



T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI FOSFAZEN BİLEŞİKLERİNİN
PENTAETİLENGLİKOL İLE
REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Asuman ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. Serkan YEŞİLOT

GEBZE

2005



**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ
ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU



Asuman ÇELİK 'in tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.11.2005 Tarih ve 2005/38 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Yrd.Doç.Dr.Serkan YEŞİLOT

ÜYE

:Prof. Dr.Adem KILIÇ

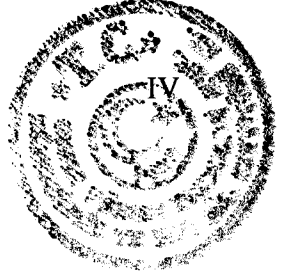
ÜYE

:Yrd.Doç.Dr.Tülay HEKİMBASI

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
08.11.2005 Tarih ve 2005/38 sayılı kararı.

İMZA/MUHÜR



ÖZET

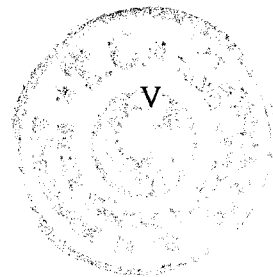
Bu çalışmada ; heksaklorosiklotrifosfazatrien, $AlCl_3$ varlığında benzen'de 3 gün geri soğutucu altında kaynatılarak 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien(1) bileşiği, THF içerisinde 3-aminopropanol ile oda sıcaklığında bir gün boyunca reaksiyona sokularak 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien(4) bileşiği elde edildi.

(1) ve (4) bileşiklerinin pentaetilenglikol ile reaksiyonları incelendi ve oluşan ürünlerin yapıları aydınlatıldı.

2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ile pentaetilenglikolün 1 -1.2 oranında NaH varlığında THF'de etkileştirilmesi ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 2,2-difenil-4,6-dikloro-4,6-[oksipenta(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien (2) ve 2,2-difenil-4,4-dikloro-6,6-[oksipenta(etilenoksi)]siklotrifosfazatrien (3) bileşikleri izole edildi.

2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-heksaklorosiklotrifosfazatrien (4) ile pentaetilenglikolün 1-1.2 oranlarında NaH varlığında THF'de etkileştirilmesi ile gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,6-[oksipenta(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (5) ve 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (6) bileşikleri izole edildi.

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin yapıları kütle spektrometresi, elementel analiz, 1H , ^{31}P NMR ölçümleri yöntemiyle yapılan incelemelerden elde edilen verilerle aydınlatıldı. Ayrıca (5) nolu ürünün yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de aydınlatıldı.



SUMMARY

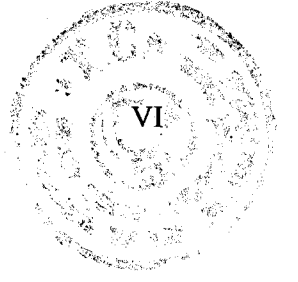
In this study; hexachlorocyclotriphosphazatriene(trimer) was refluxed in benzene in the presence of AlCl_3 for 3 days and obtained 2,2-diphenyl-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene(1). Hexachlorocyclotriphosphazatriene was reacted with 3-aminopropanol in tetrahydrofurane at room temperature for 24 hours and obtained 2,2-(3'-amino-1-propanoxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene(4).

The reactions of (1) and (4) with pentaethylene glycol were investigated and obtained products were elucidated structurally.

2,2-diphenyl-4,6-(oxypentaethyleneoxy)-4,6-dichlorocyclotriphosphazatriene(2) and 2,2-diphenyl-4,4-(oxypentaethyleneoxy)-6,6-dichlorocyclotriphosphazatriene(3) were prepared from the reaction of 2,2-diphenyl-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene(1) with pentaethylene glycol in THF in presence NaH at room temperature for 4 hours.

2,2-(3-aminopropanoxy)-4,6-(oxypentaethyleneoxy)-4,6-dichlorocyclotriphosphazatriene (5) and 2,2-(3-aminopropanoxy)-4,4-(oxypentaethyleneoxy)-6,6-dichlorocyclotriphosphazatriene (6) were prepared from the reaction of 2,2-(3-aminopropanoxy)-4,4,6,6-tetrachlorocyclotriphosphazatriene(4) with pentaethylene glycol in THF in presence NaH at room temperature for 4 hours.

The structures of all compounds were determined by the elemental analysis, mass spectroscopy, ^1H , ^{31}P NMR spectroscopy. 2,2-(3-aminopropanoxy)-4,6-(oxypentaethyleneoxy)-4,6-dichlorocyclotriphosphazatriene (5) was also characterized by X-ray diffractometer.



TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmam sırasında tüm olanakları sağlayan değerli hocam Yrd. Doç.Dr. Serkan YESİLOT`a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve destedini gördüğüm Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ`a şükranlarımı sunarım.

Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Bölümünün değerli Öğretim Üyelerine özellikle Yrd. Doc.Dr. Serap BEŞLİ`ye ve araştırma görevlisi Ferda HACIVELIOGLU`na çalışmalarım boyunca verdikleri destek ve gösterdikleri yakın ilgiden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca yüksek lisans eğitim ve çalışmalarım süresince gösterdikleri anlayış ve verdikleri manevi destek nedeniyle aileme, dersane müdürüme ve iş arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

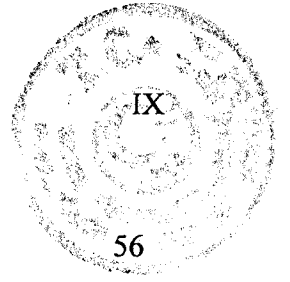


İÇİNDEKİLER DİZİNİ

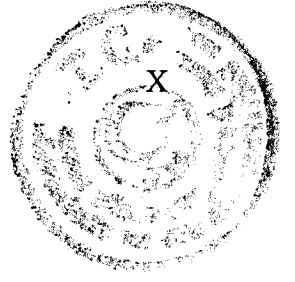
	<u>Sayfa</u>
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜRLER	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XIV
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Tarihçesi, Sentezi ve Hidrolizi	2
2.2. Fosfazenin Bağlanma Teorileri	5
2.2.1. Fosfor-Azot Bağındaki Anormallikler	6
2.2.2. Azotun Bağlanma Özellikleri	7
2.2.3. Fosforun 4s veya 4p Modeli	7
2.2.4. Zwitterionik Fosfazen Modeli	9
2.2.5. $d\pi-p\pi$ Modeli	10
2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları	11
2.3.1. IR İncelemeleri	11
2.3.2. Kütle Spektrometresi	13
2.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans	15
2.3.3.1 ^{31}P NMR Kaymaları	16
2.3.3.2. Proton Kimyasal Kaymaları	16
2.4. Friedel-Crafts Sübstitüsyonları	17
2.4.1. Reaksiyon Özellikleri	17
2.4.1.1. Fenilleme İçin Şartlar	17
2.4.2. Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizmaları	18
2.5. Halofosfazenlerin Aminoliz	20
2.5.1. Sübstitüsyona Aminin Etkisi	21



2.5.2. Aminoliz Reaksiyonuna Diğer Sübstitüentlerin Etkisi	24
2.5.3. Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi	24
2.5.4. Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi	25
2.5.5. Reaksiyon Mekanizması	25
2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksi ve Ariloksi Türevleri	30
2.6.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri	30
2.6.2. Sübstitüsyona Nükleofililiğin Etkisi	30
2.6.3. Çözücünün Etkisi	32
2.6.4. Kullanılan Bazın Etkisi	34
2.6.5. Sıcaklığın Etkisi	35
2.6.6. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu	36
2.6.7. Fosforda Halkalaşma Reaksiyonları	38
2.7. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri	41
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR	44
3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Dietilenglikol ile Reaksiyonu	44
3.2. Trimer ile Tetraetilenglikolün reaksiyonu	45
3.3. Tetraetilenglikol ve Pentaetilenglikol Türevi Trimer Bileşiklerinin Reaksiyonları	45
4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER	50
5. DENEYSEL BÖLÜM	51
5.1. Genel İşlemler	51
5.2. Deneyler	51
5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Craft Reaksiyonu İle Fenillenmesi	51
5.2.2. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien İle Pentaetilenglikolün (1 -1.2) mol Oranında Reaksiyonu	52
5.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-amino-1-propanol' un Reaksiyonu	53
5.2.4. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile Pentaetilenglikolün Reaksiyonu	54
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	55



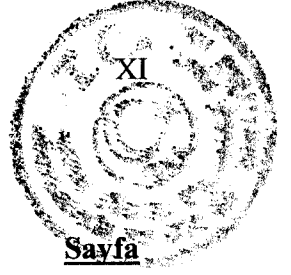
6.1. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşığının Yapı Analizi	56
6.2. 2,2-Difenil-4,6-dikloro-4,6-[oksipenta(etilenoksi)]siklotrifosfaza- trien Bileşığının (2) Yapı Analizi	57
6.3. 2,2-Difenil-4,4-dikloro-6,6-[oksipenta(etilenoksi)]siklotrifosfaza- trien Bileşığının (3) Yapı Analizi	61
6.4. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşığının (4) Yapı Analizi	65
6.5. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,6-[oksipenta(etilenoksi)]-4,6- diklorosiklotrifosfazatrien (5) Bileşığının Yapı Analizi	66
6.6. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4-[oksipenta(etilenoksi)]-6,6- diklorosiklotrifosfazatrien (6) Bileşığının Yapı Analizi	71
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	78
EKLER	



SİMGELER VE KISALTMALAR

APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
FAB	Fast Atom Bombardiment
FT-IR	Fourier Tranform Infrared Spektroskopy
NMR	Nukleer Magnetik Rezonans
THF	Tetrahudrafuran
TLC	Thin Layer Chromotography



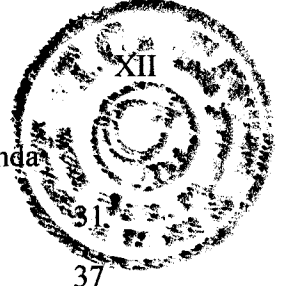


ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı	5
2.2. Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları	6
2.3. Azot üzerindeki elektron dağılımı	8
2.4. Fosfazenlerdeki fosfor azot arasındaki $p\pi$ - $p\pi$ bağı	8
2.5. Fosfordan azota elektron transferi	9
2.6. Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi	9
2.7. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar	10
2.8. Fosfor ve azottaki s,p orbitallerinin örtüşmesi	10
2.9. Fosfordaki dxz ve azottaki pz orbitallerinin örtüşmesi	11
2.10. Gem-tetrafenildikloro- ve hekzafenilsiklotrifosfazatrien bileşikleri	18
2.11. Fosfazyum katyonu	20
2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	22
2.13. Hekzakisaziridinsiklotrifosfazatrien	23
2.14. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik	24
2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması	25
2.16. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması	26
2.17. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler	26
2.18. Amonyagın Trimer ile Olan Reaksiyonu	28
2.19. Ter-bütilamin ile sübstitüsyon	28
2.20. Amindeki elektronların cis-halojenine transferi	29
2.21. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende non-geminal sübstitüsyonla <i>cis</i> - ve <i>trans</i> izomerlerin oluşumu	31



2.22. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien bileşığının fenillenme feaksiyonu sırasında açığa çıkan yan ürünler	37
2.23. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler	37
2.24. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin katekol ve 2,3-dihidroksi-naftalin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler	38
2.25. Fosfazen halkasının kırılmasıyla oluşan fosforan bileşığı	38
2.26. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 1,8-dihidroksinaftalin ve 2,2'- dihidroksibifenil ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler	39
2.27. Bazı fosfazen türevlerinin o-aminofenol ile etkileştirilmesi sonucu oluşan fosforan bileşığı	39
2.28. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ ' ın reaksiyonu sonucu oluşan spiro türevi	40
2.29. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2'-bis(nitroksimetil)-3- nitroksipropanı reaksiyonu sonucu oluşan spiro türevi	40
2.30. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dioller ile reaksiyonu sonucu oluşan spirosiklik fosfazen türevi	41
2.31. Geminal üç substituentli ve nongeminal trans iki ve dört substituentli fosfazen türevleri	42
2.32. Farkli substituentli fosfazen halkasında mümkün olabilen optik izomerliğinin incelenmesi	43
3.1. Trimerin dietilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	44
3.2. Tetraetilenglikol ile hekzaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler	45
3.3. Tetraetilenglikol ve pentaetilenglikol türevi trimer bileşiklerinin sodyumfenolat ve sodyum naftolat ile reaksiyon sonucu oluşan bileşikler	46
3.4. (a) Hekzaklorasiklotrifosfazatrienin bisnaftolat ile reaksiyonu	47
3.4. (b) Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile reaksiyonu	47

3.5. Monoansa(oksitetraetilenoksi)tetraklorosiklotrifosfazatrienin

1,2-diaminoetan ve 1,3-diaminopropan ile reaksiyonu

48

6.1. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği

56

6.2. Bileşik (2)'nin Yapısı

57

6.3. Bileşik (3)'ün Yapısı

61

6.5. Bileşik (4)'ün Yapısı

65

6.6. Bileşik (5)'in Yapısı

66

6.7. Bileşik (5)'nin X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

70

6.8. Bileşik (6)'nın Yapısı

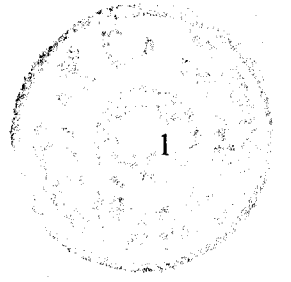
71

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri	3
2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri	3
2.3. Siklo- ve polifosfazenler için karakteristik P-N gerilme titreşimleri	12
2.4. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri	14
2.5. Bazı fosfazenler için ^{31}P NMR kimyasal kayma verileri	16
4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasallar	50
4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar	50
6.1. (1) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	56
6.2. (2) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	57
6.3. (3) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	61
6.4. (4) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	65
6.5. (5) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	66
6.6. (6) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları	71

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
6. 1. (2) bileşiğinin Kütle Spektrumu	58
6.2. Bileşik (2)'nin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	59
6.3. (2) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	60
6. 4. Bileşik (3)'ün Kütle Spektrumu	62
6.5. Bileşik (3)'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	63
6.6. (3) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	64
6.7. Bileşik (5)'in Kütle Spektrumu	67
6.8. Bileşik (5)'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	68
6.9. (5) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	69
6.10. Bileşik (6)'nın Kütle Spektrumu	72
6.11. Bileşik (6)'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu	74
6.12. (6) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu	75



1.GİRİŞ

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

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

Literatür bilgilerine göre yukarıda önemleri belirtilen fosfazen türevlerinden hazırlamak amacıyla; heksaklorosiklotrifosfazatrien ($N_3P_3Cl_6$), $AlCl_3$ varlığında benzen ile etkileştirilerek 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği, 3-aminopropanol ile etkileştirilerek 2,2-(3-aminopropanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşikleri elde edildi. Elde edilen bileşikler pentaetilenglikol ile etkileştirilerek oluşan ürünlerin yapı aydınlatma çalışmaları 1H NMR, ^{31}P NMR, elementel analiz, X-ışınları kırınımı ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile yapıldı.

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien Tarihçesi, Sentezi ve Hidrolizi

İlk fosfazen bileşikleri olan klorofosfazenler $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$, fosforpentaklorürün amonyak ile etkileştirilmesi suretiyle 1834'de Liebig ve Wöhler tarafından hazırlanmıştır. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X-ışını yapı incelemesi 1936'da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır. Trimerin yapısı, $(\text{NPCl}_2)_3$, Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943'de bir elektron-difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [Allcock, 1972].

1900'lü yılların başından itibaren klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmiş ve hatta bu yöntemler bugün bile, bu maddelerin ticari üretiminin temeli olarak kalmıştır (2.1).



Bu reaksiyon sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler; $(\text{NPCl}_2)_3$ (%40), $(\text{NPCl}_2)_4$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_5$ (%20), $(\text{NPCl}_2)_6$ (%15) ve $(\text{NPCl}_2)_7$ (%5)'dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerde çözünmezler. Böylece halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler.

Audrieth, Steinmann ve Toy'a göre; halkalı fosfazen türlerinin bazı fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir (Tablo 2.1 ve Tablo 2.2)[Audrieth, Steinmann, 1942; Audrieth, Steinmann ve Toy, 1943].

Tablo 2.1.Halkalı Fosfazenlerin Bazı Fiziksel Özellikleri

	Yoğunluk	E.N, °C	Kristal Yapısı
Trimer	1.98	114	Rombik
Tetramer	2.18	123.5	Tetragonal
Pentamer		40.5-41	Rombik
Hekzamer		90-91	Rombik, zincir
Heptamer		-18	Rombik, zincir

Tablo 2.2. Trimer ve tetramerin bazı çözücülerdeki çözünürlükleri (g /100 g)

	Eter	Diokzan	Benzen	Toluen	Ksilen	Alkanlar	CCl ₄	CS ₂
Trimer	46.37	29.55	55.01	47.30	38.85	27.90	38.88	52.05
Tetramer	12.40	8.23	21.42	17.80	13.85	8.39	16.55	22.00

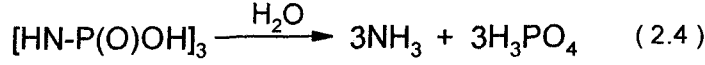
(PNCI₂)₃ bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Reaksiyonun mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Ancak mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını aşağıdaki şekilde yazmak mümkündür (2.2) [Walker, 1972].


$$\begin{array}{c}
 \text{Cl} \quad \text{Cl} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \quad \text{P} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Cl} \quad \text{Cl}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{Cl} \quad \text{Cl} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \quad \text{P} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{Cl} \quad \text{Cl}
 \end{array}
 \xrightarrow[\text{-HCl}]{\text{H}_2\text{O}}
 \begin{array}{c}
 \text{HO} \quad \text{OH} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{N} \quad \text{P} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{HO} \quad \text{OH}
 \end{array}
 \longleftrightarrow
 \begin{array}{c}
 \text{HO} \quad \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{HN} \quad \text{P} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{O} \quad \text{OH}
 \end{array}
 \quad (2.3)$$

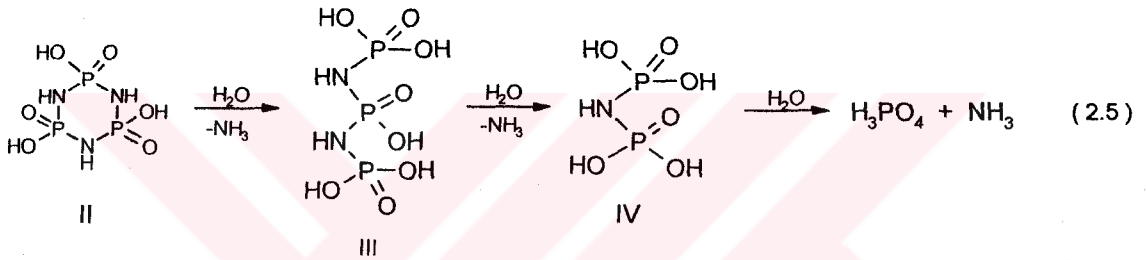
Daha sonra protonun göç etmesi ile de fosforik asit ve amonyak oluşur (2.4). $(NPCl_2)_3$ 'ün eterik çözeltisi su ile çalkalandığında hidroklorik asit ve heksadihidroksi türevi, $[NP(OH)_2]_3$, su fazında bulunurken dihidroksi bileşiği eterde kalır. Hekzahidroksifosfazen(I) sulu asidik ortamda oldukça kararsızdır (2.5). Proton göçü ile



II nolu bileşiğin oluşumunu, halkanın parçalanması ve molekül iskeletinin bozulması izler.

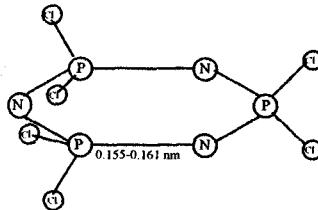


Hidroliz ara ürünlerinin her ikisi de tuzları şeklinde izole edilebilir. Örneğin, $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün eterdeki çözeltisi, sodyum asetatın sulu çözeltisi ile çalkalandığı zaman trisodyum tuzu izole edilebilir. Bileşik II'nin trimetalik tuzlarının izolasyonu, hidroksioksofosfazen yapısının varlığını doğrular [Allcock, 1972].



2.2.Fosfazenin Bağlanma Teorileri

Trimerin yapısı X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır. Bu çalışmalar sonucu yapıda azot ve fosfor atomlarının sıra ile birbirini takip etmek suretiyle bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu bulunmuştur (Şekil 2.1).



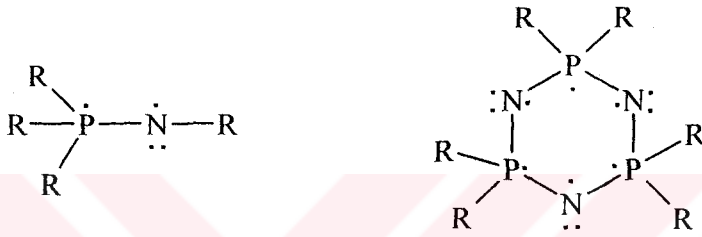
Şekil 2.1.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin uzaysal dağılımı



Trimerin iskelet yapısında fosfor dört koordinatlı, beş değerlikli ve azot atomu da iki koordinatlı, üç değerliklidir.

2.2.1.Fosfor-Azot Bağındaki Anormallikler

Fosfor-azot bağlı bileşiklerin geniş bir sınıfı, dikoordinasyonlu azota bağlı tetrakoordinasyonlu fosforun bulunduğu bir yapı olarak bilinir. Monofosfazenler ve siklotrifosfazenler bu bağlanma düzenlenmeleri ile karakterize edilirler (Şekil 2.2).



Şekil 2.2.Monofosfazen ve siklotrifosfazenlerdeki P-N bağlanmaları

Böyle bileşiklerde, azot üzerinde kalan bir elektron fosfordaki bir elektron ile π -bağını oluşturmak üzere etkileşime girer ve azot üzerinde çiftlenmemiş bir orbitali işgal eden bağ yapmadan kalan elektronları kullanırlar.

Bileşiklerin bu sınıfındaki bazı bağlanma anormalliklerini ele alırsak, şu şekilde sıralayabiliriz;

- 1.Fosfazenin halka ve zincir yapısı şaşırtıcı bir şekilde kararlıdır.
- 2.Fosfazendeki fosfor-azot bağ uzunluğu tek başına kovalent σ -bağları için beklenenden daha kısadır. En kısa iskelet bağ uzunluğu, en fazla elektronegatif ligandların bulunması ile ilgilidir.
3. Asimetrik bir ligand düzenlenmesi varolmadıkça, genelde halka etrafındaki iskelet bağ uzunlukları birbirine eşittir.



4. Siklik ve polifosfazen yapısında bulunan fosfor üzerindeki iskelet bağ açıları yaklaşık 120° 'dir. Azottaki açı değişimi de 120° ile 148.6° arasındadır.
5. Bazı siklik fosfazenler düzlemseldir, bazıları da bükülmüştür. Fakat, bükülmenin varlığı veya yokluğu molekülün kararlılığında çok az etki gösterir.
6. Özellikle elektron verici ligandlar fosfor atomuna saldırdığı zaman, siklofosfazen iskeletindeki azot atomları, temel koordinasyon mevkisi görevini yapar.
7. Delokalizasyonun artmasıyla birlikte oluşan batokromik ultraviyole kaymalarında olduğu gibi, normal olarak organik π -elektron sistemleri ile ilişkili olan spektral etkiler, siklo veya polifosfazenlerde bulunmazlar.

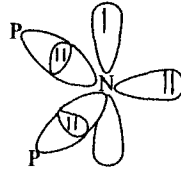
Böylece, mono-, siklo-, veya polifosfazenlerdeki fosfor-azot bağı, bir kovalent σ -bağından farklıdır ve organik aromatik bileşiklerin σ - π bağ ailesine benzerlik göstermez.

2.2.2. Azotun Bağlanma Özellikleri

Fosfazenlerde 120° 'lik bir halka açısı, sp^2 tipindeki bir hibritleşmeyi akla getirir ve çiftlenmemiş bir orbital radyal olarak diktir ve diğer bir elektron fosfor ile π -tipi etkileşimleri için kullanılır. Azottaki daha geniş bir açı, hibritleşmedeki bir değişimi gösterir. Çünkü, çiftlenmemiş elektronların daha fazla s karakterde olduğu farzedilir. Fosfora bağlı σ -bağları daha fazla sp karakterine sahiptir ve bir elektron, fosfor ile azotun 2pz orbitalinin ekstra etkileşimleri için kalır. Çiftlenmemiş elektronlarını kullanan fosfazenlerdeki azotun hibridizasyon düzenlenmesi, aminlerinkine benzerlik gösterirler.

