

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



PENTAERİTRİTOL TÜREVİ
HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRIEN İLE
MONO- VE Dİ-FONKSİYONLU ALKOL VE
AMİNLERİN REAKSİYONLARI

Aylin USLU
DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof.Dr.Adem KILIÇ

98259

GEBZE

2000

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM BAKANLIĞI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Aylin USLU nin tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun *21.08.2000* tarih ve *2000/18* sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından *Konya* Anabilim Dalında DOKTORA Tezi olarak kabul edilmiştir.



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

Üye : Prof.Dr.Vefa AHSEN

Üye : Prof.Dr.Zeynel KILIÇ

Üye : Doç.Dr. Hamza YILMAZ

Üye : Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun *28.09.2000* tarih ve *2000/23* sayılı kararı

Prof.Dr. Adem KILIÇ
Müh. ve Fen Bil. Ens. Md. V.

ÖZET

Bu çalışmada öncelikle, heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile pentaeritritolün pridin varlığında diklormetan çözücüsü içinde 24 saat geri soğutucu altında kaynama noktasında ısıtılarak yapılan reaksiyonu ve daha sonra da uygulanan ayırma ve saflaştırma işlemleri ile iki tane trimer halkasına pentaeritritol biriminin spiro olarak bağlandığı $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]_2N_3P_3Cl_4$ (I) elde edildi.

(I) ile 1,3-propandiolün tetrahidrofuran çözücüsü içinde NaH varlığında, argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında 3 saat süren reaksiyonu sonucunda ayırma ve saflaştırma işlemleri de uygulanarak iki ürün $N_3P_3Cl_2(O(CH_2)_3O)[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]_2N_3P_3(O(CH_2)_3O)_2$ ve $N_3P_3(O(CH_2)_3OH)_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]_2N_3P_3Cl_2(O(CH_2)_3O)$ elde edildi. (I) ile anilinin aşırısı alınarak, reaksiyon balonunun içinde bulunduğu banyo sıcaklığı $110^\circ C$ olacak şekilde 6 saat geri soğutucu altında ısıtılarak yapılan reaksiyon sonucunda ayırma ve saflaştırma işlemleri de uygulanarak, bütün klor atomlarının anilin ile yerdeğiştirdiği $N_3P_3(NHPh)_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]_2N_3P_3(NHPh)_4$ elde edildi. (I) ile tetraetilenglikolün tetrahidrofuran çözücüsü içinde NaH varlığında, argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında 5 saat süren reaksiyonu sonucunda ayırma ve saflaştırma işlemleri de uygulanarak iki tane tetraetilenglikolün ansa şeklinde bağlandığı ürün $N_3P_3Cl_2((CH_2CH_2O)_4O)[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]_2N_3P_3Cl_2((CH_2CH_2O)_4O)$ elde edildi. Trimerin Friedel-Crafts arilasyonu sonucu elde edilen $N_3P_3Cl_4(Ph)_2$ ile pentaeritritolün tetrahidrofuran çözücüsü içinde NaH varlığında, argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında 24 saat süren reaksiyonu sonucunda ayırma ve saflaştırma işlemleri de uygulanarak, $N_3P_3Cl_2(Ph)_2[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]_2N_3P_3Cl_2(Ph)_2$ elde edildi.

Sentezleri gerçekleştirilen bu bileşiklerin yapıları, FT-IR, kütle, ^{31}P ve 1H NMR spektrumlarından ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen bilgilerle açıklandı. Trimerin pentaeritritol türevi olan (I) bileşiğinin yapısı, uygun kristal yapıda olması nedeniyle, x-ışınları difraktometre ölçümleriyle de aydınlatıldı.

SUMMARY

In this study firstly the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) with pentaerythritol was made in the presence of pyridine in dichloromethane under reflux for 24 hours and the reaction mixture was purified and one spirane compound $N_3P_3Cl_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_4$ (I) was isolated.

After the reaction of compound (I) with 1,3-dihydroxypropane was carried out in the presence of NaH in tetrahydrofuran for 3 hours at room temperature, the reaction mixture was purified and two compounds $N_3P_3Cl_2(O(CH_2)_3O)[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2-N_3P_3(O(CH_2)_3O)_2]$ and $N_3P_3(O(CH_2)_3OH)_4-[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_2(O(CH_2)_3O)$ were isolated. The reaction of compound (I) with excess anilin was carried out in an oil bath at $110^\circ C$ for 6 hours. After the purification and isolation, a product $N_3P_3(NHPh)_4[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3(NHPh)_4$ in which all of chlorine atoms substituted with anilin was isolated. The reaction of the compound (I) with tetraethyleneglycol was made in the presence of NaH in tetrahydrofuran for 5 hours at room temperature, the reaction mixture was purified and one spirane compound $N_3P_3Cl_2((CH_2CH_2O)_4O)[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]-N_3P_3Cl_2((CH_2CH_2O)_4O)$ was isolated. The reaction of $N_3P_3Cl_4(Ph)_2$ with pentaerythritol was made in the presence of NaH in tetrahydrofuran for 24 hours at room temperature, the reaction mixture was purified and one compound $N_3P_3Cl_2(Ph)_2[(OCH_2)_2C(CH_2O)_2]N_3P_3Cl_2(Ph)_2$ was isolated.

The structures of these compounds which were synthesized were elucidated by FT-IR, mass, ^{31}P ve 1H NMR spectra and elemental analysis. The structure of compound (I) derived from the reaction of trimer with pentaerythritol was solved with x-ray diffraction measurement.



TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam Sayın Prof.Dr.Adem KILIÇ'a en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın hocam Prof.Dr.Vefa AHSEN'e, Arş.Grv.Serap BEŞLİ'ye, GYTE Kimya Bölümü'nde görevli tüm araştırma görevlilerine ve öğretim üyelerine, çalışmalarım süresince değerli katkılarını esirgemeyen Sayın Prof.Dr.R.A.Shaw'a ve doktora çalışmalarım süresince Yurt İçi Lisans Üstü Burs Programı kapsamında desteklerini gördüğüm TÜBİTAK-Bilim Adamı Yetiştirme Gurubu'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, doktora çalışmalarım süresince her zaman desteklerini gördüğüm eşime ve anneme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	SAYFA
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ	XIII
1.GİRİŞ	1
1.1.Kuramsal Yaklaşımlar	3
1.1.1.Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi	3
1.1.2.Fosfazenlerin Spektroskopik İncelenmesi	5
1.1.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Yapısı	9
1.1.4.Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Reaksiyonları	12
1.1.5.Halofosfazenlerin Aminolizi	23
1.1.6.Friedel-Crafts Sübstitüsyonları	32
2.KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR	39
2.1.Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları	39
2.2.Trimerin Anilin ile Reaksiyonları	41
2.3.Trimerin 1,3-Propandiol ile Reaksiyonları	41
2.4.Trimerin Tetraetilenglikol ile Reaksiyonları	42
3.LABORATUVAR İŞLEMLERİ	44
3.1.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler	44
3.2.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Aletler	44
3.3.Deneysel İşlemler	45
3.3.1.Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile Pentaeritritolün Reaksiyonu	45

3.3.2.Trimerin Friedel-Crafts Reaksiyonu	45
3.3.3.Pentaeritritol ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotri- fosfazatrienin Reaksiyonu	46
3.3.4.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu	47
3.3.5.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile Anilinin Reaksiyonu	48
3.3.6.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu	49
4.SONUÇLAR VE YORUMLAR	50
4.1.Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile Pentaeritritolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	50
4.2.Trimerin Friedel-Crafts Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	53
4.3.Pentaeritritol ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfaza- trienin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	55
4.4.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin Yapı Analizleri	57
4.4.1. (IV) Numaralı Ürünün Yapı Analizi	57
4.4.2. (V) Numaralı Ürünün Yapı Analizi	59
4.5.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	62
4.6.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi	64
KAYNAKLAR	102
ÖZGEÇMİŞ	104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A°	Angström
IR	Infrared
EI	Elektron Çarpması (electron impact)
FT-IR	Fourier Transform Infrared
FAB	Hızlı Atom Bombardımanı (fast atom bombardment)
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
pm	Pikometre
UV	Ultraviyole



ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
1.1. Siklik trimer (I) ve siklik tetramer (II)	1
1.2. Yüksek polimer	1
1.3. Trimerin yapısı	9
1.4. Trimerin genel olarak gösterilişi	10
1.5. Trimerin rezonans yapılarının toplamı	10
1.6. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler	15
1.7. Geminal olmayan <i>cis</i> - ve <i>trans</i> - izomerleri	16
1.8. Geminal-olmayan, siklize olmamış türler	21
1.9. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırması	21
1.10. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması	22
1.11. Fosfor üzerine bir RO ⁻ nükleofilinin saldırması ile ara hal oluşumunun gösterilmesi	22
1.12. fosforda beş-üyelı halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyelı halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları	23
1.13. Amino ligandlarının <i>cis-trans</i> yarışında , fosfor atomundan klorun uzaklaşması	26
1.14. S _N ² bimoleküler reaksiyon tipi	28
1.15. S _N ¹ tipindeki reaksiyon	28
1.16. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler	28
1.17. Amonyagın (NPCl ₂) ₃ ile reaksiyonu	30
1.18. <i>t</i> -Butilaminin geminal sübstitüsyonu	30
1.19. Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino gurubu arasında meydana gelen koordinasyon	30
1.20. <i>Cis</i> - halojen gurubuna kısmi negatif yükün verilışı	31
1.21. Geminal-tetrafenil bileşigi ve heksafenilsiklotrifosfazen bileşigi	33
1.22. 1,3,5-trikloro-1,3,5-trifenilsiklotrifosfazen (V), tetrafenil türevi (VI) ve pentafenil türevi (VII)	34

1.23.Fenilpentafluorosiklotrifosfazen (VIII) bileşiği, geminal difenil türevi (IX) ve geminal tetrafenil bileşiği (X)	35
1.24. Azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisi	38
2.1.Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-spiro yapılı ürün	39
2.2. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-ansa yapılı ürün	40
2.3. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan mono-spiro yapısı	40
2.4. $N_3P_3Cl_6$ ile 1,3-propandiolün reaksiyonunda oluşan bileşikler	42
4.1. Trimerin pentaeritritol türevi	50
4.2. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien	53
4.3.Pentaeritritol ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu oluşan ürün	55
4.4.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün	59
4.5.Trimerin Pentaeritritol Türevi ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün	61
4.6.Trimerin pentaeritritol türevi ile anilinin reaksiyonu sonucu oluşan ürün	62
4.7.Trimerin pentaeritritol türevi ile tetraetilenglikolün reaksiyonu sonucu oluşan ürün	65
4.8. (I) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu	67
4.9. (I) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	68
4.10. (I) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	69
4.11. (I) Numaralı bileşiğe ait protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	70
4.12. (I) Numaralı bileşiğe ait 1H NMR spektrumu	71
4.13. (I) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu	72
4.14. (I) Numaralı bileşiğe ait X-ışını yapısı	73
4.15. (II) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu	74
4.16. (III) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu	75
4.17. (III) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	76
4.18. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	77
4.19. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	78
4.20. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	79

4.21. (III) Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	80
4.22. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu	81
4.23. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu	82
4.24. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu	83
4.25. (IV) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu	84
4.26. (IV) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	85
4.27. (IV) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	86
4.28. (IV) Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	87
4.29. (V) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu	88
4.30. (V) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	89
4.31. (V) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	90
4.32. (V) Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	91
4.33. (VI) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu	92
4.34. (VI) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	93
4.35. (VI) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	94
4.36. (VI) Numaralı bileşiğe ait protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu	95
4.37. (VI) Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	96
4.38. (VII) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu	97
4.39. (VII) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	98
4.40. (VII) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	99
4.41. (VII) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu	100
4.42. (VII) Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu	101

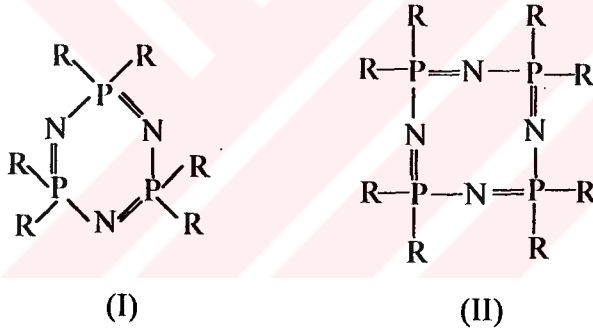
TABLolar DİZİNİ

TABLO	SAYFA
1.1. Siklo- ve polifosfazenler için karakteristik P-N gerilme titreşimleri	6
1.2. Alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N titreşim frekansları	7
1.3. Bazı fosfazenler için ^{31}P NMR kimyasal kayma verileri	8
3.1. Laboratuvar işlemlerinde kullanılan maddeler	44
3.2. Laboratuvar işlemlerinde kullanılan aletler	44
4.1. (I) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	51
4.2. (I) numaralı bileşiğe ait bağ uzunlukları ve açılar	52
4.3. (II) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	54
4.4. (III) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	56
4.5. (IV) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	58
4.6. (V) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	60
4.7. (VI) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	63
4.8. (VII) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları	64
4.9. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin özellikleri	66

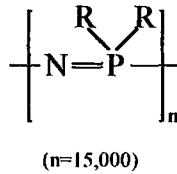
1.GİRİŞ

Bu tezde, halka iskeleti üzerinde dönüşümlü olarak fosfor ve azot atomları içeren halkalı bileşiklerin kimyası, bir başka tanımlamayla fosfazen bileşikleri incelendi.

Genel olarak, siklo- veya polifosfazenler (fosfonitriller), en iyi bilinen ve en yoğun çalışılan fosfor-azot türevleridirler. Bunlar halkalı veya düz zincir yapısında bileşiklerdirler. Bu bileşiklerde her bir fosfor atomuna iki süstitüent bağlanmıştır, fakat azot üzerinde süstitüent bulunmamaktadır. Tipik üç örnek; siklik trimer (I), siklik tetramer (II) (Şekil 1.1) ve yüksek polimer (Şekil 1.2)'dir. Fosfora bağlı R grubu, halojen, pseudohalojen, amino, azido veya alkoksi, ariloksi, alkilamino, arilamino, alkil veya aril gibi organik grupların geniş bir çeşidi olabilir.



Şekil 1.1. siklik trimer (I) ve siklik tetramer (II).



Şekil 1.2. Yüksek polimer.

Siklik trimer (I), tetramer (II) ve birçok fosfazen türevi beyaz, kristal yapıdadır ve organik çözücülerde çözünürler. Lineer yüksek polimerler, elastomerik veya termoplastiktirler. Bu türevlerin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır. Fosfazen türevleri, anorganik bir halojenin elementleri tarafından ucu kapalı kısa-zincir parçaları olarak bilinirler [Allcock, 1972].

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

Bu çalışmada amaç, pentaeritritol türevi trimerin mono- ve difonksiyonlu amin veya alkoller ile reaksiyonlarını inceleyerek, bu reaksiyonların hangi şartlar altında gerçekleştirilebileceğini araştırmak ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır. Daha sonraki aşama ise bu bileşiklerin uygulama alanlarının belirlenmesidir.

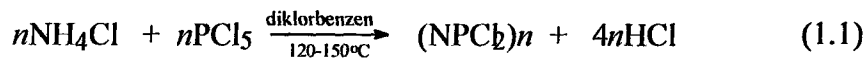
Bu tezde, öncelikle bir fosfazen bileşiği olan heksaklorosiklotrifosfazen (trimer) (I), $(N\text{P}Cl_2)_3$ ile pentaeritritolün reaksiyonu literatürde verilen şartlara göre gerçekleştirildi [Shaw, 1991]. Bu reaksiyon sonucunda, iki trimer halkasına spiro şeklinde bağlı bir pentaeritritol biriminden oluşan ürün elde edildi. Daha sonra bu elde edilen ürün ile anilin, tetraetilenglikol ve 1,3-propandiolün reaksiyonları incelendi. Ayrıca trimerin Friedel-Crafts yöntemi ile arilasyonu sonucu elde edilen $N_3P_3Cl_4(\text{Ph})_2$ türevi ile pentaeritritolün reaksiyonu da incelendi. Sentezlenen ve izole edilebilen ürünler uygun yöntemlerle saflaştırıldıktan sonra elementel analiz, kütle spektrometresi, ^{31}P , ^{13}C , ^1H NMR, FT-IR spektrofotometresi teknikleri ile incelendiler. Elde edilen sonuçlarla sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları aydınlatıldı ve özellikleri verildi.

1.1.Kuramsal Yaklaşımlar

1.1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

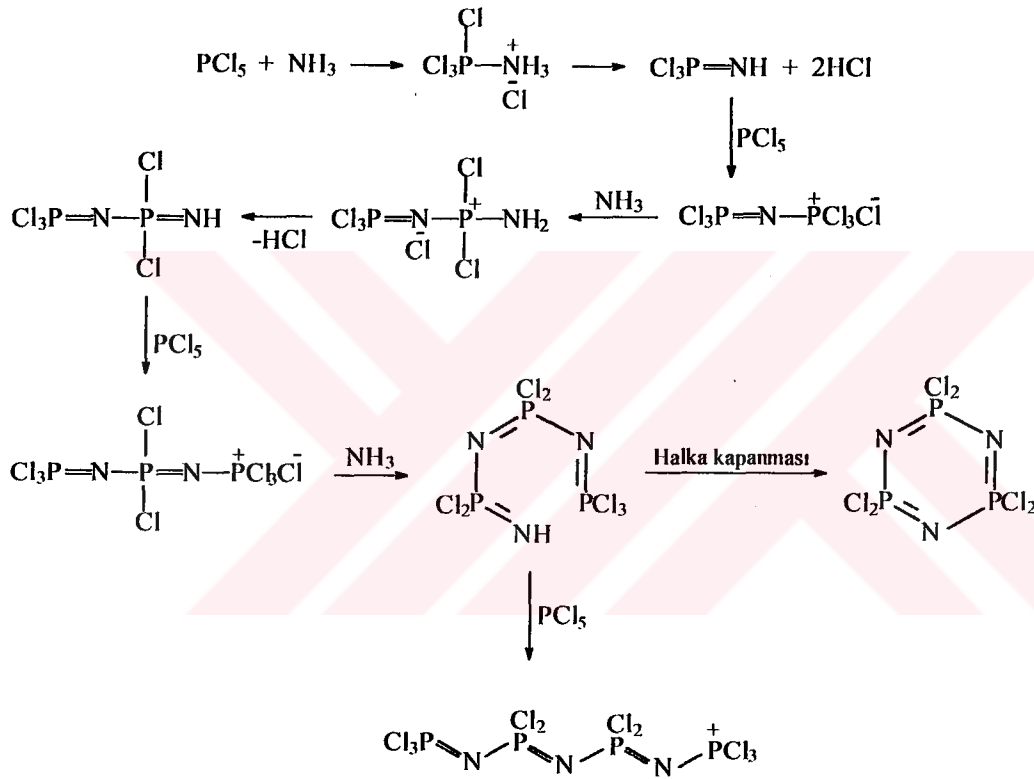
İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazen $(\text{NPCl}_2)_n$, 1834’de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır [Liebig, 1834] , [Rose, 1834]. Daha sonra da Gladstone ve Holmes ve arkasından Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak, $(\text{NPCl}_2)_3$ molekül formülünde bir fosfazen bileşiğinin varlığını göstermişlerdir [Wichelhaus, 1870]. Fosfazen kimyasının büyümesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Besson ve Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yüzyılın sonlarında yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu çalışmalar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon reaksiyonlarının temellerini oluştururlar. Stokes, ilk olarak siklik yapı olan $(\text{NPCl}_2)_3$ yapısını önermiştir. Stokes ayrıca, daha yüksek halkalı homologların bir serisini de $(\text{NPCl}_2)_{4-7}$ tanımlamıştır ve klorofosfazenlerin “anorganik kauçuğa” termal polimerizasyonunu ve bunun yüksek sıcaklıktaki ve düşük basınçtaki ardışık depolimerizasyonunu da tanımlamıştır. Stokes ayrıca, klorofosfazenlerin, “metafosfamik asitlere” hidroliz reaksiyonları üzerinde de çalışmıştır ve bizim siklofosfazanlar diye adlandırdığımız türevlerin tuzlarını da izole edebilmiştir [Stokes, 1899].

Bu görüş itibariyle, 1900’lerin başlarında ilk sentetik prosedürlerin iyileştirilmesi, Schenk ve Römer’in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır [Schenk and Römer, 1924]. Bunlar, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmişlerdir ve hatta bugün bile bu maddelerin ticari üretiminin temeli olarak kalmıştır (1.1).



Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler; $(\text{PNCl}_2)_3$ (%40), $(\text{PNCl}_2)_4$ (%20), $(\text{PNCl}_2)_5$ (%20),

(PNCl_2)₆ (%15) ve (PNCl_2)₆ (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerle çözünmeyişlerinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler. (PNCl_2)₃ bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Çünkü, diğerlerine göre daha kuvvetli baz özelliği gösterir. Reaksiyonun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını yazmak mümkündür (1.2) [Walker, 1972].



(1.2)

Fosfazenlerin polimer kimyasının tarihi en erken Stokes'in çalışmalarına dayanır. Fakat, anorganik polimerler olarak fosfazenlerdeki ilginçlik, 1950'lerden itibaren bu alandaki sentetik aktivitenin olağanüstü büyümesinde kısmen sorumluluğa sahip olmalarıdır. Bu zaman sürecinde yeni alışılmamış bu polimerler için uzay sanayi ve diğer organizasyonlar tarafından sürekli artan bir talep vardı. Polimerle ilgili araştırmalarda üç önemli konu geliştirilmiştir; lineer ve halkalı türlerin

depolymerizasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının araştırılması, lineer, yüksek molekül ağırlıklı organofosfazen polimerlerinin sentezleri ve karışık-bağlı siklomatriks polimerlerin geliştirilmesi.

Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk x-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [Meyer and Lotmar, 1936]. Trimerin yapısı $(NPCl_2)_3$ Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Brockway and Bright, 1943].

Diğer fiziksel teknikler, fosfazenlerin yapı araştırmaları için güçlü aletler olmuşlardır. 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. Beklenildiği gibi, bağlanma teorisindeki gelişme yapı incelemeleri ile birlikte paralel gitmiştir. Fosfazendeki bağlanma için ilk mantıklı teoriler 1958 ile 1961 yılları arasında ileri sürülmüştür. Bu teorilerden her biri, fosfazen çatısında, fosforun 3d orbitallerinin kuşatması sonucu oluşan π -bağlanmasının mevcut olduğunu varsayar [Allcock, 1972].

1.1.2.Fosfazenlerin Spektroskopik İncelenmesi

Fosfor-azot bileşiklerindeki bağlanmanın nasıl olduğunun sorusuna cevap bulmak için, bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında fiziksel tekniklerin uygulanmasıyla bir model veya başka bir model arasında farklılaştırma yapmak için pek çok araştırmacı çalışmalarda bulunmuştur.

Titreşim Spektrumu: Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetrik titreşime veya dönüşmüş bir halka gerilmesi biçimine karşılık gelen $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki kuvvetli banddır. İkincisi ise, $700-950 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunan, katılar için olan banddır ve bu bir P-N-

P simetrik gerilmesine karşılık gelir. 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 yorumlarının çoğunda $1200\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ bandları kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler.

Tablo 1.1'de karakteristik P-N titreşim frekanslarının, halka büyüklüklerine ve sübstitüent guruplarına göre değişimi verilmiştir.

Tablo 1.1. Siklo- ve Polifosfazener için Karakteristik P-N Gerilme Titreşimleri

Bileşik	n =				
	3	4	5	6	$\approx 15,000$
$(\text{NPCl}_2)_n$	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
$(\text{NPMe}_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$(\text{NPEt}_2)_n$	(1157)1225	1320	-	-	-
$(\text{NPPh}_2)_n$	1190	1213	-	-	1200
$(\text{NPClPh})_n$	1180	-	-	-	1290
$[\text{NP}(\text{OMe})_2]_n$	1235,1275	1337	1340	1335	1250
$[\text{NP}(\text{OEt})_2]_n$	1225-1240	1320	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{OPr}^n)_2]_n$	1225-1240	1323	-	-	-
$[\text{NP}(\text{OBU}^n)_2]_n$	1225-1240	1323	-	-	-
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_n$	1240,1280	1272	-	-	1270
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	1160-1200 1250-1280	1330-1350	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_n$	1180	-	-	-	1255,1200
$[\text{NP}(\text{NMe}_2)_2]_n$	1195	1265	-	-	1240,1280
$[\text{NP}(\text{NHPh})_2]_n$	-	-	-	-	1180-1220
$[\text{NP}(\text{NHMe})(\text{Ph})]_n$	1122	1240	-	-	-

Siklik trimerden siklik tetramere kadar olan değişime, genelde karakteristik halka frekansındaki bir artış eşlik eder. Ligand F, Cl, OMe, OEt, OPrⁿ, OBUⁿ, OPh veya amino olduğu zaman, bu özellikle farkedilir.

Genelde elektronegatif ligandlar, karakteristik P-N titreşim frekansını artırır (Tablo 1.1). Örneğin, siklik trimerler için 1200 cm^{-1} 'in üzerindeki titreşim frekansı, ligandlar F, Cl, NCS, CF₃ veya OR ise sözkonusudur. Frekansın 1200 cm^{-1} 'in altında olması, Br, Me, Ph, NH₂, NHR veya NR₂ gurupları ile mümkündür. Özellikle fluor, siklik trimer için yaklaşık 1300 cm^{-1} 'e yakın olan ve tetramer, pentamer ve heksamer için de 1400 cm^{-1} 'in üzerinde çok yüksek bir iskelet titreşim frekansı gösterir. Fluorun 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 altındaki $d\pi-p\pi$ oluşumuna yardım eder. Klor, NCS, CF_3 gurupları gibi, iskelet gurupları da iskelet π bağlanmasını aynı mekanizma ile kuvvetlendirirler; fakat Br, Me, Ph veya amino gibi zayıf elektron çekici veya elektropozitif guruplar karşı etki göstererek iskelet bağlarını zayıflatırlar. Bu serilerdeki alkoksi ve ariloksi guruplarının davranışı şaşırtıcıdır. Çünkü, Tablo 1.1'de verilen bütün OR gurupları iskelet bağı kuvvetlendirme etkisine sahiptir. Fluororalkoksi veya fenoksi ligandları için bu sürpriz değildir, fakat metoksi, etoksi, n-propoksi ve n-butoksi ligandları için sonuç beklenenin tersidir.

Alkilamino süstitüentleri bulunduğunda; ligand, P-N gerilmesi üzerinde küçük bir sterik etki gösterir. Bazı alkilaminosiklofosfazenlerdeki P-N titreşim frekansları Tablo 1.2'de verilmiştir. Amino ve metilamino süstitüentleri, elektropozitif guruplardan beklenildiği gibi, düşük karakteristik P-N frekansları gösterirler. Daha uzun zincirli primer amino süstitüentleri, iskelet titreşim frekansında çok hafif bir artışa neden olurlar. Bu iddianın, daha yoğun süstitüentlerin halka dışı azottan fosfora doğru elektron ihtiyacını karşılamak için ihtiyaç duyulan düzlemsel konfigürasyonu üzerine almak için yeteneksiz olmasından sonuçlandırıldığı önerilir. Bundan dolayı elektronlar, siklik azottan elde edilirler.

Tablo 1.2. 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

Nükleer Manyetik Rezonans: Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin tekniğidir. ³¹P çekirdeği 1/2 spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan guruplarda hidrojen veya fluor (I=1/2) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlanmasında iyi bir dereceye ulaşılmasını sağlar. 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 sağlayabilir.

(1) ³¹P NMR Kaymaları: ³¹P NMR kayma verilerinin geniş bir kısmı, siklo-ve polifosfazenler için ve düşük molekül ağırlıklı lineer fosfazenler için elde edilmiştir. Bazı bileşikler için seçilmiş değerler Tablo 1.3'de verilmiştir. Tabloda %85'lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağlı kimyasal kaymalar verilmiştir.

Tablo 1.3. Bazı Fosfazenler için ³¹P NMR Kimyasal Kayma Verileri

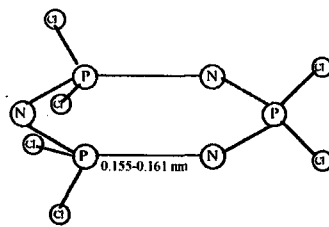
Gurup	Bileşik	³¹ P kayması (ppm)
PCl ₂	(NPCl ₂) ₃	-20
PCl ₂	(NPCl ₂) ₄	+7.4
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OMe)	-22.5
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OPr ⁱ)	-21.7
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	-22.7
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ NH ₂	-20.4
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ (NH ₂) ₂	-18.3
PCl ₂	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NMe ₂)	-20.5
PClPh	(NPClPh) ₃ -cis	-29.4
PClPh	(NPClPh) ₃ -trans	-30.3,-32.7
PCl(OMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OMe)	-16.7
PCl(OPr ⁱ)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OPr ⁱ)	-12.6
PCl(OCH ₂ CF ₃)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (OCH ₂ CF ₃)	-16.5
PCl(NH ₂)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NH ₂)	-19.0
PCl(NHMe)	N ₃ P ₃ Cl ₅ (NHMe)	(-22.2)
PPh ₂	(NPh ₂) ₃	-14.3
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₄ Ph ₂ -gem	-20.6
PPh ₂	N ₃ P ₃ Cl ₂ Ph ₄ -gem	-19.1 (-17.2)
P(NH ₂) ₂	[NP(NH ₂) ₂] ₃	-18.8
P(NH ₂)(Ph)	[NP(NH ₂)(Ph)] ₃	-23.0
P(OMe) ₂	[NP(OMe) ₂] ₃	-21.7
P(OCH ₂ CF ₃) ₂	[NP(OCH ₂ CF ₃) ₂] ₃	-17.7
P(OPh) ₂	[NP(OPh) ₂] ₃	-9
PO ₂ C ₆ H ₄ -o	[NP(O ₂ C ₆ H ₄ -o)] ₃	-11.8
PO ₂ C ₁₂ H ₈ -2,2'	[NP(O ₂ C ₁₂ H ₈ -2,2')] ₃	-9.5
PH(OPh)	N ₃ P ₃ Ph ₄ (OPh)H-gem	-5.8

(2) *Proton Kimyasal Kaymaları:* Bir fosfazenin yan gurubundaki bir proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan gurubun bulunduğu çevrenin karakteristiğidir. Böylece, siklik trimerler için bir NMe₂ ligandında bulunan protonlar, τ =7.27'den

7.79' kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer sübstitüentler, 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 gurupta bulunan bir protonun kimyasal kayması, fosfazen halkasının varlığından çok etkilenmez. Tetrametilsilana göre, bazı sübstitüentlerin τ değerleri şöyledir; NC_5H_{10} , $\alpha\text{H}(6.8-7.0)$, NHMe , NH protonları (7.3-7.6), OCH_3 (6.29-6.46), OC_2H_5 , $\alpha\text{H}(5.73-6.08)$, 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" teğhislerinde kullanılabilir [Allcock, 1972].

1.1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Yapısı

Trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılabilir. Bu çalışmalar sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının alternatif olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, herbir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Trimerin yapısı.

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

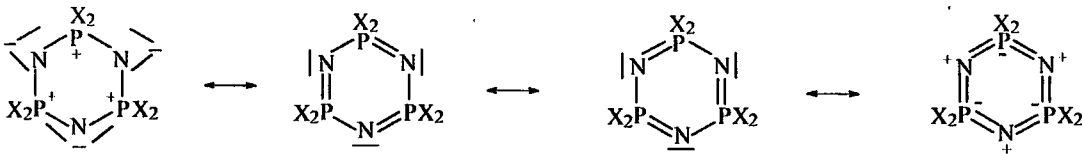
Her bir fosfor ve azot için değişmeden kalan bir elektron, $d\pi-p\pi$ bağlarının oluşumu için fosforun 3d orbitali ile azotun 2p veya $2sp^3$ orbitalinin katışım yapması sonucu birbirlerini etkilemişlerdir [Allcock, 1968].

