

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKANDİTİYO SİKLOFOSFAZENLERİN
SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Adnan KENAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

1986
ANKARA

ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKANDİTİYO SİKLOFOSFAZENLERİN
SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Adnan KENAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

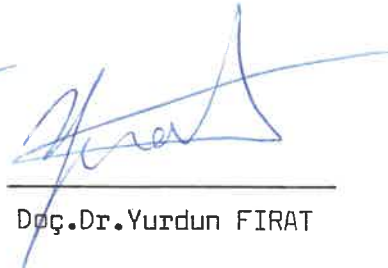
Bu tez .9./9./1986 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından
Kabul Edilmiştir.



Prof. Dr. Turgut GÜNDÜZ
Danışman



Prof. Dr. Ural AKBULUT



Doç. Dr. Yurdun FIRAT

Ö Z E T

Yüksek Lisans Tezi

ALKANDİTİYO SİKLOFOSFAZENLERİN SENTEZİ VE YAPILARININ İNCELENMESİ

Adnan Kenar

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ

1986, Sayfa: 41

Jüri: Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ

Prof.Dr.Ural AKBULUT

Doç.Dr.Yurdun FIRAT

Bu çalışmada, heksakloro siklotrifosfazotrien ($N_3P_3Cl_6$) bileşiğinin, alkantiyol ve alkanditiyollerle, piridin yanında, diklorometan, dietileter, sikloheksan ve karbontetraklorür ortamlarında verdiği süstitüsyon reaksiyonları incelendi. Oda sıcaklığında reaksiyon hızının çok düşük olduğu, hissedilir miktarda türev oluşumunun haftalarca zaman gerektirdiği, fakat yüksek sıcaklıkta, süstitüsyonun hızlandığı gözlemlendi. En yüksek verim, diklorometan ortamında, kapalı tüpte, $130-135^{\circ}C$ 'de yapılan yüksek basınç reaksiyonu ile elde edildi.

Reaksiyon ürünleri, silikajel ince tabakalar üzerinde incelendi ve yine silikajel kolonlar kullanılarak ayrıldı. Etanditiyolün başlıca monospiro-etanditiyo tetrakloro türevi olduğu anlaşıldı. Hazırlanan türevin yapısı, elementel analiz, molekül kütlesi tayini, 1H -NMR ve ^{13}C -NMR teknikleri ile aydınlatıldı.

ANAHTAR KELİMELELER: Fosfazen, Spiro-, Ditiyo-

A B S T R A C T

Masters Thesis

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE STRUCTURES
OF ALKANEDITHIOCYCLOPHOSPHAZENES**

Adnan Kenar

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ

1986, Page: 41

Jury: Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ

Prof.Dr.Ural AKBULUT

Assoc. Prof.Dr.Yurdun FIRAT

The substitution reactions of hexachlorocyclotriphosphazatriene ($N_3P_3Cl_6$) with alkanethiols and alkanedithiols in dichloromethane, carbon tetrachloride, diethylether and cyclohexane media in the presence of pyridine have been investigated.

The reactions were found to take weeks at room temperature for the formation of appreciable amount of derivatives, but the substitutions were faster at higher temperatures. The highest yield was obtained from reactions carried out at 130-135°C in sealed tubes using dichloromethane as solvent.

Reaction products have been separated on silica-gel columns after preliminary trials on silica gel thin layers to find out the suitable conditions. Ethanedithiol was found to give mainly monospiroethanedithiotetrachloro-derivative. The structure of this compound have been elucidated on the basis of elemental analysis, molecular weight determination, 1H -nmr and ^{13}C -nmr techniques.

KEY WORDS: Phosphazene, Spiro-, Dithio-

T E Ő E K K Ü R

Bu alışmayı Yüksek Lisans Tezi olarak planlayan ve yürütülmesi esnasında çok yakın ilgi ve değerli teklifleri ile büyük emeği geçen Sayın Hocam Prof.Dr.Turgut GÜNDÜZ'e ve araştırma laboratuvarımızın çalışmaya hazır tutulmasında büyük desteğini gördüğümüz Kimya Bölümü Başkanı Sayın Hocam Prof.Dr.Necl GÜNDÜZ'e candan teşekkür ederim.

Ayrıca, deneylerin yürütülmesinde ve elde ettiğim bulguların değerlendirilmesinde kıymetli yardımlarını esirgemeyen Analitik Kimya Anabilim Dalı mensuplarının tümüne minnet borçlu olduğumu belirtmek isterim.

Adnan Kenar - 1986

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi	1
1.2. Tarihçe	2
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Fosfazenlerin Yapısı ve Sınıflandırılması	3
2.2. Adlandırma	4
2.3. Fosfazenlerin Sentezi	6
2.4. Trimerik Fosfazenin Reaksiyonları	8
2.4.1. Florürleme	8
2.4.2. Alkilleme ve arilleme	9
2.4.3. Friedel-Crafts reaksiyonu	10
2.4.4. Amonyak ve aminlerle reaksiyonları	10
2.4.5. Alkollerle reaksiyonu	11
2.4.6. Tiyoalkollerle reaksiyonu	12
2.5. Fosfazenlerin Yapı Tayininde Kullanılan Metotlar	14
2.5.1. Kromatografik metot	14
2.5.2. NMR spektroskopisi	19
3. DENEL KISIM	24
3.1. Kullanılan Maddeler ve Saflaştırılmaları	24
3.2. Kullanılan Cihazlar	25
3.3. Hekzaklorofosfazenin Tiyol ve Ditiyollerle Reaksiyonları	26
3.3.1. 1,2-Etanditiyol ile trimerin reaksiyonları	26
3.3.2. 1,3-Propanditiyol ile trimerin reaksiyonları	32

3.3.3. Etantiyol ile trimerin reak- siyonları	33
3.3.4. n-Propantiyol ile trimerin reaksiyonları	34
4. SONUÇLAR	36
4.1. 1,2-Etanditiyo- Türevinin Yapısı	36
4.2. Reaksiyon Şartlarının Karşılaştırılması	38
SPEKTRUMLAR	39
KAYNAKLAR	41

S İ M G E L E R

C	Çözeltinin dengedeki derişimi
E	Spin magnetik sayısı
H	Magnetik alan şiddeti
h	Planck sabiti
I	Spin kuantum sayısı
J	Spin-spin etkileşme sabiti
m	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı
m_1	I'ya bağlı kuantum sayısı
P	Nükleer spin açısal momentumu
μ	Spin magnetik momenti
γ	Jiromagnetik oran
ν	Frekans
σ	Örtünme sabiti
δ	Kimyasal kayma

Kısaltmalar

B	Baz
NMR	Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
R	Reaksiyon karışımı
T	Trimer

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Bu çalışma, 2,2,4,4,6,6-hekzakloro siklotrifosfaza 1,3,5-trien (Trimer) ile, 1,2-etanditiyol, 1,3-propan ditiyol, etantiyol, n-propantiyol arasındaki reaksiyonları incelemek amacı ile yapılmıştır.

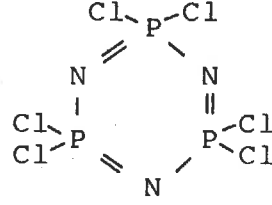
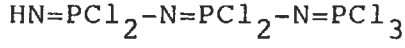
Klorofosfazenlerin ilgi çeken bir araştırma alanı oluşunun temel sebebi, ısıtıldıklarında halka açılmasını takip eden bir zincir büyümesi sonucu polimer yapıya dönüşmeleridir (Shaw vd 1962). Bu polimerler inorganik oldukları için tutuşma tehlikeleri yoktur ve sıcaklığa karşı dayanıklıdırlar. 500°C'in üzerinde bile dayanıklı olup mükemmel plastik özelliklere sahiptir (Walker 1972). Hatta bazıları 600°C'de bile dayanıklıdır. Ancak bu polimerler klorofosfazenlerden elde edilirse, hava neminden bile etkilenmekte ve hidroliz olmaktadır.

Fosfazen polimerlerinin hidroliz olma özelliklerini gidererek mükemmel inorganik plastik maddeler elde etmenin yolu, yapıdaki "P-Cl" bağları yerine hidroliz olmayan başka gruplar substitue etmektir. Fosfazen türevlerinin sentezi ile ilgili çalışmaların yoğunluğu bu amaca yöneliktir.

Bu alandaki çalışmaların son yıllarda gittikçe yoğunlaşmasının bir başka sebebi de, fosfazenlerin, tutuşma ve yanmayı önleme, başka molekülleri yapısında hapsedme (Inclusion) ve muhtemel kanseroterapik özellikleridir (Walker 1972, Finocchiaro vd 1984, Labarre 1983).

Fosfazenler, veya eski adı ile fosfonitrilik bileşikler, yapılarında $-N=PX_2$ (X=halojen, alkil, aril, alkoksi, amino v.b.) birimleri ihtiva eden maddeler grubunun genel adıdır. Bu birimin yapı içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak, küçük molekül ağırlıklı bileşiklerden polimerlere kadar çok sayıda bileşikler elde edilebilir. Bu bileşiklerden bazıları çizgisel (lineer), bazı-

ları ise halkalı yapıdadır. Örnek olarak aşağıdaki bileşikler verilebilir (I ve II).



2,2,4,4,6,6,6-heptakloro
trifosfaza-1,3,5-trien
(I)

2,2,4,4,6,6-hekzakloro
siklotrifosfaza-1,3,5-trien
(II)

Görüldüğü gibi fosfazenlerin yapısındaki çifte bağlar konjüge durumdadır.

1.2. Tarihçe

Fosfazenlerin sentezinin temelini teşkil eden fosforpentaklorür ile amonyak arasındaki reaksiyon 1834'de Rose, Liebig ve Wöhler tarafından keşfedilmiştir (Shaw vd 1962). Bu araştırmacılar, fosforpentaklorür ile amonyakın reaksiyonundan, ana ürün olan "fosfam"ın yanı sıra, kristal yapıya beyaz bir bileşik izole etmişler, fakat o günün imkanları ile bileşik için yanlış bir formül vermişlerdir. Daha sonra Gladstone ve Holmes 1864'de, gerçek formülün $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ olduğu sonucuna varmış, 1899'da ise Stokes, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ bileşiğinin halkalı yapıda olduğunu göstermiştir. Stokes (Shaw vd 1962), PCl_5 ile NH_3 'ün reaksiyonundan, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın yanısıra başka siklofosfazenlerin de teşekkül ettiğini bulmuştur. $(\text{NPCl}_2)_n$ genel formülü ile gösterilen bu siklofosfazenler serisinin $n=3-7$ arasındaki üyeleri Stokes'in zamanında biliniyordu. O zamandan buyana daha büyük moleküllü siklik klorofosfazenler de izole edilmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Fosfazenlerin Yapısı ve Sınıflandırılması

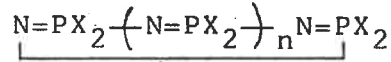
Fosfazenler, yukarda da belirtildiği gibi (sayfa 1) $(-NPX_2-)_n$ genel yapısına sahip bileşiklerdir. Düz zincirli veya halkalı olabilirler. Yapı bakımından "fosfazan" ve "fosfazin"lerle ilgilidirler. Bu üç ayrı sınıfın yapılarına temel olan ana birimler aşağıda gösterilmiştir (Shaw vd 1962).

H_2N-PH_4	Fosfazan
$HN=PH_3$	Fosfazen
$N\equiv PH_2$	Fosfazin

Bu bileşiklerin sonundaki -an, -en ve -in son ekleri, fosfor ile azot arasında sırası ile tekli, ikili ve üçlü bağları göstermektedir. Bunlara benzer şekilde (Si-N) bileşiklerine "silazan", (B-N) bileşiklerine "borazan", (S-N) bileşiklerine "tiyazan", (As-N) bileşiklerine "arsazan", v.b. denir (Shaw vd 1962).

Fosfazenler, yapılarında konjüge durumda $(-N=P\leq)$ grubu bulunduran bileşiklerdir. Düz zincirli olanlarında, zincir ucundaki fosforlar üç sübstitüent, zincir ucundaki azotlar ise bir sübstitüent taşır. Zincir ortasındaki azotlar yalnız fosfora bağlıdır.

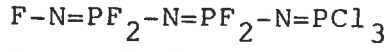
$X-N=PX_2-N=PX_2-N=PX_3$ (X=halojen, alkil, aril...)
Halkalı fosfazenlerde ise bütün fosforlar $(=PX_2-)$ halinde olup azotlar sübstitüent taşımazlar.