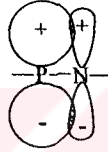
2.2.3. Fosforun 4s veya 4p Modeli

Fosfazenlerin yapıları hakkındaki yaygın görüşe göre; iskeletteki azot atomları, fosfora σ -bağı ile bağlanarak iki orbital ile sp^2 hibritleşmesi yapar, üçüncüsü ise çiftlenmemiş bir orbitaldir ve radyal olarak yönelir. Kalan elektron bir pz orbitalini işgal eder ve bu orbital normal olarak yönelmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Azot üzerindeki elektron dağılımı

Fosfora saldıran ligandlar yeteri kadar elektronegatif iseler; 3d, 4s ve 4p orbitalleri, azotun 2pz orbitali ile yeterli şekilde etkileşime girebilmek için büzülürler. Fosforun 4p orbitallerinin simetrisi bir $p\pi$ - $p\pi$ bağı oluşumu için kullanılır(Şekil 2.4).

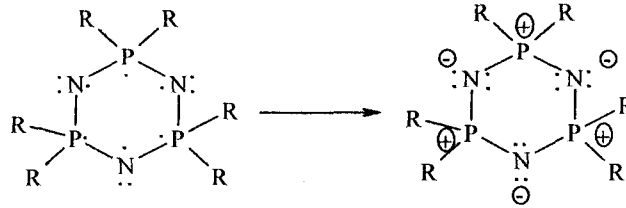


Şekil 2.4. Fosfazenlerdeki fosfor azot arasındaki $p\pi$ - $p\pi$ bağı

Bu model P-N bağının neden kısa olduğunu açıklar ve P-N bağı kuvveti, ligandin elektronegativitesinin artması ile artar, fakat bu, halka bükülmesinin molekülün kararlılığı üzerine neden çok az etkisi olduğunu açıklamaz ve organik tipli elektron delokalizasyonunun etkilerinin neden gözlenmediğini açıklamaz veya bir P-N bağının bükülmesi için gerekli sınır değerin neden düşük olduğunu açıklamaz. 4p orbitalinin büyüklüğü ve yayılmış olması sebebiyle, spektroskopik ölçümler ve fiziksel testleri algılayamayan bir sistem oluşur, fakat bu yayılmışlık π örtüşmesinin zayıflamasına yol açar ve bağ kuvvetinde azalmaya neden olur.

2.2.4.Zwitterionik Fosfazen Modeli

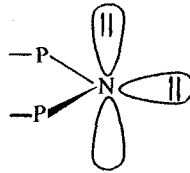
Bir siklotrifosfazen için zwitterionik yapısı, bir elektronun fosfordan azota transferi ile oluşturulur (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Fosfordan azota elektron transferi

Böyle bir model, fosfazenlerdeki fosfor-azot bağlarının neden kısa olduğunu kesin olarak açıklar ve bu, katkıda bulunan atomlar arasındaki elektronegativite farkı (0.9) ile uygunluk göstermektedir. Bu modelde, fosforun 3d orbitallerine ihtiyaç yoktur.

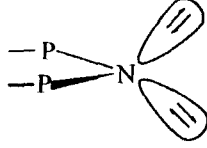
Bunun ötesinde, yüksek polar iskelet yapısı, iyonik belirteçlere karşı reaktivitenin yüksek olduğunu gösterir, fakat bu sadece bir varsayımdır ve deneysel gerçekleri içermez. Bundan başka, azota transfer edilen elektron tahminen, halka düzlemine dik olacak şekilde yarı dolu pz orbitaline kabul edilir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Fosfordan azota transfer edilen elektronun pz orbitaline yerleşmesi

Bu çiftlenmemiş ve radyal çiftlenmemiş orbitaller arasındaki itmeler, tetrahedral düzenlenmesiyle olan bir hibritleşme değişimini destekler (Şekil 2.7). Bu tetrahedral düzenlenmeye, P-N-P bağının 109.5° 'ye daralması da eşlik eder. Bu durum, siklik trimerler ve daha yüksek siklik türler için makul olmayan bir durumdur. Bu modelin

önemli bir değeri vardır, çünkü bu, polar olmayan bir modele kadar uzanan yapılar sahasında bir ekstrem olarak tanımlanır.



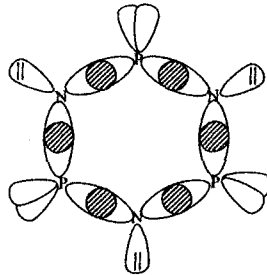
Şekil 2.7. Azot üzerindeki eşleşmemiş elektronlar

2.2.5. $d\pi-p\pi$ Modeli

Fosfazenlerdeki bağlanma için $d\pi-p\pi$ modelinin gelişimi ile ilgili teorinin dayandığı temel tahminler şöyle sıralanabilir:

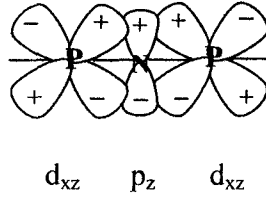
(1) Atomik orbitaller birbirlerini etkilemeyecek gruplara ayrılırlar. Bu gruplarda π orbitallerine, σ orbitallerinden ayrı olarak muamele edilir. Böylece, organik aromatik bileşiklere Hückel Kuralı'nın uygulandığı gibi, π orbitalleri elektron delokalizasyonu için imkan sağlıyorken ve ek moleküler kararlılık sağlıyorken, σ orbitalleri de delokalize olmuş bir çatı gibi şekil alır.

(2) σ bağ çatısı, fosfor ve azot orbitallerinin örtüşmesi sonucu oluşur. Azottan gelen orbitaller iki tane $2sp^2$ lobudur ve fosfordan gelen orbitaller de iki tane $3sp^3$ lobudur. Fosforun kalan iki tane sp^3 orbitali ligand ile σ bağları oluşturur, oysa azotta kalan sp^2 orbitali çiftlenmemiş elektronlar içerir (Şekil 2.8). sp^3 tetrahedralinin kısmen bükülmesini gerektirir, çünkü fosfordaki halka açısı her zaman 109.5° 'den ziyade 120° 'ye daha yakındır.



Şekil 2.8. Fosfor ve azottaki s,p orbitallerinin örtüşmesi

(3) Fosfor-azot arasındaki π bağları, fosforda 3d seviyesinde kalan değerlik elektronları tarafından gerçekleştirilir. Bir $3d_{xz}$ orbitali ile azotun bir elektronlu p_z orbitalinin örtüşmesi, bir $d\pi-p\pi$ bağı oluşturur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Fosfordaki d_{xz} ve azottaki p_z orbitallerinin örtüşmesi

2.3. Fosfazen Bileşiklerinin Yapı Aydınlatma Çalışmaları

2.3.1. IR İncelemeleri

Birçok fosfazen ve fosfazanın bağıl olarak karmaşık moleküller olmaları nedeniyle, bu bileşiklere karakteristik grup frekans kavramı uygulanmıştır ve simetri konuları sebebiyle veya normal koordinat analizleri ile yalnızca basit yapılar analiz edilmiştir.

Fosfazanlardaki P-N σ -bağı için ve fosfazenlerdeki σ - π -bağları için daha büyük olan kuvvet sabiti ve π karakteri kazanan bir σ -bağı gibi artan frekans ile farklı karakteristik IR frekansları tanınabilir. Bu, gerçekte aşırı basitleştirilmiştir. Özellikle siklofosfazenler ve siklofosfazanlar için gözlenen IR bandları, N-P-N biriminin titreşiminden ve halka bükülmesi biçimlerinden meydana gelir.

Siklo- ve polifosfazenler genelde iki tane karakteristik IR bandı gösterirler. Bunlardan biri, bir P-N-P asimetric 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 $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ bandları

kullanılır ve bunu takip eden yorumlar baskın olarak bu spektral bölgelerden bahsederler.

Tablo 2.3'deki listede, karakteristik P-N titreşim frekansları, halka büyüklüklerinin ve süstitüent gurubun bir çeşitlemesi ile gösterilmiştir. Genelde, yalnızca inişli-çıkışlı trendler, bu verilerden türetilmiştir ve detaylı bir karşılaştırma yapılmamıştır. Dört tip yapı bilgisi, gözlemlenmiş eğilimlerden türetilmiştir. Bunlar; 1- polimerizasyon derecesinin artmasıyla, iskelet kuvvet sabitlerindeki bağıl değişimler hakkındaki bilgi, 2-ligand elektronegativitesinin iskelet π karakteri ve bağ kuvveti üzerine olan etkileri hakkındaki veriler, 3- yan grubun sterik etkileri 4- kuvvet sabiti değerlerinin hesaplanması.

Tablo 2.3. Siklo- ve polifosfazenler için karakteristik P-N gerilme titreşimleri

Bileşik	n=3	n=4	n=5	n=6	$\approx 15,000$
$(\text{NPCl}_2)_n$	1218	1315	1298,1354	1325	1230,1275
$(\text{NPClBr})_n$	1190	-	-	-	-
$[\text{NP}(\text{NCS})_2]_n$	1218	-	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{N}_2)]_n$	1200	-	-	-	-
$(\text{NPMe}_2)_n$	1180	1180	-	-	1160
$[\text{NP}(\text{CF}_3)_2]_n$	1205,1300	1216,1412	-	-	1335-1430
$(\text{NPt}_2)_n$	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
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]_n$	1200	1200	-	-	1250
$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2]_n$	1227	1220	-	-	1220
$[\text{NP}(\text{OPh})_2]_n$	1160-1200 1250-1280	1330-1350	-	-	1240
$[\text{NP}(\text{SEt})_2]_n$	1150	-	-	-	-
$[\text{NP}(\text{NH}_2)_2]_n$	1170	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 gibi gruplar olduğu zaman, bu durum bariz bir şekilde farkedilir. Bu etkiyi tetramerdeki delokalizasyonun zenginleşmesi ile halka bağlarının güçlenmesine atfetmek için girişimler yapılmıştır. Bununla birlikte halka büyüklüğündeki artış, daha yüksek frekans titreşimlerine sebep olmaz. Frekans genelde yaklaşık $n=4$ ve $n=6$ arasında veya daha yüksek bir değerde sabit kalır veya azalabilir. Bu frekans kaymaları, karakteristik halka titreşiminin bozulmuş bir halka-gerilme biçimi olması ve monomere benzer bir birimin bir titreşimi olmamasının bir sonucu olarak görünür. Hatta, eğer P-N kuvvet sabiti halka büyüklüğüne bağlı ise, halka büyüklüğünün artması ile titreşim frekansı azalmalıdır.

2.3.2. Kütle Spektrometresi

Bir siklofosfazen serisinde değişik homologların kararlılığı hakkındaki anlamlı bilgiler, pozitif-iyon kütle-spektrometresi verilerinin analizlerinden türetilabilir ve iyonizasyon potansiyelleri elde edilebilir. Siklik klorofosfazen katyonları, özellikle zincirlere göre daha kararlıdır. Bundan dolayı, siklik türler (NPCl₂)₃₋₅, parçalanma sırasında çift halka yapısında kalma eğilimindedirler, fakat (NPCl₂)₆ bileşiği, siklik trimere parçalanır, (NPCl₂)₇ bileşiği ise trimer ve tetrameri verir ve (NPCl₂)₈ bileşiği de trimer, tetramer ve pentameri vermek üzere parçalanır. (NPCl₂)₆₋₈ gibi daha yüksek siklik türler de, yoğun siklik katyonları verirler. (NPCl₂)_{3ve4} için çift-elektron iyonunun bağlı bolluğu, tek elektron iyonununkinden daha büyüktür. Çift-elektron iyonu, birden daha fazla veya daha az klor atomuna sahip tek-elektron iyonlarından daha fazla bolluğa sahiptir. Bunun açıklanması, σ-bağ sistemindeki sp² fosfor orbitallerinin daha etkin bir şekilde örtüşmelerine dayandırılarak yapılmaktadır.

İyonizasyon potansiyelleri, bilinen elektron çarpma kütle spektrometresi ve fotoelektron spektroskopisi ile ölçülmüştür. Tablo 2.4'de ölçülmüş değerler liste halinde verilmiştir. Bir elektronun ligandlardan değil de iskelet π-sisteminden koptuğu, birinci iyonizasyon potansiyellerinin incelenmesiyle anlaşılabilir.

Tablo 2.4. Siklofosfazenlerin birinci iyonlaşma potansiyelleri

Bileşik	I.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Kaynak	Bileşik	I.İyonizasyon Potansiyeli (eV)	Kaynak
(NPCl ₂) ₃	10.26	154	[NP(OMe) ₂] ₃	9.29	154
(NPCl ₂) ₄	9.80	154	NP(OMe) ₂] ₄	8.83	154
(NPCl ₂) ₅	9.83	154	NP(OPh) ₂] ₃	8.83	154
(NPCl ₂) ₆	9.81	154	NP(OPh) ₂] ₄	8.70	154
(NPCl ₂) ₇	9.80	154	NP(NMe ₂) ₂] ₃	7.85	154
N ₃ P ₃ Cl ₅ Br	9.38	152	NP(NMe ₂) ₂] ₄	7.45	154
N ₃ P ₃ Cl ₄ Br ₂	9.80	152	(NPM ₂) ₃	8.35	154
N ₃ P ₃ Cl ₃ Br ₃	9.72	152	(NPM ₂) ₄	8.35	154

Paddock, Mitchell ve çalışma arkadaşları, çift d π -p π sistemine dayanarak iyonizasyon potansiyel verilerini açıklamışlardır. Elde edilen deneysel gerçeklere aşağıda belirtildiği şekilde açıklama getirmeye çalışmışlardır [Allcock, 1972].

(1) (NPX₂)_{3,4} yapısı için birinci iyonizasyon potansiyelleri, X=NMe₂ < Me < OPh < OMe < Br < Cl < OCH₂CF₃ < F düzeninde artar. Bu düzen kabaca ligandların elektronegativitesinin artmasını takip eder.

(2) Siklik tetramerler, siklik trimerlere göre daha düşük iyonizasyon potansiyellerine sahiptirler. Bu nedenle, katyon oluşumu sırasındaki elektronun uzaklaştırılması, bağ yapmamış bir elektron çiftinden ziyade bağ yapmış bir orbitalden yapılmalıdır.

(3) Florofosfazenlerin homolog serilerinde (NPF₂)₃₋₈ iyonizasyon potansiyelleri değişimlidir. Tek sayıda monomer birimine sahip türler, çift sayıda monomer birimine sahip türlere göre daha yüksek değerlere sahiptirler.

(4) Klorofosfazen serilerinin iyonizasyon potansiyellerinde böyle bir değişim meydana gelmez. Tetramer, pentamer, hekzamer ve heptamer benzer iyonizasyon potansiyellerine sahiptirler ve bunların hepsi trimerden daha düşük değerler gösterirler.

(5) $(\text{NPCl}_2)_3$ bileşiğine bir brom atomunun katılmasıyla iyonizasyon potansiyelinde kayda değer bir azalma gözlenmesine rağmen buna ilaveten katılan diğer bir brom atomunun etkisi oldukça azdır.

Klorofosfazen serilerindeki iyonizasyon potansiyellerinde herhangi bir değişimin olmaması, tetramer ve muhtemelen heksamer ve de heptamerin büküldüğünü düşündürebilir. Halka bükülmesi, π' ve π etkileşimleri arasındaki farkın net bir şekilde görülmesini engeller ve bu, birinci iyonizasyon basamağında elektronun bir $d\pi-p\pi$ molekül orbitalinden ziyade, yalnızca azotun atomik orbitallerinden oluşmuş bir molekül orbitalinden kopmasını destekler. Benzer düşünceler, düzlemsel trimerler ve bükülmüş tetramerler arasındaki genel farklılıkları da açıklayabilir [Allcock, 1972].

2.3.3. Nükleer Manyetik Rezonans

Fosfor-azot kimyasında NMR spektroskopisi önemli bir yapı tayin metodudur. ^{31}P çekirdeği $1/2$ spinine sahip olduğu için kolayca çalışılabilir ve yan guruplarda hidrojen veya flor ($I=1/2$) çekirdeğinin bulunması, yapı yorumlarında 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. Bunların her ikisi de her bir NMR tekniği tipi için gözönünde bulundurulabilir.

NMR spektroskopisi, diğer siklofosfazenlerin yapılarını tayin etmek için de yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Özellikle dimetilamino türevleri detaylı olarak ^1H ve ^{31}P NMR metodları ile çalışılmıştır ve fenil, metoksi, etoksi, trifluoroetoksi, izopropoksi, fenoksi, merkapt, amino ve fluoro türevleri de yapısal olarak NMR teknikleri ile tanımlanmıştır [Allcock, 1972].

2.3.3.1 ^{31}P NMR Kaymaları

Fosfazen kimyası alanında sonuçlanan çalışmalarda elde edilen yeni fosfazen türevleri için yapılan ^{31}P NMR incelemelerinde elde edilen kimyasal kayma değerleri yayınlanmıştır. Yayınlanan bu değerlerden bazı bileşikler için seçilmiş değerler Tablo 2.5’de verilmiştir. Tabloda %85’lik fosforik asit veya trietilfosfata göre bağlı kimyasal kaymalar verilmiştir [Allcock 1972].

Tablo 2.5. Bazı fosfazenler için ^{31}P NMR kimyasal kayma verileri

Gurup	Bileşik	^{31}P kayması (ppm)
PCl_2	$(\text{NPCl}_2)_3$	-20
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{NH}_2$	-20.4
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NH}_2)_2$	-18.3
PCl_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{NMe}_2)$	-20.5
$\text{PCl}(\text{OMe})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OMe})$	-16.7
$\text{PCl}(\text{OEt})$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OEt})$	-13.6
$\text{PCl}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$	-16.5
PPh_2	$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Ph}_2\text{-gem}$	-20.6
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2$	$[\text{NP}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_2]_3$	-17.7

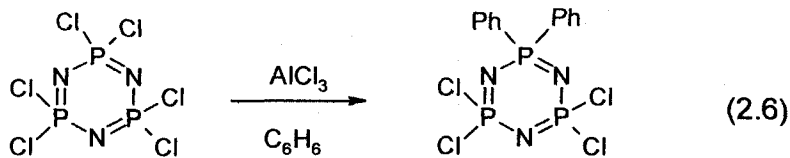
2.3.3.2. Proton Kimyasal Kaymaları

Bir fosfazenin yan grubundaki bir proton ile kimyasal kayma arasındaki ilişki, yan grup içindeki çevrenin karakteristiğidir. Örneğin, siklik trimerler için bir NMe_2 ligandında bulunan protonlar, $\tau = 7.27$ ’den 7.79’a kadar değişen bir bölgede karakteristik kimyasal kaymalar gösterir. Diğer 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

2.4.Friedel-Crafts Sübstitüsyonları

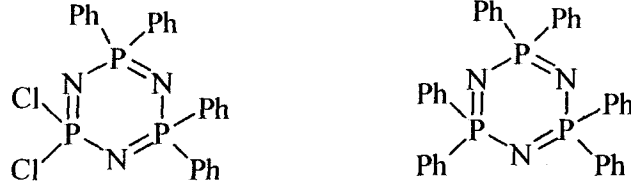
2.4.1. Reaksiyon Özellikleri

2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien molekülünün sentezi, ilk defa Bode ve Bach tarafından heksaklorosiklotrifosfazatrien ile benzenin, alüminyum klorür varlığında etkileştirilmesiyle yapılmıştır [Bode,1942] (2.6).



Shaw ve çalışma arkadaşları, iki fenil grubundan daha fazlasının bağlanması için daha farklı reaksiyon şartlarının gerektiğini göstermişlerdir [Shaw 1959]. Örneğin, difenil türevi ,1:2 mol oranında heksaklorosiklotrifosfazatrien ve alüminyum klorür karışımının bir-kaç gün geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılmasıyla %25-40 verim ile elde edilir. Alüminyum klorürün daha fazla oranda kullanılması verilen bu reaksiyon süresinde verimi artırmaz, fakat toz alüminyum veya trietilaminin eklenmesinin, arilasyon hızını arttırdığına dair kanıtlar mevcuttur. Geminal-tetrafenil

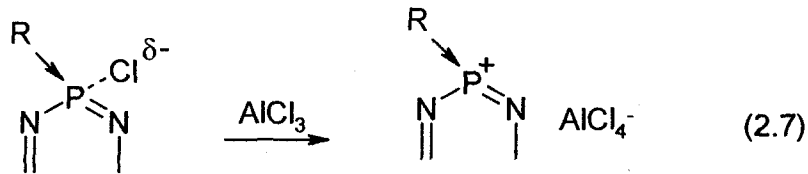
bileşiğinin %41 verimle ve beraberinde %16 verimle difenil ürününü elde etmek için altı haftalık bir reaksiyon süresi gerekir. Tetrafenil türevi elde etmek için, altı haftalık Friedel-Crafts reaksiyonunda başlangıç maddesi olarak difenil bileşiği kullanıldığında verim yükseltilebilir ve hekzafenilsiklotrifosfazen bileşiği de %6'lık verimle elde edilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Gem-tetrafenildikloro- ve hekzafenilsiklotrifosfazatrien bileşikler

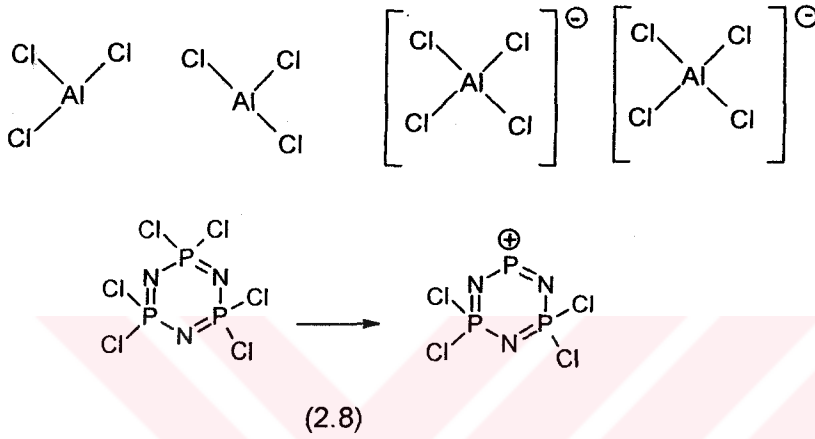
2.4.2. Friedel-Crafts Arilasyonunun Mekanizmaları

Bu işlem için önemli bir mekanizma, şu şekilde açıklanabilir: (a) $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in arilasyonu sırasında mono-, tris- veya pentakis-aril türevlerinin oluşmaması, (b) sübstitüsyonun geminal yoldan yürümesi, (c) geminal-difenil veya tetrafenil gruplarının ardışık arilasyon üzerindeki hız geciktirme etkisi Ph-P-Cl birimindeki bir fenil grubunun, Cl-P-Cl grubundaki bir klor atomundan daha etkili olduğu görülür. Bu durum da, elektronun bir liganddan (bu durumda fenil) karşılanmasının, P-Cl bağının elektronları ile klorun ayrılmasını desteklediğini gösterir (2.7).

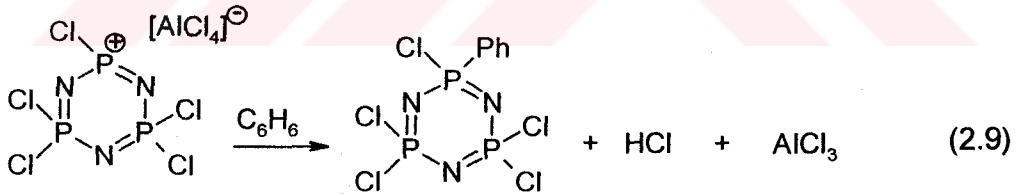


Alüminyum klorür katalizörü, bu reaksiyon için çok gereklidir, hatta yüksek sıcaklık reaksiyonları için bile eğer katalizör olmaz ise; $(\text{NPCl}_2)_3$ nicel olarak benzen çözeltisinden tekrar geri kazanılabilir. Katalizörün fonksiyonu, diğer Friedel-Crafts

reaksiyonlarındaki gibi, fosfor üzerinde elektrofilik bir bölge üretmek için klor iyonunun fosfordan uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktır. Bu adımda farklı araştırmacılar tarafından iki alternatif yorum önerilmiştir. Birincisinde, yapısı $N_3P_3Cl_6 \cdot 2AlCl_3$ olan kompleksin izolasyonunun ve reaksiyon stokiyometrisinin kanıt olarak verilmesidir ki, burada iyonize olmuş fosfazenyum yapısı (2.8) reaktif bir ara üründür.



