

66011

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



HEKZAKLOROSİKLOTRİFOSFAZATRİEN
İLE PENTAOKSASİKLOPENTADEKAN-2-
METANAMİN'İN REAKSİYONU

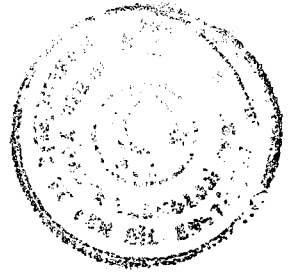
Gönül YENİLMEZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

66011

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Adem KILIÇ

GEBZE
1997

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Adem KILIÇ



Bu tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/03/1992 tarih ve 92/15 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Adem KILIÇ (GYTE)
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof. Dr. Vefa AHSEN (GYTE)

ÜYE : Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN (GYTE)

A. Tanrıseven

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 25/09/1992 tarih ve 92/24 sayılı kararı





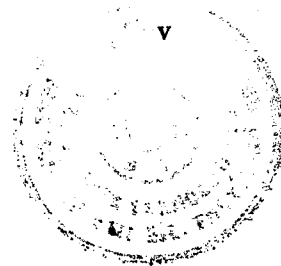
ÖZET

Bu çalışmada 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer) ile 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin'in reaksiyonu ve oluşan ürünlerin yapıları incelendi.

Trimer ile 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin'in aşırı miktarı alınarak THF içinde ve argon atmosferinde reaksiyon gerçekleştirildi.

Trimer ile 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin'in reaksiyonunda %45 verimle altı tane 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin'in bağlandığı trimer türevi hazırlandı.

Elde edilen bu bileşiklerin yapıları, kütle, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumlarından ve elementel analizden elde edilen bilgilerle açıklandı.



ABSTRACT

In this study, firstly 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane-2-methanamine was prepared. And then the reaction of hexachlorocyclotriphosphazatriene with 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane-2-methanamine was investigated and obtained products were elucidated structurely.

The trimer was reacted with an excess amount of 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane-2-methanamine in THF and in an argon atmosphere.

Trimer and 1,4,7,10,13-pentaoxacyclopentadecane-2-methanamine in THF gave 45 % yield which hexasubstituted trimer.

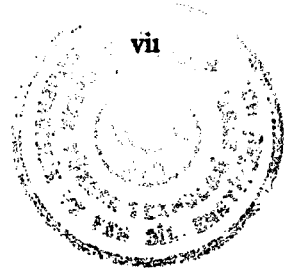
This product was investigated structurally via IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, mass spectra and elemental analysis so the results were given in the manner.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın hocam Prof.Dr. Vefa AHSEN'e, Yrd.Doç.Dr. Aziz TANRISEVEN'e, yüksek lisans sırasında benden yardımlarını esirgemeyen GYTE Kimya Bölümü'nde görevli tüm arkadaşlarıma, TÜBİTAK-MAM Anorganik Kimya Bölümü'nde çalışan Sayın Dr. Emel MUSLUOĞLU'na ve diğer tüm arkadaşlara en içten teşekkürlerimi sunarım.

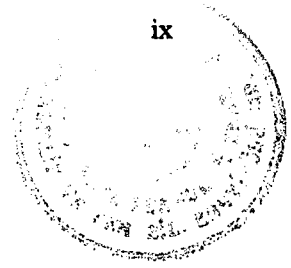




İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA</u>
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IX
ŞEKİLLER VE REAKSIYONLAR.....	X
ÇİZELGELER.....	XIV
SPEKTRUMLAR.....	XV
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Fosfazenler	2
2.1.1. Fosfazenlerin Tarihçesi.....	2
2.1.2. P-N bileşiklerinin ve Fosfazenlerin sınıflandırılması.....	5
2.1.3. Trimerdeki P-N Bağlarının Bazlığı.....	6
2.1.4. Fosfazenlerin Bağlanma Özellikleri.....	8
2.1.5. Hekzaklorosiklotrifosazatrien (Trimer) Stereokimyası ve Reaksiyon mekanizması	9
2.1.6. Reaksiyon Tipleri.....	12
2.1.7. Trimerin Spektroskopik İncelenmesi.....	14
2.1.8. Fosfazen Türevlerinin kullanım Alanları.....	16
2.2. Makrosiklik Bileşikler.....	21
2.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi.....	22
2.2.2. Nükleofilik Yerdeğiştirme.....	23
2.2.3. Makrosiklik Bileşiklerin Özellikleri.....	25
3. DENEYSEL KISIM.....	27
3.1. Kullanılan Madde ve Aletler.....	27

3.1.1. Kullanılan Maddeler.....	27
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	28
3.2. 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin Bileşiği'nin Sentezi	29
3.2.1. Potasyum Ftalimid Hazırlanması.....	29
3.2.2. Potasyum Ftalimid'den N-(2-propenil) Ftalimid Hazırlanması.....	29
3.2.3. N-(2-propenil) Ftalimid'den N-(2,3 Dihidroksipropil) Ftalimid Hazırlanması.....	30
3.2.4. Tetraetilenglikolditosilat Hazırlanması.....	31
3.2.5. 2-Ftalimidometil-1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan Hazırlanması.....	32
3.2.6. 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin Hazırlanması.....	33
3.3 . Hekzaklorosiklotrifosazatrien (Trimer) ile1,4,7,10,13- Pentaoksasiklopentadekan - 2- Metanamin'in Reaksiyonu.....	34
4. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	35
4.1. 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin Bileşiği'nin Değerlendirilmesi.....	35
4.1.1. Potasyum Ftalimid Bileşiğinin Yapı Analizi.....	35
4.1.2. N-(2-propenil) Ftalimid Bileşiğinin Yapı Analizi.....	35
4.1.3. N-(2,3 DihidroksiPropenil) Ftalimid Bileşiğinin Yapı Analizi.....	36
4.1.4. Tetraetilenglikol ditosilat Bileşiğinin Yapı Analizi.....	36
4.1.5. 2-Ftalimidometil-1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan Bileşiğinin Yapı Analizi.....	37
4.1.6. 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin Bileşiğinin Yapı Analizi.....	38
4.2. Hekzaklorosiklotrifosazatrien (Trimer) ile 1,4,7,10,13- pentaoksasiklopentadekan- 2-Metanamin Bileşiğinin Yapı Analizi.....	40
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	56



SİMGELER VE KISALTMALAR

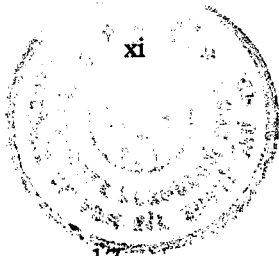
Bu çalışmada kullanılmış fakat, tez metni içinde açıklanmayan bazı simgeler ve kısaltmalar açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Aliquat	Metiltrioktilamonyum klorür
CH ₂ Cl ₂	Diklormetan
HCl	Hidroklorik asit
IR	Infrared
NaH	Sodyum Hidrür
NH ₃	Amonyak
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
PCl ₅	Fosforpentaklorür
pm	Pikometre
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromatografisi
Trimer	Hekzaklorosiklotrifosfazatrien
Ts	Tosil



ŞEKİLLER

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
(1) P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen.....	2
(2) Hekzaklorosiklotrifosfazatrien	2
(3) PF ₂ (NMe ₂) Bileşğinin P-N Bağ Uzunluğu.....	6
(4) Fosfazenlerin Bağlanma Özellikleri.....	8
(5) Fosfazen Bileşiklerinin Hidrolizini gösteren yapı.....	8
(6) Trimer ile monofonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonlarında gözlenen Yerdeğiştirme Kalıpları.....	9
(7) 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazen.....	10
(8) Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal yerdeğiştirme kalıpları.....	10
(9) Trimerin monofonksiyonlu reaktiflerle geminal olmayan yerdeğiştirme kalıpları.....	10
(10) Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonu sonucu oluşan spiro yapısı.....	11
(11) Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonu sonucu oluşan ansa yapısı.....	11
(12) Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonu sonucu oluşan açık zincir yapısı.....	11
(13) Trimer ile difonksiyonlu reaktiflerin reaksiyonu sonucu oluşan köprülü yapı.....	11
(14) Fosfazenlerin farklı yapılarla oluşturdukları molekül içi ve moleküller arası Hidrojen Bağları.....	14
(15) Hexakis(4-(4-heptyloxy) biphenoxy cyclotriphosphazene.....	16
(16) Canlı vücudunda tümör oluşumunu önleyici özelliğe sahip olan bazı Fosfazen türevleri.....	17
(17a) Canlı vücudunda tümör oluşumunu önleyici özelliğe sahip olan bazı Fosfazen türevleri.....	17
(17b) Canlı vücudunda tümör oluşumunu önleyici özelliğe sahip olan	

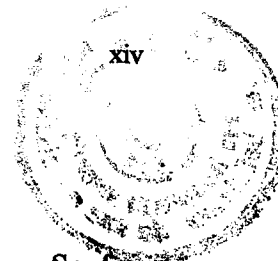


bazı Fosfazen türevleri.....	17
(18) Böcek ilacı yapımında kullanılan bazı Fosfazen türevleri.....	18
(19) Böcek ilacı yapımında kullanılan bazı Fosfazen türevleri.....	18
(20) Contact lens yapımında kullanılan bazı Fosfazen türevleri.....	19
(21) Diş dolgu maddesi yapımında kullanılan bazı Fosfazen türevleri.....	19
(22) Enzim inhibitörü ve enzim immobilizasyonunda kullanılan bazı Fosfazen türevleri.....	20
(23) Yanmaya dayanıklı malzemelerin yapımında kullanılan bazı Fosfazen türevleri.....	20
(24) 15-crown-5 Bileşiği.....	22
(25) 18-crown-6 Bileşiği.....	22
(26) Benzo[15-crown-5] Bileşiği.....	22
(27) Dibenzo[18-crown-6]Bileşiği.....	22
(28) Taç eterin katyonlarla yaptıkları kompleks yapıya örnek.....	25

<u>Reaksiyon</u>	<u>Sayfa</u>
(2.1) Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer)'in sentezi.....	2
(2.2) Polimerden polidiklorofosfazelerin elde edilmesi.....	2
(2.3) P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen bileşiminin ilk sentezi.....	3
(2.4) P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen bileşiminin ikinci kez sentezi.....	3
(2.5) P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen bileşiminin en iyi verim alınarak yapılan sentezi.....	3
(2.6) Trimerin sentez reaksiyonunun mekanizması.....	4
(2.7) P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen'in aminoliz reaksiyonu....	12
(2.8) Trimerin aminoliz reaksiyonu.....	12
(2.9) Trimerin primer aminlerle olan reaksiyon mekanizması.....	12
(2.10) Trimerin sekonder aminlerle olan reaksiyon mekanizması.....	12
(2.11) Trimerin aminlerle oluşturdukları geminal ürünlerin mekanizması.....	13
(2.12) Trimerin t-bütülin ile oluşturdukları geminal ürünlerin mekanizması.....	13
(2.13) P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen'in primer ve tersiyer aminlerle oluşturdukları reaksiyonlar.....	14
(2.14) Makrosiklik halka oluşumunu gösteren genel bir reaksiyon.....	23
(2.15) Nükleofilik yerdeğiştirme ile makrosiklik halka oluşumunu.....	24
(2.16) Deprotone olmuş diaminden hazırlanan nikel (II) kompleksinin dialkilleme yoluyla makrosiklik bileşik oluşturması.....	24
(3.1) Potasyum Ftalimid oluşumu.....	29
(3.2) Potasyum Ftalimid'den N-(2-propenil)Ftalimid oluşumu.....	30
(3.3) N-(2-propenil)Ftalimid'den N-(2,3 DihidroksiPropenil) Ftalimid oluşumu.....	31
(3.4) Tetraetilen glikolün p-toluen sülfoniklorür ile reaksiyonu sonucu Tetraetilenglikolditosilat oluşumu.....	31
(3.5) N-(2-propenil)Ftalimid'den N-(2,3 Dihidroksi Propenil) Ftalimid oluşumu.....	32

(3.6) 1,3,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin oluşumu.....	33
(3.7) Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan - 2- Metanamin'in Reaksiyonu ile oluşan ürün.....	34





Çizelge

Sayfa

(2.1) Bazı P-N Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	5
(2.2) Nitrobenzende Bazı Siklofosfazenlerin Bazikliği.....	7
(2.3) P-N Gerilme Frekansı İçin Bazı Değerler.....	15
(4.4) Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları.....	41



<u>Spektrum</u>	<u>Sayfa</u>
Spektrum 1. (III) Nolu Bileşige Ait IR spektrumu.....	42
Spektrum 2. (IV) Nolu Bileşige Ait IR spektrumu.....	43
Spektrum 3. (IV) Nolu Bileşige Ait ^1H NMR spektrumu.....	44
Spektrum 4. (IV) Nolu Bileşige Ait Kütle Spektrumu.....	45
Spektrum 5. (V) Nolu Bileşige Ait IR Spektrumu.....	46
Spektrum 6. (V) Nolu Bileşige Ait ^1H NMR Spektrumu.....	47
Spektrum 7. (VI) Nolu Bileşige Ait IR Spektrumu.....	48
Spektrum 8. (VI) Nolu Bileşige Ait ^1H NMR Spektrumu.....	49
Spektrum 9. (VI) Nolu Bileşige Ait ^{13}C NMR Spektrumu.....	50
Spektrum 10. (VI) Nolu Bileşige Ait Kütle Spektrumu.....	51
Spektrum 11. (VII) Nolu Bileşige Ait Kütle Spektrumu.....	52
Spektrum 12. (VII) Nolu Bileşige Ait IR Spektrumu.....	53

1. GİRİŞ

Fosfor elementinin 1669 yılında bulunmasından sonra, bu elementin çeşitli bileşikleri, başta gübre sanayii olmak üzere, suların arıtılmasında, deterjan ve gıda sanayiinde, ayrıca tıpta kullanılmışlardır. Fosfor, canlılar için hayati önem taşıyan bir elementtir. Fosfor bileşikleri; enerji transfer işlemlerinde, fotosentez, metabolizma ve kas hareketlerinde, kemiklerin ve dişlerin oluşumunda yer alır.

Son yıllarda, fosfor-azot bağı bulunduran bileşiklerin kimyasında önemli gelişmeler olmuştur. Fosfor bileşikleri ile azotlu nükleofillerinin reaksiyonlarından fosfor-azot bağı bulunduran bileşikler oluşur. Bu bileşiklerden fosfazenler ile olan çalışmalara araştırmacıların ilgisi büyük olmuştur. Siklik ve lineer olmak üzere iki farklı yapıda bulunan fosfazenlerle yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır.

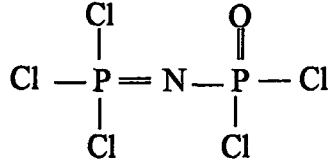
Fosfazen türevleri, yeni polimerlerin hazırlanmasında, yanmaya dayanıklı malzemelerin üretiminde ve antikanserojen kimyasal maddelerin hazırlanması gibi birçok endüstriyel işlemlerde kullanılmaktadırlar. Halojenli fosfazenler; alifatik ve aromatik amino, hidroksil, tiyol bulunduran bileşikler ile çeşitli şartlarda reaksiyona girmekte, reaktiflerin tabiatına ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak ürünler vermekteler. Ürünlerin spesifik fiziksel ve kimyasal özellikleri, anorganik, organik, ve organometalik yan grupların yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Örneğin bir fosfazen türevinde yan gruplar değiştiğinde, türev sıvı kristal, gaz sensör, faz transfer katalizörü özelliği, nonlineer optik karakter veya biyomedikal madde olarak kullanabilme özelliği kazanmaktadır.

Bu çalışmada; yeni tip fosfazen bileşikleri, primer aminlerle etkileştirilerek aminoliz reaksiyonları incelenmiştir. Sentezlenen ürünlerin yapıları aydınlatılarak uygun kullanım alanlarının tesbiti amaçlanmıştır. Fosfazen bileşiklerinin kullanılmasının sebebi; ülkemizdeki fosfat yataklarını en iyi şekilde değerlendirerek sanayinin çeşitli kollarında fosfazeni kullanabilmek ve bu sayede ülke ekonomisine katkıda bulunabilmektir.

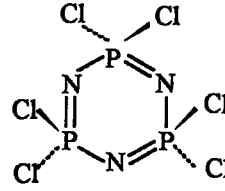
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. FOSFAZENLER

2.1.1. Fosfazenerin Tarihçesi

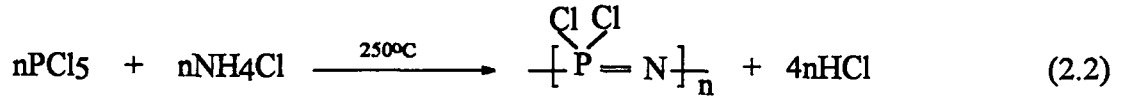
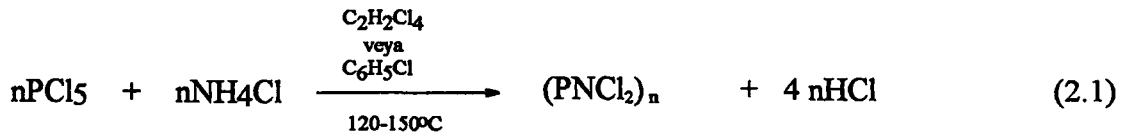


(1)



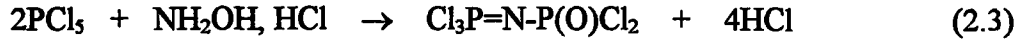
(2)

Fosfazener, J.Von Liebig tarafından 1834 yılında, amonyak ile fosforpentaklorürün reaksiyonundan elde edilmiştir. J.Von Liebig'den sonra Stokes, fosfazener üzerinde çalışarak, NH_4Cl ve PCl_5 'ün reaksiyonundan trimer, tetramer, hekzamer, heptamer, polimerik türler ve çeşitli fosfonitrilik klorürleri izole etmiştir (2.1). Ayrıca Stokes, heksaklorosiklotrifosfazatrieni (trimer) 250°C 'de ve kapalı bir tüpte polimerizasyona uğratarak ilk organik kauçuk olan polidiklorofosfazeni de hazırlamıştır (2.2) (Toy,1960).

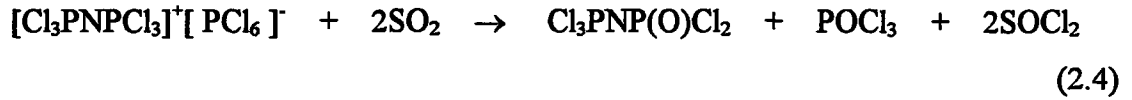


Bu reaksiyonda $(\text{NPCl}_2)_n$ türlerinin bir karışımı ele geçer, fakat şartlar iyi ayarlanırsa ağırlıklı olarak trimer (2) elde edilebilir. Beyaz kristaller halinde bulunan trimer (En: 112.8°C) vakumda 50°C 'de süblimleşir.

$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$, P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen (1) bileşiğinden ilk kez 1958 yılında bahsedildi (Kahler, 1958). Bu bileşiğin sentezi 1960 yılında gerçekleştirildi (2.3).



Bu reaksiyonda (2.3) elde edilen ürün verimi %50 civarındadır (Kahler, 1960). Fosforpentaklorür ve hidroksil amonyum klorür arasındaki diğer bir reaksiyondan, $\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2$ ve $\text{P}_3\text{NCl}_{12}([\text{Cl}_3\text{PNP}(\text{O})\text{Cl}_2]^+[\text{PCl}_6]^-)$ dan oluşan bir karışım elde edilmiştir (Becke, 1963). Daha sonra $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$ 'nin SO_2 ile etkileştirilmesiyle (1) hazırlanmıştır.



