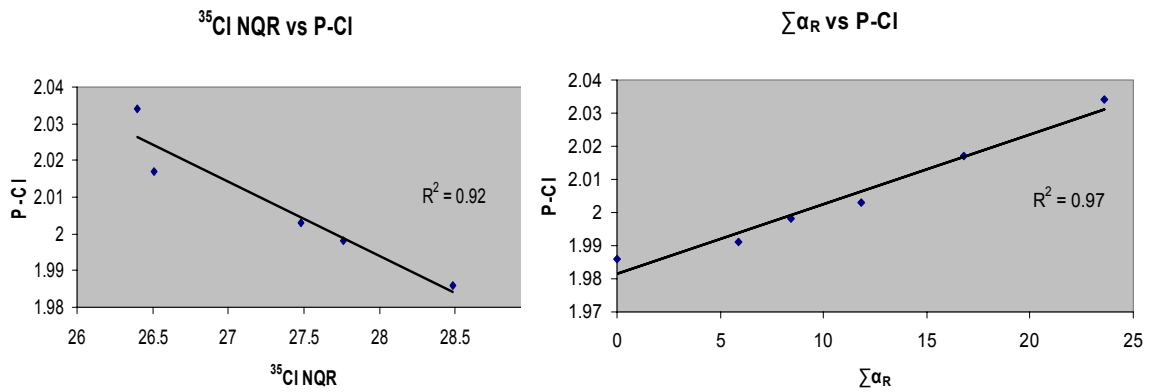
3.1 Trimerin Tersiyer Bütilamin ile Reaksiyonları

Tersiyerbütilamin ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonundan mono, bis, tetrakis ve heksakis tersiyerbütilamin türevleri oluşur (Tablo 3.1) [Shaw et al. 1965].

Tablo 3.1. Siklotrifozfazatrien Sübstitüentleri ve Erime Noktaları

Bileşik No	Sübstitüentler						Erime Noktası (°C)
	2	2	4	4	6	6	
1	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	114
2	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	NHBu ^t	-10,-11
3	Cl	Cl	Cl	Cl	NHBu ^t	NHBu ^t	120-122
4	Cl	Cl	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	156
5	Hidroklorid						259(decomp.)
6	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	280-282
7	NMe ₂	NMe ₂	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	NHBu ^t	67
8	Hidroklorid						259

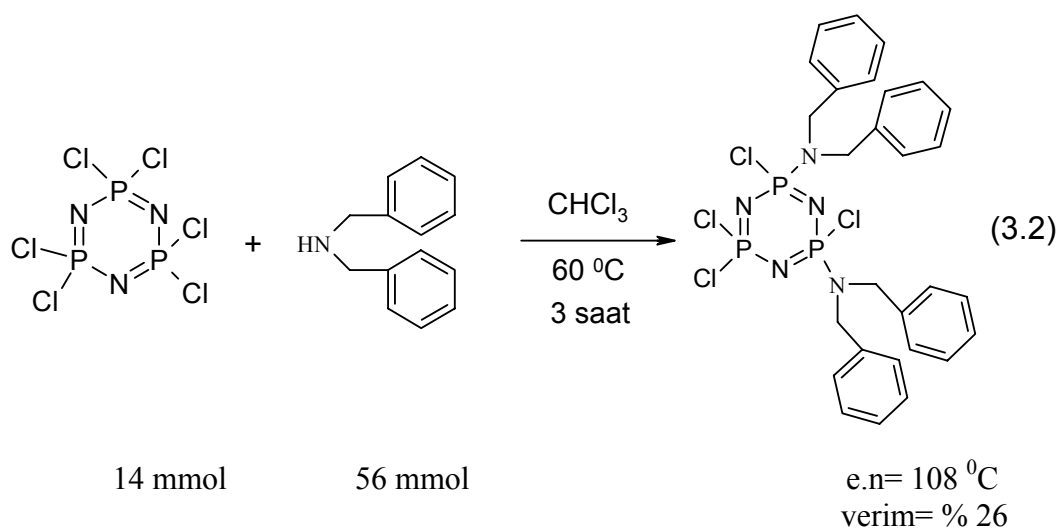
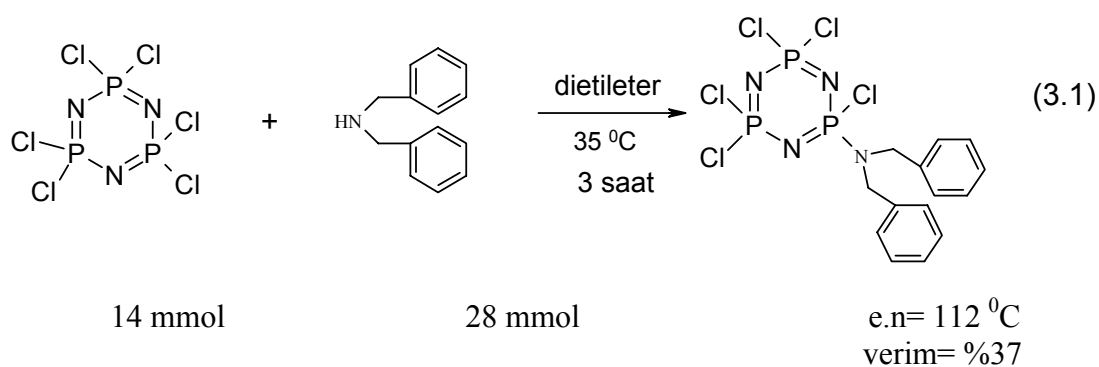
Bartlett ve grubu tarafından yapılan bir çalışmada, $N_3P_3Cl_{(6-n)}(NHBu^t)_n$ ($n = 0, 1, 2, 4$ ve 6) bileşiklerinin tek kristal ışını yöntemleri ile elde edilen verilerden moleküler parametreleri P-Cl ve P-N(HBu^t) bağ uzunlukları, PCl_2 , N-P-N ve P-N-P açıları belirlenmiştir. Ayrıca, 8 üyeli hidrojen bağlarının varlığı gözlenmiştir. Moleküler parametreler ile bağlar üzerindeki elektron dağılımı ve fosfazen bileşiklerinin bazikliği arasındaki ilişki incelenmiştir. $\sum \alpha_R$ değeri arttıkça, P-Cl bağının uzadığı, ancak ^{35}Cl NQR frekans değerlerinin azaldığı gözlenmiştir (Şekil 3.1). Buradan elde edilen verilerden $PCl(NHBu^t)$ 'de gözlenen nükleofilik süstitüsyonların proton tutulması / klor ayrılması mekanizması üzerinden yürüdüğü gözlenmiştir [Bartlett et al. 2006].



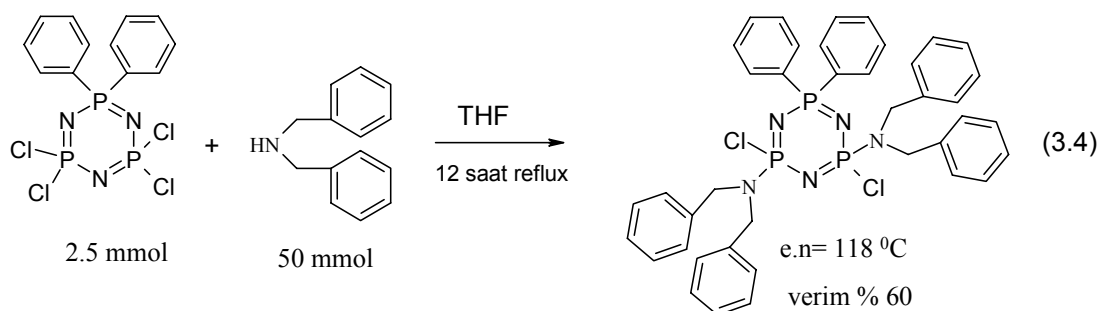
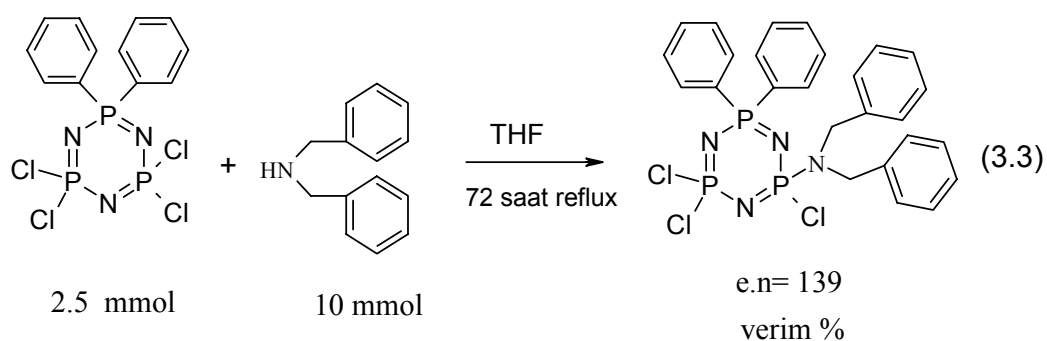
Şekil 3.1. Baziklik değerleri ile P-Cl bağ uzunluğu ve ^{35}Cl NQR frekans değerleri arasındaki ilişki

3.2. Trimerin Dibenzilamin ile Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, ($N_3P_3Cl_6$) ile dibenzilaminin reaksiyonu sadece iki türev vermiştir. Dietileter içinde $N_3P_3Cl_5[N(CH_2Ph)_2]$ (3.1); kloroform içinde $N_3P_3Cl_4[N(CH_2Ph)_2]_2$ (3.2) bileşikleri elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda, mühürlü tüplerde ve çeşitli çözücüler (toluen, asetonitril veya 1,4-dioksan) kullanarak daha çok süstitüe olmuş türevlerin hazırlanması denenmiştir. Ancak siklotrifosfazatrien halkasına en fazla iki dibenzilamino grubu bağlanmıştır. Dibenzilamin grubunun hacimli bir grup olması nedeniyle sterik etkiye sahip olduğu ve reaksiyonda geminal ürün vermediği görülmüştür [Hasan et al. 1975] .



Dibenzilamino sübstütüe siklofosfazenlerin oluşumunda sterik veya elektronik etkinin hakim olduğunu belirlemek amacıyla iki seri mono (3.3) ve disübstütüe (3.4) dibenzilamin türevi bileşikleri incelenmiştir. Elde edilen iki ürünün sterokimya ve sübstütüsyon dereceleri üzerinde fenil gibi elektron salan bir grubun etkisi karşılaştırılmıştır. Elektron salan grubun P-Cl bağı uzunluğu üzerinde endosiklik P-N bağı karşısında daha büyük etkiye sahip olduğu görülmüştür. Bu etkinin nongeminal PRCI grubunda geminal PCl₂ grubundan daha fazla olduğu görülmüştür. Bileşiklerin X-ray çalışmaları yapılmış disübstütüe bileşiğin nongeminal-trans bağlandığı görülmüştür [Beşli et al. 2002].



Yeşilot ve çalışma gurubu tarafından yapılan bir çalışmada, bir kiral merkez içeren (3.3'ten elde edilen ürün) ve iki kiral merkez içeren (3.4'ten elde edilen ürün) siklotrifosfazen türevlerinin stereojenik özellikleri yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile incelenmiş, kiral bir sabit faz yardımıyla HPLC yöntemi kullanılarak kiral özellikleri açıklanmış ve rasematların enantiyomerleri ayrılmıştır [Yeşilot et al. 2006].

3.3. Trimer ile İzopropilaminin Reaksiyonları

Trimer ile izopropilaminin reaksiyonları ilk olarak Das ve çalışma grubu tarafından incelenmiş ve mono-, bis-, tetrakis- ve heksakis- izopropilamin türevleri $N_3P_3Cl_{6-n}(NHPr^i)_n$ ($n= 1, 2, 4$ ve 6) elde edilmiştir [Das et al. 1966].

Başka bir çalışmada ise trimer ile izopropilaminin çeşitli organik çözücülerde (dietileter, kloroform, benzen, asetonitril) reaksiyonları gerçekleştirilerek izomerik bis-izopropilamino türevleri elde edilmiştir. Bunların preparatif detayları ve NMR spektroskopik dataıları incelenmiştir. Bis-izopropilamino türevlerinin çeşitli organik çözücülerin kaynama noktalarında reaksiyonları denenmiş, dietileter ve kloroformda reaksiyonun 3 saatte tamamlanmadığı ve ana ürünün $N_3P_3Cl_5(NHPr^i)$ türevi olduğu görülmüştür. Benzen ve asetonitril ile yapılan denemeler sonucu bis-izopropilamino türevleri, gem- $N_3P_3Cl_2(NHPr^i)_2$, nongem-cis- $N_3P_3Cl_2(NHPr^i)_2$, nongem-trans- $N_3P_3Cl_2(NHPr^i)_2$ türevleri elde edilmiştir [Krishnamurthy et al. 1978].

3.4. Trimer ile Anilinin Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile anilinin reaksiyonu sonucunda mono, 2,2-bis-, 2,4-bis-, 2,2,4-tris-, 2,2,4,4-tetrakis-, heksakis anilin türevleri elde edilmiştir. Bu reaksiyonlarda değişimde geminal yol baskındır. Reaksiyon sonunda bu altı türevin karışımı elde edilmiş ve karışım kolon kromatografisi ile ayrılmıştır. Farklı reaksiyon şartlarında ürünlerin verimleri de farklı olmuştur Tablo (3.2) [Shaw et al. 1970].

Tablo 3.2. Anilinosiklotrifosfazenlerin Hazırlanışı

$N_3P_3Cl_6$ (mmol)	NH_2Ph (mmol)	Çözücü	Ürün	Erime Noktası (°C)	Verim(%)
10	57	Benzen	$N_3P_3Cl_6$	114	3.9
			$N_3P_3Cl_5(NHPh)$	98	28
			2,2-bis- $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	212	4
			2,4-bis- $N_3P_3Cl_4(NHPh)_2$	165	1
4.3	Aşırı	$CHCl_3$	$N_3P_3(NHPh)_6$	268	42

3.5. Fosfazenlerin Ariltiyo Bileşikleri ile Reaksiyonları

3.5.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Tiyofenol ile Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazzen ile tiyofenollerin reaksiyonları sonucu bis, tetrakis ve hekzakis türevler oluşmaktadır (Tablo 3.3 ve 3.4) [Shaw and Carroll, 1966]. Benzentiyoalat alkiltiyolata göre daha fazla polarize olabilme özelliğine sahip bir gruptur. Sonuçta oluşan feniltiyofosfazenin daha yumuşak olması nedeniyle reaksiyon hızı daha fazladır. Feniltiyolatın $>PCl_2$ 'ye göre daha düşük reaktivliğinden dolayı $N_3P_3Cl_4(SPh)_2$ ürününün elde edilmesi kaçınılmazdır. Bu nedenle tetrakis türevi yerine tamamen süstitüe olmuş feniltiyo türevinin hazırlanması mümkündür. Feniltiyo grubunun süstitüe olması ile bir bütün olarak fosfazen molekülünün polarize olabilme yeteneği artmaktadır. Molekülün yumuşaklığındaki bu artış $>PCl_2$ grubundaki elektron yoğunluğunun artışında daha az paralellik göstermekte ve bunun sonucu olarak $N_3P_3Cl_2(SPh)_4$ geminal bis türevine göre daha hızlı reaksiyona girmektedir.

Tablo 3.3. Sodyumbenzentiyoalatın $N_3P_3Cl_6$ ile Reaksiyonları

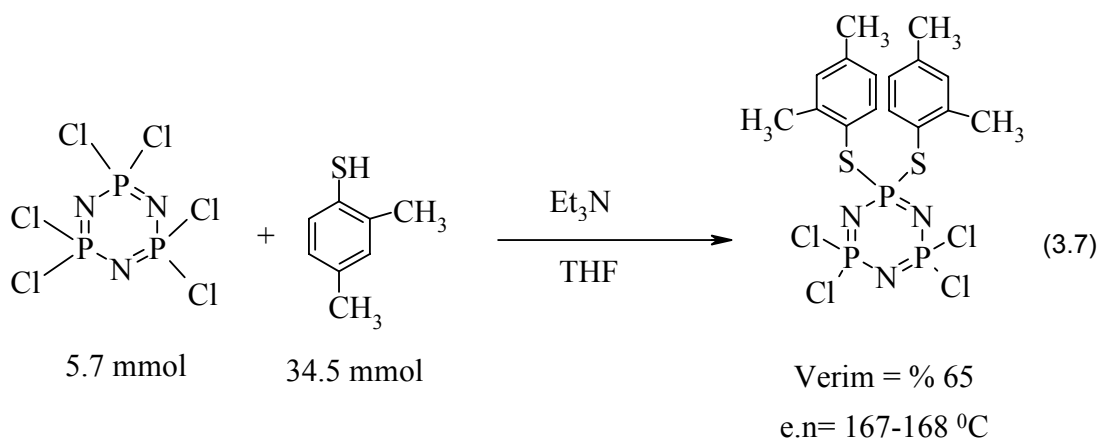
Çözücü	Reaktantlar A B	A/B mol oranı	Reaksiyon sıcaklığı ve süresi	Ürünler Verim (%)
Benzen	PhSNa $N_3P_3Cl_6$	6.9	Kaynama noktasında, 7 saat	$N_3P_3Cl_6$ (%11) $N_3P_3Cl_4(SPh)_2$ (%42) $N_3P_3(SPh)_6$ (%22)
Benzen	PhSNa $N_3P_3Cl_6$	6.7	Kaynama noktasında, 12 saat	$N_3P_3Cl_4(SPh)_2$ (%22) $N_3P_3(SPh)_6$ (%36)
Benzen	PhSNa $N_3P_3Cl_6$	6.7	Kaynama noktasında, 48 saat	$N_3P_3Cl_4(SPh)_2$ (%4) $N_3P_3(SPh)_6$ (%64)
Benzen	PhSNa $N_3P_3Cl_6$	7.6	Oda sıcaklığı, 24 saat	$N_3P_3Cl_6$ (%100)
Benzen	PhSNa $N_3P_3Cl_6$	7.6	50-55°C, 6 saat	$N_3P_3Cl_6$ (%100)
Benzen	PhSNa $N_3P_3Cl_6$	7.6	Kaynama noktasında, 6 saat	$N_3P_3Cl_6$ (%24) $N_3P_3Cl_4(SPh)_2$ (%30) $N_3P_3(SPh)_6$ (%8)

Tablo 3.4. Feniltiyofosfazenlerin Erime Noktaları (°C)

Bileşik	e.n. (°C)	Yapı
$N_3P_3(SPh)_6$	153.5	2,2,4,4,6,6
$N_3P_3Cl_4(SPh)_2$	107	2,2,4,4:6,6
$N_3P_3(SCH_2Ph)_6$	77.5–78.5	2,2,4,4,6,6
$N_3P_3(S_2C_6H_4)_3$	265–268	2,2,4,4,6,6

