

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKTAKLOROSİKLOTETRAFOSFAZATETRAEN İLE BAZI
TERT-BÜTİL FENOLLERİN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

Saliha BEGEÇ

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Malatya
Kasım, 1997

“Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne”

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan Prof. Dr. Ahmet GÜL

Ahmet Gül

Üye Prof. Dr. Adem KILIÇ (Danışman)

Adem Kılıç

Üye Prof. Dr. Vefa AHSEN

Vefa Ahsen

Onay

yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Eşref Yüksel
Prof. Dr. Eşref YÜKSEL
Enstitü Müdürü

Sevgili ailem'e



TEŞEKKÜR

Tez konusunu öneren ve bu çalışmayı yapabilmem için gerekli tüm olanakları sağlayan, bilgileri ile bana yön veren danışman hocam sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince benden hiçbir yardım ve desteği esirgemeyen, sıkıntılı anlarımda yanıbaşımdaya hissettiğim saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA ve Prof. Dr. Engin ÇETİNKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez yazımı sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm sevgili arkadaşım Arş.Gör. Nevin GÜRBÜZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince göstermiş oldukları sabır ve verdikleri moral için ailemin tüm fertlerine sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	XI
ABSTRACT.....	XV
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Kaynak Araştırması.....	3
1.1.1 Fosfor Azot Bileşikleri.....	3
1.2 Fosfazanlar ve fosfazenler.....	4
1.3 Siklofosfazenler.....	5
1.4 Polifosfazenler.....	7
1.5 Fosfazenlerin Sentezi.....	10
1.6 Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	15
1.7 Fenol ve Türevlerinin Genel Özellikleri.....	17
1.8 Fenol Ve 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol Türevlerinin Sentezi.....	21
1.9 Fenollerin Antioksidan Özellikleri.....	22
1.10 Fosfazenlerin Ariloksi Grupları ile olan Reaksiyonları.....	24
1.10.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol türevleri ile olan reaksiyonları.....	24
1.10.2 Fosfazenlerin 4-Fenilfenol ile Olan Reaksiyonları.....	28
1.10.3 Fosfazenlerin <i>o</i> -Dimetilfenol ve <i>o</i> -Diklorofenol ile Olan Reaksiyonları.....	31
1.10.4 Fosfazenlerin <i>o</i> -Süstitüe Ariloksi Grupları ile Olan Reaksiyonları.....	33
1.10.5 Farklı <i>p</i> -Süstitüe Ariloksitlerle Fosfazenlerin Reaksiyonları.....	35
1.10.6 Fosfazenlerin <i>p</i> -Süstitüe Fenoksi Yan Grupları ile Olan reaksiyonları.....	37
2. DENEYSEL BÖLÜM.....	39
2.1 Çıkış Maddesi Sentezi.....	40
2.1.1 P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen'in Sentezi.....	40
2.1.2 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol Türevlerinin Sodyum Tuzunun Hazırlanması.....	40
2.1.3 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütil-Nitro Benzenin Sentezi.....	41
2.1.4 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilanilin'in Sentezi.....	42

VI

2.1.5 Lityum (2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenil)-amitin Sentezi.....	43
2.2 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol Türevleri ile Yapılan Reaksiyonlar.....	44
2.2.1 Di- <i>Tert</i> -Bütil-4-Metilfenolün Tetramer (2) İle Etkileştirilmesi (1:1).....	44
2.2.1 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenol + Tetramer (1:1).....	46
2.2.2 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol + P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (10:1)....	47
2.2.3 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol + P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (5:1)....	48
2.2.4 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenol + P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (2:1)..	49
2.2.5 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol İle Fosfazenlerin etkileştirilmesi.....	50
2.3 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilanilinin İle Yapılan Reaksiyonlar.....	51
2.3.1 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilanilinin PCl_3 İle Etkileştirilmesi.....	51
2.3.2 Kloro(imino)fosfan (13) Bileşiğinin Sodyum 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütil-4-Metilfenoksit İle Etkileştirilmesi.....	52
2.3.3 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilanilinin tetramer İle Etkileştirilmesi.....	53
2.3.4 Lityum (2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenil)-amitin Trimer İle etkileştirilmesi.....	54
2.3.5 Lityum (2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenil)-amitin Tetramer İle etkileştirilmesi.....	55
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	56
3.1 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol Türevleri İle Olan Reaksiyonlar.....	57
3.1.1 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütil-4-Metilfenol ile yapılan Reaksiyonlar.....	57
3.1.1.1 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütil-4-Metilfenolün Tetramer İle Etkileştirilmesi.....	57
3.1.1.2 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütil-4-Metilfenolün, P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen İle Etkileştirilmesi.....	70
3.1.2 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenol İle Yapılan reaksiyonlar.....	79
3.1.2.1 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenol + Tetramer.....	79
3.1.2.1 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilfenol + P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen.....	86
3.1.3 2,6-Di- <i>Tert</i> -Bütilfenol ile Yapılan Reaksiyonlar.....	91
3.2 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilanilinin İle Yapılan Reaksiyonlar.....	94
3.2.1 2,4,6-Tri- <i>Tert</i> -Bütilanilinin PCl_3 İle Etkileştirilmesi.....	94

TABLOLAR

SAYFA

Tablo 1.1 Siklik Fosfazenlerin Çözünürlükleri.....	11
Tablo 1.2 Bazı Fenollere Ait Fiziksel Değerler.....	18
Tablo 3.1 (8) Bileşiğine Ait Kütle Parçalanma Şeması.....	62
Tablo 3.2 (8) Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar.....	63
Tablo 3.3 8, 9, 11 Bileşiklerine Ait Fiziksel Veriler.....	70
Tablo 3.4 9, 10 11 Bileşiklerine Ait Kütle Parçalanma Şeması.....	72
Tablo 3.5 8, 9, 11 Bileşiklerine Ait ¹ H NMR Verileri.....	75
Tablo 3.6 8, 9, 11 Bileşiklerine Ait ¹³ C NMR Verileri.....	75
Tablo 3.7 8, 9, 11 Bileşiklerine Ait ³¹ P NMR Verileri.....	76
Tablo 3.8 (10) Bileşiğine Ait Fiziksel Veriler.....	80
Tablo 3.9 (12) Bileşiğine Ait Fiziksel Veriler.....	86
Tablo 3.10 (12) Bileşiğine Ait Bağ Uzunlukları ve Açılar.....	88
Tablo 3.11 (13) Bileşiğine Ait Fiziksel Veriler.....	91
Tablo 3.12 15, 16 Bileşiklerine Ait Fiziksel veriler.....	94

Şekil 1.1 Bazı Siklofosfazanların Yapıları.....	6
Şekil 1.2 [PhNHP ₂ (NPh) ₂] ₂ NPh Bileşiğinin Yapısı.....	7
Şekil 1.3 (NPF ₂) ₃ Bileşiğinin Konformasyonel Yapısı.....	8
Şekil 1.4 (NPCL ₂) ₄ Bileşiğinin Konformasyonel Yapısı.....	9
Şekil 1.5 Fenolün Rezonans Formülleri.....	18
Şekil 1.6 BHT' nin Bazı Yükseltgenlere Karşı Davranışları.....	20
Şekil 1.7 (IX) Bileşiğinin x- Işını Yapısı.....	27
Şekil 2.1 2,4,6-Tri-Tert-Bütilnitrobenzen'e Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	41
Şekil 2.2 2,4,6-Tri-Tert-Bütilanilin'e Ait ¹ H NMR Spektrumu.....	42
Şekil 3.1 2,6-Di-tert-bütil-4-metilfenolün ¹ H NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.2 (8) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.3 (8) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.4 (8) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	60
Şekil 3.5 (8) Bileşiğinin Kütle spektrumu.....	61
Şekil 3.6 (8) Bileşiğinin x-Işını Yapısı.....	62
Şekil 3.7 (9) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.8 (9) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	67
Şekil 3.9 (9) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	68
Şekil 3.10 (9) Bileşiğinin Kütle spektrumu.....	69
Şekil 3.11 (11) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	73
Şekil 3.12 (11) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.13 (11) Bileşiğinin ³¹ P NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.14 (11) Bileşiğinin Kütle spektrumu.....	77
Şekil 3.15 (11) Bileşiğinin FTIR Spektrumu.....	78
Şekil 3.16 (10) Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	81
Şekil 3.17 4c Bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	82
Şekil 3.18 (10) Bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	83

IX

Şekil 3.19 (10) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	84
Şekil 3.20 (10) Bileşiğinin Kütle spektrumu.....	86
Şekil 3.21 (12) Bileşiğine Ait Moleküler Yapı Ve Atom Numaralama Şeması.....	87
Şekil 3.22 (13) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	92
Şekil 3.23 (13) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	93
Şekil 3.24 (15) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.25 (15) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.....	96
Şekil 3.26 (15) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu.....	97

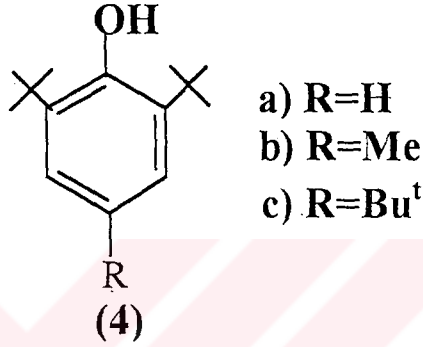


SİMGELER VE KISALTMALAR

DCM	: Diklorometan
THF	: Tetrahidrofuran
Pet. Et.	: Petrol Eteri
Tetramer	: Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen
Trimer	: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
BHT	: Bütillihidroksi toluen
e.n:	: Erime noktası
k.n:	: Kaynama noktası
Me	: Metil
Bu ^t	: Tersiyer bütül
<i>o</i> -	: orto
<i>p</i> -	: para
m	: multiplet
s	: singlet
t	: triplet
d	: Dublet
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
TMS	: Tetrametilsilan
FTIR	: Fourier transform infrared
IR	: Infrared
Et ₃ N	: Trietilamin
T.l.c	: İnce tabaka kromatografisi

ÖZET

Bu çalışmada sterik engelli fenollerin (**4a**, **4b**, **4c**) oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer), (2) ve P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (3), ile reaksiyonları incelendi.

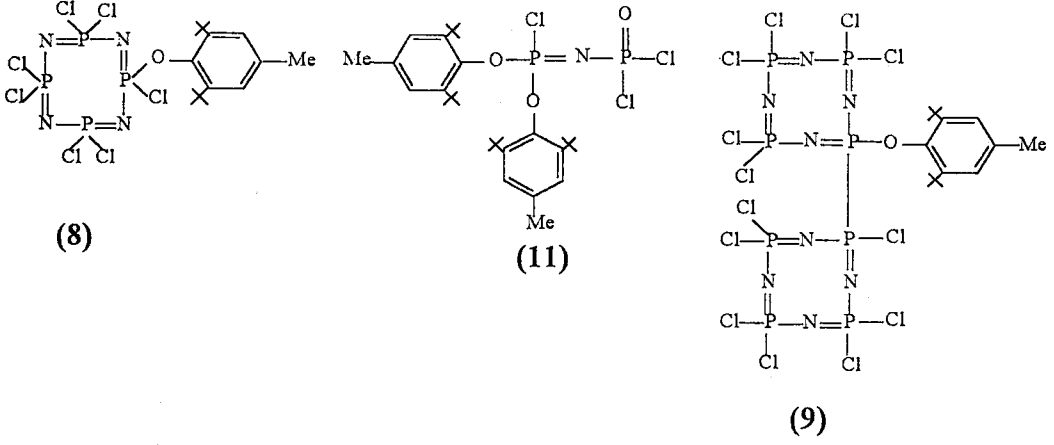


Ayrıca çalışmalarımız sırasında 2,4,6-tri-*tert*-bütil anilin (6) ile heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) (1), tetramer (2), ve PCl₃ ün reaksiyonları incelendi.

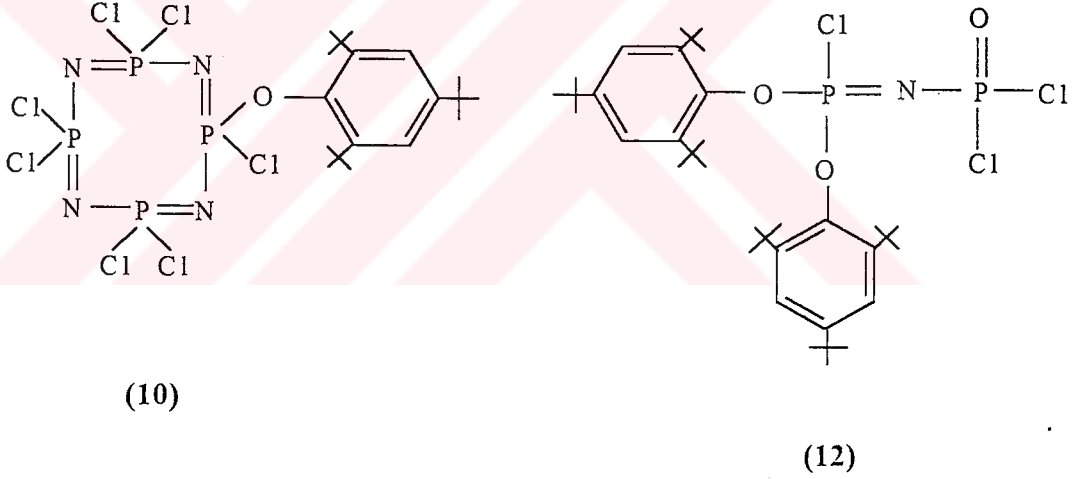
Bu çalışmanın amacı yukarıda bahsedilen fenoller ve 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin ile (1), (2), (3) bileşiklerinin reaksiyonlarını incelemek , reaksiyon şartlarını belirlemek ve bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

Tez üç bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde ariloksi süstitüe fosfazenlerle ilgili ve başkalarınınca yapılmış çalışmalar değerlendirilmiştir. İkinci bölümde deneysel ayrıntılar sunulurken, üçüncü bölüm ise yeni bileşiklere ait ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR, FTIR, IR, Kütle spektrometresi, elemental analiz, e.n verileri , (8), (12) bileşiklerine ait x-ışını verileri ve elde edilen tüm sonuçların tartışmasını içermektedir.

Yapılan çalışmalar neticesinde (2) bileşiğinin; (4b) ile reaksiyonundan (8) ve (9), (3) bileşiğinin; (4b) ile reaksiyonundan ise (11) bileşiği sentezlendi.

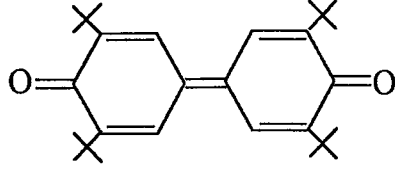


(2) Bileşiğinin; (4c) ile reaksiyonundan (10) bileşiği sentezlenirken; (3) bileşiği (4c) ile etkileştirildiğinde (12) bileşiği elde edildi.



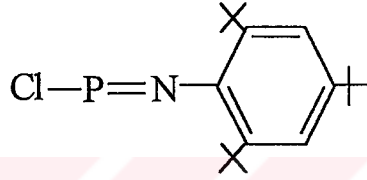
(4a) Bileşiği (1,2,3) bileşikleriyle etkileştirildiğinde (13) bileşiği oluştu. Yapılan bütün çalışmalar sonucunda (4a) bileşiğinin (1,2,3) bileşiklerinin hiçbirisi ile bir süstitüsyon ürünü vermediği görüldü.

XIII



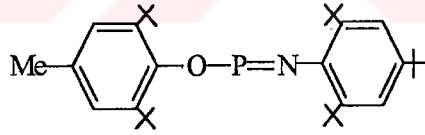
(13)

2,4,6-Tri-*tert*-bütülanilinin PCl_3 ile reaksiyonundan (14) bileşiği sentezlendi.



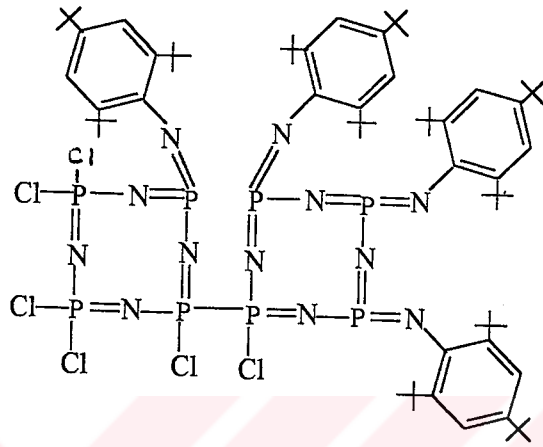
(14)

(14) Bileşiğinin sodyum 2,6-di-*tert*-bütül-4-metilfenol ile reaksiyonundan (15) bileşiği sentezlendi .



(15)

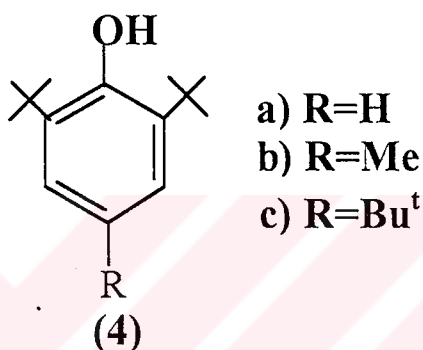
2,4,6-Tri-*tert*-bütülanilinin tetramer ile etkileştirilmesi ile (16) yapısında olduğu tahmin edilen bileşik sentezlendi.



(16)

ABSTRACT

The reactions of bulky substituted phenols that have steric hindrance (**4a**, **4b** and **4c**) with octachlorocyclotetraphosphazene (tetramer), (2) P-Trichloro-N-Dichlorophosphorilmonophosphazene (**3**) were investigated.



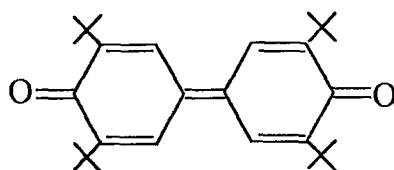
The reactions of 2,4,6-tri-*ter*-butylaniline (**6**) with hexachlorocyclotriphosphazatriene (trimer) (1), tetramer (2), and PCl_3 were also studied during the investigation.

The purpose of this dissertation work was to:

- i) Determine parameters of the reactions of the phenols and 2,4,6-tri-*ter*-butylaniline with (1), (2) and (3).
- ii) Study reactions of the compounds
- iii) Determine the conditions of the reactions
- iv) elucidate the structures of the compounds

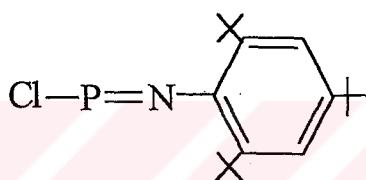
This dissertation work is composed of three major parts. First part is a broad literature review together with theory. Experimental details were presented in the second part. Third part contains mass spectrometry, elemental analysis and physical parameter results ^1H , ^{13}C , ^{31}P , FTIR and X-ray results (8) and (12), together with the discussion.

XVII



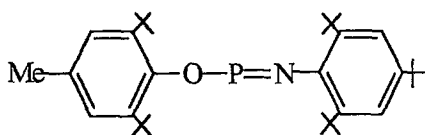
(13)

Compound (14) was synthesized by the reaction of 2,4,6-tri-*tert*-butylaniline with PCl_3 .



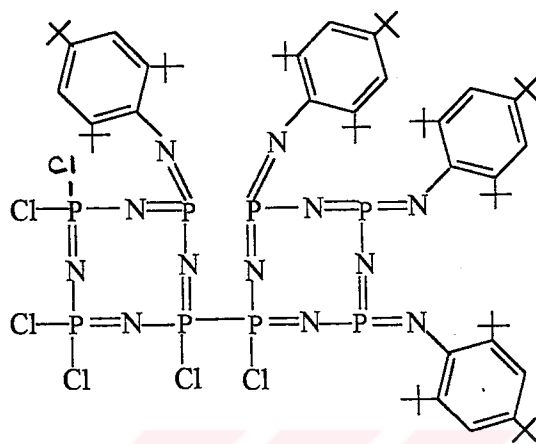
(14)

Compound (15) was prepared from sodium 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol and (14).



(15)

As a result of a reaction between 2,4,6-tri-*tert*-butylaniline with tetramer, compound (16) was prepared. Its structure is depicted below.



(16)

1. GİRİŞ

Fosfor atomu geniş ve değişik bir kimyaya sahiptir. Fosforun anorganik kimya içindeki geleneksel üstünlüğü, sadece sayısız kovalent bağlı "organo fosfor" bileşikleri oluşturmasıyla değil, aynı zamanda bütün canlı türlerinin biyokimyasında da önemli rol almasındandır.

Kimya endüstrisinde büyük öneme sahip olmaları nedeniyle; fosfor ve fosfor bileşikleri ile ilgili sayısız çalışmalar yapılmakta, sonuçlanmış çalışmalar ise değişik kitaplarda, ansiklopedilerde, periyodiklerde ve benzeri kaynaklarda yer almaktadır. Sonuçlanmış çalışmaların uygulamalarından görülen gerçek: Bitkilerin ve hayvanların yetiştirilmesinde ve geliştirilmesinde, fosfor hayati önemi olan bir elementtir. Bu yüzden fosfor, gübrelerin önemli bir bileşenidir. Fosfor bileşikleri enerji transfer işlemlerinde (fotosentez, metabolizma, sinir fonksiyonu ve kas hareketlerinde), DNA yardımıyla kalıtımda, kemiklerin ve dişlerin oluşumunda görev alır.

Son yıllarda fosfor-azot kimyasında önemli gelişmeler olmuş ve bu gelişmeler hızla devam etmektedir. İlk zamanlardaki çalışmaların çoğu siklofosfazenlerle ilgili olmasına karşın, son yıllarda siklik fosfazenler yanında asiklik fosfor- azot bileşikleri ile yapılan çalışmalarda da artış gözlenmiştir.

Fosfor-azot ve fosfor-oksijen bileşiklerinin akademik, endüstriyel ve tıbbi önemleri büyüktür. Bunlar yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde, koordinasyon bileşiklerinin hazırlanmasında^{1,2}, bazı fosfazen polimerleri lif ve iplik haline getirilebilen elastomerik maddelerin üretiminde³ ve antikanserijen maddelerin eldesinde kullanılmaktadırlar.

Fosfazenlere, ariloksi gruplarının bağlanması ile ilginç özellikler kazanmaktadır. Ariloksi-fosfazenler; yüksek polimerler, yüksek refraktif indeksli camlar⁴, sıvı kristaller⁵, lineer olmayan optik ve ferroelektrik türler^{6,7} ve bazı durumlarda fotoreaktif polimerik⁸ materyaller olarak ilgi çekicidirler. Optik özellikler, bilhassa fenoksi gruplarına bağlı yan gruplardan etkilenmektedir. Örneğin, fenilfenoksi grupları yüksek refraktif indeksli materyaller meydana getirirler. Genelde refraktif

indeks , diğ er optik ve elektronik özelliklerin, ariloksi grupları ihtiva eden iki veya daha fazla aromatik halkanın birleşmesi ile elektron delokalizasyonu sonucu meydana geldiğ i düşünölmektedir. Fosfazenlerin, değışik alkol^{9,10,11,12} ve aminlerle^{13,14} olan reaksiyonlarının ayrıntılı olarak incelenmesine karşın, ariloksi grupları ile olan reaksiyonları son yıllarda incelenmeye başlanmıştır. Bu nedenle bu çalışmalara bir temel teşkil etmesi bakımından oktaklorosiklotetrafosfazatetraen, (tetramer), ($N_4P_4Cl_8$), (2) ve P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen, $Cl_3P=N-P(O)Cl_2$, (3) bileşikleri ile 2,6-di-*t*-bütilfenol türevlerinin reaksiyonları incelendi. Reaksiyonlar sonucunda bileşikler ince tabaka, kolon kromatografisi teknikleri kullanılarak ayrıldı ve saflaştırıldı.

Ele geçen yeni bileşiklerin yapıları 1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR spektroskopisi ölçümleri, element analizi, kütle spektroskopisi ve X-ışını kırınım yöntemleri kullanılarak aydınlatıldı.

1.1 KAYNAK ARAŞTIRMASI

1.1.1 Fosfor Azot Bileşikleri

Kimyada P-N bağları çok ilgi çekicidir. Sayısız bileşikten oluşan P-N bağları çoğunlukla kararlıdır. P-N bağının gücü; atomlar arası bağın kısalığı “kısmi çift bağ karakteri” ile açıklanmaktadır.

Fosfor-azot bileşikleri, fosfor ile azot arasındaki bağın tekli, çiftli, üçlü oluşuna göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır¹⁵.

Fosfazan H_2N-PH_4

Fosfazen $HN=PH_3$

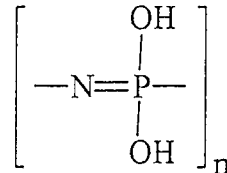
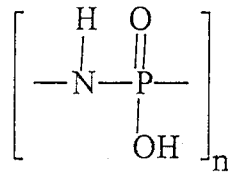
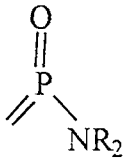
Fosfazin $N\equiv PH_2$

P-N halkasını içeren birçok bileşik esas olarak fosfor oksiasitlerin ve onların tuzlarının türevleridirler. Yer değiştirdikleri yapılarla izoelektroniktirler.

PH [veya $P(OH)$] $P(NH_2)$ veya $P(NR_2)$

$P=O$ [veya $P=S$] izoelektronik $P=NH$ veya $P=NR$

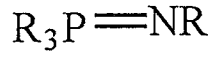
$P-O-P$ izoelektronik $P-NH-P$ veya $P-NR-P$ ^{15,16}



1.2 Fosfazanlar ve Fosfazenler

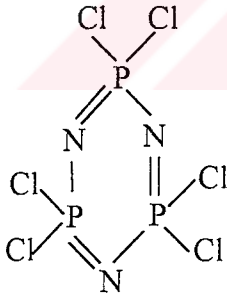
Fosfazanlar formal fosfor-azot tekli bağı ihtiva eden bileşikler iken, fosfazenler formal fosfor-azot çift bağı ihtiva eden bileşiklerdirler (belirli monomerlerde lokalize, oligomerik ve polimerik türevlerdeki gibi diğerlerinde üç merkezin üzerindeki delokalizedir).

Fosfazenler veya fosfonitrilik bileşikler çok sayıda $\equiv\text{P}=\text{N}$ - birimleri bulundurlar. $\equiv\text{P}=\text{N}$ - biriminden bir tane bulunduran bileşikler fosfin imit veya imino fosfin olarak adlandırılırlar.

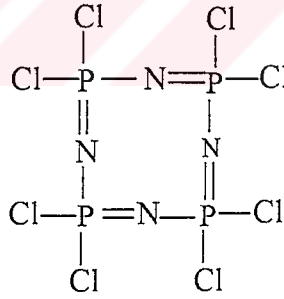


İmino fosfin
(fosfin imit)

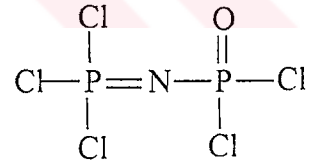
Fosfazenler halkalı (1,2) veya lineer (3) yapıda olurlar.



1



2



3

Fosfazenlerde $\equiv\text{P}=\text{N}$ - grubunda P^{V} olarak bulunur. Bilinen birkaç fosfazende P^{III} de bulunduğu gözlenmiştir. Fosfazenler genelde, monofosfazenler ($\text{X}_3\text{P}=\text{NR}$), difosfazenler ($\text{X}_3\text{P}=\text{NP}(\text{O})\text{X}_2$), polifosfazenler (2,3,4,... ∞ sayıda $-\text{X}_2\text{P}=\text{N}-$ birimleri bulunabilir) ve siklo polifosfazenler ($-\text{X}_2\text{P}=\text{N}-$ n=2,4,5...17) olarak sınıflandırılırlar.

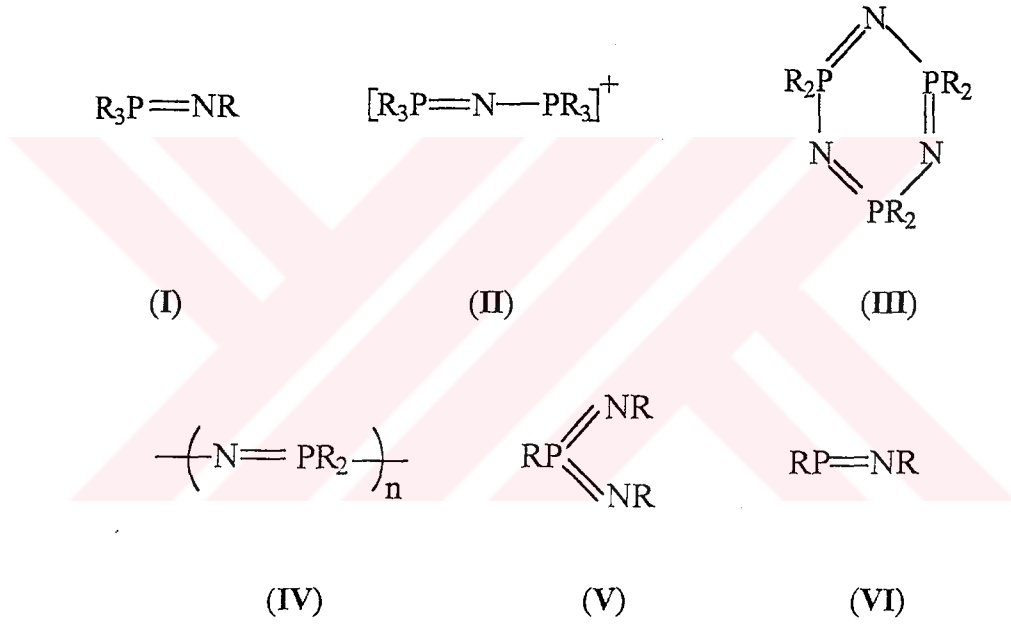
Fosfazenler genellikle dört koordinasyonlu, beş valensli fosfor atomları bulundurulurlar¹⁸.

Fosfazenler fosfor atomunun koordinasyon sayısına bağlı olarak üç sınıfa ayrılabilirler.

Tip A, dört koordinatlı beş valensli fosfor (I,II,III,IV) (son zamanlarda sıklıkla gözlemlendi) ihtiva eder.

Tip B, üç koordinatlı beş valensli fosfor (V) ihtiva eder.

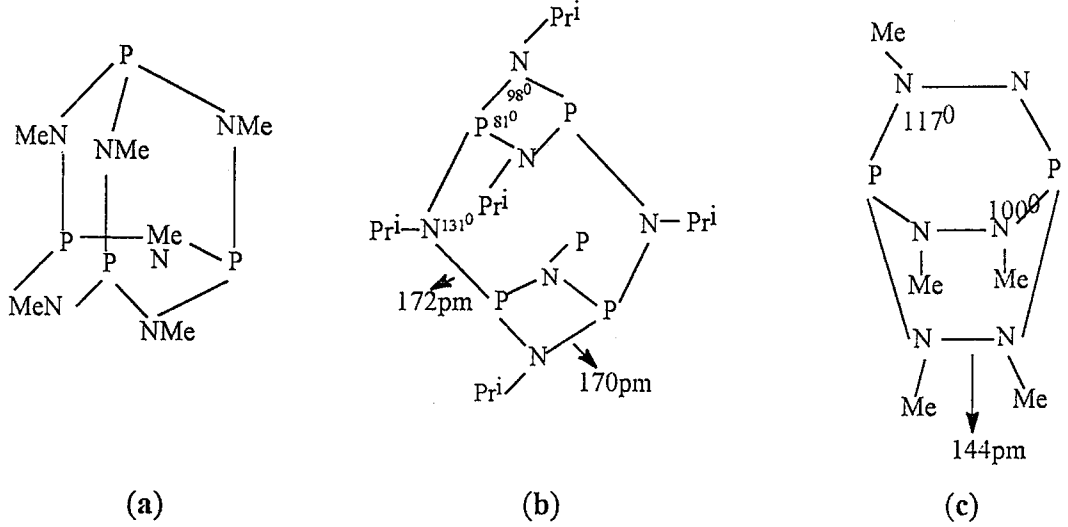
Tip C, iki koordinatlı üç valensli fosfor (VI) ihtiva eder.



1.3 Siklofosfazanlar

Birçok heterosiklik bileşik tekli P-N bağlarını içerir. Siklofosfazanların en basitleri; siklodifosfazanlardır: $(\text{X}_3\text{PNR})_2$ ve $[\text{X}(\text{O,S})\text{PNR}]_2$. Bu bileşiklerde bulunan fosfor P^{V} halindedir. $(\text{RPNR}')_2$ gibi birkaç fosfazen (P^{III}) dimerleri bilinir. Daha kompleks bileşikler N ve P^{III} atomlarının ardışık sıralanmasıyla oluşan bitişik heterosiklik yapıdadırlar. Örnek olarak $\text{P}_4(\text{NMe})_6$ yapısını (Şekil 1.1) verebiliriz.

P_4NMe_6 bileşiği kararlıdır ve PCl_3 ile 6 $MeNH_2$ nin reaksiyonuyla hazırlanır. P_4O_6 bileşiği ile izoelektronik ve benzer yapılıdır.

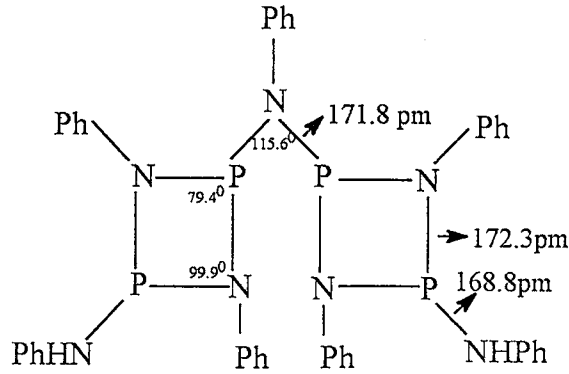


(Şekil 1.1)

Stokiyometrik olarak benzer bir bileşik $P_4(NPr^i)_6$ ise adamantana benzemeyen bir yapıdadır (Şekil 1.1.b).

Atomların değişik dizilişte bulunduğu bir başka siklofosfazanda $P_2(NMe)_6$ (VII) bileşiğidir (Şekil 1.1.c).

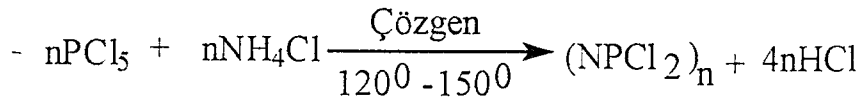
Ayrıca P^{III} yada P^V özelliğinde birçok doymuş heterosiklik bileşik hazırlanmıştır. Örneğin, $[PhNHP_2(NPh)_2]_2NPh$ bileşiği (Şekil 1.2) $0^\circ C$ de, toluende $PhNH_2$ ' ye PCl_3 ün yavaş yavaş ilavesi ile hazırlanmıştır (VIII).



(Şekil 1.2)

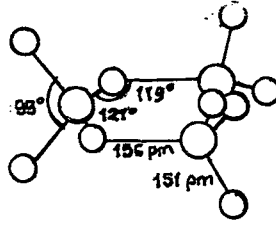
1.4. Polifosfazener

$-N=PR_2-$ grubu, $-O-SiR_2-$ silikon grubuyla izoelektroniktir. Polifosfazener silikonlardan sonra karbon bulundurmayan ve kovalent bağlı polimerlerin en yaygın şeklini temsil ederler. Polifosfazener ^(19,20,21,22,23) PCl_5 ile NH_3 ün etkileştirilmesi ile J. Von Liebig ve F. Wöhler tarafından ilk defa 1834 yılında hazırlanmıştır. Fakat stokiyometri ve yapıları daha sonraki zamanlarda aydınlatılmıştır. Aynı yapıya sahip florür bileşikleri $(NPF_2)_n$ ise; ilk defa 1956 ve bromo bileşikleri $(NPBr_2)_n$ 1960 yılında hazırlanmıştır. $(NPCl_2)_n$ nin sentezi 1924 yılında R.Schenk ve G.Romer tarafından daha da geliştirilmiştir. Onların kullanmış olduğu metod, bugünkü laboratuvar ve endüstriyel üretimin esasını teşkil etmektedir.



