

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN'İN PİRİDİN  
TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

SÜMEYYA ALATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA  
Mayıs, 2005

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma Jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

---

(İmza)  
Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA  
Başkan

---

(İmza)  
Yrd. Doç. Dr. Saliha BEGEÇ  
Üye

---

(İmza)  
Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR  
Üye

---

Onay

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

.... / .... / .....

(İmza)  
Prof. Dr. Ali ŞAHİN  
Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek lisans tezi

### HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRIEN'İN PİRİDİN TÜREVLERİ İLE REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Sümeyya Alataş

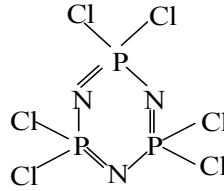
İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya anabilim dalı

66 + xiv sayfa

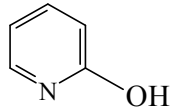
2005

Danışman : Yard. Doç. Dr. Saliha BEGEÇ

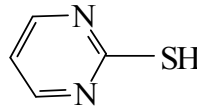
Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazatrien'in (I) bazı piridin türevleri (II-VIII) ile reaksiyonları incelendi.



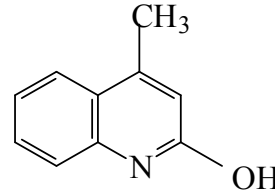
I



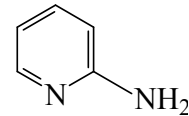
II



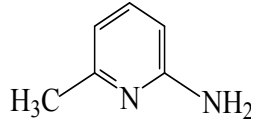
III



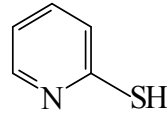
IV



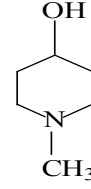
V



VI



VII

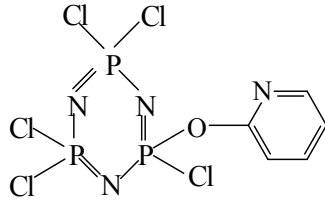


VIII

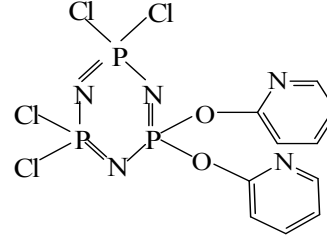
Bu çalışmanın amacı, yukarıda bahsedilen piridin türevleri ile heksaklorosiklotrifosfazatrien`in reaksiyonlarını inceleme, reaksiyon şartlarını belirlemek ve sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Bütün reaksiyonlar, kullanılan maddelerin havanın oksijen ve nemine karşı duyarlı olmasından dolayı kuru argon (inert ortam) atmosferinde yapıldı.

Yapılan çalışmalar neticesinde (I) bileşiğinin (II) ile reaksiyonundan (1) bileşiği sentezlenirken, aynı bileşikler şartlar değiştirilerek etkileştirildiğinde (2) bileşiği elde edilmiştir.

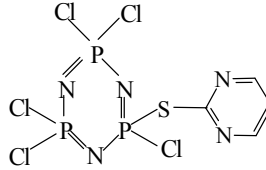


1



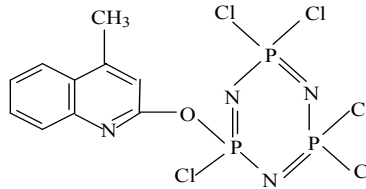
2

(I) bileşiğinin (III) ile reaksiyonundan (3) bileşiği sentezlenmiştir.



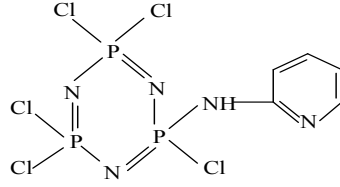
3

(I) bileşiğin (IV) ile etkileştirildiğinde (4) bileşiğinin oluştuğu gözlemlendi.



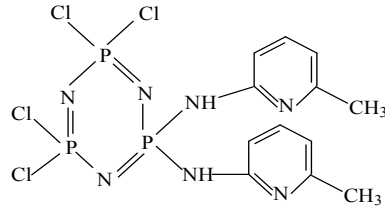
4

(I) bileşğinin (V) ile reaksiyonundan (5) bileşğii elde edildi.



**5**

(I) bileşğinin (VI) ile olan reaksiyonu sonucu (6) bileşğii elde edildi.



**6**

Yapılan bütün çalışmalar sonucunda 1 bileşğinin (VII) ve (VIII) ile bir süstitüsyon ürünü vermediğı gözlandı.

Elde edilen bileşiklerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>31</sup>P NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELER: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, piridin, pirimidin, kinolin

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### THE INVESTIGATION OF REACTIONS OF HEXACHLOROCYCLOTRIPHOSPHAZENE WITH PYRIDINE DERIVATES

Sümeyya Alataş

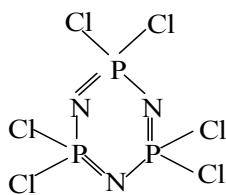
Inönü University  
Graduate of Natural and Applied  
Department of Chemistry

66 + xiv Pages

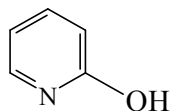
2005

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Saliha BEGEÇ

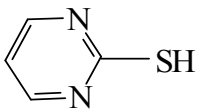
In this study, the reactions of some pyridine derivatives (**II-VIII**) with hexachlorocyclotriphosphazene (**I**) were investigated.



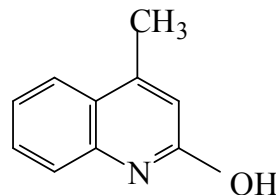
**I**



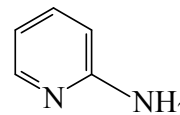
**II**



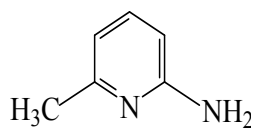
**III**



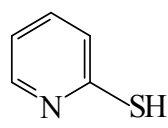
**IV**



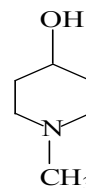
**V**



**VI**



**VII**

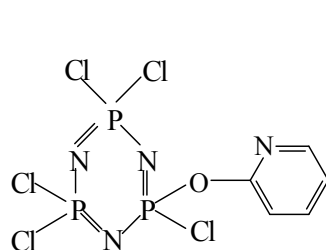


**VIII**

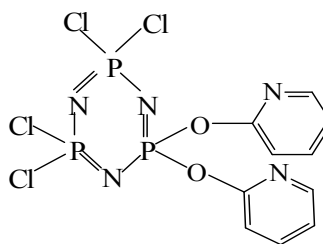
The purpose of this study was to determine reaction parameters of the pyridine derivatives with (I) and to determine the optimal conditions and elucidate the structures of the compounds.

Since the compounds used in experiments are air and moisture sensitive, experimental studies were done under dry argon atmosphere.

By the reaction of (I) with (II), the compound (1) was synthesized. Then, when conditions of reaction were changed, compound (2) was formed.

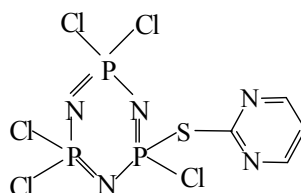


**1**



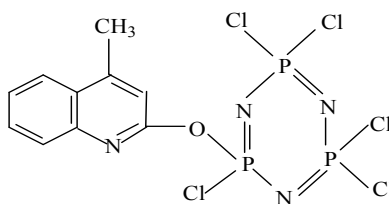
**2**

Compound (3) was synthesized from the reaction of (I) and (III).



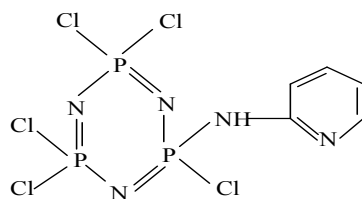
**3**

Compound (4) was formed from the reaction of (I) and (IV).



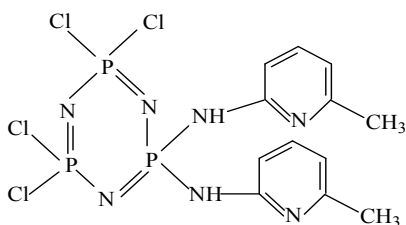
**4**

Compound (5) was obtained from the reaction of (I) and (V).



**5**

Compound (6) was obtained from the reaction of (I) and (VI).



**6**

As a result, it was observed that compound (I) didn't give any substitution product with (VII) and (VIII).

The structures of the compounds were defined by elemental analysis, FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy.

KEYWORDS: Hexachlorocyclotriphosphazene, pyridine, pyrimidine, quinoline,



## TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için büyük özveri ile tüm olanakları sağlayan, değerli bilgi ve önerileri ile çalışmalarımı yönlendiren, yardımları ile beni destekleyen değerli hocam Sayın Yard. Doç. Dr. Saliha BEGEÇ'e en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım boyunca ilgi ve her konudaki desteklerini esirgemeyerek değerli bilgi ve birikimleri ile bizleri aydınlatan sayın hocalarım Doç. Dr. İsmail ÖZDEMİR ve Doç. Dr. Bülent ALICI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalar ve tez yazımı sırasında yardımlarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen hocalarım Arş. Grv. Dr. Nevin GÜRBÜZ, Arş. Grv. Serpil DEMİR ve Arş. Grv. Beyhan YİĞİT'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca bana güvenen, her zaman destek ve moral veren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın yürütülmesi için kaynak sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne (B.A.P.:2004/16) teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ŞEMALAR DİZİNİ.....	xii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER.....	1
1.1. Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi.....	2
1.2. Hezasklorosiklotrifosazatrienin (Trimer) Elektronik Yapısı.....	4
1.3. Hezasklorosiklotrifosazatrienin (Trimer) Stereokimyası.....	7
1.4. Halofosfazenlerin Aminolizi.....	10
1.4.1. Reaksiyon Mekanizması.....	11
1.5. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Tepkimeleri.....	13
1.6. Fosfazenlerin Hidrolizi.....	17
1.7. Metatez Reaksiyonları.....	18
1.8. Friedel-Crafts Yerdeğiştirme Reaksiyonları.....	19
1.9. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları.....	19
1.9.1. Sıvı Kristal.....	19
1.9.2. Gaz Sensör.....	20
1.9.3. Tıbbi Uygulama Alanları.....	20
1.9.4. Yüksek Sıcaklıkta Uygulama Alanları.....	22
1.10. Piridin ve Türevlerinin Genel Özellikleri.....	22
1.10.1 Piridin`in Yapısı.....	22
1.10.2 Adlandırma ve Önemi Türevler.....	24
1.10.3 Piridinin Reaksiyonları.....	26
1.11. Konu ile İlgili Çalışmalar.....	28
1.12. Çalışmanın Amacı.....	33
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35

2.1.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-hidroksipiridin ile reaksiyonu.....	36
2.2.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) 2-hidroksipiridin ile reaksiyonu.....	37
2.3.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) 2-merkaptopirimidin ile reaksiyonu.....	38
2.4.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) 2-hidroksi-4-metilkinolin ile reaksiyonu.....	39
2.5.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) 2-aminopiridin ile reaksiyonu.....	40
2.6.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) 2-amino-6-metilpiridin ile reaksiyonu.....	41
2.7.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) 2-merkaptopiridin ile reaksiyonu.....	42
2.8.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) 1-metil-4-piperidinol ile reaksiyonu.....	42
3.	ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR.....	44
3.1.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-hidroksipiridin`in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (1) Yapı Analizi .....	44
3.2.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-hidroksipiridin`in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (2) Yapı Analizi .....	47
3.3.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-merkaptopirimidin`in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (3) Yapı Analizi.....	50
3.4.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-hidroksi-4-metilkinolin`in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (4) Yapı Analizi.....	53
3.5.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-aminopiridin`in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (5) Yapı Analizi.....	57
3.6.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 2-amino-6-metilpiridin`in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (6) Yapı Analizi.....	59
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	63
5.	KAYNAKLAR.....	64
	ÖZGEÇMİŞ.....	66

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Trimerin Yapısı.....	4
Şekil 1.2.	Trimerin Elektronik yapısı.....	4
Şekil 1.3.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'deki fosforun $d_{xz}$ ve $p_z$ orbitallerinin örtüşmesi. ....	5
Şekil 1.4.	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ve benzendeki konjugasyonun Karşılaştırılması.....	6
Şekil 1.5.	Trimerin genel olarak gösterilişi.....	7
Şekil 1.6.	Trimerin rezonans yapılarının toplamı.....	7
Şekil 1.7.	Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon.....	12
Şekil 1.8.	Hekzaklorosiklotrifosfazatriende non-geminal süstitüsyonla <i>cis</i> ve <i>trans</i> izomerlerin oluşumu .....	16
Şekil 1.9.	$N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$ bileşiklerinin alkollerle reaksiyonu sonucu açığa çıkan yan ürünler.....	16
Şekil 1.10.	Sıvı Kristal Bileşik .....	19
Şekil 1.11.	Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşiği ile alkilendiaminlerin reaksiyon ürünü .....	20
Şekil 1.12.	Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Spermin Türevi.....	21
Şekil 1.13.	Floroalkoksifosfazeten Türevi .....	22
Şekil 3.1.	(1) Bileşiğinin $^{31}P$ NMR Spektrumu.....	45
Şekil 3.2.	(1) Bileşiğinin $^1H$ NMR Spektrumu .....	46
Şekil 3.3.	(1) Bileşiğinin $^{13}C$ NMR Spektrumu .....	46
Şekil 3.4.	(1) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	47
Şekil 3.5.	(2) Bileşiğinin $^{31}P$ NMR Spektrumu.....	49
Şekil 3.6.	(2) Bileşiğinin $^1H$ NMR Spektrumu .....	49
Şekil 3.7.	(2) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	50
Şekil 3.8.	(3) Bileşiğinin $^{31}P$ NMR Spektrumu.....	51
Şekil 3.9.	(3) Bileşiğinin $^1H$ NMR Spektrumu .....	52
Şekil 3.10.	(3) Bileşiğinin $^{13}C$ NMR Spektrumu .....	52
Şekil 3.11.	(3) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	53
Şekil 3.12.	(4) Bileşiğinin $^{31}P$ NMR Spektrumu.....	55

Şekil 3.13.	(4) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu .....	55
Şekil 3.14.	(4) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....	56
Şekil 3.15.	(4) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	56
Şekil 3.16.	(5) Bileşiğinin $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu.....	58
Şekil 3.17.	(5) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu .....	58
Şekil 3.18.	(5) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu .....	59
Şekil 3.19.	(6) Bileşiğinin $^{31}\text{P}$ NMR Spektrumu.....	61
Şekil 3.20.	(6) Bileşiğinin $^1\text{H}$ NMR Spektrumu .....	61
Şekil 3.21.	(6) Bileşiğinin $^{13}\text{C}$ NMR Spektrumu .....	62
Şekil 3.22.	(6) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu.....	62

## ŞEMALAR DİZİNİ

Şema 1.1. Hekzaklorosiklofosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası.....	8
Şema 1.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende geminal yerdeğiştirme.....	8
Şema 1.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatriende geminal olmayan yerdeğiştirme..	9
Şema 1.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler.....	10
Şema 1.5. $S_N^2$ bimoleküler reaksiyon tipi .....	11
Şema 1.6. $S_N^1$ tipindeki proses .....	11
Şema 1.7. <i>t</i> -bütilaminin geminal süstitüsüonu.....	12

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1.	(1) Bileşiminin Elementel Analiz verileri.....	45
Çizelge 3.2.	(2) Bileşiminin Elementel Analiz verileri .....	48
Çizelge 3.3.	(3) Bileşiminin Elementel Analiz verileri.....	51
Çizelge 3.4.	(4) Bileşiminin Elementel Analiz verileri.....	54
Çizelge 3.5.	(5) Bileşiminin Elementel Analiz verileri.....	57
Çizelge 3.6.	(6) Bileşiminin Elementel Analiz verileri.....	60

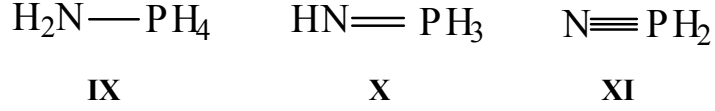
## SİMGELER VE KISALTMALAR

THF	Tetrahidrofüran
DCM	Diklorometan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TLC	Thin Layer Cromotography
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
e.n	Erime Noktası



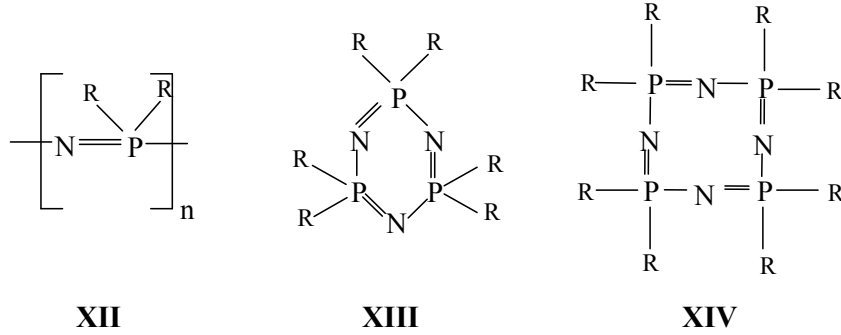
## 1.GİRİŞ VE KURAMSAL TEMELLER

VA grubu elementleri olan fosfor ve azot üç farklı bileşik oluşturmaktadır [1]. Bunlar, fosfazan (**IX**), fosfazen (**X**), fosfazin (**XI**)'dir. Fosfor-azot bileşikleri içerisinde en yaygın olarak çalışılan fosfazen bileşikleridir.



Fosfazenler yapı bakımından önemli üç bileşik grubu oluşturmaktadır [1]. Bunlar poli (**XII**), siklo (**XIII**, **XIV**) ve mono- veya düz zincirli (linear) (**XV**) fosfazenlerdir.

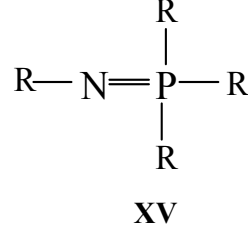
Halkalı ve polifosfazen bileşikleri hava ve neme karşı daha dayanıklı olması nedeniyle üzerinde çok çalışma yapılan ve en çok bilgiye sahip olunan bileşik gruplarıdır. Halkalı fosfazen bileşiklerinin en önemlileri trimer (**XIII**) ve tetramer (**XIV**) yapıya sahip olanlarıdır.



Süstitüent olan R'ler, halojen, amino, azido, alkoksi, ariloksi, alkilamino, alkil veya aril gibi organik gruplar veya bunların bir karışımı olabilir.

Çoğu halkalı trimer ve tetramer fosfazenler organik çözücüde çözünen beyaz kristal katılardır. Yüksek polifosfazenler elastomerik ve termoplastik fiziksel özelliğe sahiptirler. Halkalı fosfazenler organik reaksiyon ve yapı bakımından en kararlı bileşiklerdir. Türevlerinin hemen hemen hepsi atmosferik oksijene ve neme karşı kararlıdır [1].

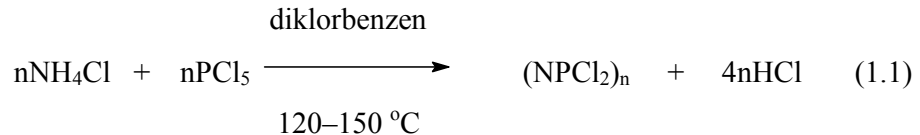
Monofosfazenler veya fosfiniminler (**XV**) şeklinde adlandırılan fosfazen bileşikleri halkalı ve polifosfazenlere bağ yapıları bakımından benzer özelliktedir [1]. Bu grup fosfazenler içerisinde en az çalışılan bileşik grubudur.



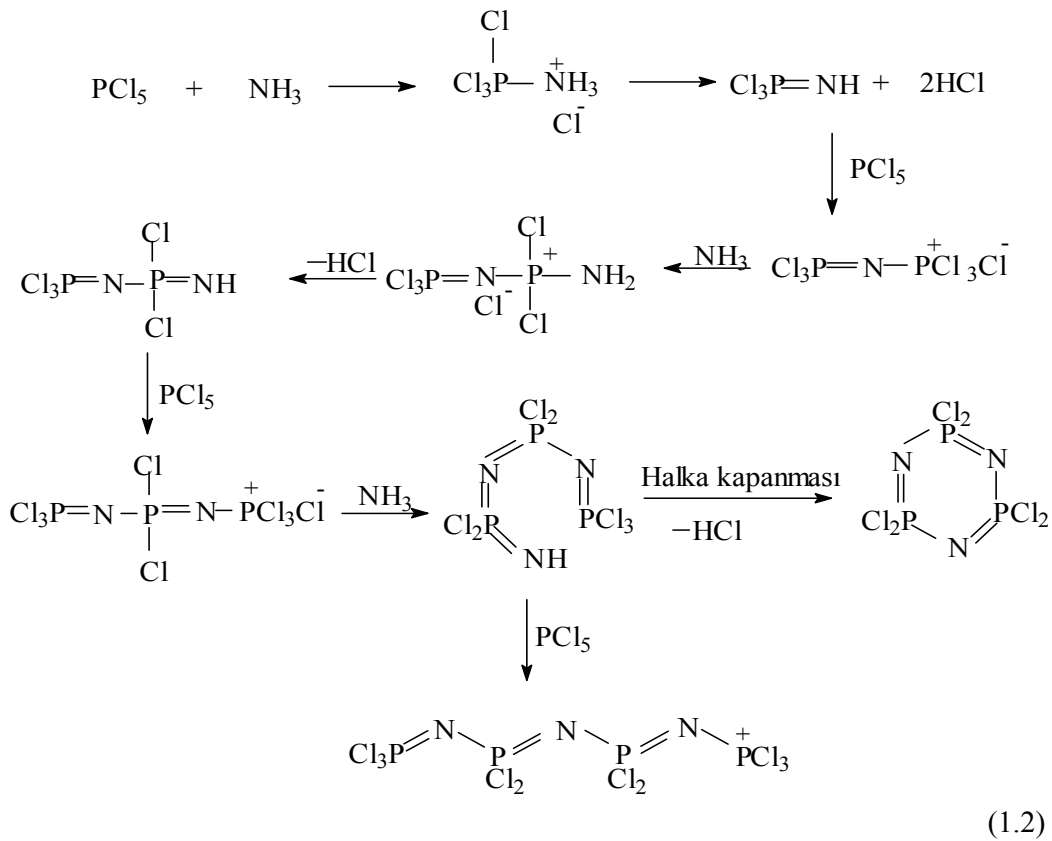
Monofosfazenler atmosferik nem ve havadan etkilenip bozulduklarından dolayı sentezlenmeleri, saflaştırılmaları ve üzerinde çalışma yapılması genel olarak zordur.