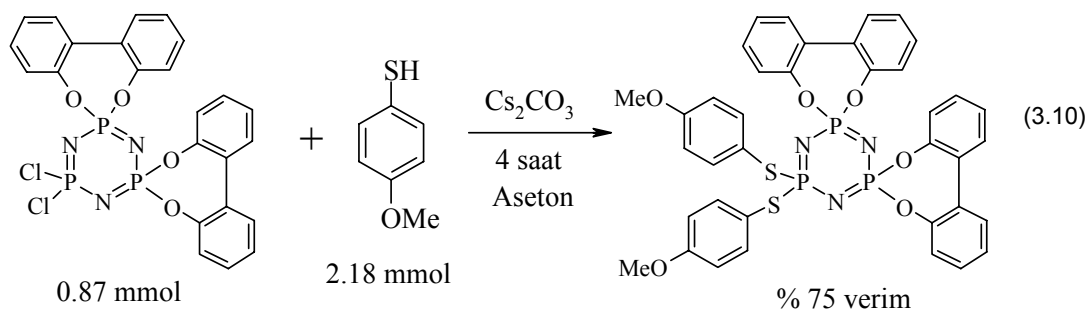
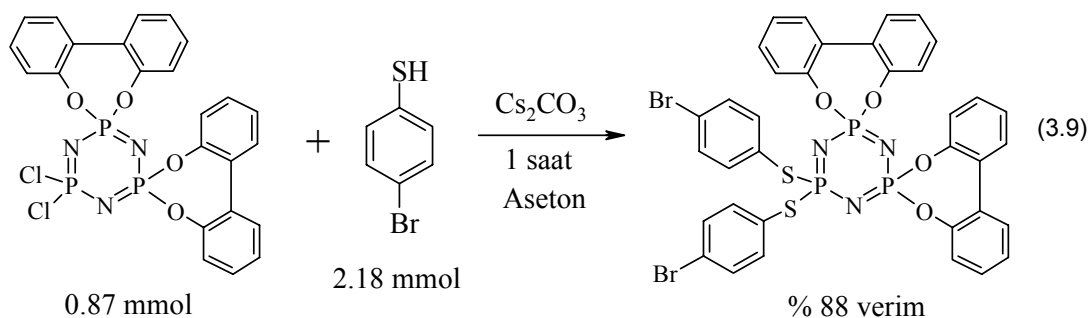
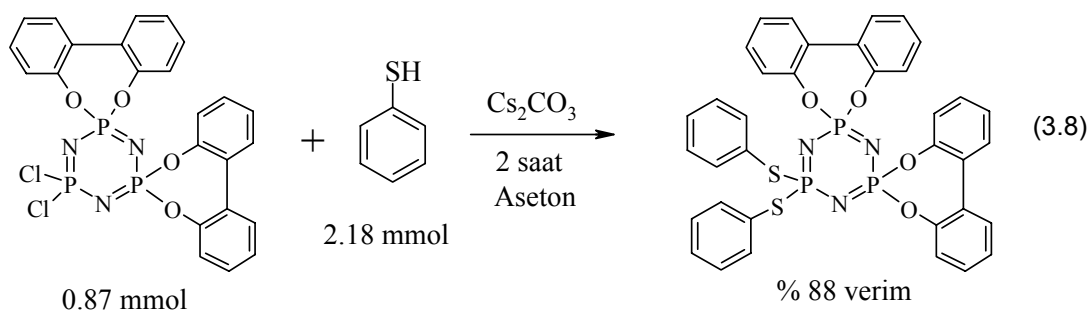
3.5.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,4-dimetiltiyofenolün Reaksiyonu

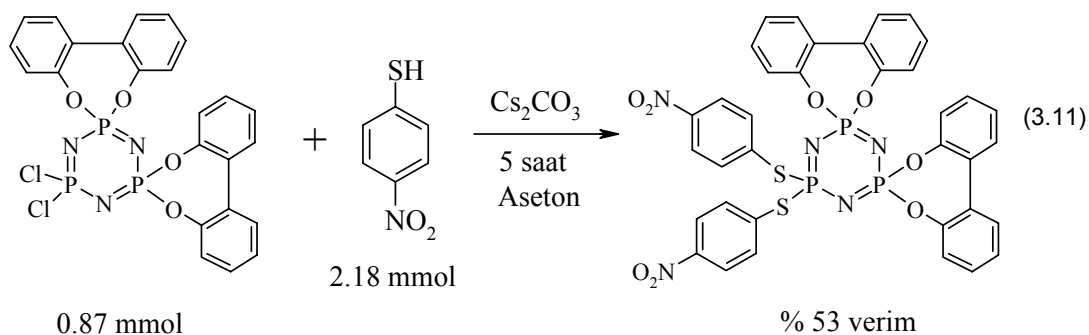
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,4-dimetiltiyofenolün trietilamin varlığında THF çözücüsünde oda sıcaklığındaki reaksiyonundan, 2,2-bis(2,4-dimetiltiyofenil)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği elde edilmiştir (3.7) [İbişoğlu, 2002].



3.5.3. 2,4-bis(2,2'-dioksibifenil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien ile Tiyofenollerin Reaksiyonları

2,4-bis(2,2'-dioksibifenil)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien $[N_3P_3(O_2C_{12}H_8)_2Cl_2]$ ile $HS-C_6H_4-R$ 'nin ($R=H, Br, OMe, NO_2$) Cs_2CO_3 varlığında çeşitli şartlarda reaksiyonları incelenmiştir (3.8-3.11) [Carriedo et al. 2003].



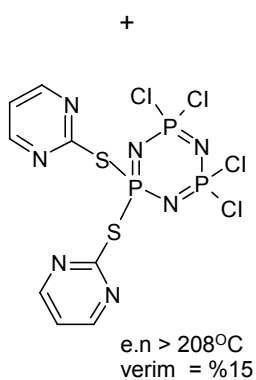
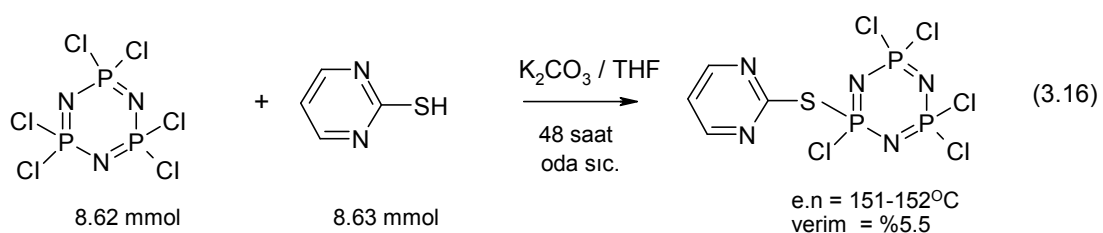
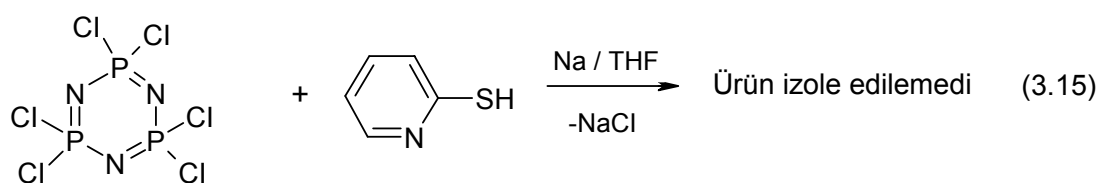
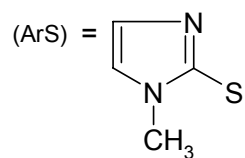
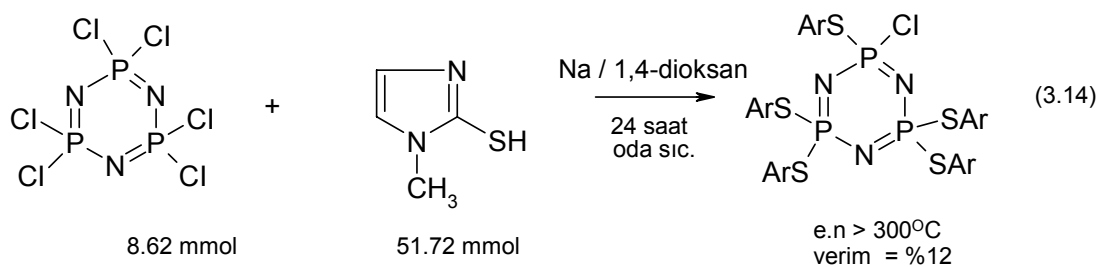
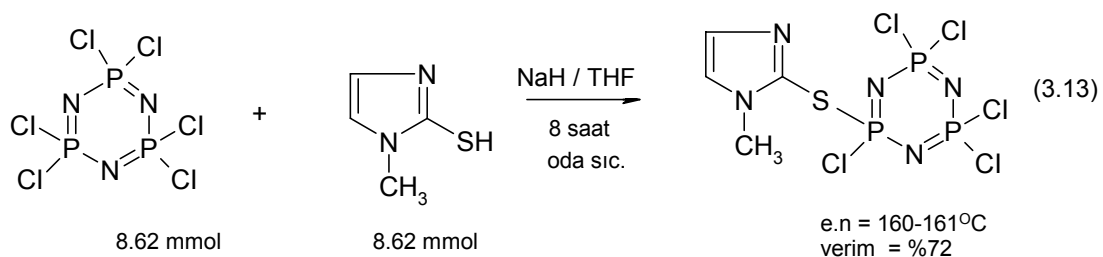


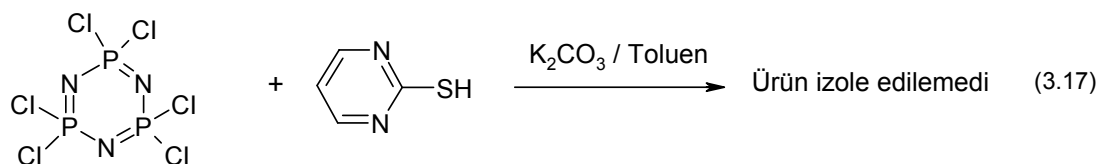
3.5.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Merkaptto Grupları İçeren Ligantların Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, ($\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$) ile merkaptto grupları içeren ligantların (2-merkaptto-1-metilimidazol, 2-merkapttopirimidin, 2-merkapttopiridin) reaksiyonları incelenmiştir. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-merkaptto-1-metilimidazolün sodyum tuzunun 1:1 ve 1:6 mol oranında reaksiyonundan THF’te monosübstitüe ürün, 1,4-dioksan’da ise pentasübstitüe ürün elde edilmiştir (3.13-3.14) [Begeç and Alataş, 2006].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-merkapttopridinin sodyum tuzunun THF’te reaksiyonundan ürün izole edilememiştir (3.15). Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-merkapttoprimidinin 1:1 mol oranında K_2CO_3 varlığında THF içersindeki reaksiyonundan mono ve disübstitüe geminal ürün elde edilmiş, toluende ise ürün izole edilememiştir (3.16-3.17). Beyaz katı olan ürünler havaya ve neme karşı kararlıdır.

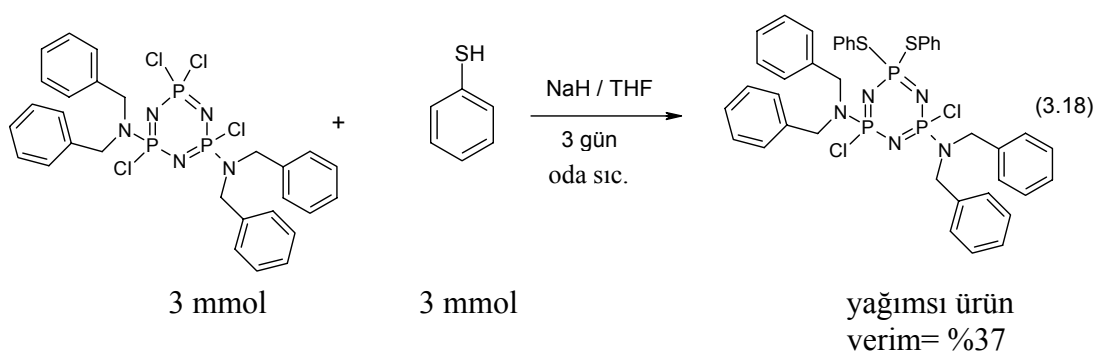
Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, ^1H ve ^{31}P NMR spektrumlarından elde edilen verilerle aydınlatılmış ve önerilen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür [Begeç and Alataş, 2006].





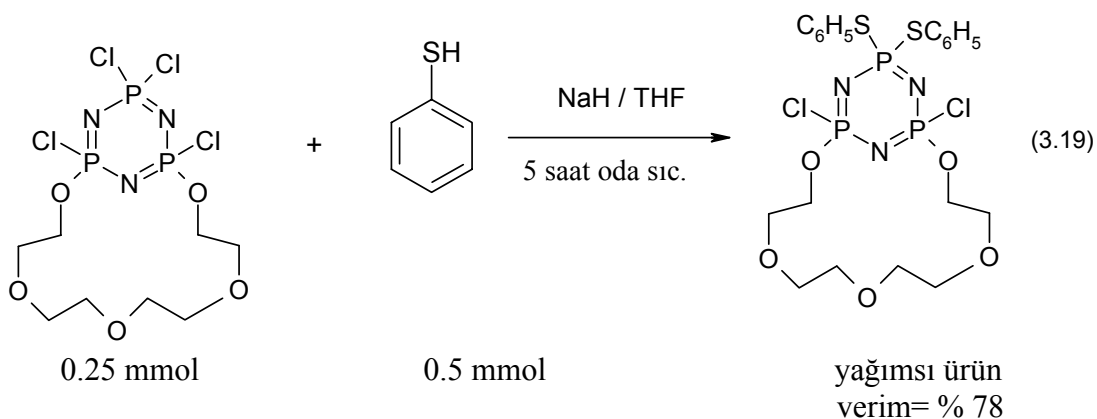
3.5.5. 2,4-dibenzilamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile Tiyofenolün Reaksiyonu

2,4-dibenzilamino-2,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile tiyofenolün NaH varlığında THF çözücüsünde oda sıcaklığında reaksiyonundan, 2,4-dibenzilamino-6,6 tiyofenoksi-2,4-diklorosiklotrifosfazatrien bileşiği elde edilmiştir (3.18) [Kılıç ve ark. 2004].



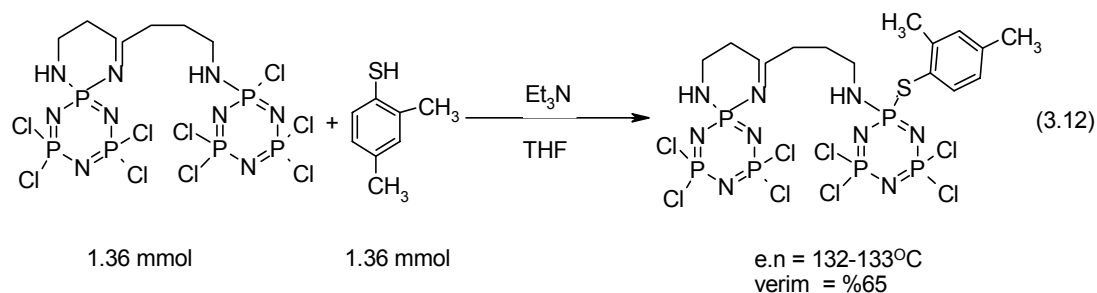
3.5.6. Tetraetilenglikol Süstitüe Fosfazen ile Tiyofenolün Reaksiyonu

Tetraetilenglikol süstitüe fosfazen ile tiyofenolün NaH varlığında THF çözücüsünde oda sıcaklığında reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (3.19) [Kruszynski et al. 2005].



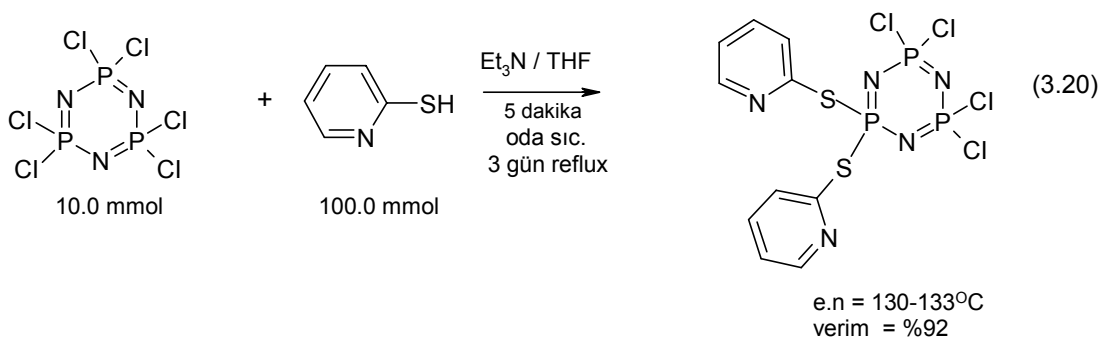
3.5.7. Spermidin Türevi Fosfazen ile 2,4-dimetiltiyofenolün Reaksiyonu

Spiro-bino spermidin türevi fosfazen bileşiğinin 2,4-dimetiltiyofenol ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (3.12). Bu reaksiyonun proton tutulması / klor ayrılması mekanizması üzerinden yürüdüğü görülmüştür [Coles at al. 2007].



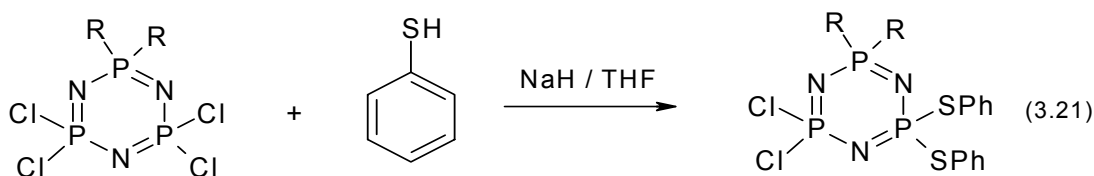
3.5.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Piridin-2-tiyolün Reaksiyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piridin-2-tiyolün trietilamin varlığında THF'in kaynama noktasındaki reaksiyonundan, sadece geminal izomer, 2,2-bis(piridil-2-tiyo)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği (e.n.= 130-133 °C) elde edilmiştir (3.20). Aynı şartlar altında hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piridin-2-tiyolün potasyum tuzunun reaksiyonundan da benzer verimde aynı izomer elde edilmiştir. Reaksiyon şartları değiştirilmesine rağmen tamamen süstitüe ürün elde edilememiştir. Bunun sebebi olarak P-N arasındaki molekül içi etkileşimler gösterilmiştir. İlk nükleofilik süstitüsyonun S_N^2 , ikincinin ise S_N^1 mekanizması üzerinden olduğu belirtilmiştir (3.18) [Ok-Sang Jung et al. 1996].

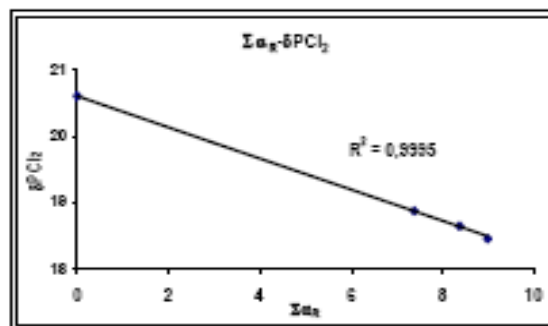
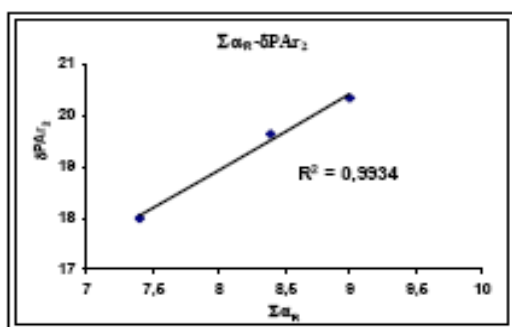


3.5.9. Geminal Aril Süstitüe Fosfazen ile Tiyofenolün Reaksiyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Freidel-Crafts süstitüsyon reaksiyonu ile geminal fenil, klorofenil ve metilfenil türevleri hazırlanarak elde edilen fosfazen bileşiklerinin tiyofenol ile reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (3.21). Sentezi gerçekleştirilen ve yapıları aydınlatılan fosfazen bileşiklerinin kimyasal kayma değerlerinin, toplam süstitüent bazlığı ile doğrudan ilişkili olduğu; artan toplam süstitüent bazlığı ile aril grupları taşıyan fosfor atomlarının (PAr_2) kimyasal kaymaları artarken, süstitüe olmamış fosfor atomu (PCl_2) ve tiyofenol süstitüe fosfor atomunun P(SPh)_2 kimyasal kaymalarının azaldığı görülmüştür (Şekil 3.2) [Hacıvelioğlu ve ark. 2006].



R= Cl-	e.n= 93 $^{\circ}\text{C}$ verim= % 38.87
R= Ph-	e.n= 122 $^{\circ}\text{C}$ verim= % 58.6
R= Me-Ph-	e.n= 102 $^{\circ}\text{C}$ verim= % 53.2
R= Cl-Ph-	e.n= 116,6 $^{\circ}\text{C}$ verim= % 29.8



Şekil 3.2. Aril grupları taşıyan fosfor atomları ve süstitüe olmamış fosfor atomunun kimyasal kaymaları ile toplam süstitüent bazlığı arasındaki ilişki

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Genel İşlemler

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

4.1.1. Kuru THF Hazırlanması:

Reaksiyonlar sırasında çözücü olarak kullanılan THF'e H₂ gazı çıkışı sona erene kadar kurutma amacıyla NaH eklendi. Vakum altında ve argon atmosferinde distillendikten sonra kullanıldı.

4.1.2. TLC incelemeleri için ninhidrin çözeltisinin hazırlanması:

Ninhidrin (0.6 g), 2-propanol (190 mL) ve asetik asitten (10 mL) oluşan çözücü karışımında, oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılması sonucunda çözülerek hazırlandı.

4.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin saflaştırılması:

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, sıcak *n*-hekzanda çözüldü ve yeniden kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.