$(NPCl_2)_n$ de Cl atomlarının OMe, OEt, OCH_2CF_3 , OPh, NHPH, NMe_2 , NR_2 , R, Ar ile klasik süstitüsyon reaksiyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu bir çok değişik türev

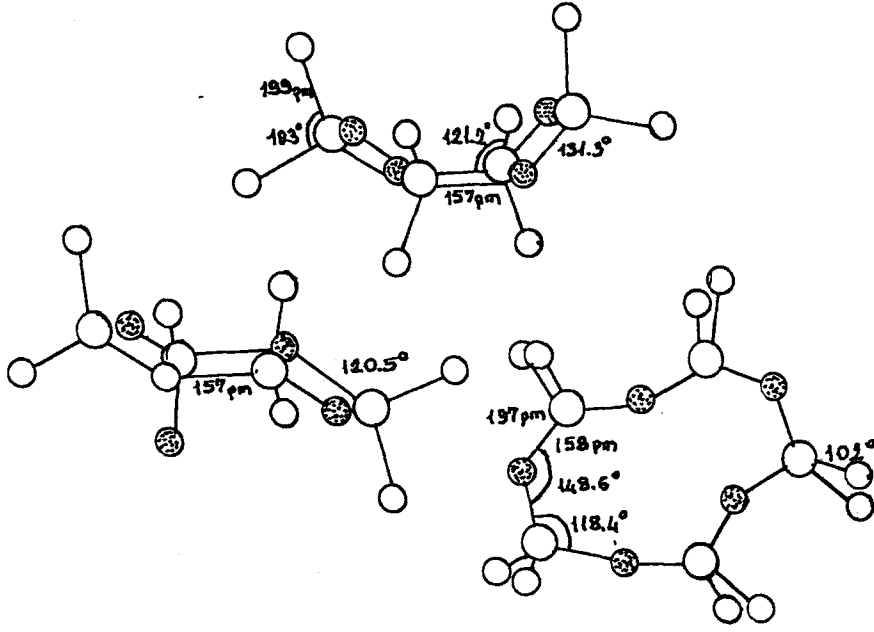
hazırlanabilir. Kısmi yer değiştirmeler geminal ve geminal olmayan türevler verirler ve cis- veya trans- izomerler mevcut olabilir. Halkalı trimer (NPF₂)₃ (e.n: 28⁰) tamamen düzlemsel 6 üyeli bir yapıya sahiptir. Bu yapıda 6 P-N bağı eşit uzunluktadır (Şekil 1.3).



(Şekil 1.3.)

Diğer trimerlerin çoğu eşit P-N bağ uzaklıkları ile birlikte daha az veya daha fazla düzlemsel olabilirler. Sürpriz bir şekilde (NPF₂)₄ (e.n: 30.4) halkalı tetramerde düzlemseldir. P-N bağları (151 pm) daha kısa ve halka açıları P da 122.7⁰, N da 147.4⁰ dir.

Fakat diğer türevler; sandalye, eğer, kayık, taç, tetramerik ve hibrid konformasyonunda bulunurlar. (NPF₂)₄ yapısı yarı kararlı K şeklinde (kayık konformasyonuna sahip) veya kararlı T şeklinde (sandalye konformasyonu) mevcuttur (Şekil 1.4).



(Şekil 1.4)

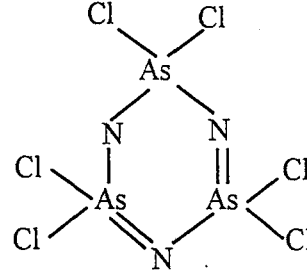
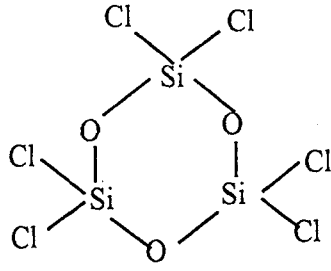
Siklotrifosfazatrienler düzlemsel yapıya sahip iken siklotetrafosfazatetraenler genellikle büzülerek şekillerini değiştirirler. Mevcut olan tek düzlemsel tür oktaflorürdür.

Siklofosfazener $(NPX_2)_n$ ($n=3,4,\dots,8,\dots$) formülünün homolog serilerini oluştururlar (X burada aynı moleküldeki değişik süstitüentleri gösterir). Bunların çoğu özellikle homojen süstitüentlidir ve bunlar X- ışını kristallografi veya elektron difraksiyon tekniği ile incelenmiştir.

Trimerik türevler $(NPX_2)_3$, ($X= F, Cl, Br, Me, Ph, NMe_2, OPh, NCS$ v.b.) ve buna en yakın daha yüksek homolog $(NPX_2)_4$ [$X=F, Cl$ (K ve T formları) Br, Me, OMe, NMe_2 v.b.]]²⁴ araştırmacıardan eşdeğer miktarda ilgi çekmiştir. Daha yüksek n , ≥ 5 homologlar daha az ilgi çekmiştir. Şimdiye kadar incelenen en geniş monosiklik tür oktamerdir. $(NPX_2)_8$, ($X=OMe$)¹³ çalışılan ilk bileşikler klorofosfazener veya fosfonitrilik klorürlerdir. Genel formülü $(NPF_2)_n$ olan fosfonitrilik klorürlerde $n \geq 3$ dür. Florürlere $(PNF_2)_n$ ve bromürlere $(PNBr_2)_n$ nin karşılık geldiği bilinmektedir, fakat iyodürler $(PNI_2)_n$ ve hidrürler $(PNH_2)_n$ henüz karakterize edilmemiştir.

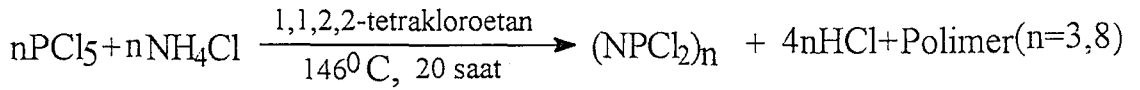
Fosfonitrilik tuzlar çok reaktif bileşiklerdir ve birçok türevleri bilinmektedir. Bu bileşikte halojenler kısmen veya tamamen diğer gruplar ile yer değiştirirler.

Fosfonitrilik tuzlar siklik siloksanlar ile izoelektroniktir ve arsenik analogları bilinmektedir.



1.5. Fosfazenlerin Sentezi

Fosfazenler, fosfor pentaklorür ile amonyum tuzlarının kaynama noktası yüksek çözücüler (1,1,2,2-tetrakloroetan ve klorbenzen) içinde kaynatılmasıyla hazırlanırlar^{25,26}.



Verilen reaksiyona göre halkalı bileşikler elde edilir. Reaksiyondan elde edilen en önemli ürünler; siklik trimer $(\text{NPCl}_2)_3$ (m.p: 114°C , b.p: 256°C) ve siklik tetramer $(\text{NPCl}_2)_4$ (m.p: 123.5°C ve b.p: 328.5°C) olmakla birlikte az miktarlarda daha büyük halkalı bileşikler ve bazı lineer türler de elde edilmektedir. Trimer ve tetramer kararlı beyaz kristalli katılardır. Bunlar reaksiyon karışımından indirgenmiş basınç altında fraksiyonlu distilasyon, kolon kromatografi yöntemi ile izole edilebilir ve polar olmayan çözücülerden yeniden kristallendirilerek saflaştırılabilirler.

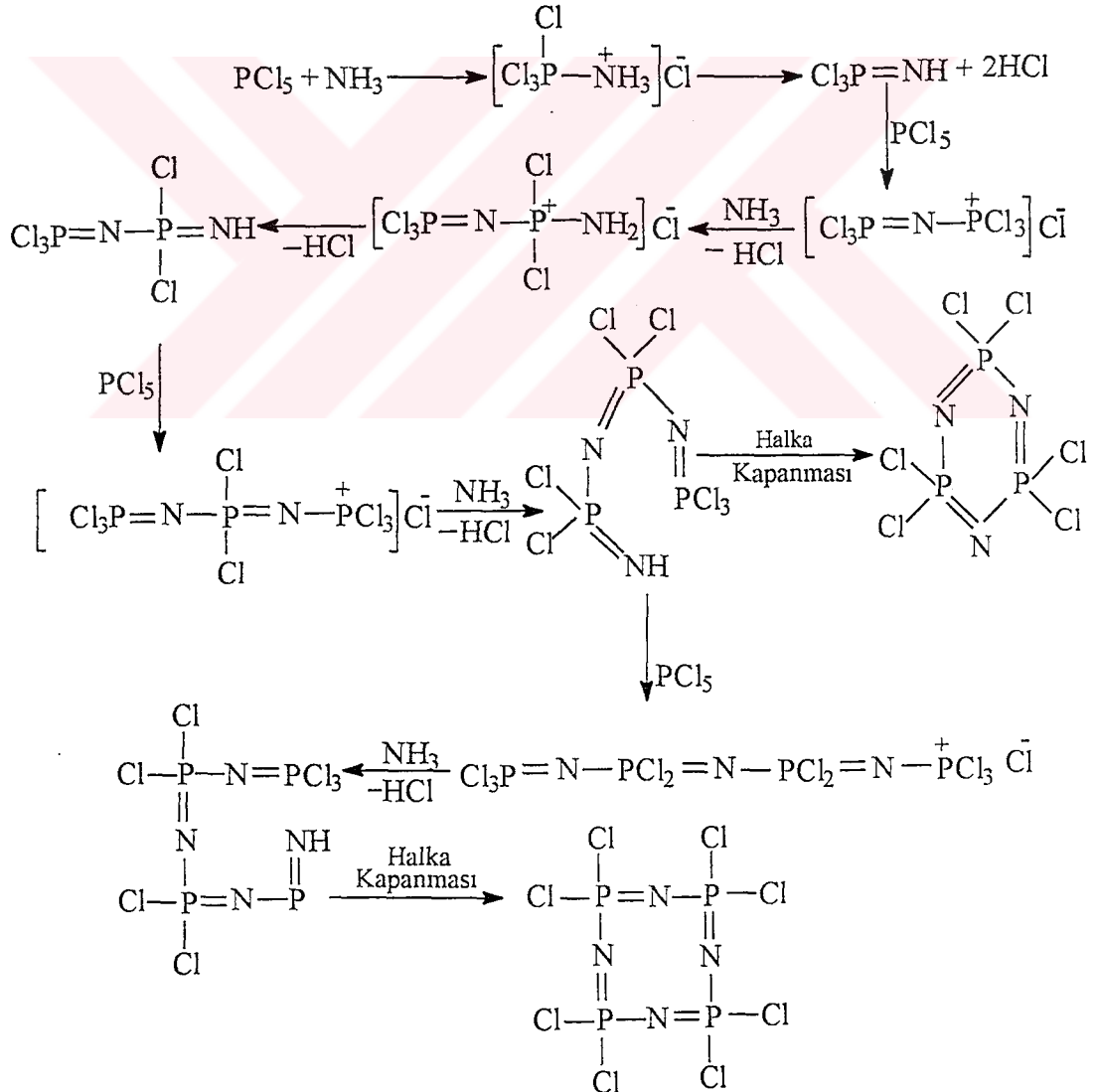
Siklik trimer, suda çözünmez fakat nispeten benzen, eter ve karbontetraklorürde çözünebilir. Tetramer bu çözücülerde trimere nazaran daha az çözünür.

Her iki bileşik havada kararlıdır ve çözültide kolayca hidroliz olmazlar.

Tablo 1.1. Siklik Fosfazenlerin Çözünürlükleri (g / 100cc)

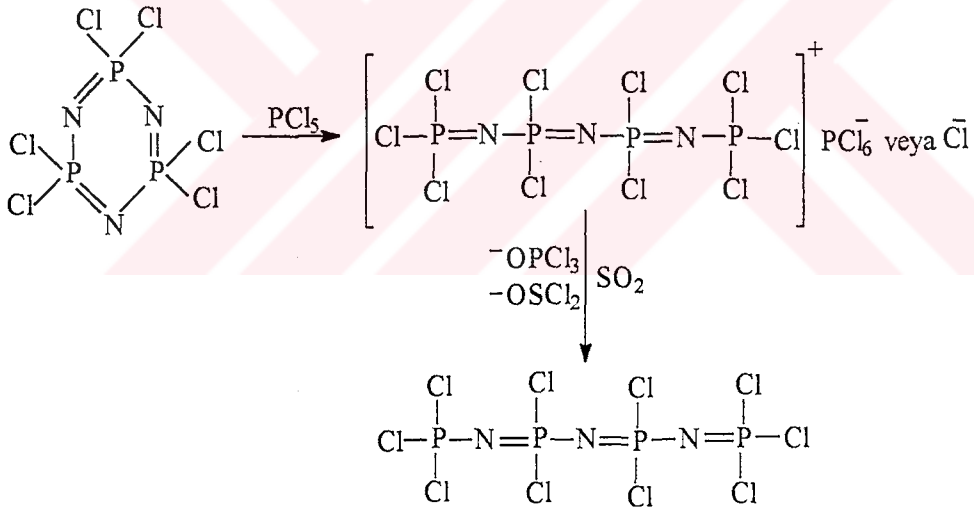
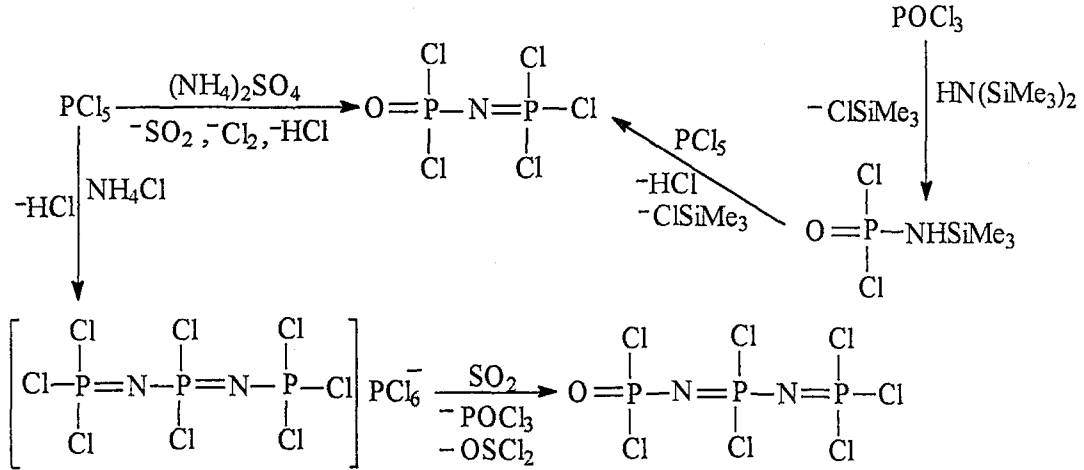
Fosfazen	Dioksan	Dietileter	Toluen	Benzen	CCl ₄	CS ₂
(NPCl ₂) ₃	29.5	46.4	47.3	55.0	38.9	52.0
(NPCl ₂) ₄	8.2	12.4	17.8	21.0	16.6	22.0

Bu bileşiklerin oluşumu ile ilgili mekanizma aşağıda verilmiştir. Reaksiyon ortamında NH₄Cl den NH₃ oluştuğu farzedilir.

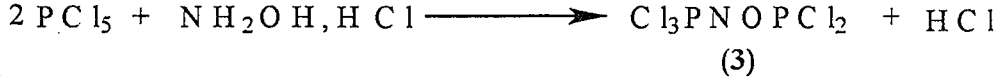


Reaksiyon sonunda oluşan halkalı ürünler genellikle kromatografik yöntemlerle ayrılırlar.

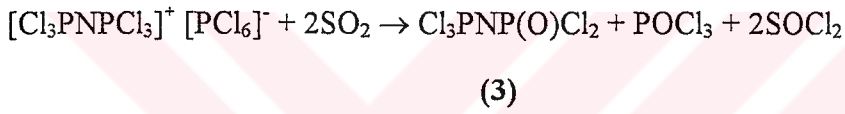
Düz zincirli fosfazenler aşağıda verilen reaksiyonlara göre hazırlanır.



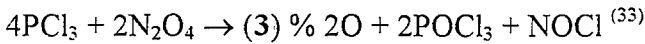
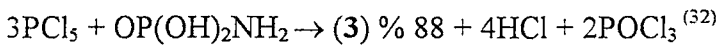
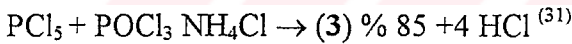
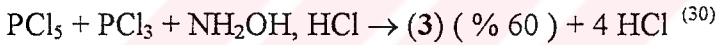
P-Trikloro - N -diklorofosforilmonofosfazenden, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, (3), ilk kez 1958 yılında bahsedildi²⁷. Hazırlanması ise 1960 yılında fosfor pentaklorür ile hidroksilamonyum tuzunun reaksiyonuyla gerçekleştirilmiştir²⁸.



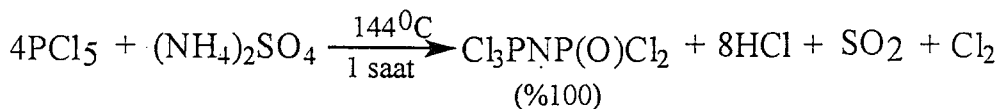
Bu reaksiyonda ürün (3), için ulaşılan verim % 50 civarındadır. Fosfor pentaklorür ve hidroksilamonyum klorür arasındaki bir başka reaksiyondan da; $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$, (3), ve $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ ($[\text{Cl}_3\text{PNPCl}_3]^+ [\text{PCl}_6]^-$) den oluşan bir karışım elde edilmektedir²⁹. Daha sonra $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ nin SO_2 ile etkileştirilmesi ile (3) hazırlanmaktadır.



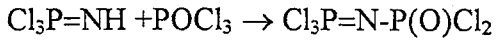
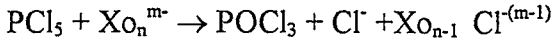
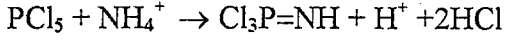
Bu ikinci yol, (3) bileşiğinin sentezi için ilk belirtilen yoldan daha çok tercih edilir. Çünkü $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$, % 90 verimle PCl_5 ve NH_4Cl 'ün 1,1,2,2-tetrakloretilde bir saat geri soğutucu altında ısıtılmasıyla hazırlanabilmektedir³².



$\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ bileşiğinin sentezinde bir oksianyonun amonyum tuzu PCl_5 ile reaksiyon ortamında ısıtıldığında verim seçilen tuza bağlı olarak değişmektedir. Amonyum sülfat ile yapılan reaksiyondan en iyi verim elde edilmiştir. Reaksiyon denklemi;



Fosfor pentaklorür ve amonyum sülfat geri soğutucu altında inert çözücüde (1,1,2,2-tetrakloreten) reaksiyona sokulur. Çıkan gazlar (HCl, Cl₂, SO₂) bazik çözelti (% 20 KOH) içinde tutulur. Ham ürün basınç altında (k.n: 110-115⁰C / 0.1 mmHg da destillenerek saflaştırılır. Bu reaksiyon için aşağıda verilen mekanizma önerilmiştir³⁴.

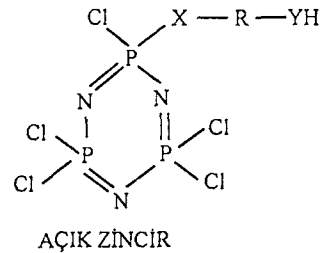
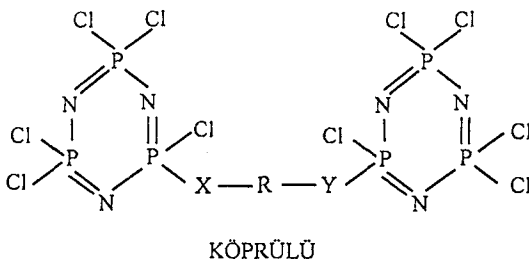
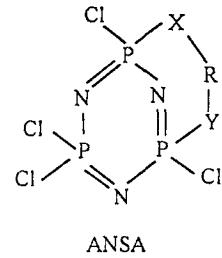
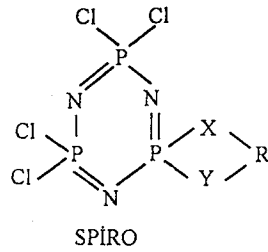


1.6 Fosfazenlerin Reaksiyonları

Oktaklorosiklotetrafosfazatetraen, (tetramer), $N_4P_4Cl_8$, (2) nin reaksiyonları son zamanlarda incelenmeye başlanmıştır. Bu bileşiğin verilen bir bileşikle ürün oluşturma şansı yüksektir. Bu yüzden ürünlerin yapı tayini biraz daha zordur. Sekonder aminlerle olan reaksiyonlar komplekstir. Stokiyometriye, reaksiyon sıcaklığına, reaktiflerin tabiatına, çözücü etkisine ve onların bağıl oranlarına rağmen oluşan ürünler temel olarak geminal olmayan ürünlerdir^(35,36).

Tetramerin, $N_4P_4Cl_8$ (2), monofonksiyonlu ligantlar ile reaksiyonu trimerin $N_3P_3Cl_6$ (1) reaksiyonu kadar ilgi çekmemiştir. Tetramer trimere göre daha aktiftir. Bu yüzden çok sayıda bileşik oluşturma şansı vardır. Yapı tayinleri bu oranda da güçtür. Aynı problemler difonksiyonlu ligantlarda da mevcuttur. $N_4P_4Cl_8$ in difonksiyonlu alifatik nükleofilik reaktiflerle reaksiyonları son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmiştir. Difonksiyonlu reaktifler temel olarak dört tür ürün verirler.

1. SPİRO: (İki uçda aynı fosfor atomuna bağlanır.)
2. ANSA: (İki uçda aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır.)
3. KÖPRÜLÜ : (İki uçda farklı moleküllerdeki birer fosfor atomuna bağlanırlar.)
4. AÇIK ZİNCİR YAPISI: (Sadece bir grup fosfor bağlanır diğer uç serbest kalır.)



Difonksiyonlu ligantlardan dioller ile yapılan çalışmalarda diollere karşı tetramerin trimerden daha aktif olduğu görülmüştür. Tetramerin diollerle oluşturduğu ürünler trimerin diollerle oluşturduğu ürünlerden daha kararsızdır. Yapılan incelemeler sonucunda şu açıklamalar yapılabilir: Trimerin mono-fonksiyonlu nükleofilik reaktiflerle, disüstitüsyon ile vermiş olduğu ürünler nongeminaldir. Tetramerin disüstitüsyon ürünü ise; 2,6-türevleridir.

Trimer, geminal bis-türevlerini verirken, 2,4-türevlerini de incelenen reaktiflerle verebilmektedir. İncelenen diollerin N_3P_3 sistemleri³⁷ ile yüksek bir yüzdede spiro türevlerini oluşturduğu görülmüştür. N_4P_4 sistemlerinde 2,2-4,4- ve 2,2-6,6-türevleri de hazırlanabilmiştir.

Halojen fosfazenler ile farklı nükleofillerin nükleofilik halojen yer değiştirme reaksiyonları oldukça detaylı olarak incelenmiş ve son yıllardaki reviewlere konu olmuştur³⁸.

Ariloksit iyonları veya sekonder aminler ile $(NPCl_2)_3$ ün reaksiyonları, genellikle non-geminal⁽³⁹⁻⁴³⁾ yolları izlerken benzentiyoat, etentiyoate ve primer aminlerle geminal süstitüsyon^(44,45) yolu ile ilerler. Hacimli ariloksi gruplarının geminal girişi daha az bilinmektedir. Sadece birkaç literatürde $N_4P_4Cl_8$ ve $N_3P_3Cl_6$ nın hacimli fenoksi türevleri ile reaksiyonları incelenmiştir⁽⁶⁶⁻⁶⁹⁾.

Fosfazenler ariloksi yan gruplarının bağlanması ile ilginç özellikler kazanmaktadır. Ariloksi yan grupları ile yüksek polimerik fosfazenler yüksek refraktif indeksli camlar^(4,46) ferroelektrik ve lineer olmayan optik polimerler^(6,7), sıvı-kristal materyaller⁽⁴⁷⁻⁵¹⁾ ve fotoaktif polimerleri⁽⁵²⁻⁵⁹⁾ ilgilendirir.

Genelde refraktif indeksli ve diğer optik, elektronik özelliklerin ariloksi yan grupları ihtiva eden iki veya daha fazla aromatik halkanın birleşmesi ile elektron delokalizasyonunun sonucunda meydana geldiği ispat edilmiştir.

Ayrıca çalışmamızda ligant olarak kullanılan hacimli fenoller, antioksidant olarak kullanılırlar ve bütillihidroksi toluenin (BHT) antioksidan özellikleri iyi bilinmektedir. Bunun dışında BHT yağ ihtiva eden virüslerin kuvvetli inaktivatörüdür⁶⁰.

Ancak hacimli gruplarla çalışma aşağıdaki sorularında beraberinde getirmiştir.⁽⁶¹⁾

- a. Siklofosfazen halkası veya lineer fosfazen oluşumunda konformasyon, bağ uzunluğu, bağ açıları üzerine hacimli ariloksi gruplarının etkisi nedir ?
- b. Lineer fosfazen oluşumunda konformasyon tercihi nedir ?
- c. Yan grupların istiflenmesi için mümkün sıvı kristaller veya non-lineer optik özellikler ile ilgili türevlerin gösterilmesi için delil olabilecek bir yol olabilir mi ?
- d. Yüksek polimerlerin kimyasal özellikleri ve bu model bileşiklerin taklit edilen yapılarının yakınlığı nasıldır ?

Fosfazenlerin değişik nükleofillerle reaksiyonları ayrıntılı olarak incelenmesine rağmen sterik engelli "Hacimli" fenollerle reaksiyonları son yıllarda incelenmeye başlanmıştır.

Fenol çekirdeğinin özellikle o-konumlarında büyük gruplar bağlı ise bu tür fenol türevlerine "Hacimli fenoller" denir.

2,6-di-*t*-bütilfenol türevleri 1945 yılından itibaren araştırmalara konu olmuştur.

1.7 Fenol ve Türevlerinin Genel Özellikleri

Fenoller, aromatik halkaya doğrudan bağlı hidroksil, -OH, grubu içeren ve ArOH genel formülü ile gösterilen bileşiklerdir. Karbolik asit olarak da bilinirler.

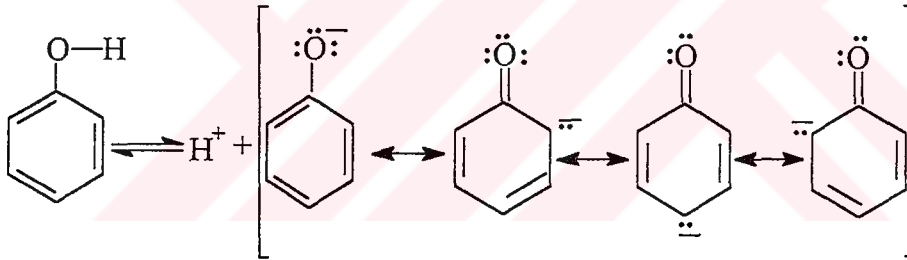
Fenoller özel isimleri dışında ya bu bileşik sınıfının en basit üyesi olan fenol, C₆H₅OH, türevi yada hidroksi bileşikleri olarak adlandırılır.

Fenollerin bazıları sıvı ise de çoğu düşük erime noktalı katı bileşiklerdir. Kendi molekülleri arasında hidrojen bağları oluşturmaları nedeniyle birçok fenolün kaynama noktası oldukça yüksektir.

Tablo 1.2 Bazı Fenollere Ait Fiziksel Değerler.

İsim	e.n (⁰ C)	k.n (⁰ C)	Basınç (mmHg)
Fenol	43	181.7	-----
m-krezol	30.9	191	-----
2,4,6- <i>t</i> -Bu-fenol	130-131	136	10
2,6-di- <i>t</i> -Bu-4-Me-fenol	70	132.5-133.5	11
2,4,6-tri- <i>t</i> amilfenol	sıvı	124-126	2

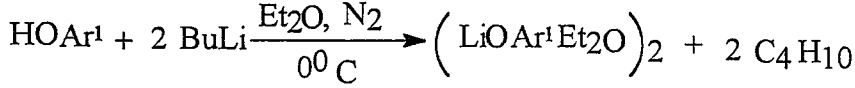
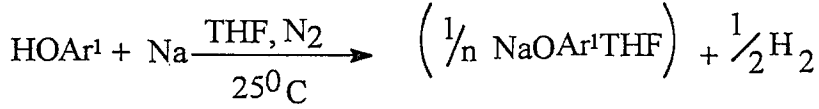
Fenollerin en önemli özelliklerinden biri asidik özellik göstermeleridir. Fenoller sudan ve ($K_{su}=10^{-14}$) ve alkollerden ($K_a=10^{-17}-10^{-18}$) daha fazla, karbolik asitlerden ($K_a=10^{-4}-10^{-3}$) daha az asidik olan bileşiklerdir. Fenollerin asitlikleri hidroksil grubundaki hidrojenin proton halinde ayrılmasıyla oluşan fenoksit iyonunun ArO^- , rezonansla kararlılık kazanmasından ileri gelir.



Fenoksit iyonu

Şekil 1.5 Fenolün Rezonans Formülleri

2,6-Di-*tert*-bütilfenol türevleri diğer fenol türevlerinden daha az asidiktir. Çünkü *t*-bütil gruplarının sterik ve elektron sağlayıcı etkisi vardır⁽⁶²⁾. Buna karşın *tert*-bütil sübtitüe fenol türevleri aktif hidrojen içermektedir. Fakat bu fenoller LiBu, NaH ve Na gibi kuvvetli baz kullanılmasını gerektirir^(63, 64).

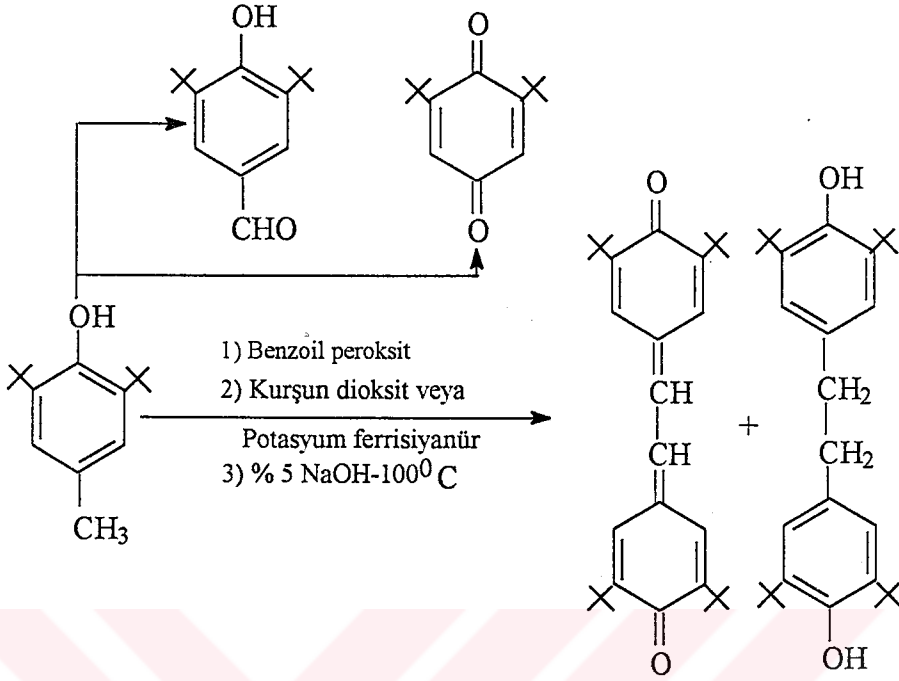


2,6-Di-*tert*-bütilfenollerini diğer fenollerden ayıran önemli özellikler şunlardır:

- i) fenoksit radikallerinin kararlılığı
- ii) karşılık gelen sikloheksadienonların oluşum kolaylığı
- iii) alışılmış fenolik özellikleri göstermemeleri (sulu alkalide çözünmemeleri ve FeCl₃ ile renkli kompleks oluşturmamaları gibi)

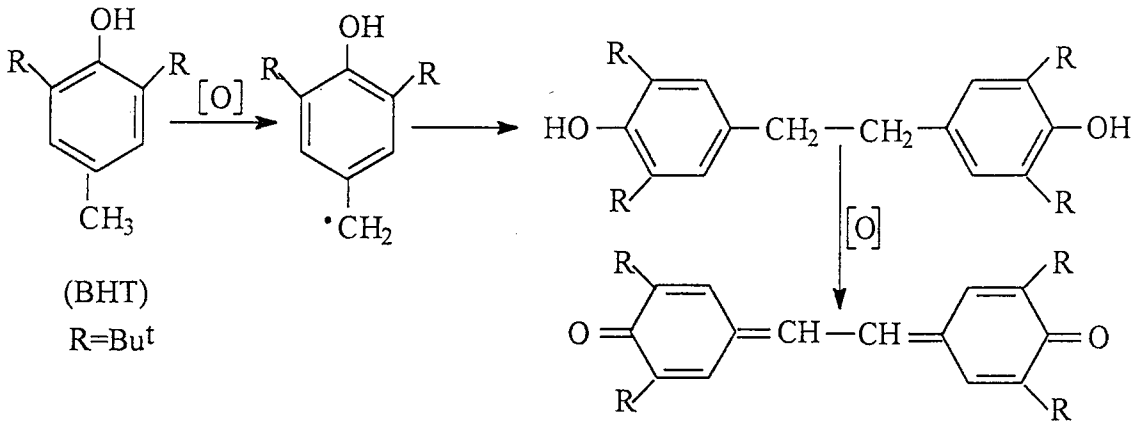
Tert-bütil gruplarının sterik etkisi, bu fenollere ve bu fenollerden türeyen bileşiklere beklenmedik özellikler kazandırmaktadır. Örneğin ; 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenolün yükseltgenmesiyle oluşan radikalın ArO[•], katı halde hazırlanabilmesi, *tert*-bütil gruplarının radikal kararlılığına ne denli etkili olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, son zamanlarda sentezi gerçekleştirilen azobenzen benzeri, ArP=PAr, bileşiği de özelliğini *tert*-bütil gruplarından almaktadır.

2,6-Di-*tert*-bütilfenol türevleri yükseltgenlere karşı farklı davranırlar. Yükseltgenme sonucu ya dimerik ürün ya da nispeten kararlı radikaller meydana gelir. 1955 yılında yapılan çalışmalarda kararlı radikallerin oluşmasının; i) o- ve p-konumlarının nükleer dimerizasyonu önlemesi, ii) süstitüentlerin alfa hidrojene sahip olmaması gibi iki nedene bağlı olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-metilfenol ve 2,6-di-*tert*-bütilfenol gibi fenollerin yükseltgenmelerinde dimerik ürünlerin meydana gelmesine karşın 2,4,6-tri-*t*-amilfenol, 2,6-di-*tert*-bütil-4-metoksifenol ve 2,6-di-*tert*-bütil-4-bütoksifenol gibi alfa hidrojenizsiz 2,4,6-tri-alkilfenoller tamamen benzer yükseltgenmelerde kararlı radikaller vermektedirler.



(Şekil 1.6)

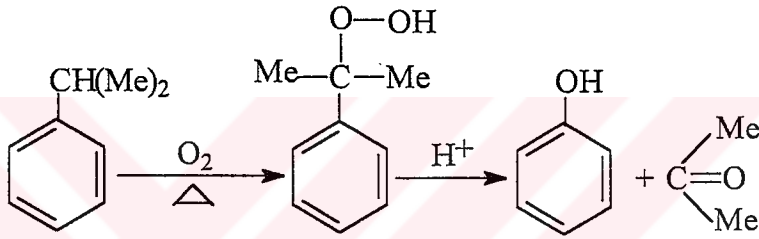
Dimerik ürün oluşturan *tert*-bütil süstitüe fenol türevleri yükseltgen bir maddeyle etkileştirildiğinde, renk değişimlerinin meydana gelmesi reaksiyonun ara basamaklarında bir radikalın oluştuğunu ve bu radikalın dimerleştiğini gösterir. Örneğin; BHT'nin alkollü ferrisiyanür ile yükseltgenmesinde geçici koyu mavi rengin gözlenmesi reaksiyon esnasında radikal oluşmasındandır.



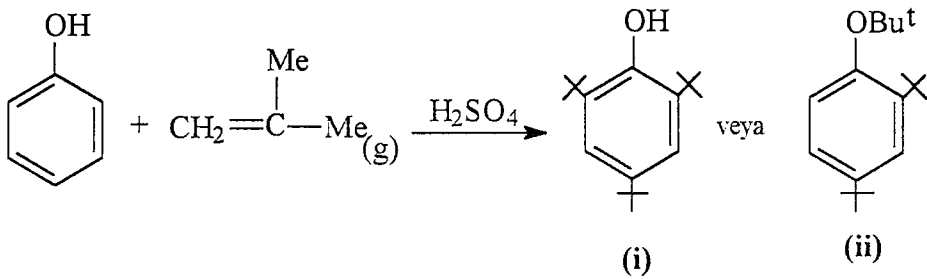
1.8 Fenol ve 2,6-Di-*Tert*-Bütilfenol Türevlerinin Sentezi

Fenoller ve bazı türevleri taş kömürü katranında bulunur. Fenol, Dow prosesi olarak bilinen endüstriyel yöntemle klorbenzen ve derişik NaOH çözeltisi ile yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıkta elde edilmektedir.