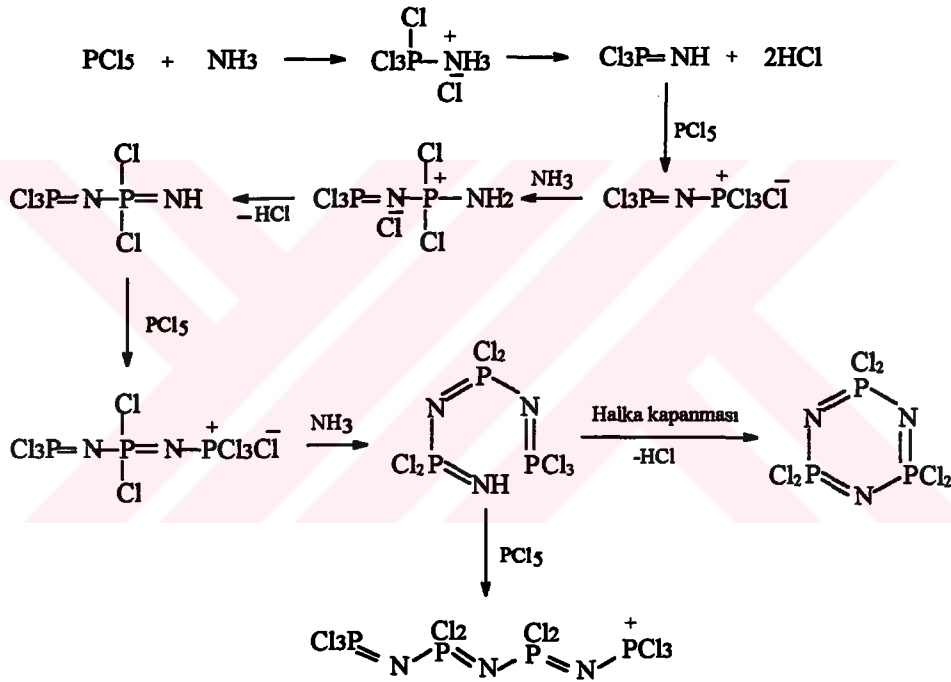
$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2$ Bileşiğinin sentezinde bir oksianyonun amonyum tuzu PCl_5 ile reaksiyon ortamında ısıtıldığında, verim seçilen tuza bağlı olarak değişmektedir. Amonyumsülfat ile yapılan reaksiyondan en iyi verim (%100) elde edilmiştir.



Fosforpentaklorür ve amonyumsülfat, geri soğutucu altında ve çözücü olarak 1,1,2,2-tetrakloreten kullanılarak reaksiyona sokulur. Çıkan gazlar (HCl , SO_2 , Cl_2), bazik çözelti (%20 KOH) içinde tutulur. Ham ürün vakumda (K.n:110-115°C ve 0,1mmHg) distillenerek saflaştırılır (Udy, 1971). Ürün (E.n: 32°C) son derece higroskopiktir.

Siklofosfazenler, fosfor halojenürlerin aminolizi ile kolaylıkla elde edilebilir. Bu türdeki bütün reaksiyonlarda, reaksiyon mekanizmasını kesin olarak belirlemek güçtür. Çözücü içinde olması mümkün türlerden hangisinin fosfazen oluşumuna direkt olarak etki ettiği bilinmemektedir. Fosforpentaklorür ve amonyağın reaksiyonundan iki farklı bileşik tipi meydana gelir. Bunlar; siklik fosfazenler $(\text{NPCl}_2)_n$ ve lineer fosfazenlerdir (1). Halkalı yapı veya lineer yapı, isteğe göre reaksiyon şartları değiştirilerek zenginleştirilebilir. Yapılan çalışmalarda lineer yapının, 20 fosfor atomu

bulunduran bileşiğe kadar sentezi yapılmıştır. Halkalı yapıda ise $N_7P_7Cl_{14}$ ve $N_8P_8Cl_{16}$ yapıları izole edilmiş ve saflaştırılmıştır. Daha yüksek üyeli ($n=9-17$) yapılar için de dolaylı kanıtlar vardır. Siklik fosfazenler; çözücü ekstraksiyonu, fraksiyonlu destilasyon, fraksiyonlu kristalizasyon, kromatografi gibi metodlarla ayrılabilir. PCl_5 ile NH_3 arasındaki reaksiyon üzerine birçok çalışma yapıldığı halde, mekanizması ayrıntılı olarak verilememiştir (Walker, 1972). Mevcut bilgilere göre reaksiyon mekanizmasını yazmak mümkündür (2.6).



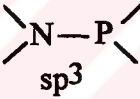
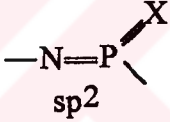
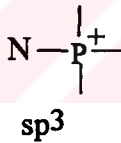
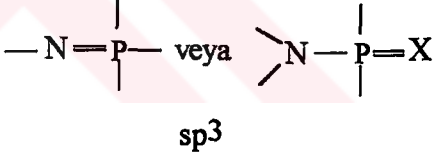
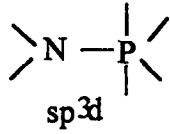
(2.6)

Polimer tipi fosfazen türevleri ve bunların uygulama alanları 1943 yılında incelemeye alınmıştır. Allcock, Fluck, Paddock, Shaw, Yvernault ve Casteignau tarafından yapılan çalışmalar fosfonitrilik bileşiklerin kimyasına önemli gelişmeler kazandırmıştır.

2.1.2. P-N Bileşiklerinin ve Fosfazenlerin Sınıflandırılması

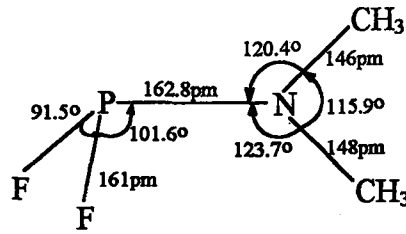
Kimyada P-N bağlarının bazı detayları ince bir araştırma ve açıklamayı gerektirmektedir. P-N bağı bulduran sayısız bileşik vardır ve bu bağlar genellikle kararlıdır. P-N bağının gücü; atomlar arası bağın kısıllığı, kısmi bağ karakteri, ile açıklanmaktadır.

(Çizelge 2.1) Bazı P-N Bileşiklerinin Sınıflandırılması

<u>Koordinasyon Sayısı</u>	<u>P^{III}</u>	<u>P^V</u>
2	— N = P — sp ²	—
3	 sp ³	 sp ²
4	 sp ³	 sp ³
5	—	 sp ^{3d}

Fosfor ve azot bileşikleri, Fosfor ile azot arasındaki bağın tekli, ikili, üçlü oluşuna göre;

Fosfazan H_2N-PH_4 , Fosfazen $HN=PH_3$ ve Fosfazin $N\equiv PH_2$ olarak sınıflandırılırlar (Shaw, 1962). P-N Bağına örnek olması bakımından $PF_2(NMe_2)$ bileşiği ilgi çekicidir. Atomlar arası P-N mesafesi kısadır ve normal P-N bağ uzunluğu 177 pm iken bu bileşikte 162.8 pm'dir (3).



(3)

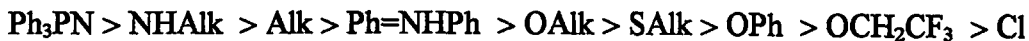
Merkezi azot atomunun, kimyasal karakterleri birbirinden çok az farklı olan iki fosfor ünitesine bağlı olduğu ve siklik olmayan fosfor-azot bileşikleri ele alındığında, üzerinde durulmayı gerektiren bazı hususlar göze çarpar. Fosfinoksit ile fosfinsülfür veya beş değerli fosfor ile üç değerli fosfor karşılaştırıldığında; fosfor-azot bağ uzunluklarında önemli değişiklikler meydana geldiği görülür. Beş koordinasyonlu fosfor, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftine karşı, üç koordinasyonlu fosfordan ve fosfin oksit grubu da fosfin-sülfid grubundan daha etkindir (Ghause, 1972). Bu sonuçlara göre; elektron çekme güçleri, $\equiv P:< \equiv P=S< \equiv P=O$ şeklinde sıralanabilir. Bunun nedeni oksijenin kükürtten daha elektronegatif olması ve sigma bağı oluşumuyla elektron yoğunluğunu daha çok çekmesidir (Serafini, 1975). Fakat, oksijen bu durumda kükürt atomundan daha az geri π -bağlanma etkisine sahip olur. Ayrıca, fenillenmiş türevler, klorlanmış türevlerden daha uzun P-S bağına sahiptir. Burada, klorlanmış türevlerdeki substitüentler daha elektronegatiflerdir. Bileşiklerdeki P-Cl bağı incelenecek olursa, fosfin sülfid grubuna bağlı fosfor klorür (P-Cl) bağları, fosforil grubuna bağlı olanlardan önemli ölçüde daha uzundur.

2.1.3. Trimerdeki P-N Bağlarının Bazlığı

Genel olarak, bir fosfor atomuna bir azot atomu bağlı ise; bu zayıf bir bazdır. Bir alkilaminden çok, bir asitamidi andırır. Bu durum genellikle fosfor atomuna bağlı üç koordinasyonlu azot atomunun trigonal düzlemsel yapıda olmasından ileri gelmektedir. Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti, fosfor atomuna doğru kayar ve bazı durumlarda buradan molekülün diğer kısımlarına geçer. Siklofosfazenlerin bazıklığı hakkında yapılan sistematik çalışmalar, yıllarca sürmüş ve

çok sayıda bileşiği kapsamış olup, çok ilginç özellikler ortaya çıkmıştır. Bu özelliklerden bazılarını şöyle sınıflandırabiliriz:

a) Homojen olarak süstitüe olan siklofosfazenlerde, örneğin $N_3P_3X_6$ 'nın bazlığı X gurubuna bağlı olarak aşağıdaki şekilde artar:



b) İkinci ilginç özellik; homojen olmayan süstitüe türevler kullanıldığında (baz özellikli kloroamino türevleri gibi) baziklikte şaşırı boyutta büyük farklılıklar gözlenmesidir. Bu şekilde farklı baziklik özelliği gösteren bileşiklerin yapısı çok benzerdir. Örneğin bazı alkilaminodikloro türevleri, $[N_3P_3Cl_2(NRR^1)_4]$, iki ayrı sınıfa girer. Bu iki sınıf arasındaki fark, pKa değerlerinin sırasıyla 4 ve 5 olmasıdır. Şimdiye kadar yapılan araştırmalarda amino gruplarının siklofosfazenlere geminal olmayan bir yolla girdiği anlaşılmıştır. Siklofosfazenler kuvvetli bazlarla geminal, zayıf bazlarla ise geminal olmayan yolla ürünler vermektedirler.

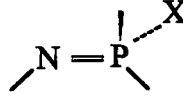
c) Üçüncü önemli özellik ise; $N_3P_3Cl_6$ bileşiğine her bir fonksiyonel grubun ilavesinin bileşiğin bazikliğini değiştirmesi ve bu değerlerin deneysel yöntemlerle gözlenebilmesidir. Bunun ötesinde süstitüent sabitlerinden elde edilen verilerin kullanılmasıyla, $N_3P_3Cl_6$ bileşiğinin bazikliği yaklaşık olarak -20.4 olarak hesaplanmıştır. Nitrobenzende bazı siklofosfazenlerin bazlığının incelenmesinden elde edilen bilgiler (Çizelge 2.2) verilmiştir (Allcock, 1963).

(Çizelge 2.2) Nitrobenzende Bazı Siklofosfazenlerin Bazikliği

$N_3P_3R_3$	pKa
$N_3P_3(NMe_2)_6$	7.6
$N_3P_3Et_6$	6.4
$N_3P_3Ph_6$	1.5
$N_3P_3(OEt)_6$	-0.2
$N_3P_3(OMe)_6$	-1.85
$N_3P_3(OPh)_6$	-5.8

2.1.4. Fosfazenlerin Bağlanma Özellikleri

Halkalı ve zincirli olan bütün fosfazenler iki koordinatlı N ve dört koordinatlı P ile doymamış grup bulundurlar.

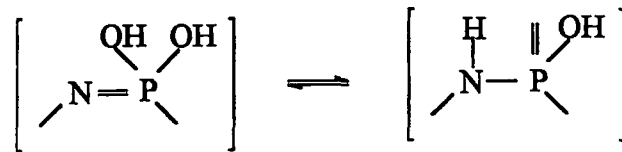


(4)

Bağlanma özellikleri ile ilgili olarak, aşağıda verilen deneysel sonuçlar, bağlanma teorilerinden herhangi biri ile açıklanabilir.

- Halkalar ve zincirler çok kararlıdır.
- Halka çevresinde veya zincir boyunca, P atomlarında değişen gruplar olmadıkça iskelettteki atomlar arası mesafeler eşittir.
- P-N Bağ uzunluğu, kovalent tek bağ için beklenen bağ uzunluğundan daha kısadır ($\cong 177$ pm) ve 158 ± 2 pm aralığındadır. Bazı bileşiklerde 147 pm uzunluğunda bağların var olduğu da görülmüştür.
- N-P-N açıları genellikle 120° - $148,6^\circ$ aralığında değişir.
- İskelettteki N atomları zayıf olarak baziktirler. Bu sebeple P üzerinde elektron veren grup olduğundan protonlanabilirler veya koordinasyon kompleksleri oluşturabilirler.
- Birçok aromatik sistemin aksine, fosfazen iskeletinin elektrokimyasal olarak indirgenmesi biraz güçtür.
- Spektral sonuçlarda organik π sistemini çağrıştıran etkilere (elektron delokalizasyon artmasıyla batokromik U.V. kayma gibi) rastlanmamıştır.

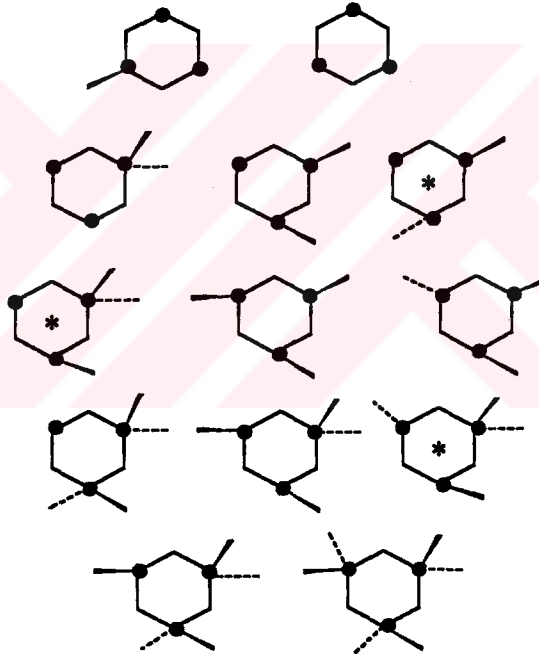
Birçok halkalı ve düz zincirli diklorür veya daha düşük sayıdaki türevleri $(\text{NPCl})_n$ temel iskeletine sahip asitlere hidroliz olurlar; tautomerik meta fosfimik formunda tuzlar oluştururlar:



(5)

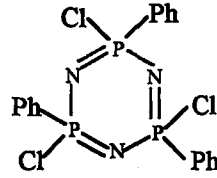
2.1.5. Hekzaklorosiklotrifosfazatrienin (Trimer) Stereokimyası ve Reaksiyon Mekanizması

Klor atomlarının ikinci bir süstitüent ile yerdeğiştirdiği trimer halkasının mümkün olabilen izomerleri (6) da görölmektedir. Fosfor atomlarının nokta ile gösterildiği trimer, hegzagonal şekilde çizilmiştir. Klor atomları gösterilmeyip ikinci süstitüentin pozisyonları düz çizgi veya noktalı çizgi ile gösterilmiştir. Yıldız işareti simetri elementlerinin olmadığını ve optik izomerizasyonun mümkün olabildiğini gösterir. Fakat, optik izomerlerin örneklere henüz belirlenememiştir. Cis-trans izomerleri ve izomerizasyon pozisyonları birbirinden ayırtedilebilir (Toy, 1960).



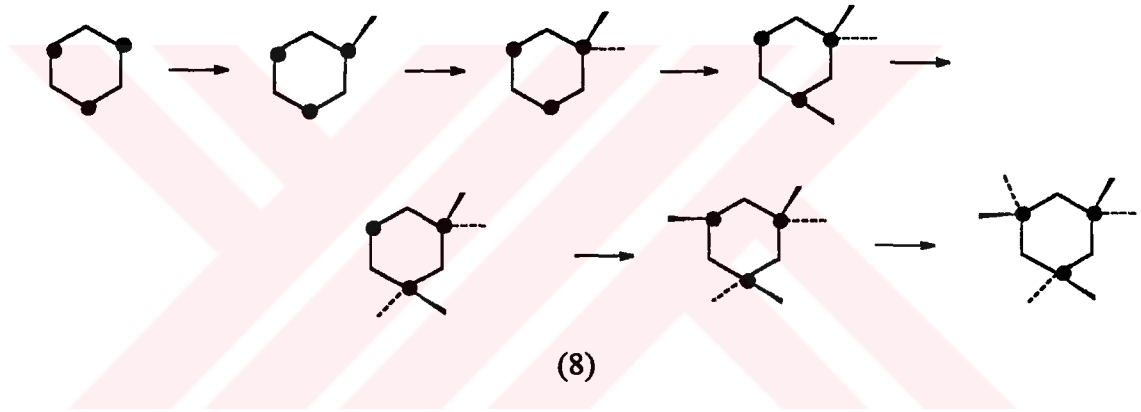
(6)

Örneğin; iki farklı 2,4,6-trikloro-2,4,6-trifenilsiklotrifosfazene (7) tanımlanmıştır. Burada her bir fosfor atomuna bir klor atomu ve bir fenil grubu bağlanır. (6)' dan da göröldüğü gibi $N_3P_3Ph_3Cl_3$ bileşiği için iki cis-trans izomeri vardır.

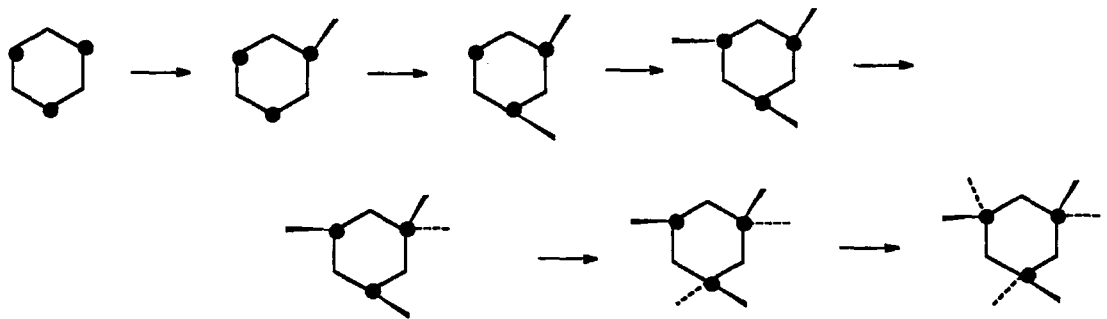


(7)

Trimerde klor atomlarının yerdeğişimini gösteren iki farklı reaksiyon mekanizması vardır. Bu farklılık, birinci süstitüsyondan sonra bir klor atomu içeren fosforda meydana gelmesi (geminal değişme) (8) veya iki klor atomu içeren fosforda (geminal olmayan değişme) (9) meydana gelmesine bağlıdır (Shaw, 1962).



(8)



(9)

Trimerin reaksiyon mekanizmasının ilerleyişinin polarlığa ve sterik etkilere bağlı olduğu düşünülür. Her iki yerdeğiştirme mekanizması da mümkündür, fakat birinci yerdeğiştirme şekli (8) daha baskındır. Klorun polar etkisi olduğunda ve benzer

gruplar yerdeştirdiğinde, yerdeştirme pozisyonu bağlı büyüklüğe bağlıdır. Eğer yerdeştiren grup klordan daha küçük ise; geminal yerdeştirme meydana gelir. Fakat, yerdeştiren grup klordan daha büyük ise yerdeştirme farklı fosfor atomunda meydana gelir. Yerdeştiren grup benzer büyüklükte olduğunda, bağlandığı fosfor atomuna yüksek elektron yoğunluğu sağlar ve sonuç olarak aynı fosfor atomuna nükleofilik saldırı olamadığı için geminal olmayan yerdeştirme tercih edilir. Eğer, fosfordaki elektron yoğunluğu, yerdeştiren grup tarafından azaltılırsa, o zaman aynı fosfor atomunda geminal yerdeştirme meydana gelir.