### 1.1.Fosfazenlerin Tarihsel Geçmişi

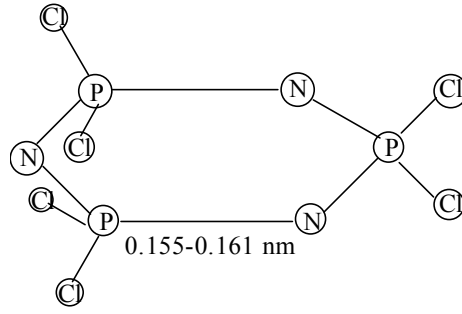
İlk fosfazen bileşiği olan klorofosfazen  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_n$ , 1834'de Liebig Wöhler tarafından hazırlanmıştır. Daha sonra, Gladstone ve Holmes ve arkasından da Wichelhaus, buhar yoğunluğu ölçümlerini kullanarak,  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$  molekül formülünde bir fosfazen bileşiğinin varlığını göstermişlerdir. Fosfazen kimyasının gelişmesi 19. yüzyılın sonlarında gerçekleşmiştir. Gladstone, Besson, Rosset, Couldridge ve özellikle Stokes tarafından bu yüzyılın sonlarında yapılmış yayınlar mevcuttur. Bu çalışmalar, fosfazenlerin süstitüsyon, hidroliz ve polimerizasyon tepkimelerinin temellerini oluştururlar. 1900'lerin başlarında  $(\text{N}(\text{PCl}_2)_3$  bileşiğinin halkalı yapıda olduğunu ilk olarak Stokes önermiştir. Sentetik prosedürlerin iyileştirilmesi, Schenk ve Römer'in 1924 yılındaki önemli çalışmalarının kanıtıdır. Bunlar, klorofosfazenlerin sentezleri için birçok metod geliştirmişlerdir. Bu metodlardan biri olan; amonyum klorür ile fosforpentaklorürün, diklorbenzen gibi yüksek kaynama noktalı bir çözücüde etkileştirilmesi yöntemi bugün bile siklik ve lineer bileşiklerin ticari üretiminin temelini oluşturur (1.1).



Bu tepkime sonucu genel olarak halkalı ve lineer fosfazenlerin bir karışımı ele geçer. Halkalı bileşikler ; (  $\text{PNCl}_2$  )<sub>3</sub> (%40), (  $\text{PNCl}_2$  )<sub>4</sub> (%20), (  $\text{PNCl}_2$  )<sub>5</sub> (%20), (  $\text{PNCl}_2$  )<sub>6</sub> (%15) ve (  $\text{PNCl}_2$  )<sub>7</sub> (%5) ` dir. Lineer polimerik maddeler eter gibi organik çözücülerde çözünmeyişinden dolayı, halkalı türlerden kolayca ayrılabilirler. (  $\text{PNCl}_2$  )<sub>3</sub> bileşiğinin, diğer halkalı bileşiklere göre izole edilmesi daha kolaydır. Reaksiyon mekanizması tam olarak aydınlatılamamıştır. Mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını yazmak mümkündür (1.2) [2].



Hekzaklorosiklotrifosfazen için altı üyeli siklik yapı, ilk olarak Stokes tarafından önerilmiştir. Fosfazenin ilk X- ışını yapı incelemesi 1936` da Meyer, Lotmar ve Pankow tarafından yapılmıştır [3]. Trimerin yapısı (  $\text{NPCl}_2$  )<sub>3</sub> Brockway ve Bright tarafından incelenmiştir. Bunlar 1943`de bir elektron difraksiyon çalışmasının sonuçlarını kullanmışlardır [4].

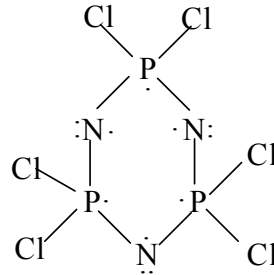


**Şekil.1.1.** Trimerin yapısı

Trimerin X-ışını kırınımı incelemelerinden elde edilen bilgilerden, azot ve fosfor atomlarının ardışık olarak bağlandığı altı üyeli halka düzleminde, her bir fosfor atomuna iki klor atomunun bağlı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 1.1).

### 1.2.Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in Elektronik Yapısı

Trimer, fosfor ve azot atomlarının ardışık bağlanmaları ile oluşan halkalı sigma bağlı iskelet yapısına sahiptir. Her bir fosfor atomu valens elektronlarının dördünü diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır ve bir elektronu da bağ yapmamış olarak bulunur. Her azot atomu, iki valens elektronunu diğer atomlarla bağ yapmakta kullanır, geri kalan elektronların ikisi orbitalde ortaklanmamış elektron çifti olarak bulunur ve bir elektron da bağ yapmamış olarak kalır (Şekil1.2). Fosfordaki ve azottaki bağ yapmamış elektronlar, etkileşerek halkalı yapıdaki  $\pi$ -bağı meydana gelir.



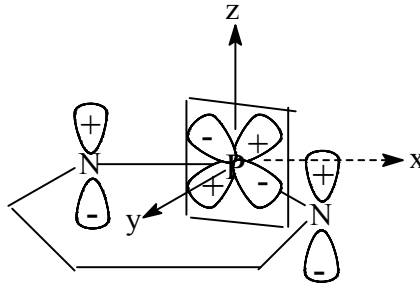
**Şekil 1.2.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer )'in elektronik yapısı

P ve N atomlarının yarıçaplarının toplamı  $1.76 \text{ \AA}$  olduğu halde, trimerde P-N bağ uzunluğu  $1.58 \text{ \AA}$ 'dur. Bu durum, P-N arasında bir tür çoklu bağın varlığını gösterir. Trimer ve tetramer için Kekule tipi rezonans yapısı 1950' li yılların sonuna doğru benimsenmiştir. Craig ve Paddock geliştirdikleri moleküler orbital teorisini aromatik bileşiklere benzer bir şekilde halkalı fosfazenlere uyguladılar.

Fosforun  $sp^3$  orbitallerinin N'un  $sp^2$  hibrit orbitalleri ile örtüşmeleri sigma bağlı iskelet yapısını oluşturur.

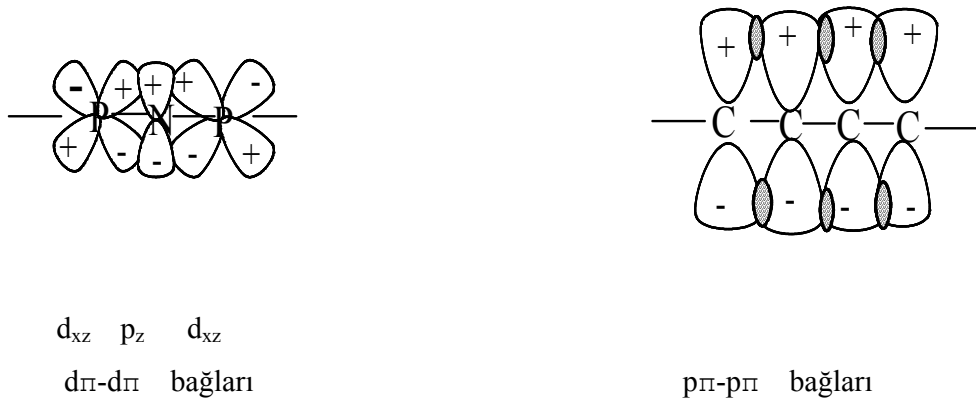
Azot üzerindeki bağ yapmamış elektronun pz orbitalinde bulunduğu ve fosfordaki bağ yapmamış elektronun 3d orbitaline geçtiği kabul edilir. pz ve 3d orbitallerinin örtüşmesi halkalı fosfazenlerin  $\pi$ -bağı sistemini oluşturur.

Craig ve Paddock [5-6], teorilerini siklofosfazene uygulamalarında fosfor atomu üzerindeki dxz orbitallerinin azot atomundaki pz orbitalinde, aşağıda fosfazen halka düzleminde gösterildiği gibi, dik açı ile örtüştüğünü belirttiler (Şekil 1.3).



**Şekil 1.3.** Hekzaklorosiklotrifosazatrien (Trimer)'deki fosforun  $d_{xz}$  ve pz orbitallerinin örtüşmesi.

Bu örtüşme  $d_{\pi}$ - $p_{\pi}$  bağlarını oluşturur ve benzendeki  $p_{\pi}$ - $p_{\pi}$  konjüge sisteminde olduğu gibi, halkadaki bütün çekirdeklerin delokalizasyon veya kararlılaşmaları bundan etkilenir (Şekil 1.4.).

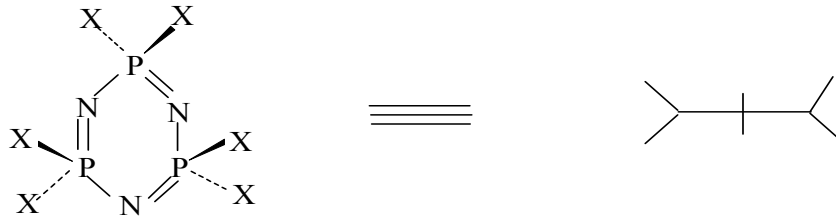


**Şekil 1.4.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ve benzendeki konjugasyonun karşılaştırılması

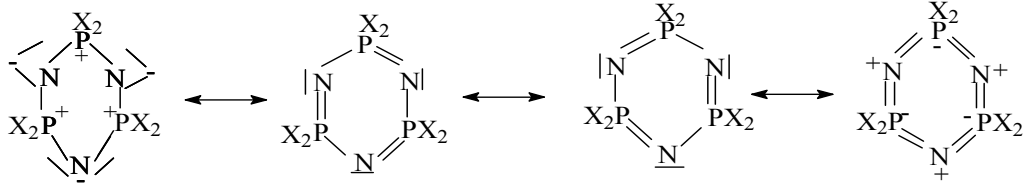
Dewar tarafından önerilen diğer bir teoriye göre fosforun  $d_{xz}$  orbitallerinde olduğu gibi,  $d_{xy}$  orbitalleri de dikkate alınır. Fosforun  $d$  orbitallerinin her bir çifti, lineer kombinasyonlarının bir çifti ile yer değiştirir, bunların her ikisi bitişik azotun birinin  $p_z$  orbitali ile etkin bir şekilde birleşerek üç merkezli  $\pi$ -bağlı P-N-P sistemini oluşturur.

Dewar tarafından ileri düzeyde gerçekleştirilen hesaplamalar bu teoriyi kuvvetlendirmiştir. Daha sonra, Craig ve Paddock halkalı fosfazenlerde  $\pi$ -bağlı sisteme katkıda bulunmuşlardır.  $\pi$ -bağları, fosfor  $d_{x^2-y^2}$  orbitalleri ve azotun  $sp^2$  orbitallerinde ortaklanmamış elektron çiftinin halka düzleminde örtüşmesi ile oluşur.

Siklofosfazenlerin elektronik yapılarının kesin detayları hala araştırma konusudur. Trimerin elektronik yapısını tartışmak için en uygun başlama noktası, değerlik elektronları için rezonans yapılarının elde edilebilirliğinin önemidir. Bu rezonans yapıların toplamı (Şekil 1.5.), (Şekil 6.6.) ve hesap verileri çoklu P-N bağının bazı derecelerini destekler [7].



**Şekil 1.5.** Trimerin genel olarak gösterilişi.

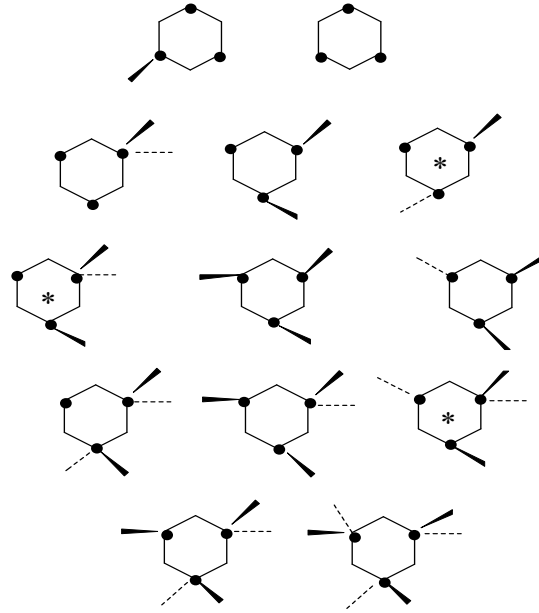


**Şekil 1.6.** Trimerin rezonans yapılarının toplamı

$\pi$ -bağları azot atomuna doğru kuvvetle polarize olur ve bunun sonucu olarak fosfor atomlarında  $\pi$  elektron yoğunluğu azalır. Burada  $\pi$  elektronunun, azottaki çiftlenmemiş elektrondan fosforların akseptör merkezlerine doğru verildiği düşünülebilir [8]. Tamamen süstitüe trimerler,  $(N_3P_3X_6)$ , genellikle düzlemsel halkalardır ve burada fosfor atomu tetrahedral geometriye sahiptir. P-N bağ uzunlukları eşittir ve tek bağ mesafesinden (177 pm) 20 pm daha kısadır. Süstitüentin elektronegativitesi arttıkça halka içi bağlar da kısalmır [8]. Karışık süstitüentli trimer türevlerinde bağ uzunluklarının değiştiği ve düzlemsel olmadığı gözlenir.

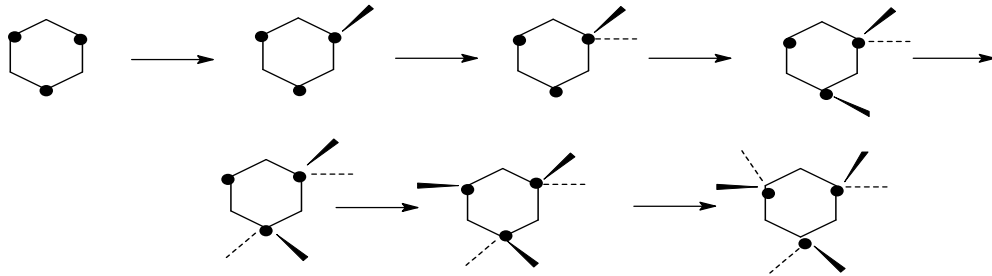
### 1.3.Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası

Klor atomlarının ikinci bir süstitüent ile yer değiştirdiğinde trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri Şema 1.1`de görülmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hegzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci süstitüentin pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti simetri elamanlarının olmadığını ve optik izomerliğin mümkün olabildiğini gösterir. *Cis-trans* izomerleri ve izomerleşme durumları birbirinden ayırt edilebilir [9].



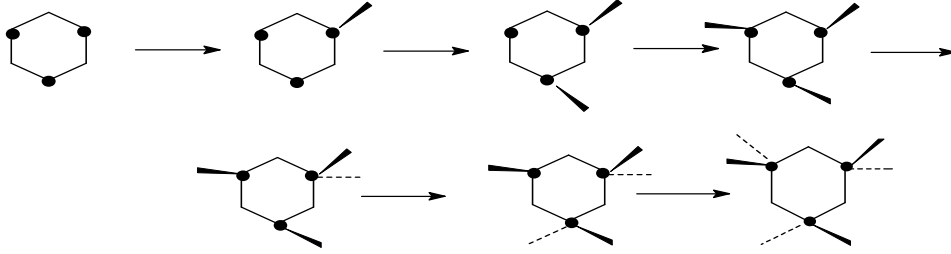
**Şema 1.1.** Hekzaklorosiklofosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası

Trimerde klor atomlarının yer değişimini gösteren iki farklı tepkime mekanizması vardır. Bu farklılık, birinci sübtüsyondan sonra bir klor atomu içeren fosforda meydana gelmesi (geminal değişme) (Şema 1.2.) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan değişme) (Şema 1.3.) meydana gelmesine bağlıdır [10].



**Şema 1.2.** Hekzaklorosiklotrifosfazatriende geminal yerdeğiştirme





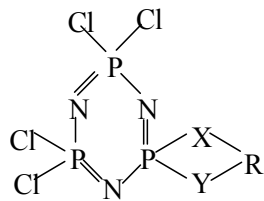
**Şema 1.3.** Hekzaklorosiklotrifosfazatriende geminal olmayan yerdeğiştirme

Trimerin tepkime mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yer değiştirme mekanizması da mümkündür, fakat birinci yer değiştirme yolu (Şema 1.2.) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer gruplar yer değiştirdiğinde, yer değiştirme pozisyonu bağlı büyüklüğe bağlıdır. Eğer yer değiştiren grup klordan daha küçük ise; geminal yer değiştirme meydana gelir. Fakat yer değiştiren grup klordan daha büyük ise yer değiştirme farklı fosfor atomunda (geminal olmayan) meydana gelir. Yer değiştiren grup benzer büyüklükte olduğunda, bağlandığı fosfor atomuna yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomuna nükleofilik saldırı olamadığı için geminal olmayan yer değiştirme tercih edilir.

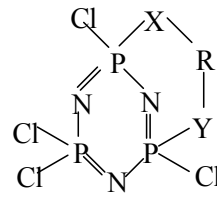
Eğer, fosfordaki elektron yoğunluğu yerdeğiştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yerdeğiştirme meydana gelir.

Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün (Şema 1.4.) verirler.

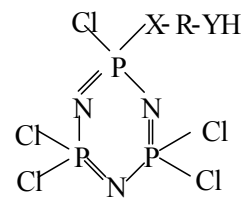
- a) Spiro:** İki uç da aynı fosfor atomuna bağlanır.
- b) Ansa:** İki uç da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır.
- c) Açık zincir yapısı:** Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer uç serbest kalır.
- d) Köprülü:** İki uç da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomuna bağlanırlar.



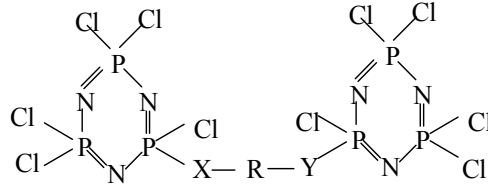
**Spiro**



**Ansa**



**Açık zincir yapısı**

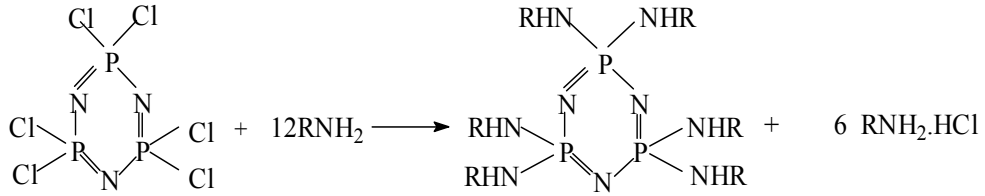


### Köprülü

**Şema 1.4.** Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin difonksiyonlu reaktifler ile meydana getirdikleri ürünler

#### 1.4.Halofosfazenlerin Aminolizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (trimer), aminlerle olan tepkimesinde bir klor atomunun yerdeğiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidini tutmak için kullanılır. Aynı amaçla piridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir.



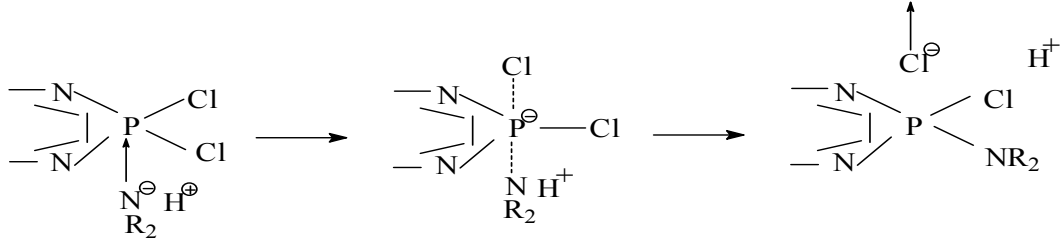
(1.3)

Benzer şekilde, dimetilamin veya piperidin gibi sekonder aminler halosiklofosfazenlerdeki halojen atomları ile aminofosfazenleri vermek üzere yer değiştirirler (1.4).

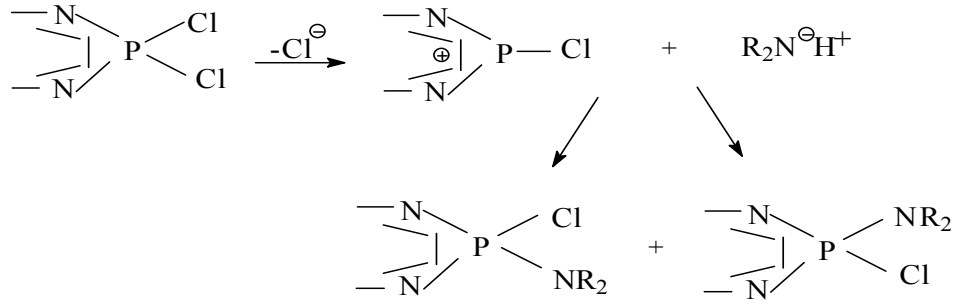


### 1.4.1. Reaksiyon Mekanizması

Trimerlerin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları incelenmiş, geminal ve non-geminal ürünler izole edilebilmiştir. Bu reaksiyonlar için  $S_N^1(P)$  ve  $S_N^2(P)$  olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir [11].



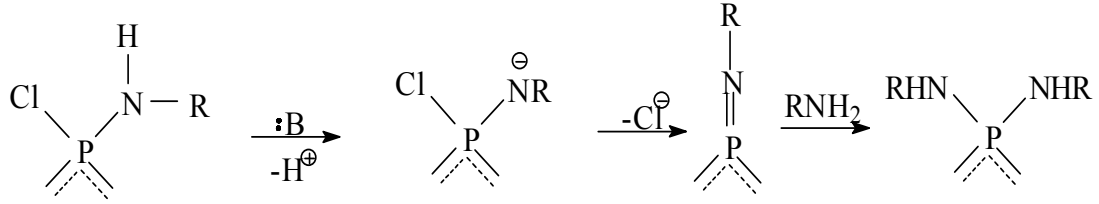
Şema 1.5.  $S_N^2$  bimoleküler reaksiyon tipi



Şema 1.6.  $S_N^1$  tipindeki proses

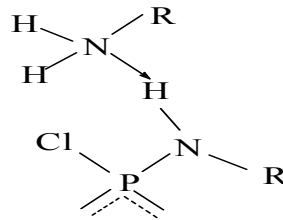
Reaksiyon sırasında her iki mekanizmanın da gerçekleşmesi mümkündür. Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, piperidin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve *t*-bütilamin geminal ürünler; etilamin, isopropilamin, benzilamin ve N-metilanilin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir [11]. Hacimce büyük kuvvetli elektron verici olan *t*-bütilaminin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde, protonun çıkarılması ile klorürün ayrılma mekanizması önerilmiştir [10-11].

Shaw, *t*-butilaminin geminal süstitüsünu için benzer bir mekanizma önermiştir (Şema 1.7).



**Şema 1.7.** *t*- bütilaminin geminal süstitüsünu

Böyle bir proses  $S_N^1$  karakteristiklerini verir. Alternatif bir olasılık da, Şekil 1.7'de gösterildiği gibi, saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grup arasında meydana gelen koordinasyondur.



**Şekil 1.7.** Fosfora saldıran bir nükleofil ve yapıda mevcut bulunan bir amino grubu arasında meydana gelen koordinasyon.