Son zamanlarda Dow prosesine alternatif olan kümen-peroksit yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemde kümen eser miktarda baz ile birlikte hava akımına tabi tutulursa hidroperoksit oluşur. Bu hidroperoksit asidik ortamda hidroliz edilirse fenol ve asetona dönüşür.

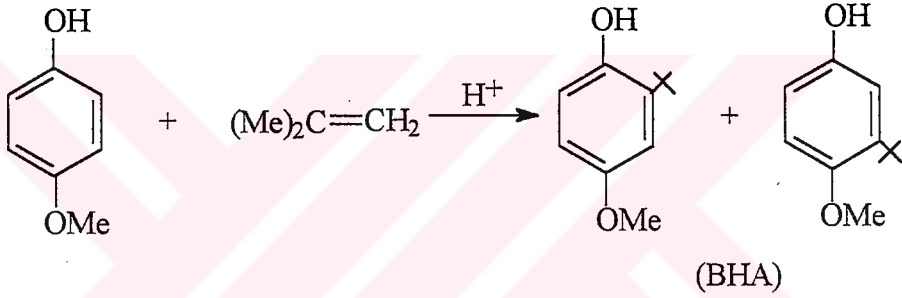
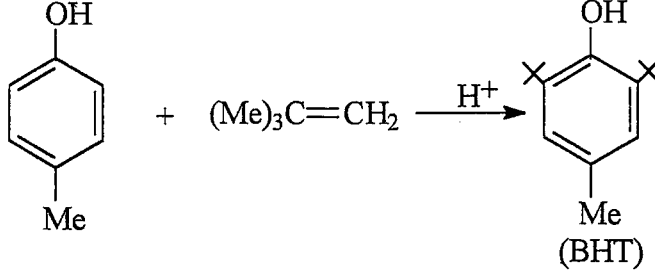


1945 yılında Gordon H. Stillson ve arkadaşları fenol ile *i*-büteni asit varlığında (derişik H_2SO_4 veya fosforik asit), etkileştirmeleri sonucu ($C_{18}H_{30}O$) empirik formülüne uygun ürünü sentez etmişlerdir. Ayrıca, fenol ile *tert*-bütil klorür susuz alüminyum klorürün varlığında etkileştirildiğinde aynı ürün ele geçmiştir.



Bu ürünün 2,4-di-*tert*-bütilfenil *tert*-bütil eter (ii) yapısında olduğu düşünülürken yapılan spot denemelerle (alkollü çözeltiliye % 2lik fosfomolibdik asit, amonyum hidroksit ilavesi ile oluşan test çözeltisi) oldukça yüksek verimle 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenol (i) yapısında olduğu anlaşılmıştır.

Böylece, *tert*-bütil sübstitüe fenol türevleri fenollerin alkilasyonu ile hazırlanmaktadır. BHT ve BHA' nın uygun başlangıç fenolleri kullanılarak sentezleri aşağıda örnek olarak verilmiştir.



1.9. Fenollerin Antioksidan Özellikleri

Fenolün kendisi antioksidan özellik taşımazken dihidroksi, 2 ve 4 konumlarında alkil grupları taşıyan türevleri ise antioksidan olarak endüstride oldukça önemli olan bileşiklerdir. Örneğin, günümüzde BHT %0.01, BHA %0.02, ve NDGA (nordihidroguayaretik asit) %0.01 oranında (hatta bu madde pişirilmiş besinlerde bile etkisini korur) gıda endüstrisinde kullanılır.

1.10.Fosfazenlerin Ariloksi Grupları İle Olan Reaksiyonları:

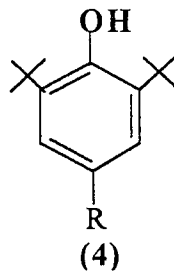
Halojenli fosfazenler ile farklı nükleofillerin, nükleofilik halojen yer değiştirme reaksiyonları oldukça detaylı olarak incelenmesine karşın, ariloksi grupları ile olan reaksiyonları son yıllarda incelenmeye başlanmıştır. Literatür araştırmaları sırasında sadece birkaç çalışmada $N_4P_4Cl_8$ (2) ve $N_3P_3Cl_6$ (1) nın hacimli fenollerle olan reaksiyonlarının incelendiği görüldü.

Bu tür ligantlarda süstitüsyonun kolaylıkla olması, ariloksi birimlerinin sterik ve elektronik karakterlerinin her ikisine de bağlıdır. Böylece, hacimli veya elektronik olarak deaktif nükleofiller kullanıldığında ılıman reaksiyon şartlarında uygun klor atomlarının sadece bir kısmı yer değiştirebilir. Sonuç olarak ikinci bir muamelede daha reaktif nükleofile ihtiyaç vardır.

Makromoleküler süstitüsyon reaksiyonları, benzerleri olan küçük molekülülerden daha karmaşıktır. Tipik makromoleküler reaksiyonlarda her bir polimer molekülde 30000 klor atomu yer değiştirir. Küçük molekül sistemleri; NMR, kütle spektrometri ve X- ışını teknikleri ile karakterize edilirken, bu işlem yüksek polimerler için zor veya imkansızdır⁶⁵.

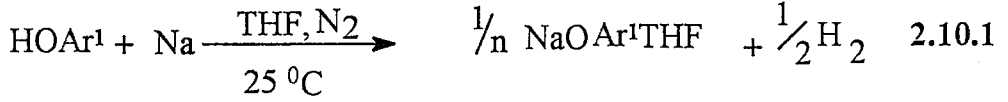
1.10.1 Hekzaklorosiklotrifosfazatrien'in 2,6-Di-*Tert*-Bütilfenol Türevleri İle Olan Reaksiyonları:

Daha önce yaptığımız bir çalışmada $N_3P_3Cl_6$ (1) ile *tert*-bütilfenollerin (4a, 4b, 4c) reaksiyonları incelendi⁶⁶.



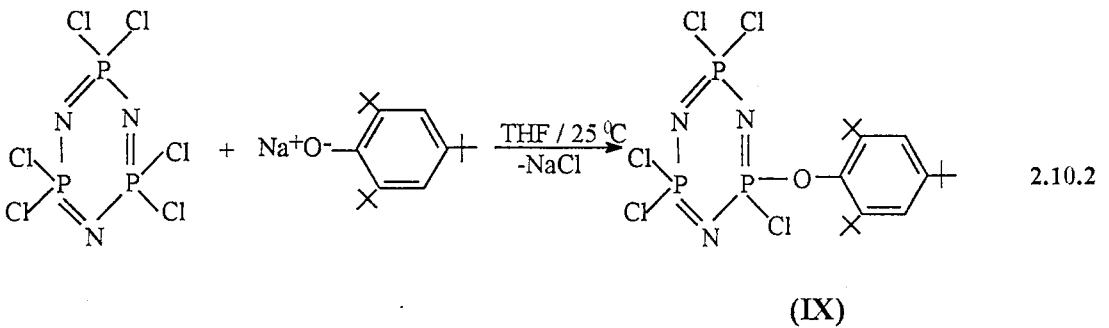
- a) R=H
- b) R=Me
- c) R=Bu'

Yukarıda sözkonusu edilen çalışmada öncelikle daha önce yapılan bir çalışmada ⁶³ kullanılan bir yöntem uygulanarak *tert*-bütilfenollerin sodyum tuzu hazırlandı.

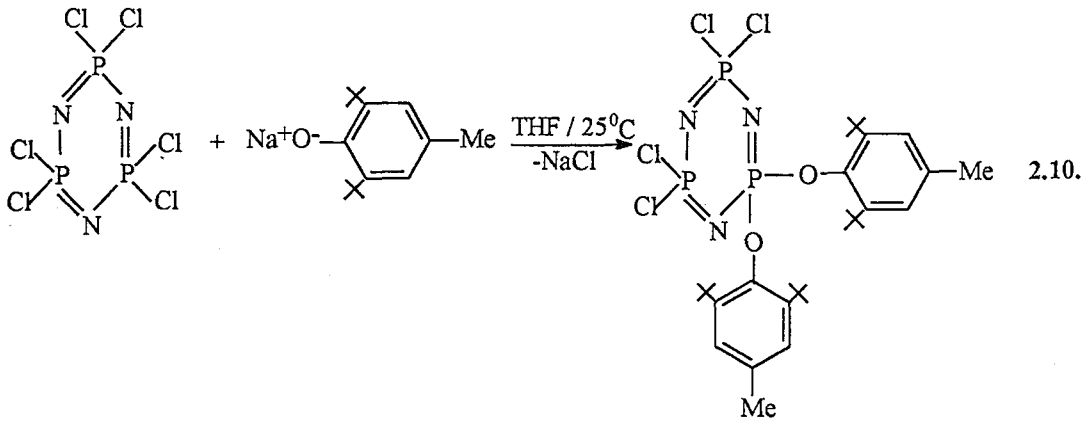


Daha sonra sodyum 2,6-di-*tert*-bütilfenol tuzları değişik mol oranlarında $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ile etkileştirildi. Yapılan bu çalışmalar neticesinde iki monosiklo $\{\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t_{3-2,4,6})\}$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_2\text{Me-4-Bu}^t_{2,2,6})_2$ ve bir bi(siklofosfazen) $[\text{Cl}_5\text{N}_3\text{P}_3-\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t_{2-2,6})]$ bileşiği sentez edildi⁶⁶. Bu bileşiklerin yapıları element analizleri, IR, ¹H, ¹³C, ³¹P NMR spektroskopi tekniklerinden elde edilen bilgilerle tayin edildi. Ayrıca $\{\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5(\text{OC}_6\text{H}_3\text{Bu}^t_{3-2,4,6})\}$ bileşiğinin yapısı tek kristal x-ışını difraksiyon metodu ile belirlendi.

Trimer ile 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenol'ün sodyum tuzunun eşdeğer miktarlarının THF deki reaksiyonundan monosüstitüe bir ürün (IX) ele geçerken,

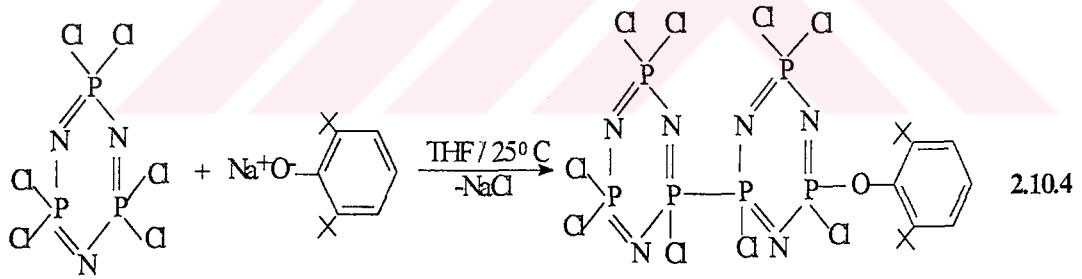


2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenol'ün sodyum tuzunun reaksiyonundan disüstitüe geminal bir ürün izole edildi (X).



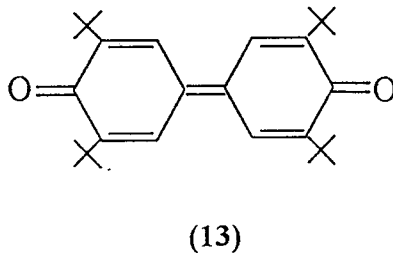
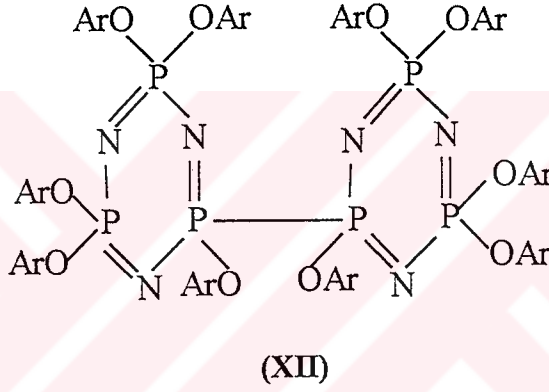
(X)

2,6-di-*tert*-bütilfenol'ün reaksiyonundan ise bir bi(siklofosfazen) bileşiği (XI) ele geçti. Elde edilen bi(siklofosfazen) bileşiği, bizim çalışmalarımızda ele geçen iki siklotrifosfazatrien halkasının bir P-P bağı (2.193 Å⁰) ile bağlandığı ilk örnektir.



(XI)

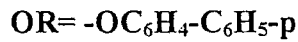
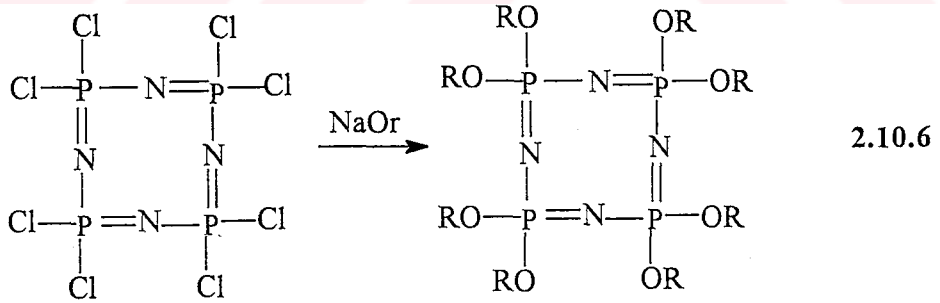
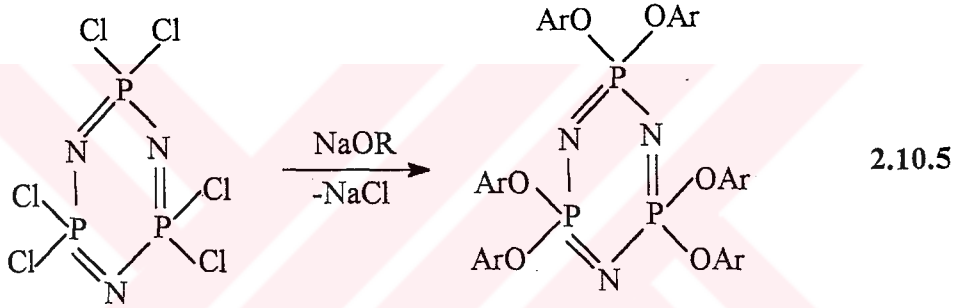
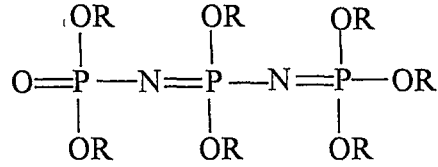
(%45) de görüldü. {[Bu^t]⁺, %100} m/z 57 dominant iyonudur. Parçalanma modeli (IX) e çok benzer. (XI) Bileşiğinin kütle spektrumunda bir temel iyon gözlenmedi; piklerin bir kısmı m/z 721 (%11) ile iki klor kaybının etkisine karşılık gelir. Dominant iyon, [H₃N₆P₆Cl(OH)]⁺ (m/z 502, %100) ve [Bu^t]⁺ (m/z 57, %100) kütle spektrumunda gözlemlendi. Söz konusu çalışma sırasında (XII) yapısında olduğu tahmin edilen bileşiğin gerçek yapısının böyle olmadığı, fenolün yükseltgenme ürünü olan (13) yapısında bir kinon olduğu sonraki çalışmalarımız sırasında anlaşıldı.



1.10.2 Fosfazenerin 4-Fenilfenol İle Olan Reaksiyonları:

Bir başka çalışmada ise⁶¹ 4-fenilfenoksi yan grubu taşıyan siklik ve kısa zincirli lineer fosfazenerin bir serisi sentez edilmiştir. Bu bileşikler karşılığı olan lineer yüksek polimerler için bir modeldir. Bu çalışmada da 4-fenilfenol'ün THF içerisinde metalik

sodyum ile sodyum tuzu hazırlanmıştır. Hazırlanan bu tuz değişik oranlarda trimer, tetramer ve lineer fosfazenlerle etkileştirilmiştir. Bu çalışmada ariloksi yan grubu taşıyan üç fosfor atomu ihtiva eden ilk lineer oligomerik fosfazen bileşiği sentezlenmiştir.



Burada siklik türlerin ^{31}P NMR spektrumları singlet iken, lineer türlerin ki ise multipluttur. Bu durum, bu bileşiklerdeki fosfor atomlarının kimyasal çevresinin farklı

olmasından kaynaklanmaktadır. Lineer türlerde $-P(OR)_2-$ birimlerinin kimyasal kaymaları yüksek polimerik sistemlerdekine yakın bir benzerlik göstermektedir.

$[NP(OC_6H_4-C_6H_5-p)]_3$ ün Moleküler ve Kristal Yapısı:

Bu bileşik fosfazen iskeletinde P(1), P(2), P(3) atomlarının her birine iki fenilfenoksi gruplarının bağlandığı bir siklik trimerik fosfazen halkası ihtiva eder. Fosfazen halkası az bükülmüştür. Fosfor atomları halka düzleminin üstüne yerleşmişken, azot atomları halkanın altına yerleşmiştir. 4-Fenilfenoksi birimlerinde iki fenil halkası birbirine kıvrılarak bağlanmıştır. Bu bileşikte P-N bağ uzunlukları 1.554 Å⁰ dan 1.602 Å⁰ e kadar değişir. P-N-P açıları 120.9 Å⁰ dan 123.2 Å⁰ e, N-P-N açıları ise 115.1 Å⁰ dan 118 Å⁰ e değişir. Ortalama P-O bağ uzunlukları 1.556 ve 1.592 Å⁰ arasındadır. Bu P-O tekli bağından (1.61 Å⁰) daha kısadır ki bu durum bazı elektronların ekzosiklik delokalizasyonundan ileri gelir. Ortalama O-P-O bağ açıları 92.9° den 97.8° ye değişir. Açılar bükülmüş iki fenil halkaları arasındadır.

$[NP(OC_6H_4-C_6H_5-p)]_4$ ün Moleküler ve Kristal Yapısı:

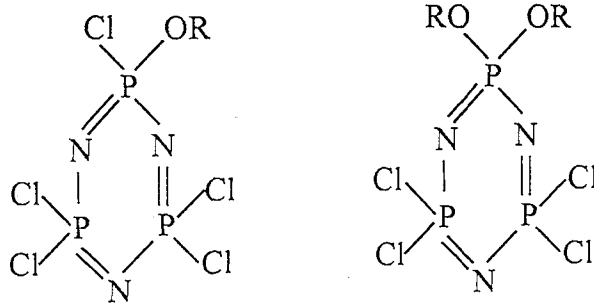
Sekiz üyeli fosfazen halkasını ihtiva eden $[NP(O-C_6H_4-C_6H_5P)_2]_4$ molekülü kayık konformasyonundadır. Bu konformasyon trimerik analoguna, $[NP(O-C_6H_4-C_6H_5P)_2]_3$, çok benzer ki bu yan zincir konformasyonunun fosfazen halkasının hacmine bağlı olmadığını gösterir. Burada P-N bağ uzunlukları 1.529 Å⁰ dan 1.571 Å⁰ a kadar değişir. P-N-P açılarının ortalama 134.1° değeri 132.1° ile 138.7° arasında değişir. N-P-N açıları 119.5° ile 121.4° arasında değişir, ortalama değer 120.7° dir. P-O bağ uzunlukları 1.565-1.601 Å⁰ arasında değişir. O-P-O açıları ortalama 99.0-104.6° arasındadır ki bu anlamlı bir şekilde siklik trimerik türlerde bulunandan daha geniştir. Ayrıca trimerik analogunda olduğu gibi bifenil birimlerinde fenil halkaları aynı düzlemde değildir. Dihedral açılar 32.44° ve 48.05° arasında ve fenil halkasının düzlemleri arasındadır.

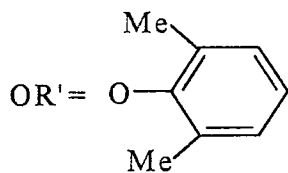
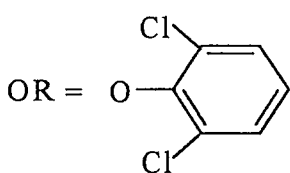
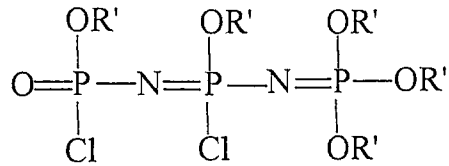
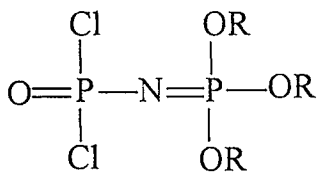
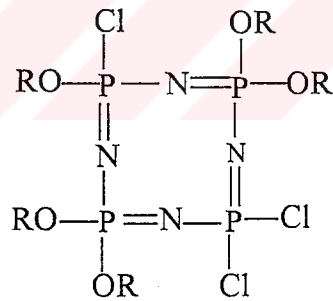
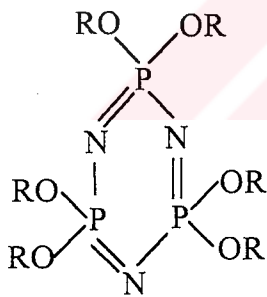
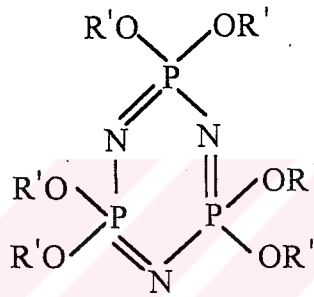
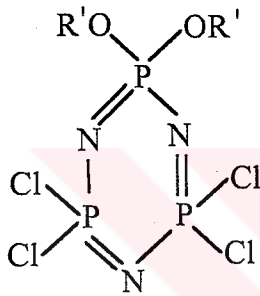
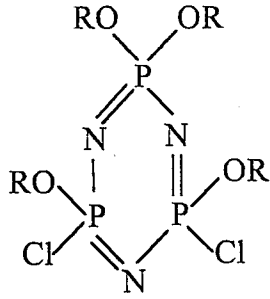
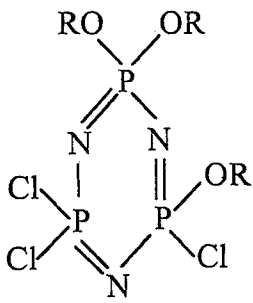
Bütün yapılarda P-O bağ uzunlukları tekli bağ uzunluğu (1.61 \AA) değerinden daha kısadır. Bu anorganik halka veya zincirinden daha çok iskelet elektronlarının delokalizasyonundan ileri gelir.

1.10.3.Fosfazenlerin *o*-Dimetilfenol Ve *o*-Diklorofenol İle Olan Reaksiyonları:

o-Dimetilfenol ve *o*-diklorofenol'ün dioksan içerisinde metalik sodyum veya sodyum hidrür ile sodyum tuzu hazırlandıktan sonra yapılan çalışmalarda, sodyum-*o*-dimetilfenoksit ve sodyum-*o*-diklorofenoksit $(\text{NPCl}_2)_3$, $(\text{NPCl}_2)_4$, $\text{OPCl}_2\text{NPCl}_3$ ve $\text{OPCl}_2\text{NPCl}_2\text{NPCl}_3$ ile belirli oranlarda etkileştirilerek⁶⁷ planlanan süstitüsyonlar gerçekleştirilmiştir. Böylece siklik ve lineer zincirli klorofosfazenlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarının başarılmasındaki sterik ve elektronik faktörler araştırılmıştır.

Bütün bu durumlarda reaksiyon karışımlarından elde edilen ürünler tek değildir. Diğer izomerler de elde edilmiş ancak kristallendirilememiştir. Reaksiyonlar neticesinde aşağıdaki bileşikler sentezlenmiştir.





Bu reaksiyonlarda başlangıçta geminal sübstitüsyon gerçekleşirken, dördüncü klor atomunun nükleofille yer değiştirmesi non-geminal yolu takip etmiştir. Bu aşamada reaksiyonda değişik sübstitüsyon mekanizmaları ortaya çıkmıştır. Bu basamakta S_N1 prosesinin olacağı beklenmesine karşın, dördüncü klor atomunun yer değiştirmesinde sterik faktörler baskındır. Burada ariloksi gruplarının kalabalıklığı minimize edilecek şekilde sübstitüsyon non-geminal olmaktadır. Meydana gelen yapıda yan grupların intramoleküler istiflenmesine müsaade edilmiştir.

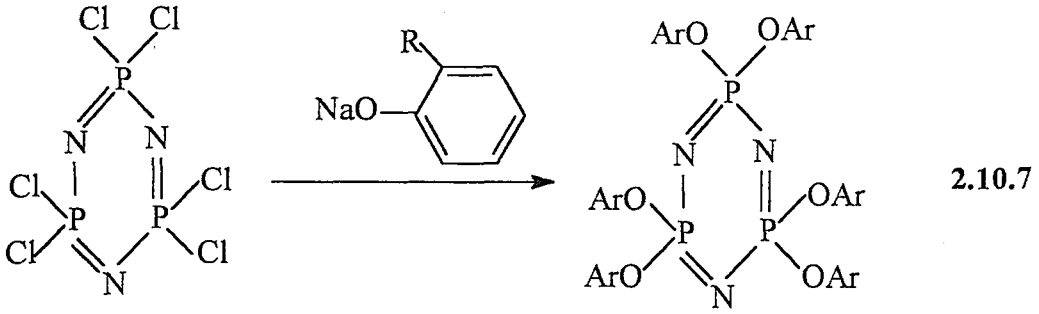
Hekzasübstitüe bileşiğinin sentezinde ise daha zorlayıcı reaksiyon şartlarına ihtiyaç vardır.

1.10.4 Fosfazenlerin Orto Sübstitüe Ariloksi Grupları İle Olan Reaksiyonları:

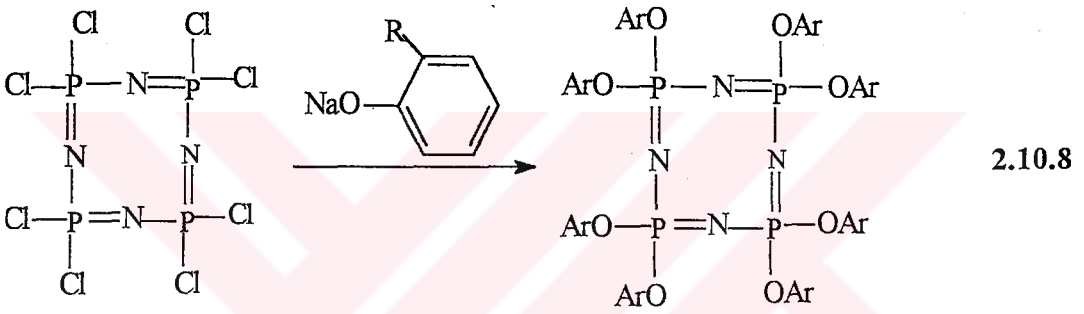
Fosfazenlerin orto sübstitüe ariloksi grupları ile olan reaksiyonları da incelenmiştir⁶⁸. Burada orto sübstitüentler metil ve fenil gruplarıdır. Sodyum 2-metilfenoksit ve sodyum 2-fenilfenoksit'in nispeten ılımlı şartlar altında kullanılması ile $(NPCl_2)_3$ ve $(NPCl_2)_4$ de klor atomlarının tamamının yer değiştirdiği gözlenmiştir.

Harry R. Allcock ve çalışma grubu tarafından yapılan incelemeler neticesinde poli(diklorofosfazen) de yer değiştiren klor atomlarının sayısı ve orto-sübstitüentlerinin hacmi arasında bir ilişki olduğu gözlenmiştir. Örneğin sodyum 2-fenilfenoksit ile % 76 sübstitüsyona karşılık, sodyum 2-metilfenoksit ile % 85 yer değiştirme gözlenmiştir.

Yapılan bu çalışmada trimer ve tetramer dioksan içerisinde tetra-*n*-bütillamonyumbromür'ün varlığında sırasıyla sodyum 2-metilfenoksit veya sodyum 2-fenilfenoksit'in aşırısı ile etkileştirilmiştir. Bütün bu durumlarda 48 saat ve 100 °C da klor atomlarının tamamı ariloksi birimleri ile yer değiştirmiştir.



a, b



c, d

a, c : R=CH₃b, d : R=C₆H₅

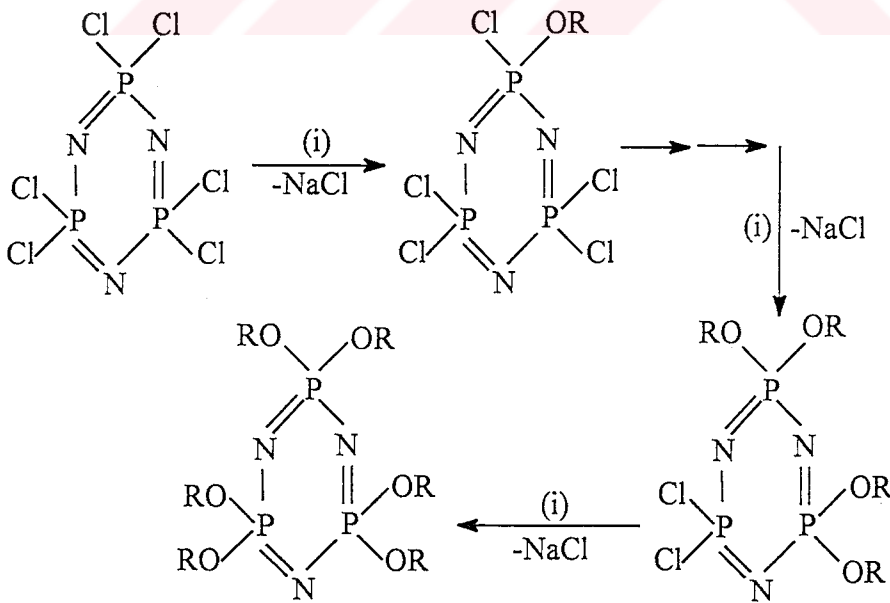
Siklik tetramerik türlerin moleküler yapıları P-Cl süstitüsyonunun tamamlandığını doğrulamaktadır. Bunlara ilaveten moleküler yapılar orto-süstitüentlerin fosfor-azot halka iskeletinde ve ortak parametrelerde önemli bir değişiklik yapmadığını göstermiştir.

Bir *o*-metil süstitüenti veya *o*-fenil süstitüentinin fenoksi süstitüe tetramere bağlanması fosfor-azot halkasının konformasyonunda önemli bir değişmeye neden olmamıştır. Her durumda, bükülmüş veya kayık konformasyonu tayin edilmiştir.

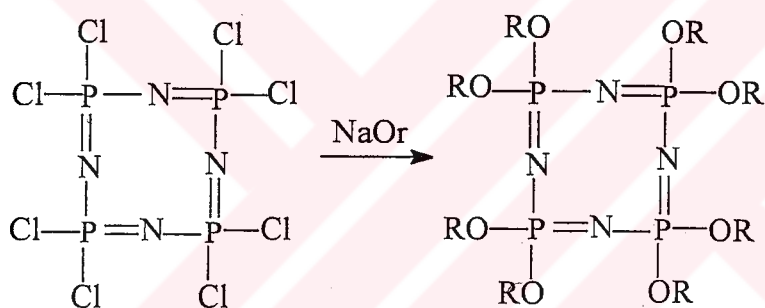
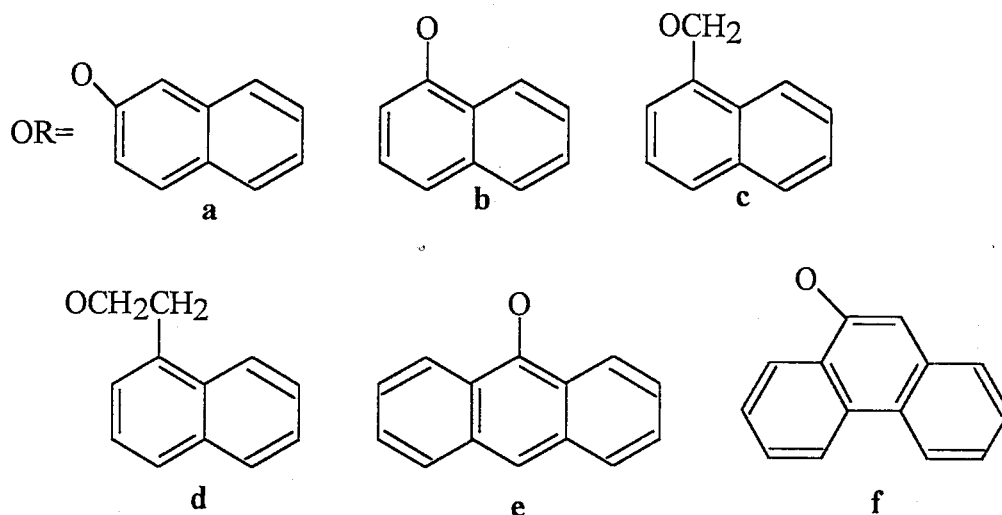
1.10.5 Farklı Para Sübstitüe Ariloksitlerle Fosfazenlerin Reaksiyonları:

Bu amaçla⁶⁹ kullanılan OR grupları 1-veya 2-naftiloksi, 1-naftilmetiloksi, 9-antriloksi, ve 9-fenantriloksi gruplarıdır. Bu gruplar ile siklik tri- ve tetra-merik fosfazenlerin bir serisi $[NP(OR)_2]_n$ ($n=3$ veya 4), $N_3P_3(OR)Cl_5$ ve $N_3P_3(OR)_4Cl_2$ hazırlanmıştır. Bu sentezler yüksek polimer fosfazenlerin hazırlanması için bir pilot modeldir. Küçük moleküllü bileşikler ³¹P NMR, kütle spektroskopisi, elemental analizler ve bu bileşiklerin kristal yapılarının birleştirilmesiyle karakterize edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı artırılarak benzer tekniklerle yüksek polimerler hazırlanabilmektedir.

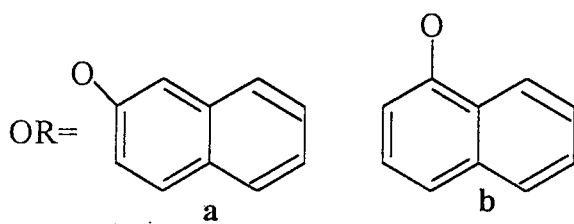
Reaksiyonlar heksaklorosiklo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -trifosfazen veya oktaklorosiklo- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5,8\lambda^5$ -tetrafosfazende ariloksit iyonlarıyla klor atomlarının nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarını ihtiva eder. Birkaç durumda kısmen sübstitüe olmuş türler sentezlenirken tamamen sübstitüe olmuş türler de elde edilmiştir. Bütün bu durumlarda reaksiyon verimleri % 70 den % 85 e kadar değişmektedir. Bu bileşiklerin sentezleri için şu şekilde bir şema önerilmiştir.