Fosfazenyum, bir aromatik molekül üzerine elektrofilik saldırı yapar. Hidrojen klorür ve alüminyum klorür serbest kalır (2.9).

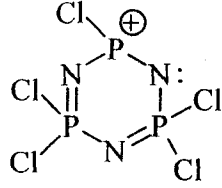


Fosfazenyum tipi ara ürünler, fenil ve tersiyer-amino fosfazenlerin alüminyum klorürün varlığındaki *cis-trans* izomerizasyonunun sebebini izah eder.

Katyonun büyüklüğü ve fosfazen halkasının elektronik karakteristikleri, reaksiyonun yavaş olmasına sebep olmaktadır. Bundan dolayı, fosfazenyum gibi türlerin benzen üzerine saldırısı, yapıya büyük hacimli fenil gruplarının eklenmesinden dolayı yavaştır. Bir farklı yorum, fosfazenyum elektrofilliğinin, pozitif yükün



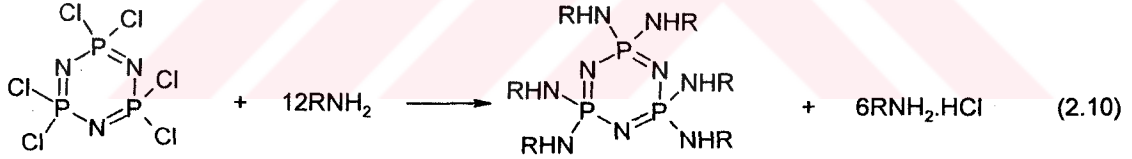
dağıtılması ile azaltılması şeklinde yapılabilir. Bunun nedeni, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi azotun ortaklanmamış elektronlarının etkisidir [Allcock, 1972].



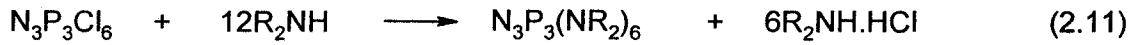
Şekil 2.11. Fosfazenyum katyonu

2.5. Halofosfazenlerin Aminolizi

Halofosfazenler, primer ve sekonder aminler ile hidrojen halojenür ayrılması şeklinde reaksiyona girerler ve amino süstitüe fosfazenleri oluştururlar. Nitekim, amonyak yada primer aminler, heksaklorosiklotrifozfazen ile aşağıda gösterildiği (2.10) gibi etkileşime girerler.



Aminin aşırısı çoğu kez hidrohalojenür tutucusu olarak davranır. Benzer şekilde dimetil amin veya piperidin gibi sekonder aminler de halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile yer değiştirerek aminofosfazenleri oluştururlar (2.11).



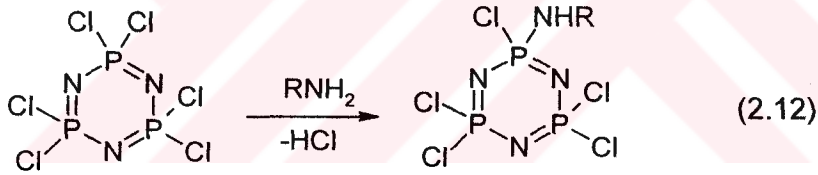
Reaksiyonların çoğu içinde aminhidroklorürün çözünmeyeceği bir çözücüde yapılabilir. Ayrıca reaksiyonlar sıvı amin hatta heterofaz (su-organik) çözücü ortamında da yapılabilir.

2.5.1.Sübstitüsyona Aminin Etkisi

a)Dallanmamış Alkil Aminler

Genellikle dallanmamış primer alkil aminler, $(\text{NPCl}_2)_3$ 'deki bütün halojen atomları ile yer değiştirmeye isteklidirler. Örneğin oda sıcaklığının altında metil aminin aşırısı ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonu hızlıdır ve heksakis metil amino türevi $[\text{NP}(\text{NHMe})_2]_3$ oluşur. Benzen veya eterde $(\text{NPCl}_2)_3$ ile n-propilamin, n-bütilamin, n-pentilamin ve n-heksilamin reaksiyonları benzer sonucu vermektedir [Shaw ,1976].

Bununla birlikte, reaksiyon şartları yeteri kadar ılıman ise; özellikle halojenli fosfazenlerin aşırısında kısmi sübstitüe aminohalofosfazenler izole edilebilir. Örneğin dietileter-su ortamında n-pentilamin, n-bütilamin, n-propilamin, etilamin, metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 1:2 mol oranında reaksiyona sokulursa, mono amino penta kloro türevleri hazırlanabilir (2.12).



Metilamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ 'in reaksiyonları non-geminal ve geminal mekanizmaların her ikisini de izlemektedir ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{NHMe})_2$ 'nin üç izomeri elde edilmektedir. Lehr , bunların geminal izomer trans (E.n:128°C), non-geminal trans izomer (E.n:103°C) ve non-geminal cis izomer (E.n: 149°C) olduğunu göstermiştir [Lehr 1967].

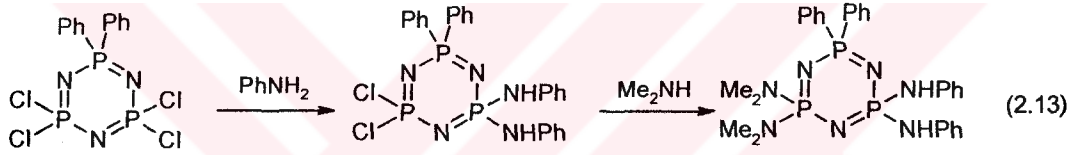
b) Dallanmış Pirimer Alkil Aminler

İzopropilamin, izobütilamin, sekonder-bütilamin ve sikloheksilamin ile heksaklorosiklotrifosfazatrien geri soğutucu altında benzenin kaynama noktasında ısıtılarak reaksiyona sokulursa bütün klorlar yerdeğştirir [Shaw ,1976].

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

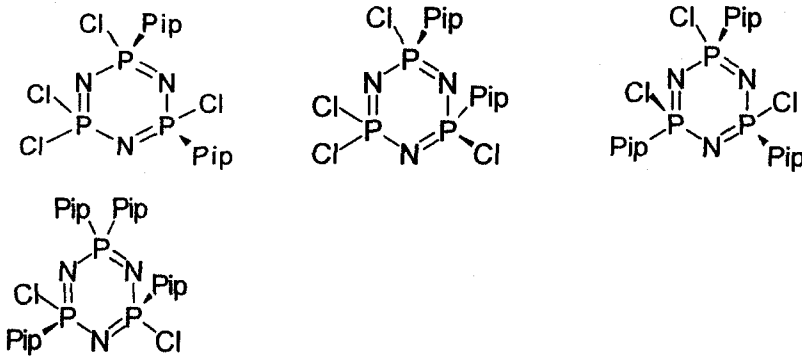
c) Aromatik Primer Aminler

p-Toluidin, p-kloroanilin, p-metoksianilin ve m-triflorometilanilin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyona sokulduğunda bütün klor atomları yer değıştirir. 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazenin ilk önce anilin daha sonra dimetilamin ile reaksiyonu sonucu geminal ürün oluşur (2.13).



d) Siklik Sekonder Aminler

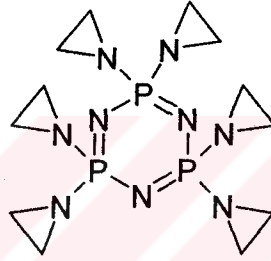
Piperidin ile trimer reaksiyon şartlarına bağılı olarak non-geminal-cis-bis , non-geminal-trans-bis, non-geminal-trans-tris, non-geminal-cis-tetrakis ve heksametil türevi ürünleri oluştururlar (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile piperidin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler

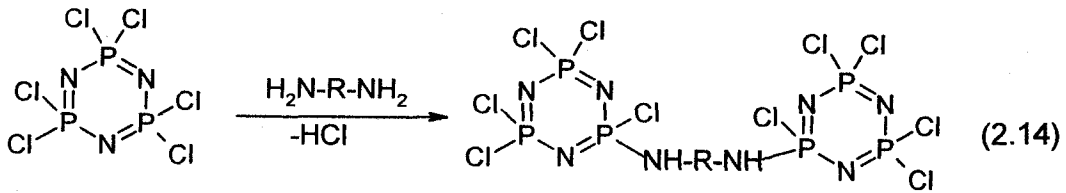
Kropacheva ve çalışma arkadaşları $(\text{NPCl}_2)_3$ ile pirolidin ve morfolinin reaksiyonlarını incelemişlerdir. Benzen veya eterde morfolin ile, sıcaklığın artırılması ve morfolinin konsantrasyonunun büyütülmesi ile bir mono, iki bis, iki tris, iki tetrakis, bir pentakis ve bir heksakis morfolin türevi hazırlanması mümkündür [Kropacheva 1962, Kropacheva 1966].

$(\text{NPCl}_2)_3$ ile etilenimin (aziridin) reaksiyonları detaylı olarak çalışılmıştır. Böcek chemosterilant'ı olarak heksakis(aziridin)siklotrifosfazien (Şekil 2.13) büyük miktarlarda hazırlanmaktadır.



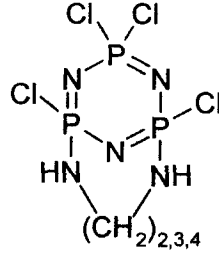
Şekil 2.13. Heksakisaziridinsiklotrifosfazatrien

Alifatik diaminler ile trimerin reaksiyonundan köprülü ürünler elde edilir (2.14).



Bu reaksiyonun sonu siklomatriks polimerlerin oluşumuna yöneliktir. 4,4'-diaminodisikloheksilmetan, heksametilendiamin, pentametilendiamin, m- ve p-fenilendiamin ile köprülü bileşikler oluşur.

Nitekim, etilendiamin, 1,3-propilendiamin ve 1,4-bütilendiamin ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyonunda aynı halkada iki fosfor atomu arasında meydana gelen siklizasyon ile "ansa" tipi bileşikler oluşmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile diaminlerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa tipi bileşik

2.5.2. Aminoliz Reaksiyonuna Diğer Sübstitüentlerin Etkisi

Fosfazen halkasındaki halojen atomlarının reaktifliğine geminal fenil sübstitüentlerin etkisi araştırılmıştır. Verilen amin ile fosfazenin reaktifliğinde $(\text{NPCl}_2)_3 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_2\text{Cl}_4 > \text{N}_3\text{P}_3\text{Ph}_4\text{Cl}_2$ sırasında keskin bir azalma olduğu bulunmuştur. Bu, fenil gruplarının kuvvetli sterik etki göstermesi ve elektron çekme özelliklerine dayandırılarak açıklanmıştır.

2.5.3. Aminolize Sıcaklık ve Çözücünün Etkisi

Siklofosfazenlerin aminolizinde oldukça detaylı çalışma olmasına rağmen, sübstitüsyon mekanizmasına yada halojenin yerdeğiştirmesine, reaksiyon hızına, reaksiyon çözeltisinin etkisi hakkında oldukça az bilgi vardır. Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, ksilen, toluen veya benzen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter yada THF gibi eterler, yada benzen-su karışımı gibi heterofaz sistemleridir. İdeal olarak, reaksiyon süresince oluşan amin hidroklorürün çözünmeden kaldığı, ancak aminofosfazenin çözündüğü bir çözücü sistemi seçilmelidir. Çoğu kez çözücü donma noktası veya kaynama noktası temel alınarak seçilmektedir. Farklı çözücülerde klorürün yerdeğiştirmesi ile ilgili çalışılmış örnekler vardır. Bunlar

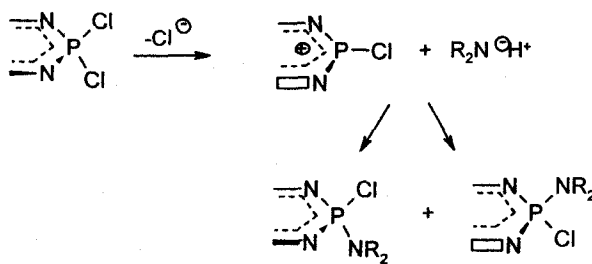
da farklı sonuçlar vermişlerdir, fakat bu farklılıkların değişik reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yüksek reaksiyon sıcaklıkları, süstitüsyon hızına etki eder ve amin grupları ile yerdeğıştiren halojen atomu sayısını artırır. Bundan dolayı , düşük reaksiyon sıcaklıkları mono ve bis amino türevlerinin oluşması için en iyi şartları sağlıyor iken özellikle büyük hacimli süstitüentler için bütün halojen atomlarının yerdeğıştirmesi yüksek sıcaklıklarda olur.

2.5.4.Hidrohalojen Tutucusunun Etkisi

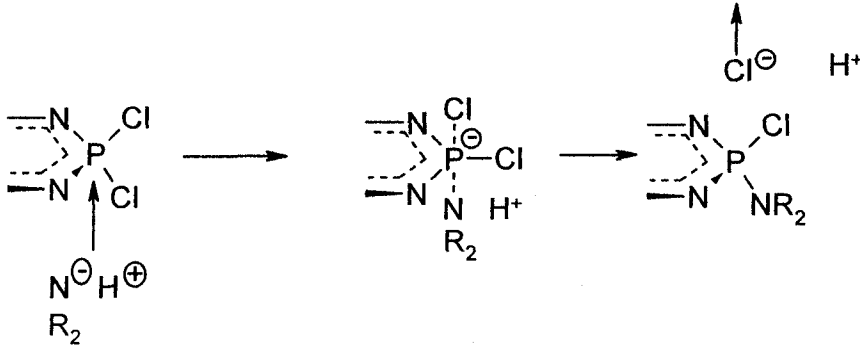
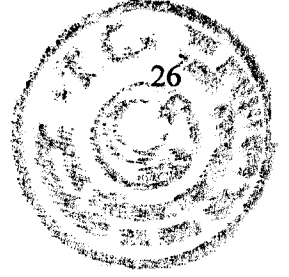
Hidrohalojenür tutucusu olarak çoğu reaksiyonlarda aminin aşırısı kullanılır. Fakat, çok az durumda ve özellikle nükleofilin zayıf baz olması durumunda HCl uzaklaştırıcısı olarak trietilamin kullanılır. Su-organik heterofaz sistemlerinde, sulu alkali hidroksitler de kullanılabilir.

2.5.5.Reaksiyon Mekanizması

Süstitüsyon reaksiyonu iki farklı mekanizmayla da gerçekleşebilir. Bunlar; reaksiyonun bimoleküler tipi S_N^2 yada aminin saldırısından önce halojenin iyonizasyonunu içeren S_N^1 tipidir (Şekil 2.15). Mekanizmanın eş zamanlı bimoleküler tipi dört koordinasyonlu fosfor kimyasında iyi bilinir. Mekanizma trigonal bipramidal geçiş durumunun oluşması ile karakterize edilir ki, bu durum klor iyonunun fosfordan dissosyasyonu (ayrılması) ve bunu takiben katyon üzerine hızlı amin saldırısını içerir (Şekil 2.16).



Şekil.2.15. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^1 tipi reaksiyon mekanizması



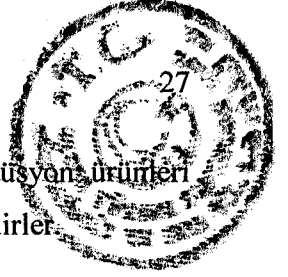
Şekil 2.16. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile aminlerin S_N^2 tipi reaksiyon mekanizması

Eğer halofofazenin aminolizi S_N^2 tipi mekanizma izliyorsa, amin ile fosfordaki bir halojen atomunun yer değiştirmesi aynı fosfor atomuna ikinci bir amin molekülünün saldırması eğilimini azaltmaktadır. Fosfora aminin indüktif elektron vermesi ve fosforun dz^2 orbitallerine azotun ortaklanmamış elektronlarının göçünü içeren π etkilerinin her ikisi, fosfordaki elektron yoğunluğunu artırır ve buda nükleofilik saldırıyı geciktirir (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Bir halosiklofosfazenin aminolizinde indüktif yükler

Hacimli amin grupları ile oluşan sterik etki de fosfor atomuna nükleofilin yanaşmasını yavaşlatır. Nitekim, non-geminal süstitüsyon yolu, çoğu aminler ve özellikle kuvvetli elektron veren yada hacimli amin üniteleri için gözlenmektedir. Sadece en küçük boyuttaki zayıf aminlerin geminal süstitüe ürünler oluşturması beklenir. Eğer, S_N^1 tipi mekanizma meydana gelirse, fosfor atomundan bir halojen atomunun iyonlaşması, aynı fosfor atomunda bir elektron verici süstitüentin varlığı



durumunda daha kolaylaşır. Çoğu durumda daha çok geminal sübstütüsyon ürünleri oluşmaktadır ve bunlar amindeki sterik etkiye karşı duyarsız olabilmektedirler. Aminoliz reaksiyonları için şu gerçekler özetlenebilir:

Geminal sübstütüsyon mekanizması $(\text{NPCl}_2)_3$ ile aziridin, anilin, tert-bütülin ve amonyak reaksiyonlarından elde edilen veriler ile belirlenir.

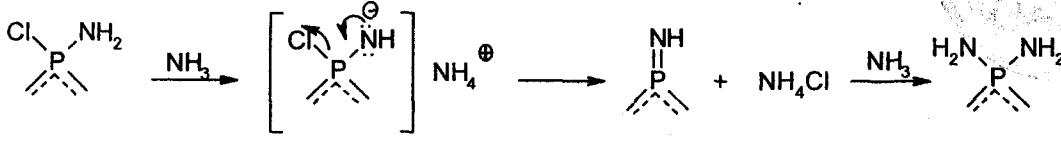
Non-geminal mekanizmalar dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, N-metil anilin ile klorofosfazen reaksiyonlarında baskındır ve dietilamin ile klorofosfazenlerin reaksiyonlarında da görülebilmektedir.

Metilamin ve izopropilamin geminal ve non-geminal ürünlerin her ikisini de vermektedir.

Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, non-geminal trans sübstütüsyonu, cis'e göre çok daha fazla oluşur.

Deneysel faktörler dikkate alındığında yukarıda şematize edilen basit mekanistik seçeneklerin yetersiz kaldığı açıktır. Nitekim non-geminal reaksiyon yolu piperidin yada dimetilamin gibi hacimli, kuvvetli elektron verici aminler ile gözleniyor olmasına rağmen, bu tartışılabilir. Aziridin küçük boyutta ve zayıf bazlık göstermesinden dolayı geminal bağlanır. Büyük hacimli ve çoğu kuvvetli elektron veren aminlerden biri olan tert-bütülin geminal sübstütüsyon yapar. Gerçekte, primer aminler, onların nükleofillğine yada büyüklüğüne bakmaksızın geminal sübstütüsyonu tercih ederler.

Aşağıda gösterilen iki mekanizma, özellikle tert-bütülin ve amonyak ile geminal sübstütüsyon için önerilmiştir. Moller; amonyak ile $(\text{NPCl}_2)_3$ reaksiyona girdiğinde başlangıçta monoamin türevin, (asla izole edilememiştir) bir protonunu amonyağa verdiğini ve imin ara ürün bileşiği oluştuğunu, daha sonra da amonyak ile hızlı reaksiyon vererek geminal diamino ürünler oluştuğunu önermiştir [Moller 1967] (Şekil 2.18).



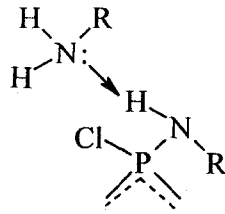
Şekil 2.18. Amonyanın Trimer ile Olan Reaksiyonu

Shaw; ter-bütülin ile geminal süstitüsyon için benzer bir mekanizma önermiştir [Shaw 1965](Şekil 2.19).



Şekil 2.19. ter-bütülin ile süstitüsyon

Böyle bir proses S_N^1 tipi mekanizmanın özelliklerini gösterir. Diğer bir seçenek şu şekilde gerçekleşebilir; saldıran bir nükleofil ve aşağıda yapısı gösterilen yeni hazırlanan bir grup arasında koordinasyon olur, ki böylece nükleofilin geminal saldırısı meydana gelir.



Dimetilamin veya piperidin ile $(N\text{P}Cl_2)_3$ 'deki üç klor yada iki klor atomunun yerdeğiştirmesi non-geminal mekanizma ile olur ki, oluşan ürünler trans'dır. Shaw, bunun nedeni hakkında bir açıklamayı "cis" etkiyi göz önünde bulundurularak yapmıştır [Shaw 1965, Shaw 1966]. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, trans-

sübstitüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino grubundan tercihli olarak bir cis-non geminal klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece Şekil 2.20'de gösterildiği gibi cis halojende kısmi negatiflik oluşur.



Şekil 2.20. Amindeki elektronların cis-halojenine transferi

Bir elektron verici (amino grup) ve bir elektron alıcının (halojen) planlanan prosese katkıda bulunduğu durumda bu etkinin çok büyük olduğu farz edilir. Nitekim, aminoliz S_N^2 mekanizmasıyla oluyorsa, saldıran grup nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı trans-diamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.

Halojenin yer değiştirme kolaylığı ve klor atomlarının çoğunun yer değiştirmesi aminin yapısı dikkate alınarak hazırlanan reaksiyon şartlarına bağlıdır. Örneğin, dallanmamış reaktiflere göre büyük hacimli aminlerin (özellikle ter-bütülin) bütün klor atomları ile yer değiştirmesi için oldukça zor şartlar gerekmektedir. Baziklik ölçümleri, alkil amino sübstitüentlerin (özellikle dimetilamino grupları) iskeletteki azot atomuna kuvvetli bir şekilde elektron verdiğini ve amin ile daha fazla halojen atomunun yer değiştirdiğini göstermiştir. Bu oldukça büyük etkidir. İskelet atomlarındaki büyük elektron yoğunluğunun, nükleofilin yaklaşmasını geciktirmesinden dolayı, reaktifliğin azalması ile aminin sübstitüsyon derecesinin de artması beklenebilir. Fenil sübstitüe fosfazenler amino sübstitüe fosfazenlerden daha zayıf bazdırlar, fakat bunlar $(N\text{P}Cl_2)_3$ 'den daha kuvvetli bazdırlar. Bundan dolayı aminoliz reaksiyonları $(N\text{P}Cl_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Ph_4Cl_2$ şeklinde azalır. Buna rağmen $(N\text{P}Cl_2)_3$ 'deki halojen atomları ile amin gruplarının yer değiştirmesi sonucu halkadaki elektron yoğunluğu artar, ki buda S_N^1 tipi reaksiyonda geriye kalan halojen atomlarının iyonizasyonunu sağlar.

Buradan da monokloropentakis amino trimerlerin izolasyonunun oldukça zor olduğu anlaşılmaktadır.

2.6. Fosfazen Bileşiklerinin Alkoksi ve Ariloksi Türevleri

2.6.1. Alkoksi- ve Ariloksifosfazenlerin Genel Özellikleri

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

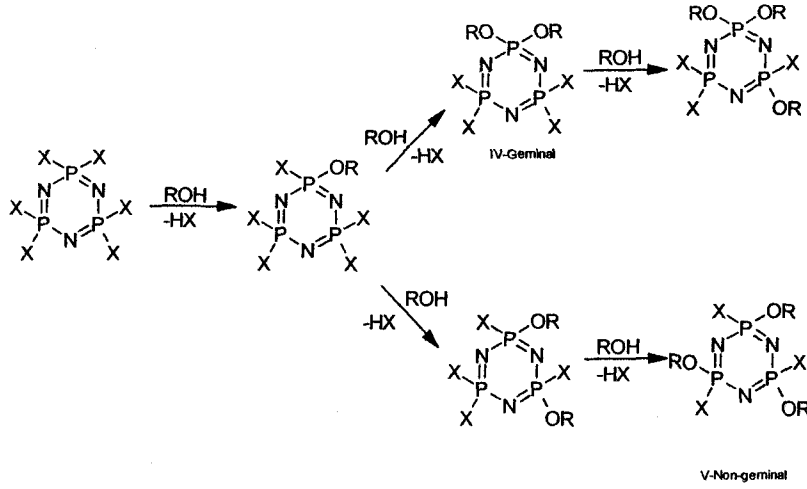
Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenlerin çoğunluğu kararludur ve organik çözücülerde çözünebilir beyaz kristal katılardır. $[NP(OEt)_2]_3$, $[NP(Obu^i)_2]_3$, $[NP(OMe)_2]_5$, $[NP(OMe)_2]_7$ gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır.