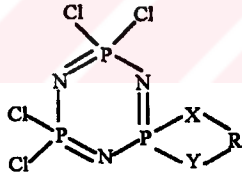
Temel olarak difonksiyonlu reaktifler trimer ile dört tip ürün verirler (Allcock, 1963).

a) Spiro: İki u da aynı fosfor atomuna bağlanır (10).

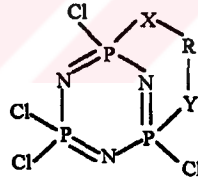
b) Ansa: İki u da aynı molekülde farklı fosfor atomlarına bağlanır (11).

c) Açık zincir yapısı: Sadece bir grup fosfor atomuna bağlanır, diğer u serbest kalır (12).

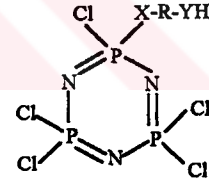
d) Köprülü: İki u da farklı moleküllerdeki birer fosfor atomlarına bağlanırlar (13).



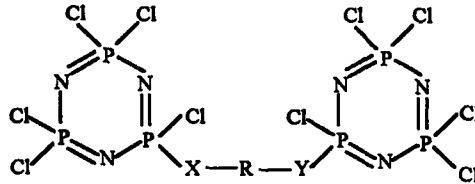
(10)



(11)



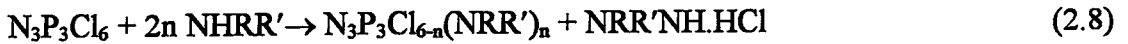
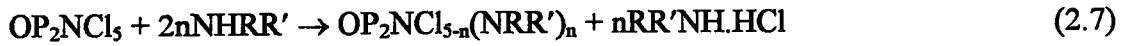
(12)



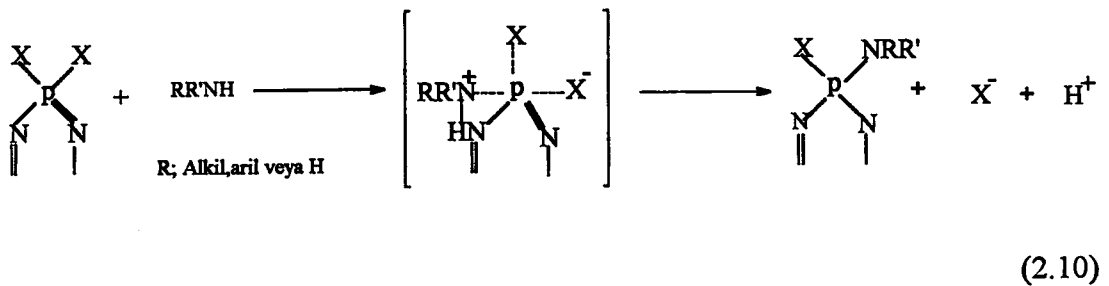
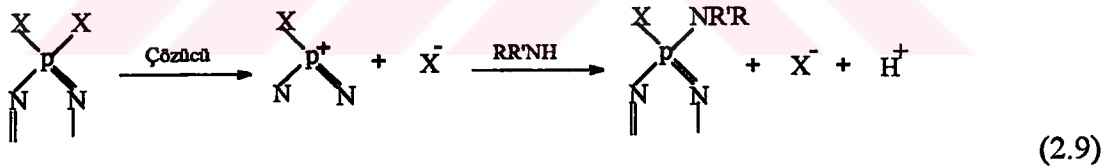
(13)

2.1.6.Reaksiyon Tipleri

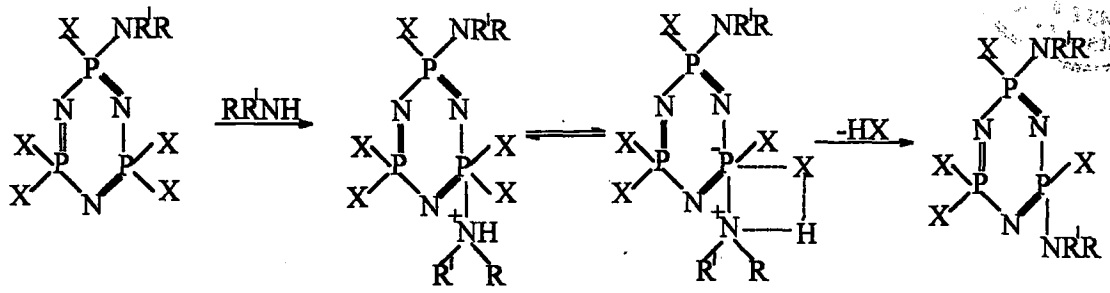
Aminoliz reaksiyonları: Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (2) (trimer), oktaklorosiklotetrafosfazateteraen (tetramer) ve P-trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen, (1), aminlerle olan reaksiyonunda bir klor atomunun yer değiştirmesi için iki mol amin bileşiğine ihtiyaç vardır. Aminin fazlası oluşan HCl asidi tutmak için kullanılır. Aynı amaçla pridin ve trietilamin gibi tersiyer aminler de kullanılabilir.



Trimerlerin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları incelenmiş, geminal ve nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir. Bu reaksiyonlar için $SN_1(P)$ ve $SN_2(P)$ olmak üzere iki mekanizma önerilmiştir (Lensink, 1984) (2.9).

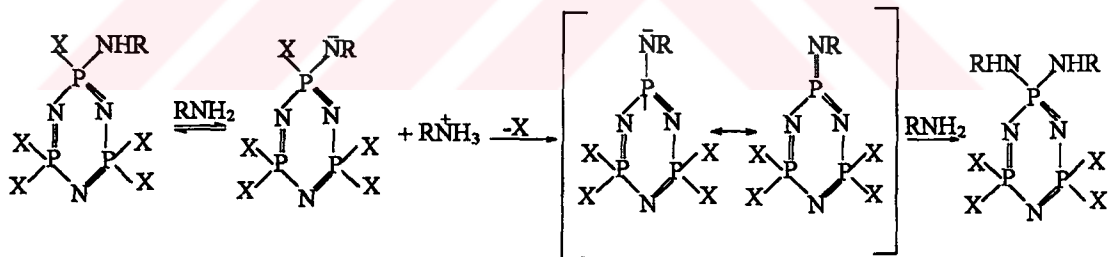


Bu mekanizmalar üzerinde yürüten reaksiyonlarda nongeminal ürünler oluşur.



(2.11)

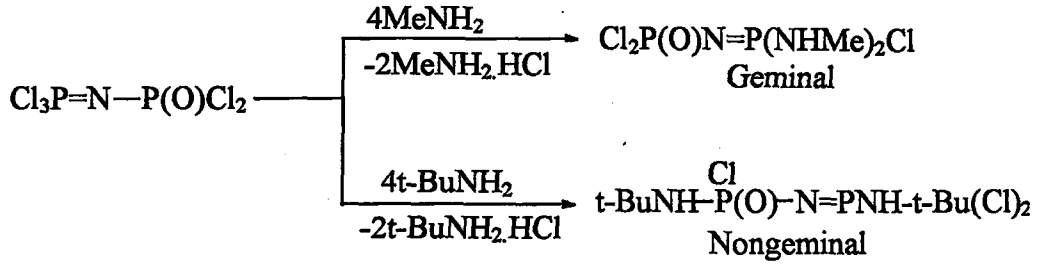
Reaksiyon yürüyüşünde her iki mekanizmanın gerçekleşmesi mümkündür. Birçok sekonder amin (dimetilamin, dietilamin, piroldin, piperidin) ve metilamin gibi kimyasal etkinliği büyük primer aminlerin nongeminal ürünler; amonyak ve t-bütilaminin geminal ürünler; etilamin, izopropilamin, benzilamin ve N-metilanilinin hem geminal hem de nongeminal ürünler verdiği gözlenmiştir (Lensink, 1984). Hacimce büyük ve kuvvetli elektron verici olan t-bütilamin geminal ürünler vermesini açıklamak için literatürde, protonun çıkarılması ile klorürün ayrılma mekanizması önerilmiştir (Lensink, 1984 ve Shaw, 1962).



(2.12)

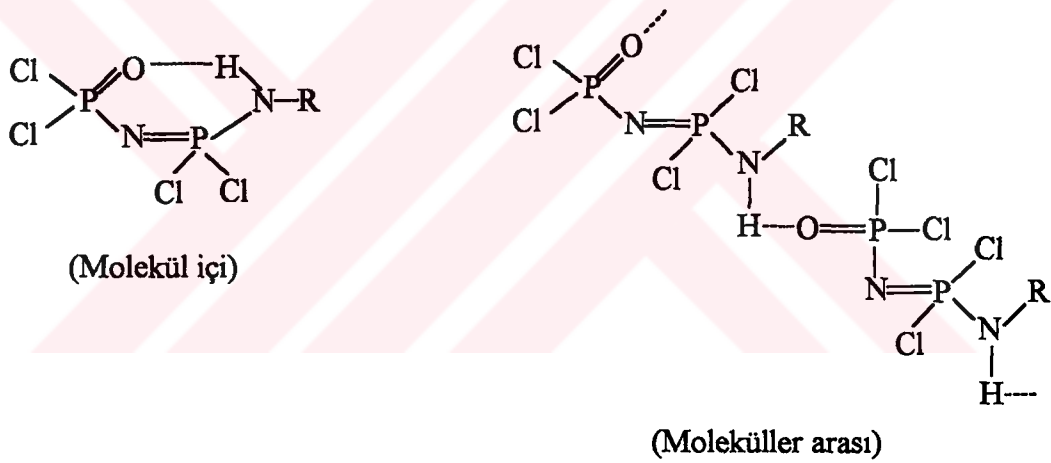
$N_4P_4Cl_8$, $N_3P_3Cl_6$ gibi fosfazenlerin çeşitli primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları üzerinde çalışmalar yapılmıştır (Shaw ve Smith, 1965). Düz zincirli fosfazen (1) ile yapılan çalışmalar çok azdır (Kılıç, 1989). (1) Bileşiğin ilk olarak kısmi analizi yapılmıştır (Bulloch ve Keath, 1979). Fosfazenil merkez; önce her iki aminden

faydalanılarak aminolizlenip tayin edilir. t-Bütülinle nongeminal, metilaminle geminal ürünler elde edilebilir (2.13).



(2.13)

Oluşan ürünler aşağıda gösterildikleri gibi molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı meydana getirebilirler.



(14)

2.1.7. Trimer'in Spektroskopik İncelenmesi

a) Ultraviyole (UV) Görünür Bölge Spektroskopisi: Fosfazenler, spektrumun görünür bölgesinde absorpsiyon yapmazlar. Farklı klorosiklofosfazenlerin UV spektrumları benzerdir ve hemen hemen halka büyüklüğüne bağlı olmadıkları görülür. UV Spektroskopisi, sekonder difosfitlerin tautomerleşmelerini, fosfazenlerde delokalizasyonları, fosforil bileşiklerinde bağ ve yapı değişimlerini incelemeye kullanılmaktadır.

b) Infrared (IR) Spektroskopisi: Trimerin IR spektroskopisi detaylı olarak incelenmiştir. Trimerin IR spektrumunda 1150-1450 cm^{-1} aralığındaki kuvvetli P-N gerilme bandı önemlidir. Bu bandlar halka büyüklüğünün bulunmasında kullanılır. Bu bandların pozisyonu, bağlanan grubun niteliğine bağlı olarak değişir. Trimer için P-N gerilme frekansı, elektronegativiteye karşı çizilirse düz bir eğri meydana gelir. P-N gerilme frekansı için bazı değerler (Çizelge 2.3) gösterilmiştir (Daasch, 1954 ve Rice, 1958).

(Çizelge 2.3) P-N Gerilme Frekansı İçin Bazı Değerler

X	$\text{N}_3\text{P}_3\text{X}_6$ cm^{-1}
F	1297-1305
Cl	1218-1220
Br	1170-1184
Me	1180
CF_3	1205
Et	1157
Ph	1190
OMe	1239
OEt	1225
NH_2	1170-1177

c) Nükleer Magnetik Rezonans, (NMR), Spektroskopisi: Üzerinde çalışılmış bileşiklerde, fosfor-proton ve fosfor-fluor eşleşme sabitlerinin, bunlara benzer diğer fosfor bileşiklerindeki gibi olduğu da gözlenmiştir. ^{31}P NMR'ında kimyasal kaymalar ve fosfor-fosfor eşleşme sabitleri, sübstitüentlerin niteliğine göre değişir. δ_{AB} ve J_{AB} değerlerinin büyüklükleri, fosfora bağlı sübstitüentin elektronu geri çekme gücünün kloro göre artmasıyla artar. Yalnız fosfora direkt bağlı Y atomu düşünüldüğünde δ_{AB} ve J_{AB} 'deki değişim, $\text{F} > \text{O} > \text{Cl} > \text{N}$ elektronegativite sırasını takip eder. Elektronun fosfora bağlı Y atomu tarafından geri çekilmesi π -bağlı sistemin kuvvetini artırır. Bunun nedeni, halkadaki azot atomuna ait ortaklanmamış elektron çiftinin

delokalizasyonunun artmasıdır. Elektron yoğunluğunun fosfor üzerinde artması, kimyasal kayma değerlerinin daha yüksek alana kaymasına sebep olur. Alkoksitürevlerinde durum daha farklıdır. Örneğin; -OEt ve -OCH₂CF₃ türevlerini ele alırsak, ikinci türevin daha yüksek elektron çekme gücüne sahip olduğu düşünülmesine rağmen, birinci türevin kimyasal kayma değeri daha büyüktür.

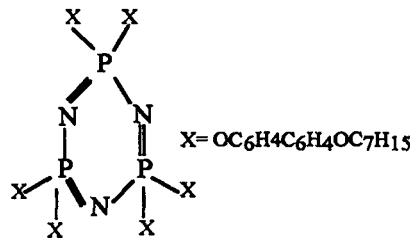
Kimyasal kayma değeri üzerine diğer faktörlerin de etkisi mümkündür. Bu faktörler lokal magnetik anizotropolar ve elektronik uyarma enerjisi olabilir. Ayrıca sterik etkileşimler ve fosfor atomunun hibridleşmesindeki değişimler de kimyasal kayma değerinde büyük değişmelere sebep olabilir (Heatley, 1966).

2.1.8. Fosfazen Türevlerinin Kullanım Alanları

1. Sıvı kristal: Bazı fosfazen türevleri, sıvı kristal özelliği gösterdikleri için, hesap makineleri, telefonlar, display saatler, ofis ekipmanları, personel bilgisayarları, minyatür televizyonları, otomobil ön tablosu yapımı gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Bazı sıvı kristal özelliği gösteren fosfazen türevleri:

- Hexakis (4-(4¹-(6-methyl) octyloxybiphenoxy cyclotriphosphazene (Moriya, 1995). Sıvı Kristal Aralığı: 419-441 K
- Hexakis (4-(4-heptyloxy) biphenoxy cyclotriphosphazene (15) (Mususaki, 1995). Sıvı Kristal Aralığı: 440-455 K



(15)

2. Gaz sensör: Kimyasal sensörler genellikle, iletkenler, kapasitörler, ısıtıcılar, kütle belirleyiciler ve optik konsantrantlarda kullanılır. Kimyasal sensörlerin tipik uygulama alanları:

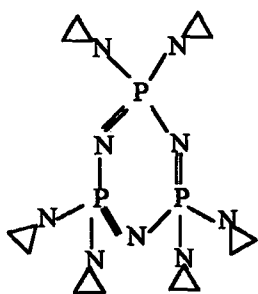
- Çevre kontrolü (hava,su, toprak)
- Alan ölçüm çalışmaları (iş yeri, ev, araba)
- Emisyon ölçümleri (araba egzozları, atık su)
- Yangın alarmı ve emniyet kontrolü (ev, laboratuvar, tünel, otel, kömür madenleri)
- Nefes gazları: Kontrol ve düzenleme (yaşanan odalar, tıbbi malzemeler ve uçak)
- Proses kontrolü ve düzenlenmesi (biyoteknolojik ve kimyasal fabrikalar, prosesleri, genel kimya prosesler, kurutma)
- Kimyasal ve biyokimyasal analizler
- Tıbbi uygulamalar (klinik teşhisler, prostetik, anestetik, veterinerlik)
- Tarım (tarım, bahçe analizleri, pestisitlerin tanımlanması)

Gaz sensör özelliği gösteren bileşiklere örnekler:

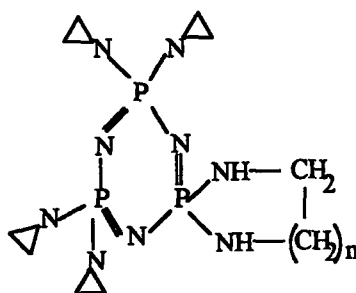
Lineer poly[bis(trifluoroethoxyphosphazene)] bileşiğinin 20-110°C arasında He, Xe, O₂, N₂, CO₂ ve CH₄ gazlarını geçirgenlikleri ve difüzyonları incelendi. Özellikle CO₂ için yüksek geçirgenlik gözlemlendi (Soedin, 1994).

3. Tıbbi Kullanım Alanları:

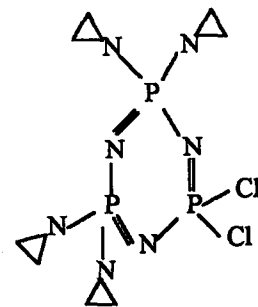
- Bazı Fosfazen türevlerinin canlı vücutunda tümör oluşumunu önlediği ve tümör hücrelerinin gelişimini durdurucu özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir.



(16)



(17.a)

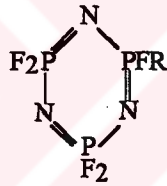


(17.b)

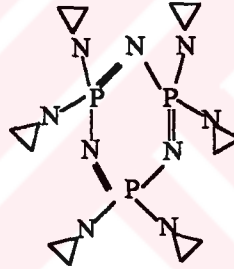
1983'de yayımlanan bir çalışmada (16) bileşiğinin farelerde ve katı tümör modellerinde tümör oluşumunu önleyici aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Carmela, 1983). Çalışılan tümör modelleri şunlardır: *L-1210* ve *P-388 lösemileri*, *P-815 Mastocytoma* (Göğüs hücrelerinde oluşan tümör), *311* ve *Madison 109 Carcinomaları* (Epitel veya günde dokusundan türeyen habis tümör), *M-5076 retikulum hücre sarcoması* (kaynağını bağ dokusu hücrelerinden alan habis tümör), kalın barsak ve göğüs tümörleridir.

1988'de alınan Polonya patentinde, tetrakis(aziridinyl) dichlorocyclotriphosphazenin alkilendiaminlerle (17.b) ($\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$) verdiği reaksiyonla elde edilen bileşiğin (17.a) ($n=1-4$) tümör oluşumunu önlediği ve kümülatif zehirliliği de azaltıcı rol oynadığı gözlenmiştir (Brandt, 1988).

- Böcek ilacı olarak kullanılır.



(18)

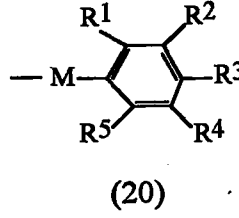


(19)

(R= SMe, Oet veya SPh) 1975'de alınan bir Alman patentinde, (18) gösterilen bileşiğin *Aedes aegypti* larvalarına karşı *pestisid* (Zehirli böcekleri öldüren kimyasal madde) olarak kullanıldıkları belirlenmiştir (Adolphi, 1975).

1968 de sunulan bir tebliğde, Apholate (19) bileşiğinin *Bothynoderes punctiventris* e karşı *chemosterilant* olarak etki ettiği belirtilmiştir (Bichuk, 1968).