Trimer halka sisteminin yapısı üzerine teorik ve deneysel çalışmalardan sonra, Allcock halkanın “sahte-aromatik” yapı olduğuna karar vermiştir. Bu halka π bağlarının kurduğu iskelet yapısı sayesinde kararlıdır. Bu π bağları herbir fosfor atomunda sonlanır.

Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının kesin detayları hala araştırma konusudur. Trimerin elektronik yapısını tartışmak için en uygun başlama noktası, değerlik elektronları için rezonans yapılarının elde edilebilirliğinin önemidir. Bu rezonans yapılarının toplamı (Şekil 1.4), (Şekil 1.5) ve hesap verileri çoklu P-N bağının bazı derecelerini destekler [Allen, 1991].



Şekil 1.4. Trimerin genel olarak gösterilişı.



Şekil 1.5. Trimerin rezonans yapılarının toplamı.

π bağları azot atomuna doğru kuvvetli polarizedir ve bunun sonucu olarak fosfor atomlarında π elektron yoğunluğu yoktur. Burada π elektronunun, azottaki çiftlenmemiş elektrondan fosforların akseptör merkezlerine doğru verildiği düşünülebilir [Allen, 1987]. Tamamen süstitüe trimerler, ($N_3P_3X_6$), genellikle düzlemsel halkalardır ve burada fosfor atomu tetrahedral geometriye sahiptir. Fosfor-azot bağlarının hepsi eşit ve yaklaşık 20 pm'dir. Genel yaklaşım, artan süstitüent elektronegativitesi ile daha kısa halka içi bağ uzunluklarına doğrudur [Allen, 1986-1990]. Karışık süstitüentli trimer türevlerinde bağ uzunluklarının değiştiği ve düzlemsel olmadığı gözlenir. 2,2- $N_3P_3X_4Y_2$ molekülünde Y'nin elektron verme yeteneği (δ veya π), X'den daha büyüktür. Bu molekülde PY_2 merkezine komşu fosfor-azot bağı uzayacak, diğer Y_2PNPX_2 parçasındaki bağ kısalacak ve X_2PNPX_2 parçasındaki değişmeden kalan fosfor-azot bağları $N_3P_3X_6$ 'da bulunan bağ uzunluklarına eşit olacaktır. Bu etkinin büyüklüğü özel örneklerle gösterilebilir, örneğin burada $X=F$ ve $Y=C_6H_5$ dir. Bu sistemde P-N uzunluğu için sırasıyla değerler 161,7 ; 153,9 ve 155,5'dir. Bu olaya bakışın basit bir yolu da; azotun çiftlenmemiş elektron yoğunluğu için yarışan $\equiv PY_2$ merkezinin, $\equiv PX_2$ merkezinden daha az etkili olduğunu önermektir. Bu da Y_2PNPX_2 parçasında gözlenen bağ uzunluğu değişimine sebep olur [Paddock, 1986].

Diğer başlıca elektronik yapı önermesi de şudur; süstitüsyon reaksiyonlarında, halka dışı süstitüentlerden fosfor atomuna π -vermeyi içeren davranışlar gözlenir. Aminociklofosfazenlerde halka dışı azot atomlarının π -verme yeteneğinin halka içi fosfor merkezlerine doğru olduğu bulunmuştur. Burada azot atomunun geometrisi trigonal düzlem ve halka dışı fosfor-azot 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 süstitüentlerinden kuvvetlice etkilenir [Haddon, 1985].

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

1.1.4. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler İle Reaksiyonları

Bu bölümde halofosfazenler ile alkoksitlerin ve ariloksitlerin geniş bir aralıktaki organo-süstitüe fosfazenleri veren reaksiyonları gözden geçirildi. Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan reaksiyonları aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir (1.3).



(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 (1.4)'de gösterildiği gibi sodyum klorür, reaksiyonda bir ürün olarak çöker.



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

Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan birini sağlar. Reaksiyonlar kolay sayılabilen işlemlerden ibarettir, sadece birkaç yan reaksiyon mevcut olabilir. Ürünler genelde katıdır 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 haloşofazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu alışılmış bir tekniktir (1.5).



Sodyum hidroksit tanecikleri, bir fenolün bir haloşikloşofazen ile ksilen gibi yüksek kaynama noktalı hidrofobik bir çözücünde reaksiyonu yapıldığı zaman kullanılabilir. Sonuçta, trietilamin veya pridin gibi tersiyer bir organik amin, (1.6)'da gösterildiği gibi hidrojenklorür akseptörü olarak kullanılır.



Reaktif olmayan herhangi bir organik çözücü bu etkileşimler için kullanılabilir, fakat dietiler 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) Alkoksit- ve Ariloksitfosfazenerin Genel Özellikleri: Genelde, $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$ yapısındaki fosfazener bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadırlar. Fakat, ısıya ve hidrolize karşı kararlılık, OR süstitüentinin tabiatına bağlıdır.

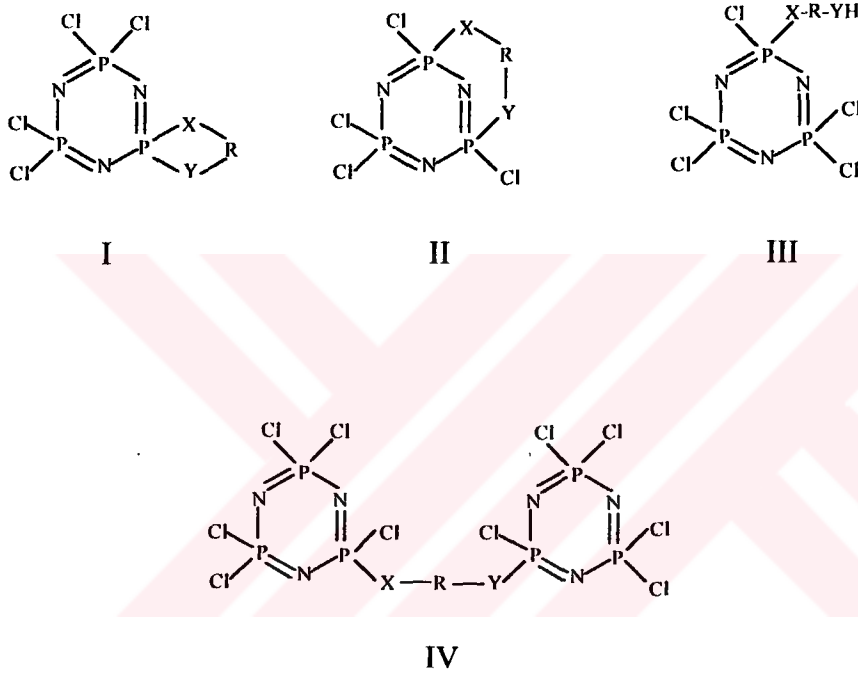
Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenler kararlıdır ve beyaz kristal katı olan bu bileşikler, organik ortamlarda kolayca çözünürler. Fakat, $[NP(OEt)_2]_3$, $[NP(OBu^i)_2]_3$ veya $[NP(OMe)_2]_3$ gibi bazı alkoksi türevleri oda sıcaklığında renkli sıvıdırlar. Fosfazen halkası etrafındaki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

Hekzafenoksisiklotrifosfazen $[NP(OPh)_2]_3$ 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 $[NP(OMe)_2]_3$, suda da çözünür.

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

Temel olarak trimer, difonksiyonlu reaktifler ile dört tip ürün verir; (Şekil 1.6), [Allcock, 1963].

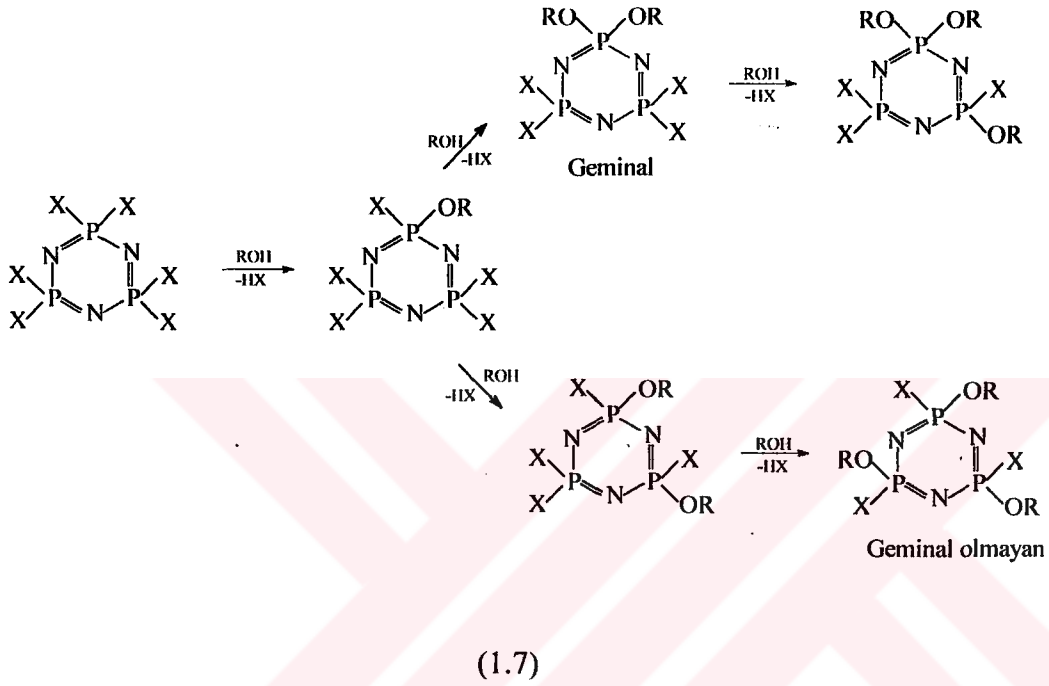
- a) **Spiro**: iki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır (I).
b) **Ansa**: iki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (II).
c) **Köprülü**: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (IV).
d) **Açık zincir yapısı**: Sadece bir gurup fosfor atomuna bağlanır, diğer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



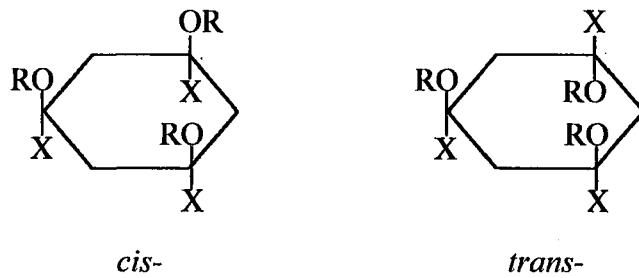
Şekil 1.6. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdiği ürünler.

(a) **Halojen Yerdeğişiminin Derecesi**: Klorosiklofosfazendeki klorun dallanmamış alkoksi gurupları ile yerdeğişimi, fenoksi veya dallanmış alkoksi guruplarından daha kolay meydana gelir. Bundan dolayı, $(NPCl_2)_3$, $(NPCl_2)_4$, $(NPCl_2)_{15.000}$ yapılarındaki klorun tamamen değişimi metoksit, etoksit veya n-propoksit ile kolayca meydana gelir, fakat izopropoksit veya fenoksit gurupları ile tam bir süstitüsyona ulaşmak için daha ağır şartlar gereklidir. $N_3P_3Cl(OPh)_5$, $N_3P_3Cl_2(OPh)_4$, $N_3P_3Cl_3(OPh)_3$, $N_3P_3Cl_4(OPh)_2$ ve $N_3P_3Cl_5(OPh)$ gibi kısmen süstitüe olmuş fenoksiklorosiklofosfazener, tamamlanma için güç harcanmış reaksiyonlardan izole edilebilir. Aynı durum, $(NPCl_2)_3$ ve p-bromofenoksit iyonu arasındaki reaksiyonlar için de geçerlidir.

(b) *Halojen Yerdeğişiminin Yolu:* Siklo- veya polifosfazenlerdeki fosfor üzerindeki süstitüsyon, ya geminal veya geminal olmayan bir yol ile meydana gelebilir (1.7).



Ayrıca, geminal olmayan süstitüsyon *cis-* ve *trans-* izomerlerin her ikisinin de oluşumu ile sonuçlanabilir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Geminal olmayan *cis-* ve *trans-* izomerleri.

Alkoksit veya ariloksit süstitüsyonlarının stereokimyası ve yolu üzerine olan çalışmalar, bu reaksiyonların mekanizmalarını açıklamaya yardım etmiştir.

Alkoksit 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 dibutoksi türevi $N_3P_3Cl_4(OBu)_2$ meydana getirir. Bu bileşik de muhtemelen geminal değildir.

Alkol çözücülerde alkoksit iyonu kullanılarak bazı geminal türevlerin $N_3P_3Ph_2Cl_4$ ve $N_3P_3Ph_4Cl_2$ alkoliz reaksiyonları yapılmıştır. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlara göre, süstitüsyon derecesinin kolaylığının $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Ph_2Cl_4 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ düzeninde olduğu önerilmiştir.

(4)Çözücünün Etkisi: Bu tipteki süstitüsyon reaksiyonlarında susuz çözücülerin geniş bir sınıfı kullanılabilir. Bunlar, dietileter, tetrahidrofuran, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metiletiketone, 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. Bazı 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

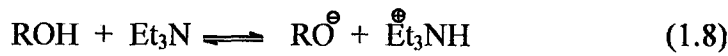
ariloksit çözünmeli, fakat sodyum klorürler çözünmemelidir. Eterler çoğunlukla bu kategoriye girerler.

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

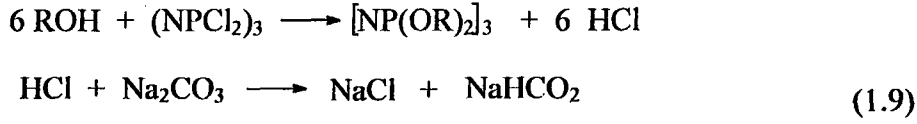
(5) Bazın Etkisi: Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Yalnızca yüksek sıcaklıkta çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin olduğu reaksiyonlarda bir baz bulunmaz ve hatta bir hidrojen klorür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

Bazları, alkol veya fenolün alkoksit veya arilokside iyonizasyonunu kolaylaştıran bir katalizör olarak görmek de oldukça mantıklıdır (1.8).



Çok yavaş yürüyen direkt fenoliz prosesleri esnasında açığa çıkan hidrohalojeni uzaklaştırmak için kısmen bir hidrohalojen akseptörü olarak davranış gösteren sodyum karbonat, kullanışlıdır (1.9).



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

(6) Sıcaklığın Etkisi: Bazı fluorlanmamış alkol veya alkoksitlerin klorofosfazenler ile etkileşimi, alkoksiklofosfazenlerin bir oksofosfazana dönüşümünü engellemek için düşük sıcaklıklarda yapılmalıdır (1.10).



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 spirociklik 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.

(7)Reaksiyon Mekanizması: Alkoliz veya fenoliz sırasındaki reaksiyon mekanizmasının doğası, hidroliz, aminoliz, metatetik değişim ve halofosfazenlerin iskelet bozunma mekanizmaları ile bağlantılıdır. Alkoliz ve fenoliz mekanizmaları hakkındaki bazı gerçekler, tamamen sonuçlandırılmamış olmakla beraber aşağıda toparlanmaya çalışılmıştır:

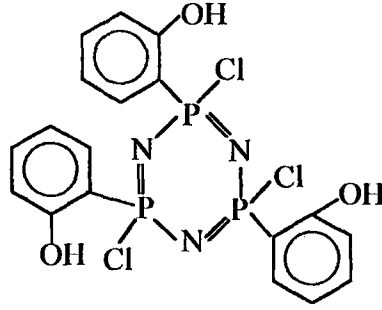
(a) Bir halofosfazen ve bir alkol veya fenol arasında bir bazın bulunmadığı direkt reaksiyon, yavaş bir reaksiyondur ve reaksiyon yan ürünler verir veya süstitüe fosfazenlere nazaran bozunmuş türler meydana gelir. Fakat, sodyum alkoksitler, ariloksitler kullanıldığında, alkol veya fenol ile birlikte kuvvetli bir baz kullanıldığında reaksiyon hızlıdır. Bu durum, alkoksit veya ariloksit iyonlarının normal süstitüsyon sırasında reaktif türler olduğunu gösterir. Sodyum etoksit, $(N\text{P}Cl_2)_3$ ile veya $N_3P_3Cl_4(O\text{Bu})_2$ 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. Alkoksi- ve ariloksifosfazenler ile yapılan polarografik deneylerden alınan sonuçlara göre, fenil guruplarının içerdiği rezonans etkileri, elektron sağlanmasından sorumludur. Fakat, oksijenin çiftlenmemiş elektronlarını fosfora doğru vermesi de mümkündür.

(d) Spirosiklofosfazenlerin oluşumu için geminal siklizasyon, fosforda beş-, altı- veya yedi-üyelî halkalar olduğu zaman kolayca meydana gelir. Bu durum, geminal süstitüsyonun sterik etkilerden dolayı geciktirilmediği zaman, geminal prosese mani olan ciddi elektronik etkilerin bulunmadığını gösterir. Bu görüşün ispatı, $(N\text{P}Cl_2)_3$ ile

katekol, 2,3-dihidroksinaftalen, 2,2'-dihidroksibifenil, 1,8-dihidroksinaftalen veya toluen-3,4-ditiyol reaksiyona girdiği zaman, (Şekil 1.8)'daki gibi geminal-olmayan, siklize olmamış türlerin izole edilmesiyle sağlanır.



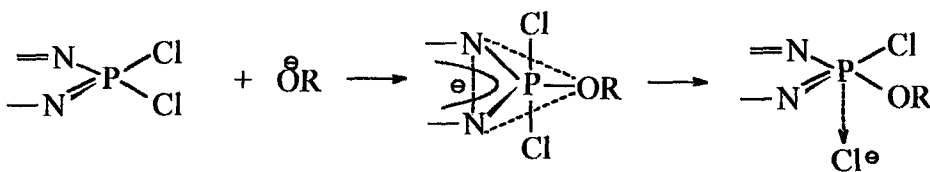
Şekil 1.8. Geminal-olmayan, siklize olmamış türler.

(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 şu düzende azalır;



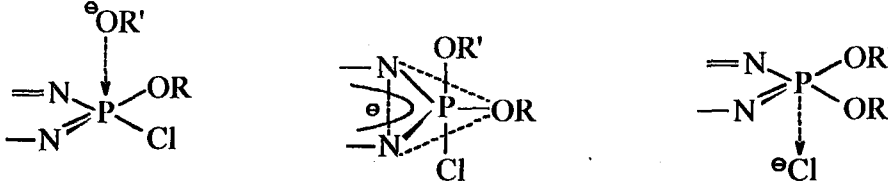
Eğer bu hız azalışı, butoksi guruplarından halkaya elektron verilmesinin bir sonucu ise, elektron verilmesi ile P-Cl'in P^+Cl^- 'ye iyonizasyonunu zenginleştirmesi sebebiyle S_N^1 tipi bir mekanizma engellenir. Sonuçta, S_N^2 tipi bir mekanizma önerilir.

(f) Eğer mekanizma S_N^2 tipindeki proses ile ilerlerse, geçiş halini elde etmek için iki olasılık vardır. Birinci mekanizma (Şekil 1.9)'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.



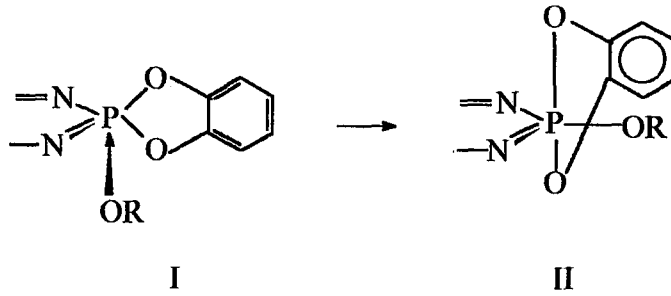
Şekil 1.9. Halka düzleminde fosfor üzerine bir yan gurubun saldırması.

Trigonal bipiramidal hal için ikinci ve mantığa daha uygun bir yaklaşım da, (Şekil 1.10)'da görüldüğü gibi konfigürasyonun inversiyonuna yolaçan bir geri saldırı yolu ile olmaktadır.



Şekil 1.10. Trigonal bipiramidal ara hal oluşumu için bir geri saldırı mekanizması.

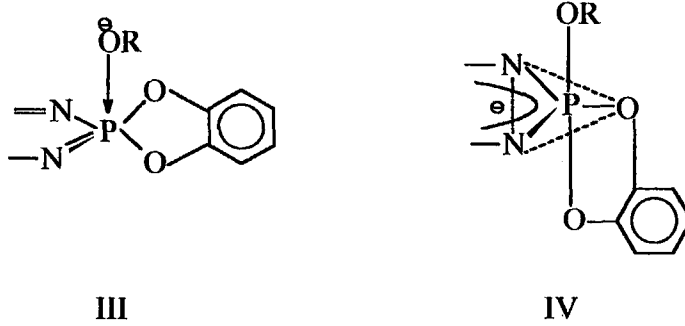
Saldıran nükleofilin boş bir dz^2 orbitalinin z eksenini boyunca fosfora yaklaşmasından dolayı, mekanizmanın bu tipi için kanıt, HO^- veya MeO^- gibi nükleofiller ile spirosiklik ariloksifosfazenler arasındaki reaksiyon sonuçlarından sağlanır. (Şekil 1.11)'deki I yapısı gibi bir birim üzerinde RO^- tarafından yapılan bir saldırı, geçiş halinde iki P-O-Ph birimini aksiyal pozisyonlara taşımak için kuvvet harcanan bir yol ile meydana gelemez (Şekil 1.11, II yapısı) ve böylece yan saldırı mekanizması da engellenir.



Şekil 1.11. Fosfor üzerine bir RO^- nükleofilinin saldırması ile ara hal oluşumunun gösterilmesi.

(Şekil 1.12)'de III yapısı gibi HO^- (ve RO^-) tarafından fosforda beş-üyelik halkalı spiroariloksifosfazenler üzerine olan nükleofilik saldırı, yedi-üyelik halkalar bulunduran veya fosforda iki bağımsız süstitüent bulunan moleküller üzerine olan saldırıdan daha hızlıdır. Bu durum, beş-üyelik halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları

bulundurmasının kolaylığını gösterir (Şekil 1.12, IV yapısı), böylece O-P-O bağı yaklaşık olarak 90-95° olur.

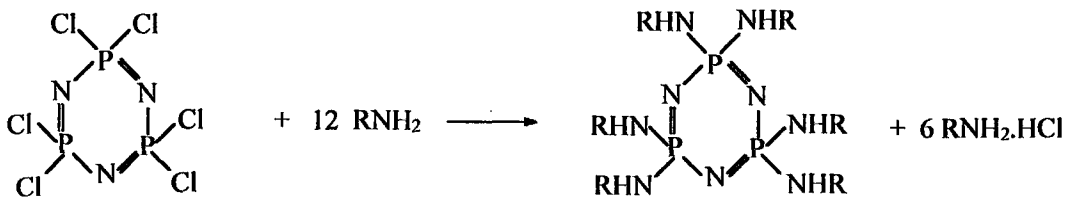


Şekil 1.12. fosforda beş-üyel halkalı spiroariloksifosfazener üzerine olan nükleofilik saldırı sırasındaki beş-üyel halkanın aksiyal ve ekvatoryal pozisyonları.

Bundan dolayı, geçiş halinin enerjisi, fosforda bulunan beş-üyel halkanın varlığı ile düşer ve hız da artar. RO^- tarafından yapılan saldırının, HO^- tarafından yapılan bir saldırı ile aynı yolu izlediği düşünülür, yani bir SN^2 mekanizmasıdır. HO^- ve RO^- arasındaki başlıca farklılıklar, R gurubunun yoğun ve yüksek polarizlenebilme özelliği olduğu zaman ortaya çıkar.

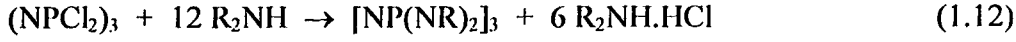
1.1.5. Halofosfazenerin Aminolizi

Halofosfazener, primer veya sekonder aminler ile hidrohalojenür açığa çıkartarak reaksiyon verirler ve bir amino-sübstitüe olmuş fosfazen oluşur. Amonyak veya primer aminler, heksaklorosiklotrifosfazen ile (1.11)'de gösterildiği gibi etkileşime girerler.



(1.11)

Aminin fazlası hidrohalojenür akseptörü olarak fonksiyon gösterir. Benzer şekilde, dimetilanin veya piperidin gibi sekonder aminler, halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile aminofosfazenleri vermek üzere yerdeğiştirirler ve bu proses (1.12)'deki gibidir.



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

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

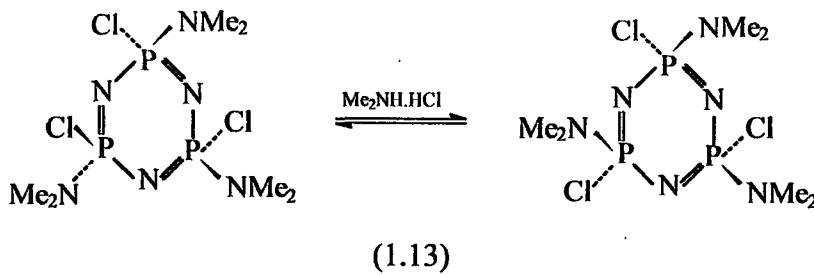
(1)Aminofosfazenlerin Genel Özellikleri ve Kullanımları: Birçok aminosiklofosfazen kararlı, beyaz, kristal katılardır. $[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_{3-4}$ bileşiğinin organik ortama göre suda çözünmesine rağmen, aminosiklofosfazenler genelde organik çözücülerde çözünürler ve tekrar kristallendirilebilirler. Amino süstitüe yüksek polimerler ya camsı malzemeler veya saydam, bükülebilir, film yapısında plastiklerdir ve poli(etilentereftalat) (Mylar) veya poli(vinilklorür-vinilidenklorür) (Saran) yapılarına benzerlik gösterirler. Beklenildiği gibi, aminofosfazenler baziktirler ve hidrohalojenür tuzlarına dönüşebilirler. Fakat, sulu ortamda alkoksi- ve ariloksifosfazenlere göre hidrolitik olarak çok az kararlıdır ve amine hidroliz olurlar ve homojen ortamda ölçülebilir miktarda fosfat meydana gelebilir. Yüksek sıcaklıklarda da aminofosfazenler dekompoze olmaya ve bir amin çıkışıyla kondanse olmaya eğilim gösterirler ve böyle bir proses birçok türevin termal kararlılığını sınırlar.

Fakat, kararlı aminofosfazenler ilginç farmokolojik özellikler gösterirler ve insektisit olarak da kullanılabilirler (Afolat ismi altında). Örneğin,

etileniminosiklofosfazenler antitümör aktivitesi gösterirler. Birçok aminofosfazen, farmakolojik ve biyomedikal uygulamalarda kullanım için test edilmişlerdir. Yüksek polimerler, özellikle yarıgeçirgen membranlar ve vücut implantasyon plastikleri olarak kullanım için mümkün olabilirliği bakımından denenmişlerdir. Hekzakis(amino)siklotrifosfazenin yüksek kapasite gübresi olarak kullanımının mümkün olabilirliği de incelenmiştir [Wakefield, 1970].

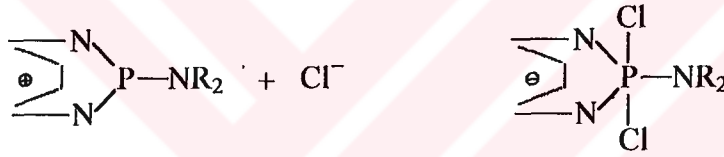
(2) Sübstitüsyon Sırasındaki Cis-Trans İzomerliği: Aminlerin, aminoklorofosfazenler ile olan reaksiyonları, aynı anda oluşan cis-trans izomerleşme proseslerini içerebilir. Bir sübstitüentin bir fosfor atomundan bir başkasına büyük pozisyonel değişiklikleri meydana gelmez. *Cis-* veya *trans-*geminal-olmayan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

Örneğin, *trans*-tris(dimetilamino)triklorosiklotrifosfazen, dimetilamin hidroklorür ile kloroform çözeltilinde ısıtılarak kolayca *cis* ve *trans* izomerleri karışımına dönüştürülebilir (1.13). Eğer, başlangıç maddesi olarak saf *cis*- izomer kullanılırsa, aynı sonuçlar sağlanır.



İzomerizasyonun aynı çeşidi, piperidinoklorosiklofosfazenler ile de meydana gelir. İzomerizasyonun benzen veya eterde meydana gelmemesinden dolayı, bu proses için çözücü etkisi oldukça spesifikdir, fakat kloroformda, asetonitrilde veya pridinde meydana gelir. Katkıda bulunan bir diğer faktör de, bazı aminhidroklorürlerin benzen veya eterde çözünürlüğünün zayıf olmasıdır. Fakat sadece bu faktör değil,

aminhidroklorürün yapısı da önemlidir. Bundan dolayı, dimetilamonyum klorür ve piperidinyum klorüre ek olarak da metil- ve tetrametilamonyum klorürler, pridinilyum klorür, tetra-*n*-amonyum klorür ve hatta lityum klorür de inversiyonları sağlayabilir. Yabancı amino gurupları, orijinal ligandları değiştirmezler ve orijinal aminin uzaklaşmasını içeren bir mekanizma da olası değildir. Fakat, amin hidroklorür ve fosfora bağlı klor arasında halojen değişimi meydana gelebilir. Bundan dolayı, bir iyonizasyon prosesinde veya pentakovalent bir ara ürün oluşumunda, fosfor atomundan klorun uzaklaşması, amino ligandlarının *cis-trans* yarışına önderlik eder (Şekil 1.13). Bir aminofosfazenin *cis* veya *trans* yapısı ardışık süstitüsyon adımları ile tayin edildiğinde, bu gerçekler gözönünde bulundurulmalıdır. *Cis-trans* izomerizasyonlarının alüminyum klorür ile azaltılması da ilginçtir.



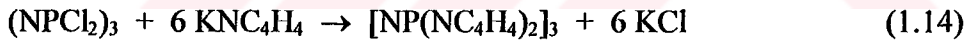
Şekil 1.13. Amino ligandlarının *cis-trans* yarışında , fosfor atomundan klorun uzaklaşması.

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

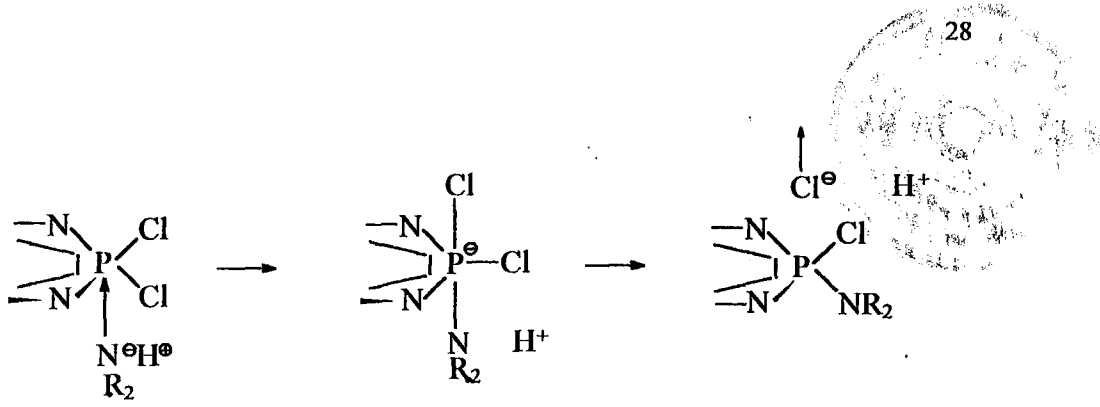
Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyonun hızlanmasına etki eder ve amino gurupları ile yerdeğişen halojen atomlarının sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklar, mono- veya bisamino türevlerin oluşumu için en iyi şartları sağlar,

fakat yüksek sıcaklık şartları veya hatta kapalı tüplerde yapılan reaksiyonlar, özellikle en yoğun sübstitüentler için tamamen halojen yerdeğişimini desteklerler. Daha yüksek reaksiyon sıcaklıkları bazı örneklerde geminal veya geminal-olmayan sübstitüsyon yollarının seçimini azaltır.