Siklofosfazenler adıyla bilinen bu bileşikler, yapılarındaki çifte bağlar konjüge olduğu için aromatikliğe yakın bir karakter taşırlar. Genel formülü yukarda verilen siklofosfazenlerin, X=Cl olmak üzere n=1 ve n=2 olan yapıları daha çok bilinmekte ve üzerinde çok çalışılmaktadır. Bunlara kısaca "Trimer" ve "Tetramer" de denir.

2.2. Adlandırma

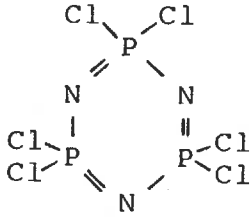
Fosfazenler adlandırılırken, önce süstitüentlerin yerleri ve cinsleri belirtilir; sonra (N=P) grubu sayısına bağlı olarak di-, tri-, tetra-, ... ön eki konup -fosfaza- terimi eklenir; çifte bağların yerleri ve sayısı latince olarak belirtildikten sonra -en son eki ile isimlendirilir. Siklofosfazenler söz konusu ise süstitüentlerin adından sonra siklo- ön eki kullanılır (III, IV, V).



1,2,2,4,4-pentafloro-6,6,6-triklorotrifosfaza-

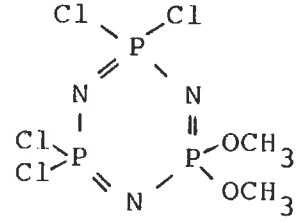
1,3,5-trien

III



2,2,4,4,6,6-heksakloro
siklotrifosfaza-1,3,5-trien

IV

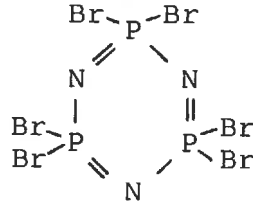


2,2,4,4-tetrakloro-6,6-
dimetoksi siklotrifosfaza
-1,3,5-trien

V

Bu adlandırma, IUPAC sistemine uygun olmakla beraber çok uzun adlar kullanılmak gerektiği için, daha kısa fakat sistematik olmayan adlar da kullanılır. Fosfazenlerde çifte bağlar konjüge olduğu için, bunların yerlerini belirtmek çoğu zaman ihmal edilir. Ayrıca azotların çoğu süstitüent taşımadığı için, uygun durumlarda süstitüentlerin yerleri de belirtilmez. Yine çifte bağların konjüge olması yapıdaki çifte bağ sayısını dolaylı olarak belirttiğinden, adlandırmada çifte bağ sayısı da terk edilir. Mesela (VI), bileşiği adlandırılırken, süstitüentlerin yerleri, çifte bağların konumları ve sayısı ihmal edilmiştir. Çünkü bu bilgiler, siklotrifosfazen adı içinde

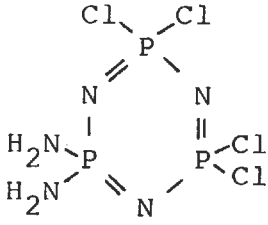
gizlidir.



Hekzabromo-siklotrifosfazen ve-
ya hekzabromo-siklofosfazen

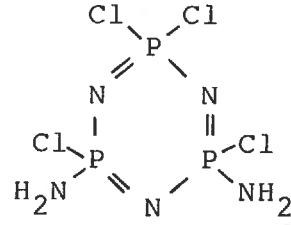
VI

Siklofosfazenlerde birden fazla cins süstitüent varsa, duruma göre geminal-(ikiz)/nongeminal terimleri kullanılır veya süstitüentlerin yeri belirtilir(VII,VIII IX).



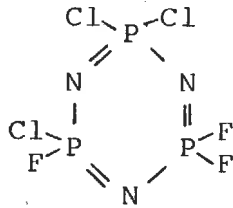
gem-diamino-tetrakloro
siklotrifosfazen

VII



nongem-diamino-tetrakloro-
siklotrifosfazen

VIII



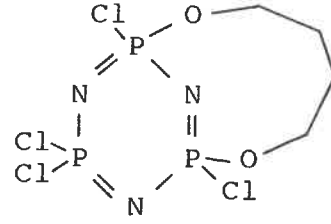
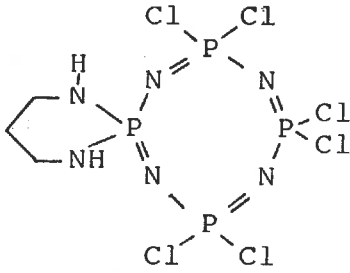
2,2,3-trikloro-3,4,4-trifloro
siklotrifosfazen

IX

Örneklerden görüldüğü gibi aynı cinsten iki süstitüent aynı fosfor üzerinde ise (VII), "geminal", farklı fosfor-

lar üzerinde ise (VIII) "nongeminal" terimi kullanılır.

Kullanılan sübstitüent bifonksiyonel tipten (di-ol, ditiyol, diamin, v.b.) ise adlandırma değişir. Bifonksiyonel grup aynı fosfora bağlanınca oluşan yeni halkaya spiro- halkası denir. Sübstitüentlerin iki ucu farklı fosforlara tutunmuş ise, oluşan yeni halkaya ansa-halkası denir. Aşağıda bunlara birer örnek verilmiştir (X ve XI).

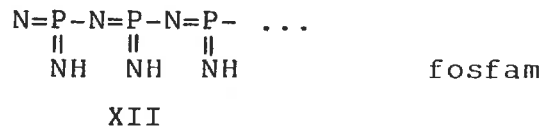


Spiro-(propan-1,3-diamino) Ansa-(butan-1,4-dioksi)
heksaklorosiklotetrafosfazen tetraklorosiklotrifosfazen
X XI

Bu genel kurallar geçerli olmak kaydı ile, fosfazen iskeletinin durumuna ve bağlı sübstitüentlere bakılarak her türlü adlandırma yapılabilir.

2.3. Fosfazenlerin Sentezi

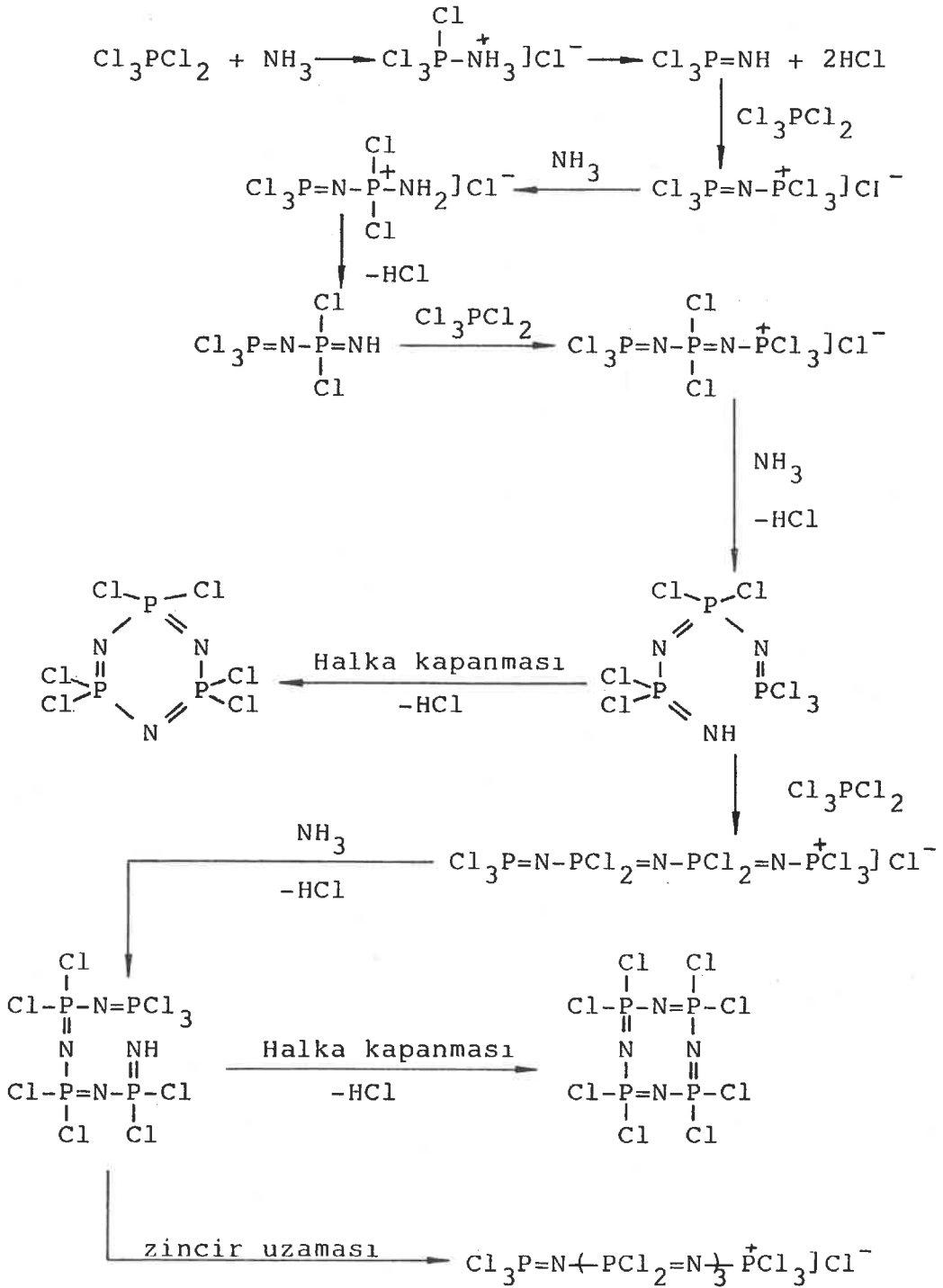
Fosfazen türü bileşiklerin genel çıkış maddeleri fosforpentahalojenürler ile aminlerdir (Walker 1972). Bu maddelerin, kaynama noktası yüksek çözücüler (Syn. tetrakloroetan gibi) içinde kaynatılmasından "fosfam" genel adı ile bilinen bileşikler (XII) ve fosfazenler oluşur (Shaw vd 1962).



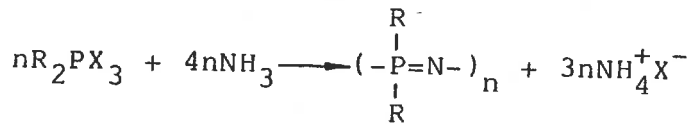
Bu sistemde birbiri ile yarışan iki ayrı mekanizmayı fosfazenler lehine çevirmek için çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Bunlardan Schenk ve Römer (1924:Shaw vd'den 1962)

tarafından geliştirilen teknik günümüzde de kullanılmaktadır.

Fosforpentahalojenür ile amonyak arasındaki fosfazen oluşumu reaksiyonunun muhtemel mekanizması aşağıda verilmiştir (Shaw vd 1962, Walker 1972).



Reaksiyon mekanizmasından da görüldüğü gibi fosforpentaklorür ile amonyak arasındaki fosfazen oluşumu reaksiyonunda çeşitli siklik homologlar ve lineer polimerler yanyana oluşabilmektedir. Fosforpentaklorür yerine başka fosforpentahalojenür veya alkillenmiş fosfor(V)halojenür alınarak başka fosfazenler de sentezlenebilir. Genel olarak R_2PX_3 (R=alkil, amino, v.b...) bileşiği ile NH_3 arasındaki siklofosfazen oluşumuna ilişkin toplu reaksiyon aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



Pratikte, çeşitli fosfor(V) türevlerini amonyak ile birleştirmek yerine, önce klorofosfazenleri elde edip sonra bunlar üzerine süstitüsyon reaksiyonları uygulamak tercih edilir. PCl_5 ile NH_3 arasındaki reaksiyonda oluşan çeşitli türevlerden, en bol oluşan ve izolasyonu en kolay olan iki bileşik heksakloro siklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) ve oktakloro siklotetrafosfazendir ($N_4P_4Cl_8$). Bu tezin bundan sonraki bölümlerinde $N_3P_3Cl_6$ bileşiği kısaca "Trimer" veya "Trimerik fosfazen" şeklinde anılacaktır. Çalışmamıza konu olan fosfazen türevleri bu bileşikten çıkılarak hazırlanmıştır.

2.4. Trimerik Fosfazenin Reaksiyonları

2.4.1. Florürleme

Florosiklofosfazenler genelde, klorofosfazenlerin NaF'ün asetonitril içindeki süspansiyonu ile (Keat ve Shaw 1973) veya nitrobenzen içindeki KSO_2F (potasyumflorosülfat) (Keat ve Shaw 1973) gibi bir metal florürü ile reaksiyona sokularak elde edilirler. Aynı zamanda florürleme için ağır metal florürleri de kullanılabilirler, ancak bu florürleme mükemmel olmadığından pek tercih edilmez (Keat ve Shaw 1973). $N_3P_3Cl_{6-n}F_n$ (n=1-5), en iyi, $N_3P_3Cl_6$ 'nın NaF ile nitrometan ortamında, geri soğutucu altında kaynatılmasıyla (n=1-3) veya yine NaF ile nitrobenzen ortamında

geri soğutucu altında kaynatılması ile (n=4-5) elde edilir (Emsley ve Paddock 1968).