4.2. Kullanılan Maddeler

Tablo 4.1. Bu Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Kloroform-d ₁	Merck	1.03420	Analiz için
Fosfonitrilik klorür(trimer)	Fluka Ltd.	79562	Sentez için, ≥ % 98.0
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, ≥ % 99.0
Anilin	Fluka Ltd.	10410	Ekstra saf, > % 99.0
<i>n</i> -Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf, ≥ % 95.0
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063- 0200 mm
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, % 60
Tetrahidrofuran	Merck Ltd.	822306	Sentez için, > % 99.0
Ninhidrin	Merck Ltd.	106762	Analiz için
İzopropilamin	Sigma Ltd.	1-9632	Sentez için, % 99
Ter-Bütilamin	Merck Ltd.	801546	Sentez için, > % 99.0
Dibenzilamin	Merck Ltd.	33680	Sentez için, >% 95
2-propanol	Merck Ltd.	1.00995	Analiz için
Asetik asit	Merck Ltd.	100056	Ekstra saf, % 100
Asetonitril	Merck Ltd.	8000015	Sentez için, %99
Tiyofenol	Merck Ltd.	808159	Sentez için, > 98.0 %
Kloroform	Merck Ltd	8.2226	Sentez için, > % 99.0
Dietileter	Merck Ltd.	1.00926	Sentez için, >% 99.5
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	1.06649	Susuz, min % 99.0
Trietilamin	Fluka Ltd.	90342	Sentez için, > % 98.0

4.3. Kullanılan Aletler

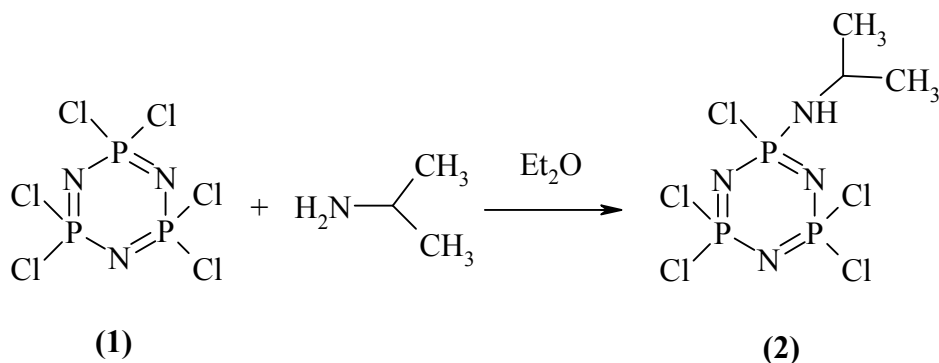
Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
NMR Spektrometresi	Varian Inova 500 MHz	GYTE
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF LC-MS	GYTE

4.4. Deneyler

Bu çalışmada; öncelikle çıkış maddesi olarak kullanılan monosüstitüe aminofosfazen bileşiklerini elde etmek için heksaklorosiklotrifosfazatrien izopropilamin, anilin, dibenzilamin, tersiyerbütılamin ile etkileştirildi. Elde edilen monosüstitüe aminofosfazenler ile tiyofenolün reaksiyonu NaH ve Et₃N varlığında THF içerisinde oda sıcaklığında 24 saat süreyle gerçekleştirildi. Burada sadece NaH ile yapılan reaksiyonların deneysel yapıları belirtildi. Bu reaksiyonların ³¹P-NMR verimleri, Et₃N ile yapılan reaksiyonların ³¹P-NMR verimleri ile karşılaştırılarak sonuçlar ve tartışma kısmında gösterildi.

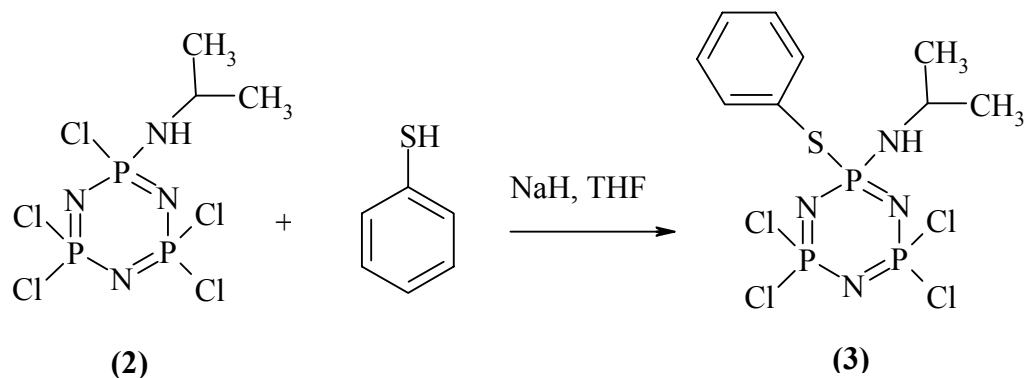
4.4.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile İzopropilaminin Reaksiyonu



Araştırma sırasında kullanılan 2-İzopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (2), Das ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Das et al.,1966].

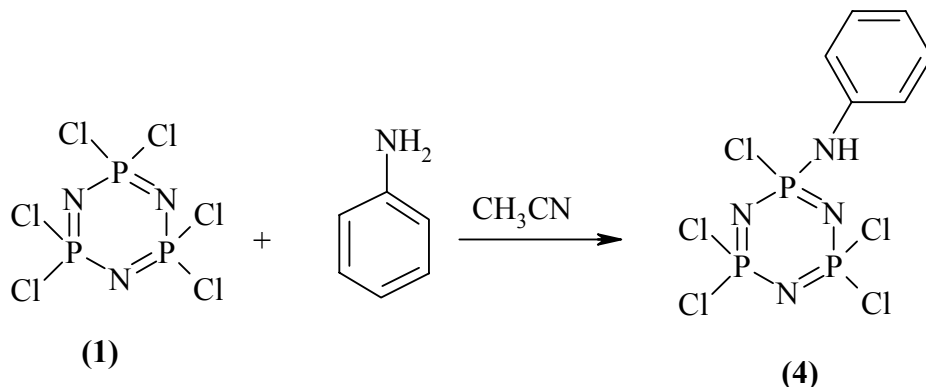
Trimer (5g, 14 mmol), 300 mL dietileter' de argon atmosferinde 500 mL' lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu balonda çözüldü. Reaksiyon karışımı buz banyosu ile -5°C'ye kadar soğutuldu ve 10 mL dietileter' de çözülmüş izopropilamin (2.4 mL, 28 mmol) reaksiyon karışımına, damlatma hunisi yardımıyla, 20 dakikada ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek iki saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek izopropilaminin hidroklorür tuzları ayrıldı. Et₂O döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: DCM (1:1) çözücü sisteminin yürütücü olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh,180 g) dolgulu kolona yüklenerek (3.5, 90 cm) sırasıyla reaksiyona girmeden kalan trimer ve ürün (2), 2-izopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (*R_f*=0.5, 2.12 g, % 68 verim, e.n: 57-58 °C) izole edildi. İzole edilen ürün (2), DCM: *n*-hekzan (2:1) çözücü sisteminde kristallendirildi.

4.4.2. 2-İzopropilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (2) ile Tiyofenolün (1:1) Reaksiyonu



100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde tiyofenol (0.15 g, 1.35 mmol) konuldu. Daha sonra 5 mL kuru THF ilave edilerek tiyofenolün çözünmesi sağlandı. Reaksiyon ortamı buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Reaksiyon ortamına NaH (0.02g, 1.35 mmol) 5 mL THF'de çözünerek ilave edildi. Daha sonra 2-izopropilamino-2, 4, 4, 6, 6-pentaklorosiklotrifosfazatrien'in (0.5 g, 1.35 mmol) 10 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı, *n*-hekzan-DCM (3:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 80g) dolgulı kolona (2, 90 cm) yüklenecek, başlangıç maddesi, yağimsı ürün (3), 2-izopropilamino-2-tiyofenoksi-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ($R_f = 0.57$, 0.15 g, % 25 verim) elde edildi.

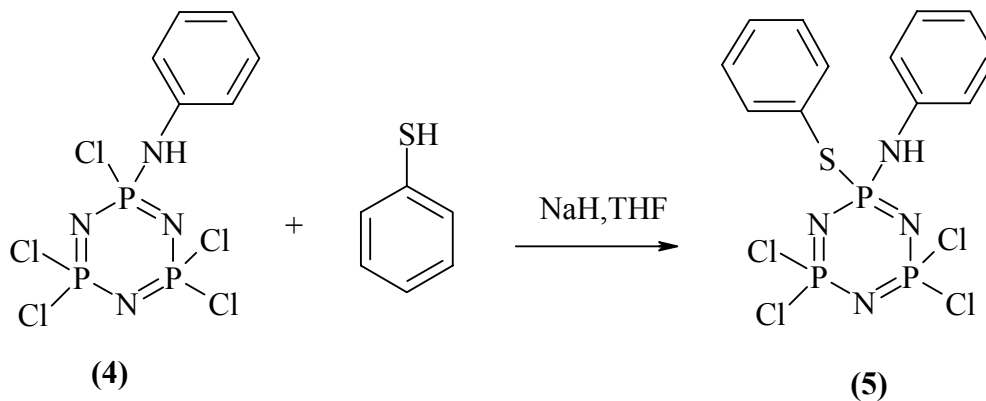
4.4.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Anilinin Reaksiyonu



Araştırma sırasında kullanılan 2-anilino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (4) Shaw ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Shaw et al., 1970].

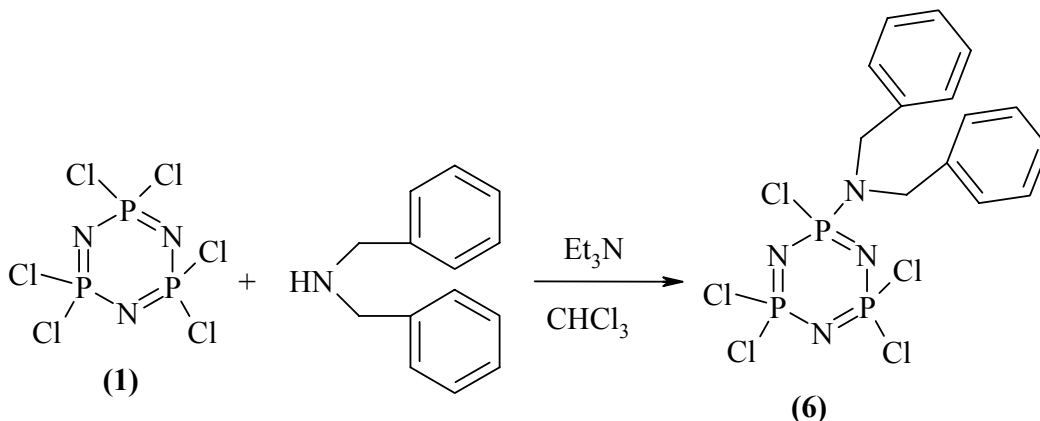
Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (1) (5.25g, 15 mmol), 200 mL asetonitrilde argon atmosferinde 250 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Anilinin (2.74 mL, 30 mmol) 5 mL asetonitrildeki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla, reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 2 gün oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek anilin hidroklorür tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü (asetonitril) döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, DCM: *n*-hekzan (2:3) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g) dolgulu kolona yüklenerek (3.5, 90 cm) sırasıyla reaksiyona girmeden kalan trimer ve ürün (4) ayrıldı. Ürün (4), 2-anilino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien, ($R_f = 0.46$, 2.5g, % 40 verim, e.n.= 94-96 °C) DCM:*n*-hekzan (1:2) çözücü sisteminde kristallendirildi.

4.4.4. 2-Anilino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (4) ile Tiyofenolün (1:1) Reaksiyonu



100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde tiyofenol (0.27 g, 2.5 mmol) 5 mL THF içerisinde çözülerek konuldu. Reaksiyon ortamı buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Reaksiyon ortamına NaH (0.1 g, 2.5 mmol) 5 mL THF'de çözünerek ilave edildi. Daha sonra 2-anilino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien'in (1g, 2.5 mmol) 30 mL tetrahidrofurandaki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı, *n*-hekzan: DCM (1:1) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (70- 230 mesh, 80 g.) dolgulu kolona (2 cm, 90 cm) yüklenerek, reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesi (4) ve ürün (5), 2-anilino-2-tiyofenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien, ($R_f = 0.49$, 0.33g, % 28 verim, e.n.=131-132 $^{\circ}\text{C}$) izole edildi.

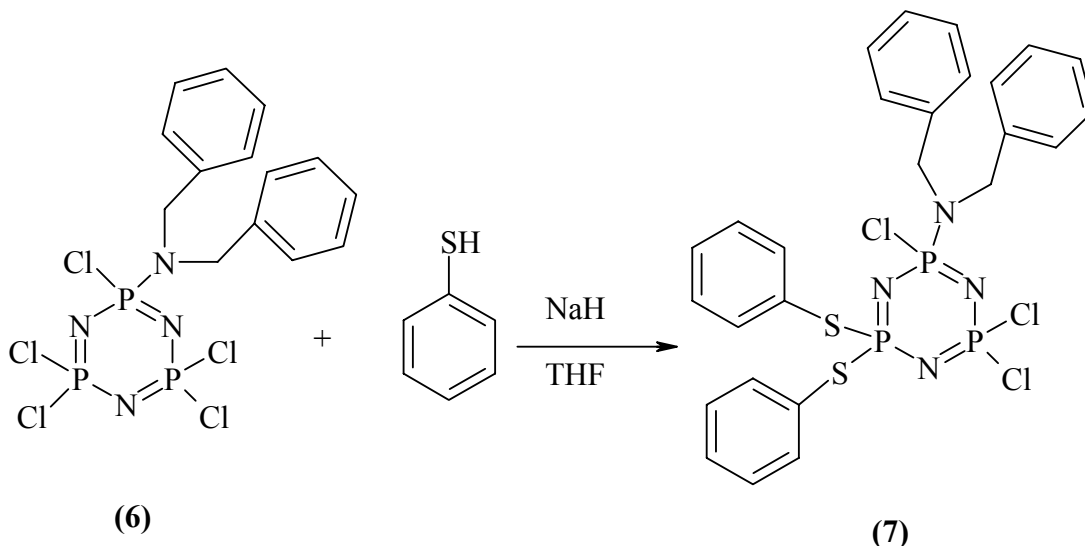
4.4.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Dibenzilaminin Reaksiyonu



Araştırma sırasında kullanılan 2-Dibenzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (6) Shaw ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Shaw et al., 1975].

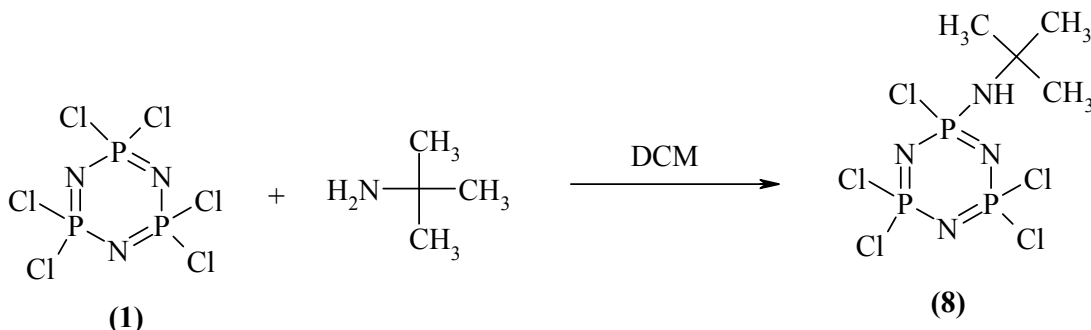
Trimer (5 g, 14 mmol), 30 mL kloroformda 100 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Daha sonra dibenzilaminin (2.76g, 14 mmol) 20 mL kloroformdaki çözeltisi ve trietilamin (1,46g, 14 mmol) reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak yağ banyosunda ısıtıldı. Reaksiyon karışımının oda sıcaklığına ($25^{\circ}\text{C} \pm 2$) gelmesi beklendi. Kloroform ise kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Dibenzilamin hidroklorür, DCM-distile su kullanılarak yapılan ekstrakte işlemi ile (3-4 kez) karışımdan uzaklaştırıldı. DCM fazları birleştirilip Na₂SO₄'la kurutuldu. Diklormetan, döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, DCM: *n*-hekzan (2:7) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgu kolona yüklenerek (3.5, 90 cm) sırasıyla reaksiyona girmeden kalan trimer ve ürün (6) ayrıldı. Ürün (6), 2-dibenzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien ($R_f = 0.40$, 1.85g, % 36 verim, e.n.=112–113 °C) DCM: *n*-hekzan (1:3.5) çözücü sisteminde kristallendirildi.

4.4.6. 2-Dibenzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (6) ile Tiyofenolün (1:1) Reaksiyonu



100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde tiyofenol (0.143 g, 1.3 mmol) 5 mL THF içerisinde çözülerek konuldu. Reaksiyon ortamı buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Reaksiyon ortamına NaH (0.02 g, 1.3 mmol) 10 mL THF'de çözünerek ilave edildi. Daha sonra 2-dibenzilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien'in (0.5 g, 1.3 mmol) 20 mL THF'deki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı G4 filtreden süzülerek NaCl tuzları ayrıldı. THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Kalan reaksiyon karışımı, THF: *n*-hekzan çözücü (1:6) sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (70- 230 mesh, 80 g.) dolgulu kolona yüklenerek, (2, 90 cm); reaksiyona girmeden kalan başlangıç maddesi (6) ve yağimsı ürün (7), 2-dibenzilamino-4,4-bistiyofenoksi-2,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien ($R_f = 0.80$, 0.1 g, % 20 verim) elde edildi.

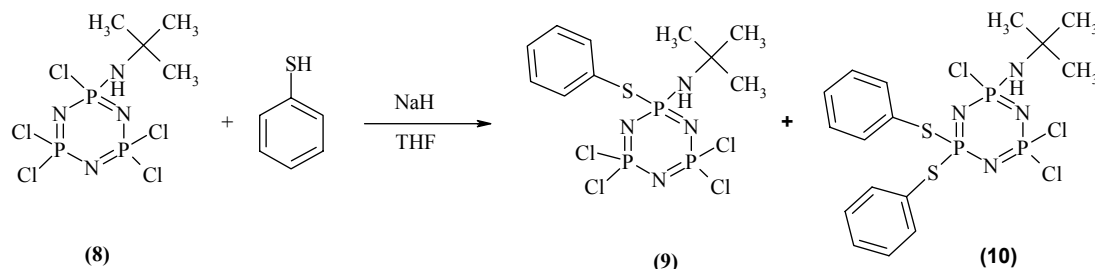
4.4.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Tersiyerbütülaminin Reaksiyonu



Araştırma sırasında kullanılan 2-tertiyerbütilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (5) Shaw ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Shaw et al., 1965].

(1) (10g, 28.7 mmol), 50 mL diklormetanda argon atmosferinde 500 mL'lik yuvarlak dipli ve üç boyunlu bir balonda çözüldü. Tersiyerbütülaminin (4.29 g, 57.4 mmol) 35 ml diklormetandaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla, reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı, TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı, sinterli filtreden (G4) süzülerek tersiyerbutilamin hidroklorür tuzları ayrıldı. DCM, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, DCM: *n*-hekzan (1:2) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 150 g.) dolgulu kolona yüklenerek (3.5, 90 cm) sırasıyla reaksiyona girmeden kalan trimer ve yağimsı ürün (8), 2-tertiyerbütilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien ($R_f = 0.56$, 5.5 g, % 24 verim) elde edildi.