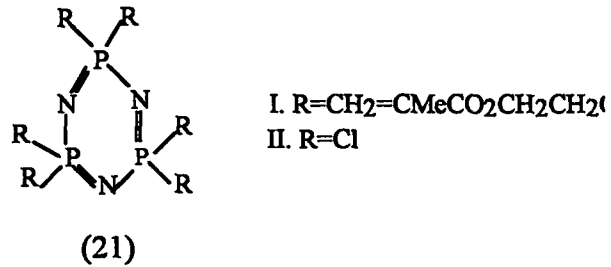
- Bazı fosfazen türevleri contact lens olarak kullanılmaktadır.



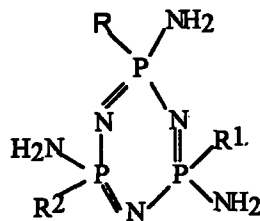
(M= O, S, imino) 1989'da alınan bu Alman patentinde aril, vinil, fosfazenlerin optik malzemelerde kullanılabilirlikleri incelenmiş ve bunların yüksek refraktif indekse sahip olmalarından dolayı lenslerde kullanılabileceği belirlenmiştir (Shigeo, 1989).

- $-OCH_2CF_3$ gibi substituentler bulduran organofosfazenler suyu sevmediklerinden canlı doku ile reaksiyona girmezler ve bu özelliklerinden dolayı kalp kapakçığı veya canlı vücudunun diğer kısımları için yapay organ yapımında kullanılırlar. 1995'de yayınlanan bir çalışmada, Poly[(Etil alanato)(imidazoly)]fosfazen bileşiğinin böbrek nakillerinde biyouyumluluğu sağlayıcı görev gördüğü ve sinirlerin uyuşmasında yardımcı olduğu belirlenmiştir (Francesco, 1995). Bakterilerde ayrıştırılan ve amino asitten türetilen polimerler yavaş yavaş hidroliz olurlar ve zararsız amino asit, fosfat ve NH_3 oluştururlar. Bu bakımdan bu tip polimerler ameliyatlarda dikiş ipliği olarak kullanılırlar.

- Bazı fosfazen türevlerinin dış dolgu maddesi olarak kullanılıp kullanılmayacakları ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Trimer 2-hidroksietil metakrilat (Hema) ile elde edilen bileşik (21) örnek olarak verilebilir (Misaki, 1984).



- Enzim inhibitörü ve enzim immobilizasyonunda kullanılmaktadırlar.



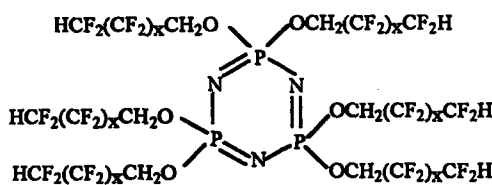
(22)

(R, R¹ ve R² = NH₂ veya Oph) 1985'de alınan bu Amerikan patentinde, bazı cicylotriphosphazene türevlerinin *üreeaz* (üreyi, amonyak ve karbondioksite ayrıştıran enzim) *enzimi* ni inhibe ettiği belirtilmiştir (Medina, 1984).

4. Genel formülü Cl₂(O)P₁NPCl₂}_nCl olan poliklorofosfazener, P-Trikloro-N-diklorofosforilmonofosfazen (1) bileşiğinin polikondanzasyonuyla hazırlanır. Poliklorofosfazener, yanma geciktirici malzeme, kaplama ve gübre olarak kullanılırlar.

5. Asbest gibi silikatlarla birlikte semi-seramik madde yapımında ve iplik, dokuma kumaş, esnek film, tüp yapımında kullanılmaktadır.

6. Akışkan fluoroalkoksifosfazener, sodyumfluoroalkoksidlerin siklik trimerik veya tetramerik diklorofosfazener ile reaksiyonundan kolaylıkla hazırlanabilir. Yağlı ürün dikkate değer kimyasal özelliklere ve termal kararlılığa sahiptir. Siklik türevler 300°C civarında kararlıdır ve oksidasyona karşı yüksek dirençlidir (23).



(23)

Bu inert akışkanlardan yararlanmak için yapılan çalışmalar; bunları yanmaya karşı dirençli hidrolik akışkanlar ve yağlayıcı maddeler olarak kullanmayı hedeflemektedir. Bu sıvıların diğer potansiyel kullanımları tekstilde, kumaşa koruyucu ve alev geciktirici olarak ilave edilmeleridir (Ratz, 1962 ve Lederle, 1966).

7. Bazı organofosfazen polimerleri -90°C 'nin altında esnekliğini muhafaza ederler ve hidrokarbon rezistansı olduklarından yakıt borusu yapımında kullanılabilirler.

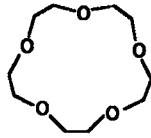
2.2. Makrosiklik Bileşikler

En az dokuz üyeli ve en az üç heteroatomu olan halkalı bileşiklere makrosiklik bileşikler denir (24-27). Heteroatom olarak aynı cins veya değişik cinsler (O, N, S gibi) aynı makrosiklik bileşik üzerinde olabilirler.

Halkalı bileşikler bu yüzyılın başından beri biliniyordu . En çok bilinenler örneğin klorofil veya hemoglobinin ana iskeletleri porfirin sistemleridir. Porfirinin de temel ünitesi piroldur. Porfirinler ve benzer yapıdaki ftalosiyanın pigmentleri de ilk sentez edilen ve yapısı aydınlatılan makrosiklik bileşiklerdendir. Bazı antibiyotikler de makrosiklik yapıdadırlar. Azo grubu içeren makrosiklik halka 1936'da , siklam ve türevleri de 1960'larda sentezlendi. Yine bu yıllarda template metod kullanılarak makrosiklik bileşiklerin sentezi gerçekleştirildi. 1967'de ilk taç eteri (crown eteri) Pedersen sentezledi. Charles J. Pedersen, olefin oligomerizasyonunda kullanılacak bir katalizör üzerinde çalışma yaparken, ara ürün olarak renksiz, parlak bir ürün olan dibenzo[18]-crown-6 (27) bileşiğini elde etmiştir. Alkali ve toprak alkali metaller ile çok sağlam kompleksler oluşturan bu bileşiğe, görünüşünden iyonu ötürü taç (crown) eter adını vermiştir.

Oksijen heteroatomları içeren bu bileşikler oyuklarına alkali ve toprak alkali metaller bağlayarak değişik tipte kompleksler vermekteler. Daha sonra da J. M. Lehn iki boyutlu olan taç eterlerin azotlu türlerinden (azaeterlerden) hareketle 3 boyutlu türlere geçti ve bunlara kriptant dedi (Cooper, 1992). Bunların alkali veya

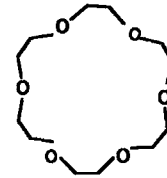
toprak alkali metalleri sarışları daha mükemmel oldu ve de daha sağlam kompleksler oluşturdular. Böylece bu ligandlar sayesinde organik çözücülerde çözünmeyen anorganik tuzlar, kompleks yapılarak organik çözücü ortamına çekilebildi ve bu sayede çeşitli reaksiyonlar yapılabildi.



15-crown-5

15 üyeli 5 heteroatomlu

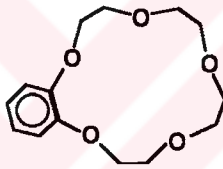
(24)



18-crown-6

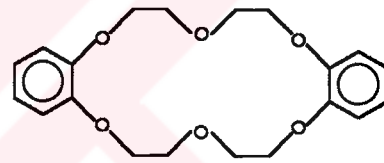
18 üyeli 6 heteroatomlu

(25)



Benzo [15-crown-5]

(26)



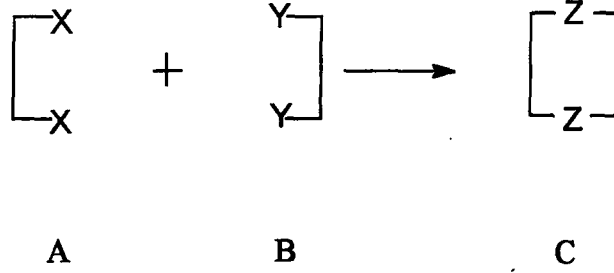
Dibenzo[18-crown-6]

(27)

2.2.1. Makrosiklik Bileşiklerin Sentezi

Makrosiklik bileşiklerin giderek artan önemi ve uygulama alanları, bu sınıf bileşiklerin sentezleri üzerinde değişik yöntemlerin geliştirilmesine ve en verimli olanının araştırılmasına yol açmıştır.

Genel olarak iki ucu X gibi aynı fonksiyonel grubu olan bir bileşik ile diğer bir difonksiyonel (Y gibi) bileşiğin reaksiyona sokulması sonucunda bir makrosiklik halka oluşur (2.14).



(2.14)

Halka kapama reaksiyonlarında verimi düşüren ana neden intermoleküler bağlanma sonucu oluşan oligomer ve polimerlerin oluşumudur. Halka oluşma reaksiyonunda yan ürün oluşmasını etkileyen başlıca beş etken vardır;

- a. Zincir uzunluğu
- b. Zincir üyelerinin yapıları
- c. Halka kapamada kullanılan reaksiyon tipi
- d. Uç grupların tabiatları
- e. Reaksiyon tekniği

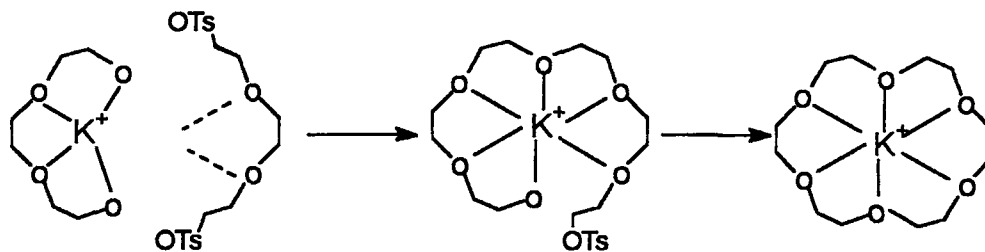
Çok üyeli halka sisteminde başarılı bir sentez gerçekleştirebilmek için, halka oluşumunu kolaylaştıran preparatif önlemlerin veya yapısal etkilerin gözardı edilmemesi gerekir.

Tabiatıyla çok genel olarak ifade edilen bu sentez yolunun sonucunda, gerekli özel şartlar sağlanmadıkça karışık ürünler çıkar ve de genellikle $X [Z \ Z]_n Y$ tipi polimerik ürünler veya oligomer karışımları ele geçer. Bu özel şartlar, seyreltik çalışma veya template etki olabilir (Dietrich, 1993).

2.2.2. Nükleofilik Yerdeğiştirme

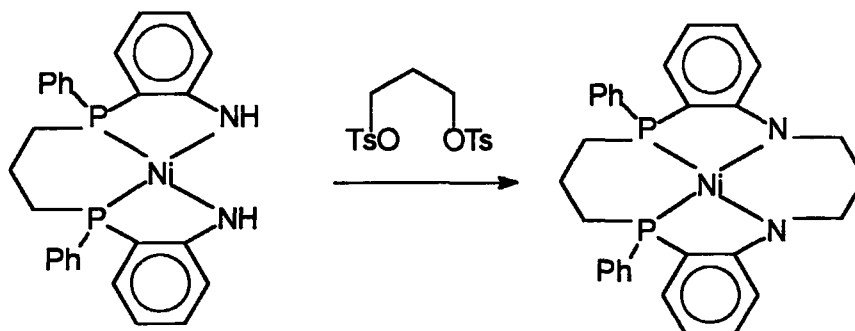
En çok karşılaşılan reaksiyonlardan birisi halojenlerin veya diğer değişebilir grupların nükleofilik yerdeğiştirmeleridir. Nükleofil olarak elektron verici atomlar O, S veya N olabilir. Bunlar metal iyonu ile koordinasyona girerler. Genel olarak metal iyonunun rolü yapının düzenlenmesi açısından öncelikle önem arz eder. Yani değişen grup ile

nükleofili doğru konuma getirip kapatarak intramoleküler reaksiyonun gerçekleşmesini sağlar. Alkali metal ile yönlendirilen bir taç eter oluşması prosesini düşünelim; halka kapatma kademesinin anahtarı, ligandın metal iyonu etrafını sarmalaması ve bu yolla alkoksit ve tosilat (Ts) gruplarının kapalı bir biçimde yakınlaşmaları şeklindedir. Bu şartlar altında halka oluşumu polimerleşme karşısında favoridir (2.15) (Izatt, 1978).



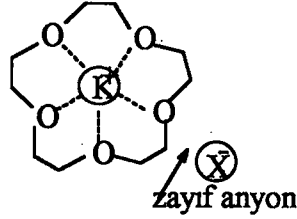
(2.15)

Daha gizli ikinci bir etki de sözkonusudur. Amin, tiyolat veya alkoksit nükleofilleri bir hayli reaktiftirler ve bu nedenle bağıl olarak daha az seçicidirler. Bununla beraber metal katyonunun nükleofile olan yakınlığı yük yoğunluğunu ve reaktiviteyi azaltır. Halka kapama reaksiyonlarında da benzer etkiler gözlenir. Merkezi metale koordine olan ligandların asitliğinin artmasını, reaktif nükleofiller yaratmak için kullanabiliriz ki, bu nükleofiller başka türlü kendiliğinden bulunamazlar. Örneğin deproton olmuş diamminlerin Nikel (II) kompleksleri hazırlanabilir ve makrosiklik kompleksler vermek üzere dialkilleme vasıtasıyla reaksiyona girerler (2.16) (Melson, 1979).



(2.16)

2.2.3. Makrosiklik Bileşiklerin Özellikleri



(28)

Taç eterler kationlarla kompleks yapabilirler. Böylece, kationlar yağmsı bir ortama ve organik solventler içinde çözülmeye uygun hale gelir. Çözeltinin elektron kararlılığını muhafaza edebilmek için, bu katyona tekabül eden anyonda çözülür. Kompleks olamayanlar ve organik ortamda solvatize olan maddeler, çok aktif haldedirler ve reaksiyonların başlamasına sebep olurlar. Özellikle kriptantlar, kompleks kasyonu ile reaksiyon vermezler. Halbuki koronandlar ve podandlar ile reaksiyon verirler.

Taç eterli bileşikler, organik ortam içinde alkali ve toprak alkali tuzların çözücülüğünü kolaylaştırır ve aynı zamanda anyonu aktif yaparlar. Bunu gözlemlemek için, pikrat iyonu veya permanganat gibi renkli iyonlar kullanılır.

Fiziksel Özellikleri

Etilen oksitin oligomerleşmesi ile oluşan taç eterler, renksiz, kokusuz viskoz sıvılar veya erime noktası düşük olan katılardır. Taç eterler oldukça higroskopiktirler. Suda ve organik çözücülerin çoğunda çözünürler. Bol aromatik halkalı olanlar, renksiz, daha az higroskopik, kristal yapılu bileşiklerdir. Oda sıcaklığında suda, alkollerde ve bilinen diğer çözücülerde daha az çözünürler. Piridin ve formik asit gibi çözücülerde oldukça iyi çözünürler. Siklik köprülü taç eterler, hidrokarbonlarda etilen oksit oligomerlerinden çok daha iyi çözünürlerken, suda daha az çözünürler. Bazı taç eterlerin alkali veya toprak alkali kationlarla kompleks verdikten sonra tuzun cinsine veya anyona bağlı olarak çözünürlükleri artabilir veya azalabilir.

Kimyasal Özellikleri

Basit yapılı dialkil taç eterler, alifatik ve aromatik taç eterler kararlıdır. Aromatik taç eterler, nitrolanabilir veya halojenlenebilirler ve ayrıca, formaldehit ile tepkime verirler. Taç eterlerin termal kararlılıkları oldukça fazladır. Dibenzo-18-crown-6 bileşiği bozunmaksızın 380°C'de distillenebilir. Kükürt veya azot gibi heteroatom içeren taç eterlerin türevleri klasik taç eterlerden daha reaktifler. Azo türevleri kuvvetli bazdır ve asitlerle reaksiyona girerek tuz oluştururlar.



3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Madde ve Aletler

3.1.1. Kullanılan Maddeler

<u>Adı</u>	<u>Üretici Firma</u>	<u>Katalog No</u>
Aliquat	Merck Ltd.	818079
Allil klorür	Merck Ltd.	800257
Alüminyum oksit	Fluka Ltd.	06300
Etanol	Tekel	
Formik asit	Merck Ltd.	822254
Ftalimid	Merck Ltd.	807303
Heptan	Merck Ltd.	4360
Hekzan	Merck Ltd.	4368
Hidrojen peroksit	Merck Ltd.	85972500
HCl	Merck Ltd.	100319
Hidrazin hidrat	Merck Ltd.	804608
Silikajel 60	Merck Ltd.	7734
Sodyum	Fluka Ltd.	71170
Sodyum hidrür	Fluka Ltd.	71620
Sodyum klorür	Atabay Ltd.	AT053-S30
Sodyum sülfat	Merck Ltd	6649
Potasyum	Fluka Ltd	60030
Piridin	Fluka Ltd	82703
Tetraetilenglikol	Fluka Ltd	86662
p-Toluensülfonil klorür	Fluka Ltd	89732
Toluen	Merck Ltd	8325
THF	Fluka Ltd	87370

Kuru THF Hazırlanması

Kuru argon atmosferinde, % 78 potasyum ve % 22 sodyum karışımı bir balon içinde bek alevine tutularak potasyum-sodyum alaşımı hazırlandı. THF, argon atmosferinde alaşımın üzerine yavaş yavaş ilave edildi. Alaşım üzerinde 8 saat geri soğutucu altında kaynatılan THF, kullanımdan önce distillendi.

Kuru Toluene Hazırlanması

Argon atmosferinde, 100 ml toluene 10 g KOH ilave edildi. 8 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra sodyum üzerinde 6 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Kullanımdan önce argon atmosferinde distillendi.

Kuru Piridin Hazırlanması

Argon atmosferinde, 100 ml piridin içine 10 g KOH ilave edilerek 12 saat karıştırıldı. Kullanımdan önce argon atmosferinde distillendi.

Kuru Heptan Hazırlanması

Argon atmosferinde 100 ml Heptan içerisine 3 g Na ilave edilerek, geri soğutucu altında 5 saat ısıtıldı. Kullanımdan önce argon atmosferinde distillendi.

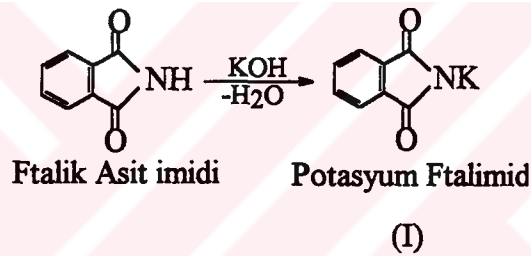
3.1.2. Kullanılan Aletler

<u>Adı</u>	<u>Modeli</u>	<u>Bulunduğu Yer</u>
Erime Nok. Tayin Cihazı	Buchi 535	GYTE
Santrifüj	Heraeus(RPMX1000)	GYTE
Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer 983	TÜBİTAK-MAM
NMR Spektrometresi	Bruker 200 Mhz	TÜBİTAK-MAM
Kütle Spektrometresi	VG-ZAB-SPEC	TÜBİTAK-MAM
Elementel Analiz	Carlo-Erba 1106	TÜBİTAK-MAM

3.2. 1,4,7,10,13- Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin Bileşiminin Sentezi

3.2.1. Potasyum-Ftalimid Hazırlanması

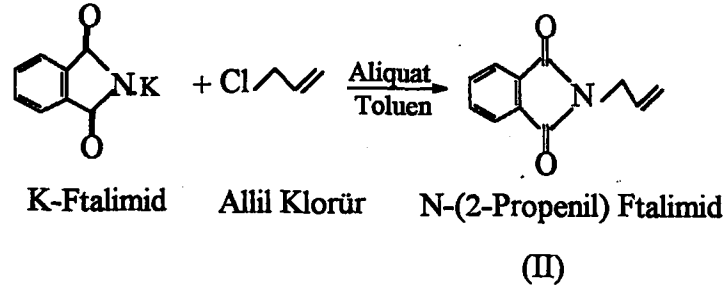
Ftalimid (40 g , 0.272 mol), 800 ml etanol içinde çözünme tamamlanıncaya kadar geri soğutucu altında ısıtıldı. Bir beherde KOH (15 g , 0.267 mol), 15 ml suda çözülerek üzerine 45 ml etanol ilave edildi. Geri soğutucu altında ısıtılan karışım, beherin içindeki çözeltiye döküldü, soğutuldu ve süzüldü. Beyaz katı ürün (I), %90 verimle elde edildi. Bileşimin yapısı, IR, elementel analiz (Çizelge 4.1) ve erime noktasına bakılarak saflık kontrolü yapıldı.