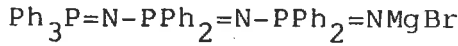
2.4.2. Alkilleme ve Arilleme

Halojenosiklofosfazenlerin, organometalik reaktiflerle (Grignard reaktifi) alkilenmesi; reaksiyonun, fosfazen halkasının açılması ve polimerizasyon reaksiyonu ile beraber yürüdüğünden genelde zordur. Ancak, hekzaflo-rofosfazenin ılıman şartlarda n-bütil lityum ile alkilenmesinden, $N_3P_3F_{6-n}(n-Bu)_n$ (n=1-2) meydana geldiği ve bu halka açılmasının minimuma indiği görülmüştür (Moeller ve Tsang 1962:Keat ve Shaw'dan 1973). Ayrıca fosfor atomu üzerindeki bir amino grubunun da alkilenmeyi daha kolaylaştırdığı bilinmektedir (Keat ve Shaw 1973).



Amino grupları hidrojen klorür ile reaksiyona sokularak tekrar yapıdan çıkarılabilmekte ve $N_3P_3Cl_3Me_3$ elde edilebilmektedir.

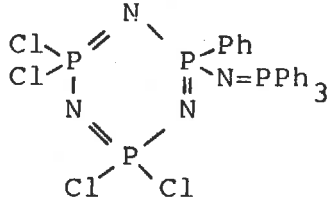
Organometalik reaktiflerle arilleme üzerine oldukça çok çalışılmıştır. Trimerik fosfazen ve fenilmagnezyum bromür'ün reaksiyonundan genelde, az miktarda $N_3P_3Ph_6$ (Ph=fenil) ve içinde



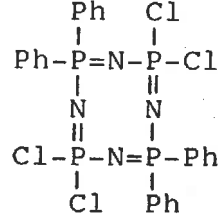
gibi lineer fenillenmiş fosfazenler ihtive eden karışımlar ele geçmektedir (Biddlestone ve Shaw 1969:Keat ve Shaw'dan 1973).

Tetramerik fosfazen ile yapılan reaksiyon daha yavaştır ve reaksiyon sonucu kapalı formülü $N_4P_4Cl_4Ph_4$ olan "XIII ve XIV" iki ana ürün ve beraberinde az miktarda $N_4P_4Ph_8$ oluşmaktadır.

Bu çalışmada tetramerik maddelere yer verilmediğinden bu konuda daha fazla bilgi verilmemiştir.



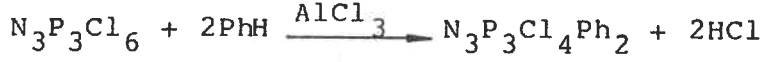
XIII



XIV

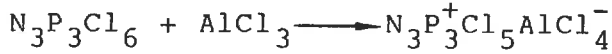
2.4.3. Friedel Crafts-Reaksiyonu

Kloro- ve floro- siklofosfazenlerin Friedel-Crafts Reaksiyonu, $N_3P_3Cl_4Ph_2$ ve $N_3P_3Cl_2Ph_4$ gibi geminal süstitüe türevlerin elde edilmesi için bir yoldur (Keat ve Shaw 1973). Mesela;



Bu reaksiyonda, hidrojen halojenür tutucu olarak herhangi bir tersiyer amin kullanılarak, ürün verimi artırılabilir (McBee vd 1965; Keat ve Shaw'dan 1973). Bu yolla hekzafenil türevinin " $N_3P_3Ph_6$ " verimi düşüktür.

Arilasyon aşağıda verilen kompleksin ilk formasyonu üzerinden başlar.



Bu kompleks üzerinden süstitüsyon reaksiyonu için iki düşünce ileri sürülmektedir. Buna göre P^+Cl merkezine benzenin nükleofilik etkisiyle reaksiyon yürüyebilir. Diğer bir düşünce ise, $AlCl_3$, bir halka azotuyla kompleks vermelidir. Böylece fosfor atomu daha elektrofilik olur ve bu atoma benzenin süstitüsyonu kolaylaşır. Her iki halde de geminal türevler elde edilmiştir.

2.4.4. Amonyak ve Aminlerle Reaksiyonları

Klorofosfazenlerin amonyakla kısmi reaksiyonu, bir klorofosfazen çözeltisinden amonyak geçirmek suretiyle çok istekli bir şekilde olmakta ve geminal yapıda $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$ elde edilmektedir (Keat ve Shaw 1973). Komple amonyaklama ise, sıvı amonyak ile siklofosfazenin reaksiyonundan elde edilmiştir ve bu da çok istekli bir reak-

siyondur (Miller ve Shaw 1963).

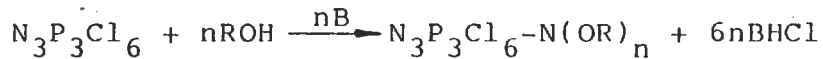
Ayrıca fosfazenlerin mono-amino türevi elde edilmek istendiğinde, $N_3P_3Cl_4(NH_2)_2$, HCl ile reaksiyona sokulmakta ve $N_3P_3Cl_5NH_2$ elde edilebilmektedir (Keat ve Shaw 1973).

Halojenosiklofosfazenlerin aminlenmesi fosfazen kimyasının diğer dallarına nazaran daha çok çalışılan bir kısımdır. Eter gibi inert bir çözücüde çözülmüş halojenosiklofosfazen üzerine amin ilavesi aminosiklofosfazenlerin eldesi için en genel yoldur. Düşük karbon sayılı alifatik, primer ve sekonder aminlerle yapılan " RNH_2 (R=Me, Et, n-Pr), R_2NH (R=Me, Et)" reaksiyonlar genelde kuvvetli ekzotermiktir ve sadece reaksiyonu kontrol etmek için değil aynı zamanda birden fazla süstitüe klor ihtiva eden bileşikler bulunmaması için reaksiyon karışımını $-78^\circ C$ 'ye soğutmak gereklidir.

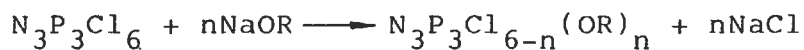
Eğer, trimerikfosfazendeki bütün klorların aminlerle yer değiştirmesi isteniyorsa, aminin kloroformdaki çözeltisi ile klorofosfazen, geri soğutucu altında ısıtılarak; amin çok zayıf nükleofil veya molekülünde büyük bir sterik engel mevcutsa, kapalı tüp (sealed tube) reaksiyonu ile bu gerçekleştirilebilir. Daha az nükleofilik güce sahip aminlerde ise, ortama hidrojen klorürü bağlayabilecek bir tersiyer amin katılmalıdır.

2.4.5. Alkollerle Reaksiyonu

Klorofosfazenlerin alkoksi türevlerinin eldesi için genelde iki metot kullanılır (Keat ve Shaw 1973). Bunlardan birincisi, klorofosfazen ile alkolün hidrojen klorür tutucu olarak kullanılan (B), piridin veya trietil amin yanında ve inert bir çözücüdeki reaksiyonudur.



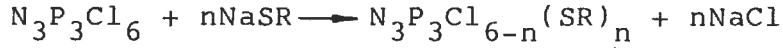
İkinci yol ise metal alkoksit ile olan reaksiyondur.



Bu reaksiyonlar sonucu çoğu durumda, komple alkolize ürünler elde edilir ve izole edilmiş kloroalkoksi (ariloksi) türevlerinin bilinenleri nispeten azdır. R=Me, Et, n-Pr olduğu durumlarda reaksiyonlar 0°C'deki eter ortamında gerçekleştirilirler. Tetrahidrofuran, dioksan veya yüksek kaynama noktalı hidrokarbonlarda reaksiyonu gerçekleştirmek için daha etkin şartlar tatbik edilmiştir. Sodyumklorür veya aminhidroklorür ortamdan süzülür. Çözelti genelde su ile yıkanır, Sodyum sülfat ile kurutulur, çözücü uzaklaştırılır ve ürün kristalizasyon veya vakum destilasyonu ile saflaştırılır.

2.4.6. Tiyoalkollerle Reaksiyonu

Bu konuda yapılan birkaç araştırmada, sodyumtiyoalkoksit veya ariloksit kullanıldığında ürünlerin oluştuğu belgelenmiştir (Carroll ve Shaw 1966, Keat ve Shaw 1973).

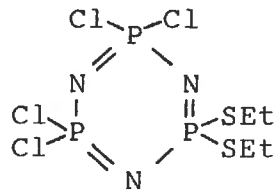


(R=Çeşitli alkil ve aril süstitüentler)

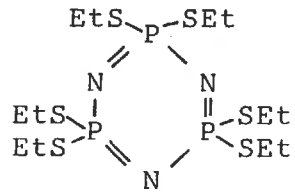
Çözücü ortamı olarak eter, tetrahidrofuran, benzen gibi çözücüler kullanılmıştır. Sodyum tiyoalkolatlar bu çözücülerde çözünmediklerinden, sonuçlar heterojen ortam reaksiyonlarından elde edilmişlerdir. Bu yüzden reaktifin aşırısı kullanılmıştır. Süstitüsyonun derecesi, çözücü ortamı, sıcaklık, zaman gibi reaksiyon şartlarına etki eden faktörler değiştirilmek suretiyle elde edilmiştir. Tiyol grubunun klorla yer değiştirmesi sonucunda geminal yapıda bileşikler oluşmuştur.

Çözücü ortamı olarak eter kullanıldığında oda sıcaklığında 48 saat süren sodyum etilmerkaptat ile trimer'in heterojen faz reaksiyonundan dietilmerkaptosiklotri - fosfazen (XV), tetrahidrofuran ortamında ve kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 25 saat süren reaksiyondan ise heksamerkaptosiklotrifosfazen (XVI) elde edilmiştir.

Bunlardan XV sıvı, XVI ise erime noktası çok düşük bir katıdır. Bu iki bileşiğe karşılık gelen fenilmerkaptotürevleri ise eter ortamında elde edilmiş ve her



XV



XVI

ikisi de aynı karışımdan fraksiyonlu kristallendirme ile ayrılmışlardır. Fenilmerkaptotürevleri katıdır.

2.5. Fosfazenlerin Yapı Tayininde Kullanılan Metotlar

2.5.1. Kromatografik Metot

Bu çalışmadaki ayırmalarda kromatografik metotlar çok kullanıldığından bunlar hakkında aşağıda özet bilgiler verilmiştir.

Bugünkü anlamıyla ilk kromatografik teknik, 1903 yılında Rus botanikçisi Tswett tarafından geliştirilmiştir. Tswett, bitki pigmentlerinin 100'den fazla absorban üzerinde, çok çeşitli sıvılar ile yürütülerek ayrılmasıyla ilgili gözlemlerini o yıl yayınlamış ve ayırdığı maddeler renkli olduğu için, metodun adını "Kromatografi" koymuştur. Tswett; metodun, renksiz maddeler için de kullanılabilceğini biliyordu ve daha sonraları yayınladığı kitabında, bu metot için "adsorpsiyon analizi" adını önermiş, ancak bilimsel literatürde kromatografi terimi daha çok tutulmuştur.

Tswett'in başlattığı kromatografik ayırma teknikleri, 20 yıl kadar hemen hemen hiç ilgi görmemiş, ancak 1931'de Kuhn ve Lederer kolon kromatografisi ile karotenoidleri ayırmayı başarmışlardır. Onların başarısı bu konuya olan ilgiyi artırmış ve 1940'larda Tselius, Hagdahl, Martin-Synge, İsmailov ve Schreiber'in çalışmaları ile kromatografi bugünkü seviyeye ulaşmıştır (Yılmaz, 1982).

Bu çalışmalar, bir yandan polar maddelerin ayrılması için yararlı bir yol olan sıvı-sıvı kromatografisini ortaya çıkarmış, diğer yandan da küçük miktarların ayrılmasında çok işe yarayan kağıt kromatografisini ve ince tabaka kromatografisini bilimin hizmetine sunmuştur (Yılmaz 1982).