4.4.8. 2-Tersiyerbütülamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien (8) ile Tiyofenolün (1:1) Reaksiyonu

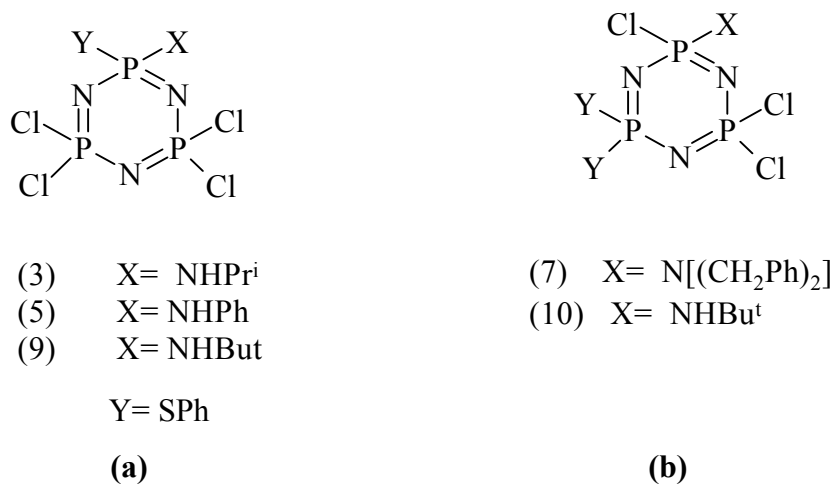


100 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli reaksiyon balonuna argon atmosferinde tiyofenol (0.108 g, 0.98 mmol) 10 mL THF'da çözülerek konuldu. Reaksiyon ortamı buz banyosu ile -5°C 'ye kadar soğutuldu. Reaksiyon ortamına NaH (0.014 g, 0.98 mmol) 15 mL THF'de çözünerek ilave edildi. Daha sonra bileşik (8) (0,5 g, 0.98 mmol) 20 mL THF'de çözülerek reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı TLC ile kontrol edilerek 24 saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. NaCl tuzları G4 filtreden süzülerek ayrıldı. THF, kısmen vakum uygulanarak döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı, THF: *n*-hekzan (1:7) çözücü sisteminin yürütücü faz olarak kullanıldığı, silikajel (230- 400 mesh, 80 g.) dolgulu kolona yüklenerek (2 cm, 90cm), başlangıç maddesi, yağimsı ürün (9), 2-tersiyerbütülamino-2-tiyofenoksi-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ($R_f = 0.65$, 0.009 g, % 2 verim) ve yağimsı ürün (10) 2-tersiyerbütülamino-4,4-bistiyofenoksi-2,6,6-triklorosiklotrifosfazatrien ($R_f = 0.55$, 0.029 g, % 6 verim) elde edildi.

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada mono süstitüe aminfosfazenlerin tiyofenol ile sübtütüsyon reaksiyonları, elde edilen siklofosfazen türevlerinin sentezi, reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi amaçlandı.

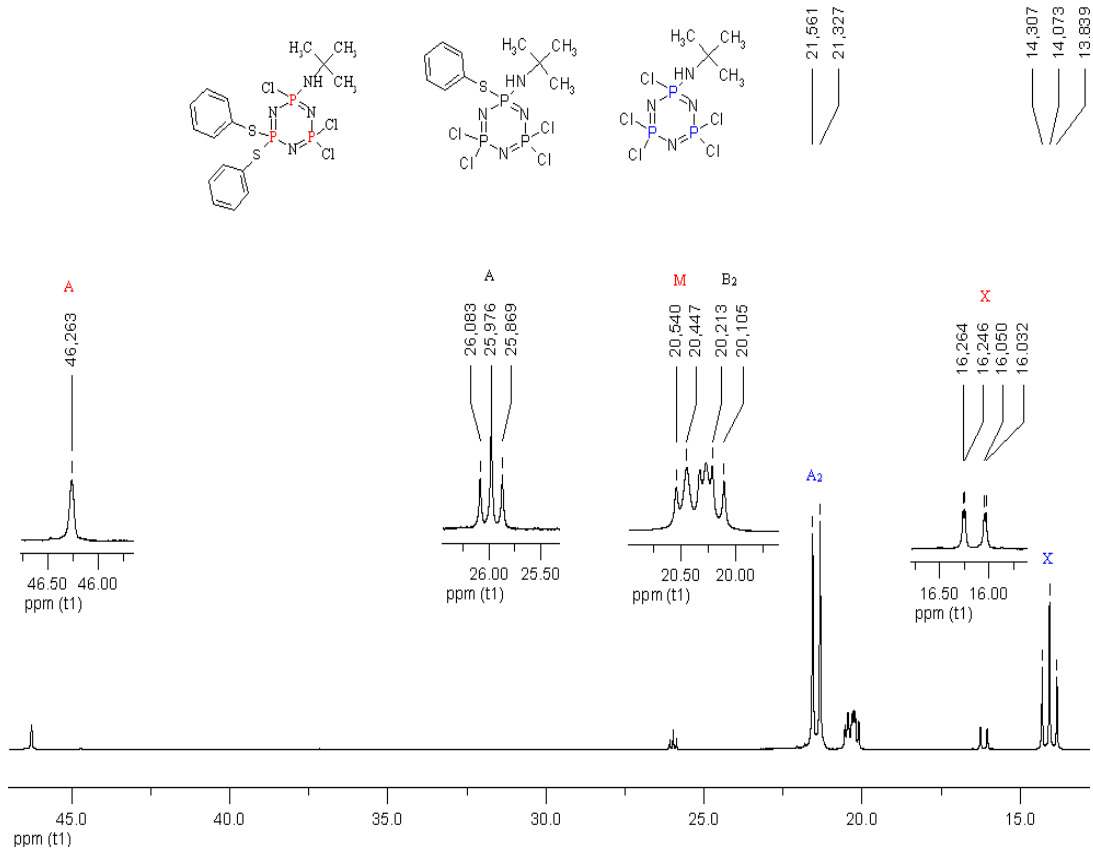
Bu amaçla önce heksaklorosiklotrifosfazatrienin izopropilamin, anilin, dibenzilamin, tersiyerbütilamin reaksiyonlarından sırası ile **(2)**, **(4)**, **(6)**, **(8)** bileşikleri sentezlendi. Daha sonra bu bileşiklerin tiyofenol ile reaksiyonları THF içerisinde sırasıyla NaH ve trietilamin bazları varlığında oda sıcaklığında bir gün manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımlarının protonla eşleşmiş ^{31}P -NMR verilerinden, sentezlenen bileşiklerin verimleri hesaplandı (Tablo 5.1). Örnek olması açısından 2-terciyerbütilamino-2,4,4,6,6-pentaklorosiklotrifosfazatrien **(8)** ile tiyofenolün NaH ve trietilamin varlığında gerçekleştirilen reaksiyon karışımlarının ^{31}P -NMR spektrumları incelendi (Spektrum 5.1-5.2). Bu spektrumlara göre, trietilamin varlığında başlangıç maddesi **(8)** tiyofenol ile sübtütüsyona uğramazken, NaH varlığında akiral ve tek kiral merkezli fosfazen bileşiklerinin oluştuğu gözlemlendi (Şekil 5.1).



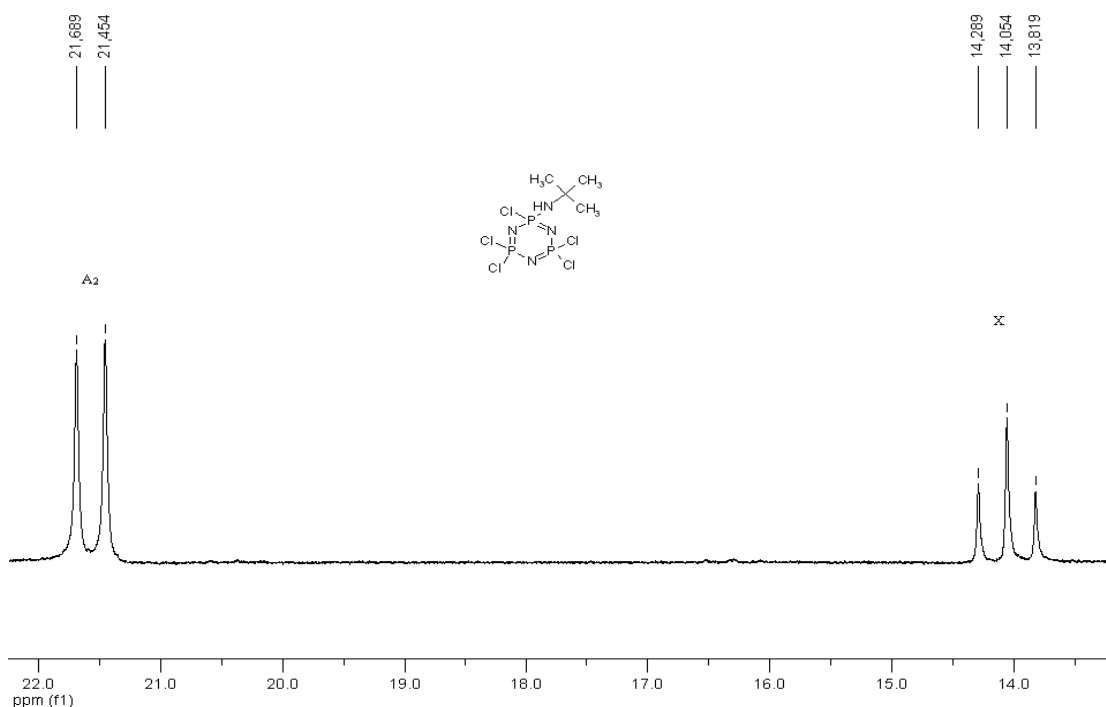
Şekil 5.1. a) Akiral b) Tek kiral merkezli siklofosfazen bileşikleri

Tablo 5.1. Siklofosfazen bileşiklerinin protonla eşleşmemiş ^{31}P NMR'larına göre verimleri

Ürün	Elde Edilen Ürünlerin Yüzdeleri (%)	
	NaH	Et_3N
3	83	-
5	35	27
7	71	5
9	4	-
10	8	-



Spektrum 5.1. (8) Bileşiğinin Tiyofenol ile NaH Varlığında Yapılan Reaksiyon Karışımının Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



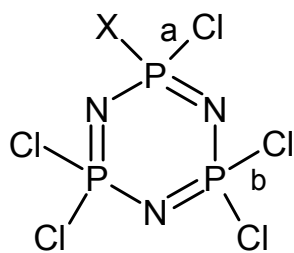
Spektrum 5.2. (8) Bileşığının Tiyofenol ile Et₃N Varlığında Yapılan Reaksiyon Karışımının Protonla Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Akiral (**3**, **5**, **9**) ve tek kiral merkezli (**10**) siklofosfazen bileşikleri ilk defa bu çalışma kapsamında sentezlendi. (**7**) bileşiği ise daha önce yapılan bir yüksek lisans tez çalışmasında sentezlendi (Ardıç H. 2009). Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen sentez yöntemi bir önceki çalışmadan farklıdır.

Gerçekleştirilen reaksiyonların mekanizmaları;

- 1) Sentezlenen bileşiklerin (**3**, **5**, **7**, **9**, **10**) ^{31}P -NMR,
- 2) Çıkış maddelerinin (**1**, **2**, **6**, **8**) tek kristal X ışını verilerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

X ışını verilerine göre bileşiklere ait **(1, 2, 6 ve 8)** a ve b bağ uzunlukları karşılaştırıldı (Şekil 5.2) (Tablo 5.2).



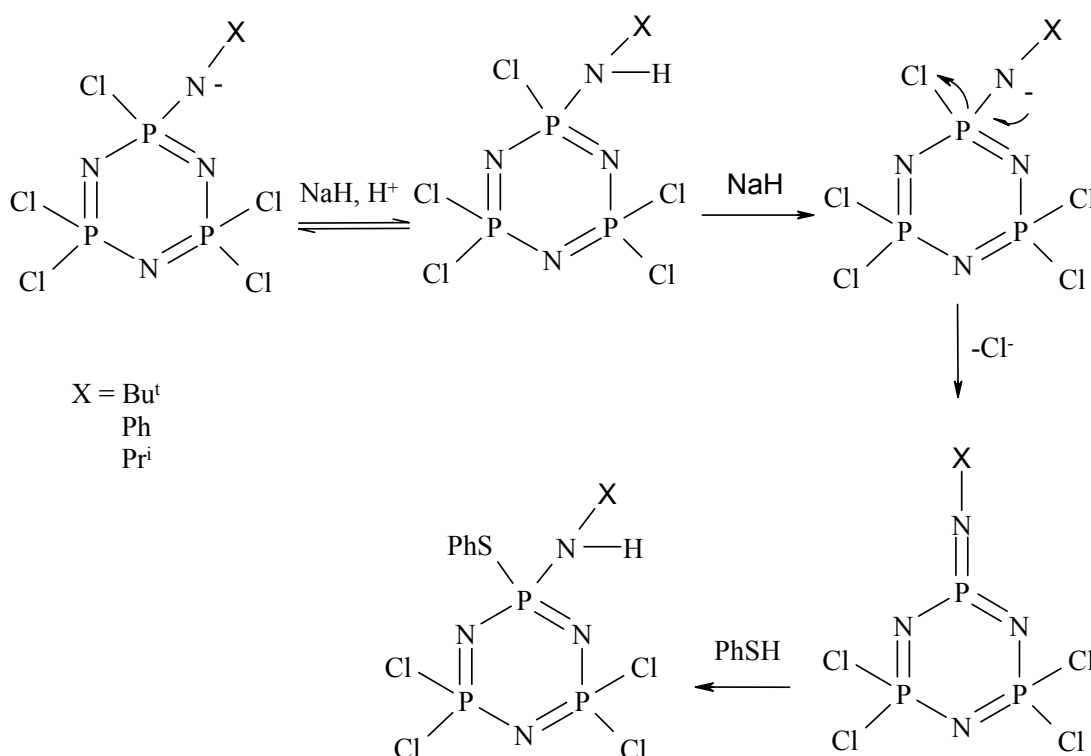
Şekil 5.2. Monosüstitüe Trimer

Bileşik	X
(1)	Cl
(2)	NHPr ⁱ
(6)	N(CH ₂) ₂ (Ph) ₂
(8)	NHBu ^t

Tablo 5.2. Monosüstitüe aminofosfazende P-Cl bağ uzunlukları

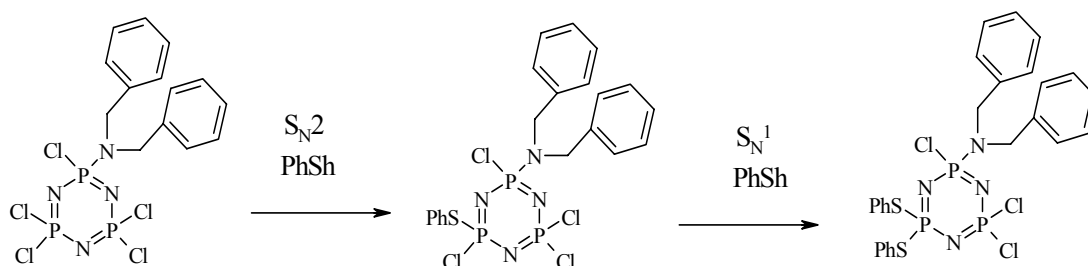
Bileşik	a (Å)	b (Å)	Literatür
(1)	1.986	1.986	[Bullen G.J. 1971]
(2)	2.010	1.983	[Bullen G.J. 1981]
(6)	2.041	1.997	[Beşli S. 2002]
(8)	2.017	1.991	[Bartlett S.W. 2006]

Fosfazen halkasına elektron veren bir grup bağlandığında, XNH-P-Cl grubundaki P-Cl bağının, PCl_2 grubundakine göre daha uzun olduğu gözlemlendi. Dolayısıyla bu bağın kopması daha kolaydır. Sonuç olarak, PCl(NHX) 'de gözlenen nükleofilik süstitüsyonların proton tutulması / klor ayrılması mekanizması üzerinden yürüdüğü gözlemlendi (Şekil 5.3). Önerilen bu mekanizma daha önce yapılan çalışmalar ile desteklenmektedir [Lensink C.B. 1984, Bartlett S.W. 2006, Coles et al. 2007].



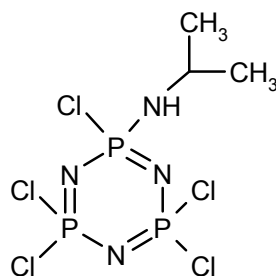
Şekil 5.3. Proton tutulması / klor ayrılması mekanizması

Dibenzilamino grubunun sterik etkisinden dolayı (7) bileşiğinin önce S_N2 daha sonra S_N1 mekanizmaları üzerinden sentezlendiği düşünülmektedir. Önerilen bu mekanizma daha önce yapılan çalışmalarla desteklenmektedir [Ok-Sang Jung et al. 1996].



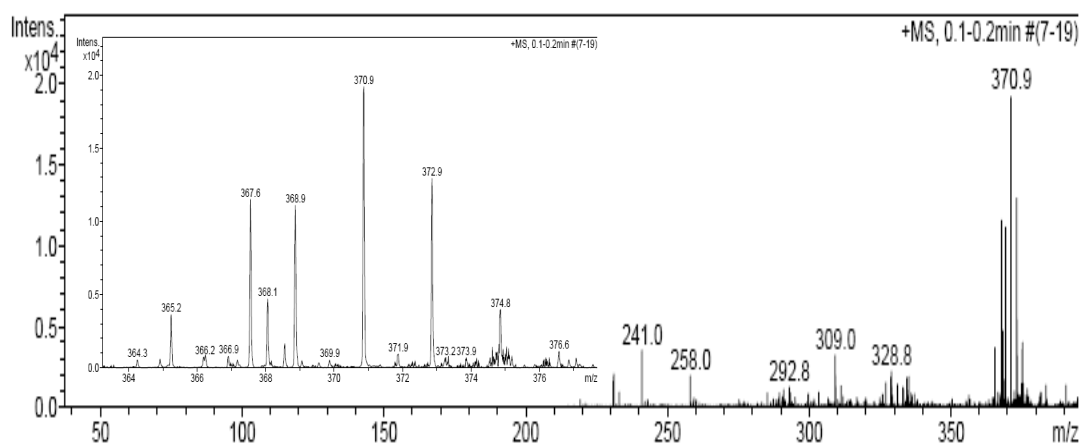
Sentezlenen her bir bileşiğin yapısı kütle spektrometrisi, ^1H -NMR (2, 3, 7), ^{31}P -NMR ölçümlerinden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Yapı analizlerine ait bulgular spektrumlarla birlikte açıklandı.

5.1. (2) Bileşiğinin Yapı Analizi



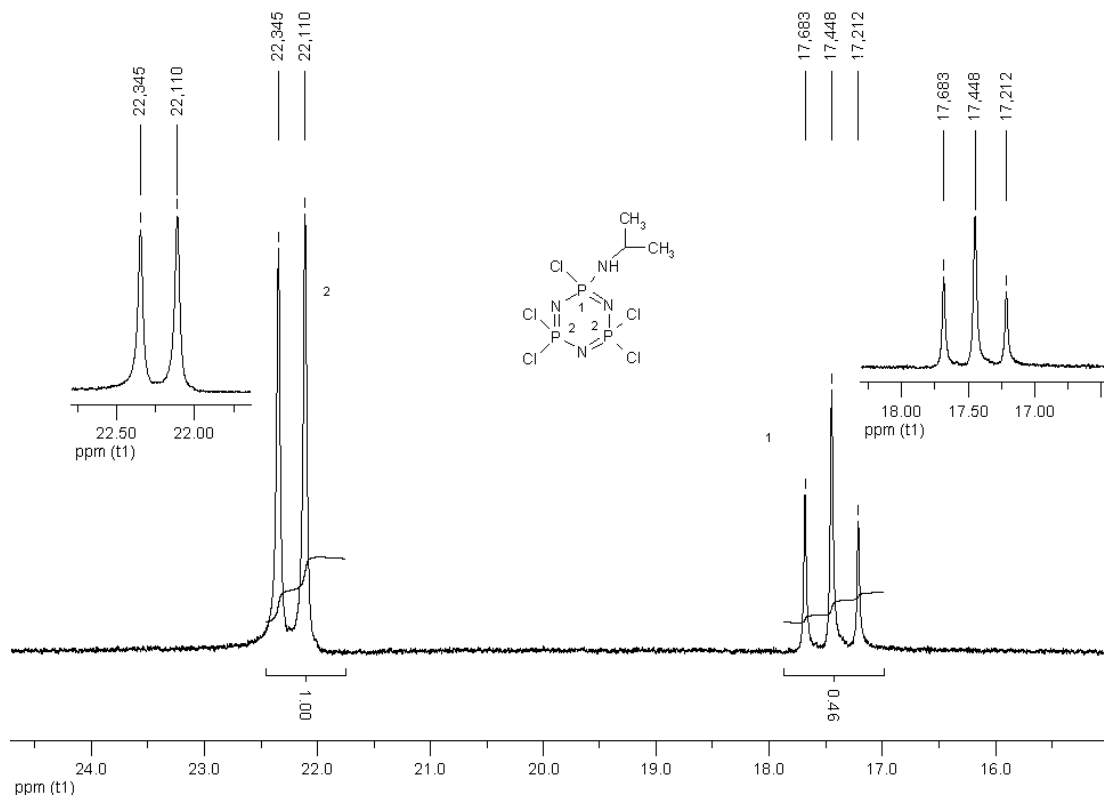
Şekil 5.4. (2) Bileşiğinin Yapısı

(2) Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyon piki (hesaplanan 370.9 g/mol) 370.9 m/z'de gözlenmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü beş klor atomunun varlığını doğrulamaktadır (Spektrum 5.3).