2.10.9

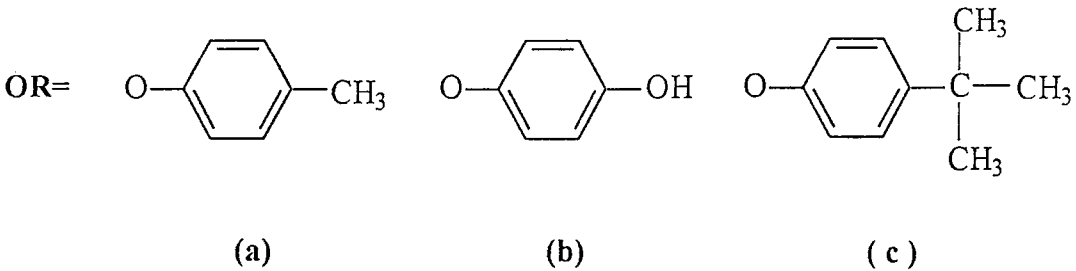
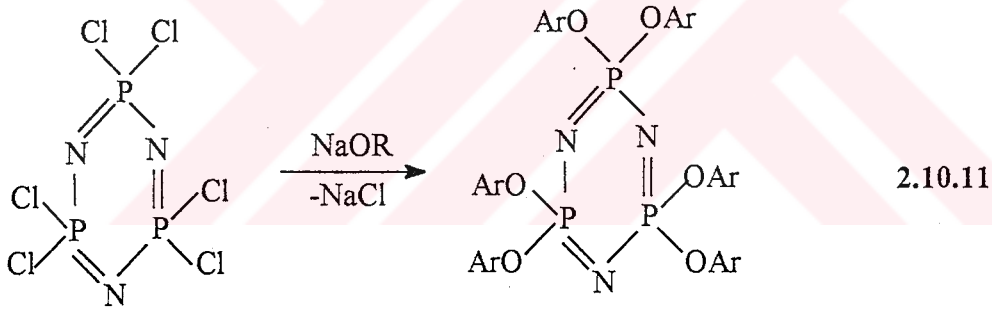


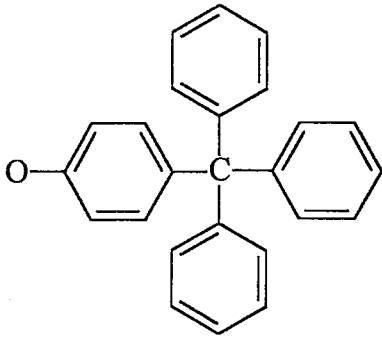
2.10.10



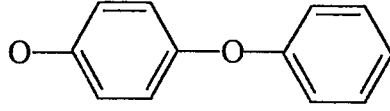
1.10.6 Fosfazenlerin *Para*-Süstitüe Fenoksi Grupları İle Reaksiyonları:

para-Süstitüe fenoksi gruplar ile fosfazenlerin reaksiyonunda⁶⁵, 4-metil-, 4-*tert*-bütil-, 4-(trifenilmetil)-, 4-fenoksi, 4-benziloksi-fenoksi ve 4-benziloksi-benziloksi birimleri ile fosfazenler etkileştirilmiştir. Bu reaksiyonlar neticesinde ele geçen yeni bileşiklerin yapıları ³¹P NMR, kütle spektrometri ve elemental analizlerinin birleştirilmeleri ile tayin edilmiştir. N₃P₃(OC₆H₄R-4)₆ (R=CH₃, OH, OPh veya OCH₂Ph), N₄P₄(OC₆H₄OPh-4)₈ ve OP(OC₆H₄Bu^t-4)₂NP(OC₆H₄Bu^t-4) ün kristal ve moleküler yapıları tek kristal x-ışını difraksiyon teknikleri ile incelenmiştir. Yüksek polimerler, [NP(OC₆H₄R-4)₂]_n (R=OPh, OCH₂Ph veya Bu^t) [NP(OC₆H₄CPh₃-4)_{1.5}Cl_{0.5}]_n ve [NP(OCH₂C₆H₄OCH₂Ph-4)₂]_n de hazırlanmıştır ve onların yapıları ¹H ve ³¹P NMR spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır.

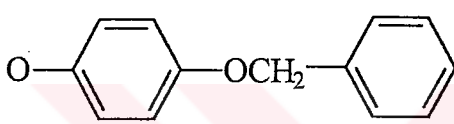




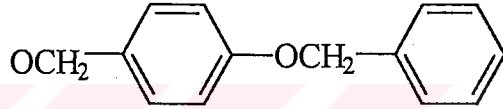
(d)



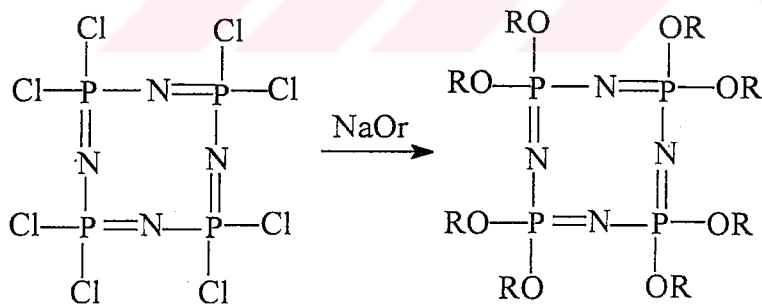
(e)



(f)



(g)



2.10.12

OR=4-Fenoksifenoksi

2.DENEYSEL BÖLÜM

Havanın nem ve oksijenine karşı kararlı bileşikler hariç bütün deneyler argon atmosferinde, kurutulmuş çözücülerde ve kuru malzemeler kullanılarak yapıldı. Bu amaçla özel kaplar kullanıldı ve kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile dolduruldu.

Bütün bileşiklerin saflıkları spektroskopik yöntemlerle kontrol edildi. Elemental analiz, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR spektrumları TÜBİTAK- Marmara Araştırma Merkezinde, x-ışını verileri Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümün'de alınmıştır. ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR Bruker AC-200 NMR spektrometresinde sırasıyla 200.05, 50.30 ve 80.984 MHz de incelendi. Erime noktaları elektrotermal erime noktası aletinde tayin edildi ve düzeltilmedi.

^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında çözücü olarak CDCl_3 iç standart olarak SiMe_4 kullanıldı. ^{31}P NMR spektrumunda ise iç standart olarak % 85 lik H_3PO_4 kullanıldı. FTIR spektrumu Mattson 1000 FTIR spektrometresinde alındı. IR Spektrumu Perkin Elmer 377 model spektrometresi ile KBr diski kullanılarak alındı. Kütle spektrumu VG-ZAPSPEC spektrometresinde $240\text{ }^\circ\text{C}$ ' daki iyon kaynağı ile alındı.

Reaksiyon sırasında çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran % 27 K, % 73 Na alaşımıyla, *n*-hekzan sodyum teli, asetonitril moleküler elek, trietilamin kalsiyum klorür, metanol metalik sodyum üzerinde inert ortamda geri soğutucu altında ısıtılarak kurutuldu.

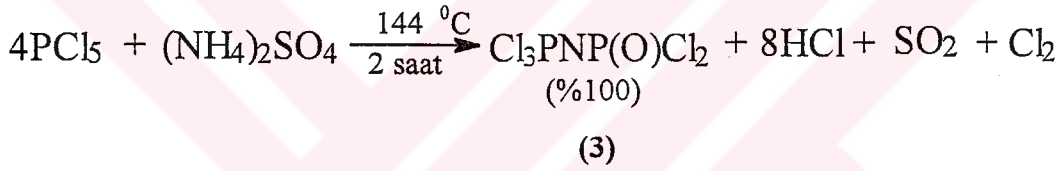
Tepkimeler sırasında kullanılan reaktiflerin bir kısmı laboratuvarında sentezlendi, bir kısmı ise piyasadan temin edildi. Tetrahidrofuran, toluen, *n*-hekzan, kloroform, diklorometan, *n*-pentan, dietileter, 2,6-di-*tert*-bütilfenol, 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenol, 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenol Aldrich ve Merck firmalarından temin edildi.

Çalışmada kullanılmak üzere hazırlanan bileşiklere ait bütün veriler deneysel bölümde, araştırma konusunu oluşturan bileşiklere ilişkin veriler ise sonuç ve tartışma bölümünde verilmiştir.

2.1.Çıkış Maddesi Sentezi:

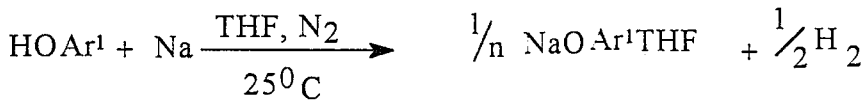
2.1.1. P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen:

P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen literatürden³⁴ yararlanarak hazırlandı. Bunun için tek boyunlu bir balona fosfor pentaklorür (90g; 0.043 mol), amonyum sülfat (13.2g; 0.1 mol) ve 1,1,2,2-tetrakloroetan (200 ml) ilave edilip 130-135⁰ C'a kadar geri soğutucu altında iki saat ısıtıldı. Çıkan gazlar (HCl, Cl₂, SO₂) bazik çözelti (KOH %20) içinde tutuldu. Evaporatörde kısmen vakum uygulanarak tetrakloroetan ayrıldı. Katı ham ürün vakumda destillenerek saf olarak elde edildi. Erime noktası:32⁰C (lit.e.n:32⁰ C; K.n: 110-150⁰ C, 0.1 mm Hg). Verim:10.85g (%45.3)



2.1.2. 2,6-Di-Tert-Bütilfenol Türevlerinin Sodyum Tuzunun Hazırlanması:

Sodyum 2,6-di-*tert*-bütilfenoksit tuzunun sentezleri için literatürde verilen yöntemden yararlanıldı⁶³.

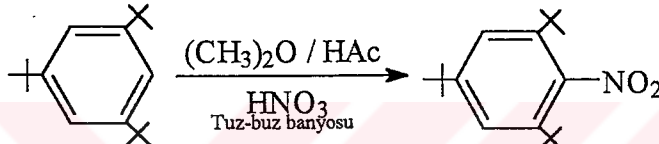


2,6-Di-*tert*-bütilfenolün, argon atmosferinde, kuru THF içindeki çözeltisine metalik sodyum ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 18 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra metalik sodyumun fazlası cam pamuğundan süzülerek uzaklaştırıldı. Elde edilen sodyum 2,6-di-*tert*-bütilfenoksit tuzu saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı.

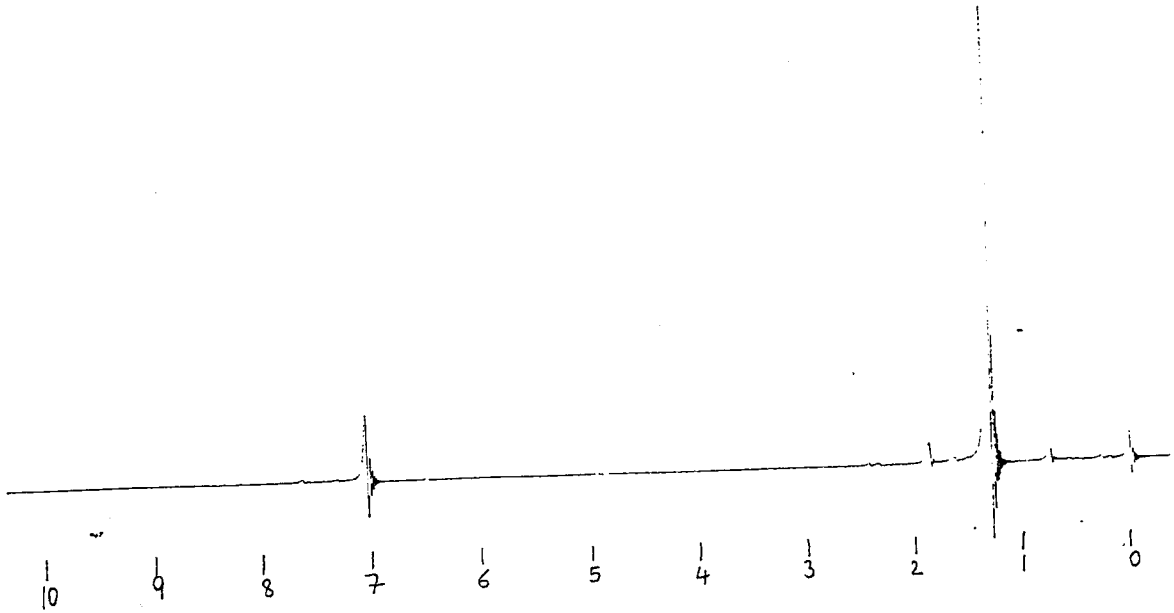
2.1.3. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütil-Nitro Benzenin Sentezi:

2,4,6-tri-*tert*-bütil-nitro benzen literatürde verilen yöntemden yararlanarak hazırlandı⁷⁰.

Bunun için 20g 2,4,6-tri-*tert*-bütilbenzen 5 mL asetik anhidrit ve 3 mL asetik asit üzerine 4 mL nitrik asit ve 15 mL asetik asit karışımı tuz-buz banyosunda damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım beş gün karıştırıldı. Oluşan katı 500 mL suyun üzerine boşaltıldı. Karışım nuche hunisinde süzöldü. Elde edilen beyaz çökelek vakumda kurutuldu. E.n: 195-205 °C



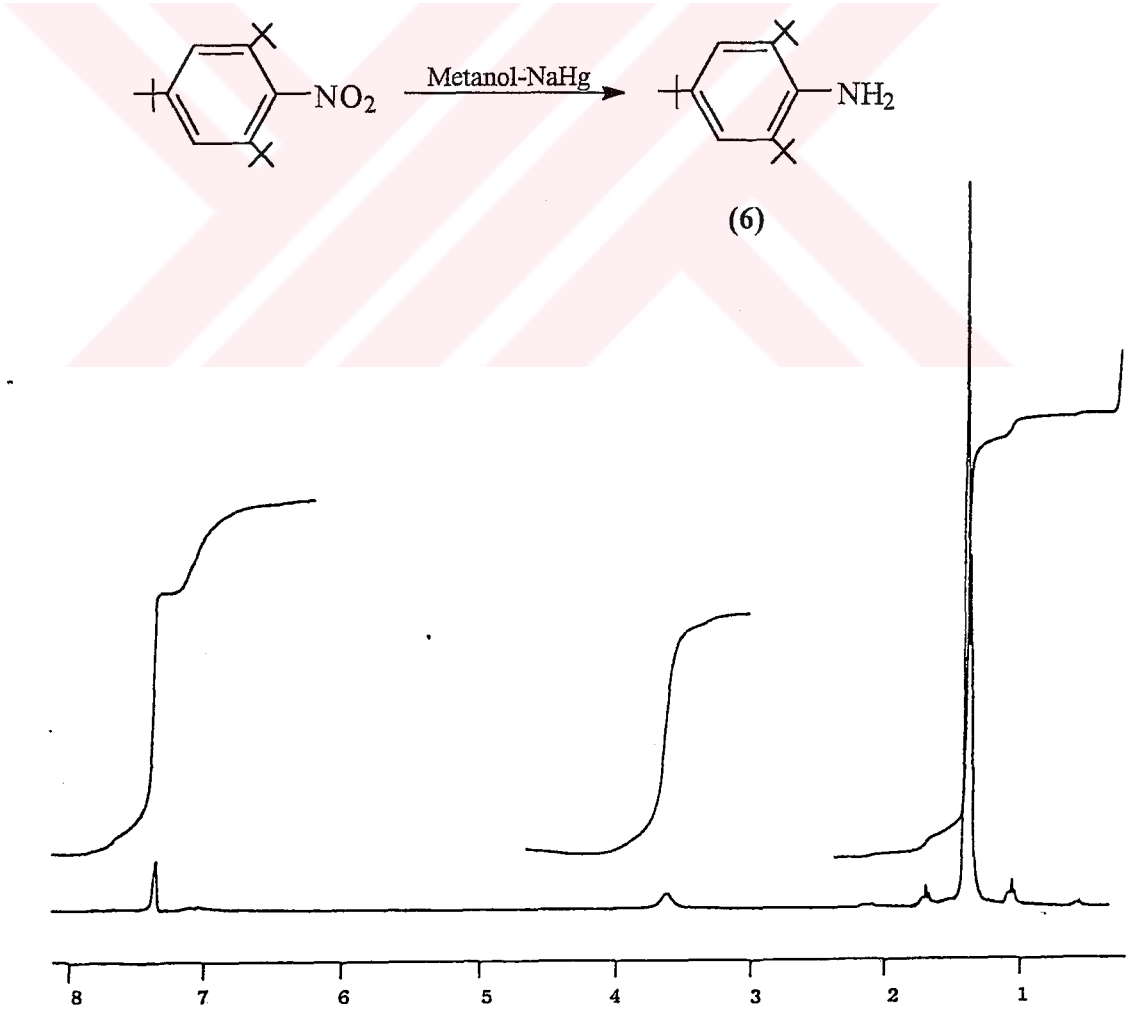
(5)



Şekil.2.1 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilnitro Benzene Ait ¹H NMR Spektrumu

2.1.4. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütülanilinin Sentezi:

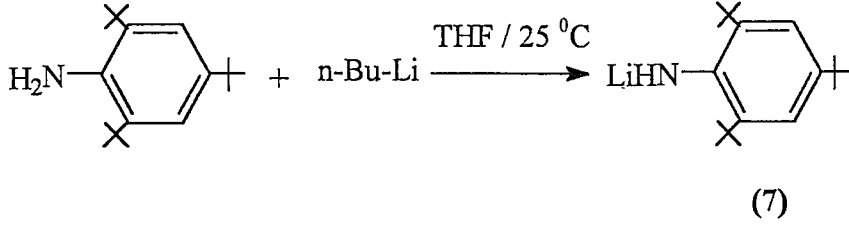
2,4,6-tri-*tert*-bütülanilin literatürde⁷⁰ verilen yöntemden yararlanarak hazırlandı. Bunun için havası boşaltılıp argon gazı ile doldurulan iki boyunlu balona 300 g Hg konuldu. Ardından 5.483 g metalik sodyum parça parça ilave edildi. Amalgam hazırlandıktan sonra üzerine metalik sodyum ile geri soğutucu altında ısıtılarak kurutulan metanol (200 mL) ilave edildi. Daha sonra üzerine 17 g 2,4,6-tri-*tert*-bütülnitrobenzen ilave edildi. Bir gece karıştırıldı. Ardından karışım içindeki katı maddeler süzülerek ayrıldı. Süzüntü ılık su içine (500 mL) boşaltıldı. Başlangıç bileşiği renksiz kristaller verinceye kadar pentanda kristallendirilmeye bırakıldı. E.n: 145-147 °C ; Verim: %70



Şekil.2.2 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütülaniline Ait ¹H NMR Spektrumu

2.1.5. Lityum (2,4,6-Tri-*Tert*-Bütülfenil)-amitin Sentezi:

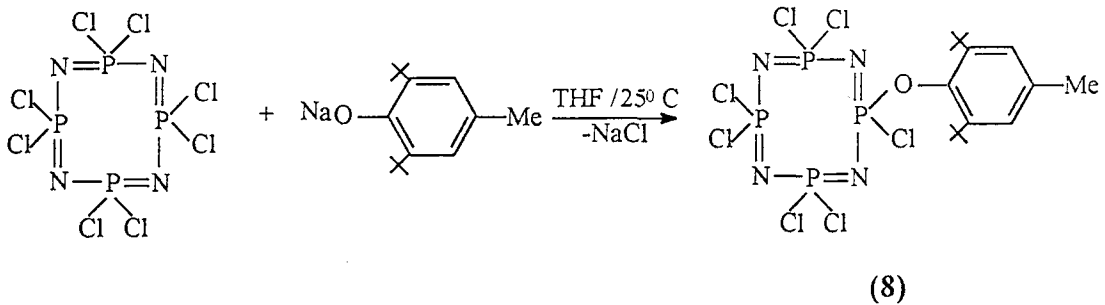
0.8 g; 3.05 mmol 2,4,6-tri-*tert*-bütülanilin yaklaşık 10 mL THF içinde çözüldü. Üzerine 4.6 mL 0.66 M BuⁿLi ilave edildi. Yaklaşık 10 saat karıştırıldı. Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan çözelti halinde kullanıldı.



2.2. 2,6-Di-*Tert*-Bütülfenol Türevleri İle Yapılan Reaksiyonlar:

2.2.1. 2,6-Di-*Tert*-Bütülfenolün Tetramer (2) İle Etkileştirilmesi (1:1):

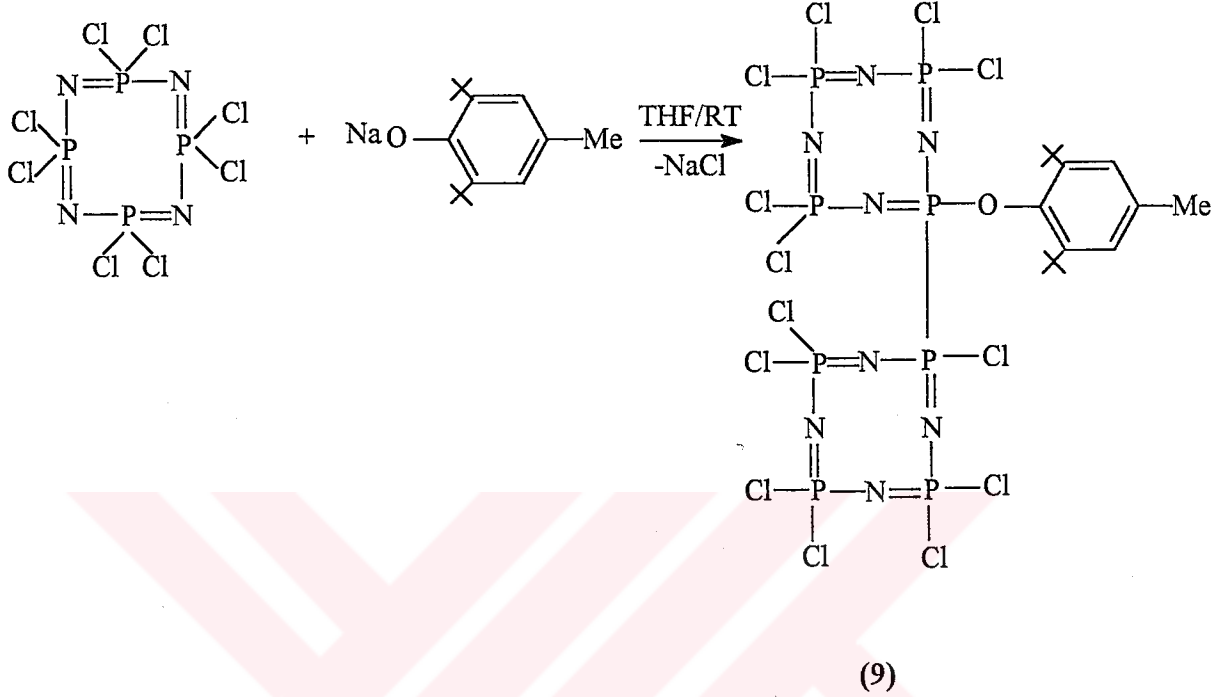
Yeni hazırlanan sodyum 2,6-di-*t*-bütülfenoksitin (1.9 g; 8.63 mmol) THF (20 mL) deki çözeltisi, oda sıcaklığında THF de çözülen tetramer üzerine damla damla ilave edildi. İlave edilme işlemine başlandığı andan itibaren renk sararmaya başladı. Reaksiyon karışımı üç gün karıştırıldı. Karıştırma işlemi boyunca renk değişmeden kaldı. THF, ısıtma yapılmaksızın vakumda uzaklaştırıldı. Reaksiyon karışımına *n*-hekzan ilave edildi. Çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Sonra *n*-hekzan vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalıtıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve kolon kromatografisi için çözücü sistemini belirlemek amacı ile t.l.c incelemesi yapıldı. T.l.c incelemesi sonucunda karışımda üç madde olduğu tespit edildi. İnceleme sonunda kloroform: *n*-hekzan (1:2) sisteminin kolon kromatografisi için uygun olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel (230-400 mesh) (100g, silica gel, 3g reaksiyon karışımı) dolgulu kolondan elue edildi. *n*-hekzanda kristallenmeye bırakıldı. Bu esnada iki farklı kristal elde edildi. Elde edilen kristallerden bir tanesi *n*-hekzanda nispeten az çözünürken (8), diğerinin daha iyi çözüldüğü gözlemlendi (9). (8) Bileşiğinin e.n:124-126 °C ; Verim: % 57 ; Renk: Beyaz



(8) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	C	H	N
Bulunan	27.69	3.44	8.52
Hesaplanan	27.82	3.58	8.65

(8) bileşiği için yapılan bütün işlemler (9) bileşiği içinde yapıldı. (9) Bileşiğinin rengi beyaz; e.n: 110-115 °C; Verim: %27



(9) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

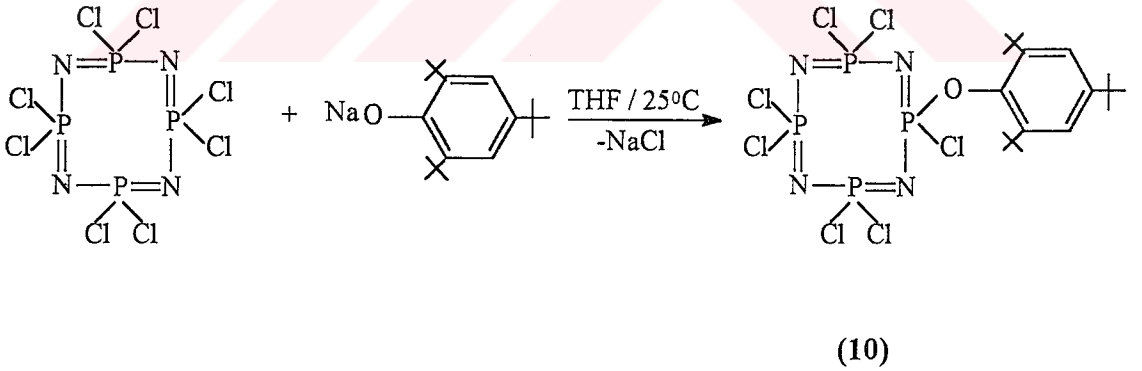
	C	H	N
Bulunan	15.55	1.96	9.93
Hesaplanan	16.19	2.07	10.07

Daha sonra yapılan çalışmalarda, tetramer ile sodyum 2,6-di-*t*-bütil-4-metilfenoksit değişik oranlarda (1:2), (1:4) etkileştirildi. Ancak başka bir ürün elde edilemedi. Fenol oranı artırıldığında (8) bileşiğinin veriminde artış gözlemlendi. 2,6-di-*t*-bütil-4-metilfenol tetramer ile 4:1 oranında etkileştirildiğinde % 75 verimle (8) bileşiği ele geçti.

2.2.2. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilfenol + Tetramer (1:1)

2.96g; (6.4 mmol) tetramer (2) 20 mL THF de çözüldükten sonra çözelti tuz-buz banyosunda soğutuldu. Soğutulan çözelti üzerine yeni hazırlanan sodyum 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenoksit çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözeltinin rengi başlangıçta sarı sonra yeşil ve koyu mavi oldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç gün karıştırıldı. Karışımdan çözücü vakum altında ısıtma yapılmaksızın uzaklaştırıldı. Üzerine kuru *n*-hekzan ilave edildi. *n*-hekzanda çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı ve çözücü evaporatörde vakum uygulanarak uzaklaştırıldı.

Kalıntıda kaç farklı madde olduğunu görmek ve uygun çözücü sistemini belirlemek amacı ile ince tabaka kromatografisinden yararlandı. İncelemeler sonucunda karışımda iki farklı madde olduğu tespit edildi. Kolon kromatografisi için kloroform : *n*-hekzan (1:1) karışımının en uygun eluent olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildiğinde, (10) bileşiği ele geçti. Yeni bileşik kloroform : *n*-hekzan (1:1) karışımında kristallendirilip aseton ile yıkandı ve kurutuldu. Bileşiğin (10) rengi beyaz; e.n: 142-145 °C ; Verim: % 70

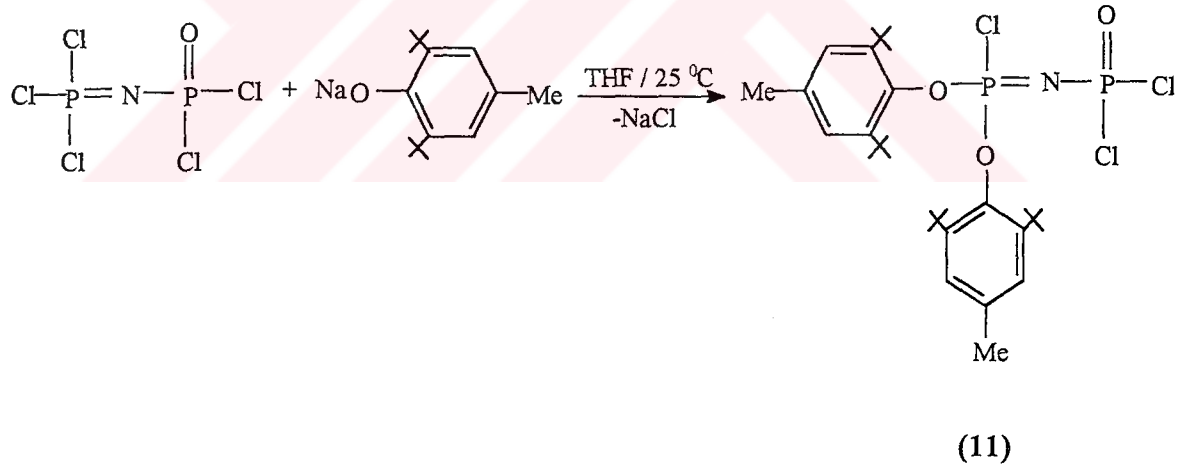


(10) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	C	H	N
Bulunan	31.29	4.09	7.93
Hesaplanan	31.35	4.23	8.12

2.2.3. 2,6-Di-*Tert*-Bütil-4-Metilfenol + P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (10:1)

Yeni hazırlanmış sodyum 2,6-di-*t*-bütil-4-metilfenoksitin (5g; 22.6 mmol) THF (15mL) deki çözeltisi, P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazenin aseton sıvı-azot (-95 °C + 5 °C) karışımında soğutulan THF deki (20 mL) çözeltisine (0.61g; 2.26mmol) damla damla ilave edildi. Renk başlangıçta sarı idi. Daha sonra koyu kahverengi oldu. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç gün karıştırıldı. Ardından THF vakumda uzaklaştırılarak *n*-hekzan ilave edildi. *n*-hekzanda çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Süzüntünün kolon kromatografisi için t.l.c incelemesi yapıldı. DCM:Pet.Et (1:2) karışımının uygun eluent olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildi. Ele geçen madde *n*-hekzanda kristallendirildi (11). (11) Bileşiğinin e.n: 196-199 °C; Verim: % 67; Renk: Beyaz



(11) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	C	H	N
Bulunan	56.50	7.69	1.94
Hesaplanan	56.55	7.22	2.19

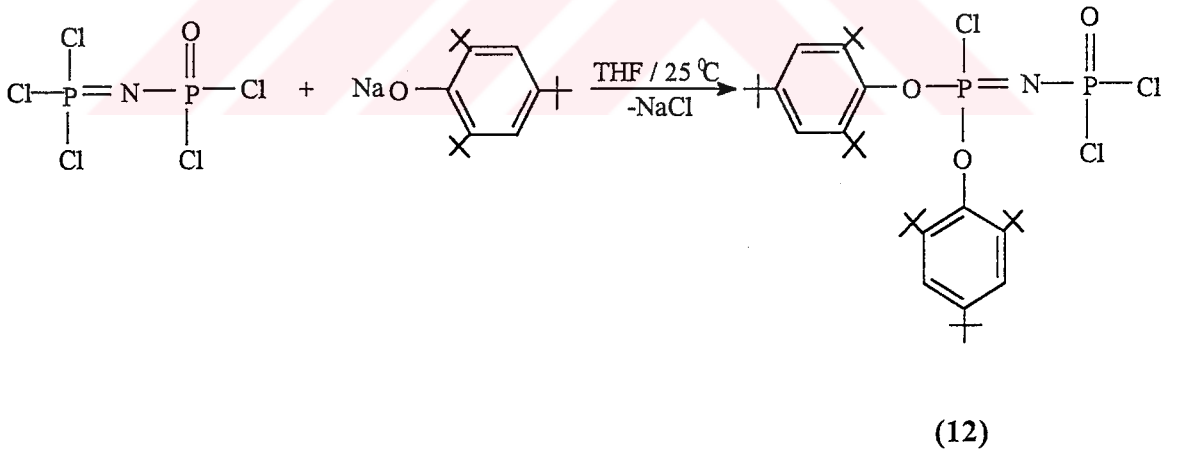
P-Tri-kloro-N-diklorofosforilmonofosfazen ile 2,6-di-*tert*-bütilfenol değişik oranlarda etkileştirilmesine karşın stokiyometrik olarak farklı bir ürün elde edilemedi.

2.2.4 2,6-Di-*Tert*-Bütil-4-Metilfenol + P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (5:1)

Yeni hazırlanmış sodyum 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenoksitin (3.8g; 17.24 mmol) THF' deki (25 mL) çözeltisi, 15 mL THF de çözülen ve aseton sıvı azot karışımında soğutulan P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (0.926g; 3.43 mmol) üzerine damla damla ilave edildi. İlave etme işlemi ile birlikte çözeltinin rengi kahverengimsi kırmızı oldu. Ancak daha sonra renk yeşile dönüştü. Reaksiyon karışımı üç gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Karıştırma süresince karışımın renginde bir değişme olmadı. Daha sonra iki saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu süre zarfında çözeltinin renginde bir değişme gözlemlendi. Renk kahverengimsi sarı oldu. Daha sonra vakumda çözücü uzaklaştırıldı. T.l.c ile kolon kromatografisi için çözücü sistemi belirlendi. (DCM: Petrol Eteri) (1:2) karışımının kolon kromatografisi için uygun olduğu tespit edildi. Reaksiyon karışımı silica gel dolgulu kolondan elue edildi. Turuncu renkli, erime noktası 299-301 °C olan bir ürün elde edildi. Ancak daha sonra bu turuncu renkli bileşiğin element analizi ve ³¹P NMR spektrumunun beklenen hiçbir yapı ile uyum göstermediği anlaşıldı.

2.2.5. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilfenol + P-Tri-Kloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (2:1)

Yeni hazırlanmış sodyum 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenoksitin (2g; 7.6 mmol) THF (15mL) deki çözeltisi, P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazenin sıvı-azot aseton karışımında (-95 °C + 5 °C) soğutulan THF deki (20 mL) çözeltisine (1.025g;3.8 mmol) damla damla ilave edildi. Renk başlangıçta mavi idi. Daha sonra renk koyulaştı (lacivertimsi mavi). Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında üç gün karıştırıldı. Bu arada renk beyazlaştı. Ardından THF vakumda uzaklaştırılarak *n*-hekzan ilave edildi. *n*-hekzanda çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Süzütünün kolon kromatografisi için t.l.c incelemesi yapıldı.Kloroform: *n*-hekzan karışımının uygun eluent olduğu tespit edildi. Ham ürün silica gel dolgulu kolondan elue edildi. Ele geçen madde *n*-hekzan: DCM (10:1) karışımında kristallendirildi. Ele geçen yeni bileşik (12) *n*-hekzan ile yıkandı. Bileşiğin (12) e.n: 222-226 °C ; Verim ; % 72 ; M.A (bulunan) : 719 g/ mol M.A (hesaplanan) : 720.5 g / mol

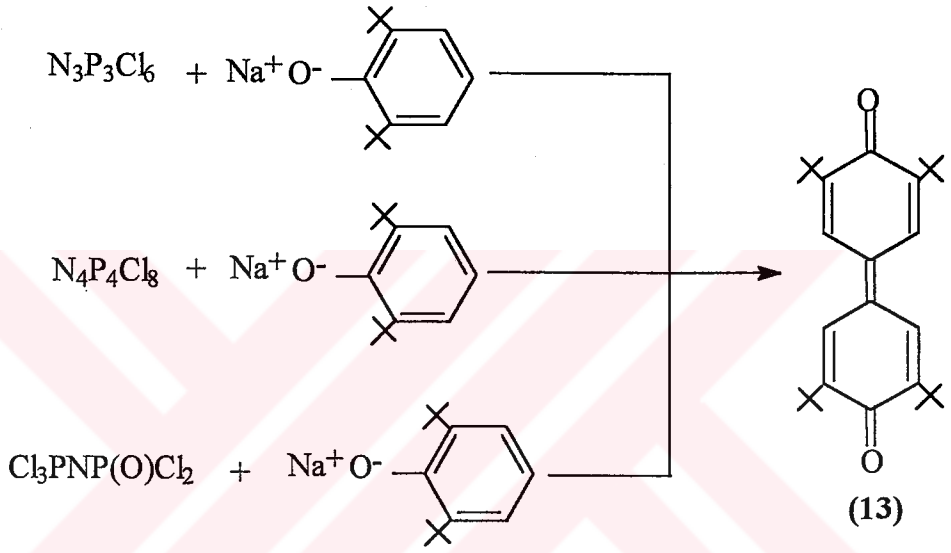


(12) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	C	H	N
Bulunan	60.54	8.40	2.08
Hesaplanan	59.95	8.04	1.94

2.2.6. 2,6-Di-*Tert*-Bütilfenol İle Fosfazenlerin Etkileştirilmesi:

2,6-Di-*tert*-bütilfenolün trimer, tetramer ve düz zincirli fosfazenle etkileştirilmesi sonucu fenolün yükseltgenme ürünü olan 3,3¹,5,5¹-tetra-*tert*-butyl-4,4¹-difenoksikininon (**13**) ele geçti. Yapılan bütün çalışmalar neticesinde bu ligantla hiç bir süstitüsyon ürünü ele geçmedi. Bileşik (**13**) koyu kırmızı renkli ve e.n.: 244-247 °C tır.