( $\text{NPCl}_2$ )<sub>3</sub> `deki iki veya üç klor atomunun, dimetilamin veya piperidin ile yer değişimi geminal olmayan yol ile meydana gelir ve başlıca *trans* ürünler oluşur. Bu durum için makul bir açıklama Shaw tarafından önerilmiştir ve bir "cis etki"den söz edilmiştir. Moleküler modeller ile yapılan çalışmalarda, *trans*- süstitüsyon yolunun sterik etkiler ile hesaplanamayacağı görülmüştür. Elektronların bir amino grubundan tercihli olarak bir *cis*- nongeminal klor atomuna transfer olabileceği önerilmiştir ve böylece, *cis* halojen grubuna kısmi negatif yük verilmiş olur. Eğer aminoliz  $S_N^2$  tipi bir proses ise; saldıran nükleofilin, molekülün en fazla negatif yüklü klor atomlarından daha uzaktaki kısmına yaklaşacağı beklenir ve bundan dolayı *trans*-diamino ve –

triamino ürünleri oluşur. Kısmen süstitüe olmuş piperidino ve dimetilamino siklik trimerlerin çoğunun birbirine göre oranları, bu düşünceler ile açıklanabilir.

Aminoliz reaksiyonları için başlıca şu gerçekler özetlenebilir;

- (a) Amonyak, *t*-bütilamin, anilin veya etilendiaminin, trimer ile olan reaksiyonlarında genellikle geminal ürünler elde edilir.
- (b) Dimetilamin, piperidin, morfolin, pirolidin, *N*-metilanilin ve dietilaminin klorofosfazenler ile reaksiyonlarında non-geminal mekanizmalar baskındır.
- (c) Metilamin ve izopropilamin, hem geminal hem de non-geminal ürünler verirler.
- (d) Piperidin ve dimetilamin ile olan reaksiyonlarda, non-geminal *trans* süstitüsyon, *cis* e göre çok daha fazla oluşur.

Aminoliz reaksiyonları için kullanılan çözücüler, sıvı amin, kloroform, benzen, toluen veya ksilen gibi hidrokarbonlar, asetonitril, dietileter veya tetrahidrofuran gibi eterler veya benzen-su gibi heterofaz sistemleridir. Çözücü ideal olarak öyle seçilmelidir ki, reaksiyon sırasında oluşan aminhidroklorür ortamda çözünmemeli, aminofosfazen çözünmelidir. Çözücü kaynama noktasına veya donma noktasına göre seçilir. Klorun yer değiştirme mekanizması, kullanılan çözücüye göre değişir, bu durum farklı reaksiyon sıcaklıklarından kaynaklanır.

Daha yüksek tepkime sıcaklıkları, süstitüsyonun hızlanmasına etki eder ve amino grupları ile yer değişen halojen atomlarının sayısını artırır. Bundan dolayı, düşük sıcaklıklar, mono- veya bisamino türevlerinin oluşumu için en iyi şartları sağlar, fakat yüksek sıcaklık şartları veya hatta kapalı tüplerde yapılan reaksiyonlar, özellikle en yoğun süstitüentler için tamamen halojen yer değişimini destekler. Daha yüksek tepkime sıcaklıkları bazı örneklerde geminal veya geminal olmayan süstitüsyon yollarının seçimini azaltır.

### **1.5. Halofosfazenlerin Alkoksit ve Ariloksitler ile Tepkimeleri**

Halofosfazenlerin alkoksitler ve ariloksitler ile olan tepkimeleri aşağıda verildiği şekilde genelleştirilebilir.(1.5)

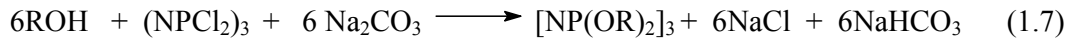


Pratikte, ROH nükleofili herhangi bir kararlı alkol, fenol veya hatta diolü ifade edebilir. Birçok tepkimede serbest alkol veya fenol yerine sodyum alkolatlar, fenolatlar kullanılır. Bu tür tepkimelerde (1.6)'da gösterildiği gibi sodyum klorür, tepkimede bir yan ürün olarak oluşur.



Serbest alkol veya fenol kullanıldığında, trietilamin veya sodyum karbonat gibi hidrohalojenürleri tutarak reaksiyon ortamından uzaklaştırabilen bir baz kullanılır. Bu nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları, organofosfazenlerin sentezinde en kolay yollardan biridir. Ürünler genelde katıdır. Ariloksi ve floroalkoksi siklofosfazenler çok yüksek termal ve hidrolitik kararlılık gösterirler. Bu nedenle bu türevler yüksek sıcaklık malzemeleri ve polimerler olarak kullanım alanlarının belirlenmesi açısından detaylı olarak incelenirler.

Nükleofil olarak söz konusu alkol veya fenolün sodyum tuzları kullanılabilir, fakat bu reaksiyon prosesinde bazı değişiklikler yapmak da mümkündür. Örneğin, bir alkol ile sodyum hidrürün reaksiyonu, sodyum alkoksit hazırlamak için kullanılabilir. Bir alkol veya fenolün halofosfazen ile susuz sodyum karbonat süspansiyonunun varlığındaki direkt reaksiyonu da alışılmış bir tekniktir (1.7).



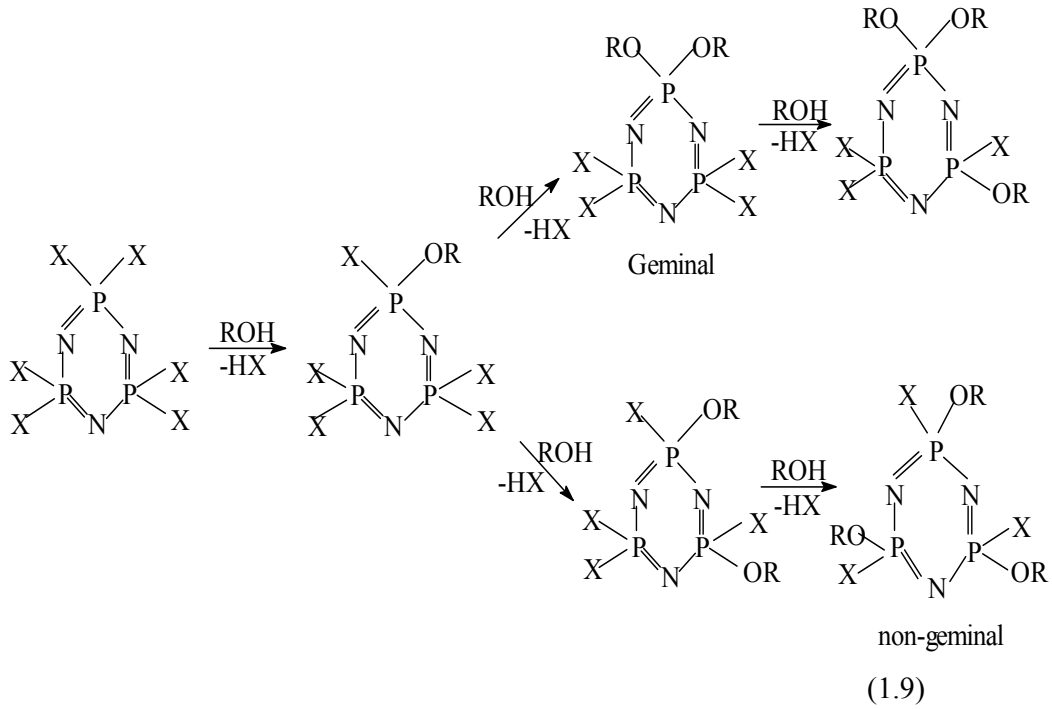
Genel olarak  $[\text{NP}(\text{OR})_2]_n$  yapısındaki fosfazenler bilinen en kararlı fosfor-azot türevleri arasındadır. Bununla birlikte sıcaklığa ve hidrolize karşı kararlılık - OR süstitüentinin yapısına bağlıdır. Tamamen süstitüe olmuş alkoksi- ve ariloksifosfazenlerin çoğunluğu kararlıdır ve organik çözücülerde çözünebilir beyaz kristal katılardır.  $[\text{NP}(\text{OEt})_2]_3$ ,  $[\text{NP}(\text{OBu}^n)_2]_3$  veya 4,  $[\text{NP}(\text{OMe})_2]_5$  veya 7 gibi alkoksi türevleri oda sıcaklığında renksiz sıvıdır.

Hekzafenoksisiklotrifosfazatrien,  $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$  hidrolize ve sıcaklığa karşı oldukça kararlıdır ve bu davranış çoğu ariloksifosfazenin karakteristik özelliğidir.

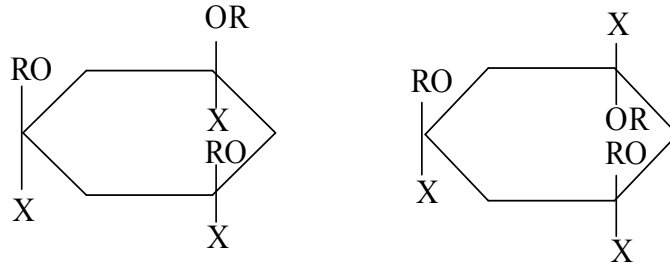
Floroalkoksi türevleri hariç alkoksifosfazenler ısıtıldığında siklofosfazanlara dönüşürler ve bunlar hidrolize karşı ariloksi bileşiklerinden daha duyarlıdır.

Klorosiklotrifosfazatrienlerde klorların yer değiştirmesi 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 süstitüsyon ya geminal ya da non-geminal yolla gerçekleşebilir (1.9).

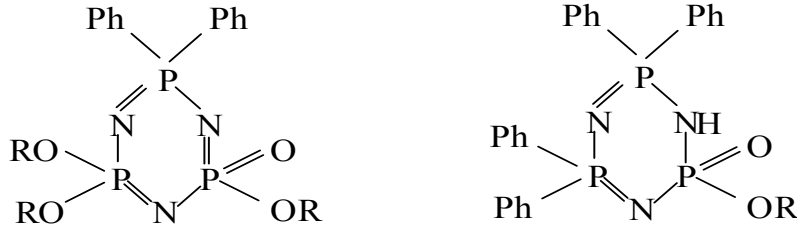


Bundan başka non-geminal süstitüsyon *cis*- ve *trans*- izomerlerin her ikisinin oluşumuyla sonuçlanabilir (Şekil 1.8.).



**Şekil 1.8.** Hekzaklorosiklotrifosfazatriende non-geminal süstitüsyonla *cis* ve *trans* izomerlerin oluşumu

Fitzsimmons, Hewlett, Hills ve Shaw çözücü olarak alkol kullanıldığında alkoksit iyonlarını kullanarak geminal türevlerin,  $N_3P_3Cl_4Ph_2$  ve  $N_3P_3Cl_2Ph_4$  alkolleme reaksiyonlarını incelemiştir. Nükleofil olarak metoksit, etoksit, *n*-propoksit ve izopropoksit iyonlarını kullanmıştır. 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 beraber bu reaksiyonlarda aşağıdaki bileşiklerin de yan ürün olarak oluştuğu bildirilmiştir.



**Şekil 1.9**  $N_3P_3Cl_4Ph_2$  ve  $N_3P_3Cl_2Ph_4$  bileşiklerinin alkollerle reaksiyonu sonucu açığa çıkan yan ürünler

Bu tip süstitüsyon tepkimeleri için yaygın olarak susuz çözücüler kullanılır. Bunlar; dietileter, tetrahidrofur, dioksan, benzen, toluen, ksilen, aseton, metil- etil keton, dimetilformamid, florokarbon, t-bütülin, piridin ve süstitüsyon için reaktif olarak kullanılan alkollerin aşırısı olabilir.

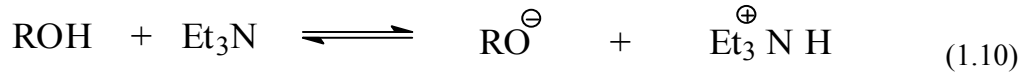
Fosfor-halojen bağlarının hidrolizinden kaçınmak için susuz şartlar sağlanmalıdır. İkinci önemli çözücü etkisi; çözücü polaritesi ve ortamda sodyum tuzlarının çözünürlüğü ile bağlantılıdır. Örneğin sodyumalkoksit, ariloksit çözünebildiği fakat



sodyum klorürün çözünmediği bir çözücü tercih edilir. Eterler genelde bu özelliklere sahiptir.

Reaksiyonların büyük bir çoğunluğunda bir baz veya sodyum tuzu, bir alkol veya fenol ile bir klorofosfazen etkileşime girmeden önce ortamda bulunmalıdır. Alkoksitlerin veya ariloksitlerin sodyum tuzlarının kullanımı ile yapılan reaksiyonlar genelde zahmetsiz ve hızlıdır, tepkimede sodyum klorür oluşur. Bu da kolayca uzaklaştırılabilen bir yan üründür. Alkollerin veya fenollerin sodyum tuzları, eterde veya tetrahidrofuranda reaktifin çözeltisine metalik sodyumun ilave edilmesiyle hazırlanabilir. Kuvvetli asidik alkoller veya fenoller kullanıldığında tuz oluşumu için potasyum veya sodyum hidroksitler kullanılabilir. Fakat bu metodlar alkol veya fenolün sodyum veya kostik alkali ile yan reaksiyonlar meydana getirdiği durumlarda uygun değildir. Böyle durumlarda ılımlı şartlar kullanılır, hidrojen klorür akseptörü olarak sodyum karbonat, piridin veya trietilamin kullanılır. Bu durum özellikle pirociklikfosfazenlerin oluşumu için seçilir.

Bazları, alkol veya fenolün alkoksit veya arilokside iyonizasyonunu kolaylaştıran bir katalizör olarak görmek de oldukça mantıklıdır.(1.10)

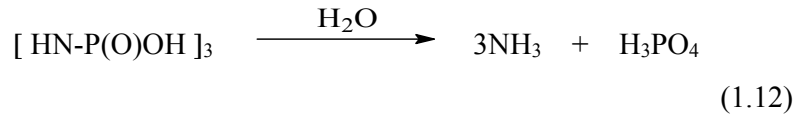
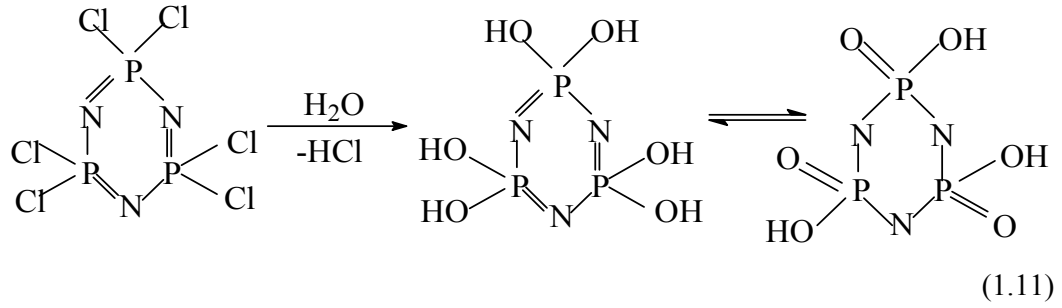


### 1.6.Fosfazenlerin hidrolizi

Siklo ve polifosfazen bileşikleri hidrolize karşı lineer klorofosfazen bileşiklerine göre daha karardır. Fakat siklofosfazen iskeletinde hidrolitik etkileşme sırasında genellikle kırılmalar (bozulmalar) olur. Halofosfazenler  $(\text{N}=\text{PF}_2)_n$ ,  $(\text{N}=\text{PCl}_2)_n$  ve  $(\text{N}=\text{PBr}_2)_n$  su molekülleri tarafından hidroliz olurlar. Fakat benzer fosfor halojenürlerin hidrolizinden daha ağır yürürler.

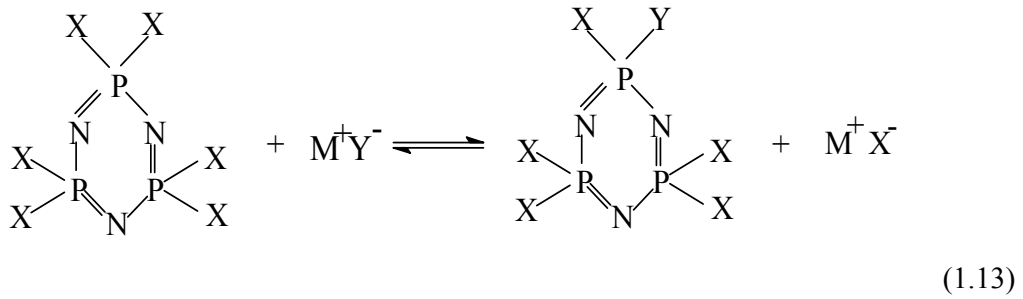
Bir fosfazenin hidrolize karşı davranışı fosfazendeki yan grupların sulu ortamda davranışlarına bağlıdır. Eğer bu gruplar sulu ortamda kararlı ise o fosfazen hidrolize karşı karardır. Bir siklo veya polifosfazen hidroliz olduğu zaman ara ürün olarak bir fosfazan oluşur ve bu fosfazan yapısı da bozularak fosforik asit ve amonyağa dönüşür. Örneğin trimerin hidrolizi asidik, bazik veya nötral ortamda gerçekleşir. Başlangıç basamağında P-Cl bağı hidroliz olur ve heksahidroksisiklotrifosfazen oluşur.

Bu üründen bir protonun ayrılması ile de hidroksioksofosfazan meydana gelir. Fosfazanın hidrolizi sonucu da fosforik asit ve amonyak oluşur.



### 1.7. Metatez Reaksiyonları

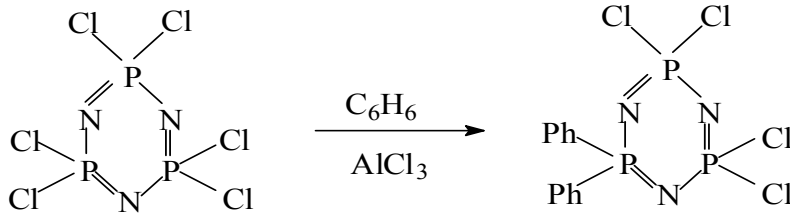
Metatez yer değiştirme reaksiyonları iki veya daha fazla madde arasında ligandlarının yer değişimini kapsar. Fosfazen kimyasında ise fosfor üzerindeki halojenin bir tuzdaki (-) yüklü iyonla yer değiştirmesi şeklinde veya organik bir anyonun fosfordaki organik bir ligand ile yer değiştirmesi şeklinde olabilir. Her iki reaksiyon da aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Burada X, organik veya inorganik bir grup olabilir.

## 1.8. Friedel – Crafts Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Benzen ile trimer arasındaki reaksiyon sonucu 1,1-difenil-3,3,5,5-tetraklorosiklotrifosfazen bileşiğinin olduğu ilk olarak 1942 yılında Bade ve Bach tarafından açıklanmıştır. Elde edilen ürün geminal yapıdadır. Bu bileşiğin hidrolizi ile difenil fosfinik asit ( $\text{Ph}_2\text{P(O)OH}$ ) elde edilmiştir.



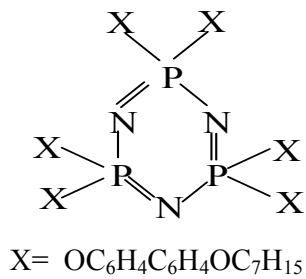
(1.14)

Shaw ve arkadaşları ikiden fazla fenil grubunun halkaya bağlanmasının çok zor gerçekleştiğini göstermiştir.

## 1.9. Fosfazen Türevlerinin Uygulama Alanları

### 1.9.1. Sıvı Kristal

Bazı fosfazen türevleri sıvı kristal özelliği gösterdikleri için, hesap makineleri, telefonlar, ofis ekipmanları, personel bilgisayarları, minyatür televizyonlar, otomobil ön tablosu yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Hezakis-4-(4-heptiloksi)-bifenoksisiklofosfazen (Şekil 1.10.) (sıvı kristal aralığı: 440-45 K) [12] maddesi sıvı kristal özelliği gösteren siklofosfazenlere örnek olarak verilebilir.



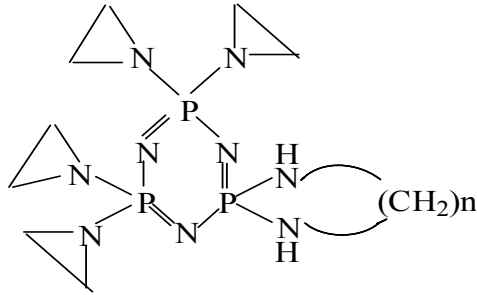
Şekil 1.10. Sıvı Kristal Bileşik

### 1.9.2 Gaz Sensör

Kimyasal sensörler genellikle, iletkenler, kapasitörler, ısıtıcılar, kütle belirleyiciler ve optik konsantrantlarda kullanılır. Kimyasal sensörlerin tipik uygulama alanları: Çevre kontrolü (hava, su, toprak ), alan ölçüm çalışmaları (iş yeri, ev, araba ), emisyon ölçümleri (araba egzozları, atık su), yangın alarmı ve emniyet kontrolü (ev, laboratuvar, tünel, otel, kömür madenleri ); Nefes gazları : Kontrol ve düzenleme (yaşanan odalar, tıbbi malzemeler ve uçak), proses kontrolü ve düzenlemesi (biyoteknolojik ve kimyasal fabrikalar, prosesleri, genel kimya prosesler, kurutma), kimyasal ve biyokimyasal analizler, tıbbi uygulamalar (klinik teşhisle, prostetik, anestetik, veterinerlik ) ve tarım ( tarım, bahçe analizleri, pestisitlerin tanımlanması).

### 1.9.3. Tıbbi Uygulama Alanları

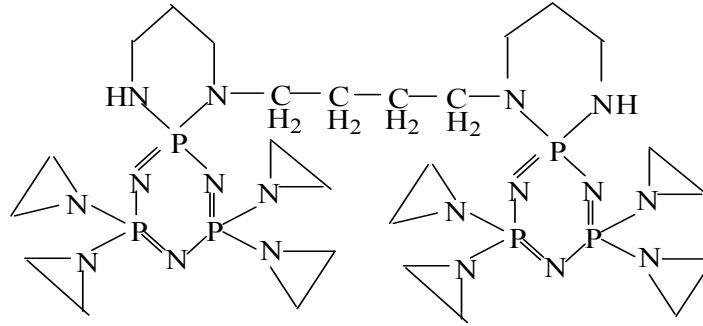
1) Bazı fosfazen türevlerinin canlı vücudunda tümör oluşumunu önlediği ve tümör hücrelerinin gelişimini durdurucu özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir [13]. Biyomedikal uygulamalarda da kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur [14].



**Şekil 1.11.** Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşiği ile alkilendiaminlerin reaksiyon ürünü

1988`de alınan Polonya patentinde, tetrakis(aziridinil) diklorosiklotrifosfazenin alkilendiaminlerle ( $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}$ ) verdiği reaksiyonla elde edilen bileşiğin

(Şekil 1.12.) (n=1-4) tümör oluşumunu önlediği ve kümülatif zehirliliğide azaltıcı rol oynadığı gözlenmiştir.



**Şekil 1.12.** Tetrakis(aziridino)siklotrifosfazatrien Bileşiğinin Spermin Türevi

1986`da yayınlanan bir çalışmada Şekil 1.12`de gösterilen spermin türevi aziridinosiklotrifosfazatrien bileşiğinin, farelerde tümör sistemi üzerine olan etkisi incelenmiştir [15].