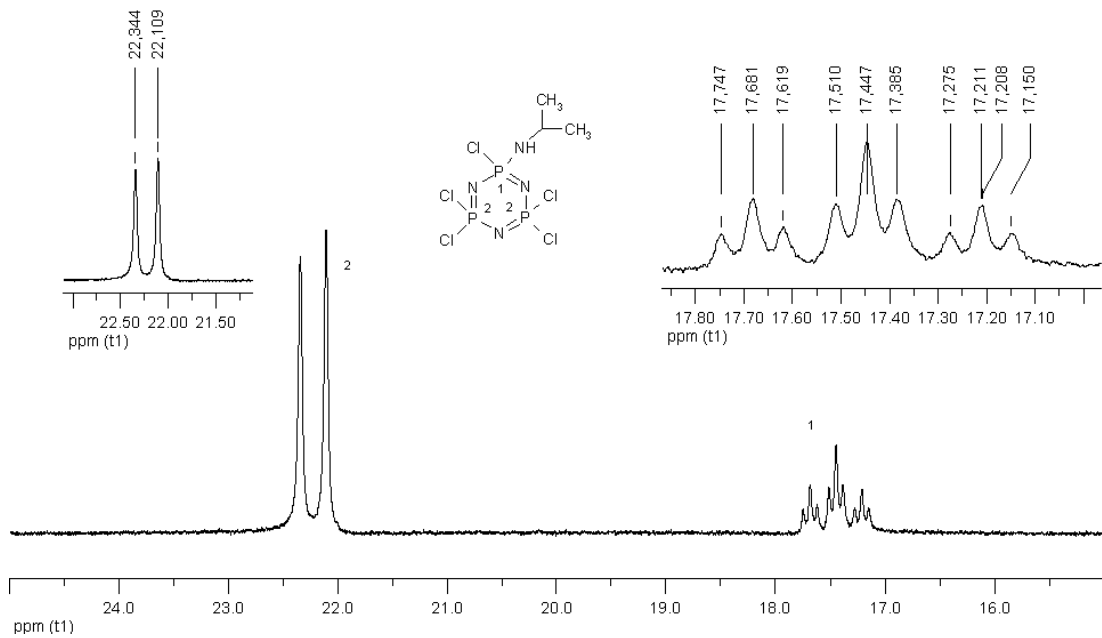
Spektrum 5.3. (2) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

(2) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu**, A_2B spin sistemindedir. $\delta=17.44$ ppm'de $\text{P}[(\text{NHPr}^i)\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomu rezonansa gelmiştir ve bu pik $[\text{PCl}_2]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}} = 47.6$ Hz) yarılmıştır. $\delta=22.22$ ppm' de rezonansa gelmiş olan ikili pik ise $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomuna ait olup $\text{P}[(\text{NHPr}^i)\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 47.6$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri ise 1:0.46 olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.4).



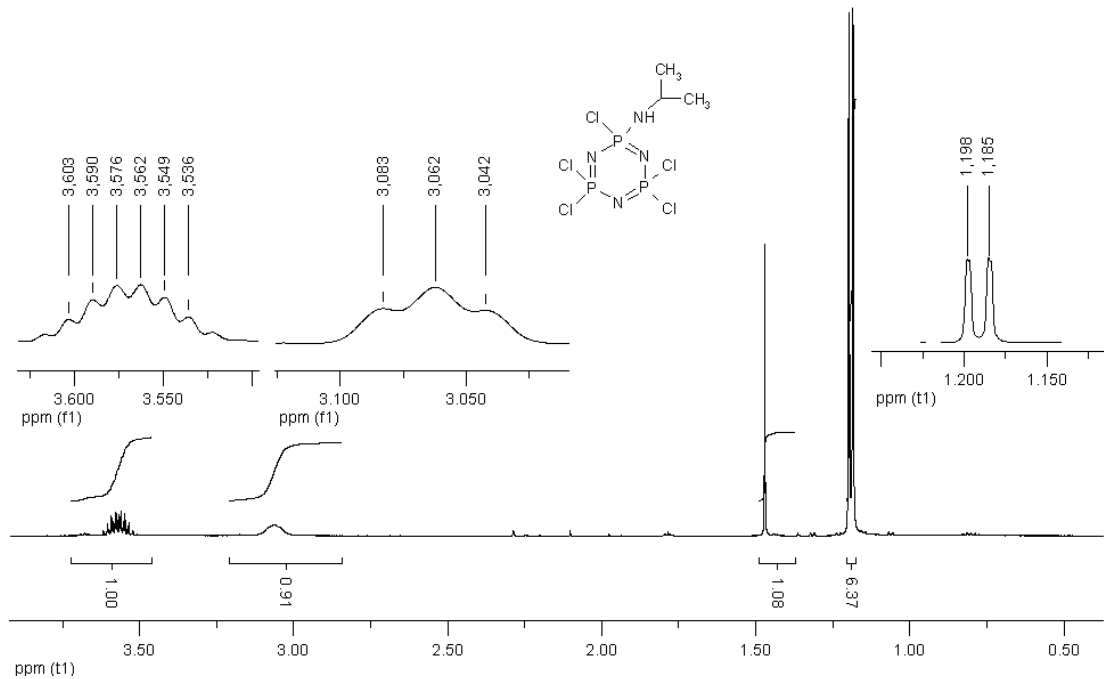
Spektrum 5.4. (2) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(2) Bileşiğinin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=17.4$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}[(\text{NHPr}^i)\text{Cl}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomlarından üçe, komşu azot atomu üzerinde bulunan protondan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta=22.2$ ppm' de rezonansa gelmiş olan $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır (Spektrum 5.5).



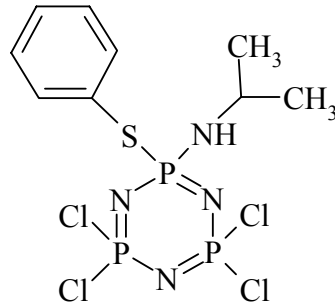
Spektrum 5.5. (2) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

(2) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=1.92$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, izopropilamin grubundaki CH_3 protonlarına aittir. Komşu CH protonundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta=1.47$ ppm'deki pik CDCl_3 içinde kalmış olan suyun protonuna aittir. $\delta=3.06$ ppm'de -NH protonuna ait pik rezonansa gelmiştir. Komşu CH grubu üzerinde bulunan protondan ve fosfor atomundan dolayı yarılmıştır. $\delta=3.57$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, izopropilamin grubundaki CH protonuna aittir. Komşu CH_3 grubundaki protonlardan, NH protonundan ve fosfor atomundan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. İntegral değerleri de sırasıyla; 1.0:0.91:6.37 olup; sırasıyla 1:1:6 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 5.6).



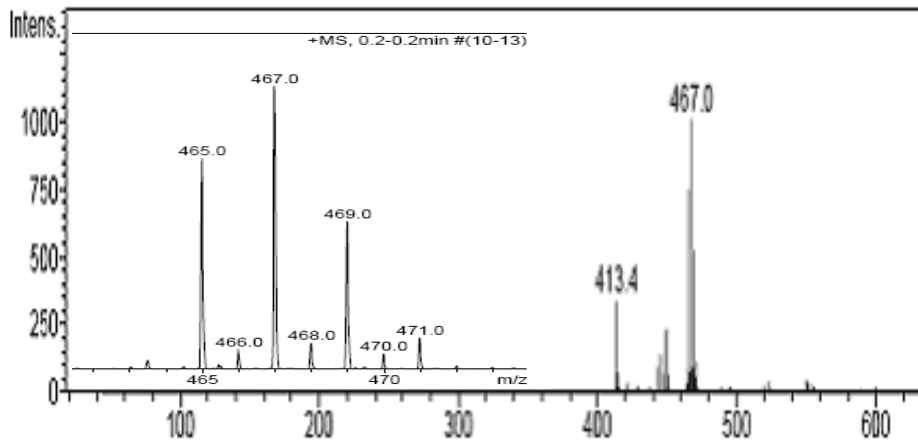
Spektrum 5.6. (2) Bileşiğinin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu

5.2. (3) Bileşiğinin Yapı Analizi



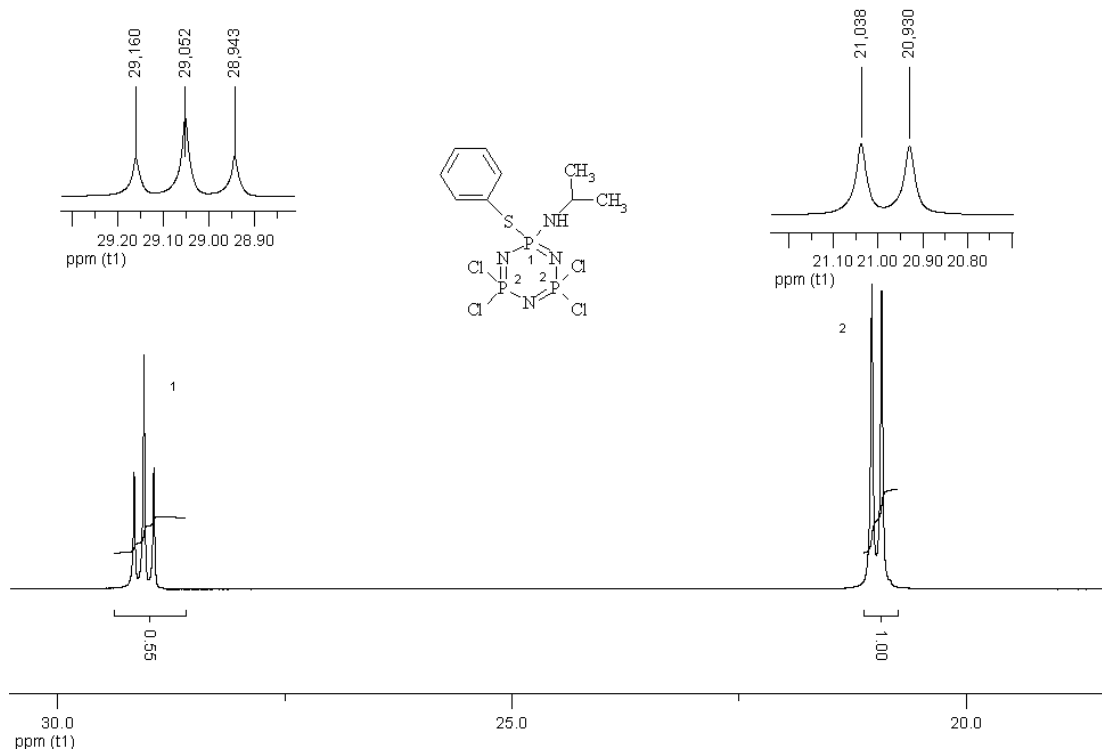
Şekil 5.5. (3) Bileşiğinin Yapısı

(3) Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (hesaplanan 444.03 g/mol) moleküler iyon piki 23 fazla görünmektedir. Bu da bize iyonlaşma sırasında veya reaksiyonda yapıya sodyum iyonunun katıldığını gösterir. Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü dört klor atomunun varlığını doğrulamaktadır (Spektrum 5.7).



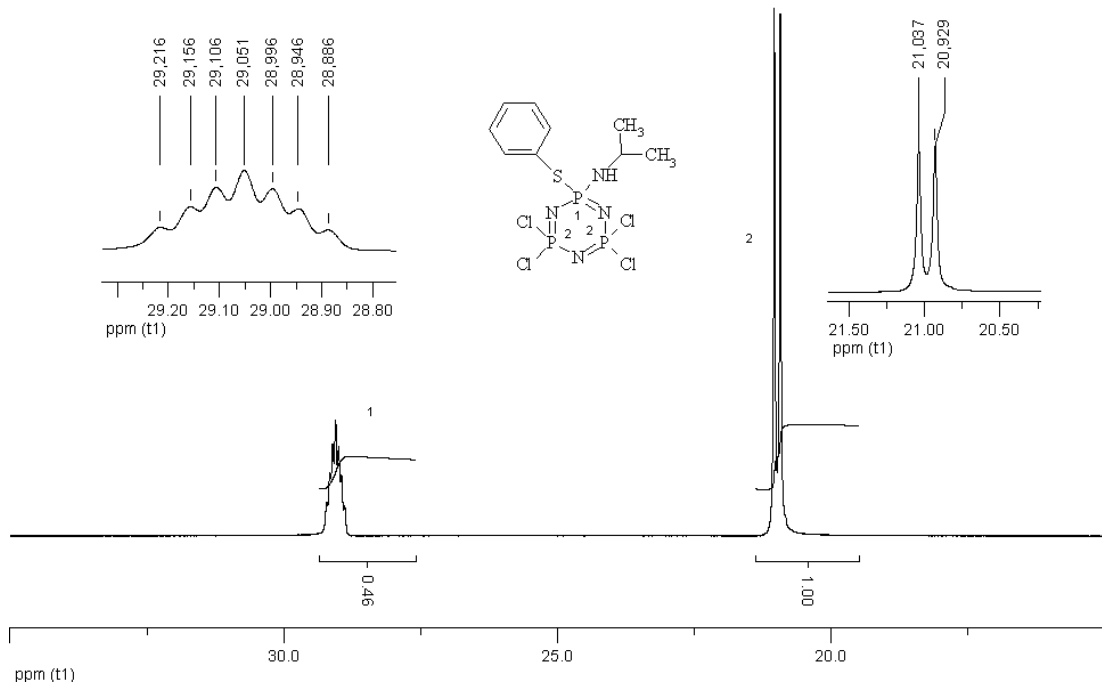
Spektrum 5.7. (3) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

(3) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu**, AX_2 spin sistemindedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=29.05$ ppm' de $\text{P}[(\text{NHPr}^i)\text{SPh}]$ grubundaki fosfor atomu rezonansa gelmiştir ve bu pik $[\text{PCl}_2]$ gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ($^2J_{\text{PNP}} = 21.9$ Hz) yarılmıştır. $\delta=20.98$ ppm' de rezonansa gelmiş olan ikili pik ise $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomuna ait olup $\text{P}[(\text{NHPr}^i)\text{SPh}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 21.9$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri ise 0.55:1 olup sırasıyla 1:2 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.8).



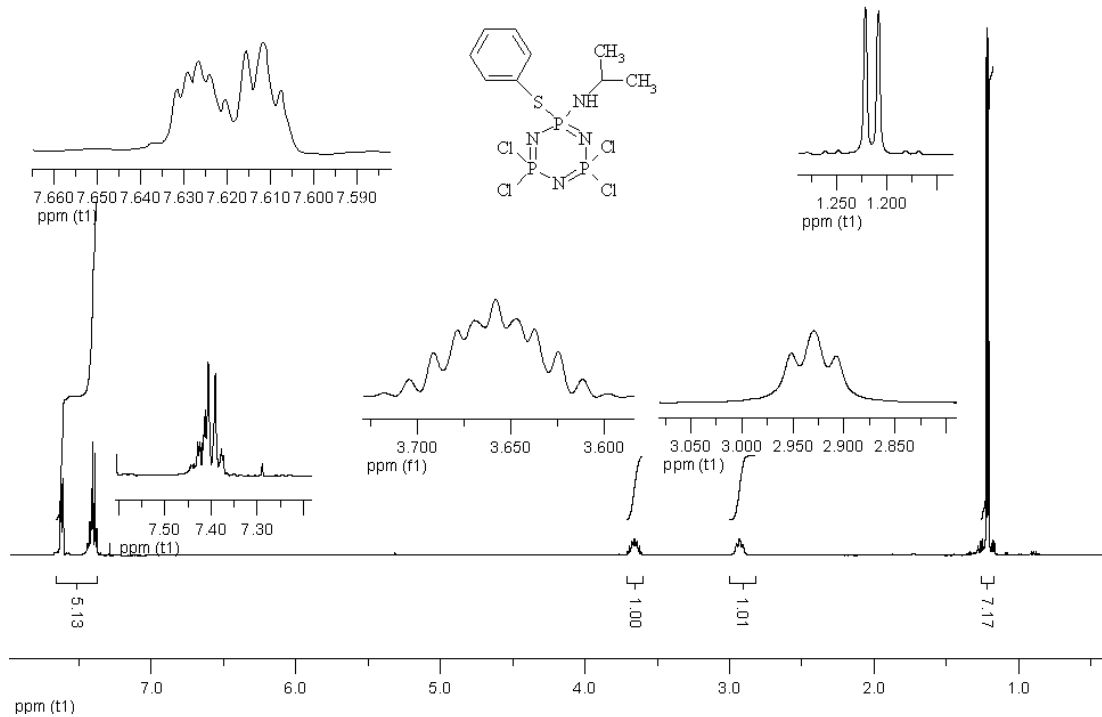
Spektrum 5.8. (3) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(3) Bileşiğinin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** incelendiğinde $\delta=20.98$ ppm'deki $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=29.05$ ppm'deki çoklu pik, $\text{P}[(\text{NHPr}^i)\text{SPh}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından, komşu azot atomu üzerinde bulunan NH'dan ve benzen halkası üzerindeki protonlardan dolayı çoklu pik olarak yarılmıştır (Spektrum 5.9).



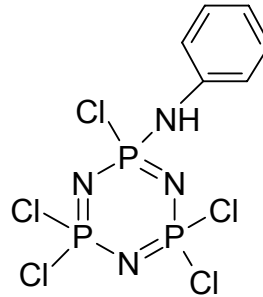
Spektrum 5.9. (3) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

(3) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta=1.21$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, izopropilamin grubundaki CH_3 protonlarına aittir. Bağlı bulundukları CH protonundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta=2.93$ ppm'de -NH protonuna ait pik rezonansa gelmiştir. Fosfor atomu ve CH protonundan dolayı triplet şeklinde yarılmıştır. $\delta=3.65$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, izopropilamin grubundaki CH protonuna aittir. Komşu CH_3 grubundaki protonlardan, NH protonundan ve fosfor atomundan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. $\delta=7.4$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik *o*-karbon atomlarının protonlarına aittir. $\delta=7.6$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik *m*- ve *p*-karbon atomlarının protonlarına aittir. İntegral değerleri de sırasıyla; 5.21:1.00:1.01:7.13 olup; sırasıyla 5:1:1:6 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 5.10).



