

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

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
İLE 1,3-PROPANDİOLÜN REAKSİYONLARI

Mesut GÖRÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE
2004

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

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
İLE 1,3-PROPANDİOLÜN REAKSİYONLARI

Mesut GÖRÜR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Adem KILIÇ

GEBZE
2004

ÖZET

Bu tez çalışmasında, öncelikle, dietil eter çözücüsü içinde pridin varlığında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilen heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu reaksiyon sonucu oluşan reaksiyon karışımına uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri ile spiro- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, ansa- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})$, açık zincirli $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ ve köprülü $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5]$ bileşikleri elde edildi. Spiro ve ansa bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrometresi ve ^1H NMR spektrometresi ile aydınlatıldı. Açık zincirli ve köprülü bileşiklerin yapıları proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrometresi ve ^1H NMR spektrometresi ile aydınlatıldı. Daha sonra sırasıyla aşağıda verilen reaksiyonlar gerçekleştirildi ve reaksiyon ve oluşan ürünler, reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

- a) THF çözücüsü içinde, Cs_2CO_3 varlığında ve oda sıcaklığında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün reaksiyonu,
- b) THF çözücüsü içinde, Rb_2CO_3 varlığında ve oda sıcaklığında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün reaksiyonu,
- c) THF çözücüsü içinde, LiH varlığında ve oda sıcaklığında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün reaksiyonu,
- d) THF çözücüsü içinde, KH varlığında ve oda sıcaklığında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün reaksiyonu,
- e) THF çözücüsü içinde, NaH varlığında ve oda sıcaklığında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün reaksiyonu,
- f) THF çözücüsü içinde, pridin varlığında ve THF'in kaynama sıcaklığında heksaklorosiklotrifosfazatrien ile 1,3-propandiolün reaksiyonu.

SUMMARY

In this study, firstly, the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol in diethyl ether in the presence of pyridine at room temperature was studied. Separation and purification methods were applied to the reaction mixture and spiro- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, ansa- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$, dangling $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]$ and bridge $[\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5]$ compounds were isolated. Spiro and ansa compounds were analyzed structurally via mass spectrometer, proton decoupled ^{31}P NMR spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy. Dangling and bridge compounds were analyzed structurally via proton decoupled ^{31}P NMR spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy. Then the reactions given below studied and the reactions and the products were analyzed via proton decoupled ^{31}P NMR and ^1H NMR spectra of the reaction mixtures.

- a) The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol in THF in the presence of Cs_2CO_3 at room temperature,
- b) The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol in THF in the presence of Rb_2CO_3 at room temperature,
- c) The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol in THF in the presence of LiH at room temperature,
- d) The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol in THF in the presence of KH at room temperature,
- e) The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol in THF in the presence of NaH at room temperature,
- f) The reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,3-propanediol in THF in the presence of pyridine at the boiling temperature of THF.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Adem KILIÇ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr.Aylin USLU'ya, Prof.Dr.Vefa AHSEN'e, GYTE Kimya Bölümü'nde görevli tüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine tezime katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım süresince beni destekleyen sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIII
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç	2
2. KURAMSAL YAKLAŞIMLAR	3
2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	3
2.2. Fosfazenlerde Yapı Ve Bağlanma Özellikleri	6
2.3. X-Işını Kırınımı Ölçümleri	8
2.4. Fosfazenlerin IR Spektrumu İncelemeleri	11
2.5. Fosfazenlerin NMR İncelemeleri	13
2.6. Alkoksi Siklofosfazenlerin Kararlılığı	15
2.7. Halofosfazenlerin Alkoksit Ve Ariloksitler İle Reaksiyonları	16
2.7.1. Deneysel Teknik Çeşitleri	16
2.7.2. Alkoksi- ve Ariloksi- fosfazenlerin Genel Özellikleri	17
2.7.3. Nükleofilin Sübstitüsyon Üzerindeki Etkisi	18
2.7.4. Çözücünün Etkisi	21
2.7.5. Bazın Etkisi	22
2.7.6. Sıcaklığın Etkisi	23
2.7.7. Reaksiyon Mekanizması	24
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	29
3.1. Hekzaklorotrifosfazatrienin Etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol ile Reaksiyonlarına Genel Bir Bakış	29
3.1.1. Hekzaklorotrifosfazatrienin 1,3-propandiol İle Reaksiyonları	31

3.2. NMR Yorumları	32
3.2.1. ^{31}P NMR Yorumları	32
3.2.2. ^1H NMR Yorumları	35
4. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI	40
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler Ve Cihazlar	40
4.2. Deneyler	41
4.2.1. Dietil Eter Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	41
4.2.2. THF Çözücüsünde Cs_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	42
4.2.3. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	43
4.2.4. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	44
4.2.5. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	45
4.2.6. THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	46
4.2.7. THF Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	47
5. SONUÇ VE YORUMLAR	48
5.1. Dietil Eter Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	48
5.2. THF Çözücüsünde Cs_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	58
5.3. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	61
5.4. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	64
5.5. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	66
5.6. THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	68

5.7. THF Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu	70
5.8. Genel Yorumlar	73
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	77

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$\text{\AA}$	Angström
FAB	Fast Atom Bombardment
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
k.n.	Kaynama Noktası
$^{\circ}\text{C}$	Celsius Derece

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
1.1. Bazı Fosfazenlerin Yapıları	1
2.1. Schenk Ve Römer Tarafından Geliştirilen Bir Yöntem	3
2.2: Walker Tarafından Öngörülen Reaksiyon Mekanizması	4
2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-Işını Kırınımı İle Belirlenen Yapısı	6
2.4. Siklotetrafosfazenlerin Kayık Konformasyonunun Yapısı (D_{2d} Simetrisi)	8
2.5.a. Siklotetrafosfazenlerin Taç Konformasyonunun Yapısı	9
2.5.b. Siklotetrafosfazenlerin Sandalye (I) Konformasyonunun Yapısı	9
2.6. Siklotetrafosfazenlerin Sandalye (II) Konformasyonunun Yapısı (C_{2h} Simetrisi)	9
2.7. Hayes Ve Allen Tarafından Önerilen, Bir Alkoksifosfazenin Fosfazana Yeniden Düzenlenme Mekanizması	15
2.8. Trimerin Difonksiyonlu Reaktifler İle Meydana Getirdiği Ürünler	19
2.9. Geminal Olmayan cis- ve trans- İzomerleri	20
2.10. Geminal- Olmayan, Siklize Olmamış Türler	25
2.11. Halka Düzleminde Fosfor Üzerine Bir Yan Gurubun Saldırması	26
2.12. Trigonal Bipiramidal Ara Hal Oluşumu İçin Bir Geri Saldırı Mekanizması	26
2.13. Fosfor Üzerine Bir RO^- Nükleofilinin Saldırması İle Ara Hal Oluşumunun Gösterilmesi	27
2.14. Fosforda Beş-Üyeli Halkalı Spiroariloksifosfazenler Üzerine Olan Nükleofilik Saldırı Sırasındaki Beş-Üyeli Halkanın Aksiyal Ve Ekvatoryal Pozisyonları.	27
3.1. Trimerin Etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol İle Reaksiyonları Sonucu Oluşan Ürünler	30
3.2. Mono-spiro $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]$ Bileşiğinin a) 24.15 MHz'de, b) 162.0 MHz'de Alınan ^{31}P NMR Spektrumları	32
3.3. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]$, c) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_4O]$ 'ün 24.15 MHz'de Alınan ^{31}P NMR Spektrumları	34
3.4. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2NH]$, c) $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_2NH]$ 'ün 162.0 MHz'de Alınan ^{31}P NMR Spektrumları	34
3.5. $N_3P_3[O(CH_2)_2O]_3$ 'ün 400 MHz'de $CDCl_3$ 'te Alınan ^1H NMR Spektrumu	36

3.6. $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3O]_2$ 'ün 200 MHz'de $CDCl_3$ 'te Alınan ^1H NMR Spektrumu	
a) Normal Spektrum b) Homonükleer Eşleşmemiş Spektrumu	37
5.1. Trimerin Mono-spiro (I), Ansa (II), Açık Zincirli (III) Ve Köprülü (IV)	
Türevlerinin Geometrik Yapıları	48

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Trimer Ve Tetramerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri (g /100 g)	4
2.2. Fosfazen Halka Büyüklüğünün ve X Grubunun N-P-N, P-N-P ve X-P-X Açıları Üzerine Etkileri	10
2.3. Siklo- ve Polifosfazenler İçin Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri	12
2.4. Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları (cm ⁻¹)	12
2.5. Bazı Fosfazenler için ³¹ P NMR Kimyasal Kayma Verileri	13
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Diol Türevlerinin ³¹ P NMR Dataları	33
3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Diol Türevlerinin ¹ H NMR Dataları	38
4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	40
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	40
5.1. Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler	73

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

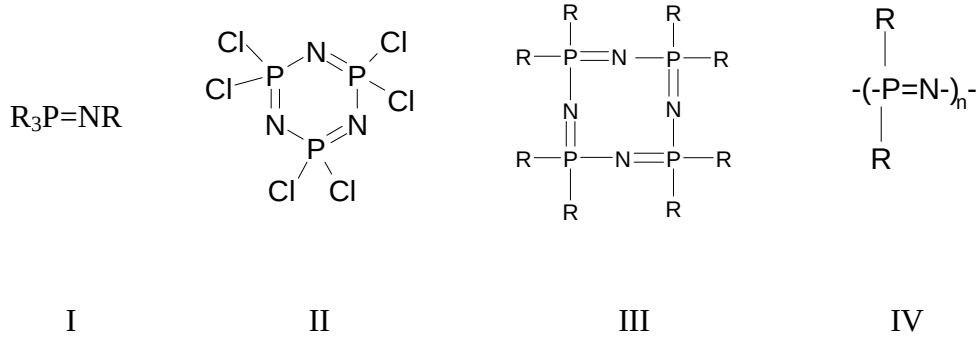
<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
5.1. Trimerin Mono-spiro Türevinin FAB Yöntemi İle Alınmış Kütle Spektrumu	49
5.2. Trimerin Mono-spiro Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	50
5.3. Trimerin Mono-spiro Türevinin ^1H NMR Spektrumu	50
5.4. Trimerin Ansa Türevinin FAB Yöntemi İle Alınmış Kütle Spektrumu	51
5.5. Trimerin Ansa Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	52
5.6. Trimerin Ansa Türevinin ^1H NMR Spektrumu	53
5.7. Trimerin Açık Zincirli Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	53
5.8. Trimerin Açık Zincirli Türevinin ^1H NMR Spektrumu	54
5.9. Trimerin Köprülü Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	56
5.10. Trimerin Köprülü Türevinin ^1H NMR Spektrumu	57
5.11. Trimerin Köprülü Türevinin ^1H NMR Spektrumu, $\delta=2.20-2.26$ ppm (a) Ve $\delta=4.32-4.38$ ppm Bölgeleri	57
5.12. THF Çözücüsünde Cs_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	58
5.13. THF Çözücüsünde Cs_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu	60
5.14. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	61
5.15. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu	63
5.16. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	64
5.17. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu	65
5.18. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	66
5.19. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu	67
5.20. THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	68

5.21. THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu	69
5.22. THF Çözücüsünde Pridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu	70
5.23. THF Çözücüsünde Pridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu	71

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında, heksaklorosiklotrifosfazen bileşiğinin 1,3-propandiol bileşiği ile farklı şartlardaki reaksiyonları incelendi.

Fosfazenler, tekrar eden $[-N=PR_2-]_n$ birim ünitelerinden oluşurlar. Fosfazenler halkalı ve düz zincir yapısında olabilirler (Şekil 1.1). Halkalı fosfazen türevlerinin halka büyüklükleri üç birimden kırk birim üniteye kadar olabilir; buna karşılık, lineer türevlerin boyutları 15000 birim üniteye kadar ulaşabilmektedir [Allcock ve Kugel, 1965]. Fosfazen bileşiklerinde azot atomu üç değerlikli, fosfor atomu ise beş değerliklidir.



Şekil 1.1. Bazı Fosfazenlerin Yapıları; Lineer Fosfazen (I) , Halkalı Trimer(II), Halkalı Tetramer(III), Yüksek Polimer(IV).

Fosfor atomuna bağlı “R” grubu, halojen, pseudohalojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil veya aril gibi çeşitli organik gruplardan biri olabilir.

Halkalı trimer, tetramer ve birçok fosfazen türevi beyaz renklidir, kristal yapıdadır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer polimerler elastomerik veya termoplastiktirler. Birçok fosfazen türevi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır.

Fosfazenler bazı yapı özelliklerinden dolayı diğer heteroatom sistemlerine benzetilebilirler. Bundan dolayı, siklo- ve polifosfazenler, siklo- veya polisilokzanlar veya siltiyanlar ile karıştırılabilirler. Bu tip yüzeysel yapı benzerlikleri, moleküler konformasyonların belirlenmesinde veya bir kristal örgüsünde birimlerin

düzenlemelerinin anlaşılmasında önemlidirler. Fakat, bağlanma özelliklerinden elde edilen bilgiler, yüzeysel yapı benzerliklerinden elde edilenlerden çok daha önemlidir. Çünkü, fosfazenlerdeki özelliklerin oluşumunda P-N bağının katkısı baskındır [Allcock, 1972].

Fosfazen bileşiklerinin endüstriyel ve tıbbi açıdan önemleri büyüktür. Bu bileşikler yeni polimerlerin oluşumunda, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde, antikanserojen maddelerin üretiminde ve biyolojik ortamda parçalandığında bünyeye zarar vermeyen maddelere dönüşen maddelerin üretiminde kullanılırlar. Fosfazen türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri; anorganik, organik ve organometalik yan gruplara bağlı olarak değişir. Yan gruplar değiştikçe sıvı kristal, gaz sensör, nonlinear optik karakter özelliği, faz transfer katalizörü ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanırlar. Sahip oldukları bu üstün özellikler sebebiyle fosfazen bileşikleri, ileri teknoloji ürünlerinin üretiminde kullanılırlar. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentezlenmesi ve uygulama alanlarının belirlenmesi son derece önemlidir.

1.1. Amaç

Bu tez çalışmasının amacı, heksaklorosiklofosfazatrien (trimer) bileşiğinin 1,3-propandiol ile reaksiyonlarını incelemek, farklı reaksiyon şartlarını araştırmak ve oluşan ürünlerin verimlerini ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopilerinin yardımıyla incelemektir.

Bu çalışmada, dietil eter çözücüsünde pridin varlığında trimer ile 1,3-propandiolün 1:1 oranda reaksiyonu gerçekleştirildi ve elde edilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra yapıları ^{31}P NMR spektroskopisi, ^1H NMR spektroskopisi ve kütle spektrometresi yardımıyla incelendi. Daha sonra trimer ile 1,3-propandiolün 1:1 oranda reaksiyonları Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 , KH , LiH , NaH ve pridin bazları kullanılarak gerçekleştirildi ve ürünler ince tabaka kromatografisi, ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektroskopilerinin yardımıyla incelendi.

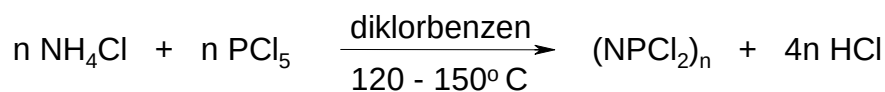
2. KURAMSAL YAKLAŞIMLAR

2.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

Fosfazen kimyasının geçmişi 1800’lü yıllara kadar dayanır. 1834’te Liebig ve Wöhler, amonyum ve fosforpentaklorürün reaksiyonundan fosfam (NPNH)_n ve küçük bir miktar tanımlanamayan kristal yapıda bir ürün elde ettiler [Liebig, 1834]. Daha sonraları Gladstone ve Holmes ve sonra da Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak bu bileşiğin molekül formülünü (N₂PCl₂)₃ olarak gösterdiler [Wichelhaus, 1870]. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarına doğru gerçekleşmiştir. Bu yüzyılın sonlarında Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve Stokes tarafından yapılan yayınlar fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar.

1895 yılında Stokes, yapısı o zamana kadar tanımlanamayan bu kristal madde için halkalı yapıyı önerdi [Stokes, 1895]. Stokes, heptamere kadar daha yüksek yapıları halkalı homologların bir serisini de tanımlamıştır, (N₂PCl₂)₄₋₇. Stokes halkalı klorofosfazenlerin süstitüsyon ve hidroliz reaksiyonlarını da çalışmıştır [Stokes, 1895, 1896, 1897, 1898, 1899]. Ayrıca klorofosfazenlerin “anorganik kauçuğa” termal polimerizasyonunu rapor etmiştir. [Stokes, 1897]. Stokes klorofosfazenlerin metafosfamik asitlere hidrolizi çalışmalarını yapmış ve siklofosfazan türevlerinin tuzlarını elde etmeyi başarmıştır [Stokes, 1899]. Ficquelmont klorofosfazenlerin aminoliz reaksiyonlarını incelemiştir.

1924 yılında Schenk ve Römer, sentetik yöntemlerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi yönünde önemli çalışmalar yapmışlardır. Bu bilim adamlarının geliştirdikleri birçok metot bugün bile bu maddelerin ticari üretiminin temelini oluşturur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Schenk Ve Römer Tarafından Geliştirilen Bir Yöntem

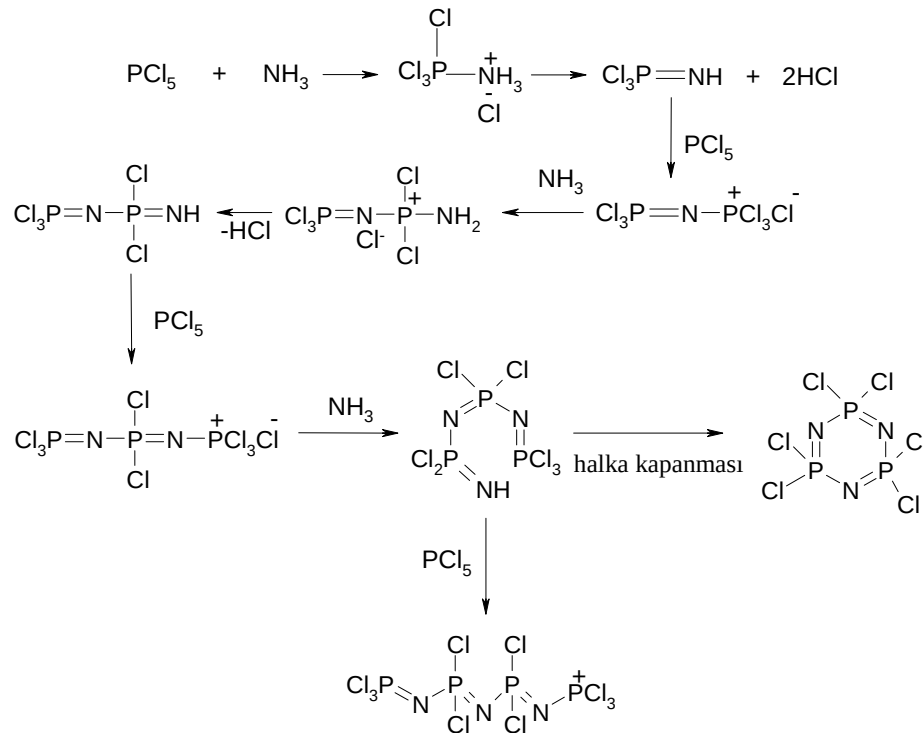
Bu reaksiyon sonucunda halkalı ve lineer fosfazenlerin karışımı elde edilir. Halkalı fosfazenler eter gibi organik çözücülerde çözünürler, fakat lineer fosfazenler bu organik çözücülerde çözünmezler. Bu özelliklerinden faydalananarak halkalı türevler lineer türevlerden kolaylıkla ayrılabilirler. Trimer diğer halkalı bileşiklere göre daha polar olduğundan dolayı izole edilmesi daha kolaydır. Elde edilen halkalı bileşikler; $(\text{PNCl}_2)_3$ (%40), $(\text{PNCl}_2)_4$ (%20), $(\text{PNCl}_2)_5$ (%20), $(\text{PNCl}_2)_6$ (%15) ve $(\text{PNCl}_2)_6$ (%5)'dir.

Audrieth, Steinmann ve Toy halkalı fosfazen türlerinin bazı çözücülerdeki çözünürlüklerini incelemişlerdir [Audrieth, Steinmann ve Toy, 1943] ve aşağıda Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Trimer Ve Tetramerin Bazı Çözücülerdeki Çözünürlükleri (g /100 g)

	Eter	Diokzan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl_4	CS_2
Trimer	46.37	29.55	55.01	47.3	38.85	27.9	38.88	52.05
Tetramer	12.4	8.23	21.42	17.8	13.85	8.39	16.55	22

Reaksiyonun mekanizması tam olarak bilinmemektedir. Fakat mevcut bilgilerle mekanizmanın Şekil 2.2'teki gibi olduğu düşünülmektedir [Walker, 1972].



Şekil 2.2: Walker Tarafından Öngörülen Reaksiyon Mekanizması

Polifosfazenlerle ilgili bilinen ilk çalışmalar Stokes tarafından yapılmıştır. Polimer araştırmalarında lineer ve halkalı fosfazen türevlerinin polimerizasyon ve depolimerizasyon reaksiyonları, lineer yüksek molekül ağırlıklı organofosfazen polimerlerinin sentezleri ve karşıt bağlı siklomatriks polimerlerinin sentez reaksiyonları üzerinde durulmuştur.

1950'li yıllarda yeni ve alışılmamış özelliklere sahip materyallere ilginin artması fosfazenlerin süstitüsyon ve polimerizasyon reaksiyonları üzerinde yoğun çalışmaların yapılmasına neden olmuştur. 1960 ve 1970'lerde van de Grampel ve çalışma arkadaşları bir veya daha fazla PCl_2 merkezlerinin SOR gruplarıyla değiştirildiği heterohalkalı fosfazen bileşiklerini sentezlemişlerdir.

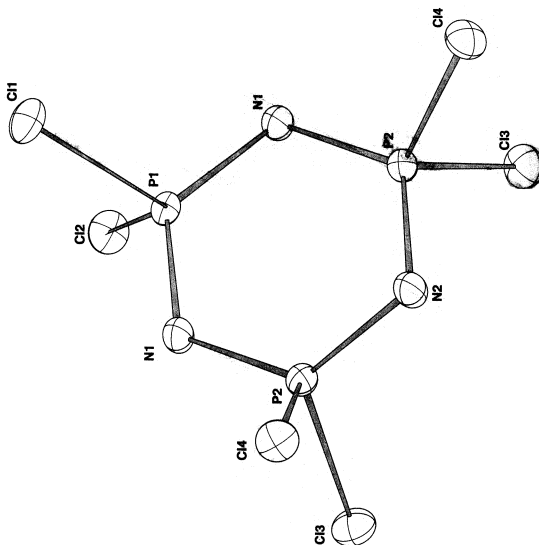
Schenk ve Römer'den sonra günümüze kadar halkalı klorofosfazenlerin yüksek verimle ve ekonomik olarak sentezlenmesi yönünde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Yuzuru Ogata ve Yoshifumi Nakacho yüksek verimde heksaklorosiklofosfazatrien elde etmeyi başarmışlardır [Yuzuru Ogata, Yoshifumi Nakacho, 1981] ve Otsuka Chemical Co. Ltd, Amerikan Patent Enstitüsü'nden bu buluşun patentini almıştır [Patent No: 4.272.382]

X-ışını kırınımı yöntemi ile fosfazenlerin yapı incelemesi ilk olarak 1936 yılında Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. 1943 yılında Brockway ve Bright bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanarak trimerin yapısını incelemişlerdir [Brockway and Bright, 1943]. Infrared ve raman spektroskopisi 1954'den beri yaygın olarak kullanılmaktadır ve UV, NMR, NQR, elektron spin rezonans, termokimya, kütle spektroskopisi ve diğer birçok teknik fosfazenlerin yapılarının aydınlatılmasında halen kullanılmaktadır.