Yine bu yıllarda, Boyd, Spedding, Tompkins ve diğerlerinin araştırmaları ile iyon değişimi kromatografisi James ve Martin'in araştırmaları ile de gaz-sıvı kromatografisi gelişmiştir. Bütün bu tekniklere ilk kez Martin, Synge, Consden ve Gordon tarafından kullanılan elektroforez ve Porath-Flodin grubunun keşfettiği jel filtras-

yonu da eklenince "Kromatografik Teknikler" genel adı altında mekanizması ve kullanılış alanları oldukça değişik ayırma metotları bilimin hizmetine hazır duruma gelmiştir (Yılmaz 1982).

Martin tarafından 1950'de verilen bir tanıma göre "kromatografi; bir akışkanın, yapısındaki bazı bileşenleri seçimli olarak tutup geciktirme özelliğine sahip ince dağılmış durgun bir fazda, homojen biçimde süzülmesidir". Akışkanın ve durgun fazın fiziksel hali, geciktirme olayının mekanizması ve durgun fazın geometrik biçimi değiştirilerek çok çeşitli kromatografik metotlar geliştirilmiştir. Bütün bu tekniklerde ortak olan nokta, biri durgun diğeri hareketli iki ayrı fazın kullanılması ve bu fazların bağıl hareketleri sonucu "ayrılma"nın gerçekleşmesidir. Durgun fazlar katı veya sıvıdır. Katı durgun fazlarla çalışan teknikler "adsorpsiyon kromatografisi", sıvı durgun fazlarla çalışanlar ise "partisyon kromatografisi" adını alırlar. Her iki durumda da hareketli faz sıvı veya gaz olabilir (Yılmaz 1982).

Kromatografik ayırmaların hepsi, bir karışımdaki çeşitli bileşenlerin, durgun ve hareketli faz arasında paylaşılma oranlarının az ve çok farklı olması temeline dayanır. Paylaşılma olayı ard arda tekrarlanarak her bir maddenin durgun faz üzerindeki konumları birbirinden uzaklaşır; yani ayırma sağlanır.

Akışkanlar içindeki bileşenlerin durgun faz ile akışkan faz arasında paylaşılmasının mekanizması, sorpsiyon izotermleri yardımı ile açıklanabilmektedir. Durgun fazda tutulan "sorbe edilen" maddenin, sorbanın birim kütlesi başına miktarı, hareketli fazdaki derişime bağlıdır. Sabit sıcaklıkta durgun fazda tutulan maddenin, hareketli fazdaki derişim ile değişimini gösteren eğrilere "sorpsiyon izotermleri" denir. Sorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon olayı için geliştirilmiştir. Fakat, partisyon olayları da bu izotermlerin özel bir hali olarak açıklanabilmektedir.

Langmuir'e göre adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (m), çözeltilinin dengedeki derişimi (c) ile aşağıdaki eşitliğe göre değişir.

$$m = \frac{k_1 C}{1+k_2 C} \quad 2.5.1.1$$

Burada k_1 ve k_2 adsorbana, adsorbe olan maddeye ve sıcaklığa bağlı katsayılarıdır. C 'nin yeterince küçük olduğu durumlarda ($k_2 C \ll 1$) olur ve (2.5.1.1) eşitliği basitleşerek

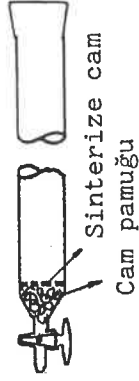
$$m = k.C \quad 2.5.1.2$$

şeklini alır. (2.5.1.1) ve (2.5.1.2) eşitlikleri yardımı ile çizilen grafiklere "Langmuir İzotermleri" denir. k_2 'nin çok küçük olduğu durumlarda, yüksek derişimlerde bile lineer'e yakın Langmuir izotermleri elde edilebilir. Partisyon olayında, $k_2 = 0$ olduğu için elde edilen Langmuir izotermleri genellikle lineerdir (Yılmaz 1982).

Sorpsiyon izotermleri, kolon kromatografisinde olduğu gibi, aynen ince tabaka ve kağıt kromatografilerinde de geçerlidir. Görünen değişiklik, durgun fazın silindirik değil de, ince uzun kesitli bir prizma biçiminde olmasıdır. Hangi kromatografik teknikle çalışılırsa çalışılsın ayrılan maddelerin sorpsiyon izotermlerinin lineer olması idealdir. Çünkü bu takdirde maddenin dar bir bölgede tutulması ve diğer maddelerden ayrılması kolay olur. Aynı sıvı faz içinde bulunan ve birbirinden ayrılması söz konusu olan birden çok maddenin, adsorpsiyon izotermlerinin eğimleri (yani, durgun ve hareketli fazlar arasındaki dağılıma katsayıları) ne kadar farklı ise ayrılmaları da o kadar kolay olur.

Kromatografik olarak preparatif ayırmalar genelde kolon kromatografisiyle yapılır. Kromatografi kolonları (Şekil 2.5.1.1) bir ucuna musluk takılmış, düzgün silindir biçiminde, diğer ucu genellikle rodajlı bir cam veya plastik borudur. Boyutları birkaç mm çap ve 3-4 cm uzunluktan, 10 cm çapa kadar olabilir. Musluğun üst kısmında cam pamuğu, onun üstünde de çepere tutturulmuş sinterize cam vardır. Sorban madde sinterize cam üzerine oturur

ve sıvı, bu levhadan süzülerek akar.



Şekil 2.5.1.1. Kromatografi kolonu.

Kolonları doldurmak için ince toz halindeki sorban madde, yürütme sıvısında homojen bir süspansiyon haline getirilir. Bu süspansiyon çok koyu olmamalı ve sorpsiyon ısısından meydana gelen gaz çıkışı bitene kadar bekledikten sonra bir defada kolona aktarılmalıdır. Bundan sonra kolon musluğu açılarak, bir yandan süzülme bir yandan çökme sonucu, durgun fazın homojen şekilde kolona yerleşmesi sağlanır. Kolona yerleşen sorban sütunu içinde hava kabarcıkları kalmamalıdır. Aksi halde seçimli kanallar oluşur ve düzgün bir kromatogram elde edilmez. Ayrıca sorban taneciklerinin boyut dağılımı ne kadar homojen olursa kolon o kadar düzgün olur. Sorbanın üst yüzü çok çabuk deforme olur. Bunun önüne geçmek için, sinterize cam veya porselenden yapılmış bir disk ile kapatılır veya yüzey inert bir katı ile (kum, cam kürecikleri) örtülür. Numune uygulamadan önce en az 1 gün elusyon sıvısı ile kolon dengeye getirilir.

Numuneler kolonun üst yüzeyine, derişik bir çözeltisi halinde uygulanır. Çözeltinin elusyon sıvısında hazırlanması en iyi yoldur. Bunun mümkün olmadığı durumlarda, elusyon çözeltisi ile karışabilen bir başka çözücü de kullanılabilir. Elusyon sırasında, numunenin kolonda dikine diffüzyonunun önüne geçmek için, oluşturulan ilk bandın üstü inert bir katı ile veya sorban madde ile 5-10 mm örtülür. Sonra bu tabaka üzerinde, dikkatle akıtılarak bir çözücü sütunu oluşturulur.

Ayrılan maddedeki bileşenlerin kolondaki ilerleyişleri, renkli olmasalar bile, floresan özellikleri veya floresan bir maddenin ışımalarını örtmeleri sayesinde izlenebilir. Bunun için kolon, mor ötesi ışınlarla ışın-

lanır. Floresan özellikli bileşenler renklendirilerek görünürleştirilir.

Kolon kromatogramlarının izlenmesinde en çok kullanılan metod, eluatın sürekli olarak analizlenmesidir. Bu analizler, çalışılan madde gruplarına ve eldeki imkanlara bağlı olarak refraktometri, spektrofotometri, ince tabaka kromatografisi, v.b. esasına dayalı olabilir (Yılmaz 1982).

Son olarak ince tabaka kromatografisi hakkında bilgi vermek yararlı olacaktır. İnce tabaka kromatografisi, gerek kolon kromatografisine başlamadan ayrılması düşünülen karışımın kromatografik özelliklerinin tayininde, gerekse kolon kromatografisi esnasında toplanan eluatların analizi için oldukça pratik bir metottur. Prensipte itibarıyla kolon kromatografisi ile tamamen aynıdır. Çok ince boyutlardaki sorban maddenin, yalın veya yüzeye tutturucu olarak CaSO_4 ile birlikte, yeteri kadar su ile bulamaç yapılarak düzgün bir yüz üzerine (cam, alüminyum levha, v.b...) ince ve homojen bir şekilde yayılması ile elde edilirler. Tabakalar kullanılmadan önce kurutulmalı ve etüvde yüzey aktifleştirilmelidir.

İnce tabakaya, numune kılcal bir pipetle uygulanır. Tabaka numunenin çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra elusyon çözücüsü ile doyurulmuş kapalı, şeffaf bir kaba, numune uygulanan nokta aşağıda olacak ve elusyon sıvısına dalmayacak şekilde yerleştirilir ve kapak kapanır. Elusyon sıvısı tabakanın üst sınırına yükseldiği anda yürütme işine son verilir ve yürüyen bileşenlerin yerleri uygun metotlarla tesbit edilir. Bu metotlar arasında, UV lamba altında bakma ve herhangi bir renk reaktifi ile renklendirme örnek olarak verilebilir. Tabii ki bileşenler renkli ise lekelerin yerlerini direkt olarak da görmek mümkündür.

2.5.2. NMR Spektroskopisi

Atomların çekirdeğindeki tanecikler (nükleonlar), elektron gibi, kendi eksenleri etrafında dönme (spin) hareketi yaparlar. Bu spin hareketi sonucunda fiziksel bir büyüklük olan açısal momentum ortaya çıkar.

Nükleonların bünyesinde elektrik yükü bulunduğundan, her bir nükleonun açısal momentumuna bir de magnetik moment eşlik eder. Bir çekirdekdeki aynı cinsten nükleonlar (protonlar ve nötronlar) kendi aralarında eşleşirler ve bunun sonucu proton çiftlerinin ve nötron çiftlerinin toplam net magnetik momentleri sıfır olur. Aynı olay elektron çiftlerinin spinleri için de geçerlidir.

^{16}O ve ^{12}C gibi proton ve nötron sayıları çift olan çekirdeklerde, net nükleer magnetik moment sıfırdır. Buna karşılık proton ve/veya nötron sayısı tek olan çekirdekler ölçülebilir bir magnetik momente sahiptir. ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , v.b., bu cinsten çekirdeklerdir. Böyle çekirdekler, magnetik bir alanın etkisinde değilken, magnetik momentleri gelişi güzel yönlendir ve bütün hallerin spin magnetik enerjisi birbirine eşittir. Böyle hallere "dejenere haller" denir.

Net bir magnetik momente sahip olan, yani magnetik bakımdan aktif olan çekirdekler, kuvvetli bir manyetik alanın etkisine girince, spin magnetik momentleri sınırlı sayıda yönlenebilir. Yani, spin magnetik momentleri kuantlaşır. Bir çekirdeğin, magnetik bir alan etkisinde iken yönlenebileceği doğrultuların sayısı, spin kuantum sayısı (I) denilen bir sayı ile belirlenir. (I) sayısı, çekirdekten çekirdeğe değişir ve daima (1/2)'nin tam katlarına eşittir. Bu değer, ^1H , ^{13}C , ^{19}F ve ^{31}P için 1/2; ^2H , ^{14}N gibi bazı çekirdekler için 1; ^7Li ve ^{11}B için 3/2; ^{17}O için 5/2 ve ^{59}Co için 7/2'dir.

Spin magnetik momentlerinin, kuvvetli bir magnetik alanda kuantlaşması olayının açıklaması, spin açısal momentlerinin kuantlaşması ile ilgilidir. Bir çekirdeğin nükleer spin açısal momentumunun sayısal değeri (P),

$$P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I.(I + 1)} \quad 2.5.2.1$$

eşitliği ile verilir. Çekirdek magnetik bir alanın etkisine girince, spin eksenini o şekilde yönlendirir ki, açısal momentumun alan doğrultusundaki bileşeni (P_z),

$$P_z = \frac{h}{2\pi} \cdot m_1$$

bağıntısına uyar. Bu bağıntıda m_1 , I'ya bağlı bir kuantum sayısıdır ve

$$m_1 = -I, (-I+1), (-I+2), \dots, (I-1), I \quad 2.5.2.2$$

şartına uyan değerler alabilir. 1H için $I = 1/2$ olduğundan m_1 , $-1/2$ ve $+1/2$ değerlerini alabilir. 2H için $I = 1$ olduğundan, m_1 'nin alabileceği değerler $-1, 0$ ve $+1$ 'dir.