(3.1)

3.2.2. K-Ftalimidden N-(2-Propenil) Ftalimid Hazırlanması

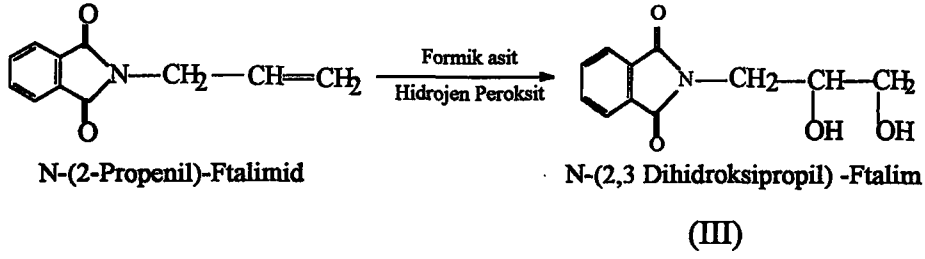
Potasyum Ftalimid (0.815 g , 4.4×10^{-3} mol), Allil klorür (0.306 g , 4×10^{-3} mol), Aliquat (0.0442 g , 1×10^{-4} mol), 5 ml toluen alınarak karışım, geri soğutucu altında 100°C 'de 18 saat ısıtıldı. Karışım G3 proziteli filtre yardımıyla süzüldü, sıcak toluenle yıkandı. Kısmen vakum uygulayarak döner buharlaştırıcıda toluen uzaklaştırıldı. Kalan katı kısım üzerine hekzan ilave edildi, karıştırılarak ısıtıldı, dekante edilerek süzüntü ayrıldı. Kristallenmeye bırakıldı. Süzüldü ve ürün hekzan ile yıkandı. (Anelli, 1986). Ele geçen beyaz katı kristallerin (II) (Verim %68) yapısı IR, ^1H NMR, elementel analizi yapılarak (Çizelge 4.1) ve ince tabaka kromatografisine (silikajel kartında yürütücü olarak 5:2 oranında Diklormetan: Hekzan alınarak UV lamba altında gözlemlendi.) ve erime noktasına bakılarak saflık kontrolü yapıldı.



(3.2)

3.2.3. N-(2-Propenil)-Ftalimid'den N-(2,3 Dihidroksi propil)-Ftalimid Hazırlanması

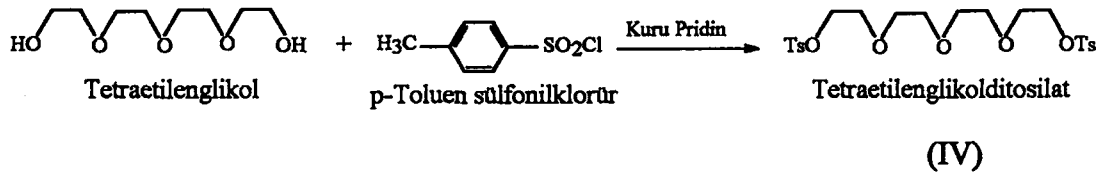
N-(2-Propenil)-Ftalimid (4.48 g 0.024 mol) 12 ml formik asitte çözüldü. 2,3 ml H₂O₂ ve 8 ml formik asit çözeltisi mağnetik karıştırıcı ile karıştırken, hazırlanan karışım damlatıldı. Karışım 15 saat oda sıcaklığında mağnetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra, üzerine 10 ml 3N HCl ilave edildi. Geri soğutucu altında 3 saat ısıtıldı. Döner buharlaştırıcıda çözücü uzaklaştırıldı. Kalan kısma 10 ml metanol iave edilerek çalkalandı. Döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulayarak metanol uzaklaştırıldı. Bu işlem 3 kez tekrarlandı. 3 kez de benzen ilave edilerek aynı işlem tekrar edildi ve kısmen vakum uygulayarak döner buharlaştırıcıda benzen uzaklaştırıldı. Geride krem renkli karışım kaldı. 40 ml toluen ile geri soğutucu altında ısıtıldı, soğumaya bırakıldı. Oluşan beyaz katı ürün süzülerek ayrıldı (Anelli, 1986). Katı ürün (III) toluenle yıkandı (Verim % 65). Ürünün saflığı, IR, ¹H NMR, elementel analiz (Çizelge 4.1), erime noktası tayini ve TLC (silikajel kartında yürütücü olarak 10:1 oranında Diklormetan: Metanol alınarak UV lamba altında gözlemlendi.) bakılarak kontrol edildi.



(3.3)

3.2.4. Tetraetilenglikol Ditosilatın Hazırlanması

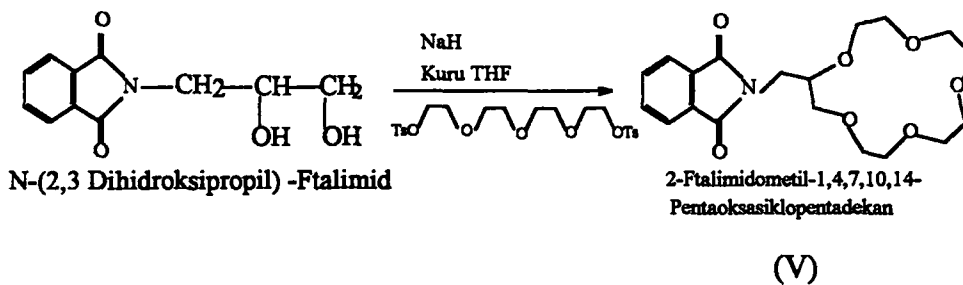
Argon atmosferinde, tetraetilenglikol (15.73 g , 0.10 mol), 1 lt'lik reaksiyon balonunda 90 ml kuru piridinde çözüldü. Tuz-buz karışımı ile -5°C 'ye soğutulan ortama reaksiyon balonu yerleştirildi. 60 ml kuru piridinde çözülen p-toluen sülfoniklorür (33.78 g 0.177 mol) yavaş yavaş damlatıldı. Damlatma işlemi süresince, banyo sıcaklığının -1°C civarında olmasına dikkat edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra 18 saat $+4^{\circ}\text{C}$ 'de çalışan soğutma dolabında bekletildi. Daha sonra karışım bir beherde bulunan buz parçaları üzerine döküldü. Buz parçaları tamamen eriyinceye kadar bekletildi. Sonra, 400 ml kloroform ile 4 defa ekstrakte edildi. Alınan kloroform fazı tuz-buz banyosu ile 0°C 'nin altına soğutuldu ve İnce tabaka kromatografi (silikajel kartında yürütücü olarak kloroform kullanılarak UV lambasında bakıldı.) yöntemi ile ortamdaki piridin tamamen uzaklaştığını görene kadar 6N HCl ile çalkalandı. Sonra, NaCl çözeltisi ile yıkandıktan sonra tekrar saf su ile yıkandı ve sodyum sülfat üzerinde kurutuldu. Döner buharlaştırıcı yardımıyla, kısmen vakum uygulayarak kloroform uzaklaştırıldı (Evan, 1977). (Verim %70) 32 g (IV) ürün elde edildi. Ürünün saflığı, IR, ^1H NMR, elementel analiz (Çizelge 4.1), kütle spektrofotometresi ve TLC ile kontrol edildi.



(3.4)

3.2.5.2-Ftalimidometil-1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan'ın Hazırlanması

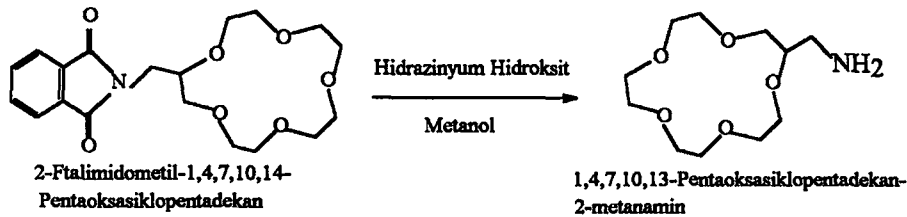
Tetraetilenglikolditosilat (17.90 g , 34.8 mmol), 57 ml kuru THF'de çözüldü ve damlatma hunisine alındı. NaH (3.27 g , 136 mmol) ve N-(2,3 Dihidroksipropil)-Ftalimid (7.5 g , 33.9 mmol)'e, 85.5 ml kuru THF ilave edilerek magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken damlatma hunisi içinde bulunan karışım damla damla ilave edildi. Damlatma başlar başlamaz hemen çökeltiler oluştu ve renk açık kahverengi oldu. Karışım 48 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon tamamlanınca karışım süzüldü. THF ile iyice yıkandı. Süzüntü alınarak, döner buharlaştırıcı ile kısmen vakum uygulanarak THF uzaklaştırıldı. Çökelti bir kez de diklormetan ile yıkandı. Döner buharlaştırıcıda diklormetan uzaklaştırıldı. THF uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım ile, CH₂Cl₂ uzaklaştırıldıktan sonra kalan kısım birleştirilerek reaksiyon balonuna alındı ve 40 ml heptanla geri soğutucu altında kaynatılarak dekante edildi. Reaksiyon balonunun içindeki turuncu renkli maddeden, ürünün tamamını alıncaya kadar heptanla kaynatma ve dekante işlemine devam edildi. Ürünün tamamını alındığından emin olmak için turuncu renkli maddeden bir kısım alınarak TLC (Al₂O₃ kartında yürütücü olarak 100:1 oranında, diklormetan: metanol) bakıldı. Alümina kolonda yürütücü olarak diklormetan kullanılarak N-2-Ftalimidometil-1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan (Verim %24) (V) elde edildi (Anelli, 1986). Ürün IR, ¹H NMR, elementel analiz (Çizelge 4.1), kütle spektrofotometresi ve TLC (Al₂O₃ kartında yürütücü olarak 100:1 oranında, diklormetan: metanol) ile kontrol edildi.



(3.5)

3.2.6. 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin'in Hazırlanması

2-Ftalimidometil-1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan (1.15 g , 3.031 mmol) alınarak 10 ml metanol içinde çözüldü Hidrazin Hidrat (1.533 g , 30.31 mmol) oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Bir saat oda sıcaklığında geri soğutucu altında ısıtıldı. Başlangıç maddesinin tamamının reaksiyona girerek, reaksiyon ortamında kalmadığını anlamak amacıyla TLC (Al_2O_3 kartında yürütücü olarak 100:1 oranında, diklormetan: metanol) bakıldı. Karışım G3 proziteli filtre yardımıyla süzüldü. Süzüntüden, metanol döner buharlaştırıcı yöntemi ile kısmen vakum uygulayarak uzaklaştırıldı. 20 ml kloroform ilave edildi. Ftalhidrazit tuzları üründen süzülerek ayrıldı. Ürün soğutucuya konarak tuzların tamamen çökmesi beklendi. Kloroform ile olan işlem birkaç kez tekrarlandıktan sonra, döner buharlaştırıcıda kısmen vakum uygulayarak kloroform uzaklaştırıldı (Bubnis,1984). 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin (6), %70 verimle elde edildi. Ele geçen ürünün yapısı IR, 1H NMR', ^{13}C NMR spektrometresi, kütle spektrometresi alınarak, elementel analizi yapılarak (Çizelge 4.1) ve TLC (silikajel kartında yürütücü olarak 20:1 oranında, diklormetan: metanol) ile kontrol edildi.

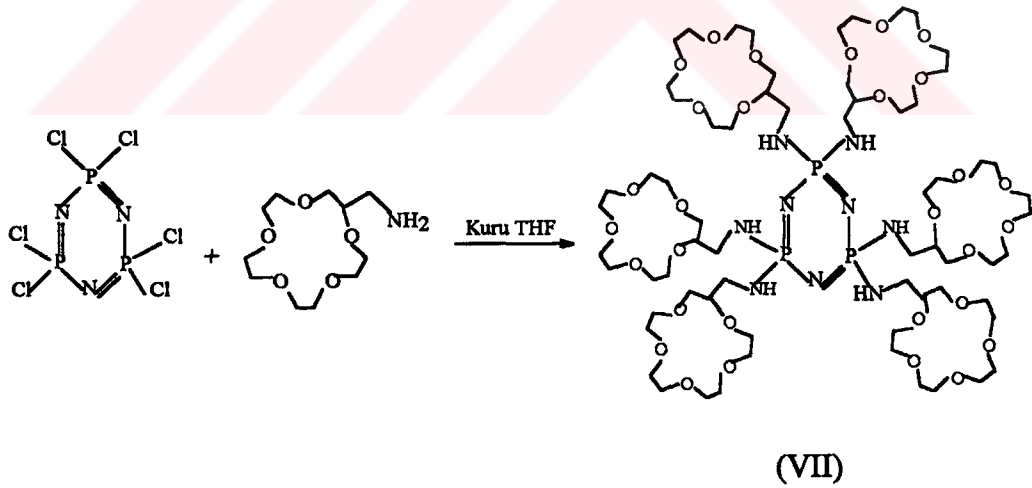


(VI)

(3.6)

3.3. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) ile 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin'in Reaksiyonu

Argon atmosferinde 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan bünyesinde olabilecek suyu uzaklaştırmak amacıyla kuru toluen konuldu. Bir saat süreyle magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Yavaş yavaş ısıtmaya başlandı ve sonra toluen distillendi. 1,4,7,10,13-pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin (8 g , 0.032 mol), 20 ml kuru THF'de çözülerek reaksiyon balonuna alındı. Hekzaklorosiklotrifosfazatrien (Trimer) (0.860 g , 2.47 mmol) 20 ml kuru THF'de çözülerek damlatma hunisine alındı. Buz banyosu yapılarak soğukta, bir saatte damlatma işlemi gerçekleştirildi. Birgün süreyle magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırma işlemi yapıldı. Reaksiyon balonunda beyaz renkli çökeltiler oluştu. Sonra, 48 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldı. Vizkoz kahverengi karışım THF ile silikajel kolonda yürütüldü ve ürün temiz olarak elde edildi (VII). Ele geçen ürünün yapısı IR, ¹H NMR'ı, kütle spektrometresi alınarak ve elementel analizi yapılarak (Çizelge 4.1) kontrol edildi.

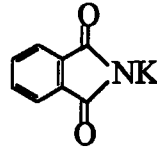


(3.7)

4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

4.1. 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin Bileşiği'nin Değerlendirilmesi

4.1.1. K-Ftalimid Bileşiği'nin Yapı Analizi

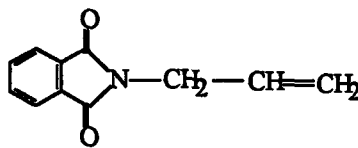


Potasyum Ftalimid

(I)

Sentezi yapılan K-Ftalimid (I) bileşiğinin yapısının aydınlatılması amacıyla IR spektrofotometresi yöntemine başvuruldu. Erime noktasına (e.n: >300 °C) bakıldı.

4.1.2. N-(2-Propenil) Ftalimid Bileşiği'nin Yapı Analizi

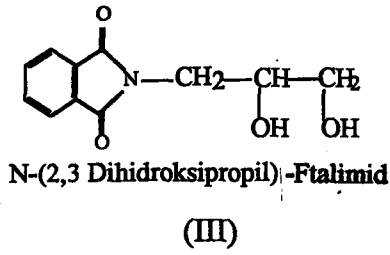


N-(2-Propenil)-Ftalimid

(II)

Sentezi yapılan (II) Bileşiğinin yapısının aydınlatılması amacıyla, IR spektrofotometresi, ¹H NMR spektrometresi ve elementel analiz yöntemlerine başvuruldu. Erime noktasına (e.n: 68-9 °C) bakıldı.

4.1.3. N-(2,3-Dihidroksipropil) Ftalimid Bileşiği'nin Yapı Analizi



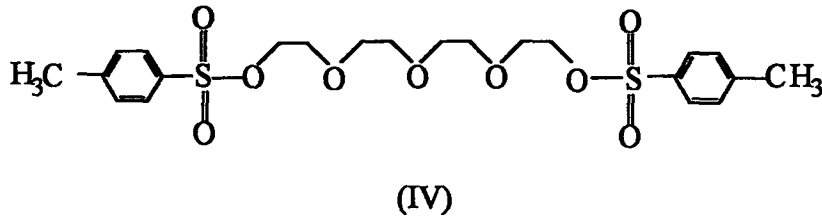
Sentezi yapılan (III) Bileşiğinin yapısının aydınlatılması amacıyla, IR spektrometresi, ^1H NMR spektrometresi ve elementel analiz yöntemlerine başvuruldu. Erime noktasına (e.n: 105-8 °C) bakıldı.

(III) nolu bileşiğin IR spektrumuna bakıldığında (Spektrum 1);

3600-3200 cm^{-1}	O-H gerilmesi
2960 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2870 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
1800-2000 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları
1760 cm^{-1}	C=O gerilmesi
1710 cm^{-1}	C=O gerilmesi
750 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi

^1H NMR spektrumu için; δ :3.0 ppm'de (s, 2H), δ 3.6-4.2 ppm'de (m, 5H), δ 7.5-8.0 ppm'de (m, 4H) benzen grubuna ait pik çokluğu gözlenmektedir.

4.1.4. Tetraetilen glikolditosilat Bileşiği'nin Yapı Analizi



Tetraetilenglikolditosilatın yapısının aydınlatılması amacıyla IR spektrofotometresi, ^1H NMR, kütle spektrometresi ve elementel analiz yöntemlerine başvuruldu.

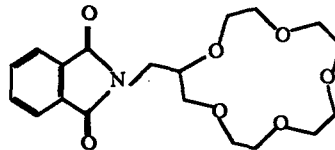
(IV) nolu bileşiğin IR spektrumunun (Spektrum 2) değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir:

2950 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2850 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2850 cm^{-1}	O-CH ₂ gerilmesi
1450 cm^{-1}	Alifatik CH düzlem içi eğilmesi (CH ₂ için)
1380 cm^{-1}	Alifatik CH düzlem dışı eğilmesi (CH ₃ için)
1350 cm^{-1}	SO ₂ asimetric gerilmesi
1180 cm^{-1}	SO ₂ simetric gerilmesi
1100 cm^{-1}	C-O-C asimetric gerilmesi
1030 cm^{-1}	C-O-C simetric gerilmesi

^1H NMR Spektrumunda (Spektrum 3); δ 7.8 ppm'de -SO₂C(CH₂)₂ protonlarına ait dört protonlu pik çokluğu, δ 7.3 ppm'de -CH₃C(CH₂)₂ protonlarına ait dört protonlu pik çokluğu, δ 4.2'de -SO₂OCH₂ protonlarına ait dört protonlu pik çokluğu, δ 3.6 ppm'de -OCH₂ Protonlarına ait oniki protonlu pik grubu, δ 2.4'de -CH₃ protonlarına ait altı protonlu pik grubu gözlenmektedir.

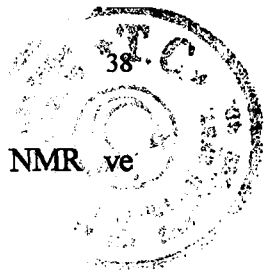
Bileşiğin(IV), Kütle spektrumunda (Spektrum 4) mol piki 503'de gözlenmektedir.

4.1.5. 2-Ftalimidometil-1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan Bileşiği'nin Yapı Analizi



2-Ftalimidometil-1,4,7,10,14-Pentaoksasiklopentadekan

(V)



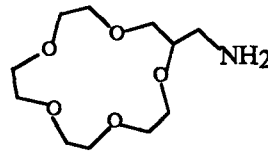
Sentezi yapılan bileşiğin(V) yapısının aydınlatılması amacıyla, IR, ^1H NMR ve elementel analiz yöntemlerine başvuruldu.