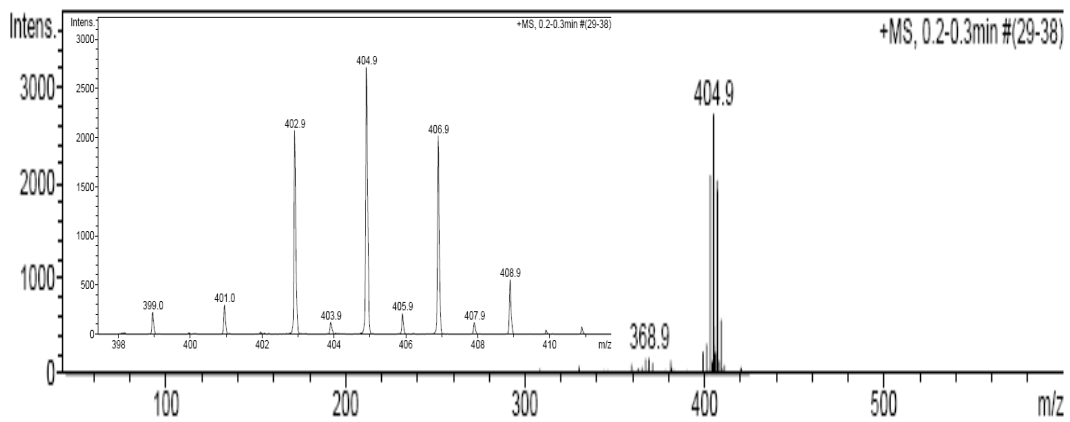
Spektrum 5.10. (3) Bileşiğinin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu

5.3. (4) Bileşiğinin Yapı Analizi



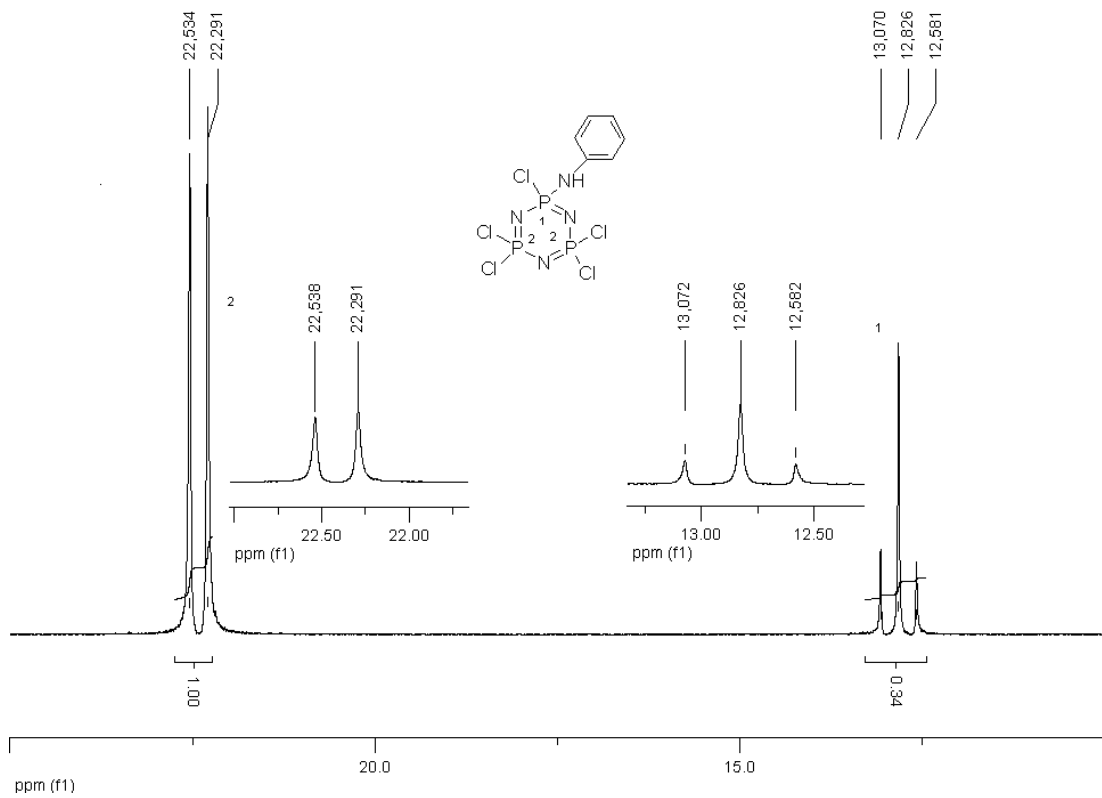
Şekil 5.6. (4) Bileşiğinin Yapısı

(4) Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, moleküler iyon piki (hesaplanan 404.9 g/mol) 404.9 m/z’de gözlenmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü beş klor atomunun varlığını doğrulamaktadır (Spektrum 5.9).



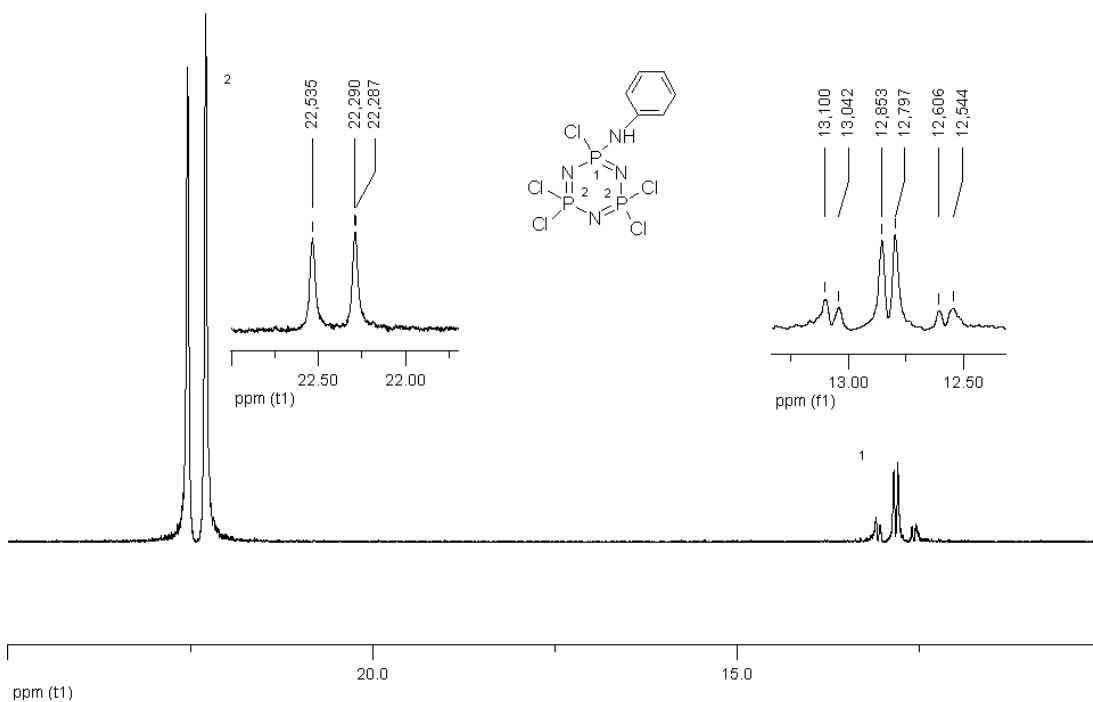
Spektrum 5.11. (4) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

(4) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda**, A_2X spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=22.4$ ppm'de görülen ikili pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{P}(\text{NHPh})\text{Cl}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=49.6$ Hz). $\delta=12.8$ ppm'de $[\text{P}(\text{NHPh})\text{Cl}]$ grubunun fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}= 49.6$ Hz). İntegral değerleri 1.00:0.34 olup sırasıyla 2:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 5.12)



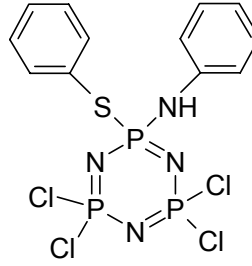
Spektrum 5.12. (4) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(4) Bileşiğinin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** incelendiğinde $\delta=22.4$ ppm'deki $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=12.8$ ppm'deki pik, $[\text{P}(\text{NHPh})\text{Cl}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, fosfor atomlarından dolayı üçe, komşu azot atomu üzerinde bulunan protondan dolayı ikiye yarılmıştır (Spektrum 5.13).



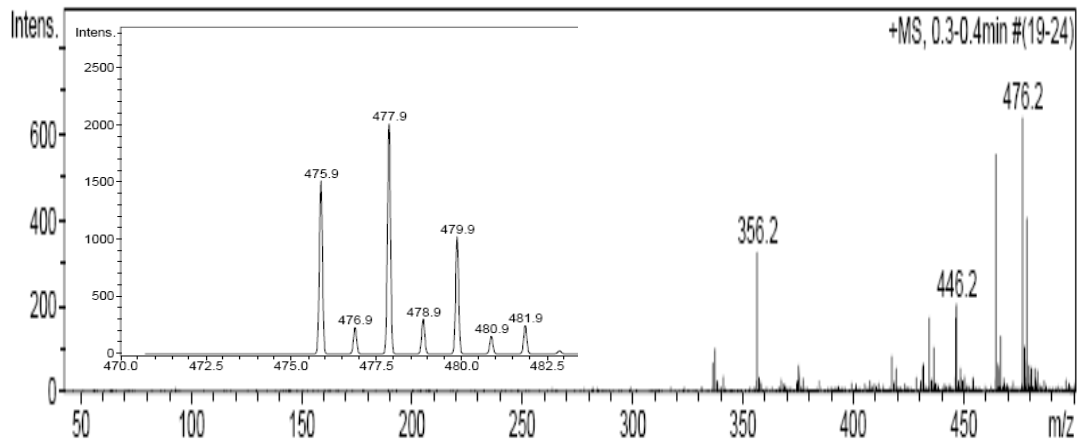
Spektrum 5.13. (4) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

5.4. (5) Bileşiğinin Yapı Analizi



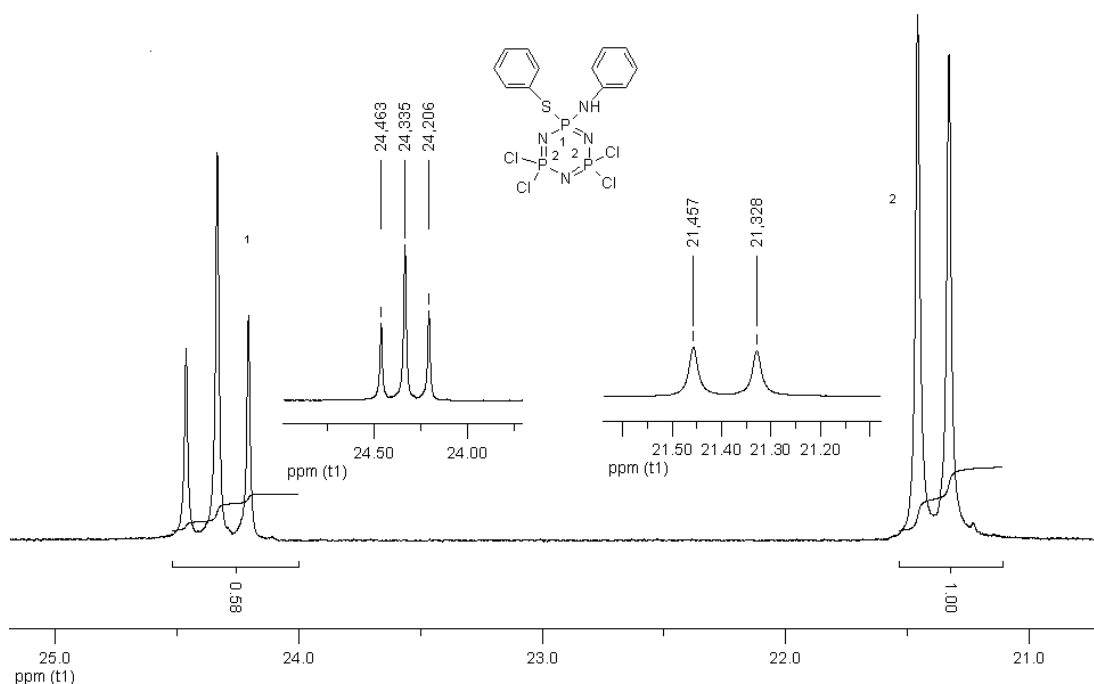
Şekil 5.7. (5) Bileşiğinin Yapısı

(5) Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (hesaplanan 476.2 g/mol) moleküler iyon piki 476.2 m/z’de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü dört klor atomunun varlığını doğrulamaktadır (Spektrum 5.14).



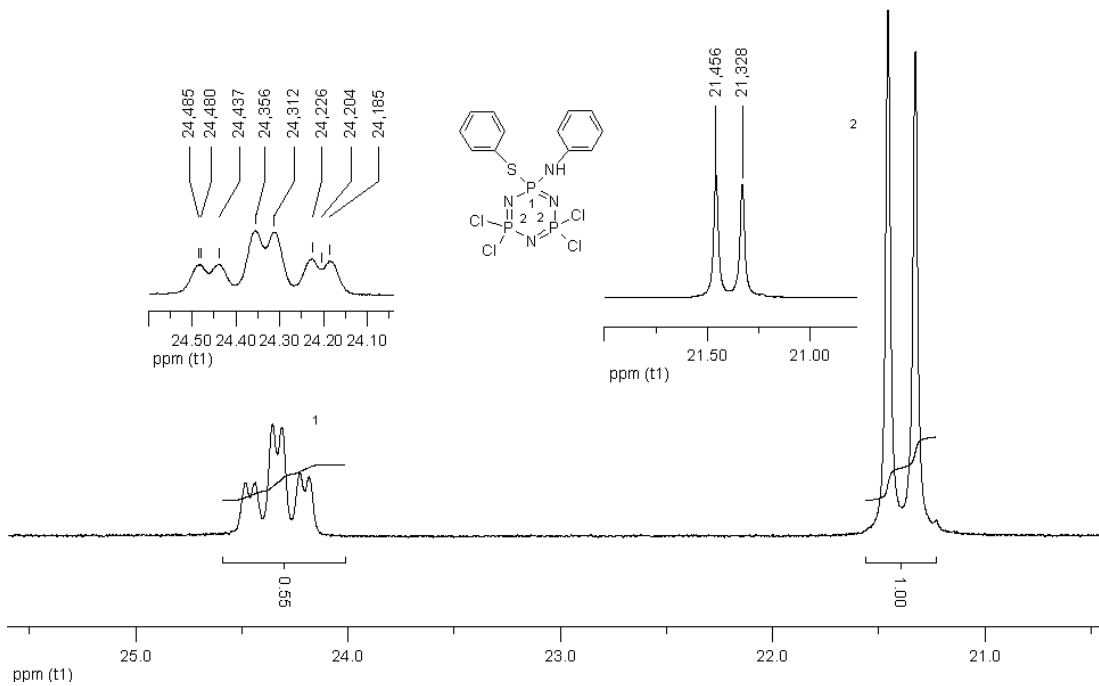
Spektrum 5.14. (5) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

(5) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** incelendiğinde AB_2 spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 21.4$ ppm'de görülen ikili pik, PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup $[\text{P}(\text{SPh})(\text{NHPh})]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ayrılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=25.9$ Hz). $\delta = 24.3$ ppm'de $[\text{P}(\text{SPh})(\text{NHPh})]$ grubunun fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}}=25.9$ Hz). İntegral değerleri 0.58:1.00 olup sırasıyla 1:2 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 5.15).



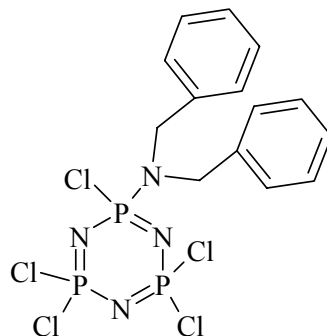
Spektrum 5.15. (5) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(5) Bileşiğinin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** incelendiğinde $\delta=21.4$ ppm'deki $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=24.3$ ppm'deki pik, $[\text{P}(\text{SPh})(\text{NHPh})]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, PCl_2 gruplarında bulunan fosfor atomlarından dolayı üçe ve komşu azot atomu üzerinde bulunan protondan dolayı ikiye yarılmıştır (Spektrum 5.16).



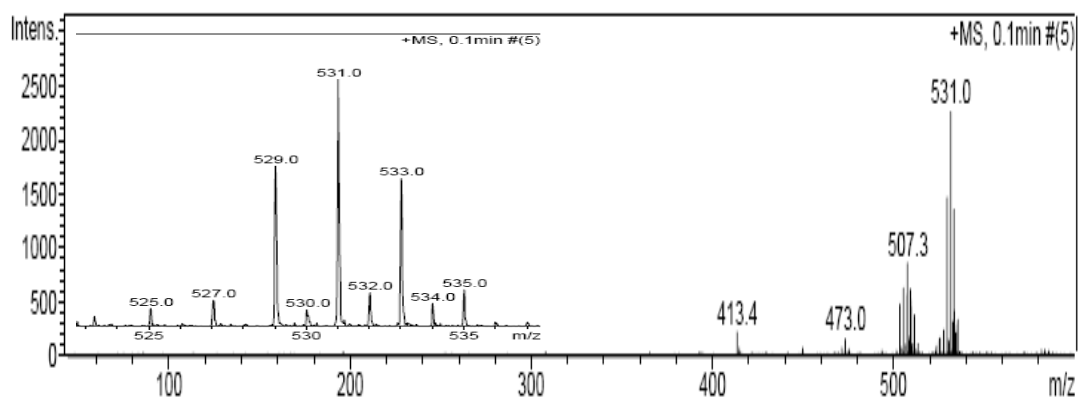
Spektrum 5.16. (5) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

5.5. (6) Bileşiğinin Yapı Analizi



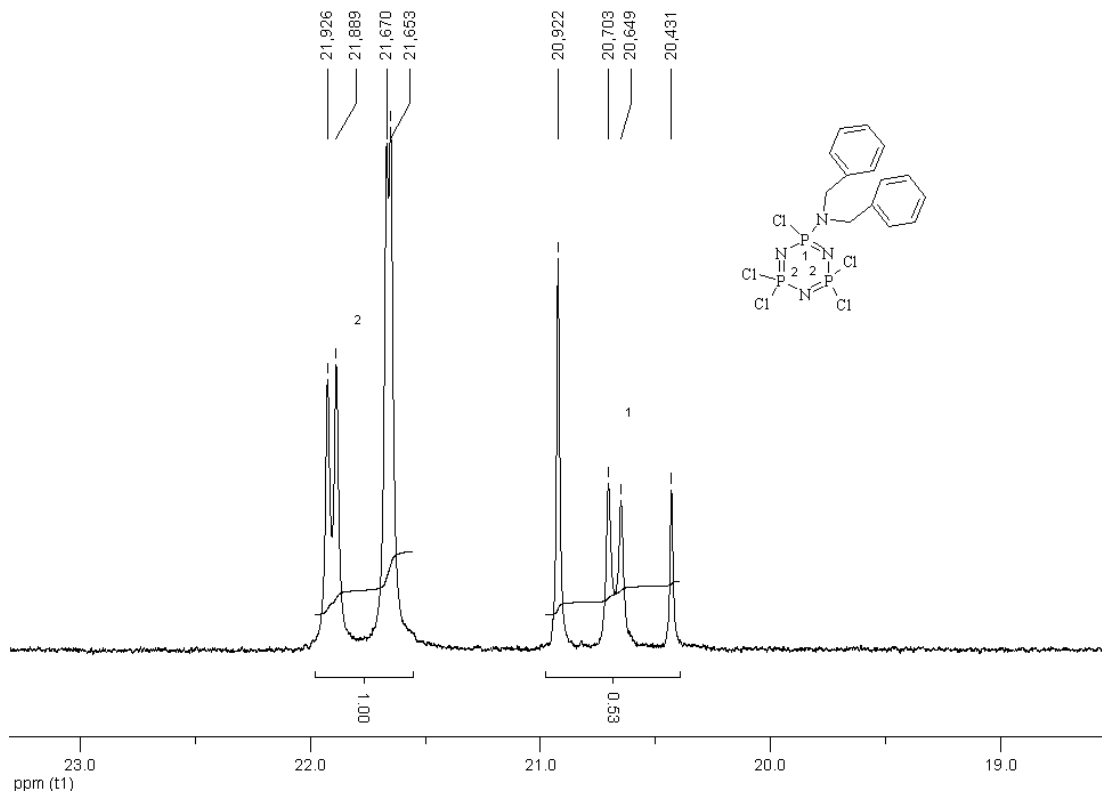
Şekil 5.8. (6) Bileşiğinin Yapısı

(6) Bileşiğinin ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda, (hesaplanan 508.48 g/mol) moleküler iyon piki 23 fazla görünmektedir. Bu da bize iyonlaşma sırasında veya reaksiyonda yapıya sodyum iyonunun katıldığını gösterir. Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü beş klor atomunun varlığını doğrulamaktadır (Spektrum 5.17).



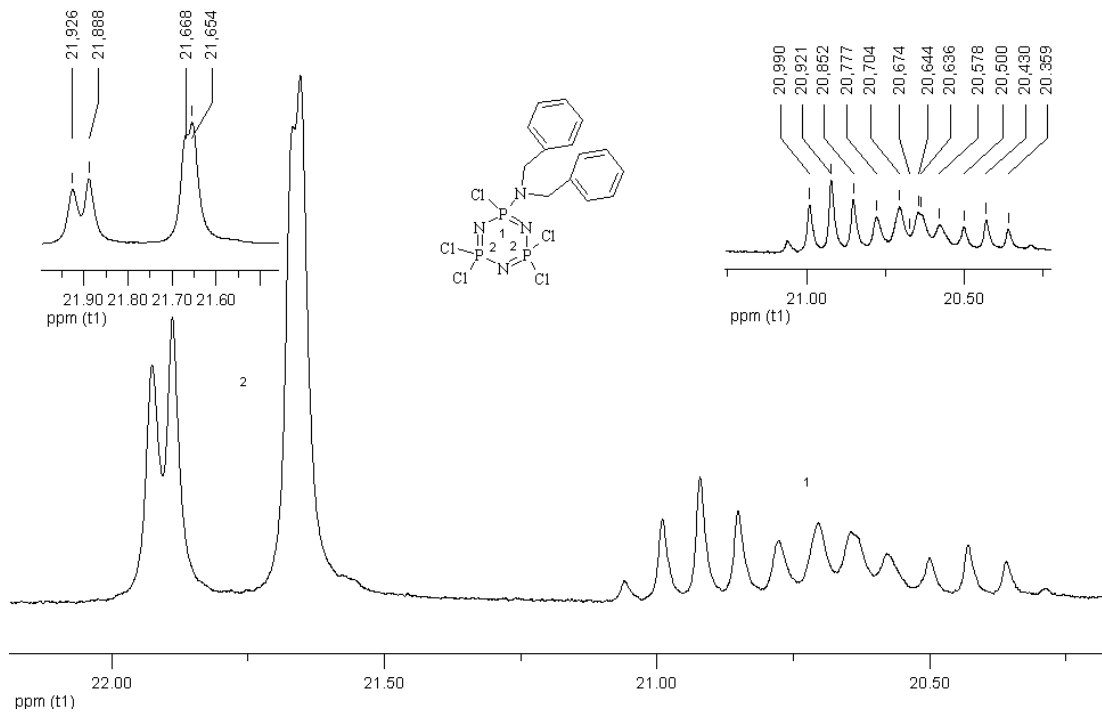
Spektrum 5.17. (6) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

(6) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** A_2B spin sisteminde, ikinci dereceden bir spektrum olup çatı etkisi görülmektedir. $\delta=20.7$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2]\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomuna aittir ($^2J_{\text{PNP}}=36.81$ Hz). $\delta=21.77$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomuna aittir ($^2J_{\text{PNP}}=36.81$ Hz). Bu spektruma ait integral değerleri ise 1:0.53 olup sırasıyla 2:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.18).