Bir çekirdeğin spin magnetik momenti (μ) spin açısal momentumuna bağlı bir büyüklük olup

$$\mu = \gamma \cdot P \quad 2.5.2.3$$

bağıntısı ile verilir. Bu bağıntıdaki γ değeri çekirdeğin cinsine bağlı bir sabit olup jiromagnetik oran adıyla bilinir. Spin magnetik momentinin, uygulanan magnetik alan doğrultusundaki bileşeni (μ_z) ise,

$$\mu_z = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} m_1 \quad 2.5.2.4$$

bağıntısı ile hesaplanır. m_1 'nin alabileceği değerler sınırlı olduğu için μ_z değerleri de kuantlaşmıştır.

Nükleer magnetik rezonans (NMR) spektroskopisi, kuantlaşan spin magnetik momentlerine karşı gelen spin enerji halleri arasındaki geçişlerle ilgilidir. Farklı spin halleri arasında geçiş sağlayan elektromagnetik radyasyonların frekansı (ν), $\Delta E = h \cdot \nu$ bağıntısından bulunur. Bu bağıntıdaki ΔE terimi iki hal arasındaki enerji farkıdır ve bu değer, çekirdeği etkileyen magnetik alanın şiddeti (H) ile doğru orantılıdır. Çünkü bir çekirdeğin spin magnetik enerjisi (E),

$$E = -\mu_z \cdot H \quad 2.5.2.5$$

bağıntısı ile bulunur. Örnek olarak $I=1/2$ olan protonu alırsak, 2.5.2.4 bağıntısı gereğince iki ayrı spin halinin enerjileri

$$E_1 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot H$$

$$E_2 = -\gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot H$$

değerlerini alır. Bu iki hal arasındaki enerji farkı ise,

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} \cdot H \quad 2.5.2.6$$

bağıntısı ile bulunur. O halde,

$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h \cdot H}{2\pi} \quad 2.5.2.7$$

yazabiliriz. Buradan iki spin hali arasındaki geçişi sağlayan elektromagnetik radyasyonun frekansı için,

$$\nu = \gamma \frac{H}{2\pi} \quad 2.5.2.8$$

bağıntısı bulunur. Bu eşitlikteki γ terimi çekirdeğin cinsine bağlı bir sabit, H ise uygulanan magnetik alanın şiddetidir. Sonuç olarak, spin halleri arasında geçiş sağlayan radyasyonun frekansı, çekirdeğin cinsine ve etkiyen magnetik alanın şiddetine bağlıdır.

Bir bileşiğin uygun bir çözeltisine H_0 gibi bir magnetik alan uygulandığında, bu alanın etkisiyle ilgi konusu çekirdeğin çevresindeki elektronlar molekülün yapısına bağlı olarak az veya çok, bir yörünge hareketi kazanırlar. Bu hareket sonucu yerel magnetik alanlar doğar. Yerel magnetik alanın şiddeti, H_0 ile orantılıdır ve ilgi konusu çekirdeğin gördüğü net magnetik alan (H),

$$H = H_0 - \sigma \cdot H_0 \quad 2.5.2.9$$

şeklinde verilir. Buradaki σ değeri çekirdeğin molekül çevresine bağlı bir sabit olup, örtünme sabiti (shielding constant) adını alır. Bir molekül içinde aynı cinsten çekirdeklerin elektronik çevreleri farklı olabileceği için, σ değerleri de farklı olabilir. Dolayısı ile bir çekirde-

ğın σ değeri, kimyasal çevresi, yani moleküldeki konumu hakkında bilgi verir.

σ çok küçük bir değer olduğu için, NMR spektroskopisinde onun yerine, kimyasal kayma (δ) denilen bir başka parametre kullanılır. δ , NMR spektroskopisinde yaygın bir standard olan tetrametilsilan (TMS) protonlarının σ değerleri ile, numune protonlarının σ değeri arasındaki farkın 10^6 katı olarak tarif edilmiştir.

$$\delta = (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{num.}}) \cdot 10^6 \quad 2.5.2.10$$

2.5.2.9 eşitliğinden, σ_{TMS} ve $\sigma_{\text{num.}}$ yerine konulacak olursa δ için bir başka bağıntı türer.

$$\delta = \frac{H_{\text{TMS}} - H_{\text{num.}}}{H_{\text{TMS}}} \cdot 10^6 \quad 2.5.2.11$$

Bu son eşitlikten de görüldüğü gibi δ değeri uygulanan alandan pratikçe bağımsızdır. δ değeri boyutsuz olup 10^6 katsayısından dolayı ppm olarak verilir.

Bir çekirdeğin molekül içindeki konumu hakkında bilgi veren NMR parametrelerinden biri de spin-spin etkileşmesi sabitidir (coupling constant). Spin-spin etkileşmesi, molekül içindeki NMR aktif çekirdeklerin spin magnetik momentlerinin doğurduğu lokal magnetik alanların, söz konusu çekirdeği etkilemesi ile ilgilidir. Genel olarak bir nükleer spinin bir diğer nükleer spine etkisi kimyasal bağları teşkil eden elektronlar vasıtasıyla aktarılır. Bu yüzden, genelde, iki çekirdek arasındaki bağ sayısı arttıkça spin-spin etkileşmesi sabiti (J) küçülür. Protonlar için, aradaki bağ sayısı üç'den fazla olunca, J pratikçe sıfır olur.

δ değerleri aynı (kimyasal bakımdan eşdeğer) olan çekirdeklerin spinlerinin birbirine etkisi NMR spektrumlarında gözlenmez. Mesela, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ molekülünde metil protonları sadece metilen protonları tarafından yarıılır. Nispeten basit NMR spektrumlarında birbirine eşdeğer n tane proton, etkilediği bir protonun sinyalini $n+1$ tane sinyale ayırır.

Proton-proton etkileşmeleri için J sabiti genellikle 0-30 Hz arasındadır. Proton ile diğer NMR aktif çekirdekler arasındaki etkileşme sabiti hetero atomun cinsine ve aradaki bağ sayısına göre çok daha büyük değerler alırlar. Mesela, ^{19}F ve ^1H çekirdekleri için J , 80 Hz'e kadar çıkabilir. Bu değer ^{31}P ve ^1H için 700 Hz mertebesine ulaşabileceği gibi 0-20 Hz aralığında da olabilir.

3. DENEL KISIM

3.1. Kullanılan Maddeler ve Saflaştırılmaları

Deneylerde kullanılan maddelerin çoğu "extra pure" saflıkta olmalarına rağmen, yine de ek bazı saflaştırma işlemlerine tabi tutulmuştur.

$N_3P_3Cl_3$: Nissso Iwai Corp. Japan
40-60°C'lık petrol eterinde tekrar kristallendirildikten sonra kullanılmıştır.

CH_2Cl_2 : Merck, "Extra pure"
Kullanılmadan önce saflaştırılmıştır. Diklorometan, 1/3'ü kadar %5'lik $NaHCO_3$ çözeltisi ile iyice çalkalanmış ve fazlar ayrıldıktan sonra, alt faz (CH_2Cl_2 fazı) iki kere daha aynı işleme tabi tutulmuştur. CH_2Cl_2 fazı susuz Na_2SO_4 ile muamele edilerek yaklaşık 1-1,5 gün bekletilmiş ve kaba suyu alınmıştır. Daha sonra ise, sırasıyla, 300°C'de 5-6 saat bekletilerek aktive edilmiş $CaCl_2$ ve $CaSO_4$ ile muamele edilmiş ve her birinde yaklaşık 1 gün bekletilmiştir. Daha sonra fraksiyonlu destilasyon sistemine süzülerek destilasyona tabi tutulmuştur. Fraksiyonlar toplanmış ve içine moleküler elek konularak muhafaza edilmiştir.

Piridin : Merck, "Extra pure"
200°C'de 1 gece aktive edilmiş K_2CO_3 ile piridin muamele edilmiş ve geri soğutucu altında 4-5 saat kaynatıldıktan sonra geri soğutucu çıkarılarak destilasyon sistemi bağlanmış ve destillenmiştir. Toplanan fraksiyonlar içine moleküler elek konularak muhafaza edilmiştir.

Sikloheksan : Merck, "Extra pure"
Merck KOH ile 1 gece bekletilen sikloheksan, fraksiyon kolonlu destilasyon sisteminde destillenmiştir.

CCl_4 : Merck, "Extra pure"
Merck CaH_2 ile muamele edildikten sonra destillenmiş ve moleküler elek yanında muhafaza edilmiştir.

Dietileter : Merck, "Extra pure"
İçine sodyum teli çekilerek kullanılmıştır.

Petrol eteri (40-60°C) : Merck, "Extra pure"
İçine sodyum teli çekilerek kullanılmıştır.

Etantiyol : Merck, "for synthesis" "sentez için"

n-Propantiyol : Merck, "for synthesis" "sentez için".

1-2 Etanditiyol : Merck, "for synthesis" "sentez için" için".

1-3 Propanditiyol : Merck, "for synthesis" "sentez için".

Bütün merkaptanlar bolca moleküler eleklerle muamele edilmiş ve sonra kullanılmıştır.

Kieselgel 60 : Merck, 0,040-0,063 mm (230-400 mesh ASTM).

Kieselgel HF₂₅₄ : Merck, "for TLC" ince tabaka kromatografisi içindir.

CaSO₄ : Merck, ince tabaka kromatografisi için 400 mesh elekten geçirildikten sonra 6 saat 250°C'de aktiflendirilip kullanılmıştır.

TLC Kieselgel 60 F₂₅₄ : Merck, 5x10 cm boyutlarında cam üzerine 0,25 mm kalınlığında çekilmiş hazır silikagel tabakalardır.

Moleküler Sieve Type 5A : BDH, gerek çözücülerin, gerekse reaktiflerin içinde bulundurabilecekleri eser haldeki su adsorbe etmek için kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR spektrumları, Varian T60 spektrometresinde, ¹³C-NMR spektrumları ise Varian CFT-20 spektrometresinde alınmıştır.

Molekül kütlesi tayini için Weissberger (1949) tarafından önerilen düzenek kullanılmıştır.

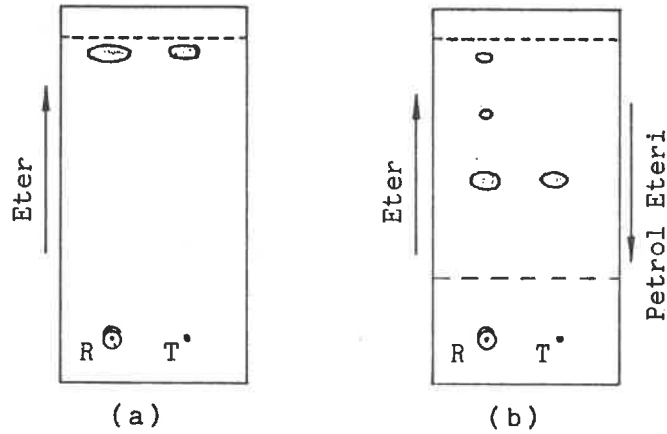
3.3. Hekzaklorofosfazenin Tiyol ve Ditiyollerle Reaksiyonları

1,2-etanditiyol ve 1,3-propanditiyol ile 2,2,4,4,6,6-hekzaklorosiklotrifosfaza-1,3,5-trien (trimer) arasındaki reaksiyonlar bugüne kadar incelenmemiştir. Bu çalışmada, bahsi geçen her iki ditiyol ile trimer arasındaki reaksiyon, çeşitli çözücü ortamlarında ve şartlar değiştirilerek incelenmiş; bunlardan çıkan sonuçları karşılaştırmak amacı ile aynı reaksiyon şartlarında, etantiyol ve n-propantiyol'ün trimer ile verdiği reaksiyonlar da çalışılmıştır.

3.3.1. 1,2-Etanditiyol ile Trimerin Reaksiyonları

Yapılan bütün reaksiyonlarda, piridinle etanditiyol'ün mol oranları 2:1 olarak alınmıştır.