2) İlaç olarak uygulama alanları: Fosfazen türevleri çeşitli hastalıklara neden olan bakteri ve mikroorganizmalara karşı etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca insektisid olara kullanılan fosfazen türevleri de mevcuttur [16].

3) Kontakt lens olarak kullanımları: Yapılan çalışmalarda sentezlenen fosfazen türevlerinin yüksek oksijen geçirgenliği ve yüksek refraktif indeks sahip olmaları nedeniyle kontakt lenslerin yapımında kullanılabilirlikleri hakkında patentler alınmıştır [17–18]

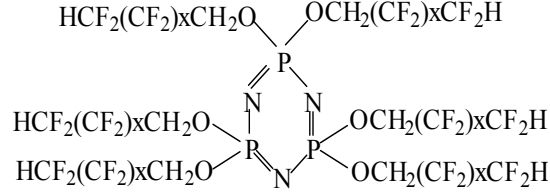
4) Organ naklinde, yapay organ yapımında ve ameliyatlarda dikiş ipliği olarak uygulamaları:1995`de yayınlanan bir çalışmada poli[(etilalanato)imidazolil] fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyoyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü saptanmıştır[19].  $-OCH_2CF_3$  gibi süstitüentler bulunduran organofosfazenler suyu sevmediklerinden canlı doku ile reaksiyona girmezler ve bu özelliklerinden dolayı kalp kapakçığı veya yapay organ yapımında kullanılırlar.

5) Diş dolgu maddesi olarak kullanımları: Bir kısım fosfazen türevlerinin diş dolgu maddesi olarak kullanılabildikleri bulunmuştur.

6) Enzim inhibitörü olarak kullanımları: Yapılan araştırmalar sonucu bazı fosfazen türevlerinin üreaz enzimini inhibe ettiği bulunmuştur [20].

#### 1.9.4. Yüksek Sıcaklıkta Uygulama Alanları

Akışkan floroalkoksifosfazenler, sodyumfloroalkoksitlerin siklik trimer veya tetramerik diklorofosfazenler ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı dirençlidir (Şekil 1.13.).



Şekil 1.13. Floroalkoksifosfazen Türevi

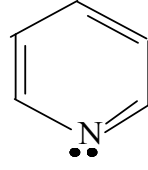
Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar, bunları yanmaya dayanıklı hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmelidir [21].

#### 1.10. Piridin ve Türevleri

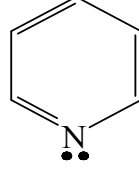
Piridin  $k.n=116^\circ$  olan karakteristik ve pis kokulu bir bileşiktir. İlk olarak kemiğin pirolizinden ele geçmiştir. Piridin ve basit alkil türevleri uzun süre taş kömürü katranından elde edilmiş iseler de, bugün bu yöntemlerin yerini sentetik metodlar almıştır. Birçok reaksiyonda bir baz olarak kullanılan piridin'in çözgen olarak da büyük değeri vardır.

##### 1.10.1. Piridin'in Yapısı

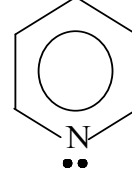
Piridin'in yapısı hemen tamamı ile benzen yapısına benzer ki arasındaki fark benzendeki bir  $=CH-$  grubunun  $=N-$  ile yer de pestisitlerin değiştirmiş olmasıdır. Piridin'in esas kanonik şekilleri, benzende olduğu gibi, Kekule yapıları olan (a) ve (b) 'dir ve piridin bu iki yapının bir rezonans hibridi olarak göz önüne alınabilir (c).



(a)



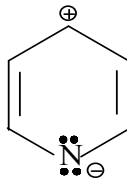
(b)



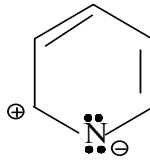
(c)

Piridin halkası düzlemsel olup halka üyeleri  $sp^2$  hibridize haldedir. Halkadaki azot atomu ve her bir karbon atomu birer elektron taşıyan  $sp^2$  hibrid orbitallerini kullanarak sigma bağları ile birbirlerine bağlanmışlardır. Her bir karbon atomunun birer elektron taşıyan üçüncü  $sp^2$  hibrid orbitali C-H sigma bağının oluşumu için kullanılmıştır. Karbon atomlarının ve azotun sigma bağı oluşumunda kullanılmayan ve birer elektron taşıyan p orbitalleri halka düzlemine dik durumdadır. Bu orbitallerin birbirleri ile çakışmasından halkanın üstünde ve altında delokalize olan ve topluca  $6\pi$  elektronuna (yada 3  $\pi$  bağına) karşı olan bir elektron bulutu oluşur ki piridinin aromatikliği bundan ileri gelir. Azotun iki elektron taşıyan  $sp^2$  hibrid orbitali ise azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftini oluşturur ve piridinin bazikliğinden bu elektron çifti sorumludur.

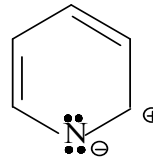
Piridinin yapısı her ne kadar benzen yapısına benzerse de halkada karbondan daha elektronegatif azotun bulunuşu indüktif polarlığa neden olur (g) ve ayrıca (d), (e), (f) ile gösterilen kanonik şekillerin kararlılık kazanmasına neden olur.



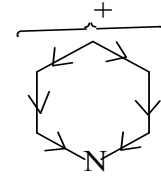
(d)



(e)

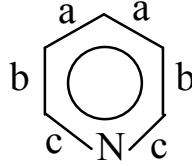


(f)



(g)

Azot atomunun elektronegativitesi nedeniyle, piridin halkası benzen halkası gibi tam bir düzgün altıgen olmayıp halkadaki bağ uzunlukları farklıdır. Benzendeki C-C bağ uzunluklarının 1.39 Å ve C-H bağ uzunluklarının da 1.09 Å olduğu hatırlanmalıdır.



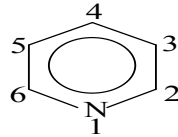
a bağlarının uzunluğu: 1.40 Å

b bağlarının uzunluğu: 1.39 Å

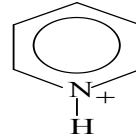
c bağlarının uzunluğu: 1.34 Å

### 1.10.2. Adlandırma ve Önemli Türevler

Piridine halka üyelerinin numaralandırılması aşağıda gösterildiği şekilde yapılır.



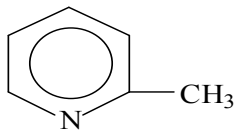
Piridin



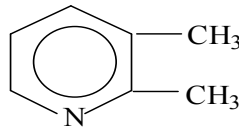
Piridinyum kasyonu

Piridin asitlerle piridinyum kationunu oluşturur.

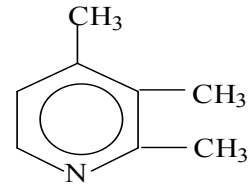
Monometilpiridinlere “Pikolin`ler”, dimetilpiridinlere “Lutidin`ler” ve trimetilpiridinlere de “Kollidin`ler” adı verilir.



2-Pikolin



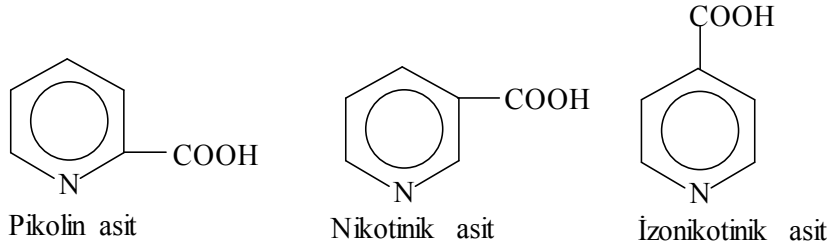
2,3-Lutidin



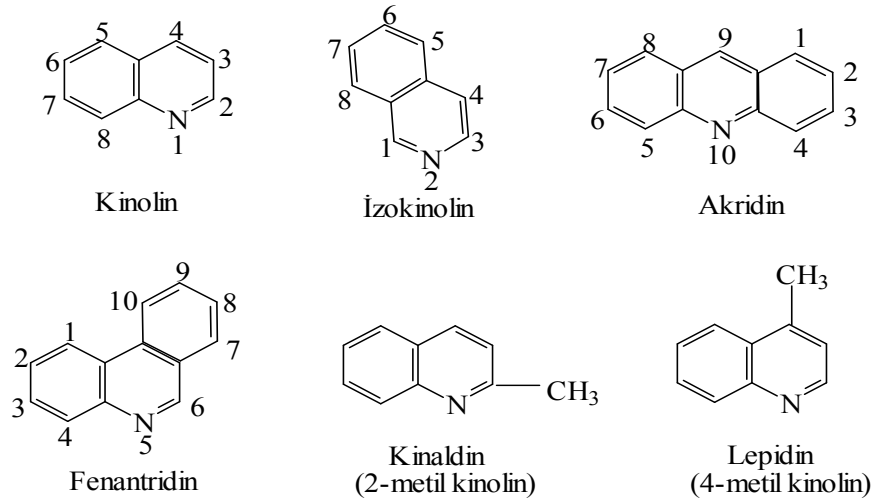
2,3,4-Kollidin

Piridin karboksilli asitlerin özel adları vardır.

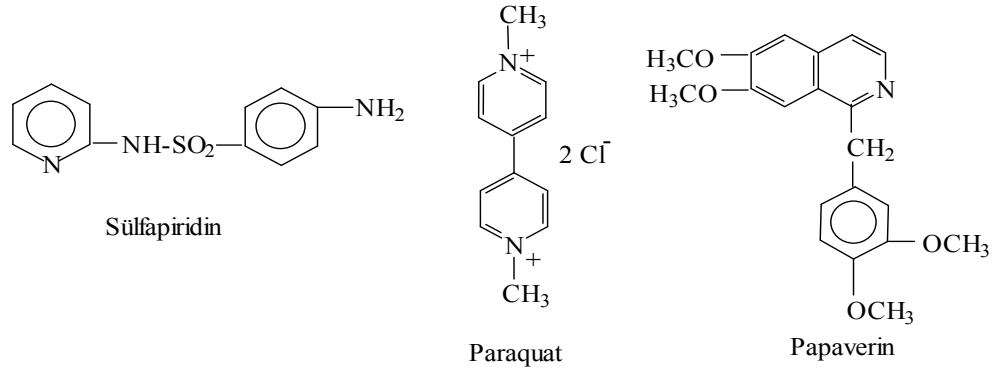




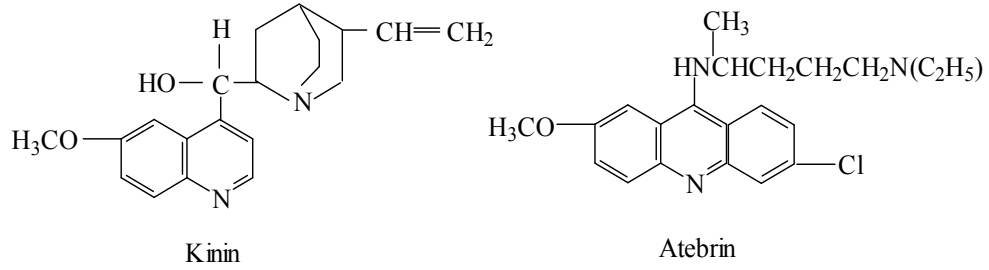
Benzopiridinlere “Kinolin ” ve “İzokinolin”, dibenzopiridinlere ise “Akridin ” ve “Fenantridin ” adı verilir.



Akridin ve fenantridinde olduğu gibi bazı bileşikler için kural dışı numaralandırılmalara rastlanmaktadır. Nikotinik asit “Niasin ” adı ile bilinen ve vitamin etkisi olan bir bileşiktir. Bunun amidi ise “ Nikotinamid ” ya da “Niasinamid” adı ile tanınır ve pellegra hastalığına karşı bir ilaç olarak kullanılır. İzonikotinik asidin hidraziti ise “ İzoniazid ” adı ile tanınan ve verem tedavisinde kullanılan bir bileşiktir. Bir antibakterial bileşik olan “ Sülfapiridin ” ile bahçecilikte tarımsal ilaç olarak kullanılan “Paraquat ” da önemli piridin türevleridir.



“Kinin” ve “Papaverin” gibi bazı önemli alkaloidler benzopiridin türevleridir.  
 “Atebrin” adlı sıtma ilacı da bir dibenzopiridin türevidir.



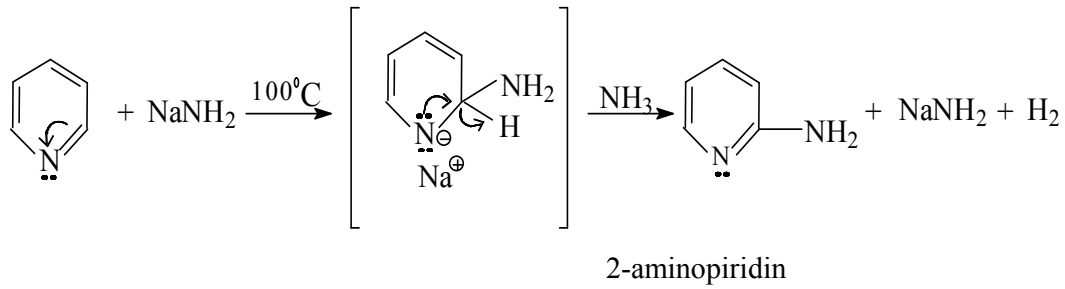
### 1.10.3. Piridinin reaksiyonları

Piridin halkasının kararlılığı ve süstitüsyon reaksiyonları sonunda aromatik karakterini yeniden kazanma yatkınlığı benzen halkasındakine paraleldir. Elektronegatif halka azotunun  $\pi$ - elektronlarını kendi tarafına çekmesi, yani bu elektronların azota doğru polarizlenmesi, bir nükleofil reaktifin  $\alpha$ - ve  $\gamma$ - karbon atomlarına saldırısına yol açar. Bir nükleofil reaktifin bu saldırısı, halkadaki azot atomu pozitif yük taşıdığı zaman daha kolay gerçekleşir.

Halka azotunun içerdiği ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle bir elektrofil reaktifin saldırısı, ilk önce bu azotta gerçekleşir ve pozitif yüklü bir piridinyum iyonu meydana gelir. Piridinyum iyonunun pozitif yükü elektrofil reaktiflerin heteroatomdaki daha ileri bir reaksiyona engel olduğu gibi, halka karbon atomlarını da kuvvetlice deaktive eder ve dolayısıyla halka karbon atomlarındaki elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını güçleştirir.

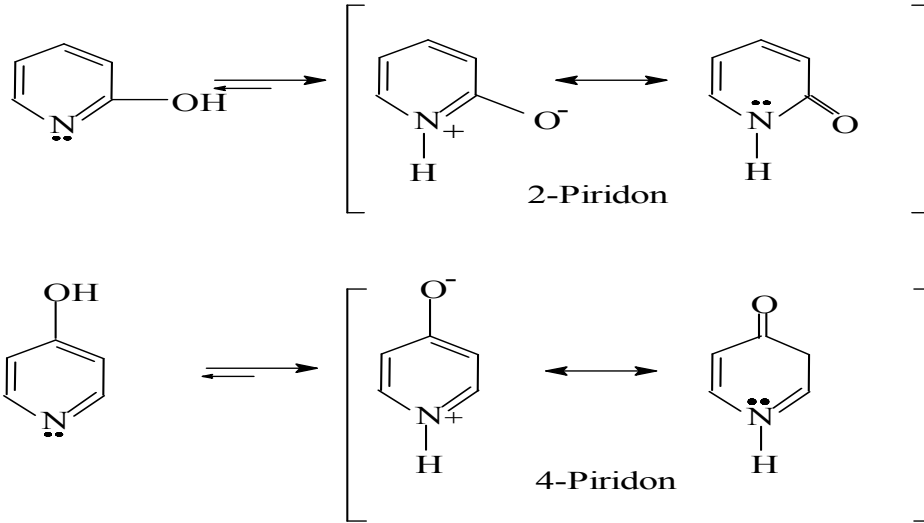
Ancak şiddetli koşullar uygulanırsa elektrofilik saldırı C-3`de gerçekleşir. Bu nedenle piridin ve türevleri elektrofil saldırılarına karşı oldukça dayanıklıdır ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarını benzenden daha güçlükle verir. Aynı nedenle ve beş üyeli heterohalkalı bileşiklerden farklı olarak, piridin ve türevleri oksidasyona karşı da dayanıklıdır.

Piridinler, aminler ile nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları veremedikleri halde, güçlü bir nükleofil olan  $:NH_2$  etkisiyle Aminopiridinleri oluştururlar. Tschitchibabin (Çiçibabin) reaksiyonu olarak bilinen reaksiyonda piridin, sodyum amid  $NaNH_2$  ile aminopiridinleri oluşturur.



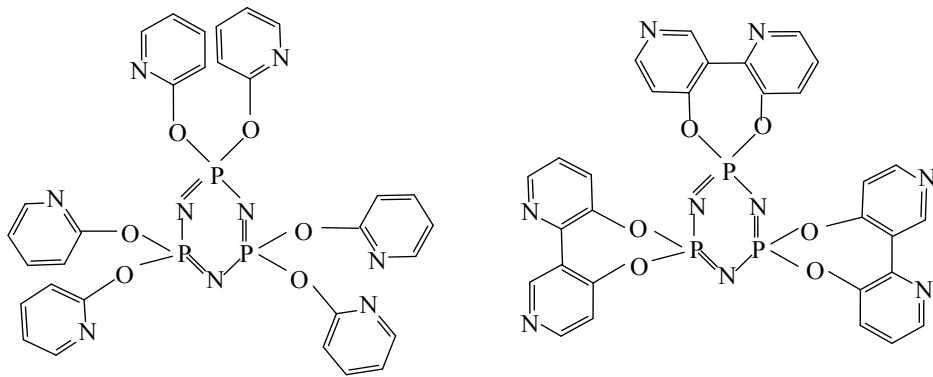
Bu reaksiyonda 2-aminopiridin yanında az miktarda da 4-aminopiridin ele geçer. Reaksiyon  $170^\circ$  `de uygulanırsa 2,6-diaminopiridin ve  $200^\circ$  `de uygulanırsa düşük verimle 2,4,6-triaminopiridin oluşur.

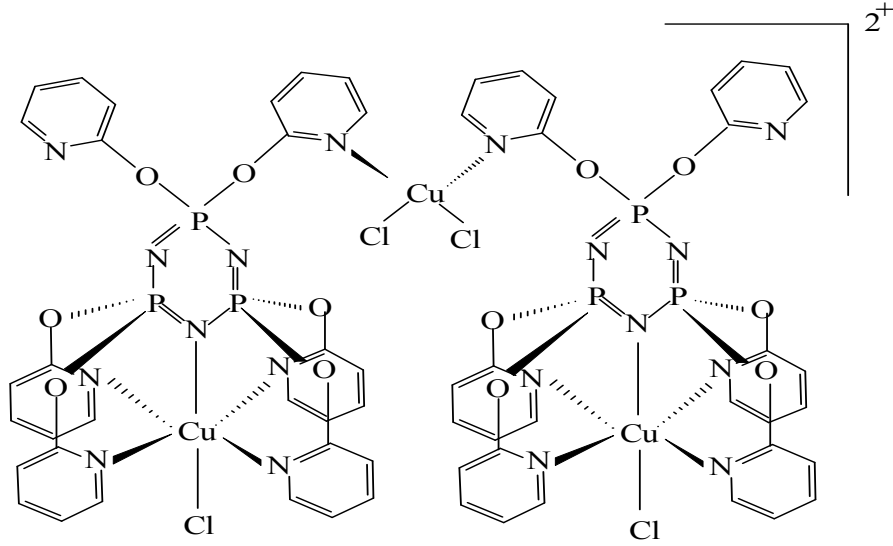
Hidroksipiridin`lerdeki hidroksil grubunun zayıf asitliği ve halka azotundan ileri gelen baziklik nedeniyle bu bileşikler dipolar iyon (zwitter iyon) halinde bulunabilirler. 2-hidroksipiridin`in ve 4-hidroksipiridin`in dipolar iyonlarına kanonik şekillerinden dolayı “2-piridon” ve “4-piridon” adı verilir .



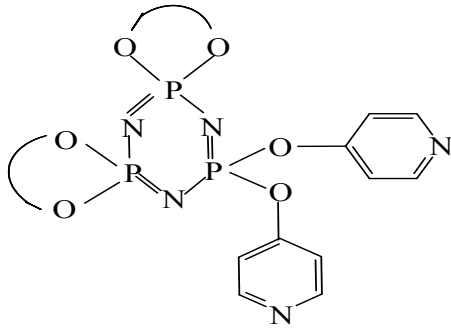
### 1.11. Konu ile İlgili Çalışmalar

Çok yönlü ligand sistemlerin kurulması için bir yapı parçası olarak siklofosfazenlerin, nasıl yarar sağladığı, aşağıda gösterilen birkaç örnekle açıklanmaktadır. Gösterilen ligandların koordinasyon kimyasındaki yeri henüz yeni olmasına karşın, bilinen bazı örneklerde, siklofosfazen bağlı bu ligandların ilgi çekici potansiyel noktaları vurgulanmaktadır. Bu doğrultuda, heksakis(2-piridinoksi)siklotrifosfazenin  $\text{CuCl}_2$  ile reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve trinükleer bir kompleks elde edilmiştir [22].

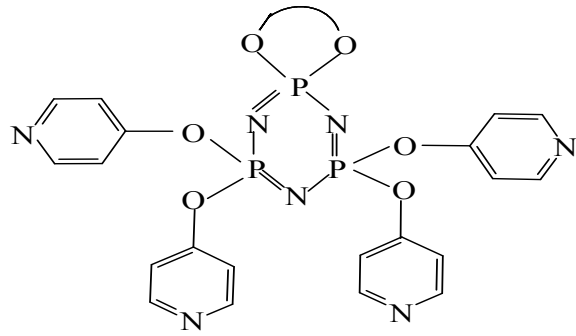




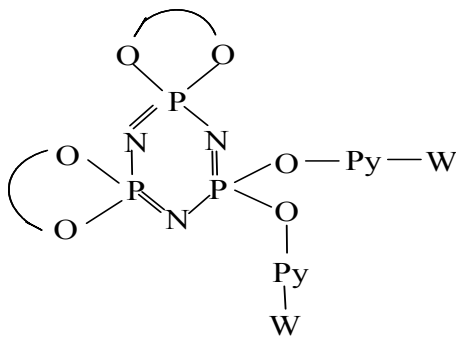
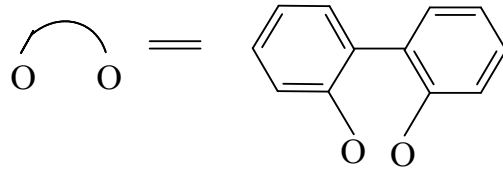
[  $N_3P_3(dobp)_2 Cl_2$  ] ve [  $N_3P_3(dobp) Cl_4$  ]' ün  $HOC_5H_4N-4$  ve  $K_2CO_3$ 'ün asetondaki karışımı ile reaksiyonları Carriedo ve arkadaşları tarafından incelenmiştir.  $[N_3P_3(dobp)_2(OC_5H_4N-4)_2]$  (**XVI**) ve  $[N_3P_3(dobp)(OC_5H_4N-4)_4]$  (**XVII**) siklofosfazen ürünleri ayrı ayrı elde edilmiştir. Bu bileşiklerin; çözeltide kararsız  $[N_3P_3(dobp)_2(OC_5H_4N-4)_2 (W(CO)_5)_x]$  ( $x=1,2$ ) (**XVIII**) ve  $[N_3P_3(dobp)(OC_5H_4N-4)_4(W(CO)_5)_x]$  ( $x=1-4$ ) (**XIX**) polimetalik komplekslerin bir karışımı vermek üzere metanolde  $[W(MeOH)(CO)_5]$  ile reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Multinükleer  $^1H$ ,  $^{15}N$ ,  $^{31}P$ ,  $^{183}W$  magnetik rezonansları tarafından tam bir karakterizasyonu açıkça göstermiştir ki,  $W(CO)_5$  fragmenti tarafından bir 4-oksipiridin ligandının N atomunun kompleksleşmesi, koordinasyon yerinden çok uzaktaki fosfazen molekülünün diğer kısımlarında ölçülebilir bir etkiye sahiptir (dobp = 2,2'-dioksibifenil) [23].