(V) nolu bileşiğin IR spektrumunun (Spektrum 5) değerlendirilmesi:

3040 cm^{-1}	Aromatik C-H gerilmesi
2950 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
2850 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
1800-2000 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesinin katlı ve bileşik tonları
1760 cm^{-1}	C=O gerilmesi
1710 cm^{-1}	C=O gerilmesi
1100 cm^{-1}	C-O-C gerilmesi
750 cm^{-1}	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi

^1H NMR spektrumunda (Spektrum 6) δ 3,4-3,9 aralığında $-\text{CH}_2$ ve $-\text{OCH}_2$ grubuna ait yirmibir protonlu pik çokluğu, δ 7,6-7,9 aralığında benzen grubuna ait dört protonlu pik çokluğu gözlenmektedir.

4.1.6. 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-Metanamin Bileşiğinin Yapı Analizi



1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin

(VI)

Sentezi yapılan (VI) Bileşiğinin yapısının aydınlatılması amacıyla, IR spektrofotometresi, ^1H NMR spektrometresi, ^{13}C NMR spektrometresi, kütle ve elementel analiz yöntemlerine başvuruldu.

(VI) nolu bileşiğin IR spektrumunun değerlendirilmesi (Spektrum 7) aşağıdaki gibidir.

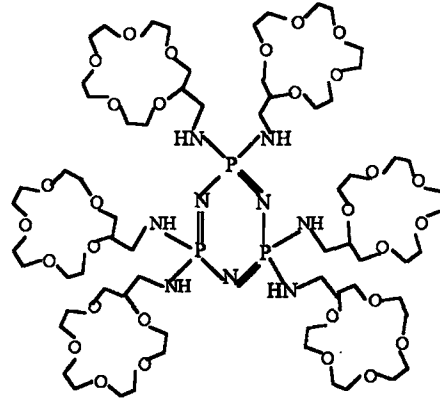
3200-3400 cm ⁻¹	N-H gerilmesi
3300cm ⁻¹	N-H gerilmesi
2950 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilmesi
2850 cm ⁻¹	Alifatik C-H gerilmesi
1600 cm ⁻¹	N-H düzlem içi eğilmesi
1460 cm ⁻¹	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi
1120 cm ⁻¹	C-O-C smetrik gerilmesi
950 cm ⁻¹	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi
840 cm ⁻¹	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi

¹H NMR spektrumunda (Spektrum 8); δ 2.58 -2.91ppm aralığında -CH₂ grubuna ait pik grubu, δ 3,3-3,9'da -OCH₂ grubuna ait ondokuz protonlu pik grubu gözlenmektedir. Hangi pikin -NH₂ protonuna ait olduğuna karar verebilmek için bileşiğe D₂O (dötorolanmış su) exchange yapıldı ve δ 1.8ppm'deki pikin kaybolduğu görüldü ve bu pikin -NH₂ protonuna ait olduğu anlaşıldı.

¹³C NMR spektrumu (Spektrum 9) için; δ 44.3 ppm CH₂NH₂ (11nolu C grubunu), δ 70.72-72.25 ppm aralığı -OCH₂CH₂O- (1,2 nolu C grubunu), δ 70.96 ppm -OCH₂CH₂O- (3,4,5,6 nolu C grubunu), δ 72.25 ppm (9 nolu C grubunu), δ 81 ppm (10 nolu C grubunu) göstermektedir.

Bileşiğin(VI) CI Tekniği ile alınan Kütle spektrumunda (Spektrum 10) mol piki 250'de gözlenmektedir.

4.2. Trimer ile 1,4,7,10,13-Pentaoksasiklopentadekan-2-metanamin'in Reaksiyonu ile Oluşan Ürünün Yapı Analizi



(VII)

Sentezi yapılan (VII) bileşiğinin yapısının aydınlatılması amacıyla, IR spektrumu, ve kütle spektrumu yöntemlerine başvuruldu.

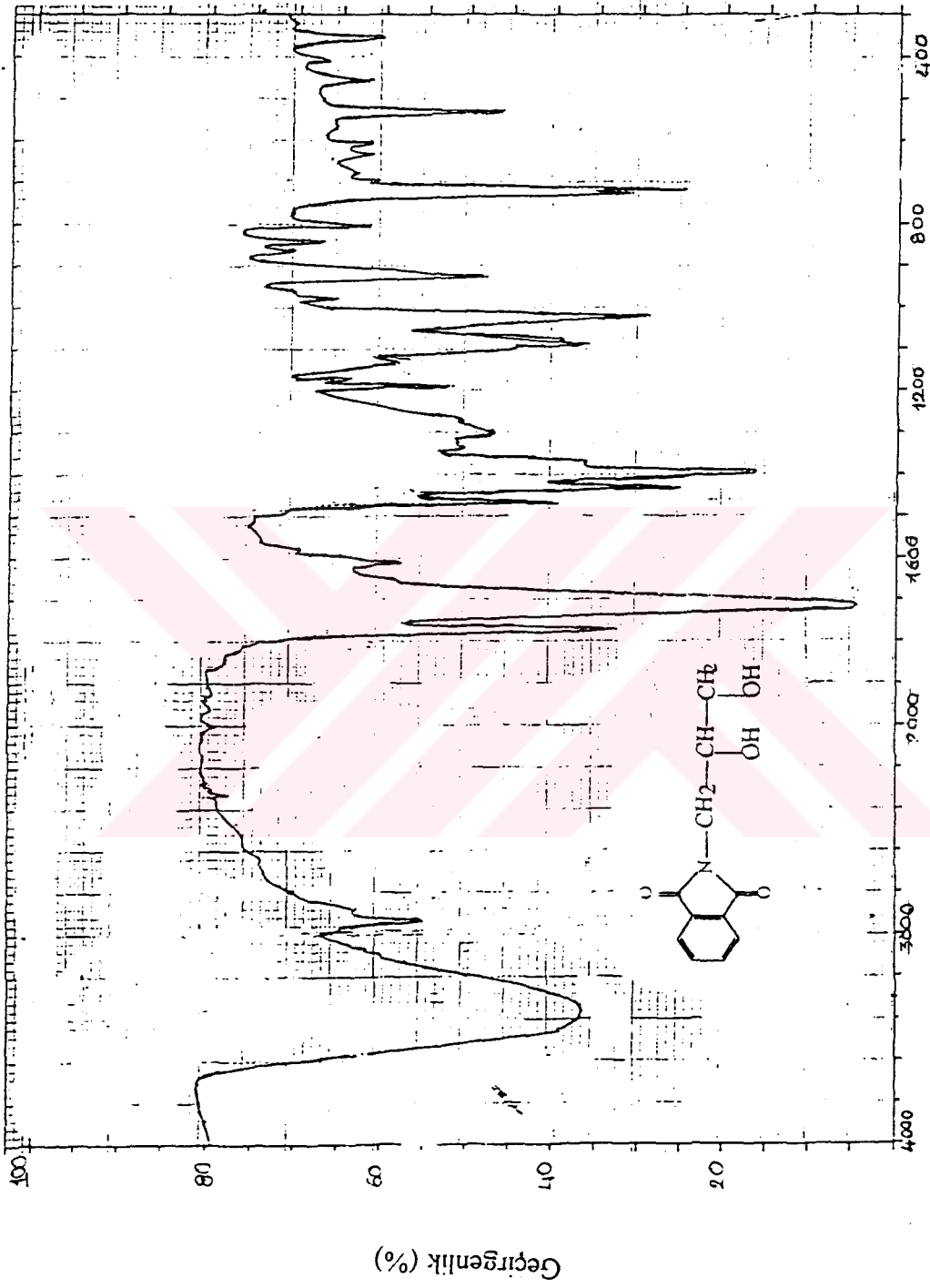
Bileşiğin(VII) FAB Tekniği kullanılarak alınan Kütle spektrumunda (Spektrum 11) mol piki 1625' de gözlenmektedir.

Bileşiğin(VII) IR Spektrumu (Spektrum 12) aşağıdaki gibidir:

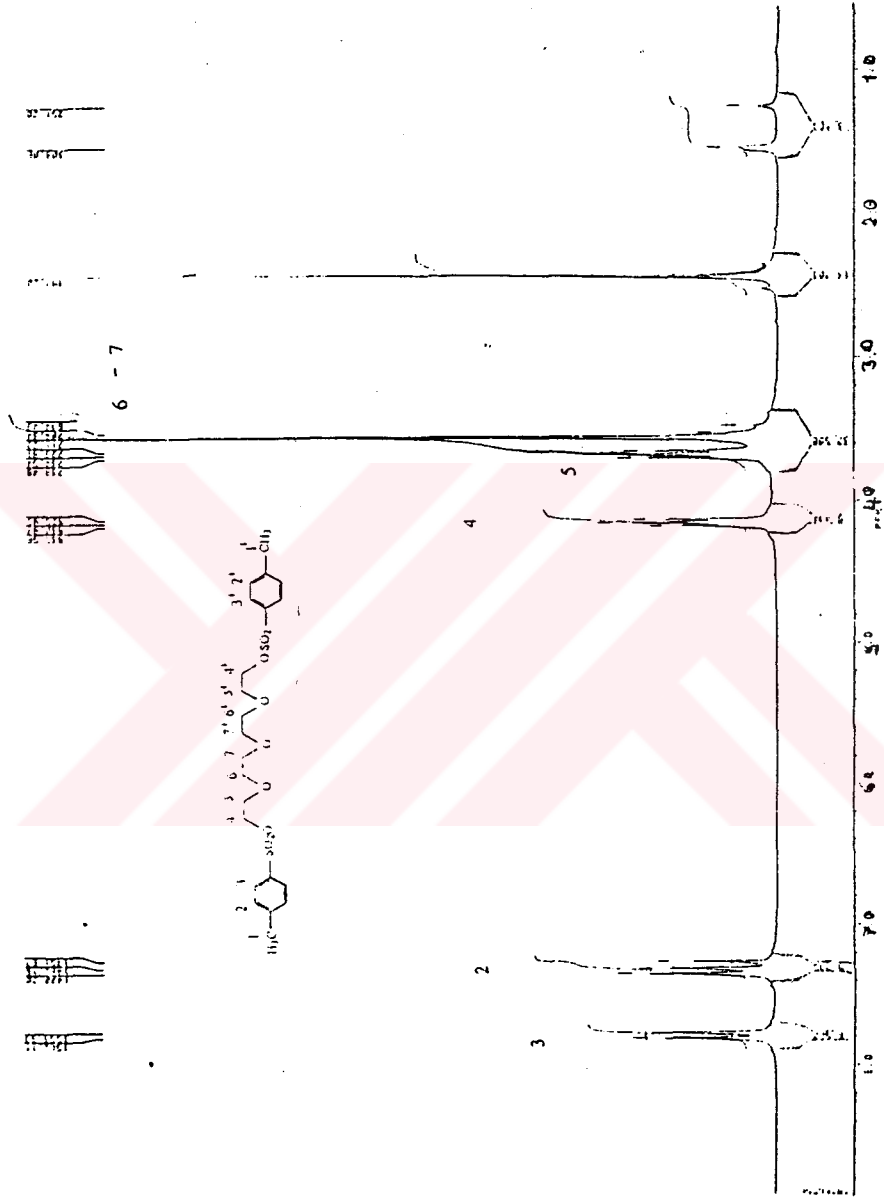
570 cm^{-1}	P-N-(C) gerilmesi
690 cm^{-1}	P-N-(C) eğilmesi
750 cm^{-1}	P-N gerilmesi
1090 cm^{-1}	P=N- gerilmesi
1100 cm^{-1}	C-O-C gerilmesi
1360 cm^{-1}	P-N gerilmesi
1450 cm^{-1}	-CH ₂ - gerilmesi
2960-2870 cm^{-1}	Alifatik C-H gerilmesi
3200 cm^{-1}	-NH- gerilmesi

Çizelge (4.1) Sentezi gerçekleştirilen bileşiklerin elementel analiz sonuçları (%)

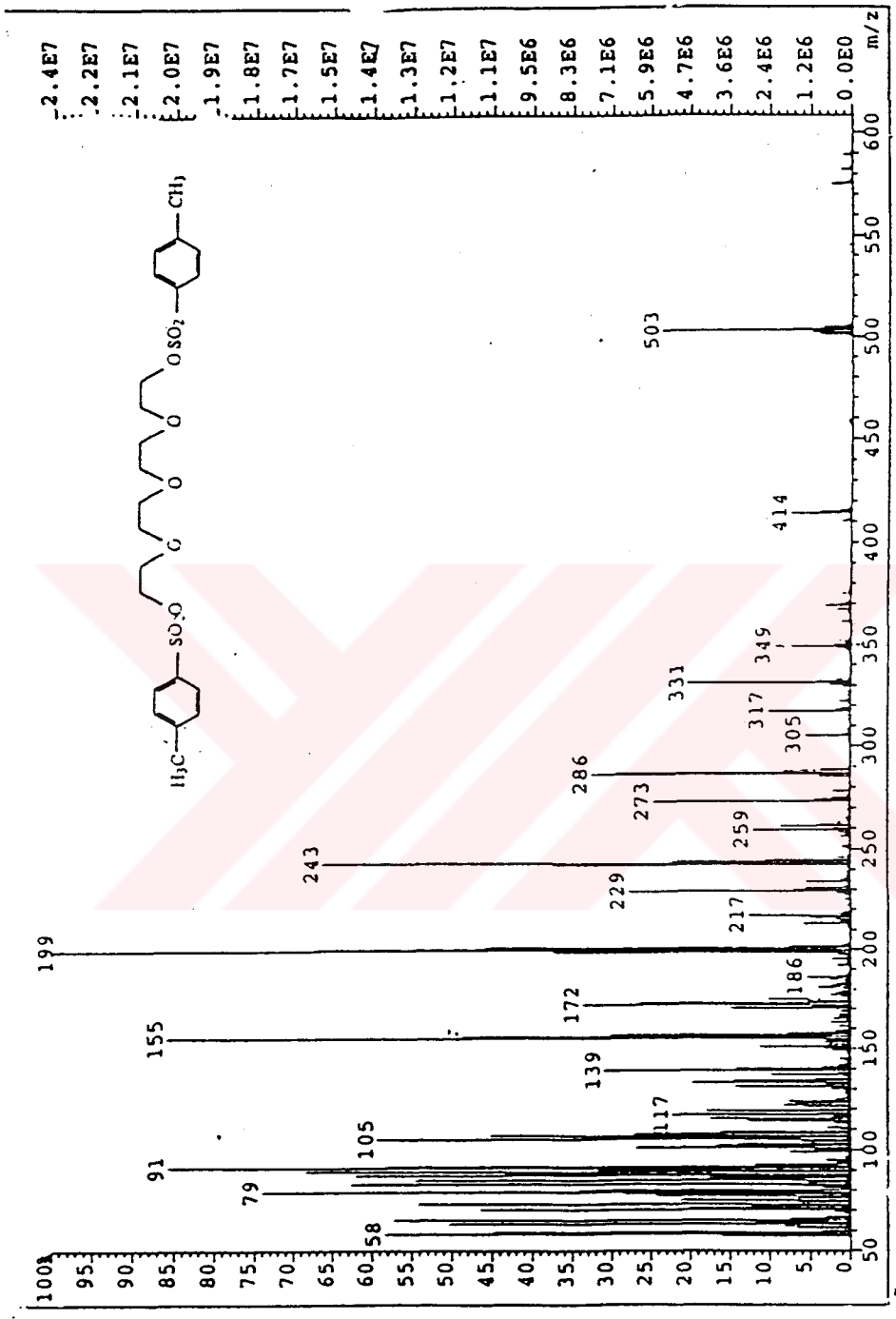
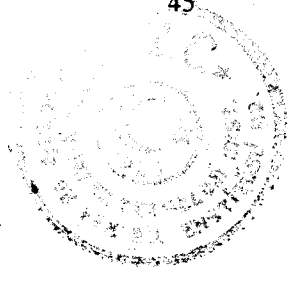
Bileşik	Formül	Bulunan (Hesaplanan)		
		C	H	N
I	$C_8H_4NO_2K$	51.85 (51.90)	2.15 (2.18)	7.49 (7.52)
II	$C_{11}H_9NO_2$	70.01 (70.60)	4.47 (4.90)	6.86 (7.50)
III	$C_{11}H_{11}NO_4$	59.64 (59.72)	4.83 (5.01)	5.61 (6.33)
IV	$C_{22}H_{30}O_9$	60.55 (60.26)	6.80 (6.90)	-
V	$C_{19}H_{23}NO_7$	59.92 (60.15)	6.17 (6.64)	3.44 (3.69)
VI	$C_{11}H_{23}NO_5$	52.87 (53.00)	9.17 (9.30)	5.38 (5.62)
VII	$C_{66}H_{132}N_9O_{30}P_3$	(48.79)	(8.19)	(7.76)



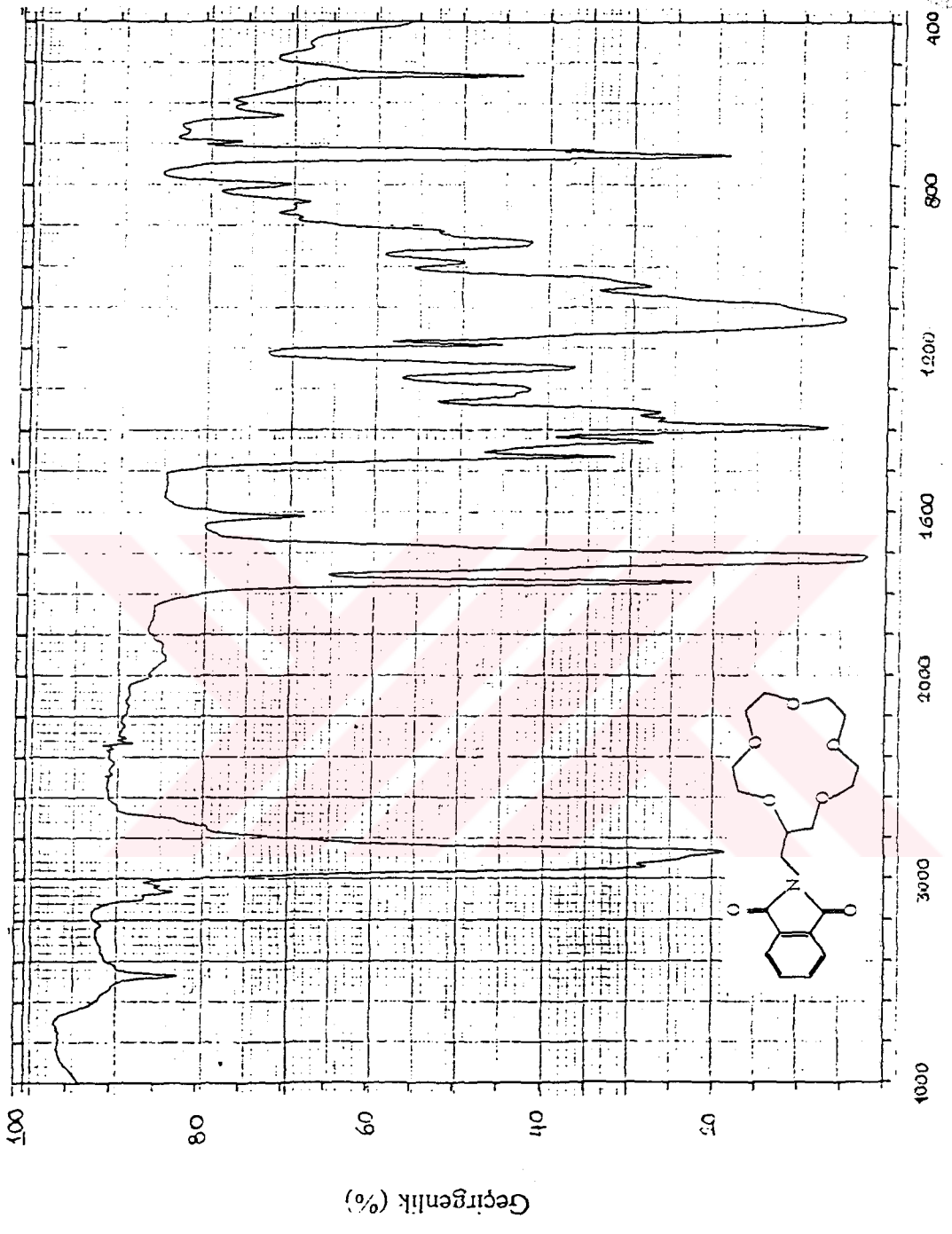
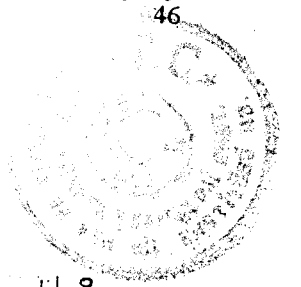
Spektrum 1: (III) Nolu Bileşğe Ait IR Spektrumu