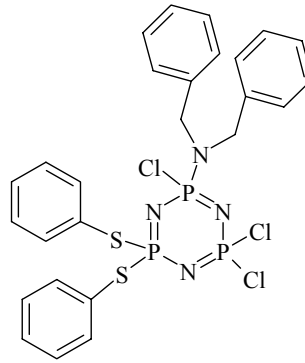
Spektrum 5.18. (6) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(6) Bileşiğinin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=20.7$ ppm'de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2]\text{Cl}$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomlarından, komşu karbon atomu üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. $\delta=21.77$ ppm'de rezonansa gelmiş olan $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır (Spektrum 5.19).



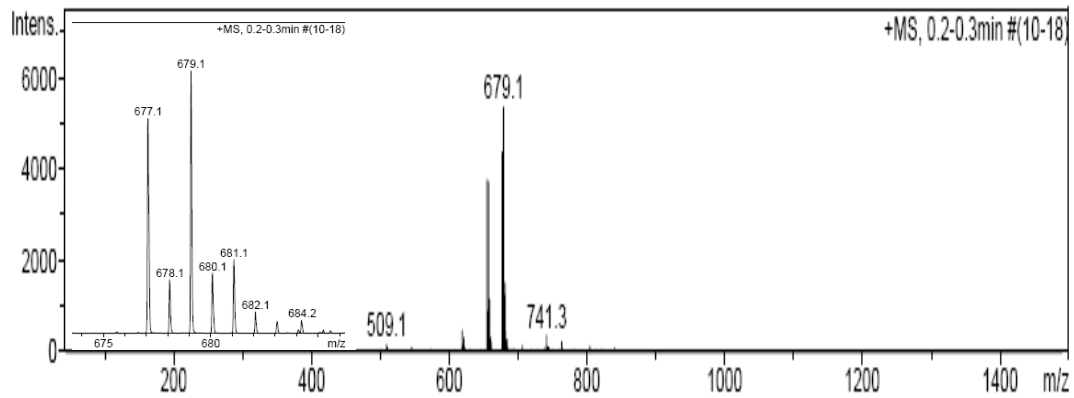
Spektrum 5.19. (6) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

5.6. (7) Bileşiğinin Yapı Analizi



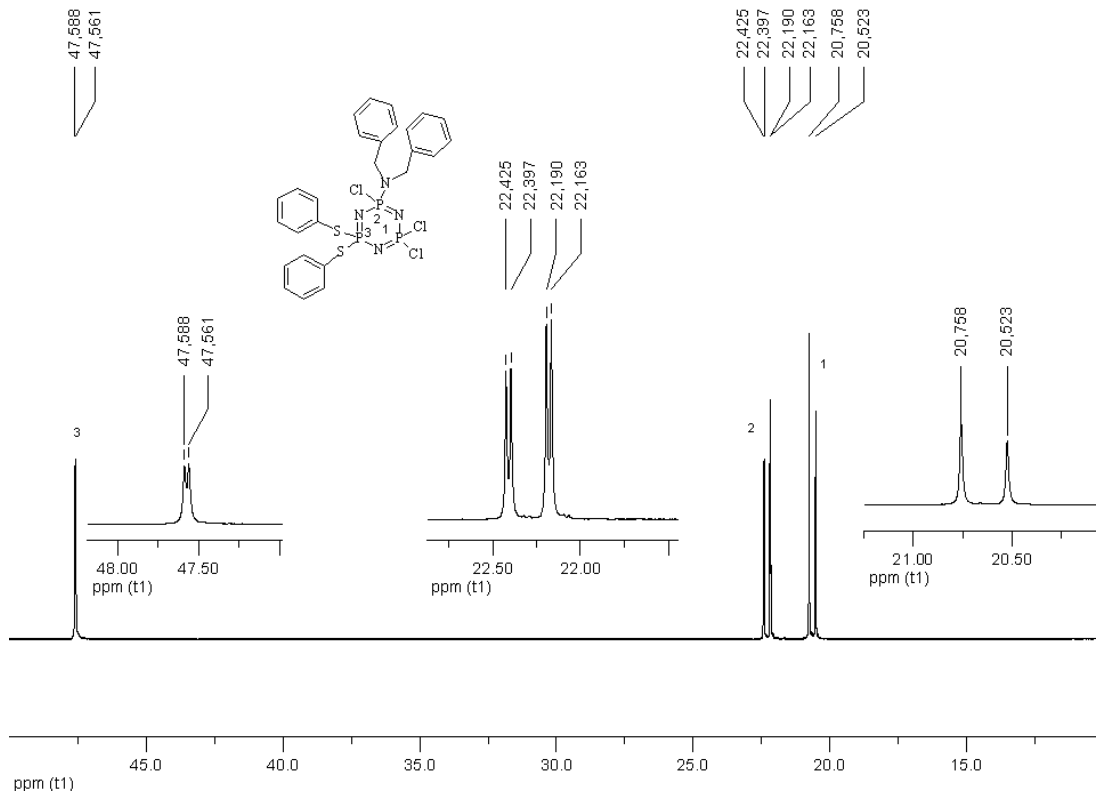
Şekil 5.9. (7) Bileşiğinin Yapısı

(7) Bileşiğinin **ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda** (hesaplanan 655.92 g/mol) moleküler iyon piki 23 fazla görünmektedir. Bu da bize iyonlaşma sırasında veya reaksiyonda yapıya sodyum iyonunun katıldığını gösterir. Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü üç klor atomunun varlığını doğrulamaktadır (Spektrum 5.20).



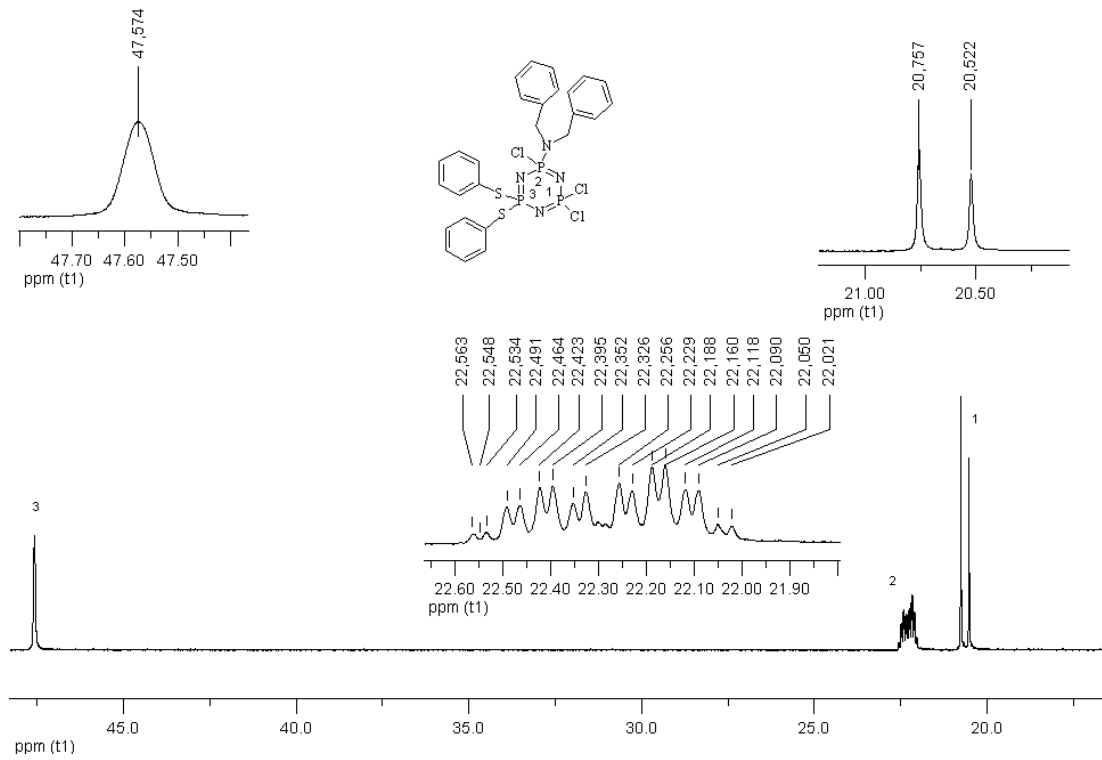
Spektrum 5.20. (7) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

(7) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** AMX spin sistemindedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 47.5$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}(\text{SPh})_2$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2]\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomuyla ($^2J_{\text{PNP}} = 5.6$ Hz)'de eşleşerek ikiye yarılmıştır. $\delta = 22.3$ ppm'de $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2]\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi pik görülmektedir. Bu pik PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 47.5$ Hz), $\text{P}(\text{SPh})_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 5.6$ Hz) yarılmıştır. $\delta = 20.65$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, PCl_2 grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2]\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 47.5$) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri ise 1:0.86:1.32 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.21).



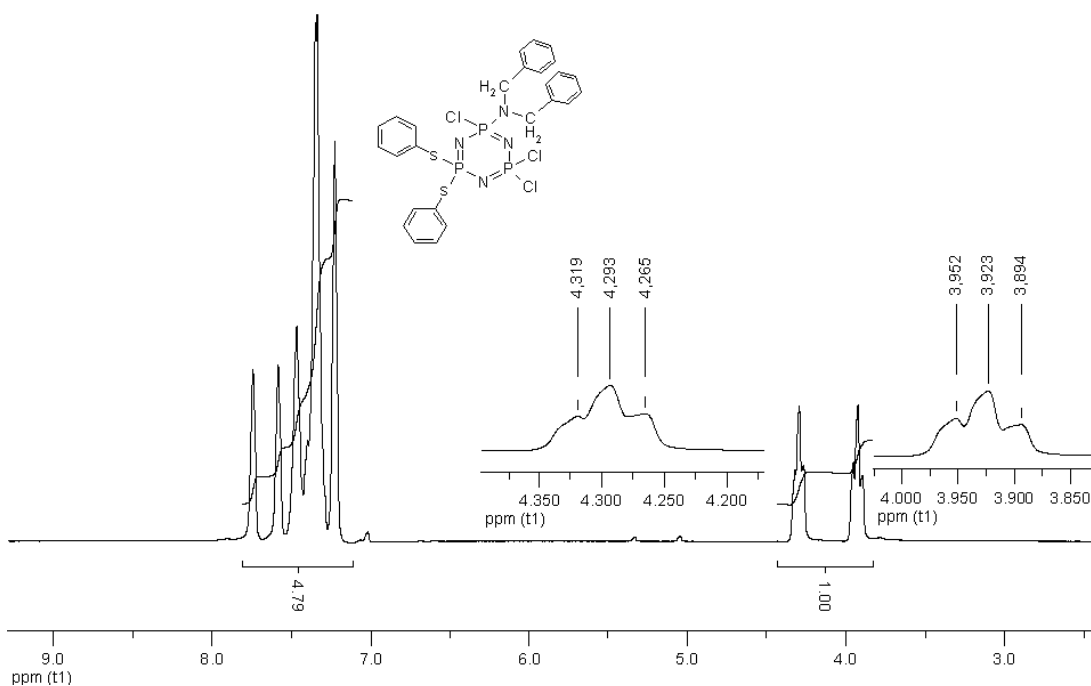
Spektrum 5.21. (7) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(7) Bileşiğinin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda**, $\delta=22.3$ ppm'de rezonansa gelmiş olan çoklu pik, $\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{Ph})_2]\text{Cl}$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir. Bu pik, $[\text{PCl}_2]$ grubundaki fosfor atomlarından, komşu karbon atomu üzerinde bulunan protonlardan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. $\delta=47.5$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}(\text{SPh})_2$ grubundaki fosfor atomuna aittir. $\delta=20.65$ ppm'de rezonansa gelmiş olan $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır (Spektrum 5.22).



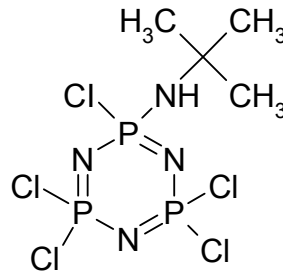
Spektrum 5.22. (7) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

(7) Bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, $\delta = 3.92$ ve $\delta = 4.29$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pikler, dibenzilamin grubundaki CH_2 protonlarına aittir. Bağlı bulundukları fosfor atomundan ve aynı karbon üzerindeki protonlardan dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 7.22\text{--}7.74$ ppm arasında dibenzilamin grubundaki aromatik halka üzerinde bulunan CH protonları ve tiyofenol grubundaki aromatik halka üzerinde bulunan CH protonları rezonansa gelmiştir. Bu piklerin iç içe geçtiği görülmektedir. İntegral değerleri de sırasıyla; 4.79:1.00 olup; sırasıyla 20:4 protona karşılık gelmektedir (Spektrum 5.23).



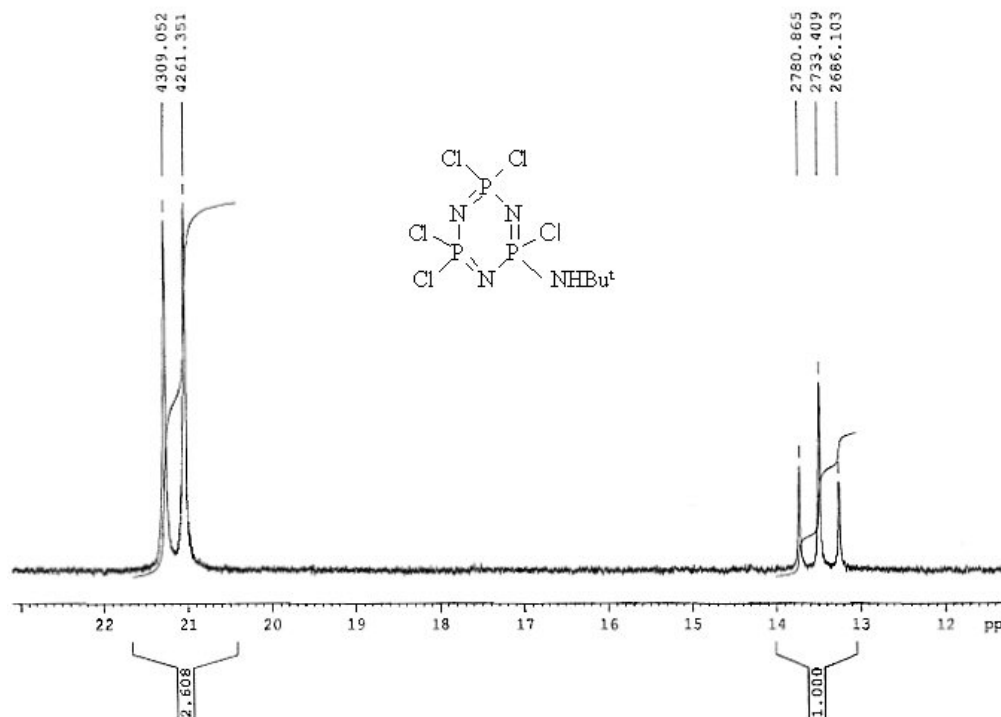
Spektrum 5.23. (7) Bileşiğinin Fosfor İle Eşleşmiş ^1H NMR Spektrumu

5.7. (8) Bileşiğinin Yapı Analizi



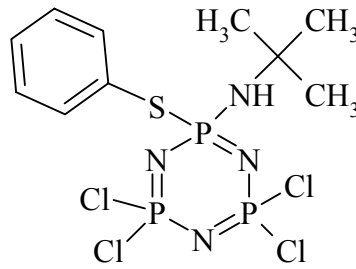
Şekil 5.10. (8) Bileşiğinin Yapısı

(8) bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda** A_2X spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta=21.2$ ppm'de görülen ikili pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup $\text{PCl}(\text{NHBu}^t)$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 47.4$ Hz). $\delta=13.5$ ppm'de $\text{PCl}(\text{NHBu}^t)$ grubunun fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 47.4$ Hz). İntegral değerleri 2.60:1.00 olup sırasıyla 2:1 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 5.24).



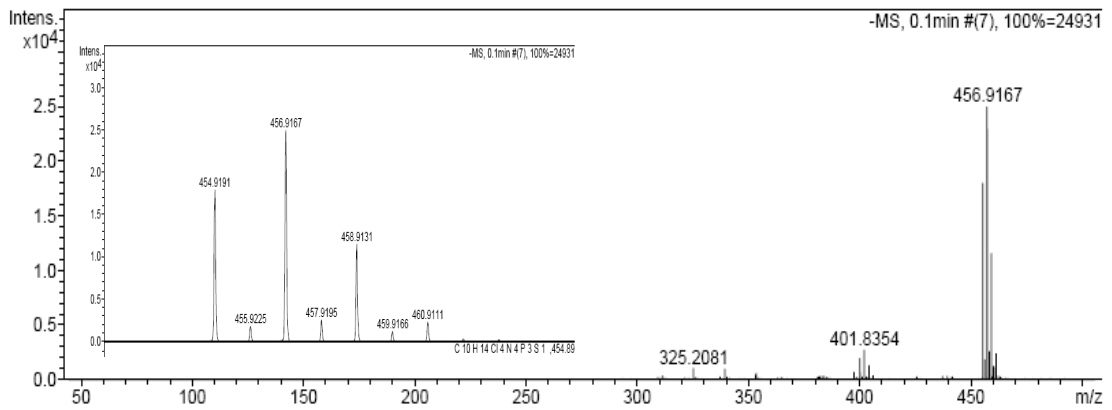
Spektrum 5.24. (8) Bileşiğinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

5.8. (9) Bileşiğinin Yapı Analizi



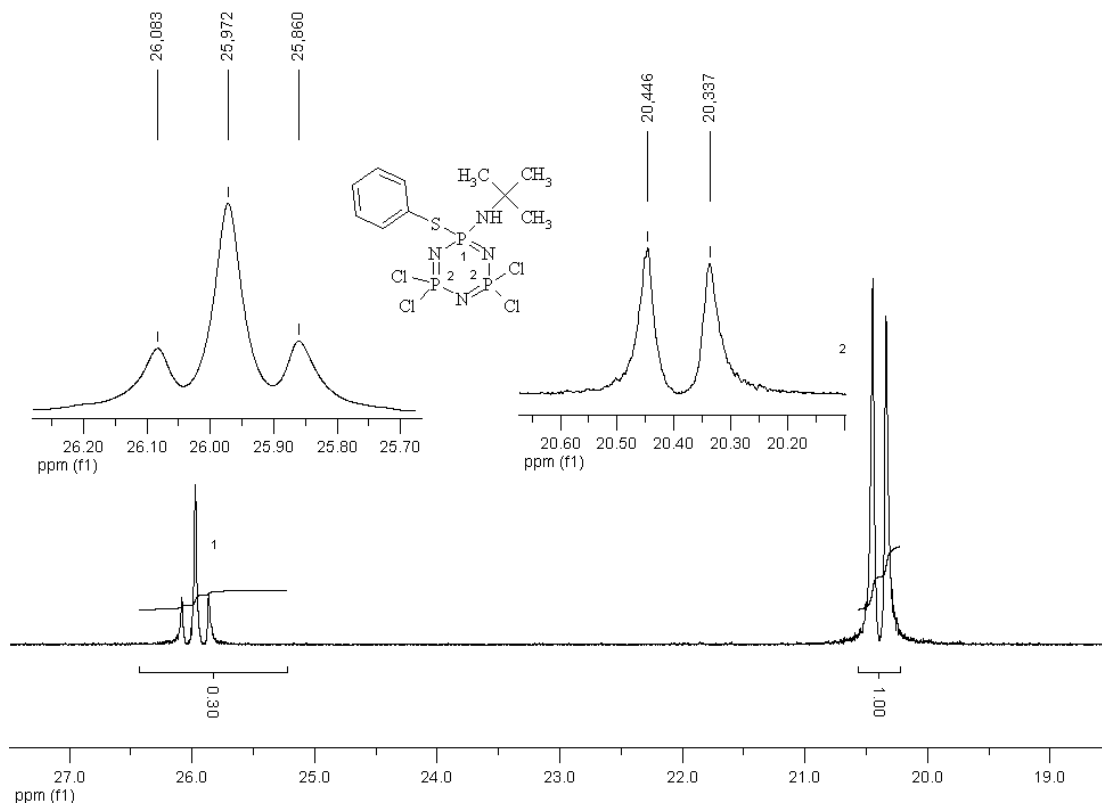
Şekil 5.11. (9) Bileşiğinin Yapısı

(9) Bileşiğinin **ESI-MS tekniği ile alınmış kütle spektrumunda**, moleküler iyon piki (hesaplanan 456 g/mol) 456.9167 m/z'de görülmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda izotop piklerinin görünümü dört klor atomunun varlığını doğrulamaktadır (Spektrum 5.25).