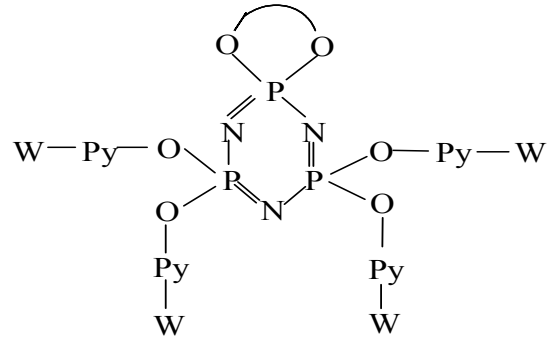
**XVI**



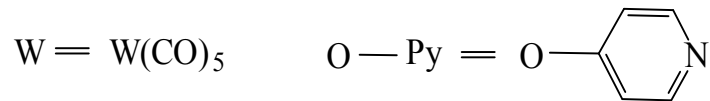
**XVII**



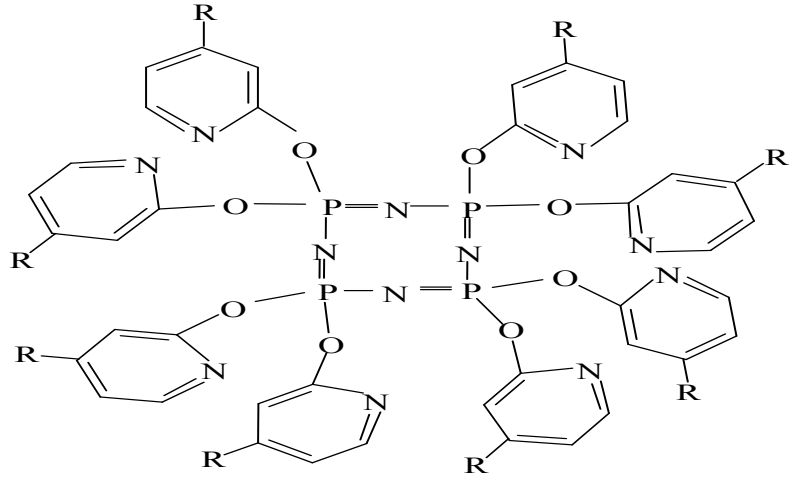
**XVIII**



**XIX**



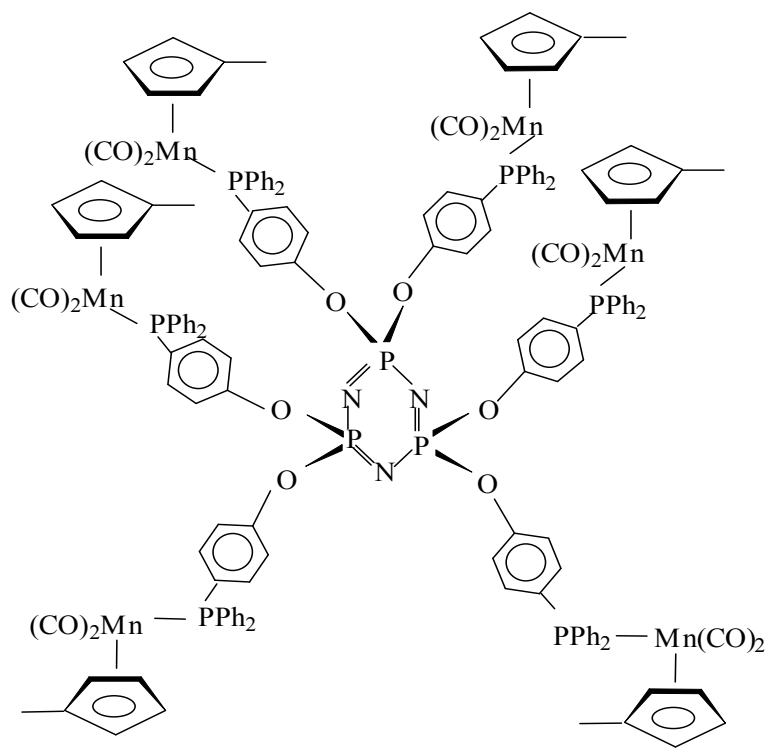
Siklotetrafosfazen ile hidropiridin türevlerinin reaksiyonlarının incelendiği bir çalışmada aşağıdaki ürünler (**XX**) elde edilmiştir [24].



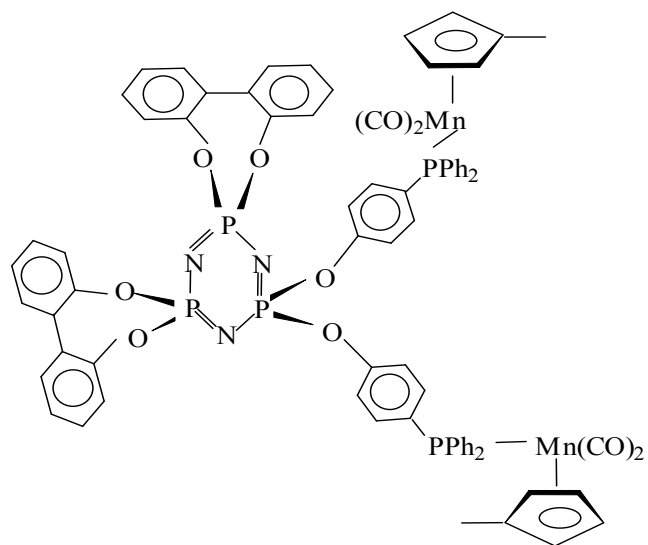
## XX

Bileşik (a)	$N_4P_4(OC_5H_4N)_8$	R=H
Bileşik (b)	$N_4P_4(OC_6H_6N)_8 \cdot CH_2Cl_2$	R=CH <sub>3</sub>
Bileşik (c)	$N_4P_4(OC_6H_6N)_8 \cdot H_2O$	R=CH <sub>3</sub>

Potansiyel teknolojik önemi açısından birçok sebeple geçiş metali polimerik kompleksleri büyük ilgi çekmektedir. Ana zincirin lineer bir polifosfazen olduğu çeşitli kompleksler bilinmesine rağmen henüz çok az sayıdadır. En iyi karakterize edilmiş olanlar, geçiş metali fosfin kompleksleri ( $L = -PPh_2$ ) ve piridin ( $L = -C_5H_4N$ ) kompleksleridir. Bu bileşiklerin hazırlanmasındaki en yaygın yol; labil bir liganda sahip uygun bir geçiş metali kompleksi ile bir süstitüsyonu takip eden L grubu taşıyan bir polimerin hazırlanması ile ilgilidir. Çalışmalar sonucunda (XXI), (XXII), (XXIII) numaralı bileşikler sentezlenmiştir [25].

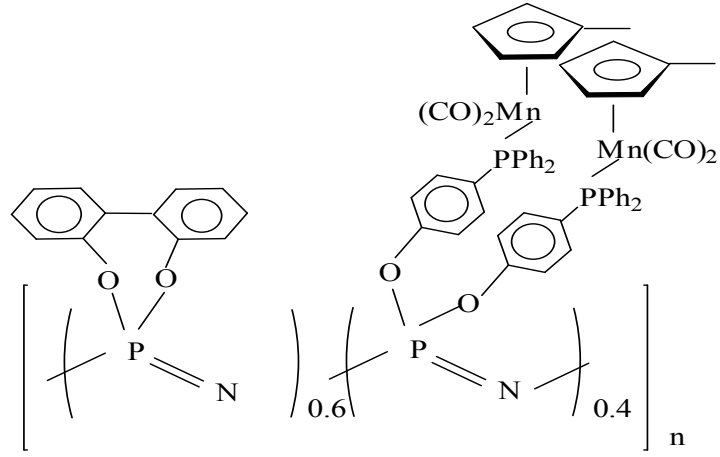


XXI



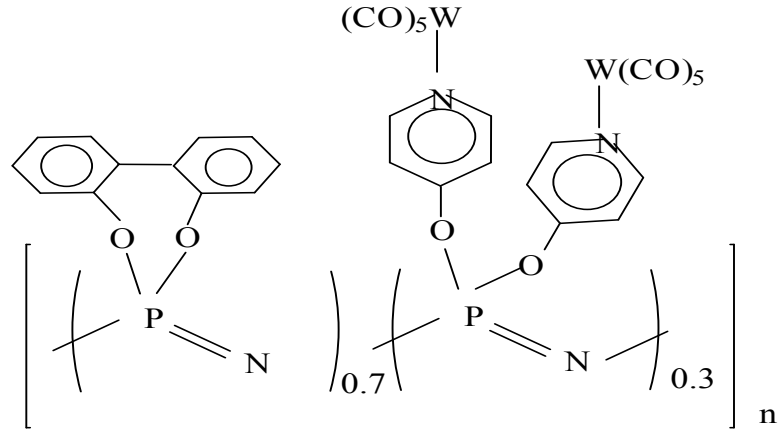
XXII





XXIII

Polimerik fosfazen komplekslerine diğ er bir ö rnek (XXIV) ař ađ ıdaki gibidir. Bu tip polimerler katalizö rlerin yeni tiplerinin geliş tirilmesinde yararlı olabilir. Piridin yan gruplarını iö eren bazı polifosfazen polimerler bilinmesine rağ men karakterize edilmiş piridin–fosfazen komplekslerinin ođ u halkalı yapıdadır [26].



XXIV

### 1.12. Çalışmanın Amacı

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bileş iklerinin endüstriyel ve tıbbi ö nemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin ü retiminde ve antikarsinojen 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 ve biyomedikal madde olarak kullanılabilme özelliği kazanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı ileri teknoloji malzemelerinin yapımında kullanılmaktadır. Bu bakımdan yeni fosfazen türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Bu çalışmada amaç; trimerin bazı piridin türevleri ile reaksiyonlarını inceleyerek reaksiyon şartlarını belirlemek ve sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

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 ve kolon kromatografi teknikleri kullanılarak ayrıldı ve uygun saflaştırma yöntemleriyle saflaştırıldı.

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran (THF) % 27 K, % 73 Na içeren alaşım üzerinde, toluen metalik sodyum, dietileter sodyum teli, dioksan metalik sodyum, DCM P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> üzerinde inert ortamda geri soğutucu altında ısıtılarak kurutuldu.

**TLC incelemeleri için ninhidrin hazırlanması:** Ninhidrin (0,3 g), n-butanol (100 ml) ve asetik asitten (5ml) oluşan çözücü karışımı, oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çözüldü.

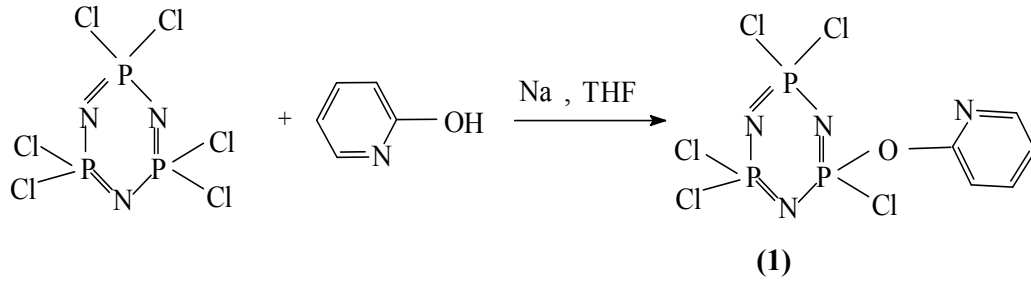
### **Hekzaklorosiklotrifosfazatrien`in (trimer) saflaştırılması:**

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien, *n*-hekzan`da kristallendirilerek saflaştırıldıktan sonra reaksiyonda kullanıldı.

Tepkimeler sırasında kullanılan reaktifler piyasadan hazır alınarak temin edildi. Tetrahidrofuran, toluen, *n*-hekzan, kloroform, aseton, dioksan, etilasetat, diklorometan, dietileter, 2-hidroksipiridin, 2-aminopiridin, 2-merkaptopiridin, 2-merkaptopirimidin, 2-amino -6-metilpiridin, 2-hidroksi4-metilkinolin , 1-metil-4-piperidinol Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi.

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik yöntemlerle kontrol edildi. <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>31</sup>P NMR spektrumları Bruker 300 Ultra Shield NMR spektrometresinde sırasıyla 300.13, 75.46, 121.49 MHz`de incelendi. Elementel analiz sonuçları, LECO 932 CHNS aletiyle tayin edildi. Erime noktaları elektrotermal erime noktası aletinde tayin edildi ve düzeltilmedi.

## 2.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2- hidroksipiridin ile reaksiyonu

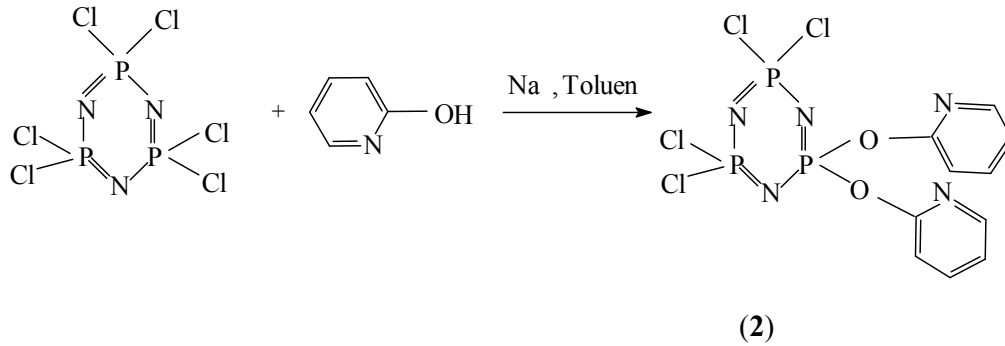


2-Hidroksipiridin ( 0.820 g; 8.63 mmol ) 40 ml kuru THF ile çözümlenerek, içerisine metalik sodyum parçaları ilave edildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözülmüş trimer (3g; 8.63mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanmış tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi başlangıçta açık turuncuya dönüştü daha sonra bir değişiklik gözlenmedi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 2 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha sonra 3 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Beyaz bir kısmın çöktüğü gözlemlendi. Çöken kısım filtreden süzülde ve vakum uygulanarak süzuntünün çözücüsü uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:3) karışımının uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (1) ürünü ( $R_f = 0.233$ ; e.n: 91-93 °C ) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (1) (1.5 g ; 3.7 mmol) % 42.86 verimle elde edildi. Elde edilen ürünün yapısı  $^{31}\text{P}$ - NMR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

### (1) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

	% C	% H	% N
Bulunan	15.57	1.173	12.96
Hesaplanan	14.77	0.985	13.78

## 2.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2- hidroksipiridin ile reaksiyonu

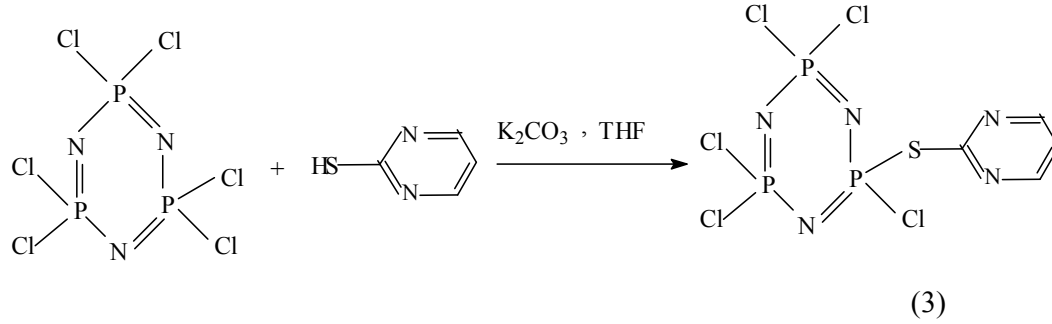


2-Hidroksipiridin (3.3 g, 34.5 mmol) 60 ml kuru Toluen ile çözümlenerek, metalik Na ile tuz oluşturuldu. Tuz üzerine 20 ml kuru Toluen ile çözülmüş trimer (2 g, 5.75 mmol) oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 1 gün magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek, geri soğutucu altında 2 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda beyaz bir kısmın çöktüğü gözlemlendi. Çöken kısım filtreden süzülde ve vakum uygulanarak süzuntünün çözümleri uzaklaştırıldı. Kalımda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözümlü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için DCM: *n*-hekzan (1:1) çözümlü sisteminin uygun olduğu belirlendi. Ham ürün silica gel dolgulı kolondan elue edildiğinde (2) ürünü ( $R_f = 0.766$ , e.n: 204-208 °C ) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan (2) ürünü (0.830 g;1.78 mmol) % 31 verimle elde edildi. (2) ürününün yapısı,  $^{31}\text{P}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

### (2) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

	% C	% H	% N
Bulunan	25.45	1.74	14.34
Hesaplanan	25.81	1.72	15.05

### 2.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-merkaptopirimidin ile reaksiyonu

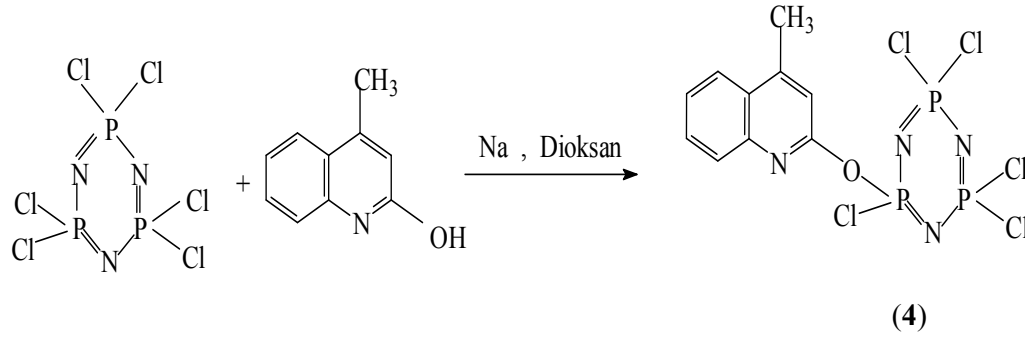


Trimer (3 g; 8.63 mmol),  $K_2CO_3$  (1.78 g; 12.9 mmol) ve 2- merkaptopirimidin (0.970g; 8.63mmol) kuru THF ile çözülerek oda sıcaklığında etkileştirildi. Reaksiyon karışımı 2 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı . Çözeltinin rengi başlangıçta yeşil iken daha sonra rengin açıldığı ve çöken bir kısım olduğu gözlemlendi. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek, geri soğutucu altında 6.5 saat ısıtıldı. Reaksiyon sonunda çözücü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Katı kısım üzerine kuru DCM eklendi, DCM' de çözünmeyen kısım filtreden süzülde ve vakum uygulanarak süzuntünün çözgeni uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için Aseton: *n*-Hekzan (1:5) çözgen sisteminin uygun olduğu belirlendi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (3) ürünü ( $R_f = 0.467$ ; e.n: 151 – 153 °C) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan (3) (0.200 g; 0.47 mmol) % 5.5 verimle elde edilmiştir. Bileşğin yapısı,  $^{31}P$ - NMR,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$  - NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

#### (3) Bileşğinin Element Analizi Sonuçları

	% C	% H	% N	% S
Bulunan	11.93	0.90	16.11	6.09
Hesaplanan	11.34	0.70	16.54	7.55

## 2.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-hidroksi-4-metilkinolin ile reaksiyonu

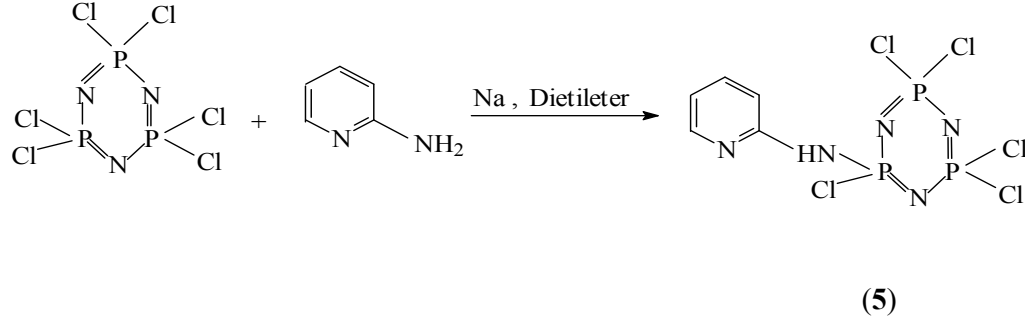


2-Hidroksi-4-metilkinolin (0.92 g; 5.75 mmol) 50 ml kuru dioksan ile çözülerek, metalik sodyum ile etkileştirildi. Oluşan tuz üzerine oda sıcaklığında, 25 ml kuru dioksan ile çözülmüş trimer (2 g ; 5.75 mmol ) damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 2 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek, geri soğutucu altında 5 saat ısıtıldı. Vakum uygulanarak karışımın çözgeni uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için etilasetat : *n*-hekzan (1:15 ) kullanılarak (4) ürünü (  $R_f = 0.435$  ; e.n: 124-127 °C ) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan (4) ürünü ( 0.250 g ; 0.53 mmol ) % 9.3 verimle elde edilmiştir. Ele geçen ürünün yapısı,  $^{31}\text{P}$ - NMR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$  - NMR, FT- IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

### (4) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	% C	% H	% N
Bulunan	25.91	1.79	11.28
Hesaplanan	25.51	1.70	11.90