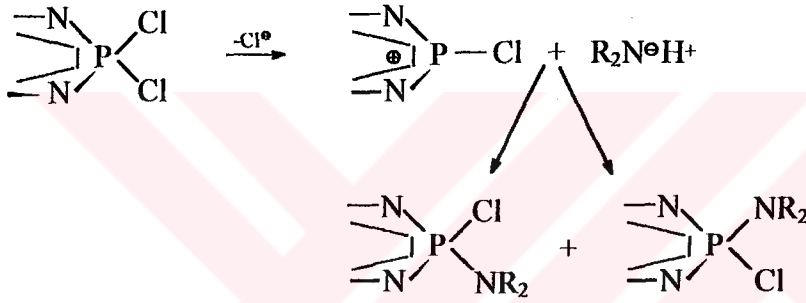
(4) Hidrohalojenür Akseptörünün Etkisi: Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda reaksiyona giren aminin aşırısı, bir hidrohalojenür akseptörü olarak fonksiyon gösterir. Fakat, çok az durumda, özellikle nükleofil zayıf bir baz ise, hidrojen klorürü uzaklaştırmak için trietilamin kullanılır. Organik-su heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir. Prensipte katı, susuz sodyum karbonatın bir organik çözücüde oluşan hidrojen klorürü uzaklaştırmak için kullanılmamasında bir neden yoktur. Bu teknik fenoliz reaksiyonlarında başarıyla kullanılmıştır. Preparatif tekniklerin daha fazla bir uygulaması da, aminin alkali metal tuzunun kullanımındadır. Örneğin, potasyum pirol, potasyum ve pirolen hazırlanabilir. Potasyum tuzu, $(\text{NPCl}_2)_3$ veya $(\text{NPCl}_2)_4$ ile benzende reaksiyona girer ve bütün halojen atomları, potasyum klorürün çökmesiyle aynı anda yerdeğiştirir (1.14).



(5) Reaksiyon Mekanizması: Reaksiyon mekanizmasının iki basit yorumu, bir S_N^2 bimoleküler reaksiyon tipi (Şekil 1.14) veya aminin saldırması için bir evvelki halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 1.15). Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi, tetrakoordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma, trigonal bipiramidal geçiş halinin oluşumu ile karakterize edilir. (Şekil 1.15)'de gösterilen S_N^1 tipindeki proses, klor iyonunun fosfordan dissosiyasyonu ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir.

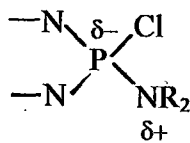


Şekil 1.14. S_N^2 bimoleküler reaksiyon tipi.



Şekil 1.15. S_N^1 tipindeki proses.

Bir halosiklofosfazenin aminolizi, basit bir S_N^2 tipi mekanizmayı takip ederse, fosfor üzerindeki bir halojen atomunun amino ile yerdeğiştirmesi, aynı fosfor atomunda ikinci bir amino molekülünün saldırı eğiliminin azaltılmasıdır. Aminden fosfora doğru olan indüktif elektron verilmesi ve azotun çiftlenmemiş elektronunu fosforun d_{z^2} orbitallerine vermesini içeren π -etkilerinin her ikisi de fosfordaki elektron yoğunluğu ile artar ve nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 1.16).



Şekil 1.16. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler.

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

Aminoliz reaksiyonları için şu gerçekler özetlenebilir:

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

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

Bu konu ile ilgili olarak ve özellikle amonyağın ve *t*-butilaminin geminal sübstitüsyonu için iki açıklama önerilmiştir. Moeller, amonyağın $(NPCl_2)_3$ ile reaksiyonunda, (Şekil 1.17)'de gösterildiği gibi başlangıçta monoamino türevin (bu türev izole edilememiştir), bir protonu amonyağa verdiğini ve imino ara ürününün

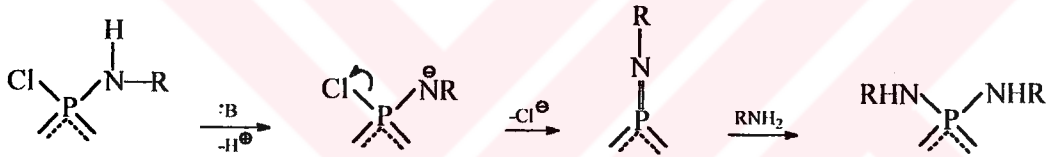


hızlı bir şekilde amonyak ile geminal diamino ürünleri oluşturmak üzere reaksiyona girdiğini önermiştir.



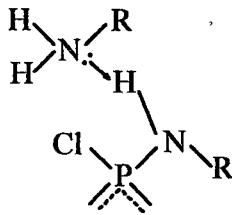
Şekil 1.17. amonyağın (NPCl₂)₃ ile reaksiyonu.

Shaw, *t*-butilaminin geminal süstitüsü için benzer bir mekanizma önermiştir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. *t*-butilaminin geminal süstitüsü.

Böyle bir proses S_N¹ karakteristiklerini verir. Alternatif bir olasılık da, (Şekil 1.19)'da gösterildiği gibi, saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino gurubu arasında meydana gelen koordinasyondur.



Şekil 1.19. Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino gurubu arasında meydana gelen koordinasyon.

(NPCl_2)₃'deki iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yerdeğişimi geminal-olmayan yol ile meydana gelir ve başlıca *trans* ürünler oluşur. Bu durum için makul bir açıklama, Shaw tarafından önerilmiştir ve bir "cis etki"den söz edilmiştir. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, *trans*-süstitüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino gurubundan tercihli olarak bir *cis*-geminal-olmayan klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece, *cis* halojen gurubuna kısmi negatif yük verilmiş olur (Şekil 1.20). Bir elektron sağlayan (amino gurubu) ve bir elektron alan (halojen), bunun çok güçlü bir proses olmasına katkıda bulunduğu zaman bu etkinin en fazla olacağı varsayılır. Eğer aminoliz S_N^2 tipi bir proses ise saldıran nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı *trans*-diamino ve -triamino ürünleri oluşur. Kısmen süstitüe olmuş piperidino ve dimetilamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.



Şekil 1.20. *Cis*- halojen gurubuna kısmi negatif yükün verilmesi.

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

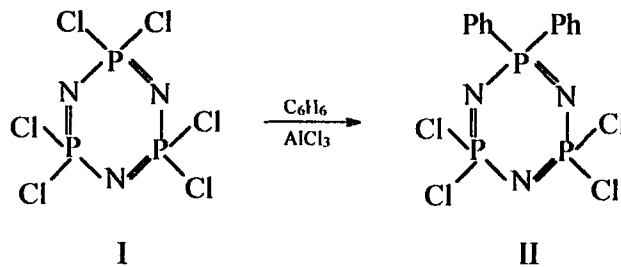
Baziklik ölçümleri, alkilamino süstitüentlerin (özellikle dimetilamino gurupları), iskeletteki azot atomlarına kuvvetli bir şekilde elektron verdiğini ve daha fazla halojen atomunun amin gurupları ile yerdeğıştirdiğini göstermiştir. İskelet atomlarındaki daha büyük elektron yoğunluğunun, nükleofilin yaklaşmasını geciktirmesinden dolayı, reaktivitenin azalması ile amin süstitüsyonun derecesinin de artması beklenebilir. Fenil bağı fosfazenler, amin bağı türevlere göre daha zayıf bazdırlar, fakat $(\text{NPCl}_2)_3$ 'den daha kuvvetli bazdırlar. Buna göre, aminolizin kolaylığındaki azalma, şu düzende değışir;

$(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$. S_N^1 tipi bir prosesde, $(\text{NPCl}_2)_3$ 'deki klorlar ile yerdeğıştiren amino birimlerinin halkaya elektron vermesindeki artış, kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu da kolaylaştırır. Bu durum, monokloropentakisamino trimerlerin izole edilmesinin neden zor olduğunu açıklar. S_N^1 tipi bir prosesde muhtemelen kalan klor atomu, özellikle hızlı bir şekilde yerdeğıştirir.

1.1.6.Friedel-Crafts Süstitüsyonları

(1)Reaksiyon Karakteristikleri ve Faaliyet Alanı:

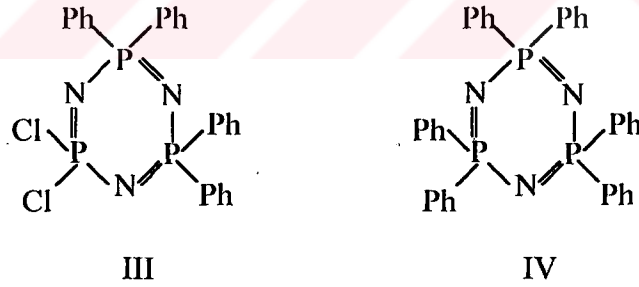
(a) *Fenilleme İçin Şartlar:* 1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazen (II) molekülünün sentezi, ilk defa Bode ve Bach tarafından 1942 yılında heksaklorosiklotrifosfazen (I) ile benzenin, alüminyum klorürün varlığında etkileştirilmesi ile yapılmıştır (1.15).



(1.15)

II bileşiğinin geminal yapısı ilk defa difenilfosfinik asidin ($\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$) hidrolizi ve daha sonra NMR teknikleri kullanılarak kanıtlanmıştır.

Shaw ve çalışma arkadaşları, iki fenil gurubundan daha fazlasının bağlanması için daha ağır reaksiyon şartlarının gerektiğini göstermişlerdir. Örneğin, difenil türevi (II), 1:2 mol oranında heksaklorosiklotrifosfazen (I) ve alüminyum klorür karışımının benzen içinde bir-kaç gün geri soğutucu altında kaynama noktasında ısıtılmasıyla %25-40 verim ile elde edilir. Alüminyum klorürün daha fazla oranda kullanılması verilen bu reaksiyon süresinde verimi arttırmaz, fakat alüminyum tozunun veya trietilaminin eklenmesinin, arilasyon hızını arttırdığına dair kanıtlar mevcuttur. Geminal-tetrafenil bileşiğinin (III) %41 verimle ve beraberinde %16 verimle II bileşiğinin elde edilmesi için altı haftalık bir reaksiyon gerekir. Tetrafenil türevi (III) elde etmek için, altı haftalık Friedel-Crafts reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak II kullanıldığında verim yükseltilebilir (%46) ve heksafenilsiklotrifosfazen (IV) bileşiği de %6'lık verimle elde edilir (Şekil 1.21).



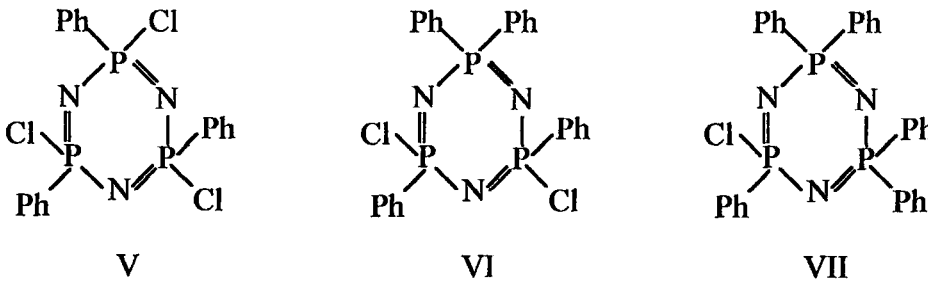
Şekil 1.21. Geminal-tetrafenil bileşiği ve heksafenilsiklotrifosfazen bileşiği.

IV bileşiğini yüksek verimle hazırlamak için, II bileşiği ile benzenin ve Alüminyum klorürün reaksiyonu 150°C 'de 48 saat paslanmaz çelikten bir otoklavda gerçekleştirilir. III ve IV bileşiklerinin yapıları, difenilfosfinik asidin ve fosforik asidin (III için) ve yalnızca difenilfosfinik aside (IV için) hidrolizi ile ispatlanmıştır.

(b) *Diğer Ligandların Bağlanması:* Tolilsiklofosfazenler, $(\text{NPCl}_2)_3$ (I) veya $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2$ (II) (1.15) ve toluen arasındaki alüminyum klorür varlığındaki reaksiyon ile hazırlanabilir, fakat ağır reaksiyon şartları gerektirir. Örneğin, $\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\text{Cl}_4$ bileşiğinin bis-tolil türevleri, I bileşiğinin toluendeki 80 saatlik reaksiyonundan hazırlanmıştır. Bis- ve tetrakis-(ksilil) türevleri de hazırlanabilir, fakat mesitilen, 1,2,4,5-tetrametilbenzen, anizol, bifenil, tiyofen ve furan reaktif değildir.

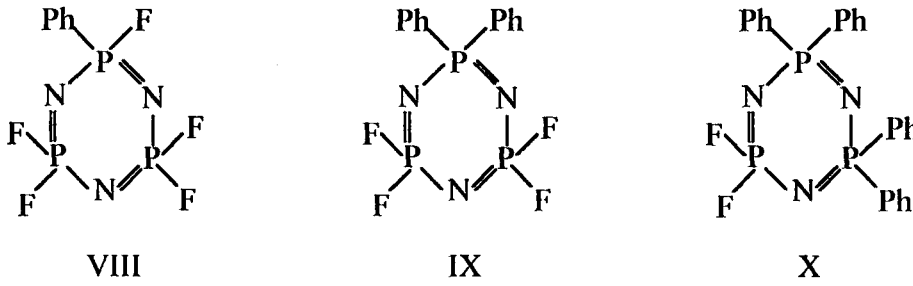
Klorbenzen, $(\text{NPCl}_2)_3$ ile Friedel-Crafts şartları altında, *p*-klorofenilsiklofosfazenleri vermek üzere reaksiyona girmez. Bundan dolayı, klorbenzende 48 saat kaynatıldıktan sonra bir mono-süstitüe türev $\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)\text{Cl}_5$ ve iki izomerik bis-aril türevi $\text{N}_3\text{P}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p)_2\text{Cl}_4$ oluşur. 11 günlük reaksiyon sonucu bir tetrakis- ve bir heksakis(*p*-klorofenil) türevi oluşur. Klorbenzenin bu reaksiyondaki reaktivitesi, bağıl olarak yüksek reaksiyon sıcaklığına bağlıdır.

(c) *Diğer Süstitüentlerin Etkisi:* Geminal-olmayan fenil guruplarının etkisi araştırılmıştır. 1,3,5-trikloro-1,3,5-trifenilsiklotrifosfazen (V), 1:30-35 mol oranında aşırı alüminyum klorür ile benzende 3-6 saat arası kaynatılır ve tetrafenil türevinin (VI) *cis* ve *trans* izomerleri iyi verimle elde edilir. Fakat, (V) bileşiğine alüminyum klorürün yalnızca 15-20 kat aşırısı eklenirse, % 70-90 verimle pentafenil bileşiği (VII) 2-5 günlük bir reaksiyonla elde edilir. Demir klorür ve kalay klorür, (V) bileşiğinin *cis-trans* izomerizasyonuna sebep olmasına rağmen (V) bileşiğinin arilasyonunu katalizleyemezler (Şekil 1.22).



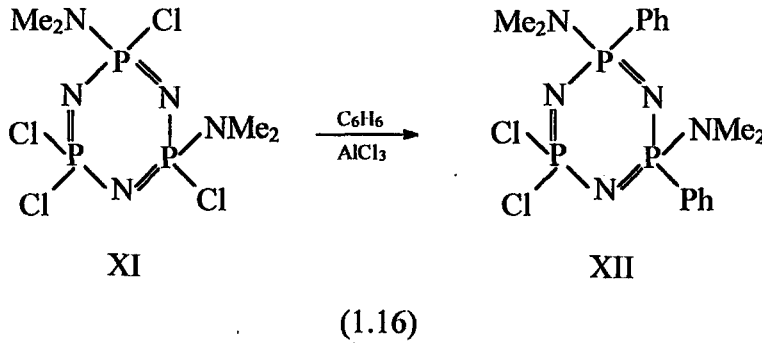
Şekil 1.22.1,3,5-trikloro-1,3,5-trifenilsiklotrifosfazen (V), tetrafenil türevi (VI) ve pentafenil türevi (VII).

Fenilpentafluorosiklotrifosfazen (VIII) bileşiği de, alüminyum klorürün varlığında, benzende kaynatılarak ve trietilamin ile 24 saat süresince arillenebilir ve geminal difenil türevi (IX) oluşur. Benzer şekilde, 1,3-difenil-1,3,5,5-tetrafluorosiklotrifosfazen, geminal tetrafenil bileşiğini (X) vermek üzere arillenir. (X) bileşiğinin geminal yapısı, ^{31}P ve ^{19}F NMR verilerinden anlaşılmıştır (Şekil 1.23).



Şekil 1.23. Fenilpentafluorosiklotrifosfazen (VIII) bileşiği, geminal difenil türevi (IX) ve geminal tetrafenil bileşiği (X).

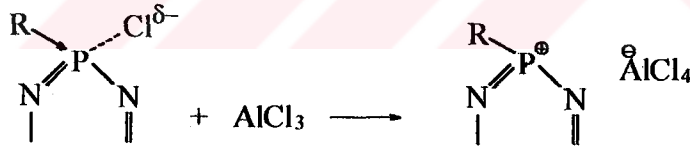
Dimetilamino gruplarının Friedel-Crafts arilasyonu üzerine etkisi incelenmiştir. 1,3-bis(dimetilamino)-1,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazen (XI) bileşiğinin benzen ve alüminyum triklorür tarafından yapılan arilasyonu, geminal-olmayan difenil türevini (XII) verir (1.16).



(XII) bileşiğinin dimetilamin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünün proton manyetik rezonans spektrumu, fenil gruplarının geminal-olmadığını ve *cis* olduğunu gösterir.

(XII) bileşiğinin asit hidrolizi, fenilfosfonik asidi verir ve böylece geminal-olmayan yapı ispatlanmış olur. Dimetilamino gurupları, bunlar ile geminal olarak arilasyona girer, halbuki PCl_2 birimi aktif olmadan kalır.

(2)*Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizmaları:* Bu proses için önemli bir mekanizma, şu şekilde açıklanabilir: (a) $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in arilasyonu sırasında mono-, tris- veya pentakis-aril türevlerinin oluşmaması, (b) süstitüsyonun geminal yolu, (c) geminal-difenil veya tetrafenil guruplarının ardışık arilasyon üzerindeki hız geciktirme etkisi ve (d) dimetilamino gurupları, aril guruplarını aynı fosfor atomuna doğru yönlendirir, uzak bir PCl_2 birimine yönlendirmez. Ph-P-Cl birimindeki bir fenil gurubunun, Cl-P-Cl gurubundaki bir klor atomundan daha etkili olduğu görülür. Bu durum da, elektronun bir ligandan (bu durumda fenil) karşılanmasının, P-Cl bağının elektronları ile klorun ayrılmasını desteklediğini gösterir (1.17). Bu etkinin daha fazla onaylanması, elektron veren bir dimetilamino gurubunun bir fenil gurubunu, PCl_2 parçasını uzaklaştırmasından ziyade geminal pozisyona yönlendirmesi durumundan sağlanır.



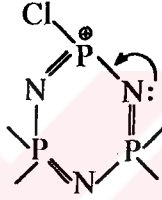
(1.17)

Benzer şekilde tolil gurupları da geminal olarak bağlanırlar. Diğer bir yandan, bir *p*-klorofenil birimindeki elektron-çekme etkisi, bir mono(*p*-klorofenil)-pentaklorosiklotrifosfazenin neden izole edilebildiğini açıklayabilir.

Alüminyum klorür katalizörü, bu reaksiyon için çok gereklidir, hatta yüksek sıcaklık reaksiyonları için bile eğer katalizör olmaz ise, $(\text{NPCl}_2)_3$, nicel olarak benzen çözeltisinden tekrar geri elde edilir. Katalizörün fonksiyonu, diğer Friedel-Crafts reaksiyonlarındaki gibi, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor

Fosfazenyum tipi ara ürünler, fenil ve tersiyer-amino fosfazenlerin alüminyum klorürün varlığındaki *cis-trans* izomerizasyonunun sebebini izah eder.

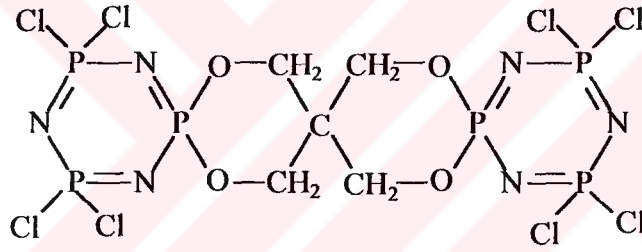
Reaksiyonun yavaşlığı için sebepler, oluşan katyonun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteristikleri ile ilgilidir. Bundan dolayı, fosfazenyum gibi türlerin benzen üzerine saldırısı, yapıya ağır fenil guruplarının eklenmesinden dolayı geciktirilebilir. Biraz daha fazla yorum, fosfazenyumun elektrofilliğinin, pozitif yükün dağılması ile azaltılması şeklinde yapılabilir. Bunun nedeni, (Şekil 1.24)'de gösterildiği gibi azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisidir [Allcock, 1972].



Şekil 1.24. Azotun çiftlenmemiş elektronlarının etkisi.

2.KONU İLE İLGİLİ YAYIN VE ÇALIŞMALAR

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile pentaeritritolün reaksiyonu, literatürde verilen yöntemle gerçekleştirilmiştir [Shaw, 1991]. Literatür araştırmalarına göre, oluşan ürün (Şekil 2.1) ile daha sonra hiçbir çalışma yapılmamıştır. Bu tezde, oluşan bu bileşik ile anilin, 1,3-propandiol ve tetraetilenglikolün reaksiyonları incelenmiştir. Ayrıca, trimerin Friedel-Crafts arilasyonu sonucu elde edilen $N_3P_3Cl_4(Ph)_2$ türevi ile pentaeritritolün reaksiyonu da incelenmiştir. (Şekil 2.1)'deki bileşiğin sentezi gerçekleştirildikten sonra bu bileşik ile ilgili başka bir çalışma yapılmadığından dolayı, trimerin, anilin, 1,3-propandiol ve tetraetilenglikol ile olan reaksiyonları bu çalışmada örnek alınmıştır [Wollins, 1994], [Shaw, 1984], [Brandt, 1995].

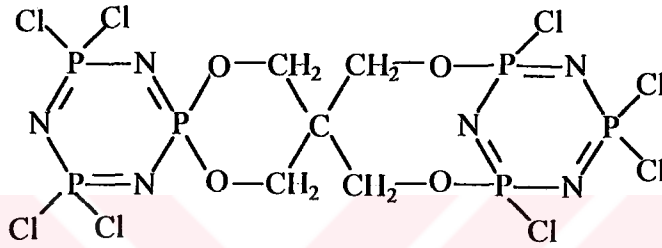


Şekil 2.1. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-spiro yapılu ürün.

2.1. Trimerin Pentaeritritol ile Reaksiyonları

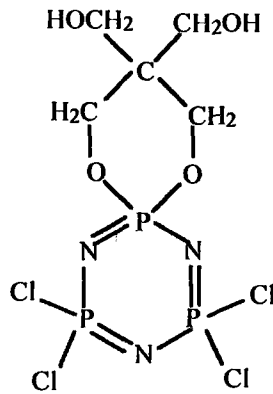
Tetrafonksiyonlu bir alifatik hidroksi bileşiği olan pentaeritritolün trimer ve tetramer ile olan reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyon çok zor ilerleyen bir reaksiyondur. Çünkü tetraollerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü çok azdır. Bundan dolayı verim çok düşüktür. Başlangıç reaksiyonundan sonra tek fosfazen halkası ile bir spiro veya bir ansa yapısı vermek için, ikiden fazla fonksiyonel gurubun serbest kalmasından dolayı, pentaeritritolün trimer ile reaksiyonunda teorik olarak birçok ürün oluşabilir. Bunlar, ikinci bir fosfazen halkası ile reaksiyon verme potansiyeline sahiptirler. Trimerin pentaeritritol ile pridin varlığındaki diklormetan

çözücüsü içinde gerçekleştirilen reaksiyonunda, spiro yapısı baskındır. İzole edilen başlıca bileşik, iki spiro ünitesi ile bağlanmış iki fosfazen halkasını içerir (Şekil 2.1). Bu bileşik, çözücü olarak asetonitril ve baz olarak piridin kullanıldığı pentaeritritolün trimer ile reaksiyonundan %85 bağıl verim ile başlıca ürün olarak da izole edilmiştir. Fakat bu durumda, çok düşük verimle (%15) ikinci bileşik izole edilmiştir. Bu bileşik de, pentaeritritol ile bağlı iki fosfazen halkasını içerir, fakat aynı yapıda hem spiro hem de ansa yapısı gözlenir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan spiro-ansa yapılu ürün.

Çözücü olarak asetonitril kullanıldığında, fakat baz değiştirilerek dimetilaminopridin ($\text{Me}_2\text{NC}_5\text{H}_5\text{N}$) kullanıldığında başlıca ürün, mono-spiro yapısıdır. Bu yapıda tek bir fosfazen ünitesi vardır ve tetrafonksiyonlu gurubun yalnızca iki ucu bağlıdır, iki ucu da serbest -OH gurubu bulundurur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Trimerin pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu oluşan mono-spiro yapısı.

Bu bileşik bir spiro-açık zincir türevi olarak tanımlanabilir. Bu bileşiklerin $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{31}\text{P}-^1\text{H}$, ^1H ve ^{13}C nmr spektrumları, bunları birbirinden ayırtetmek için kullanılır [Shaw, 1991].

2.2.Trimerin Anilin ile Reaksiyonları

Hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer) ile anilinin, mono, 2,2-bis-, 2,4-bis, 2,2,4-tris-, 2,2,4,4-tetrakis ve hekzakis-anilin türevlerini $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_{6-n}(\text{NHPH})_n$ ($n = 1,2,2,3,4$ ve 6) vermek üzere reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonda geminal değişim yolu baskındır. Reaksiyon sonucunda, bu altı türevin ve bozunmuş yağimsı maddelerin bir karışımı elde edilmiştir. Bu türevler kolon kromatografi ile izole edilebilmiştir. Reaksiyonun şartları değiştirilerek, elde edilen bu türevlerin verimleri de değiştirilmiştir [Shaw, 1970].

Anilinin aşırısı kullanılarak yapılan reaksiyon sonucu hekzaanilin türevi $\text{N}_3\text{P}_3(\text{NHPH})_6$ yüksek verimle elde edilmiştir (2.1).

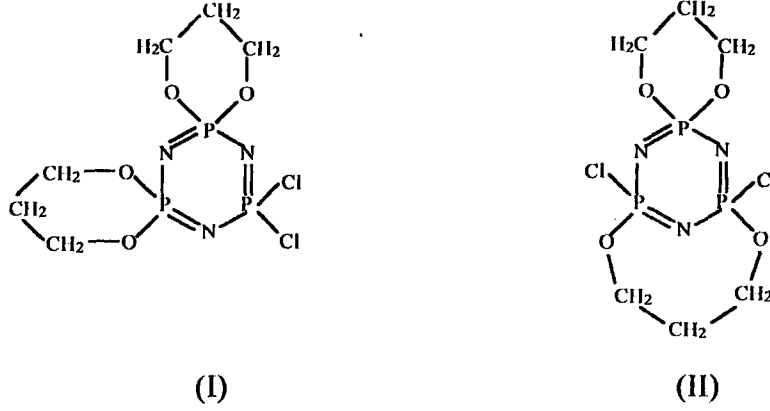


Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca anilinin kaynama noktasında geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Daha sonra soğutulan karışım, önce su ile sonra da etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün diklormetan-metanol karışımında kristallendirilmiştir [Wollins, 1994].

2.3.Trimerin 1,3-Propandiol ile Reaksiyonları

Genelde difonksiyonlu bileşikler ile trimer, başlıca dört tip yapı oluşturabilirler. Bunlar; spiro (her iki fonksiyonel gurup da aynı fosfor atomuna bağlanır), ansa (iki fonksiyonel gurup, aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır), çapraz bağlı (her bir fonksiyonel gurup, farklı trimer halkalarına bağlanır), yalnızca bir fonksiyonel gurup bağlıdır, diğer gurup serbesttir [Shaw, 1984].

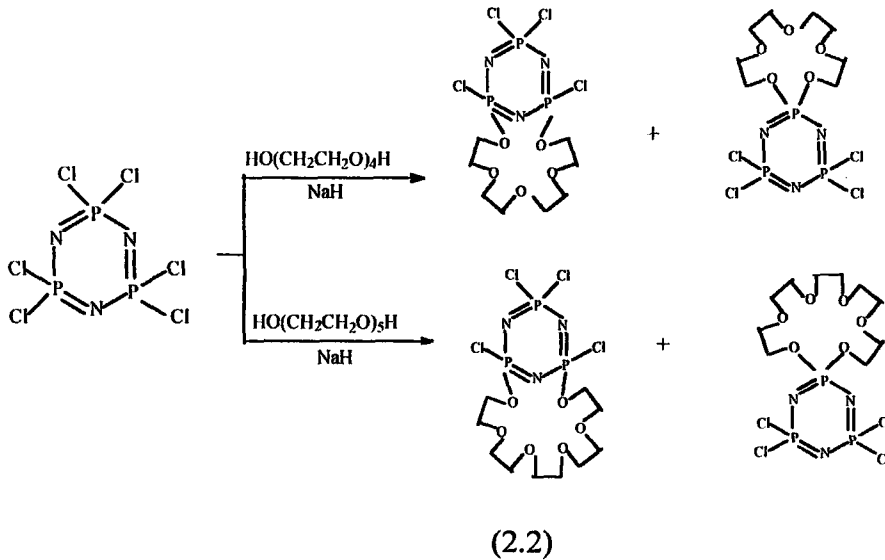
$N_3P_3Cl_6$ ile 1,3-propandiolün reaksiyonunda, spiro-ansa (I, Şekil 2.4) ve dispiro (II, Şekil 2.4) yapıları gözlenmiştir [Shaw, 1986].



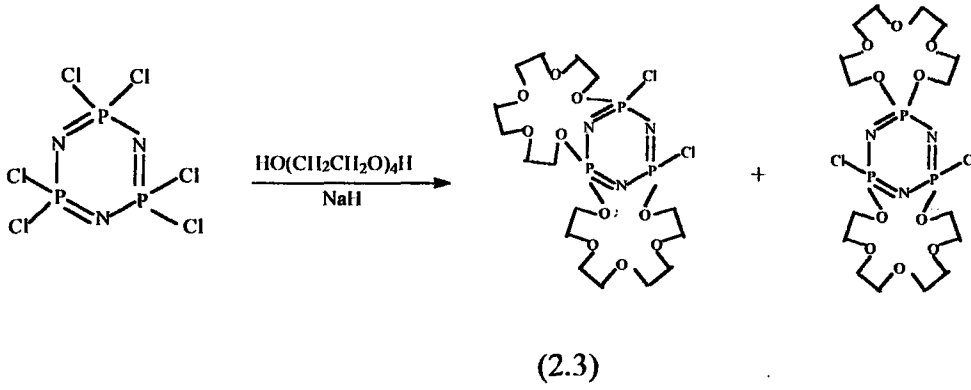
Şekil 2.4. $N_3P_3Cl_6$ ile 1,3-propandiolün reaksiyonunda oluşan bileşikler.

2.4.Trimerin Tetraetilenglikol ile Reaksiyonları

Trimer ile tetra- ve pentaetilen glikolün NaH varlığındaki reaksiyonlarından (2.2)'de gösterilen ürünler elde edilmiştir. Elde edilen ürünler kolon kromatografi metodu ile saflaştırılmıştır [Shaw, 1995].



Ayrıca farklı reaksiyon şartları kullanılarak, bir trimer halkasına iki tane tetraetilenglikol gurubunun spiro-ansa ve ansa-ansa olarak bağlandığı ürünler de (2.3) elde edilmiştir [Brandt, 1995].