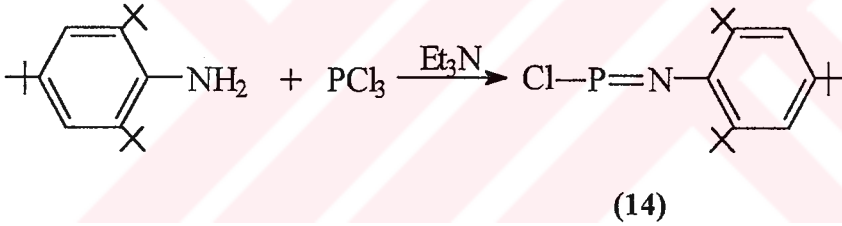
(13) Bileşiğinin Element Analizi Sonuçları

	C	H
Hesaplanan	82.3	9.8
Bulunan	80.01	10.04

2.3. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilanilin İle Yapılan Reaksiyonlar:

2.3.1. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilanilin'in PCl_3 ile etkileştirilmesi:

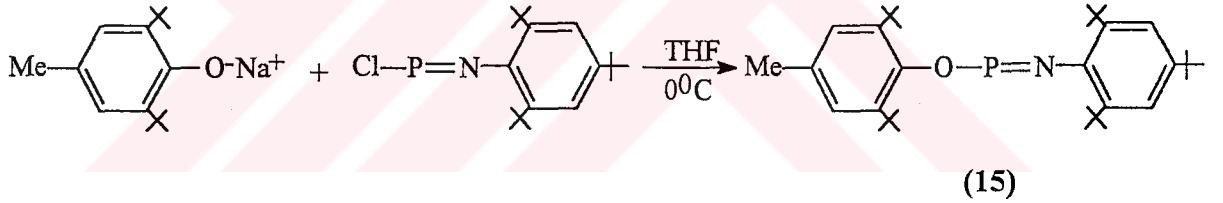
2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilanilin ile PCl_3 literatürden⁷¹ yararlanarak etkileştirildi. 2,4,6-Tri-*Tert*-bütilanilin'in (0.54 g; 2.86 mmol) 5 mL *n*-hekzandaki çözeltisi PCl_3 (3.12 g; 22.759 mmol) ün aşırısı ve Et_3N (3.019 g; 29.9 mmol) ile muamele edildi. Karışım reaksiyon tamamlanıncaya kadar beş gün karıştırıldı. Renk başlangıçta beyaz idi. Renk reaksiyon ilerledikçe kırmızılaştı. Amin hidroklorür oluştu. Çöken kısım süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü vakumda uzaklaştırıldı. Az miktarda *n*-hekzan ilave edildi. *n*-hekzanda kristallendirilemeyince vakumda damıtıldı. Vakumda (0.1 mm Hg) 75-88 °C arasında bileşik (14) distillendi. Elde edilen madde miktarı: 0.384 g; verim: % 57. Bileşiğin (14) rengi kırmızıdır.



Trietilaminin varlığında 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin ve PCl_3 ün reaksiyonu ile hazırlanan kloro(imino)fosfan (14) bileşiği sürpriz bir şekilde kararlıdır.

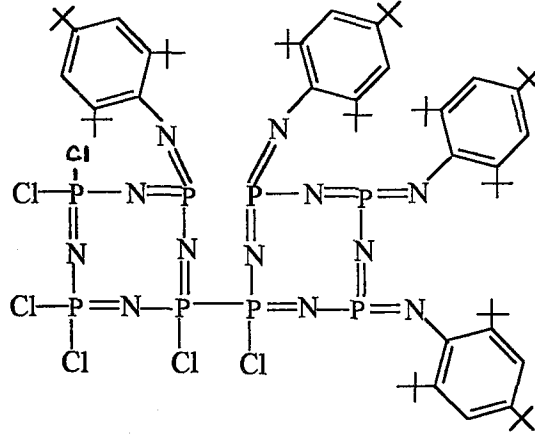
2.3.2. Kloro(imino)fosfan (13) Bileşiminin Sodyum-2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenoksit ile Etkileştirilmesi:

Kuru ve yeni distillenmiş THF (15 mL) içerisinde sodyum 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenoksit (0.259 g; 1.17 mmol) çözeltisi, 10 mL THF de çözülen kloro(imino)fosfan (0.384 g; 1.17 mmol) çözeltisi üzerine 1.5 saat süresince damla damla ilave edildi (İlave etme işlemine başlamadan önce kloro(imino)fosfan çözeltisi buz banyosunda soğutuldu). Renk başlangıçta kırmızı idi. Reaksiyon ilerledikçe renk sarılaştı ve karıştırma süresince renk değişmeden kaldı. Karışım altı gün karıştırıldı. Karışımın çözücüsü vakum uygulanarak uzaklaştırıldı. Kalan kısmın üzerine *n*-hekzan ilave edildi. *n*-hekzanda çözünmeyen kısım süzülerek uzaklaştırıldı. Süzüntü *n*-hekzanda iki kere kristallendirildi. Sarı renkli kristaller (15) oluştu. E.n: 158-162 °C, verim % 65



(15) Bileşiminin Element Analizi Sonuçları

	C	H	N
Bulunan	77.87	10.18	2.47
Hesaplanan	77.75	10.28	2.77



(16)

(16) Bileşğinin Element Analizi Sonuçları

	C	H	N
Bulunan	50.52	11.44	8.87
Hesaplanan	51.30	6.89	9.97

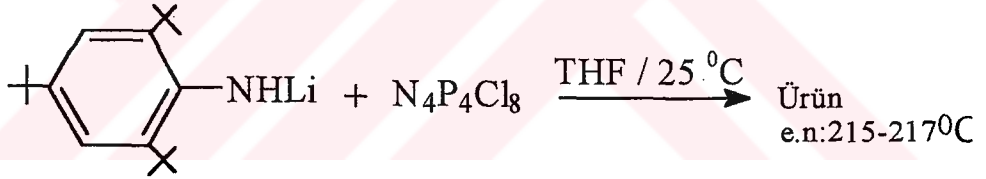
2.3.4. Lityum (2,4,6-Tri-*Tert*-Bütülfenil)-amitin Trimer İle Etkileştirilmesi:

THF (15 mL) de çözülen lityum (2,4,6-tri-*tert*-bütülfenil)-amit (0.644 g; 2.46 mmol), THF de çözülen trimer (0.85 g; 2.45 mmol) üzerine damla damla ilave edildi. İki gün oda sıcaklığında karıştırıldı. İki saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Ancak bu sürenin sonunda hiç tuz oluşmadığı gözlemlendi. Bu durumda trimerin lityum (2,4,6-tri-*tert*-bütülfenil)-amit ile reaksiyon vermediği düşünüldü. T.l.c ile kontrol edildi. Trimerin (1) değişmeden kaldığı gözlemlendi.

2.3.5. Lityum (2,4,6-Tri-*Tert*-Bütülfenil)-amitin Tetramer İle Etkileştirilmesi:

0.8 g; (3.05 mmol) 2,4,6-tri-*tert*-bütülanilin yaklaşık 10 mL THF içinde çözüldü. Üzerine 4.6 ml 0.66 M BuⁿLi ilave edildi. Yaklaşık 10 saat karıştırıldı. Daha sonra 10 mL THF de çözülen N₄P₄Cl₈ (1.41 g; 3.05 mmol) üzerine hazırlanan tuz çözeltisi damla damla ilave edildi. Başlangıçta renk kırmızı idi. Sonra renk sarardı. Karışım oda sıcaklığında beş gün karıştırıldı. 12 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Sonra çöken tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntünün çözücüsü vakumda uzaklaştırıldıktan sonra *n*-hekzan ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. Hekzanda kristallenen kısım ayrıldı. Süzüntü yeniden kristallendirildi. Süzüntüden katı bir bileşik elde edildi. E.n: 215-217 °C

Ancak bu bileşiğin element analizi incelendiğinde beklenen hiç bir yapı ile uyum göstermediği görüldü. (Bulunan C: % 63.66, H: % 10.31 ve N: % 3.79).



3.SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Birinci bölümden de anlaşıldığı gibi fosfazenlerin değişik amin ve alkollerle olan reaksiyonları ayrıntılı olarak incelenmesine karşın fenollerle olan reaksiyonları ayrıntılı olarak incelenmemiştir.

Fenoksi sübstitüe fosfazenlerin sentezinde başvurulan ana yöntem; öncelikle fenolün sodyum tuzunun hazırlanmasıdır. 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevlerinin diğer fenol türevlerinden daha az asidik olmaları sebebiyle tuz oluştururken kuvvetli baz kullanılması gerekir. Bu nedenle metalik sodyum, sodyum hidrür gibi kuvvetli bazlarla fenollerin tuzları hazırlanır. Daha sonra hazırlanan tuz fosfazenlerle etkileştirilir.

Bu yöntemlerle yüksek verimde fenoksi sübstitüe fosfazen türevleri sentez edilmektedir. Normal fenollerle tamamen sübstitüe olmuş fosfazen bileşikleri sentezlenirken, sterik engelli fenollerle tam sübstitüsyon mümkün olmamaktadır. Çalışmalarımız sırasında kullandığımız 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevleri (4a, 4b, 4c) ile oktaklorosiklotetrafosfazatetraen (tetramer) (2), bileşiği monosübstitüe ürün verirken, P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (3), disübstitüe ürün vermektedir. Bu ligantlarla (2) ve (3) bileşikleri değişik mol oranlarında etkileştirilmiş olmasına karşın bu fosfazenlere daha fazla ligandın bağlanması mümkün olmadı.

Tetramer (2), ile 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevleri (1:1), (1:2) ve (1:4) oranlarında etkileştirilirken, P-Trikloro-N-Diklorofosforilmonofosfazen (3), ile 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevleri (1:1), (1:2), (1:5) ve (1:10) oranlarında etkileştirildi.

Fosfazenlerle 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevleri (1:1) mol oranlarında etkileştirilirken reaksiyonlar oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Ligandın aşırısı kullanıldığında reaksiyon karışımı 12 saat geri soğutucu altında ısıtıldı.

Bu tez kapsamı içinde incelenen konuları başlıca iki başlık altında toplayabiliriz:

- 1) 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevleri ile olan reaksiyonlar
- 2) 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin ile olan reaksiyonlar

Bu çalışmada 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevlerinin tetramer (2) ve düz zincirli fosfazen (3), ile etkileştirilmesi neticesinde 5 yeni bileşik (8,9,10,11,12) sentezlenirken, 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin ile 2 yeni bileşik (15,16) sentezlendi.

Yapılan bu çalışmalarda amaç 2,6-di-*tert*-bütilfenol türevleri ve 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin ile fosfazenlerin (2), (3) reaksiyonlarını incelemek, reaksiyon şartlarını belirlemek ve oluşan yeni bileşiklerin yapılarını aydınlatmaktır.

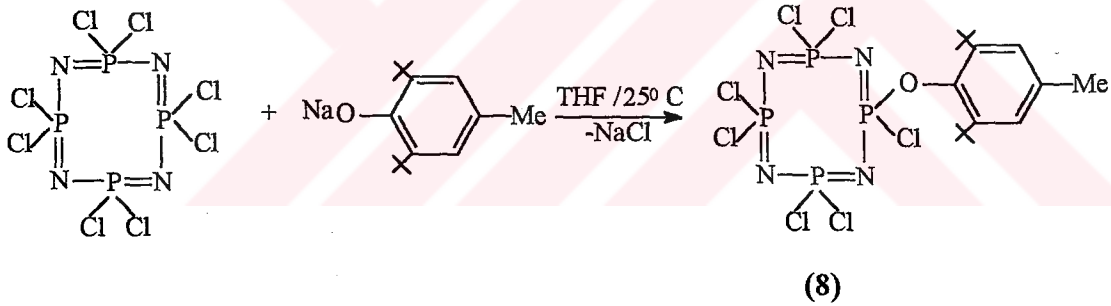
Yapılan çalışmaların, tuz hazırlama basamağının basitliği, reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleşmesi gibi üstün yanları vardır.

3.1 2,6-Di-*Tert*-Bütilfenol Türevleri İle Olan Reaksiyonlar:

3.1.1 2,6-Di-*Tert*-Bütil-4-Metilfenol İle Yapılan Reaksiyonlar:

3.1.1.1 2,6-Di-*Tert*-Bütil-4-Metilfenolün Tetramer İle Etkileştirilmesi:

2,6-Di-*tert*-bütil-4-metilfenolün; 25° C'da THF içerisinde metalik sodyum ile sodyum tuzu hazırlandıktan sonra tetramer ile etkileştirildi. Bu reaksiyonun neticesinde mono süstitüe bir ürün ele geçti (8).

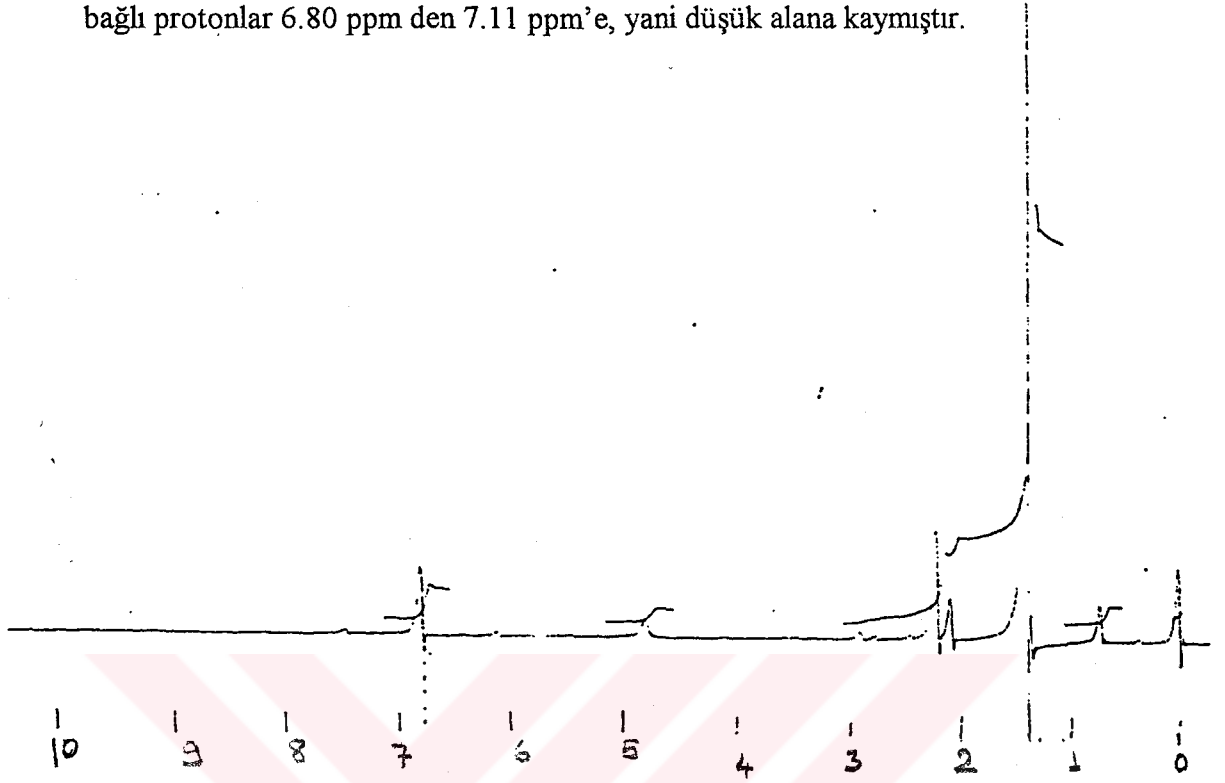


Bu bileşiğin (8) daha önce açıklanan⁷² yapısı ¹H NMR, ³¹P NMR, ¹³C NMR, kütle spektrometresi ve x-ışını kırınım yöntemleri kullanılarak tayin edildi.

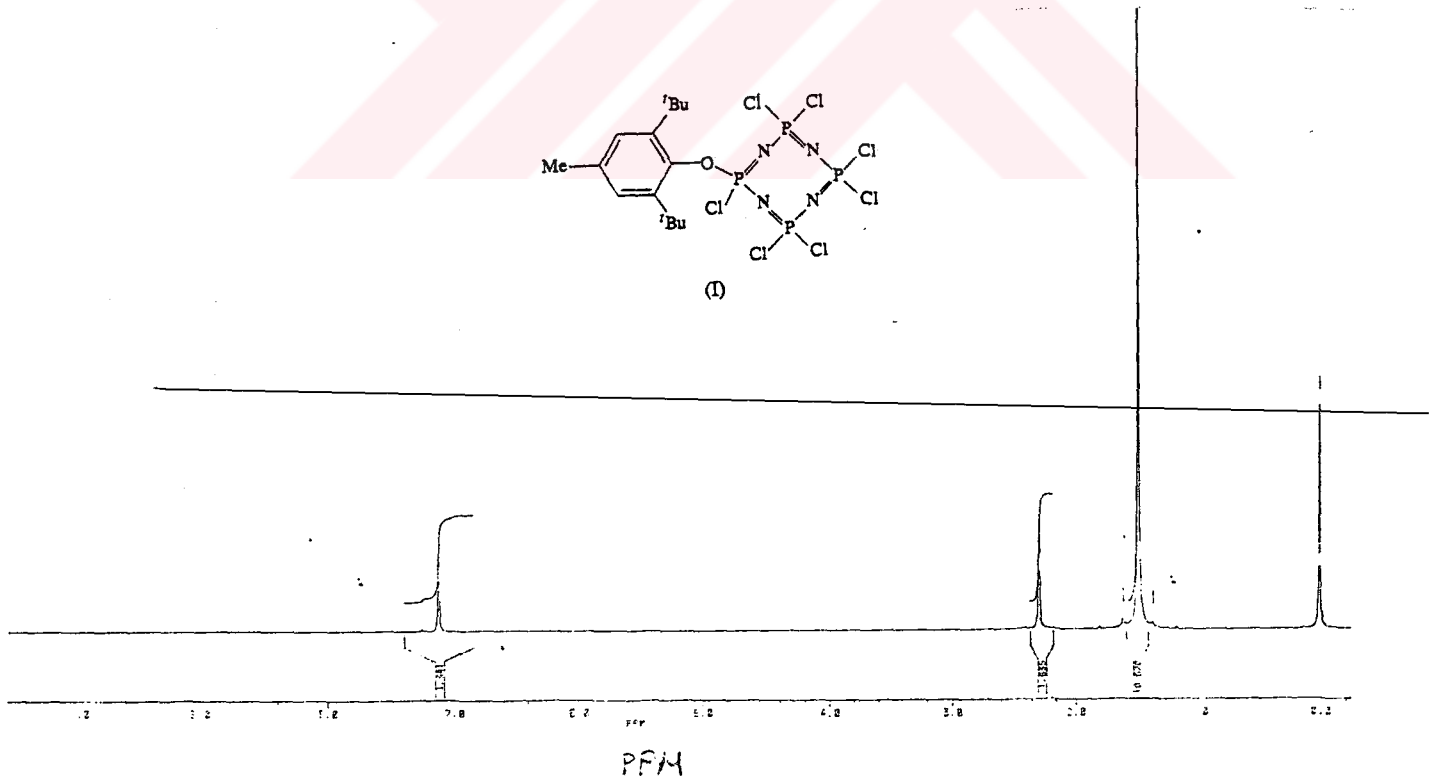
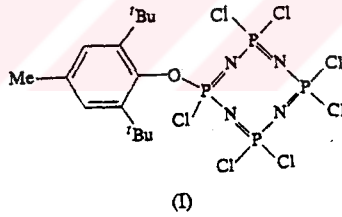
Bileşiğin (8) ¹H NMR spektrumu (CDCl₃) incelendiğinde (Şekil3.2) aromatik halkaya 2,6-konumundan bağlı *tert*-bütil protonları δ = 1.48 ppm'de bir singlet, aromatik halkaya 4-konumundan bağlı metil protonları δ = 2.29 ppm'de bir singlet, aromatik halka protonları ise δ = 7.11 ppm'de bir singlet vermektedir.

Bu spektrum 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenol (BHT) ün spektrumu Şekil 3.1 ile karşılaştırıldığında; 4.79 ppm'deki hidroksil protonuna ait pik kaybolurken, *tert*-bütil-grubuna ait pik 1.43 ppm'den 1.48 ppm'e, yani düşük alana, aromatik halkaya bağlı

metil protonları 2.23 ppm' den 2.29 ppm'e, yani düşük alana ve aromatik halkaya bağlı protonlar 6.80 ppm den 7.11 ppm'e, yani düşük alana kaymıştır.

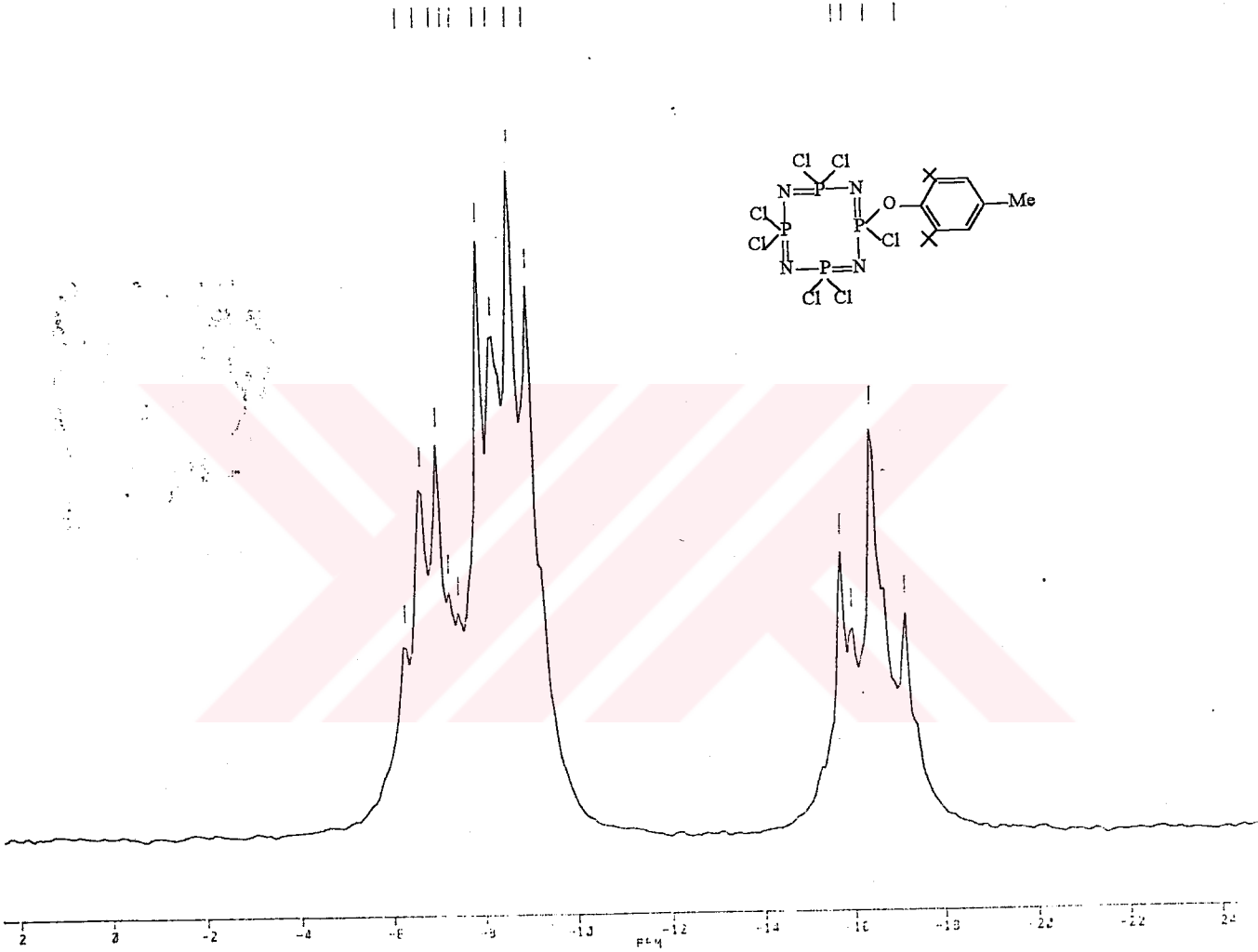


Şekil.3.1.2,6-Di-*tert*-bütil-4-metilfenolün ^1H NMR spektrumu



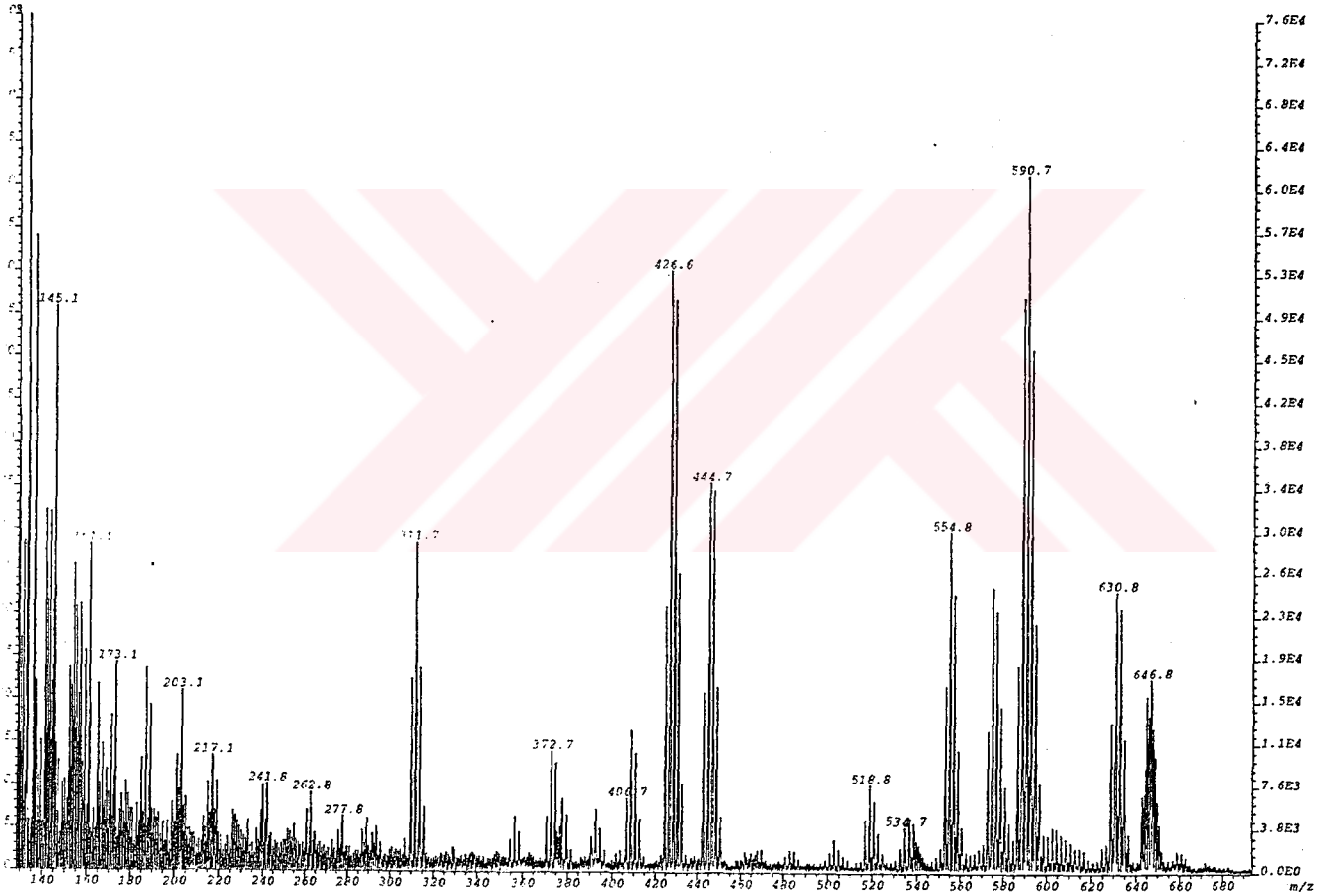
Şekil.3.2. (8) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu

(8) Bileşiminin ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.4) $\delta = -17.19$ ppm'de (*t*, $J = 116$ Hz) de (PClOAr) grubuna ait bir pik, $\delta = -9.04$ ppm'de (*m*, $J = 63.44$ Hz) ise (POArCl) grubuna komşu PCl_2 grubuna ait multipler bir pik, $\delta = -7.96$ ppm'de (*d*, $J = 40$ Hz) ise diğer PCl_2 grubuna ait dublet pik bulunmaktadır.



Şekil.3.4 (8) Bileşiminin ^{31}P NMR spektrumu

(8) Bileşiğine ait kütle spektrumunda moleküler iyon piki (M^+) 647, moleküler iyondan bir ($Me+H$) grubunun ayrılmasıyla oluşan iyonun ait 631, moleküler iyondan (Bu^t-H) grubunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 590.7, yapıdan bir klor atomunun ayrılması ile oluşan iyonun ait 554.8, bir başka klor atomunun ayrılması ile 518.8, moleküler iyondan ($OAr + H$) grubunun ayrılması ile 426.6 da bir pik bulunmaktadır.

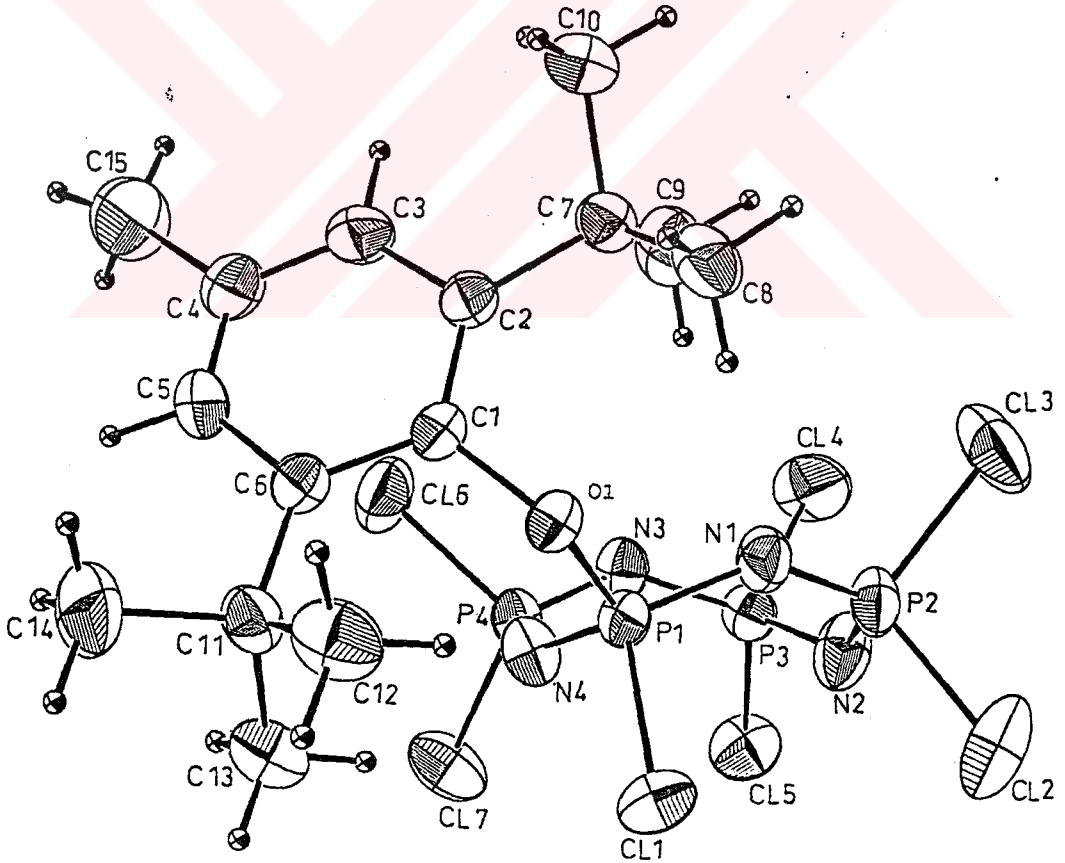


Şekil.3.5 (8) Bileşiğinin Kütle spektrumu

Tablo 3.1 (8) Bileşiğine Ait Kütle Parçalanma Şeması

Bileşik No	Kütle Parçalanmaları ve Şiddetleri
8	647 (23, M^+); 631 (35, $[M-16]^+$); 591(83, $[M-56]^+$); 555 (42, $[M-92]^+$); 445 (49, $[M-202]^+$); 427 (72, $[M-220]^+$); 312 (40, $[M-335]^+$); 161 (38, $[M-485]^+$); 145 (67, $[M-502]^+$)

Bu bileşiğin yapısı X-ışını kırınım yöntemiyle de aydınlatıldı.



Şekil .3.6 (8) Bileşiğinin X-ışını yapısı

(8) Bileşiminin x-ışını verileri incelendiğinde; P-N-P bağ açıları $133.6 (2)^{\circ}$ den $139.3 (2)^{\circ}$ ye değişir [ortalama $135.8 (2)^{\circ}$ dir]. N-P-N açılarındaki değişme azdır. $119.3 (1)^{\circ}$ den $121.4 (1)^{\circ}$ ye değişmektedir [ortalama $120.7 (1)^{\circ}$ dir]. Trimerik fosfazenlerde endosiklik (N-P-N) açıları azalırken, endosiklik (R-P-Cl) açıları artar.

Tablo 3.2 (8) Bileşiğine ait bağ uzunlukları ve açılar, parantez içinde standart sapmaları ile görülmektedir.