İlk olarak 2,1 g 1,2-etanditiyol, 7,75 g $N_3P_3Cl_6$ (mol oranları 1:1) ve 3,6 g piridin 20 ml diklorometan içinde çözüldükten sonra ağzı iyi kapanan bir erlene konmuş ve erlenin ağzı teflon bant ile iyice kapatıldıktan sonra bir desikatöre konmuştur. 3 gün sonra eter ile alınan ince tabaka kromatogramı Şekil 3.3.1.1.a'da görülmek-

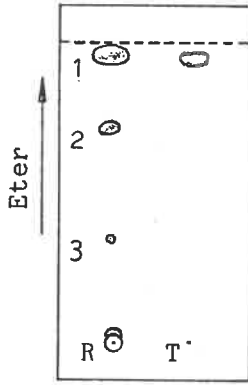


Şekil 3.3.1.1

tedir. Bu kromatogramda "R" reaksiyon karışımının, "T" trimerin uygulandığı noktayı göstermektedir. Kromatogramdan görüldüğü gibi reaksiyon karışımında eterle ayrılabil-

lecek herhangi bir ürün teşekkül etmemiştir. Bunun üzerine başka bir tabakada, reaksiyon karışımı ve trimer, eter ile yürütüldükten sonra ters çevrilerek önde yürüyen lekeler petrol eteri ile geri yürütülmüştür (Şekil 3.3.1.1.b). Bu kromatogramdan, eterle önde yürüyen lekenin, trimer haricinde iki ayrı ürün ihtiva ettiği görülmektedir. Ancak bu ürünlerin miktarı çok azdır. Kromatogramlardaki lekelerin yerini tesbit etmek için, tabakaya, p-fenilendiamin'in piridin içindeki %2'lik çözeltisi püskürtülmüştür. Fosfazen türevleri, bu reaktifle koyu pembe-kırmızı renkli lekeler vererek görünür hale gelmektedirler.

1 hafta sonra da reaksiyonda bir ilerleme olmadığı görülmüş ve reaksiyon karışımı geri soğutucu altında kaynatılmaya başlanmıştır. Bu işleme, geceleri ara vermek şartıyla 3 gün devam edilmiş ve tekrar kromatogram alınmıştır (Şekil 3.3.1.2). Bu kromatogram da eter ile alınmıştır. Kromatogramdan da görüldüğü gibi reaksiyon karışımında eter ile ayrılabilen iki



Şekil 3.3.1.2

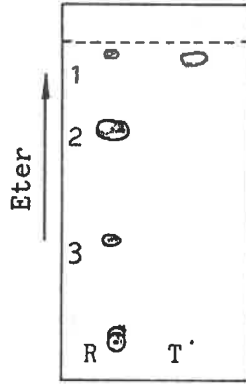
mında eter ile ayrılabilen iki ayrı ürün meydana gelmiştir. Bunlardan 2 numaralı ürün daha çok, 3 numaralı ürün ise çok azdır.

Tabakalar renklendirilmeden, UV ışık altında yapılan incelemede 3 nolu lekenin civarında ve oldukça geniş bir alanda reaksiyona girmeyen piridin bulunduğu gözlenmiştir.

Bu reaksiyonun haricinde 2,12 g 1,2-etanditiyol, 3,91 g trimer (mol oranları 2:1) ve 3,56 g piridin 30 ml diklorometan içinde çözülerek bir reaksiyon başlatılmıştır. Ayrıca 1,95 g 1,2-etanditiyol, 2,40 g trimer (mol oranları 3:1) ve 3,27 g piridin 20 ml diklorometan içinde çözülerek bir reaksiyon daha başlatılmış, ancak bu reaksiyon karışımlarında da zaman içinde ve geri soğutucu altında kaynatmalar sonucu

Şekil 3.3.1.1 a,b ve Şekil 3.3.1.2'deki kromatogramların aynısı elde edilmiştir.

Bundan başka, reaksiyonlarda (2) ve (3) nolu le-
kelerle belirlenen ürünlerin miktarını artırmak amacı ile
kapalı tüp (sealed tube) reaksiyonu yapılmıştır. Bu reak-
siyon için 5,42 g 1,2-etanditiyol, 10 g trimer (mol oran-
ları 2:1) ve 10 ml piridin, 35 ml dikloro metan içinde
çözülerek kalın bir cam tüpe konulmuş, tüp sıvı azot içi-
ne daldırılarak içindeki çözelti iyice dondurulduktan
sonra tüp içindeki hava vakum pompası ile boşaltılarak
ağız kapatılmıştır. Bu tüp, özel çelik bir borunun içine
konularak, borunun ağzı kapatılmış ve özel fırına yerleş-
tirilmiştir. Yapılan üç ayrı sıcaklık denemesinde; 90-
100°C, 130-135°C ve 170-180°C aralıklarında çalışılmış-
tır. 90-100°C arasında yapılan çalışmada hissedilir bir
verim artışı olmadığı, 170-180°C arasında yapılan çalış-
mada ise, reaksiyon karışımının koyu esmer bir renk aldı-
ğı ve karışımdan HCl gazı çıktığı gözlenmiştir. Buradan,
çok yüksek sıcaklıkta piridin'in yan bir reaksiyonla or-
tamdan uzaklaştığı sonucuna varılmıştır. 130-135°C ara-
sında 3-4 saat süre ile yapılan çalışmada ise en iyi so-
nuç elde edilmiştir. Bu karışımdan alınan ince tabaka
kromatogramı Şekil 3.3.1.3'deki gibidir.

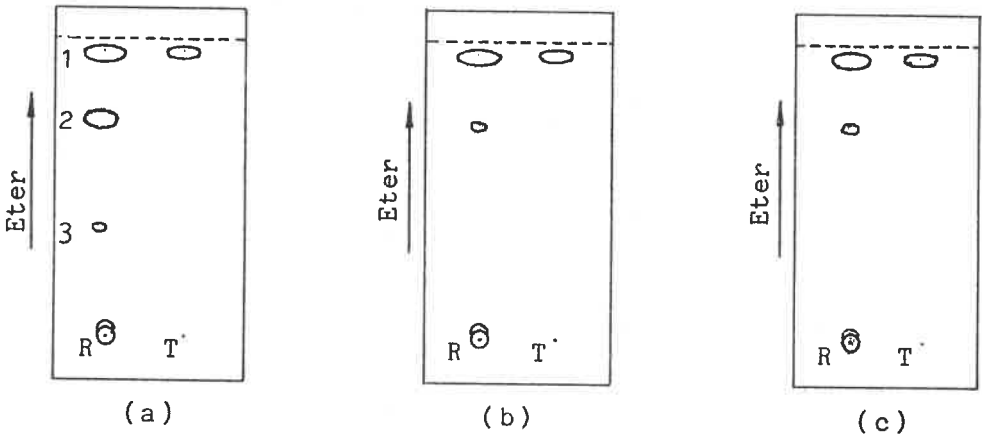


Şekil 3.3.1.3

Bu şekilde de (R), reaksiyon karışımının uygulandığı yeri, (T) ise trimerin uygulandığı yeri göstermektedir.

Reaksiyon ortamı olarak diklorometandan başka, eter, sikloheksan ve karbontetraklorür kullanılmıştır. Reaksiyonlarda bu çözücüler kullanıldığında reaksiyon hızlarının çok düşük olduğu gözlenmiştir. Bilhassa sikloheksanda yapılan reaksiyonda, piridinyum hidroklorür haricinde, organik çözücülerde çözünmeyen oldukça çok katı bir ürün meydana gelmiş, ancak eter kromatogramında (2) numaralı lekeye tekabül eden ürün çok az olmuştur. Organik çözücülerde çözünmeyen ürünün erime noktası tayin edilmek istendiğinde bozunmakta ve ayrıca süblimleşmemektedir. Bu özelliklerinden dolayı, bu ürünün polimerik yapıda olduğu sanılmaktadır.

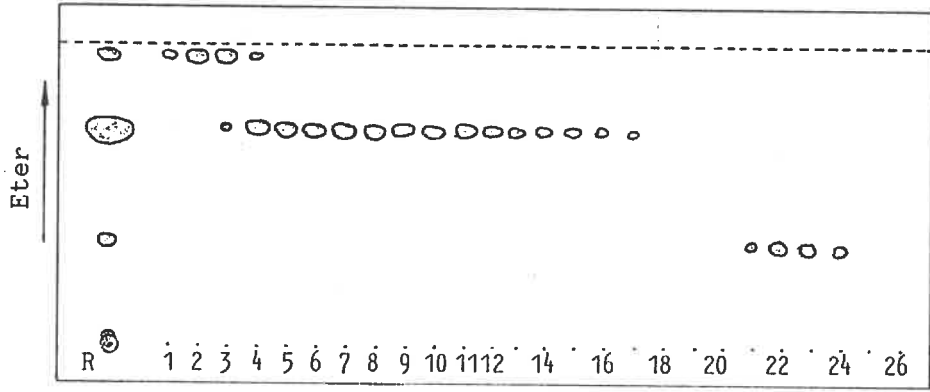
Her üç çözücüde yapılan reaksiyon karışımlarının yaklaşık 6-7 ay sonra eterle alınan ince tabaka kromatogramları Şekil 3.3.1.4 a,b,c'de görülmektedir.



Şekil 3.3.1.4

(2) numaralı lekeyi veren ürünün, en yüksek verimle, 130-135°C'de kapalı tüp reaksiyonu ile elde edilebileceği anlaşıldıktan sonra, bu reaksiyon karışımından sözü geçen ürünü ayırabilmek için kolon kromatografisi kullanılmıştır. Bunun için 100 g silikajel yeteri kadar eter ile bulamaç haline getirilerek kolona doldurulmuş ve silikajelin kolona iyice oturması sağlandıktan sonra

reaksiyon karışımından 5 ml'lik bir kısım kolonun üst yüzeyine uygulanmıştır. Kolonun üst kısmı eter ile dikkatlice doldurulmuş ve eterin hidrolik basıncının etkisiyle kromatografi başlatılmıştır. Kolonun ucunda ilk kristaller görüldüğü andan itibaren 25-30 ml lik kısımlar halinde eluatlar toplanmış ve bu eluatların ince tabaka kromatogramı alınarak kalitatif analizi yapılmıştır (Şekil 3.3.1.5).



Şekil 3.3.1.5

İnce tabaka kromatografisi sonuçlarına göre (5-18) nolu eluatlar birleştirilmiş ve evaporatörde çözücüsü (eter) buharlaştırılmıştır. Balonun çepesine yapışan katı kristaller yeteri kadar diklorometan ile çözülmüş ve süzülerek bir şişeye konmuştur. Şişe ağzı yarı açık vaziyette bir desikatöre yerleştirilmiş ve desikatörden çok yavaş hızda azot gazı geçirilmiştir. Meydana gelen kristaller dekantasyon ile çözücüsünden ayrılmış ve petrol eteri ile yıkanıp kurutulduktan sonra şişelenmiştir. Bu ürün geçici olarak "EDT I" olarak kodlanmıştır.

(19-26) nolu eluatlar da birleştirilmiş ve evaporatörde çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra aynı işlemlere tabi tutulmuş, ancak kristaller yerine, tüm çözücü buharlaştırıldıktan sonra çepere sıvanmış olarak ve çok az miktarda ürün elde edilebilmiştir. Ürün çok az ve saflığından emin olunamadığı için, bu ürün üzerinde her-

hangi bir işlem yapılmamıştır. Bu da "EDT II" olarak kodlanmıştır.

"EDT I" olarak kodlanan ürünün Kjeldahl metodu ile azot analizi yapılmıştır. Metodun güvenilir olup olmadığını kontrol için, paralel bir çalışma ile trimerin de azot tayini yapılmıştır. Bu amaçla trimerden 103,5 mg, "EDT I"den 83,9 mg tartılarak 2-3 ml derişik H_2SO_4 ve K_2SO_4 yanında parçalanmaları sağlanmıştır. Parçalanmış numuneler 100 ml'lik balon jöjelere aktarılmış ve su ile 100 ml'ye seyreltilmiştir. Trimere ait balondan 10 ml çekilmiş ve Kjeldahl balonuna konularak derişik NaOH ilavesi ve su buharı yardımıyla, açığa çıkan amonyak, içinde 2 ml stok HCl ihtiva eden yaklaşık 100 ml'lik bir çözelti içinde tutulmuştur. Geri titrasyonlarda 0,0174N NaOH kullanılmış ve metilkırmızısı yanında yapılan geri titrasyonda 5,4 ml NaOH sarfedilmiştir. Yine içinde 2 ml stok HCl bulunan yaklaşık 100 ml çözelti için sarfedilen sodyum hidroksit ise 10,5 ml'dir. Buradan % azot,

$$\%N = \frac{(10,5 - 5,4) \cdot 0,0174 \cdot 14}{10,35} \cdot 100 = 12,00$$

olarak bulunmuştur.

Aynı şekilde EDT I'e ait balondan da 10 ml alınmış ve aynı işlemler tekrarlanmış, sonuçta geri titrasyon için 1.deneyde 6,65 ml, 2.deneyde 6,70 ml 0,0174N NaOH harcanmıştır. Buna göre % azot,

$$\%N = \frac{(10,5 - 6,65) \cdot 0,0174 \cdot 14}{8,39} \cdot 100 = 11,12$$

$$\%N = \frac{(10,5 - 6,65) \cdot 0,0174 \cdot 14}{8,39} \cdot 100 = 11,03$$

olarak bulunmuştur. Aynı eritiş zözeltisinden yine 10 ml alınarak, bu sefer çıkan amonyak borik asit içinde tutulmuş ve bromofenol mavisi yanında 0,0243N HCl ile titre edilmiş ve 3,28 ml sarfedilmiştir. Aynı miktar asit için yapılan kör titrasyonda aynı asitten 0,50 ml harcanmıştır. Buna göre % azot,

$$\%N = \frac{(3,28 - 0,50) \cdot 0,0243 \cdot 14}{8,39} \cdot 100 = 11,27$$

olarak bulunmuştur.