3. LABORATUVAR İŞLEMLERİ

3.1.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Maddeler

Tablo 3.1.Laboratuvar işlemlerinde kullanılan maddeler

Maddenin adı	Firma Adı	Katalog No	Özellik
Alüminyum klorür	Merck	801082	susuz, sentez için, >98%
Anilin	Merck	822256	sentez için, >99%
Benzen	Merck	101782	ekstra saf, >99.5%
Diklormetan	Merck	106049	ekstra saf, >99%
Hekzan	Merck	104368	ekstra saf, >96%
Hidroklorik asit	Merck	100319	analiz için, 32%
Petrol Eteri	Fluka	77380	saf, k.n. 40-70°C
Pentaeritritol	Merck	807331	sentez için, >98%
Piridin	Merck	107462	ekstra saf, >99%
1,3-Propandiol	Merck	807481	sentez için, >98%
Silikajel 60	Merck	107734	(0.063-0.200 mm)
Sodyum hidrür	Merck	814552	sentez için, >60%
Sodyum Sülfat	Merck	106649	susuz, 99%
Trimer	Fluka	79562	saf, >98%
Tetrahidrofuran	Merck	822306	sentez için, >99%
Tetraetilenglikol	Merck	808619	sentez için, >97%

3.2.Laboratuvar İşlemlerinde Kullanılan Aletler

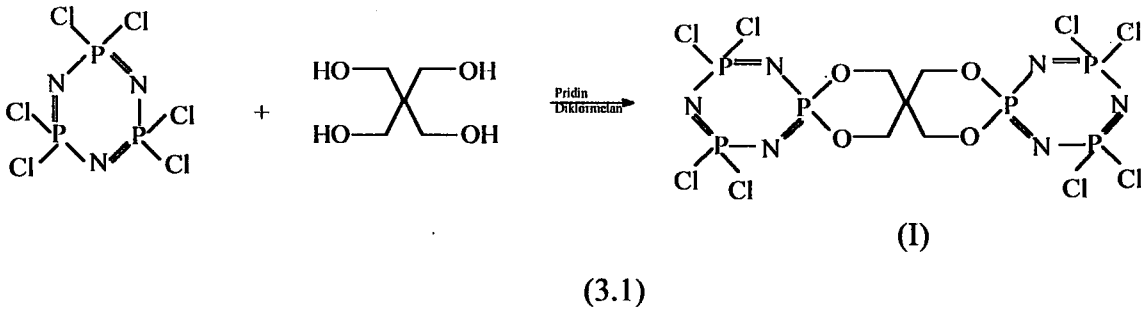
Tablo 3.2.Laboratuvar işlemlerinde kullanılan aletler

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
Infrared Spektrofotometresi	Bio-Rad FTS 175C	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	Londra Üniversitesi Birkbeck College
X-Işını difraktometresi	Enraf Nonius Kappa CCD	Southampton Üniversitesi

3.3.Deneysel İşlemler

3.3.1.Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile Pentaeritritolün Reaksiyonu

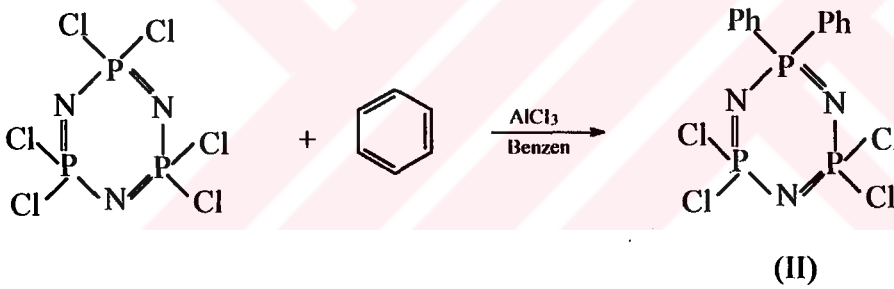
Literatürden faydalanılarak [Shaw, 1991], 6 g. (17.24 mmol) hekzaklorosiklotrifosfazen (trimer), 200 ml diklormetan ile 500 ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda çözüldü. Bu çözelti üzerine, 2.7 g. (34.18 mmol) pridin 15 dakikada damlatıldı. 1.2 g. (8.82 mmol) pentaeritritol katı halde karışıma ilave edildi. Ayrıca reaksiyon karışımı içine literatürden farklı olarak, 3 g. tetrabutylamonyum bromür katalizörü ilave edildi. Reaksiyon karışımı 24 saat geri soğutucu altında diklormetanın kaynama noktasında ısıtıldı. Isıtma işlemine son verildikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletildi. Daha sonra reaksiyon karışımının çözücüsü kısmen vakum uygulanarak, evaporatörde uzaklaştırıldı ve ham ürün, diklormetan:petrol eteri (3:2) çözücü sisteminde silikajel dolgulu(230-400 mesh) kolon kromatografisi ile ayırdı. Ürün (I) diklormetanda kristallendirilerek saflaştırıldı. Erime noktası 253°C olan 0.9 g (0.0013 mol) ürün (I), %15 verimle elde edildi (3.1). Elde edilen ürünün (I) yapısı; FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H , ^{31}P , ^{13}C NMR ve x-ışını kırınım yöntemleri uygulanarak aydınlatıldı.



3.3.2.Trimerin Friedel-Crafts Reaksiyonu

Literatürden faydalanılarak [Acock and Shaw, 1964], hekzaklorosiklotrifosfazen (7.5 g., 0.0216 mol) 250 ml'lik yuvarlak dipli ve iki boyunlu bir balonda 65 ml

kuru benzen ile çözüldü ve çözelti, aseton-sıvı azot karışımında ($\approx -70^\circ\text{C}$) soğutuldu. Susuz, toz alüminyum klorür (5.8 g., 0.0434 mol) hızlı bir şekilde ilave edildi. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra 3 gün geri soğutucu altında ısıtıldı (yağ banyosu sıcaklığı $95-100^\circ\text{C}$). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve buzlu, 2N 200ml HCl çözeltisine döküldü. Sulu faz benzen ile 3-4 defa ekstrakte edildi. Benzen fazları birleştirilip sodyumsülfat üzerinden kurutuldu. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak benzen uzaklaştırıldı. Sarı renkli, 9.11g ham ürün elde edildi. Ham ürünün ayrılması için uygun bir kolon (3.5 cm, 70 cm) silikajel(230-400 mesh, 100 g.) ile dolduruldu. Önce yürütücü olarak petrol eteri ($40-60^\circ\text{C}$) kullanılarak reaksiyondan etkilenmeden kalan trimer ayrıldı. TLC ile kontrol edilerek kolondan trimer gelişi bittikten sonra, petrol eteri ($40-60^\circ\text{C}$)-benzen (4:1) çözücü karışımı yürütücü olarak kullanıldı ve erime noktası 93°C olan 2.5 g (0.0058 mol) ürün (II), %27 verimle elde edildi (3.2). Elde edilen ürünün (II) yapısı; FT-IR ve elementel analiz sonuçlarından elde edilen bilgilerle aydınlatıldı

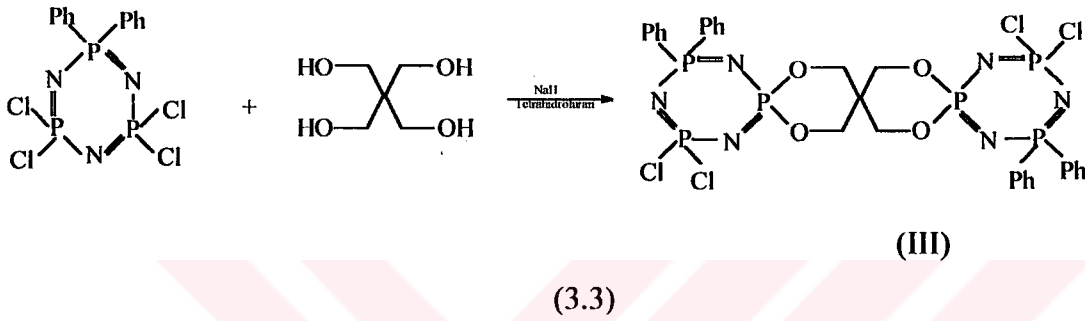


(3.2)

3.3.3. Pentaeritritol ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrienin Reaksiyonu

2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (5 g., 0.0116 mol), 300ml kuru tetrahydrofuranda argon atmosferi altında 500 ml'lik iki boyunlu ve yuvarlak dipli bir balonda çözüldü. Tuz-buz banyosu ile -15°C 'ye soğutulan bu çözelti üzerine pentaeritritol (0.8 g., 0.00581 mol), katı halde ilave edildi. Bunun üzerine sodyum hidrür (1.2 g., 0.05 mol), 100ml tetrahydrofuran ile birlikte yavaş bir şekilde ilave edildi. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı sinterli filtreden süzülde. Daha sonra kısmen

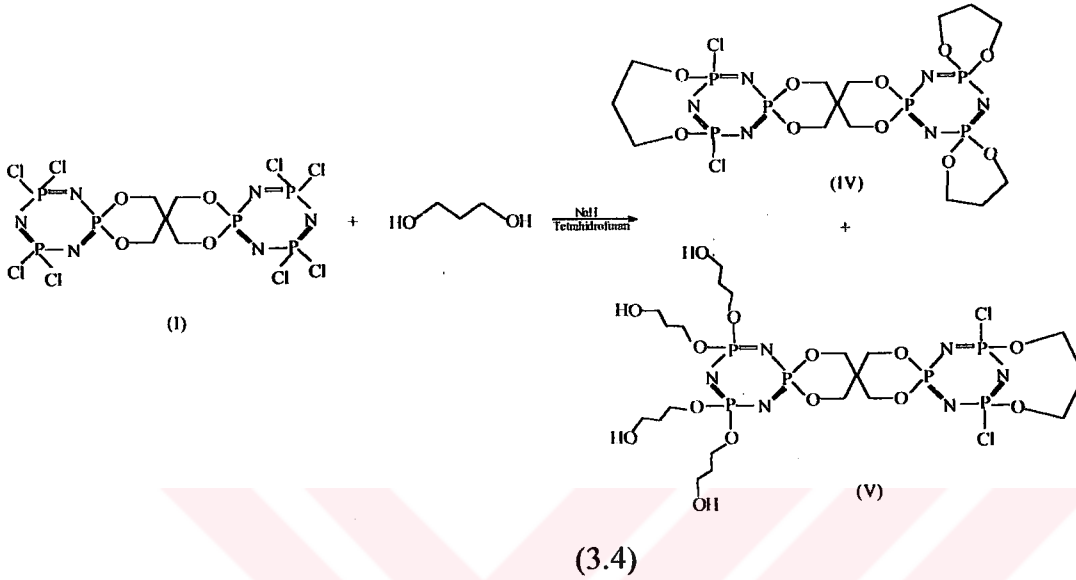
vakum uygulanarak evaporatörde çözücüsü uzaklaştırılan ham ürün, silikajel-diklormetan:petrol eteri (3:2) sisteminde kolon kromatografisi ile ayrıldı. Ayrılan madde, diklormetan çözücüsü ile çözüldü ve heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Erime noktası 143°C olan beyaz, katı ürün (0.2 g. , 0.000234 mol) %4 verim ile elde edildi (3.3). Elde edilen ürünün (III) yapısı; kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, elementel analiz, ^1H , ^{31}P , ^{13}C NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



3.3.4.Trimerin Pentaeritritol Türevi(I) ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu

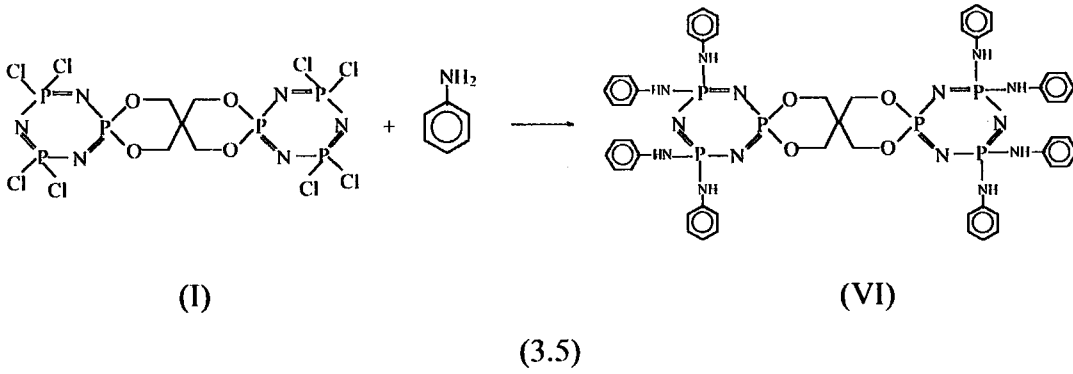
Trimerin pentaeritritol türevi (I) (1 g., 0.00146 mol), iki boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir balonda 50ml kuru tetrahidrofuran ile çözüldü. Tuz-buz banyosu ile -15°C'ye soğutulan çözelti üzerine 50 ml kuru tetrahidrofuran içinde çözülmüş 1,3-propandiol (0.45 g., 0.0058 mol) damla damla ilave edildi. Bu karışım üzerine 25 ml kuru tetrahidrofuran ile birlikte sodyum hidrür (0.5 g., 0.02 mol) yavaş bir şekilde ilave edildi. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı üç saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu süre sonunda homojen olmayan reaksiyon karışımı sinterli filtreden süzüldü. Daha sonra evaporatörde kısmen vakum uygulanarak çözücüsü uzaklaştırılan ham ürün silikajel-diklormetan sisteminde kolon kromatografisi ile ayrıldı. Bu ayırma işlemi sonucu elde edilen iki bileşik diklormetanda çözümlenip, heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Birinci ürün (IV), (0.09 g. , 0.00012 mol) %8.9 verim ile ve ikinci ürün de (V), (0.02 g., 0.000023 mol) %1.62 verim ile elde edildi (3.4). Her iki ürün de beyaz katıdır ve erime noktası tayini sırasında 280°C'ye kadar ısıtıldığı halde erimedikleri gözlenmiştir. Elde edilen ürünlerin yapıları; kütle

spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, elementel analiz, ^1H , ^{31}P , NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



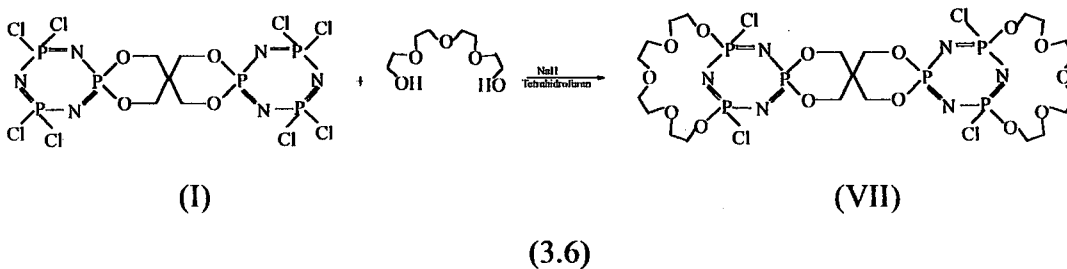
3.3.5. Trimerin Pentaeritritol Türevi(I) ile Anilinın Reaksiyonu

İki boyunlu 250 ml'lik yuvarlak dipli bir balonda bulunan anilin üzerine (8.15 g., 0.0876 mol), trimerin pentaeritritol türevi (I) (0.85 g., 0.00124 mol), argon atmosferi altında ilave edildi. Bu karışım bir saat oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, banyo sıcaklığı 110°C olacak şekilde altı saat geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı -25°C 'de 18 saat bekletildi. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı su ve diklormetan ile ekstrakte edildi. Toplanan diklormetan fazları sodyum sülfat ile kurutuldu. Daha sonra kısmen vakum uygulanarak evaporatörde çözücüsü (diklormetan) uzaklaştırılan ham ürün, n-hekzanda çöktürüldü. Elde edilen bu ham ürün, silikajel-diklormetan sisteminde kolon kromatografisi ile ayrıldı. Ayrılan madde, diklormetan çözücüsü ile çözüldü ve hekzanda çöktürülerek saflaştırıldı. Erime noktası 245°C olan beyaz, katı ürün (VI), (0.3 g., 0.00043 mol) %21 verim ile elde edildi (3.5). Elde edilen ürünün (VI) yapısı; kütle spektrometresi, FT-IR spektrofotometresi, elementel analiz, ^1H , ^{31}P , NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



3.3.6. Trimerin Pentaeritritol Türevi (I) ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu

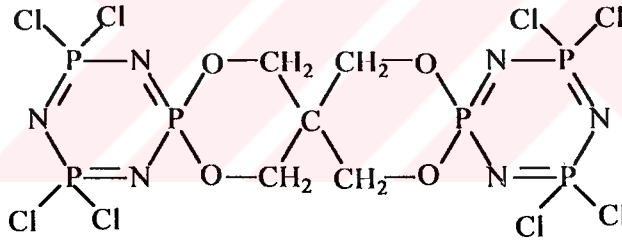
Trimerin pentaeritritol türevi (I) (0.5 g., 0.00073 mol), 250 ml'lik iki boyunlu ve yuvarlak dipli bir balonda 40 ml kuru tetrahidrofuran ile çözüldü. Tuz-buz banyosu ile -15°C'ye soğutulan çözelti üzerine 30 ml kuru tetrahidrofuran içinde çözülmüş tetraetilenglikol (0.28 g., 0.00146 mol) damla damla ilave edildi. Bu karışım üzerine 25 ml kuru tetrahidrofuran ile birlikte sodyum hidrür (0.12 g., 0.005 mol) yavaş bir şekilde konuldu. Bu işlemler yapılırken reaksiyon balonu içinde bulunan maddeler magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Oda sıcaklığına gelen reaksiyon karışımı 5 saat karıştırıldı. Bu süre sonunda reaksiyon karışımı sinterli filtreden süzüldü. Daha sonra çözücüsü uzaklaştırılan ham ürün silikajel, diklormetan-petrol eteri (3:2) sisteminde kolon kromatografisi ile ayrıldı. Ayrılan madde, diklormetan çözücüsü ile çözüldü ve heksanda çöktürülerek saflaştırıldı. Erime noktası 79°C olan beyaz, katı ürün (VII), (0.085 g., 0.00009 mol) %12 verim ile elde edildi (3.6). Elde edilen ürünün (VII) yapısı, kütle spektrometresi, elementel analiz, ¹H, ³¹P, NMR ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1.Hekzaklorosiklotrifosfazen (Trimer) ile Pentaeritritolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi

Trimer ile pentaeritritolün diklormetan içinde piridinin varlığında etkileştirilmesi sonucu iki trimer halkasına bir pentaeritritolün bağlandığı spiro-spiro yapısındaki ürün (I) elde edildi (Şekil 4.1). Bu bileşiğin (I) yapısı FT-IR, elementel analiz, kütle spektrometresi, ^1H , ^{31}P , ^{13}C NMR ve x-ışını kırınım yöntemlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı. Çalışmamızda (I) bileşiği ileri reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanıldı. Bu yüzden doğru bileşiğin hazırlanıp hazırlanmadığını belirlemek açısından (I) bileşiğinin yapı inceleme çalışmaları bu araştırmanın başlangıcında da tarafımızdan yapıldı.



Şekil 4.1. Trimerin pentaeritritol türevi (I)

Bu bileşiğin (I) FT-IR spektrumunun (Şekil 4.8) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

2980 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2898 cm^{-1}	“ “
1470 cm^{-1}	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
1240 cm^{-1}	P-N gerilmesi
1154 cm^{-1}	$\text{CH}_2\text{-O}$ gerilmesi
1024 cm^{-1}	P-O gerilmesi
594 cm^{-1}	P-Cl gerilmesi
528 cm^{-1}	“ “

(I) Numaralı bileşiğe ait EI tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil 4.9) moleküler iyon piki 685.6 m/z, moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 648.6 m/z, moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 614.6 m/z, moleküler iyondan (CH₂)₂O gurubunun ve bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 604.6 m/z, moleküler iyondan (CH₂)₂O gurubunun ve üç klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 533.6 m/z, moleküler iyondan (CH₂)₂O gurubunun ve beş klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 433.7 m/z, moleküler iyondan (CH₂)₂O gurubunun ve yedi klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 392.8 m/z, moleküler iyondan O(CH₂)₂O gurubunun ve yedi klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 374.8 m/z'de pik bulunmaktadır.

Bu bileşiğe (I) ait elementel analiz sonuçları, hesaplanan sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1. (I) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	8.95	1.15	11.50
Hesaplanan	8.76	1.18	12.26

Bileşiğin (I) protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10); $\delta = 4.2-4.9$ ppm'de P-spiro şeklindeki fosfor atomlarına ait triplet bir pik bulunmaktadır. Bu pik, P-Cl₂ guruplarındaki iki fosfor atomundan dolayı üçe ayrılmıştır. $\delta = 24.7$ ppm'de P-Cl₂ guruplarındaki fosfor atomlarına ait dublet bir pik bulunmaktadır. Bu pik, P-spiro guruplarında bulunan fosfor atomundan dolayı ikiye ayrılmıştır.

Bileşiğin (I) protonlar ile eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.11); $\delta = 4.2-4.9$ ppm'deki P-spiro fosfor atomlarına ait üçlü pikin her biri, dört adet proton atomundan dolayı beşe ayrılmışlardır. $\delta = 24.7$ ppm'de P-Cl₂ guruplarındaki

fosfor atomlarına ait dublet pik, eşleşebileceği herhangi bir proton atomunun olmaması nedeniyle değişmeden kalmıştır.

Bileşiğin (I), ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.12) incelendiğinde; $\delta = 4.4$ ppm'de $-\text{CH}_2$ protonlarına ait dublet bir pik gözlenmektedir. Bu pik, fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.

Bileşiğin (I), proton ile eşleşmemiş ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 4.13) incelendiğinde; $\delta = 36.4$ ppm'de kuarterner karbon atomuna ait triplet bir pik gözlenmektedir. Bu pik, her iki fosfor atomu ile de eşleşerek üçe yarılmıştır. $\delta = 68.7$ ppm'de $-\text{CH}_2$ karbonlarına ait dublet bir pik bulunmaktadır. Bu pik de, fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.

Bu bileşiğin (I) yapısı x-ışını kırınım yöntemi ile de incelendi (Şekil 4.14). Tablo 4.2'de (I) bileşiğine ait bağ uzunlukları ve bağ açıları görülmektedir.

Tablo 4.2. (I) Bileşiğine ait bağ uzunlukları (Å) ve açılar ($^\circ$)

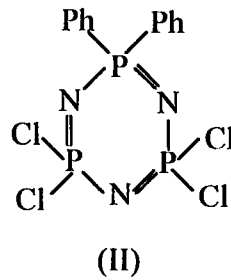
P1-N2	1.574(2)	N2-P1-N1	118.27(11)	N6-P6-C17	107.71(9)
P1-N1	1.580(2)	N2-P1-C12	108.72(9)	N4-P6-C18	109.75(9)
P1-C12	1.9852(10)	N1-P1-C12	109.22(9)	N6-P6-C18	108.16(10)
P1-C11	1.9870(9)	N2-P1-C11	109.70(9)	C17-P6-C18	100.56(5)
P3-O2	1.5731(16)	N1-P1-C11	108.24(9)	C1-O1-P3	117.68(14)
P3-O1	1.5731(18)	C12-P1-C11	101.35(5)	C5-O4-P4	117.16(14)
P3-N3	1.585(2)	O2-P3-O1	104.08(9)	C4-O3-P4	119.51(14)
P3-N2	1.585(2)	O2-P3-N3	106.62(10)	C2-O2-P3	119.98(13)
P4-O4	1.5720(17)	O1-P3-N3	107.98(10)	O1-C1-C3	108.64(17)
P4-O3	1.5761(17)	O2-P3-N2	109.71(10)	P5-N5-P4	120.78(13)
P4-N5	1.584(2)	O1-P3-N2	110.39(11)	P6-N4-P4	121.57(13)
P4-N4	1.594(2)	N3-P3-N2	117.20(11)	P1-N2-P3	122.00(13)
P2-N3	1.576(2)	O4-P4-O3	104.11(9)	O3-C4-C3	110.52(18)
P2-N1	1.576(2)	O4-P4-N5	107.87(11)	C5-C3-C2	110.05(17)
P2-C14	1.9863(9)	O3-P4-N5	107.42(11)	C5-C3-C4	108.84(18)
P2-C13	2.0081(9)	O4-P4-N4	110.63(11)	C2-C3-C4	108.38(17)
P5-N5	1.567(2)	O3P4-N4	109.21(11)	C5-C3-C1	110.90(18)
P5-N6	1.583(2)	N5-P4-N4	116.82(11)	C2-C3-C1	108.79(17)
P5-C16	1.9790(9)	N3-P2-N1	119.21(11)	C4-C3-C1	109.84(18)
P5-C15	1.9852(10)	N3-P2-C14	108.58(8)	O2-C2-C3	111.24(17)
P6-N4	1.564(2)	N1-P2-C14	108.32(9)	O4-C5-C3	109.79(17)

P6-N6	1.582(2)	N3-P2-Cl3	108.51(8)	P2-N3-P3	119.97(13)
P6-Cl7	1.9921(9)	N1-P2-Cl3	109.05(9)	P2-N1-P1	120.42(13)
P6-Cl8	1.9980(10)	Cl4-P2-Cl3	101.75(5)	P5-N6-P6	118.90(13)
O1-C1	1.457(3)	N5-P5-N6	119.41(11)		
O4-C5	1.457(3)	N5-P5-Cl6	110.19(9)		
O3-C4	1.455(3)	N6-P5-Cl6	105.50(9)		
O2-C2	1.457(3)	N5-P5-Cl5	108.08(9)		
C1-C3	1.532(3)	N6-P5-Cl5	109.87(10)		
C4-C3	1.530(3)	Cl6-P5-Cl5	102.50(5)		
C3-C5	1.523(3)	N4-P6-N6	118.80(11)		
C3-C2	1.528(3)	N4-P6-Cl7	110.29(9)		

Beyaz katı kristal olan bu bileşiğin (I) erime noktası 253°C olarak bulunmuştur.

4.2. Trimerin Friedel-Crafts Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi

Trimerin, benzen ile susuz, toz alüminyum klorür varlığındaki reaksiyonu sonucu, 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien (II) bileşiği elde edilmiştir (Şekil 4.2). Bu bileşiğin (II), daha önce açıklanan yapıda olduğu [Acock and Shaw, 1964], FT-IR ve elementel analiz yöntemleri ile yapılan incelemelerden elde edilen bilgilerin karşılaştırılmasıyla anlaşıldı.



Şekil 4.2. 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien

Bu bileşğin (II) FT-IR spektrumunun (Şekil 4.15) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

3059 cm ⁻¹	Aromatik C-H gerilmesi
2000-1600cm ⁻¹	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları
1600 cm ⁻¹	Aromatik C=C gerilmesi gerilmesi
1500 cm ⁻¹	“ “
1439 cm ⁻¹	P-Ar gerilmesi
1221 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1174 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1121 cm ⁻¹	Aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (monosüstitüe benzen için)
748 cm ⁻¹	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi(monosüstitüe benzen için)
723 cm ⁻¹	“ “
583 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi
508 cm ⁻¹	“ “

Bu bileşğin (II) elementel analiz sonuçları, hesaplanan sonuçlarla uygunluk göstermektedir (Tablo 4.3).

Tablo 4.3. (II) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

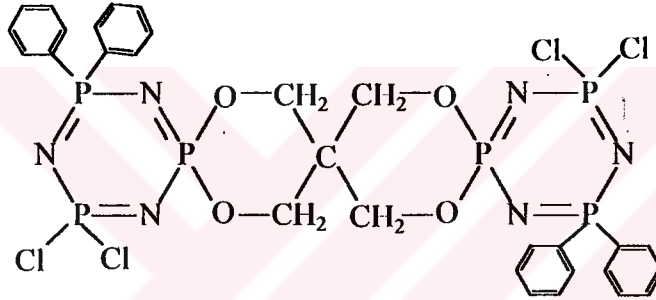
Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	33.15	2.24	8.96
Hesaplanan	33.44	2.34	9.75

Beyaz katı kristal olan bu bileşğin (II) erime noktası 93°C olarak bulunmuştur. Literatürde verilen erime noktası ile uygunluk göstermektedir [Acock and Shaw, 1964].

4.3. Pentaeritritol ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrienin (II) Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı

Analizi

2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrienin, tetrahidrofuran çözücüsü içinde NaH varlığındaki pentaeritritol ile reaksiyonu sonucu iki tane 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrien halkasına bir pentaeritritolün bağlı olduğu ürün (III) elde edilmiştir (Şekil 4.3).



(III)

Şekil 4.3. Pentaeritritol ile 2,2,4,4-tetrakloro-6,6-difenilsiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu oluşan ürün

(III) bileşiğinin FT-IR spektrumunun (Şekil 4.16) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

3055 cm ⁻¹	Aromatik C-H gerilmesi
2970 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilmesi
2896 cm ⁻¹	“ “
1439 cm ⁻¹	P-Ar gerilmesi
1232 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1194 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1152 cm ⁻¹	C-O gerilmesi
1125 cm ⁻¹	Aromatik C-H düzlem içi eğilmesi (monosüstitüe benzen için)
1083 cm ⁻¹	“ “

1024 cm ⁻¹	P-O gerilmesi
748 cm ⁻¹	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi(monosüstitüe benzer yapı)
726 cm ⁻¹	“ “
562 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi
515 cm ⁻¹	“ “

(III) Numaralı bileşiğe ait FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil 4.17) moleküler iyon piki 852.9 m/z, moleküler iyondan iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 780.9 m/z, iki klor atomunun, dört fenil gurubunun ve CH₂ gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 460 m/z, dört klor atomunun, dört fenil gurubunun ve iki CH₂ gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 375.9 m/z'da pik bulunmaktadır.

Bu bileşiğin bulunan elementel analiz sonuçları, teorik sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 4.4).

Tablo 4.4. (III) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C%	H%	N%
Bulunan değer	41.35	3.34	9.79
Teorik değer	40.87	3.31	9.86

Bileşiğin (III) protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.18); δ = 6.7 ppm'de P-spiro şeklindeki fosfor atomlarına ait dörtlü bir pik bulunmaktadır. P-spiro şeklinde bulunan fosfor atomları, diğer komşu fosfor atomları ile eşleşerek herbirinden dolayı ikiye yarıdır (Şekil 4.19). δ = 22-23 ppm'de hem P(fenil)₂ hem de PCl₂ guruplarına ait fosfor atomlarının pikleri bulunmaktadır. Her bir fosfor atomu, diğer komşu fosfor atomları ile eşleşerek dörde yarılmıştır (Şekil 4.20).

Bileşiğin (III), ¹H NMR spektrumu (Şekil 4.21) incelendiğinde; δ = 7.8 ppm'de aromatik halkada bulunan o-protonlarına ait sekiz protonlu pik gurubu bulunmaktadır. δ = 7.5 ppm'de m- ve p-protonlarına ait oniki protonlu pik gurubu bulunmaktadır. δ = 4.1-4.6 ppm arasında sekiz protonlu pik gurubu görülmektedir.

$\delta = 4.1$ ppm'de bir P-O-CH₂ gurubuna ait iki protonlu pik çokluğu, $\delta = 4.3$ ppm'de diğer bir P-O-CH₂ gurubuna ait iki protonlu pik çokluğu ve $\delta = 4.6$ ppm'de diğer iki P-O-CH₂ gurubuna ait dört protonlu pik çokluğu görülmektedir. Her bir -CH₂ gurubu, fosfor atomlarının ve diğer protonların etkisi ile çoklu pikler olarak bölünmüşlerdir.

Bileşiğin (III), proton ile eşleşmemiş ¹³C NMR spektrumu (Şekil 4.22) incelendiğinde; $\delta = 36.3$ ppm'de kuarterner karbon atomuna ait triplet bir pik gözlenmektedir (Şekil 4.23). Bu pik, her iki fosfor atomu ile de eşleşerek üçe yarılmıştır. $\delta = 68.5$ ppm'de ve $\delta = 69$ ppm'de -CH₂ karbonlarına ait dublet iki pik bulunmaktadır. Bu pikler de, fosfor atomlarından dolayı ikiye yarılmıştır (Şekil 4.24). $\delta = 128.7-135$ ppm arasında aromatik karbonlara ait pikler bulunmaktadır. $\delta = 128.7$ ppm'de meta-karbona ait pik, $\delta = 130.5$ ppm'de orto-karbona ait pik, $\delta = 132$ ppm'de para-karbona ait pik ve $\delta = 135$ ppm'de ipso-karbona ait pik bulunmaktadır.