2.2. Fosfazenlerde Yapı Ve Bağlanma Özellikleri

Fosfazenler üzerine ilk X-Işını yapısal bilgileri Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından sağlanmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Bu bilim adamları polidiklorofosfazende tekrarlanan üniteler arasındaki mesafeyi tespit etmeye çalışmışlardır. Bu ölçümlerden faydalanarak P-N bağ uzunluğu için $1.7\text{-}1.8\text{ Å}$ ve Cl-P-Cl açısı için 102° değerlerini hesaplamışlardır [Meyer, Lotmar, Pankow, 1936]. Son zamanlarda polidiklorofosfazen üzerinde yapılan yapısal çalışmalar sonucunda polimer iskeletindeki P-N bağ uzunluklarının eşit olmadıkları saptanmıştır. Polimer iskeletindeki bağ uzunluklarının 1.44 Å ve 1.67 Å oldukları ve Cl-P-Cl açısının da 99° olduğu görülmüştür [Chatani, Yatsuyanagi, 1987]. $(\text{NPMe}_2)_n$ polimerinde N-P bağ uzunluklarında farklılık gözlenmemiştir [Meille, Poletti, Galazzi, Gleria, Brückner, 1992]. Polimerler için X-ışını difraksiyon verilerinin sayılarının ve kalitelerinin az olması bağ uzunluklarının doğru bir biçimde belirlenmesini zorlaştırmaktadır.

Homojen olarak süstitüe olmuş halkalı fosfazenlerde P-N bağ uzunlukları eşittir ve halka iskeleti neredeyse düzlemseldir. Trimerde, $(\text{PNCl}_2)_3$, fosfor atomundaki geometri tetrahedrale (sp^3) çok yakındır; buna karşılık azot atomundaki hibritleşme sp^2 karaktere yaklaşır [Bullen, 1971]. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir. Trimerde P-N bağ uzunluğu 1.58 Å 'dur ve bu değer $(\text{H}_3\text{N-PO}_3)$ 'teki tekli P-N uzunluğundan (1.77 Å) kayda değer ölçüde kısadır [Cruickshank, 1964].



Şekil 2.3.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin
X-Işını Kırınımı İle Belirlenen
Yapısı.

Heterojen olarak sübstitüe olmuş halkalı fosfazenlerde, örneğin $(\text{NPCl}_2)_2\text{NP}(\text{alkil})_2$, $\text{P}(\text{alkil})_2\text{-N-PCl}_2$ bölümündeki $\text{P}(\text{alkil})_2\text{-N}$ bağ uzunluğu $1.58 \text{ \AA}$ 'dan daha fazladır, fakat P-Cl_2 bağı daha kısadır. $\text{PCl}_2\text{-N-PCl}_2$ bölümündeki P-N bağ uzunlukları, deneysel hatalar göz önünde bulundurulduğunda, birbirlerinde farklı değildir ve yaklaşık olarak $1.58 \text{ \AA}$ değerindedir.

Fosfazenlerde gözlenen yapısal özellikleri açıklamak için birçok bağlanma teorileri ileri sürülmüştür ve bunlardan $d_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ bağlanma modeli en çok kabul edilen modeldir [Allcock, 1972]. Craig, Paddock, Dewar, Lucken ve Whitehead tarafından geliştirilen bu model fosfor ve azot atomları arasındaki bağlanmanın fosfor ve azot atomları arasındaki σ -bağının yanı sıra fosfor atomunun 3d orbitalinin azot atomunun p orbitalleri ile örtüşmesinden meydana gelen ilave π bağlanmasından kaynaklandığını açıklar [Craig, Paddock, 1958, 1971; Dewar, Lucken, Whitehead, 1960]. Fosfor atomunun π bağı yapma eğilimi, bu atoma bağlı ligandların elektronegatifliğine bağlıdır. Fosfor atomuna bağlı olan ligand veya ligandların elektronegatiflik özelliği ne kadar fazla ise fosfor atomu o kadar güçlü π -bağı yapar. Bundan dolayı, heterojen olarak sübstitüe olmuş P-N-P bölümünde, daha elektronegatif fosfor merkezine olan P-N bağı diğer P-N bağına göre daha kısadır. Aynı sebepten dolayı, eşit olarak sübstitüe olmuş P-N-P bölümünde P-N bağ uzunlukları aynıdır. Bu özellik heterojen olarak sübstitüe olmuş halkalı fosfazenlerin X-ışını yapı belirleme çalışmalarında da görülmüştür. Son zamanlarda yapılan teorik moleküler orbital hesaplamaları da fosfor atomunun 3d orbitallerinin halka içi π -bağına katkıda bulunduğu fikrini desteklemektedir [Ferris, Friedman, Friedrch, 1988; Ferris, Duke, 1989].

Diğer bir önemli elektronik yapı önermesi de şöyledir: Sübstitüsyon reaksiyonlarında, halka dışı sübstitüentlerden fosfor atomuna π elektronu vermeyi içeren davranışlar gözlenir. Aminosiklofosfazenlerde halka dışı azot atomlarının π elektronu verme yeteneğinin halka içi fosfor merkezlerine doğru olduğu bulunmuştur. Burada azot atomunun geometrisi trigonal düzlem ve halka dışı P-N bağının uzunluğu yaklaşık 161 pm 'dir. İki koordinatlı halka dışı oksijen atomlu türevlerde, oksijen atomunun yüksek elektronegativitesi, halka dışı çiftlenmemiş elektronların delokalizasyonuna engel olur. Son zamanlardaki çalışmalar göstermiştir ki, (viniloksi)fosfazenlerde vinil grubunun oksijenin çiftlenmemiş elektron

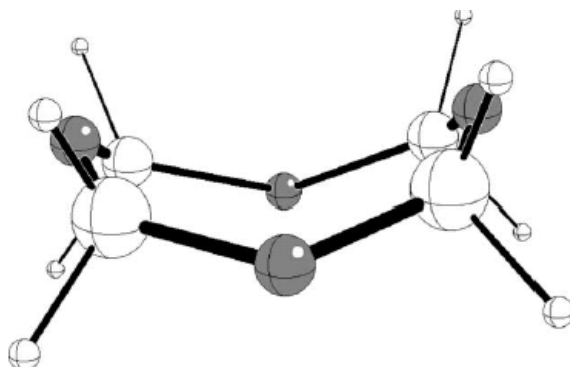
yoğunluğunu alabilme yeteneği, fosfazenin diğer süstituentlerinden kuvvetlice etkilenir (Haddon, 1986].

2.3. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

X-ışını kırınım ölçümlerinden bağ uzunluğu, bağ açısı ve moleküler düzenlemeler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir [Allcock, 1972].

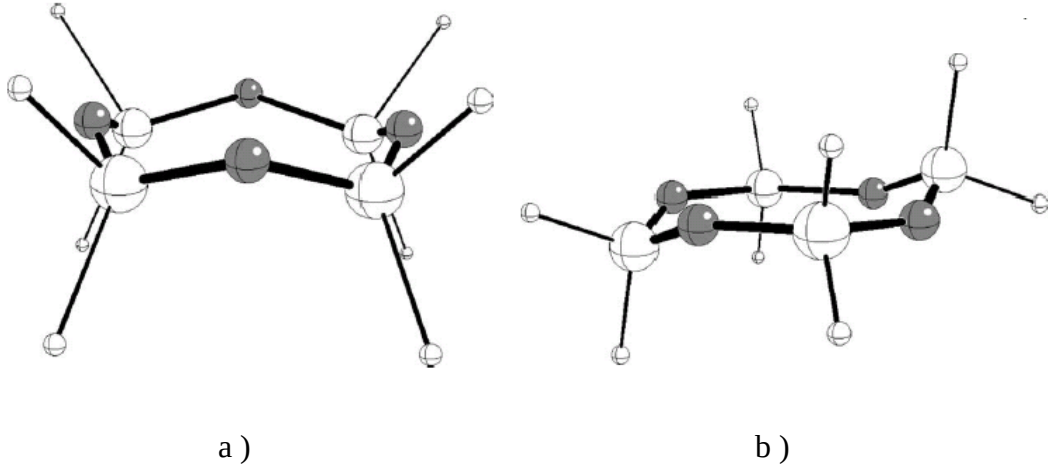
Yapılan çalışmalar sonucunda siklo-(NPX₂)_n, n=2 ve 3, bileşiklerinin düzlemsel iskelet yapısına, daha fazla birim üniteye sahip bileşiklerin (n=4, 5 ve 6) ise düzlemsel olmayan iskelet yapısına sahip oldukları görülmüştür [Elias, Twamley, Haist, Henkel, Krebs, Lork, Shreeve, 2001; Enlow, 2003]

Martin Breza ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar (NPF₂)₄ ve (NPCl₂)₄ bileşikleri için en kararlı konformasyonun kayık formu olduğunu ve D_{2d} simetrisine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 2.4) [Breza, 2003].



Şekil 2.4. Siklotetrafosfazenlerin Kayık Konformasyonunun Yapısı (D_{2d} Simetrisi)

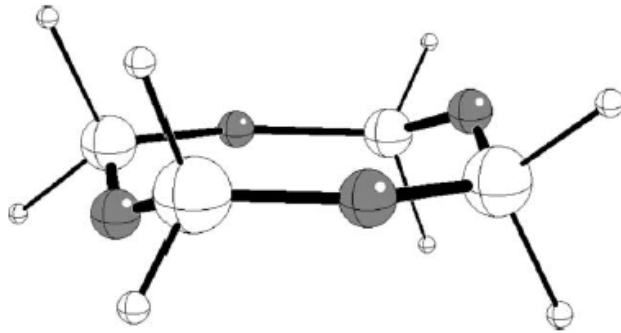
(NPCl₂)₄ bileşiği, yukarıda verilen konformasyondan farklı olarak taç ve sandalye (I) konformasyonlarını da gösterir, bunlar konformasyonlar sırasıyla C_{4v} ve C_{2h} simetrilerini gösterirler. Bu konformasyonların yapıları Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Siklotetrafosfazenlerin a) Taç Konformasyonunun Yapısı

b) Sandalye (I) Konformasyonunun Yapısı

(NPF₂)₄ bileşiği için diğer bir kararlı konformasyon, sandalye (II) konformasyonudur ve C_{2h} simetrisine sahiptir (Şekil 2.6) [Breza, 2003].



Şekil 2.6. Siklotetrafosfazenlerin Sandalye (II) Konformasyonunun Yapısı (C_{2h} Simetrisi)

Yapılan çalışmalar sonucunda, düzlemsel olmayan konformasyonların elektronik özelliklerinin, düzlemsel D_{4h} konformasyonunun elektronik özelliklerinden çok az farklı olduğu görülmüştür. Bu nedenle düzlemsel olmayan

konformasyonlardaki elektronik yapılar ile düzlemsel D_{4h} konformasyonundaki elektronik yapılar nerdeyse eşittir [Breza, 2003].

N-P-N açısının ölçüsü, birim ünite sayısının artmasıyla kayda değer bir değişim göstermez. $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)$ bileşiğinde N-P-N açısı 118.4° iken $(\text{N}(\text{PCl}_2)_4)$ bileşiğinde ise 121.2° 'dir [Wilson, 1960; Bullen, 1971; Hazekamp, 1962]. P-N-P açısı fosfazenin halka büyüklüğünden etkilenir, birim ünite (n) sayısının artmasıyla bu açı önemli ölçüde açılır. P-N-P açısı $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)$ bileşiğinde 121.4° ve $(\text{N}(\text{PCl}_2)_4)$ bileşiğinde 131.3° 'dir [Wilson, 1960; Bullen, 1971; Hazekamp, 1962]. X-P-X açısının X grubunun büyüklüğünden ve elektronegatifliğinden önemli ölçüde etkilendiği, fakat fosfazen halkasının büyüklüğünün bu açı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür [Luana, Penda, Costales, 2001; Enlow 2003]. Fosfazen halka büyüklüğünün ve X grubunun N-P-N, P-N-P ve X-P-X açıları üzerine etkileri Tablo 2.2'de görülmektedir.

Tablo 2.2. Fosfazen Halka Büyüklüğünün ve X Grubunun N-P-N, P-N-P ve X-P-X Açıları Üzerine Etkileri

Bileşik	$(\text{NPF}_2)_3$	$(\text{N}(\text{PCl}_2)_3)$	$(\text{NPBr}_2)_3$	$(\text{NPPH}_2)_3$	$(\text{N}(\text{PCl}_2)_4)$
P-N-P Bağ Açısı	120.3	121.4	126.8	122.1	131.3
N-P-N Bağ Açısı	119.4	118.4	117	117.8	121.2
X-P-X Bağ Açısı	<99.9	101.4	102.5	103.8	102.8

2.4. Fosfazenlerin IR Spektrumu İncelemeleri

Siklofosfazenlerin spektroskopik incelemelerinde gözlemlenen IR bandları, N-P-N biriminin titreşimi ve halka bükülmesi etkilerinden meydana gelir. Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan birincisi, bir P-N-P asimetrik titreşimine veya dönüşmüş bir halka biçimine karşılık gelen $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki kuvvetli banttır. İkincisi ise, P-N-P simetrik gerilmesine karşılık gelen $700-950\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde katılar için gözlenen banttır. Bu değer siklik trimerler için 885 cm^{-1} 'e yakındır, siklik tetramerler için 895 cm^{-1} ve yüksek polimerler için 750 cm^{-1} bölgesindedir. Çünkü bu yasaklanmış bir titreşimdir. Yapı yorumlarında genellikle $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ frekansları arasındaki bandlardan bahsedilir. Tablo 2'de fosfazen bileşiklerinin karakteristik P-N titreşim frekanslarının tekrar eden birim ünite sayısı ve süstitüent gruplarına göre değişimi görülmektedir.

Halkalı tetramerin karakteristik halka frekansı trimerinkinden büyüktür. Bu özellik, ligandlar F, Cl, OMe, OEt, OPrⁿ, OBuⁿ, OPh veya amino olduğu zaman kolaylıkla farkedilir.

Genel olarak, elektronegatif ligantlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırır ve bu özellik Tablo 2'de görülmektedir. F, Cl, NCS, CF₃ veya OR gibi kuvvetli elektron çekici ligandlar süstitüe olduğunda, halkalı trimerlerin P-N titreşim frekansı 1200 cm^{-1} 'in üzerinde olur. Özellikle F gibi oldukça elektronegatif bir ligand bağlı olduğunda (Pauling elektronegativitesi 3,98) halkalı trimer için 1300 cm^{-1} 'e yakın, tetramer, pentamer ve hekzamer için de 1400 cm^{-1} 'in üzerinde çok yüksek iskelet titreşim frekansları gösterir. Florun fosfordaki elektronları kuvvetlice çekerek iskelet bağı üzerinde bir etki meydana getirdiği tahmin edilir. Bu, azottaki çiftlenmemiş elektronların fosfora doğru çekilmesini kolaylaştırır veya fosforun dxz ve dyz orbitallerinin büzülmesiyle, halka düzleminin üzerinde ve altında d π -p π bağı oluşumuna yardım eder. Cl, NCS ve CF₃ gibi gruplar da iskelet π bağlanmasını aynı mekanizma ile kuvvetlendirirler. Br, Me, Ph, Nh₂, NHR veya NR₂ grupları gibi zayıf elektron çekici veya elektropozitif gruplar ise karşı etki göstererek iskelet bağlarını zayıflatırlar ve P-N titreşim frekansı 1200 cm^{-1} 'in altında gerçekleşir.

Alkoks ve ariloksi gruplarının iskelet bağları üzerindeki etkileri şaşırtıcıdır. Tablo 2.3'de verilen OR gruplarının tamamı iskelet bağı kuvvetlendirici etkiye

sahiptir. Fluoroalkoksi ve fenoksi grupları ligandları için bu sonuç sürpriz olmamakla birlikte metoksi, etoksi, n-propoksi ve n-butoкси ligandları için beklenilenin tersidir.

Tablo 2.3. Siklo- ve Polifosfazenler İçin Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

	n =				
Bileşik	3	4	5	6	≈15,000
(NPCl ₂) _n	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
(NPM ₂) _n	1180	1180	-	-	1160
(NPEt ₂) _n	(1157)1225	1320	-	-	-
(NPP ₂) _n	1190	1213	-	-	1200
(NPClPh) _n	1180	-	-	-	1290
[NP(OMe) ₂] _n	1235,1275	1337	1340	1335	1250
[NP(OEt) ₂] _n	1225-1240	1320	-	-	1240
[NP(OPr ⁿ) ₂] _n	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OBu ⁿ) ₂] _n	1225-1240	1323	-	-	-
[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] _n	1240,1280	1272	-	-	1270
[NP(OPh) ₂] _n	1160-1200 1250-1280	1330-1350	-	-	1240
[NP(NHMe) ₂] _n	1180	-	-	-	1255,1200
[NP(NMe ₂) ₂] _n	1195	1265	-	-	1240,1280
[NP(NHPh) ₂] _n	-	-	-	-	1180-1220
[NP(NHMe)(Ph)] _n	1122	1240	-	-	-

Alkilamino ligandları P-N gerilmesi üzerinde küçük bir etki gösterirler. Bazı alkilaminosiklofosfazenlerin P-N titreşim frekansları Tablo 2.4’de verilmiştir. Elektropozitif amino ve metilamino süstitüentleri düşük P-N titreşim frekansları gösterirler. Daha uzun zincirli primer amino ligandları, iskelet titreşim frekansında çok küçük bir artışa sebep olurlar. Büyük molekül yapıli süstitüentler, gerekli düzlemsel konfigürasyonu sağlayarak fosfor atomuna doğru elektron ihtiyacını karşılamada yetersiz kalmaktadırlar. Bu yüzden elektronlar halka içi azottan elde edilir.

Tablo 2.4. Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N Titreşim Frekansları (cm⁻¹)

R	NH ₂	MeNH	EtNH	Pr ⁿ NH	Bu ⁿ NH	n-C ₅ H ₁₁ NH	n-C ₆ H ₁₃ NH
(NPR ₂) ₃	1170	1175	-	1183	1195	1190	1192
(NPR ₂) ₄	1240	1215	1262	1266	1260	1265	1265

2.5. Fosfazenlerin NMR İncelemeleri

Fosfazen kimyasında en önemli yapı tayin yöntemlerinden biri NMR spektroskopisidir. Fosfazen bileşikleri ardı sıra değişen P ve N atomlarından ve P atomuna bağlı ligandlardan oluşur. ^{31}P çekirdeği 1/2 spinine sahip olması nedeniyle kolay çalışılabilir ve P atomunun kimyasal çevresinin tanımlanması yapı tayininde anahtar bilgiler verir. Bu nedenle fosfazenlerin yapı tayinlerinde ^{31}P NMR spektrumu yorumları çok önemli bir yer teşkil eder. Bunun yanında, yan gruplarda hidrojen veya flor ($I=1/2$) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlarında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar.

Tablo 2.5. Bazı Fosfazenler için ^{31}P NMR Kimyasal Kayma Verileri

Grup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	+20
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_4$	+7.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	-22.5
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^1)$	-21.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	-22.7
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$	-20.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	-18.3
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	-20.5
PClPh	$(\text{NPClPh})_3\text{-cis}$	-29.4
PClPh	$(\text{NPClPh})_3\text{-trans}$	-30.3, -32.7
PCl(OMe)	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	-16.7
$\text{PCl(OPr}^1\text{)}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPr}^1)$	-12.6
$\text{PCl(OCH}_2\text{CF}_3\text{)}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	-16.5
$\text{PCl(NH}_2\text{)}$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NH}_2)$	-19.0
PCl(NHMe)	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NHMe})$	(-22.2)
PPh_2	$(\text{NPPh}_2)_3$	-14.3
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2\text{-gem}$	-20.6
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ph}_4\text{-gem}$	-19.1 (-17.2)
$\text{P(NH}_2\text{)}_2$	$[\text{NP(NH}_2\text{)}_2]_3$	-18.8
$\text{P(NH}_2\text{)(Ph)}$	$[\text{NP(NH}_2\text{)(Ph)}]_3$	-23.0
P(OMe)_2	$[\text{NP(OMe)}_2]_3$	-21.7
$\text{P(OCH}_2\text{CF}_3\text{)}_2$	$[\text{NP(OCH}_2\text{CF}_3\text{)}_2]_3$	-17.7
P(OPh)_2	$[\text{NP(OPh)}_2]_3$	-9
$\text{PO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o}$	$[\text{NP(O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-o)}]_3$	-11.8
$\text{PO}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{-2,2}_1$	$[\text{NP(O}_2\text{C}_{12}\text{H}_8\text{-2,2}_1)]_3$	-9.5
PH(OPh)	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4(\text{OPh})\text{H-gem}$	-5.8

^{31}P NMR spektrum incelemeleri ağırlıklı olarak siklo-ve polifosfazenler ve düşük molekül ağırlıklı lineer fosfazenler üzerinde yapılmıştır. Tablo 2.5’de bazı bileşikler için seçilmiş ^{31}P NMR kimyasal kayma verileri verilmiştir. Bu bağlı değerler dış referans olarak %85’lik fosforik asit veya trietilfosfat kullanılarak bulunmuştur.

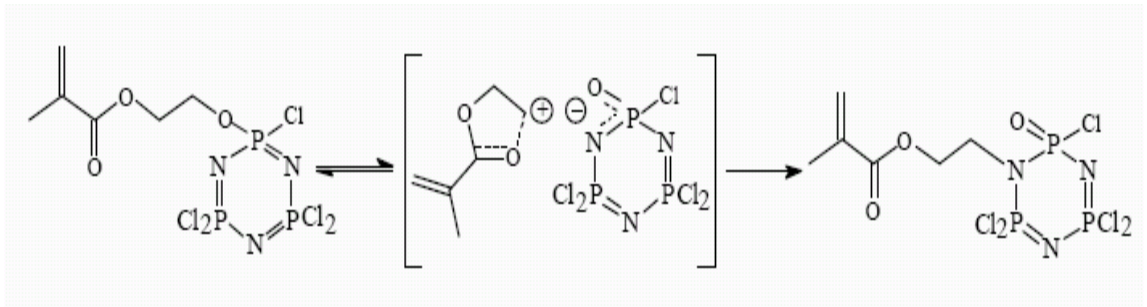
Fosfazenin yan grubundaki proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grubun içinde bulunduğu kimyasal çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir NMe_2 ligandında bulunan protonlar, $\tau = 7.27$ ’den 7.79’a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer süstitüentler, NMe_2 protonlarının kimyasal kayma değeri üzerinde çok az etki gösterirler ve küçük kimyasal kayma farklılıkları, cis- ve trans- izomerleri arasındaki farkı gösterebilir. Fosfazen halka büyüklüğü, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_3$ için 7.20’den, $[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_7$ için 7.08’e kadar değişen τ değerleri ile küçük bir etkiye sahiptir. Bundan dolayı, bir yan grupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Tetrametilsilanın iç referans olarak kullanıldığı ^1H NMR spektrumlarından alınan, bazı süstitüenlerin τ değerleri şöyledir: NC_5H_{10} , αH (6.8-7.0), NHMe , NH protonları (7.3-7.6), OCH_3 (6.29-6.46), OC_2H_5 , αH (5.73-6.08), OCH_2CF_3 (5.4), OPh (2.8-3.2) ve Ph (2.2-2.7). Proton kimyasal kaymaları genelde, yeterli derecede ayrılır ve veriler, “parmakizi” teşhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

NMR spektrumlarından iki tip yapı bilgisi sağlanabilir. Birincisi, pozisyonel ve cis-trans izomerlerini, kimyasal kaymalarından ve spin-spin eşleşme verilerinden teşhis etmek mümkündür. İkincisi ise, NMR verilerinin dikkatli bir şekilde yorumu yapılırsa, moleküldeki elektronik düzenlenmeler ve iskelet esnekliği hakkında da bilgi sağlanabilir.

2.6. Alkoksikiklofosfazenlerin Kararlılığı

Fosfazenlerin belirli koşullar altında intramoleküler yer değiştirme reaksiyonları verdikleri bilinmektedir [Allcock, 1972; Chandrasekhar, Thomas, 1993; Hayes, Allen, 1994]

Bazı alkoksikiklofosfazenler, oksijen atomuna komşu alkil grubunun γ -halka hidrojenine göç etmesi sonucu fosfazanlara dönüşebilirler ve bu reaksiyonların geri dönüşümü yoktur. Bu termal yer değiştirme reaksiyonları alkil halojenürler tarafından katalize edilirler. (2-oksetil metakril) fosfazenin (Şekil 2.7) yeniden düzenlenme prosesi detaylı bir şekilde çalışılmıştır ve bu prosesin oda sıcaklığında gerçekleştiği görülmüştür [Hayes, Allen, 1994]. Bu intramoleküler yer değiştirme reaksiyonunun Hayes ve Allen tarafından önerilen mekanizması Şekil 2.7’te görülmektedir. Alkoksik grubun ayrılmasıyla bir iyon çifti oluşur ve azot atomunun stabilize karbokatyona saldırısı sonucu fosfazan oluşur.