Daha önce açıklandığı gibi, hekzafenoksisiklotrifosfazatrien, $[NP(OPh)_2]_3$ hidrolize ve sıcaklığa karşı oldukça kararludur ve bu davranış çoğu ariloksifosfazenin karakteristik özelliğidir. Floroalkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldığında, siklofosfazanlara dönüşürler ve bunlar hidrolize karşı ariloksi bileşiklerinden daha duyarlıdır. Alkoksi türevlerinin çoğu oda sıcaklığında açıkta bırakıldığı zaman oldukça kararludur ve floroalkoksifosfazenler doğal hidrolize ve ısıya karşı müstesna şekilde kararludur. Beş üyeli halkalı grup fosfora atak yaptığı zaman çözücünde hidroliz gerçekleşir, fakat fosfor atomu üzerinde spiro olarak düzenlenerek altı ve yedi üyeli halka sistemi oluşturan türevler hidrolitik kararlılık gösterir. Hekzametoksisiklotrifosfazatrien, $[NP(OMe)_2]_3$ suda çözünür [Allcock, 1972].

2.6.2. Süstitüsyona Nükleofilliğin Etkisi

Klorosiklotrifosfazatrienlerde klorların yerdeğiştirmesi dallanmamış alkoksi gruplarında, fenoksi ve dallanmış alkoksi gruplarından daha hızlı meydana gelir. Bununla birlikte eğer stokiyometri doğru seçilirse ve reaksiyon şartları ılımlı olursa kısmi süstitüe türevler hazırlanabilir. Nükleofilin sterik büyüklüğü halojenin yer değiştirme derecesinde etkilidir.

Halkalı veya polifosfazenlerde fosfor üzerinde sübstütüsyon ya geminal yada non-geminal yolla gerçekleşebilir (2.15).



2.15

Ayrıca non-geminal sübstütüsyon ürünü *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin oluşumuyla sonuçlanabilir (Şekil 2.21) .



Şekil 2.21. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende non-geminal sübstütüsyonla *cis*- ve *trans* izomerlerin oluşumu.

Alkoksi ve ariloksi sübstütüsyon stereokimyası ve deney koşullarının incelenmesi bu reaksiyonlarının açıklanmasına yardım eder. Klorların yerdeğiştirme mekanizmaları hakkında ilave bilgi, halka üzerinde halihazırda bulunan sübstütüentlerin gösterdikleri etkilerden elde edilebilir.



Şekil 2.22. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien bileşiğinin fenillenme feaksiyonu sırasında açığa çıkan yan ürünler.

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw çözücü olarak alkol kullanıldığında alkoksit iyonlarını kullanarak geminal türevlerin, $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$ alkollere reaksiyonlarını incelemiştir. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, n-propoksit ve izopropoksit iyonları kullanılmıştır. Sonuçlar; $(NPCl_2)_3 > N_3P_3Cl_4Ph_2 > N_3P_3Cl_2Ph_4$ sırasıyla süstitüsyon kolaylığının azaldığını göstermiştir. Yani fenil grupları bitişikteki fosfor atomlarında süstitüsyon reaksiyonunu geciktirir. Bununla birlikte bu reaksiyonlarda Şekil 2.22 gösterilen bileşiklerin de yan ürünler olarak oluştuğu bildirilmiştir [Fitzsimmon, B.W., and Shaw, R.A. 1964].

Görünüşte, non-geminal diamino grupları bitişikteki klor atomlarının floro alkoksi birimleri ile yer değiştirmesinde ciddi olarak etkide bulunmaz. Örneğin trifloroetanol, 2,2,4,4-tetrafloro-n-propanol, 2,2,4,4,4-pentafloropropanol, 2,2,4,4,5,5,5-heptaflorobutanol, 2,2,4,4,5,5-hekzaflorobutanolün sodyum tuzları ile 1,3-diamino-1,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonunda bütün halojen atomlarının yer değiştirdiği gözlenmiştir.

Bir halosiklofosfazen üzerine aynı anda iki nükleofilin etkide bulunduğu bir çok örnek reaksiyondan bahsedilmektedir. Örneğin trifloroetanol ve m-florofenolün eşit miktardaki sodyum tuzları ile hekzaklorosiklotrifosfazatrienin aynı anda etkileştirilmiştir. Detaylı olarak moleküler düzenlemenin tayin edilememesine rağmen, son ürünün trifloraetoksi grubunun üç dört katı kadar ariloksi içerdiği bulunmuştur.

Butanolde hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile sodyumfenoksitin etkileşmesinde sodyumbutoksit ve sodyumfenoksit arasında substrat için bir rekabet reaksiyonu oluşur. Her birinin bağıl miktarları bildirilmemesine rağmen final ürününde fenoksi ve butoksi süstitüentlerin her ikisinin de bulunduğu tespit edilmiştir [Allcock, 1972].

2.6.3.Çözücünün Etkisi

Bu tip süstitüsyon reaksiyonları için yaygın olarak susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietileter, tetrahidrofuran, diokzan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil-etil

keton, dimetilformamid, florokarbon-t-butilamin, piridin ve sübstütüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir.

Reaksiyon için çözücü seçilirken birkaç önemli husus hesaba katılmalıdır. Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için sübstütüsyon reaksiyonunda susuz şartlar sağlanmalıdır. Çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran, diokzan, dimetilformamid ve piridin gibi hidrofilik çözücüler ve reaktif olarak kullanılan alkoller kullanmadan önce iyice kurutulmalıdır. Baz olarak katı potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanıldığı zaman reaksiyon ksilen, benzen, toluen gibi çözücülerin kaynama sıcaklığında yapılır. Çünkü reaksiyon sırasında oluşan su distilasyonla hızlı bir şekilde uzaklaştırılır. Suyun reaksiyon ortamından bu şekilde uzaklaştırılması reaksiyonu beklenmedik şekilde etkileyebilir. Bu yüzden benzen içerisinde $N_3P_3Cl_4Ph_2$, fenoksillendiği zaman cis-nongeminal, $N_3P_3Cl_2Ph_2(OPh)_2$ izomeri oluşur. Ancak reaksiyon tetrahidrofuranda yapıldığı zaman su tetrahidrofuranla azetrop oluşturur ve uzaklaşmaz. Böylece cis ve trans izomerlerin her ikisi de meydana gelir.

İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyumalkoksit, ariloksit çözülebildiği fakat sodyum klorürün çözülmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu özelliklere sahiptirler.

Reaksiyon hızı ve mekanizması üzerine çözücünün etkisini belirlemek kolay değildir. Ancak daha polar çözücülerin, alkoksit ve ariloksit iyonlarını iyonizasyona uğratarak, sübstütüsyon hızını arttıracaklarını var saymak mantıklı görünür. Genel olarak sübstütüsyonun kolaylığı sistemin şu şekilde değişmesiyle azalır. $100^{\circ}C$ 'den yüksek sıcaklıklarda Dimetilformamid > kaynama noktasında diglym > kaynama noktasında tetrahidrofuran > kaynama noktasında benzen > kaynama noktasında dietil eter. Bu sıra reaktifte $Na^{\oplus}$ iyonunun solvatasyonunun beklenen azalmasıyla yaklaşık olarak paraleldir, fakat şunu da hatırlatmak gerekir ki dimetil formamid hariç bu ortamların hepsinde reaksiyon ortamı heterojendir. Böylece reaktif çözünürlüğü etkisi farklılıklar



için makul olabilir. Çözücü halojen atomlarının yerdeğiştirme sayısı üzerinde aşikar bir etki oluşturur ve reaksiyon hızı üzerine yaptığı etki basit değildir

Zhivukhin, Tolstoguzov, and Lukashevski potansiyometrik yöntem kullanarak bir kaç farklı çözücüde sodyummetoksit ve heksaklorosiklotrifosfazatrien arasındaki reaksiyonun başlangıç hızını incelemiş ve dimetilformamiddeki başlangıç hızının aseton, dioksan, butanal, diokzan-aseton veya diokzan-metil etil keton karışımlarında olandan çok daha hızlı olduğunu bulmuşlardır. Diğer çözücü sistemlerinde bütün halojen atomlarının yerdeğiştirmesi daha yavaştır [Allcock, 1972].

2.6.4.Kullanılan Bazın Etkisi

Bir klorofosfazen ile alkol veya fenol etkileştirilmeden önce ortama bir baz veya sodyum tuzu konulmalıdır. Bu tip reaksiyonların çapraz bağlı polifosfazen reçinelerinin yüksek sıcaklıklarda sertleşmesi için olanlarında baz konulmayabilir. Fakat bu durum da bile bir HCl tutucunun varlığı prosesi önemli derecede kolaylaştırır.

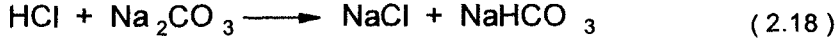
Ariloksi ve alkoksi sodyum tuzlarının kullanıldığı reaksiyonlar genellikle çok temiz, hızlı ve kolaydırlar. Aynı zamanda yan ürün olan NaCl 'ün uzaklaştırılması da kolaydır. Alkol ve fenol sodyum tuzları, tetrahidrofuran veya eterde çözülmüş reaktif üzerine metalik sodyumun ilavesiyle hazırlanır. Kuvvetli asidik alkol veya fenoller kullanıldığı zaman reaktifin tuzunu hazırlamak için sodyum veya potasyum hidrür kullanılabilir. Alkol veya fenoller sodyum veya diğer yakıcı alkalilerle yan reaksiyon verdiği zaman bu metodlar uygun değildir. Bu şartlar altında HCl tutucu olarak sodyum karbonat, piridin veya trietil amin kullanılarak ılımlı reaksiyon ortamı oluşturulur (2.16). Bu yöntem özellikle spirosiklik fosfazenlerin eldesinde kullanılır.



Bu reaksiyonlarda hidrohalojenür tutucu olarak bir bazın bulunması tam anlamıyla gerekmez, çünkü bu tip bazı reaksiyonlar bir baz olmaksızın da gerçekleşir. Alkol veya fenolün alkoksit veya ariloksit iyonuna dönüşümünün kolaylığı için katalizör



olarak bir baz kullanılması görünüş olarak daha mantıklıdır. Sodyum karbonat çok yavaş direk fenolleme prosesinde hidrohalejenür tutucu olarak kısmen kullanılır.



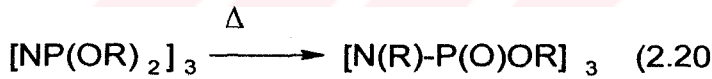
Bununla birlikte muhtemelen sodyum karbonat ile bir fenolün etkileşmesi küçük miktarda sodyum fenolatın oluşumuyla sonuçlanır (2.19).



Baz olarak piridin kullanıldığı reaksiyonlar eser miktarda neme karşı bile oldukça hassastır.

2.6.5.Sıcaklığın Etkisi

Klorofosfazenler ile bazı flor içermeyen alkol veya alkoksitlerin reaksiyonları, alkoksisiklofosfazenin bir oksofosfazene dönüşmesinden kaçınmak için uygulanabilir en düşük sıcaklıkta tamamlanmalıdır (2.20).



-OR metoksi veya etoksi olduğu zaman bu çeşit dönüşümler yavaş olarak oda sıcaklığında bile meydana gelebilir. Bu yüzden heksaklorosiklotrifosfazatrien ile sodyum metoksitin reaksiyonu benzen-metanol çözücü sisteminde 0°C de tamamlanır. Etanol, piridin ve heksaklorosiklofosfazetrien etkileşmesi 0°-5°C de olur. Etanol yerine n-butanol kullanıldığında reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleşir.

Bununla birlikte izopropoksi, benziloksi, fenoksi veya fluoroalkoksi nükleofil olarak kullanıldığından, daha ağır sıcaklık şartları (30°C-120°C) kullanılabilir. Ariloksi

ve floralkoksi fosfazenler sıcaklıkla okso fosfazenlere dönüşmezler. 250°C ' de floroalkoksi grupları bir molekülden diğer bir moleküle değişebilir [Allcock, 1972].

2.6.6. Trimerin difonksiyonlu reaktifler ile reaksiyonu

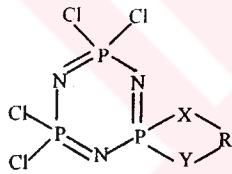
Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün verirler [Allcock, 1963] ;

a) Spiro: iki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır (2.21).

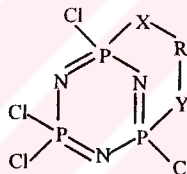
b) Ansa: iki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (2.22).

c) Köprülü: İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (2.24).

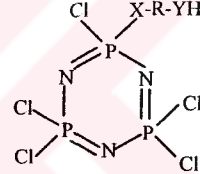
d) Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır (2.23).



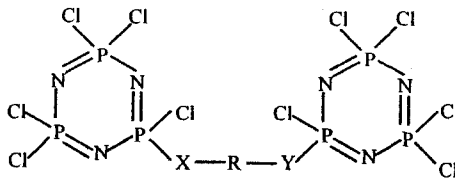
(2.21)



(2.22)

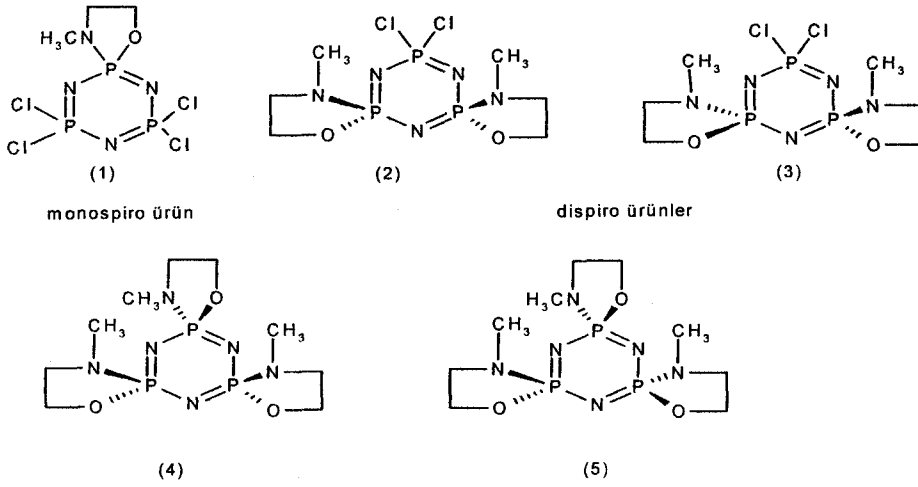


(2.23)



(2.24)

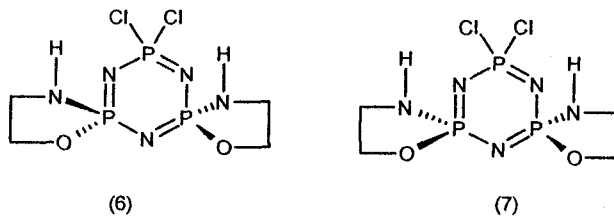
Trimerin aminalkoller ile reaksiyonlar incelendiğinde, sekonderaminalkol hidrokarbonları ile reaksiyonu sonucu mono-, bis- ve tri-spiro türevleri izole edilmiştir [Chandrasekhar V, Shaw R.A., 1984](Şekil 2.23).



Sekil 2.23. Trimerin N-metiletanolamin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler

Difonksiyonlu reaktantların di- ve tri- spiro yapıları için geometrik ve stereoizomerleri mümkündür. (2) cis, (3) trans, (4) mezo, (5) ise rasemat dır.

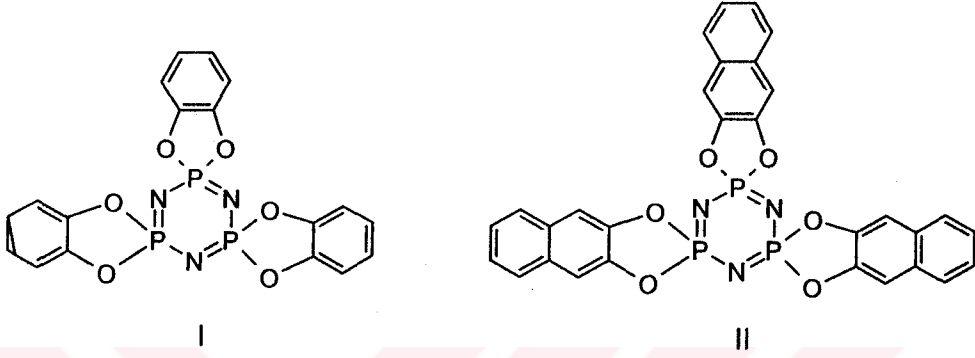
Ayrıca heksaklorotрифосфазатриенin trietilamin varlığında dietilamin ile (1:2:4) oranlarındaki reaksiyonu sonucu birbirinin izomeri olan iki kristal madde izole edilmiştir.



(6) nolu madde ayrımsal kristallendirme ile kristallendirilerek (7) nolu maddeden ayrılmıştır.

2.6.7. Fosforda Halkalaşma Reaksiyonları

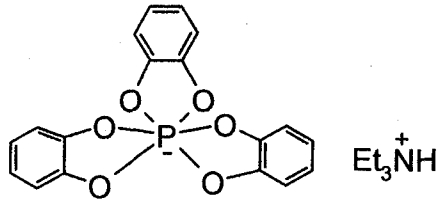
Uygun bir baz ve çözücü varlığında heksaklorosiklofosfazatrien ile katekol etkileştirildiği zaman her fosfor atomunda halkalaşmanın meydana geldiği Şekil 2.24 (I) de gösterilen ürün oluşur.



Şekil 2.24 Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin katekol ve 2,3-dihidroksi-naftalin ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

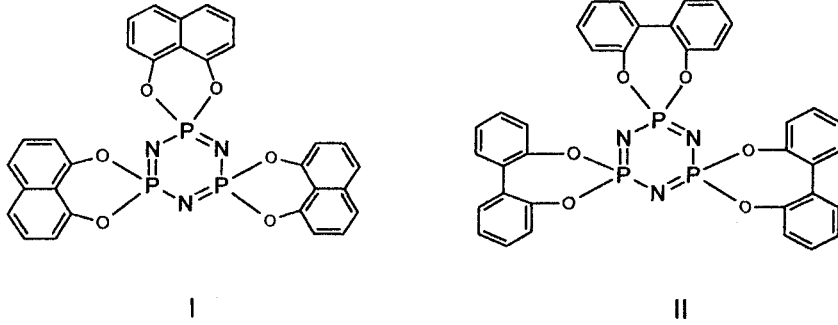
Benzer şekilde heksaklorosiklotrifosfazatrien ve 2,3-dihidroksinaftalin arasında yüksek verimli reaksiyon oluşur ve Şekil 2.24. (II) de gösterilen ürün elde edilir.

(I) nolu ürünün halkalı tetramerik analogları çok kararsızdır ve izolasyonları zordur. Baz olarak trietilamin kullanıldığında ana reaksiyon ürünü olarak fosfazen halkasının kırılmasıyla Şekil 2.25 de görülen fosforan bileşiği oluşur.



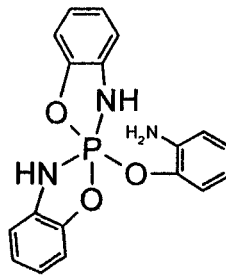
Şekil 2.25. Fosfazen halkasının kırılmasıyla oluşan fosforan bileşiği.

Fosfor üzerinde altı ve yedi üyeli spiro ariloksi sistemleri de mevcuttur. Örneğin 1,8-dihidroksinaftalin ve 2,2'-dihidroksibifenil ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonundan (I) ve (II) (Şekil 2.26) nolu ürünler elde edilir.



Şekil 2.26. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin 1,8-dihidroksinaftalin ve 2,2'-dihidroksibifenil ile reaksiyonu sonucu oluşan ürünler.

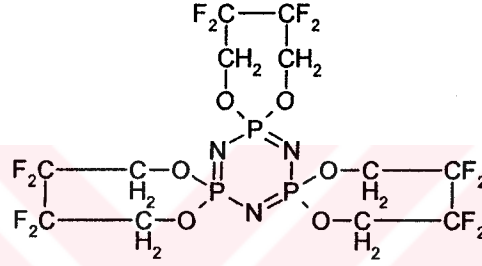
Bu iki bileşiğin siklotetrafosfazen analogları hazırlanmıştır. Şekil 2.26 (II) Nolu bileşikte Ph-Ph bağının burulma hareketinin halkalaşma ihtimalini azaltması beklenebilir. Bununla birlikte halkanın yükü, hidroliz ve fosfazenin fosforan formuna dönüşümü sırasında artar. Şekil 2.24 de gösterilen bileşikler o-aminofenol ile etkileştirildiği zaman Şekil 2.27 de görülen fosforan bileşiğine dönüşür. Şekil 2.26 verilen bileşikler ise bu şartlar altında inerttirler .



Şekil 2.27. Bazı fosfazen türevlerinin o-aminofenol ile etkileştirilmesi sonucu oluşan fosforan bileşiği.

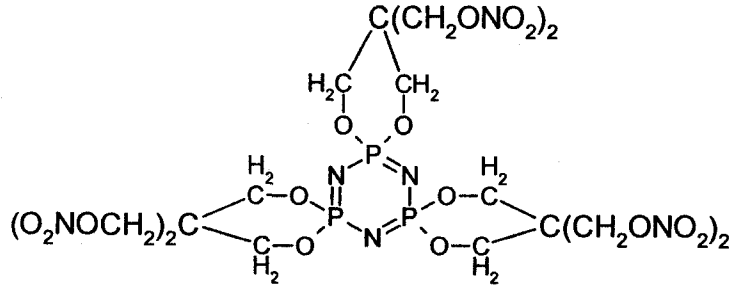
Fosforda halkalaşma, bükülmez bir fenil halkası üzerinde o-fonksiyonel grupların varlığıyla sterik olarak tercih edilir, fakat alifatik diollerin halka ile çapraz bağlanma ihtimallerinin yüksek olması yüzünden halihazırda halkalaşma ihtimalinin daha düşük olması beklenebilir.

Bununla birlikte heksaklorosiklotrifosfazatrien ile $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ veya $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 'un Na veya trietilamin tuzları ile reaksiyona girdiği zaman spiro türevlerinin oluştuğu görülmüştür (Şekil 2.28).



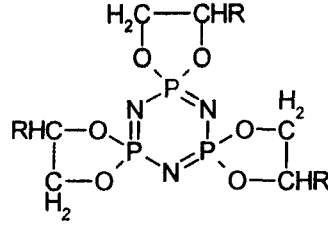
Şekil 2.28. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile $\text{HOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ ' ın reaksiyonu sonucu oluşan spiro türevi.

Benzer şekilde 2,2'-bis(nitroksimetil)-3-nitroksipropan ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin piridindeki reaksiyonundan Şekil 2.28 de görülen türevi elde edilmiştir.



Şekil 2.29. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2,2'-bis(nitroksimetil)-3-nitroksipropanı reaksiyonu sonucu oluşan spiro türevi.

Piridin varlığında etilenglikol, propan-1,2-diol ve sikloheksan-1,2-diol ile heksaklorosiklotrifosfazatrien etkileşiminin spirosiklik türevler elde edilmiştir (Şekil 2.30).



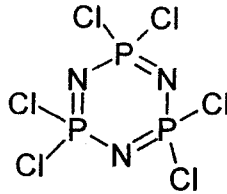
Şekil 2.30. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dioller ile reaksiyonu sonucu oluşan spirosiklik fosfazen türevi.

Piridin varlığında heksaklorosiklotrifosfazen ile 1,4-bütandiol veya 1,3-propandiol reaksiyona girdiği zaman yine spiro bileşiklerin oluştuğunu bildirilmiştir.



Mutuszko ve Chang daha yüksek sıcaklıklarda (200-210°C) ana ürün olarak diollerin dehidrasyonu ile siklik eterlerin oluştuğunu gözlemlemiştir (2.25) [Allcock, 1972].

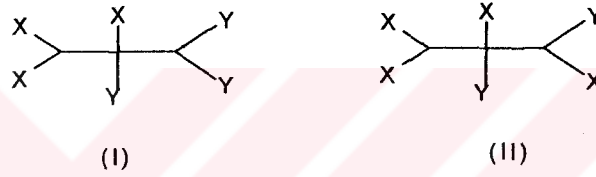
2.7. Fosfazenlerin Kiral Özellikleri



Siklotrifosfazatrien bileşiğinde fosfor atomu 5 değerlikli olup 4 koordinasyonludur. Fosfor atomları dört farklı gruba sahip olabileceğinden dolayı potansiyel kiral merkezlerdir.

İki farklı substituentli siklotrifosfazatrien bileşiğinin optikce aktif olabileceği ilk olarak 1962 yılında yayınlanan bir çalışmada tartışma konusu olmuştur [Shaw, 1962].

Geminal üç substituentli (I) ve nongeminal trans iki ve dört substituentli (II) (X ve Y) türevleri simetrik değildir. Bundan dolayı bu moleküller kiraldır (Şekil 2.31)[J.Am.Chem.soc.2000].