Beyaz katı olan bu bileşiğin (III) erime noktası 143°C olarak bulunmuştur.

4.4.Trimerin Pentaeritritol Türevi(I) ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünlerin Yapı Analizleri

Trimerin pentaeritritol türevinin(I) tetrahidrofuran çözücüsü içinde NaH varlığında 1,3-propandiol ile etkileştirilmesi sonucu iki tanesi spiro, bir tanesi ansa bağlı üç adet 1,3-propandiolün, trimerin pentaeritritol türevine bağlandığı ürün (IV) elde edildi (Şekil 4.4). Aynı reaksiyon sonucunda, bir tanesi spiro, dört tanesi açık-zincir bağlı beş adet 1,3-propandiolün, trimerin pentaeritritol türevine bağlandığı ikinci bir ürün de (V) elde edildi (Şekil 4.5).

4.4.1. (IV) Numaralı Ürünün Yapı Analizi

(IV) Bileşiğinin (Şekil 4.4), FT-IR spektrumunun (Şekil 4.25) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

2968 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilmesi
2890 cm ⁻¹	“ “
1468 cm ⁻¹	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
1240 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1050 cm ⁻¹	-CH ₂ -O gerilmesi
1020 cm ⁻¹	P-O gerilmesi
592 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi
504 cm ⁻¹	“ “

(IV) Numaralı bileşiğe (Şekil 4.4) ait FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil 4.26) moleküler iyon piki 694.8 m/z, moleküler iyondan (CH₂)₃O gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 640.9 m/z, moleküler iyondan üç adet C₃H₈O₂ gurubunun ve iki adet klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 399.9 m/z, moleküler iyondan üç adet (C₃H₈O₂) gurubunun, iki adet klor atomunun ve (CH₂)₂O gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 358 m/z’de pik bulunmaktadır.

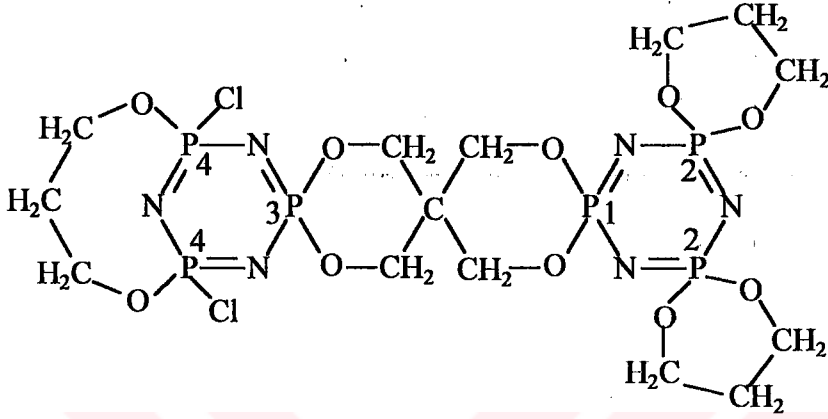
Bu bileşiğin (IV) bulunan elementel analiz sonuçları, teorik sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. (IV) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C%	H%	N%
Bulunan değer	23.46	3.32	11.11
Teorik değer	24.19	3.77	12.09

Bileşiğin (IV), (Şekil 4.4); protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (Şekil 4.27) incelendiğinde; δ = 11 ppm’de (3) numaralı fosfor atomuna ait triplet bir pik görülmektedir. Bu pik, (4) numaralı diğer iki fosfor atomundan dolayı üçe ayrılmıştır. δ = 13 ppm’de (2) numaralı fosfor atomlarına ait dublet bir pik görülmektedir. Bu pik, (1) numaralı fosfor atomundan dolayı ikiye ayrılmıştır. δ = 15

ppm'de (1) numaralı fosfor atomuna ait triplet bir pik görülmektedir. Bu pik, (2) numaralı diğer iki fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 31$ ppm'de (4) numaralı fosfor atomlarına ait dublet bir pik bulunmaktadır. Bu pik, (3) numaralı fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



(IV)

Şekil 4.4. Trimerin Pentaeritritol Türevi ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün

Bileşiğin (IV), (Şekil 4.4) ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.28) incelendiğinde; $\delta = 2$ ppm'de 1,3-propandioldeki $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına ait multipler bir pik görülmektedir. Bu pik, komşu karbonlardaki protonlardan dolayı ve fosfordan dolayı multipler şeklinde yarılmıştır. $\delta = 4.3-4.6$ ppm arasında 1,3-propandioldeki $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına ve pentaeritritol gurubunun $-\text{O}-\text{CH}_2-$ protonlarına ait pik çokluğu bulunmaktadır. Bu pik gurubu, komşu karbonlardaki protonlardan dolayı ve fosfordan dolayı yarılarak pik çokluğu şeklindedir.

Beyaz katı olan bu bileşik (IV), 280°C 'ye kadar ısıtılmıştır ve erimeği gözlenmiştir.

4.4.2. (V) Numaralı Ürünün Yapı Analizi

(V) Bileşiğinin (Şekil 4.5), FT-IR spektrumunun (Şekil 4.29) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

3445 cm ⁻¹	O-H gerilmesi
2965 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilmesi
2900 cm ⁻¹	“ “
1467 cm ⁻¹	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
1378 cm ⁻¹	O-H eğilmesi
1236 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1048 cm ⁻¹	-CH ₂ -O gerilmesi
1017 cm ⁻¹	P-O gerilmesi
593 cm ⁻¹	P-Cl gerilmesi
497 cm ⁻¹	“ “

(V) Numaralı bileşiğe (Şekil 4.5) ait FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil 4.30) moleküler iyon piki 851.3 m/z, moleküler iyondan -CH₂-gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 835.3 m/z, moleküler iyondan -CH₂-OH gurubunun ve iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 746.1 m/z, moleküler iyondan -CH₂-CH₂-OH gurubunun ve iki klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 730 m/z'de pik bulunmaktadır.

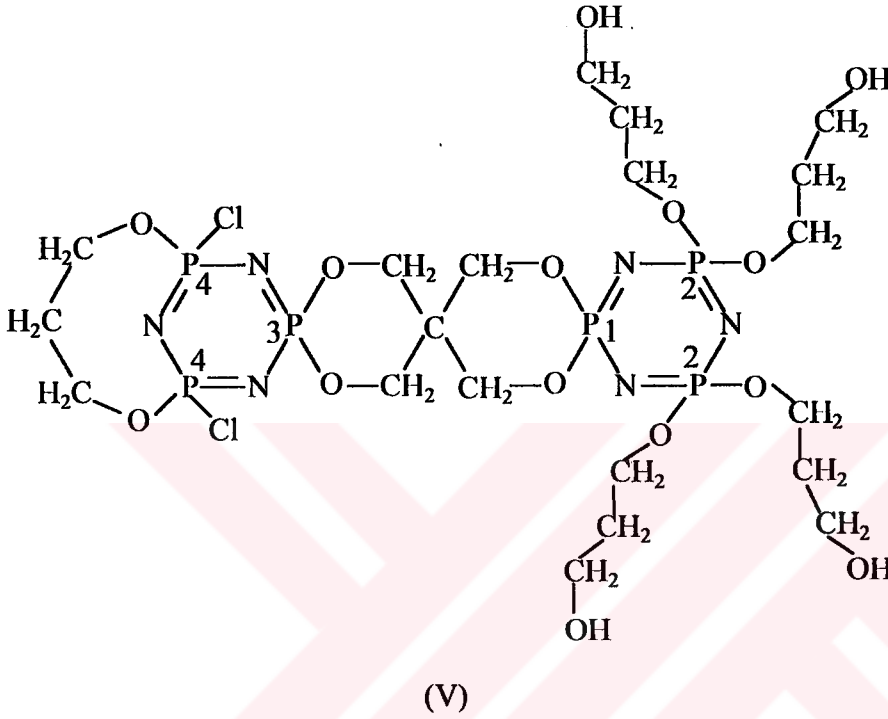
Bu bileşiğin (V), bulunan elementel analiz sonuçları, teorik sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 4.6).

Tablo 4.6. (V) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C%	H%	N%
Bulunan değer	28.84	4.52	10.53
Teorik değer	28.35	5.0	9.92

Bileşiğin (V), (Şekil 4.5); protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (Şekil 4.31) incelendiğinde; δ = 11 ppm'de (3) numaralı fosfor atomuna ait triplet bir pik görülmektedir. Bu pik, (4) numaralı diğer iki fosfor atomundan dolayı üçe yarılmıştır. δ = 13.5 ppm'de (2) numaralı fosfor atomlarına ait dublet bir pik görülmektedir. Bu pik, (1) numaralı fosfor atomundan dolayı yarılmıştır. δ = 15.5 ppm'de (1) numaralı

fosfor atomuna ait multipllet bir pik görülmektedir. Bu pik, (2) numaralı fosfor atomlarından dolayı çoklu olarak yarılmıştır. $\delta = 31$ ppm'de (4) numaralı fosfor atomlarına ait dublet bir pik bulunmaktadır. Bu pik, (3) numaralı fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır.



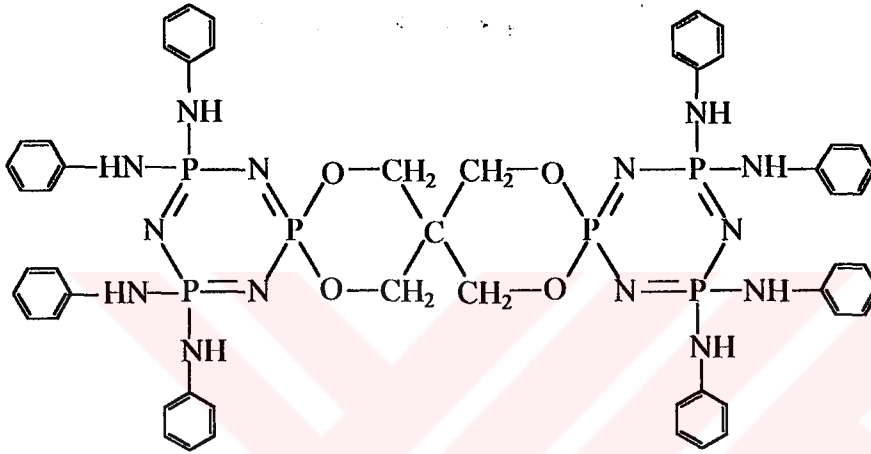
Şekil 4.5. Trimerin Pentaeritritol Türevi ile 1,3-Propandiolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürün

Bileşiğin (V), (Şekil 4.5) ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.32) incelendiğinde; $\delta = 2$ ppm'de 1,3-propandioldeki $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına ait multipllet bir pik görülmektedir. Bu pik, komşu karbonlardaki protonlardan ve fosfordan dolayı yarılmıştır. $\delta = 4.2-4.5$ ppm arasında 1,3-propandioldeki $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına ve pentaeritritol gurubunun $-\text{O}-\text{CH}_2-$ protonlarına ait pik çokluğu görülmektedir. Bu pik gurubu, komşu karbonlardaki protonlardan ve fosfordan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. $\delta = 1.2$ ppm'de $-\text{OH}$ protonlarına ait pik bulunmaktadır.

Beyaz katı olan bu bileşik (V), 280°C 'ye kadar ısıtıldığında erimeği gözlenmiştir.

4.5.Trimerin Pentaeritritol Türevi(I) ile Anilinin Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi

Anilin ile trimerin pentaeritritol türevinin(I) etkileştirilmesi sonucu yapıdaki bütün klorların anilin ile yerdeğiştirdiği ürün (VI) elde edilmiştir (Şekil 4.6).



(VI)

Şekil 4.6. Trimerin pentaeritritol türevi ile anilinin reaksiyonu sonucu oluşan ürün

(VI) bileşiğinin FT-IR spektrumunun (Şekil 4.33) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

3378 cm ⁻¹	N-H gerilmesi
3047 cm ⁻¹	Aromatik C-H gerilmesi
2962 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilmesi
2890 cm ⁻¹	“ “
1603 cm ⁻¹	Aromatik C-C gerilmesi
1499 cm ⁻¹	“ “
1390 cm ⁻¹	“ “
1191 cm ⁻¹	P-N gerilmesi
1154 cm ⁻¹	C-O gerilmesi
1025 cm ⁻¹	P-O gerilmesi

(VI) Numaralı bileşiğe ait FAB tekniği ile alınmış kütle spektrumunda (Şekil 4.34) moleküler iyon piki 1139.3 m/z, moleküler iyondan C₆H₅NH- gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 1046.3 m/z, sekiz adet C₆H₅NH- gurubunun ve -CH₂- gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 391.3 m/z'de pik bulunmaktadır.

Bu bileşiğin (VI) bulunan elementel analiz sonuçları, teorik sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 4.7).

Tablo 4.7. (VI) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C%	H%	N%
Bulunan değer	58.73	5.96	13.67
Teorik değer	55.89	4.96	17.22

Bileşiğin (VI), protonlar ile eşleşmemiş ³¹P NMR spektrumu (Şekil 4.35) incelendiğinde; $\delta = 5.5$ ppm'de P-(NH-Ar)₂ guruplarındaki fosfor atomlarına ait dublet bir pik bulunmaktadır. Bu pik, P-(OR)₂ gurubundaki fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta = 14.5$ ppm'de P-(OR)₂ gurubundaki fosfor atomlarına ait triplet bir pik bulunmaktadır. Bu pik, P-(NH-Ar)₂ guruplarındaki fosfor atomlarından dolayı üçe yarılmıştır.

Bileşiğin (VI), protonlar ile eşleşmiş ³¹P NMR spektrumu (Şekil 4.36) incelendiğinde; $\delta = 14.5$ ppm'de P-(OR)₂ gurubundaki fosfor atomlarına ait üçlü pikin her biri, P-(O-CH₂)₂ guruplarındaki dört adet proton atomundan dolayı beşe yarılmışlardır. $\delta = 5.5$ ppm'de P-(NH-Ar)₂ guruplarındaki fosfor atomlarına ait dublet pik, aromatik halkada bulunan -CH₂ guruplarındaki protonlar ile uzaktan eşleşmiştir.

Bileşiğin (VI), ¹H NMR spektrumu (Şekil 4.37) incelendiğinde; $\delta = 4.2$ ppm'de P-O-CH₂- protonlarına ait ikili pik görülmektedir. Bu pik, fosfor atomundan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta = 5.3$ ppm'de -NH protonlarına ait pik bulunmaktadır. $\delta = 6.8$ ppm'de aromatik halkada bulunan p-protonlarına ait üçlü pik bulunmaktadır. Bu pik, diğer komşu karbonlarda bulunan iki protondan dolayı üçe yarılmıştır.

$\delta = 7$ ppm'de aromatik halkada bulunan o-protonlarına ait ikili pik bulunmaktadır. Bu pik, komşu karbondan bulunan bir protondan dolayı ikiye yarılmıştır. $\delta = 7.1$ ppm'de aromatik halkada bulunan m-protonlarına ait üçlü pik bulunmaktadır. Bu pik, komşu karbonlarda bulunan iki protondan dolayı üçe yarılmıştır. $\delta = 0.5-1.5$ ppm arasında çözücü pikleri bulunmaktadır.

Beyaz katı olan bu bileşiğin (VI) erime noktası 245°C olarak bulunmuştur.

4.6. Trimerin Pentaeritritol Türevi(I) ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün Yapı Analizi

Trimerin pentaeritritol türevi(I) ile tetraetilenglikolün tetrahidrofuran çözücüsü içinde NaH varlığında etkileştirilmesi sonucu her iki trimer halkasına da birer tetraetilenglikolün ansa olarak bağlandığı ürün (VII) elde edilmiştir.

(VII) Numaralı bileşiğe (Şekil 4.7) ait kütle spektrumunda (Şekil 4.38) moleküler iyon piki 929 m/z, moleküler iyondan $-\text{CH}_2-$ gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 914 m/z, moleküler iyondan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 892 m/z, moleküler iyondan dört klor atomunun, bir tetraetilen gurubunun ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ gurubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 551 m/z'de pik bulunmaktadır.

Bu bileşiğin (VII) bulunan elementel analiz sonuçları, teorik sonuçlara uygunluk göstermektedir (Tablo 4.8).

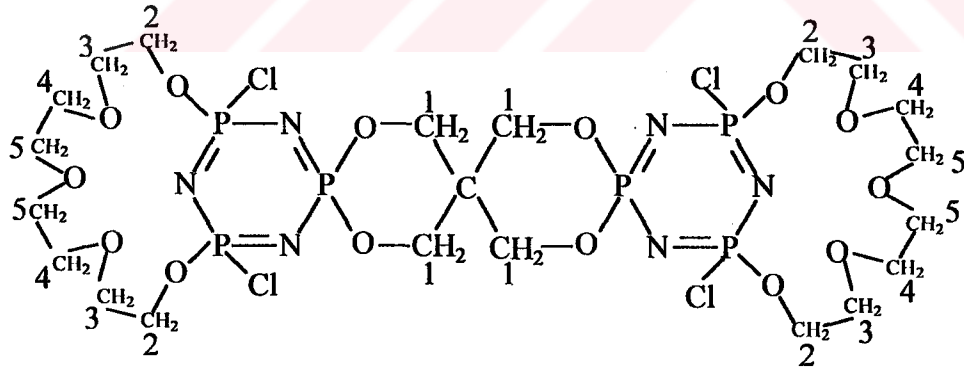
Tablo 4.8. (VII) numaralı bileşiğe ait elementel analiz sonuçları

Element	C%	H%	N%
Bulunan değer	26.84	4.22	8.95
Teorik değer	27.17	4.34	9.05

Bileşiğin (VII), (Şekil 4.7) protonlar ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu (Şekil 4.39) incelendiğinde; $\delta = 11.5$ ppm'de $\text{P}(\text{OR})_2$ guruplarına ait bir pik

bulunmaktadır. Bu pik, P(OR)Cl guruplarından dolayı dörde yarılmıştır (Şekil 4.40). Aynı trimer halkası üzerinde bulunan her bir P(OR)Cl gurubu, klor atomlarının duruşu nedeniyle farklı çevreleri görmektedirler. Bu nedenle, $\delta = 24$ ppm'de P(OR)Cl guruplarına ait iki tane dublet pik bulunmaktadır. Bu ikili piklerden herbiri, aynı trimer halkasında bulunan her bir P(OR)Cl gurubuna aittir (Şekil 4.41).

Bileşiğin (VII), (Şekil 4.7) ^1H NMR spektrumu (Şekil 4.42) incelendiğinde; $\delta = 3.6$ ppm'de (4) ve (5) numaralı $-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına ait multipler bir pik bulunmaktadır. Bu pik, komşu karbonlarda bulunan protonlardan dolayı yarılmıştır. $\delta = 3.8$ ppm'de (3) numaralı $-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına ait multipler bir pik bulunmaktadır. Bu pik, komşu karbonlarda bulunan protonlardan dolayı yarılmıştır ve fosfor atomu ile uzaktan eşleşmiştir. $\delta = 4.2$ ppm'de (2) numaralı $-\text{CH}_2-\text{O}-$ protonlarına ait çoklu bir pik bulunmaktadır. Bu pik, komşu karbonlardaki protonlardan dolayı ve fosfordan dolayı çoklu olarak yarılmıştır. $\delta = 4.4$ ppm'de pentaeritritol gurubunun (1) numaralı $-\text{O}-\text{CH}_2-$ protonlarına ait pik çokluğu bulunmaktadır. Her bir $-\text{O}-\text{CH}_2-$ gurubu, molekülün yapısından dolayı farklıdır ve bu nedenle diğer protonlardan ve fosfordan dolayı çoklu olarak yarılmışlardır.



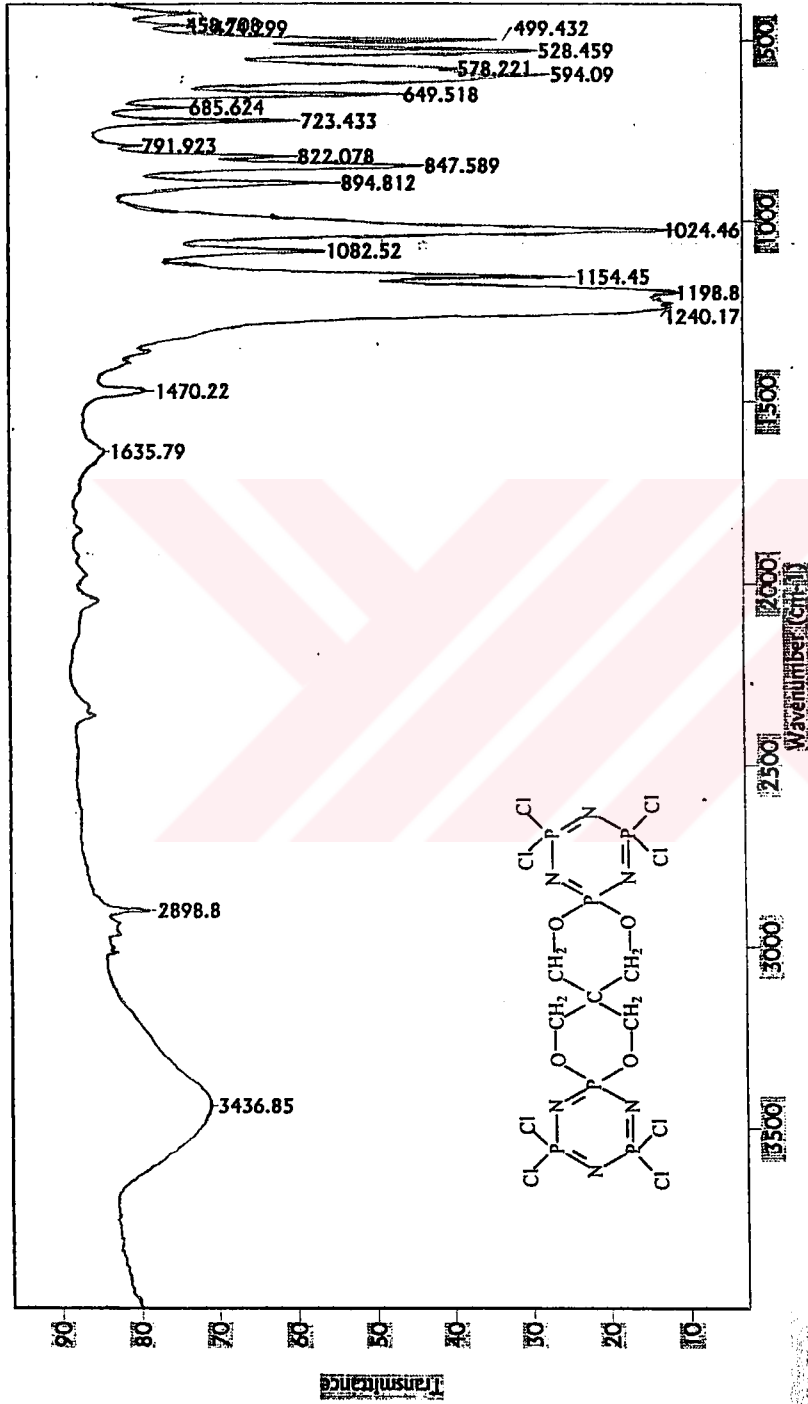
(VII)

Şekil 4.7. Trimerin pentaeritritol türevi ile tetraetilenglikolün reaksiyonu sonucu oluşan ürün

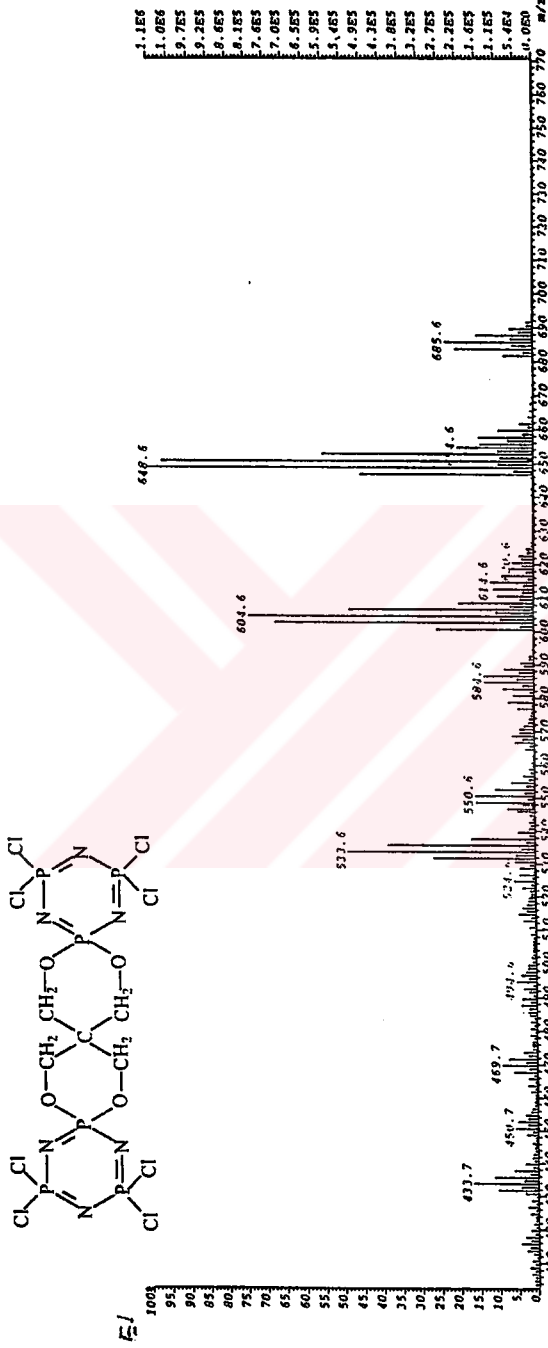
Beyaz katı olan bu bileşiğin (VII), erime noktası 79°C 'dir

Tablo 4.9. Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin özellikleri

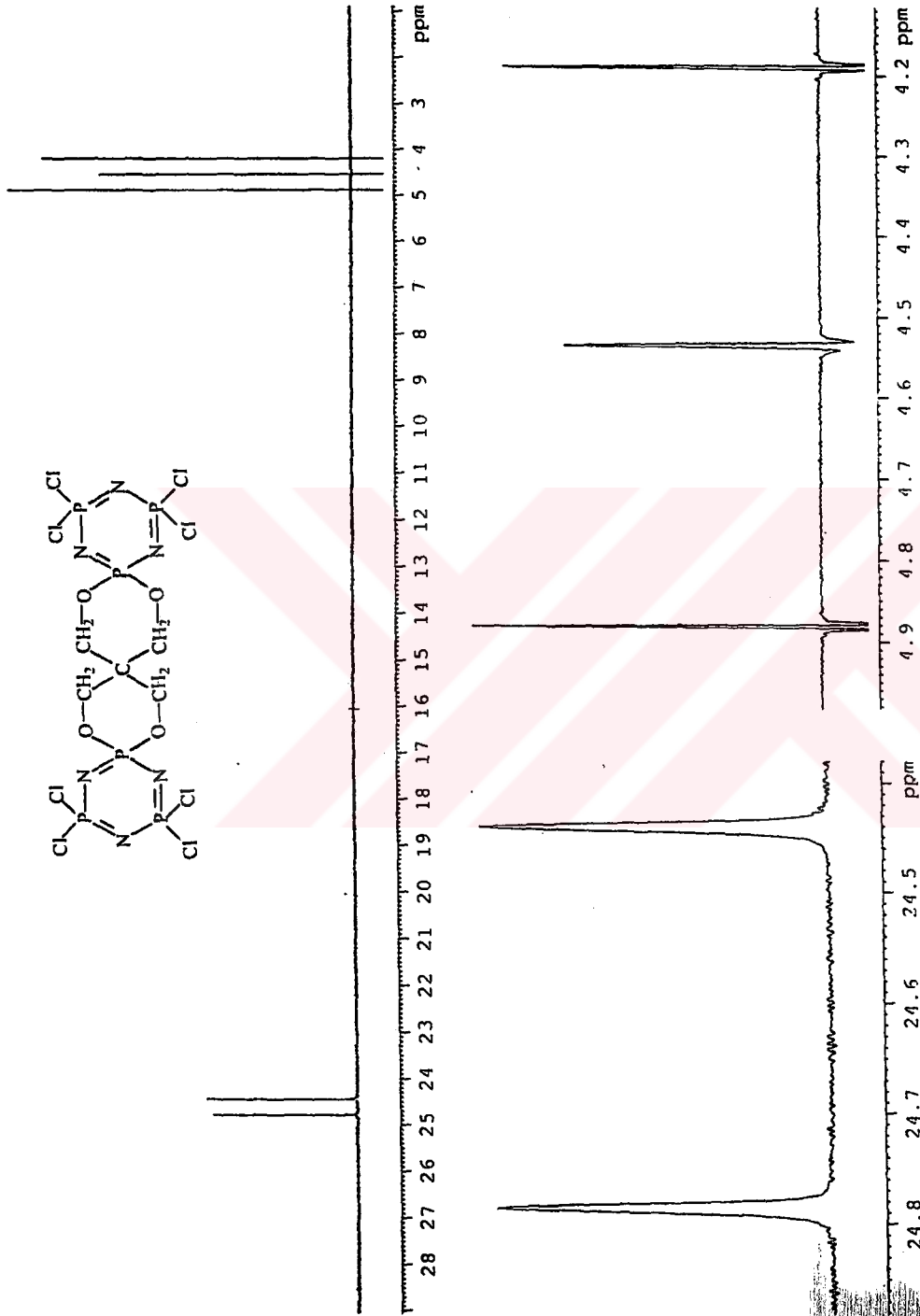
Madde	Molekül Formülü	Kütle		Erime Noktası(°C)	Renk, Yapı	³¹ P	NMR (Sayfa)	
		Değer	Sayfa				¹ H	¹³ C
I	N ₆ P ₆ O ₄ C ₅ H ₈ Cl ₈	685.62	68	253	Beyaz, Kristal	69-70	71	72
II	N ₃ P ₃ C ₁₂ H ₁₀ Cl ₄	430.96		93	Beyaz, Kristal			
III	N ₆ P ₆ O ₄ C ₂₉ H ₂₈ Cl ₂	852	76	143	Beyaz, Toz	77-79	80	81-83
IV	N ₆ P ₆ O ₁₀ C ₁₄ H ₂₆ Cl ₂	695.14	85	>280	Beyaz, Toz	86	87	
V	N ₆ P ₆ O ₁₄ C ₂₀ H ₄₂ Cl ₂	847.33	89	>280	Beyaz, Toz	90	91	
VI	N ₁₄ P ₆ O ₄ C ₅₃ H ₅₆	1138	93	245	Beyaz, Toz	94-95	96	
VII	N ₆ P ₆ O ₁₄ C ₂₁ H ₄₀ Cl ₄	928	97	79	Beyaz, Toz	98-100	101	