Spektrum 3: (IV) Nolu Bileşiğe Ait ¹H NMR Spektrumu

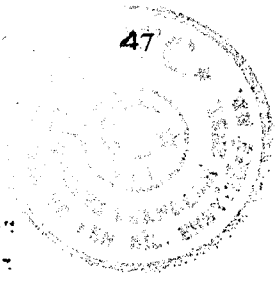


Spektrum 4: (IV) Nolu Bileşiğe Ait Kütle Spektrumu

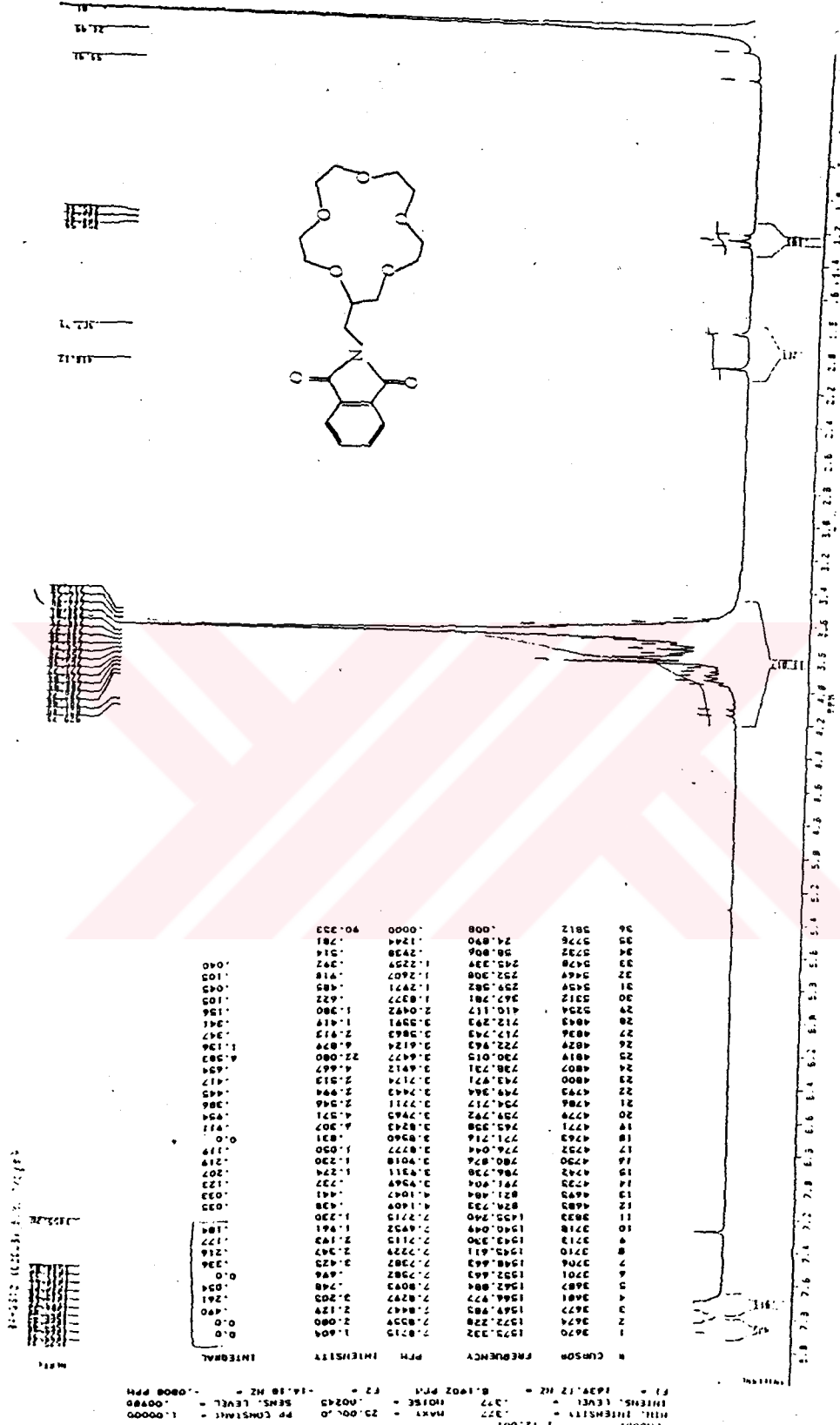


Dalga Sayısı (cm⁻¹)

Spektrum 5: (V) Nolu Bileşiğe Ait IR Spektrumu



Spektrum 6: (V) Nolu Bileşiğe Ait ¹H NMR Spektrumu



F10002 1 2.001
 HILL INTEGRITY = 0.37
 INTENS. LEVEL = 1.0000
 F2 = 100.627 Hz = 0.1902 PPM
 MAXI = 20.0000
 SENS. LEVEL = 1.0000
 F3 = 14.18 Hz = 0.0008 PPM

CH	FREQUENCY	PH	INTEGRITY	INTEGRAL
1	1575.332	7.8715	1.604	0.0
2	1572.228	7.8554	2.080	0.0
3	1568.872	7.8392	2.138	0.0
4	1562.884	7.8093	2.48	0.0
5	1542.884	7.2982	2.425	0.0
6	1532.463	7.2287	2.425	0.0
7	1524.663	7.1729	2.425	0.0
8	1518.611	7.1229	2.425	0.0
9	1512.590	7.0715	2.425	0.0
10	1506.049	7.018	2.425	0.0
11	1499.740	6.9627	2.425	0.0
12	1493.735	6.9054	2.425	0.0
13	1487.984	6.8468	2.425	0.0
14	1482.438	6.7868	2.425	0.0
15	1477.044	6.7254	2.425	0.0
16	1471.752	6.6627	2.425	0.0
17	1466.514	6.5987	2.425	0.0
18	1461.382	6.5334	2.425	0.0
19	1456.308	6.4668	2.425	0.0
20	1451.282	6.3989	2.425	0.0
21	1446.304	6.3297	2.425	0.0
22	1441.372	6.2592	2.425	0.0
23	1436.484	6.1874	2.425	0.0
24	1431.640	6.1143	2.425	0.0
25	1426.840	6.0398	2.425	0.0
26	1422.084	5.9639	2.425	0.0
27	1417.372	5.8866	2.425	0.0
28	1412.704	5.8079	2.425	0.0
29	1408.080	5.7278	2.425	0.0
30	1403.500	5.6463	2.425	0.0
31	1398.964	5.5634	2.425	0.0
32	1394.472	5.4791	2.425	0.0
33	1390.024	5.3934	2.425	0.0
34	1385.616	5.3063	2.425	0.0
35	1381.248	5.2178	2.425	0.0
36	1376.920	5.1279	2.425	0.0
37	1372.632	5.0366	2.425	0.0
38	1368.384	4.9439	2.425	0.0
39	1364.176	4.8498	2.425	0.0
40	1360.008	4.7543	2.425	0.0
41	1355.880	4.6574	2.425	0.0
42	1351.792	4.5591	2.425	0.0
43	1347.744	4.4594	2.425	0.0
44	1343.736	4.3583	2.425	0.0
45	1339.768	4.2557	2.425	0.0
46	1335.840	4.1516	2.425	0.0
47	1331.952	4.0461	2.425	0.0
48	1328.104	3.9392	2.425	0.0
49	1324.296	3.8309	2.425	0.0
50	1320.528	3.7212	2.425	0.0
51	1316.800	3.6101	2.425	0.0
52	1313.112	3.4976	2.425	0.0
53	1309.464	3.3837	2.425	0.0
54	1305.856	3.2684	2.425	0.0
55	1302.288	3.1517	2.425	0.0
56	1298.760	3.0336	2.425	0.0
57	1295.272	2.9141	2.425	0.0
58	1291.824	2.7932	2.425	0.0
59	1288.416	2.6709	2.425	0.0
60	1285.048	2.5472	2.425	0.0
61	1281.720	2.4221	2.425	0.0
62	1278.432	2.2956	2.425	0.0
63	1275.184	2.1677	2.425	0.0
64	1271.976	2.0384	2.425	0.0
65	1268.808	1.9077	2.425	0.0
66	1265.680	1.7756	2.425	0.0
67	1262.592	1.6421	2.425	0.0
68	1259.544	1.5072	2.425	0.0
69	1256.536	1.3709	2.425	0.0
70	1253.568	1.2332	2.425	0.0
71	1250.640	1.0941	2.425	0.0
72	1247.752	0.9526	2.425	0.0
73	1244.904	0.8087	2.425	0.0
74	1242.096	0.6624	2.425	0.0
75	1239.328	0.5137	2.425	0.0
76	1236.600	0.3626	2.425	0.0
77	1233.912	0.2091	2.425	0.0
78	1231.264	0.0532	2.425	0.0
79	1228.656	0.0	2.425	0.0
80	1226.088	0.0	2.425	0.0
81	1223.560	0.0	2.425	0.0
82	1221.072	0.0	2.425	0.0
83	1218.624	0.0	2.425	0.0
84	1216.216	0.0	2.425	0.0
85	1213.848	0.0	2.425	0.0
86	1211.520	0.0	2.425	0.0
87	1209.232	0.0	2.425	0.0
88	1206.984	0.0	2.425	0.0
89	1204.776	0.0	2.425	0.0
90	1202.608	0.0	2.425	0.0
91	1200.480	0.0	2.425	0.0
92	1198.392	0.0	2.425	0.0
93	1196.344	0.0	2.425	0.0
94	1194.336	0.0	2.425	0.0
95	1192.368	0.0	2.425	0.0
96	1190.440	0.0	2.425	0.0
97	1188.552	0.0	2.425	0.0
98	1186.704	0.0	2.425	0.0
99	1184.896	0.0	2.425	0.0
100	1183.128	0.0	2.425	0.0

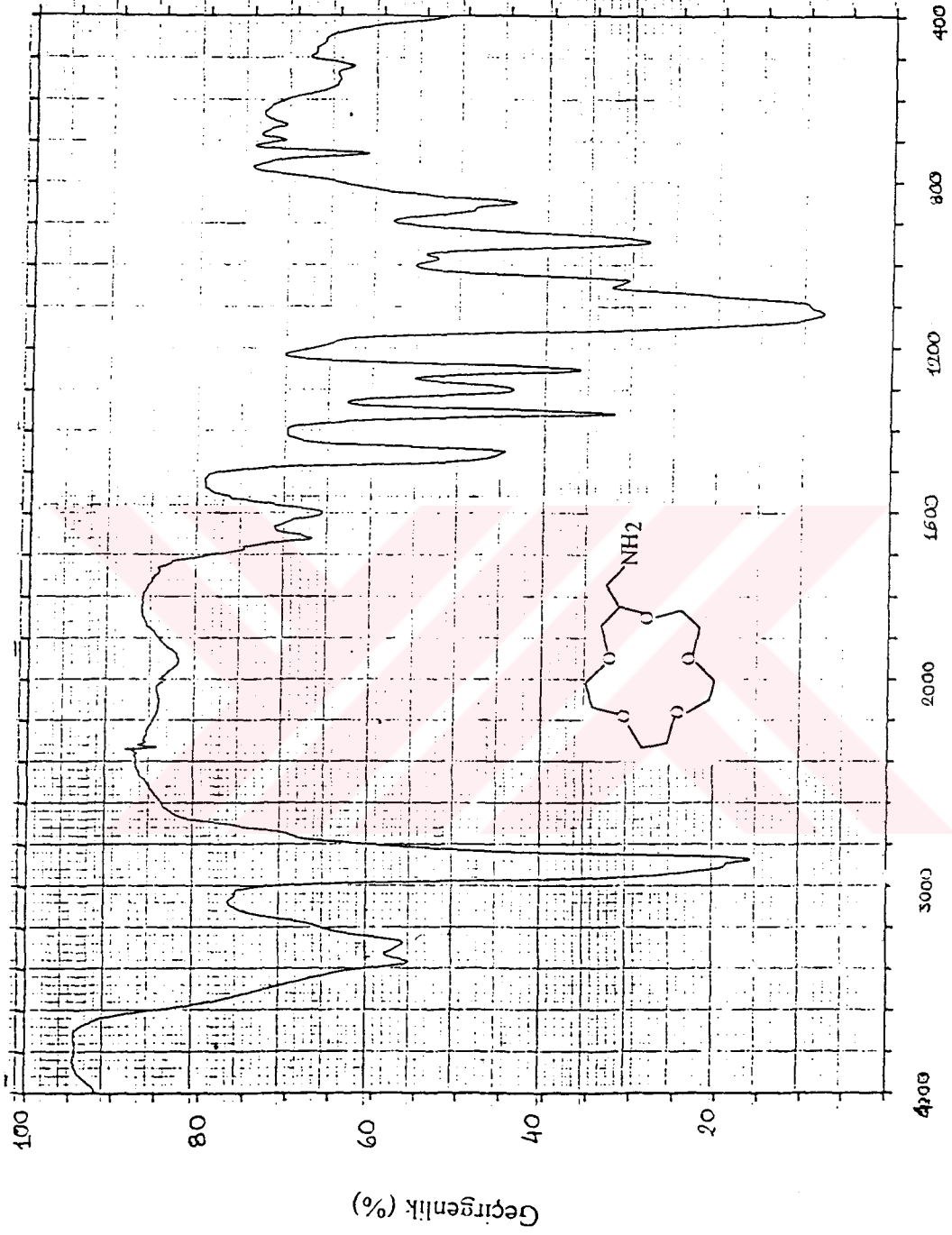
100.627 Hz
 14.18 Hz

100.627 Hz
 14.18 Hz

100.627 Hz
 14.18 Hz

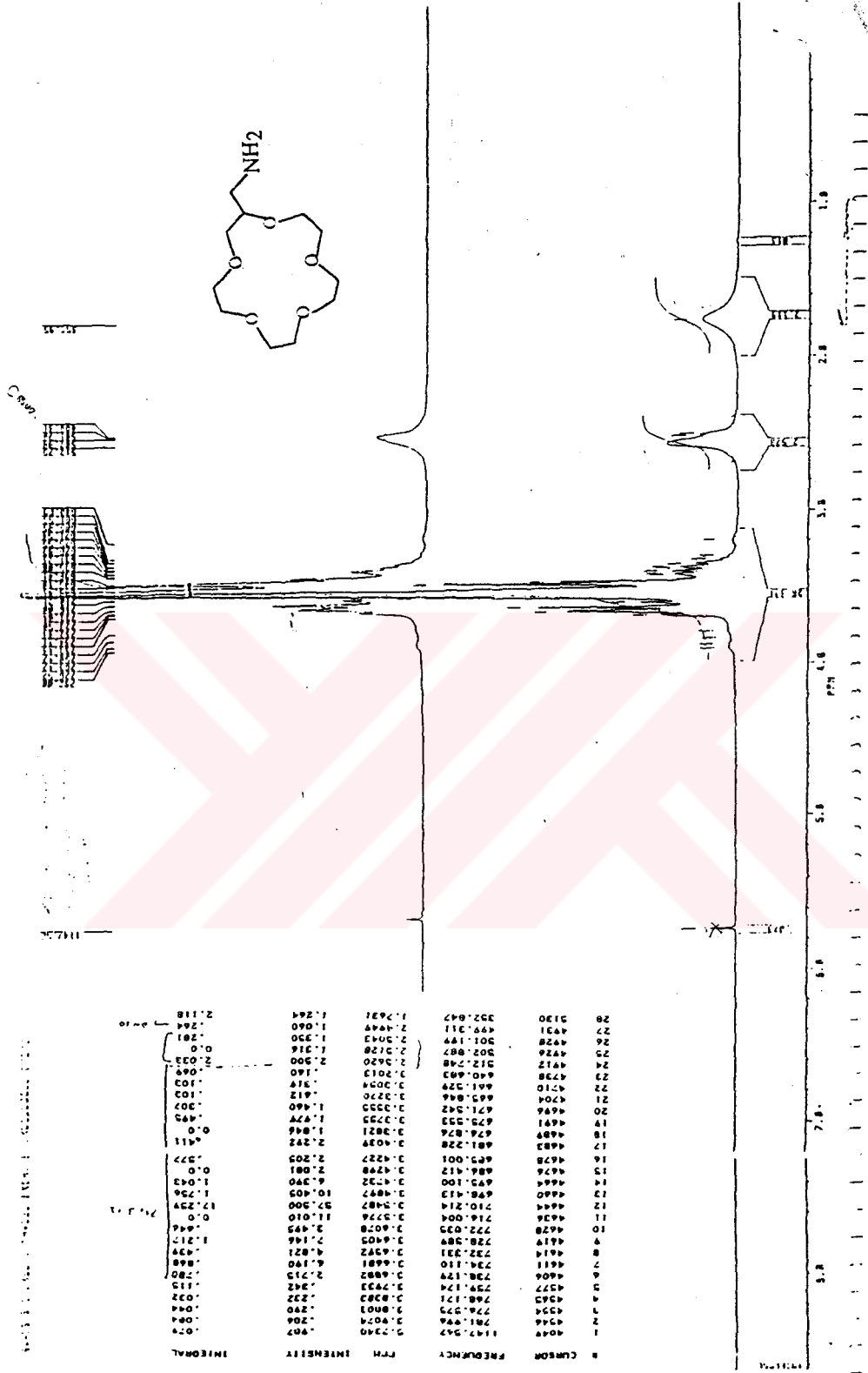
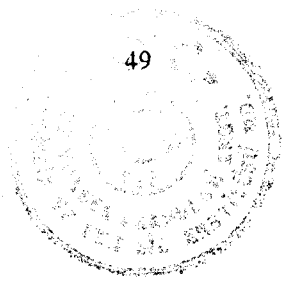
100.627 Hz
 14.18 Hz