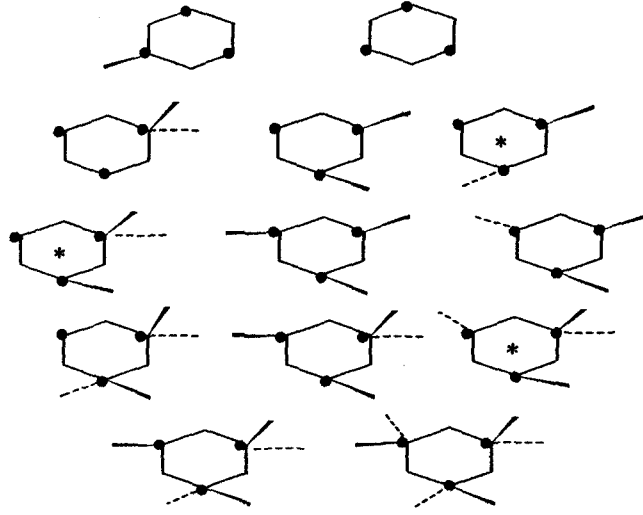


Şekil 2.31. Geminal üç substituentli ve nongeminal trans iki ve dört substituentli fosfazen türevleri.

Kiral merkezler; RS (mezo) veya RR/SS (rasemik) şeklinde olabilir.

Şekil 2.31 de klor atomlarının ikinci bir substituentle yer değiştirdiğinde trimer halkasında mümkün olabilen izomerleri incelenmiştir. Fosfor atomları nokta ile gösterilmiş ve trimer hekzagonal şeklinde çizilmiştir.

Klor atomları gösterilmeyip ikinci substituentin pozisyonları düz çizgi (sayfa düzleminden dışarı) kesikli çizgi (sayfa düzleminden içeri) ile gösterilmiştir. Nokta işareti fosfor atomlarını, yıldız işareti kiral merkezin olup simetri elemanlarının olmadığını ve optik izomerliğinin mümkün olabileceğini gösterir.

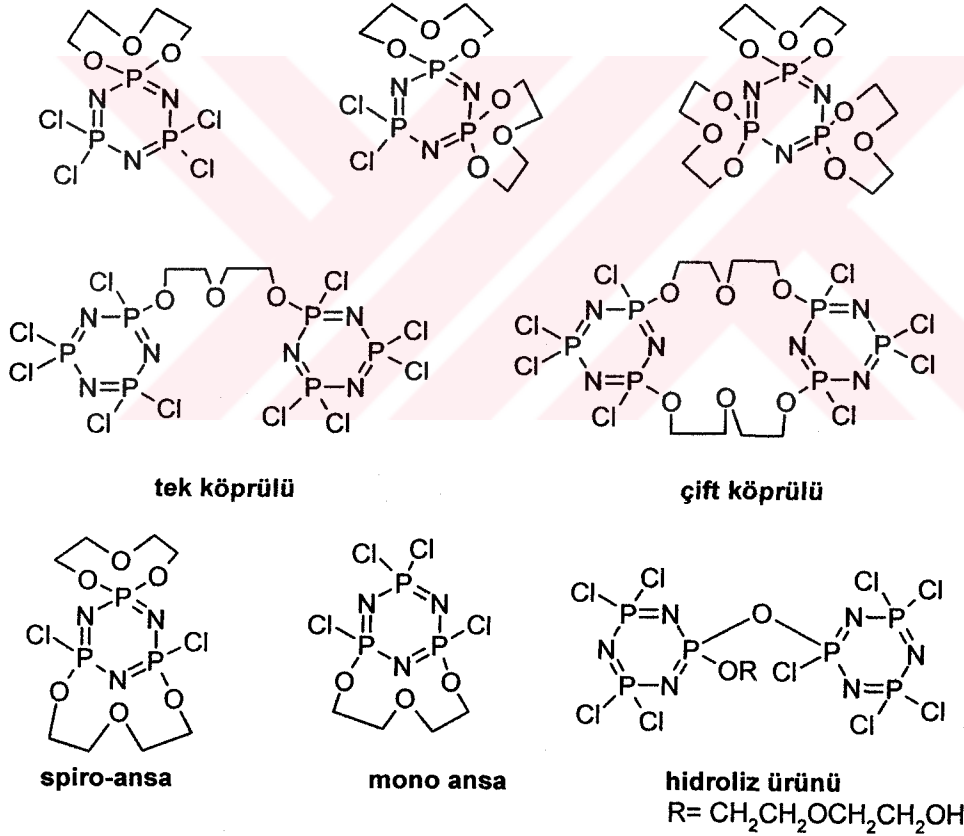


Şekil 2.32. Farklı substituentli fosfazen halkasında mümkün olabilen optik izomerliğin incelenmesi

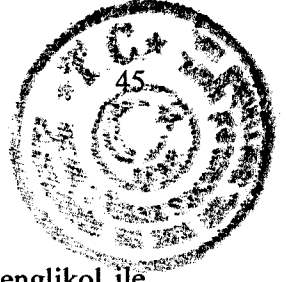
3. KONU İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR VE YAYINLAR

3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Dietilenglikol ile Reaksiyonu

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin dietilenglikol ile reaksiyonlarından 8 farklı ürün izole edilmiştir. Bu ürünler; mono-spiro, bis-spiro, tri-spiro, tek köprülü, çift köprülü, spiro-ansa, mono-ansa ve hidroliz ürünleridir [Shaw and Sidit Ture,1990].

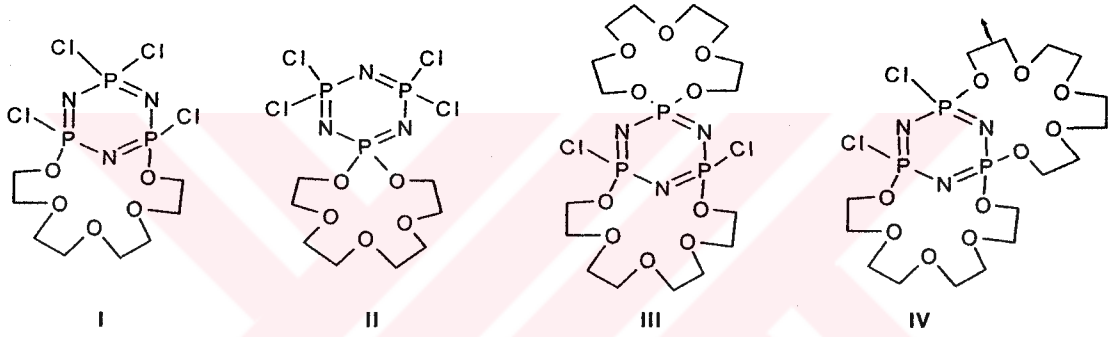


Sekıl 3.1. Trimerin dietilenglikol ile reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.



3.2. Trimer ile Tetraetilenglikolün Reaksiyonu

K.Brandt ve arkadaşları tarafından sodyumhidrür varlığında tetraetilenglikol ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu incelenmiştir. Bu reaksiyondan polimerik ürünlerin yanısıra mono-ansa (I), mono-spiro (II), spiro-ansa (III) ve bis-ansa (IV) türevlerini içeren makrosiklik siklofosfazenler elde edilmiştir. Bu reaksiyonda en yüksek verimle elde edilen mono-ansa türevidir. HCl tutucu olarak pridin kullanıldığında mono-ansa türevi bile çok az miktarda oluşmaktadır. Buradan anlaşıldığı gibi sodyumhidrür kullanıldığında template etki sayesinde makrosiklik ürünlerin oluşumu artmaktadır [K.Brandt.,1995].



Şekil 3.2. Tetraetilenglikol ile heksaklorosiklotrifosfazatrienin reaksiyonu sonucu oluşan bileşikler.

3.3. Tetraetilenglikol ve Pentaetilenglikol Türevi Trimer Bileşiklerinin Reaksiyonları

Taç eterler heteroohalkalı polietelerlerdir, en az dört O atomundan oluşurlar. Taç eterler iyon – dipol bağlarından oluşan güçlü metal katyon kompleksleridirler. Bu kompleksler uygun büyüklükteki metal katyonun su fazından zayıf polar çözücü içindeki taç eterin içinde bulunan boşluklara girmesi ile oluşur. Bundan dolayı taç eterler faz transfer katalizi özelliği gösterirler.

1995 Brandt ve arkadaşları tarafından yayınlanan bir çalışmada yeni taç eter türevleri rapor edilmiştir. Bunlar Fosfazen halkasına bağlanmış tetraetilenglikol ve pentaetilen glikol türevleridir.

Taç eter fosfazenli bileşiklerinin taç eter kısmının isimlendirilmesi şu şekildedir.

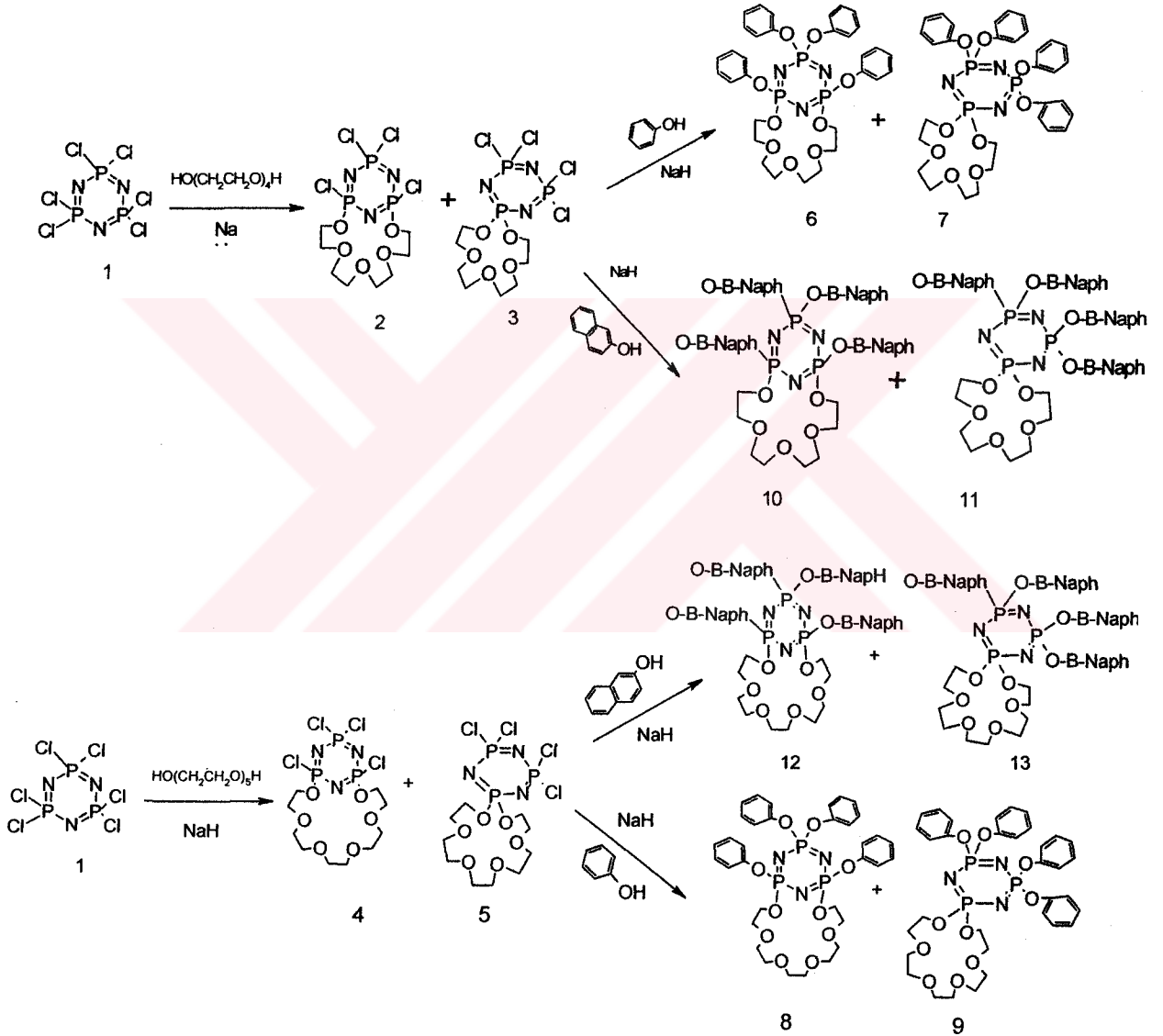
(2) difosfaza[16]-taç-6

(3) fosfa[14]-taç-5

(4) difosfaza[19]-taç-7

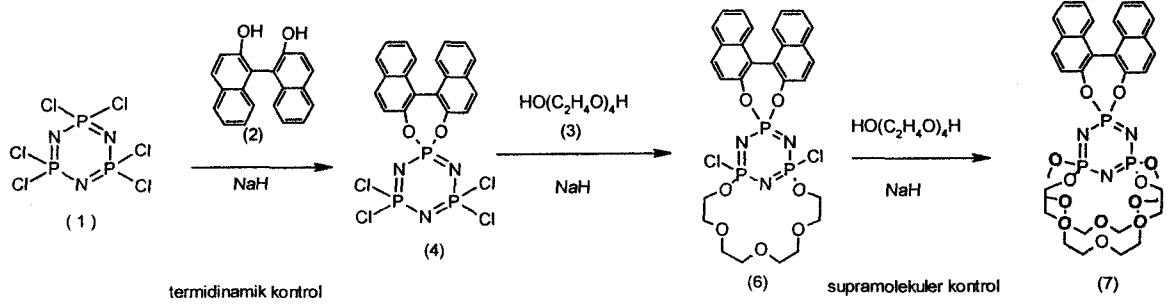
(5) fosfa[17]-taç-6

Yine aynı çalışmada bu ürünlerin sodyumfenolat ve sodyumnaftolat ile reaksiyonları incelenmiştir.



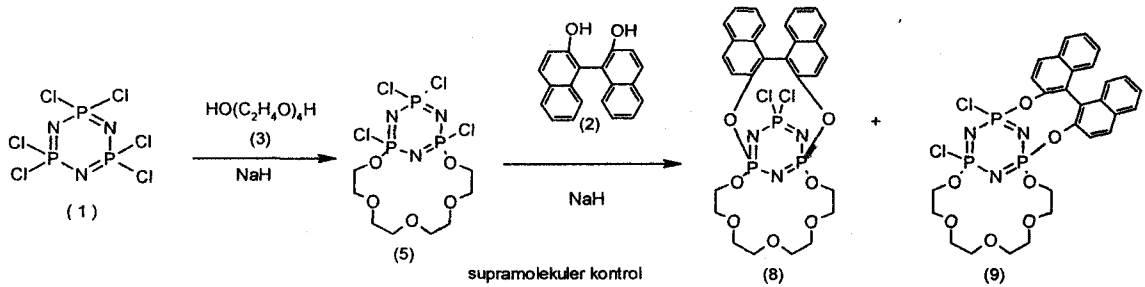
Şekil 3.3. Tetraetilenglikol ve pentaetilenglikol türevi trimer bileşiklerinin sodyumfenolat ve sodyum naftolat ile reaksiyon sonucu oluşan bileşikler.

Ayrıca K.Brandt ve arkadaşları trimerin tetraeretilenglikol ve 2,2-dihidroksi-1,1-binaftil(bis-B-naftol)' un sodyum tuzları ile de reaksiyonlarını incelemişlerdir [K.Brandt.,1997].



Sekil 3.4. (a) Hekzaklirasiklotrifosfazatrienin bisnaftolat ile reaksiyonu

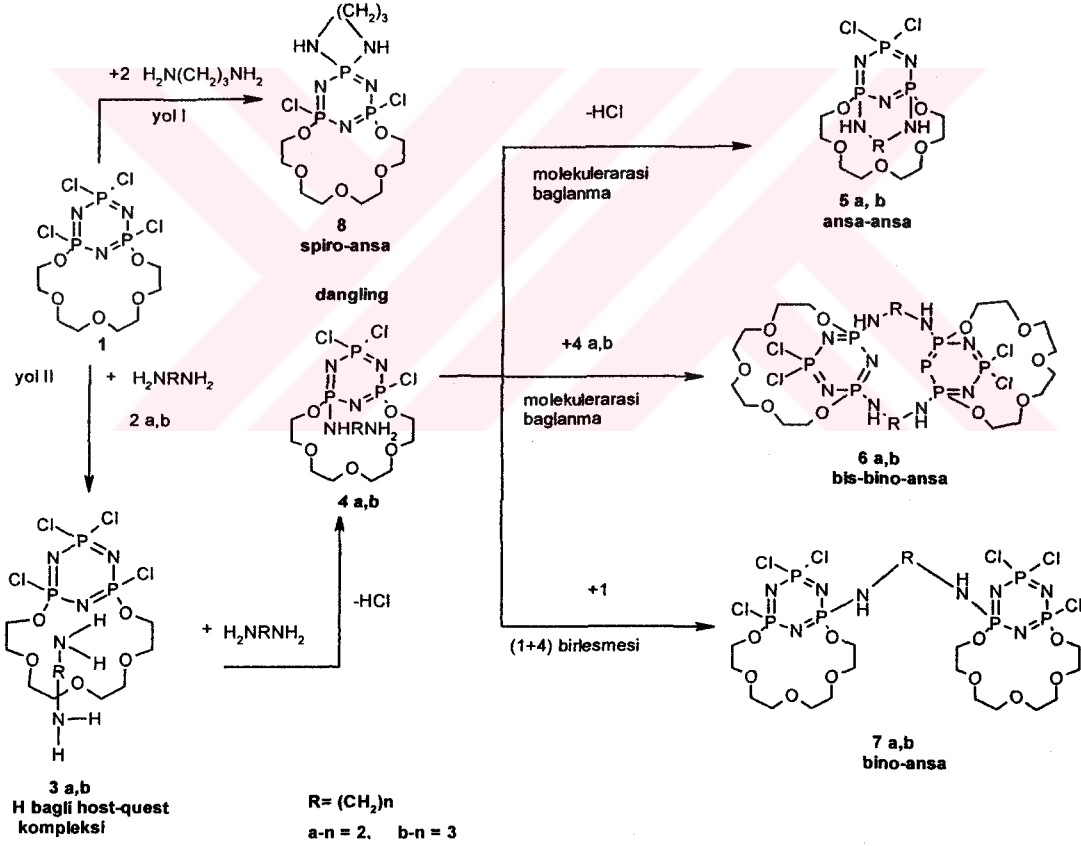
İlk önce şekil.3.4.(a) da görüldüğü gibi disodyumbis-naftolat trimer ile reaksiyona sokularak tetrakloro mono-spiro(binaftalendioksi)siklotrifosfazen (4) türevi elde edilmiştir. Bu ürün aşırı disodyum glikolat ile etkileştirilmiş ve mono (6) ve bis siklofosfazen (7) türevleri izole edilmiştir. Reaksiyonun ilk basamağı termodinamik faktörler ile kontrol edilmektedir. Çünkü 7 üyeli kararlı spiro halkası oluşmuştur. Diğer taraftan ikinci basamakta mono ve bis P-N-P taç türevlerinin oluşumu Na katyonunun template etkisiyle kontrol edilmektedir. Özellikle mono P-N-P taç türevinden bis P-N-P taç türevinin oluşumu, tetrakloro mono-spiro (binaftalendioksi) bileşiginden mono taç türevinin oluşumundan daha hızlıdır.



Şekil 3.4 (b) Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin tetraetilenglikol ile reaksiyonu

Daha sonra şekil 3.4 (b) de görüldüğü gibi, önce P-N-P taç türevini oluşturmak üzere tetraetilenglikolün sodyum tuzu ile trimer etkileştirilerek 1,3-ansa-(oksi(tetraetilenoksi)) bileşiği (5) izole edilmiş ve bu bileşik bis naftolat ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyondanda biri ikinci derecede (9) ve diğeri birinci derecede (8) olmak üzere iki tane ansa-siklosubstitutue regio izomer elde edilmiştir.

Bir başka çalışmada 1,2-diaminoetan Şekil 5 (2a) ve 1,3-diaminopropan şekil 5.(2b) ile mono-ansa(oksitetraetilenoksi)tetraklorosiklotrifosfazatrien (P-N-P taç, 1) reaksiyonu incelenmiştir. Ansa-ansa ürünleri (5a,b) ile birlikte çift (6a,b) ve tek köprülü (7a,b) bis(PNP-taç) bileşikleri izole edilmiştir [K.Brandt., 1997].



Şekil 3.5. Monoansa(oksitetraetilenoksi)tetraklorosiklotrifosfazatrienin 1,2-diaminoetan ve 1,3- diaminopropan ile reaksiyonu.

Bir nolu bileşik ile iki veya üç karbonlu diamin bileşikleri sonucu (5a,b), (6a,b), (7a,b) bileşikleri benzer mekanizmayla elde edilmiştir. Yerseçici 2 ve 3 karbon uzunluğundaki diaminler “host-guest” kompleksi oluşturulmuş (PNP -taç) yapısında H bağları oluşturmaktadır. Hidrojen bağı taç eter yapısındaki O nin çiftleşmemiş elektron çiftleri ile diamindeki $-NH_2$ arasında olabileceği veya, PNP halkasında bulunan N atomu üzerinde bulunan çiftleşmemiş elektron çiftleri ile $-NH_2$ deki H atomundan olduğu düşünülmektedir.

Diaminoliz reaksiyonlarının mekanizması iki kademede gerçekleşmektedir. İlk aşamada amino grubu $N_3P_3Cl_6$ halkasına açık zincirli olarak bağlanır. İkinci aşamada aminoliz reaksiyonu çok hızlıdır ancak 248 °K de benzen içinde çekilen ^{31}P NMR spektroskopisi ile gözlemlenmiştir.

Ayrıca Cl_1 ile $-NH_2$ arasında hızlı bir etkileşim olmasına rağmen (1) in tetraetilenglikol bağlı türevinin 1,2-diaminoetan ile reaksiyona girmeden oluşturdukları kompleks yapısı MS ile gözlenmiştir.

Yine aynı çalışma grubu daha sonra n sayısı 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12 olan diaminler ile mono(oksitetraetilenoksi)tetraklorasiklotrifosfazatrienin reaksiyonlarını incelemiştir. Bu reaksiyonlarda da ansa-ansa, bino-ansa ve bis-bino-ansa olmak üzere üç tür fosfazen bileşiği izole edilmiştir [K.Brandt., 1999].

4. KULLANILAN MADDE VE ALETLER

Tablo 4.1. Sentezlerde, Ayırma ve Saflaştırma İşlemlerinde Kullanılan Kimyasallar

Madde adı	Üretici firma	Katolog no	Özellik
Alüminyum Klorür	Merck Ltd.	801082	Susuz, sentez için
Benzen	Merck Ltd.	101782	Ekstra saf , ≥ 99.5 %
Diklorometan	Merck Ltd.	106049	Ekstra saf, ≥ 99.0 %
Fosfonitrilik Klorür(Trimer)	Fluka Ltd.	79562	$\geq 98.0\%$
n-Hekzan	Merck Ltd.	104368	Ekstra saf , ≥ 95.0 %
Petrol eteri	Fluka Ltd.	77380	(40-70°C)
3-Amino-propanol	Merck Ltd.	09290	Sentez için, > 98.0 %
Silikajel	Merck Ltd.	107734	0.063-0200 mm
Sodyum sülfat	Merck Ltd.	106649	Susuz, min 99.0 %
Sodyum hidrür	Merck Ltd.	814552	Sentez için, 60 %
Pentaetilenglikol	Merck Ltd.	76435	Sentez için, $> 97\%$

Tablo 4.2. Yapı Aydınlatma Çalışmalarında Kullanılan Cihazlar

Adı	Modeli	Bulunduğu Yer
ErimeNoktası Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
NMR Spektrometresi	Bruker 500 MHz	İngiltere
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM
X-Ray Diffractometer	Enraf Nonius Kapa CCD	Southampton Üniversitesi

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Genel İşlemler

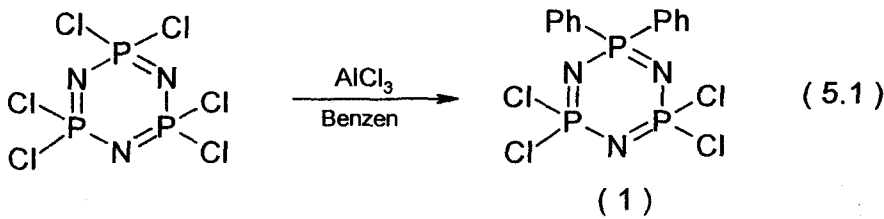
Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve neminden etkilenmesini önlemek amacı ile kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı. Reaksiyon için gerekli olan cam malzemeler, bek alevinde kızdırılıp kurutulduktan sonra içinden argon gazı geçirildi, argon gazı ile dolu iken soğutulduktan sonra kullanıldılar. Sentezi gerçekleştirilen bileşikler ince tabaka kromatografisi, kolon kromatografi ve preparatif kromatografi teknikleri kullanılarak saflaştırıldı.