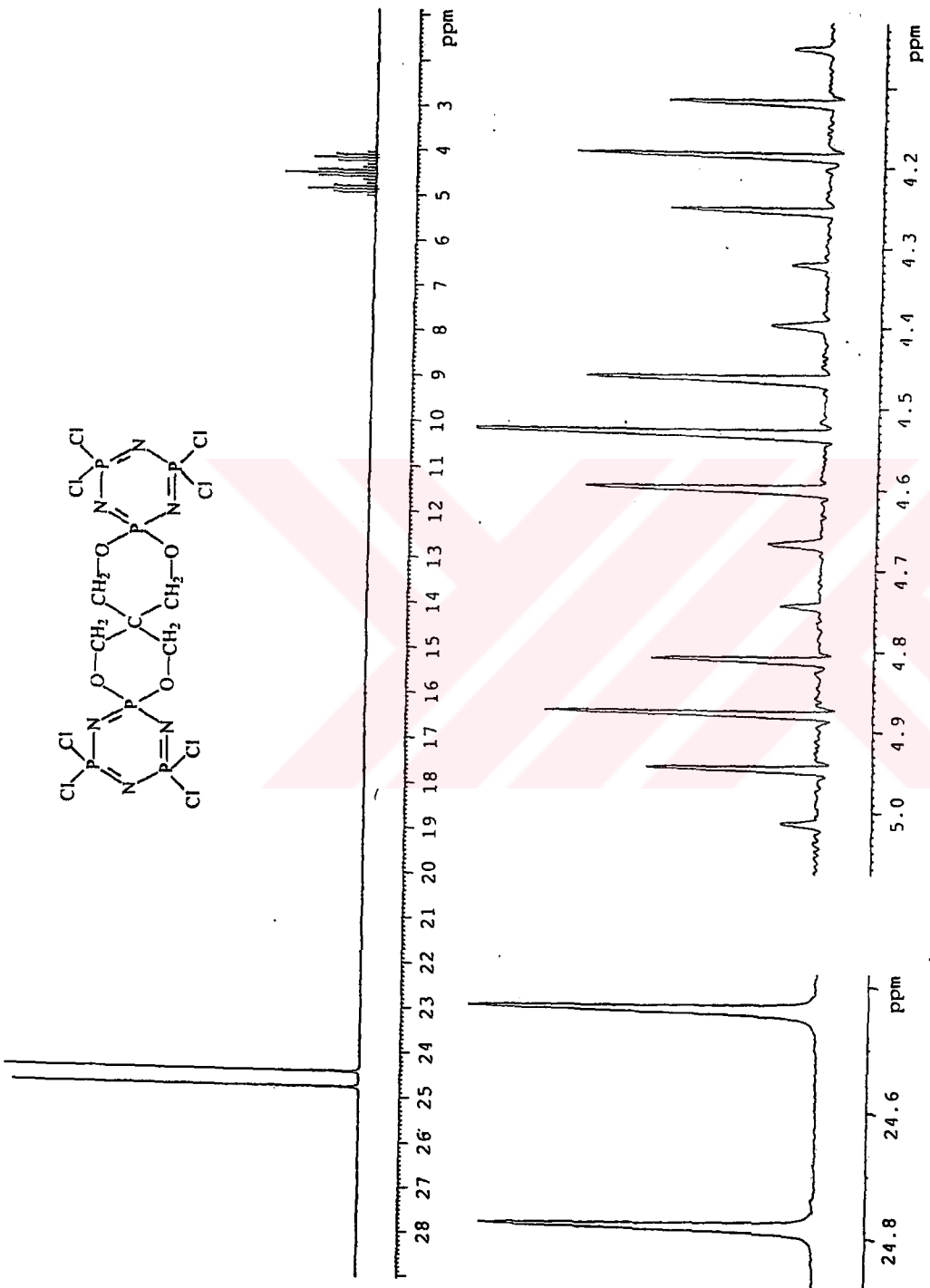
Şekil 4.8. (I) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu



Şekil 4.9. (I) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu

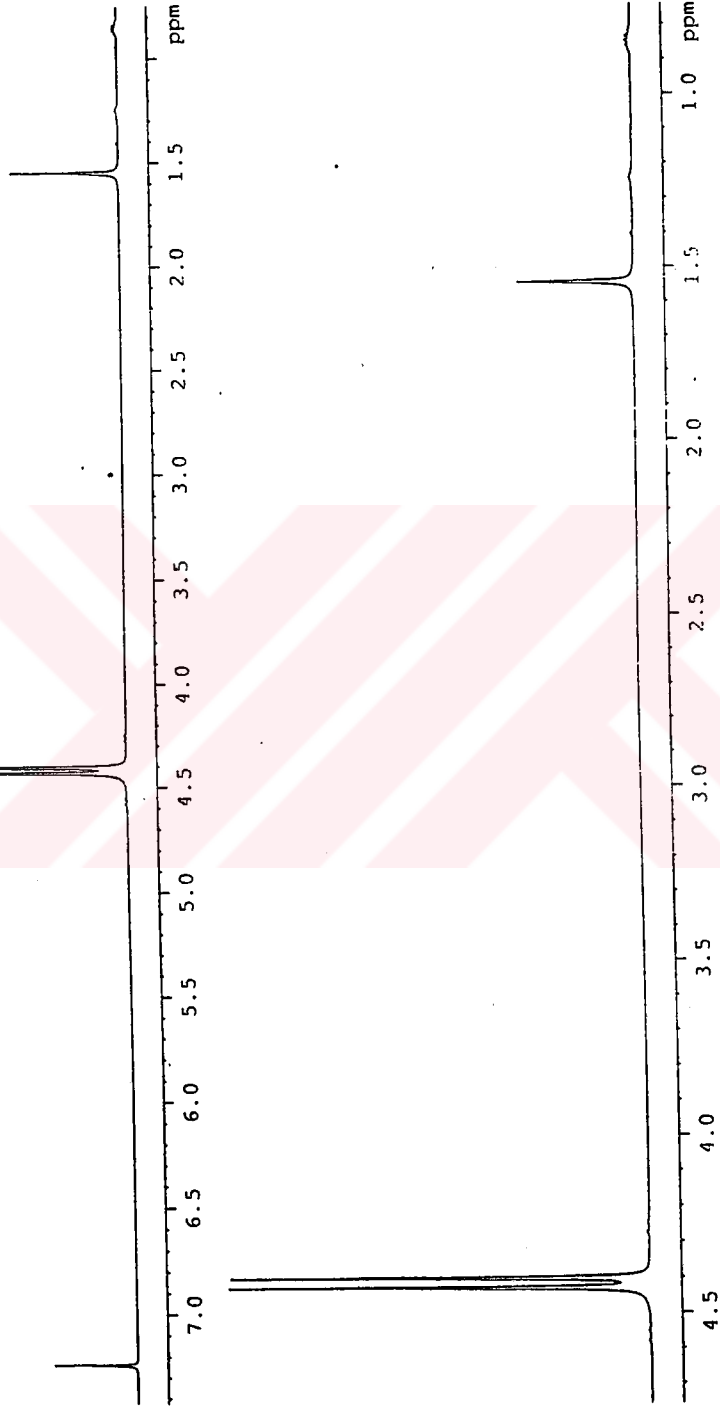
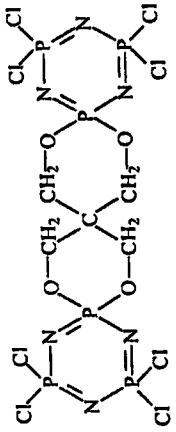


Şekil 4.10. (I) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu

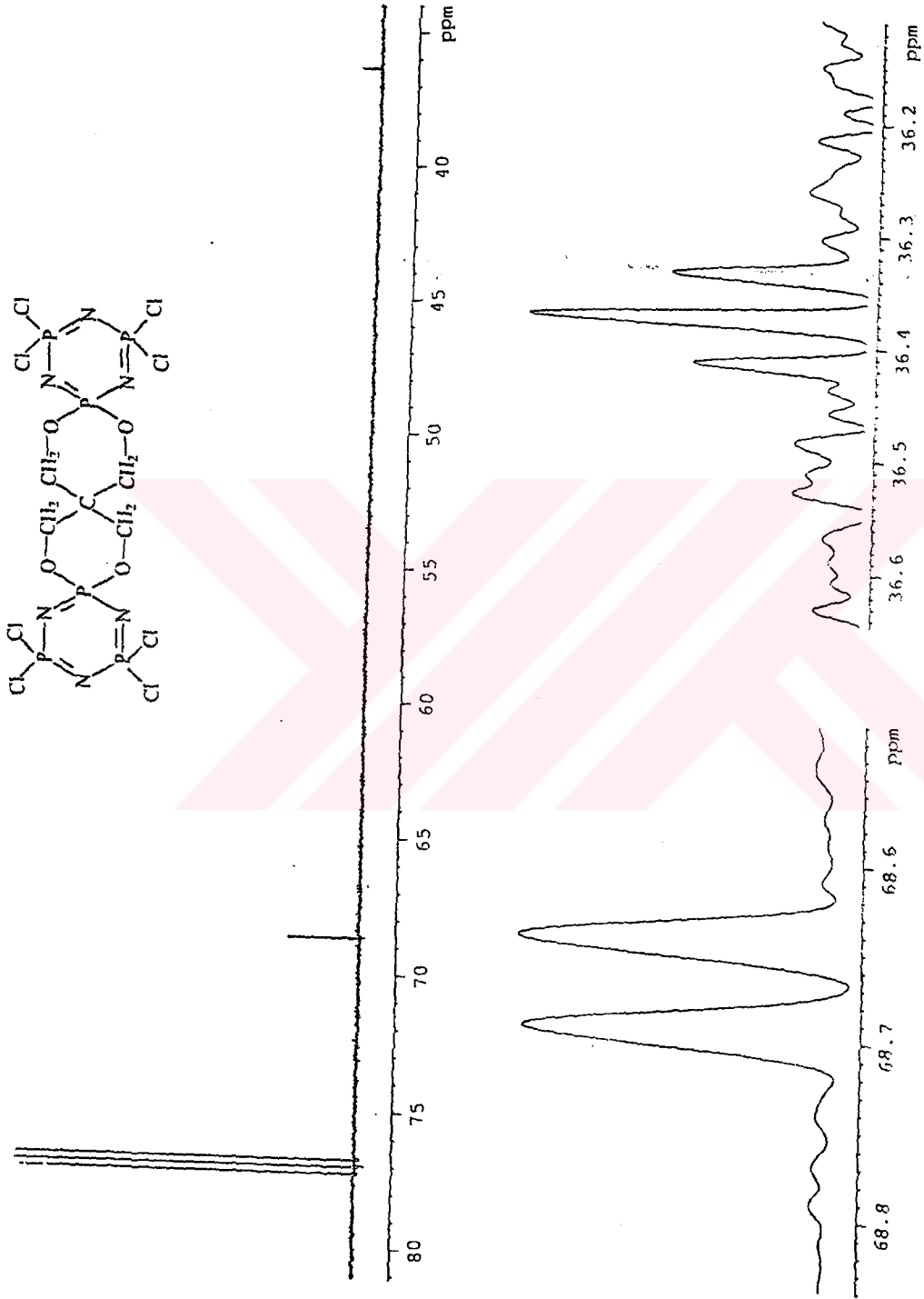


Şekil 4.1.1. (I) Numaralı bileşiğe ait protonlar ile eşleşmiş ^{31}P NMR spektrumu

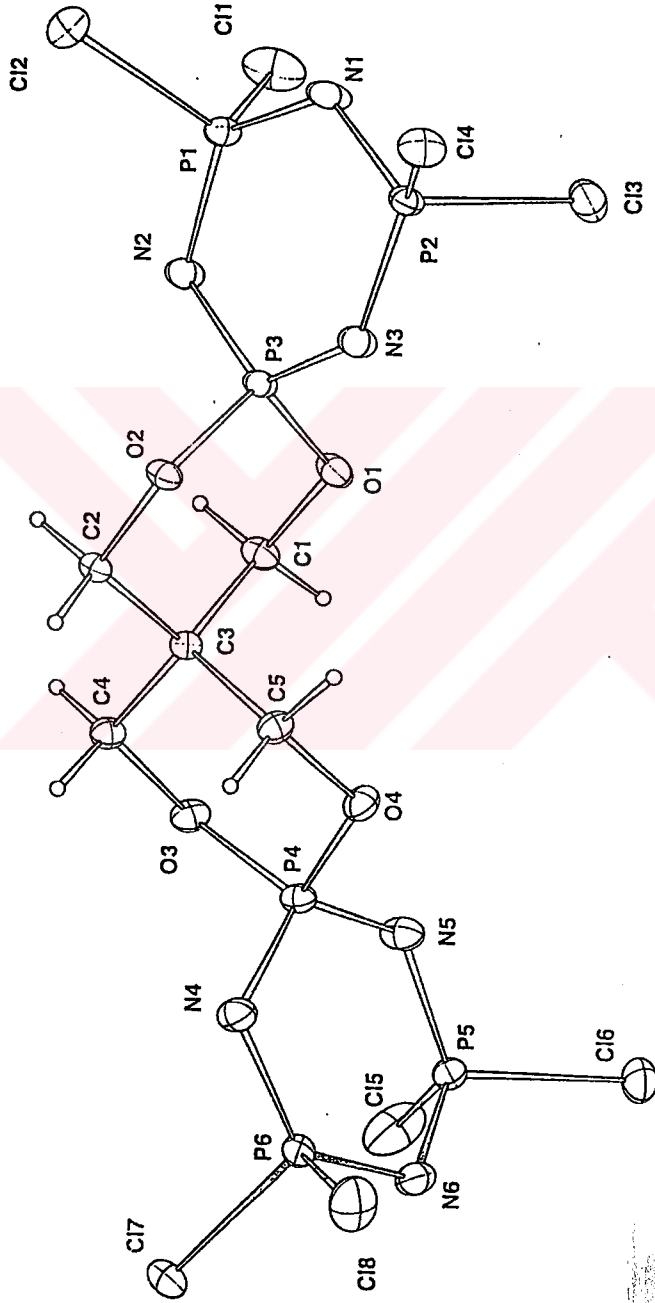




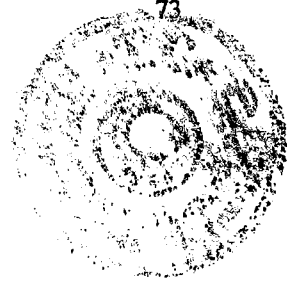
Şekil 4.12. (I) Numaralı bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu

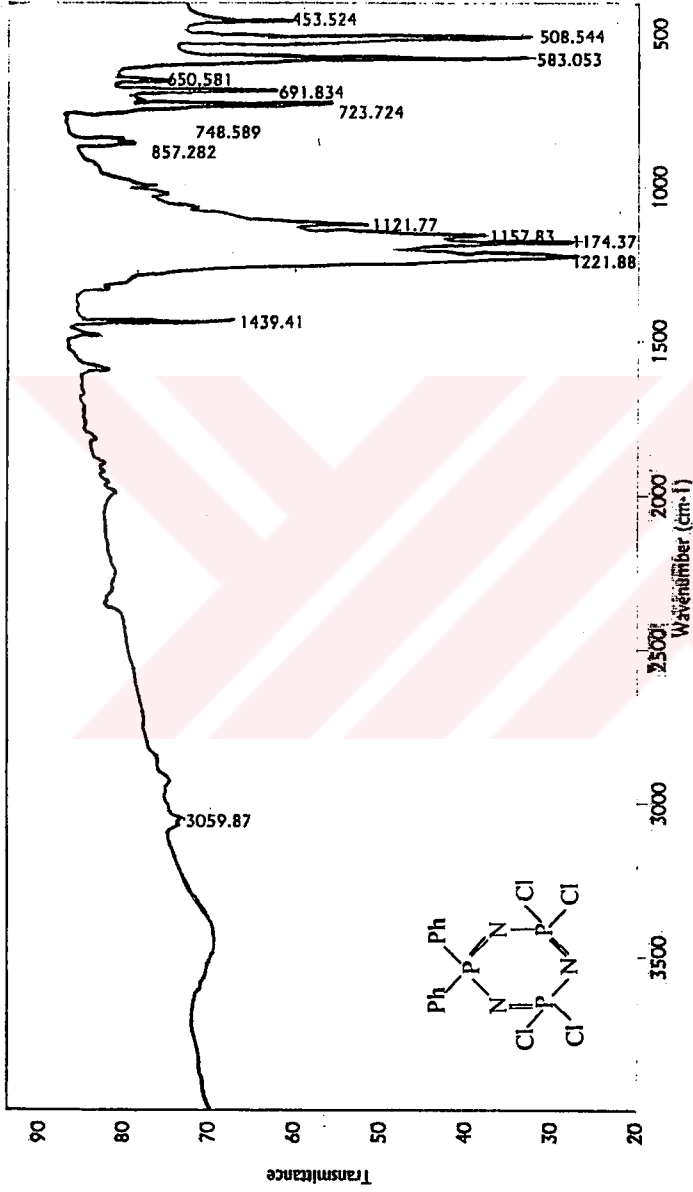


Şekil 4.13. (I) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu

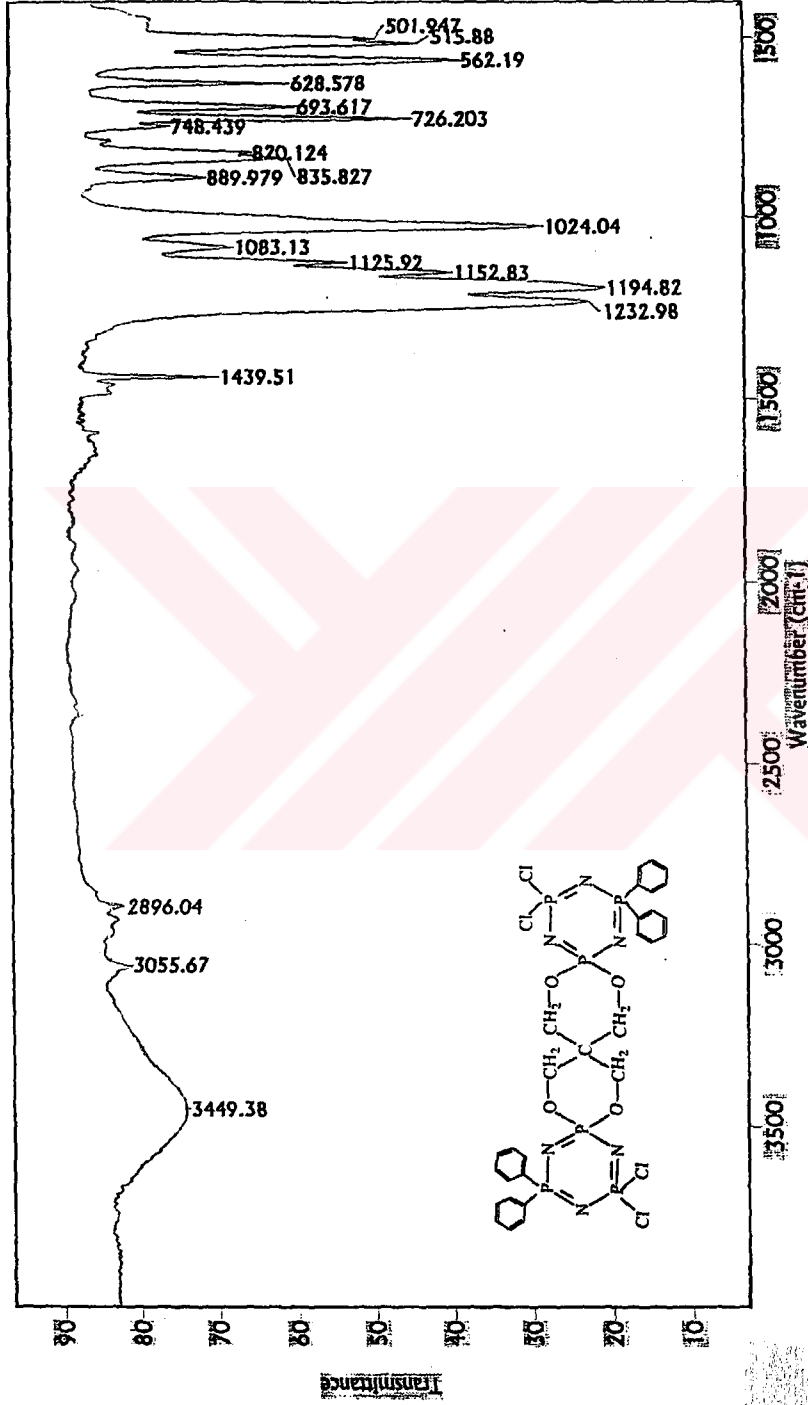


Şekil 4.14. (I) Numaralı bileşiğe ait X-ışını yapısı

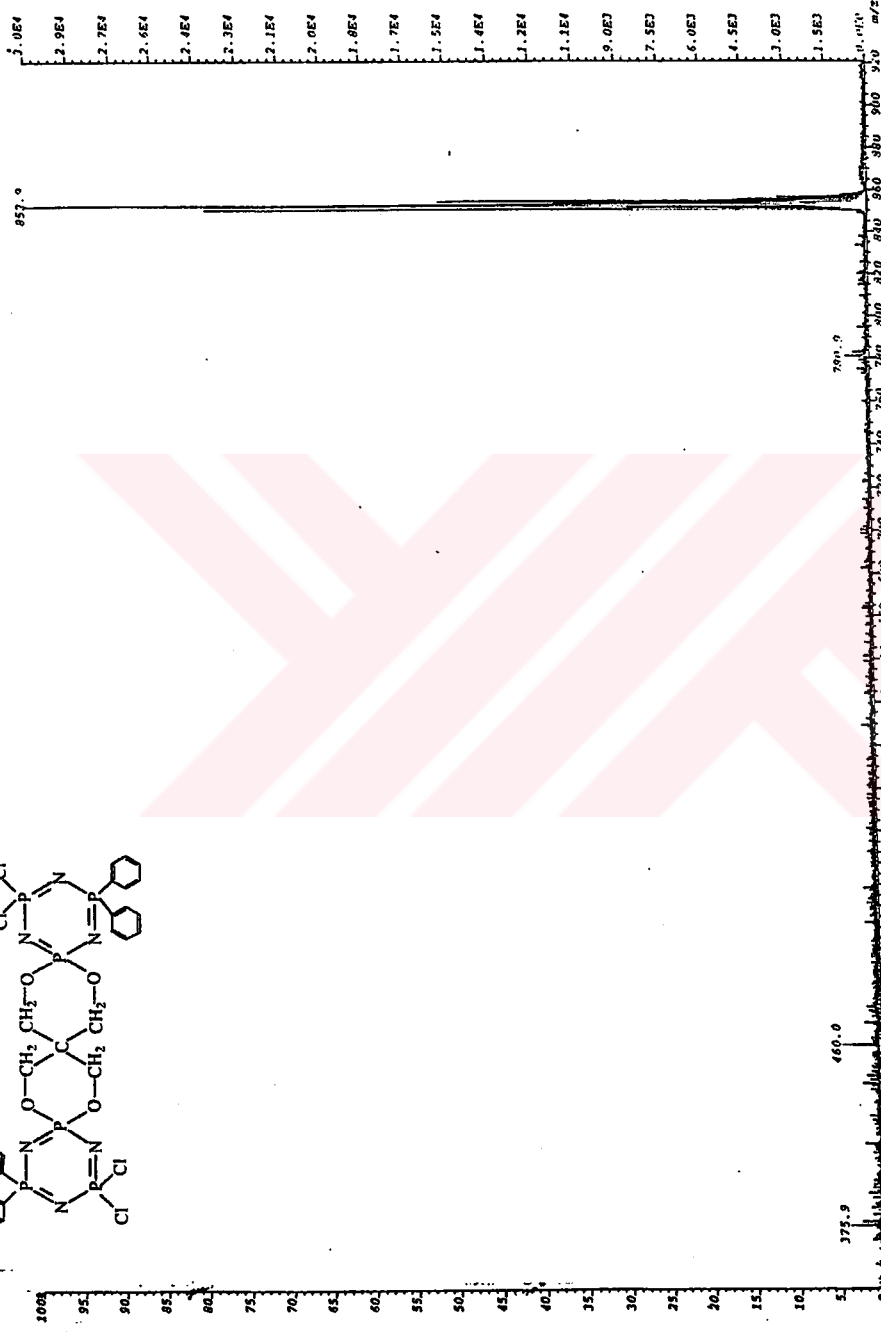
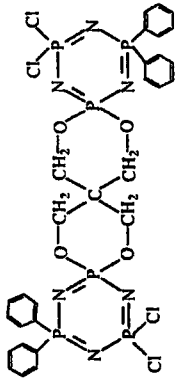




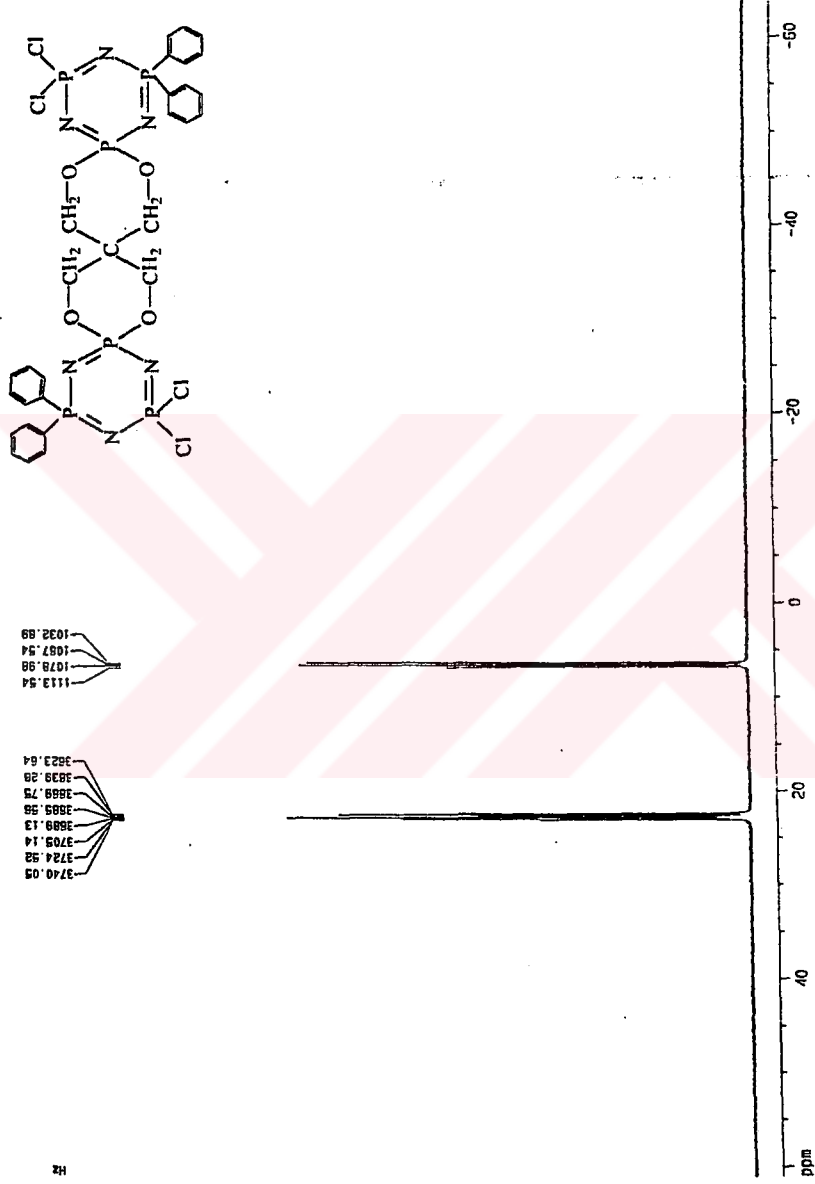
Şekil 4.15. (II) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu



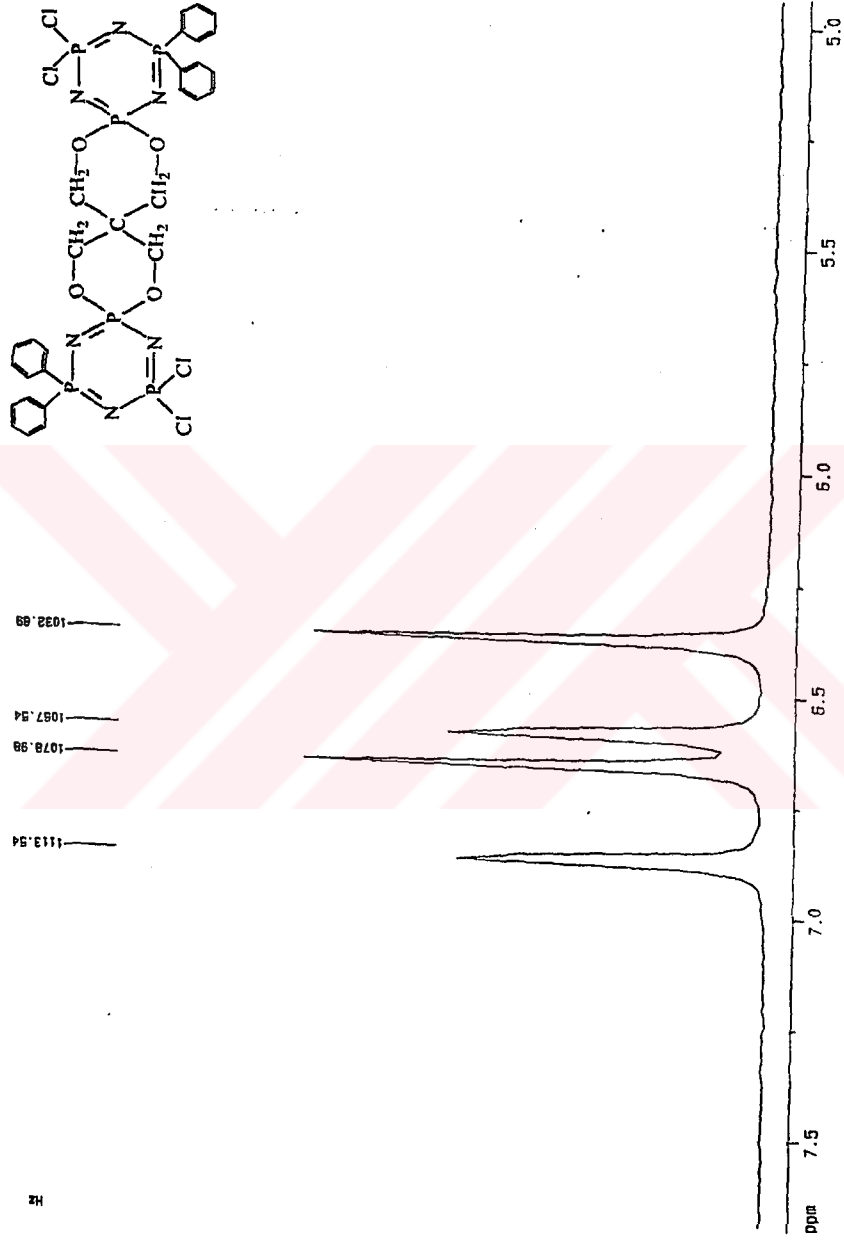
Şekil 4.16. (III) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu



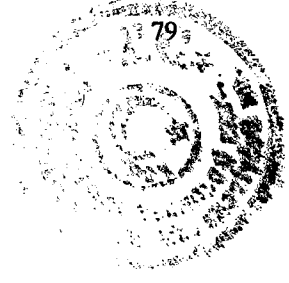
Şekil 4.17. (III) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu



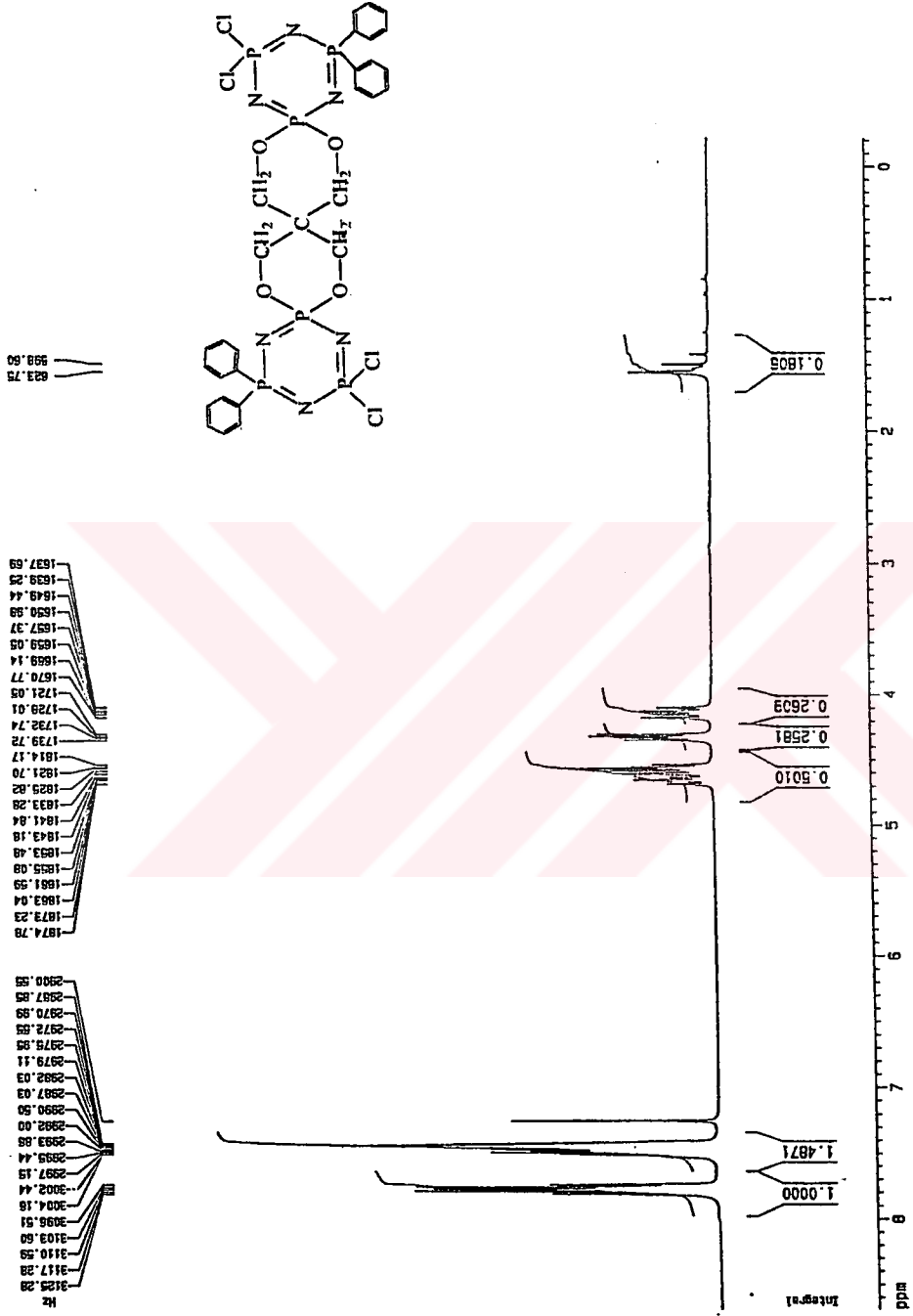
Şekil 4.18. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu