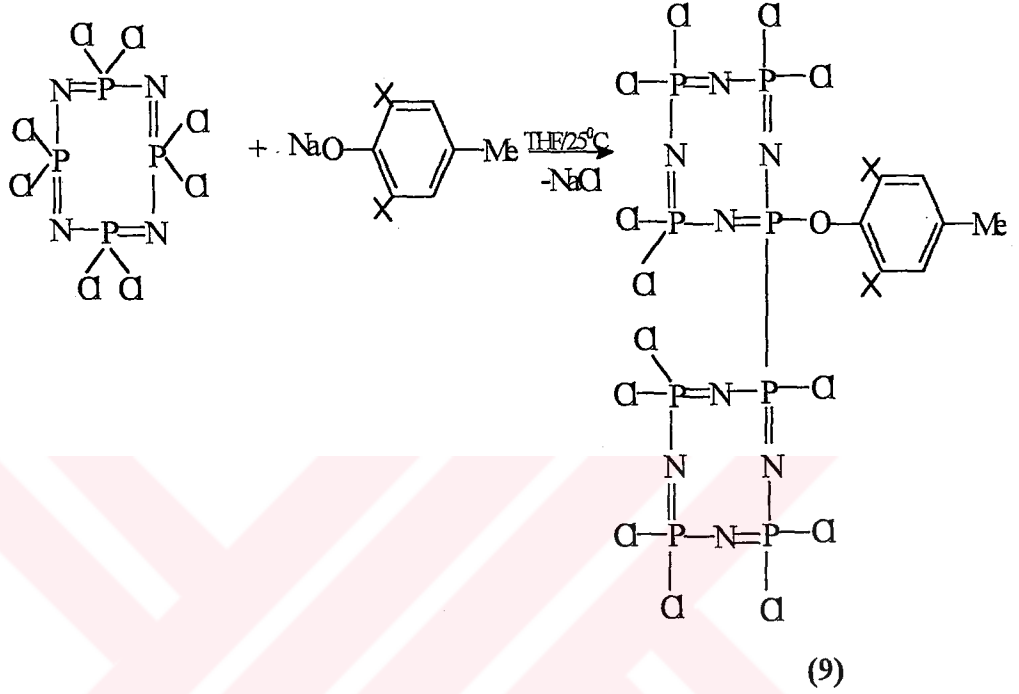
a) Bağlar (Å°)

CL1	-	P1	2.005 (1)	O1	-	C1	1.434 (3)
CL2	-	P2	1.989 (1)	C1	-	C2	1.401 (3)
CL3	-	P2	1.983 (1)	C1	-	C6	1.408 (4)
CL4	-	P3	1.981 (1)	C2	-	C3	1.395 (4)
CL5	-	P3	1.983 (1)	C2	-	C7	1.546 (4)
CL6	-	P4	1.991 (1)	C3	-	C4	1.370 (5)
CL7	-	P4	1.996 (1)	C4	-	C5	1.382 (4)
P1	-	O1	1.574 (2)	C4	-	C15	1.524 (5)
P1	-	N1	1.562 (3)	C5	-	C6	1.392 (4)
P1	-	N4	1.559 (2)	C6	-	C11	1.540 (4)
P2	-	N1	1.556 (3)	C7	-	C8	1.530 (4)
P2	-	N2	1.556 (3)	C7	-	C9	1.538 (5)
P3	-	N2	1.558 (2)	C7	-	C10	1.535 (4)
P3	-	N3	1.559 (3)	C11	-	C12	1.530 (4)
P4	-	N3	1.563 (3)	C11	-	C13	1.528 (4)
P4	-	N4	1.549 (2)	C11	-	C14	1.547 (5)

b) Açılar (°)

CL1 - P1 - O1	101.0 (1)	CL7 - P4 - N4	106.4 (1)
CL1 - P1 - N1	107.0 (1)	N3 - P4 - N4	121.4 (1)
CL1 - P1 - N4	107.6 (1)	P1 - O1 - C1	124.0 (1)
O1 - P1 - N1	108.7 (1)	P1 - N1 - P2	136.0 (1)
O1 - P1 - N4	111.5 (1)	P2 - N2 - P3	133.6 (2)
N1 - P1 - N4	119.3 (1)	P3 - N3 - P4	134.3 (1)
CL2 - P2 - CL3	102.7 (1)	P1 - N4 - P4	139.3 (2)
CL2 - P2 - N1	110.8 (1)	O1 - C1 - C2	118.4 (2)
CL2 - P2 - N2	104.7 (1)	O1 - C1 - C6	117.7 (2)
CL3 - P2 - N1	105.8 (1)	C2 - C1 - C6	123.8 (2)
CL3 - P2 - N2	110.0 (1)	C1 - C2 - C3	115.3 (2)
N1 - P2 - N2	121.3 (1)	C1 - C2 - C7	127.1 (2)
CL4 - P3 - CL5	102.7 (1)	C3 - C2 - C7	117.6 (2)
CL4 - P3 - N2	110.9 (1)	C2 - C3 - C4	122.9 (2)
CL4 - P3 - N3	105.0 (1)	C3 - C4 - C5	118.4 (3)
CL5 - P3 - N2	104.9 (1)	C3 - C4 - C15	121.3 (3)
CL5 - P3 - N3	111.2 (1)	C5 - C4 - C15	120.3 (3)
N2 - P3 - N3	120.7 (1)	C4 - C5 - C6	123.1 (3)
CL6 - P4 - CL7	102.5 (1)	C1 - C6 - C5	114.8 (2)
CL6 - P4 - N3	105.3 (1)	C1 - C6 - C11	125.8 (2)
CL6 - P4 - N4	109.2 (1)	C5 - C6 - C11	119.3 (3)
CL7 - P4 - N3	110.6 (1)	C2 - C7 - C8	113.7 (2)
C2 - C7 - C9	109.8 (2)	C6 - C11 - C13	112.5 (3)
C2 - C7 - C10	109.4 (2)	C6 - C11 - C14	110.3 (2)
C8 - C7 - C9	110.8 (3)	C12 - C11 - C13	109.8 (2)
C8 - C7 - C10	105.3 (2)	C12 - C11 - C14	105.3 (3)
C9 - C7 - C10	107.5 (2)	C13 - C11 - C14	107.1 (2)
C6 - C11 - C12	111.5 (2)		

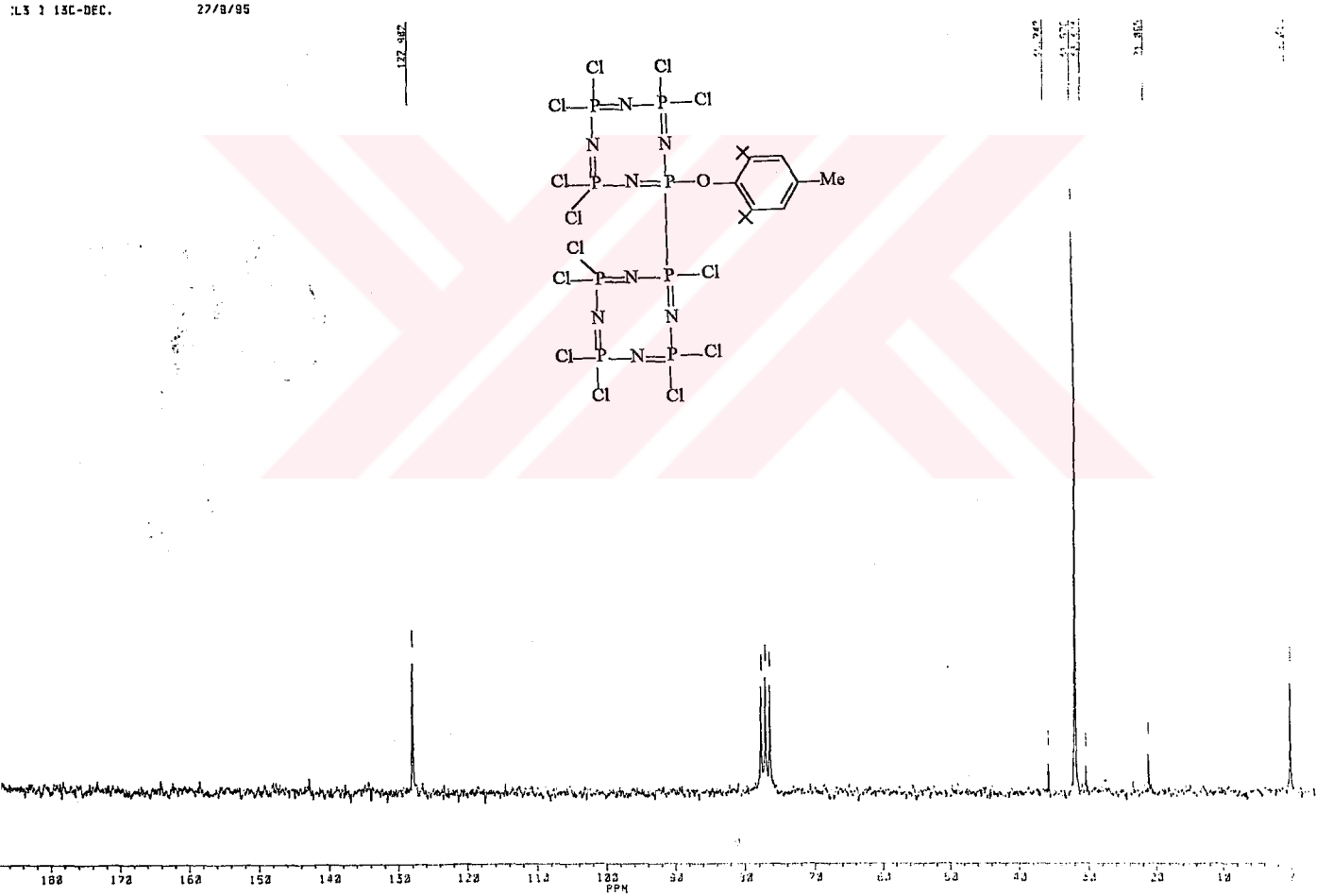
Bu reaksiyonda ikinci bir ürün (9) daha elde edilmiştir. Bu üründe yapısı elemental analiz, ^1H NMR, ^{31}P NMR, ^{13}C NMR spektrumu teknikleri kullanılarak tayin edildi.



(9) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; (Şekil 3.7) aromatik halkaya 2,6-konumundan bağlı *tert*-bütil protonları $\delta = 1.48$ ppm'de bir dublet, aromatik halkaya 4- konumundan bağlı metil protonları $\delta = 2.28$ ppm'de bir singlet, aromatik halka protonları ise $\delta = 7.12$ ppm'de bir singlet pik vermektedir.

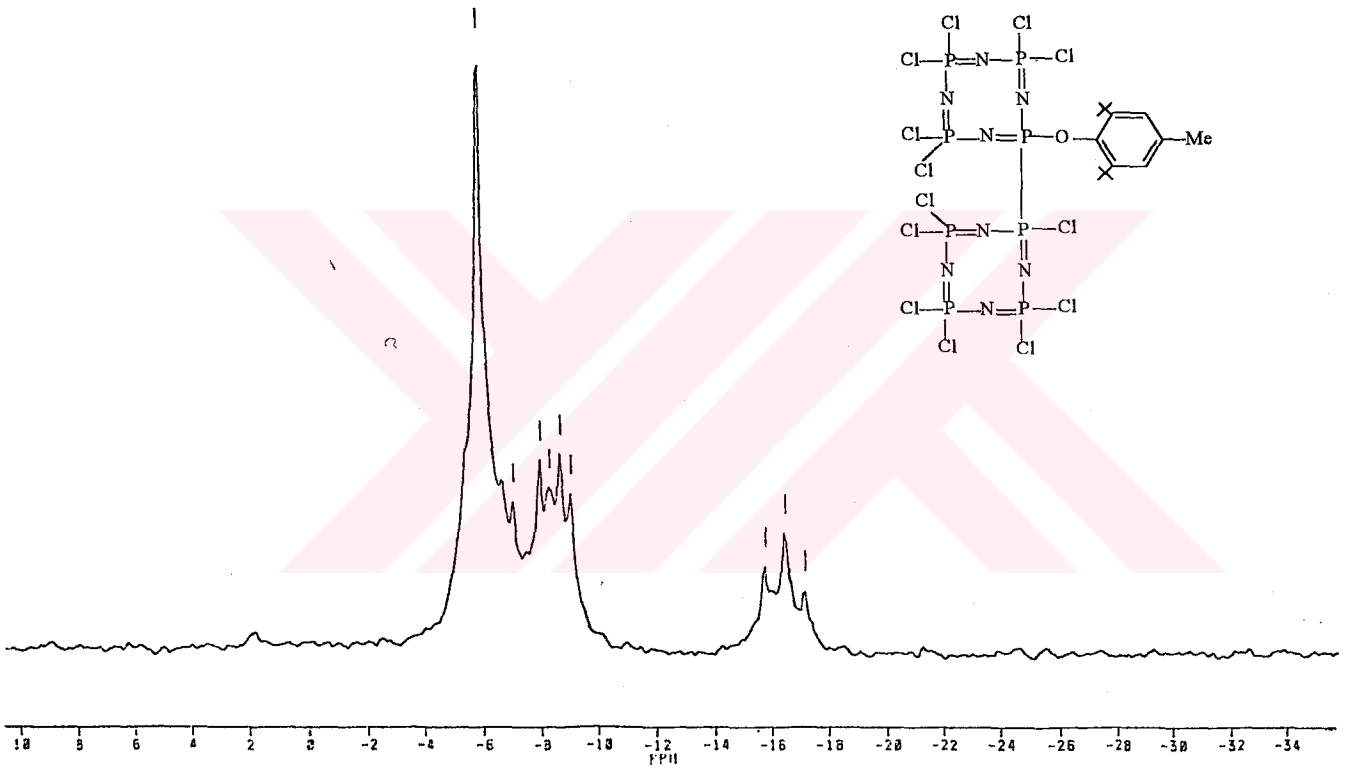
Bu spektrum (BHT) nin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.1) ile karşılaştırıldığında, $\delta = 4.79$ ppm'deki hidroksil protonuna ait pik kaybolurken, *tert*-bütil grubuna ait pik 1.43 ppm'den 1.48 ppm'e yani düşük alana, aromatik halkaya bağlı metil protonları 2.23 ppm den 2.28 ppm e yani düşük alana ve aromatik halkaya bağlı protonlar ise 6.80 ppm'den 7.12 ppm'e yani daha düşük alana kaymıştır.

Bu bileşiğin (9) ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde; $\delta = 21.06$ ppm'de *p*-konumundaki *tert*-bütil grubunda bulunan metil karbonlarına ait bir pik, $\delta = 30.32$ ppm'de *p*-konumundaki *tert*-bütil grubunda bulunan metil karbonlarının bağlandığı karbona (CCH_3)₃ ait bir pik, $\delta = 31.87$ ppm'de 2,6-konumundaki *tert*-bütil gruplarında bulunan metil karbonlarına ait bir pik, $\delta = 35.74$ ppm'de 2,6-konumundaki *tert*-bütil gruplarında bulunan metil karbonlarının bağlandığı karbona ait bir pik, $\delta = 127.90$ ppm'de ise aromatik halka karbonlarına ait bir pik bulunmaktadır.



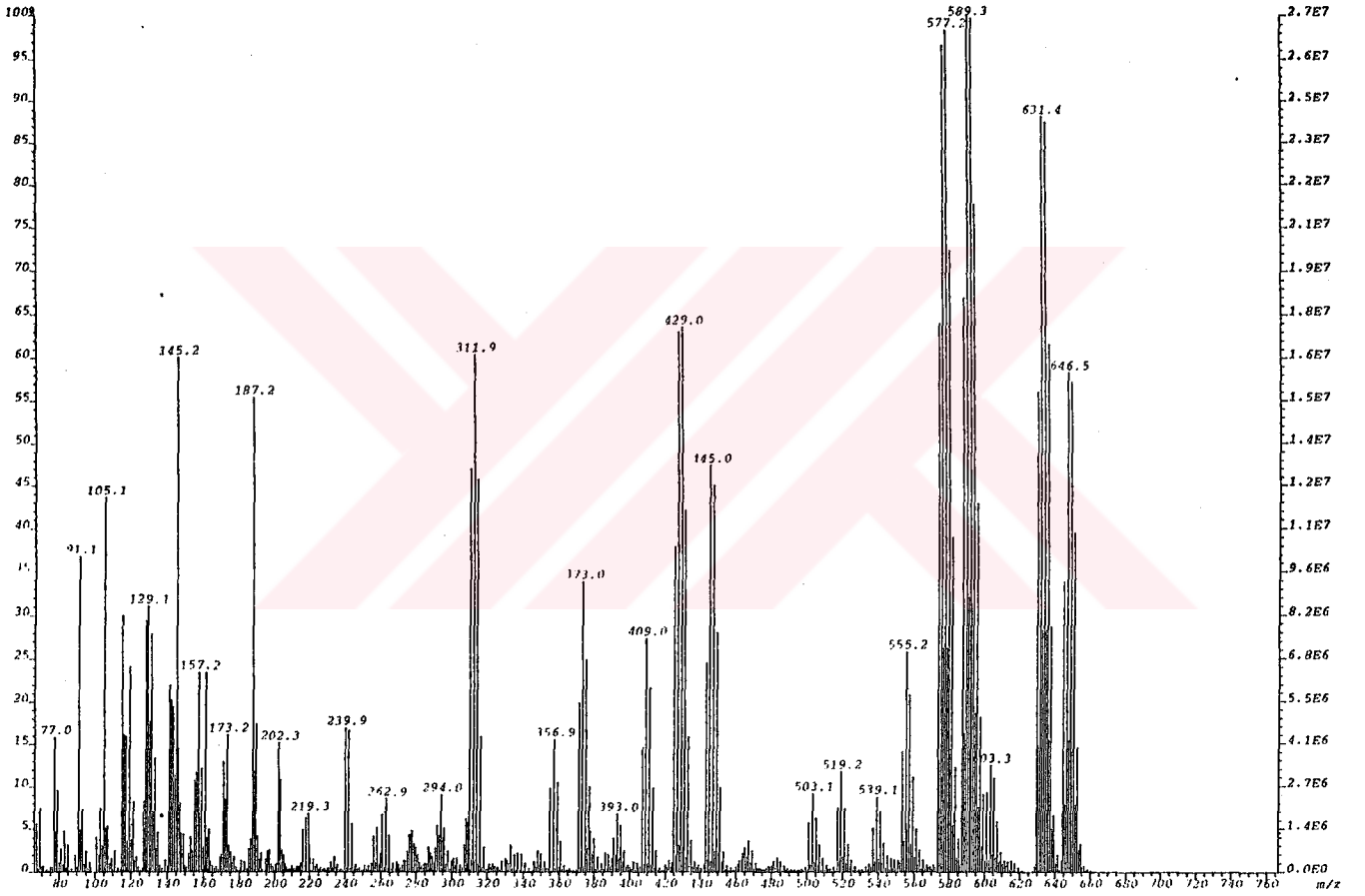
Şekil.3.8 (9) Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu

Bu bileşimin (9) ^{31}P NMR spektrumu incelendiğinde $\delta = -17.17$ ppm (*t*, $J=116$ Hz) de POAr grubuna ait triplet bir pik, $\delta = -9.03$ ppm (*m*, $J=255$ Hz) de PCl_2 grubuna ait multipler bir pik ve $\delta = -5.87$ ppm'de ise diğer fosfazen halkasındaki fosforlara ait singlet bir pik bulunmaktadır.



Şekil 3.9.(9) Bileşiminin ^{31}P NMR spektrumu

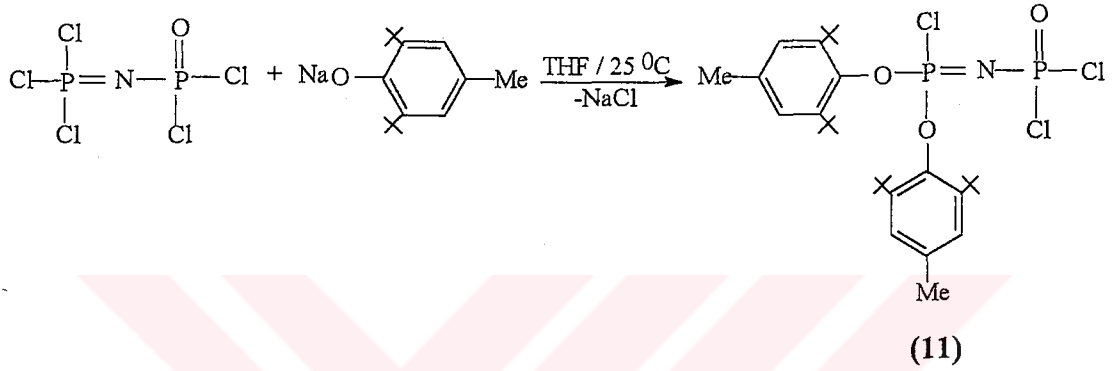
(9) Bileşiminin kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon pikinin gözlenmediği anlaşılmaktadır. Bu bileşimin kütle spektrumu EI yöntemi ile alındığı için muhtemelen bir parçalanma olmuştur. Bu bileşimin kütle spektrumu (Şekil 3.10) incelendiğinde 646.5 m/z de gözlenen pik molekülün muhtemelen parçalandığını gösterir. Bu iyondan bir CH₃ grubunun ayrılması ile 631.4 de bir pik, bir Bu^t grubunun ayrılması ilede 589.3 de bir pik gözlenmektedir.



Şekil.3.10 (9) Bileşiminin Kütle Spektrumu

3.1.1.1.2 2,6-di-*tert*-4-metilfenol + P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazenin (3) etkileştirilmesi:

Sodyum 2,6-di-*tert*-bütül-4-metilfenoksit ile (3) bileşiği değişik oranlarda (1:1), (2:1), (5:1), (10:1) etkileştirildi. Yapılan bu reaksiyonlar sonucunda disüstitüsyon ürününün (11) dışında ürün elde edilemedi.



Tablo 3.3 8, 9, 11 Bileşiklerine Ait Fiziksel Veriler

Bileşik No	e.n. °C	Verim (%)	Element Analizi (%)		
			Bulunan (Hesaplanan)		
			C	H	N
8	124-126	57	27.69	3.44	8.52
			(27.82)	(3.58)	(8.65)
9	110-114	27	15.55	1.96	9.93
			(16.19)	(2.07)	(10.07)
11	196-199	67	56.50	7.69	1.94
			(56.55)	(7.22)	(2.19)

Ele geçen bu yeni bileşiğin (11) ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.11) incelendiğinde; $\delta = 1.50$ ppm'de *tert*-bütil grubu hidrojenlerine ait singlet bir pik, $\delta = 2.29$ ppm'de *para*-konumundaki metil protonlarına ait singlet pik ve $\delta = 7.26$ ppm'de aromatik halka protonlarına ait singlet bir pik görülmektedir.

Bu spektrum BHT nin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.1) ile karşılaştırıldığında; $\delta = 4.79$ ppm'de bulunan hidroksil protonuna ait pik kaybolurken, *tert*-bütil grubu hidrojenlerine ait pik 1.43 ppm'den 1.50 ppm'e, metil grubuna ait protonlar 2.23 ppm'den 2.29 ppm'e ve aromatik halka protonları 6.80 ppm den 7.26 ppm'e yani düşük alana kaymıştır.

(11) Bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.12) incelendiğinde; $\delta = 20.91$ ppm'de *para* konumundaki metil grubuna ait bir pik; $\delta = 32.56$ ppm'de 2,6-konumundaki *tert*-bütil gruplarında bulunan metil karbonlarına ait bir pik; $\delta = 36.08$ ppm'de *tert*-bütil gruplarındaki metil karbonlarının bağlandığı $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ karbona ait bir pik; $\delta = 128.81$ ppm'de 2,6-konumundaki aromatik halka karbonlarına ait bir pik; $\delta = 134.96$ ppm'de 4-konumundaki aromatik halka karbonlarına ait bir pik; $\delta = 142.75$ ppm'de ise 3,5-konumundaki aromatik halka karbonlarına ait bir pik bulunmaktadır.

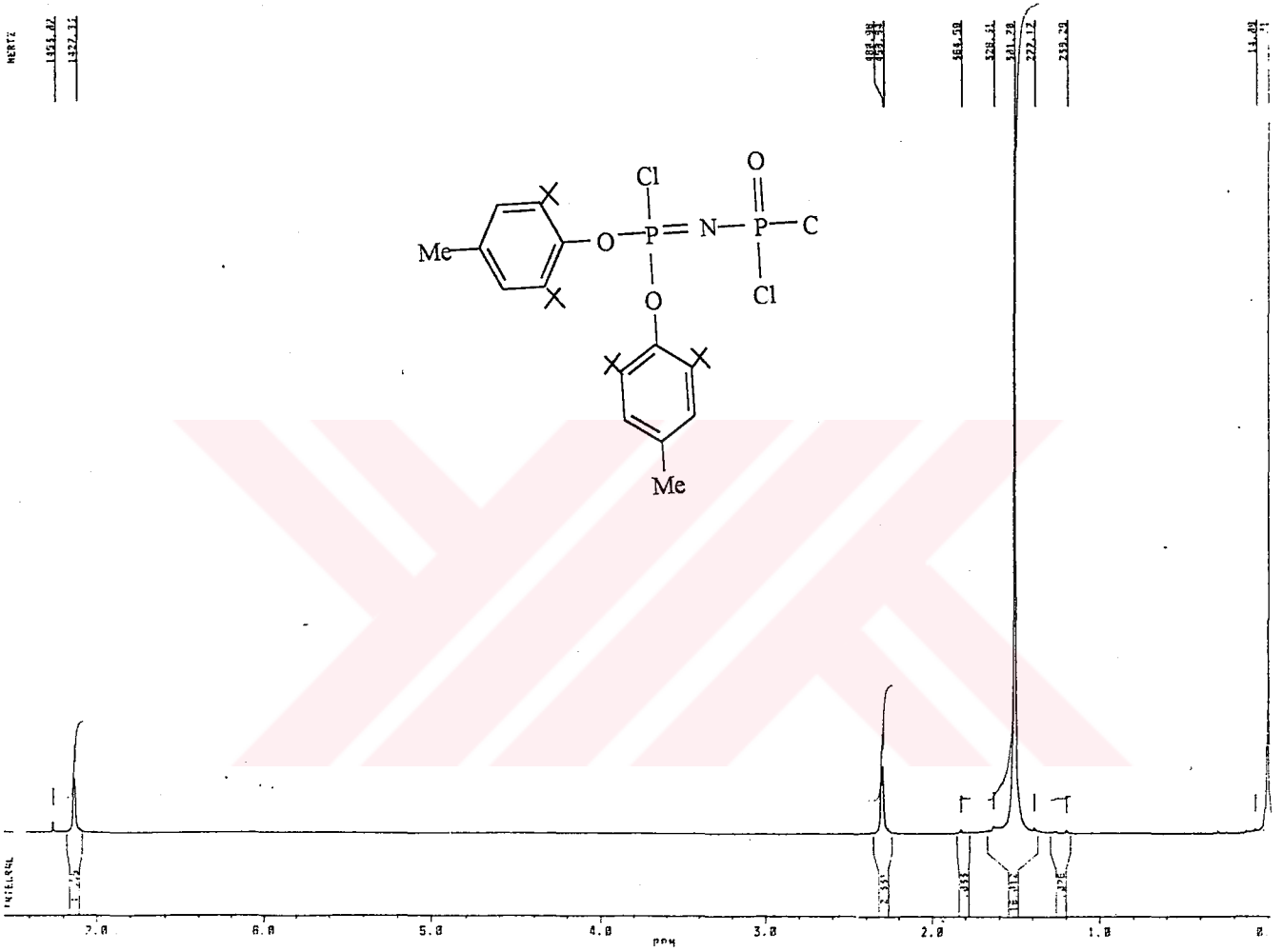
Bileşiğin ^{31}P NMR spektrumu (Şekil 3.13) incelendiğinde $\delta = -16.4$ ppm de ($J= 58.9$) POAr grubuna ait dublet pik gözlenirken, $\delta = -6.99$ ppm de ($J= 58.6$) ise PCl_2 grubuna ait pik gözlenmektedir.

(11) Bileşiğinin FTIR spektrumu (Şekil 3.15) incelendiğinde; $\nu (\text{P-Cl}) 578 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{P=N}) 978 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{C-O}) 1288 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{P-OAr}) 1370 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{C=C}) 1477, 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu (\text{CH aril}) 2900 \text{ cm}^{-1}$ de şiddetli pikler verdiği gözlenmektedir.

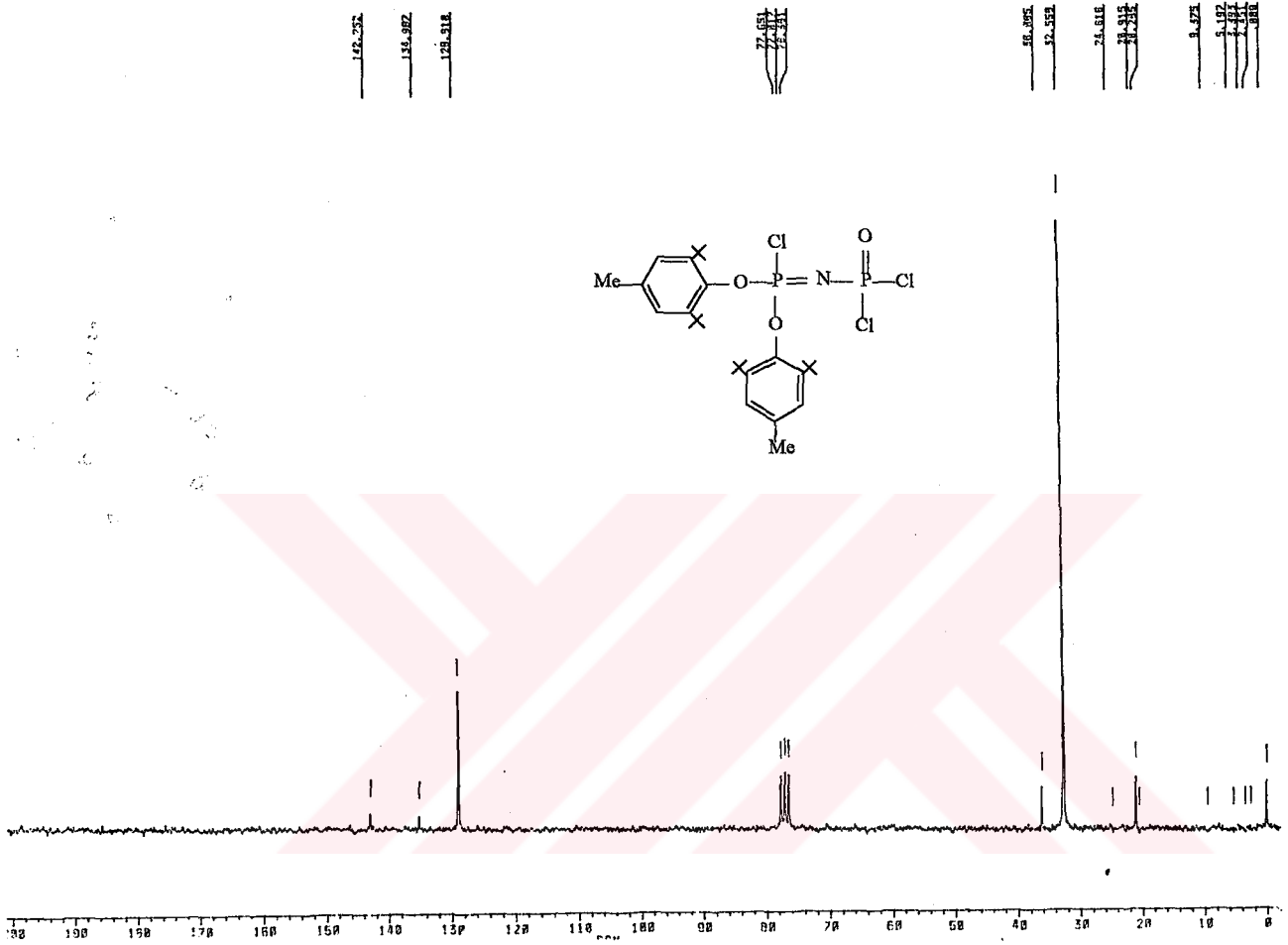
(11) Bileşiğine ait kütle spektrumu (Şekil 3.14) incelendiğinde $m/z= 1273$ de bir pik gözlenmektedir. Bu da yapının muhtemelen dimerleşmiş olabileceğini göstermektedir. Ayrıca $m/z= 636$ da bir pik bulunmaktadır. Bu da dimerleşen ürünün yeniden parçalanarak moleküllere ayrıldığını göstermektedir. Bu yapıdan bir ($\text{Bu}^1\text{-H}$) grubunun ayrılması ile $m/z= 524$ pikleri gözlenmektedir. Bunlar da yapıyı doğrulamaktadır.

Tablo 3.4 9, 10, 11 Bileşiklerine Ait Kütle parçalanma şeması

Bileşik No	Kütle parçalanmaları ve şiddetleri
9	646.5 (60, M ⁺); 631.4 (88, [M-15] ⁺); 589.3 (100, [M-57] ⁺); 577.2 (100, [M-69] ⁺); 312 (60, [M-344] ⁺)
10	687 (45, M ⁺); 672 (47, [M-15] ⁺); 632.7 (76, [M-55] ⁺); 596.7 (40, [M-91] ⁺); 444 (55, [M-243] ⁺)
11	636 (M) ⁺ ; 580, (10, [M-56] ⁺); 524 (58, [M-112] ⁺); 378 (100, [M-258] ⁺), 203 (32, [M-433] ⁺)



Şekil.3.11 (11) Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu



Şekil.3.12. (11) Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu

Tablo 3.5 8,9,11 bileşiklerine ait ^1H NMR Verileri ^a

HALKA				
	Bileşik No	2,6-(CCH ₃) ₃	4-CH ₃	3,5-C-H
8		1.48 (s)	2.29 (s)	7.11 (s)
9		1.48 (s)	2.28 (s)	7.12 (s)
11		1.50 (s)	2.29 (s)	7.26 (s)

^a ^1H NMR (200.05 MHz, CDCl₃+TMS) spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

Tablo 3.6 8, 9, 11 Bileşiklerine ait ^{13}C NMR Verileri ^b

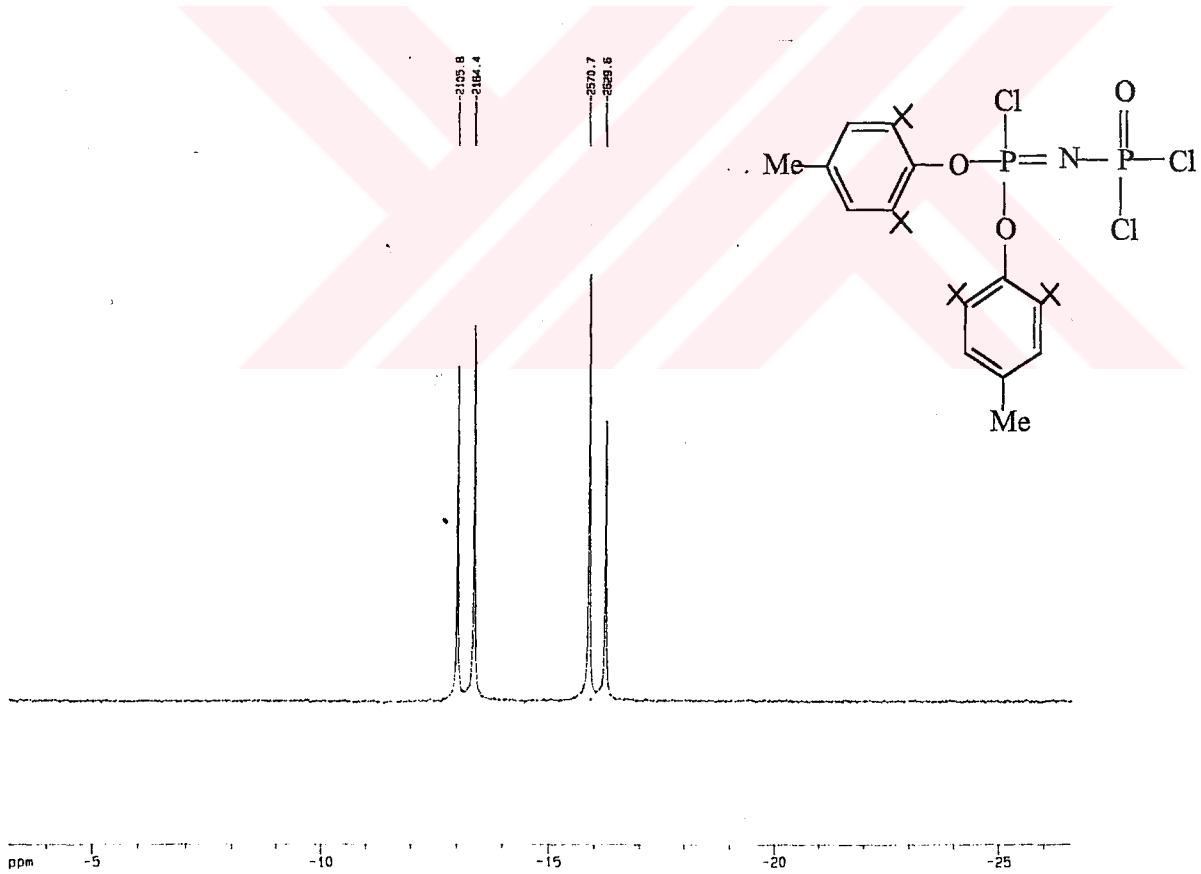
Bileşik No	HALKA				
	2,6-(CCH ₃) ₃	4-CH ₃	3,5-C-H	C-ipso	Diğerleri
8	31.9	35.78	127.5	142.7	134
9	30.32	35.7	127.90	-----	
11	32.56	36.08	128.81	142.75	134.96

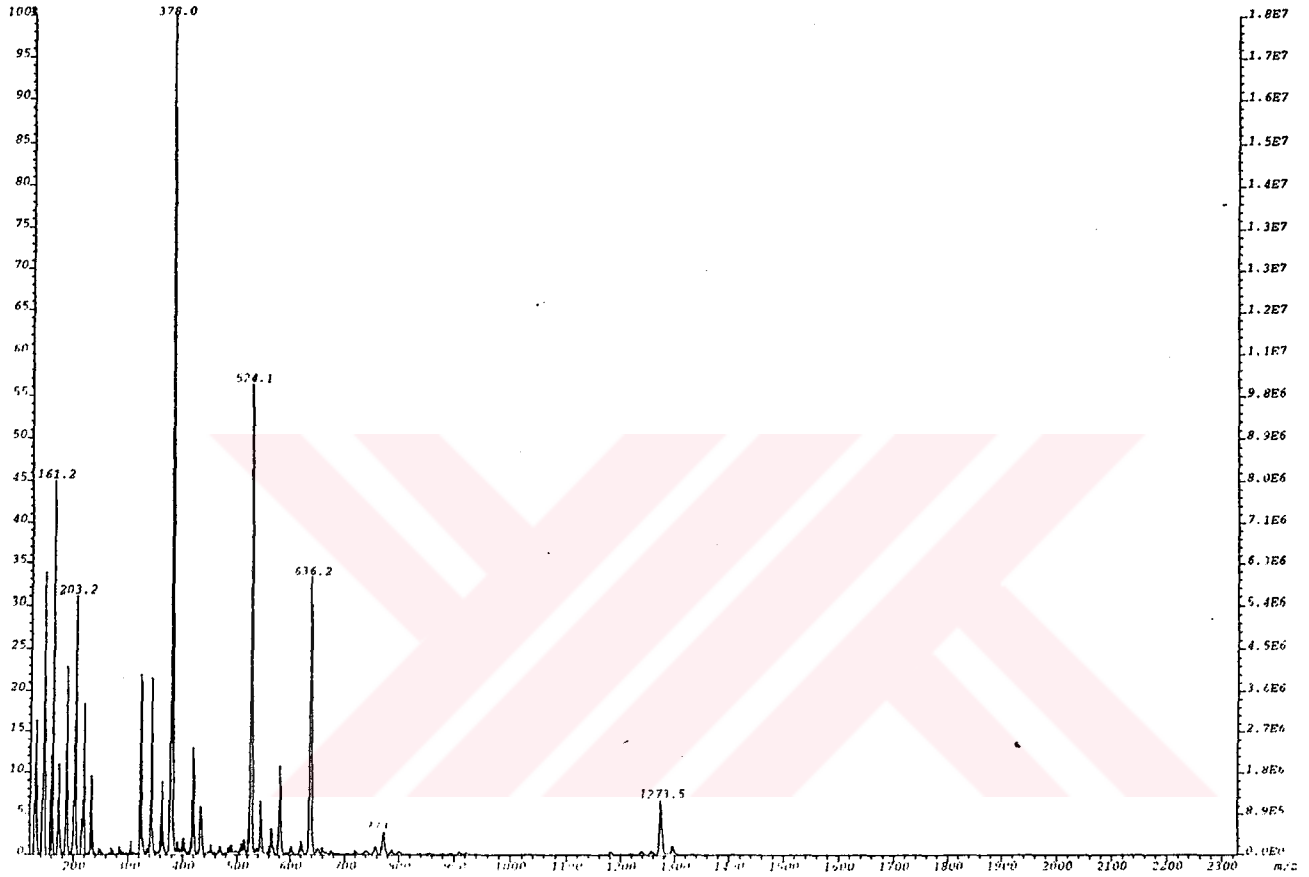
^b ^{13}C NMR (50.30 MHz, CDCl₃+TMS) spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir.