Kuru THF Hazırlanması:

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran(THF) %27 K, %73 Na içeren alaşım üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı ve havanın neminden etkilenmesini önlemek için argon verilerek kapatıldı. Reaksiyondan önce argon atmosferinde distillenerek kullanıldı.

5.2. Deneyler

5.2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin Friedel-Craft Reaksiyonu İle Fenillenmesi

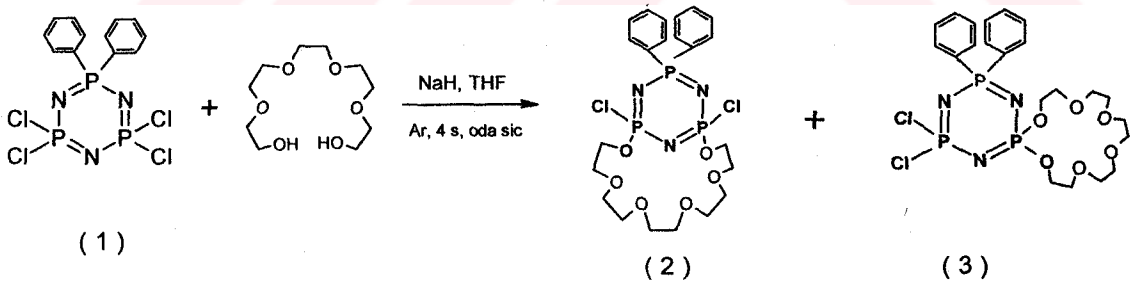


Araştırma sırasında kullanılan 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (1) Acock ve çalışma grubunun uyguladığı yöntemle hazırlandı [Acock, 1964].

Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik balon içerisinde, argon atmosferinde trimer (7.5 g, 21.6 mmol) 65 ml kuru benzende çözülür ve çözelti aseton-sıvı azot karışımında ($\approx 80^\circ\text{C}$) soğutulur. Susuz toz alüminyumklorür hızlı bir şekilde ilave edilir. Karışım oda sıcaklığına geldikten sonra 3 gün geri soğutucu altında ısıtılır (yağ banyosu sıcaklığı $95-100^\circ\text{C}$). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelmesi beklenir ve buzlu, 2N 200 ml HCl çözeltisine dökülür. Sulu faz benzen ile 3-4 kez ekstrakte edilir. Benzen fazları birleştirilip Na_2SO_4 'la kurutulur. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulanarak benzen uzaklaştırılır. Sarı renkli 9.11 g ham ürün elde edilir. Ham ürünün ayrılması için uygun bir kolon (3.5 cm, 90 cm) silikajel (230-400 mesh, 100 gr) ile doldurulur. Önce yürütücü olarak hekzan kullanılarak reaksiyondan etkilenmeden kalan trimer ayrılır. İnce tabaka kromatografisi(TLC) ile kontrol edilerek kolondan trimer gelişi bittikten sonra, hekzan - diklorometan (4:1) çözücü karışımı yürütücü olarak kullanılır ve 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (1) alınır. Erime noktası 93°C (lit en: $93-95^\circ\text{C}$) olup, beyaz kristal yapıdadır ve reaksiyon verimi % 45 dir.

5.2.2. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien

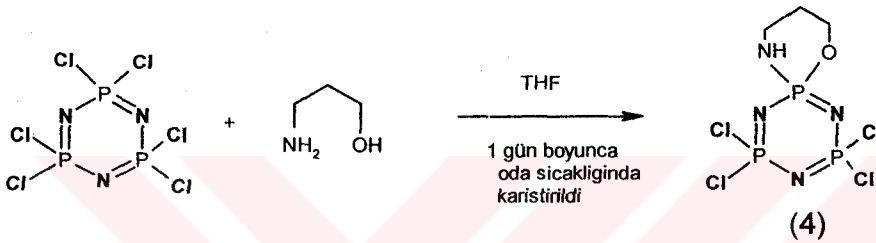
İle Pentaetilenglikolün (1 -1.2) mol Oranında Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli 500 ml'lik balonda argon atmosferinde 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (2.15g, 5mmol) ve pentaetilenglikol(1.79g, 7.5mmol) 200 ml kuru THF da çözülür. Sodyum hidrür (0.8 g; 15mmol) tuz-buz banyosunda ($\approx 8^\circ\text{C}$) soğutulmuş reaksiyon karışımına ilave edilir. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile kontrol edilir ve reaksiyon oda sıcaklığında 4 saatte tamamlanır. Silikajel (230-

400 mesh, 90 g) ile doldurulmuş kolondan (3.5cm, 90cm) THF-hekzan (3:2) çözücü sistemiyle önce (2) nolu ürün, ikinci olarak (3) nolu ürün alınır. Elde edilen (2) nolu ürün THF-hekzan (1:2) çözücü sisteminde kristallendirilir. (3) nolu ürün yağmsı şeklinde elde edilir. (2) nolu ürünün erime noktası 66 – 68 °C olup, beyaz kristal yapılıdır ve reaksiyon verimi % 20 dir.

5.2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-aminopropanol' un Reaksiyonu

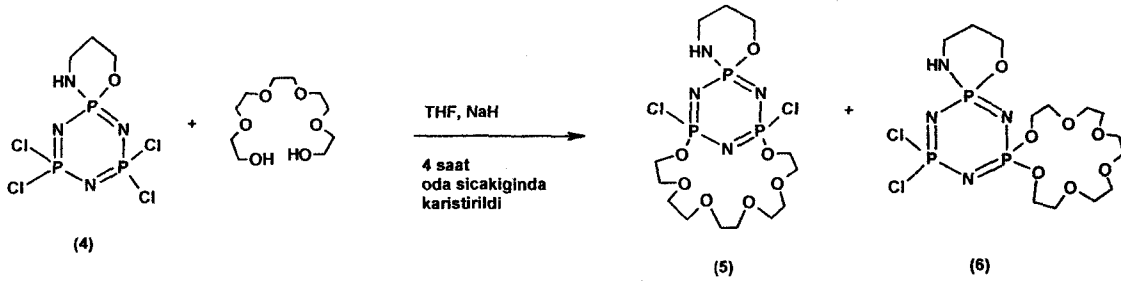


Araştırma sırasında kullanılan 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-hekzaklorasiklotrifosfazatrien (4) S.S.Krishnamurty ve R.A.Shaw tarafından 1980 yılında sentezlenmiştir [S.S.Krishnamurty, R.A.Shaw, 1980].

Üç boyunlu yuvarlak dipli 1000 ml'lik balonda argon atmosferi altında hekzakloratrifosfazatrien (16g, 4.6mmol) 400 ml kuru THF de çözülür. 50 ml THF de çözülen 3-aminopropanol (10g, 13.3mmol) yarım saat içinde yavaşca reaksiyon karışımına ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gün boyunca magnetik karıştırıcı yardımı ile karıştırılır. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile kontrol edildi. THF-hekzan (1:1) çözücü sistemi kullanılarak TLC ile incelendiğinde R_f değeri farklı 2 nokta görüldü. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaksiyon sırasında oluşan tuzları ($\text{ClNH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) uzaklaştırmak için G4 filitreden süzüldü ve çözücü vakum uygulanarak döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. TLC de önde yürüyen maddenin reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi olduğu R_f degerlerinin aynı olması hasabiyle anlaşılır. Bu maddeler diklorometan çözücü sistemiyle hazırlanan silikajel (230-400 mesh, 190g) ile doldurulmuş kolondan (5cm, 90cm) birbirinen ayrılır. (4) nolu 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-hekzaklorasiklotrifosfazatrien diklorometan-hekzan (1:1)

çözücü sisteminde kristallendirilir. 11.02 g elde edilen (4) nolu ürünün erime noktası 152 °C olup, beyaz kristal yapılıdır. Reaksiyon verimi % 70 dir.

5.2.4. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfazatrien İle Pentaetilenglikolün Reaksiyonu



Üç boyunlu yuvarlak dipli 1000 ml'lik balonda argon atmosferi altında 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (4.50g, 13mmol) ve pentaetilenglikol(3.67g, 15mmol) 500 ml kuru THF da çözülür. Sodyum hidrür (1.5 g; 36mmol) tuz-buz banyosunda ($\approx -8^{\circ}\text{C}$) soğutulmuş reaksiyon karışımına ilave edilir. Reaksiyon yürüyüşü TLC ile kontrol edilir ve reaksiyon oda sıcaklığında 4 saatte tamamlanır. THF-hekzan (3:1) yürütücü sistemi kullanılarak TLC ile incelendiğinde R_f değeri farklı iki nokta görülür. Silikajel (230-400 mesh, 90 g) ile doldurulmuş kolondan (2.5cm, 80cm) THF-hekzan (3:2) çözücü sistemiyle önce (5) nolu ürün ikinci olarak (6) nolu ürün, alınır. Elde edilen (5) nolu ürün THF-hekzan (1:2) çözücü sisteminde kristallendirilir. (6) nolu ürün yağimsı şeklinde elde edilmiştir. (5) nolu ürünün erime noktası 76 – 77.8 °C olup, beyaz kristal yapılıdır ve reaksiyon verimi % 20 dir.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmanın amacı, mono- ve difonksiyonlu fosfazen bileşiklerinin penta etilenglikol ile reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve bileşiklerin yapılarını aydınlatarak mümkün olan uygulama alanlarını bulmaktır.

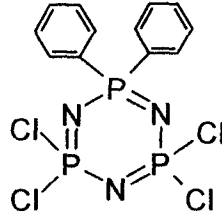
Bu amaç doğrultusunda önce heksaklorosiklotrifosfazatrien $AlCl_3$ varlığında benzen ile etkileştirildi ve 2,2-difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği elde edildi. Elde edilen bileşiğin NaH varlığında pentaetilenglikol ile reaksiyonundan 2,2-difenil-4,6-(oksipentaetilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien(2), 2,2-difenil-4,4-(oksipentaetilenoksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (3) bileşikler izole edildi.

İkinci olarak heksaklorosiklotrifosfazatrienin 3-aminopropanol ile reaksiyona sokularak (4) nolu 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien ürünü izole edildi. Elde edilen (4) nolu bileşiğin NaH varlığında pentaetilenglikol ile reaksiyonundan 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,6-(oksipentaetilenoksi)-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (5) ve 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4-(oksipentaetilenoksi)-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien(6) ürünleri elde edildi.

Bu reaksiyonlar da elde edilen (2), (3) ve (5), (6) ürünlerinin TLC de yürüme sırasının tetraetilenglikollu veya trietilenglikollu fosfazen türevlerinin reaksiyonlarından elde edilen spiro ansa ürünlerinin yürüme sırasının aksine ansa bileşiklerin R_f değerlerinin spiro bileşiklerin R_f değerlerinden büyük olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin pentaetilenglikol halkasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Elde edilen ürünlerin yapı aydınlatma çalışmaları element analizi, kütle ve NMR incelemeleri ile yapıldı. (5) nolu ürünün x-ışınları difraktometre ölçümüyle de kristal yapısı belirlendi.

6.1. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşığının Yapı Analizi



(1)

Şekil 6.1. 2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği.

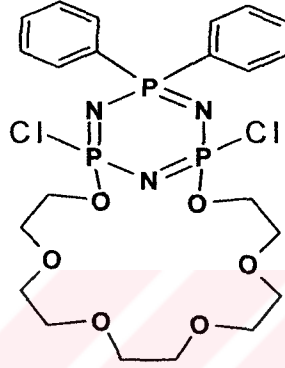
Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin AlCl_3 varlığında Friedel-Craft reaksiyonu ile fenillenmesi sonucu geminal difeniltetraklorosiklotrifosfazatrien bileşiği (1) elde edilir. Erime noktası 93°C (literatürde e.n. $93-95^\circ\text{C}$) dir. Bu bileşiğin yapı incelemeleri şu şekildedir:

Tablo 6.1. (1) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	%C	%H	%N
Bulunan	33.75	2.48	9.77
Hesaplanan	33.44	2.34	9.75

6.2. 2,2-Difenil-4,6-dikloro-4,6-[oksipenta (etilenoksi)] siklotrifosfazatrien Bileşiğinin (2) Yapı Analizi

2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorasiklotrifosfazatrien (1) bileşiği ile pentaetilenglikolün reaksiyonundan 2,2-difenil-4,6-(oksipenta(etilenoksi))-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (2) bileşiği elde edildi (Şekil.6.2).



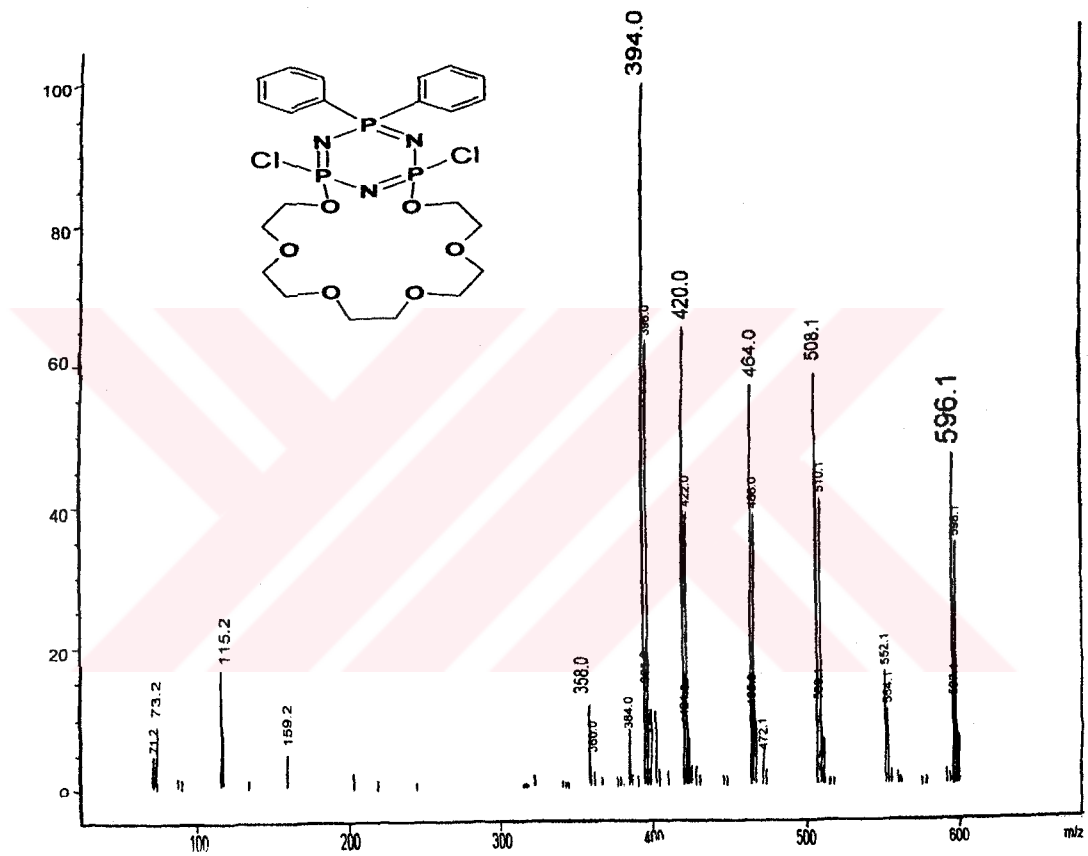
Şekil 6.2. Bileşik (2)'nin Yapısı

(2) bileşiğinin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri uygunluk göstermektedir (Tablo 6.1).

Tablo 6.2. (2) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	%C	%H	%N
Bulunan	45.75	5.48	6.77
Hesaplanan	45.11	5.60	6.86

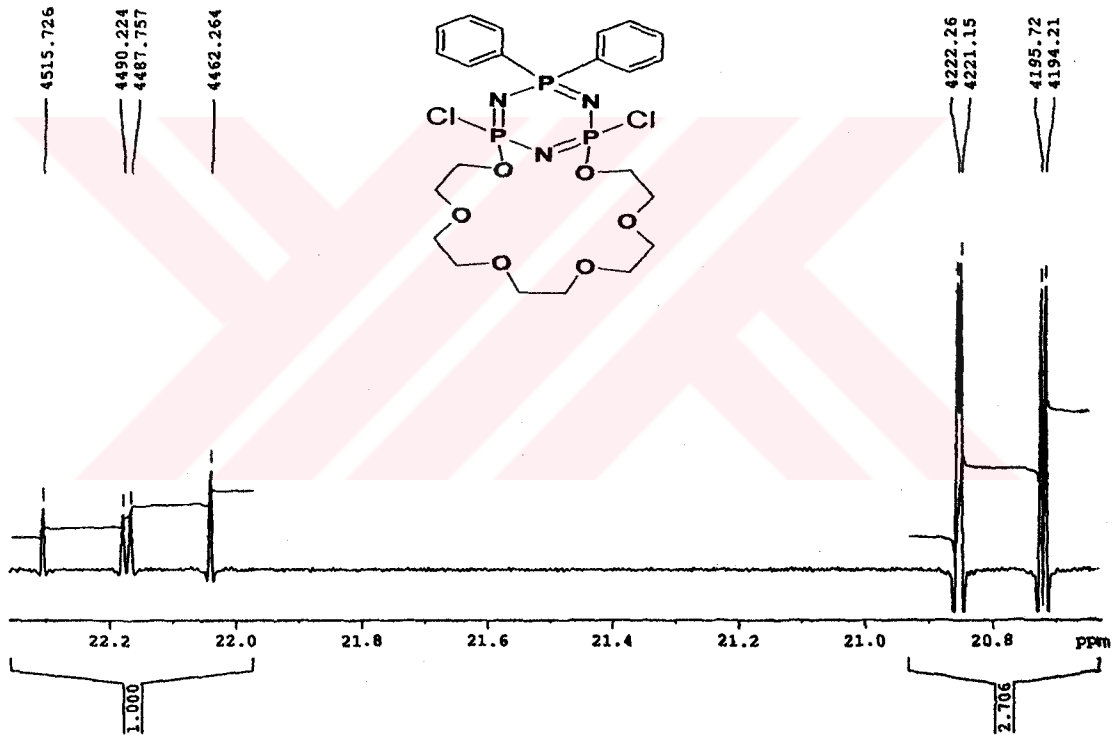
(2) nolu bileşiğin APCI(Atmospheric Pressure Chemical Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 596.1 m/z dir. Hesaplanan molekül ağırlığı (596.33 g/mol) ile bulunan uygunluk göstermektedir.



Spektrum 6. 1. (2) bileşiğinin kütle spektrumu

Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

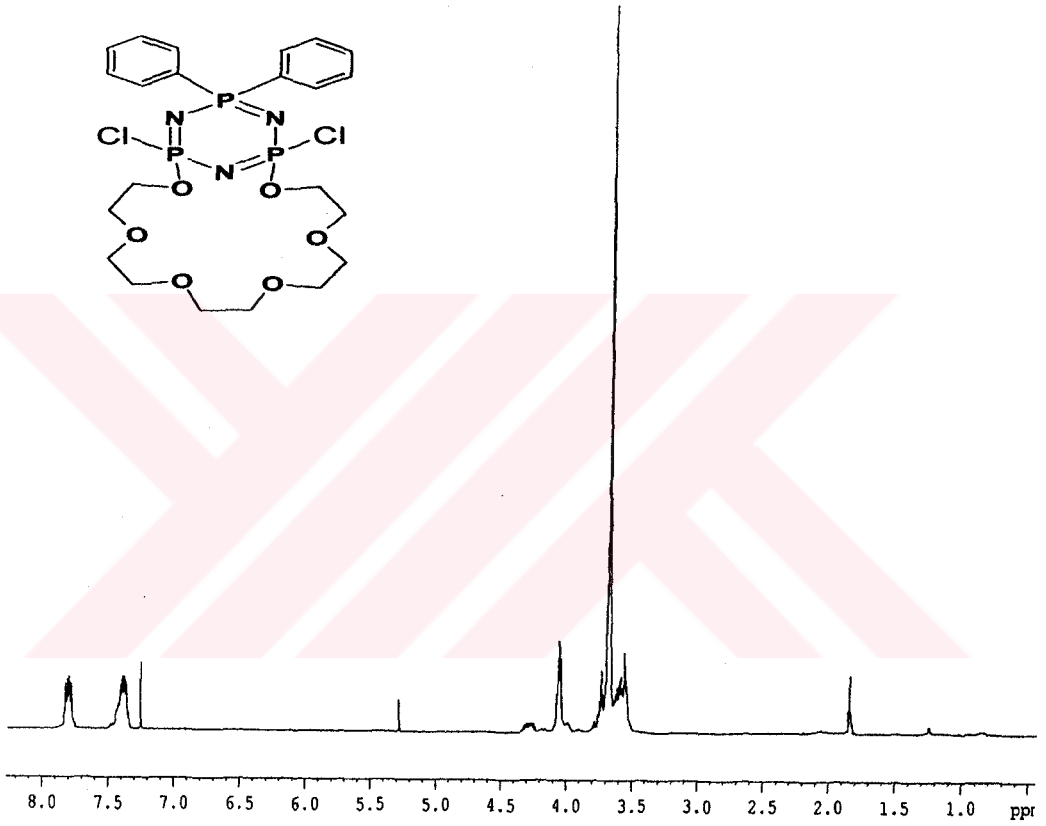
Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (2) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda iki farklı fosfor atomunun A_2X spin sisteminde olduğu görülmektedir. 20.77 ppm de P(OR)Cl grubunun fosfor atomuna ait dörtlü ($^2J_{\text{P}_1\text{-P}_2}=28.05$) pik, 22.22 ppm de PPh_2 grubunun fosfor atomu ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü ($^2J_{\text{PPh}_2\text{-P(OR)Cl}}=27.96$, $^2J_{\text{PPh}_2\text{-P(OR)Cl}}=27.96$ Hz) pik olarak görülmektedir (Spektrum 6.2).



Spektrum 6.2. Bileşik (2)'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

¹H NMR Spektrumu

CDCl₃'da alınan (2) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumunda, 3.5-4.1 ppm aralığında pentaetilenglikol halkasındaki alifatik –CH₂ protonlar, 7.3-7.9 ppm arasında aromatik protonlar çoklu pik olarak görülmektedir (Spektrum 6.3).

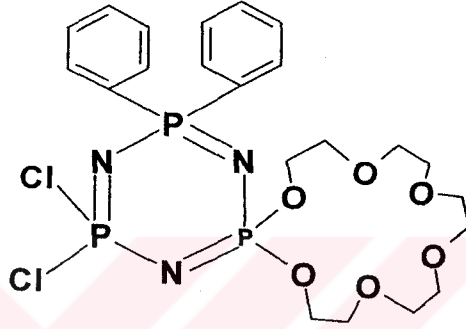


Spektrum 6.3. (2) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ¹H NMR spektrumu



6.3. 2,2-Difenil-4,4-dikloro-6,6-[oksipenta(etilenoksi)] siklotrifosfazatrien Bileşiğinin (3) Yapı Analizi

2,2-Difenil-4,4,6,6-tetraklorasiklotrifosfazatrien (1) bileşiği ile pentaetilenglikolün reaksiyonundan 2,2-difenil-4,4-(oksipenta(etilenoksi))-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (3) bileşiği elde edildi (Şekil 6.3).