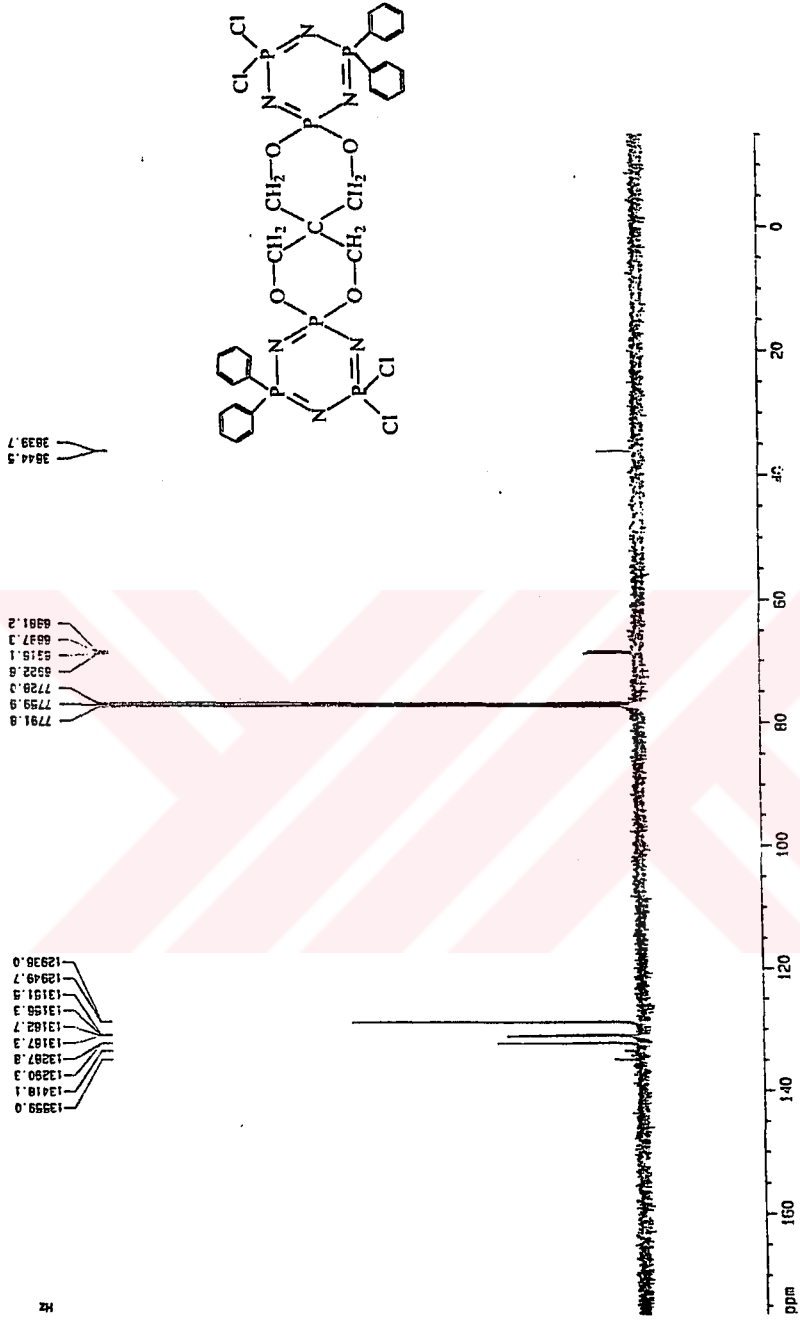
Şekil 4.19. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu



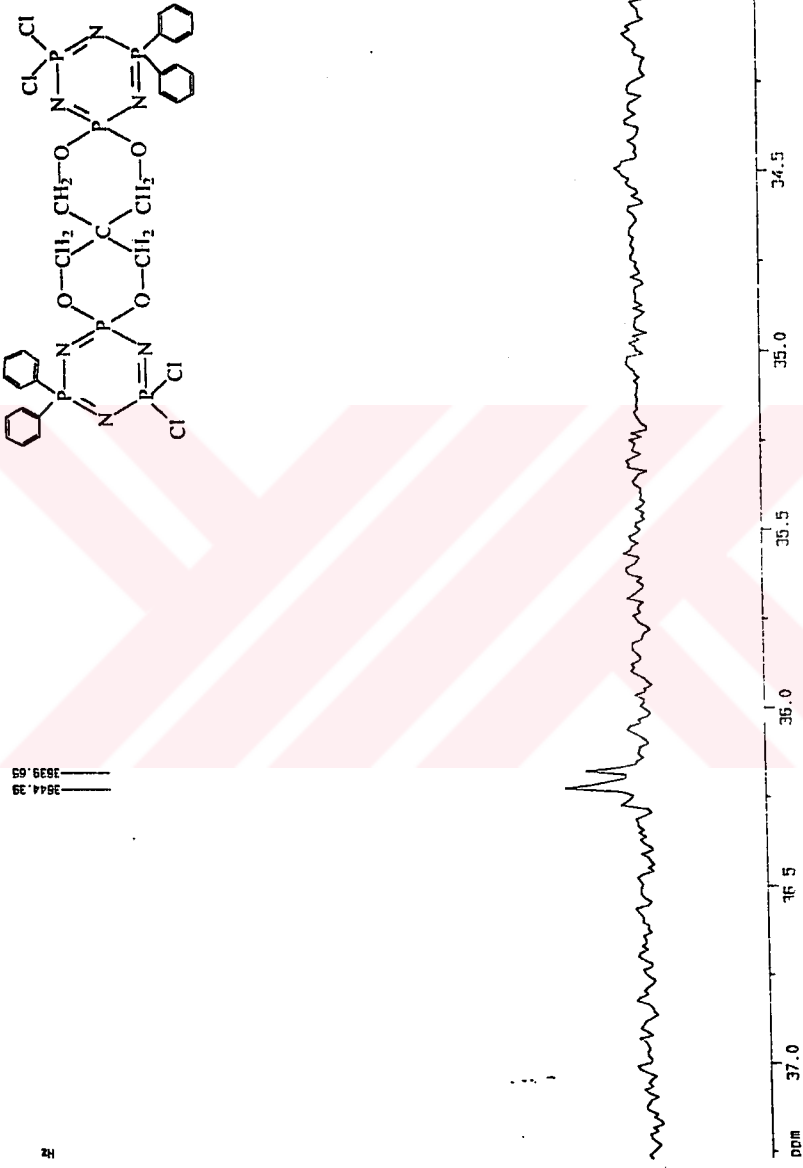
Şekil 4.20. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu



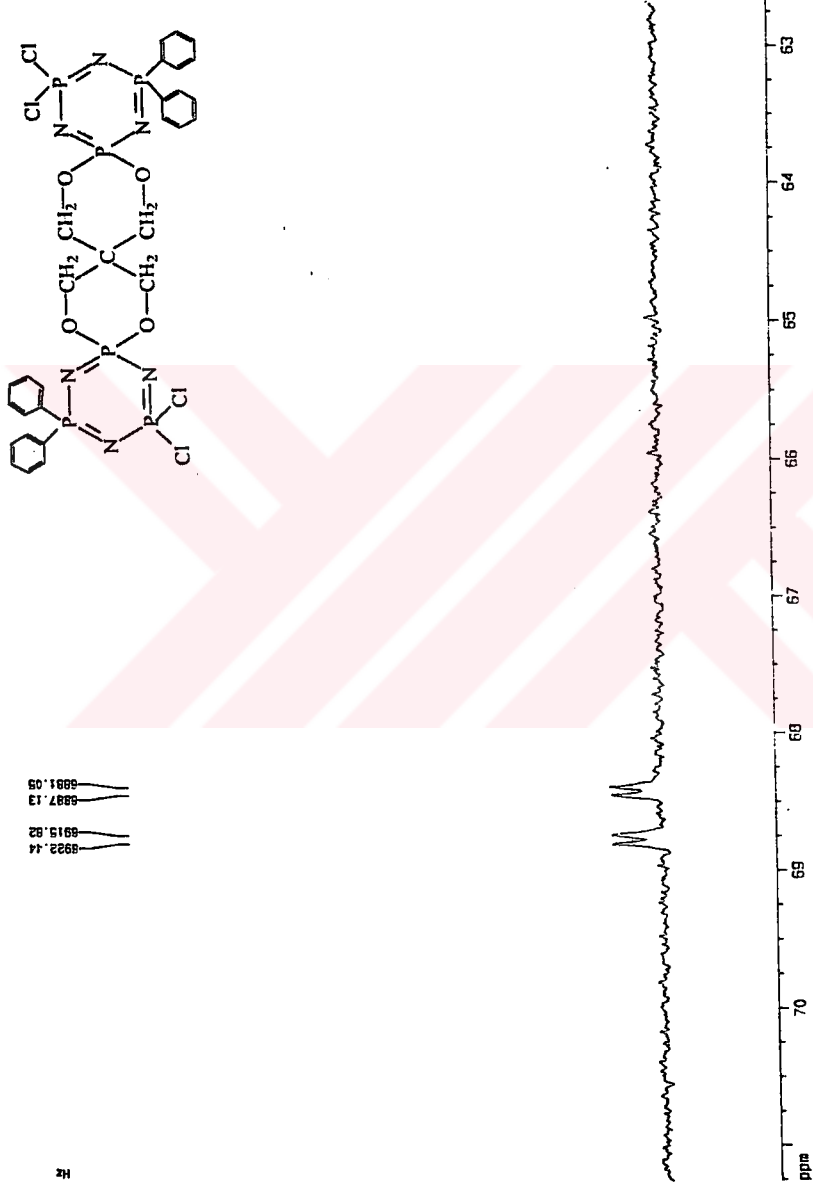
Şekil 4.21. (III) Numaralı bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu



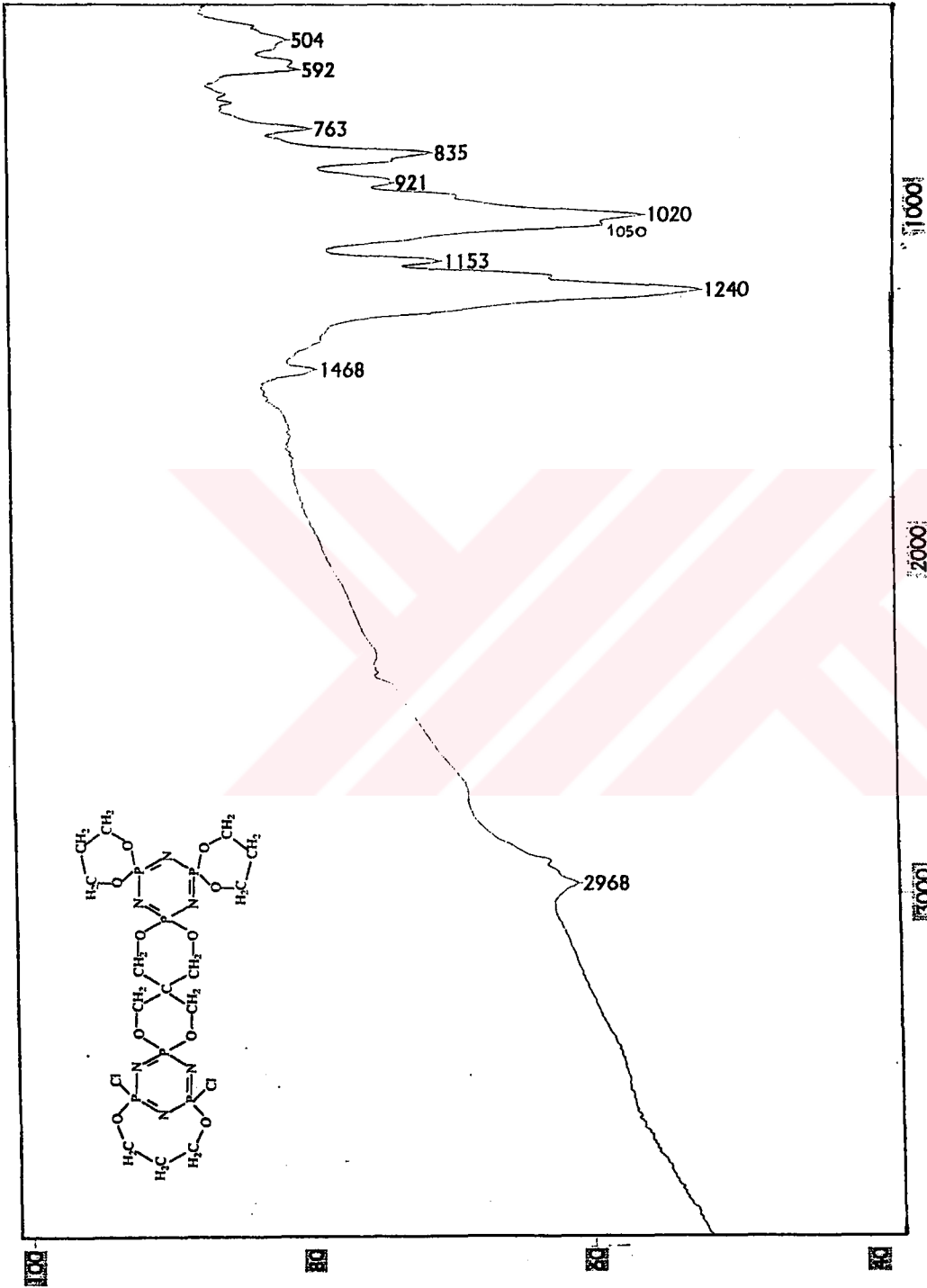
Şekil 4.22. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu



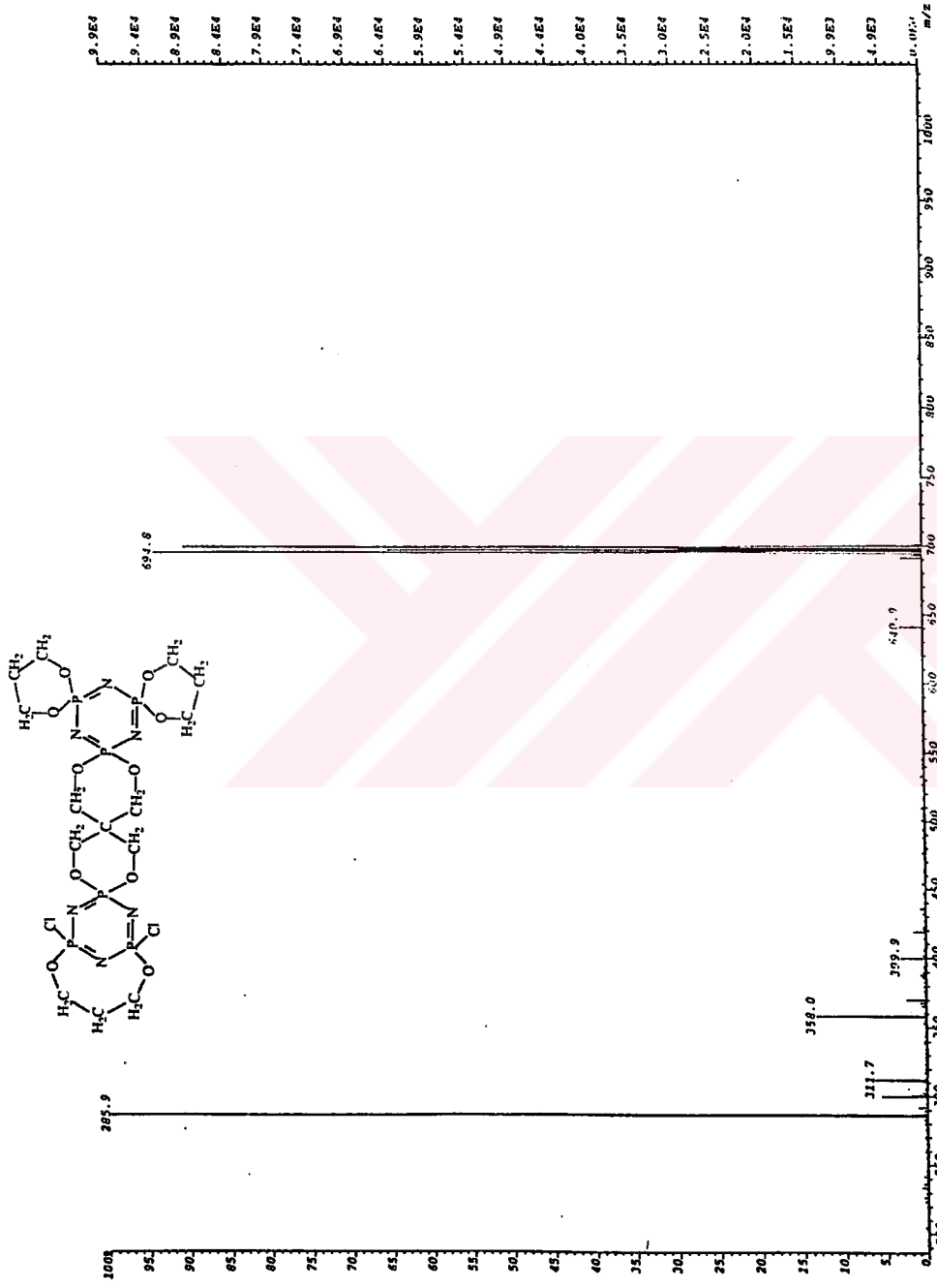
Şekil 4.2.3. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu



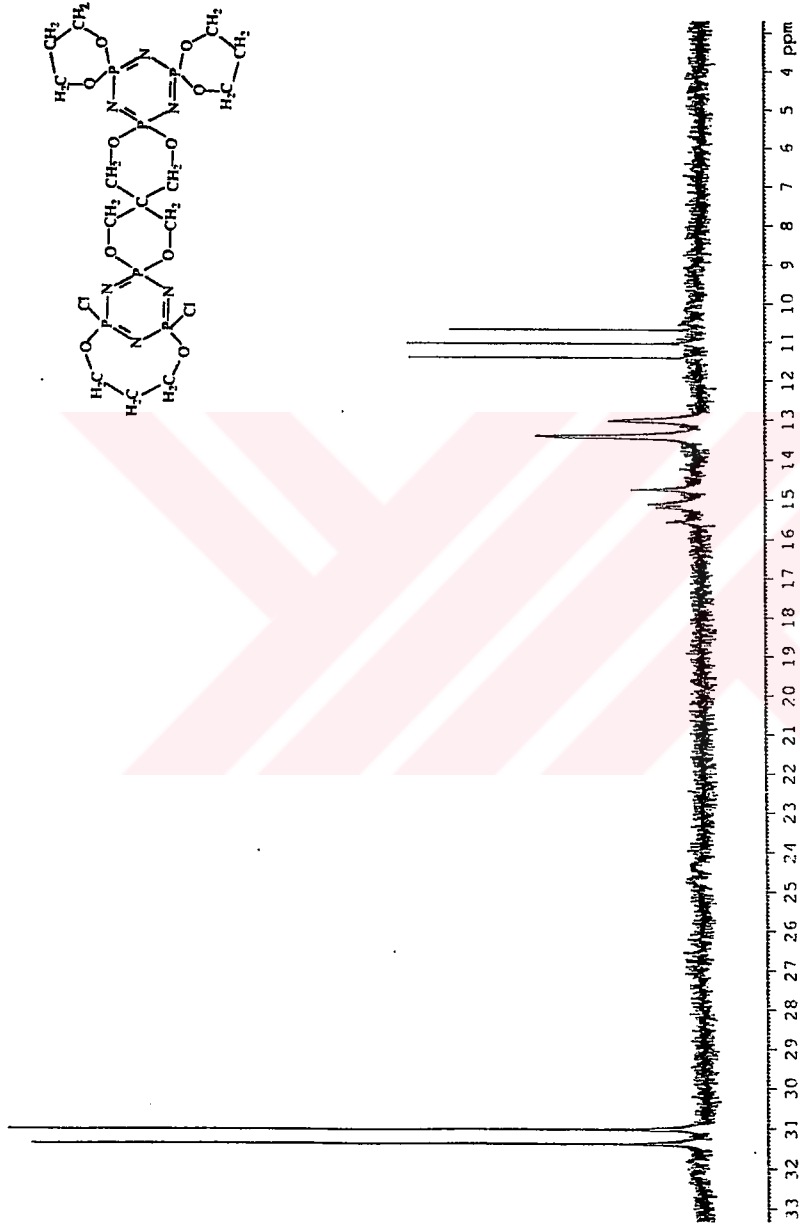
Şekil 4.24. (III) Numaralı bileşiğe ait ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 4.25. (IV) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu



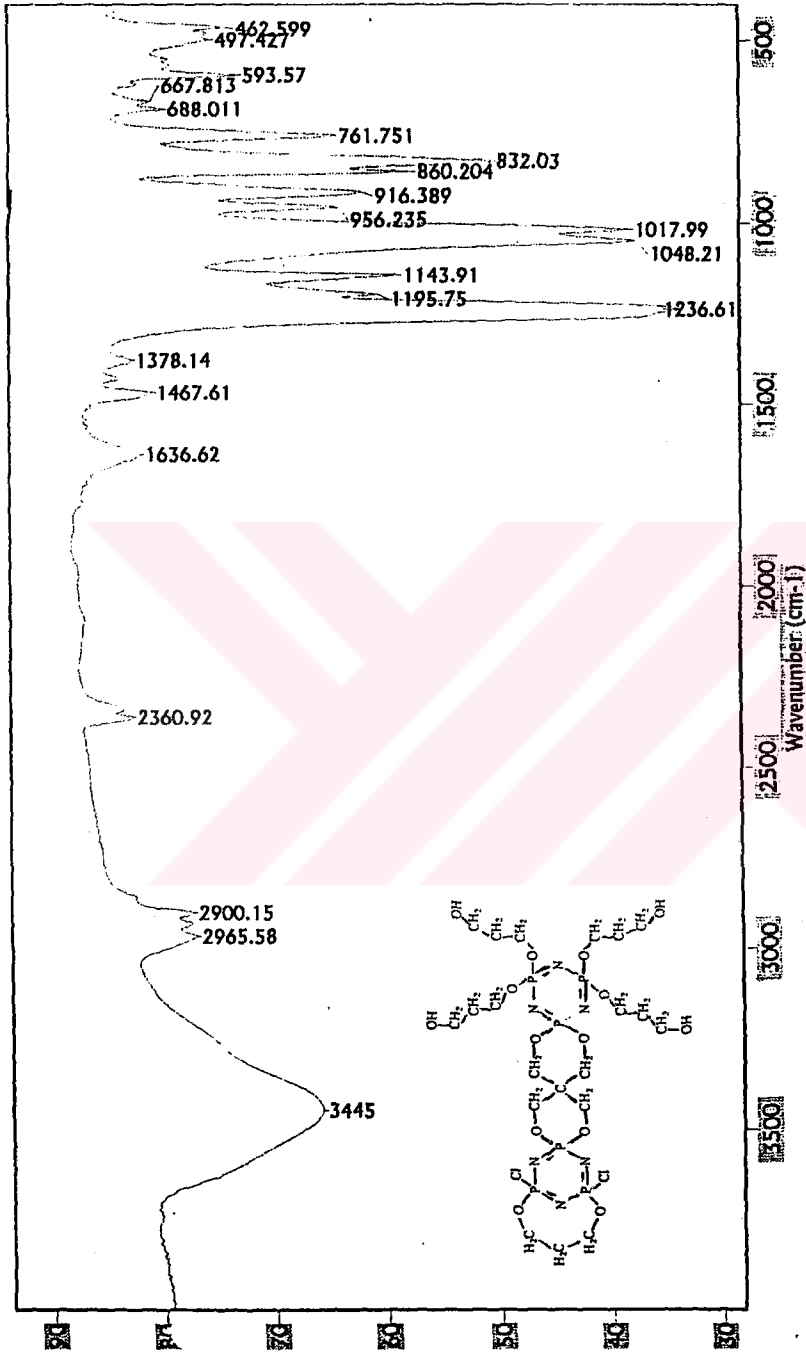
Şekil 4.26. (IV) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu



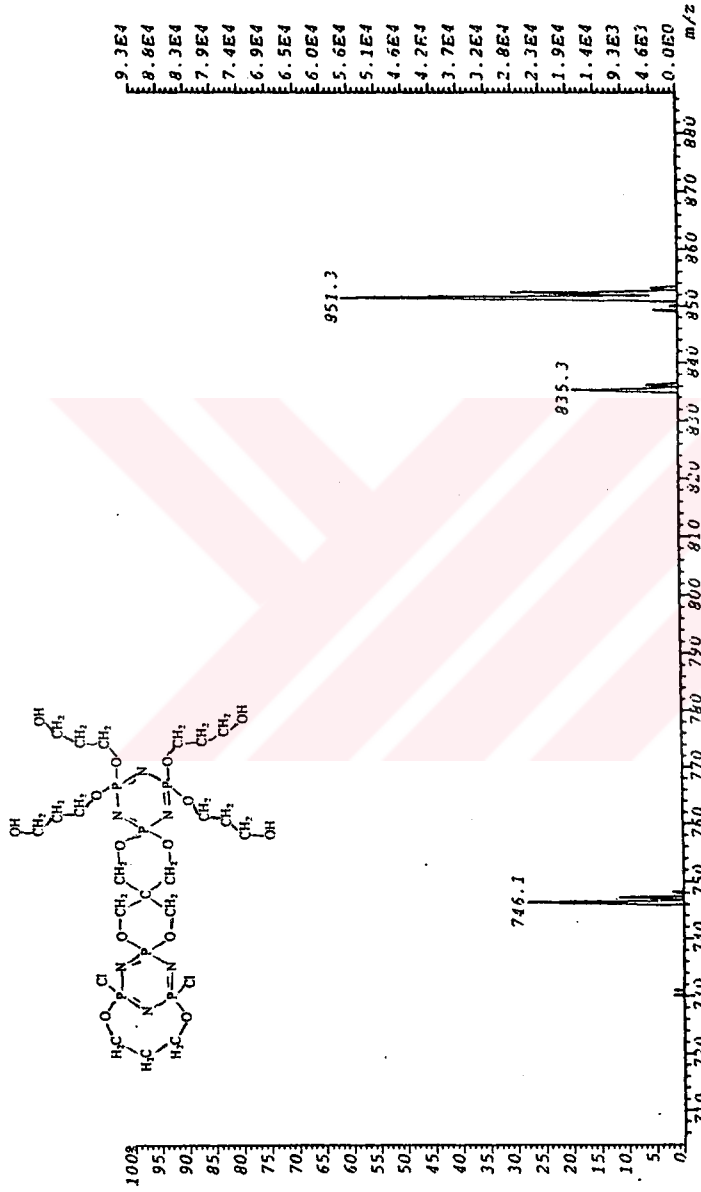
Şekil 4.27. (IV) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu



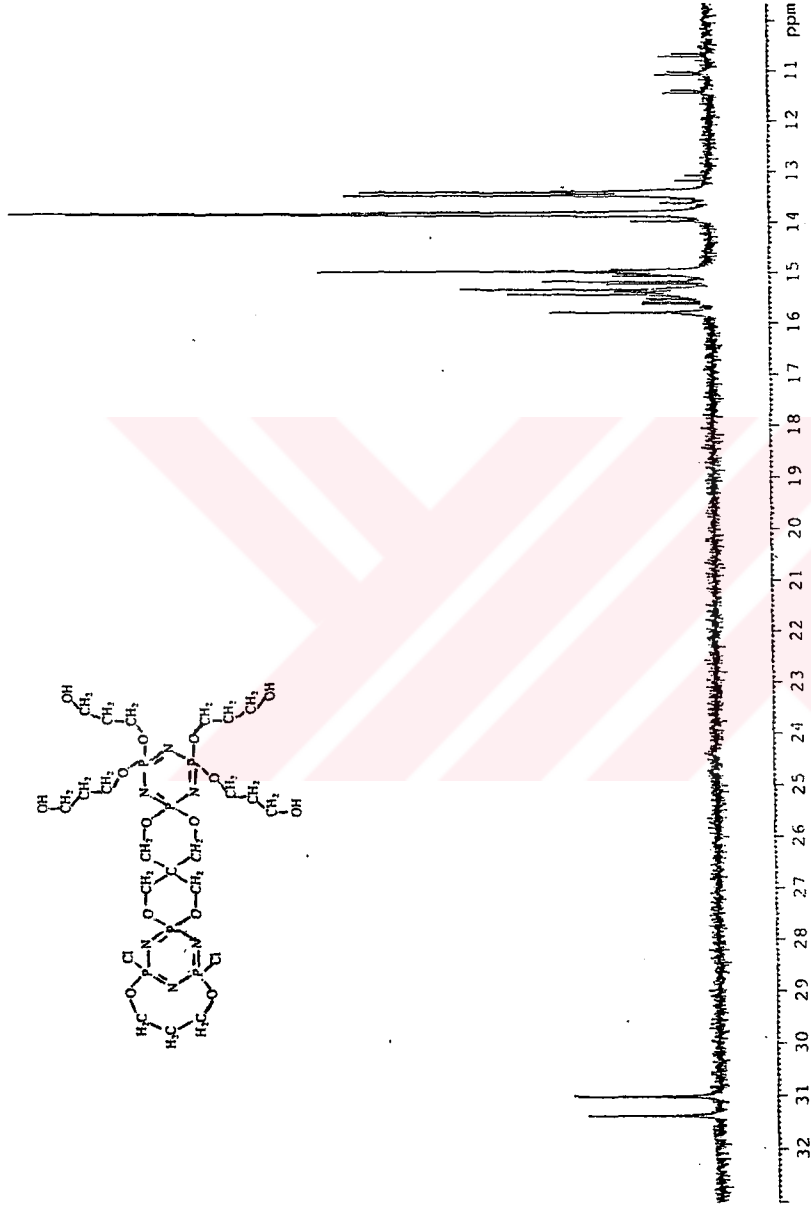
Şekil 4.28. (IV) Numaralı bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu