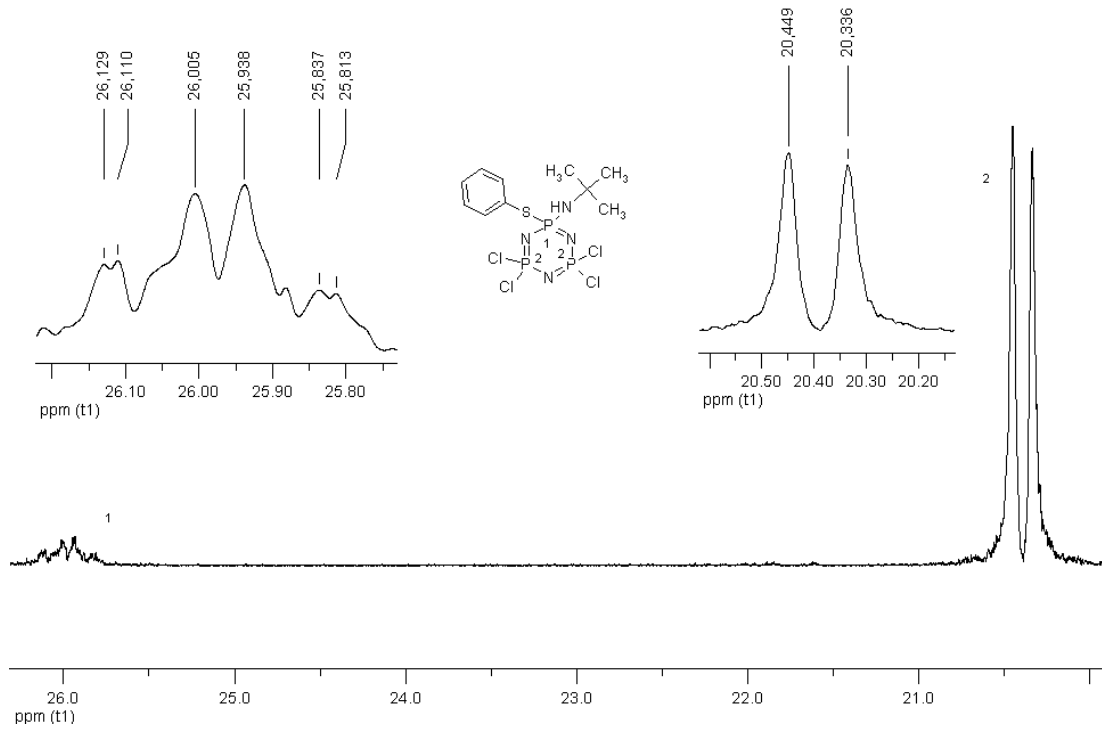
Spektrum 5.25. (9) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

(9) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda**, AB_2 spin sistemi görülmektedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip iki fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 20.4$ ppm'de görülen ikili pik PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait olup $\text{P}[(\text{NHBu}^t)\text{SPh}]$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 21.25$ Hz). $\delta = 25.9$ ppm'de $\text{P}[(\text{NHBu}^t)\text{SPh}]$ grubunun fosfor atomuna ait üçlü pik görülmektedir. Bu fosfor atomunun oluşturduğu pik ise PCl_2 gruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır ($^2J_{\text{PNP}} = 21.25$ Hz). İntegral değerleri 0.30:1.00 olup sırasıyla 1:2 fosfor atomuna karşılık gelmektedir (Spektrum 5.26).



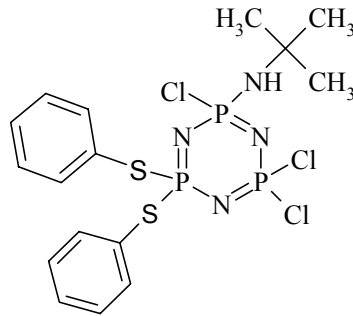
Spektrum 5.26. (9) Bileşiğinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(9) Bileşiğinin **proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu** incelendiğinde $\delta=20.4$ ppm'deki $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır. $\delta=25.9$ ppm'deki çoklu pik, $\text{P}[(\text{NHBu}^t)\text{SPh}]$ grubunda bulunan fosfor atomuna aittir (Spektrum 5.27).



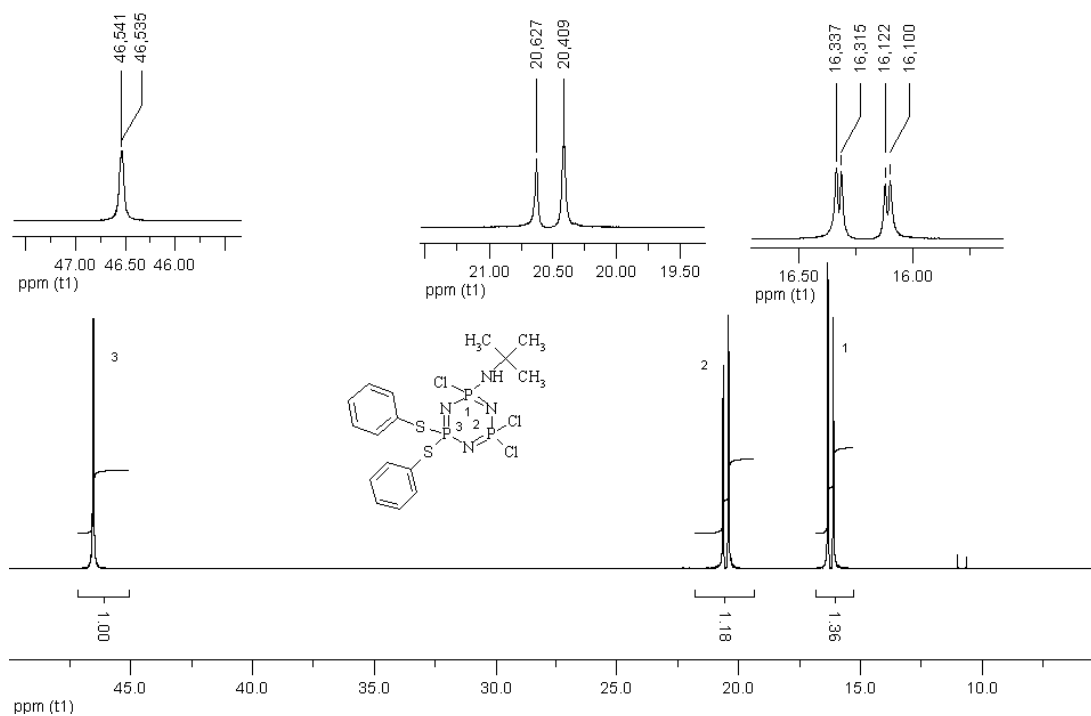
Spektrum 5.27. (9) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

5.9. (10) Bileşiğinin Yapı Analizi



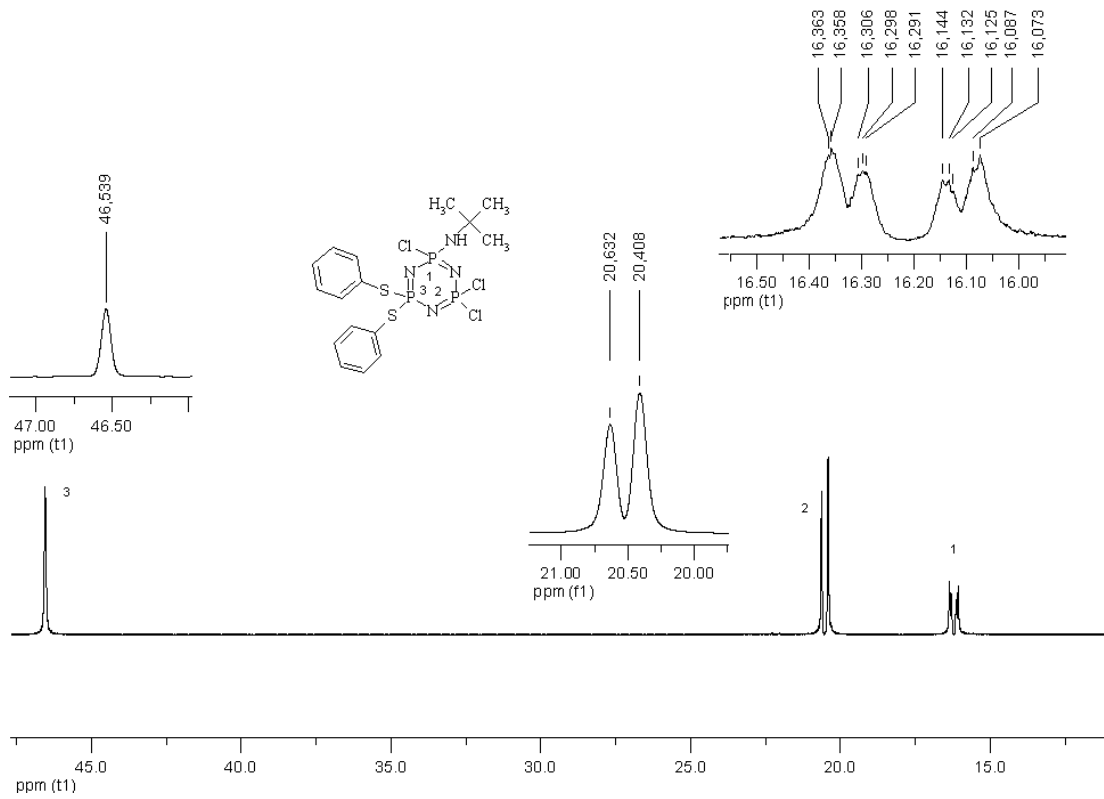
Şekil 5.12. (10) Bileşiğinin Yapısı

(10) Bileşiğinin **proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu** AMX spin sistemindedir. Yapıda farklı kimyasal çevreye sahip üç fosfor atomu bulunmaktadır. $\delta = 46.5$ ppm’de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}(\text{SPh})_2$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik $\text{P}(\text{NHtBu})\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomuyla ($^2J_{\text{PNP}} = 4.4$ Hz)’de eşleşerek ikiye yarılmıştır. $\delta = 20.5$ ppm’de PCl_2 grubundaki fosfor atomuna ait ikili pik görülmektedir. Bu pik $\text{P}(\text{NHtBu})\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 44.2$ Hz) yarılmıştır. $\delta = 16.2$ ppm’de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}(\text{NHtBu})\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomuna ait dörtlü pik görülmektedir. Bu pik PCl_2 grubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 44.2$ Hz), $\text{P}(\text{SPh})_2$ grubundaki fosfor atomundan dolayı tekrar ikiye ($^2J_{\text{PNP}} = 4.4$ Hz) yarılmıştır. Bu spektruma ait integral değerleri ise 1.00:1.18:1.36 olup sırasıyla 1:1:1 fosfora karşılık gelmektedir (Spektrum 5.28).



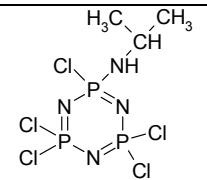
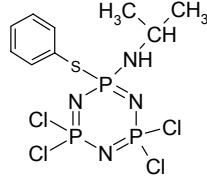
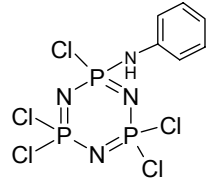
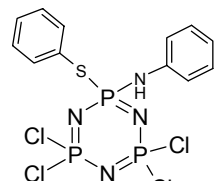
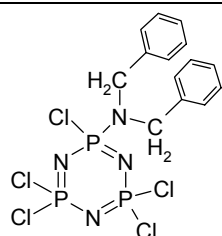
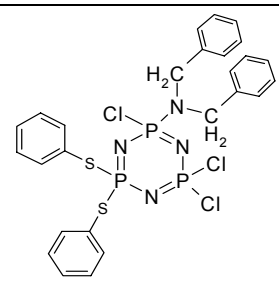
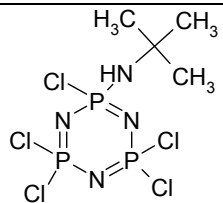
Spektrum 5.28. (10) Bileşiğinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

(10) Bileşiğinin proton ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumunda, $\delta=16.22$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}(\text{NHBU}^t)\text{Cl}$ grubundaki fosfor atomuna aittir. $\delta=46.5$ ppm'de rezonansa gelmiş olan pik, $\text{P}(\text{SPh})_2$ grubundaki fosfor atomuna aittir. $\delta=20.5$ ppm'de rezonansa gelmiş olan $[\text{PCl}_2]$ gruplarındaki fosfor atomlarına ait ikili pik, eşleşebileceği proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır (Spektrum 5.29).



Spektrum 5.29. (10) Bileşiğinin Proton İle Eşleşmiş ^{31}P NMR Spektrumu

Tablo 5.3. Bu Çalışmada Sentezlenerek Yapısı Aydınlatılan Bileşikler

Sıra No	Bileşik No	Kapalı Formülü ve Molekül ağırlığı	Görünüşü	Yapısı
1	2	$C_3H_8Cl_5N_4P_3$ 370.31	Kristal e.n.= 57–58 °C	
2	3	$C_9H_{13}Cl_4N_4P_3S$ 444.03	Yağımsı	
3	4	$C_6H_6Cl_5N_4P_3$ 404.33	Kristal e.n.= 94–96 °C	
4	5	$C_{12}H_{11}Cl_4N_4P_3S$ 478.05	Kristal e.n.= 131.5 °C	
5	6	$C_{14}H_{14}Cl_5N_4P_3$ 508.48	Kristal e.n.= 112–113 °C	
6	7	$C_{26}H_{24}Cl_3N_4P_3S_2$ 655.92	Yağımsı	
7	8	$C_4H_{10}Cl_5N_4P_3$ 384.34	Kristal e.n.= 46 °C	

8	9	$C_{10}H_{15}Cl_4N_4P_3S$ 456	Yağımsı	
9	10	$C_{16}H_{20}Cl_3N_4P_3S_2$ 531.77	Yağımsı	

KAYNAKLAR

1. ALLCOCK, H.R., *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, Newyork, 1972.
2. KONAR, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kırbağ, S., Arslan, M., *Bioorg. Chem.*, 28, 214, 2000
3. BRANDT, K., Bartczak, T.J., Kruzynski, R., Parwolik, I., *Inorganic Chimica Acta*, 322, 138, 2001.
4. BEAK, H., Cho, Y., Lee, C., Shon, Y., *Anticancer Drugs*, 11, 715, 2000.
5. CORBRIDGE, D.E.C., *The Structural Chemistry of Phosphorus Compounds*, (Elsevier), 333–365, 1974.
6. AUDRIETH F., Schimer F.B., Steinman R., *J.Amer.Chem.Soc.*64,2377, 1942.
7. ALLCOCK, H.R., *Academic Pres New York*, 1972
8. BREZA, M., *Polyhedron*, 19,389, 2000
9. SHAW, R.A., *Z.Naturforsch.*, 31b, 641-667, 1976
10. LEHR W., *Z.Anorg.Allg.Chem.*350,18, 1967
11. SHAW, R.A., Woods M., Krishnamurty S.S., *Phosphorus Sulfur*,4,379-382, 1978
12. BARTLETT S.W., Coles S.J., Davies D.B., Hursthouse M.B., İbişoğlu H., Kılıç A., Shaw R.A., Ün İ., *Acta Cryst.*, B62,321-329, 2006
13. SHAW, R.A., Keat R., *J.Chem.Soc.*,2215, 1965
14. LENSINK C.B., *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, 1984
15. MOELLER T., Feistel G.R., *J.Inorg.Nucl.Chem.*20,2731, 1967
16. SHAW R.A., Carroll A.P., *J.Chem.Soc.*, (A),914-921, 1966
17. SHAW, R.A., Das S.K., Keat R., Smith B.C., *J.Chem.Soc.*,5032-5036, 1965
18. HASAN-UL-MASOOD., Shaw R.A., Woods M., *J.C.S.Dalton.*, 1975
19. BEŞLİ S., Coles S.J., Davies D.B., Hurtshouse M.B., Kılıç A., Mayer T.A., Saw R.A., Uslu A., *Acta Cryst.*, B58,545-552, 2002
20. YEŞİLOT S., Beşli, S., Davies, D. B., Kılıç, A., Shaw, R. A., Şahin, Ş., Uslu A., *J. Chromatogr. A*, 1132, 201–205, 2006.
21. DAS S.K., Keat R., Shaw R.A., Smith B.C., *J.Chem.Soc.* (A) 1677, 1966
22. KRISHNAMURTHY S.S., Lingley D.J., Shaw R.A., Woods M., *Phosphorus and Sulfur* Vol. 4,379–382,1978
23. SHAW R.A., Desai V.B., Smith B.C., *J.Chem.Soc.* (A), 1970
24. İBİŞOĞLU H., *Doktora Tezi* (PhD), GYTE, 2002

- 25. CARRIEDO, G.A.,** Alonso, Garcia F.J., Vizcaino, Lopez S., Valenzuela, C.D., Yutronic, N., *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 178 , 1549-1558 , **2003**
- 26. COLES S.J.,** Davies D.B., Hurthouse M.B., İbişoğlu H., Kılıç A., Shaw R.A., *Act.Cry.Sec.(E)*, 63,3753, **2007**
- 27. BEGEÇ S.,** Alataş S., *Phosphorous, Sulfur and Silicon*, 181,2387-2394, **2006**
- 28. KILIÇ A.,** Beşli S.,Uslu A.,Şahin Ş.,*Tübitak Proje no:TBAG-2248 (102T172)*, **2004**
- 29. KRUSZYNSKI R.,** Swiy M.,Porwolik-Czomperlik I.,Trezsowska A.,*Inorg.Chim.Act.*, **2005**
- 30. JUNG O.S.,** Park S.H., Lee Y.A., Cho Y., Kim K.M., Lee S., Chae H.K., Sohn Y.S., *Inorg Chem.*, 35,6899-6901, **1996**
- 31. HACIVELİOĞLU F.,**İbişoğlu H.,Coles S.J.,Hursthouse M.B.,Eaton R.,Davies D.B.,Kılıç A.,Shaw R.A.,*XX.Ulusal Kimya Kongresi*, **2005**
- 32. BULLEN G.J.,** *J.Chem.Soc.B*,1450-1463, **1971**
- 33. BULLEN G.J.,** *J.of Cry.and Spect.Res.*, Vol.12,1, **1981**
- 34. ARDIÇ H.,** *Yüksek Lisans Tezi*, G.Y.T.E, **2009**

ÖZGEÇMİŞ

Sinan VARDI 1979 yılında Elazığ'da doğdu. 1995 yılında Elazığ Lisesi'nden mezun oldu ve aynı yıl Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 2000 yılında mezun olup, aynı yıl İstanbul Tuzla'da öğretmenliğe başladı. 2002–2003 yılları arasında Van-Özalp'te yedek subay öğretmen olarak askerliğini yaptı. 2005 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde yüksek lisans programına başladı. Halen K.Maraş Süleyman Demirel Fen Lisesi'nde Kimya öğretmeni olarak çalışmaktadır.