Şekil 2.7: Hayes Ve Allen Tarafından Önerilen, Bir Alkoksik Fosfazenin Fosfazana Yeniden Düzenlenme Mekanizması.

İntramoleküler yer değiştirme reaksiyonlarının haricinde yer değiştirme (exchange) reaksiyonları da meydana gelir. Sübstitüsyon reaksiyonları yaparken, bazı durumlarda fosfor üzerinde, organik gruplar arasında karşılıklı yer değiştirme olabilir. Örneğin, $N_3P_3(OC_6H_4NO_2)_6$ bileşiği sodyum trifluoroetoksit ile $65^\circ C$ 'de THF’de reaksiyona girdiğinde $N_3P_3(OCH_2CF_3)_6$ elde edilir [Allcock, 1972].

2.7. Halofosfazenlerin Alkoksit Ve Ariloksitler İle Reaksiyonları

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir (2.1).



2.7.1. Deneysel Teknik Çeşitleri

Pratikte, ROH nükleofili, herhangi bir kararlı alkol, fenol, veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok reaksiyonda, serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Böyle durumlarda (2.2)'de gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda bir yan ürün olarak çöker.



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

Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan birini sağlar. Reaksiyonlar kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdırlar ve kolayca saflaştırılıp karakterize edilebilirler. Ariloksi ve fluoroalkoksisiklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Bu nedenle bu türevler, yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi açısından

detaylı olarak incelenirler.

Nükleofil olarak sözkonusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin, bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halofosfazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu alışılmış bir tekniktir (2.3).



Sodyum hidroksit tanecikleri, bir fenolün bir halosiklofosfazen ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı hidrofobik bir çözücünde reaksiyonu yapıldığı zaman kullanılabilir. Sonuçta, trietilamin veya pridin gibi tersiyer bir organik amin, (2.4)'da gösterildiği gibi hidrojenklorür akseptörü olarak kullanılır.



Reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü bu etkileşimler için kullanılabilir, fakat dietileter veya tetrahidrofuran gibi alifatik eterler özellikle kullanışlıdır. Kurutma tuzakları ile nemi tutan standart cam malzemelerin bu tipteki süstitüsyon reaksiyonlarında kullanılmasının olağan olmasına rağmen, çözücü olarak pridin kullanıldığında pridini uzaklaştırmakta cam yüksek vakum sisteminin kullanılması gereklidir.

2.7.2. Alkoksi- ve Ariloksi- fosfazenlerin Genel Özellikleri

Genelde, $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadırlar. Fakat, ısıya ve hidrolize karşı kararlılık, OR süstitüentinin tabiatına bağlıdır.

Tamamen sübstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenler kararlıdır ve beyaz kristal katı olan bu bileşikler, organik ortamlarda kolayca çözünürler. Fakat, $[\text{NP}(\text{OEt})_2]_3$, $[\text{NP}(\text{OBu}^n)_2]_{3\text{veya}4}$ veya $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_{5\text{veya}7}$ gibi bazı alkoksi türevleri oda sıcaklığında renkli sıvıdırlar. Fosfazen halkası etrafındaki karışık sübstitüsyonların etkilerinin etrafıca bir çalışması sonucu, trimerik veya tetramerik halkanın fluoroalkoksi ve ariloksi guruplarının her ikisi tarafından da yapılan sübstitüsyonun erime noktasını düşürdüğünü göstermiştir. Böyle maddeler, ateşe dayanıklı, düşük-sıcaklık hidrolik akıcıları veya kaydırıcıları olarak kullanışlı özelliklere sahip olurlar. Alkoksi- veya ariloksi-sübstitüe yüksek polimerler elastomerdirler veya bükülebilir film oluşturma malzemesidirler. Bazı durumlarda, maddeler -80°C 'nin altına kadar soğutulsa bile esneklik özelliklerini kaybetmezler.

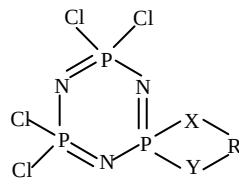
Hekzafenoksisiklotrifosfazen $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$ ısıya ve hidrolize karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış, birçok ariloksifosfazenin karakteristiğidir. Alkoksifosfazenler (fluoroalkoksi türevleri hariç) ısıtıldığında siklofosfazan verecek şekilde yeniden düzenlenirler ve bunlar ariloksi bileşiklerine göre hidrolize karşı daha duyarlıdırlar. Birçok alkoksi türevi oda sıcaklığında ve atmosfer neminde saklandığında da oldukça kararlıdırlar ve fluoroalkoksifosfazenler ısıtmaya ve nötral hidrolizlere karşı özellikle kararlıdır. Fosfora beş üyeli siklik gurup şeklinde bağlanma var ise, hidroliz çözeltide kolayca kendiliğinden meydana gelir, fakat belirgin hidrolitik kararlılık, spiro bir düzenlenme ile fosfora altı- veya yedi-üyeli halka sistemleri oluşturacak şekilde bağlı türler tarafından gösterilir. Trimer ve $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_3$, suda da çözünür.

2.7.3. Nükleofilin Sübstitüsyon Üzerindeki Etkisi

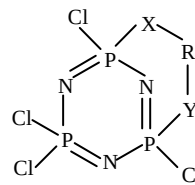
Bu prosese daha detaylı bir açıklık sağlamak için sübstitüsyon üzerinde etkin birkaç faktörü incelemek gereklidir. Bunların en önemlilerinden biri de nükleofilin (RO^-) etkisidir. Nükleofilin rolü hakkında kullanışlı bilgiler, tamamlanmamış sübstitüsyon örneklerinin incelenmesi, sübstitüsyon reaksiyonunun yoluna dair kanıtlar, yan reaksiyonların etkileri, diğer sübstitüentlerin reaksiyon üzerindeki etkisi ve fosfordaki siklizasyon proseslerinin sonuçları ile sağlanır.

Temel olarak trimer, difonksiyonlu reaktifler ile dört tip ürün verir; (Şekil 2.8), [Allcock, 1963].

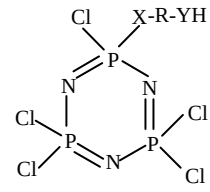
- a) Spiro: İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır (I).
- b) Ansa: İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (II).
- c) Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır (III).
- d) Köprülü: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar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



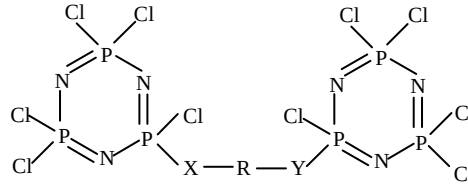
I



II



III



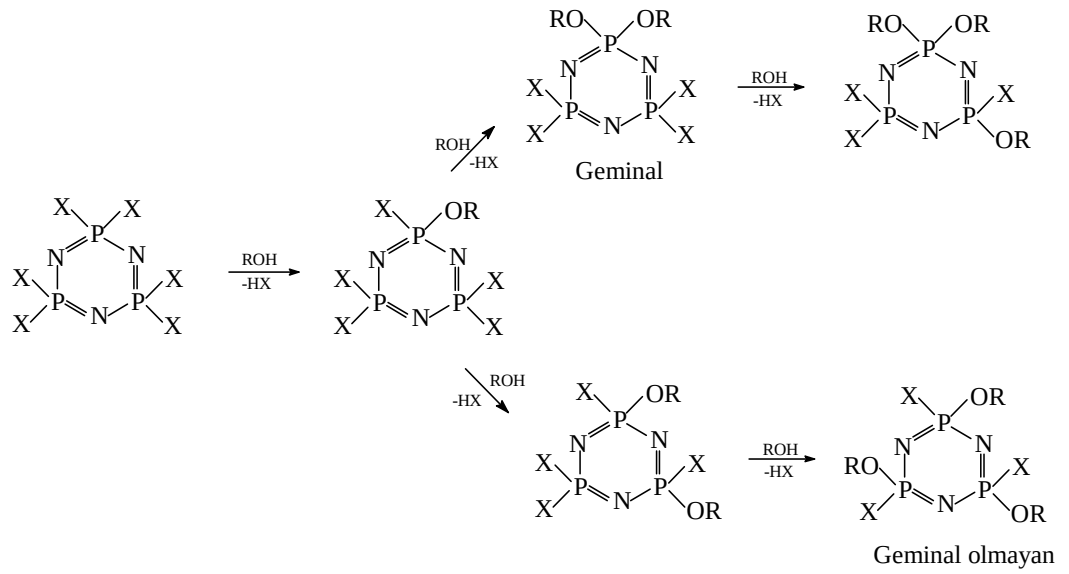
IV

Şekil 2.8. Trimerin Difonksiyonlu Reaktifler İle Meydana Getirdiği Ürünler.

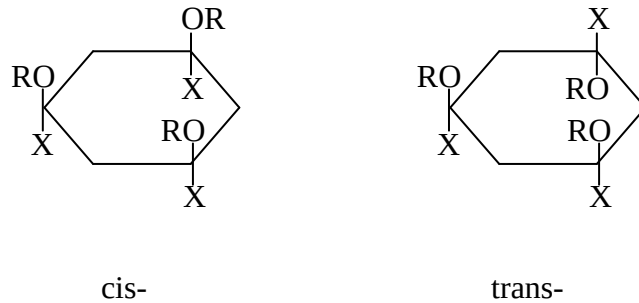
(1) Halojen Yerdeğişiminin Derecesi: Klorosiklofosfazendeki klorun dallanmamış alkoksi grupları ile yerdeğişimi, fenoksi veya dallanmış alkoksi gruplarından daha kolay meydana gelir. Bundan dolayı, $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_4$, $(\text{NPCl}_2)_{15.000}$ yapılarındaki klorun tamamen değişimi metoksit, etoksit veya n-propoksit ile kolayca meydana gelir, fakat izopropoksit veya fenoksit grupları ile tam bir süstitüsyona ulaşmak için daha ağır şartlar gereklidir. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}(\text{OPh})_5$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{OPh})_4$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_3(\text{OPh})_3$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OPh})_2$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OPh})$ gibi kısmen

süstitüe olmuş fenoksikloro-siklofosfazenler, tamamlanma için güç harcanmış reaksiyonlardan izole edilebilir. Aynı durum, $(\text{NPCl}_2)_3$ ve p-bromofenoksit iyonu arasındaki reaksiyonlar için de geçerlidir.

(2) Halojen Yerdeğişiminin Yolu: Siklo- veya polifosfazenlerdeki fosfor üzerindeki süstitüsyon, ya geminal veya geminal olmayan bir yol ile meydana gelebilir (2.5).



Ayrıca, geminal olmayan süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin de oluşumu ile sonuçlanabilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Geminal Olmayan *cis*- ve *trans*- İzomerleri.

Alkoksit veya ariloksit süstitüsyonlarının stereokimyası ve yolu üzerine olan

çalışmalar, bu reaksiyonların mekanizmalarını açıklamaya yardım etmiştir.

Alkoksî nükleofilleri olduğu zaman durum daha az belirgindir. Örneğin, sodyum trifluoroetoksit, heksaklorosiklotrifosfazen ile $N_3P_3Cl_3(OCH_2CF_3)_3$ ürününü vermek üzere reaksiyona girer. Bu bileşik, aminoliz edilebilir ve $N_3P_3(NH_2)_3(OCH_2CF_3)_3$ bileşiğinin üç izomeri de izole edilir. Bu türlerden ikisi muhtemelen geminal olmayan cis- ve trans- izomerleridir ve üçüncüsü ise geminal yapıdadır. Sodyum butilat, heksaklorosiklotrifosfazen ile reaksiyona girer ve bir dibutoksî türevi $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$ meydana getirir. Bu bileşik de muhtemelen geminal değildir.

Alkol çözücülerde alkoksîd iyonu kullanılarak bazı geminal türevlerin $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ve $N_3P_3Ph_4Cl_2$ alkoliz reaksiyonları yapılmıştır. Nükleofil olarak metoksîd, etoksîd, n-propoksîd ve izopropoksîd iyonları kullanılmıştır. Sonuçlara göre, süstitüsyon derecesinin kolaylığının $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Ph_2Cl_4 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ düzeninde olduğu önerilmiştir.

2.7.4. Çözücünün Etkisi:

Bu tipteki süstitüsyon reaksiyonlarında susuz çözücülerin geniş bir sınıfı kullanılabilir. Bunlar, dietileter, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metiletilketon, dimetilformamid, fluorokarbon-t-butilamin, pridin ve süstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin fazlası olabilir. Susuz şartlar, süstitüsyon süresince fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için sürdürülmelidir ve tetrahidrofuran, dioksan, dimetilformamid ve pridin gibi hidrofilik çözücüler kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Bunun aynısı reaktif olarak kullanılan alkol ve çözücüler için de geçerlidir. Baz olarak katı potasyum veya sodyum hidroksit kullanıldığında reaksiyon sırasında oluşan suyun destilasyon yolu ile kolayca uzaklaştırılmasını sağlamak için ksilen, benzen veya toluen kullanılır. Bundan dolayı, $N_3P_3Cl_4Ph_2$ bileşiğinin fenoksilasyonu benzende gerçekleştirilir ve $N_3P_3Cl_2Ph_2(OPh)_2$ yapısının *cis-geminal olmayan* izomeri oluşur.

Çözücü etkisinin bir başka önemi de, çözücü polaritesi ve ortamdaki sodyum tuzlarının çözünürlüğüdür. Örneğin, önerilen bir çözücüde sodyum alkoksit veya ariloksit çözünmeli, fakat sodyum klorürler çözünmemelidir. Eterler çoğunlukla bu kategoriye girerler.

Çözücünün, reaksiyon hızı veya mekanizması üzerine olan etkisini tayin etmek kolay değildir. Daha polar çözücüler, alkoksit veya ariloksit iyonlarının kolay iyonizasyon olmalarını sağlamaları nedeniyle sübstitüsyon hızını artırır.

2.7.5. Bazın Etkisi:

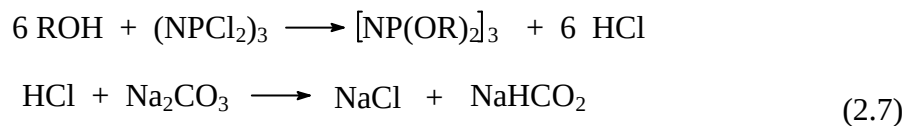
Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Yalnızca yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin olduğu reaksiyonlarda bir baz bulunmaz ve hatta bir hidrojen klorür akseptörünün bulunuşu prosesi zorlaştırır. Benzil alkol, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile dioksanda bir bazın yokluğunda reaksiyona girdiğinde hidroksifosfazan ve benzilklorürü verir.

Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde zahmetsiz ve hızlıdır, reaksiyonda sodyum klorür oluşur. Bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar, alkol veya fenolün sodyum veya kostik alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür akseptörü olarak sodyum karbonat, pridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum, özellikle spirociklikfosfazenlerin oluşumu için seçilir.

Bazları, alkol veya fenolün alkoksit veya arilokside iyonizasyonunu kolaylaştıran bir katalizör olarak görmek de oldukça mantıklıdır (2.6).



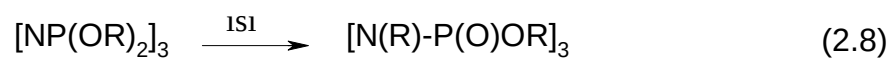
Çok yavaş yürüten direkt fenoliz prosesleri esnasında açığa çıkan hidrohalojeni uzaklaştırmak için kısmen bir hidrohalojen akseptörü olarak davranış gösteren sodyum karbonat, kullanışlıdır (2.7).



Bazı olarak pridin kullanıldığı reaksiyonlar özellikle neme karşı duyarlıdır. Ayrıca pridin, heksaklorosiklotrifosfazen ile izole edilebilir kristal kompleksler de verir.

2.7.6. Sıcaklığın Etkisi:

Bazı fluorlanmamış alkol veya alkoksitlerin klorofosfazenler ile etkileşimi, alkoksiklofosfazenlerin bir oksofosfazana dönüşümünü engellemek için düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır (2.8).



Bu çeşit düzenlenmeler, OR gurubu metoksi veya etoksi olduğu zaman, oda sıcaklığında bile yavaş bir şekilde meydana gelir. Bu nedenle benzen-metanol çözeltisinde, heksaklorosiklotrifosfazen ile sodyum metoksidin reaksiyonu 0°C’de gerçekleştirilir. Etanol, pridin ve heksaklorosiklotrifosfazenin etkileşimi 0°-5°C’de yapılır. Etanol yerine n-butanol kullanıldığında reaksiyon oda sıcaklığında yapılır.

Bazı spirosiklik bileşiklerin oluşumunda yan reaksiyonlardan sakınmak için ılımlı şartlar önerilir. Örneğin, $(\text{NPCl}_2)_3$ veya 4 ile katekolün pridin çözeltisindeki reaksiyonu -8°- 30°C arasında yapılabilir.

Daha ağır sıcaklık şartları (30° - 120°C), nükleofil olarak izopropoksi, benziloksi, fenoksi veya fluoroalkoksi kullanıldığında uygulanabilir. Ariloksi- ve fluoroalkoksifosfazenler termal olarak oksofosfazenlere dönüşmezler. Fakat, 250°C 'de fluoroalkoksi guruplarının bir molekülden diğer bir moleküle geçebildikleri de unutulmamalıdır.

2.7.7. Reaksiyon Mekanizması:

Alkoliz veya fenoliz sırasındaki reaksiyon mekanizmasının doğası, hidroliz, aminoliz, metatetik değişim ve halo fosfazenlerin iskelet bozunma mekanizmaları ile bağlantılıdır. Alkoliz ve fenoliz mekanizmaları hakkındaki bazı gerçekler, tamamen sonuçlandırılmamış olmakla beraber aşağıda toparlanmaya çalışılmıştır:

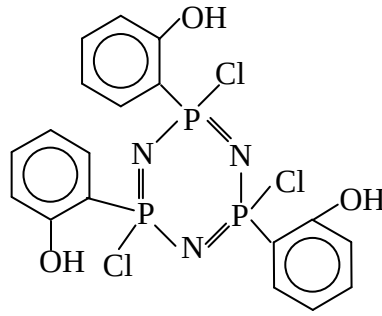
(a) Bir halo fosfazen ve bir alkol veya fenol arasında bir bazın bulunmadığı direkt reaksiyon, yavaş bir reaksiyondur ve reaksiyon yan ürünler verir veya süstitüe fosfazenlere nazaran bozunmuş türler meydana gelir. Fakat, sodyum alkoksitler, ariloksitler kullanıldığında, alkol veya fenol ile birlikte kuvvetli bir baz kullanıldığında reaksiyon hızlıdır. Bu durum, alkoksit veya ariloksit iyonlarının normal süstitüsyon sırasında reaktif türler olduğunu gösterir. Sodyum etoksit, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile veya $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OBu})_2$ ile reaksiyona girdiği zaman, nükleofil EtO^- 'dur, EtONa değildir. Etoksit iyonuna iyonizasyon, yüksek dielektrik sabitli çözücülerde artar ve bu da, böyle bir ortamdaki süstitüsyon hızını artırır.

(b) Hem süstitüsyon derecesi ve hem de halojen yerdeğişim yolu, nükleofilin sterik karakterine duyarlıdır. Bundan dolayı, dallanmış alkoksitler veya fenoksitlerin tamamlanmış süstitüsyonları zor gerçekleşir.

(c) Fenoksit ve bazı alkoksitlerde geminal-olmayan yerdeğişim yolunun gözlemlenmesi de mümkündür. Bunun nedeni, alkoksitten veya ariloksitten fosfora doğru olan elektron verilmesidir ve bir Cl-P-OR biriminin, bir Cl-P-Cl biriminden daha düşük reaktivite göstermesidir. Alkoksit- ve ariloksifosfazenler ile yapılan polarografik deneylerden alınan sonuçlara göre, fenil guruplarının içerdiği rezonans

etkileri, elektorn sağlanmasından sorumludur. Fakat, oksijenin çiftlenmemiş elektronlarını fosfora doğru vermesi de mümkündür.

(d) Spirosiklofosfazenlerin oluşumu için geminal siklizasyon, fosforda beş-, altı- veya yedi-üyelı halkalar olduğu zaman kolayca meydana gelir. Bu durum, geminal sübstütüsyonun sterik etkilerden dolayı geciktirilmediği zaman, geminal prosese mani olan ciddi elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir. Bu görüşün ispatı, $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$ ile katekol, 2,3-dihidroksinaftalen, 2,2'-dihidroksibifenil, 1,8-dihidroksinaftalen veya toluen-3,4-ditiyol reaksiyona girdiği zaman, (şekil 2.10)'daki gibi geminal-olmayan, siklize olmamış türlerin izole edilmesiyle sağlanır.



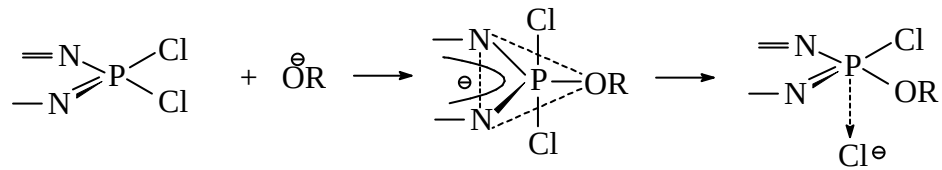
şekil 2.10. Geminal- Olmayan, Siklize Olmamış Türler.

(e) Hekzaklorosiklotrifosfazende butoksid iyonunun klor ile yerdeğiştirdiği zaman aktivasyon enerjisinin sırasıyla 10.0 , 11.3, 14.5 ve 17.2 kcal/mol düzeninde artması ile reaksiyon hızı řu düzende azalır;



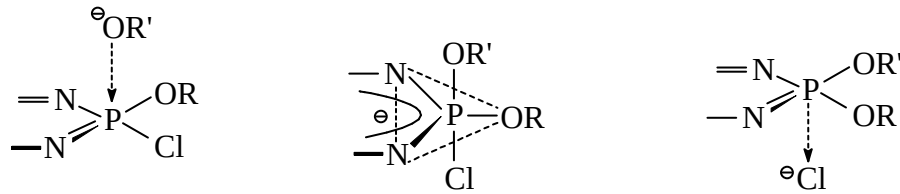
Eğer bu hız azalışı, butoksi gruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, elektron verilmesi ile $\text{P}-\text{Cl}$ 'in P^+Cl^- 'ye iyonizasyonunu zenginleştirmesi sebebiyle S_N^1 tipi bir mekanizma engellenir. Sonuçta, S_N^2 tipi bir mekanizma önerilir.

(f) Eğer mekanizma S_N^2 tipindeki proses ile ilerlerse, geçiş halini elde etmek için iki olasılık vardır. Birinci mekanizma (Şekil 2.11)'da görüldüğü gibi halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırmasını içerir. Konfigürasyonun ya inversiyonu veya alıkonması, ayrılan gurubun karakterine bağlı olarak oluşur. Hekzaklorosiklotrifosfazene saldıran butoksid iyonu için aktivasyon değerinin düşük entropisi prosesin bu tipi için kanıt olarak gösterilir.



Şekil 2.11. Halka Düzleminde Fosfor Üzerine Bir Yan Gurubun Saldırması.

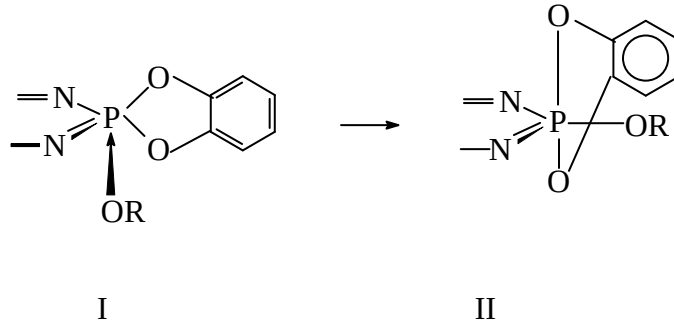
Trigonal bipiramidal hal için ikinci ve mantığa daha uygun bir yaklaşım da, (Şekil 2.12)'da görüldüğü gibi konfigürasyonun inversiyonuna yol açan bir geri saldırı yolu ile olanıdır.