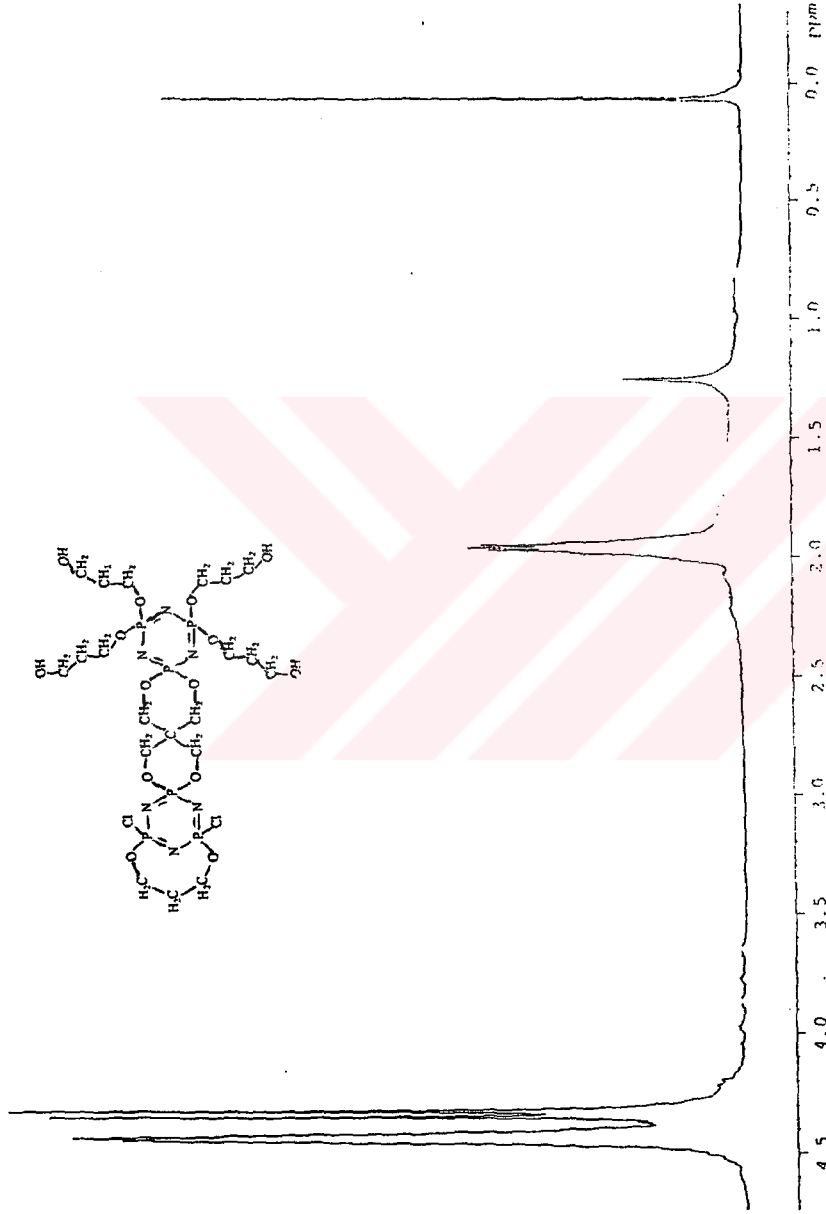
Şekil 4.29. (V) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu



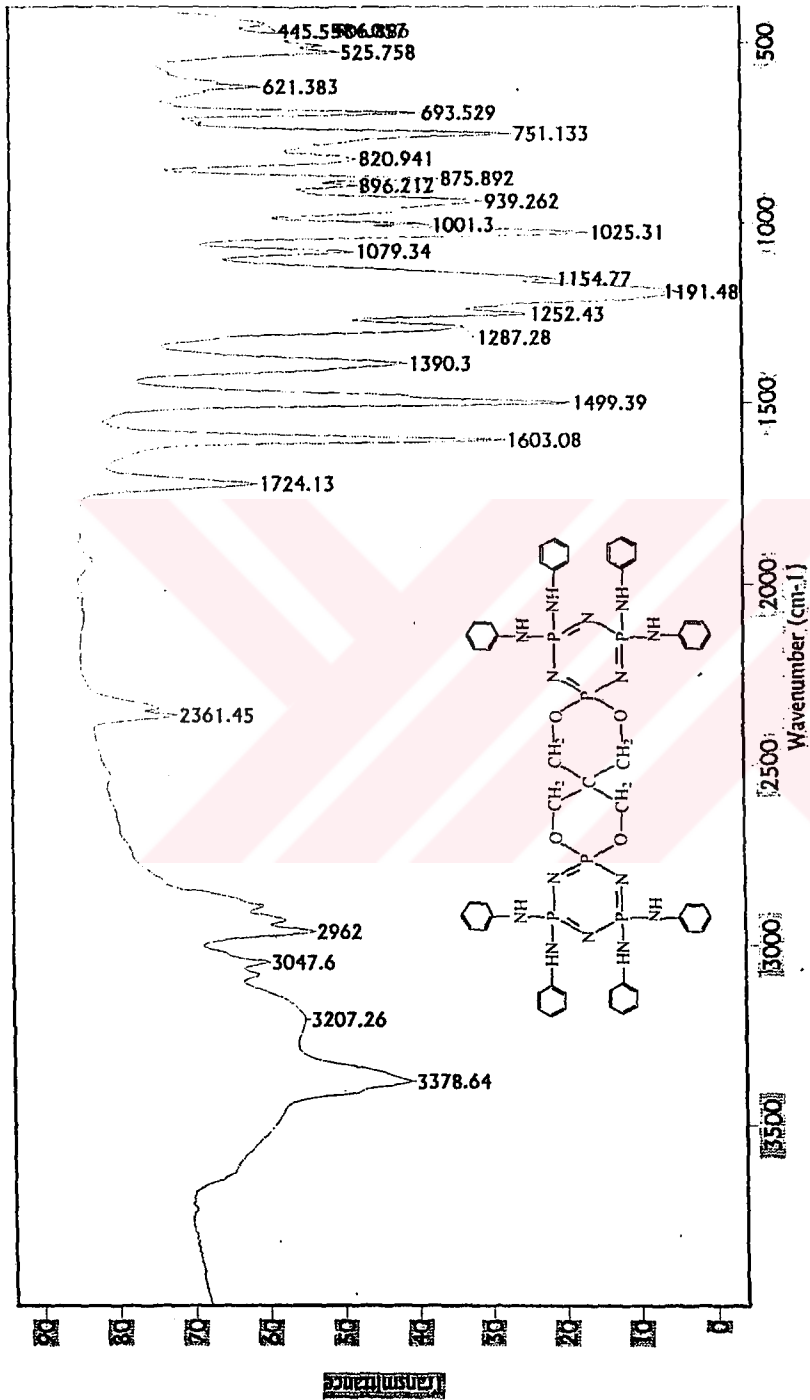
Şekil 4.30. (V) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu



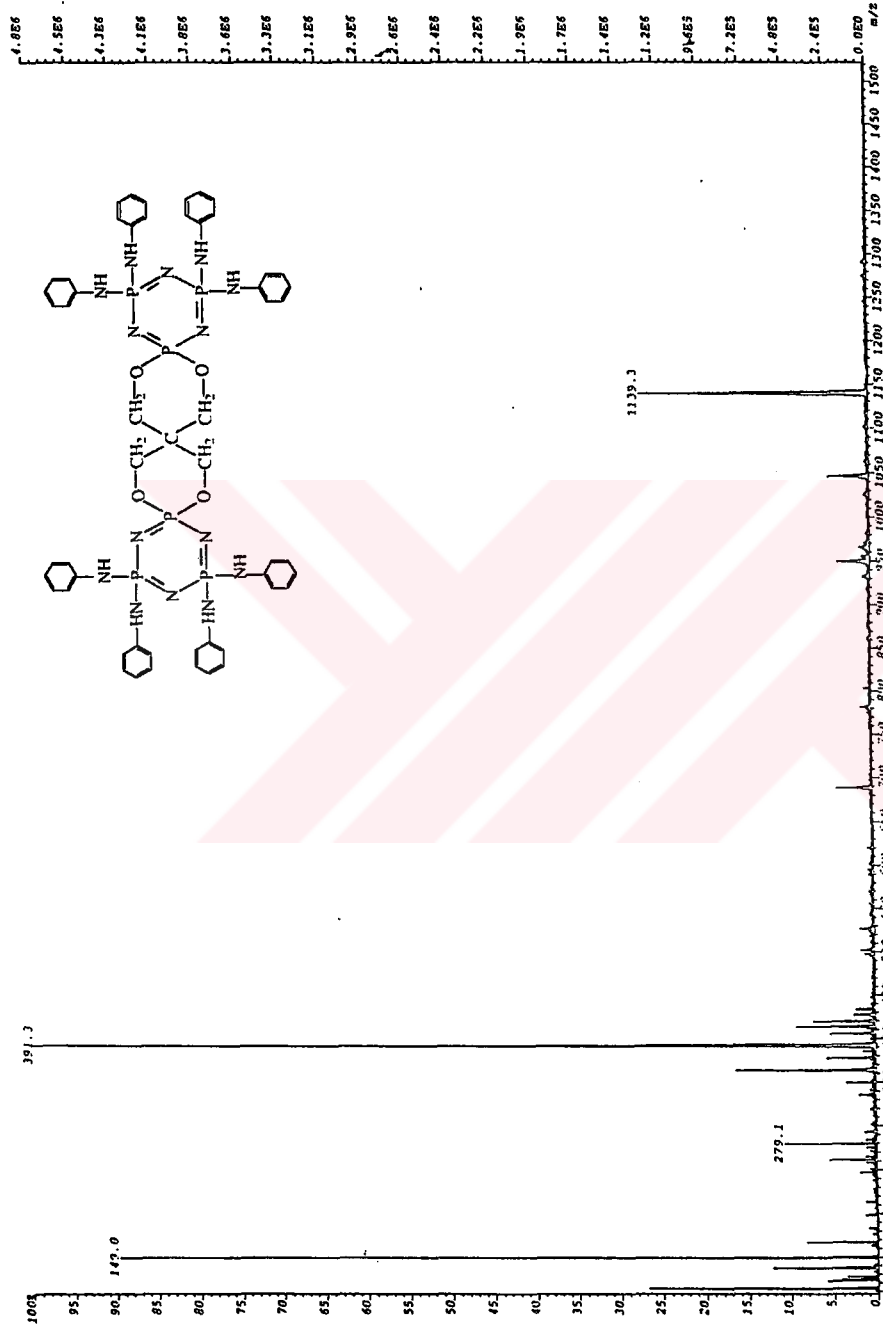
Şekil 4.31. (V) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu



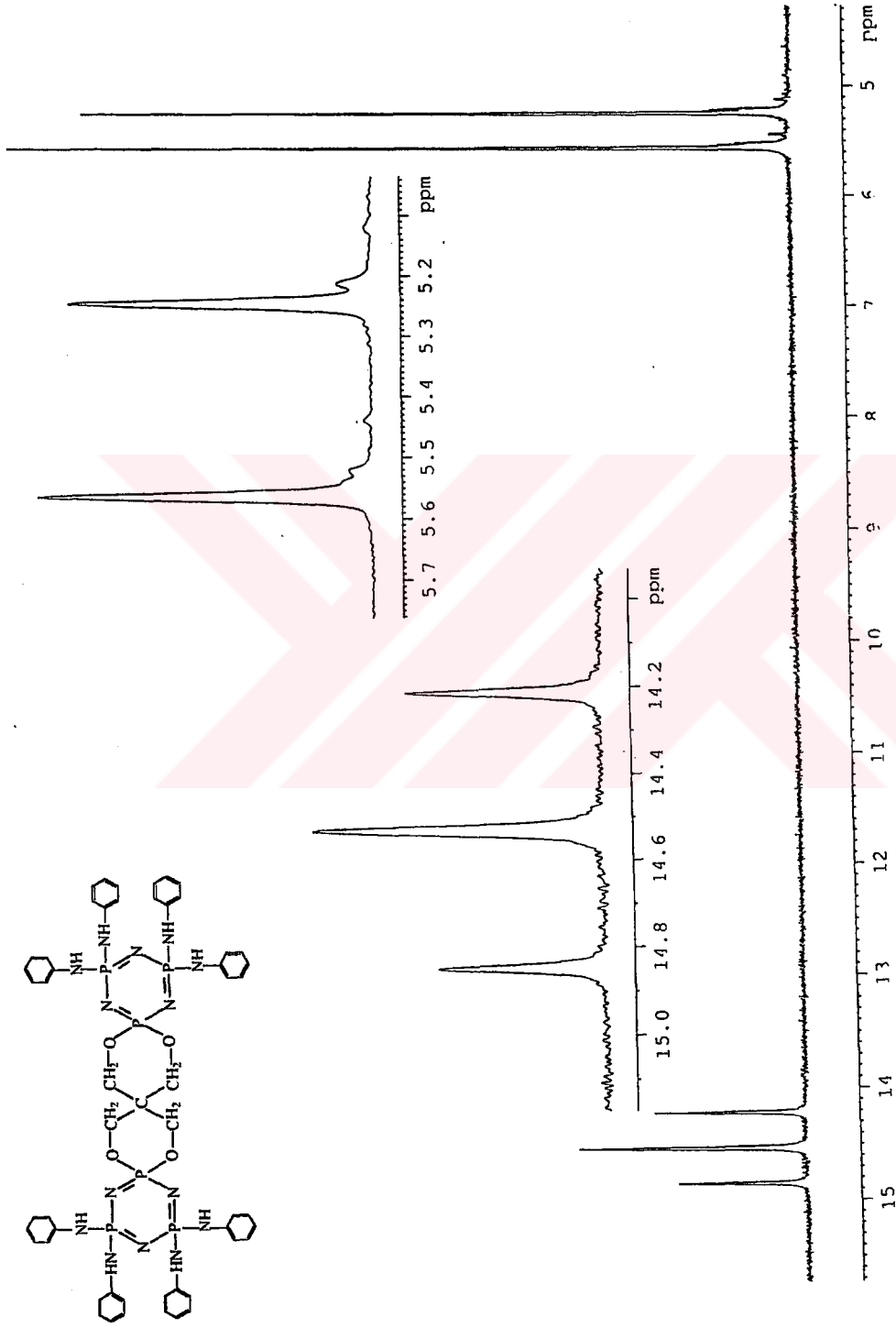
Şekil 4.32. (V) Numaralı bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu



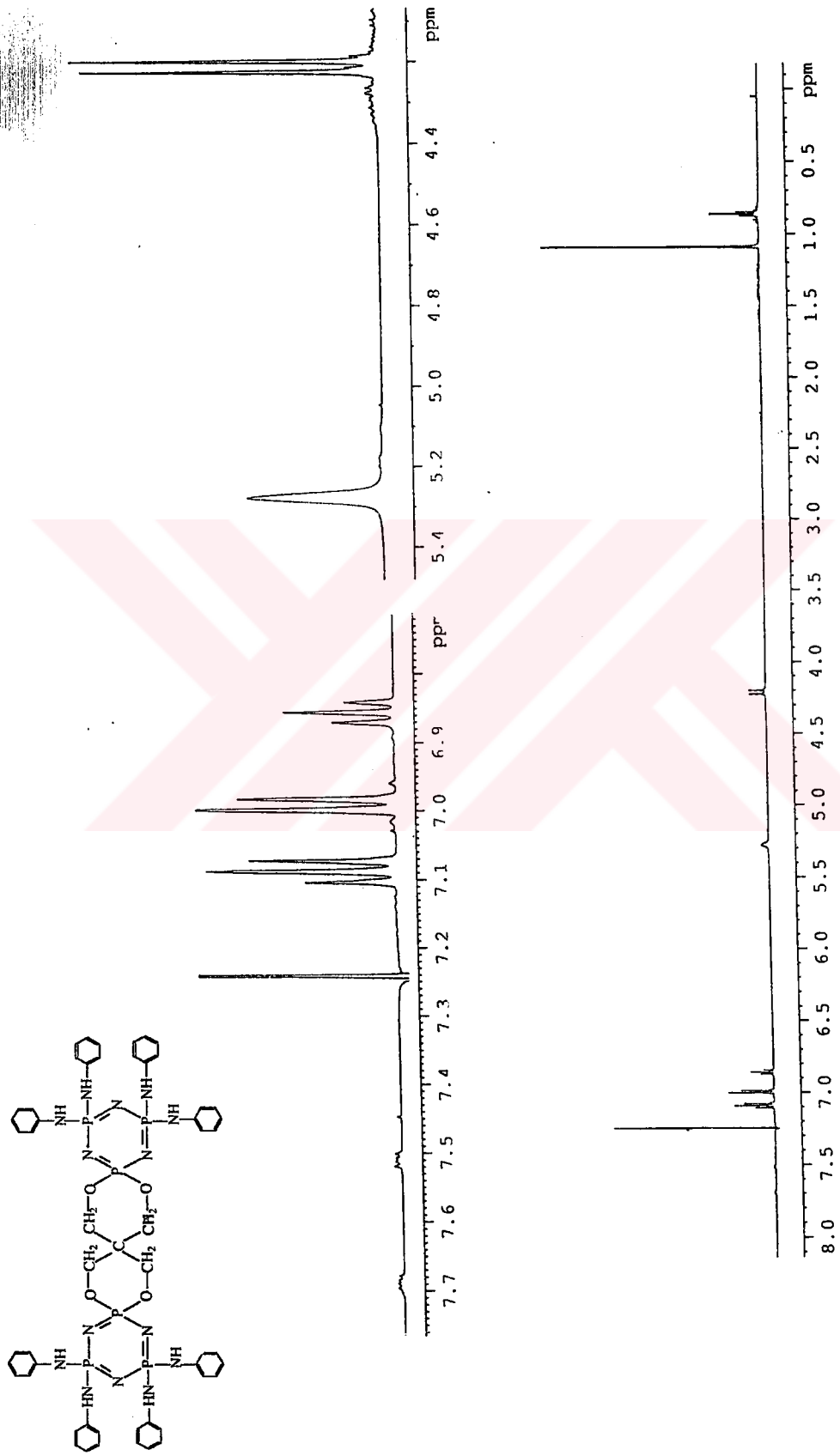
Şekil 4.33. (VI) Numaralı bileşiğe ait IR spektrumu



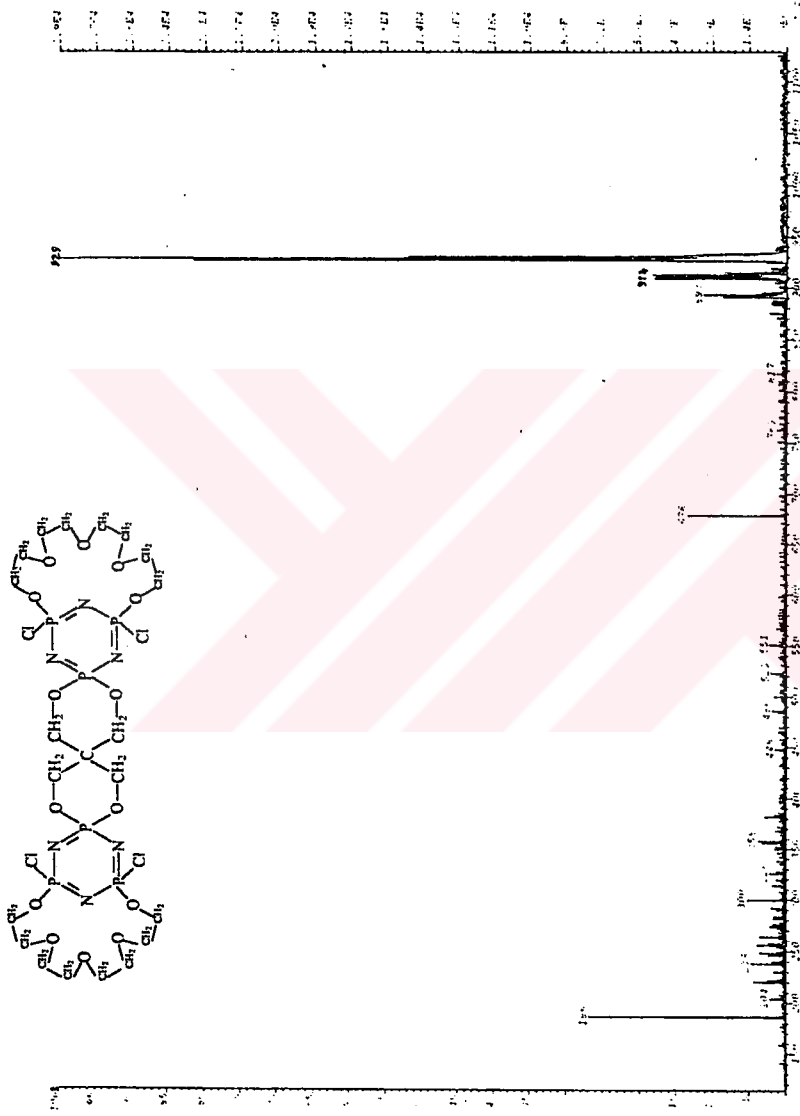
Şekil 4.34. (VI) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu



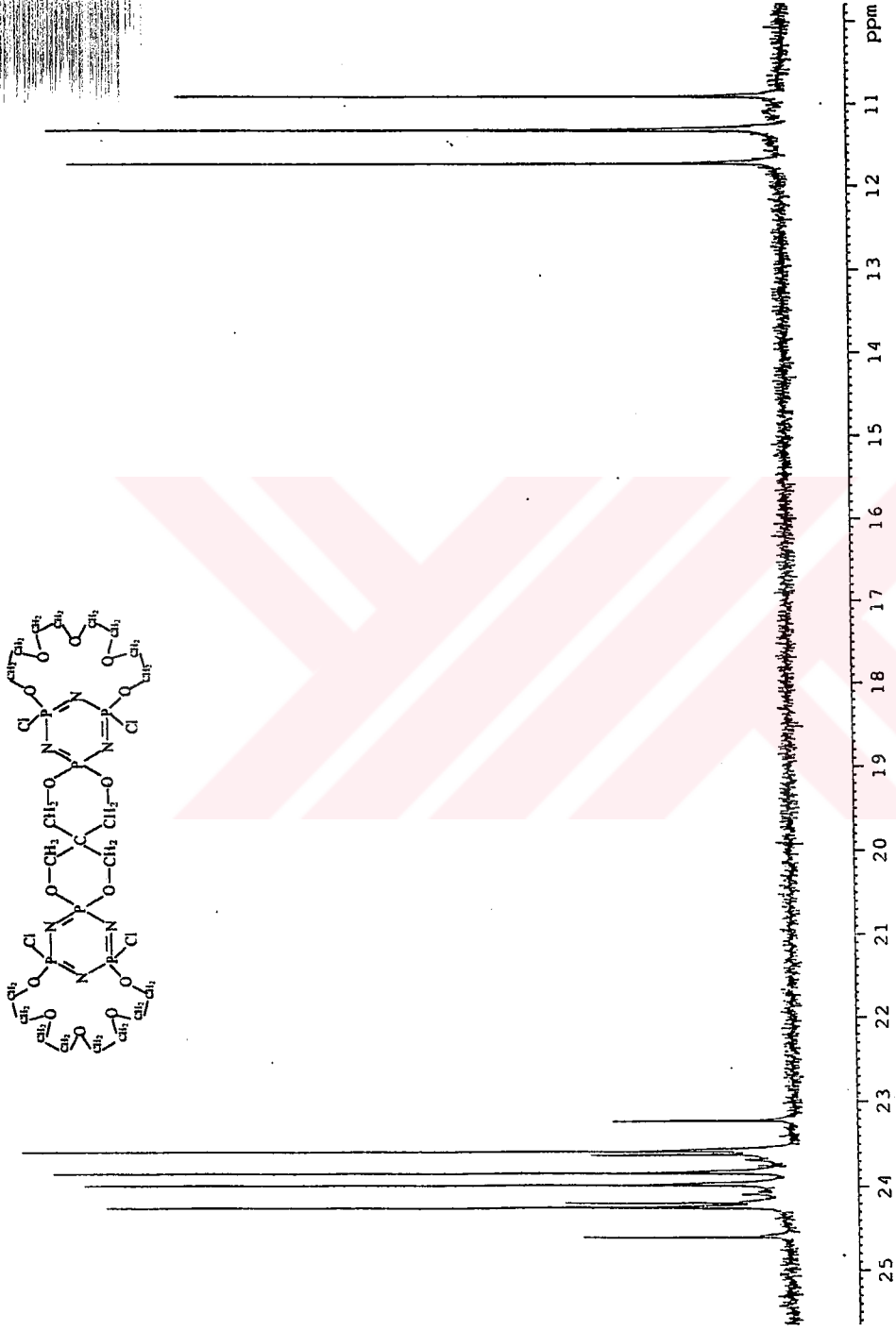
Şekil 4.35. (VI) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu



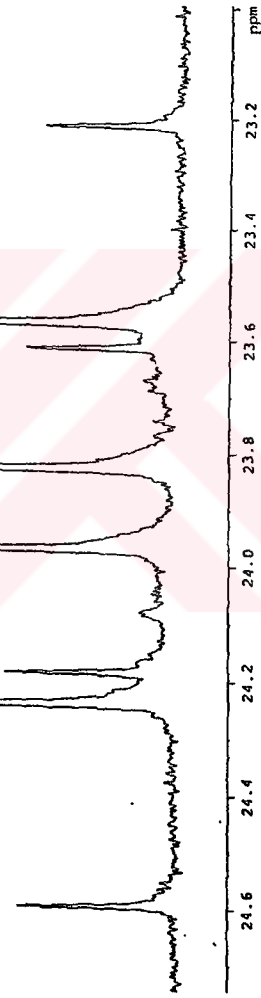
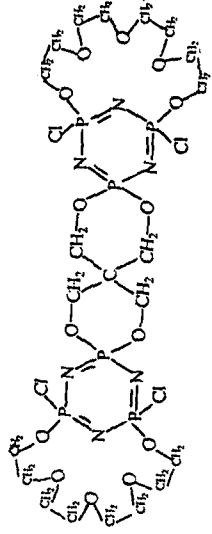
Şekil 4.37. (VI) Numaralı bileşiğe ait ^1H NMR spektrumu



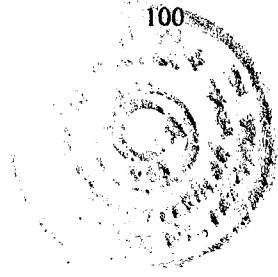
Şekil 4.38. (VII) Numaralı bileşiğe ait kütle spektrumu

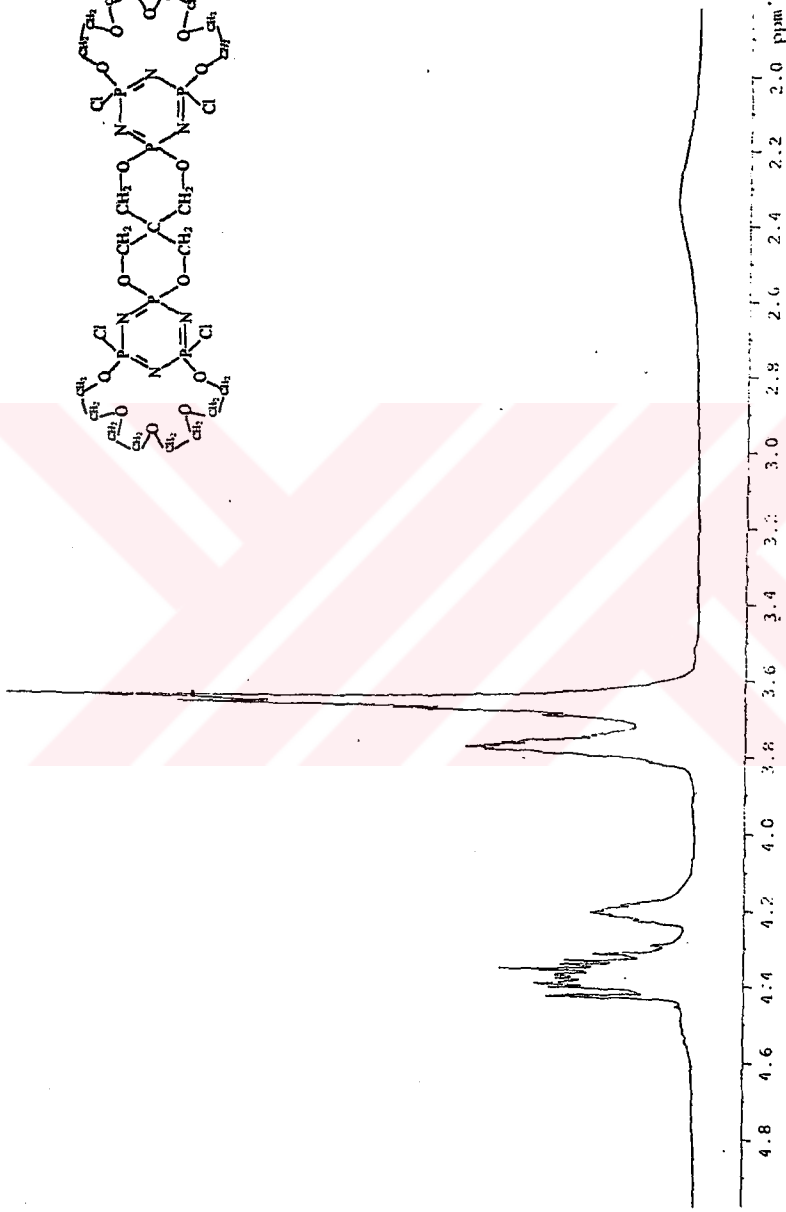
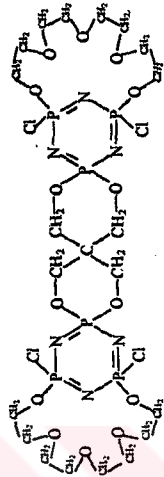


Şekil 4.39. (VII) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 4.41. (VII) Numaralı bileşiğe ait ^{31}P NMR spektrumu





Şekil 4.42. (VII) Numaralı bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu





KAYNAKLAR

1. ACOCK, K.G.; SHAW, R.A. and WELLS, F.B. *Phosphorus-Nitrogen Compounds*. Part V., 121, 1964
2. ALLCOCK, H.R. *Chem. and Eng. News*, 68, 1968
3. ALLCOCK, H.R. *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, New York and London, 1972
4. ALLCOCK, H.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 4050, 1963
5. ALLEN, C.W. *Chem. Rev.*, 91, 119-135, 1991
6. ALLEN, C.W. *In the Chemistry of Inorganic Homo-and Heterocycles*, London, Vol.2, pp.502, 1987
7. ALLEN, C.W. *Organophosphorus Chemistry*, 16, 21, London, 1990
8. BRANDT, K.; KUPKA, T.; J. DROZD, *Inorg. Chim. Acta*, 228, 187, 1995
9. BROCKWAY L.O. and BRIGHT, W.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 1551, 1943
10. HADDON, R.C.; MAYO, S.L.; CHICHESTER, S.V.; MARSHALL, J.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 7585, 1985
11. LIEBIG, J. *Ann. Chem.*, 11, 139, 1834
12. MEYER, K.H.; LOTMAR W.; and PANKOW, G.W. *Helv. Chim. Acta.*, 19, 930, 1936
13. PADDOCK, N.L. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 5, 161, 1986
14. ROSE, H. *Ann. Chem.*, 11, 131, 1834
15. SCHENK R. and RÖMER, G. *Chem. Ber.*, 57B, 1343, 1924
16. SHAW, R.A; AL-MADFA, H.A. ; SHAW, L.S. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 56, 133, 1991
17. SHAW, R.A.; YILMAZ, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 675, 1984
18. SHAW, R.A.; SHAW, L.S.; ALKUBAISI, A.H.; PARKES, H.G. *Phosphorus and Sulfur*, 28, 229, 1986
19. SHAW, R.A.; PARMOLIK, I.; BRANDT, K. *J. Organic Chemistry*, 60, 7433, 1995
20. STOKES, H.N. *Z. Anorg. Chem.*, 19, 36, 1899
21. WALKER, B. *J. Organophosphorus Chemistry*, 91, 1972

22. WAKEFIELD, Z.T.; LUFF, B.B.; and KOHLER, J.J. *J. Chem. Eng. Data*, 15, 314, 1970
23. WICHELHAUS, H. *Chem. Ber.*, 3, 163, 1870
24. WOLLINS, J.D. *Inorganic Experiments*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, 142, 1994





ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında İstanbul'da doğdu. 1989 yılında Erenköy Kız Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde öğrenimine başladı. 1993 yılında aynı üniversiteden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 1994 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı. 1996 yılında Yüksek Lisansını tamamlayarak aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Doktora programına başladı.