100.627 Hz
 14.18 Hz

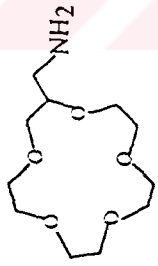
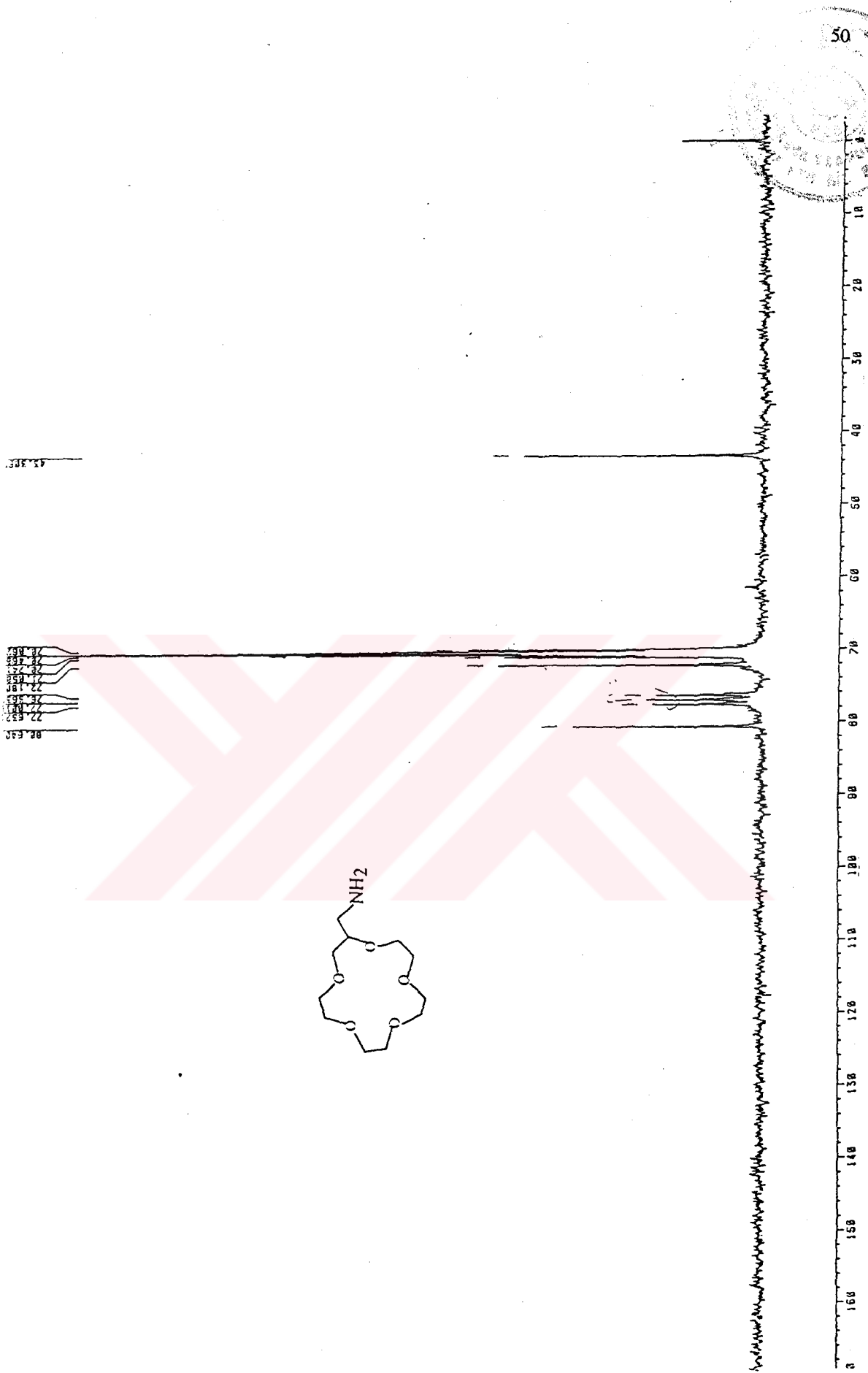


Dalga Sayısı (cm⁻¹)

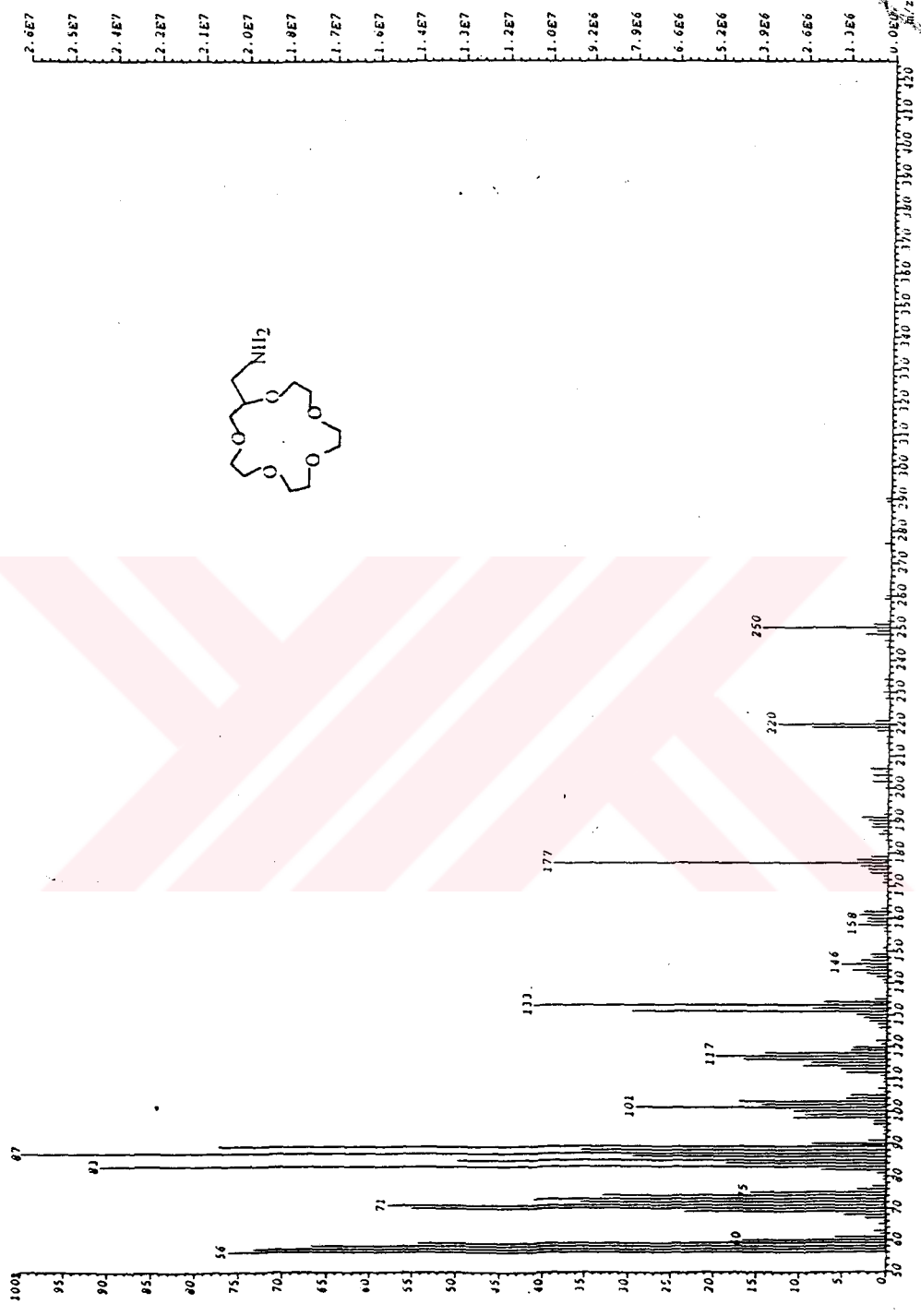
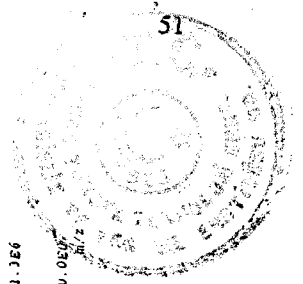
Spektrum 7: (VI) Nolu Bileşiğe Ait IR Spektrumu

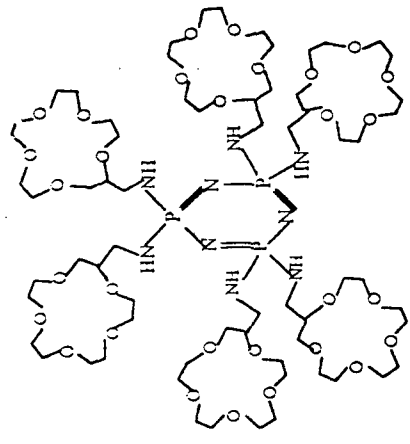
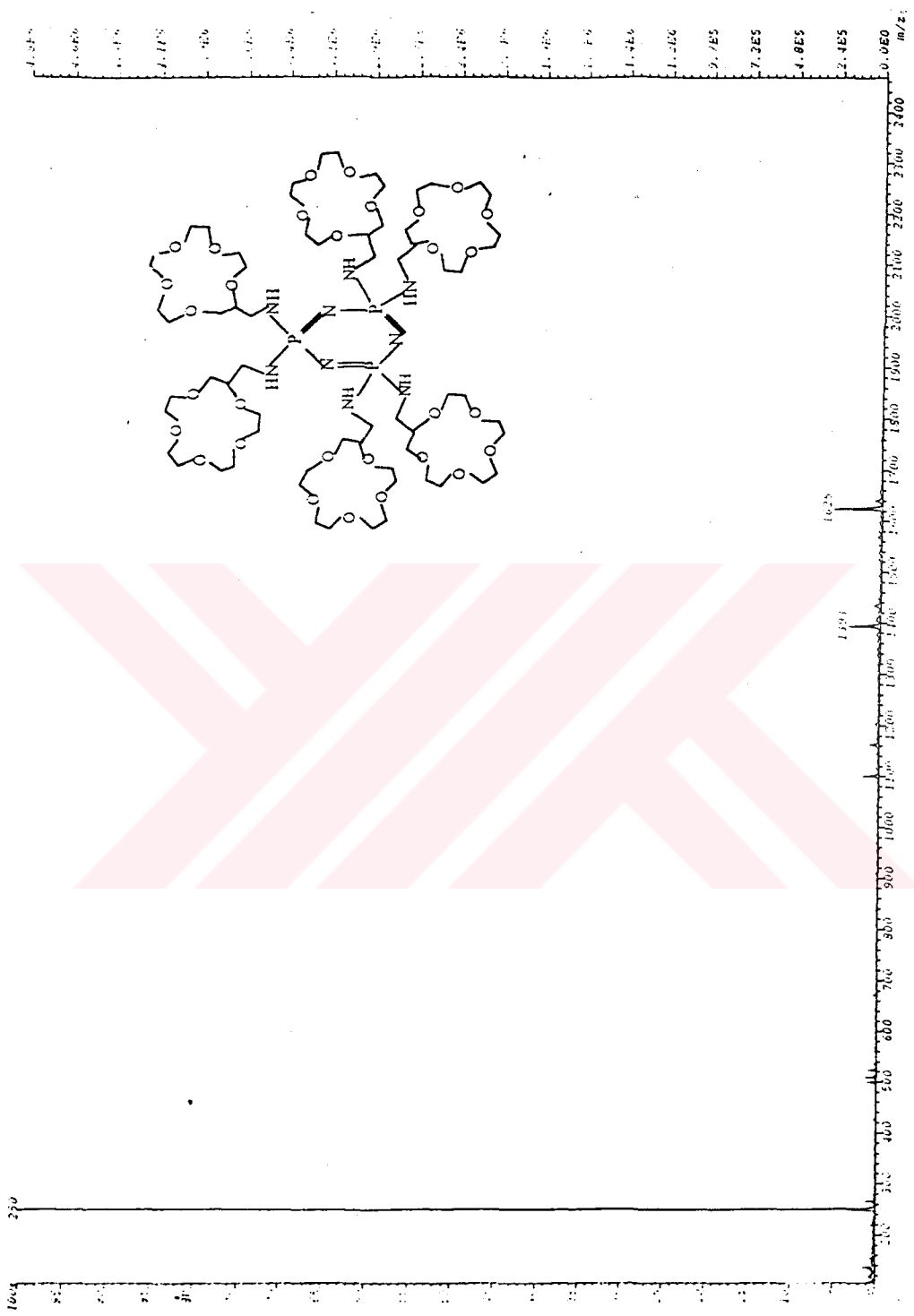


Spektrum 8: (VI) Nolu Bileşiğe Ait ¹H NMR Spektrumu

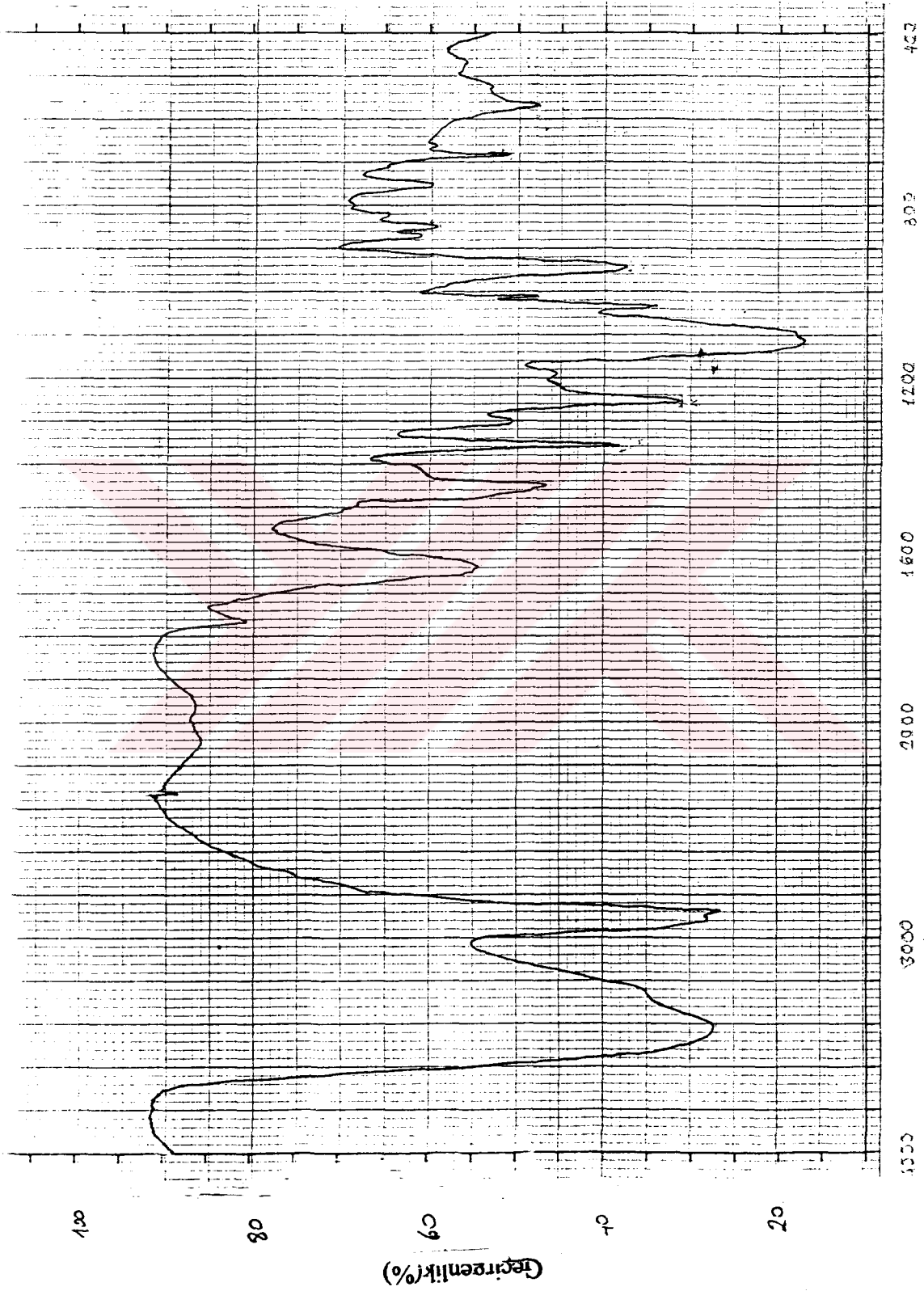


Spektrum 9: (VI) Nolu Bileşiğe Ait ¹³C NMR Spektrumu





Spektrum 11: (VII) Nolu Bileşige Ait Kütle Spektrumu



Dalga Sayısı (cm⁻¹)

Spektrum 12: (VII) Nolu Bileşiğe ait IR spektrumu

KAYNAKLAR

- ALLCOCK,** H.R. J.Am.Chem.Soc., 85, 4050, (1963).
- ANELLI,** Pier Kucio, Fernando Montanari, Viladimir Pollak and Silvio Quici
Gazetta. Chim.Hal. 116 127,(1986).
- BECKE,** Goehring, W.Gehrmannand Z.Anorg.U.Allgem.Chem., 326, 127
(1963).
- BULLOCH,** and Keat Inorg. Chem.Acta 33, 245-248, (1979).
- CARMELA,** Malfiore, Marmanti, Laura; Filippeschi, Stefania; Labarre Chem.
Abs. Ress, 3(6), 425-429 (Eng), (1983).
- CONSTABLE,** E.C., Metals and Ligand Reactivity, England, (1990).
- COOPER,** S.R., Crown Compounds, Newyork, (1992).
- DAASCH,** L W., J.Am.Chem. Soc. 76, 3403, (1954).
- DIETRICH,** B. P.Viout, J.M.Lehn Macrocyclic Chemistry Newyork,(1993).
- EMSLEY,** 1971, J.Moore and Udy, P.B, J.Chem.Soc. (A), 2863-2864,
(1971).
- GHAUSE,** K.M. R.Keat, H.H.Mills, J.M. Robertson, T.S. Cameron, K. D.
Howlett and C.K.Prout, Phosphorus, 2,47,(1972).
- HEATLEY,** F., S.M. Todd J. Chem. Soc.(A),1152, (1966).
- IZATT,** R. M., J.J. Christensen, Synthetic Multidentate Macrocyclic
Compounds, London, (1978).
- KAHLER,** J., Chem Abs (1958,52,15,892d.) U.S.P. 2.837.588.
- KILIÇ,** Z. N.Gündüz, E.Kılıç, H. Nazır, Inorg.Met.Org.Chem.,
19(5), 453- 467 (1989).
- LANGONE,** Francisko M.; Caliceti, Paolo; Parnigotto, Pier Paolo;
Valenti. Chem.Abs Biometanols, 16(59), 347-53 (Eng), (1995).
- LEDERLE,** H., E. Kober, J.Chem. Eng. Data, 11, 221, (1966).
- LENSINK,** C.Barteld , J.Chem. Soc. Dalton Trans 1521-1526, (1984).
- MEDINA,** Ramiro; Sullivan, Jack M.Def Chem. Abs 105, 605, (1985).
- MELSON,** G.A. Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds,
Newyork, (1979).
- MISAKI,** Anzai.; Ohashi, Masayoshi Chem. Abs,101, (Japan).

- MORIYA,** Kenchi, Shigekozu Nakagawa, Shinichiyano and Meisetsu
Kajiwara Liquid Crystals, Vol 8, No, 6, 919-921 (1995).
- MORIYA,** Kenchi, H. Mususaki, M. Kato, S.Yano and M. Kajiwara
Liquid Crystals, Vol 18. No:5 795-800 (1995).
- PETRUKHA,** O.I.;Bichuk, Yu. P; Protsenko, L.D.; Skulskaya Chem. Abs.
3, 430-431 (Russ) (1972) .
- RATZ,** R. J. Am. Chem. Soc. 84, 551, (1962).
- RICE,** R.G., L .W.Daasch, J.R.Holden J.Inorg. Nucl.Chem., 5,190, (1958)
- SERAFINI,** A. and J. F.Labarre. Chem.Phys. letters 25, 109 (1975)
- SHAW,** R.A., B.C.Smith, M.Woods, J.C. Soc. Dalton Trans
709-715 Phosphorus Nitrogen Compounds Part XXXIV (1973).
- SHIGEO,** Mori, Shigeo; Kitayamo, Masahiro. Chem. Abs. 01,14, 240,
(Jpn) (1989)
- SOEDIN,** Vysokomoi, ser A. Ser b. Chem Abs 1994 36 (11)
(Russ) (1906-1911).
- TOY,** A.D.F., Phosphonitrilic Chlorides, 459.
- WALKER,** B.J., Organophosphorus Chemistry, 91, (1972).
- WUNSCH,** Adolph, Heinrich, ,Gerd; Volker Chem. Abs. Geroffen. 714 Appl.
2, 334, 714 334, P 2334714.0-41 07 Jul (1973).

ÖZGEÇMİŞ

1971 Şavşat(ARTVİN) doğumluyum. 1992 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden Kimyager olarak mezun oldum. 1993-1995 yılları arasında Tekfen-Nurol-Gama-Kiska İş Ortaklığı İstanbul Metro-I Birinci Aşama İnşaat Kısım Kalite Kontrol Laboratuvarı'nda Kimyager olarak çalıştım. 1995 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans'a başladım. Halen GYTE Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