Şekil 2.12. Trigonal Bipiramidal Ara Hal Oluşumu İçin Bir Geri Saldırı Mekanizması.

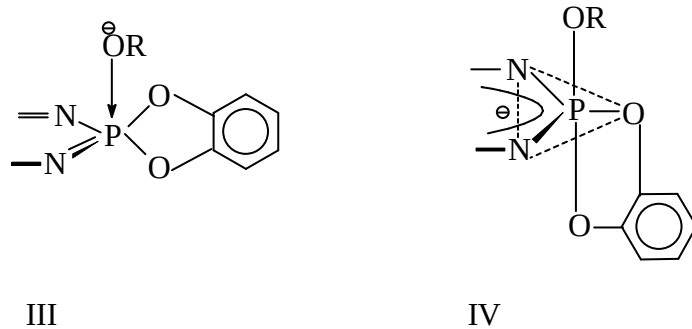
Saldıran nükleofilin boş bir dz^2 orbitalinin z eksenini boyunca fosfora yaklaşmasından dolayı, mekanizmanın bu tipi için kanıt, HO^- veya MeO^- gibi

nükleofiller ile spirosiklik ariloksifosfazenler arasındaki reaksiyon sonuçlarından sağlanır. Şekil 2.13'deki "I" yapısı gibi bir birim üzerinde RO^- tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-O-Ph birimini aksiyal pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelemeyebilir (Şekil 2.13, II yapısı) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



Şekil 2.13. Fosfor Üzerine Bir RO^- Nükleofilinin Saldırması İle Ara Hal Oluşumunun Gösterilmesi.

Şekil 2.14'de "III" yapısı gibi HO^- (ve RO^-) tarafından fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi-üyelı halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız süstitüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum, beş-üyelı halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları bulundurmasının kolaylığını gösterir (Şekil 2.14, IV yapısı), böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak $90-95^\circ$ olur.



Şekil 2.14. Fosforda Beş-Üyelı Halkalı Spiroariloksifosfazenler Üzerine Olan Nükleofilik Saldırı Sırasındaki Beş-Üyelı Halkanın Aksiyal Ve Ekvatoryal Pozisyonları.

Bundan dolayı, geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş-üyeli halkanın varlığı ile düşer ve hız da artar. RO^- tarafından yapılan saldırının, HO^- tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediğı düşünölür, yani bir SN^2 mekanizmasıdır. HO^- ve RO^- arasındaki başlıca farklılıklar, R grubunun yoğun ve yüksek polarizlenebilme özelliğı olduğı zaman ortaya çıkar [Uslu, 2000].

3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol ile Reaksiyonlarına Genel Bir Bakış

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin, $N_3P_3Cl_6$, monofonksiyonlu reaktiflerle olan reaksiyonları oldukça fazla ilgi çekmiş ve ayrıntılı olarak incelenmiştir; buna karşılık difonksiyonlu reaktiflerle olan reaksiyonları daha az çalışılmıştır.

Shaw ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucu, trimer ve tetramerin monofonksiyonlu alkollerle olan reaksiyonlarının nemden aşırı olarak etkilendikleri ve oluşan ürünlerin özelliklerinin saf maddelerin özellikleri ile bir benzerlik göstermediği görülmüştür [Shaw, 1989]. Yapılan çalışmalara göre eser miktarda nem şu komplikasyonlara sebep olur:

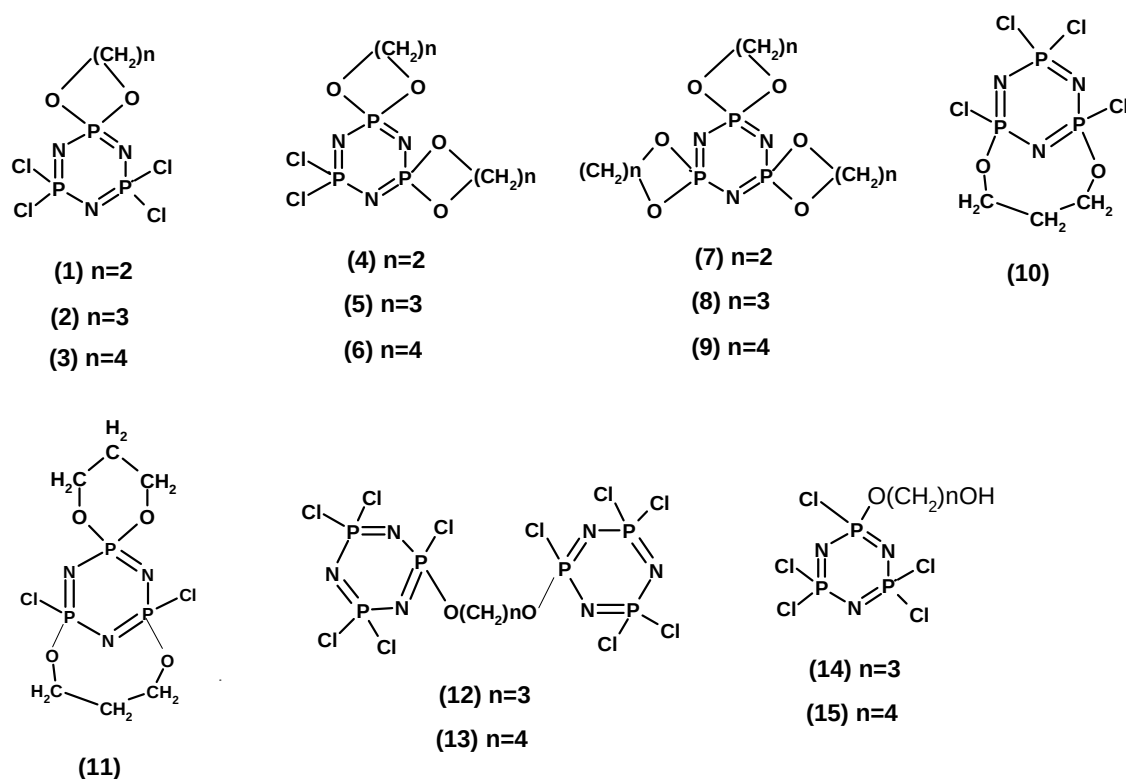
- (i) Fazla sayıda ürün oluşur,
- (ii) İstenen ürünlerin oluşumu gecikir,
- (iii) Tekrar kristallendirme yoluyla saflaştırma işlemlerinde problemlerle karşılaşılır. Özellikle X-ışını kristallografisi için uygun kristallerin oluşumu zorlaşır [Shaw, 1989].

Kullanılan çözücülerin, kimyasalların ve malzemelerin özenli bir şekilde kurutulması ile spektroskopik ve kristallografik çalışmalar için uygun saf maddeler elde edilebilir.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin diollerle reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerin çözünürlükleri, diaminler ve amino alkollerin benzer ürünlerine göre daha azdır; bu yüzden saflaştırılmaları daha zordur. Bu, özellikle bis- ve tris-spiro türevlerde görülür.

Bu tez çalışmasında heksaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu bir bileşik olan 1,3-propandiol ile farklı şartlardaki reaksiyonları incelenmiştir. Etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol ile daha önce yapılan çalışmalar, bu tez çalışmasına ışık tutabileceği düşüncesi ile incelendi.

Shaw ve arkadaşları, trimerin etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol ile reaksiyonları sonucu toplam 15 ürün elde etmişlerdir: 3 mono-spiro (1,2,3), 3 di-spiro (4,5,6), 3 tri-spiro (7,8,9), 1 mono-ansa (10), 1 spiro-ansa (11), 2 köprülü (12,13) ve iki açık zincir (14,15). Elde edilen bu ürünlerin yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir. İlâveten gözlemlenen fakat izole edilemeyen bir köprülü yapı $N_3P_3Cl_5[O(CH_2)_2O]N_3P_3Cl_5$ ve bir açık zincir yapı $N_3P_3[O(CH_2)_2OH]Cl_5$ mevcuttur. Özellikle etilen ve propilen dioller için spiro türevler ana ürünlerdir. Köprülü türevlerin oluşma olasılığı 1,4-bütandiol ile daha fazladır. Spiro-ansa türevi (11) di-spiro türevinden daha az miktarda mevcuttur. Ansa bileşiği (10) sadece az miktarda izole edilebilmiştir. Köprülü bileşikler açık zincirlerden daha iyi verimle elde edilmişlerdir.



Şekil 3.1. Trimerin Etandiol, 1,3-propandiol ve 1,4-bütandiol İle Reaksiyonları Sonucu Oluşan Ürünler

3.1.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 1,3-propandiol ile Reaksiyonları

Shaw ve arkadaşları tarafından hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 1,3-propandiol ile reaksiyonları, hekzaklorosiklotrifosfazatrienin miktarı sabit tutulup diol miktarı değiştirilerek incelenmiştir [Shaw, Alkubaisi, Parkes, 1989].

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 1 eşdeğer 1,3-propandiolün reaksiyonu kuru dietil eterde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon, 12 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra, geri soğutucu altında dietil eterin kaynama sıcaklığında ısıtılarak yapılan reaksiyonu sonucunda ürün olarak 4 bileşik elde edilmiştir. En fazla elde edilen bileşik %41 verimle mono-spiro bileşiğidir, $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]$ (2). Bunun yanında %12 verimle açık zincirli bileşik, $N_3P_3[O(CH_2)_3OH]Cl_5$ (14), %18 verimle köprülü bileşik, $N_3P_3Cl_5[O(CH_2)_3O]N_3P_3Cl_5$ (12), %4 verimle mono-ansa bileşik elde edilmiştir $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]$ (11). Açık zincirli bileşik yağsı bir yapıdadır ve kristallendirilememiştir. (2), (11) ve (12) numaralı bileşikler kristal yapıdadır ve erime noktaları sırasıyla 155-156°C, 135 °C ve 69 °C'dir. Elde edilen bu ürünlerin yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.

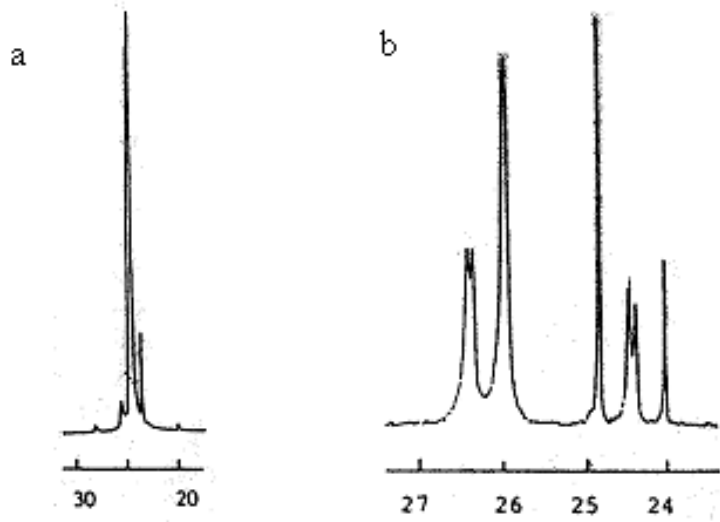
Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 2 eşdeğer 1,3-propandiol ile yukarıda belirtilen şartlarda reaksiyonu sonucunda açık zincirli bileşik (14), köprülü bileşik (12) ve mono-spiro bileşiğin (2) yanı sıra % 58 verimle di-spiro bileşik de elde edilmiştir, $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3O]_2$ (5). Di-spiro bileşik petrol eteri ile kristallendirilmiştir ve erime noktası bulunurken 227 °C'de yapısı bozulmuştur. Elde edilen bu ürünlerin yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 3 eşdeğer 1,3-propandiol ile metilen klorürde piridin bazı kullanılarak yapılan reaksiyonu sonucunda ürün olarak spiro-ansa bileşik, $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3O]_2$ (11), dispiro bileşik, $N_3P_3Cl_2[O(CH_2)_3O]_2$ (5), ve trispiro bileşik, $N_3P_3[O(CH_2)_3O]_3$ (8) elde edilmiştir. Spiro-ansa bileşiği dietileter içinde kristallendirilmiştir ve erime noktası 173,5-174,5 °C olarak bulunmuştur. Trispiro bileşik metilen klorürde kristallendirilmiştir ve erime noktası bulunurken 250-265 °C'de yapısı bozulmuştur. Spiro-ansa ve trispiro türevlerin verimleri sırasıyla %1 ve %45'dir. Elde edilen bu ürünlerin yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.

3.2. NMR Yorumları

3.2.1. ^{31}P NMR Yorumları

Siklofosfazatrien türevlerinde altılı veya yedili spiro halkalı türevleri kolay anlaşılır spektrumlar verir [Chivers ve Hedgeland, 1972]. Buna karşılık, etilendiamin ve etanolaminin spiro türevleri, orta şiddetli manyetik alanda yalnızca geniş bir pik verir. Bunun sebebi $\equiv\text{PCl}_2$ ve $\equiv\text{Pspiro}$ grupları arasındaki küçük kimyasal kayma farklılığıdır [Ramachandran, Shaw, Woods, 1977]. Bu türevler yüksek manyetik alanda rahatlıkla analiz edilebilmektedirler. Benzer durumlar mono ve özellikle bis-etilendioksi türevleri için de geçerlidir. Mono-spiro etilendioksi türevinin düşük manyetik alanda (24.15 MHz) ve yüksek manyetik alanda (162.0 MHz) alınan ^{31}P NMR spektrumları Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Mono-spiro $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]$ Bileşiğinin a) 24.15 MHz’de, b) 162.0 MHz’de Alınan ^{31}P NMR Spektrumları

Şekil 3.1’de yapıları verilen 15 alkandioksi türevin ^{31}P NMR dataları Tablo 3.1’de verilmiştir. Ayrıca, etanolamin ve etilendiaminin spiro türevlerinin ve heksaklorosiklotrifosfazatrienin ^{31}P NMR dataları da aynı tabloda mevcuttur. ^{31}P

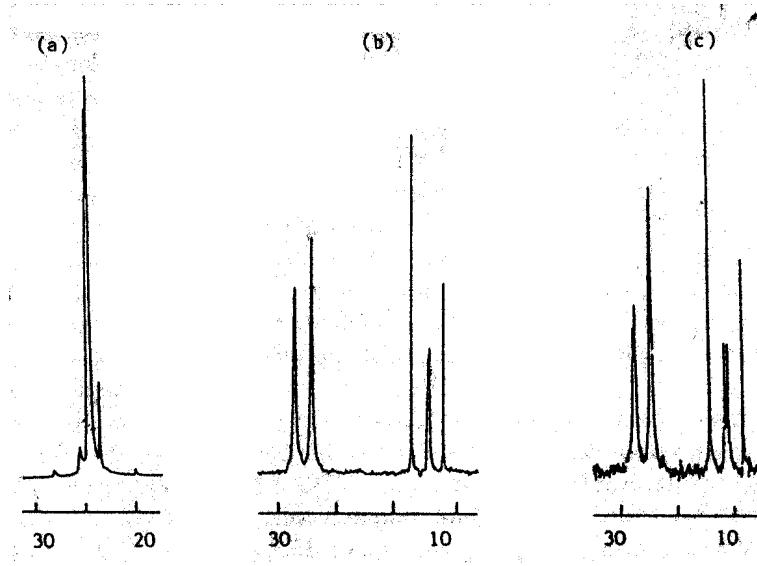
NMR verileri 161.98 MHz’de ,CDCl₃’te alınmıştır ve dış referans olarak %85’lik H₃PO₄ kullanılmıştır. Kimyasal kayma verilerinde kullanılan birim “ppm” ve eşleşme frekanslarında kullanılan birim ise “Hz”dir.

Tablo 3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Diol Türevlerinin ³¹P NMR Dataları

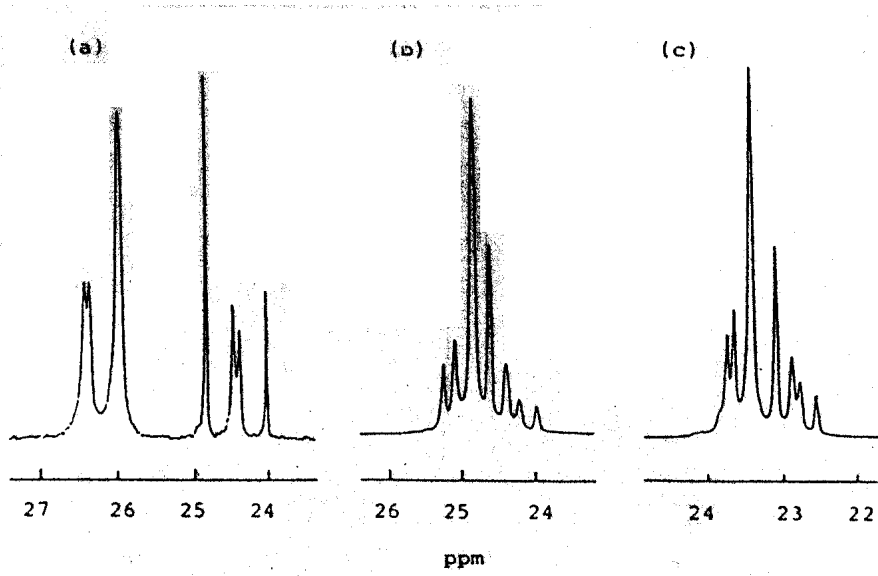
Bileşik	δPCl ₂ (ppm)	δPspiro (ppm)	δP(OR)Cl (ppm)	² J[(Pspiro-PCl ₂) ²] (Hz)	² J[P(OR)Cl- PCl ₂] ² (Hz)
N ₃ P ₃ Cl ₆	19.9	-	-	-	-
(1)	26.5	24.5	-	68.0	-
(4)	31.3	30.95	-	76.8	-
(7)	-	37.4	-	-	-
(2)	24.1	3.4	-	69.2	-
(5)	26.5	9.1	-	70.8	-
(8)	-	14.1	-	-	-
(3)	24.1	10.3	-	70.5	-
(6)	27.8	16.0	-	76.9	-
(9)	-	21.7	-	-	-
(10)	29.5	-	30.05	-	56.9
(11)	-	10.1	31.2	-	73.0
(14)	23.5	-	16.1	-	61.7
(12)	23.4	-	16.0	-	63.0
(15)	23.5	-	15.9	-	62.1
(13)	23.5	-	15.9	-	61.9
N ₃ P ₃ [O(CH ₂) ₂ NH]Cl ₄	24.9	24.4	-	56.2	-
N ₃ P ₃ [NH(CH ₂) ₂ NH]Cl ₄	23.5	22.9	-	47.1	-

Üç mono-spiro türevin (N₃P₃Cl₄[O(CH₂)_nO] n=2, 3 ve 4) 24.15 MHz’de alınan ³¹P NMR spektrumları Şekil 3.3’te verilmiştir.

Mono-spiro N₃P₃Cl₄[O(CH₂)₂O], N₃P₃Cl₄[O(CH₂)₂NH], N₃P₃Cl₄[HN(CH₂)₂NH] bileşiklerinin 162.0 MHz’de alınan ³¹P NMR spektrumları Şekil 3.4’te verilmiştir.



Şekil 3.3. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_3O]$,
c) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_4O]$ 'ün 24.15 MHz'de Alınan
 ^{31}P NMR Spektrumları



Şekil 3.4. a) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2O]$, b) $N_3P_3Cl_4[O(CH_2)_2NH]$,
c) $N_3P_3Cl_4[HN(CH_2)_2NH]$ 'ün 162.0 MHz'de Alınan
 ^{31}P NMR Spektrumları

Çalışmalar sonucunda şu sonuçlara varılmıştır:

- 1) $\equiv\text{P}$ spiro çekirdeğinin perdelene özelliğine (shielding) göre sıralaması 6-üyeliler > 7-üyeliler >> 5-üyeliler spiro halkalar şeklindedir.
- 2) Spiro süstitüentlerin $\equiv\text{PCl}_2$ çekirdekleri üzerindeki etkisi aynı sıralamayı takip eder ve en fazla perdelene özelliğine sahip $\equiv\text{PCl}_2$ çekirdekleri kaydedilmiştir.
- 3) $\equiv\text{P}$ spiro çekirdeklerinin kimyasal kaymaları oldukça geniş bir aralıkta (34 ppm) görürlür. $\equiv\text{P}(\text{OR})\text{Cl}$ çekirdeklerinin kimyasal kaymaları ise halkalı olmayan OR grupları için $\delta=16$ ppm'den çok az farklıdır, fakat Şekil 3.1'de görülen ansa süstitüentli (10) ve (11) bileşikler için sırasıyla $\delta=30.5$ ppm ve $\delta=31.2$ ppm'dir. Bu Ansa bileşikler için $\equiv\text{P}(\text{OR})\text{Cl}$ çekirdeklerinin kimyasal kaymalarının bu kadar farklı olması trans-annular bağlanmadan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır [Idem, 1986] .
- 4) İki bağ üzerinden olan bütün eşleşme sabitleri, $^2J(\underline{\text{PP}})$, büyüktür ve 57-77 Hz aralığındadır.

3.2.2. ^1H NMR Yorumları

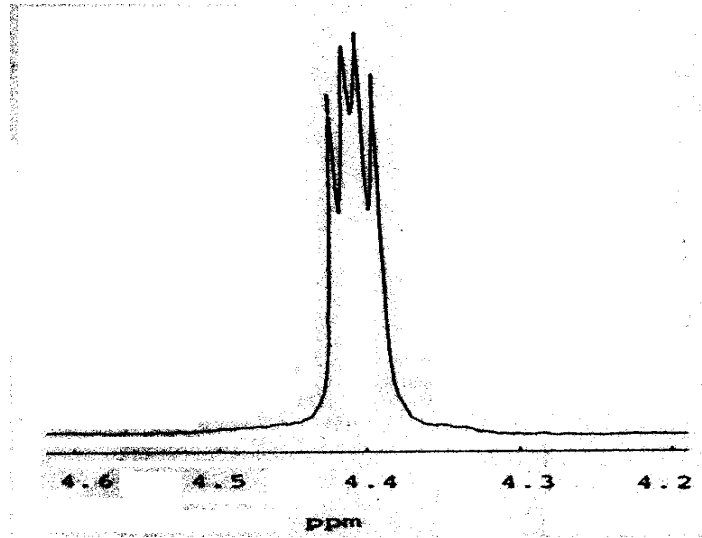
Alkoksifosfazenlerin virtual coupling etkileri gösterdikleri bilinmektedir [Hewlet ve Shaw, 1966], [Finer, Harris, Bond, Keat ve Shaw, 1970]. Metoksi türevleri (dimetilamini türevlerinde olduğu gibi) en dış dubletler arasında tümseğe benzer (hump-like) absorpsiyonlar gösterirler [Finer, Harris, Bond, Keat ve Shaw, 1970]. Buna karşılık etoksi türevleri, gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4(\text{Oet})_2$, gem- $\text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2(\text{Oet})_4$ ve gem- $\text{N}_3\text{P}_3(\text{Oet})_6$ beklenen iyi pik ayrılmalarını gösterir [Hewlet ve Shaw, 1966]. Teorik olarak, bis- ve tris- türevlerinin iki, sırasıyla üç, fosfor çekirdeğine virtual coupling'den kaynaklanan pik çoklukları göstermeleri beklenebilir. Bu durum 1,3-propilendioksi ve 1,4-bütildioksi türevleri için gözlemlenmiştir ve bu bileşiklerde

$\equiv\text{PCl}_2$ ve $\equiv\text{Pspiro}$ absorpsiyonları arasında oldukça büyük kimyasal kayma farklılıkları vardır. Bu durum etilendioksi bileşikleri için daha komplekstir. Çünkü farklı kimyasal çevrelere sahip iki ^{31}P çekirdeğinin absorpsiyon sinyalleri birbirine çok yakındır.