Şekil 6.3. Bileşik (3)'ün Yapısı

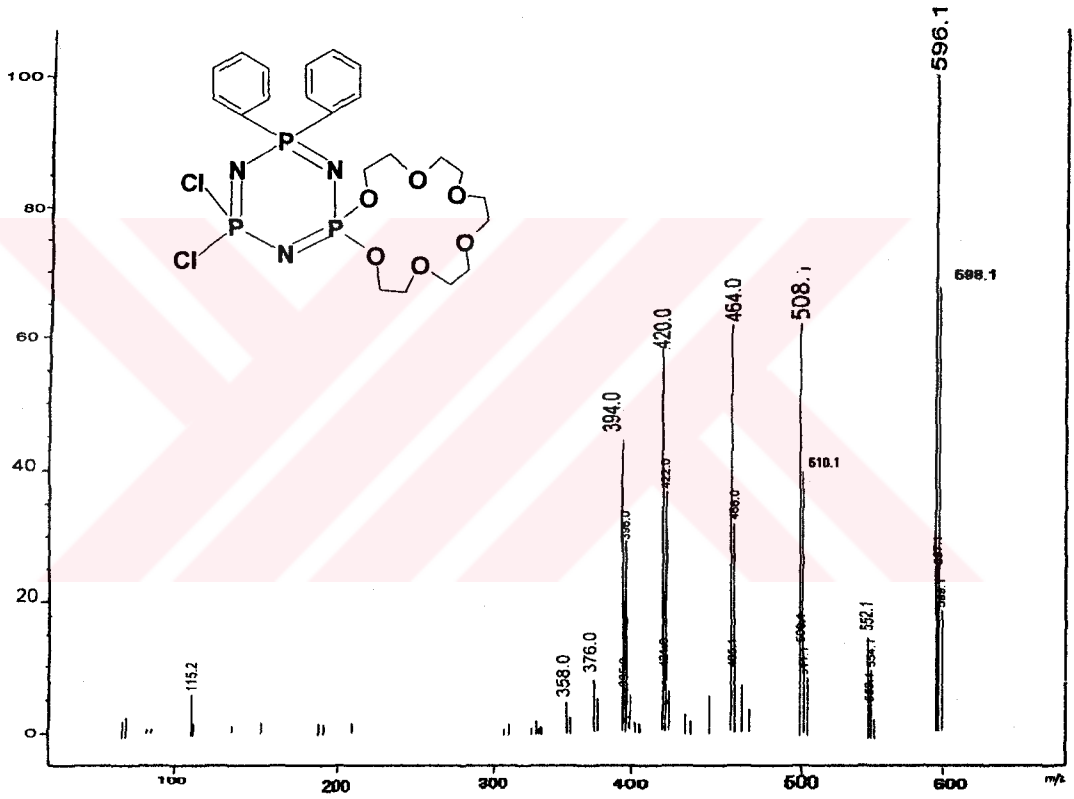
(3) bileşiğinin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri uygunluk göstermektedir (Tablo 6.3).

Tablo 6.3. (3) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

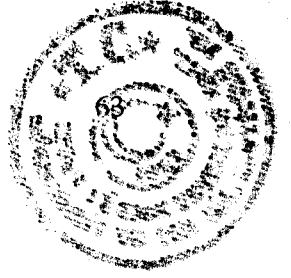
Element	%C	%H	%N
Bulunan	45.75	5.48	6.77
Hesaplanan	45.11	5.6	6.86

Kütle Spektrumu

(3) nolu bileşiğin APCI(Atmospheric Pressure Chemical Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 596.1 m/z dir. Hesaplanan molekül ağırlığı(596.33 g/mol) ile bulunan uygunluk göstermektedir (Spektrum 6.4).

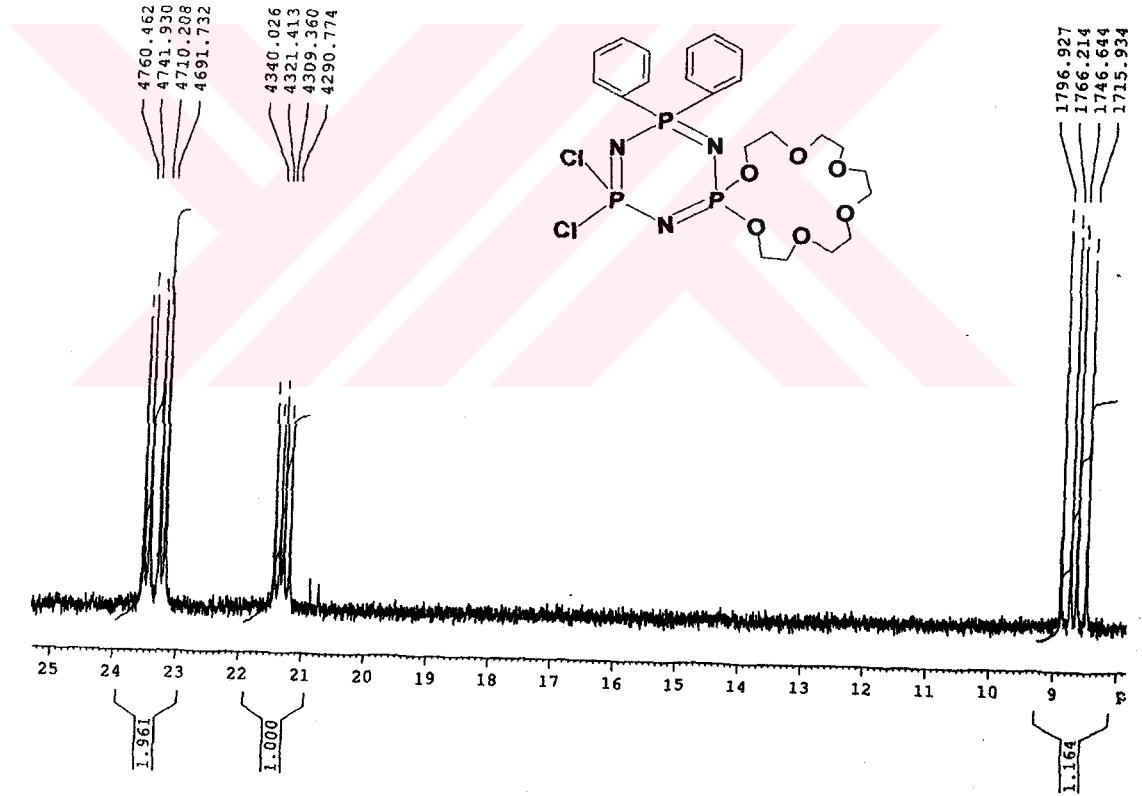


Spektrum 6. 4. Bileşik (3)'ün Kütle Spektrumu



Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

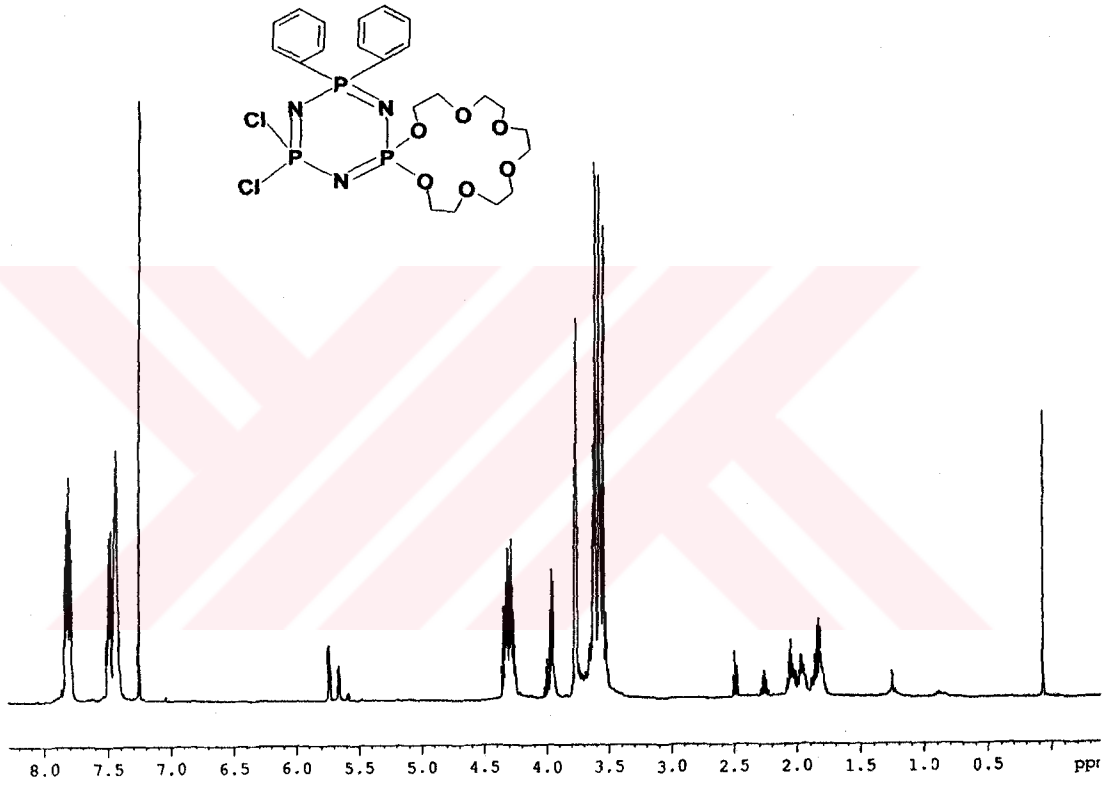
Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (3) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda üç farklı fosfor atomunun ABX spin sisteminde olduğu görülmektedir. 8.63 ppm de P(OR)_2 grubunun fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü ($^2J_{\text{P(OR)}_2\text{-PCl}_2}=50.28$, $^2J_{\text{P(OR)}_2\text{-PPh}_2}=30.71$) pik, 21.3 ppm de PPh_2 grubunun fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü ($^2J_{\text{PPh}_2\text{-P(OR)}_2}=30.65$, $^2J_{\text{PPh}_2\text{-PCl}_2}=18.613$ Hz) pik, 23.35 ppm de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü ($^2J_{\text{PCl}_2\text{-P(OR)}_2}=50.23$, $^2J_{\text{PCl}_2\text{-PPh}_2}$) pik olarak görülmektedir (Spektrum 6.5).



Spektrum 6.5. Bileşik (3)'ün proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^1H NMR Spektrumu

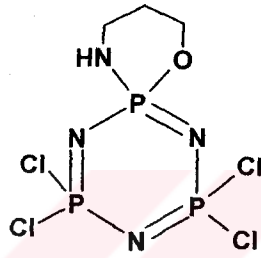
CDCl_3 'de alınan (3) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, 3.5-4.1 ppm aralığında pentaetilenglikol halkasındaki alifatik $-\text{CH}_2$ protonlar, 7.3-7.9 ppm aralığında aromatik protonlar çoklu pik olarak görülmektedir (Spektrum 6.6).



Spektrum 6.6. (3) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

6.4. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien Bileşiginin (4) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 3-aminopropanol'un reaksiyonu sonucu $e.n=152^{\circ}\text{C}$ [lit: 152°C (S.S.krishnamurty, R.A.Shaw, 1980)] olan kristal bir bileşik (4) elde edildi (Şekil 6.5).



Şekil 6.5.Bileşik (4)'ün Yapısı

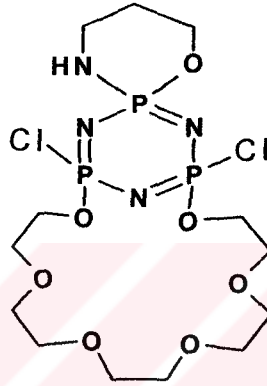
(4) bileşiğinin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri uygunluk göstermektedir (Tablo 6.4).

Tablo 6.4. (4) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	%C	%H	%N
Bulunan	10.75	2.48	15.77
Hesaplanan	10.30	2.02	16.01

6.5. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,6-[oksipenta(etilenoksi)]-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (5) Bileşiminin Yapı Analizi

2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (4) bileşiği ile penta etilenglikolün reaksiyonundan 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,6-(oksipenta(etilenoksi))-4,6-diklorosiklotrifosfazatrien (5) bileşiği elde edildi (Şekil 6.5).



Şekil 6.6. Bileşik (5)'in Yapısı

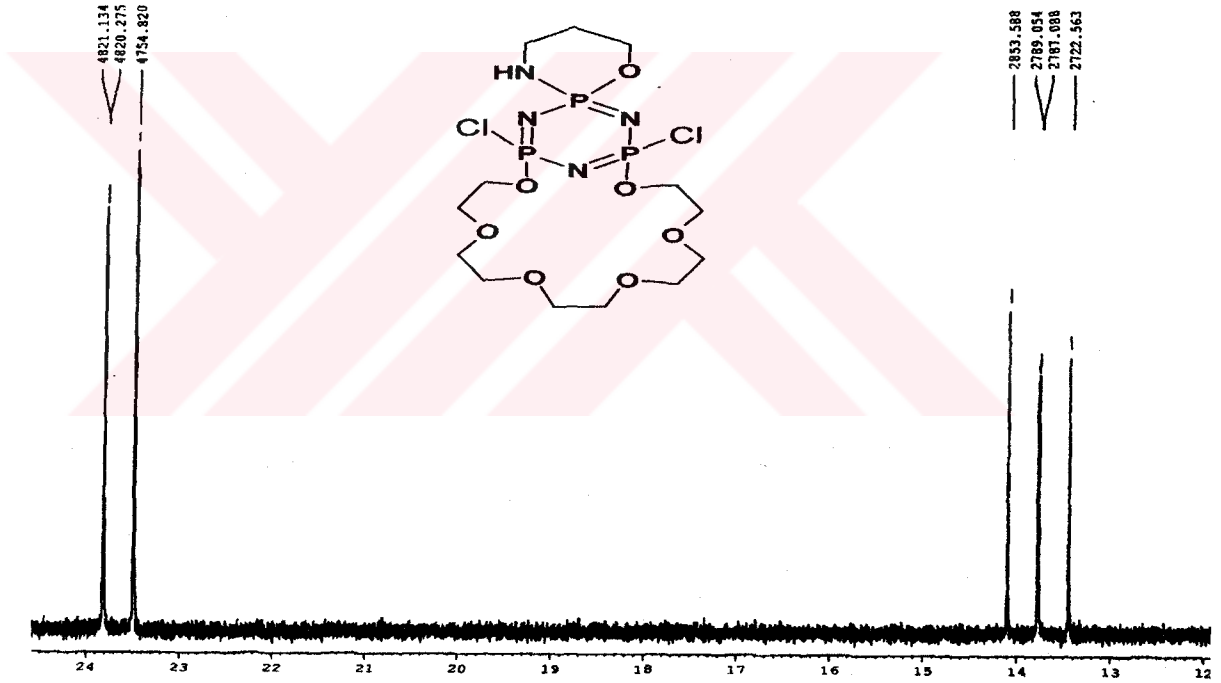
(5) bileşiğinin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri uygunluk göstermektedir (Tablo 6.5).

Tablo 6.5. (5) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	%C	%H	%N
Bulunan	30.75	5.48	10.77
Hesaplanan	30.31	5.28	10.87

Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (5) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda iki farklı fosfor atomunun A_2X spin sisteminde olduğu görülmektedir. 13.73 ppm de P(OR)NH grubunun fosfor atomuna ait üçlü ($^2J_{\text{P(OR)NH-P(OR)Cl}}=66.51$, $^2J_{\text{P(OR)NH-P(OR)Cl}}=66.53$ Hz) pik, 23.65 ppm de P(OR)Cl grubunun fosfor atomuna ait ikili ($^2J_{\text{P1-P2}}=66.314$ Hz) pik olarak görülmektedir (Spektrum 6.8).

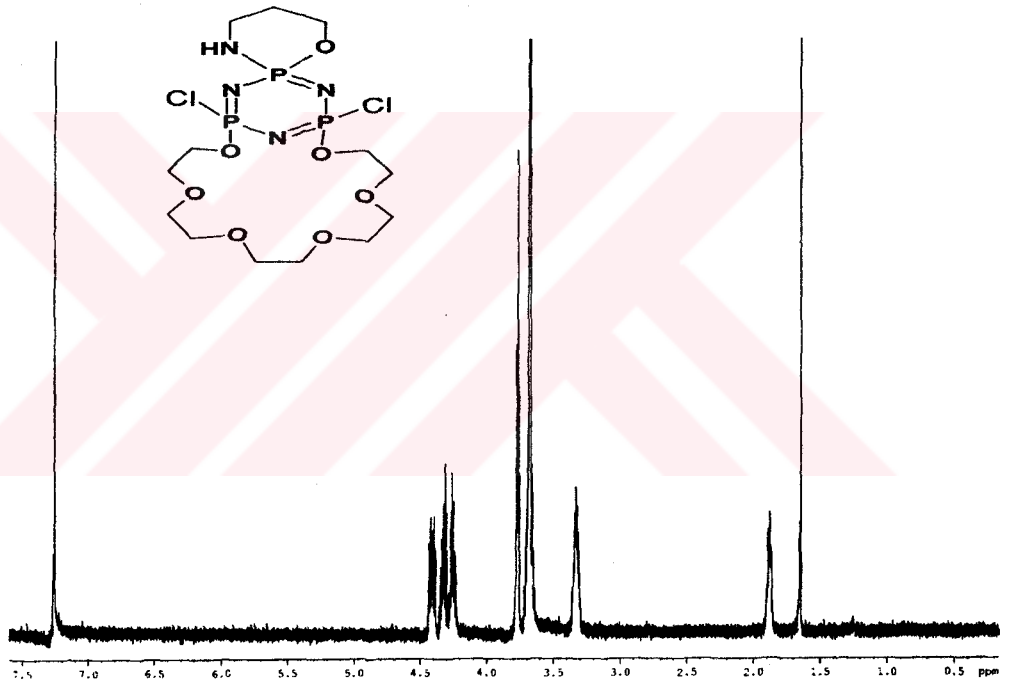


Spektrum 6.8. Bileşik (5)'in proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu



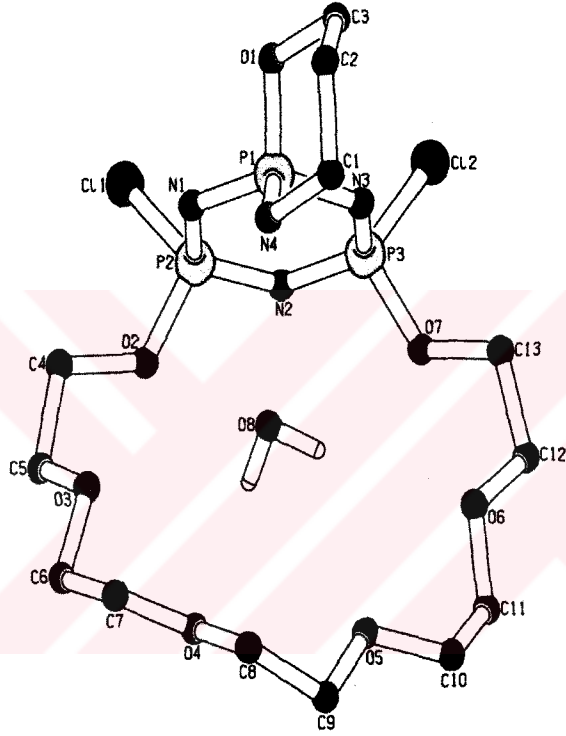
^1H NMR Spektrumu

CDCl_3 'de alınan (5) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, 1.6 ppm'de suya ait proton, 1.8 ppm de 3-aminopropanol grubunun 2. karbonunna ait protonlar, 3.3 ppm de $-\text{NH}$ grubuna bağlı karbandaki protonlar, 3.6-4.5 ppm aralığında pentaetilenglikol halkasındaki ilk karbon atomlarındaki alifatik protonlar, 7.3 ppm de doteryumlanmamış kloroformdaki (CHCl_3) protonu görülmektedir (Spektrum 6.9).



Spektrum 6.9. (5) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

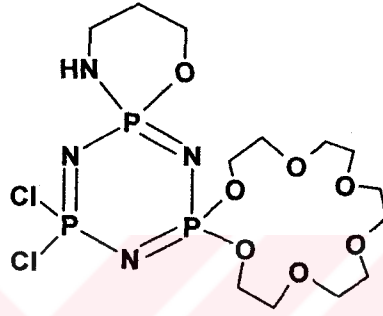
Bu bileşiğin X ışını kırınımı ölçümünde, simetri disubstituye makrosiklik halkalı fosfazen görülmektedir. Ansa yapıdaki makrosiklik halka fosfazen halkasına göre cis durumundadır (Şekil 6.6). (5) bileşiğine ait X-ışını kırınımı ölçümünde hesaplanan bağ uzunlukları, bağ açıları, kiristal verileri ve yapısal özellikleri Ek:1' de verilmiştir.



Şekil 6.7. Bileşik (5)'in X-ışını kırınımı ile belirlenen yapısı

6.6. 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4-[oksipenta(etilenoksi)]-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (6) Bileşiğinin Yapı Analizi

2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4,6,6-tetraklorosiklotrifosfazatrien (4) bileşiği ile penta etilenglikolün reaksiyonundan 2,2-(3'-amino-1-propanoksi)-4,4-(oksipenta(etilenoksi))-6,6-diklorosiklotrifosfazatrien (6) bileşiği elde edildi (Şekil 6.7).



Şekil 6.8. Bileşik (6)'nın Yapısı

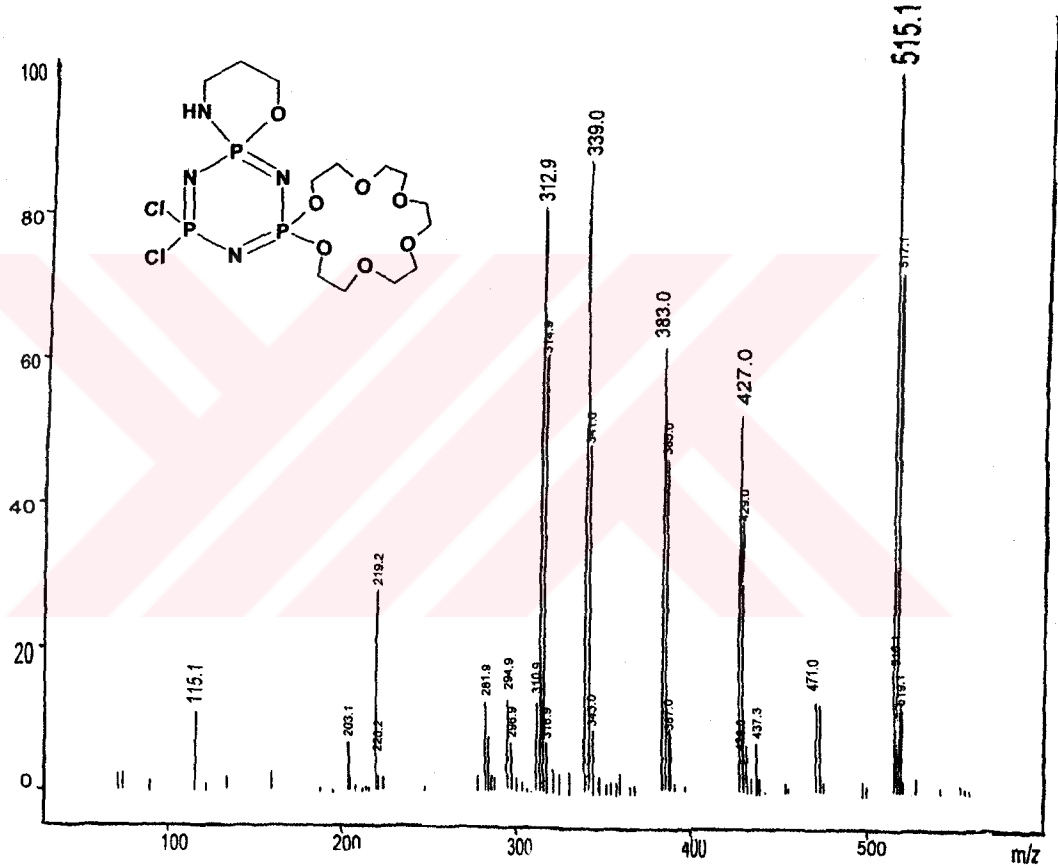
(6) bileşiğinin hesaplanan ve bulunan elementel analiz değerleri uygunluk göstermektedir (Tablo 6.6).