Görüldüğü gibi her üç % azot değeri birbirine oldukça yakındır. Buradan ortalama % azot,

$$\text{Ortalama \%N} = (11,12 + 11,03 + 11,27)/3 = 11,14$$

olarak bulunur.

Ayrıca EDT I'in erime noktası 182°C olarak bulunmuştur. Trimerin e.n.=112°C'dır.

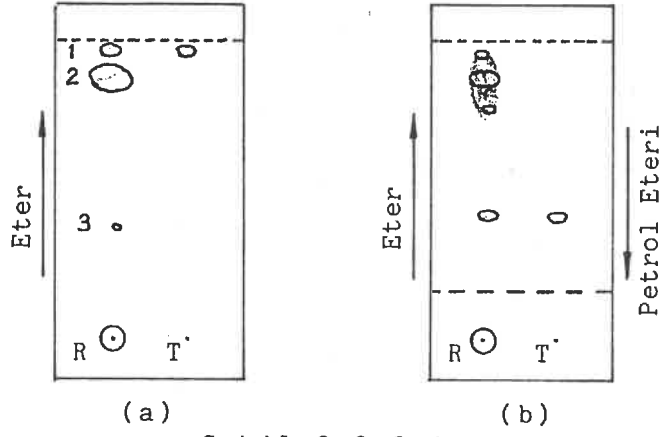
EDT I'in kalitatif analizinden, yapısında klor, karbon, fosfor ve kükürt bulunduğu anlaşılmıştır.

3.3.2. 1,3-Propanditiyol ile Trimerin Reaksiyonları

Bu kısımda da, yapılan bütün reaksiyonlarda, piridinle propanditiyolün mol oranları 2:1 olarak alınmıştır. Reaksiyonlarda çözücü olarak diklorometan, sikloheksan ve karbontetraklorür kullanılmıştır. Sikloheksan ortamında yapılan reaksiyonda, piridinyumhidroklorür ayrıldıktan sonra, oldukça çok miktarda polimerik bir madde meydana gelmiştir. Bu madde, erime noktası tayin edilmek istendiğinde bozunmuş, süblimleşmemiş ve organik çözücülerde çözünmemiştir. Çözelti kısmından alınan ince tabaka kromatogramında da trimerden başka herhangi bir ürün gözlenmemiştir.

Diklorometan ortamında yapılan reaksiyonlarda ise oda sıcaklığında hissedilir bir reaksiyon gözlenmemiş ve bu yüzden (130-135°C) sıcaklıkta kapalı tüp (sealed tube) reaksiyonu denenmiştir. Bölüm 3.3.1'deki şartlarda yapılan bu reaksiyon karışımından alınan ince tabaka kromatogramları Şekil 3.3.2.1'de görülmektedir.

Burada da görüldüğü gibi, eter ile ayrılması mümkün olmayan iki büyük leke mevcuttur. Bu lekeler renklendirilmeden önce ters çevrilip petrol eteri ile geri yürütüldüğünde dört parçaya ayrılmaktadır. Bunlardan birisi trimerdir. Ancak diğer üç leke arası da Şekil 3.3.2.1.b'de



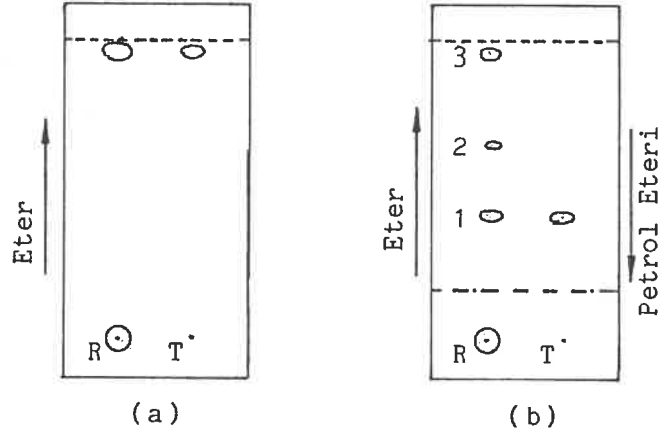
Şekil 3.3.2.1

görüldüğü gibi hafif renklidir ve bu ürünlerin kolon kromatografisi ile ayrılmaları mümkün olmadığından bunlar saf olarak elde edilememiştir. Ancak eterle kolondan iki leke beraber alınmış, çözücüsü buharlaştırıldıktan sonra bu karışıma, petrol eteri ile yeni bir kolon kromatografisi uygulanmıştır. Buradan trimer haricinde üç leke birlikte ayrılmış ve evaporatörde çözücüsü buharlaştırıldığında, geride kalan ürünler karışımının kristallenmediği ve yağimsi bir hal aldığı görülmüştür. Bu sebeple ürünlerinin hepsinin veya bir kaçının sıvı olabileceği tahmin edilmektedir. Eter kromatogramında (3) numaralı leke ise çok küçük olduğundan, bu ürün ayrılamamıştır.

3.3.3. Etantiyol ile Trimerin Reaksiyonları

Bu reaksiyonda, piridinin etantiyole mol oranı 1:1 olacak şekilde alınmış ve 7,14 g etanditiyol, 10 g trimer (mol oranları 4:1) ve 10 ml piridin 20 ml diklorometan içinde çözülerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bekletilmiş olup, reaksiyon di-tiyollerle trimer arasındaki reaksiyona göre daha hızlı bir şekilde meydana gelmiştir. Reaksiyon karışımından alınan ince tabaka kromatogramları Şekil 3.3.3.1'de görülmektedir.

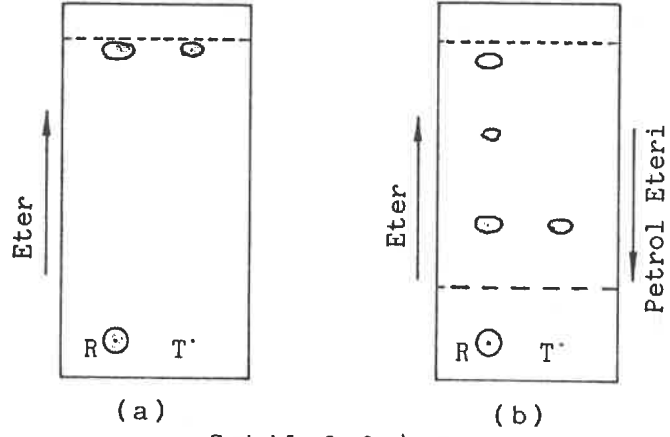
Bu kromatogramlar ışığında, reaksiyon karışımı kolona uygulanmış ve eter ile yürütülerek, ön cephede yürüyen maddeler karışımdan ayrılmıştır. Bu lekedeki bileşenleri ihtiva eden çözeltinin çözücüsü (eter), evaporatörde buharlaştırılmıştır. Bu esnada koyu kırmızı bir rengin oluşumundan, biraz bozunma meydana geldiği sonucu çıkarılmıştır. Bu karışım tekrar kolona uygulanmış ve bu sefer petrol eteri ile kromatografi yapılmıştır. Ancak kolon kromatografisi esnasında da bozunma devam etmiş ve Şekil 3.3.3.1.b'deki (2) nolu lekeye ait ürünü ihtiva eden eluatlar toplanıp, çözücüsü evaporatörde buharlaştırıldığında geride çok az bir sıvı ürün elde edilmiştir. Bu ürün "ET-I" olarak kodlanmıştır. (3) nolu lekeye ait ürünün bulunduğu bölgede bozunmalar olduğu için, bu ürün ayrılmamıştır.



Şekil 3.3.3.1

3.3.4. n-Propantiyol ile Trimerin Reaksiyonları

Bu reaksiyonda da, piridinin n-propantiyole mol oranı 1:1 olacak şekilde alınmış ve 8,76 g n-propantiyol, 10 g trimer (mol oranları 4:1) ve 10 ml piridin, 20 ml diklorometan içinde çözülerek, oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon da etantiyolle, trimer arasındaki reaksiyon kadar hızlı meydana gelmiştir.



Şekil 3.3.4.1

Reaksiyon karışımından alınan ince tabaka kromatogramları Şekil 3.3.4.1'de görülmektedir.

Görüldüğü gibi bu kromatogram etantiyol ile yapılan reaksiyondan elde edilen kromatogramla temelde aynıdır. Bu reaksiyon karışımı herhangi bir ayırma işlemine tabi tutulmamıştır.

4. SONUÇLAR

4.1. 1,2-Etanditiyo- Türevinin Yapısı

Diklorometan ortamında, 130-135°C'de kapalı tüp reaksiyonu ile meydana gelen ve Bölüm 3.3.1'de anlatıldığı gibi saf olarak elde edilen ürünün (EDT I), kalitatif analiz sonuçları ve reaksiyona girenler göz önüne alınarak sahip olabileceği muhtemel yapılar Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1'de verilen yapıların seçiminde, EDT I'in ¹H-NMR spektrumunda (Spektrum no=1) "S-H" pikinin bulunması ve fosforun ikiye yardığı, eşdeğer kimyasal çevreye sahip protonlarının bulunması, dikkate alınmıştır.

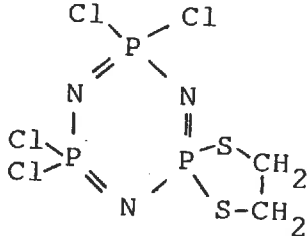
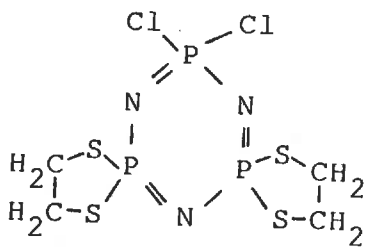
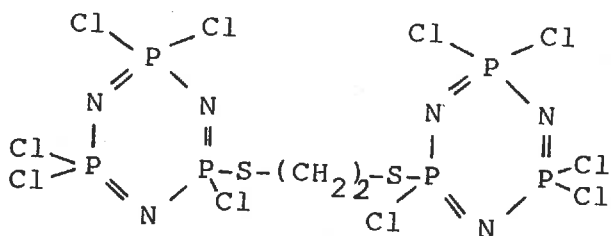
Bölüm 3.3.1'de yapılan deneylerde, EDT I için % azot, 11,14 olarak bulunmuştur. Bu değer, Tablo 4.1'deki değerlerle karşılaştırıldığında, 1 nolu bileşiğin % azot değerine (%11,38) oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ancak diğer azot yüzdelerinin de bu değere nispeten yakın olması, ilk etapta kesin karar vermeyi güçleştirmektedir. Bu sebeple EDT I'in klor yüzdesi ve molekül ağırlığı tayin edilmiştir.

EDT I bileşiğinde, Beckmann Metodu'na (Weissberger 1949) göre çözücü olarak benzen kullanılmak suretiyle yapılan kriyoskopik molekül kütlesi tayininden 298 g/mol değeri bulunmuştur. Bu değer yapının 3 nolu formüle uymadığını göstermektedir.

Muhtemel yapı olarak geriye kalan 1 ve 2 numaralı formüller arasında bir tercih yapmak için EDT I bileşiğinde klor tayini yapılmıştır. Bu tayin için bileşik, etil alkol ortamında KOH ile hidroliz edilmiş, ortamdaki merkaptotuzunu yükseltgemekiçin bazik ortamda H₂O₂ ile muamele edildikten sonra numune HNO₃ ile zayıf asidik yapıpılıp difenil karbazon indikatörü yanında ayarlı Hg₂(NO₃)₂ ile titre edilmiştir. Üç ayrı deneyden yapılan klor tayinlerinin ortalaması %40,57'dir.

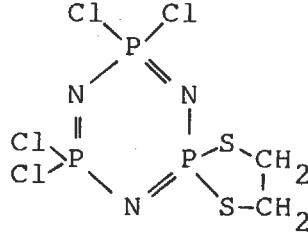
Molekül ağırlığı, azot ve klor tayinlerinin sonu-

Tablo 4.1. EDT I için muhtemel olan yapılar ve bunların teorik olarak molekül kütlesi, %azot ve %Cl değerleri.