## 2.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-aminopiridin ile reaksiyonu



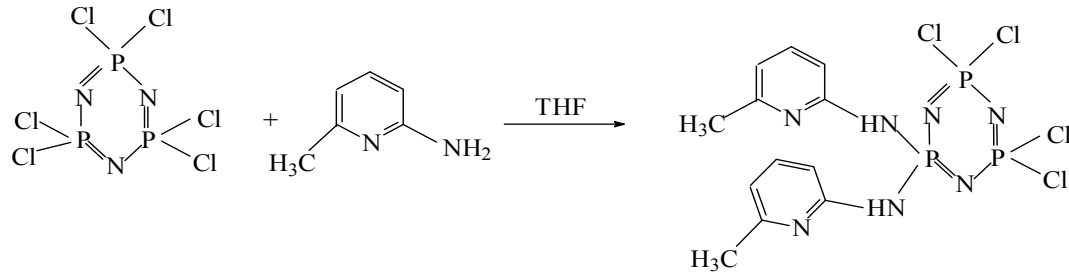
2-Aminopiridin ( 0.811 g; 8.63 mmol ) 40 ml kuru eterde çözülerek metalik sodyum ile tuzu oluşturuldu. 40 ml kuru eterde çözülmüş trimer (3g; 8.63 mmol) sıvı azot-aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanan tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek, 3 günün sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda beyaz bir çökelek oluştuğu gözlemlendi. Çöken kısım filtreden süzüldü ve vakum uygulanarak süzütünün çözgeni uzaklaştırıldı. Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlanıldı. Kolon kromatografisi için  $\text{CHCl}_3$ : n-hekzan (1: 3) sisteminin en uygun çözgen sistemi olduğu belirlendi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde (5) ürünü ( $R_f = 0.256$ ; e.n: 94-95 °C ) izole edildi. Beyaz renkli kristal olan ürün (0.460 g ; 1.14 mmol) % 13 verimle elde edildi. Ele geçen ürünün yapısı,  $^{31}\text{P}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

### (5) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	% C	% H	% N
Bulunan	15.24	1.13	13.27
Hesaplanan	15.82	1.24	17.28



## 2.6. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-amino-6-metilpiridin ile reaksiyonu



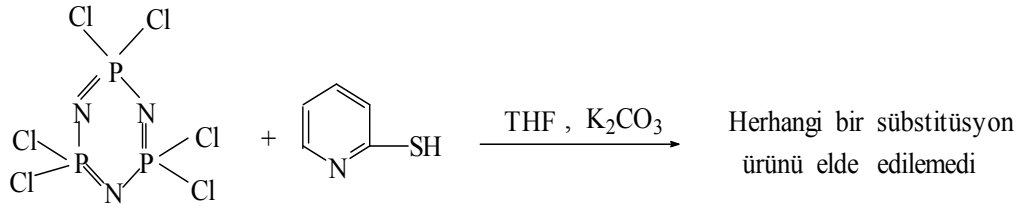
(6)

2-Amino-6-metilpiridin (1.242 g; 1.15 mmol) ve trimer ( 2 g; 5.75 mmol ) 60 ml kuru THF ile çözülerek oda sıcaklığında etkileştirildi. Reaksiyon karışımı bir hafta süreyle oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyonun tamamlanıp tamamlanmadığı TLC ile kontrol edilerek, bir haftanın sonunda reaksiyon sonlandırıldı. Reaksiyon sonunda beyaz bir çökelek oluştuğu gözlendi. Çöken kısım filtreden süzüldü ve süzüntünün çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. Kolon kromatografisi için  $\text{CHCl}_3$ 'ün en uygun çözgen olduğu belirlendi.  $\text{CHCl}_3$  kullanılarak kolon kromatografisi tekniğiyle (6) ürünü ( $R_f = 0.137$ ; e.n:229-230 °C) izole edildi. Beyaz katı haldeki ürün (0.180 g; 0.37 mmol) % 6.3 verimle elde edildi. Ele geçen ürünün yapısı,  $^{31}\text{P}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR ve elementel analiz teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

### (6) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

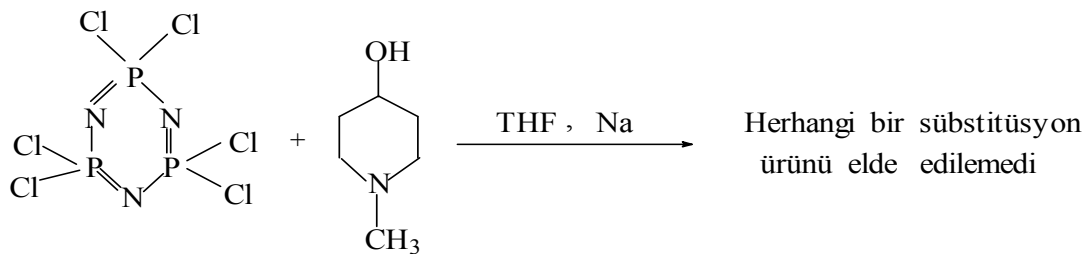
	% C	% H	% N
Bulunan	29.31	2.64	18.43
Hesaplanan	29.34	2.85	19.97

## 2.7. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-merkaptopiridin ile reaksiyonu



Trimer (3 g; 8.63 mmol),  $K_2CO_3$  (1.78 g; 12.9 mmol) ve 2- merkaptopiridin ( 0.960 g ; 8.63 mmol ) kuru THF ile çözümlenerek oda sıcaklığında etkileştirildi. Reaksiyon karışımı 2 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım 5 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Çöken kısım filtreden süzöldü ve süzöntünün çözümlenmesi vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan kısım üzerinde yapılan denemelerden herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi. Bu sonuç üzerine 2-merkaptopiridin 'in metalik sodyum, metalik potasyum ve NaH ile tuzları hazırlanarak deney tekrarlandı fakat herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

## 2.8. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 1-metil-4-piperidinol ile reaksiyonu



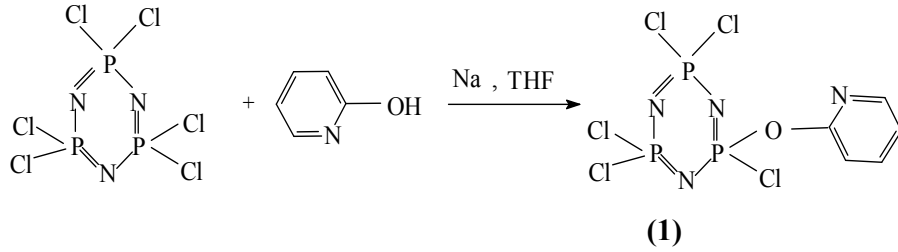
1-Metil-4-piperidinol ( 0.66 g; 5.75 mmol ) 40 ml kuru THF ile çözümlenerek, metalik sodyum ile etkileştirildi ve tuz hazırlandı. 25 ml kuru THF ile çözümlenmiş trimer (2g; 5.75 mmol) sıvı azot- aseton karışımında soğutuldu. Soğutulan çözümlenmesi üzerine yeni hazırlanan tuz çözümlenmesi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 3 gün oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çöken tuz filtreden süzöldü ve süzöntünün çözümlenmesi uzaklaştırıldı. Kalan kısım için TLC kontrolleri yapıldı.

Katı kısım hiçbir çözücüde çözülmediği için kolon kromatografisine uygun bir çözücü sistemi belirlenemedi. Reaksiyon sonunda herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

#### 3.1. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-hidroksipiridin`in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (1) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-hidroksipiridin`in reaksiyonu sonucu, bir trimer halkasına bir 2-hidroksipiridin`in bağlandığı monosüstitüe yapıda ürün (1) elde edilmiştir. (1) bileşiğinin yapısı FT-IR, elementel analiz, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, <sup>31</sup>P NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Beyaz, katı kristal olan (1) bileşiğinin erime noktası 91-93 °C`dir. Bu bileşiğin (1), <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, ölçümleri CDCl<sub>3</sub> çözücüsünde ve TMS`nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır. <sup>31</sup>P NMR ölçümlerinde ise çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve dış standart olarak % 85 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Bileşiğin (1), <sup>31</sup>P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1.) δ = 24.56 ppm`de ( <sup>2</sup>J<sub>PNP</sub> = 59.9 Hz ) ( PCl<sub>2</sub> ) gruplarına ait ikili bir pik gözlenmektedir. δ =15.001 ppm`de ( <sup>2</sup>J<sub>PNP</sub> = 59.9 Hz ) ( PClOAr ) grubuna ait bir pik gözlenmektedir.

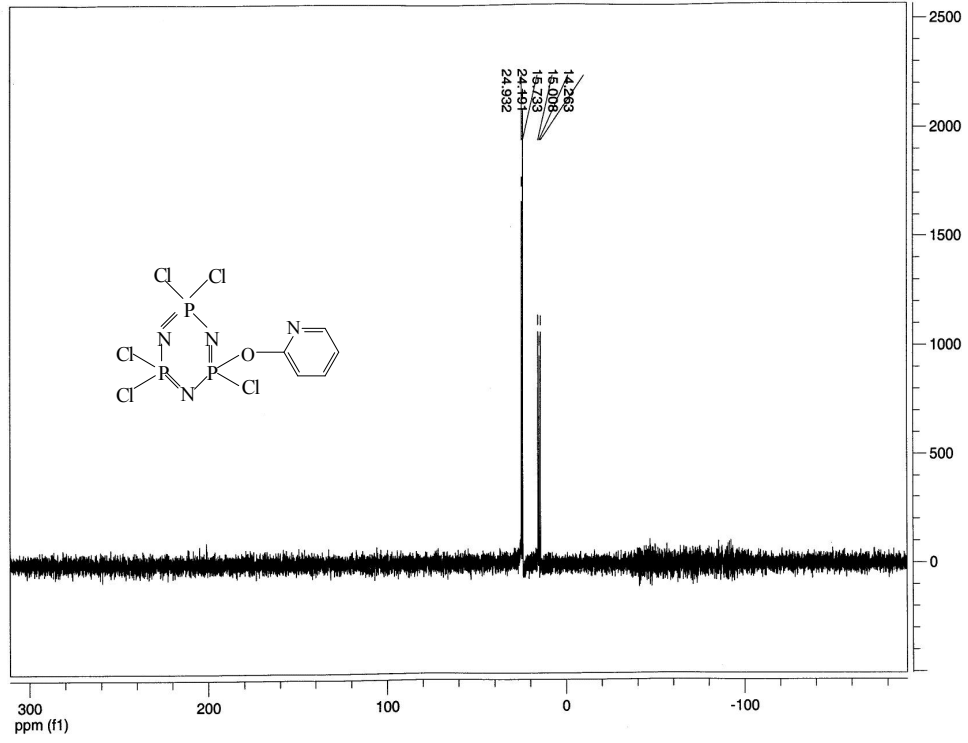
Bileşiğin (1), <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2.) δ = 6.98 -8.2 ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multiplet bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (1), <sup>13</sup>C NMR [H] spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3) δ = 147.61; 140. 93; 121.70; 115.68; 113. 18 ppm`de piridin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir

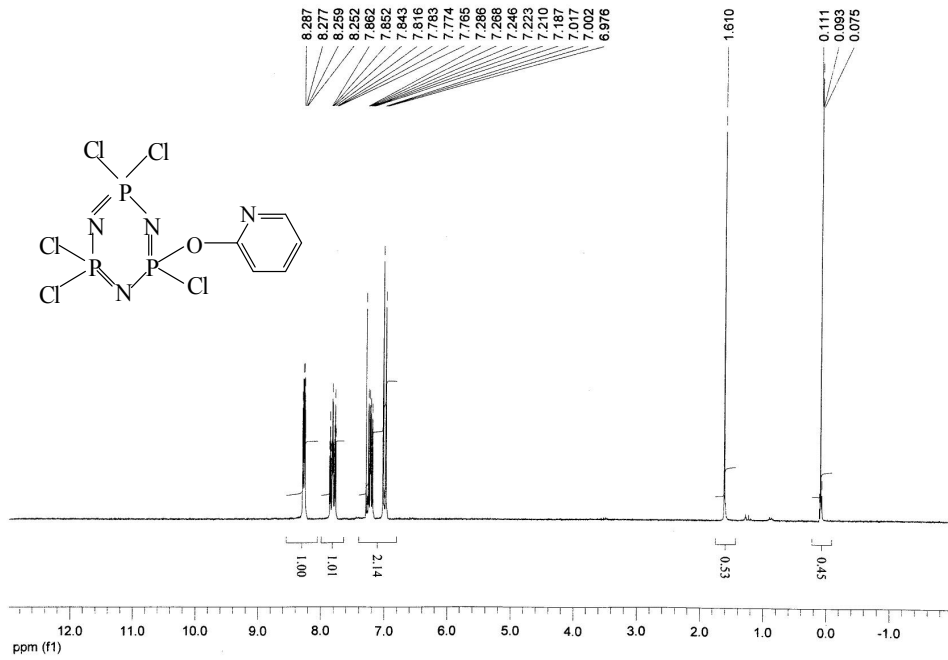
Bileşiğin (1) FT-IR spektrumu incelendiğinde ( Şekil 3.4.) ν ( PCl ) 592 cm<sup>-1</sup>, ν ( P=N ) 1205 cm<sup>-1</sup>, ν ( POAr ) 956 cm<sup>-1</sup>, ν ( CH aril ) 3416 cm<sup>-1</sup>, ν ( CC aril ) 1436 cm<sup>-1</sup>, ν ( CN aril ) 1598 cm<sup>-1</sup> `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	15.57	1.173	12.96
Hesaplanan	14.77	0.985	13.78

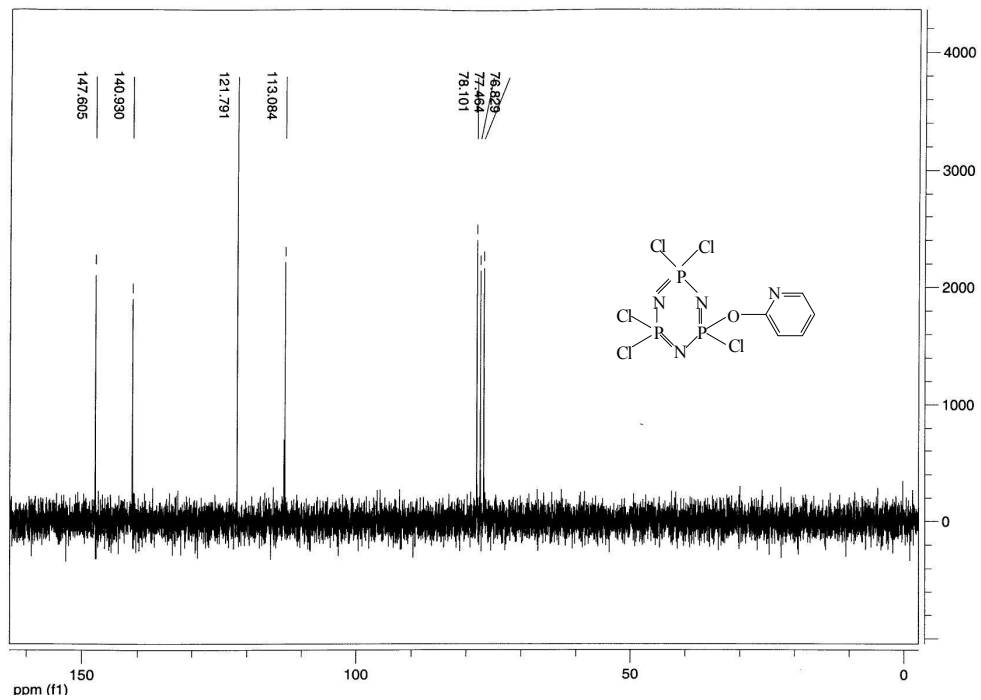
Çizelge 3.1. (1) Bileşiğinin elementel analiz sonuçları



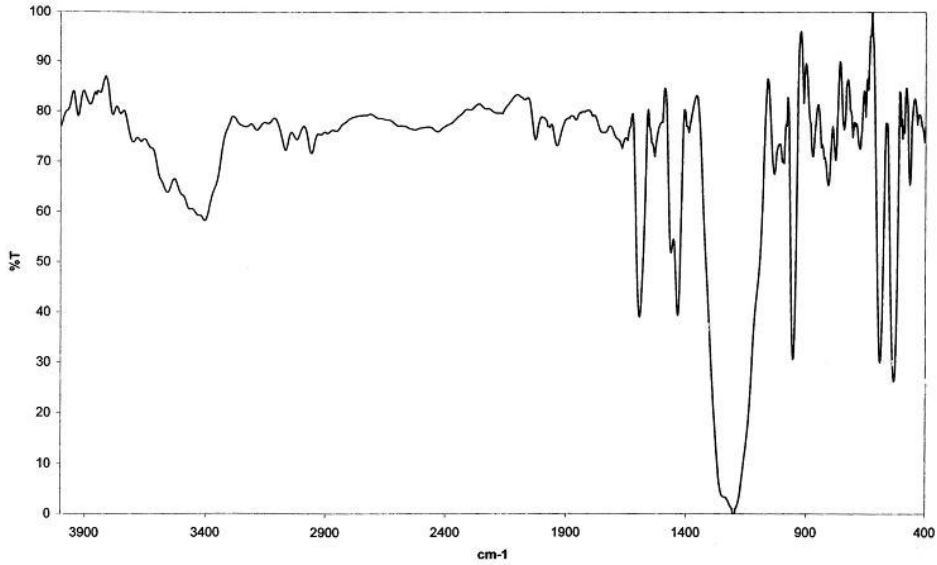
Şekil 3.1. (1) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.2. (1) Bileşiğinin <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



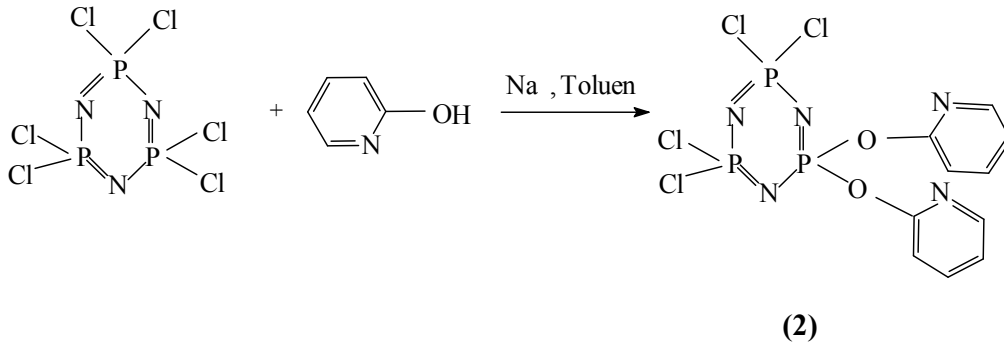
Şekil 3.3. (1) Bileşiğinin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu



Şekil 3.4.(1) Bileşiğini FT-IR Spektrumu

### 3.2. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-hidroksipiridin'in Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (2) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-hidroksipiridin'in reaksiyonu sonucu, bir trimer halkasına iki 2-hidroksipiridin'in bağlandığı disüstitüe yapıda ürün (2) elde edilmiştir. (2) bileşiğinin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Beyaz kristal olan (2) bileşiğinin erime noktası 204-208 °C` dir. Bu bileşiğin (2), <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, ölçümleri CDCl<sub>3</sub> çözücüsünde ve TMS` nin iç standart olarak kullanılmasıyla yapılmıştır. <sup>31</sup>P NMR ölçümlerinde ise çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve dış standart olarak % 85 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılmıştır.

Bileşiğin (2), <sup>31</sup>P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.5.)  $\delta = 24.5$  ppm`de (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub> = 70 Hz) (PCl<sub>2</sub>) gruplarına ait dublet bir pik gözlenmektedir.  $\delta = -1.51$  ppm`de (<sup>2</sup>J<sub>PNP</sub> = 70 Hz) (PClOAr) grubuna ait bir triplet pik gözlenmektedir.

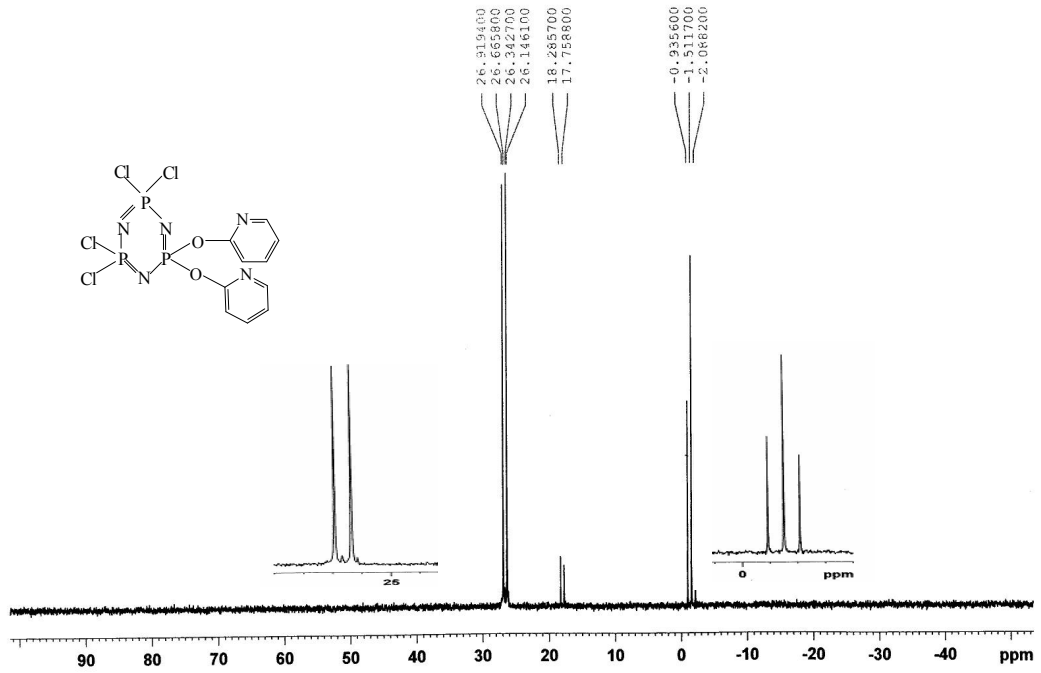
Bileşiğin (2), <sup>1</sup>H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.6.)  $\delta = 6.64-8.24$  ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (2) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.7.)  $\nu$  (PCl) 556 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (P=N) 1212 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (POAr) 935 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (CH aril) 3427 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (CC aril) 1446 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (CN aril) 1594 cm<sup>-1</sup> `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

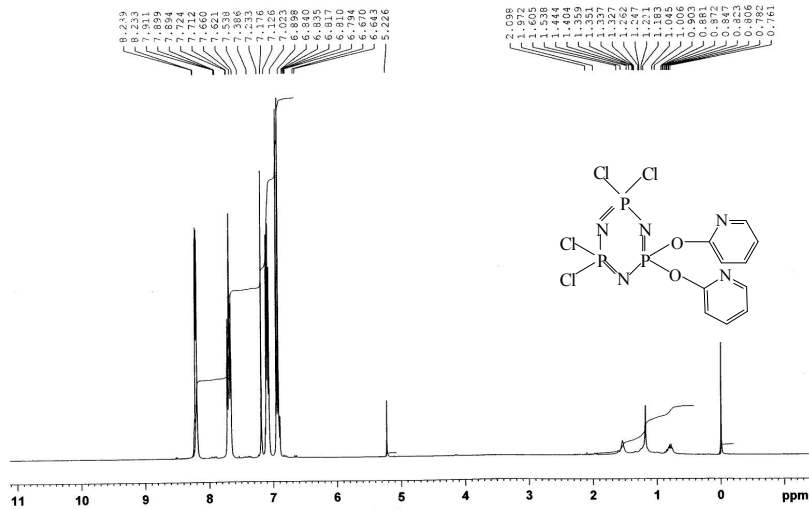
Element	C ( % )	H ( % )	N ( % )
Bulunan	25.45	1.74	14.34
Hesaplanan	25.81	1.72	15.05

**Çizelge 3.2.** (2) Bileşiğinin elementel analiz sonuçları

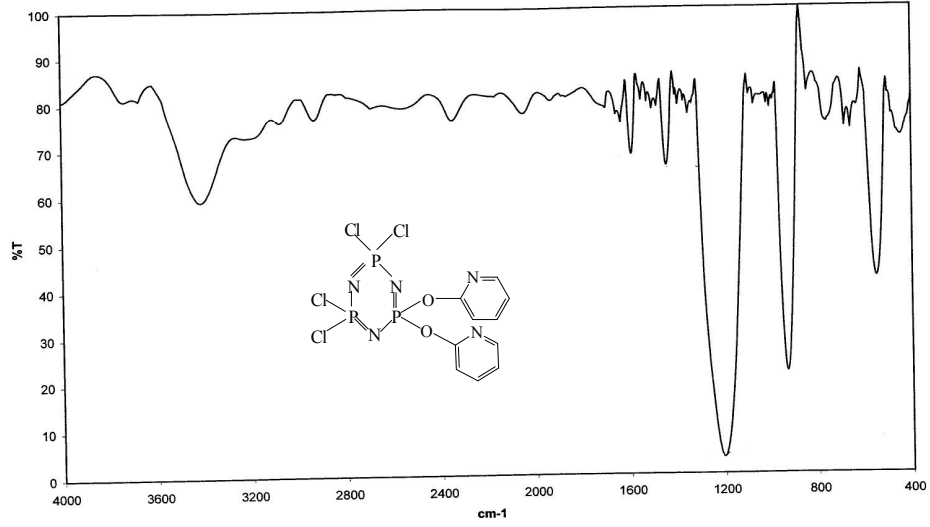




Şekil 3.5. (2) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



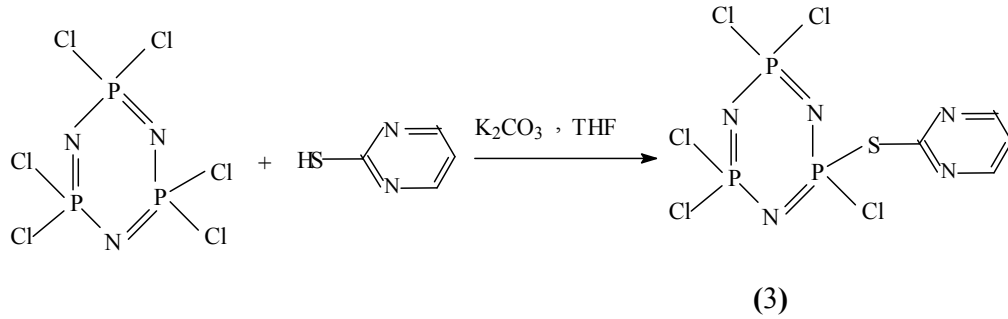
Şekil 3.6. (2) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.7. (2) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

### 3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-merkaptopirimidin ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (3) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-merkaptopirimidin' in reaksiyonu sonucu, bir trimer halkasına bir 2-merkaptopirimidin' nin bağlandığı monosüstitüe (3) ürünü elde edilmiştir. Bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Beyaz, kristal olan (3) bileşiğinin erime noktası 151-153 °C` dir.