Tablo 6.6. (6) Numaralı Bileşiğe Ait Elementel Analiz Sonuçları

Element	%C	%H	%N
Bulunan	3.75	5.48	10.77
Hesaplanan	30.31	5.28	10.87

Kütle Spektrumu

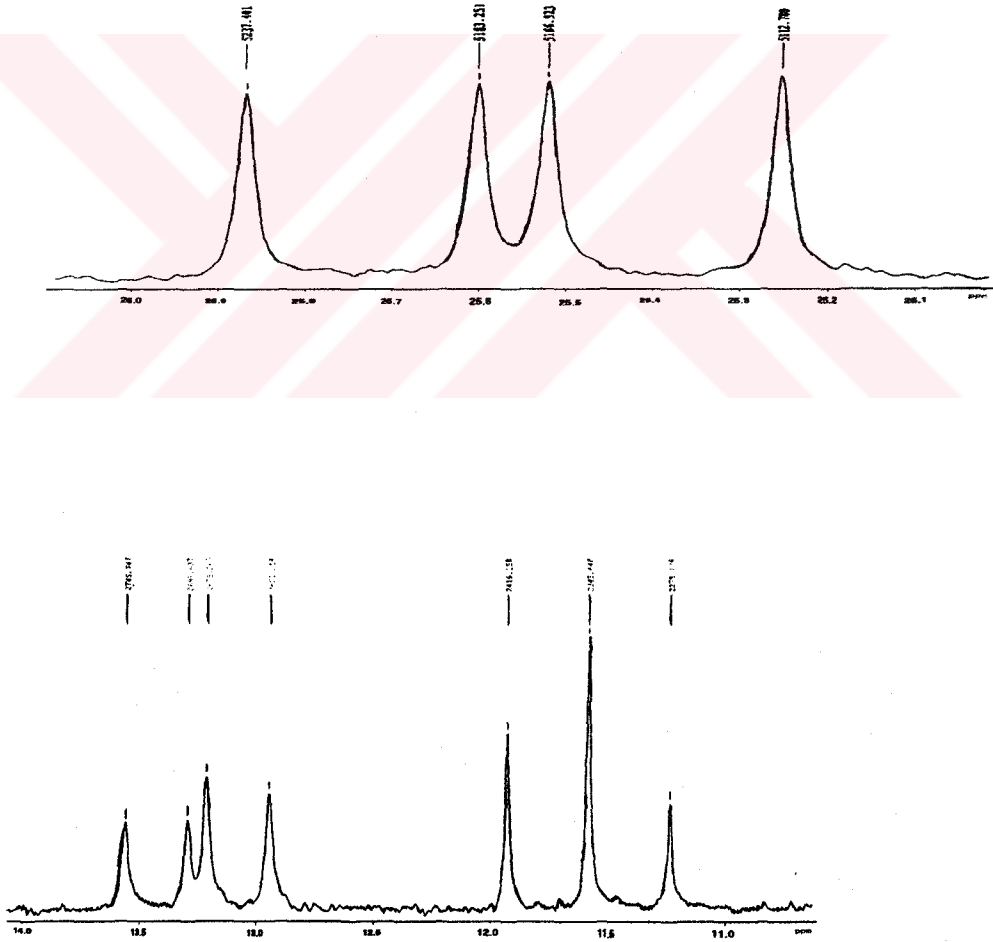
(6) nolu bileşiğin APCI(Atmospheric Pressure Chemical Ionization) tekniği ile alınmış kütle spektrumunda moleküler iyon piki 515.1 m/z dir. Hesaplanan molekül ağırlığı (515.21 g/mol) ile bulunan uygunluk göstermektedir (Spektrum 6.10).

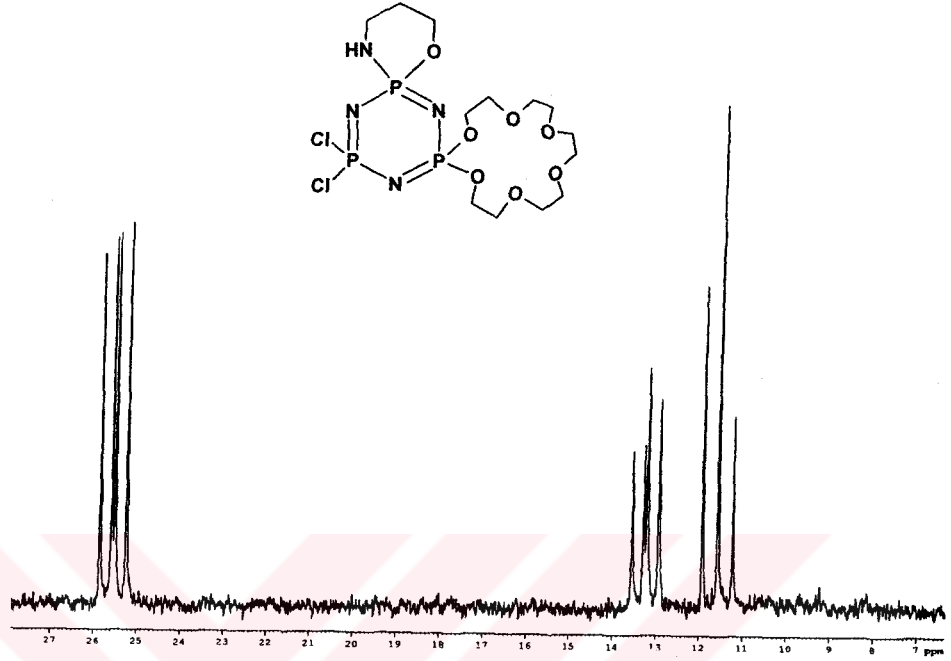


Spektrum 6.10. Bileşik (6)'nın Kütle Spektrumu

Proton İle Eşleşmemiş ^{31}P NMR Spektrumu

Dış referans olarak %85'lik H_3PO_4 kullanıldığı, CDCl_3 'de 298 °K de alınan (6) bileşiğinin proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumunda ABX spin sisteminde üç farklı fosfor atomunun olduğu görülmektedir. 11.58 ppm de P(OR)NH grubunun fosfor atomuna ait üçlü ($^2J_{\text{P(OR)NH-PCl}_2}=70.53$, $^2J_{\text{P(OR)NH-P(OR)}_2}=70.54$) pik, 13.25 ppm de P(OR)_2 grubunun fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü ($^2J_{\text{P(OR)}_2\text{-P(OR)NH}}=70.48$, $^2J_{\text{P(OR)}_2\text{-PCl}_2}=70.43$ Hz) pik, 25.55 ppm de PCl_2 grubunun fosfor atomuna ait ikilinin ikilisi şeklinde dörtlü ($^2J_{\text{PCl}_2\text{-P(OR)}_2}=70.48$, $^2J_{\text{PCl}_2\text{-P(OR)NH}}=70.48$ Hz) pik olarak görülmektedir (Spektrum 6.11).

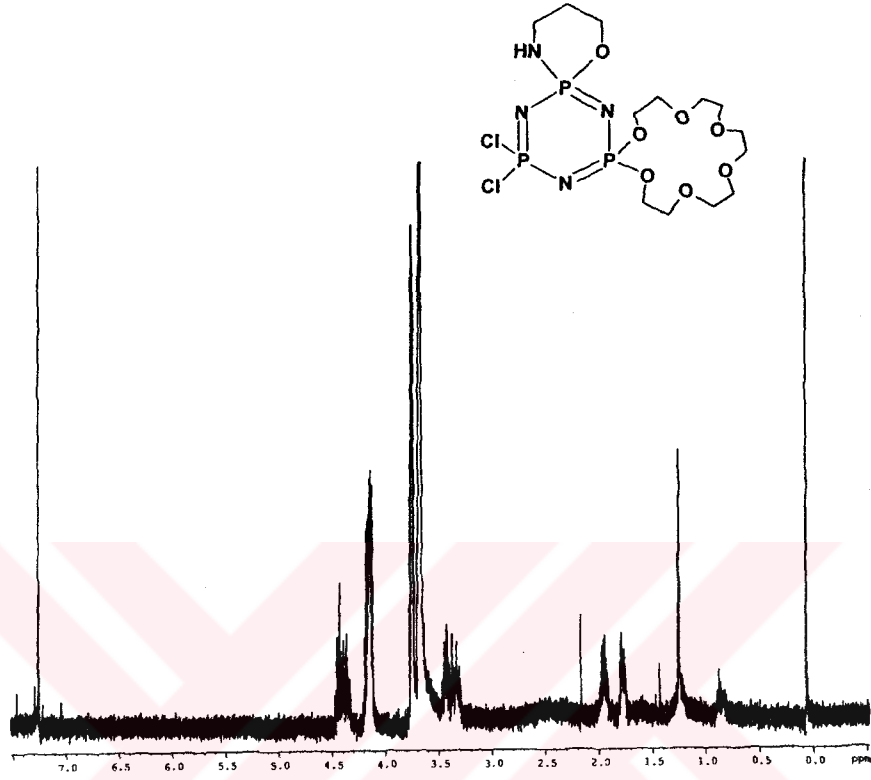




Spektrum 6.11. Bileşik (6)'nın proton ile eşleşmemiş ^{31}P NMR spektrumu

^1H NMR Spektrumu

CDCl_3 'de alınan (6) bileşiğinin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumunda, 1.3 ppm de suya ait proton, 1.8 ppm de 3-aminoproanol grubunun 2. karbonunna ait protonlar, 3.3-3.5 ppm de $-\text{NH}$ grubuna bağlı karbondaki protonlar, 3.6-4.5 ppm aralığında pentaetilenglikol halkasındaki ilk karbon atomlarındaki alifatik protonlar, 7.3 ppm de doteryumlanmamış kloroformdaki (CHCl_3) protonu görülmektedir (Spektrum 6.12).



Spektrum 6.12. (6) bileşiminin fosfor ile eşleşmiş ^1H NMR spektrumu

KAYNAKLAR

1. ACOCK,K.G.; Shaw R.A.; Wells F.B.G.; J.Chem.Soc., 121-130, 1964
2. ALLCOCK H.R.; Academic Press New York, 1972
3. ALLCOCK, H.R.; Phosphorus Nitrogen Coumponds, Newyork and London, 1972
4. AUDRIETH F.;Schirmer F.B.; Stemman R.; J.Am.Chem.Soc.64,2377, 1942
5. AUDRIETH F.; Toy A.D.F...; Stemman R.; Chem.Rev.,32,109, 1943
6. BRANDT, K.; Kupta, T., Drodz, J.; Grampel, J.C.; Meetsma, A.; Jekel, A.P.; Inorganica Chimica Acta, 228, 187-192, 1995
7. BRANDT, K.; Porwollik-Czomperlik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M. B.; Sykara, G. J. Am Chem Soc. 119,12432-12440 1997
8. BRANDT, K.; Porwollik-Czomperlik, I.; Siwy, M.; Kupka, T.; Shaw, R.A.; Ture, S.; Clayton, A.; Davies, D.B.; Hursthouse, M. B.; Sykara, G. J. Am Chem Soc. 64, 7299-7304, 1999
9. BROCKWAY L.O.;Bright W.M.J.Am.Chem.Soc.,65,1551,(1943).
10. CHANDRASKER V.; KRISHNAMURTY S. S.; MANOHAR H.; MURT A.R.; Shaw R.A.; Woos M.; J. Chem.Soc. Dalton Trans., 1984
11. DAVIES, D.B; Clayton, T.A.; Eaton, R.E.; Shaw, R.A.; Egan, A.; Hurshouse, M.B.; Sykara, G.D.; Czomperik, P.; Siwy, M. an Brandt, K.; *J.Am.Chem.Soc*, Vol 122, No.50 p.12447-12457, 2000
12. KROPECHAVA A.A.; Mukhina L.E.;J. Gen.Chem.USSR 32, 512, 1962
13. KROPECHAVA A.A.; Mukhina L.E.;J.GEN.Chem.USSR 38, 314, 1966

14. LEHR W.; Z. Anorg. Allg. Chem. 350, 18, 1967
15. LIEBIG. J., Ann. Chem., 11, 139, 1834
16. MEYER, K.H., Lotman, W.; Pookow, G. W.; Helv. Chim. Acts 19, 930, (1936).
17. MOLLER T.; Feistel g.R.; J. Inorg. Nucl. Chem. 20, 2731, 1967
18. ROBERT A. SHAW and SIDIT TURE, Department of Chemistry, Birkbeck College, Gordon House, Gordon Square, 1990
19. ROSE, J., Ann. Chem., 11, 131, 1834
20. SHAW R.A.; Fitzsimmons. B.W.; Smith, B.C. Chem Rew. 1962
21. SHAW R.A.; Keat R.; J. Chem. Soc., 2215, 1965
22. SHAW R.A.; Keat R.; J. Chem. Soc., A 908, 1966
23. SHAW R.A.; Woods M.; Krishnamurty.; Phosphorus Sulfur, 4, 379-382, 1978
24. SHAW R.A.; Z. Naturforsch., 31b, 641-667, 1976
25. WALKER, B.J.; Organophosphorus Chemistry, 91, 1972

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Rize’de doğdu. 1997 yılında Rize Fener Süper Lisesinden, 2001 yılında Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2003 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümünde Yüksek Lisansa başladı.



Ek:1. Bileşik (5) için X-ışınları Kırınımı Ölçümünden Elde Edilen Veriler

Table 1. Crystal data and structure refinement.

Identification code	2005src0297 (305-795-1)
Empirical formula	C ₁₃ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₈ P ₃
Formula weight	532.20
Temperature	120(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	$a = 8.5032(5)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 18.6878(16)$ Å $\beta = 95.165(8)^\circ$ $c = 14.6805(17)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	2323.3(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.522 Mg / m ³
Absorption coefficient	0.532 mm ⁻¹
$F(000)$	1108
Crystal	Plate; colourless
Crystal size	0.12 × 0.08 × 0.02 mm ³
θ range for data collection	3.25 – 27.50°
Index ranges	–11 ≤ h ≤ 11, –24 ≤ k ≤ 24, –19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	41890
Independent reflections	5311 [$R_{int} = 0.0474$]
Completeness to $\theta = 27.50^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9894 and 0.9389
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5311 / 0 / 279
Goodness-of-fit on F^2	1.044
Final R indices [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	$R_I = 0.0384$, $wR_2 = 0.0889$
R indices (all data)	$R_I = 0.0512$, $wR_2 = 0.0961$
Largest diff. peak and hole	1.177 and –0.523 e Å ⁻³

Diffraction: Nonius KappaCCD area detector (ϕ scans and ω scans to fill *asymmetric unit* sphere). **Cell determination:** DirAx (Duisenberg, A.J.M.(1992). *J. Appl. Cryst.* 25, 92-96.) **Data collection:** Collect (Collect: Data collection software, R. Hooft, Nonius B.V., 1998). **Data reduction and cell refinement:** Denzo (Z. Otwinowski & W. Minor, *Methods in Enzymology* (1997) Vol. 276: *Macromolecular Crystallography*, part A, pp. 307–326; C. W. Carter, Jr. & R. M. Sweet, Eds., Academic Press). **Absorption correction:** SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Cryst. A* 51 (1995) 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 421–426). **Structure solution:** SHELXS97 (G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. (1990)* A46 467–473). **Structure refinement:** SHELXL97 (G. M. Sheldrick (1997), University of Göttingen, Germany). **Graphics:** Cameron - A Molecular Graphics Package. (D. M. Watkin, L. Pearce and C. K. Prout, Chemical Crystallography Laboratory, University of Oxford, 1993).

Special details:

P1-P2 = 2.780. P2-P3 = 2.728, P1-P3 = 2.780, max deviation from mean plane = 0.025 (P2).

Table 2. Atomic coordinates [$\times 10^4$], equivalent isotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$] and site occupancy factors. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^j tensor.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	<i>S.o.f.</i>
O8	-30(2)	372(1)	7667(2)	55(1)	1
C1	4584(2)	626(1)	7891(2)	26(1)	1
C2	6022(2)	951(1)	7503(2)	26(1)	1
C3	5738(2)	1711(1)	7184(2)	24(1)	1
C4	-1589(3)	810(1)	4913(2)	25(1)	1
C5	-2692(3)	227(1)	5137(2)	28(1)	1
C6	-2882(3)	-797(1)	6057(2)	33(1)	1
C7	-2137(3)	-1167(1)	6884(2)	35(1)	1
C8	-1891(3)	-1106(1)	8490(2)	34(1)	1
C9	-2565(3)	-763(1)	9275(2)	35(1)	1
C10	-2219(3)	281(1)	10161(2)	34(1)	1
C11	-2287(3)	1078(1)	10102(2)	34(1)	1
C12	-770(3)	2092(1)	9840(2)	25(1)	1
C13	429(3)	2379(1)	9248(2)	25(1)	1
N1	1540(2)	1427(1)	5921(1)	24(1)	1
N2	-469(2)	2390(1)	6594(1)	22(1)	1
N3	2270(2)	2014(1)	7584(1)	23(1)	1
N4	3171(2)	674(1)	7210(1)	22(1)	1
O1	4392(2)	1737(1)	6484(1)	23(1)	1
O2	-1534(2)	1342(1)	5643(1)	21(1)	1
O3	-1998(2)	-164(1)	5903(1)	26(1)	1
O4	-2551(2)	-788(1)	7669(1)	31(1)	1
O5	-2191(2)	-16(1)	9280(1)	37(1)	1
O6	-968(2)	1344(1)	9685(1)	24(1)	1
O7	-292(2)	2389(1)	8312(1)	24(1)	1
P1	2762(1)	1479(1)	6805(1)	19(1)	1
P2	-68(1)	1849(1)	5823(1)	20(1)	1
P3	728(1)	2472(1)	7481(1)	20(1)	1
Cl1	-175(1)	2393(1)	4617(1)	29(1)	1
Cl2	1371(1)	3523(1)	7581(1)	28(1)	1

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

O8-H8C	0.84(3)	C9-O5	1.432(3)
O8-H8D	0.84(9)	C9-H9A	0.9900
C1-N4	1.495(3)	C9-H9B	0.9900
C1-C2	1.521(3)	C10-O5	1.410(3)
C1-H1A	0.9900	C10-C11	1.494(4)
C1-H1B	0.9900	C10-H10A	0.9900
C2-C3	1.509(3)	C10-H10B	0.9900
C2-H2A	0.9900	C11-O6	1.415(3)
C2-H2B	0.9900	C11-H11A	0.9900
C3-O1	1.469(2)	C11-H11B	0.9900
C3-H3A	0.9900	C12-O6	1.425(3)
C3-H3B	0.9900	C12-C13	1.497(3)
C4-O2	1.460(3)	C12-H12A	0.9900
C4-C5	1.493(3)	C12-H12B	0.9900
C4-H4A	0.9900	C13-O7	1.454(3)
C4-H4B	0.9900	C13-H13A	0.9900
C5-O3	1.423(3)	C13-H13B	0.9900
C5-H5A	0.9900	N1-P2	1.5741(18)
C5-H5B	0.9900	N1-P1	1.5914(18)
C6-O3	1.432(3)	N2-P2	1.5776(19)
C6-C7	1.489(4)	N2-P3	1.5859(18)
C6-H6A	0.9900	N3-P3	1.5608(17)
C6-H6B	0.9900	N3-P1	1.6025(18)
C7-O4	1.423(3)	N4-P1	1.6433(19)
C7-H7A	0.9900	O1-P1	1.5791(15)
C7-H7B	0.9900	O2-P2	1.5686(15)
C8-O4	1.414(3)	O7-P3	1.5667(15)
C8-C9	1.479(4)	P2-C11	2.0366(8)
C8-H8A	0.9900	P3-C12	2.0411(8)
C8-H8B	0.9900		
H8C-O8-H8D	90(6)	C4-C5-H5A	109.9
N4-C1-C2	110.54(18)	O3-C5-H5B	109.9
N4-C1-H1A	109.5	C4-C5-H5B	109.9
C2-C1-H1A	109.5	H5A-C5-H5B	108.3
N4-C1-H1B	109.5	O3-C6-C7	108.79(19)
C2-C1-H1B	109.5	O3-C6-H6A	109.9
H1A-C1-H1B	108.1	C7-C6-H6A	109.9
C3-C2-C1	112.34(18)	O3-C6-H6B	109.9
C3-C2-H2A	109.1	C7-C6-H6B	109.9
C1-C2-H2A	109.1	H6A-C6-H6B	108.3
C3-C2-H2B	109.1	O4-C7-C6	108.1(2)
C1-C2-H2B	109.1	O4-C7-H7A	110.1
H2A-C2-H2B	107.9	C6-C7-H7A	110.1
O1-C3-C2	109.94(18)	O4-C7-H7B	110.1
O1-C3-H3A	109.7	C6-C7-H7B	110.1
C2-C3-H3A	109.7	H7A-C7-H7B	108.4
O1-C3-H3B	109.7	O4-C8-C9	109.2(2)
C2-C3-H3B	109.7	O4-C8-H8A	109.8
H3A-C3-H3B	108.2	C9-C8-H8A	109.8
O2-C4-C5	108.40(18)	O4-C8-H8B	109.8
O2-C4-H4A	110.0	C9-C8-H8B	109.8
C5-C4-H4A	110.0	H8A-C8-H8B	108.3
O2-C4-H4B	110.0	O5-C9-C8	109.0(2)
C5-C4-H4B	110.0	O5-C9-H9A	109.9
H4A-C4-H4B	108.4	C8-C9-H9A	109.9
O3-C5-C4	108.85(17)	O5-C9-H9B	109.9
O3-C5-H5A	109.9	C8-C9-H9B	109.9

H9A-C9-H9B	108.3	P3-N3-P1	122.97(11)
O5-C10-C11	110.0(2)	C1-N4-P1	115.33(15)
O5-C10-H10A	109.7	C3-O1-P1	115.45(13)
C11-C10-H10A	109.7	C4-O2-P2	120.51(13)
O5-C10-H10B	109.7	C5-O3-C6	111.24(17)
C11-C10-H10B	109.7	C8-O4-C7	111.85(19)
H10A-C10-H10B	108.2	C10-O5-C9	111.48(19)
O6-C11-C10	110.3(2)	C11-O6-C12	111.22(17)
O6-C11-H11A	109.6	C13-O7-P3	121.43(13)
C10-C11-H11A	109.6	O1-P1-N1	107.48(9)
O6-C11-H11B	109.6	O1-P1-N3	108.38(9)
C10-C11-H11B	109.6	N1-P1-N3	115.24(9)
H11A-C11-H11B	108.1	O1-P1-N4	103.01(9)
O6-C12-C13	109.55(18)	N1-P1-N4	109.93(10)
O6-C12-H12A	109.8	N3-P1-N4	111.97(10)
C13-C12-H12A	109.8	O2-P2-N1	112.58(10)
O6-C12-H12B	109.8	O2-P2-N2	106.75(9)
C13-C12-H12B	109.8	N1-P2-N2	119.83(10)
H12A-C12-H12B	108.2	O2-P2-C11	100.52(6)
O7-C13-C12	107.64(17)	N1-P2-C11	107.44(8)
O7-C13-H13A	110.2	N2-P2-C11	107.93(8)
C12-C13-H13A	110.2	N3-P3-O7	112.96(9)
O7-C13-H13B	110.2	N3-P3-N2	119.85(10)
C12-C13-H13B	110.2	O7-P3-N2	105.67(9)
H13A-C13-H13B	108.5	N3-P3-C12	107.65(8)
P2-N1-P1	122.83(12)	O7-P3-C12	101.63(7)
P2-N2-P3	119.14(11)	N2-P3-C12	107.46(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters [$\text{\AA}^2 \times 10^3$]. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U^{11} + \dots + 2hk a^* b^* U^{12}]$.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
O8	25(1)	63(2)	76(2)	19(1)	3(1)	-8(1)
C1	24(1)	29(1)	23(1)	6(1)	-2(1)	3(1)
C2	17(1)	35(1)	25(1)	2(1)	0(1)	7(1)
C3	13(1)	34(1)	26(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C4	27(1)	29(1)	18(1)	-4(1)	-1(1)	1(1)
C5	22(1)	33(1)	28(1)	-7(1)	-2(1)	-2(1)
C6	32(1)	31(1)	36(1)	-8(1)	11(1)	-14(1)
C7	36(1)	25(1)	45(2)	-4(1)	17(1)	-5(1)
C8	32(1)	26(1)	43(2)	8(1)	-4(1)	-2(1)
C9	51(2)	25(1)	29(1)	8(1)	-4(1)	-6(1)
C10	42(1)	38(2)	24(1)	1(1)	10(1)	-9(1)
C11	34(1)	34(1)	37(1)	-5(1)	18(1)	-5(1)
C12	27(1)	25(1)	23(1)	-4(1)	5(1)	2(1)
C13	24(1)	27(1)	23(1)	-2(1)	0(1)	-1(1)
N1	18(1)	33(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	7(1)
N2	16(1)	23(1)	27(1)	-2(1)	-2(1)	4(1)
N3	17(1)	28(1)	23(1)	-6(1)	-2(1)	5(1)
N4	20(1)	23(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	3(1)
O1	15(1)	30(1)	23(1)	7(1)	3(1)	3(1)
O2	19(1)	24(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
O3	23(1)	25(1)	29(1)	-2(1)	2(1)	-7(1)
O4	33(1)	30(1)	31(1)	2(1)	4(1)	4(1)
O5	57(1)	26(1)	28(1)	5(1)	-4(1)	-2(1)
O6	24(1)	24(1)	24(1)	-2(1)	8(1)	-1(1)
O7	18(1)	30(1)	23(1)	1(1)	3(1)	2(1)
P1	14(1)	23(1)	19(1)	0(1)	1(1)	3(1)
P2	15(1)	24(1)	20(1)	1(1)	0(1)	2(1)
P3	15(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	1(1)	2(1)
Cl1	23(1)	38(1)	26(1)	10(1)	0(1)	-2(1)
Cl2	31(1)	23(1)	30(1)	-2(1)	2(1)	-3(1)