Tablo 3.7 8, 9, 11 Bileşiklerine ait ^{31}P NMR Verileri^c

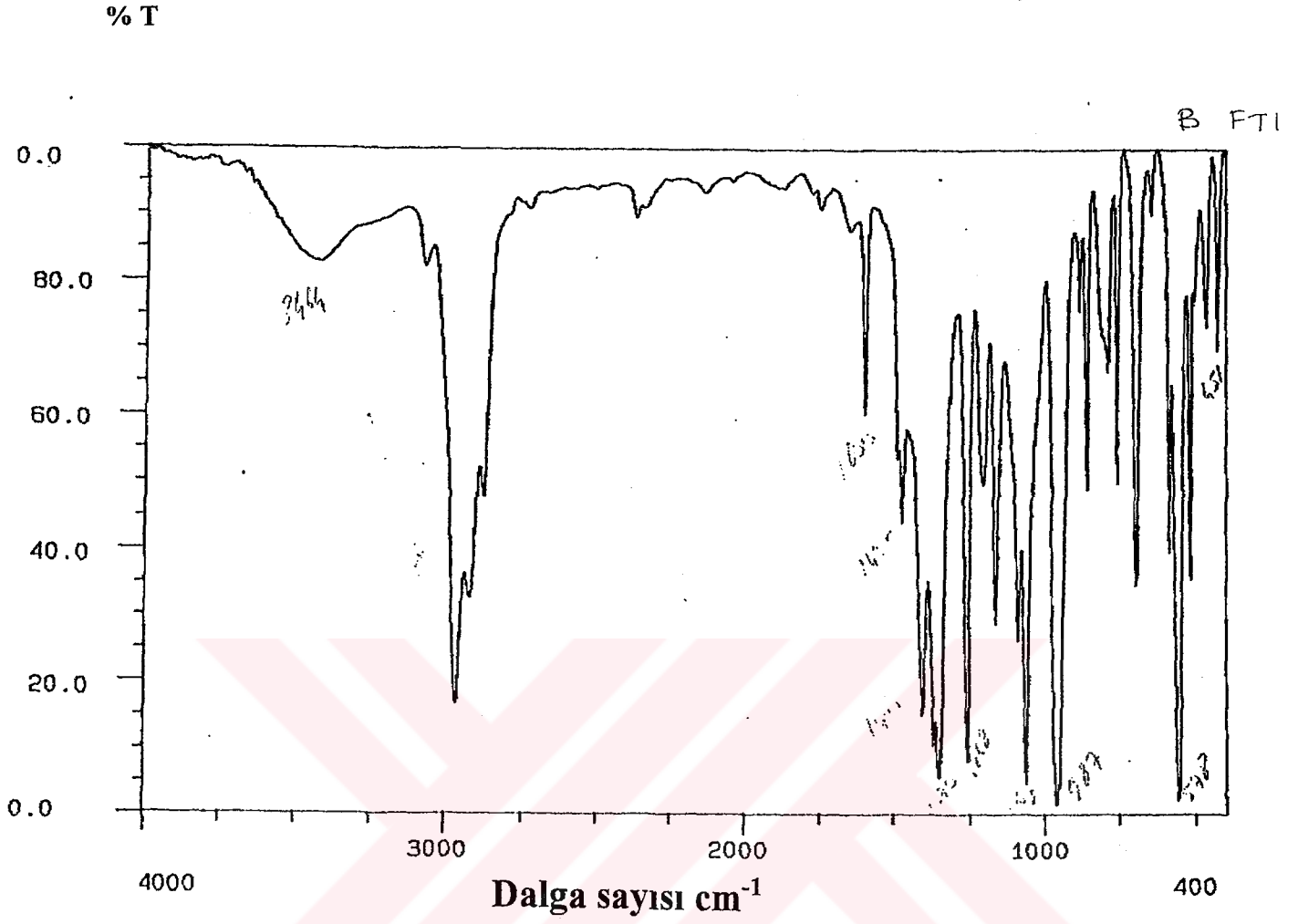
Bileşik No	POAr	PCl	PCl ₂
8	-17.19 (t, J=116 Hz)	----	-9.041 (m, J=221 Hz)
9	-17 (t, J= 116 Hz)	-9.03 (m, J=86.84)	-7.022 (s)
11	-16.4 (d, J= 58.9 Hz)	-----	-6.99 (d, J= 58.6 Hz)

^c ^{31}P NMR (80.984 MHz, $\text{CDCl}_3 + \% 85 \text{H}_3\text{PO}_4$) spektrumundaki kimyasal kayma değerleri ppm olarak verilmiştir. S: singlet, t: triplet, m: multiplet.

Şekil.3.13 (11) Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu



Şekil.3.14 (11) Bileşiğinin Kütle Spektrumu

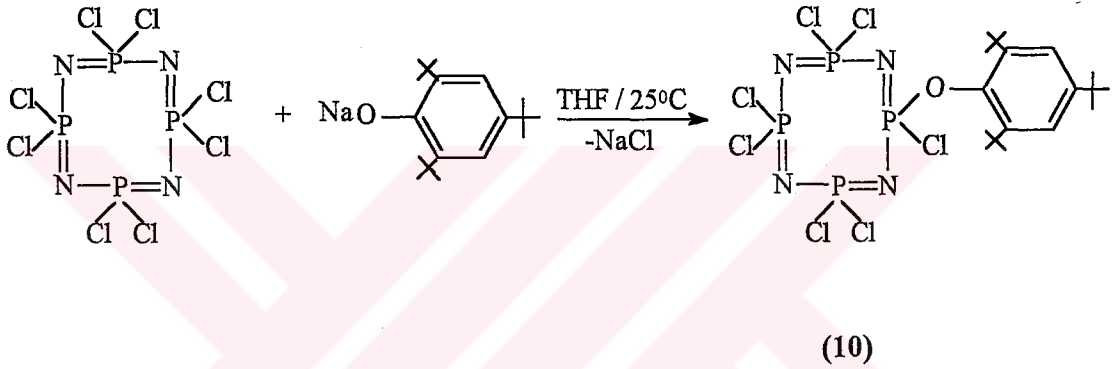


Şekil.3.15 (11) Bileşiminin FTIR Spektrumu

3.1.2 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilfenol İle Yapılan Reaksiyonlar:

3.1.2.1 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilfenol + Tetramer

BHT (**4b**) de olduğu gibi 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenolle (**4c**) de tetramer değişik oranlarda etkileştirildi (1:1), (2:1), (4:1). Ancak yapılan bütün reaksiyonlarda monosüstitüe üründen (**10**) başka bir ürün elde edilemedi. Daha önce yapısı açıklanan⁷³ bu bileşiğin yapısının bu şekilde olduğu ¹H, ¹³C, ³¹P NMR, Kütle spektroskopisi ile tayin edildi.



(**10**) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.16) incelendiğinde; $\delta = 1.28$ ppm'de *para*-konumundaki *tert*-bütil protonlarına ait singlet bir pik, $\delta = 1.49$ ppm'de *o*-konumlarındaki hidrojenlere ait singlet bir pik ve $\delta = 7.32$ ppm'de aromatik halka protonlarına ait singlet pik bulunmaktadır.

Bu spektrum (Şekil 3.16) 2,4,6-tri-*tert*-bütilfenolün ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.17) ile karşılaştırıldığında; (Şekil 4.16) $\delta = 1.32$ ppm'de bulunan *p-tert*-bütil protonlarına ait singlet pik yüksek alana kayarak $\delta = 1.28$ ppm'de bir singlet, aromatik halkaya 2,6-konumundan bağlı *o-tert*-bütil protonlarına ait pik $\delta = 1.48$ ppm'den düşük alana kayarak $\delta = 1.49$ ppm'de singlet bir pik ve $\delta = 7.0$ ppm'de bulunan aromatik halka protonlarına ait singlet pik düşük alana kayarak $\delta = 7.32$ ppm'de bir singlet pik vermektedir. Ayrıca $\delta = 4.83$ ppm'de gözlenen hidroksil grubuna ait pikin ise kaybolduğu görülmektedir.

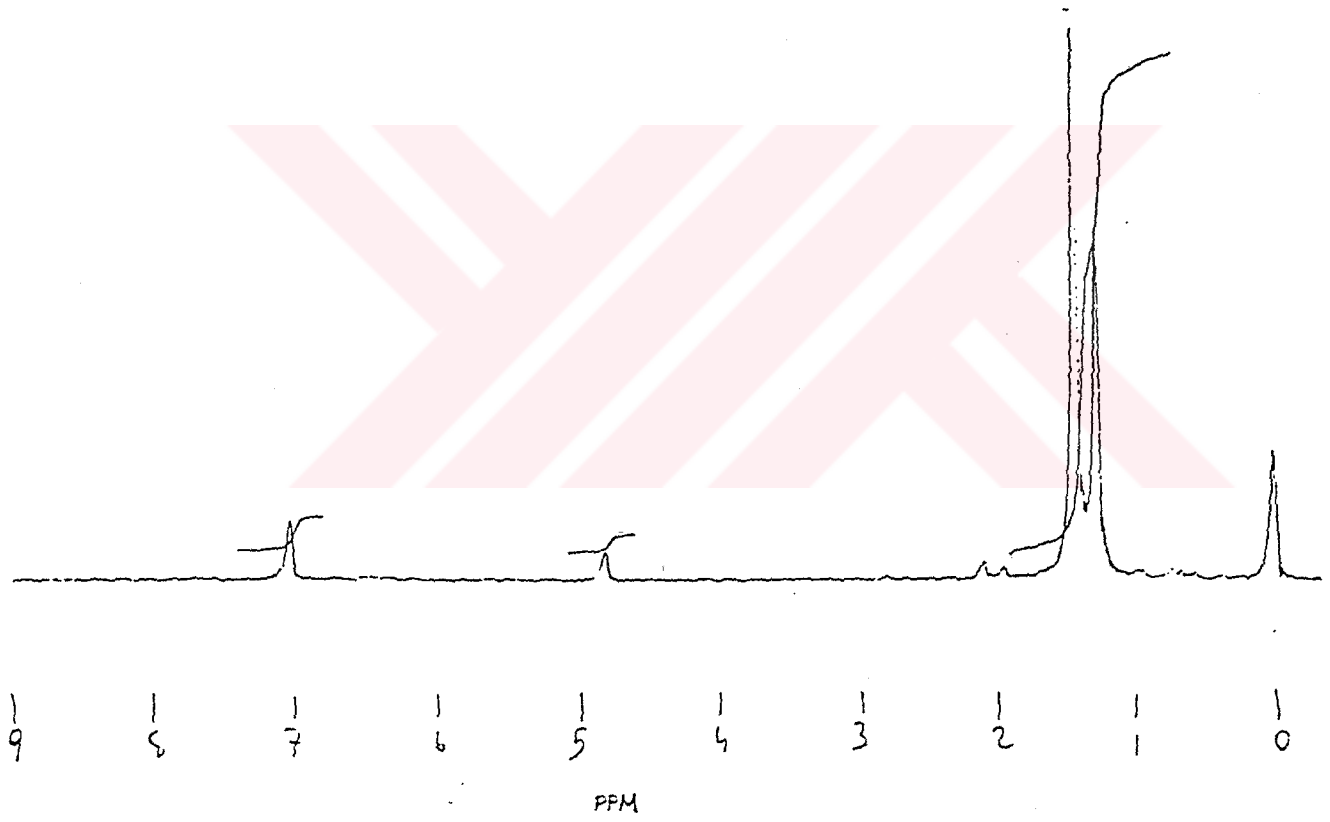
(10) Bileşiğinin ^{13}C NMR (Şekil 3.18) spektrumu incelendiğinde; $\delta = 31.42$ ppm'de *para*-konumundaki metil karbonlarına ait bir pik, $\delta = 31.99$ ppm'de *orto* konumundaki *tert*-bütil gruplarında bulunan metil karbonlarına ait bir pik $\delta = 34.58$ ppm'de *para* konumunda bulunan metil karbonlarının bağlandığı karbona ait bir pik *para*-(C(CH₃)₃), $\delta = 36.06$ ppm'de *orto*-konumunda bulunan metil karbonlarının bağlandığı karbona ait pik, $\delta = 124.22$ ppm'de aromatik halka karbonlarına ait bir pik, $\delta = 142.18$ ppm'de ise ipso karbonuna ait pik bulunmaktadır.

(10) Bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu (Şekil 3.19) incelendiğinde; $\delta = -16.57$ ppm'de (*t*, $J=1.38$ Hz) de POR grubuna ait triplet bir pik ve $\delta = -9.10$ ppm'de (*m*, $J=1.06$ Hz) (POArCl) grubuna komşu PCl₂ gruplarına ait multipler bir pik, $\delta = -7.18$ ppm'de (*t*, $J= 0.71$) ise diğer PCl₂ grubuna ait triplet bir pik gözlenmektedir.

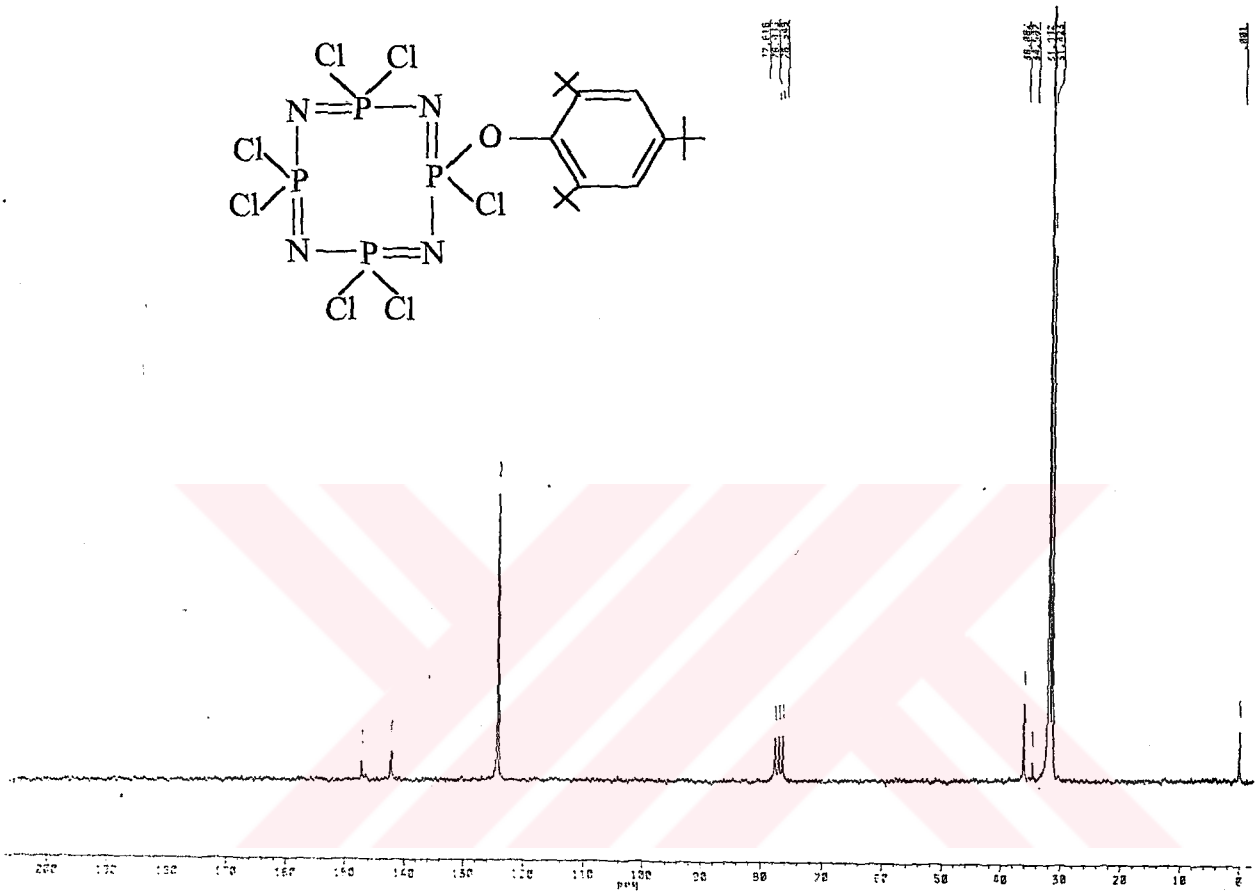
Bileşiğin kütle spektrumu (Şekil 3.20) incelendiğinde moleküler iyon piki $m/z = 689$ olarak gözlenmektedir. Moleküler iyondan iki hidrojenin ayrılması ile $m/z = 687$ de bir pik gözlenmektedir. Bu yapıdan bir CH₃ grubunun ayrılması ile $m/z = 672$ de bir pik gözlenmektedir. Moleküler iyondan bir Bu^t grubunun ayrılması ile $m/z = 632$ de bir pik gözlenmektedir. Ayrıca bu yapıdan bir Cl atomunun ayrılması ile $m/z = 596$ da bir pik ikinci Cl atomunun ayrılması ile $m/z = 560$ da bir pik gözlenmektedir.

Tablo 3.8 10 Bileşiğine Ait Fiziksel Veriler

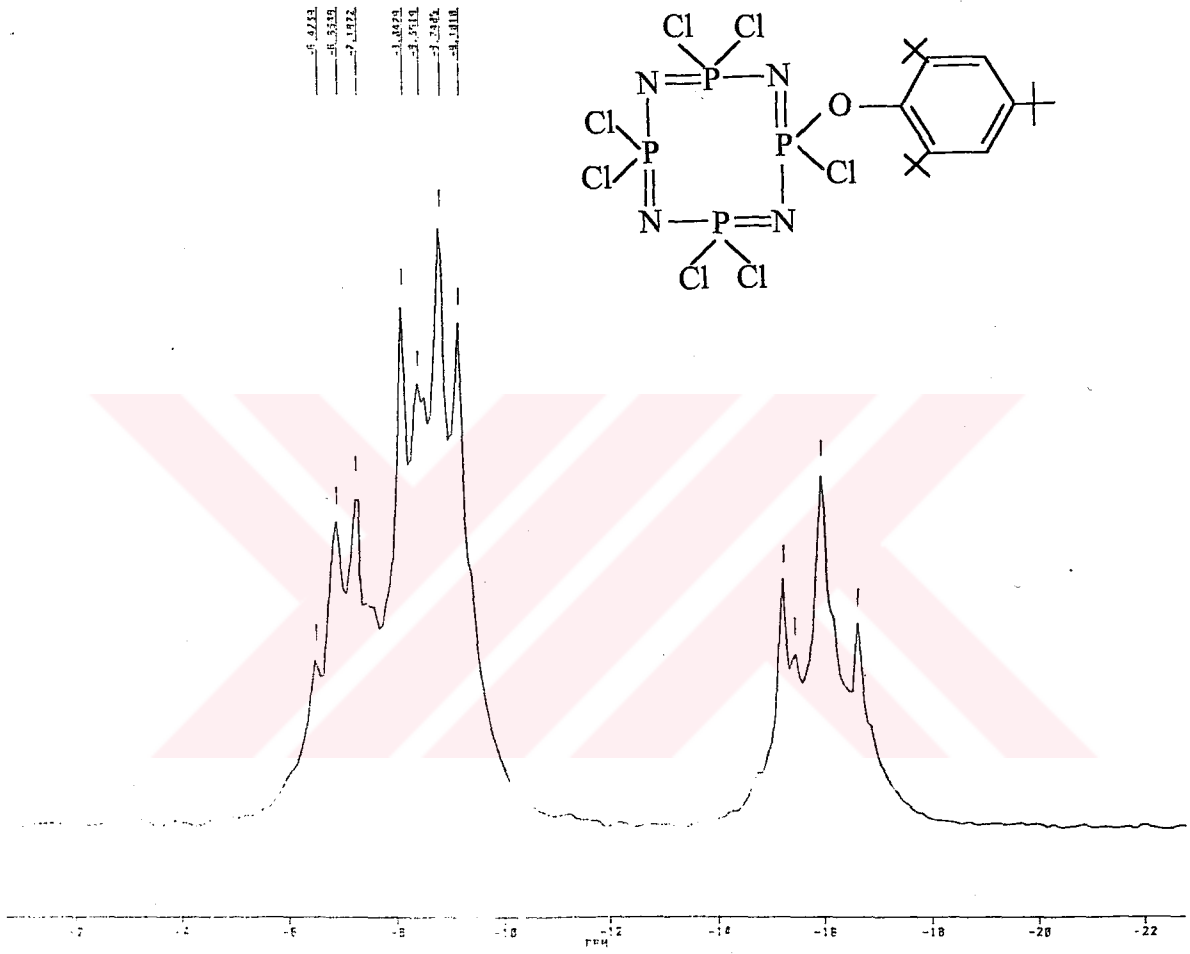
Bileşik No	Renk	Verim (%)	e.n. °C	Element analizi (%)		
				Bulunan (Hesaplanan)		
				C	H	N
10	Beyaz	70	142-145	31.29 (31.35)	4.09 (4.23)	7.93 (8.12)



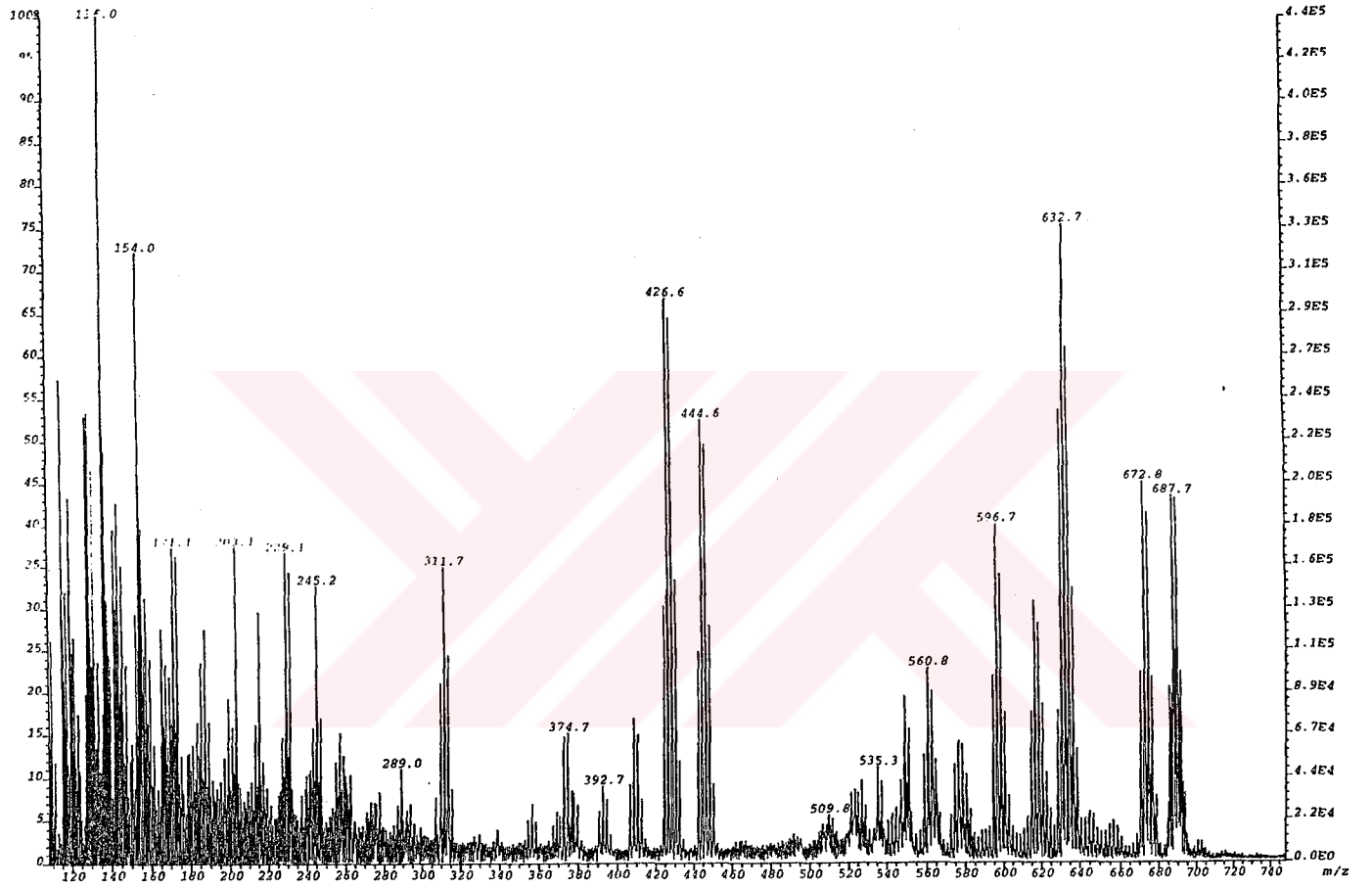
Şekil.3.17 4c Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu



Şekil.3.18 (10) Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu



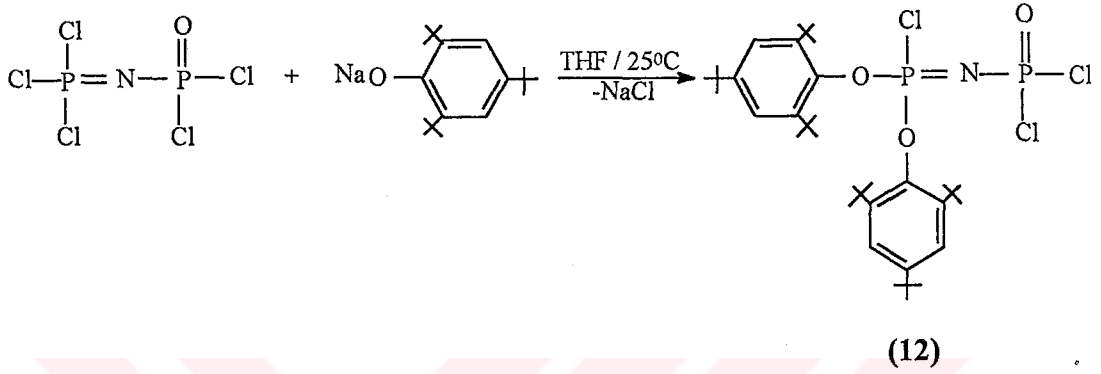
Şekil.3.19 (10) Bileşiğinin ^{31}P NMR Spektrumu



Şekil.3.20 (10) Bileşinin Kütle Spektrumu

3.2.3.2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilfenol + P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen (3)

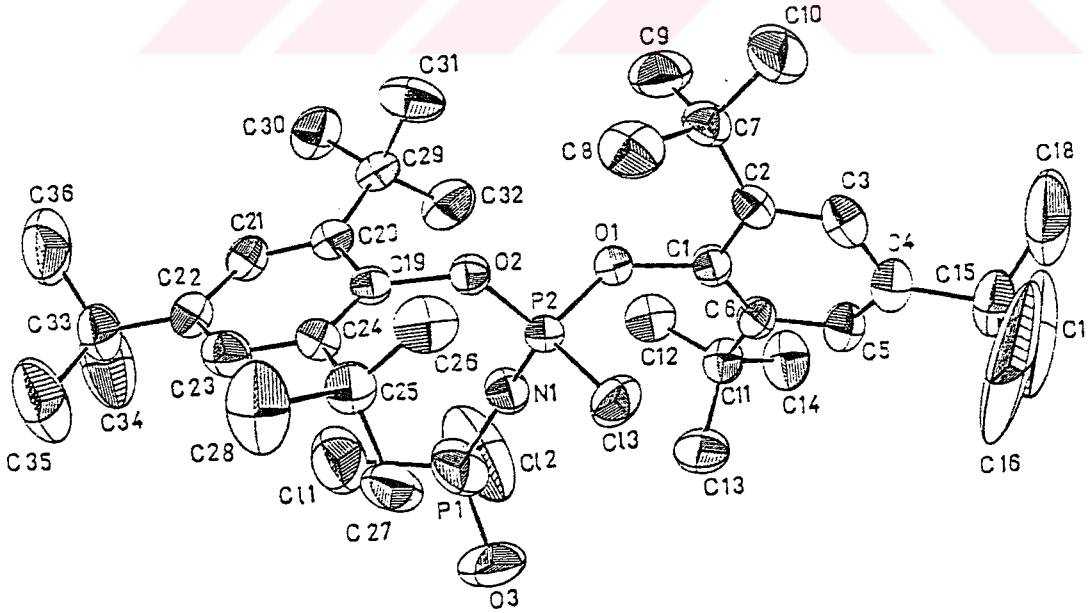
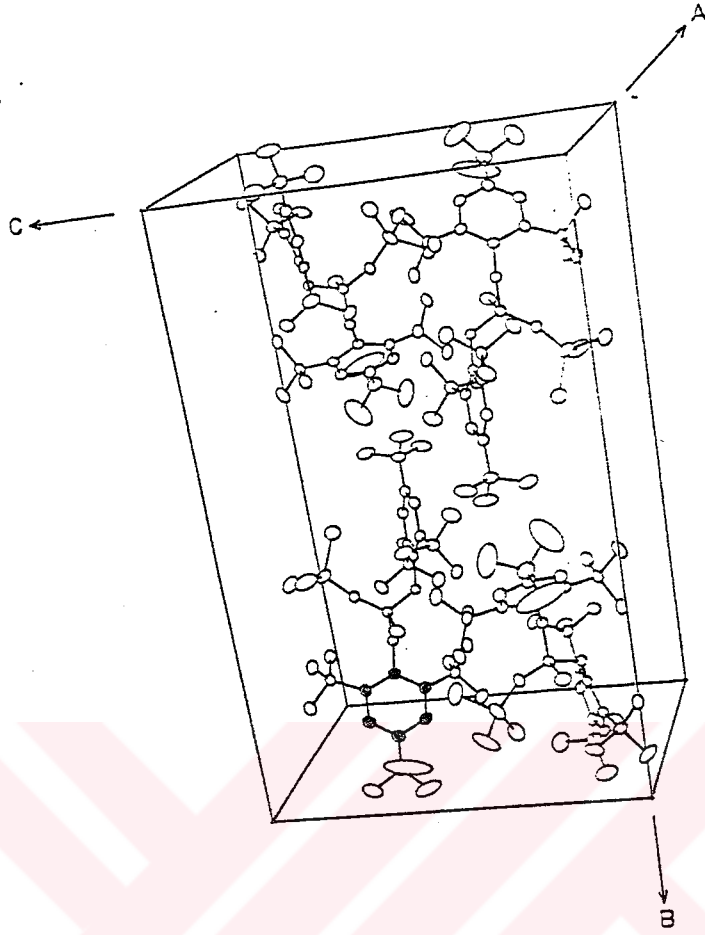
2,4,6-tri-*tert*-bütilfenol ile düz zincirli fosfazen (3) değişik oranlarda (1:1), (2:1), (5:1), (10:1), etkileştirildi. Bu etkileşmeler neticesinde beyaz renkli kristallerden oluşan disüstitüsyon ürünü ele geçti (12).



Bu ürünün yapısı elemental analiz ve x-ışını kırınım yöntemi kullanılarak tayin edildi.