Sıra No	Muhtemel Yapılar	Molekül Küt.	%N	%Cl
1		369	11,38	38,48
2		390	10,76	18,21
3		717	11,72	49,51

cunda EDT I bileşiğinin 1 yapısında (Tablo 4.1) olduğu anlaşılmıştır. Bileşiğin ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları (Spektrum no=1 ve 2) bu sonucu doğrulamaktadır. ^1H -NMR spektrumunda, yapıdaki bütün protonların kimyasal ve magnetik bakımdan eşdeğer oldukları için, ^{31}P tarafındanikiye yarıllama sonucu oluşan bir dublet gözlenmektedir. Yapıdaki $^3\text{J}(\text{PH})$ ve $^2\text{J}(\text{PC})$ değeri literatür verileriyle uyum halindedir (Contractor vd 1985, Silverstein vd 1981).

Sonuç olarak EDT I kodlu bileşiğin yapısı aşağıdaki gibidir.

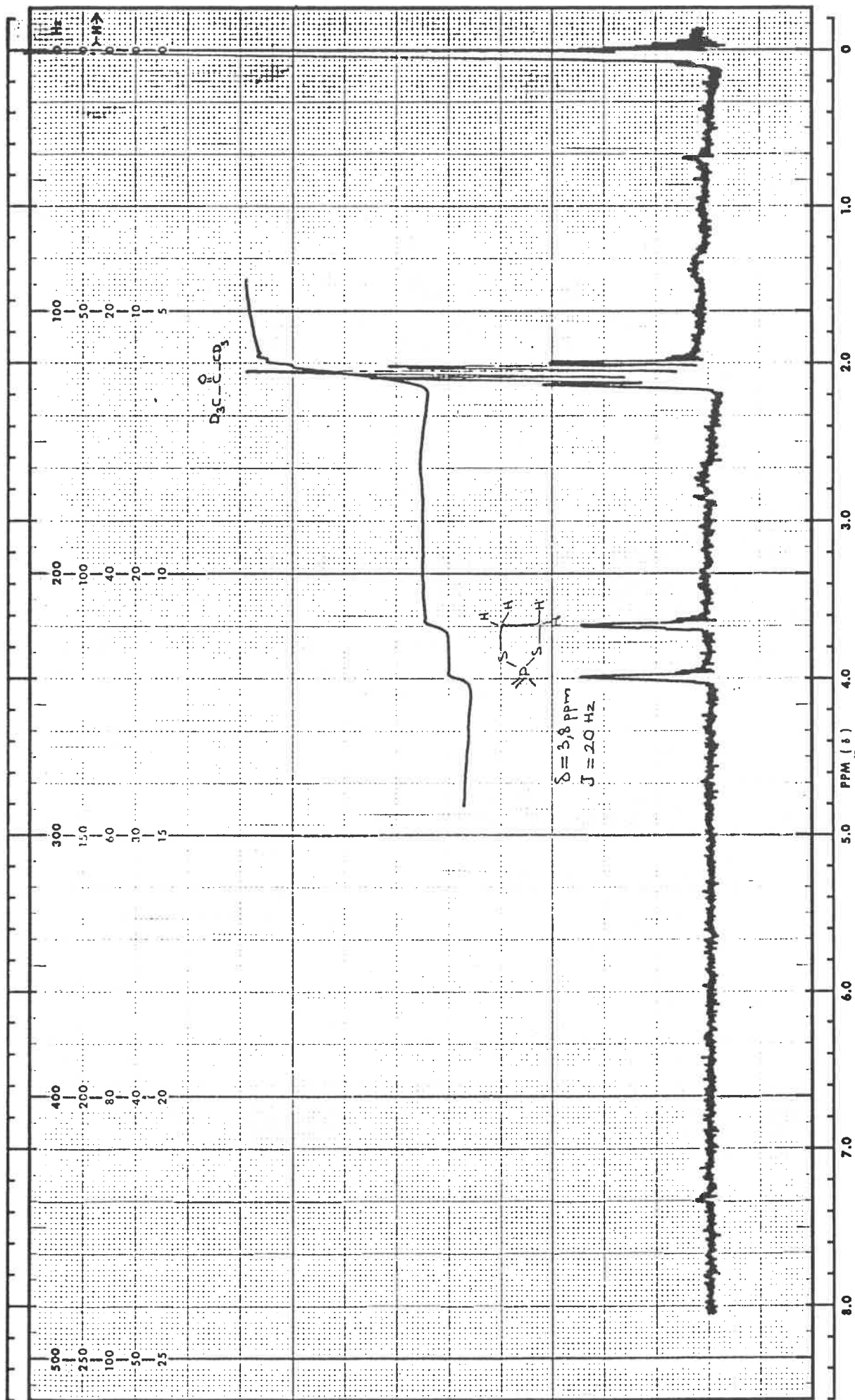


Spiro-(etan-1,2-ditiyo-)tetraklorosiklofosfazen

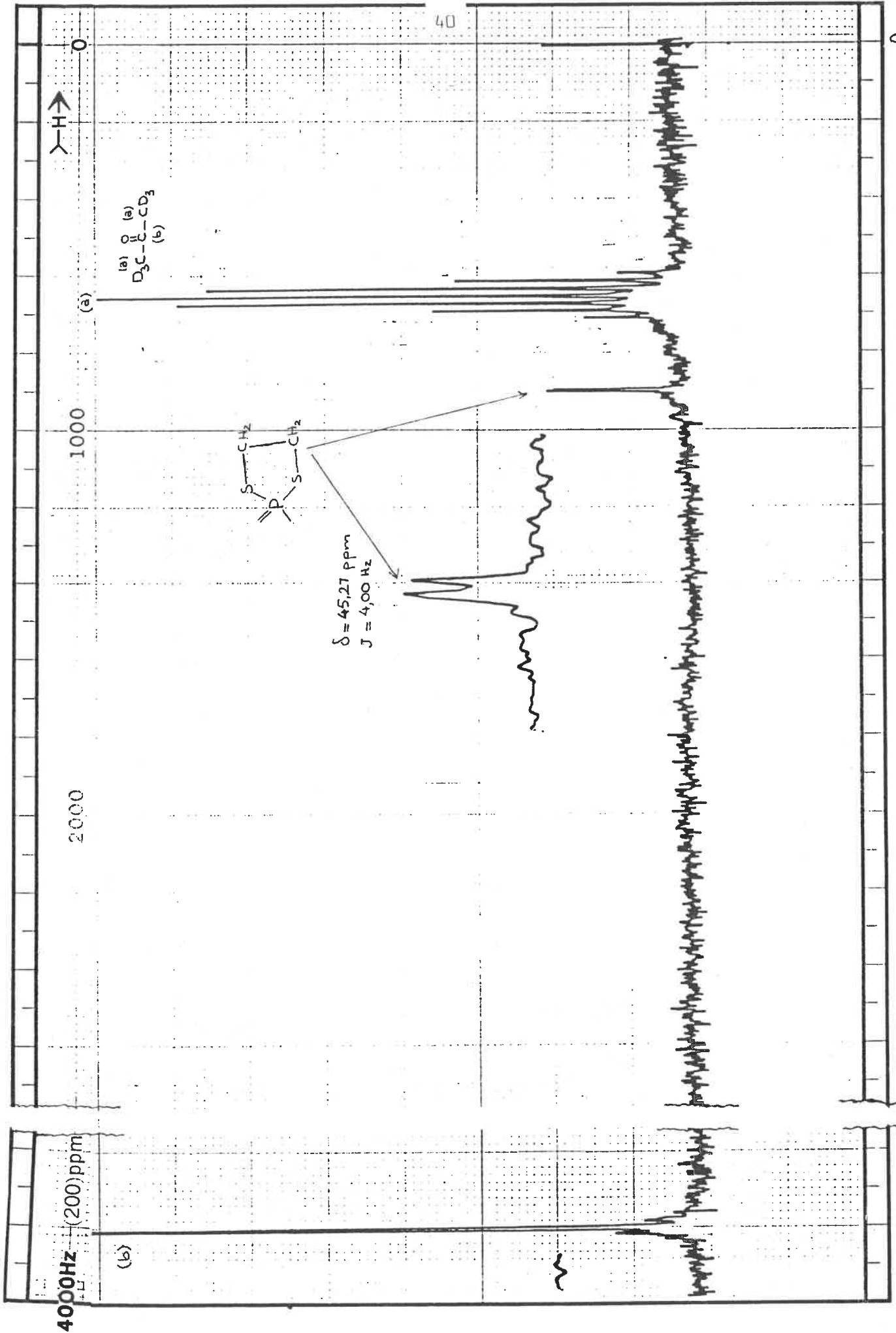
4.2. Reaksiyon Şartlarının Karşılaştırılması

Reaksiyonların gidişi çözücü ortamına oldukça bağlıdır. Kullanılan çözücüler içinde diklorometan, reaksiyonlar için en uygun çözücü olarak bulunmuştur. Diklorometan kullanıldığında, yüksek sıcaklıkta yapılan kapalı tüp reaksiyonunda en yüksek verim elde edilmiştir.

Caroll ve Shaw (1966), yaptıkları çalışmada monotiyollerle trimer arasındaki reaksiyonlardan oldukça yüksek verimlerde ürünler elde etmişlerdir. Ancak, bu çalışmacılar, reaksiyonlarda tiyollerin sodyum tuzunu kullanmışlar ve daha değişik çözücü ortamlarında çalışmışlardır. Yine de Caroll ve Shaw (1966) tarafından eter ortamında yapılan reaksiyonlarda verimin nispeten düşük olduğu görülmektedir. Bölüm 3.3.3 ve Bölüm 3.3.4'de açıklandığı gibi, monotiyollerle diklorometan ortamında yapılan çalışmada; hernekadar reaksiyon hızı, ditiyollerle yapılan reaksiyonlara göre daha yüksek ise de verimin oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar birbiri ile uyum halindedir. Ayrıca, 1,2-etanditiyolle yapılan reaksiyondan bir ürünün elde edilebilmesi, merkaptanların sodyum tuzu kullanılmadan da, uygun şartlarda reaksiyona girebildiklerini göstermektedir.



Spektrum NO: 1



K A Y N A K L A R

- Biddlestone, M., Shaw, R.A., 1969. "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XXVII. The Reduction of Phenylmagnesium Bromide with Hexachlorocyclotriphosphazatriene." *J.Chem.Soc.(A)*, 178.
- Caroll, A.P. and Shaw, R.A., 1966. "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part XXI. Alkylthio- and Phenylthio-cyclotriphosphazatrienes." *J.Chem.Soc. (A)*, 914.
- Contractor, S.R., Hursthouse, M.B., Shaw, L.S., Shaw, R.A., Yılmaz, H., 1985. "Structural Investigations of Phosphorus-Nitrogen Compounds." *Acta Cryst.* B41, 122-131.
- Emsley, J., Paddock, N.L., 1968. "Phosphonitrilic Derivatives. Part XVI. Triphosphonitrilic and Tetraphosphonitrilic Floride Chlorides". *J.Chem.Soc. (A)*, 2590.
- Finocchiaro, P., Libertini, E., Reça, A., 1984. "Syntheses, Stereochemistry and Inclusion Properties of New Spirocyclophosphazenes". *J.Chem.Soc. Perkin Trans*, 11, 1735-1736.
- Keat, R., Shaw, R.A., 1973. "Organic Phosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., Vol.6, 833-940.
- Labarre, J.F., Guerch, G., Sournies, F., Spreafico, F., Filippeschi, S., 1984. "Attempts at the Production of More Selective Antitumorals. Part I. The Antineoplastic Activity of Cyclophosphazenes Linked to the Polyamines 1,3-Diaminopropane and 1,4-Diaminobutan (Putrescine)". *J.Mol.Struct.*, 117(1-2), 59-72.
- Miller, M.C. and Shaw, R.A., 1966. "Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part III. Phosphams". *J.Chem.Soc.*, 3233.
- Moeller, T., Tsang, F.V., 1962. "Some Aryl- and Alkyl-Substituted Phosphonitrilic Florides". *Chem. and Ind. (London)*, 361.
- Schenk, R., Röker, G., 1924. "Über die Phosphornitrilchloride und ihre Umsetzungen". *Ber.* 57B, 1343.
- Shaw, R.A., Fitzsimon, B.W., Smith, B.C., 1962. "The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds)". *Chem.Rev.*, 62, 242-281.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1981. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fourth Edition., John Wiley and Sons, New York, 274.
- Walker, B.J., 1972. *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, England, 120-124.
- Weissberger, A., 1949. *Physical Methods of Organic Chemistry*. Part I, Interscience Publishers, Inc., New York, 92-97.
- Yılmaz, H., 1982. *Doktora Tezi*, A.Ü.F.F., 37-66.