Bileşiğin (3),  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.8)  $\delta = 22.8$  ppm`de ( $^2J_{\text{PNP}} = 26\text{Hz}$ ) ( $\text{PCl}_2$ ) gruplarına ait dublet bir pik gözlenmektedir.  $\delta = 30.4$  ppm`de ise ( $^2J_{\text{PNP}} = 26\text{ Hz}$ ) ( $\text{PCISAr}$ ) grubuna ait bir pik gözlenmektedir.

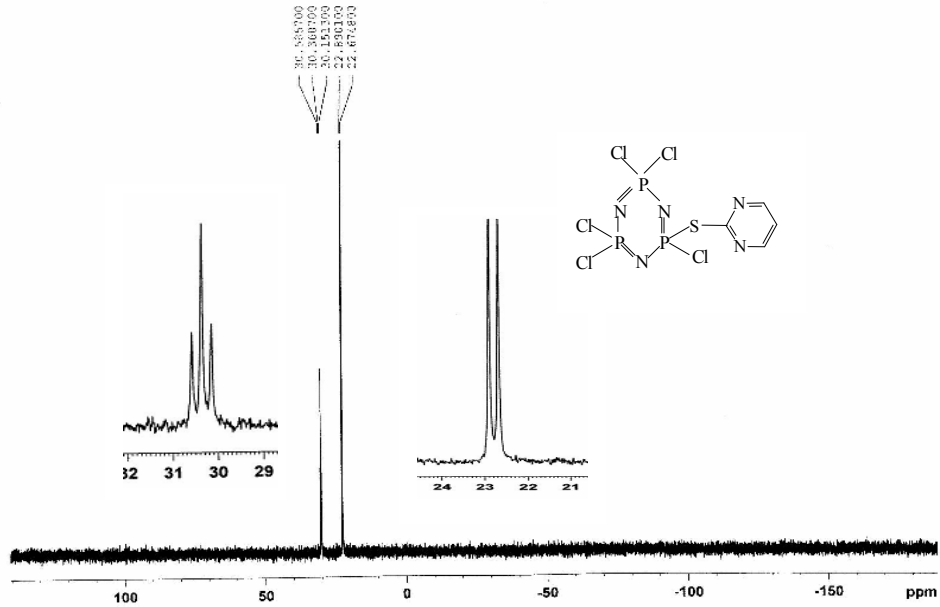
Bileşiğin (3),  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.9)  $\delta=7.28-8.74$  ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (3),  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.10)  $\delta = 166.03$ ; 157.26; 118.30 ppm`de pirimidin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

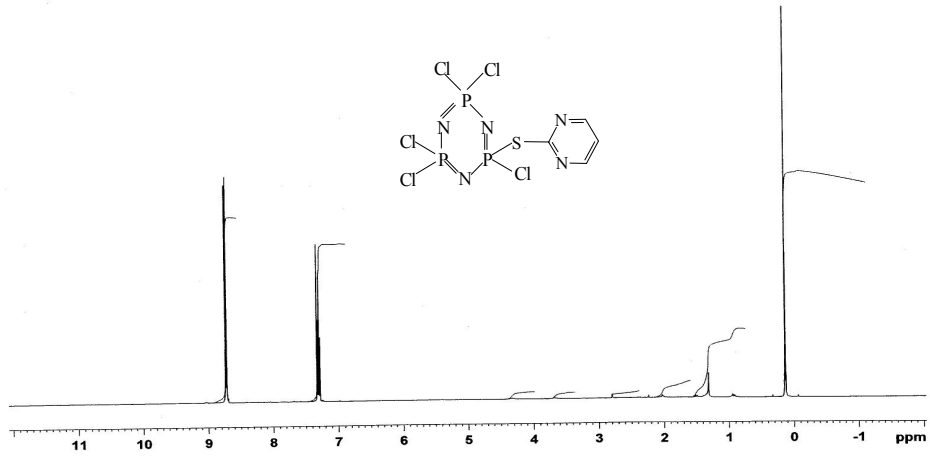
Bileşiğin (3) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.11)  $\nu(\text{P-Cl})$  592  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=N})$  1197  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH aril})$  3784  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CC aril})$  1384  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CN aril})$  1556  $\text{cm}^{-1}$  `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

Element	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
Bulunan	11.93	0.903	16.11	6.095
Hesaplanan	11.34	0.709	16.54	7.55

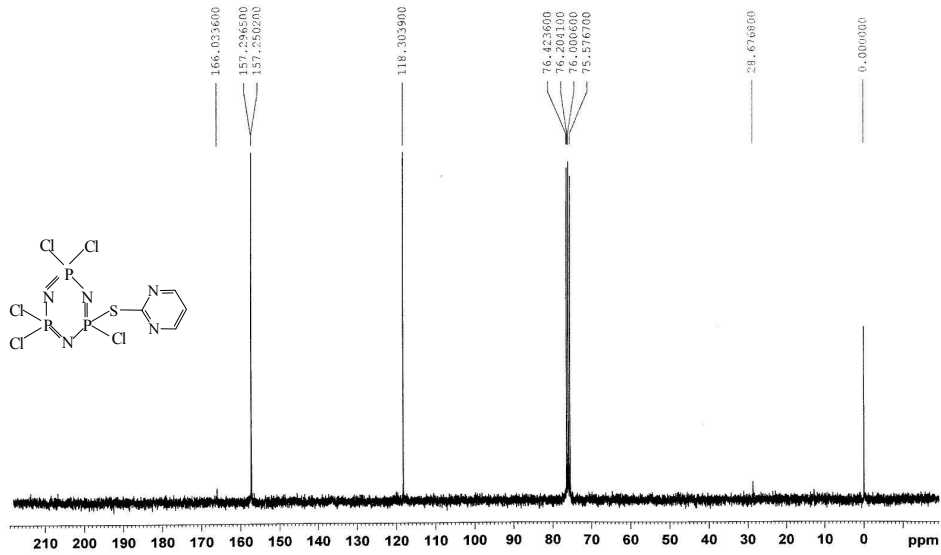
Çizelge 3.3. (3) Bileşiğinin elementel analiz sonuçları



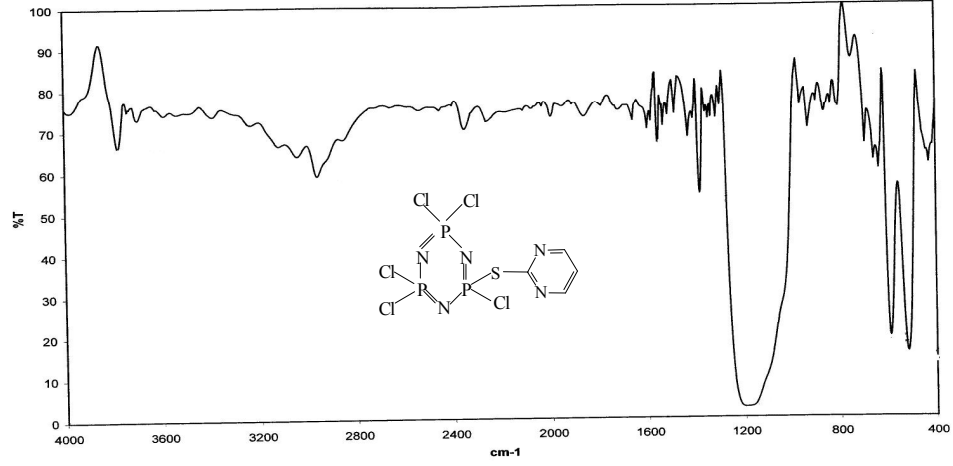
Şekil 3.8. (3) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.9. (3) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



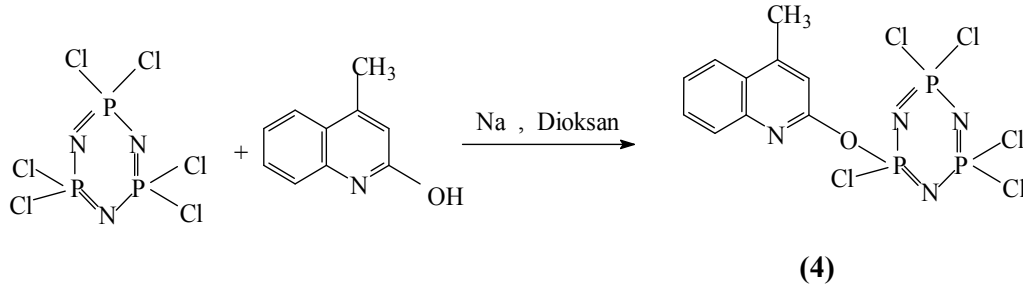
Şekil 3.10. (3) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.11. (3) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

### 3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-hidroksi-4-metilkinolin ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (4) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrieni ile 2-hidroksi-4-metilkinolin'in reaksiyonu sonucu, trimer halkasına bir 2-hidroksi-4-metilkinolin'in bağlandığı monosübstitüe (4) ürünü elde edildi. Elde edilen bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Beyaz kristal olan (4) bileşiğinin erime noktası 124-127 °C'dir.

Bileşğin (4),  $^{31}\text{P}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.12.)  $\delta = 23.4$  ppm`de ( $^2J_{\text{PNP}} = 59.5$  Hz) ( $\text{PCl}_2$ ) gruplarına ait bir dublet pik gözlenmektedir.  $\delta = 14.27$  ppm `de ise ( $^2J_{\text{PNP}} = 59.5$  Hz) ( $\text{PClOAr}$ ) grubuna ait bir pik gözlenmektedir.

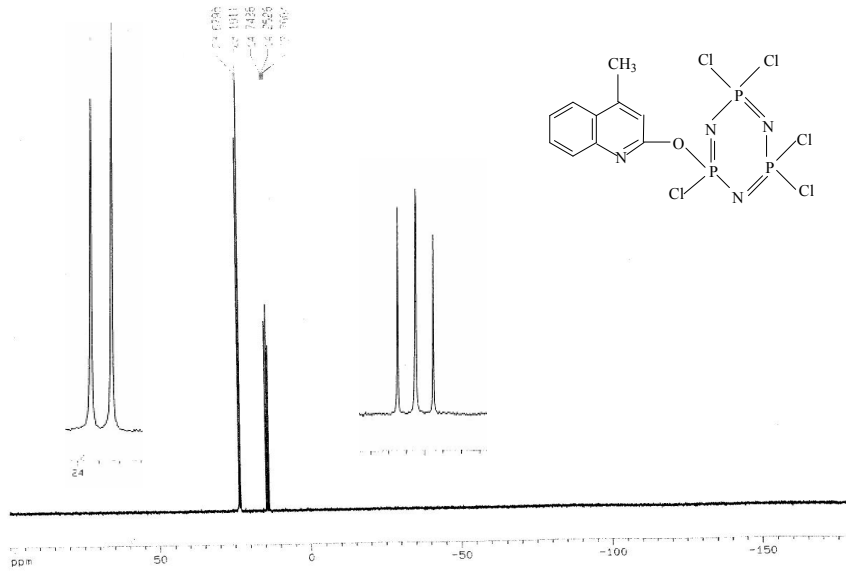
Bileşğin (4),  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.13.)  $\delta = 6.95- 8.10$  ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.  $\delta = 2.73$  ppm `de halkaya bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik gözlenmektedir. Bu protonlar özdeş olduklarından singulet bir pik gözlenmiştir.

Bileşğin (4),  $^{13}\text{C}$  NMR [H] spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.14.)  $\delta = 112.34$ ; 124.03; 126.3; 128.4; 130.2; 144.97; 150.2; 156.08 ppm `de kinolin halkasındaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

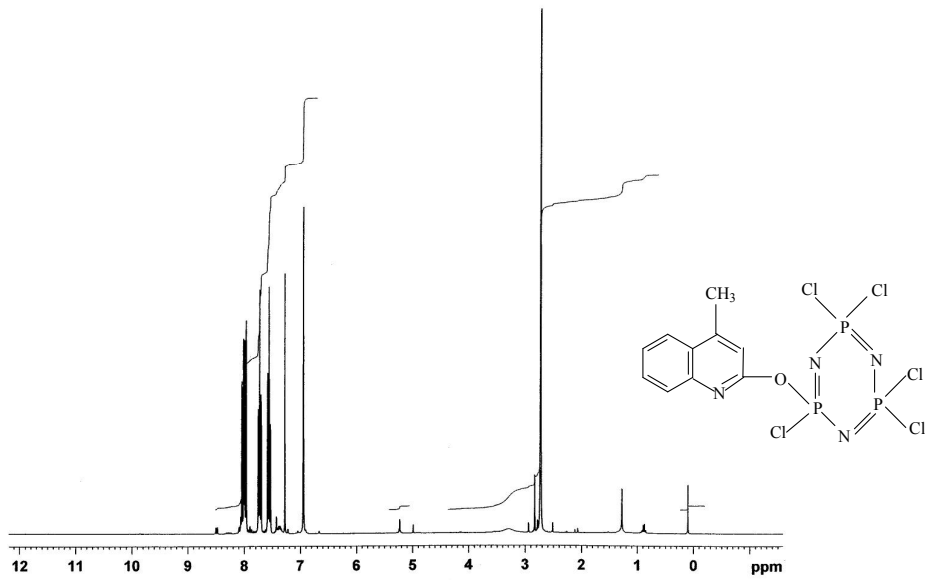
Bileşğin (4) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.15)  $\nu(\text{P=O})$  592  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=N})$  1219  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH aril})$  3431  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CC aril})$  1448  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CN aril})$  1598  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{POAr})$  1008  $\text{cm}^{-1}$  `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	25.91	1.79	11.28
Hesaplanan	25.51	1.70	11.90

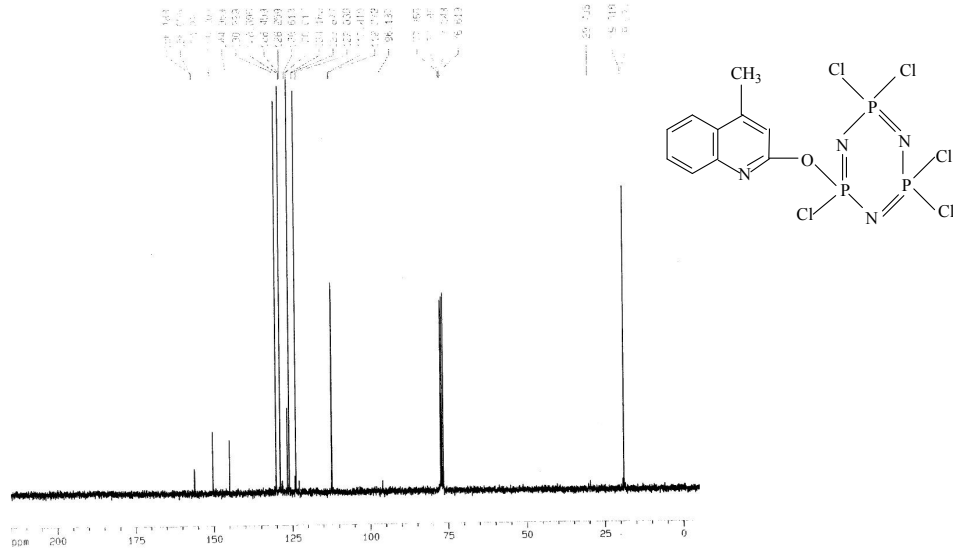
**Çizelge 3.4.** (4) Bileşğinin elementel analiz sonuçları



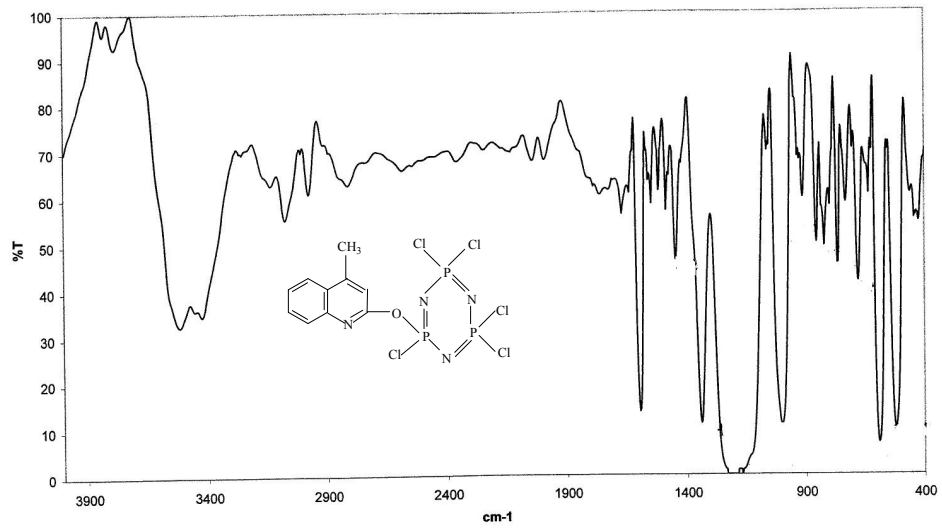
Şekil 3.12. (4) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.13. (4) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.14.(4) Bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu

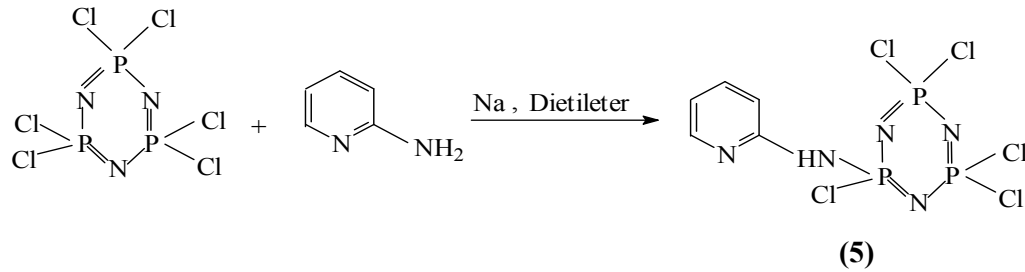


Şekil 3.15. (4) Bileşiminin FT-IR Spektrum



### 3.4. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-aminopiridin ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (5) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-aminopiridin'in reaksiyonu sonucu, bir trimer halkasına bir 2-aminopiridin'in bağlandığı monosüstitüe (5) ürün elde edildi. Elde edilen bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Beyaz, kristal olan bileşiğin (5) erime noktası 94–95 °C'dir.

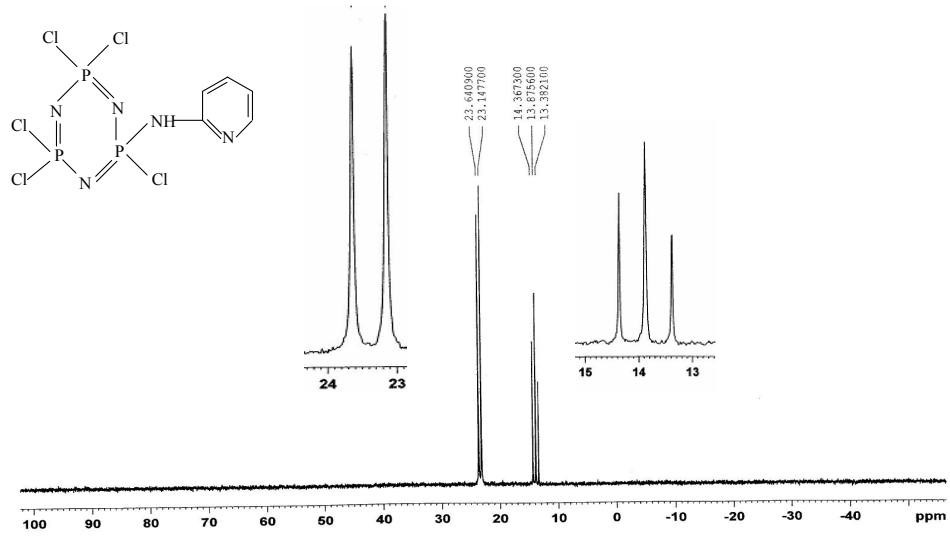
Bileşiğin (5),  $^{31}\text{P}$  NMR [H] spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.16)  $\delta = 23.4$  ppm'de ( $^2J_{\text{PNP}} = 59.9$  Hz) ( $\text{PCl}_2$ ) gruplarına ait dublet bir pik gözlenmektedir.  $\delta = 13.9$  ppm'de ise ( $^2J_{\text{PNP}} = 59.9\text{Hz}$ ) ( $\text{PClNAr}$ ) grubuna ait triplet bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin (5),  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.17.)  $\delta = 6.6- 8.5$  ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multiyet bir pik gözlenmektedir.