Tablo 3.9 12 Bileşiğine ait fiziksel veriler

Bileşik No	Renk	Verim (%)	e.n. °C	Element analizi (%) Bulunan (Hesaplanan)		
12	Beyaz	72	222-226	60.54 (59.95)	8.40 (8.04)	2.09 (1.94)



Şekil 3. 21(12) Bileşiğine Ait Moleküler Yapı Ve Atom Numaralama Şeması

Tablo 3.10 (12) Bileşimine Ait Molekül İçi Bağ Uzunlukları Ve Açılar, parantez İçinde Standart sapmaları İle görülmektedir

a) Bağlar

CL1	P1	1.893 (3)	C7	C9	1.515 (3)
CL3	P2	1.985 (2)	C7	C10	1.517 (3)
P1	N1	1.550 (5)	C8	H81	0.974 (7)
P1	CL2	1.918 (3)	C8	H82	0.990 (6)
P1	O3	1.676 (4)	C8	H83	0.931 (7)
P2	O1	1.561 (4)	C9	H91	0.979 (7)
P2	O2	1.560 (4)	C9	H92	0.957 (7)
P2	N1	1.511 (5)	C9	H93	0.933 (7)
O1	C1	1.463 (6)	C10	H101	0.965 (3)
O2	C19	1.446 (6)	C10	H102	0.968 (3)
C1	C2	1.406 (8)	C10	H103	0.970 (7)
C1	C6	1.395 (8)	C11	C12	1.524 (3)
C2	C3	1.383 (8)	C11	C13	1.521 (3)
C2	C7	1.539 (8)	C11	C14	1.539 (3)
C3	C4	1.378 (9)	C12	H121	0.943 (6)
C3	H3	0.947 (6)	C12	H122	0.958 (6)
C4	C5	1.363 (8)	C12	H123	0.982 (6)
C4	CL5	1.521 (8)	C13	H131	0.933 (3)
C5	C6	1.412 (8)	C13	H132	1.004 (7)
C5	H5	0.980 (6)	C13	H133	0.956 (6)
C6	C11	1.541 (8)	C14	H141	1.007 (7)
C7	C8	1.520 (8)	C14	H142	0.933 (7)
C14	H143	0.950 (6)	C23	H23	0.965 (3)
C15	CL6	1.38 (1)	C24	C25	1.548 (7)
C15	C17	1.47 (1)	C25	C26	1.516 (3)
C15	C18	1.48 (1)	C25	C27	1.530 (3)
C16	H161	1.04 (2)	C25	C28	1.553 (3)
C16	H162	1.05 (1)	C26	H261	0.967 (6)
C16	H163	0.82 (1)	C26	H262	0.975 (6)
C17	H171	1.04 (1)	C26	H263	0.974 (6)
C17	H172	0.98 (1)	C27	H271	0.951 (7)
C17	H173	0.92 (1)	C27	H272	0.943 (7)
C18	H181	1.10 (1)	C27	H273	0.985 (6)
C18	H182	1.00 (1)	C28	H281	0.987 (3)
C18	H183	0.93 (1)	C28	H282	0.913 (7)
C19	C20	1.414 (7)	C28	H283	0.999 (7)
C19	C24	1.392 (7)	C29	C30	1.534 (3)
C20	C21	1.383 (7)	C29	C31	1.503 (3)
C20	C29	1.546 (7)	C29	C32	1.528 (3)
C21	C22	1.377 (8)	C30	H301	0.954 (7)
C21	H21	1.005 (5)	C30	H302	0.988 (7)
C22	C23	1.381 (7)	C30	H303	0.947 (7)
C22	C33	1.517 (8)	C31	H311	0.966 (7)
C23	C24	1.413 (7)	C31	H312	0.973 (7)
C31	H313	0.991 (7)	C34	H342	1.02 (1)
C32	H321	0.957 (6)	C34	H343	0.937 (3)
C32	H322	0.969 (6)	C35	H351	0.96 (1)
C32	H323	0.976 (6)	C35	H352	0.960 (6)
C33	C34	1.50 (1)	C35	H353	0.983 (9)
C33	C35	1.49 (1)	C36	H361	0.950 (3)
C33	C36	1.51 (1)	C36	H362	0.971 (8)
C34	H341	0.924 (8)	C36	H363	0.96 (1)

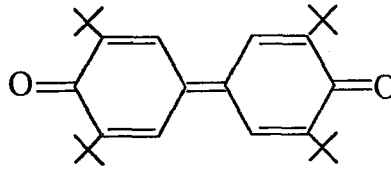
b) Açılar

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Atom 4	Angle
=====	=====	=====	=====	===52)
O1	C1	C2	C3	168.33 (0.45)
O1	C1	C2	C7	-16.19 (0.76)
C6	C1	C2	C3	-14.18 (0.79)
C6	C1	C2	C7	161.29 (0.52)
O1	C1	C6	C5	-168.55 (0.45)
O1	C1	C6	C11	12.34 (0.81)
C2	C1	C6	C5	13.99 (0.78)
C2	C1	C6	C11	-165.12 (0.53)
C1	C2	C3	C4	3.65 (0.84)
C7	C2	C3	C4	-172.07 (0.53)
C1	C2	C7	C8	73.55 (0.69)
C1	C2	C7	C9	-49.67 (0.71)
C1	C2	C7	C10	-165.68 (0.55)
C3	C2	C7	C8	-111.21 (0.59)
C3	C2	C7	C9	125.57 (0.57)
C3	C2	C7	C10	9.57 (0.75)
C2	C3	C4	C5	5.75 (0.88)
C2	C3	C4	C15	-175.63 (0.55)
C3	C4	C5	C6	-5.89 (0.86)
C15	C4	C5	C6	175.51 (0.54)
C3	C4	C15	C16	81.43 (0.99)
C3	C4	C15	C17	-152.05 (0.66)
C3	C4	C15	C18	-38.77 (0.93)
C5	C4	C15	C16	-100.04 (0.98)
C5	C4	C15	C17	26.48 (0.88)
C5	C4	C15	C18	139.76 (0.77)
C4	C5	C6	C1	-3.38 (0.83)
C4	C5	C6	C11	175.83 (0.53)
C1	C6	C11	C12	28.03 (0.79)
C1	C6	C11	C13	-97.01 (0.66)
C1	C6	C11	C14	145.18 (0.59)
C5	C6	C11	C12	-151.06 (0.51)
C5	C6	C11	C13	83.91 (0.61)
C5	C6	C11	C14	-33.90 (0.69)
O2	C19	C20	C21	174.01 (0.43)
O2	C19	C20	C29	-11.46 (0.73)
C24	C19	C20	C21	-9.41 (0.76)
C24	C19	C20	C29	165.12 (0.50)
O2	C19	C24	C23	-173.89 (0.44)
O2	C19	C24	C25	7.29 (0.80)
C20	C19	C24	C23	9.58 (0.76)

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
CL1	P1	N1	112.3 (2)	C2	C3	H3	118.7 (6)
CL1	P1	CL2	101.6 (2)	C4	C3	H3	116.5 (6)
CL1	P1	O3	109.9 (2)	C3	C4	C5	116.1 (5)
N1	P1	CL2	107.3 (2)	C3	C4	C15	121.3 (5)
N1	P1	O3	117.8 (3)	C5	C4	C15	122.5 (6)
CL2	P1	O3	106.4 (2)	C4	C5	C6	124.6 (6)
CL3	P2	O1	102.3 (1)	C4	C5	H5	117.4 (5)
CL3	P2	O2	108.5 (1)	C6	C5	H5	117.9 (5)
CL3	P2	N1	113.7 (2)	C1	C6	C5	114.2 (5)
O1	P2	O2	103.2 (2)	C1	C6	C11	128.4 (5)
O1	P2	N1	115.3 (2)	C5	C6	C11	117.5 (5)
O2	P2	N1	112.9 (2)	C2	C7	C8	112.7 (5)
P2	O1	C1	127.3 (3)	C2	C7	C9	109.3 (5)
P2	O2	C19	126.8 (3)	C2	C7	C10	111.8 (5)
P1	N1	P2	158.0 (3)	C3	C7	C9	110.5 (5)
O1	C1	C2	117.5 (5)	C3	C7	C10	107.1 (5)
O1	C1	C6	118.7 (5)	C9	C7	C10	105.2 (5)
C2	C1	C6	123.8 (5)	C7	C8	H81	111.0 (6)
C1	C2	C3	114.7 (5)	C7	C8	H82	110.7 (5)
C1	C2	C7	125.0 (5)	C7	C8	H83	113.6 (6)
C3	C2	C7	120.1 (5)	H81	C8	H82	104.3 (6)
C2	C3	C4	124.8 (5)	H81	C8	H83	109.0 (6)
H82	C3	H83	107.7 (6)	H121	C12	H122	109.3 (6)
C7	C9	H91	109.1 (6)	H121	C12	H123	107.4 (6)
C7	C9	H92	109.5 (6)	H122	C12	H123	106.2 (6)
C7	C9	H93	112.6 (6)	C11	C13	H131	113.2 (6)
H91	C9	H92	106.6 (7)	C11	C13	H132	108.9 (6)
H91	C9	H93	108.5 (7)	C11	C13	H133	112.7 (5)
H92	C9	H93	110.3 (6)	H131	C13	H132	106.4 (6)
C7	C10	H101	113.0 (7)	H131	C13	H133	110.4 (7)
C7	C10	H102	112.0 (7)	H132	C13	H133	104.6 (6)
C7	C10	H103	111.7 (6)	C11	C14	H141	109.0 (6)
H101	C10	H102	106.8 (7)	C11	C14	H142	112.8 (6)
H101	C10	H103	106.6 (7)	C11	C14	H143	112.6 (6)
H102	C10	H103	106.4 (7)	H141	C14	H142	106.1 (7)
C6	C11	C12	113.4 (5)	H141	C14	H143	104.9 (6)
C6	C11	C13	109.1 (4)	H142	C14	H143	110.9 (7)
C6	C11	C14	110.4 (5)	C4	C15	C16	110.3 (6)
C12	C11	C13	111.6 (5)	C4	C15	C17	112.9 (6)
C12	C11	C14	104.8 (5)	C4	C15	C18	111.7 (6)
C13	C11	C14	107.5 (5)	C16	C15	C17	112.3 (9)
C11	C12	H121	112.6 (6)	C16	C15	C18	108.1 (9)
C11	C12	H122	111.6 (6)	C17	C15	C18	101.2 (8)
C11	C12	H123	109.4 (5)	C15	C16	H161	105.4 (9)
C15	C16	H162	104.5 (7)	C21	C20	C29	118.9 (4)
C15	C16	H163	123. (2)	C20	C21	C22	125.1 (5)
H161	C16	H162	96. (1)	C20	C21	H21	118.7 (5)
H161	C16	H163	112. (1)	C22	C21	H21	116.2 (5)
H162	C16	H163	112. (1)	C21	C22	C23	115.8 (5)
C15	C17	H171	109.3 (8)	C21	C22	C33	120.9 (5)
C15	C17	H172	113.2 (8)	C23	C22	C33	123.3 (5)
C15	C17	H173	118.2 (9)	C22	C23	C24	124.5 (5)
H171	C17	H172	100.1 (9)	C22	C23	H23	117.4 (5)
H171	C17	H173	104.6 (9)	C24	C23	H23	118.1 (5)
H172	C17	H173	110. (1)	C19	C24	C23	115.2 (5)
C15	C18	H181	109.4 (9)	C19	C24	C25	127.9 (5)
C15	C18	H182	117 (1)	C23	C24	C25	116.9 (5)

3.2.3 2,6-Di-*tert*-Bütilfenol İle Yapılan Reaksiyonlar:

2,6-Di-*tert*-Bütilfenol (**4a**) ün, (1), (2) ve (3) bileşikleri ile etkileştirilmesi sonucunda herhangi bir nükleofilik süstitüsyon ürünü ele geçmedi. Bütün bu çalışmalar sonucunda fenolün yükseltgenme ürünü olan (**13**) yapısındaki 3,3¹,5,5¹-tetra-*tert*-bütil-4,4¹-difenoksikinon ele geçti.



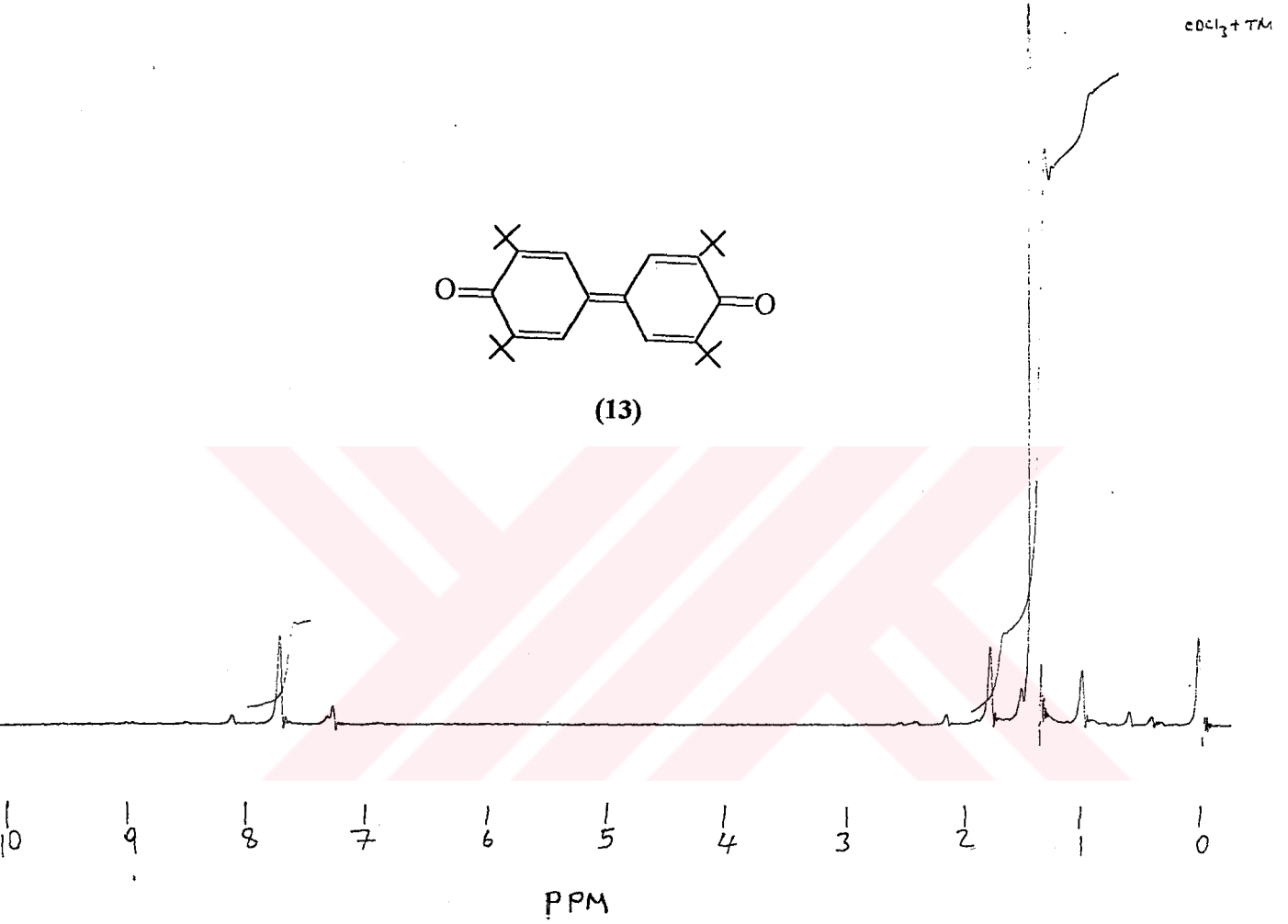
(13)

Tablo 3.10 (13) Bileşiğine Ait Fiziksel Veriler

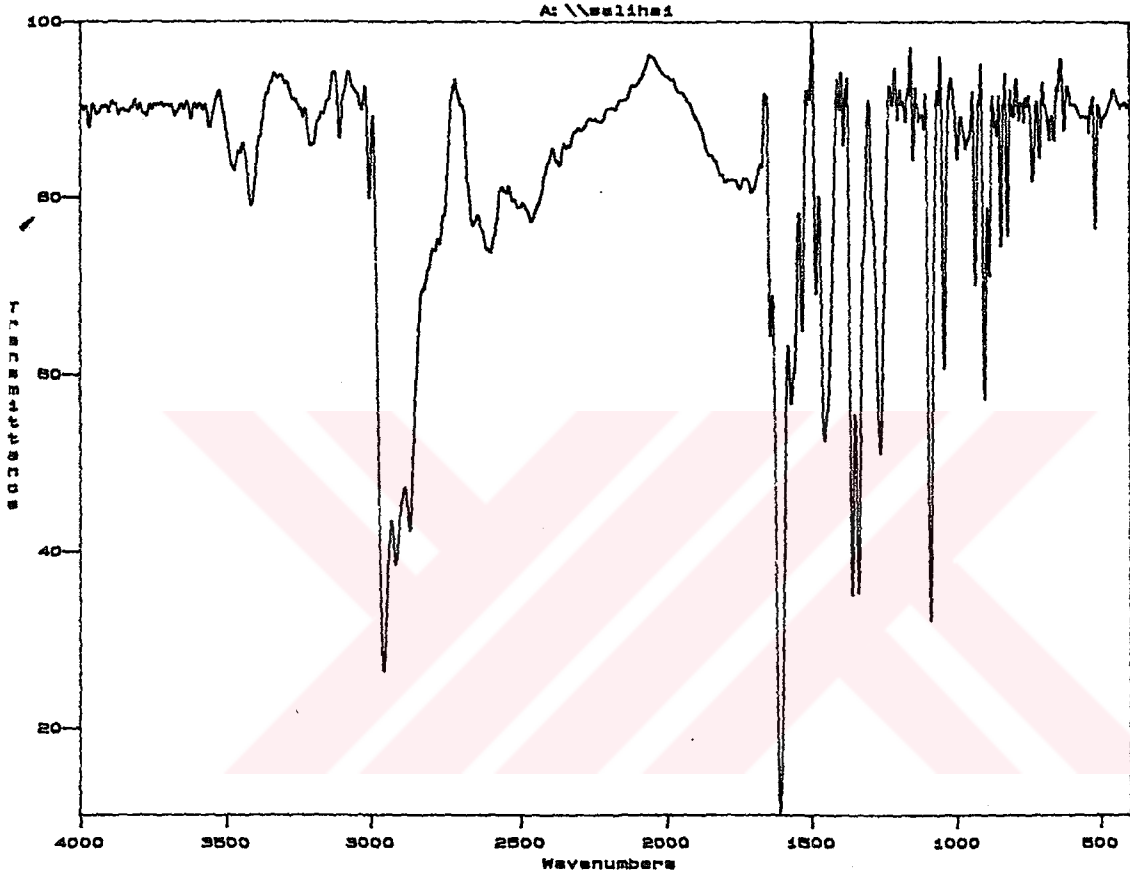
Bileşik No	Renk	Verim (%)	e.n. °C	Element analizi (%)		
				Bulunan	(Hesaplanan)	
				C	H	N
13	Koyu	-----	244-247	80.01	10.04	----
	Kırmızı			(82.3)	(9.8)	----

(13) Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu (Şekil 3.22) incelendiğinde $\delta = 1.41$ ppm de *o*-konumundaki Bu' protonlarına ait singlet bir pik gözlenirken, $\delta = 7.85$ ppm de aromatik halka protonlarına ait singlet bir pik gözlenmektedir.

Bileşiğin IR spektrumu (Şekil 3.23) incelendiğinde; ν (C=C) 1604 cm^{-1} , ν (C=O) 1635 cm^{-1} , ν (C-H) 3000 cm^{-1} de şiddetli pikler verdiği görülmektedir. Bu da yapının bu şekilde olduğunu doğrulamaktadır



Şekil.3.22 (13) Bileşiğinin ¹H NMR Spektrumu

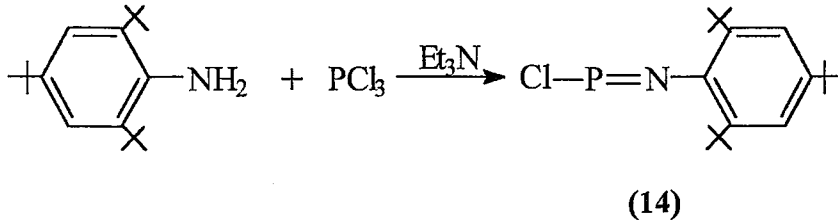


Şekil.3.23 (13) Bileşiğinin IR Spektrumu

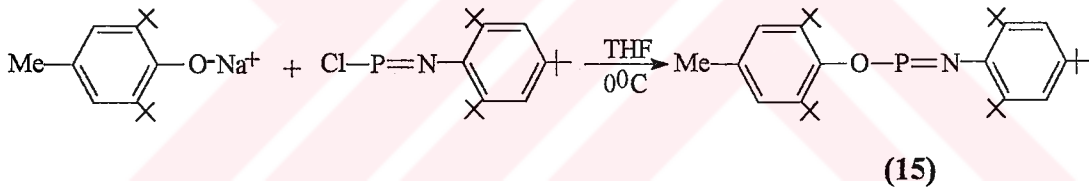
3.2. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilanilin İle Yapılan Reaksiyonlar

3.2.1. 2,4,6-Tri-*Tert*-Bütilanilin'in PCl_3 İle Etkileştirilmesi

2,4,6-Tri-*tert*-bütilfenol literatürden⁷³ yararlanarak PCl_3 ile etkileştirildi. Bu etkileşmeler neticesinde kırmızı renkli (14) bileşiği elde edilmiştir (0.384 g; Verim % 57).



Daha sonra elde edilen (14) bileşiği 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenoksit ile etkileştirildiğinde sarı renkli (15) bileşiği ele geçti. Bu bileşiğin yapısı ^1H , ^{13}C , ^{31}P NMR spektroskopisi teknikleri ile aydınlatıldı.



Tablo 3.12 15 ve 16 Bileşiklerine Ait Fiziksel Veriler

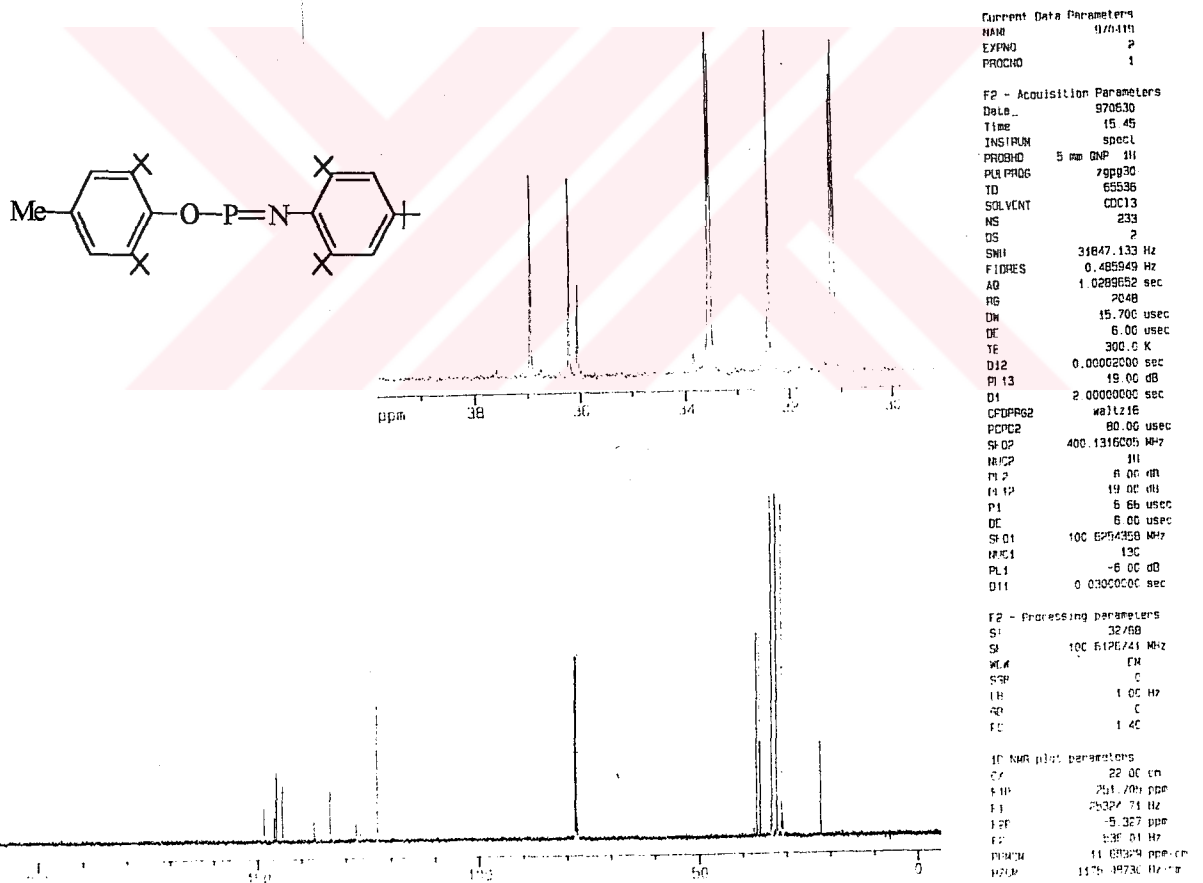
Bileşik No	Renk	Verim (%)	e.n. °C	Element analizi (%)		
				Bulunan	(Hesaplanan)	
				C	H	N
15	Sarı	65	158-162	77.87	10.18	2.466
				(77.75)	(10.28)	(2.77)
16	Beyaz	----	255-262	50.52	11.44	8.87
				(51.30)	(6.89)	(9.97)

(15) Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (Şekil 3.24) incelendiğinde; $\delta = 1.218$ ppm de 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin *para* konumundaki *tert*-bütil protonlarına ait singlet bir pik (s, 9C, *para*-Bu^t), $\delta = 1.43$ ppm'de 2,4,6-tri-*tert*-bütilanilin *o*-konumundaki *tert*-bütil protonlarına ait singlet pik (s, 18 H, *o*-Bu^t), $\delta = 1.43$ ppm'de 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenolün Bu^t gruplarına ait singlet (s, 18 H, *o*-Bu^t-OAr), $\delta = 2.20$ ppm'de 2,6-di-*tert*-bütil-4-metilfenolün *para* konumundaki metil grubuna ait singlet pik (s, 3H, *p*-Me-OAr) gözlenmektedir. Anilin grubuna ait aromatik halka protonları 7.30 ppm de bir singlet (s, 2C-Aril), fenol halkasına ait aromatik halka protonları ise $\delta = 7.00$ ppm'de bir singlet vermektedir.

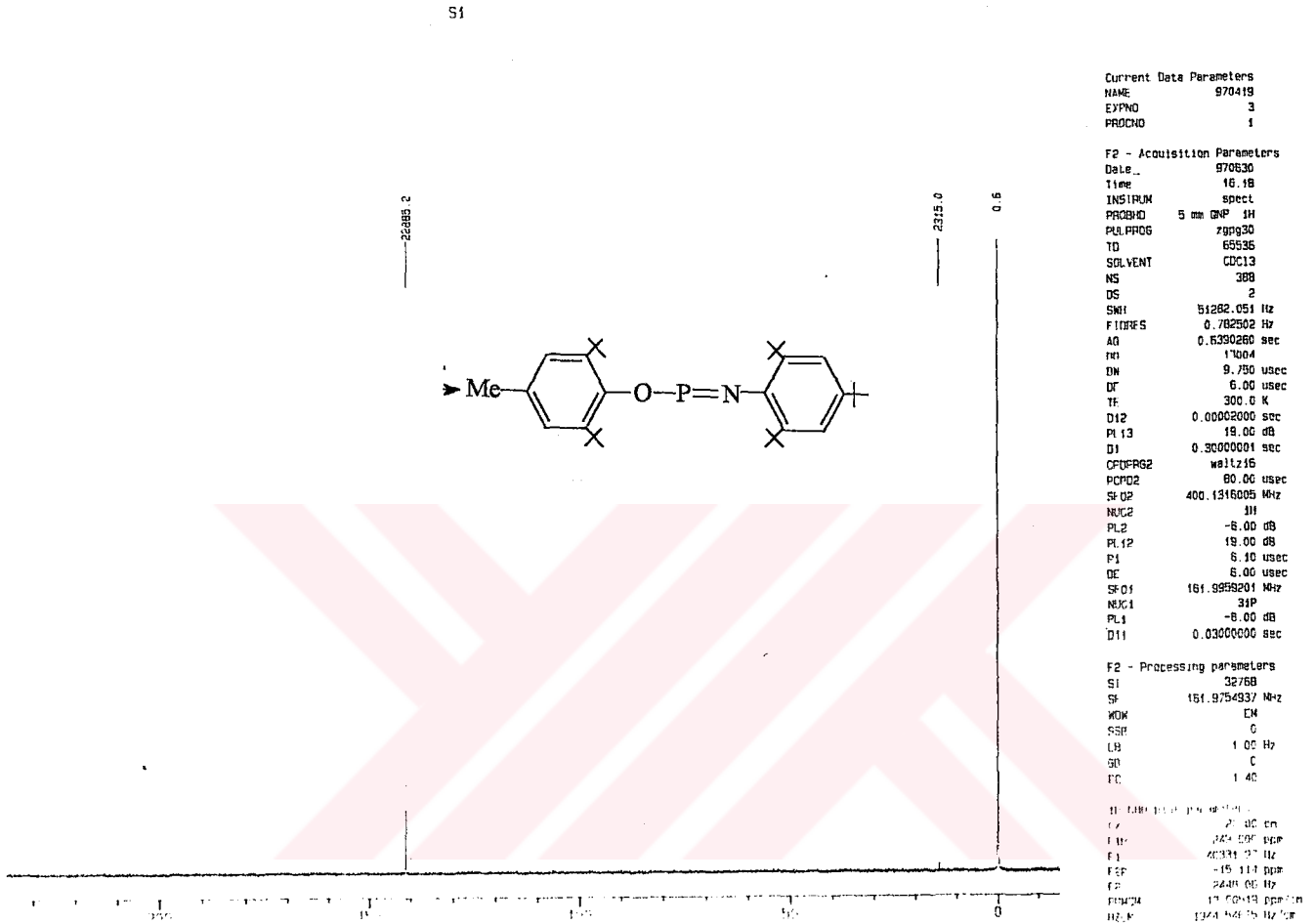


Şekil.3.23 (15) Bileşiğinin ^1H NMR Spektrumu

(15) Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 3.25) incelendiğinde $\delta = 31.14$ ppm de (d, $J = 4.1$ Hz, $o\text{-CC}_3$) -NR grubunun o -konumundaki *tert*-bütil karbonlarına ait dublet pik, $\delta = 33.52$ ppm de (d, $J = 3.84$ Hz) -OAr grubunun p -konumundaki *tert*-bütil karbonlarına ait pik, aromatik halka karbonları ise; $\delta = 123.46$; 127.75; 137,30; 145,91 ppm de gözlenmektedir. Bu bileşiğin ^{31}P NMR (Şekil 3.26) spektrumu incelendiğinde ise $\delta = 141.2881$ ppm de singlet bir pik gözlenmektedir.



Şekil.3.25 (15) Bileşiminin ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil.3.26 (15) Bileşiminin ^{31}P NMR Spektrumu

LITERATÜR

- 1 M.Witt, and H.W. Roesky, *Polyhedron.*, 1989, **8**, 1736.
- 2 H.W. Roesky, *Synlett*, 1990, 651-659.
- 3 B.J. Walker, *Organophosphorus Chemistry*, 1972, 120-124.
- 4 H.R.Allcock, M.N. Mang, A.A. Dembek and K. J. Wynne, *Macromolecules*, 1989, **22**, 4179.
- 5 C. Kim and H.R. Allcock, *Macromolecules*, 1987, **20**, 1726.
- 6 A.A. Dembek, C. Kim, H.R. Allcock, R.L.S. Devine, Y.Shi, W. H. Steier and C.W. Spangler, *Macromolecules*, 1991, **24**,1000.
- 7 A.A. Dembek, C. Kim, H.R. Allcock, R.L.S. Devine, Y.Shi, W. H.Steier and C.W. Spangler, *Chem. Mater.*, 1990, **2**, 97.
- 8 H.R. Allcock and R.J. Fitzpatric, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 1120.
- 9 Quassini v.d. 1985, John v.d. 1984, Goehring and Lehr 1963, Riesel v.d. 1983.
Quassini, A., De Jaeger, R., and Heubel, J., *Z. Anorg. Allg. Chem* 1985. **531**,
188-198.
- 10 A. John, B. Thomas. A. Fützner and G. Grossmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984,
511, 7.
- 11 M.B.V., Goehring and W. Lehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1963, **325**, 287.
- 12 V.L. Riesel, J.Steinbach, und E. Hermann, *. Anorg. Allg. Chem*, 1983, **502**, 21.
- 13 Z. Kılıç, N. Gündüz, E. Kılıç, H. Nazır, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*.
1989, **19(5)**, 453.
- 14 A. Kılıç, Z. Kılıç, and R.A. Shaw, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*. 1991, **56**,
157.
- 15 R.A. Shaw, B.W. Fitzsimmon, B.C. Smith, *The Phosphazenes(Phosphonitrilic
Compounds)*. *Chem. Rew.* 1962, **62**, 242.
- 16 D.A. Palgrave, *Amido-and-imido-phosphoric acids and their salts*, section 28,
760, in ref.15.
- 17 M.L. Nielsen, *Phosphorus- nitrogen Compounds*, 1966, **1**, 307.
- 18 R.A. Shaw, *Phosphorus and Sulfur*, 1978, **4**, 101.

- 19 J. Emsley and D. Hall, *The chemistry of phosphorus*, 1976, 534.
- 20 D.E.C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Elsevier, , 464 pp 1978, second edn., 560 pp., 1980.
- 21 H.R. Allcock, *Phosphorus Nitrogen Compounds*, 1972, 498.
- 22 R.A. Shaw. , *Pure Appl. Chem.* 1975, **44**, 317.
- 23 S.S. Krishnamurthy, A.C. Sau, and M. Woods, *Adv. Inorg. Chem.* 1978, **21**, 41.
- 24 N.L. Paddock, J. Trotter and S.H. whitlow, *J. Chem. Soc.* 1968, (A), 2227.
- 25 R.A. Shaw, B.W. Fitzsimmon, B.C. Smith, *The Phosphazenes(Phosphonitrilic Compounds)*. *Chem. Rev.*, 1962, **62**, 242.
- 26 B.J. Walker, *Organophosphour Chemistry*, 1972, 120.
- 27 E.J. Kahler, *Chem. Abs.* 1958, **52**, 15.
- 28 E.J. Kahler, U.S. patent 2,925,320 (Feb.16, 1960); Cf.C.A., 54, 17820 b (1960).
- 29 M. Becke-Goehring, W. Gehrman, and W. Goetze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1963, **326**, 127.
- 30 M. Becke-Goehring and E. Fluck, *Inorg. Synth.*, 1960, **8**, 92.
- 31 L. Seglin, M.R. Lietz, and H. Strange. *Chem. Abs.*, 1966, **64**, 10.810c.
- 32 M. Becke-Goehring, T. Mann, and H.D. Euler, *Ber.*, 1961, **94**, 193.
- 33 M. Becke-Goehring, A. Debo, E. Fluck, and W. Goetze, *Ber.*, 1961,**94**,1383.
- 34 J. Emsley, J. Moore, and P.B. Udy, *J. Chem. Soc.* 1971, (A), 2863.
- 35 D. Millington and D.B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 2036.
- 36 S.S. Krishnamurthy, M.N. Sundheendra Rao, R.A. Shaw, A.R. Vasudeva Murthy and M. Woods, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 1527.
- 37 A.H. Alkubaisi, H.G. Parkes and R.A. Shaw, submitted for publication.
- 38 C. W. Allen, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 119.
- 39 E. T. McBee, K. Okuhara and C. J. Morton, *Inorg. Chem.*, 1966, **5**, 450.
- 40 D. Dell, B. W. Fitzsimmons and R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1965, 4070.
- 41 D. Dell, B. W. Fitzsimmons, R. Keat and R. A. Shaw, *J. Chem. Soc. A.* 1966, 1680.
- 42 R. Keat and R. A. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1965, 2215.
- 43 R. Keat and R. A. Shaw, , *J. Chem. Soc.*, 1966, 908.
- 44 R. A. Shaw, *Z. Naturforsch., Teil B* 1976, **31**, 641.

- 45 D. J. Lingley, R. A. Shaw, M. Woods and S.S. Krishnamurthy, *Phosphorus Sulfur*, 1978, **4**, 379.
- 46 M. A. Olshavsky and H. R. Allcock, *Macromolecules*, 1995, **28**, 6188.
- 47 C. Kim. H. R. Allcock, *Macromolecules*, 1987, **20**, 1726.
- 48 C. Kim. H. R. Allcock, *Macromolecules*, 1989, **22**, 2596.
- 49 R. E. Singler, R. A. Willingham, R. W. Lenz, A. Furukawa and A. Finkermann, *Macromolecules* 1987, **20**, 1727.
- 50 H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, 1990, **23**, 3881.
- 51 H. R. Allcock and C. Kim, *Macromolecules*, 1991, **24**, 2846.
- 52 H. R. Allcock and R. J. Fitzpatric, *Chem. Mater.*, 1991, **3**, 1120.
- 53 M. Gleria, F. Minto, S. Lora and P. Bortolus, *Eur. Polym. J.*, 1979, **15**, 671.
- 54 L. Flamigni, N. Camaioni, P. Bortolus, F. Minto and M. Gleria, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 971,
- 55 P. Bortolus, M. Gleria, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1994, **4**, 1.
- 56 P. Bortolus, M. Gleria, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1994, **4**, 95.
- 57 P. Bortolus, M. Gleria, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1994, **4**, 205.
- 58 P. G. Di Marco, G. Giro, M. Gleria and S. Lora, *Thin Solid Films*, 1986, **135**, 157.
- 59 F. Minto, S. Lora, M. Gleria and P. Bortolus, *Conv Ital. Sci. Macromol.* (ATTI). 1981. No.5.
- 60 W. Snippes, S. Person, A. Keith, *J. Cupp, Science*. 1975, **64**, 188.
- 61 H. R. Allcock, D. C. Ngo, M. Parvez, R. R. Whittle and W. J. Birdsall, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 2628.
- 62 L. A. Cohen, *J. Org. Chem.* 1957, **22**, 133.
- 63 B. Çetinkaya, İ. Gümrükçü, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.* 1980, **102**, 2086.
- 64 B. A. Stoochnoff, N. L. Benoiton, *Tetrahedron Letters*, 1973, 21.
- 65 H. R. Allcock, S. Al-Shali, D. C. Ngo, K.B. Visscher and M. Parvez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 1996, 3549.
- 66 A. Kılıç, S. Begeç, B. Çetinkaya, T. Hökelek, Z. Kılıç. N. Gündüz, M. Yıldız, *Heteroatom Chemistry*, 1996, **4**, 249.
- 67 H. R. Allcock, D. C. Ngo, M. Parvez and K. Visscher, *J. Chem. Soc. Dalton*.

Trans. 1992, 1687.

- 68 H. R. Allcock, A. A. Dembek, M. N. Mang, G. H. Riding, M. Parvez and K. B. Visscher, *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 2734.
- 69 H. R. Allcock, S. Al-Shali, D. C. Ngo, K.B. Visscher and M. Parvez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3521.
- 70 J. Burgers, M. A. Hoefinagel, P. E. Verkade, H. Visser and B. M. Wepster, *Recl. Trav. Chim. Pays-bas.*, 1958, **77**, 491.
- 71 E. Niecke, M. Nieger, and F. Reichert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, **27**, No:12.
- 72 T. Hökelek, A. Kılıç, S. Begeç, Z. Kılıç and M. Yıldız, *Acta Cryst.* 1996, **C52**, 3243.
- 73 S. Begeç, A. Kılıç, B. Çetinkaya, XI. Kimya Kongresi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi. Van, 1997, 470.