Şekil 3.1’de görülen mono-spiro 1,3-propilendioksi (2) ve mono-spiro 1,4-bütildioksi bileşikleri nisbeten kolay anlaşılır ^1H NMR spektrumları verirler. Bu spektrumlarda hidrojen atomunun dört bağ üzerinden fosfor atomu ile eşleştiği gözlenmektedir, $^4\text{J}(\text{PH})$. Mono-spiro etilendioksi türevlerinin ^1H NMR spektrumları bu eşleşmeden dolayı, $^4\text{J}(\text{PH})$, oldukça komplekstir.

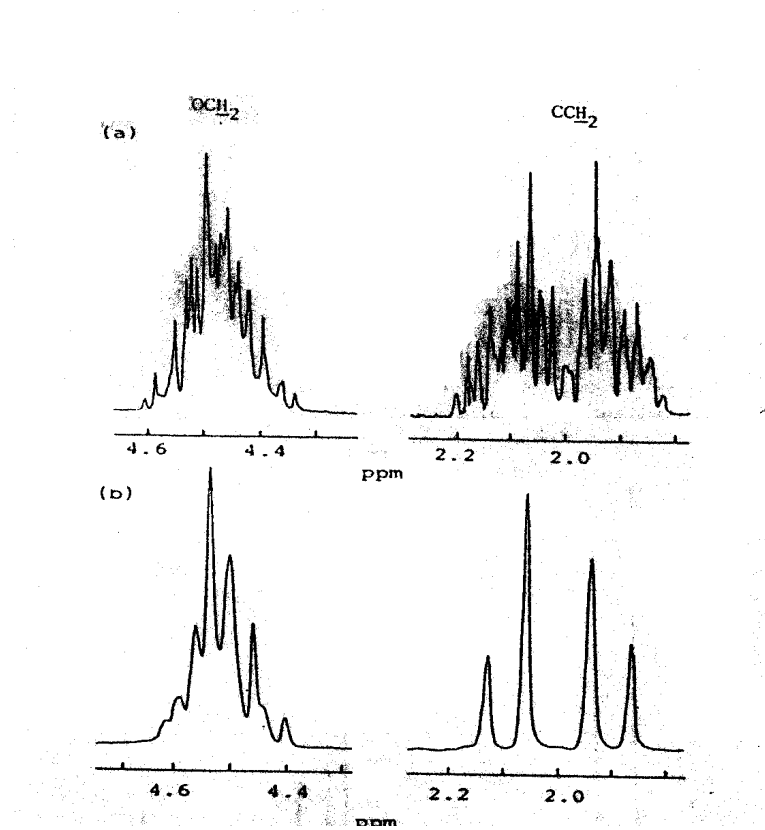
Tris-spiro bileşiklerin ^1H NMR spektrumları nispeten kolay anlaşılır özelliktedir. Uzun aralıklı virtual coupling gözlenmektedir. Üç $\equiv\text{Pspiro}$ çekirdeği de kimyasal eşdeğer çekirdeklerdir ve güçlü bir şekilde eşleşmişlerdir. Etilendioksi türevin (7) ^1H NMR spektrumu, homonükleer proton-proton eşleşmemesine ihtiyaç olmadan, bu olaya güzel bir örnektir [Hewlet ve Shaw, 1966]. Tris-spiro etilendioksi türevin 400 MHz’de CDCl_3 ’te alınan ^1H NMR spektrumu Şekil 3.5’te görülmektedir.

OCH_2 protonlarından beklenen dörtlü pik yapısı, CCH_2 protonlarının homonükleer eşleşmemesi ile tris-1,3-propilendioksi (7) ve tris-1,4-bütildioksi (8) bileşiklerinde açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 3.5. $\text{N}_3\text{P}_3[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_3$ ’ün 400 MHz’de CDCl_3 ’te Alınan ^1H NMR Spektrumu. İç Referans Olarak TMS Kullanılmıştır.

Bis- türevlerin ^1H NMR spektrumları en kompleks ve en ilginç proton NMR spektrumlarıdır. OCH_2 ve CCH_2 metilen gruplarının protonları kimyasal eşdeğer değildirler. Çünkü bu protonlar halkalı bir bölümün parçasıdır ve bu yüzden her bir metilen grubunun iki protonu farklı bir kimyasal çevreden etkilenir. Bu durum en çok 6-üyeli ve en az 5-üyeli halkalarda görülür. Her bir metilen grubu bir AB dörtlü pik oluşumuna sebep olur. Bu durum bis-1,3-propilendioksi (5) türevinde görülmektedir (Şekil 3.6, a). Homonükleer eşleşmeme, spektrumu önemli ölçüde basitleştirir (Şekil 3.6, b) ve iki fosfor atomuna virtual coupling etkisinin görülmesine imkan tanır.



Şekil 3.6. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2[\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{O}]_2$ 'ün 200 MHz'de CDCl_3 'te Alınan ^1H NMR Spektrumu a) Normal Spektrum b) Homonükleer Eşleşmemiş Spektrumu. İç referans olarak TMS Kullanılmıştır.

Üç bağ üzerinden heteronükleer $^3\text{J}(\text{PH})$ eşleşme sabitleri halka büyüklüğünün değişmesiyle değişir (Tablo 3.2). Etilendioksi türevlerinin $^3\text{J}(\text{PH})$ eşleşme sabitleri en küçüktür (10.8-11.6 Hz). 1,3-propilendioksi bileşiklerin $^3\text{J}(\text{PH})$ eşleşme sabitleri

nisbeten daha büyüktür ve 10.6-12.9 Hz aralığında değişir. 1,4-bütildioksi türevlerinin $^3J(\underline{PH})$ eşleşme sabitleri kayda değer ölçüde yüksektir (17.7-18.5 Hz). Köprülü ve açık zincirli türevlerin $^3J(\underline{PH})$ eşleşme sabitleri 9.0-9.2 aralığında değişir ve yukarıdaki bileşiklerin hepsinin eşleşme sabitlerinden düşüktür.

Tablo 3.2’de heksaklorosiklotrifosfazatrienin etilendioksi, 1,3-propilendioksi ve 1,4-bütildioksi türevlerinin $CDCl_3$ ’te alınan ^1H NMR spektrumu verileri verilmiştir. İç referans olarak TMS kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden ve eşleşme sabitleri Hz cinsinden verilmiştir.

Tablo 3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Diol Türevlerinin ^1H NMR Dataları

Bileşik	$\delta POCH_2$ (ppm)	$\delta PCCH_2$ (ppm)	δOH (ppm)	$ ^3(JPH) $ (Hz)	$ ^4(JPH) $ (Hz)
(1)	4.48	-	-	11.2	-
(4)	4.44	-	-	10.8	-
(7)	4.40	-	-	11.6	-
(2)	4.53	2.07	-	12.9	1.6
(5)	4.51	2.09	-	10.7	<0.3
	4.94	1.92	-	10.7	<0.3
(8)	4.45	1.96	-	12.7	<0.3
(3)	4.24	1.96	-	18.5	<0.3
(6)	4.19	1.91	-	18.4	<0.3
(9)	4.14	1.87	-	17.7	<0.3
(10)	4.54	2.28	-	20.1	<0.3
	4.31	2.10	-	21.2	<0.3
(11) spiro	4.49	2.01	-	12.8	1.5
	4.48	-	-	12.8	-
ansa	4.50	2.21	-	20.0	<0.3
	4.24	2.02	-	21.0	<0.3
(14)	4.38	2.22	4.30	9.1	1.5
(12)	4.35	2.20	-	9.1	1.5
(15)	4.25	1.94	4.30	9.2	<0.3
(13)	4.26	1.94	-	9.0	<0.3

Propilendioksi türevlerinin üçünde (5, 10 ve 11) OCH_2 protonları kimyasal eşdeğer değildir. CCH_2 protonları da küçük ölçüde de olsa kimyasal eşdeğersizlik gösterir.

4. LABORATUVAR ÇALIŞMALARI

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Tablo 4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

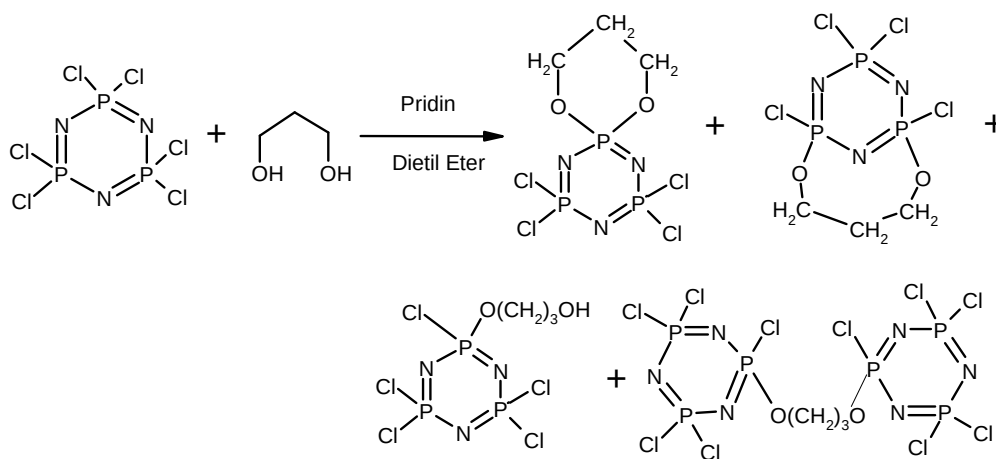
Madde adı	Üretici Firma	Katalog No	Özellik
Diklormetan	Merck	822277	Sentez için
Tetrahidrofuran	Merck	1.08114	Sentez için
Hekzan	Merck	1.04368	Sentez için
Dietil eter	Merck	1.04370	Sentez için
Cs ₂ CO ₃	Fluka	20959	>%99, Sentez için
Rb ₂ CO ₃	Fluka	83970	>%99, Sentez için
KH	Fluka	60328	%35, Sentez için
NaH	Merck	814552	%50, Sentez için
LiH	Merck	20753	>%97, Sentez için
Trimer	Fluka	79562	Sentez için
Pridin	Merck	1.07462	Sentez için
Silikajel	Merck	1.07734	0.063 – 0.200 mm
Ninhidrin	Merck	1.06762	Analiz için
Hidroklorik asit	Merck	1.00319	Analiz için

Tablo.4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Londra Üniversitesi Birckbeck Collage
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü

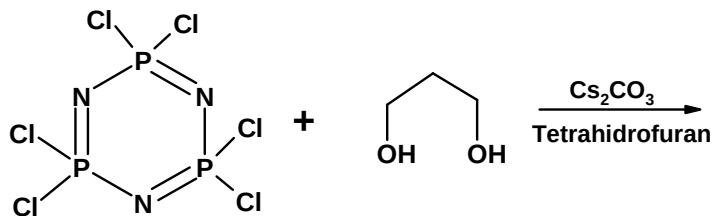
4.2. Deneyler

4.2.1. Dietil Eter Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu



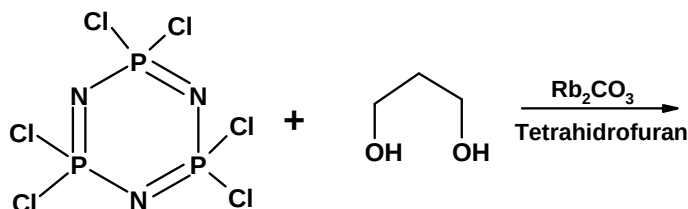
Trimer (10 g, 28.8 mmol) argon atmosferi altında 250 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli balona katı olarak kondu. Üzerine 20 ml dietil eter ile çözülen piridin (4.556 g, 57.6 mmol) ilave edildi. Daha sonra reaksiyon karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı ve 15 ml dietil eter ile çözülen 1,3-propandiol (2.192 g, 28.8 mmol) damlatma hunisi ile 1 saat süreyle damlatılarak ilave edildi. Damlatma hunisi uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 72 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı yürütücü olarak metilen klorür:hekzan (1:3) çözücü sistemi, adsorban olarak da (70-320 mesh) (90 g) silikajel kullanılarak kolon kromatografisi uygulandı. Trimer ve 1,3-propandiolün mono-spiro, ansa, açık zincirli ve köprülü bileşikleri izole edildi. Mono-spiro ve ansa bileşiklerin yapıları proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR, ¹H NMR ve kütle spektroskopileri ile aydınlatıldı. Açık zincirli ve köprülü bileşiklerin yapıları proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR, ¹H NMR spektroskopileri ile aydınlatıldı.

4.2.2. THF Çözücüsünde Cs_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu



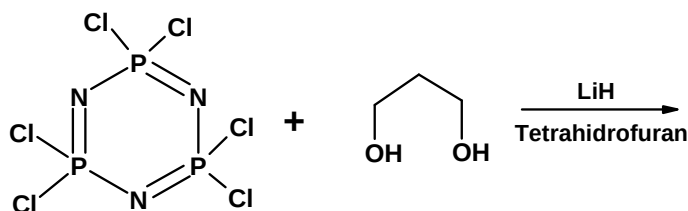
Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) argon atmosferi altında 100 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli balona katı olarak kondu. Üzerine 7.5 ml THF ile çözülen 1,3-propandiol (0.11 g, 1.44 mmol) ilave edildi. Bu çözelti tuz-buz banyosu ile $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. Soğutulan bu çözelti üzerine 7.5 ml THF ile çözülen Cs_2CO_3 (0.4691 g, 1.44 mmol) magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Yarım saat sonra tuz-buz banyosu uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon ve oluşan ürünler, reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

4.2.3. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu



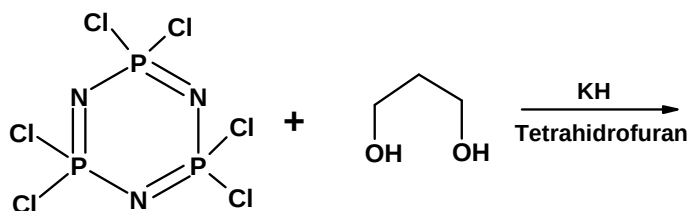
Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) argon atmosferi altında 100 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli balona katı olarak kondu. Üzerine 7.5 ml THF ile çözülen 1,3-propandiol (0.11 g, 1.44 mmol) ilave edildi. Bu çözelti tuz-buz banyosu ile $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu. Soğutulan bu çözelti üzerine 7.5 ml THF ile çözülen Rb_2CO_3 (0.333 g, 1.44 mmol) magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Yarım saat sonra tuz-buz banyosu uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon ve oluşan ürünler, reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

4.2.4. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu



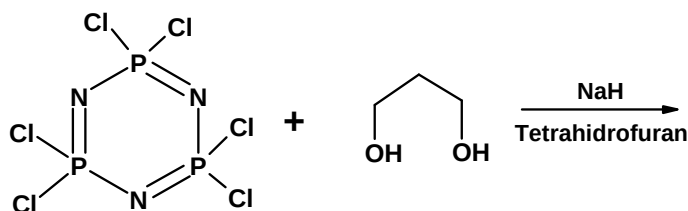
Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) argon atmosferi altında 100 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli balona katı olarak kondu. Üzerine 7.5 ml THF ile çözülen 1,3-propandiol (0.11 g, 1.44 mmol) ilave edildi. Bu çözelti tuz-buz banyosu ile -15°C 'ye soğutuldu. Soğutulan bu çözelti üzerine 7.5 ml THF ile çözülen LiH (0.0229 g, 2.88 mmol) magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Yarım saat sonra tuz-buz banyosu uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon ve oluşan ürünler, reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

4.2.5. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu



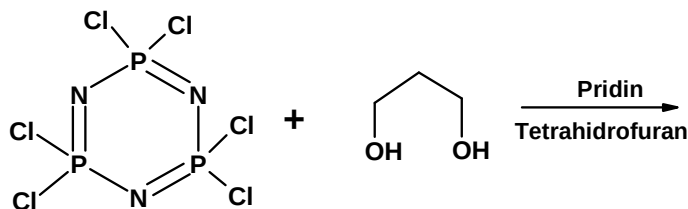
Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) argon atmosferi altında 100 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli balona katı olarak kondu. Üzerine 7.5 ml THF ile çözülen 1,3-propandiol (0.11 g, 1.44 mmol) ilave edildi. Bu çözelti tuz-buz banyosu ile -15°C 'ye soğutuldu. Soğutulan bu çözelti üzerine 7.5 ml THF ile çözülen KH (%35'lik, 0.330 g, 2.88 mmol) magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Yarım saat sonra tuz-buz banyosu uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 120 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon ve oluşan ürünler, reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

4.2.6 THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu



Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) argon atmosferi altında 100 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli balona katı olarak kondu. Üzerine 7.5 ml THF ile çözölen 1,3-propandiol (0.11 g, 1.44 mmol) ilave edildi. Bu çözelti tuz-buz banyosu ile -15°C 'ye soğutuldu. Soğutulan bu çözelti üzerine 7.5 ml THF ile çözölen NaH (%50'lik, 0.138 g, 2.88 mmol) magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Yarım saat sonra tuz-buz banyosu uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzöldü. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak dönerli buharlaştırıcıda çözöcü uzaklaştırıldı. Reaksiyon ve oluşan ürünler, reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR ölçömlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

4.2.7. THF Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

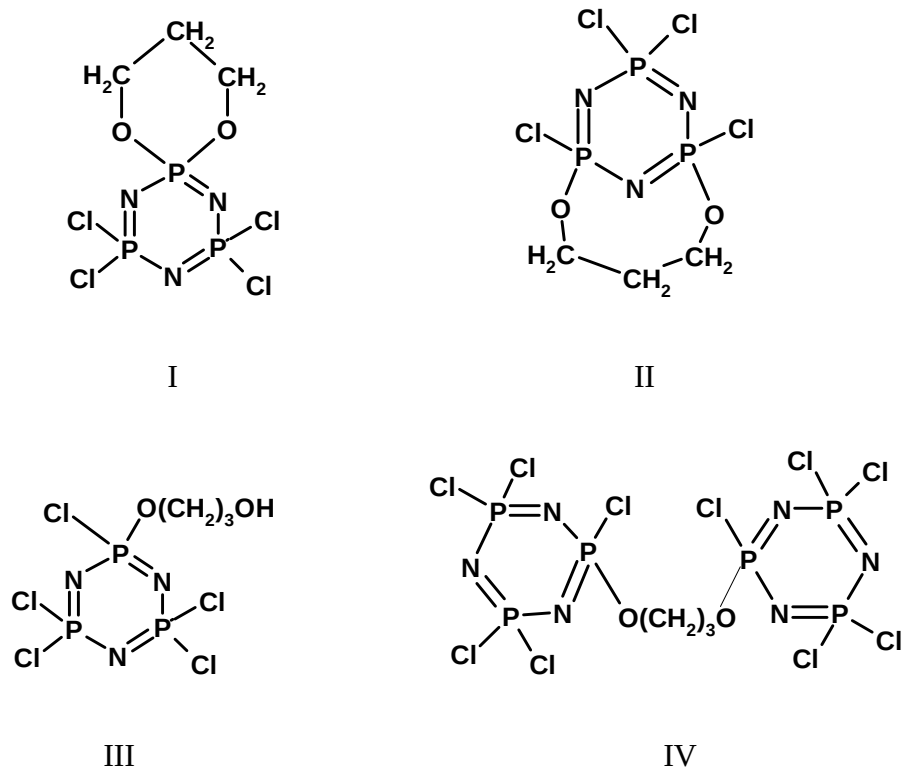


Trimer (0.5 g, 1.44 mmol) argon atmosferi altında 100 ml'lik üç boyunlu ve yuvarlak dipli balona katı olarak kondu. Üzerine 7.5 ml THF ile çözülen 1,3-propandiol (0.11 g, 1.44 mmol) ilave edildi. Bu çözelti üzerine, 7.5 ml THF ile çözülen piridin (0.228 g, 2.88 mmol) magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile 24 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı geri soğutucu altında THF'in kaynama sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak 24 saat ısıtıldı. Karışım oda sıcaklığına getirildi. Reaksiyon karışımı mavi bantlı filtre kâğıdı ile süzüldü. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak dönerli buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Reaksiyon ve oluşan ürünler, reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

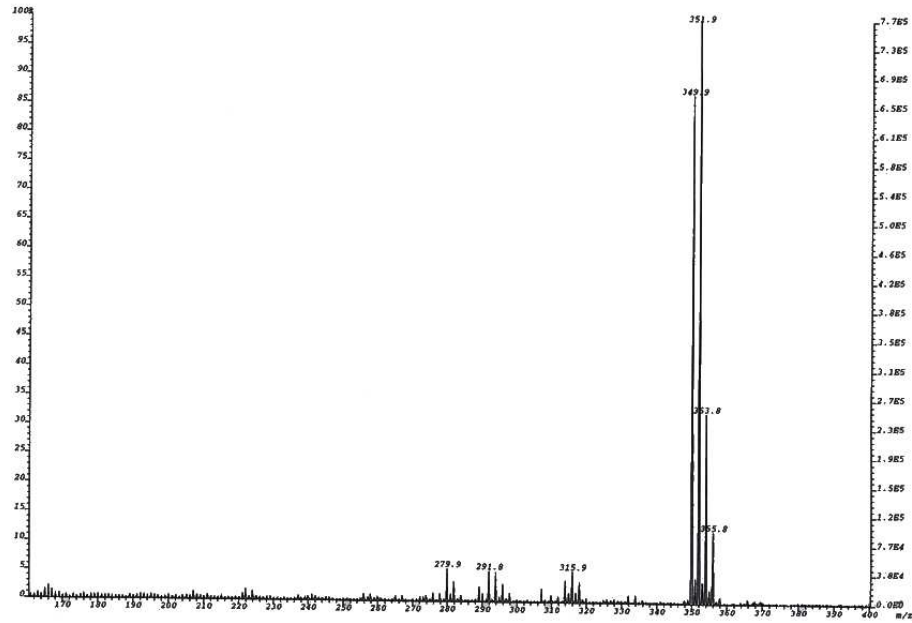
5. SONUÇ VE YORUMLAR

5.1. Dietil Eter Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

Dietil eter çözücüsünde piridin bazı kullanılarak trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu, trimerin mono-spiro, ansa, açık zincirli ve köprülü türevleri elde edildi. Elde edilen bu bileşiklerin yapıları Şekil 5.1’de görülmektedir.