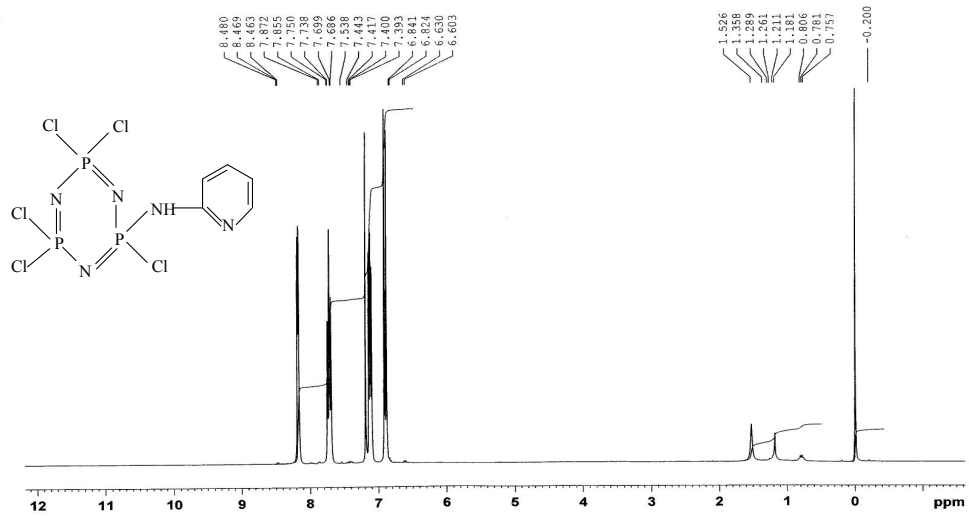
Bileşiğin (5) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.18)  $\nu (\text{PCl}) 588 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu (\text{P=N}) 1226 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu (\text{CC aril}) 1442 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu (\text{CN aril}) 1596 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu (\text{NH}) 3433 \text{ cm}^{-1}$  de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	15.24	1.14	13.27
Hesaplanan	14.82	1.24	17.28

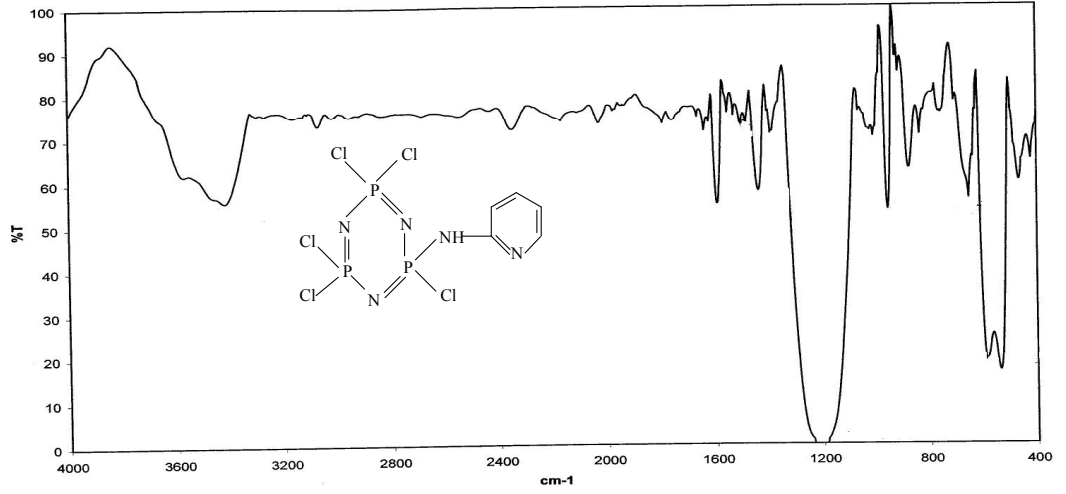
Çizelge 3.5. (5) Bileşiğinin elementel analiz sonuçları



Şekil 3.16. (5) Bileşiminin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



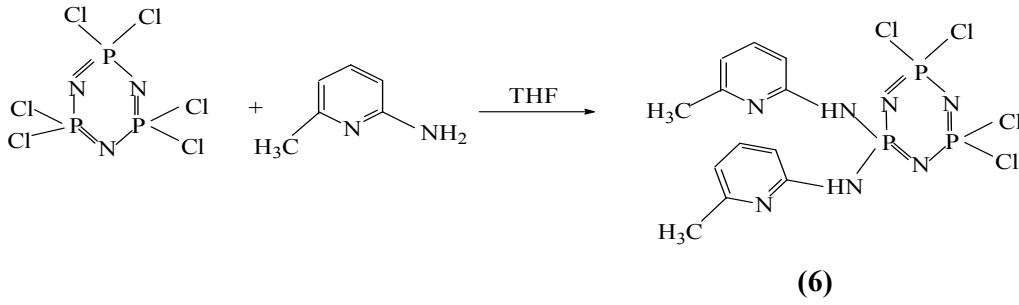
Şekil 3.17. (5) Bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.18. (5) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

### 3.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien' in (Trimer) 2-amino-6-metilpiridin ile Reaksiyonu Sonucu Oluşan Ürünün (6) Yapı Analizi

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien ile 2-amino-6-metilpiridin'in reaksiyonu sonucu, trimer halkasına iki 2-amino-6-metilpiridin'in bağlandığı disüstitüe (6) ürünü elde edildi. Elde edilen bileşiğin yapısı FT-IR, elementel analiz,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{31}\text{P}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.



Beyaz katı olan bileşiğin (6) erime noktası 229-230 °C'dir.

Bileşğin (6),  $^{31}\text{P}$  NMR [H] spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.19.)  $\delta = 23.5$  ppm`de ( $^2J_{\text{PNP}} = 52$  Hz) ( $\text{PCl}_2$ ) gruplarına ait dublet bir pik gözlenmektedir.  $\delta = -2.7$  ppm`de ( $^2J_{\text{PNP}} = 52$  Hz) ( $\text{PClNAr}$ ) grubuna ait triplet bir pik gözlenmektedir.

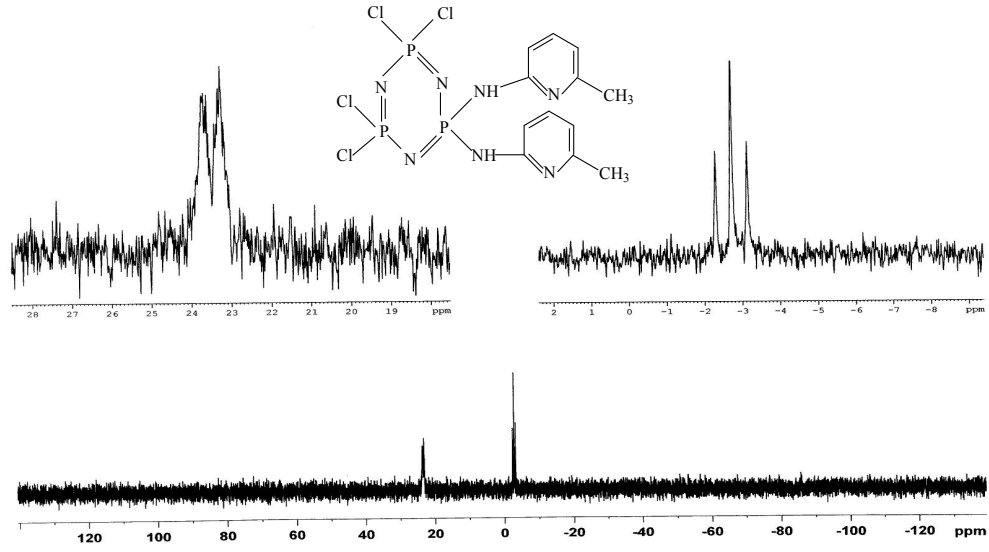
Bileşğin (6),  $^1\text{H}$  NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.20.)  $\delta = 6.9 - 7.5$  ppm arasında aromatik halka protonlarına ait multipler bir pik gözlenmektedir.  $\delta = 2.5$  ppm`de halkaya bağlı metil grubundaki protonlara ait bir pik gözlenmektedir.

Bileşğin (6),  $^{13}\text{C}$  NMR [H] spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.21)  $\delta = 23.85$ ; 29.73; 108.8; 116.92; 138.84; 152.32 ppm`de halkadaki karbonlara ait pikler gözlenmektedir.

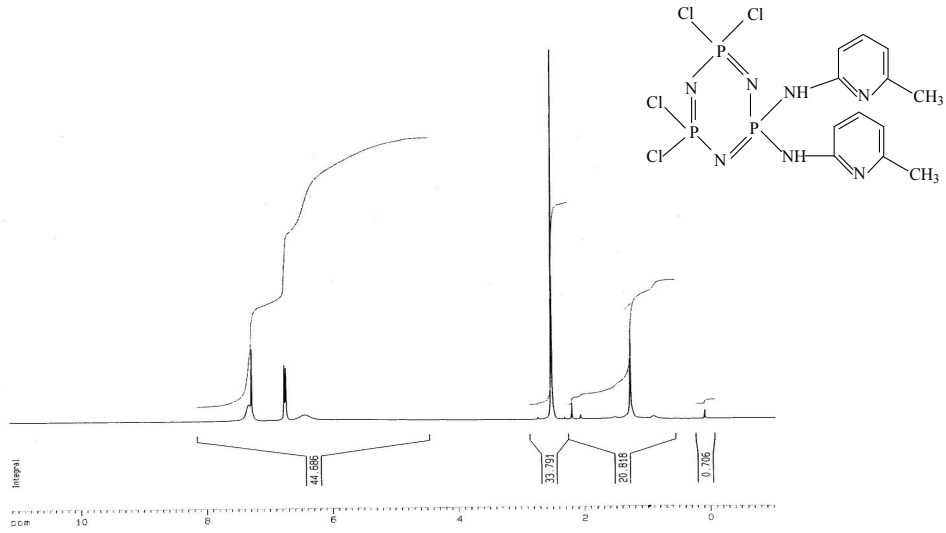
Bileşğin (6) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 6.22)  $\nu(\text{P-Cl})$  515  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P=N})$  1194  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CH aril})$  2938  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CC aril})$  1461  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CN aril})$  1594  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{NH})$  3046  $\text{cm}^{-1}$  `de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

Element	C (%)	H (%)	N (%)
Bulunan	29.31	2.64	18.33
Hesaplanan	29.34	2.85	19.97

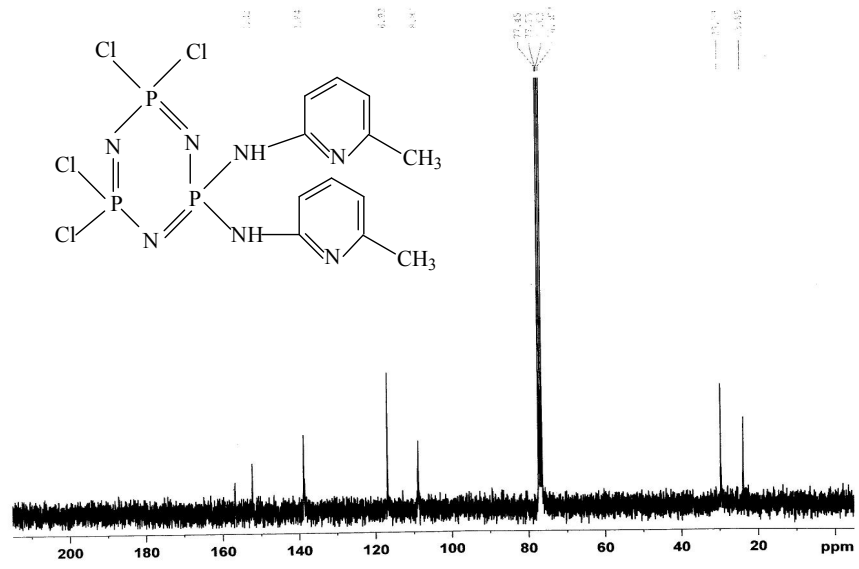
**Çizelge 3.6.** (6) Bileşğinin elementel analiz sonuçları



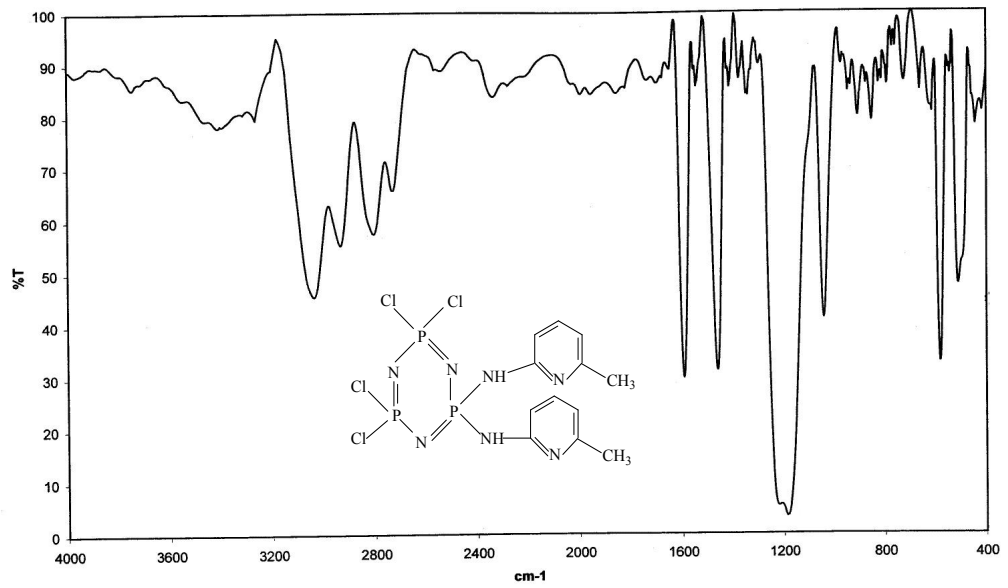
Şekil 3.19. (6) Bileşiğinin  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.20. (6) Bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.21.(6) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu



Şekil 3.22.(6) Bileşiğinin FT-IR Spektrumu

#### 4.SONUÇ VE ÖNERİLER

Siklofosfazenler, inorganik halkalı sistemler ailesinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır. Birçok nükleofilik reaktiflerle,  $[NPX_2]_n$  `deki ( $X=Cl$  ya da  $F$ ;  $n= 3$  ya da  $4$ ) P-X bağlarının süstitüsüyonu ayrıntılı şekilde çalışılmaktadır. Bu çalışmalar ekzosiklik P-N, P-O, P-S, P-C bağları içeren çeşitli organofosfazenlerin sentezinde önemli bir yol teşkil etmektedir. Fosfazenlerle ilgili literatür çalışmaları incelendiğinde piridin türevleri ile araştırmaların az sayıda olduğu görülmüştür. Bu çalışmada  $N_3P_3Cl_3$  ile bazı piridin türevlerinin reaksiyonları incelenmiştir ve sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Kullanılan maddeler havanın nemi ve oksijenine karşı çok hassas olduğu için çalışmalar argon atmosferinde (inert ortam) gerçekleştirildi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (I) ile 1:1 oranlarında etkileştirilen (II), (III), (IV) ve (V) bileşikleriyle monosüstitüe (1), (3), (4) ve (5) bileşikleri elde edildi.

Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (I) ile 1:6 oranında etkileştirilen (II) bileşiğiyle disüstitüe bir ürün (2); 1:2 oranında etkileştirilen (VI) bileşiği ile disüstitüe bir ürün (6) elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR,  $^{31}P$ -NMR incelemelerinden elde edilen bilgilerle aydınlatıldı.

Çalışmalar sonucunda trimer ile (VII) ve (VIII) bileşiklerinin etkileştirilmesi sonucu herhangi bir süstitüsyon ürünü elde edilemedi.

Sonuç olarak; sentezlenen yeni fosfazen bileşiklerinin (1),(2), (3), (4), (5), (6) metal kompleksleri hazırlanabilir, hazırlanan komplekslerin katalitik özelliklerine bakılabilir. Yeni fosfazen bileşiklerinin antimikrobiyal özelliklerine bakılabilir. Hazırlanan bileşiklerin bu sebeplerden dolayı yararlı olacağı ümit edilmektedir.

## 5.KAYNAKLAR

- [1]. H.R.Allcock ,*Phosphorus – Nitrogen Compound*, **Academic Press**, Newyork and London 1972.
- [2]. B.J. Walker , *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd.Harmondsworth Middlesex, England 120-124.
- [3]. K.H. Meyer, W.Lotmar, G.W.Pankow, **Helv. Chim. Acta**, (1936) 19,930.
- [4]. L.O. Brockway, W.M. Bright, **J. Am.Chem.Soc.** (1943) 65,1551.
- [5]. D.P. Craig , M.L. Hefferman, R.Mason, N.L. Paddock,**J. Chem.Soc., London**, (1961 )1376 .
- [6]. K.A.R.Mitchell ,**Chem. Rew.**, (1969 )69,157,
- [7]. C.W.Allen ,*Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes*,**Chem. Rew.** (1991), 119-135.
- [8]. C.W. Allen ,*In the Chemistry of inorganic homo-and heterocycles*,**Academic Press**, Newyork (1987), vol.2,502.
- [9]. A.D.F. Toy , *Phosphorus chemistry in everyday living*, **American Chemical Society Publications**, Washington D.C. (QD 181P1T69) (1987)
- [10]. R.A. Shaw, B.W.Fitzsimmons , B.C. Smith, *The Phosphazenes( Phosphonitrilic compounds)*, **Chem. Rev.** ,62,1962, 242-281.
- [11]. C. Lensink ,D.R. Barteld, C.Van de Johan Grampel , *Geminal Bis [(triphenyl-phosphoranylidene ) amino] cyclotriphosphazenes; Synthesis, substitution reactions and nuclear magnetic resonance spectra.*, **J.Chem. Soc. Dalton Trans.** ( 1984) 1521-1526.
- [12]. H. Mizusaki, K. Moriya,T. Suzuki, Y.Kawanishi , T.Masuda, S.Nakagawa, H. Ikematsu, K.Mizuno, S. Yano, M.Kajiwara, *Liquid –crystalline phase transition in organophosphazene*, **Applied Organometallic Chem.**(1998) , 12, 771-779.
- [13]. S.C. Song, B.S. Lee, H.B. Lee, H.W., K.T Lee,Y.S. Sohn, *Synthesis and antitumor activity of novel thermosensitive Platinum(II)-cyclophosphazene conjugates*, **J. Of Controlled Release** (2003) , 90,303-311.
- [14]. C.T. Laurencin, H.S. Koh, T.X. Neenon , H.R.Allcock, R. Langer, *Controlled Release Using a new biodegradable polyphosphazene matrix system* , **J.Of Biomedical Materials Research**, (1987) 21, 1231-1246.
- [15]. J.F. Labarre, M.Willson , L.Lafaille, L.Vidaud ,*The basic (bino-ansa- spiro-in-cyclophosphazene) System, Part1: New derivates of the bis (tetrachlorocyclotriphosphazanyl)-spermine* ,**Journal of Molecular Structure**, (1986), 147-159.
- [16].W.W.Kilgore, A.L.Gadallah, R.R.Painter, *Effect of the chemosterilant P,P'-bis( 1-aziridiny) –N-(3-methoxypropyl )-Phosphinothioic amide on some Dehydrogenases during oogenesis and embriyogenesis of the house fly*, **J.Econ Entamol, Feb.;** 1972, 65(1) 36-40.
- [17]. M.Kitayama, S.Mori, ; C.A. (vol:111, 78839k) **Jpm.Kokai Tokkyo Koho** J.P.01 14,2 40 [89.14.240], 1992,
- [18]. T.Kusuda, S.Hakozaki, N.Kajiwara; C.A.(vol:121, 302264k) **Jpm.Kokai Tokkyo Koho** J.P.06, 136, 272 [94,136,272], 1992.
- [19]. G.Palma, F.Valenti, P.P. Pornigotto, P. Calicet , F.M. Verenose, S.Lora, F. Langane, *Pheripheral nerve repair using a poly(organo)phosphazene tubular prosthesis*, **Biomaterials**, (1995), vol.16 no:5 pp 347-353.



- [20]. J.M. Sullivan, R. Medina ; C.A. ( vol:133,177559k) Def. Publ. **U.S.Pat.Off. T. U.S.** ( 1984), 105-605.
- [21].C.W. Allen, *The use of phosphazenes as fire resistant materials*, **J.Fire Sci.**,(1993), 11,320-328.
- [22]. V.Chandrasekhar and S. Nagedran ; *Phosphazenes as scaffolds for the construction of multi-site coordination ligands*; **Chem. Soc. Rev.**, (2001), 30,193-203.
- [23]. G.A. Carriedo, F.J.G. Alonso, J.L. Garcia, J.R. Carbajo, F.P.Ortiz, *Synthesis and  $^1\text{H}$ -,  $^{15}\text{N}$ -,  $^{31}\text{P}$ - ,  $^{183}\text{W}$ - Multinuclear Magnetic resonance study of the cyclotriphosphazenes  $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})_2(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_2]$  and  $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_4]$  and their  $\text{W}(\text{CO})_5$  Complexes , (dobp:2,2'-dioxibiphenyl)*, **Eur.J.Inorg. Chem.**,1015-1020.
- [24]. E.W.Ainscough, A.M.Brodie, A.Derwahl, *Tuneable crystal host properties in (pyridyloxy)cyclotetraphosphazenes* ; **Polyhedron** , (2003), 22, 187-189.
- [25]. G.A. Carriedo,F.J.G. Alonso, P.A. Gonzelez, C.D.Valenzuela , N.Y.Saez, *Synthesis and spectroscopic charecterization of cyclic and polimeric phosphazenes bearing phosphine complexes*, **Polyhedron** , (2002), 21, 2579-2586.
- [26]. G.A. Carriedo, F.J.G. Alonso, J.L.G.Alvarez, C.D.Valenzuela ,N.Y. Saez; *Synthesis and spectroscopic properties of a new high molecular weight poly-spirophosphazene- oxyppyridine copolimer and its complexes with  $\text{W}(\text{CO})_5$  fragments*, **Polyhedron**, (2002), 21, 2587-2592.

## ÖZGEÇMİŞ

Sümeyya Alataş, 1981 yılında Malatya`da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Malatya `da tamamladı.1999–2000 öğretim yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat fakültesi Kimya bölümünü kazandı.2002–2003 öğretim yılında bu bölümden mezun oldu.2003 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında Yüksek lisansa başladı.