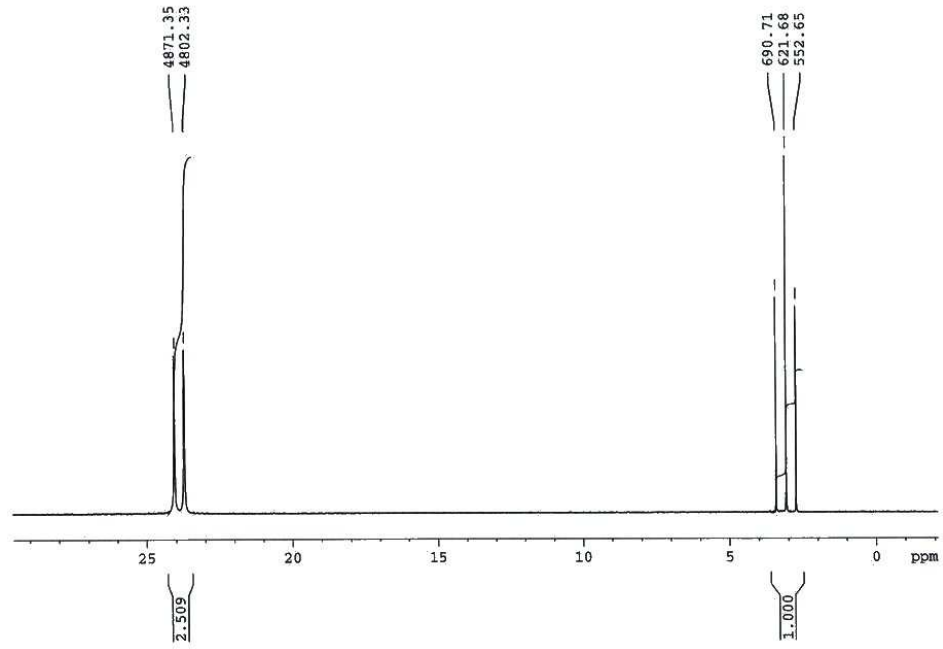
Şekil 5.1. Trimerin Mono-spiro (I), Ansa (II), Açık Zincirli (III) Ve Köprülü (IV) Türevlerinin Geometrik Yapıları



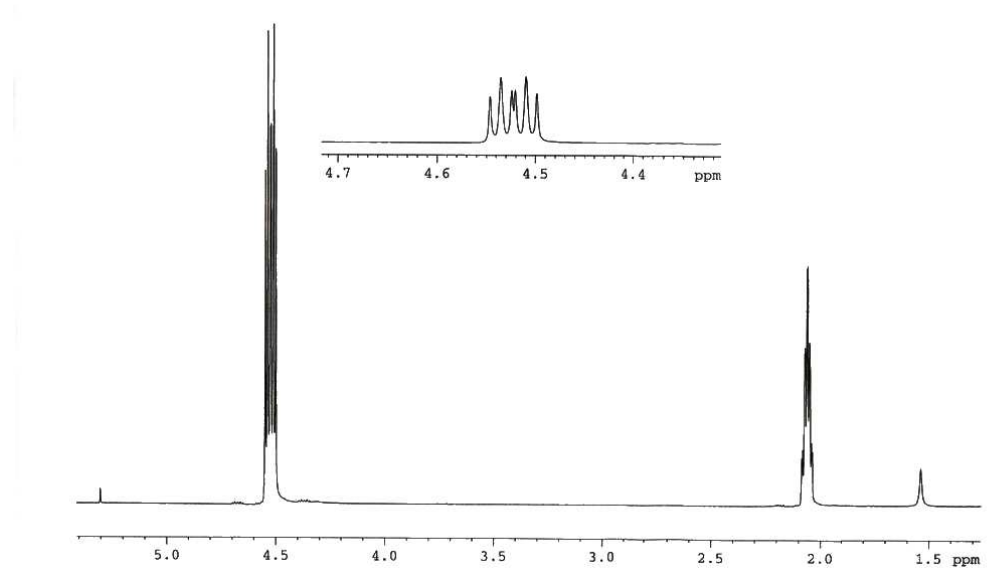
Spektrum 5.1. Trimerin Mono-spiro Türevinin FAB Yöntemi İle Alınmış Kütle Spektrumu

(I) bileşiğine ait FAB (Hızlı Atom Bombardmanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 351.9 m/z (%100)'de görülmektedir. İki klor atomunun ayrılması sonucu oluşan pik 279.9 m/z'da görülmektedir, (Spektrum 5.1).

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K'de alınan (I) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde; A_2X spin sistemi görülmektedir. $\delta=3$ ppm'deki üçlü pik $\equiv\text{Pspiro}$ grubundaki fosfor atomuna aittir. Bu pik, $\equiv\text{PCl}_2$ gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe ayrılmıştır, $^2\text{J}(\text{PP})= 69,02$ Hz. $\delta=24$ ppm'deki ikili pik $\equiv\text{PCl}_2$ gruplarındaki fosfor atomlarına aittir. Bu fosfor atomları kimyasal eşdeğer olduklarından dolayı birbirlerini yarmayıp, sadece $\equiv\text{Pspiro}$ grubundaki bir fosfor atomundan dolayı ikiye ayrılmışlardır, $^2\text{J}(\text{PP})= 69,02$ Hz. (I) bileşiğine ait dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'ün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K'de alınan proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.2'de görülmektedir.

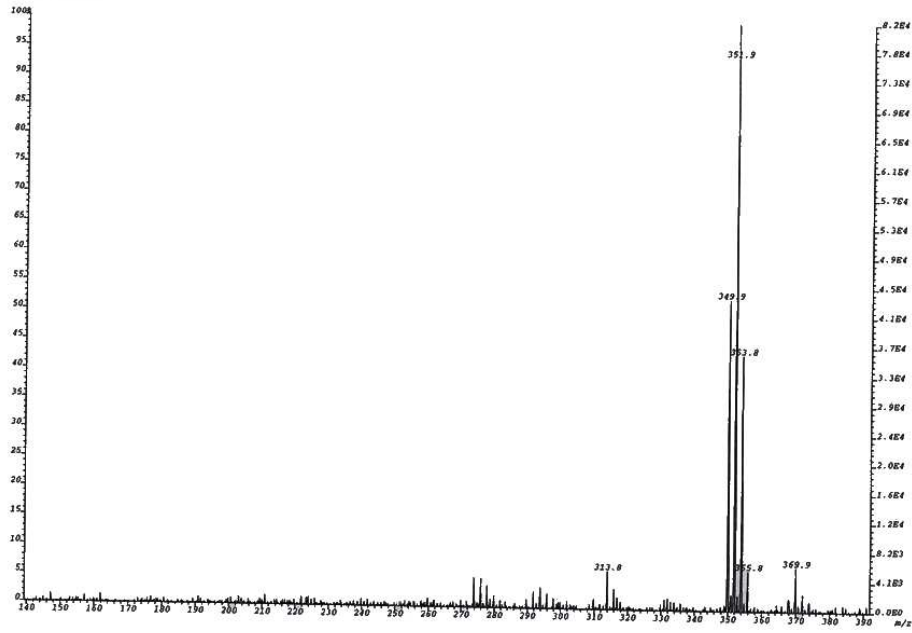


Spektrum 5.2. Trimerin Mono-spiro Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



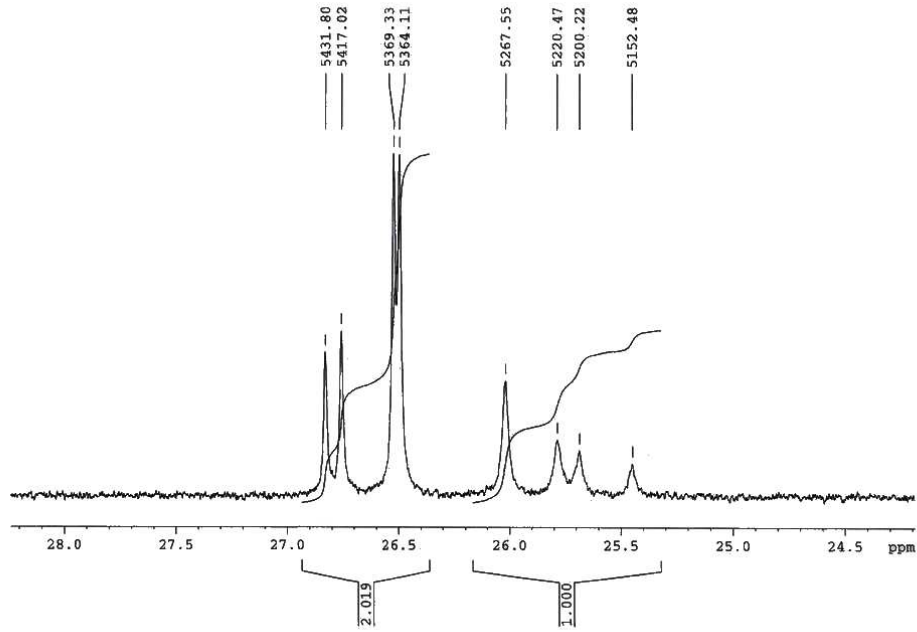
Spektrum 5.3. Trimerin Mono-spiro Türevinin ^1H NMR Spektrumu

(I) bileşiğinin CDCl_3 'de 298 °K'de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta=2.5$ ppm'de CCH_2C grubundaki H atomlarına ait pikler görülmektedir. Bu iki H atomları kimyasal eşdeğer olduklarından dolayı birbirlerini yarmamışlardır ve iki komşu C atomları üzerinde bulunan ve kendi aralarında kimyasal eşdeğer olan toplam dört H atomundan dolayı beşe yarılmışlardır. $\delta=4.5$ ppm'de iki POCH_2C grubundaki H atomlarına ait pikler görülmektedir. Bu gruplardaki H atomları kimyasal eşdeğer olduklarından dolayı birbirlerini yarmamışlardır. Bu gruptaki H atomları üç bağ üzerinden P atomu ile eşleşmiş ve ikiye yarılmış, daha sonra da üç bağ üzerinden komşu C atomu üzerindeki H atomları ile eşleşmiş ve üçe yarılmıştır. Böylece POCH_2C grubundaki H atomları altılı pik vermişlerdir. (I) bileşiğinin CDCl_3 'de 298 °K'de alınan ^1H NMR spektrumu Spektrum 5.3'te görülmektedir.



Spektrum 5.4. Trimerin Ansa Türevinin FAB Yöntemi İle Alınmış Kütle Spektrumu

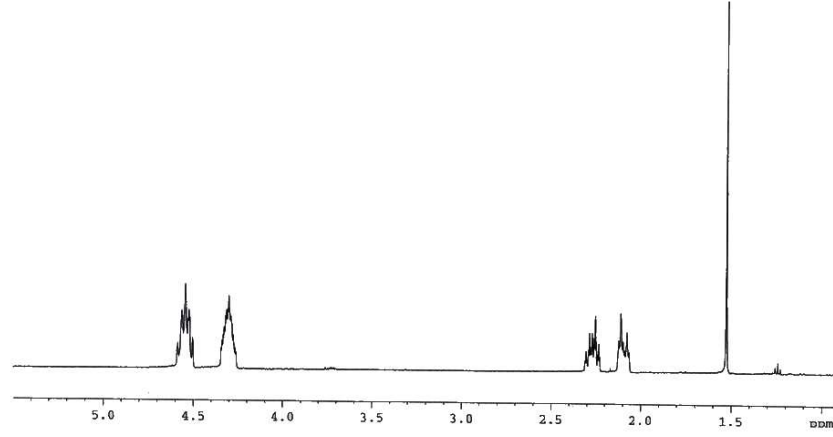
(II) bileşiğine ait FAB (Hızlı Atom Bombardmanı) tekniği ile alınmış kütle spektrumu incelendiğinde, moleküler iyon piki 351.9 m/z (%100)'de görülmektedir, (Spektrum 5.4).



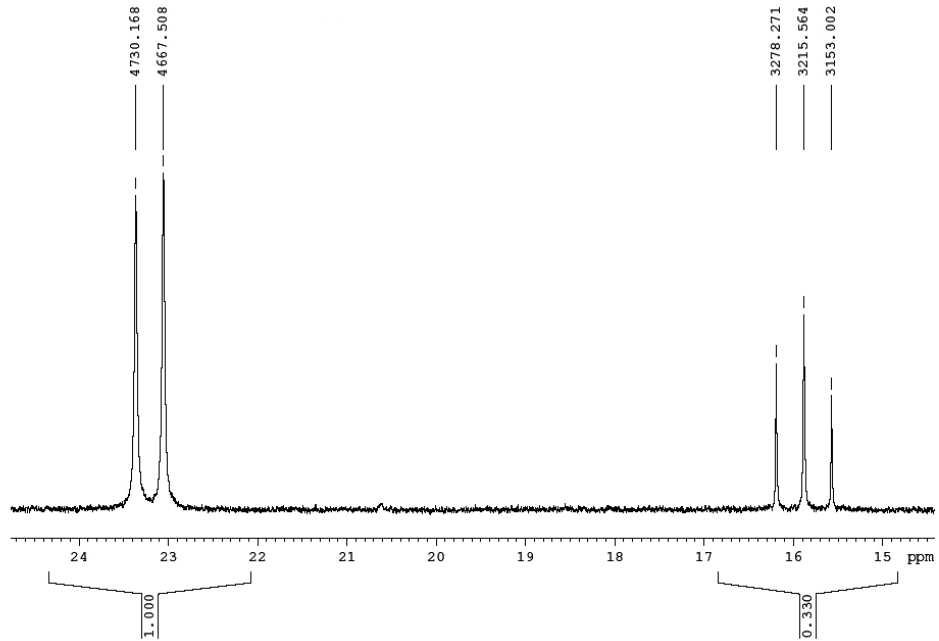
Spektrum 5.5. Trimerin Ansa Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'dün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (II) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde, bu bileşiğin yüksek mertebeden spektrum verdiği görülmektedir. Yüksek mertebeden spektrumlarda eşleşme sabitlerine bakarak yorum yapmak zordur. Ansa bileşiğinin (II) ^{31}P NMR spektrumunda kendisine özgü çatı şeklinde çoklu pik grubu vardır. $\delta=25.5$ ppm ve $\delta=26$ ppm aralığındaki pikler PCl_2 grubundaki P atomuna aittir. $\delta=26.4$ ppm ve $\delta=26.9$ ppm aralığındaki pikler P(OR)Cl gruplarındaki P atomlarına aittir. Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'dün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (II) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.5'de görülmektedir.

(II) bileşiğinin CDCl_3 'de 298 °K'de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta=2.3$ ppm'de CCH_2 grubundaki H atomuna ait pikler ve $\delta=4.5$ ppm'de POCH_2 grubundaki H atomuna ait pikler görülmektedir. (II) bileşiğinin CDCl_3 'de 298 °K'de alınan ^1H NMR spektrumu Spektrum 5.6'da görülmektedir.

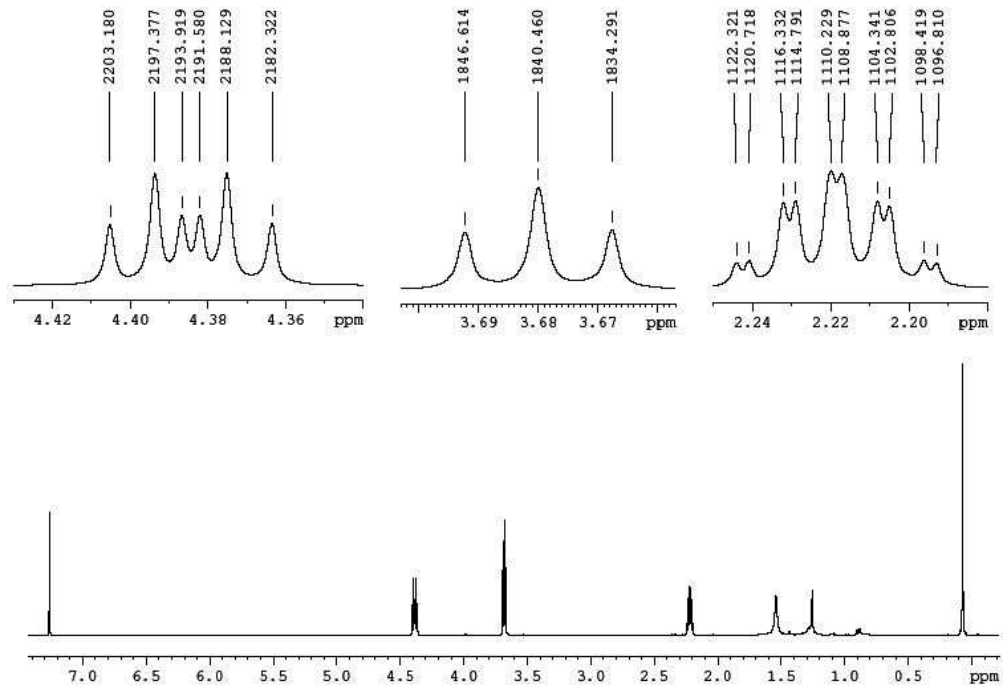


Spektrum 5.6. Trimerin Mono-ansa Türevinin ^1H NMR Spektrumu



Spektrum 5.7. Trimerin Açık Zincirli Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'dün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (III) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta=15.5 - 16.2$ ppm aralığındaki pikler açık zincirli bileşiğin P(OR)Cl grubundaki P atomuna aittir. Bu pik, iki PCl grubundaki iki P atomu tarafından üçe yarılmıştır ve iki bağ üzerinden eşleşme sabiti $^2\text{J}[\text{P(OR)Cl-PCl}_2] = 62,5$ Hz'dir. $\delta=23 - 23.5$ ppm aralığındaki pikler açık zincirli bileşiğin PCl_2 gruplarındaki P atomlarına aittir. PCl_2 gruplarındaki P atomları kimyasal eşdeğerdirler ve bu yüzden birbirlerini yarmazlar. PCl_2 gruplarındaki P atomları P(OR)Cl grubundaki bir P atomu tarafından ikiye yarılmıştır ve iki bağ üzerinden eşleşme sabiti $^2\text{J}[\text{P(OR)Cl-PCl}_2] = 62,5$ Hz'dir. (III) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.7'de görülmektedir.



Spektrum 5.8. Trimerin Açık Zincirli Türevinin ^1H NMR Spektrumu

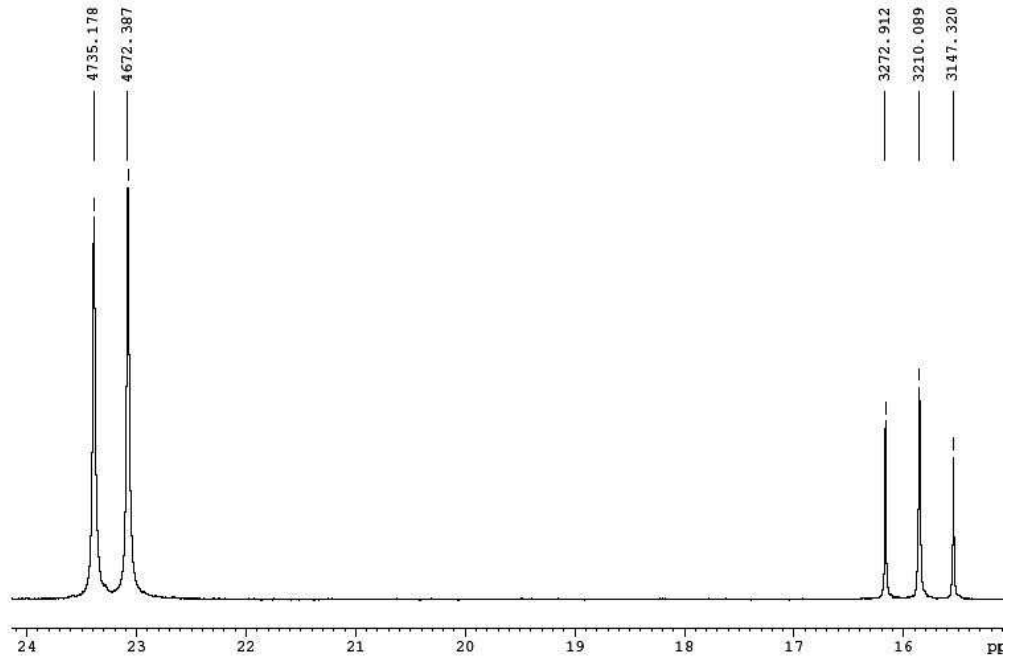
(III) bileşiğinin CDCl_3 'de 298 °K'de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta=4.4$ ppm'deki pikler POCH_2C grubundaki H atomlarına aittir. Bu gruptaki H atomları önce üç bağ üzerinden P atomu ile eşleşmiş ve ikiye

yarılmışlardır, $^3J(\text{PH}) = 9.25 \text{ Hz}$. Bu gruptaki H atomları daha sonra da üç bağ üzerinden komşu C atomu üzerindeki iki H atomu ile eşleşmiş ve daha önce ikiye yarılan pikler üçe yarıılmışlardır. Böylece POCH_2C grubundaki H atomları altılı pik vermişlerdir. $\delta = 3.7 \text{ ppm}$ 'deki pikler POCCCH_2O grubundaki H atomlarına aittir. Bu gruptaki H atomları komşu C atomu üzerindeki iki H atomu tarafından üçe yarıılmışlardır. $\delta = 2.2 \text{ ppm}$ 'deki pikler açık zincirli bileşiğin POCCH_2C grubundaki H atomlarına aittir. Bu gruptaki H atomları önce üç bağ üzerinden komşu C atomları üzerinde bulunan dört H atomu ile eşleşmiş ve beşli pik vermiştir. Bu gruptaki H atomları daha sonra da dört bağ üzerinden P atomu ile eşleşmiş ve daha önce beşe yarılan pikler ikiye yarıılmışlardır, $^4J(\text{PH}) = 1.5 \text{ Hz}$. (III) bileşiğine ait CDCl_3 'de 298°K 'de alınan ^1H NMR spektrumu Spektrum 5.8'de görülmektedir.

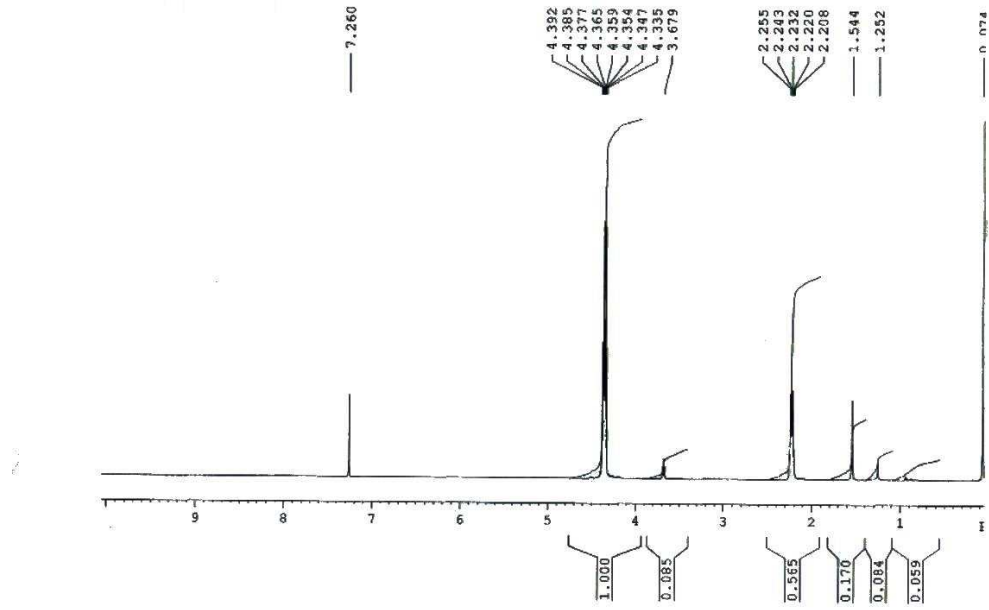
Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 'dün kullanıldığı, CDCl_3 'de 298°K de alınan (IV) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu verileri incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta = 15.5 - 16.2 \text{ ppm}$ aralığındaki pikler köprülü bileşiğin P(OR)Cl grubundaki P atomuna aittir. Bu pik, iki PCl grubundaki iki P atomu tarafından üçe yarılmıştır ve iki bağ üzerinden eşleşme sabiti $^2J[\text{P(OR)Cl-PCl}_2] = 62,75 \text{ Hz}$ 'dir. $\delta = 23 - 23.5 \text{ ppm}$ aralığındaki pikler köprülü bileşiğin PCl_2 gruplarındaki P atomlarına aittir. PCl_2 gruplarındaki P atomları kimyasal eşdeğerdirler ve bu yüzden birbirlerini yarmazlar. PCl_2 gruplarındaki P atomları P(OR)Cl grubundaki bir P atomu tarafından ikiye yarılmıştır ve iki bağ üzerinden eşleşme sabiti $^2J[\text{P(OR)Cl-PCl}_2] = 62,75 \text{ Hz}$ 'dir. (IV) bileşiğine ait proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.9'da görülmektedir.

(IV) bileşiğinin CDCl_3 'de 298°K 'de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta = 4.33 - 4.38 \text{ ppm}$ aralığındaki pikler POCH_2C grubundaki H atomlarına aittir. Bu gruptaki H atomları önce üç bağ üzerinden P atomu ile eşleşmiş ve ikiye yarıılmışlardır, $^3J(\text{PH}) = 9.25 \text{ Hz}$. Bu gruptaki H atomları daha sonra da üç bağ üzerinden komşu C atomu üzerindeki iki H atomu ile eşleşmiş ve daha önce ikiye yarılan pikler üçe yarıılmışlardır. Böylece POCH_2C grubundaki H atomları altılı pik vermişlerdir. $\delta = 2.2 \text{ ppm}$ 'deki pikler köprülü bileşiğin POCCH_2COP grubundaki H atomlarına aittir. Bu gruptaki H atomları önce üç bağ üzerinden komşu C atomları üzerinde bulunan dört H atomu ile eşleşmiş ve beşli pik vermiştir. Bu gruptaki H atomları daha sonra da dört bağ üzerinden iki P atomu ile

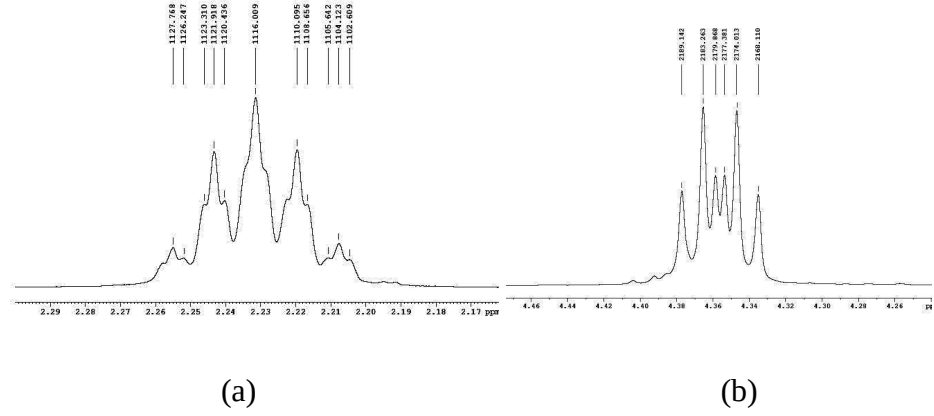
eşleşmiş ve daha önce beşe yarılan pikler üçe yarılmışlardır, $^4J(\text{PH}) = 1.5 \text{ Hz}$. piklerin integrasyon değerleri incelendiğinde POCH_2 gruplarındaki H atomlarına ait integrasyon değeri “1.000” iken CCH_2C grubundaki H atomlarının integrasyon değeri “0.565”tir. Bu değerler de POCH_2 gruplarında bulunan H atomu sayısının CCH_2C grubundaki H atomları sayısının iki katı olmasından kaynaklanmaktadır. (IV) bileşiğine ait CDCl_3 'de 298 °K'de alınan ^1H NMR spektrumu Spektrum 5.10 a,b,c'de görülmektedir.



Spektrum 5.9. Trimerin Köprülü Türevinin Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu



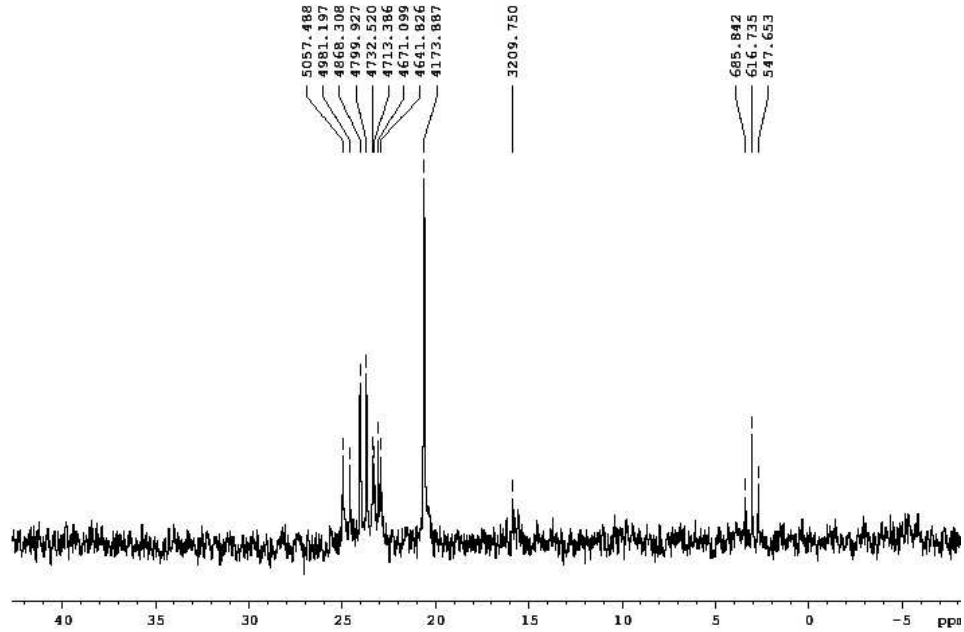
Spektrum 5.10. Trimerin Köprülü Türevinin ^1H NMR Spektrumu



Spektrum 5.11. Trimerin Köprülü Türevinin ^1H NMR Spektrumu, $\delta=2.20$ - 2.26 ppm (a) Ve $\delta=4.32$ - 4.38 ppm (b) Bölgeleri

5.2. THF Çözücüsünde Cs₂CO₃ Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

THF çözücüsünde Cs₂CO₃ bazı kullanılarak trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler karışımının proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR ve ¹H NMR spektrumları incelendiğinde, bir miktar trimerin reaksiyona girmeden kaldığı ve ürün olarak trimerin mono-spiro, ansa, açık zincirli ve köprülü türevlerinin elde edildiği sonucuna varıldı. Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu Spektrum 5.12’de, ¹H NMR spektrumu ise Spektrum 5.13’te görülmektedir.



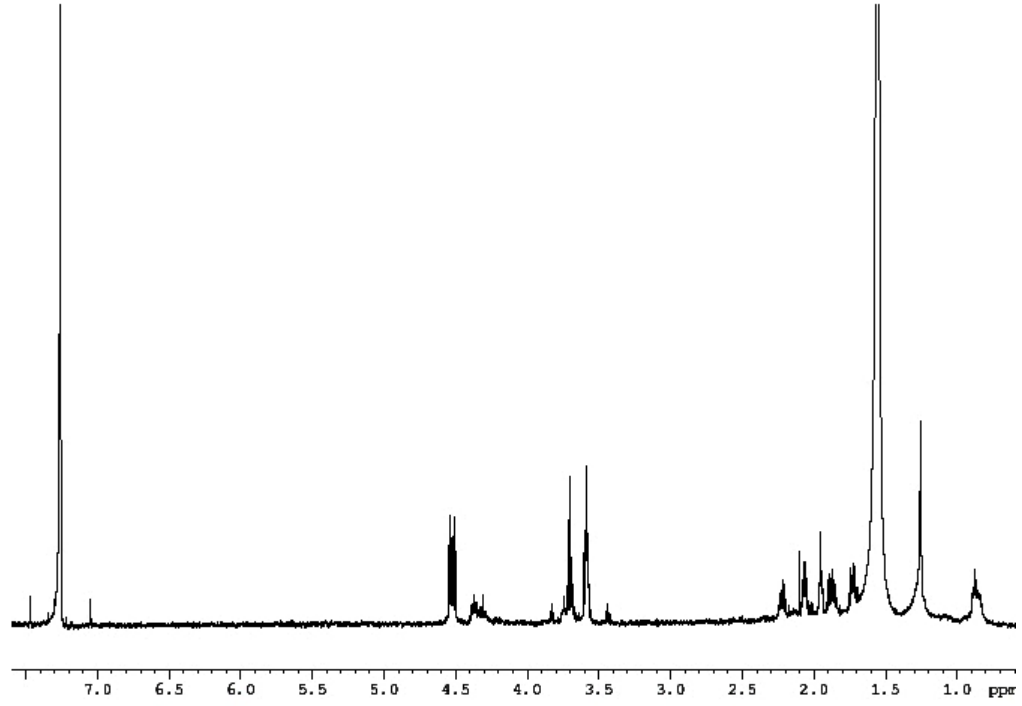
Spektrum 5.12. THF Çözücüsünde Cs₂CO₃ Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ³¹P NMR Spektrumu

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu 298 °K’de CDCl₃’te alındı ve dış referans olarak H₃PO₄ kullanıldı. Reaksiyon karışımının ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: δ=3 ppm’deki üçlü pik, spiro bağlı P atomuna aittir. Bu P atomunun pikleri, ≡PCl₂ gruplarındaki iki fosfor

atomundan dolayı üçe yarılmıştır. $\delta=24$ ppm'deki ikili pik ise mono-spiro bileşiğin $\equiv\text{PCl}_2$ grubundaki P atomuna aittir ve $\equiv\text{Pspiro}$ grubundaki tek P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. Trimerin spiro türevinde P atomlarının iki bağ üzerinden eşleşme frekansları $^2J[\text{Pspiro}-\text{PCl}_2]=69$ Hz'dir ve spektrumda görülmektedir. $\delta=20.5$ ppm'deki kuvvetli pik trimere aittir. $\delta=16$ ppm'deki pikler trimerin açık zincirli ve köprülü türevlerinin P(OR)Cl gruplarındaki P atomuna aittir. P(OR)Cl grubundaki tek P atomundan dolayı PCl_2 grubundaki P atomları ikili pik verirler. $\delta=23$ ppm'deki yan yana bulunan pikler açık zincirli ve köprülü türevlerin PCl_2 gruplarının P atomuna aittir. Trimerin açık zincirli ve köprülü türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında piklerin yarılmaları ve sayıları aynı fakat kimyasal kaymaları çok az farklıdır. Açık zincirli türevin piklerinin bitişiğinde köprülü türevin pikleri de görülmektedir. $\delta=23.5$ ppm ve $\delta=24.5$ ppm arasındaki çoklu pikler trimerin mono-ansa türevinin P atomlarına aittir. Mono-ansa bileşik yüksek mertebeden NMR pikleri verir ve bu tür spektrumların piklerini eşleşme frekanslarına ve piklerin yarıma durumlarına bakarak yorumlamak oldukça güçtür.

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan, reaksiyona girmeden kalan trimerin oldukça fazla olduğu, oluşan mono-spiro bileşiğin ansa bileşikten fazla olduğu ve az miktarda açık zincirli ve köprülü bileşiklerin olduğu görülmektedir.

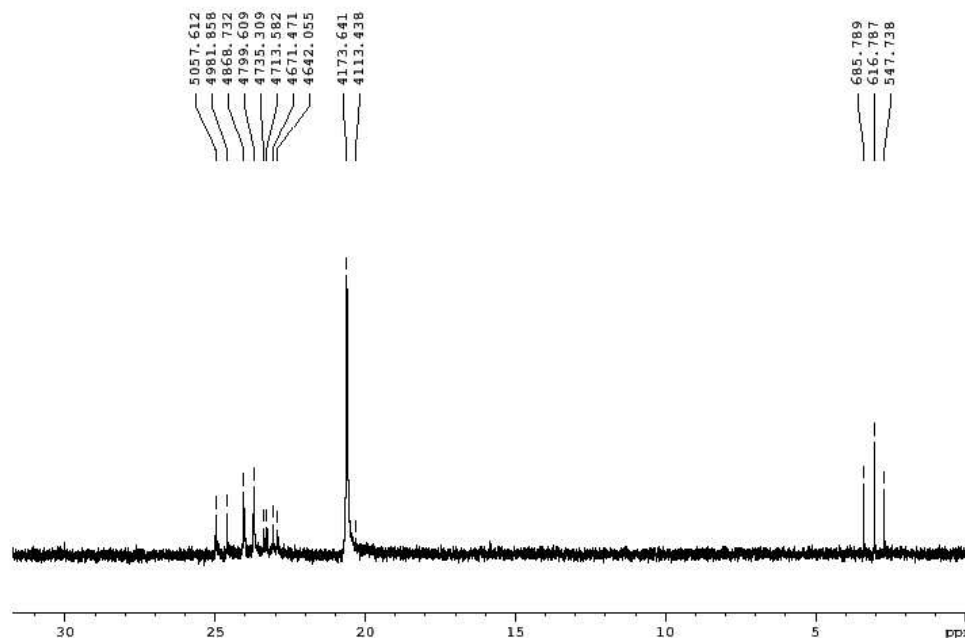
Reaksiyonun ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta=0.85$ ppm, $\delta=1.25$ ppm, $\delta=1.6$ ppm ve $\delta=7.3$ ppm'deki piklerin CDCl_3 'ün solvent pikleri olduğu görülmektedir. $\delta=2-2.3$ ppm aralığındaki pikler CCH_2C grubundaki H atomuna aittir. $\delta=4.3$ ppm'deki pikler açık zincirli türevin CCCOH grubundaki H atomuna aittir. $\delta=4.4$ ppm'deki pikler POCH_2C grubundaki H atomuna aittir.



Spektrum 5.13. THF Çözücüsünde Cs_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu

5.3. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

THF çözücüsünde Rb_2CO_3 bazı kullanılarak trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, bir miktar trimerin reaksiyona girmeden kaldığı ve ürün olarak trimerin mono-spiro, ansa, açık zincirli ve köprülü türevlerinin elde edildiği sonucuna varıldı. Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.14'te, ^1H NMR spektrumu ise Spektrum 5.15'te görülmektedir.



Spektrum 5.14. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

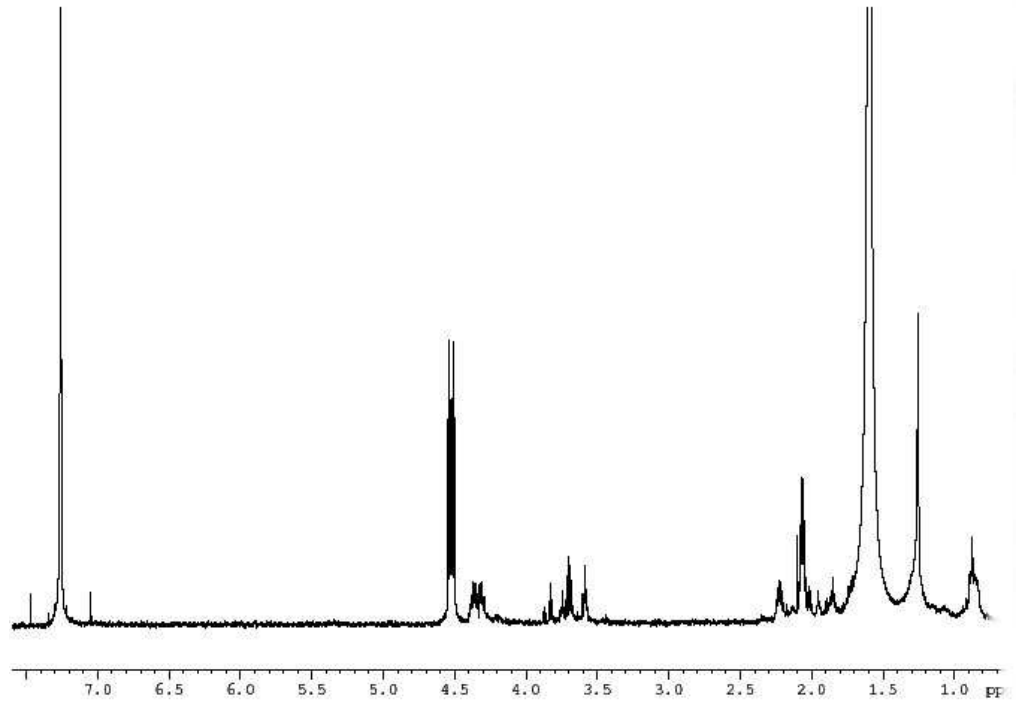
Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu $298\text{ }^\circ\text{K}$ 'de CDCl_3 'te alındı ve dış referans olarak H_3PO_4 kullanıldı. Reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta=3\text{ ppm}$ 'deki üçlü pik, spiro bağlı P atomuna aittir. Bu P atomunun pikleri, $\equiv\text{PCl}_2$ gruplarındaki iki fosfor

atomundan dolayı üçe ayrılmıştır. $\delta=24$ ppm'deki ikili pik ise mono-spiro bileşiğin $\equiv\text{PCl}_2$ grubundaki P atomuna aittir ve $\equiv\text{Pspiro}$ grubundaki tek P atomundan dolayı ikiye ayrılmıştır. Trimerin spiro türevinde P atomlarının iki bağ üzerinden eşleşme frekansları $^2J[\text{Pspiro}-\text{PCl}_2]$ 69 Hz'dir ve spektrumda görülmektedir. $\delta=20.5$ ppm'deki kuvvetli pik trimere aittir. $\delta=16$ ppm'deki pikler trimerin açık zincirli türevinde P(OR)Cl grubundaki P atomuna aittir. P(OR)Cl grubundaki tek P atomundan dolayı PCl_2 grubundaki P atomları ikili pik verirler. Trimerin açık zincirli ve köprülü türevlerinin ^{31}P NMR spektrumlarında piklerin yarılmaları ve sayıları aynı fakat kimyasal kaymaları çok az farklıdır. Açık zincirli türevin piklerinin bitişiğinde köprülü türevin pikleri de görülmektedir. $\delta=23$ ppm'de açık zincirli türevin PCl_2 grubunun P atomu piklerinin yanında köprülü türevin PCl_2 grubunun P atomu pikleri de görülmektedir. $\delta=23.5$ ppm ve $\delta=24.5$ ppm arasındaki çoklu pikler trimerin ansa türevinin P atomlarına aittir. Ansa bileşik yüksek mertebeden NMR pikleri verir ve bu tür spektrumların piklerini eşleşme frekanslarına ve piklerin yarıma durumlarına bakarak yorumlamak oldukça güçtür.

Bu spektrumdaki pikler, Cs_2CO_3 bazı kullanılarak yapılan reaksiyonun karışımının spektrumundaki piklerle aynı presesyon frekanslarında çıkmıştır. Bundan dolayı bu reaksiyonun ürünleri ile Cs_2CO_3 bazı kullanılarak yapılan reaksiyonun ürünleri aynıdır.

Açık zincirli ve köprülü türevlere ait $\delta=16$ ppm'deki pikler P(OR)Cl grubundaki P atomuna aittir. $\delta=23$ ppm'deki yan yana görülen ikili pikler açık zincirli ve köprülü türevlerin PCl_2 grubundaki P atomuna aittir. Bu piklerin Cs_2CO_3 bazı kullanılarak yapılan reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda görülen piklerden daha düşük şiddette olması, bu reaksiyonda açık zincirli ve köprülü türevlerin daha az miktarda oluştuğunu göstermektedir.

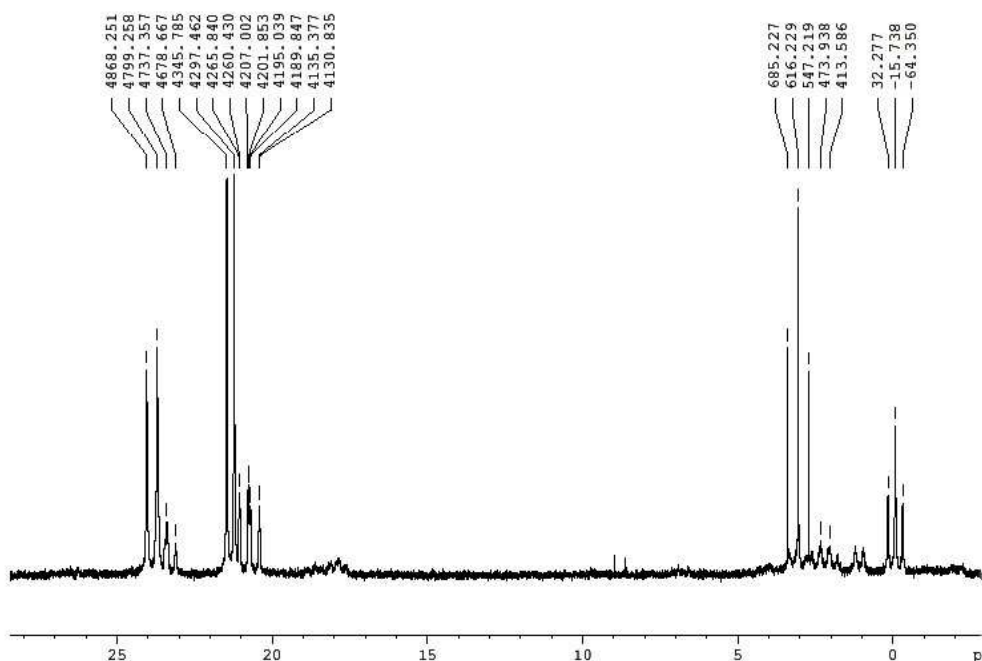
$\delta=23.5$ ppm ve $\delta=24.5$ ppm arasındaki çoklu piklerin Bölüm 5.2'deki reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundaki aynı piklere nispeten daha düşük şiddette çıkması bu reaksiyonda ansa türevin daha az miktarda oluştuğunu göstermektedir.



Spektrum 5.15. THF Çözücüsünde Rb_2CO_3 Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu

5.4. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

THF çözücüsünde LiH bazı kullanılarak trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, bir miktar trimerin reaksiyona girmeden kaldığı ve ürün olarak trimerin mono-spiro, açık zincirli ve köprülü türevlerinin elde edildiği sonucuna varıldı. Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.16'da, ^1H NMR spektrumu ise Spektrum 5.17'de görülmektedir.



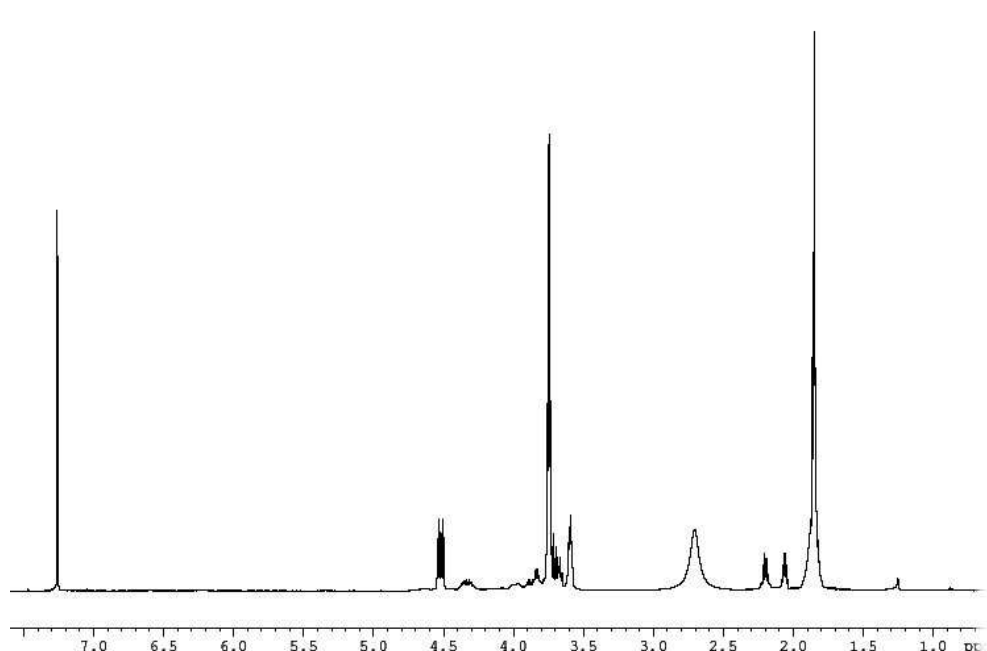
Spektrum 5.16. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 298 °K'de CDCl_3 'te alındı ve dış referans olarak H_3PO_4 kullanıldı. Reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta=3$ ppm'deki üçlü pik, spiro bağlı P atomuna aittir. Bu P atomunun pikleri, $\equiv\text{PCl}_2$ gruplarındaki iki fosfor

atomundan dolayı üçe yarılmıştır. $\delta=24$ ppm'deki ikili pik ise mono-spiro bileşiğin $\equiv\text{PCl}_2$ grubundaki P atomuna aittir ve $\equiv\text{P}$ spiro grubundaki tek P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. Trimerin spiro türevinde P atomlarının iki bağ üzerinden eşleşme frekansları $^2J[\text{Pspiro}-\text{PCl}_2]=69$ Hz'dir ve spektrumda görülmektedir. $\delta=20.5$ ppm'deki kuvvetli pik trimere aittir. $\delta=23.5$ ppm'deki pikler açık zincirli ve köprülü türevlere aittir. Çünkü bu piklerin presesyon frekansları (4737.357, 4678.667) önceki reaksiyon karışımı spektrumlarındaki açık zincirli ve köprülü türevlerin presesyon frekansları ile hemen hemen aynıdır (4732.520, 4671.099).

Trimerin mono-spiro türevine ait $\delta=3$ ppm ve $\delta=24$ ppm'deki pikler oldukça şiddetli piklerdir, hatta bu piklerin şiddeti, Bölüm 5.2 ve Bölüm 5.3'deki spiro türevin piklerinin şiddetinden oldukça fazladır. Bundan dolayı bu reaksiyonda oluşan mono-spiro türevi miktarı, önceki reaksiyonlarda oluşan mono-spiro bileşiklerinin miktarlarından daha fazladır.

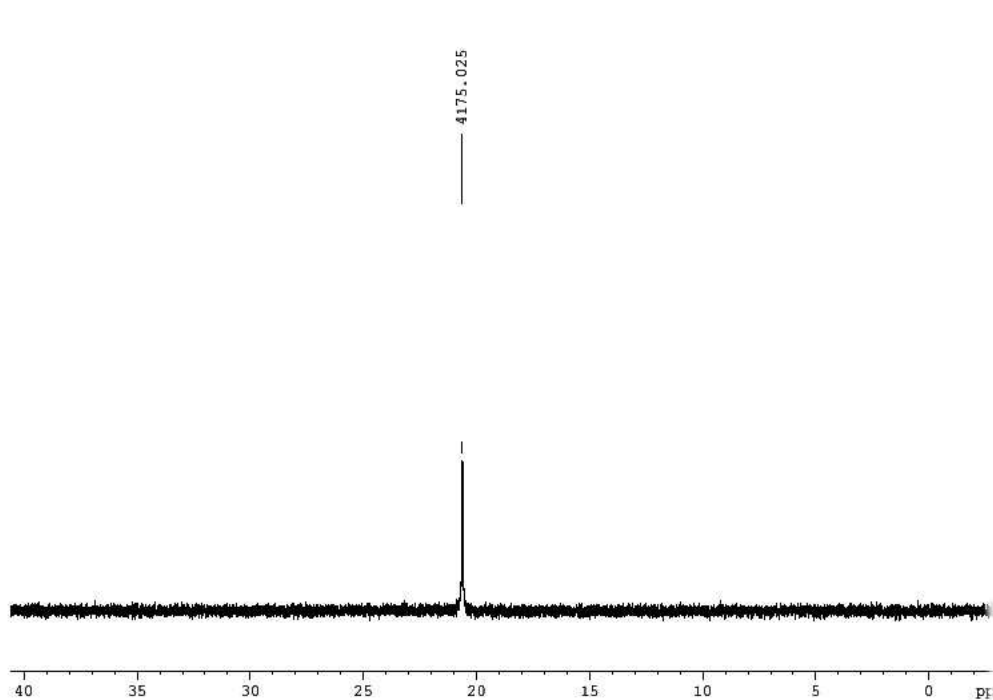
$\delta=23.5$ ppm'deki piklerin şiddetinin Bölüm 5.2'deki açık zincirli ve köprülü türevlere ait piklerden daha zayıf olması, bu reaksiyonda oluşan açık zincirli ve köprülü türevlerin miktarının Bölüm 5.2'deki açık zincirli ve köprülü türevlerin miktarından daha az olmasından kaynaklanmaktadır.



Spektrum 5.17. THF Çözücüsünde LiH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu

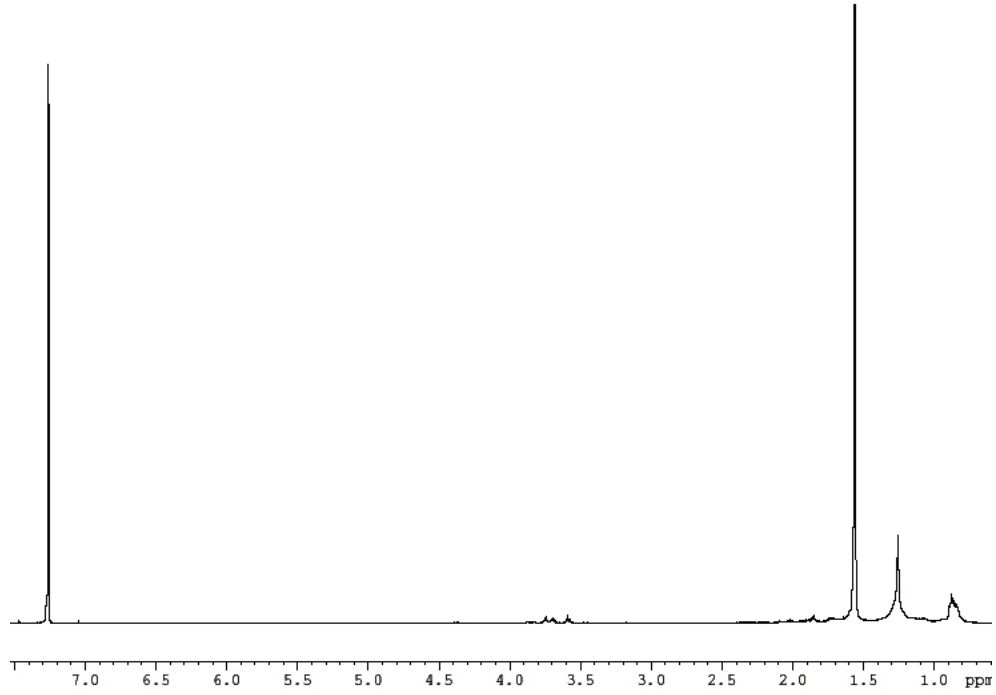
5.5. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

KH bazı kullanılarak trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, hiçbir ürünün oluşmadığı ve trimerin reaksiyona girmeden olduğu gibi kaldığı sonucuna varıldı. Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.18’de, ^1H NMR spektrumu ise Spektrum 5.19’da görülmektedir.



Spektrum 5.18. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 298 °K’de CDCl_3 ’te alındı ve dış referans olarak H_3PO_4 kullanıldı. Reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumunda $\delta=20,5$ ppm’de görülen tek kuvvetli pik trimere aittir.

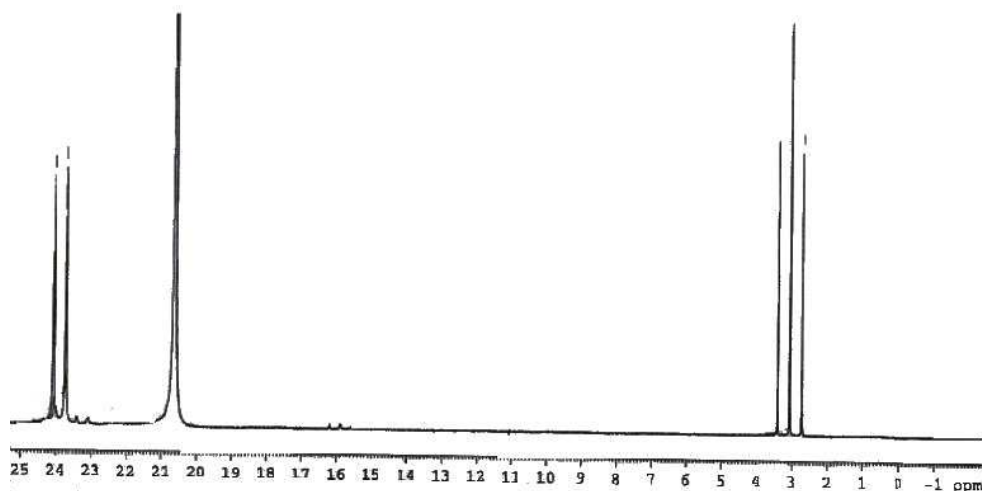


Spektrum 5.19. THF Çözücüsünde KH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu

Reaksiyonun karışımının CDCl_3 'de 298 $^\circ\text{K}$ 'de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde CDCl_3 'e ait solvent pikleri görülmektedir.

5.6. THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

NaH bazı kullanılarak trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, bir miktar trimerin reaksiyona girmeden kaldığı ve ürün olarak trimerin mono-spiro, açık zincirli ve köprülü türevlerinin elde edildiği sonucuna varıldı. Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.20'de, ^1H NMR spektrumu ise Spektrum 5.21'de görülmektedir.

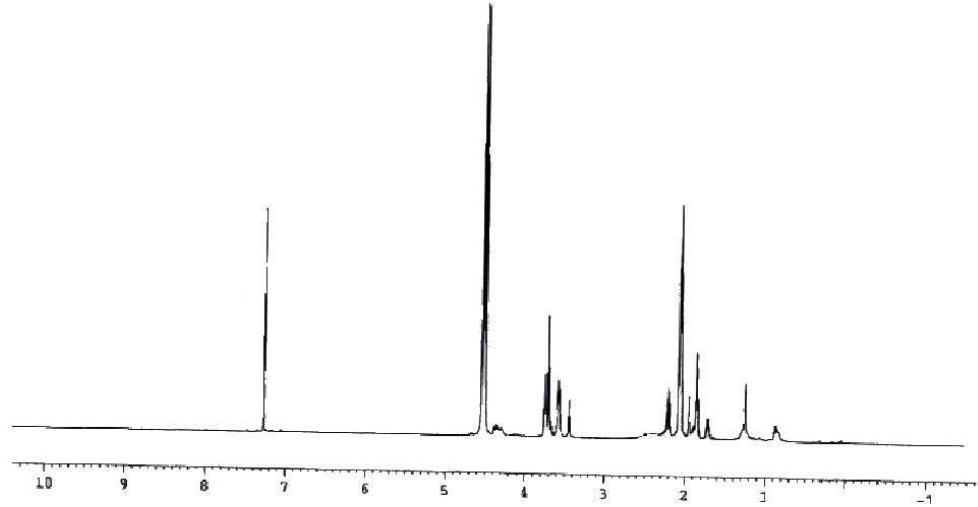


Spektrum 5.20. THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 298 °K'de CDCl_3 'te alındı ve dış referans olarak H_3PO_4 kullanıldı. Reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta=3$ ppm'deki üçlü pik, spiro bağlı P atomuna aittir. Bu P atomunun pikleri, $\equiv\text{PCl}_2$ gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe ayrılmıştır. $\delta=24$ ppm'deki ikili pik ise mono-spiro bileşiğin $\equiv\text{PCl}_2$ grubundaki P atomuna aittir ve $\equiv\text{Pspiro}$ grubundaki tek P atomundan dolayı

ikiye ayrılmıştır. Trimerin spiro türevinde P atomlarının iki bağ üzerinden eşleşme frekansları $^2J[\text{P}_{\text{spiro}}-\text{PCl}_2]=69$ Hz'dir ve spektrumda görülmektedir. $\delta=20.5$ ppm'deki kuvvetli pik trimere aittir. $\delta=16$ ppm ve $\delta=20$ ppm'de açık zincirli ve köprülü türevlere ait pikler görülmektedir.

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan, reaksiyona girmeden kalan trimerin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu reaksiyonda oluşan mono-spiro bileşiğinin miktarının, Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 ve KH bazları kullanılarak yapılan reaksiyonlarda oluşan mono-spiro bileşiği miktarlarından fazla olduğu görülmektedir. Bu reaksiyonda oluşan mono-spiro bileşik miktarı, LiH bazı kullanılarak yapılan reaksiyonda oluşan mono-spiro bileşik miktarı kadar çoktur. Bu reaksiyonda oluşan açık zincirli ve köprülü türevlerin miktarı Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 ve LiH bazları kullanılarak yapılan reaksiyonlarda elde edilen miktarlardan oldukça azdır.

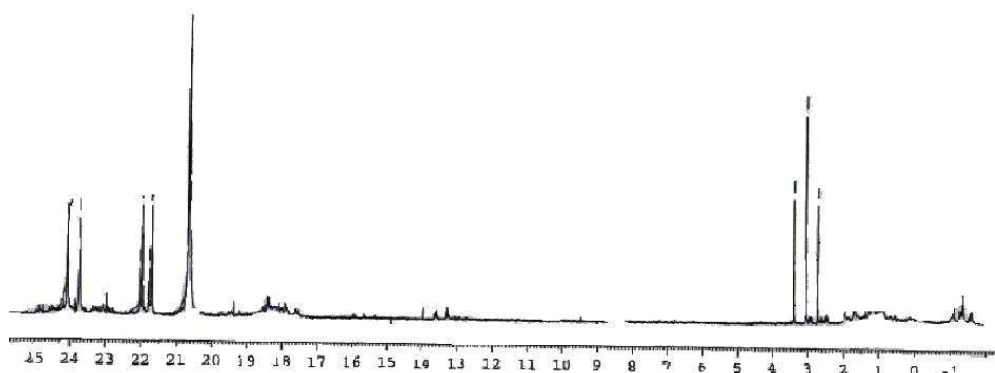


Spektrum 5.21. THF Çözücüsünde NaH Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu

Reaksiyonun ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, $\delta= 0.85$ ppm, $\delta= 1.25$ ppm, $\delta= 1.7$ ppm ve $\delta= 7.3$ ppm'deki piklerin CDCl_3 'ün solvent pikleri olduğu görülmektedir. $\delta= 2$ ppm ve $\delta= 4.5$ ppm'deki kuvvetli pikler sırasıyla CCH_2C ve POCH_2 gruplarındaki H atomlarına aittir.

5.7. THF Çözücüsünde Piridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu

Pridin bazı kullanılarak trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları incelendiğinde, bir miktar trimerin reaksiyona girmeden kaldığı ve ürün olarak trimerin mono-spiro, ansa, açık zincirli ve köprülü türevlerinin elde edildiği sonucuna varıldı. Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu Spektrum 5.22’de, ^1H NMR spektrumu ise Spektrum 5.23’te görülmektedir.

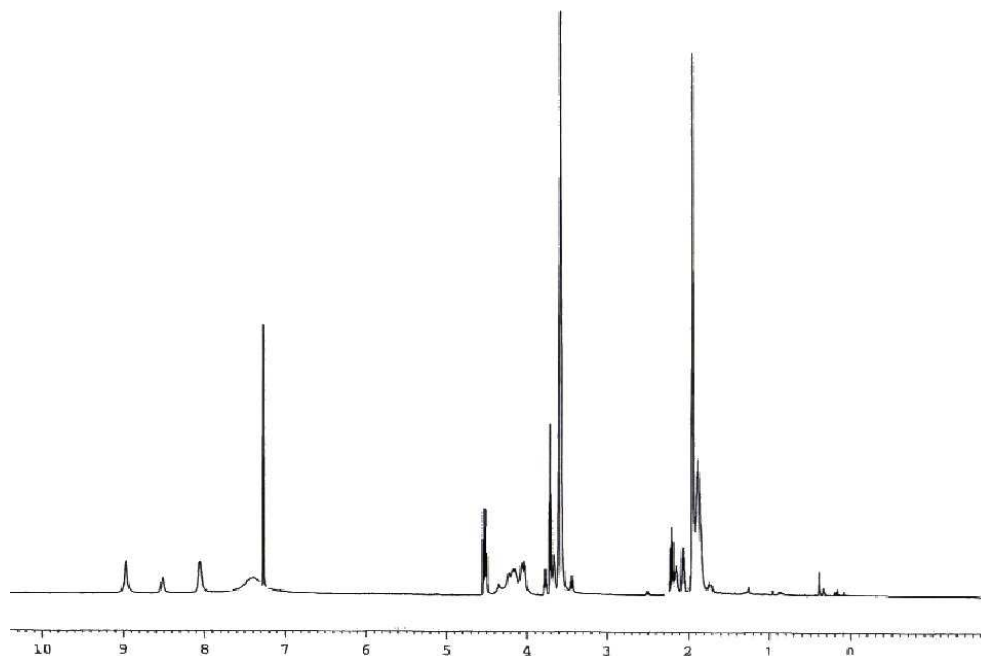


Spektrum 5.22. THF Çözücüsünde Pridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının Proton ile Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu 298 $^{\circ}\text{K}$ ’de CDCl_3 ’te alındı ve dış referans olarak H_3PO_4 kullanıldı. Reaksiyon karışımının ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde şu sonuçlara varılmıştır: $\delta=3$ ppm’deki üçlü pik, spiro bağlı P atomuna aittir. Bu P atomunun pikleri, $\equiv\text{PCl}_2$ gruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır. $\delta=24$ ppm’deki ikili pik ise mono-spiro bileşiğin $\equiv\text{PCl}_2$ grubundaki P atomuna aittir ve $\equiv\text{Pspiro}$ grubundaki tek P atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. Trimerin spiro türevinde P atomlarının iki bağ üzerinden eşleşme frekansları $^2\text{J}[\text{Pspiro}-\text{PCl}_2]=69$ Hz’dir ve spektrumda görülmektedir. $\delta=20.5$ ppm’deki kuvvetli pik trimere aittir. $\delta=16$ ppm’deki pikler açık zincirli ve köprülü

türevlerin P(OR)Cl gruplarındaki Pa tomalarına aittir. $\delta=23$ ppm'deki pikler ise açık zincirli ve köprülü türevlerin PCl_2 gruplarındaki P atomlarına aittir. $\delta= 23.5$ ppm ve $\delta= 24,5$ ppm arasındaki çoklu pikler trimerin ansa türevinin P atomlarına aittir. Mono-ansa bileşik yüksek mertebeden NMR pikleri verir ve bu tür spektrumların piklerini eşleşme frekanslarına ve piklerin yarıma durumlarına bakarak yorumlamak oldukça güçtür.

Reaksiyon karışımının proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumundan, reaksiyona girmeden kalan trimerin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu reaksiyonda oluşan mono-spiro bileşiğinin miktarı, Rb_2CO_3 bazı ile yapılan reaksiyonda oluşan mono-spiro bileşiğinin miktarından fazla, LiH ve NaH bazlarıyla yapılan reaksiyonlarda oluşan mono-spiro bileşiğinin miktarlarından azdır. Bu reaksiyonda oluşan açık zincirli ve köprülü türevlerinin miktarları Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 ve LiH bazlarıyla yapılan reaksiyonlarda elde edilen miktarlardan azdır. Bu reaksiyonda elde edilen ansa türevin miktarı Cs_2CO_3 ve Rb_2CO_3 bazlarıyla yapılan reaksiyonlarda elde edilen miktarlardan daha azdır.



Spektrum 5.23. THF Çözücüsünde Pridin Varlığında Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler Karışımının ^1H NMR Spektrumu

CDCl_3 'de 298 °K'de alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde $\delta = 2$ ppm ve $\delta = 4.5$ ppm'deki kuvvetli piklerin sırasıyla CCH_2 ve POCH_2 gruplarının H atomlarına ait olduğu görülmektedir.

5.8. Genel Yorumlar

Bu tez çalışmada farklı reaksiyon koşullarında, trimerin 1,3-propandiol ile reaksiyonları ^{31}P NMR ve ^1H NMR spektrumları verileri kullanılarak incelenmiştir. Reaksiyonlarda baz olarak Cs_2CO_3 , Rb_2CO_3 , LiH , KH , NaH ve pridin kullanılmıştır. Reaksiyonlarda trimer ve 1,3-propandiol 1:1 oranında kullanılmıştır.

Reaksiyon ürünlerinin verimleri karşılaştırılırken proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu ve ^1H NMR spektrumu verileri kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Trimerin 1,3-propandiol İle Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünler.

Baz	Çözücü	Reaksiyon Şartları	Ürünler			
			Spiro Bileşik	Ansa Bileşik	Açık Zincirli Bileşik	Köprülü Bileşik
Piridin	Dietil eter	3 gün oda sıcaklığında	Oluştı	Oluştı	Oluştı	Oluştı
Cs_2CO_3	THF	1 gün oda sıcaklığında	Oluştı	Oluştı	Oluştı	Oluştı
Rb_2CO_3	THF	1 gün oda sıcaklığında	Oluştı	Oluştı	Oluştı	Oluştı
LiH	THF	1 gün oda sıcaklığında	Oluştı	Oluşmadı	Oluştı	Oluştı
KH	THF	5 gün oda sıcaklığında	Reaksiyon Gerçekleşmedi			
NaH	THF	1 gün oda sıcaklığında	Oluştı	Oluşmadı	Oluşmadı	Oluştı
Pridin	THF	1 gün oda sıcaklığında 1 gün THF'in k.n.'da	Oluştı	Oluştı	Oluştı	Oluştı

Cs_2CO_3 bazı kullanılarak yapılan reaksiyonda oluşan mono-spiro, mono-ansa, açık zincirli ve köprülü türevlerin miktarları, Rb_2CO_3 bazı kullanılarak yapılan reaksiyonda oluşan bu bileşiklere göre daha fazladır.

KH bazı kullanılarak yapılan reaksiyonda hiçbir ürün elde edilememiştir.

LiH , NaH ve KH kullanılarak yapılan reaksiyonların ^{31}P NMR spektrumlarından, kullanılan bazdaki metal atomunun metalik aktifliği arttıkça H atomu ile daha güçlü bağ yaptığı ve Cl^- ile tuz oluşturma eğiliminin az olduğu

anlaşılmıştır. Bu yüzden KH'ün kullanıldığı reaksiyonda, Cl⁻ iyonu reaksiyon ortamından uzaklaştırılamadığından, reaksiyon bu şartlarda gerçekleşmemiştir. Reaksiyon ortamına enerji verilerek K-H bağı zayıflatılarak reaksiyonun gerçekleşme ihtimali artırılabilir.

Trimer ile 1,3-propandiolün THF'te pridinin varlığında THF'in kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyonu sonucunda başlıca ürün olarak mono-spiro bileşik oluştu. Bunun yanında az miktarda da olsa ansa, açık zincirli ve köprülü bileşikler elde edildi. Çözücü olarak dietil eterin baz olarak pridinin kullanıldığı oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonda ise mono-spiro, mono-ansa, açık zincirli ve köprülü bileşiklerin verimi daha fazlaydı.

Açık zincirli bileşik intramoleküler dönüşüm ile mono-spiro bileşiğe dönüşebilir [Shaw, Deutsch, 1989]. Açık zincirli bileşiğin veriminin artırılması istendiğinde reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilmeli ve reaksiyon süresi kısa tutulmalıdır.

KAYNAKLAR

1. ALLCOCK, H. R. ve KUGEL, R. L., J. Am. Chem. Soc. 87, 4216, 1965
2. ALLCOCK, H.R. Phosphorus-Nitrogen Compounds, New York and London , 1972
3. LIEBIG, J. Ann. Chem., 11, 139, 1834
4. WICHELHAUS, H. Chem. Ber., 3, 163, 1870
5. STOKES, H. N, Chem. Ber. 28, 437, 1895
6. STOKES, H. N, Amer. Chem. J. 18, 629, 1896
7. STOKES, H. N, Amer. Chem. J. 19, 782, 1897
8. STOKES, H. N, Amer. Chem. J. 20, 740, 1898
9. STOKES, H. N, Z. Anorg. Chem. 19, 36, 1899
10. AUDRIETH F.; TOY A.D.F.; STEINMAN R.; Chem.Rev. 32,109,1943
11. WALKER, B. J. Organophosphorus Chemistry, 91, 1972
12. MEYER, K.H.; LOTMAR W.; ve PANKOW, G.W. Helv. Chim. Acta., 19, 930, 1936
13. BROCKWAY L.O. ve BRIGHT, W.M. J. Am. Chem. Soc., 65, 1551, 1943
14. MEYER, K.H; LOTMAR W.; ve PANKOW, G.W. Helv. Chim. Acta., 19, 930, 1936
15. BULLEN, G. J., J. Chem. Soc. (A), 1450, 1971
16. CRUICKSHANK, D. W. J., Acta Crystallogr. 17, 671, 1964
17. CRAIG, D. P. ve PADDOCK, N. L., Nature 181, 1052, 1958
18. CRAIG, D. P. ve PADDOCK, N. L., In Nonbenzenoid Aromatics, Academic Press, New York, vol II, 273, 1971
19. FERRIS, K. F.; FRIEDMAN P.; ve FRIEDRICH, D. M., Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. 22, 207, 1988
20. FERRIS, K. F. ve DUKE, C. B., Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp. 23, 397, 1989
21. ELIAS, A. J.; TWAMLEY, B.;HAIST, R.; OBERHAMMER, H.; HENKEL, G.;KREBS, B.;LORK, E.; MEWS, R.; SHREEVE, J. M., J. Am. Chem. Soc. 123, 2001
22. ENLOW, M., Polyhedron 22, 473, 2003
23. BREZA, M. Polyhedron 22, 3243-3248, 2003

24. USLU, A., Gebze, 2000
25. CHANDRASKER V.; KRISHNAMURTY S.S.; MANOHAR H.; MURTY A. R.;
SHAW R.A.; WOODS M.; J.Chem.Soc.Dalton Trans., 1984

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Yalova’da dünyaya geldi. 1994 yılında Yalova Lisesi’nden mezun oldu. 1994 yılında Boğaziçi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek öğrenimine başladı. 2001 yılında aynı üniversiteden mezun oldu. 2001 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı.